

前 言

X射线衍射技术是研究晶体结构及其变化规律的主要手段，是材料科学工作者必须掌握的基本知识。

本书是为材料科学与工程领域各有关专业编写的教材。它可适用于金相热处理，金属材料，压力加工，粉末冶金，材料科学与工程，金属物理，应用物理等专业。同时也可以作为上述各学科领域的科技工作者和从事X射线衍射实验测试技术人员的参考书。

这本书的主要内容包括：晶体对X射线的衍射原理，X射线衍射的测试技术以及它们在材料科学与工程中的应用。在内容选取上以多晶体衍射方法为主，同时也介绍了单晶体衍射的劳厄法及其应用，并尽可能地反映最新测试技术和实验方法。

在编写上尽量作到循序渐进，层次分明，深入浅出，图文并茂，便于自学。在讲清原理的同时，注意理论联系实际，使读者能获得系统的测试技术和结果分析的基本知识和独立工作能力。

东北工学院、北京科技大学、南京大学、兰州大学、武汉钢铁学院等兄弟单位以及中南工业大学的同行们，对本书的编写工作给予了大力支持，并提出了宝贵意见，对编者帮助很大，特此致谢。

由于编者水平有限，书中一定存在不少缺点和错误，诚恳地希望广大读者批评指正。

编 者

1988年9月30日于中南工业大学

目 录

1 X射线的产生和性质	1
1.1 X射线的本质	1
1.2 X射线的产生	2
1.3 X射线谱	5
1.4 X射线与物质的相互作用	10
1.5 X射线的探测与防护	17
2 几何晶体学基础	19
2.1 晶体结构与空间点阵	19
2.2 晶体对称的基本概念	24
2.3 晶面与晶向指数	30
2.4 晶体投影	33
2.5 倒易点阵	41
2.6 倒易点阵与正点阵的指数变换	48
2.7 晶带	49
3 X射线衍射的几何原理	51
3.1 晶体点阵对X射线的衍射	51
3.2 干涉函数与劳厄方程	52
3.3 布拉格定律	54
3.4 衍射矢量方程和厄瓦尔德图解	57
4 X射线衍射线束的强度	60
4.1 一个电子对X射线的散射	60
4.2 一个原子对X射线的散射	61
4.3 单胞对X射线的散射	64
4.4 一个小晶体对X射线的散射	71
4.5 粉末多晶体衍射的积分强度	75
4.6 消光效应对衍射强度的影响	81
5 劳厄法及其应用	83
5.1 劳厄相的摄照	83
5.2 劳厄法成相原理和衍射斑点分布规律的解释	84
5.3 劳厄衍射花样指数化	86
5.4 晶体取向的测定	91
5.5 晶体的定向安装和对称性的测定	93
5.6 滑移面和孪生面的测定	94
6 多晶体衍射的照相方法	96
6.1 粉末法成相原理	96
6.2 德拜-谢乐法	97
6.3 衍射花样的指数化	102
6.4 辐射的选择	109

6.5 聚焦照相法	109
6.6 平面底片照相法	114
7 X射线衍射仪	116
7.1 衍射仪的基本组成	116
7.2 测角仪的工作原理	117
7.3 晶体单色器	118
7.4 辐射探测器的工作原理	119
7.5 计数测量中的主要电路	121
7.6 计数测量方法和测量参数的选择	123
7.7 衍射数据采集和数据处理的自动化	126
7.8 衍射峰的积分强度	127
7.9 衍射峰位的确定方法	128
8 X射线物相分析	131
8.1 定性相分析	131
8.2 定量相分析	139
9 点阵常数的精确测定	148
9.1 原理	148
9.2 德拜-谢乐法的系统误差	149
9.3 衍射仪法的主要误差	152
9.4 外推法消除系统误差	154
9.5 柯亨 (M. U. Cohen) 最小二乘方法	157
10 宏观内应力的测定	161
10.1 基本原理	161
10.2 测试技术	164
10.3 应力测定中的几个相关问题	166
11 晶格畸变及衍射线形分析	169
11.1 衍射线的宽化效应	169
11.2 K_{α} 双线分离	171
11.3 实测衍射峰与物理宽化效应的关系	173
11.4 衍射峰物理宽化的测定	175
11.5 晶格畸变量和晶块尺寸的测定	179
12 织构的测定	189
12.1 多晶体材料中的织构和衍射花样特征	189
12.2 极图及其测绘方法	191
12.3 反极图及其测绘方法	198
12.4 织构的取向分布函数	202
13 非晶态物质结构的 X射线衍射分析	208
13.1 非晶态物质结构的主要特征	208
13.2 非晶态结构的径向分布函数	208
13.3 实验要求和数据处理	212
附录	216
1. 元素的物理性质	216

2. K系标识谱线的波长、吸收限和激发电压	218
3. 元素的质量衰减系数	220
4. 原子散射因子	222
5. 洛伦兹-偏振因子	225
6. 德拜-瓦洛温度因子	227
7. 吸收因子	228
8. 立方晶系晶面（或晶向）间的夹角	230
推荐阅读的参考书	234

1 X射线的产生和性质

1.1 X射线的本质

X射线是1895年德国物理学家伦琴 (W.C.Röntgen) 在研究阴极射线时发现的。由于当时对它的本质还不了解, 故称之为X射线。后来, 为了纪念这一重大发现, 人们也把它称为伦琴射线。

X射线用人的肉眼是看不见的, 但它却能使铂氰化钡等物质发出可见的荧光, 使照相底片感光, 使气体电离, 利用这些特性人们可以间接地发现它的存在。实际观测表明, X射线沿直线传播, 经过电场或磁场时不发生偏转, 它具有很强的穿透能力, 通过物质时可以被吸收使其强度衰减, 还能杀伤生物细胞。

在X射线被发现后, 只有几个月的时间, 当人们对它的本质还不了解的情况下, 就被应用到医学方面, 用来检查人体的内伤。其后不久, 又被用于工程技术方面, 用来检验金属部件的内部缺陷。

对X射线本质的认识是在X射线衍射现象被发现之后。1912年德国物理学家劳厄 (M.von-Laue) 等人在总结前人工作的基础上, 利用晶体作衍射光栅成功地观察到了X射线的衍射现象, 从而证实了X射线的本质是一种电磁波。它的波长很短, 大约与晶体内呈周期排列的原子间距为同一数量级, 在 10^{-8} cm左右。对X射线本质的认识为研究晶体的精细结构提供了新方法。如可以利用X射线在结构已知的晶体中产生的衍射现象来测定X射线的波长; 反过来, 也可以利用已知波长的X射线在晶体中的衍射现象对晶体结构以及与晶体结构有关的各种问题进行研究。在劳厄实验的基础上, 英国物理学家布拉格父子 (W.H.Bragg和W.L.Bragg) 首次利用X射线衍射方法测定了NaCl的晶体结构, 从此开始了X射线晶体结构分析的历史。

X射线是电磁波的一种。就其本质而言, 它和可见光、红外线、紫外线、 γ 射线以及宇宙射线等是相同的, 均属电磁辐射。它们在电磁波谱(图1-1)中各占据一定的波段范围。

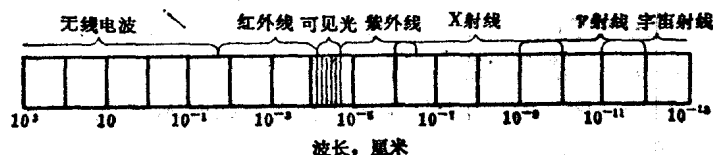


图 1-1 电磁波谱

X射线波长的度量单位常用埃 (\AA) 或晶体学单位 (kX) 来表示。 \AA 与 kX 两种单位的数值极为相近, 但并不相等。它们之间的换算值为 $1\text{kX} = 1.0020772 \pm 0.000053\text{\AA}$ (1973年值)。在通用的国际计量单位中用纳米 (nm) 表示, $1\text{nm} = 10\text{\AA} = 10^{-9}\text{m}$ 。

在电磁波谱中, X射线的波长范围为 $100\sim 0.01\text{\AA}$ 。用于X射线晶体结构分析的波长一般为 $2.5\sim 0.5\text{\AA}$ 。金属部件的无损探伤希望用更短的波长, 一般为 $1\sim 0.05\text{\AA}$ 或更短。

X射线和可见光以及其它微观粒子(如电子、中子、质子等)一样, 都同时具有波动及微粒双重特性, 简称为波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播; 它的微粒性主要表现为以光子形式辐射和吸收时具有一定的质量、能量和动量。X射线的频率 ν 、波长 λ 以及其光子的能量 ε 、动量 p 之间存在如下的关系:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-1)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

式中 h ——普朗克常数, 等于 $6.625 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$;

c ——X射线的速度, 等于 $2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。

波粒二象性是X射线的客观属性。但是, 在一定条件下, 可能只有某一方面的属性表现得比较明显; 而当条件改变时, 可能使另一方面的属性表现得比较明显。例如, X射线在传播过程中发生的干涉、衍射现象就突出地表现出它的波动特性; 而在和物质相互作用交换能量时, 就突出地表现出它的微粒特性。从原则上讲, 对同一个辐射过程所具有的特性, 既可以用时间和空间展开的数学形式来描述, 也可以用在统计上确定的时间和位置出现的粒子来描述。因此, 我们必须同时接受波动和微粒两种模型。强调其中的哪一种模型来描述所发生的现象要视具体的情况而定。

1.2 X射线的产生

X射线的产生可以有多种方式。常规X射线衍射仪器所配备的X射线发生器, 都是通过高速电子流轰击金属靶的方式获得X射线。对于那些特殊的研究工作可以利用同步辐射X射线源。

1.2.1 X射线管

X射线管是常规X射线发生器的核心, 是直接发射X射线的装置。它的基本工作原理是: 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射线的能量产生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。由此看来, 为了获得X射线必须具备下列基本条件: (1)产生自由电子; (2)使电子作定向的高速运动; (3)在其运动的路径上设置一个障碍物(金属靶)使电子突然减速或停止。X射线管的基本结构就是按照这些条件设计的。

1.2.1.1 X射线管的基本构造 封闭式X射线管实质上就是一个大的真空($10^{-5}\sim 10^{-7} \text{ mmHg}$)二极管。图1-2是用于结构分析的X射线管示意图。

它的基本组成包括:

(1) 阴极: 阴极是发射电子的地方。它是由绕成螺线形的钨丝制成。给它通以一定的电流加热到白热, 便能放射出热辐射电子。在数万伏高压电场的作用下, 这些电子奔向阳极。为了使电子束集中, 在阴极灯丝外面加上聚焦罩, 并使灯丝与聚焦罩之间始终保持 $100\sim 400$ 伏的负电位差。聚焦罩是用钼或钽等高熔点金属制成。

(2) 阳极: 阳极又称靶, 是使电子突然减速和发射X射线的地方。由于高速电子束

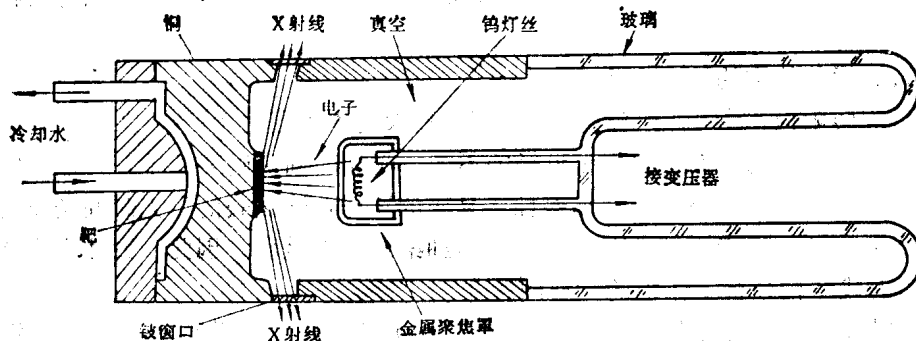


图 1-2 X射线管剖面示意图

轰击阳极靶面时只有1%的能量转变为X射线的能量，而其余的99%都转变为热能，因此阳极由两种材料制成，阳极底座用导热性能好熔点较高的材料（黄铜或紫铜）制成，在底座的端面镀上一层阳极靶材料，常用的阳极靶材料有Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag、W等，在软X射线装置中常用Al靶，Si靶等。阳极必须有良好的循环水冷却，以防靶熔化。

在阳极外面装有阳极罩，它的作用是吸收二次电子。因为当高速电子束轰击阳极靶面时，除发射X射线外，还产生一些二次电子。如果让它们射到玻璃壁上，将使管壁带很大的负电荷，以致阻止电子束的运动。

（3）窗口：窗口是X射线从阳极靶面向外射出的地方。为了减少X射线在发射路程中的损失，在X射线管的周围开设两个或四个由专门材料制成的窗口。窗口材料要求既要有足够强度以保持管内真空，又要对X射线吸收较小。较好的窗口材料是铍片，有时也用硼酸铍锂构成的林德曼玻璃，但它不耐潮湿，使用时要用专制的透明胶涂在窗口上防潮。

（4）焦点：焦点是指阳极靶面被电子束轰击的地方，正是从这块面积上发射出X射线。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一。焦点的形状取决于阴极灯丝的形状。现代X射线管多用螺旋形灯丝，产生长方形焦点。

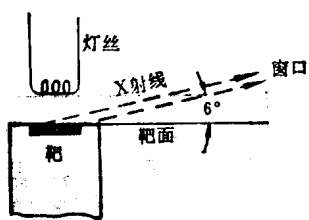


图 1-3 X射线接受方向

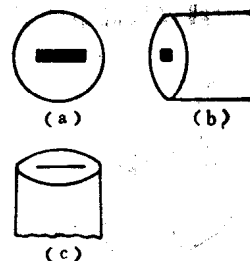


图 1-4 不同方向的表观焦点

一般X射线管的焦点尺寸为 $1 \times 10 \text{ mm}^2$ 左右。X射线沿着与靶面成一定角度 α （ $3^\circ \sim 6^\circ$ ）向外投射，如图1-3所示。X射线管窗口开设在与长方形焦点的长边和短边相对应的位置，如图1-4所示。这样，从不同方位的窗口可分别得到与X射线管焦点尺寸对应的有

效投射射线焦点和点焦点（参考图1-4）。例如，当 $\alpha=6^\circ$ 时，从 $1 \times 10 \text{ mm}^2$ 焦点的长边方位窗口得到 $0.1 \times 10 \text{ mm}^2$ 的有效投射射线焦点，由短边方位窗口得到 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 的有效投射点焦点。

1.2.1.2 特殊结构的X射线管

（1）旋转阳极X射线管：普通X射线管的最大功率不超过3kW。如果采用照相的方法记录衍射花样，视试样性质和相机半径的不同，曝光时间少则要几十分钟，多则达数十小时，多数情况需要2~4小时。对那些性质易变的试样，这么长的曝光时间是不允许的。有时由于X射线源的强度不够，以致使某些精细结构不能显现。因此，设法提高X射线源的强度是X射线结构分析工作中的重要问题之一。

提高X射线强度的主要途径是提高X射线管的功率。然而，提高功率的主要障碍是电子束轰击阳极时所产生的热能不能及时散发出去。解决这个问题有效办法是采用旋转阳极。如图1-5所示，让阳极以很高的转速（2000~10000r/m）转动，这样，受电子束轰击的焦点不断地改变自己的位置，使其有充分的时间散发热量。采用旋转阳极提高功率的效果是相当可观的。目前旋转阳极X射线管的功率可高达90kW，在60kW管压下，管电流可达1500mA。商品转靶X射线管有12kW、30kW、60kW、90kW等规格。

（2）细聚焦X射线管：当衍射实验需要特别高的分辨本领时，可以采用细聚焦X射线管。这种X射线管利用静电透镜或电磁透镜使电子束聚焦。焦点尺寸可达几十微米到几微米。小焦点能产生精细的衍射花样，从而可以提高结构分析的精确度和灵敏度。同时由于焦点尺寸小，使热传导条件大为改善。因此，尽管细聚焦X射线管的总功率比普通X射线管低，但是单位面积上的比功率却提高了。例如，普通X射线管的比功率一般为 200 W/mm^2 ，而细聚焦X射线管的比功率可高达 10 kW/mm^2 以上。所以，细聚焦X射线管的比强度要比普通X射线管高得多。

转靶X射线管也可以制成细焦点。近年来，这种新型的大功率、高亮度、细焦点的X射线衍射仪正在不断地投入使用。

1.2.2 X射线仪

X射线仪是由X射线管及其他电器设备组成的。这些设备包括：（1）为X射线管提供稳定的数万伏高压电场的高压变压器。（2）为加热阴极灯丝用的低压稳压电源。它是由低压变压器和一套稳压系统组成。（3）为设备操作所需的自动控制和指示装置。

图1-6为X射线仪最简单的工作原理示意图（图中没有绘出控制和指示系统）。

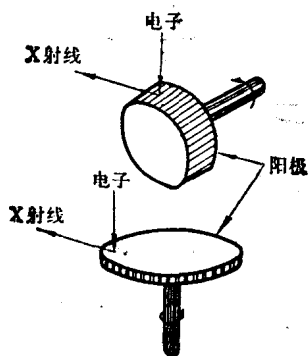


图 1-5 旋转阳极示意图

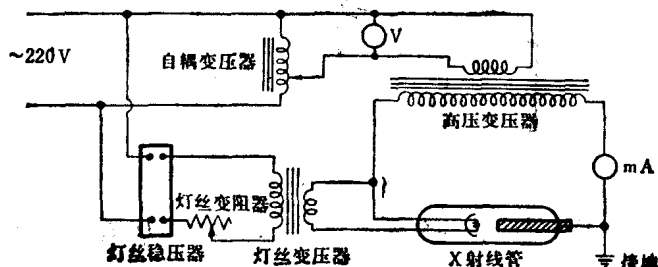


图 1-6 X射线仪工作原理示意图

1.2.3 同步辐射X射线源

在电子同步加速器中,电子可被加速到数千兆电子伏特的能量。这种高能电子在加速器或储存环中强大磁场偏转力的作用下作圆周运动。根据电子在加速运动时能辐射电磁波的原理,当电子被加速到足够能量时,它便向圆周的切线方向辐射X射线波段范围的电磁波。把这种辐射称为同步辐射X射线源。它的主要特点是:

(1) 通量大、亮度高:同步辐射X射线通量比常规的高强X射线源要大1~2个数量级。由于同步辐射集中在一个很小的主体角中,因此它的亮度比60kW转靶X射线源所发出的特征辐射及连续辐射的亮度分别要高出3~6个数量级。

(2) 频谱宽、连续可调:同步辐射X射线源属于平滑的连续辐射,波谱范围宽。利用平面光栅、晶体单色器以及反射镜等分光设备可以得到各种单色辐射。

(3) 光束准直性好:当电子运动速度接近光速时,辐射光束的垂直角分布在 10^{-4} rad数量级以下。

(4) 有特定的时间结构:同步辐射是一种脉冲光源,每个脉冲均有很窄的脉宽(10^{-10} s脉冲)。在加速器或储存环轨道中,电子形成许多一定间隔的束团。

(5) 偏振性好:在电子轨道平面上基本是100%的线偏振。

1.3 X射线谱

由X射线管发射出来的X射线可以分为两种类型。一种是具有连续波长的X射线,构成连续X射线谱,它和可见光的白光相似,故也称为多色X射线。另一种是在连续谱的基础上叠加若干条具有一定波长的谱线,构成标识(特征)X射线谱,它和可见光中的单色光相似,所以也称为单色X射线。

1.3.1 连续X射线谱

如果使一个钨靶X射线管的管电流保持不变,将管电压由20kV逐渐增加到50kV,同时测量各种波长的对应强度,便可以得到如图1-7所示的连续X射线谱。从图1-7可以看出,连续X射线谱的强度是随波长的变化而连续变化的。每条曲线都有一个强度最大值,并在短波长方向有一个波长极限,称为短波限 λ_0 。随着管电压的升高,各种波长的强度均相应地增加,同时,各曲线所对应的强度最大值和短波限均向短波方向移动。

下面我们运用近代量子理论的观点对连续X射线谱作简要的解释。量子理论认为,当能量为eV的电子与阳极靶的原子碰撞时,电子失去自己的能量,其中一部分以光子的形式辐射。每碰撞一次产生一个能量为 $h\nu$ 的光子,这样的光子流即为X射线。单位时间内到达阳极靶面的电子数目是极大量的,在这些电子中,有的可能只经过一次碰撞就耗尽全部能量,而绝大多数电子要经历多次碰撞,逐渐地损耗自己的能量。每个电子每经历一次碰撞产生一个光子,多次碰撞产生多次辐射。由于多次辐射中各个光子的能量各不相同,因此出现一个连续X射线谱。但是,在这些光子中,光子能量的最大极限值也不可能大于电子的能量,而只能小于或等于电子的能量。它的极限情况为:

$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1-3)$$

式中 e ——电子电荷,等于 4.803×10^{-10} 静电单位;

V ——电子通过两极时的电压降(静电单位);

h ——普朗克常数，等于 $6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ；

ν ——X射线频率（秒 $^{-1}$ ）；

c ——X射线的速度，等于 $2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ；

λ_0 ——短波限（厘米）。

将所有常数的数值代入（1-3）式，并将波长用埃（ \AA ），管电压用千伏表示，即得：

$$\lambda_0 = \frac{6.625 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4.8 \times 10^{-10} \times \frac{V}{300}} \times 10^8 = \frac{12.4}{V} \quad (1-4)$$

（1-4）式清楚地表明，每个管电压值对应一定的短波限，并且，短波限只与管电压有关，不受其它因素的影响。当管电压分别为20、30、40、50kV时，相应的短波限分别为0.62、0.41、0.31、0.25 \AA 。

X射线的强度是一个物理量，它是指垂直于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 $\text{J/cm}^2 \cdot \text{s}$ 。这个定义表明，X射线的强度 I 是由光子的能量 $h\nu$ 和它的数目 n 两个因素决定的，即 $I = nh\nu$ 。正因为如此，所以连续X射线谱中的强度最大值并不在光子能量最大的 λ_0 处，而是在大约 $1.5\lambda_0$ 的地方。

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。也就是阳极靶发射出的X射线的总能量。

$$I_{\text{总}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad (1-5)$$

实验证明，它与管电流 i 、管电压 V 、阳极靶的原子序数 Z 存在如下关系：

$$I_{\text{总}} = K_1 i Z V^m \quad (1-6)$$

式中 K_1 和 m 都是常数， m 约等于2， K_1 约等于 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$ 。

在X射线管中，电子束轰击阳极时，99%的能量转变为热能，只有1%左右的能量转变为X射线的能量。因此，X射线管的效率是很低的。

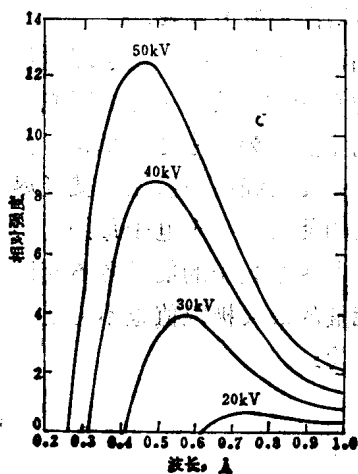


图 1-7 钨靶连续X射线谱

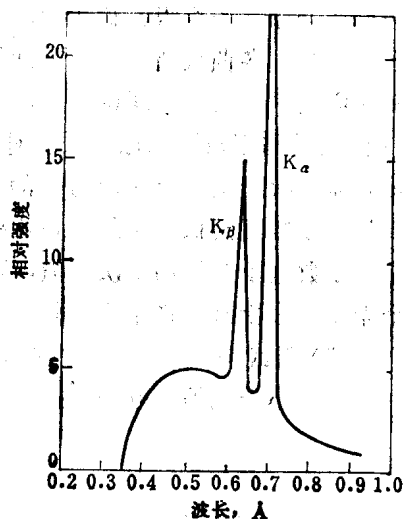


图 1-8 钨靶K系标识X射线谱

$$\eta = \text{X射线管效率} = \frac{\text{X射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{K_{\alpha} i Z V^2}{i V} = K_{\alpha} Z V \quad (1-7)$$

例如, 钨靶 $Z = 74$, 当管电压为 100kV 时, X射线管的效率也只有 1% 或更低。

1.3.2 标识X射线谱

标识X射线谱是在连续谱的基础上产生的。如果在钨靶X射线管中保持管电流一定, 将管电压逐渐增加, 在管电压低于 20kV 时, 只产生连续X射线谱。当管电压超过 20kV 时, 则在连续谱的基础上产生波长一定的谱线, 构成标识X射线谱。通常将开始产生标识谱线的临界电压称为激发电压。当电压继续增加时, 标识谱线的波长不变, 只是强度相应地增加。图1-8所示的是钨靶K系标识X射线谱。它有两个强度高峰, 分别位于波长为 0.63\AA 和 0.71\AA 处。前者称 K_{β} 辐射, 后者称 K_{α} 辐射。 K_{α} 辐射实际上是由波长很接近 (波长差约为 0.004\AA) 的两条谱线组成。当两条线能分辨时, 将双重线分别称为 K_{α_1} 和 K_{α_2} , 它们的强度比为 $K_{\alpha_1}:K_{\alpha_2} = 2:1$ 。钨靶 K_{α_1} 和 K_{α_2} 的波长分别为 0.70926\AA 和 0.71354\AA 。如果双重线不能分辨, 则简称为 K_{α} , 它的波长计算方法是按其强度比例取加权平均值, 即

$$K_{\alpha} = \frac{2}{3} K_{\alpha_1} + \frac{1}{3} K_{\alpha_2}。对钨靶来说, 它的波长 $K_{\alpha} = \frac{2}{3} \times 0.70926 + \frac{1}{3} \times 0.71354 = 0.71069\text{\AA}。$$$

标识X射线谱的产生机理与阳极物质的原子内部结构是紧密相关的。从原子物理学知道, 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。各能级中电子的运动状态由四个量子数所确定。原子系统内的能级是不连续的, 按其能量大小分为数层, 分别用 K 、 L 、 M 、 N ……等字母代表它们的名称。 K 层最靠近原子核, 它的能量最低, 依次是 L 、 M 、 N ……等。相邻两层的能量差随主量子数 n 的增加而逐渐缩小。

在电子束轰击阳极的过程中, 当某个具有足够能量的电子将阳极靶原子的内层电子击出时, 于是在低能级上出现空位, 原子的系统能量因此而升高, 处于激发状态。这种激发状态是不稳定的, 随后便有较高能级上的电子向低能级上的空位跃迁, 使原子的系统能量重新降低而趋于稳定。在原子系统中, 电子从高能级向低能级的这种跃迁将以光子的形式辐射出标识X射线谱。其辐射频率由下列公式决定:

$$h\nu_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = W_{r_1} - W_{r_2} \quad (1-8)$$

式中 E_{n_1} 和 E_{n_2} ——分别为低能级和高能级中电子的能量;

W_{r_1} 和 W_{r_2} ——分别为激发低能级和高能级中的电子所作的功。

标识X射线谱的激发和辐射过程可以用图1-9所示的原子能级图来描述。在这个过程中能量变化是相对于原子的基态而言的, 因此, 原子能级图以基态为起点。沿纵坐标方向的箭头分别表示原子被激发时系统能量的升高和辐射时系统能量的降低。

例如, 当 K 层电子被击出时, 原子的系统能量便由基态升高到 K 激发态, 把这个过程称为 K 系激发。随后, K 层的空位被高能级电子填充, 这时所产生的辐射称为 K 系辐射。在 K 系辐射中, 当 K 层的空位被 L 层的电子填充时, 空位从 K 层转移到 L 层, 则受激原子从 K 激发态跃迁到 L 激发态, 产生 K_{α} 辐射。当 K 层空位被 M 层电子填充时, 空位从 K 层转移到 M 层, 则受激原子从 K 激发态跃迁到 M 激发态, 产生 K_{β} 辐射。其余的 L 、 M 、 N ……等系的激发辐射过程也和 K 系的情况相类似。

从原子能级图可以明显地看出, K_{β} 辐射的光子能量大于 K_{α} 的能量, 由于光子的能量

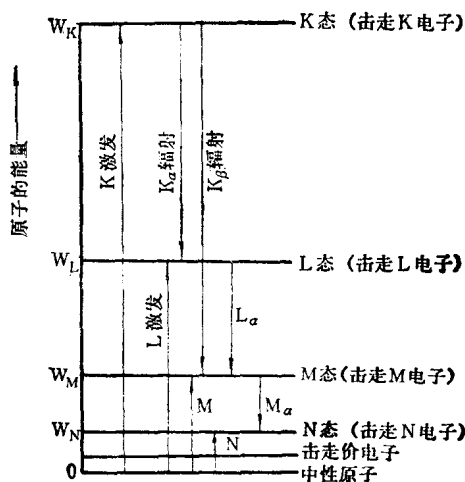


图 1-9 原子的能级示意图

与波长成反比，因此， K_β 的波长小于 K_α 。但是 K_α 的强度却比 K_β 大得多(见图1-8)，这是因为K层与L层是相邻的能级，K层空位被L层电子填充的几率大大超过被M层电子填充的几率。因此，尽管 K_β 光子本身的能量比 K_α 高，而产生这样光子的数目却很少。所以，就光子的能量与其数目的乘积而言（正是这个乘积决定强度）， K_β 要比 K_α 小得多。 K_α 的强度约为 K_β 的5倍。

K_{α_1} 和 K_{α_2} 双重线现象是和原子能级的精细结构相关连的。我们知道在L层上有8个电子，它们的能量并不相同，而分别位于三个副层上。当K层空位被两个不同的L副层上的电子填充时，便产生具有微小能量差别的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双重线辐射。

在分析了原子的激发和辐射过程之后，现在很容易理解为什么激发标识X射线谱必定要有一个激发电压。例如，要激发K系辐射时，阴极电子的能量eV至少要等于或大于为击出一个K层电子所作的功 W_K 。于是，激发K系的激发电压 V_K 由下式确定：

$$eV_K = W_K \quad (1-9)$$

K层电子与原子核的结合能最强，因此击出K层电子所作的功也最大，K系的激发电压最高。所以，在发生K系激发的同时必定伴随有其它各系的激发和辐射过程发生。但在一般的X射线衍射中，由于L、M、N……等系的辐射强度很弱和波长很长，因此，我们只能观测到K系辐射。

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，而与它的外界因素无关，它是物质的固有特性。莫塞莱(H.G.J.Moseley)于1913~1914年发现标识X射线谱的波长与原子序数Z之间存在如下关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C(Z - \sigma) \quad (1-10)$$

式中C和 σ 均为常数。

这个关系式称为莫塞莱定律，它是X射线光谱分析的重要理论基础。图1-10绘出了元素的原子序数与标识X射线谱波长的关系。

K系标识X射线的强度与管电压、管电流的关系为：

$$I_K = K_2 i (V - V_K)^n \quad (1-11)$$

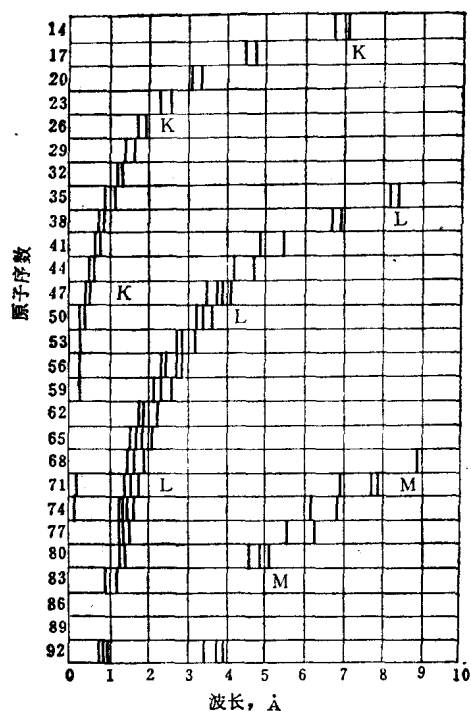


图 1-10 原子序数与标识
X射线波长的关系

式中 K_2 和 n ——常数, n 约等于 1.5~1.7;

V 和 V_K ——分别为工作电压和 K 系激发电压;

i ——管电流。

在 X 射线多晶体衍射工作中, 主要是利用 K 系辐射。X 射线谱中的连续谱部分只能增加衍射花样的背影, 因此, 实际工作中总是希望标识谱线强度与连续谱强度的比越大越好。根据 (1-6) 和 (1-11) 两个关系式可以求出标识谱线强度和连续谱强度的比 $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$ 与工作电压和激发电压的比 V/V_K 之间的关系, 如图 1-11 所示。这个关系表明, 当工作电压为 K 系激发电压 3~5 倍时, $I_{\text{标}}/I_{\text{连}}$ 最大。常用的阳极靶 K 系标识 X 射线谱的波长和工作电压列于表 1-1 中。

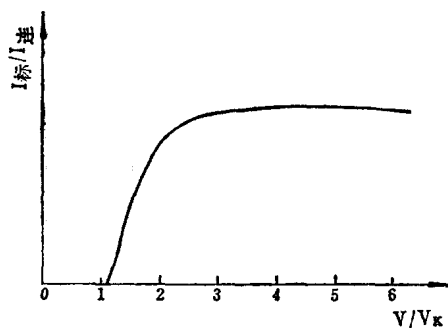


图 1-11 标识谱强度和连续谱强度比与工作电压的关系

表 1-1 K 系标识 X 射线谱的波长和工作电压

阳极靶元素	原子序数	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)	K_{α} (Å)	K_{β} (Å)	λ_K (Å)	V_K (kV)	工作电压 (kV)
Cr	24	2.28962	2.29351	2.2909	2.08480	2.0701	5.98	20~25
Fe	26	1.93597	1.93991	1.9373	1.75653	1.7433	7.10	25~30
Co	27	1.78892	1.79278	1.7902	1.62075	1.6081	7.71	30
Ni	28	1.65784	1.66169	1.6591	1.50010	1.4880	8.29	30~35
Cu	29	1.54051	1.54433	1.5418	1.39217	1.3804	8.86	35~40
Mo	42	0.70926	0.71354	0.7107	0.63225	0.6198	20.0	50~55
Ag	47	0.55941	0.56381	0.5609	0.49701	0.4855	25.5	55~60

1.4 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。我们首先对X射线的散射和吸收过程作简要的介绍,然后再讨论X射线透过物质后强度的衰减规律以及其在结构分析中的应用。

1.4.1 X射线的散射

X射线被物质散射时,产生两种散射现象,即相干散射和非相干散射。

1.4.1.1 相干散射 物质对X射线的散射主要是物质中的电子与X射线的相互作用。电子在X射线电场的作用下,产生强迫振动。每个受迫振动的电子便成为新的电磁波源向空间各个方向辐射与入射X射线同频率的电磁波。这些新的散射波之间可以发生干涉作用,故把这种散射现象称为相干散射。相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础,这点在第4章将要详细讨论。这里仅就相干散射对X射线的衰减作用作一些简要的介绍。

实际上,相干散射并不损失X射线的能量,而只是改变了它的传播方向。但对入射线方向来说,却起到了强度衰减的作用。汤姆逊(J.J.Thomson)根据经典物理学理论导出了物质的质量散射系数公式:

$$\sigma_m = \frac{8\pi N_A e^4 Z}{3m^2 c^4 A} \quad (1-12)$$

式中 e 和 m ——分别为电子电荷和电子质量;

c ——X射线的速度;

N_A ——阿伏伽德罗常数;

Z 和 A ——分别为吸收体的原子序数和原子量。

一般元素的 $\frac{Z}{A} \approx \frac{1}{2}$, 所以, $\sigma_m \approx 0.2 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。需要指出的是,公式(1-12)是对自由电子导出的,没有考虑电子与原子核以及电子与电子之间的相互作用,所以它是近似的。实验表明,这个公式仅适用于原子序数较小的散射体,如锂、铍等,且波长为 0.2 \AA 以上的情况。对原子序数较大的散射体必须考虑电子与原子核以及电子与电子之间的相互作用。图1-12绘出了实验测量的质量散射系数与波长的关系。当波长大于 0.2 \AA 时,质量散射系数随原子序数和波长的增加而增加。当波长小于 0.2 \AA 时,实验测量的数值与计算结果的比值小于1,并且随波长的减小而减小。在这种情况下非相干散射起主要作用。

1.4.1.2. 非相干散射 当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,光子也离开原来的方向,如图1-13所示。碰撞后的光子能量减小 ($h\nu' < h\nu$), 波长增加 ($\lambda' > \lambda$)。波长的改变与传播方向存在如下的关系:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos 2\theta) = 0.0243(1 - \cos 2\theta) \quad (1-13)$$

式中 h ——普朗克常数;

c ——X射线速度;

m_0 ——电子“静止”时的质量;

2θ ——散射线与入射线间夹角。

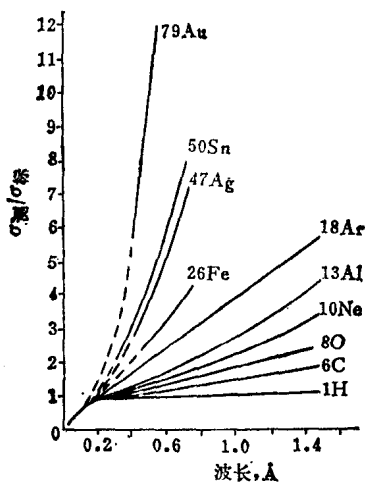


图 1-12 实测的质量散射系数与波长的关系

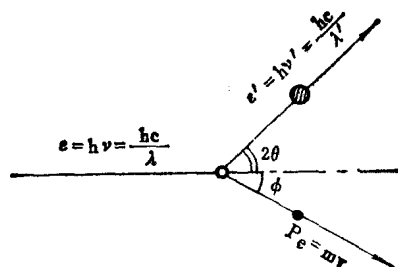


图 1-13 X射线非相干散射

非相干散射是康普顿 (A.H. Compton) 和我国物理学家吴有训等人首先发现的, 所以又称为康普顿-吴有训效应, 简称康普顿效应。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, 故也称为量子散射。由于波长随散射方向而变, 使散射波与入射波不可能存在固定的位相关系, 所以散射线之间不能发生干涉作用。在衍射花样中它只增加连续背景, 其强度随 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的增加而增强。非相干散射给衍射图象带来不利的影响, 特别是对轻元素, 这种散射非常显著, 会给衍射分析带来很大的困难。

1.4.2 X射线的吸收

物质对X射线的吸收指的是X射线能量在通过物质时转变为其它形式的能量。对X射线而言, 即发生了能量损耗。有时把X射线的这种能量损耗称为真吸收。物质对X射线的真吸收主要是由原子内部的电子跃迁而引起的。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, 因此X射线的强度被衰减。

1.4.2.1 光电效应 X射线与物质相互作用可以看作是X射线光子和物质中的原子相互碰撞。光子与原子的碰撞很象前一节讲过的电子与阳极靶的原子碰撞产生标识X射线谱的情况。当一个具有足够能量的光子从原子内部击出一个K层电子时, 同样会发生象电子激发原子时类似的辐射过程, 即产生标识X射线。这种以光子激发原子所发生的激发和辐射过程称为光电效应, 被击出的电子称为光电子, 所辐射出的次级标识X射线称为荧光X射线 (或称二次标识X射线)。

激发K系光电效应时, X射线光子的能量必须大于 (其临界值应等于) 为击出一个K层电子所作的功 W_K 。

$$W_K = h\nu_K = \frac{hc}{\lambda_K} \quad (1-14)$$

式中 ν_K 和 λ_K ——分别为K系吸收限频率和波长。

通过 (1-9) 式和 (1-14) 式可将吸收限 λ_K 与激发电压 V_K 联系起来。也就是说, 为击出一个 K 电子不论是用电子还是用光子激发, 所需要的最低能量是相同的。

即:

$$eV_K = W_K = \frac{hc}{\lambda_K}$$

$$\lambda_K = \frac{hc}{eV_K} = \frac{12.4}{V_K} \quad (1-15)$$

从激发电光效应的角度讲, 我们称 λ_K 为激发限波长。然而, 从 X 射线吸收的角度讲, 把 λ_K 称为吸收限波长。因为只有当 X 射线的波长达到或小于 λ_K 时才能产生光电效应, 使 X 射线的能量被吸收。

X 射线光电效应除了说明物质对 X 射线的吸收过程之外, 在这个过程中所产生的荧光 X 射线对 X 射线分析工作也是很重要的。在一般的衍射工作中, 荧光 X 射线增加衍射花样的背影, 是有害因素, 因此, 不希望它产生。而在 X 射线荧光光谱分析中, 则要利用荧光 X 射线进行分析工作, 因此, 希望得到尽可能强的荧光 X 射线。我们掌握了荧光 X 射线的产生机理和条件, 就可以能动地控制它, 以便为我们所利用。

1.4.2.2 俄歇效应 如果原子在入射的 X 射线光子或电子的作用下失掉一个 K 层电子, 它就处于 K 激发态, 其能量为 E_K 。当一个 L_2 层电子填充这个空位后, K 电离就变成 L_2 电离, 能量由 E_K 变为 E_{L_2} , 这时会有数值等于 $(E_K - E_{L_2})$ 的能量释放出来。能量释放可以采取两种方式, 一种是产生 K_α 荧光辐射(上面已讲过); 另一种是能量 $(E_K - E_{L_2})$ 继续产生二次电离, 使另一个核外电子脱离原子变为二次电子, 如 $E_K - E_{L_2} > E_L$, 它就可能使 L_2 、 L_3 、M、N 等层的电子逸出, 产生相应的电子空位, 使 L_2 层电子逸出的能量略大于 E_L , 因为这时不但要产生 L_2 层电子空位还要有逸出功。这种二次电子称为 KL_2L_2 电子, 它的能量有固定值, 近似地等于 $E_K - E_{L_2} - E_{L_2}$ 。这种具有特征能量的电子是俄歇 (M.P. Auger) 于 1925 年发现的, 故一般称为俄歇电子。

俄歇电子的能量与激发源 (光子或电子) 的能量无关, 只取决于物质原子的能级结构, 每种元素都有自己的特征俄歇电子能谱, 它是元素的固有特性, 所以, 可以利用俄歇电子能谱作元素的成分分析。但是俄歇电子的能量很低, 一般为几百电子伏特, 其平均自由程非常短, 例如, 碳的 KL_2L_2 俄歇电子的能量为 267 电子伏特, 在银中的平均自由程为 7\AA , 大于这个距离时, 这种俄歇电子就要不断损失能量甚至被吸收。因此, 人们所能检测到的俄歇电子只来源于表面两三层原子, 这个特点使俄歇电子能谱可进行表面两三个原子层厚的成分分析。

1.4.3 X 射线的衰减规律

实验证明, 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, 如图 1-14 所示。假定, 入射线束的强度为 I_0 , 通过厚度为 H 的物质后, 强度被衰减为 I_H 。取其中一个薄层单元 dx , 当 X 射线通过 dx 时, 强度的相对变化为:

$$\frac{I_x - I_{x+dx}}{I_x} = \frac{dI_x}{I_x} = -\mu dx \quad (1-16)$$

式中的比例系数 μ 称为线衰减系数。对一定的元素和一定的波长, μ 为常数。式中的负号表示当吸收层的厚度增加时强度降低。

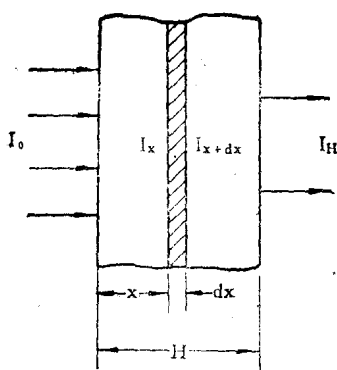


图 1-14 X射线经过物质的吸收

将 (1-16) 式积分后, 可以求出X射线通过整个厚度的衰减规律。

$$\int \frac{dI_x}{I_x} = -\mu \int dx \quad (1-17)$$

这个方程式两边的变量是分离的, 它们的积分极限分别为: 当厚度由0增加到H时, 其强度则由 I_0 衰减到 I_H 。

$$\text{即} \quad \int_{I_0}^{I_H} \frac{dI_x}{I_x} = -\mu \int_0^H dx$$

$$\text{积分后得} \quad \ln \frac{I_H}{I_0} = -\mu H$$

$$\text{或} \quad I_H = I_0 e^{-\mu H} \quad (1-18)$$

通常将衰减后的强度与入射线强度的比称为穿透系数, 即 $I_H/I_0 = e^{-\mu H}$ 。

线衰减系数表示单位体积物质对X射线强度的衰减程度, 它与物质的密度 ρ 成正比, 可以将 (1-18) 式改写成:

$$I_H = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho H} = I_0 e^{-\mu_m \rho H} \quad (1-19)$$

式中 $\mu_m = \mu/\rho$ 称为质量衰减系数 (cm^2/g)。

质量衰减系数表示单位重量物质对X射线强度的衰减程度。当物质状态发生改变时, 它保持不变。所以在实际工作中利用质量衰减系数来表示物质对X射线的衰减情况更为合适。各元素对不同波长X射线的质量衰减系数列于附录3中。

如果吸收体是由两种以上元素所组成的化合物、混合物、合金或溶液时, 其总体的质量衰减系数可按下列公式计算。

$$\mu_m = w_1 \mu_{m1} + w_2 \mu_{m2} + \dots + w_p \mu_{mp} \quad (1-20)$$

式中 w_1, w_2, \dots, w_p ——为各组元的重量百分数;

$\mu_{m1}, \mu_{m2}, \dots, \mu_{mp}$ ——为各组元的质量衰减系数。

X射线强度的衰减是通过散射和吸收两种方式进行的。所以, 质量衰减系数 μ_m 应该等于散射系数 σ_m 与吸收系数 τ_m 的和, 即 $\mu_m = \sigma_m + \tau_m$ 。在大多数情况下, 散射系数要比吸收系数小得多, 所以实际上也可以采用 $\mu_m \approx \tau_m$ 。

质量衰减系数与波长 λ 和原子序数 Z 存在如下的近似关系:

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3 \quad (1-21)$$

式中 K ——常数。

现在用一个具体的实验来说明 μ_m 与 λ 的关系。如果让 2.5\AA 以下的各种波长的X射线通过一块镍片, 并测量衰减系数随波长的变化, 便可得到如图1-15所示的曲线关系。这个实验表明, μ_m 随 λ 的变化是不连续的。整个曲线由两根相似的分枝组成, 其间被一个尖锐的不连续性突变所分开。这个突变所对应的波长称为K吸收限, 常用 λ_K 来表示。吸收限主要是由光电效应引起的。从图1-15可以看出, 随着波长的减小, 光子的能量不断地增加。当X射线波长等于或小于 λ_K 时, 这也就是说光子的能量 $h\nu$ 已经等于或大于为击出一个K层电子所需作的功 W_K , 于是X射线光子被吸收, 激发光电效应。光子的能量转变为光电子、俄歇电子和荧光X射线的能量, 因此使 μ_m 发生突变性的增大。

吸收限两侧 μ_m 随波长的变化规律基本上遵循(1-21)式的规律,只是比例系数K的数值各不相同。当 $\lambda < \lambda_K$ 时, K为0.007; 当 $\lambda > \lambda_K$ 时, K为0.0009。

这种光电吸收过程同样可以发生在L、M、N……等系。图1-16绘出了铂的K系和L

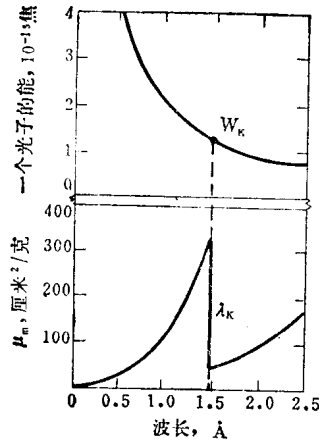


图 1-15 铌的质量吸收系数与波长的关系

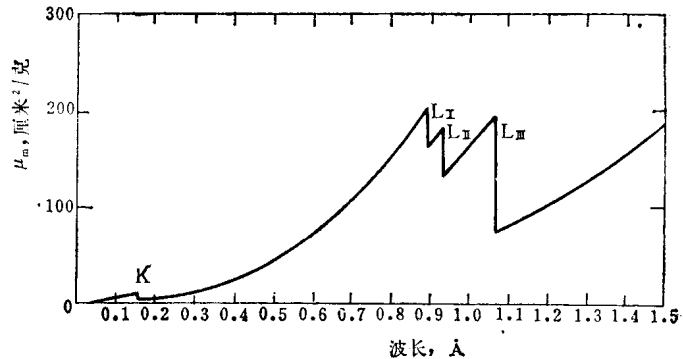


图 1-16 铂的质量衰减系数与波长的关系

系吸收限的情况。K系只有一个吸收限,而L系则有三个间隔很小的吸收限。这是因为每个吸收限的产生都是由于光子从相应的原子能级层击出一个电子引起的。K系只有一个能级层,因此只有一个吸收限;而L系有三个副层,因此有三个吸收限。同理,M系将有五个吸收限。所以,吸收限是与原子能级的精细结构一一对应的。

1.4.4 吸收限的应用

在X射线衍射实验中,可以利用物质对X射线吸收过程存在吸收限这一特性,来合理地选用滤波片材料和辐射波长,以便获得优质的衍射花样。

1.4.4.1 滤波片的选择 多晶体X射线衍射实验是利用K系标识X射线作辐射源的。但在许多情况下,不希望衍射花样中出现 K_β 辐射所对应的衍射花样,因为它使衍射花样复杂化,妨碍对图象的分析。解决这个问题的办法是在X射线源与试样之间加放滤波片将 K_β 吸收掉。对滤波片材料的选择就要利用K吸收限的特性。如果我们选择这样一种物质作滤波片,它的K吸收限刚好位于辐射源的 K_α 和 K_β 之间,并且要尽量靠近 K_α ,如图1-17(a)所示,这时滤波片对 K_β 的吸收很强烈,而对 K_α 的吸收却很小。经过滤波后的X射线几乎只剩下单一的 K_α 辐射,如图1-17(b)所示。

除此之外,滤波片的厚度对滤波质量也有很大影响。滤波片愈厚,滤波后 K_β/K_α 的强度比愈小。但如果滤波片过厚,它对 K_α 的吸收也增加,这对实验不利。因此需要选择适当的滤波片厚度。实践表明,当 K_α 强度被吸收到原来的一半时, K_β/K_α 的强度比将由原来的1/5降为滤波后的1/500左右,这对大多数衍射工作已经足够满意了。在选定了滤波片材料后,可按(1-19)式来计算片的厚度。常用的滤波片的数据列于表1-2中。

滤波片材料是根据阳极靶元素而确定的。从滤波片K吸收限与阳极靶K系辐射波长的对应关系(见表1-2)可以总结出如下的规律,即滤波片的原子序数比阳极靶的原子序数

小1或2。

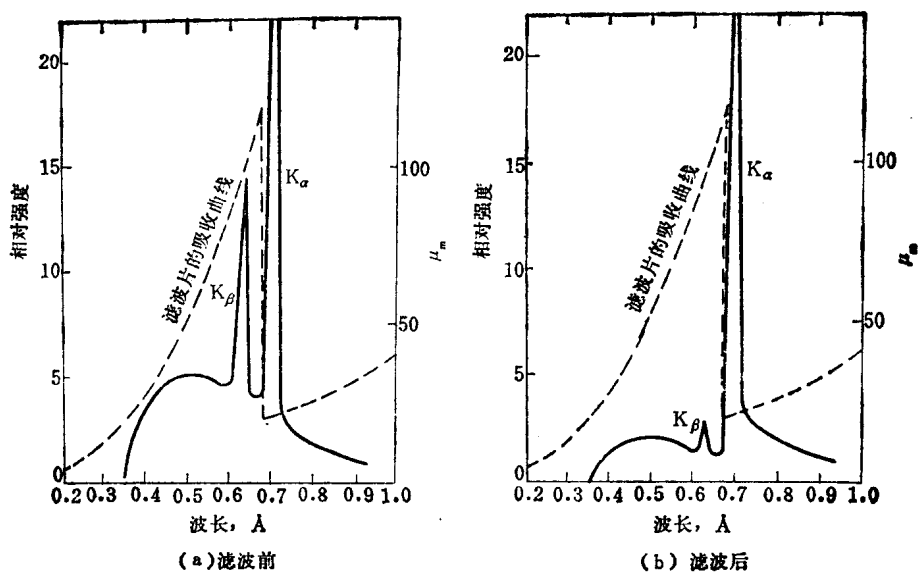


图 1-17 滤波片的作用

表 1-2 常用的滤波片

阳极靶元素	原子序数	K_{α} 波长 (Å)	K_{β} 波长 (Å)	滤 波 片				
				材 料	原子序数	λ_K (Å)	厚度* (mm)	I/I_0 (K_{α})
Cr	24	2.2909	2.0848	V	23	2.2690	0.016	0.50
Fe	26	1.9373	1.7565	Mn	25	1.8964	0.016	0.46
Co	27	1.7902	1.6207	Fe	26	1.7429	0.018	0.44
Ni	28	1.6591	1.5001	Co	27	1.6072	0.013	0.53
Cu	29	1.5418	1.3922	Ni	28	1.4869	0.021	0.40
Mo	42	0.7107	0.6323	Zr	40	0.6888	0.108	0.31
Ag	47	0.5609	0.4970	Rh	45	0.5338	0.079	0.29

* 滤波后 K_{β}/K_{α} 的强度比为1/600。

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

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

1.4.4.2 阳极靶的选择 在X射线衍射实验中, 荧光X射线只能增加衍射花样的背景, 是一种不利的影响因素, 可以通过选用适当的阳极靶来避免这种现象的产生。从吸收限产生的机理知道, 如果选用的阳极靶 K_{α} 波长稍大于试样的K吸收限, 这样就不能产生K系荧光X射线。同时也不要吧阳极靶的波长选的过长, 因为, 假如阳极靶 K_{α} 波长比试样的 λ_K 大的很多, 这时虽然不会产生K系荧光辐射, 但试样对X射线的吸收程度增加了, 这也是衍射实验所不希望的。最合理的选择是阳极靶 K_{α} 波长稍大于试样的K吸收限, 而且又要尽量靠近 λ_K 。这样既不产生K系荧光辐射, 而试样对X射线的吸收也最小。按照这样的原则可总结出如下的规律: $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{试样}} + 1$ 。

例如, 在研究纯铁时, 最好选用钴靶或铁靶, 而不能用镍靶, 更不能用铜靶。因为铁

的 $\lambda_K = 1.7429 \text{ \AA}$ ，钴靶的 K_α 波长 $= 1.7902 \text{ \AA}$ 。因此，钴靶的 K_α 不能激发铁的K系荧光辐射，同样铁靶 K_α 不可能激发自身的K系荧光辐射。由于钴靶 K_α 波长最靠近铁的 λ_K ，所以铁对钴靶 K_α 辐射的吸收也最小。由此看来，在研究纯铁试样时，选用钴靶是最理想的。

如果试样中含有多种元素，原则上应以其主要组元中原子序数最小的元素来选择阳极靶。但是，这里所分析的只是从不产生K系荧光辐射一个条件出发的。而实际工作中选择阳极靶还要考虑其它一些方面的因素，这些将在第6章中再介绍。

1.4.5 X射线的折射

X射线从一种介质进入另一种介质可以被折射。X射线的折射现象可以用实验方法直接观测。但是，由于其折射率非常接近于1，因此在一般条件下是很难观测到的。所以，在需要校正折射率的影响时，通常采用理论计算的方法。用经典光学理论推导出的X射线从真空进入另一介质中的折射率为：

$$M = 1 - \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} = 1 - \delta \quad (1-22)$$

$$\delta = \frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} \quad (1-23)$$

式中 e 和 m —— 电子电荷和电子质量；

λ —— X射线波长；

c —— X射线速度；

$n = \frac{N_A Z \rho}{A}$ —— 每立方厘米介质中的总电子数；

A 、 Z 和 ρ —— 分别为介质的原子量、原子序数和密度；

N_A —— 阿伏伽德罗常数。

实际计算表明， δ 约为 10^{-6} 数量级，而 M 约为 $0.99999 \sim 0.999999$ 。在一般的衍射实验中可以不考虑折射的影响。但是，在某些精确度要求很高的测量工作中（如点阵常数精确测定），则要对X射线折射率进行校正，这点将在第9章中介绍。

1.4.6 X射线与物质相互作用的总结

一束X射线通过物质时所产生的各种现象可以概括地用图1-18来表示。

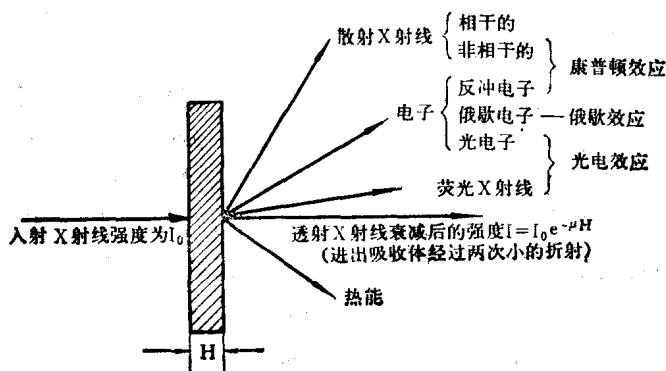


图 1-18 X射线与物质的相互作用

1.5 X射线的探测与防护

1.5.1 X射线的探测

探测X射线的工具主要有荧光屏、照相底片和各种辐射探测器。

1.5.1.1 荧光屏法 荧光屏是将含有微量镍的硫化锌或硫化锌镉涂于硬纸板上而制成。在X射线的作用下,这种化合物能发出可见的黄绿色荧光。在X射线衍射实验中,荧光屏主要用于探测X射线的有无,以及在调整仪器时确定X射线束的位置。

1.5.1.2 照相法 X射线对照相底片的光化学作用和可见光是相同的,因此,X射线照相底片的处理程序和可见光的基本相同。但是,两者也有不同之处,即可见光只能与底片表面起光化学反应,而X射线可以透过底片与整个乳胶层起作用。尽管如此,X射线对底片的感光速度还是很慢的,这是因为X射线的穿透力很强,当X射线与底片相遇时,绝大部分能量都透过了,而只有很少一部分能量被底片吸收发生光化学反应。为了提高感光速度,X射线底片通常是两面涂乳胶,乳胶层较厚,乳胶的颗粒也较大。这样的措施虽然能提高感光速度,但同时也带来一些不利的影响。例如,乳胶颗粒大会降低底片的分辨率,乳胶层厚会给精确测量带来附加误差。因此,在某些精确测量工作中,有时情愿牺牲感光速度,而采用单面乳胶底片。

底片对X射线的灵敏度与波长有关。图1-19所示的是乳胶中溴化银对X射线的吸收曲线

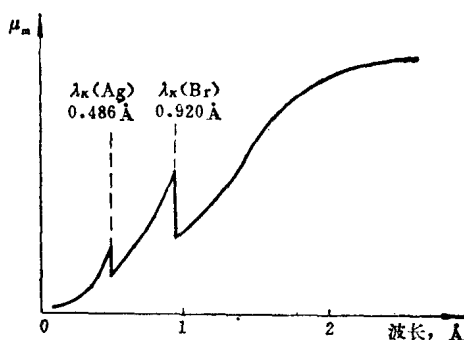


图 1-19 底片对X射线的吸收曲线

线。底片对X射线能量吸收得愈多,其灵敏度就愈高。底片的灵敏度随波长的增加而提高。吸收曲线中间被两个不连续突变分开,它们分别为银和溴的K吸收限。由此看来,强度相同的X射线如果波长不同,它们在底片上的黑度是不同的,所以不能用照相方法来比较不同波长的衍射线强度,只有在波长相同时,才能用照相法来测量衍射线强度的变化。

1.5.1.3 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的强度。按照这种原理制成的探测X射线的仪器有电离室和各种辐射计数器。它们的工作原理将在第7章介绍。

1.5.2 X射线的防护

过量的X射线对人体会产生有害影响。例如,可能使局部组织灼伤,可能使人的精神衰颓、头晕、毛发脱落、血液的组成和性能改变以及影响生育等。影响程度取决于X射线的强度、波长和人体的接受部位。

虽然 X射线对人体有上述有害影响，但是只要每个工作者都能严格遵守安全条例，注意采取防护措施，意外的事故是完全可以避免的。经常在 X射线室工作的人员最好配带笔状剂量仪，以便随时检查所接受的剂量。要定期进行身体检查和验血。

工作人员在调整仪器时，要特别注意不要让手或身体的其它部位直接暴露在 X 射线束照射之中。对光时严防X射线直接射入眼中。仪器调整完毕后，应立即离开X射线仪。

2 几何晶体学基础

2.1 晶体结构与空间点阵

2.1.1 空间点阵的基本概念

晶体的基本特点是它具有规则排列的内部结构。晶体结构最突出的几何特征是其结构基元（原子、离子、分子或其它原子集团）在晶体内部呈一定的周期性排列，从而形成各种各样的三维空间对称图形。为了对结构基元的周期性排列描述方便起见，通常将每个结构基元抽象地看成一个相应的几何点，而不考虑它的实际物质内容。这样就可以将晶体结构抽象成一组无限多个作周期性排列的几何点。这种从晶体结构抽象出来的，描述结构基元空间分布周期性的几何点，总体称为晶体的空间点阵。空间点阵中的几何点称为阵点。每个阵点都具有相同的几何环境，是等效的。整个点阵是一个对称的空间无限的几何图形。下面以NaCl晶体为例，具体地说明晶体结构与空间点阵的对应关系。

NaCl晶体属于立方晶系，如图2-1所示。晶体中每个 Na^+ 离子周围均是几何规律相同的 Cl^- 离子，而每个 Cl^- 离子周围均是几何规律相同的 Na^+ 离子。这也就是说，所有 Na^+ 离子的几何环境和物质环境相同，属于一类等同点，而所有 Cl^- 离子的几何环境和物质环境也都相同，属于另一类等同点。从图2-1可以看出，由 Na^+ 离子构成的几何图形和由 Cl^- 离子构成的几何图形是完全相同的，即晶体结构中各类等同点所构成的几何图形是相同的。因此，可以用各类等同点排列规律所共有的几何图形来表示晶体结构的几何特征。将各类等同点概括地用一个抽象的几何点来表示，该几何点就是空间点阵的阵点。所以NaCl晶体的空间点阵应该是如图2-2所示的面心立方点阵，NaCl晶体的结构基元由两种离子(Na^+ 和 Cl^-)构成。

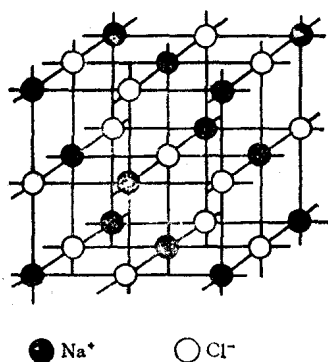


图 2-1 NaCl晶体结构

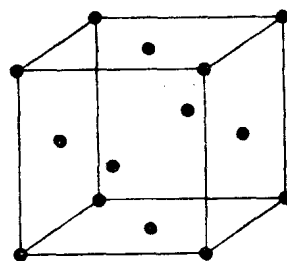


图 2-2 面心立方空间点阵

2.1.2 空间点阵的种类

晶体结构的基本特征是质点分布的周期性和对称性。为了使空间点阵能以更鲜明的几何形态显示出晶体结构的周期性和宏观对称性（详见2.2节），通常在空间点阵中按一定的方式选取一个平行六面体，作为空间点阵的基本单元，称为阵胞。阵胞是空间点阵几何形

象的代表。阵胞可以有各种不同的选取方式。如图2-3所示，若以不同的方式连接空间点阵中的阵点，便可得到不同形态的阵胞。如果只是为了表达空间点阵的周期性，则一般应选取体积最小的平行六面体作为阵胞。这种阵胞只在顶点上有阵点，称为简单阵胞。但为了使阵胞能同时反映出空间点阵的周期性和对称性，简单阵胞是不能满足要求的。必须选取比简单阵胞体积更大的复杂阵胞。在复杂阵胞中除顶点外，体心或面心也可能分布阵点。

选取复杂阵胞的条件是：（1）能同时反映出空间点阵的周期性和对称性；（2）在满足（1）的条件下，有尽可能多的直角；（3）在满足（1）和（2）的条件下，体积最小。

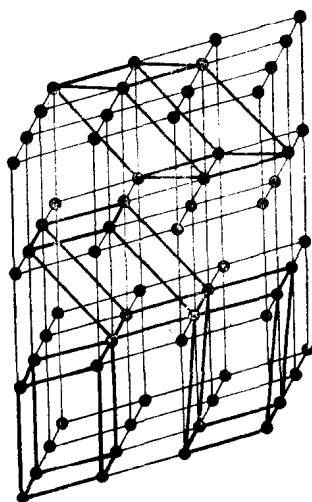


图 2-3 简单阵胞选取的任意性

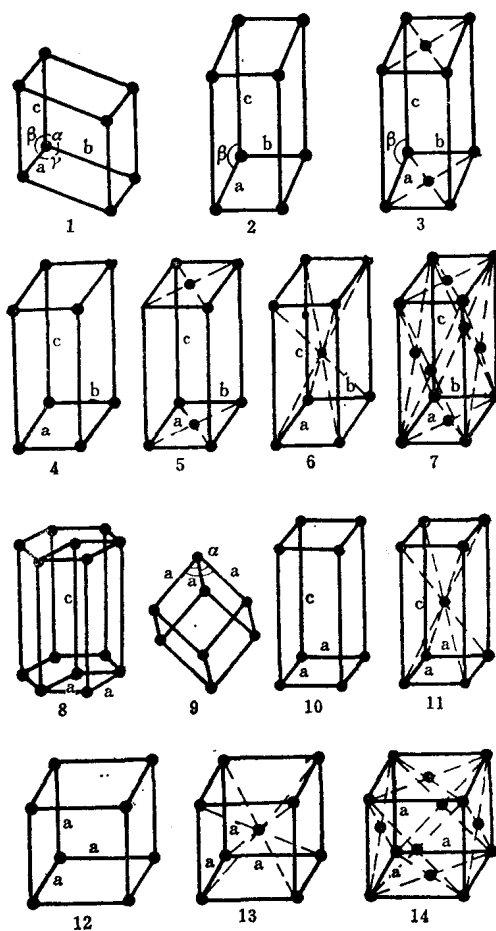


图 2-4 14种布拉菲点阵

(1)三斜(P); (2)简单单斜(\bar{P}); (3)底心单斜(C); (4)简单斜方(P); (5)底心斜方(C); (6)体心斜方(I); (7)面心斜方(F); (8)六方(P); (9)菱方(R); (10)简单正方(P); (11)体心正方(I); (12)简单立方(P); (13)体心立方(I); (14)面心立方(F)

法国晶体学家布拉菲 (A.Bravais) 的研究结果表明，按上述三条原则选取的阵胞只

能有14种,称为14种布拉菲点阵。图2-4画出的是14种布拉菲阵胞。

根据阵胞中阵点位置的不同可将14种布拉菲点阵分为四类:

(1) 简单点阵:用字母P表示。仅在阵胞的八个顶点上有阵点,每个阵点同时为相毗邻的八个平行六面体所共有,因此,每个阵胞只占有一个阵点。阵点坐标的表示方法为:以阵胞的任意顶点为坐标原点,以与原点相交的三个棱边为坐标轴,分别用点阵周期(a、b、c)为度量单位。阵胞顶点的阵点坐标为000。

(2) 底心点阵:用字母C(或A、B)表示。除八个顶点上有阵点外,两个相对面的面心上还有阵点,面心上的阵点为相毗邻的两个平行六面体所共有。因此,每个阵胞占有两个阵点。其阵点坐标分别为:000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 。

(3) 体心点阵:用字母I表示。除八个顶点上有阵点外,体心上还有一个阵点,阵胞体心的阵点为其自身所独有。因此,每个阵胞占有两个阵点,其阵点坐标分别为:000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 。

(4) 面心点阵:用字母F表示。除八个顶点上有阵点外,每个面心上都有一个阵点。因此,每个阵胞占有4个阵点。其阵点坐标分别为:000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 。

阵胞的形状和大小用相交于某一顶点的三个棱边上的点阵周期a、b、c以及它们之间的夹角 α 、 β 、 γ 来描述。习惯上,以b、c之间的夹角为 α ,以a、c之间的夹角为 β ,以a、b之间的夹角为 γ 。把这六个参数称为点阵参数。

按点阵参数的不同可将晶体点阵分为七个晶系。每个晶系包含几种点阵类型。各晶系的点阵参数及其所属的布拉菲点阵列于表2-1中。

空间点阵种类的有限性是由选取阵胞的条件所决定的。

例如,在选取复杂阵胞时,除平行六面体顶点外,只能在体心或面心有附加阵点,否则将违背空间点阵的周期性。所以,只可能出现简单、底心、体心、面心四类点阵。

这四类点阵除了在斜方晶系可同时出现外,在其它晶系中由于受对称性的限制或者是不同类型点阵可互相转换的缘故,都不能同时出现。

例如,在立方晶系中,由于底心点阵与该晶系的对称性不符,所以不能存在。在正方晶系中,底心点阵(图2-5中的实线)可以转换为比其体积更小的简单点阵(图2-5中的虚线)。从图2-5同样可想象得出(假如图中的实线为面心点阵,则虚线即为体心点阵),面心点阵可转换为比其体积更小的体心点阵。所以,正方晶系中只能存在简单和体心两种独立的点阵类型。同理,单斜晶系的体心点阵和面心点阵分别可转换成体积不变和体积减小一半的底心点阵。

菱方晶系只能存在简单点阵,因为底心点阵与该晶系的对称性不符,而体心和面心点阵均可转换为简单点阵。六方晶系只存在呈菱方柱形的简单点阵,但考虑到它的六次对称性,而又不违背空间点阵的周期性,所以选取由三个菱方柱形简单点阵拼成的六棱柱形底心点阵。三斜晶系的对称性最低只能出现简单点阵。

2.1.3 空间点阵与晶体结构的对应关系

空间点阵与晶体结构是相互关连的，但又是两种不同的概念。空间点阵是从晶体结构中抽象出来的几何图形，它反映晶体结构最基本的几何特征。因此，空间点阵不可能脱离具体的晶体结构而单独存在。但是，空间点阵并不是晶体结构的简单描绘，它的阵点虽然与晶体结构中的任一类等同点相当，但只具有几何意义，并非具体质点。自然界中晶体结构的种类繁多，而且是很复杂的。但是，从实际晶体结构中抽象出来的空间点阵却只有14种。这是因为空间点阵中的每个阵点所代表的结构单元可以由一个、两个或更多个等同质点组成。而这些质点在结构单元中的结合及排列又可以采取各种不同的形式。因此，每一种布拉菲点阵都可以代表许多种晶体结构。

空间点阵与晶体结构的关系可概括地示意为：空间点阵 + 结构基元 \Rightarrow 晶体结构。

下面通过对几种常见的晶体结构的分析来具体地说明晶体结构与空间点阵的关系。

金属元素的大多数具有最简单的晶体结构。主要是面心立方、体心立方和密堆六方结构。其中面心立方（图2-6）和体心立方（图2-7）结构金属晶体的原子与空间点阵的阵点重合。所以，对这两种结构的金属而言，它们的晶体结构与空间点阵是相同的。

表 2-1 七个晶系及其所属的布拉菲点阵

晶 系	点阵参数	布拉菲点阵	点阵符号	阵胞内阵点数	阵 点 坐 标
立方晶系	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单立方	P	1	000
		体心立方	I	2	000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		面心立方	F	4	000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
正方晶系	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正方	P	1	000
		体心正方	I	2	000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
斜方晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单斜方	P	1	000
		体心斜方	I	2	000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		底心斜方	C	2	000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
		面心斜方	F	4	000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
菱方晶系	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	简单菱方	R	1	000
六方晶系	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	简单六方	P	1	000
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	简单单斜	P	1	000
		底心单斜	C	2	000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	P	1	000

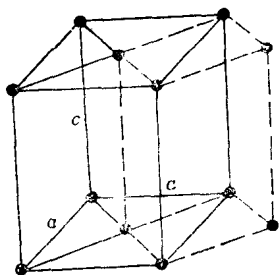


图 2-5 正方底心点阵与正方简单点阵的关系

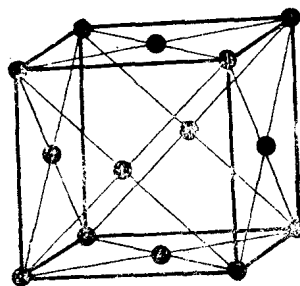


图 2-6 面心立方结构的晶胞

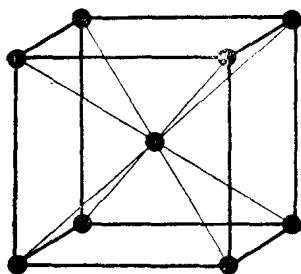
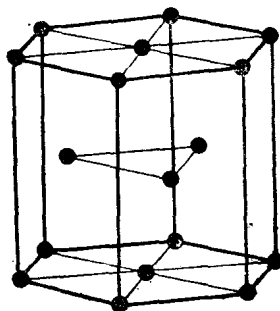
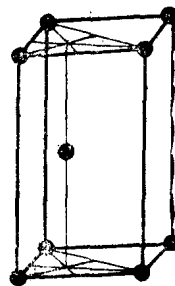


图 2-7 体心立方结构的晶胞



(a)



(b)

图 2-8 密堆六方结构的晶胞

密堆六方结构金属的晶胞可以用两种型式表示：(a)单位平行六面体晶胞（图2-8b），晶胞中有两个原子，其坐标分别为 000 ， $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ ；(b)由三个单位平行六面体晶胞拼成的密堆六方晶胞（图2-8a），晶胞中有六个原子。从图2-8(b)可以看出，虽然晶胞中的2个原子都是相同的金属原子，但它们的几何环境并不相同，因此不属于同一类等同点，也就不能构成密堆六方点阵。所以，密堆六方结构金属的空间点阵为简单六方点阵。

共价晶体金刚石属于立方晶系，晶胞（图2-9）中有八个碳原子。其中位于 000 ， $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ， $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ， $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 坐标位置的四个原子属于一类等同点，而位于 $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ， $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ ， $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ， $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ 坐标位置的四个原子属于另一类等同点。两类等同点分别构成完全相同的面心立方点阵。所以，金刚石晶体结构属于面心立方布拉菲点阵。

离子晶体 CsCl 属于立方晶系，晶胞（图2-10）中有两个离子。 Cs^+ 离子的坐标为 000 ，属于一类等同点； Cl^- 离子的坐标为 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ，属于另一类等同点。两类等同点分别构成完全相同的简单立方点阵。所以， CsCl 晶体结构属于简单立方布拉菲点阵。

由上所述可以看到，面心立方纯金属（图2-6）、共价晶体金刚石（图2-9）和离子晶

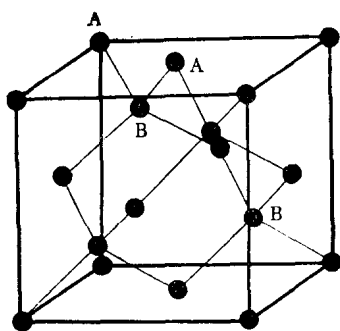


图 2-9 金刚石立方结构的晶胞

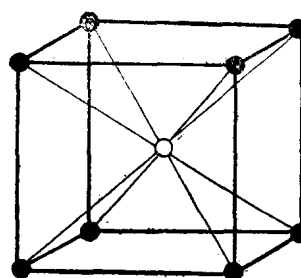


图 2-10 CsCl晶体结构的晶胞

体NaCl (图2-1), 虽然它们的晶体结构和性质都是各不相同的,可是它们的 空间点阵却同属于面心立方布拉菲点阵。

就某一种晶体而言, 它的晶胞与其空间点阵的阵胞参数 (a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ) 是相同的。不同之处是它们所包含的物质内容不同, 以及晶胞中的质点数与阵胞中的阵点数不同。晶胞中质点数是其阵胞中阵点的倍数 (有时相等)。

2.2 晶体对称的基本概念

对称是晶体物质的固有属性。有些晶体本身就具有一定的外观对称形态, 但绝大多数晶体并没有天然的对称外形, 但这并不等于说这些晶体就不具有对称性。实践和理论都已证明, 所有晶体中的质点都表现出各种不同的对称分布规律。

如果一个物体经过一定动作后又能回复原来的状态, 物体上每一点的新位置与开始时另一点在这个位置上的情况完全重合, 则这个物体是对称的。使物体回复原来状态的动作称为对称操作或对称变换。在对称变换中所凭借的几何元素称为对称元素。晶体的对称变换可分为宏观对称和微观对称两类。

2.2.1 宏观对称变换

宏观对称变换可归纳为反映、旋转、反演、旋转-反演四种。宏观对称能由晶体的外形表现出来。我们以立方体的一些对称元素为例来说明宏观对称变换情况。

2.2.1.1 反映 如果晶体表面或内部每一点通过该物体中的一个平面反映, 在平面的另一方同等距离处都能找到相同的点, 这种对称变换称为反映。其对称元素为上述的反映面, 称为对称面, 用字母 m 表示。在立方体中 (图2-11) 有9个对称面。

2.2.1.2 旋转 晶体绕某一轴线旋转 360° 的过程中, 其中的每一点回复原来状态数次, 这种对称变换称为旋转, 其对称元素称为旋转轴。使晶体作规律重复的最小旋转角称为基转角, 用 α 表示。旋转轴只有一次 ($\alpha=360^\circ$)、二次 ($\alpha=180^\circ$)、三次 ($\alpha=120^\circ$)、四次 ($\alpha=90^\circ$)、六次 ($\alpha=60^\circ$) 五种, 分别用1、2、3、4、6等数字符号以及相应的图形符号 (图2-12) 表示。其中一次旋转轴实际上是一种无意义的对称操作。五次及七次以上的旋转轴不可能存在, 是因为它们违背晶体的周期性。

在一个立方体上 (图2-13) 有六条二次旋转轴(a)、四条三次旋转轴(b)、三条四次旋转轴(c)。

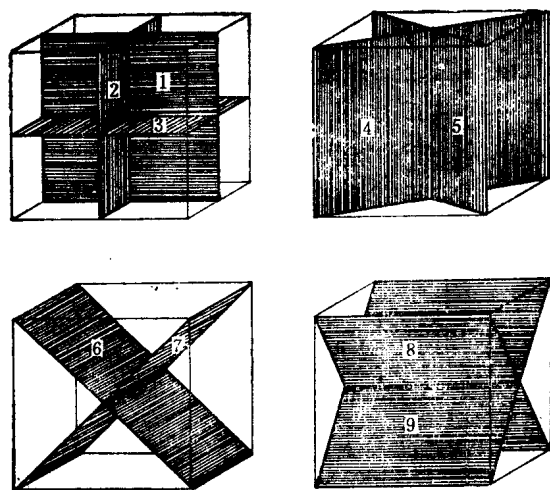


图 2-11 立方体的几个对称面

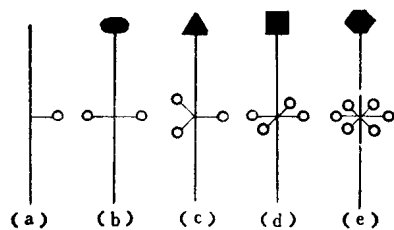


图 2-12 旋转对称轴

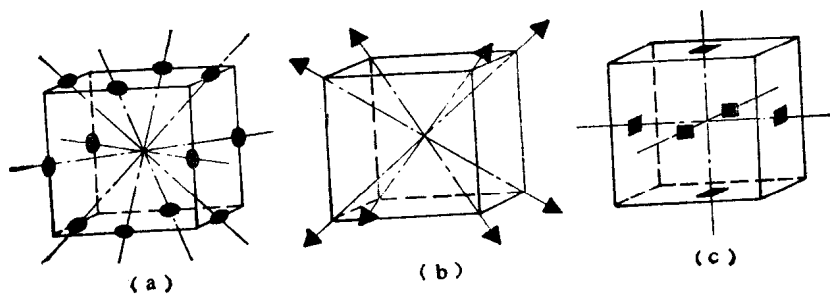


图 2-13 立方体中的对称旋转轴

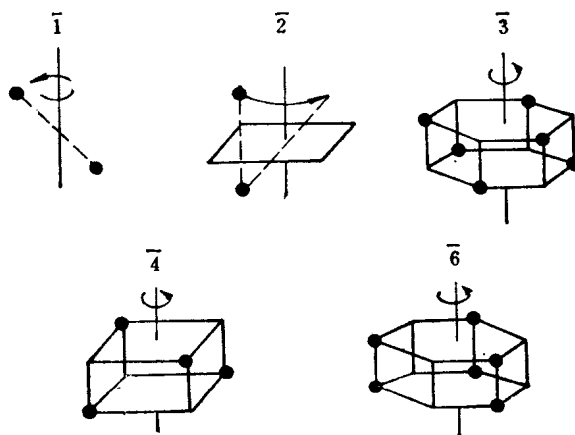


图 2-14 晶体结构中的反演轴

2.2.1.3 反演 晶体中每一点与该晶体中心连一直线，在其延长线上距中心的等距位置能找到相同的点，这种对称变换称为反演，其对称元素称为对称中心或反演中心 (i)，国

际符号为 $\bar{1}$ 。立方体的几何中心就是对称中心。立方体上的所有点都可以进行反演操作。

2.2.1.4 旋转-反演 晶体绕一定的旋转轴每转动一个 α 角（基转角）后，必须再经反演才能回复原来状态的对称变换称为旋转-反演。它是一种复合对称变换，其对称元素为旋转-反演对称轴或称为反演轴。反演轴只有一次、二次、三次、四次、六次五种，分别用数字符号 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 表示。图2-14绘出的是五种旋转-反演对称变换的示意图。如果将旋转-反演对称轴与其它种对称元素联系起来进行分析便能发现： $\bar{1}=i$ ， $\bar{2}=m$ ， $\bar{3}=3+i$ ， $\bar{6}=3+m$ 。

综合上述四种宏观对称变换，似乎应该有12种对称元素。但是，由于 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{6}$ 四种旋转-反演可以被其它种对称元素取代，而一次旋转对称没有实际意义，所以在宏观对称变换中只有2、3、4、6、 m 、 i 、 $\bar{4}$ 等七种独立的对称元素。

2.2.2 微观对称变换

微观对称只能在空间无限的晶体结构图形中出现，每种对称变换都含有平移操作，平移不可能在有限的空间内完成，也不可能由晶体的宏观外形体现。微观对称变换有以下几种。

2.2.2.1 平移 平移是将单位结构图形沿一定的方向以一定的周期移动到与原来环境完全相同位置的一种直线位移。它的对称元素为平移轴，在平移轴方向上的位移周期称为平移矢量。例如，将空间点阵的阵胞分别沿三个晶轴方向，以点阵周期为平移矢量进行平移对称操作，便可复制出整个空间点阵。

2.2.2.2 旋转-平移 这是一种由旋转和平移联合操作的复合对称变换。旋转-平移对称变换所借助的旋转轴称为螺旋轴。螺旋轴也同样受空间点阵周期性的约束，只有一次、二次、三次、四次、六次螺旋轴，分别用数字符号 1_P 、 2_P 、 3_P 、 4_P 、 6_P 表示。其中的数字表示螺旋轴的轴次，下角标P等于沿螺旋轴方向平移矢量（ t ）占该方向阵点周期（ τ ）的轴次（ n ）份数，即 $t = \frac{P}{n} \tau$ （ $P=1, 2, 3 \dots n-1$ ）。例如，图2-15绘出的是四次螺旋轴 4_1 的对称操作，其中 $t = \frac{1}{4} \tau$ 。

的对称操作，其中 $t = \frac{1}{4} \tau$ 。

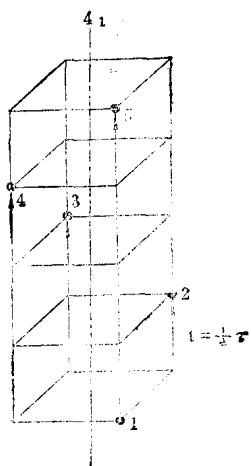


图 2-15 四次螺旋轴 4_1 的对称操作

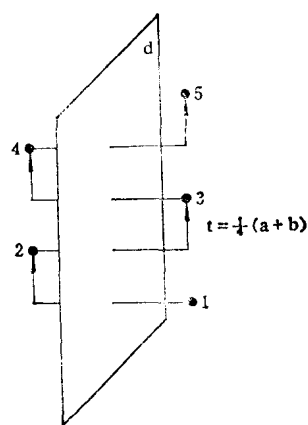


图 2-16 滑移面 d 的对称操作

2.2.2.3 反映-平移 这种复合对称变换必须由反映后再平移的联合操作 才能使单位结构图形或阵点作规律性的对称变换。反映-平移对称变换所借助的反映面称为滑 移 面 。

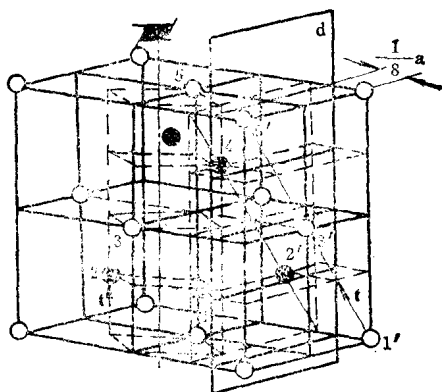


图 2-17 金刚石晶体结构中的螺旋轴和滑移面

滑移面符号随着反映后的滑移方向而各异，沿 a 、 b 、 c 三个基矢方向滑移时，其平 移 矢 量 $t = \frac{1}{2}a$ 、 $\frac{1}{2}b$ 或 $\frac{1}{2}c$ ，分别用字母符号 a 、 b 、 c 表示它们各自的滑移面。反映后沿 $a+b$ ， $b+$

c ， $c+a$ 或 $a+b+c$ 滑 移 时，对 $t = \frac{1}{2}(a+b)$ ， $\frac{1}{2}(b+c)$ ， $\frac{1}{2}(c+a)$ 或 $\frac{1}{2}(a+b+c)$ 的 情 况

用字母符号 n 表示滑移面，对 $t = \frac{1}{4}(a+b)$ ， $\frac{1}{4}(b+c)$ ， $\frac{1}{4}(c+a)$ 或 $\frac{1}{4}(a+b+c)$ 的 情 况

用字母符号 d 表示滑移面。例如，图2-16绘出的是 d 滑移面的对称操作。

为了说明实际晶体结构中存在的微观对称情况，在图2-17中绘出了金刚石晶体结构中的 4_1 螺旋轴和 d 滑移面的对称变换。金刚石晶体中的碳原子分别属于两类等同点，各用圆点“•”和“○”表示。这两类碳原子分别构成完全相同的面心立方点阵。连系这两类碳原子的对称元素只能是螺旋轴和滑移面。通过 4_1 螺旋轴的对称操作可使1、2、3、4、5…等原子重合。经 d 滑移面的对 称 操 作 可 使1'、2'、3'、4'（4'与4重合）、5'…等原子重合。

2.2.3 点群和空间群的概念

任何一种晶体结构都可能同时具有多种对称元素。由宏观对称元素组成的对称元素组合体称为点群。其所以称为点群是因为构成点群的对称元素至少相交于一点，它在对称操作过程中始终保持不变，该点称为点群中心。晶体点群受晶体结构周期性的限制，所以它的种类是有限的。利用几何分析和数学推导可以证明，只可能有32种点群。这也就是说，所有晶体可以分为32种宏观对称类型。如果将具有共同对称特征的对称类型（点群）合并为一个晶系，则32种点群可划分为七个晶系。每个晶系中的点群都必须含有该晶系所要求的最基本的特征对称元素。各晶系的基本特征对称元素分别为：①三斜晶系：没有对称元素（或只有一次旋转轴）；②单斜晶系：一个二次旋转轴或一个对称面；③斜方晶系：三个正交的二次旋转轴或两个互相垂直的对称面；④正方晶系：一个四次旋转轴或四次反演

表 2-2 点群符号的取向和顺序

晶 系	第一符号	第二符号	第三符号
立方晶系	a	a + b + c	a + b
正方晶系	c	a	a + b
斜方晶系	a	b	c
菱方和六方晶系	c	a	2a + b
单斜晶系	b		
三斜晶系	任意取向		

表 2-3 32种点群的国际符号

晶 系	点群的国际符号		晶 系	点群的国际符号	
	全 写	简 写		全 写	简 写
三 斜	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$	菱 方	$\frac{3}{3}$	$\frac{3}{3}$
单 斜	m	m		3m	3m
	2	2		32	32
	2/m	2/m		3 2/m	$\frac{32}{3m}$
斜 方	2mm	mm	六 方	$\frac{6}{6}$	$\frac{6}{6}$
	222	222		6	6
	2/m 2/m 2/m	mmm		$\frac{6/m}{62m}$	$\frac{6/m}{62m}$
				6mm	6mm
正 方	$\frac{4}{4}$	$\frac{4}{4}$		622	62
	4	4		6/m 2/m 2/m	6/m mm
	$\frac{4/m}{42m}$	$\frac{4/m}{42m}$	立 方	23	23
	4mm	4mm		$\frac{2/m \ 3}{43m}$	m3
	422	42		$\frac{432}{4/m \ 3 \ 2/m}$	43
	4/m 2/m 2/m	4/m mm			m3m

轴；⑤菱方晶系：一个三次旋转轴或三次反演轴；⑥六方晶系：一个六次旋转轴或六次反演轴；⑦立方晶系：四个三次旋转轴。

表示点群的国际符号是由各晶系特定取向上的对称元素符号按着规定的顺序排列而成。各晶系的特定取向和排列顺序列于表2-2中。32种点群的国际符号列于表2-3中。

点群国际符号中的对称元素与各晶系特定取向的关系为：对称轴与特定取向平行，对称面与特定取向垂直，如果在同一取向上同时存在相关的几次对称轴和对称面，则记为n/m。

下面以点群4/m 2/m 2/m为例来说明点群符号所包含的内容。

它的特征对称元素是一个四次旋转轴，所以该点群属于正方晶系。沿<001>取向有一个四次旋转轴，一个对称面与<001>取向正交，沿<100>取向有两个二次旋转轴，有两个对称面与<100>取向正交，沿<110>取向有两个二次旋转轴，有两个对称面与<110>取向正

交。图2-18绘出的是点群 $4/m\ 2/m\ 2/m$ 的形态图。

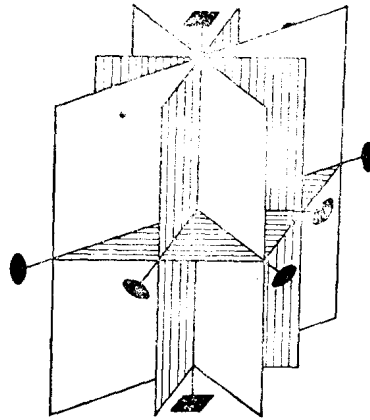


图 2-18 点群 $4/m\ 2/m\ 2/m$ 的形态图

在空间无限的晶体结构图形中，由宏观和微观对称元素共同组成的对称元素组合体称为空间群。将32种点群与14种布拉菲点阵（或称平移群）相结合，同时考虑由平移特性而派生的微观对称元素螺旋轴和滑移面，于是晶体结构中的对称轴既可以是旋转轴也可以是螺旋轴，同样，对称面也可以是滑移面。这样，在晶体结构空间就能组成更多种空间对称群。根据俄国晶体学家费多罗夫（Е.С.Федоров）的精确分析，晶体结构中的空间群共有230种。

空间群的国际符号由两部分组成，写在符号最前面的是表示布拉菲点阵类型的大写英文字母P（简单点阵）、C（底心点阵）、I（体心点阵）、F（面心点阵）、R（菱方体点阵），其后是各晶系特定取向的按规定顺序排列的宏观和微观对称元素符号。空间群符号中各晶系的特定取向和排列顺序与点群符号相同（表2-2）。

空间群符号能表示出晶体所属的晶系，布拉菲点阵和特定取向的宏观、微观对称元素。下面举例说明空间群符号的含意。

空间群符号 $P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$ ：它的特征对称元素是三个互相垂直的二次对称轴，故属斜方晶系。在所属晶系确定后，由点阵符号P得知该晶体属简单斜方布拉菲点阵。特定取向的对称元素有：沿 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 取向各有一个二次旋转轴；有一个平移矢量 $\mathbf{t} = \frac{1}{2}\mathbf{b}$ 的滑移面与 $\langle 100 \rangle$ 取向正交，一个平移矢量 $\mathbf{t} = \frac{1}{2}\mathbf{a}$ 的滑移面与 $\langle 010 \rangle$ 取向正交，一个平移矢量 $\mathbf{t} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ 的滑移面与 $\langle 001 \rangle$ 取向正交。

空间群符号 $F\frac{4_1}{d}\frac{3}{m}$ ：它的特征对称元素是四个三次对称轴，故属立方晶系。由点阵符号F可知，该晶体属面心立方布拉菲点阵。 $\frac{4_1}{d}$ 表示沿 $\langle 100 \rangle$ 取向有平移矢量 $\mathbf{t} = \frac{1}{4}\mathbf{a}$ 的四次螺旋轴，并且有平移矢量 $\mathbf{t} = \frac{1}{4}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$ 的滑移面与 $\langle 100 \rangle$ 取向正交。 $\frac{3}{m}$ 表示沿 $\langle 111 \rangle$ 取向

向存在三次反演轴（或三次旋转轴加对称中心）。 $\frac{2}{m}$ 表示沿 $\langle 110 \rangle$ 取向存在二次旋转轴，并有对称面与 $\langle 110 \rangle$ 取向正交。

空间群符号 $P \frac{6}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{c}$ ：它的特征对称元素是一个六次对称轴。故属六方晶系。点阵符号 P 表明，该晶体属简单六方布拉菲点阵。 $\frac{6}{m}$ 表示沿 $\langle 001 \rangle$ 取向存在一个六次旋转轴，并有一个对称面与 $\langle 001 \rangle$ 取向正交。 $\frac{2}{c} \frac{2}{c}$ 表示沿 $\langle 010 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 取向存在二次旋转轴，并且有平移矢量 $\mathbf{t} = \frac{1}{2}\mathbf{c}$ 的滑移面分别与 $\langle 010 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 取向正交。

关于空间群的符号和图表可查阅国际X射线晶体学表 (International Tables for X-ray Crystallography, Vol.1)。

2.3 晶面与晶向指数

在空间点阵中无论在哪个方向都可以画出许多互相平行的阵点平面。同一方向上的阵点平面不仅互相平行，而且等距，各平面上的阵点分布情况也完全相同。但是，不同方向上的阵点平面却具有不同的特征。所以说，阵点平面之间的差别主要取决于它们的取向，而在同一方向上的阵点平面中确定某个平面的具体位置是没有实际意义的。

同样的道理，在空间点阵中无论在哪个方向都可以画出许多互相平行的、等同周期的阵点直线，不同方向上阵点直线的差别也是取决于它们的取向。

空间点阵中的阵点平面和阵点直线相当于晶体结构中的晶面和晶向。在晶体学中阵点平面和阵点直线的空间取向分别用晶面指数和晶向指数来表示。

晶面指数或称密勒 (Miller, W.H.) 指数的确定方法为：

- 1) 在一组互相平行的晶面中任选一个晶面，量出它在三个坐标轴上的截距并用点阵周期 a 、 b 、 c 为单位来度量；
- 2) 写出三个截距的倒数；
- 3) 将三个倒数分别乘以分母的最小公倍数，把它们化为三个简单整数，并用圆括号括起，即为该组平行晶面的晶面指数。

例如，图2-19中的晶面，在坐标轴上的截距分别为 1、2、3，其倒数为 1、 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{3}$ ，将三个倒数化为简单整数为：6、3、2，所以，该晶面的晶面指数为 (632)。

当泛指某一晶面指数时，一般用 (hkl) 代表。如果晶面与某坐标轴的负方向相交时，则在相应的指数上加一负号来表示。例如， $(\bar{h}\bar{k}l)$ 即表示晶面与 y 轴的负方向相交。当晶面与某坐标轴平行时，则认为晶面与该轴的截距为 ∞ ，其倒数为 0。在图2-20中绘出了立方体的几个主要晶面，并标出了它们的晶面指数。

在同一晶体点阵中，有若干组晶面是可以通过一定的对称变换重复出现的等同晶面，它们的面间距和晶面上结点分布完全相同。这些空间位向性质完全相同的晶面属于同族等

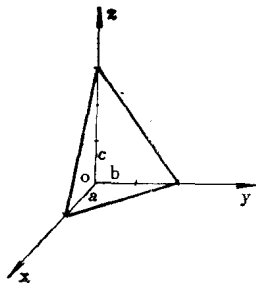


图 2-19 晶面坐标

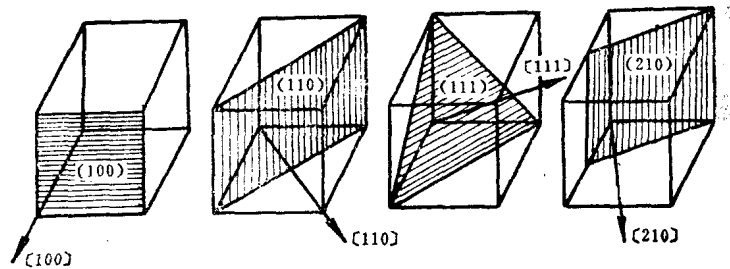


图 2-20 立方体中的几个主要晶面和晶向指数

同晶面,用 $\{hkl\}$ 来表示。例如,在立方晶系中 $\{100\}$ 等同晶面族包括 (100) 、 (010) 、 (001) 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$ 六个晶面; $\{111\}$ 等同晶面族包括 (111) 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 八个晶面; $\{110\}$ 等同晶面族包括 (110) 、 (101) 、 (011) 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{0})$ 、 $(\bar{1}01)$ 、 $(10\bar{1})$ 、 $(\bar{1}0\bar{1})$ 、 $(0\bar{1}1)$ 、 $(01\bar{1})$ 、 $(0\bar{1}\bar{1})$ 十二个晶面。但是在其它晶系中,晶面指数的数字绝对值相同的晶面就不一定都属于同一等同晶面族。例如,对正方晶系由于 $a=b \neq c$,因此 $\{100\}$ 被分成两组,其中 (100) 、 (010) 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 四个晶面属于一族等同晶面,而 (001) 和 $(00\bar{1})$ 属于另一族等同晶面。

晶向指数的确定方法为:

- 1) 在一族互相平行的阵点直线中引出过坐标原点的阵点直线;
- 2) 在该直线上任选一个阵点,量出它的坐标值并用点阵周期 a 、 b 、 c 度量;
- 3) 将三个坐标值用同一个数乘或除,把它们化为简单整数并用方括号括起,即为该族结点直线的晶向指数。

当泛指某晶向指数时,用 $[uvw]$ 表示。如果阵点的某个坐标值为负值时,则在相应的指数上加一负号来表示,例如, $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ 即表示所选阵点在 y 轴上的坐标值是负的。有对称关联的等同晶向用 $\langle uvw \rangle$ 来表示。在图2-20中绘出立方体的几个主要晶向,并标出了它们的晶向指数。

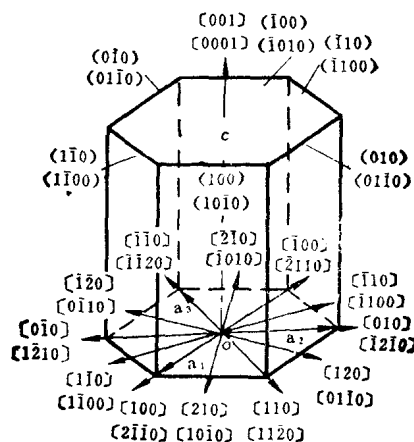


图 2-21 六方晶系的晶面及晶向指数

六方晶系的晶面和晶向指数表示方法与其它晶系不同。图2-21所绘的是一个六方点阵的阵胞。如果取 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 和 \mathbf{c} 为晶轴，按上述三轴定向的方法确定面指数，所求出的六个柱面的面指数为： (100) 、 (010) 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 。六方阵胞的六个柱面本来是与六次对称轴相关联的等同晶面。但是，由上述方法所确定的面指数并不能显示出六次对称及等同面的特征。对晶向指数也存在同样的问题。因此，在晶体学中对六方晶系往往采用四轴定向的方法，称为密勒-布拉菲指数。这种定向方法选取四个坐标轴，如图2-21所示，其中 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 在同一水平面上，它们之间的夹角为 120° ， \mathbf{c} 轴与这个水平面垂直。这样求出的晶面指数由四个数字组成，用 $(hkil)$ 表示。其中前三个数字存在如下关系：

$$h + k = -i$$

用四轴定向方法求出的六个柱面的晶面指数为： $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(\bar{1}010)$ 、 $(0\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}00)$ 。它们都是由1、 $\bar{1}$ 、0、0四个数字以不同的方式排列而成。这样的晶面指数可以明显地显示出六次对称及等同晶面的特征。

六方晶系中四轴定向的晶向指数用 $[uvtw]$ 来表示。四轴坐标晶向指数的确定，并不象确定晶面指数那么简单直观。但是，在三轴坐标系中确定它的晶向指数是很容易的。因此通常的作法是先求出三轴和四轴晶向指数之间的关系，然后再由三轴晶向指数换算出四轴晶向指数。为了推导上的方便，将晶向用矢量形式表达：

$$\text{在三轴坐标系中：} \quad \overrightarrow{OR} = U\mathbf{a}_1 + V\mathbf{a}_2 + W\mathbf{c} \quad (2-1)$$

$$\text{在四轴坐标系中：} \quad \overrightarrow{OR} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + t\mathbf{a}_3 + w\mathbf{c} \quad (2-2)$$

在四轴坐标系中存在如下的关系：

$$\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 = 0 \quad (2-3)$$

$$u + v + t = 0 \quad (2-4)$$

将(2-3)式代入(2-2)式得：

$$\overrightarrow{OR} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 - (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)t + w\mathbf{c} = (u-t)\mathbf{a}_1 + (v-t)\mathbf{a}_2 + w\mathbf{c} \quad (2-5)$$

比较(2-1)和(2-5)两式得：

$$\left. \begin{aligned} U &= u - t \\ V &= v - t \\ W &= w \end{aligned} \right\} \quad (2-6)$$

将(2-4)和(2-6)联立，可求得：

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{2}{3}U - \frac{1}{3}V \\ v &= \frac{2}{3}V - \frac{1}{3}U \\ t &= -(u+v) = -\frac{1}{3}(U+V) \\ w &= W \end{aligned} \right\} \quad (2-7)$$

图2-21中标出了六方晶系某些晶面和晶向指数的两种（三轴和四轴）表示方式。

2.4 晶体投影

晶体投影是研究晶体外形和晶体结构中许多问题的一种很有用的方法。在结晶多面体和空间点阵这类三维几何图形中,晶向和晶面的对称配置和它们之间的夹角是经常要探讨的主要对象。但是这类几何形象在三维空间远不如在二维平面上那样容易表示。在三维空间测量它们之间的夹角也较二维图形困难得多。如果能在三维图形与二维图形之间建立起一定的对应关系,那么,就可以用二维图形来表示三维图形中晶向和晶面的对称配置和测量它们之间的夹角。所谓晶体投影,就是把三维晶体结构中的晶向和晶面位置关系和数量关系投影到二维平面上来。

在各种晶体投影方法中用得最多的是极射赤面投影,所以在这里我们主要介绍极射赤面投影方法。

2.4.1 球面投影

晶体投影的第一步是球面投影。球面投影是将安放在球心上的结晶多面体或空间点阵中的晶向和晶面投影到球面上去的一种投影方法。在球面投影中,假定投影球的直径是很大的,与投影球相比晶体自身的尺寸可以忽略不计,因此可以认为所有被投影的晶面都通过投影球中心。

球面投影有两种投影方法。

2.4.1.1 迹式球面投影 在这种方法中,作平面的投影时,将平面扩展至与投影球面相交,其交线为一大圆。这个大圆即为该平面的迹式球面投影,称之为平面的迹线。当作直线的投影时,将直线延长与投影球面相交,所得的交点即为该直线的迹式球面投影,称之为直线的迹点或出露点。

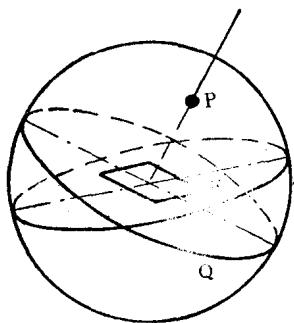


图 2-22 晶面的球面投影

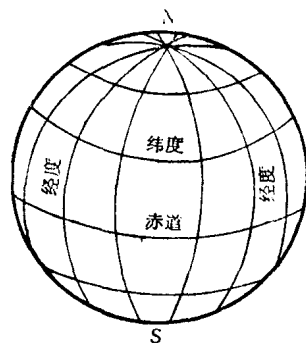


图 2-23 球面经纬度网

2.4.1.2 极式球面投影 在此方法中,作平面的投影时,先从投影球心作该平面的法线;然后延长使其与投影球面相交,所得的交点即为该平面的极式球面投影,称之为平面的极点。当作直线的投影时,先作一个通过投影球心的与该直线垂直的平面,然后扩展它与投影球面相交,所得的交线大圆即为该直线的极式球面投影,称之为直线的极圆。

在晶体投影中通常是两种球面投影方法混合使用。晶面的投影一般常用极式球面投影,它的投影为极点。而晶向的投影则常用迹式球面投影,它的投影为迹点或出露点。

图2-22中所绘的是晶面F的极式球面投影和迹式球面投影。P为晶面的极点,大圆Q

为晶面的迹线。

在球面投影中，晶向和晶面的对称配置及它们之间的角度关系通过球面上的经纬度表示。我们可以把投影球面想象为一个布满经纬度网的地球仪模型（图2-23）。它的坐标原点为投影球中心，以三条互相垂直的直径为坐标轴（图2-24）。其中直立轴记为NS轴，前后轴记为AB轴，左右轴记为CD轴。AB轴与CD轴所决定的大圆平面叫做赤道平面。赤道平面与球面相交的大圆为赤道。与赤道平面平行的平面和球面相交的小圆称为纬线。过NS轴的大圆平面称为子午面，子午面与球面相交的大圆称为子午线或经线。过CD轴的子午面称为本初子午面，与其相应的子午线称为本初子午线。任一子午面与本初子午面间的二面角叫做经度，通常用 φ 标记。经度的大小是顺时针方向以任一子午面与本初子午面间在赤道上的弧度来度量，本初子午面上的经度定为 0° 。从N极沿子午线大圆向赤道方向至某一纬线间的弧度叫做极距，用 ρ 标记，赤道的极距为 90° 。从赤道沿子午线大圆向N或S极方向至某一纬线间的弧度叫纬度，用 γ 标记，赤道的纬度为 0° 。显然， $\gamma + \rho = 90^\circ$ 。球面上任一点P的位置可以用其所在处的经度 φ 和极距 ρ 定出。 φ 和 ρ 称为P点的球面坐标（图2-24）。

2.4.2 极射赤面投影和吴里夫网

2.4.2.1 极射赤面投影 极射赤面投影是将球面投影再投影到赤道平面上去的一种投影方法。在作晶面和晶向的极射赤面投影时，首先要作出它们的球面投影，然后再作晶面极点和晶向出露点的极射赤面投影。如图2-25所示，假如， P_1 为某晶面的极点或为某晶向的出露点，作 P_1 的极射赤面投影方法是：从与 P_1 点相对一侧的S极向 P_1 引一直线，称为投影线，投影线与赤道平面的交点 S_1 即为 P_1 的极射赤面投影。若 P_2 为下半球面上的极点或迹点，如果还从S极引投影线，则其极射赤面投影 S'_2 将位于投影基圆之外，这对于作图及测量均很不便。因此对于下半球面上的点，要从与其相对一侧的N极引出投影线，这样仍可在投影基圆内得到其极射赤面投影 S_2 。为了区别起见，通常上半球面上点的极射赤面投影用小圆点“·”表示，下半球面上点的极射赤面投影用小叉“×”表示。

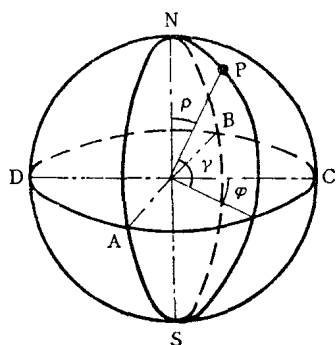


图 2-24 球面坐标

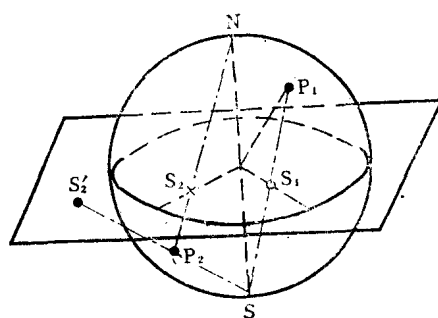


图 2-25 极射赤面投影

在作出极射赤面投影之后，还必须解决如何从极射赤面投影上度量晶面和晶向的位向关系。我们知道，在球面投影中晶面和晶向的位向关系是通过球面上的经纬线坐标网来度量的。由于极射赤面投影是球面投影向赤道平面上的再投影，所以，如果将经纬线网也以同样的方法进行极射赤面投影，作出相应的极射赤面投影网，在它的帮助下，就能够从极

射赤面投影上直接度量出晶面和晶向的位向关系。

常用的极射赤面投影网有以下两种：

(1) 极式网：将经纬线坐标网，以它本身的赤道平面为投影面作极射赤面投影，所得的极射赤面投影网称为极式网(图2-26)。在极式网中子午线大圆的极射赤面投影为一族过圆心的直径，它们将投影基圆等分为 360° ；而纬线小圆的极射赤面投影为一族同心圆，它们将投影基圆的直径等分成 180° 。实际应用的极式网投影基圆的直径为20厘米，角度间隔为 2° 。利用极式网可以直接在极射赤面投影上读出极点的球面坐标。测量绕投影基圆中心轴的转动角也很方便。在测量晶面或晶向间夹角时，则需要先将投影图与极式网中心重合在一起，然后转动投影图使待测的两个极射赤面投影点落在同一直径上，其间的纬度差即为两晶面或晶向间的夹角。但是，极式网却不能测量落在不同直径上的两极射赤面投影点之间的角度，因此应用得并不广泛。

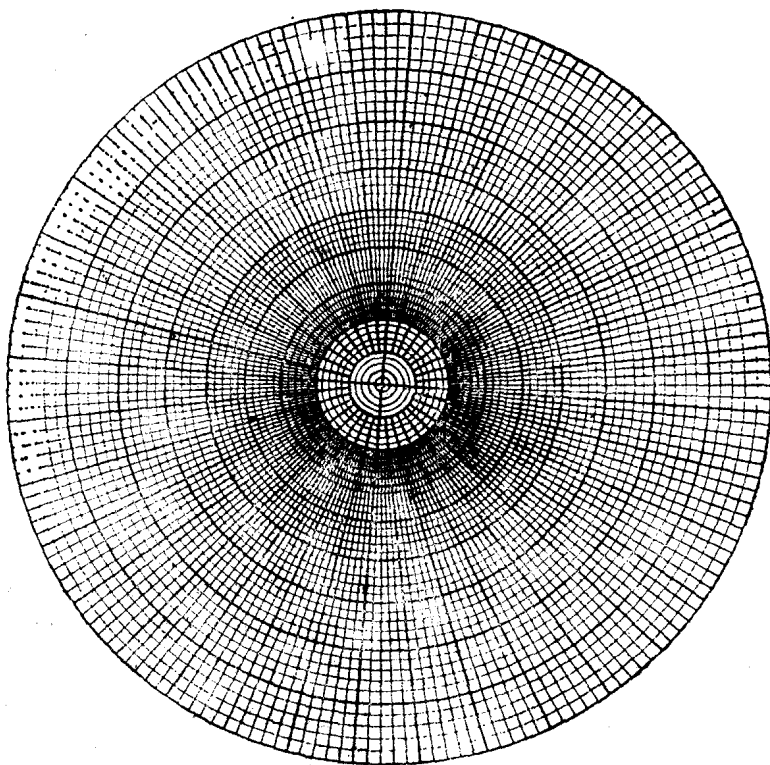


图 2-26 极式网

(2) 吴里夫网：俄国晶体学家吴里夫 (Вульф, Г.В.) 将经纬线网投影到与经纬线网NS轴平行的投影面 (即子午面) 上，作出了如图2-27所示的极射赤面投影网，称为吴里夫网或吴氏网。在吴氏网中，子午线大圆的极射赤面投影是一族以N、S为端点的大圆弧，而纬线小圆的极射赤面投影是一族圆心位于SN延长线上的小圆弧。实际应用的吴氏网投影基圆直径为20厘米，大圆弧与小圆弧互相均分的角度间隔为 2° 。

2.4.2.2 吴氏网的应用 吴氏网的应用是很广泛的，其中最基本的是利用它在极射赤面投影图上直接测量晶面和晶向间的夹角。当晶体转动时，在吴氏网的帮助下可测量转

动角和确定转动后的新位置。

(1) 测量晶面和晶向间的夹角：测量时，首先将极射赤面投影图描绘在一张基圆为20厘米的透明纸上，然后将它放在吴氏网上，并使二者的投影基圆重合，以投影基圆的圆心为轴，转动透明纸上的极射赤面投影图，使被测的极点位于同一个大圆弧或大圆直径

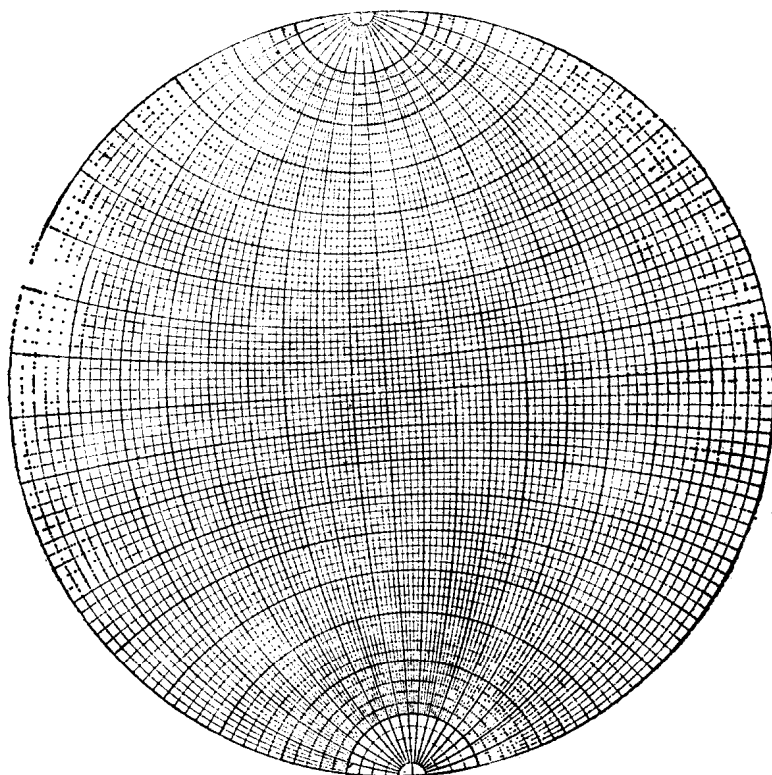


图 2-27 吴里夫网

上，两个极点间的角度即为两晶面间的夹角。例如，在图2-28中晶面极点A与B或C与D之间的夹角可沿其所在的大圆弧或大圆直径数出其间相隔的度数即可求得。假如A、B、C、D为晶向的极射赤面投影时，则所求得的角度即为晶向间的夹角。

(2) 晶体转动：当晶体绕轴转动时，一般是转动轴的位向已知，要求测出转动一定角度后晶体的新位向，这个问题的实质是在吴氏网的帮助下测量转动角，转动角测量出来了，新的位向也就确定了。在吴氏网上测量转动角是沿着纬线小圆弧或投影基圆的圆周来度量。下面分析几种转动情况：

1) 绕投影面的中心轴转动：在这种情况下，转动角沿投影基圆的圆周度量。如图2-29所示，若使极点 A_1 绕中心轴O顺时针方向转动 ϕ 角时，则需将极点 A_1 沿着以 OA_1 为半径的小圆周顺时针转动 ϕ 角到 A_2 ， A_2 即为 A_1 转动后的新位置。

2) 绕投影面上的一个轴转动：在这种情况下，转动角沿纬线小圆弧度量。首先转动描绘有极射赤面投影图的透明纸使转动轴与吴氏网的SN轴重合，然后将所有的极点沿着它们各自所在的纬线小圆弧向所要求的方向移动所要转动的角度，即得到转动后极点的新位置。例如，在图2-30中，如果要将 A_1 、 B_1 两个极点绕SN轴转动 60° 时，则 A_1 沿其所在

3) 绕与投影面斜交的轴转动: 在图2-31中, 如果要将极点 A_1 绕 B_1 轴转动 40° 时, 需要按以下几个步骤进行: (a) 转动描绘有极射赤面投影图的透明纸, 使 B_1 落到吴氏网的赤道直径EW上; (b) 将 B_1 沿赤道直径移到投影面中心 B_2 处, 与此同时 A_1 也要沿其所在的纬线小圆弧移动同样的角度到 A_2 处; (c) 将 A_2 沿着以 B_2A_2 为半径的小圆周转动 40° 到 A_3 处; (d) 将 B_2 移回到原来的位置 B_1 处, 同时 A_3 也要沿其所在的纬线小圆弧移动同样的角度到 A_4 处, 此 A_4 便是 A_1 绕 B_1 转动 40° 后的新位置。

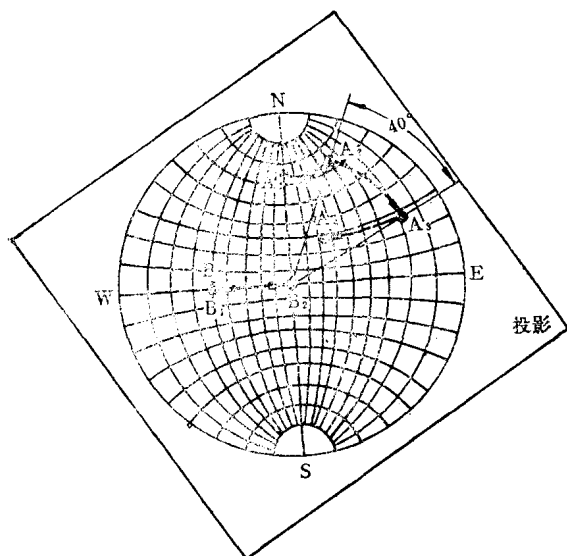


图 2-31 极点绕倾斜轴转动

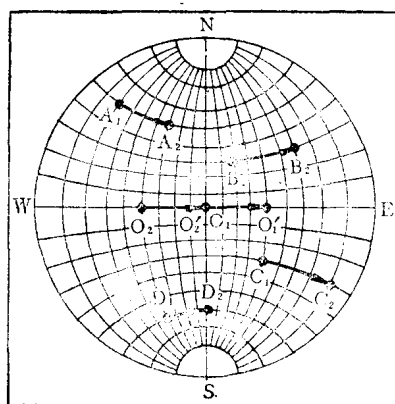


图 2-32 转换投影面

到投影基圆中心，同时将 A_1 、 B_1 、 C_1 、 D_1 各沿它们所在的纬线小圆弧移动同样的角度到相应的新位置 A_2 、 B_2 、 C_2 、 D_2 。

2.4.3 晶带的极射赤面投影

根据晶带定义，从投影球心 O 向同晶带内各晶面所作的法线都在过 O 点并与晶带轴垂直的平面上。此平面与投影球面相交的大圆就是该晶带的极式球面投影，称之为晶带大圆。晶带大圆平面的极点就是晶带轴的出露点。根据晶带轴位置的不同，可以把晶带投影分为以下几种情况：

1) 水平晶带：晶带轴与投影球的 SN 轴垂直，晶带的极式球面投影为子午线大圆，晶带轴的出露点位于赤道大圆上。晶带的极射赤面投影为投影基圆的直径，晶带轴出露点的极射赤面投影位于投影基圆的圆周上。

2) 直立晶带：晶带轴与投影球的 SN 轴重合，晶带的极式球面投影为赤道大圆，晶带轴的出露点为 S 和 N 。晶带的极射赤面投影为投影基圆，晶带轴出露点的极射赤面投影为投影基圆的圆心。

3) 倾斜晶带：晶带轴与投影球的 SN 轴斜交，晶带的极式球面投影为倾斜大圆，晶带轴的出露点为倾斜大圆的极点。晶带的极射赤面投影为大圆弧，晶带轴出露点的极射赤面投影为大圆弧的极点。

下面举几个例子来说明晶带极射赤面投影的作图方法：

1) 如果已知两个晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 同属于一个晶带 $[uvw]$ ，则在吴氏网的帮助下可以由它们的极点绘出晶带大圆弧和晶带轴的极射赤面投影。如图2-33所示，已知 P_1 和 P_2 为同一晶带中的两个晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 的极点，转动描绘有极射赤面投影的透明纸使 P_1 和 P_2 落到吴氏网的某个大圆弧上，画出这个大圆弧，即为 P_1 和 P_2 所在的晶带大圆弧，沿吴氏网赤道直径向晶带大圆弧的内侧数 90° 角的 T 点即为此晶带轴的极射赤面投影。

2) 如果已知两个晶带轴的极射赤面投影 T_1 和 T_2 ，则可以在吴氏网的帮助下画出它

们的晶带大圆弧和两晶带轴所在平面的极射赤面投影，并且可以直接度量出两个晶带轴的夹角。如图2-34所示， T_1 和 T_2 为已知两个晶带轴的极射赤面投影，转动描绘有极射赤面投影的透明纸使 T_1 落到吴氏网的赤道直径上，沿赤道直径向投影基圆圆心的另一侧数 90° 与某大圆弧相遇，画出此大圆弧即为 T_1 的晶带大圆弧 K_1 ，用同样的方法可以画出 T_2 的晶带大圆弧 K_2 。然后再转动描绘有极射赤面投影的透明纸使 T_1 和 T_2 同时落到吴氏网的某个

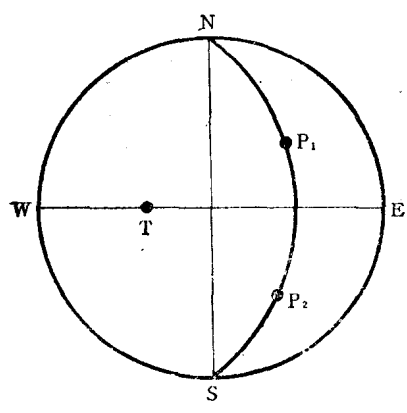


图 2-33 晶带轴的极射赤面投影

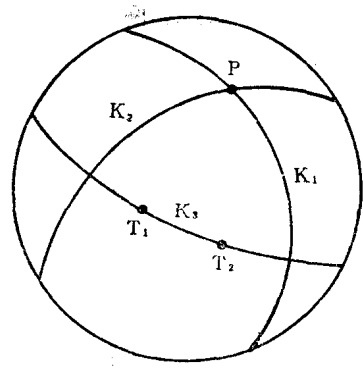


图 2-34 两晶带相交

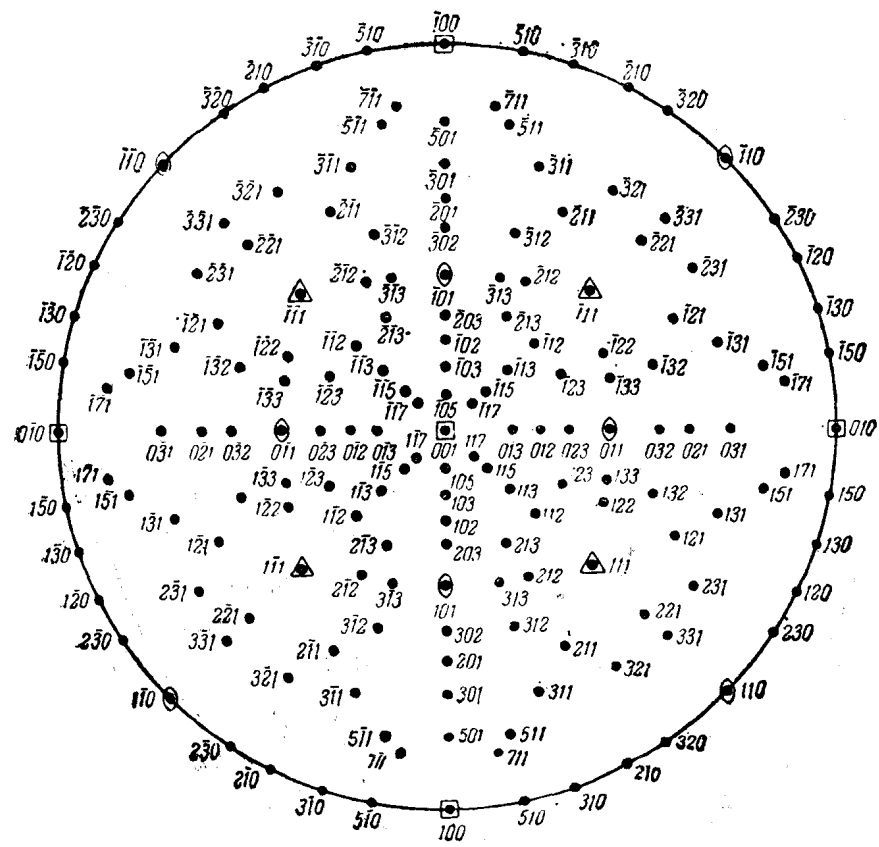


图 2-35 立方晶系 (001) 标准投影图

大圆弧上,在此大圆弧上量出 T_1 和 T_2 间的角度即为两个晶带轴夹角,画出此大圆弧 K_3 ,即为晶带轴 T_1 和 T_2 所在平面的迹线的极射赤面投影,沿赤道直径从大圆弧 K_3 向内侧数 90° 刚好应为两晶带大圆弧 K_1 和 K_2 的交点 P , P 点即为 T_1 和 T_2 所在平面的极射赤面投影。由此我们可以得出这样一个规律,即两个晶带大圆弧的交点就是这两个晶带轴所在平面的极射赤面投影。

2.4.4 标准投影图

在作晶体的极射赤面投影时,我们可以选择某个对称性明显的低指数晶面,如 (001) 、 (011) 、 (111) 和 (0001) 等作投影面,将晶体中各个晶面的极点都投影到所选择的投影面上去,这样构成的极射赤面投影图称为标准投影图。例如,图2-35是一个立方晶系以 (001) 为投影面的标准投影图。

在测定晶体取向时,标准投影图是很有用处的。因为它能一目了然地表明晶体中所有重要晶面的相对取向和对称关系。利用标准投影图可以不必经过计算就能定出投影图中所有极点的指数。

在立方晶系中,由于晶面间夹角与点阵常数无关,因此,所有立方晶系的晶体皆可使用同一组标准投影图。但对其它晶系由于晶面间夹角受点阵常数改变的影响,因此必须对具体的晶体作自己的标准投影图。例如,在六方晶系中,由于晶面间夹角受轴比 c/a 的影响,因此,对不同轴比的晶体即使是指数相同的晶面,它们的夹角也是不相等的。所以每种轴比的晶体都要有自己的标准投影图。图2-36为六方晶系锌($c/a=1.86$),以 (0001)

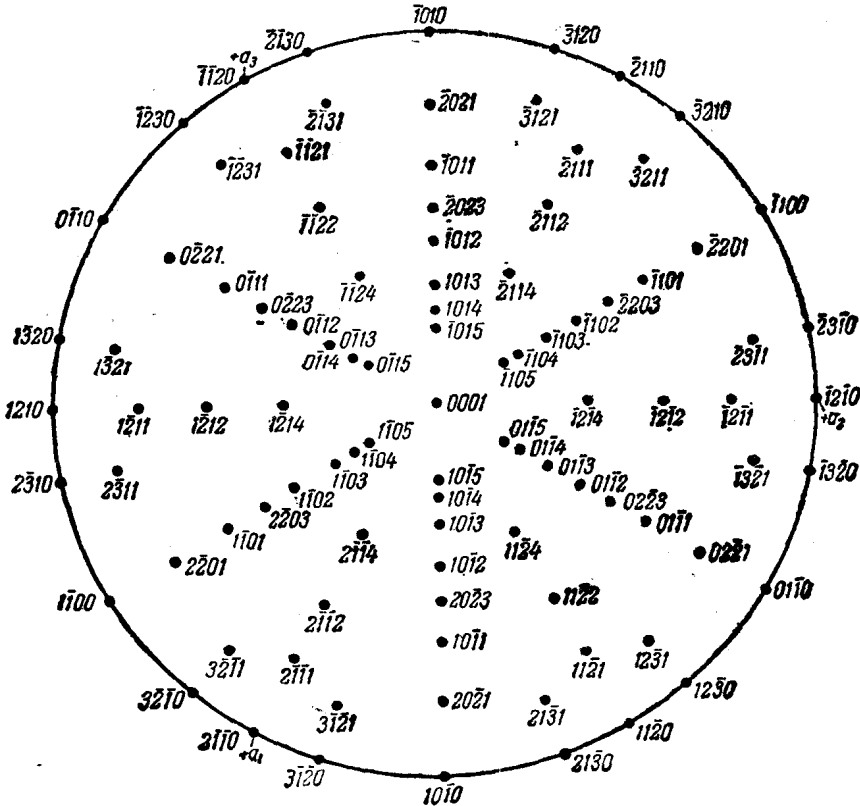


图 2-36 六方晶系锌 ($c/a=1.86$) (0001) 标准投影图

为投影面的标准投影图。

在一般的手册中所能找到的标准投影图都是一些低指数的，也是最常用的标准投影图。如果在实际工作中需要用某些较高指数的晶面作投影面的标准投影图时，可以利用前面所介绍的转换投影面方法，在已有的低指数标准投影图的基础上绘制出来。

2.5 倒易点阵

倒易点阵是在晶体点阵的基础上按照一定的对应关系建立起来的空间几何图形，是晶体点阵的另一种表达形式。其所以称为倒易点阵是因为它的许多性质与晶体点阵存在着倒易关系。为了便于区别，有时将晶体点阵称为正点阵。利用倒易点阵处理晶体几何关系和衍射问题，能使几何概念更清楚，数学推演更简化。晶体点阵中的二维阵点平面在倒易点阵中只对应一个零维的倒易阵点，晶面间距和取向两个参量在倒易点阵中只用一个倒易矢量表达。我们所观测到的衍射花样实际上是满足衍射条件的倒易阵点的投影，可见，衍射花样是倒易空间的形象，从这个意义上讲，倒易点阵本身就具有衍射属性。

2.5.1 倒易点阵的定义

如果用 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 表示正点阵的基矢量，用 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 表示倒易点阵的基矢量，倒易点阵与正点阵的基本对应关系为：

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (2-8)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \quad (2-9)$$

这个基本关系给出了倒易基矢量的方向和长度。从(2-8)式得知， \mathbf{a}^* 同时垂直 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} ，因此 \mathbf{a}^* 垂直 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 所构成的平面，即 \mathbf{a}^* 垂直(100)晶面。同理， \mathbf{b}^* 垂直(010)晶面， \mathbf{c}^* 垂直(001)晶面。

为了从(2-9)式得出倒易基矢量的长度，将(2-9)式改写成其标量形式：

$$a^* = \frac{1}{a \cos \varphi}; \quad b^* = \frac{1}{b \cos \psi}; \quad c^* = \frac{1}{c \cos \omega} \quad (2-10)$$

式中 φ 、 ψ 、 ω 分别为 \mathbf{a}^* 与 \mathbf{a} ； \mathbf{b}^* 与 \mathbf{b} ； \mathbf{c}^* 与 \mathbf{c} 的夹角。

图2-37以倒易基矢量 \mathbf{c}^* 为例，画出了它与正点阵的对应关系。其中OP为 \mathbf{c} 在 \mathbf{c}^* 上的投影，同时也是 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 所构成的(001)晶面的面间距 d_{001} 。OP = $c \cos \omega = d_{001}$ 。同理， $a \cos \varphi = d_{100}$ ， $b \cos \psi = d_{010}$ 。

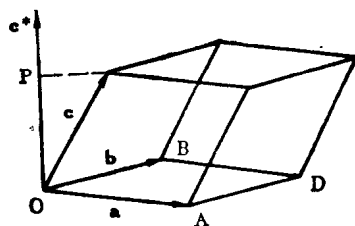


图 2-37 \mathbf{c}^* 与正点阵的关系

所以：

$$a^* = \frac{1}{d_{100}}; \quad b^* = \frac{1}{d_{010}}; \quad c^* = \frac{1}{d_{001}} \quad (2-11)$$

在三维空间, 倒易基矢量的方向和长度还可以用统一的矢量方程表达:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V} \quad (2-12)$$

式中 V 是正点阵的阵胞体积。在(2-12)式中, 倒易基矢量的方向由等号右边的矢量积所确定是显而易见的。为了说明倒易基矢量的长度, 仍以 \mathbf{c}^* 为例。在图2-37中, $OP = d_{001}$ 同时也是阵胞的高, $|\mathbf{a} \times \mathbf{b}| =$ 平行四边形OADB的面积 S , 而 $V = S \cdot d_{001}$, 所以, $c^* =$

$$\frac{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}{V} = \frac{S}{S \cdot d_{001}} = \frac{1}{d_{001}}。同理, 对\mathbf{a}^*和\mathbf{b}^*也可得到类似的结果。所以说, (2-8)、(2-9)$$

式与(2-12)式是等效的表达形式。

由于 $V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}$, 所以可将(2-12)式写成:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \quad \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a}}; \quad \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}} \quad (2-13)$$

2.5.2 倒易点阵与正点阵的倒易关系

由于方程式(2-8)和(2-9)对正点阵和倒易点阵基矢量是完全对称的, 所以, 同样可从(2-8)和(2-9)式得到: \mathbf{a} 垂直 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 所构成的(100)*倒易阵点平面; \mathbf{b} 垂直 \mathbf{c}^* 、 \mathbf{a}^* 所构成的(010)*倒易阵点平面; \mathbf{c} 垂直 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 所构成的(001)*倒易阵点平面。同理可得:

$$a = \frac{1}{d_{100}^*}; \quad b = \frac{1}{d_{010}^*}; \quad c = \frac{1}{d_{001}^*} \quad (2-14)$$

三维空间的统一矢量方程为:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{V^*}; \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}{V^*}; \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*}{V^*} \quad (2-15)$$

式中, $V^* = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^* = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^* = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*$ 为倒易阵胞体积。于是可将(2-15)式写成:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}; \quad \mathbf{b} = \frac{\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}{\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}; \quad \mathbf{c} = \frac{\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*}{\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*} \quad (2-16)$$

比较(2-12)和(2-15)式可以得出, 倒易基矢量的倒易等于正点阵基矢量, 换句话说, 倒易点阵的倒易是正点阵。例如: $(\mathbf{a}^*)^* = \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{V^*} = \mathbf{a}$, 同理: $(\mathbf{b}^*)^* = \mathbf{b}$; $(\mathbf{c}^*)^* =$

\mathbf{c} 。

利用(2-9)式中 $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1$ 的关系, 并将(2-12)和(2-15)式的值代入, 可以证明倒易阵胞体积 V^* 与正点阵阵胞体积 V 互为倒易关系。

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \frac{1}{VV^*} [(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*)] = 1 \quad (2-17)$$

利用矢量的复合积公式可得:

$$(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*) = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^*)(\mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^*) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^*)(\mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^*) = 1$$

所以:

$$V \cdot V^* = 1 \quad (2-18)$$

2.5.3 倒易点阵参数

倒易点阵参数 a^* 、 b^* 、 c^* ; α^* 、 β^* 、 γ^* 通常可用正点阵参数来表达。由(2-12)式直接可得:

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}; \quad b^* = \frac{ca \sin \beta}{V}; \quad c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V} \quad (2-19)$$

其中, $V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, 利用矢量算法的多重积公式可求得:

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \quad (2-20)$$

α^* 、 β^* 、 γ^* 分别为矢量 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* ; \mathbf{c}^* 、 \mathbf{a}^* ; \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 之间的夹角, 故有:

$$\cos \alpha^* = \frac{\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c}^*}{|\mathbf{b}^*| |\mathbf{c}^*|}; \quad \cos \beta^* = \frac{\mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^*}{|\mathbf{c}^*| |\mathbf{a}^*|}; \quad \cos \gamma^* = \frac{\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^*}{|\mathbf{a}^*| |\mathbf{b}^*|} \quad (2-21)$$

将 (2-12) 式中倒易基矢量的值代入 (2-21) 式, 并利用矢量算法的多重积公式可求得:

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \gamma \sin \alpha} \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \end{aligned} \right\} \quad (2-22)$$

上述公式是计算倒易点阵参数普遍适用的公式, 对三斜晶系以外的其它晶系均可以简化。各晶系的倒易点阵参数列于表2-4。

表 2-4 倒易点阵参数

参数	晶 系					
	单 斜	斜 方	六 方	菱 方	正 方	立 方
a^*	$\frac{1}{a \sin \beta}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a \sqrt{3}}$	$\frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
b^*	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a \sqrt{3}}$	同 上	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
c^*	$\frac{1}{c \sin \beta}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$	同 上	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
α^*	90°	90°	90°	$\cos^{-1} \left(-\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)$	90°	90°
β^*	$180^\circ - \beta$	90°	90°	同 上	90°	90°
γ^*	90°	90°	60°	同 上	90°	90°
V	$abc \sin \beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$	$a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$	$a^3 c$	a^3
特征	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$ $\neq \beta^*$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^*$ $= 90^\circ$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$, $\gamma^* = 60^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* \neq 90^\circ$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^*$ $= 90^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^*$ $= 90^\circ$

由倒易点阵参数特征可以看出, 倒易点阵与其相应的正点阵具有相同类型的坐标系。

2.5.4 倒易矢量的基本性质

从倒易点阵原点向任一个倒易阵点所连接的矢量称为倒易矢量, 用符号 \mathbf{r}^* 表示。

$$\mathbf{r}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* \quad (2-23)$$

式中 H, K, L 为整数

倒易矢量是倒易点阵中的重要参量，也是在X射线衍射中经常引用的参量。现在我们根据倒易点阵的基本定义来证明倒易矢量的两个基本性质：（1）倒易矢量 \mathbf{r}^* 垂直于正点阵中的HKL晶面；（2）倒易矢量的长度 r^* 等于HKL晶面的面间距 d_{HKL} 的倒数。

如图2-38所示，ABC为HKL晶面族中最靠近原点的晶面，它在坐标轴上的截距分别为：

$$OA = \frac{a}{H}; \quad OB = \frac{b}{K}; \quad OC = \frac{c}{L}.$$

$$AB = OB - OA = \frac{b}{K} - \frac{a}{H} \quad (2-24)$$

$$BC = OC - OB = \frac{c}{L} - \frac{b}{K} \quad (2-25)$$

将（2-24）和（2-25）式分别乘以（2-23）式得到：

$$\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{AB} = (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \left(\frac{b}{K} - \frac{a}{H} \right) = 1 - 1 = 0$$

$$\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{BC} = (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \left(\frac{c}{L} - \frac{b}{K} \right) = 1 - 1 = 0$$

两个矢量的“点积”等于零说明， \mathbf{r}^* 同时垂直 \mathbf{AB} 和 \mathbf{BC} ，即 \mathbf{r}^* 垂直HKL晶面。

在图2-38中，用 \mathbf{n} 代表 \mathbf{r}^* 方向的单位矢量， $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}^*}{r^*}$ 。ON为HKL晶面的面间距 d_{HKL} 。由

于ON为 \mathbf{OA} （或 \mathbf{OB} 、 \mathbf{OC} ）在 \mathbf{r}^* 上的投影，所以：

$$ON = d_{\text{HKL}} = \mathbf{OA} \cdot \mathbf{n} = \frac{a}{H} \cdot \frac{\mathbf{r}^*}{r^*} = \frac{a}{H} \cdot \frac{(H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*)}{r^*} = \frac{1}{r^*}$$

即：

$$r^* = \frac{1}{d_{\text{HKL}}} \quad (2-26)$$

从以上证明的倒易矢量的基本性质可以看出，如果正点阵与倒易点阵具有共同的坐标原点，则正点阵中的晶面在倒易点阵中可用一个倒易阵点来表示。倒易阵点的指数用它所代表的晶面的面指数（干涉指数）标定。晶体点阵中晶面取向和晶面间距这两个参量在倒易点阵中只用倒易矢量一个参量就能综合地表示出来。

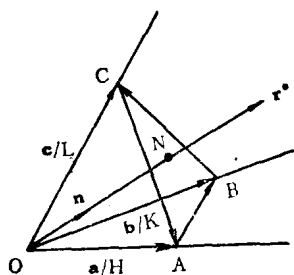


图 2-38 倒易矢量与晶面的关系

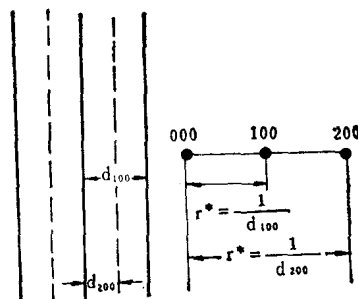


图 2-39 晶面与倒易结点的对应关系

倒数。倒易阵点平面的指数用与其垂直的点阵矢量系数 uvw 表示。

2.5.5 利用倒易矢量推导晶面间距和晶面夹角的计算公式

2.5.5.1 晶面间距的计算公式 利用晶面间距 d_{HKL} 和倒易矢量 \mathbf{r}_{HKL}^* 互为倒易关系可得：

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}^*|^2 &= \frac{1}{d_{HKL}^2} = (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \cdot (H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \\ &= H^2(a^*)^2 + K^2(b^*)^2 + L^2(c^*)^2 + 2KLb^*c^*\cos\alpha^* \\ &\quad + 2LHc^*a^*\cos\beta^* + 2HKa^*b^*\cos\gamma^* \end{aligned} \quad (2-27)$$

利用表2-4将(2-27)式中的倒易点阵参数 a^* 、 b^* 、 c^* ； α^* 、 β^* 、 γ^* 换算成正点阵参数 a 、 b 、 c ； α 、 β 、 γ 便可得到除三斜晶系之外各晶系的晶面间距计算公式。

立方晶系：

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2} \quad (2-28)$$

正方晶系：

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (2-29)$$

斜方晶系：

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (2-30)$$

六方晶系：

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{4}{3} \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \quad (2-31)$$

菱方晶系：

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{(H^2 + K^2 + L^2)\sin^2\alpha + 2(HK + HL + KL)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)} \quad (2-32)$$

单斜晶系：

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2HL\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \quad (2-33)$$

三斜晶系：利用(2-19)和(2-22)式将(2-27)式中的倒易点阵参数换算成正点阵参数可得：

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{HKL}^2} &= \frac{1}{V^2} [H^2b^2c^2\sin^2\alpha + K^2c^2a^2\sin^2\beta + L^2a^2b^2\sin^2\gamma \\ &\quad + 2KLa^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) + 2LHab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) \\ &\quad + 2HKabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)] \end{aligned} \quad (2-34)$$

式中的 V 值可由(2-20)式得到。

2.5.5.2 晶面夹角的计算公式 晶面夹角可以用晶面法线间的夹角来表示。所以，晶体点阵中两个晶面 $(H_1K_1L_1)$ 和 $(H_2K_2L_2)$ 之间的夹角 φ 可以用它们所对应的倒易矢量 \mathbf{r}_1^* 和 \mathbf{r}_2^* 之间的夹角表示。于是有：

$$\mathbf{r}_1^* \cdot \mathbf{r}_2^* = r_1^* r_2^* \cos\varphi$$

$$\begin{aligned}\cos\varphi &= \frac{\mathbf{r}_1^* \cdot \mathbf{r}_2^*}{r_1^* r_2^*} = \frac{1}{r_1^* r_2^*} (H_1 \mathbf{a}^* + K_1 \mathbf{b}^* + L_1 \mathbf{c}^*) \cdot (H_2 \mathbf{a}^* + K_2 \mathbf{b}^* + L_2 \mathbf{c}^*) \\ &= \frac{1}{r_1^* r_2^*} [H_1 H_2 (a^*)^2 + K_1 K_2 (b^*)^2 + L_1 L_2 (c^*)^2 \\ &\quad + (K_1 L_2 + K_2 L_1) b^* c^* \cos\alpha^* + (H_1 L_2 + H_2 L_1) c^* a^* \cos\beta^* \\ &\quad + (H_1 K_2 + H_2 K_1) a^* b^* \cos\gamma^*] \quad (2-35)\end{aligned}$$

利用表2-4将 (2-35) 式中的倒易点阵参数换算成正点阵参数, 用各晶系晶面间距公式的倒数 (即倒易矢量的标量) 取代 r_1^* 和 r_2^* , 便可得各晶系晶面夹角的计算公式。

立方晶系:

$$\cos\varphi = \frac{H_1 H_2 + K_1 K_2 + L_1 L_2}{\sqrt{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} \sqrt{H_2^2 + K_2^2 + L_2^2}} \quad (2-36)$$

正方晶系:

$$\cos\varphi = \frac{\frac{H_1 H_2 + K_1 K_2}{a^2} + \frac{L_1 L_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{H_1^2 + K_1^2}{a^2} + \frac{L_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{H_2^2 + K_2^2}{a^2} + \frac{L_2^2}{c^2}}} \quad (2-37)$$

斜方晶系:

$$\cos\varphi = \frac{\frac{H_1 H_2}{a^2} + \frac{K_1 K_2}{b^2} + \frac{L_1 L_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{H_1^2}{a^2} + \frac{K_1^2}{b^2} + \frac{L_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{H_2^2}{a^2} + \frac{K_2^2}{b^2} + \frac{L_2^2}{c^2}}} \quad (2-38)$$

六方晶系:

$$\cos\varphi = \frac{\frac{4}{3a^2} (H_1 H_2 + K_1 K_2 + \frac{H_1 K_2 + H_2 K_1}{2}) + \frac{L_1 L_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2}{a^2} + \frac{L_1^2}{c^2}} \sqrt{\frac{4}{3} \frac{H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2}{a^2} + \frac{L_2^2}{c^2}}} \quad (2-39)$$

菱方晶系:

$$\begin{aligned}\cos\varphi &= [(H_1 H_2 + K_1 K_2 + L_1 L_2) \sin^2\alpha + (H_1 K_2 + H_2 K_1 + H_1 L_2 + H_2 L_1 + K_1 L_2 \\ &\quad + K_2 L_1) (\cos^2\alpha - \cos\alpha)] / \{ [(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) \sin^2\alpha + 2(H_1 K_1 + H_1 L_1 + K_1 L_1) \\ &\quad (\cos^2\alpha - \cos\alpha)]^{1/2} [(H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) \sin^2\alpha + 2(H_2 K_2 + H_2 L_2 + K_2 L_2) (\cos^2\alpha - \\ &\quad \cos\alpha)]^{1/2} \} \quad (2-40)\end{aligned}$$

单斜晶系:

$$\begin{aligned}\cos\varphi &= \left[\frac{H_1 H_2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{K_1 K_2}{b^2} + \frac{L_1 L_2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{(H_1 L_2 + H_2 L_1) \cos\beta}{a c \sin^2\beta} \right] / \\ &\quad \left[\left(\frac{H_1^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{K_1^2}{b^2} + \frac{L_1^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2H_1 L_1 \cos\beta}{a c \sin^2\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{H_2^2}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{K_2^2}{b^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{L_2^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2H_2 L_2 \cos\beta}{a c \sin^2\beta} \right)^{1/2} \right] \quad (2-41)\end{aligned}$$

2.6 倒易点阵与正点阵的指数变换

一个晶面 (HKL) 的法向在倒易点阵和正点阵中分别有各自的表达方式。在倒易点阵中, 该晶面的法向就是它所对应的倒易矢量 $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ 的方向, 其指数记为 $[HKL]^*$; 在正点阵中, 该晶面的法向是与其垂直的点阵矢量 $\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 的方

表 2-5 各晶系的基矢量标量积矩阵

晶系	M^*	M
三斜	$\frac{1}{V^2} \begin{bmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} & \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{bc} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{bmatrix}$ $V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$	$\frac{1}{V} \begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$
单斜	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} & 0 & \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos \beta}{ac \sin^2 \beta} & 0 & \frac{1}{c^2 \sin^2 \beta} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & ac \cos \beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac \cos \beta & 0 & c^2 \end{bmatrix}$
菱方	$\frac{1}{a^2 A} \begin{bmatrix} \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \cos^2 \alpha - \cos \alpha \\ \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha \\ \cos^2 \alpha - \cos \alpha & \cos \alpha - \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha \end{bmatrix}$ $A = \sin^2 \alpha - 2\cos^2 \alpha + 2\cos \alpha$	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & ac \cos \beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ ac \cos \beta & 0 & c^2 \end{bmatrix}$
斜方	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$
正方	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$
六方	$\begin{bmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix}$
立方	$\begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{bmatrix}$

向，其指数记为 $[uvw]$ 。这里的 $[HKL]^*$ 和 $[uvw]$ 分别是同一个取向在倒、正点阵中的不同表达形式。故可令：

$$ua + vb + wc = Ha^* + Kb^* + Lc^* \quad (2-42)$$

分别以 a^* 、 b^* 、 c^* 乘 (2-42) 式得：

$$\left. \begin{aligned} u &= Ha^* \cdot a^* + Ka^* \cdot b^* + La^* \cdot c^* \\ v &= Hb^* \cdot a^* + Kb^* \cdot b^* + Lb^* \cdot c^* \\ w &= Hc^* \cdot a^* + Kc^* \cdot b^* + Lc^* \cdot c^* \end{aligned} \right\} \quad (2-43)$$

或写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* \cdot a^* & a^* \cdot b^* & a^* \cdot c^* \\ b^* \cdot a^* & b^* \cdot b^* & b^* \cdot c^* \\ c^* \cdot a^* & c^* \cdot b^* & c^* \cdot c^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} \quad (2-44)$$

这是由倒易取向指数 $[HKL]^*$ 计算它所对应的正点阵取向指数 $[uvw]$ 的公式。利用这个公式，在晶面指数 (HKL) 已知的情况下，可以计算出该晶面的法向指数 $[uvw]$ 。

如果分别以 a 、 b 、 c 乘 (2-42) 式可得：

$$\left. \begin{aligned} H &= ua \cdot a + va \cdot b + wa \cdot c \\ K &= ub \cdot a + vb \cdot b + wb \cdot c \\ L &= uc \cdot a + vc \cdot b + wc \cdot c \end{aligned} \right\} \quad (2-45)$$

或写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad (2-46)$$

这是由正点阵取向指数 $[uvw]$ 计算它所对应的倒易取向指数 $[HKL]^*$ 的公式。利用这个公式，在晶向指数 $[uvw]$ 已知的情况下，可以计算出与该晶向垂直的晶面指数 (HKL) 。

用 M^* 和 M 分别代表倒易点阵和正点阵基矢量的标量积矩阵，各晶系的 M^* 和 M 表达式列于表2-5。

在晶面和晶向指数关系中，只有立方晶系的晶面指数与其法向指数相等。其它晶系，不论是由已知晶面指数求其法向指数，或者由已知晶向指数求与其垂直的晶面指数，都需要通过上述公式进行计算。

2.7 晶带

在晶体结构或空间点阵中，与某一取向平行的所有晶面均属于同一个晶带。同一晶带中所有晶面的交线互相平行，其中通过坐标原点的那条直线称为晶带轴。晶带轴的晶向指数即为该晶带的指数。

根据晶带的定义，同一晶带中所有晶面的法线都与晶带轴垂直。我们可以将晶带轴用正点阵矢量 $\mathbf{r} = ua + vb + wc$ 表达，晶面法向用倒易矢量 $\mathbf{r}^* = Ha^* + Kb^* + Lc^*$ 表达。由于 \mathbf{r}^* 与 \mathbf{r} 垂直，所以：

$$\mathbf{r}^* \cdot \mathbf{r} = (Ha^* + Kb^* + Lc^*) \cdot (ua + vb + wc) = 0$$

由此可得：

$$Hu + Kv + Lw = 0 \quad (2-47)$$

这也就是说,凡是属于 $[uvw]$ 晶带的晶面,它们的晶面指数(HKL)都必须符合(2-47)式的条件。把这个关系式称为晶带定律。

当已知某晶带 $[uvw]$ 中任意两个晶面的指数 $(H_1K_1L_1)$ 和 $(H_2K_2L_2)$ 时,可以通过晶带定律(2-47)式计算出晶带轴的指数,其方法如下:

利用(2-47)式,对两个已知晶面的面指数分别写出:

$$H_1u + K_1v + L_1w = 0$$

$$H_2u + K_2v + L_2w = 0$$

将这两个方程联立求解可得:

$$\begin{aligned} u : v : w &= \begin{vmatrix} K_1L_1 \\ K_2L_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} L_1H_1 \\ L_2H_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} H_1K_1 \\ H_2K_2 \end{vmatrix} \\ &= (K_1L_2 - K_2L_1) : (L_1H_2 - L_2H_1) \\ &\quad : (H_1K_2 - H_2K_1) \end{aligned} \quad (2-48)$$

同理,如果某个晶面(HKL)同时属于两个指数已知的晶带 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ 时,可以利用(2-47)式求出该晶面的面指数,其计算公式如下:

$$\begin{aligned} H : K : L &= \begin{vmatrix} v_1w_1 \\ v_2w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1u_1 \\ w_2u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1v_1 \\ u_2v_2 \end{vmatrix} \\ &= (v_1w_2 - v_2w_1) : (w_1u_2 - w_2u_1) \\ &\quad : (u_1v_2 - u_2v_1) \end{aligned} \quad (2-49)$$

在其它晶体学问题中,可以利用(2-48)式计算晶面指数已知的两个晶面交线的晶向指数,利用(2-49)式计算指数已知的两条相交直线所确定的晶面的面指数。

在倒易点阵中,同晶带的所有晶面的倒易矢量都位于一个过原点的与晶带轴垂直的倒易阵点平面上。所以,每个过原点的倒易阵点平面上的倒易阵点都属于同一晶带。

然而,在每个过原点的倒易阵点平面的上边和下边都还有与其平行的N层不过原点的倒易阵点平面,它们所遵循的条件是:

$$Hu + Kv + Lw = N \quad (2-50)$$

称(2-50)式为广义的晶带定律。为了便于区别,将过原点的倒易阵点平面标为 $(uvw)_0^*$,而将不过原点的倒易阵点平面标为 $(uvw)_N^*$ 。因为H、K、L和u、v、w都是整数,N自然也是整数。一般来说,N代表 $(uvw)_N^*$ 倒易阵点平面层的序数。但在有些情况下(例如系统消光),N只能取不连续整数,这时N并不能直接代表 $(uvw)_N^*$ 倒易阵点平面层的序数。

3 X射线衍射的几何原理

利用X射线研究晶体结构中的各类问题，主要是通过X射线在晶体中产生的衍射现象。当一束X射线照射到晶体上时，首先被电子所散射，每个电子都是一个新的辐射波源，向空间辐射出与入射波同频率的电磁波。在一个原子系统中主要是考虑电子间的相互干涉作用，所有电子的散射波都可以近似地看作是由原子中心发出的。因此，可以把晶体中每个原子都看成是一个新的散射波源，它们各自向空间辐射与入射波同频率的电磁波。由于这些散射波之间的干涉作用，使得空间某些方向上的波始终保持互相叠加，于是在这个方向上可以观测到衍射线，而在另一些方向上的波则始终是互相抵消的，于是就没有衍射线产生。所以，X射线在晶体中的衍射现象，实质上是大量的原子散射波互相干涉的结果。每种晶体所产生的衍射花样都反映出晶体内部的原子分布规律。概括地讲，一个衍射花样的特征，可以认为由两个方面内容组成：一方面是衍射线在空间的分布规律（称之为衍射几何），另一方面是衍射线束的强度。衍射线的分布规律是由晶胞的大小、形状和位向决定的，而衍射线的强度则取决于原子的品种和它们在晶胞中的位置。为了通过衍射现象来分析晶体内部结构的各种问题，必须在衍射现象与晶体结构之间建立起定性和定量的关系。这是X射线衍射理论所要解决的中心问题。这一章所要讨论的内容是衍射线在空间分布的几何规律。

3.1 晶体点阵对X射线的衍射

在讨论衍射几何规律时，暂时不考虑每个阵点的具体物质内容，只是把晶体点阵中每个阵点所代表的结构基元看作是一个抽象的散射质点，它是球面散射波的中心。为了使问题简化，只分析简单点阵的衍射，并假定折射率近似等于1，散射波不发生二次散射，无论是入射线或散射线都没有被吸收。

假定参加衍射的晶体形状为平行六面体，它的三个棱边为： $N_1\mathbf{a}$ 、 $N_2\mathbf{b}$ 、 $N_3\mathbf{c}$ ， N_1 、 N_2 、 N_3 分别为点阵基矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 方向上的阵点数，参加衍射的阵点总数 $N=N_1N_2N_3$ 。

我们的任务是求出散射体外某一点的相干散射振幅和强度。为此，首先从晶体点阵中任意取出两个阵点，求出它们散射波的光程差和相位差，然后将它们的振幅对所有参加衍射的阵点求和，从而得出参加衍射晶体的相干散射振幅和强度。

图3-1绘出了任意两个阵点相干散射的示意图。其中取阵点O为坐标原点，A点的位

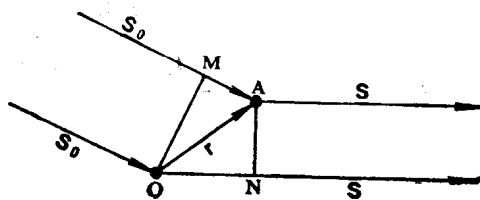


图 3-1 任意两阵点的相干散射

矢量 $\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, \mathbf{S}_0 和 \mathbf{S} 分别为入射线和衍射线的单位矢量。散射波之间的光程差为:

$$\delta = ON - MA = \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{r}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \quad (3-1)$$

其相位差为:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = 2\pi \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) \quad (3-2)$$

式中 $\mathbf{k} = 2\pi \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda}$

参加衍射晶体的合成振幅为:

$$A_e = A_p \sum_N \exp(i\phi) = A_p \sum_{m=0}^{N_1-1} \exp(im\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}) \sum_{n=0}^{N_2-1} \exp(in\mathbf{b} \cdot \mathbf{k}) \sum_{p=0}^{N_3-1} \exp(ip\mathbf{c} \cdot \mathbf{k}) = A_p G \quad (3-3)$$

散射强度与振幅的平方成比例, 所以衍射强度为:

$$I_e = CI_p |G|^2 \quad (3-4)$$

式中 C ——比例系数;

A_p 和 I_p ——单一阵点的散射振幅和强度;

$$G = \sum_{m=0}^{N_1-1} \exp(im\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}) \sum_{n=0}^{N_2-1} \exp(in\mathbf{b} \cdot \mathbf{k}) \sum_{p=0}^{N_3-1} \exp(ip\mathbf{c} \cdot \mathbf{k}) \quad (3-5)$$

(3-5) 式中的每一项都是一个等比级数, 为了求出它的一般表达式, 我们以第一项为例, 运用级数求和公式可得:

$$G_1 = \sum_{m=0}^{N_1-1} \exp(im\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}) = \frac{1 - [\exp(N_1 - 1)\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}][\exp(i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})]}{1 - \exp(i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})} = \frac{1 - \exp(iN_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})}{1 - \exp(i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})}$$

$$\begin{aligned} |G_1|^2 &= G_1 G_1^* = \frac{[1 - \exp(iN_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})][1 - \exp(-iN_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})]}{[1 - \exp(i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})][1 - \exp(-i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})]} \\ &= \frac{2 - [\exp(iN_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}) + \exp(-iN_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})]}{2 - [\exp(i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}) + \exp(-i\mathbf{a} \cdot \mathbf{k})]} \end{aligned}$$

根据欧拉公式可将上式写成三角函数形式:

$$|G_1|^2 = \frac{2 - 2\cos N_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}{2 - 2\cos \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}} = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}$$

所以:
$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_1\mathbf{a} \cdot \mathbf{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{k}} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_2\mathbf{b} \cdot \mathbf{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N_3\mathbf{c} \cdot \mathbf{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \mathbf{c} \cdot \mathbf{k}} \quad (3-6)$$

(3-6) 式称为干涉函数。

3.2 干涉函数与劳厄方程

干涉函数 $|G|^2$ 是衍射强度的一个因数。我们进一步讨论它的函数分布曲线。令:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}a \cdot k; \quad \psi_2 = \frac{1}{2}b \cdot k; \quad \psi_3 = \frac{1}{2}c \cdot k \quad (3-7)$$

于是:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 N_1 \psi_1}{\sin^2 \psi_1} \frac{\sin^2 N_2 \psi_2}{\sin^2 \psi_2} \frac{\sin^2 N_3 \psi_3}{\sin^2 \psi_3} \quad (3-8)$$

仍以 $|G_1|^2$ 为例, 图3-2绘出了 $N_1=5$ 的函数曲线。整个函数由主峰和副峰组成, 两个主峰之间有 N_1-2 个副峰。副峰的强度比主峰弱得多, 主峰两侧的第一个副峰的强度大约等于主峰的5%, 第二个副峰的强度就更弱。当 $N_1 > 100$ 时, 几乎全部强度都集中在主峰, 副峰的强度可忽略不计。所以我们主要分析主峰的特征。

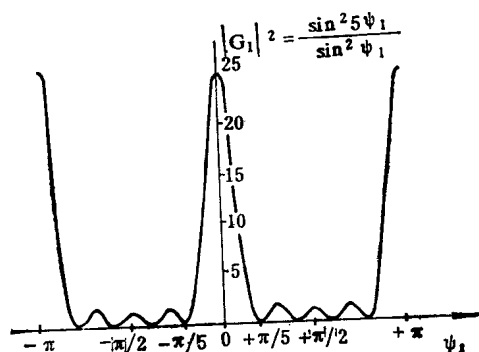


图 3-2 $N_1=5$ 的 $|G_1|^2$ 函数曲线

主峰的最大值可以用罗必塔法则求得:

$$\begin{aligned} \frac{\frac{d}{d\psi_1} \sin^2 N_1 \psi_1}{\frac{d}{d\psi_1} \sin^2 \psi_1} &= N_1 \frac{\sin N_1 \psi_1 \cos N_1 \psi_1}{\sin \psi_1 \cos \psi_1} = N_1 \frac{\sin 2N_1 \psi_1}{\sin 2\psi_1} \\ N_1 \left[\frac{\frac{d}{d\psi_1} \sin 2N_1 \psi_1}{\frac{d}{d\psi_1} \sin 2\psi_1} \right] &= N_1^2 \left[\frac{\cos 2N_1 \psi_1}{\cos 2\psi_1} \right]_{\psi_1 = H\pi} \quad (H \text{ 为整数}) = N_1^2 \end{aligned}$$

即: $|G_1|_{\max}^2 = N_1^2$

当 $|G_1|^2 = 0$ 时, $\psi_1 = \pm \frac{\pi}{N_1}$ 。这也就是说, 主峰在 $\psi_1 = H\pi \pm \frac{\pi}{N_1}$ 范围内有强度值。主

峰的底宽为 $\frac{2\pi}{N_1}$ 。主峰的积分面积近似等于 πN_1 。

对于干涉函数 $|G|^2$ 而言, 主峰的有强度值范围为:

$$\psi_1 = H\pi \pm \frac{\pi}{N_1}; \quad \psi_2 = K\pi \pm \frac{\pi}{N_2}; \quad \psi_3 = L\pi \pm \frac{\pi}{N_3} \quad (3-9)$$

式中 H, K, L 为整数 (包括零在内)。

主峰最大值的对应位置为:

$$\psi_1 = H\pi; \psi_2 = K\pi; \psi_3 = L\pi \quad (3-10)$$

主峰的最大值 $|G|_{\max} = N_1^2 N_2^2 N_3^2 = N^2$, 主峰的底宽与 N 成反比, 主峰的面积与 N 成正比。

对于干涉函数的讨论表明, 晶体对X射线的衍射只在一定方向上才能产生衍射线, 而且每条衍射线本身还具有一定的强度分布范围。

具有主峰强度最大值的方向, 即为衍射线方向。由 (3-7) 和 (3-10) 式可以得出, 决定衍射线方向的条件为:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = \pi \mathbf{a} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = H\pi \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} \mathbf{b} \cdot \mathbf{k} = \pi \mathbf{b} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = K\pi \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} \mathbf{c} \cdot \mathbf{k} = \pi \mathbf{c} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = L\pi \end{aligned} \right\} \quad (3-11)$$

或写成:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) &= H\lambda \\ \mathbf{b}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) &= K\lambda \\ \mathbf{c}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) &= L\lambda \end{aligned} \right\} \quad (3-12)$$

(3-12) 式是确定衍射方向的基本公式, 它是由德国物理学家劳厄 (M. von Laue) 最先导出的, 故称为劳厄方程。式中的 H 、 K 、 L 称为衍射指数或干涉指数。

劳厄方程的标量形式为:

$$\left. \begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= H\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= K\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= L\lambda \end{aligned} \right\} \quad (3-13)$$

式中 α_0 、 β_0 、 γ_0 ——入射线与点阵基矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 的夹角;

α 、 β 、 γ ——衍射线与点阵基矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 的夹角。

3.3 布拉格定律

3.3.1 布拉格方程的导出

布拉格定律是应用起来很方便的一种衍射几何规律的表达形式。用布拉格定律描述X射线在晶体中的衍射几何时, 是把晶体看作是由许多平行的原子面堆积而成, 把衍射线看

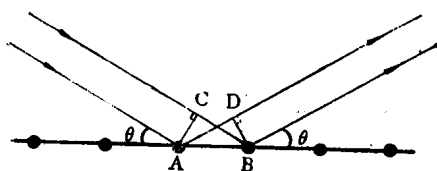


图 3-3 单一原子面的反射

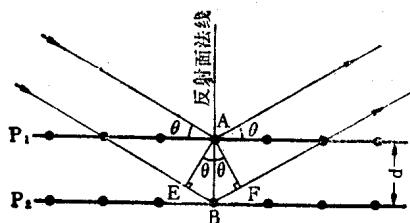


图 3-4 布拉格反射

作是原子面对入射线的反射。这也就是说，在 X 射线照射到的原子面中所有原子的散射波在原子面反射方向上的相位是相同的，是干涉加强的方向。下面分析单一原子面和多层原子面反射方向上原子散射波的相位情况。

如图 3-3 所示，当一束平行的 X 射线以 θ 角投射到一个原子面上时，其中任意两个原子 A、B 的散射波在原子面反射方向上的光程差为：

$$\delta = CB - AD = AB \cos \theta - AB \cos \theta = 0$$

A、B 两原子散射波在原子面反射方向上的光程差为零说明它们的相位相同，是干涉加强的方向。由于 A、B 是任意的，所以此原子面上所有原子散射波在反射方向上的相位均相同。由此看来，一个原子面对 X 射线的衍射可以在形式上看成为原子面对入射线的反射。

由于 X 射线的波长短，穿透能力强，它不仅能使晶体表面的原子成为散射波源，而且还能使晶体内部的原子成为散射波源。在这种情况下，应该把衍射线看成是由许多平行原子面反射的反射波振幅叠加的结果。干涉加强的条件是晶体中任意相邻两个原子面上的原子散射波在原子面反射方向的相位差为 2π 的整数倍，或者光程差等于波长的整数倍。如图 3-4 所示，一束波长为 λ 的 X 射线以 θ 角投射到面间距为 d 的一组平行原子面上。从中任选两个相邻原子面 P_1 、 P_2 ，作原子面的法线与两个原子面相交于 A、B。过 A、B 绘出代表 P_1 和 P_2 原子面的入射线和反射线。由图 3-4 可以看出，经 P_1 和 P_2 两个原子面反射的反射波光程差为： $\delta = EB + BF = 2d \sin \theta$ ，干涉加强的条件为：

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-14)$$

式中 n ——为整数，称为反射级数；

θ ——为入射线或反射线与反射面的夹角，称为掠射角，由于它等于入射线与衍射线夹角的一半，故又称为半衍射角，把 2θ 称为衍射角。

(3-14) 式是 X 射线在晶体中产生衍射必须满足的基本条件，它反映了衍射线方向与晶体结构之间的关系。这个关系式首先由英国物理学家布拉格父子于 1912 年导出，故称为布拉格方程。

3.3.2 布拉格方程的讨论

3.3.2.1 选择反射 X 射线在晶体中的衍射实质上是晶体中各原子散射波之间的干涉结果。只是由于衍射线的方向恰好相当于原子面对入射线的反射，所以才借用镜面反射规律来描述 X 射线的衍射几何。这样从形式上的理解并不歪曲衍射方向的确定，同时却给应用上带来很大的方便。但是 X 射线的原子面反射和可见光的镜面反射不同。一束可见光以任意角度投射到镜面上都可以产生反射，而原子面对 X 射线的反射并不是任意的，只有当 λ 、 θ 和 d 三者之间满足布拉格方程时才能发生反射。所以把 X 射线的这种反射称为选择反射。在以后的学习中，我们经常要用“反射”这个术语来描述一些衍射问题，有时也把“衍射”和“反射”作为同义语混合使用，但其实质都是说明衍射问题。

3.3.2.2 产生衍射的极限条件 在晶体中产生衍射的波长是有限度的。在电磁波的宽阔波长范围里，只有在 X 射线波长范围内的电磁波才适合探测晶体结构。这个结论可以从布拉格方程中得出。

由于 $\sin \theta$ 不能大于 1，因此， $\frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta < 1$ ，即 $n\lambda < 2d$ 。对衍射而言， n 的最小值为 1

($n=0$ 相当于透射方向上的衍射线束,无法观测),所以在任何可观测的衍射角下,产生衍射的条件为 $\lambda < 2d$ 。这也就是说,能够被晶体衍射的电磁波的波长必须小于参加反射的晶面中最大面间距的二倍,否则不会产生衍射现象。但是波长过短导致衍射角过小,使衍射现象难以观测,也不宜使用。因此,常用于X射线衍射的波长范围为 $2.5 \sim 0.5 \text{ \AA}$ 。当X射线波长一定时,晶体中有可能参加反射的晶面族也是有限的,它们必须满足 $d > \frac{\lambda}{2}$,即只有那些晶面间距大于入射X射线波长一半的晶面才能发生衍射。我们可以利用这个关系来判断一定条件下所能出现的衍射线数目的多少。显然,所选用的波长越短,能出现的衍射线数目越多。

3.3.2.3 干涉面和干涉指数 为了应用上的方便,经常把布拉格方程中的 n 隐涵在 d 中得到简化的布拉格方程。为此,需要引入干涉面和干涉指数的概念。布拉格方程可以改写为 $2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda$, 令 $d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n}$

$$\text{则} \quad 2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (3-15)$$

这样,就把 n 隐涵在 d_{HKL} 之中,布拉格方程变成永远是一级反射的形式。这也就是说,我们把 (hkl) 晶面的 n 级反射看成为与 (hkl) 晶面平行、面间距为 $d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n}$ 的晶面的一级反射。面间距为 d_{HKL} 的晶面并不一定是晶体中的原子面,而是为了简化布拉格方程所引入的反射面,我们把这样的反射面称为干涉面。把干涉面的面指数称为干涉指数,通常用 HKL 来表示。根据晶面指数的定义可以得出干涉指数与晶面指数之间的关系为: $H = nh$; $K = nk$; $L = nl$ 。干涉指数与晶面指数之间的明显差别是干涉指数中有公约数,而晶面指数只能是互质的整数。当干涉指数也互为质数时,它就代表一族真实的晶面。所以说,干涉指数是晶面指数的推广,是广义的晶面指数。

3.3.2.4 衍射花样和晶体结构的关系 从布拉格方程可以看出,在波长一定的情况下,衍射线的方向是晶面间距 d 的函数。如果将各晶系的 d 值[(2-28), (2-29), (2-30), (2-31)式]代入布拉格方程 (3-15) 式,则得:

$$\text{立方晶系:} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2) \quad (3-16)$$

$$\text{正方晶系:} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right) \quad (3-17)$$

$$\text{斜方晶系:} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \right) \quad (3-18)$$

$$\text{六方晶系:} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4}{3} \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right) \quad (3-19)$$

其余晶系从略。

从这些关系式可明显地看出,不同晶系的晶体,或者同一晶系而晶胞大小不同的晶体,其衍射花样是不相同的。由此可见,布拉格方程可以反映出晶体结构中晶胞大小及形状的变化。

但是,布拉格方程并未反映出晶胞中原子的品种和位置。譬如,用一定波长的X射线

照射图3-5所示的具有相同点阵常数的三种晶胞。简单晶胞〔图3-5(a)〕和体心晶胞〔图3-5(b)〕衍射花样的区别,从布拉格方程中得不到反映;由单一种类原子构成的体心晶胞〔3-5(b)〕和由A、B两种原子构成的体心晶胞〔图3-5(c)〕衍射花样的区别,从布拉格方程中也得不到反映,因为在布拉格方程中不包含原子种类和坐标的参量。由此看来,在研究晶胞中原子的位置和种类的变化时,除布拉格方程外,还需要有其它判断依据。这种判据就是下一章要讲的结构因子和衍射线强度理论。

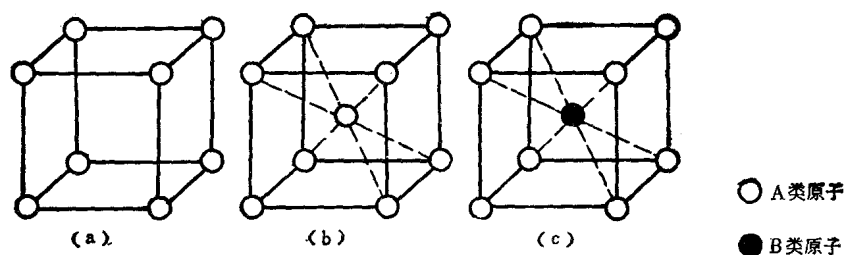


图 3-5 点阵常数相同的几个立方晶系的晶胞

3.4 衍射矢量方程和厄瓦尔德图解

X射线在晶体中的衍射,除布拉格方程和劳厄方程外,还可以用衍射矢量方程和厄瓦尔德图解来表达。在描述X射线的衍射几何时,主要是解决两个问题:一是产生衍射的条件,即满足布拉格方程;二是衍射方向,即根据布拉格方程确定衍射角 2θ 。现在把这两个方面的条件用一个统一的矢量形式来表达。为此,需要引入衍射矢量的概念。

如图3-6所示,当一束X射线被晶面P反射时,假定N为晶面P的法线方向,入射线方向用单位矢量 \mathbf{S}_0 表示,衍射线方向用单位矢量 \mathbf{S} 表示, $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0$ 称为衍射矢量。从图3-6可以看出,只要满足布拉格方程,衍射矢量 $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0$ 必定与反射面的法线N平行,而它的绝对值为:

$$|\mathbf{S}-\mathbf{S}_0| = 2\sin\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (3-20)$$

这样,我们又可以把布拉格定律说成为:当满足衍射条件时,衍射矢量的方向就是反射晶面的法线方向,衍射矢量的长度与反射晶面族面间距的倒数成比例,而 λ 相当于比例系数。

如果我们把(3-20)式与倒易点阵联系起来,则不难看出,衍射矢量实际上相当于倒易矢量。由此可见,倒易点阵本身就具有衍射属性。将倒易矢量引入(3-20)式,即得到:

$$\frac{\mathbf{S}}{\lambda} - \frac{\mathbf{S}_0}{\lambda} = \mathbf{r}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* \quad (3-21)$$

该式即为倒易点阵中的衍射矢量方程。利用衍射矢量方程可以在倒易空间点阵中分析各种衍射问题。

衍射矢量方程的图解法表达形式是由 $\frac{\mathbf{S}}{\lambda}$ 、 $\frac{\mathbf{S}_0}{\lambda}$ 、 \mathbf{r}^* 三个矢量构成的等腰矢量三角形(图

3-7)。它表明入射线方向、衍射线方向和倒易矢量之间的几何关系。当一束X射线以一定的方向投射到晶体上时，可能会有若干个晶面族满足衍射条件，即在若干个方向上产生衍射线。这也就是说，在一个公共边 $\frac{S_0}{\lambda}$ 上构成若干个矢量三角形。其中，公有矢量 $\frac{S_0}{\lambda}$ 的起端为各等腰三角形顶角的公共顶点，末端为各三角形中一个底角的公共顶点，也是倒易点阵的原点。而各三角形的另一些底角的顶点为满足衍射条件的倒易阵点。由一般的几何概

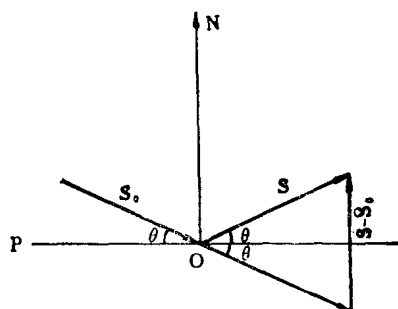


图 3-6 衍射矢量图示

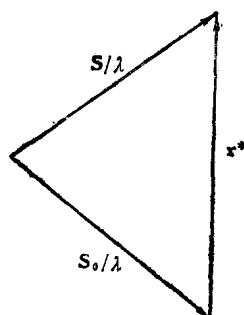


图 3-7 衍射矢量三角形

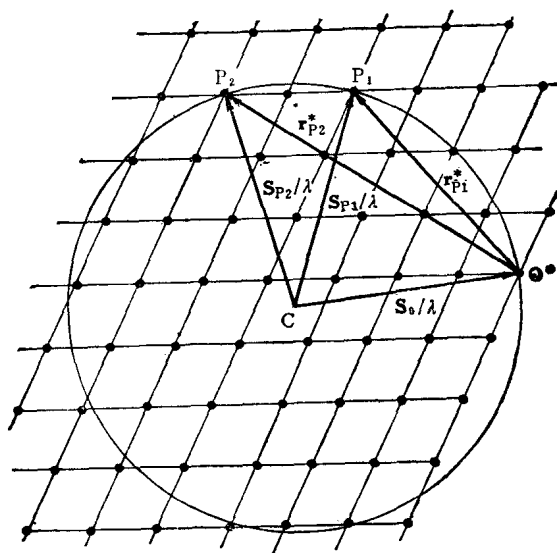


图 3-8 厄瓦尔德图解

念可知，腰边相等的等腰三角形其两腰所夹的角顶为公共点时，则两个底角的角顶必定都位于以两腰所夹的角顶为中心，以腰长为半径的球面上。由此可见，满足布拉格条件的那些倒易阵点一定位于以等腰矢量所夹的公共角顶为中心，以 $\frac{1}{\lambda}$ 为半径的球面上。根据这样的原理，厄瓦尔德提出了倒易点阵中衍射条件的图解法，称为厄瓦尔德图解。其作图方法如图3-8所示，沿入射线方向作长度为 $\frac{1}{\lambda}$ （倒易点阵周期与 $\frac{1}{\lambda}$ 采用同一比例尺度）的矢量 $\frac{S_0}{\lambda}$ ，并使该矢量的末端落在倒易点阵的原点 O^* 。以矢量 $\frac{S_0}{\lambda}$ 的起端C为中心，以 $\frac{1}{\lambda}$ 为

半径画一个球，称为反射球，凡是与反射球面相交的倒易阵点 (P_1 和 P_2) 都能满足衍射条件而产生衍射。由反射球面上的倒易阵点与倒易点阵原点、反射球中心可连接衍射矢量三角形 P_1O^*C 、 P_2O^*C 等。其中 $\overrightarrow{CP_1} \left(= \frac{\mathbf{S}_{P_1}}{\lambda} \right)$ 和 $\overrightarrow{CP_2} \left(= \frac{\mathbf{S}_{P_2}}{\lambda} \right)$ 分别为倒易阵点 P_1 和 P_2 的衍射方向。倒易矢量 $\mathbf{r}_{P_1}^*$ 和 $\mathbf{r}_{P_2}^*$ 分别表示满足衍射条件的晶面族的取向和面间距。由此可见，厄瓦尔德图解法可以同时表达产生衍射的条件和衍射线的方向。

厄瓦尔德图解、布拉格方程和劳厄方程是描述X射线衍射几何的等效表达方法。由其中任何一种表达式都可以推导出另外两种表达式。由倒易点阵中的衍射矢量方程(3-21式)最容易看出这种一致性。衍射矢量方程实际上是布拉格方程的矢量表达形式。将衍射矢量方程分别乘以点阵基矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 便可得劳厄方程。

在这三种表达方法中，布拉格方程和厄瓦尔德图解更具有实用价值。当进行衍射几何分析时，利用厄瓦尔德图解法，既简单又直观，比较方便。但是，如果需要进行定量的数学运算时，则必须利用布拉格方程。

从上述产生衍射的条件可以看出，并不是随便把一个晶体置于X射线照射下都能产生衍射现象。例如，一束单色X射线照射一个固定不动的单晶体，就不一定能产生衍射现象，因为在这种情况下，反射球面完全有可能不与倒易阵点相交。因此，在设计实验方法时，一定要保证反射球面能有充分的机会与倒易阵点相交，方能产生衍射现象。解决这个问题的办法是使反射球面扫过某些倒易阵点，这样，反射球永远有机会与倒易阵点相交而产生衍射。要作到这一点，就必须使反射球或晶体其中之一处于运动状态或者相当于运动状态。符合这样条件的实验方案有以下几种：

1) 用单色(标识)X射线照射转动的单晶体，使反射球永远有机会与某些倒易阵点相交。这种衍射方法称为转动晶体法。

2) 用多色(连续)X射线照射固定不动的单晶体。在衍射实验中，X射线管是固定不动的，因此入射线方向也是不动的，即反射球是不动的。但是，由于连续X射线有一定的波长范围，因此就有一系列与之相对应的反射球连续分布在一定的区域，凡是落到这个区域内的倒易阵点都满足衍射条件。所以，这种情况也就相当于反射球在一定范围内运动，从而使反射球永远有机会与某些倒易阵点相交。这种实验方法称为劳厄法。

3) 用单色(标识)X射线照射多晶体试样。多晶体中，由于各晶粒的取向是任意分布的，因此，固定不动的多晶体就其晶粒间的位向关系而言，相当于单晶体转动的情况。在实验过程中尽管多晶体试样不动，也完全可以使反射球有充分的机会与某些倒易阵点相交，如果多晶体转动，就更增加了这种机会。这样的实验方法总称为多晶体衍射方法。

上述三种方法只是对产生衍射的必要条件而说的，也是早期的基本衍射实验方法。随着衍射仪器和实验技术的发展，在这三种基本方法的基础上又派生出针对各种具体应用的实验技术或方法，我们将在以后的章节中进行介绍。

4 X射线衍射线束的强度

上一章曾经指出,描述X射线衍射几何的布拉格定律不能反映晶体中原子品种和它们的坐标位置的改变。凡是所研究的问题涉及到此时,都必须应用衍射的强度理论。为此必须求出晶体结构中原子的品种和位置与衍射线束强度之间的定量关系。解决这个问题是很复杂的,涉及的变量也较多,需要一步一步地进行处理。由于电子是散射X射线的最基本单元,因此,首先要研究一个电子的散射,然后再讨论一个原子的散射,一个单胞的散射,最后再讨论整个晶体所能给出的衍射线束强度。

4.1 一个电子对X射线的散射

假定,一束X射线沿OX方向传播,在O点处碰到一个自由电子。这个电子在X射线电场的作用下产生强迫振动,振动频率与原X射线的振动频率相同。从经典电动力学的观点来讲,即电子获得一定的加速度,它将向空间各方向辐射与原X射线同频率的电磁波。如图4-1所示,我们来讨论P点的散射强度。令观测点P到电子O的距离 $OP=R$,原X射线的传播方向OX与散射线方向OP之间的散射角为 2θ 。为了讨论问题方便起见,在引入坐标系时,取O为坐标原点,并使Z轴与OP、OX共面,即P点在OXZ平面上。由于原X射线的电场 E_0 垂直X射线的传播方向,所以, E_0 应分布在OYZ平面上。电子在 E_0 的作用下所获得的加速度应为 $a = \frac{eE_0}{m}$, P点的电磁波场强为:

$$E_e = \frac{ea}{c^2 R} \sin\varphi = \frac{e^2 E_0}{mc^2 R} \sin\varphi \quad (4-1)$$

式中 e ——电子的电荷;
 m ——电子的质量;
 c ——光速;
 φ ——散射线方向与 E_0 之间的夹角。

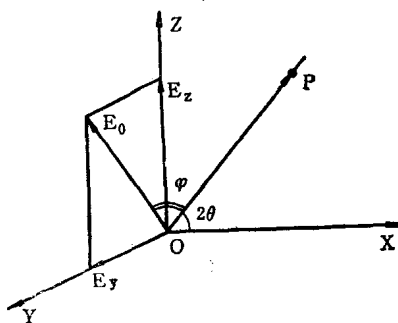


图 4-1 单个电子对X射线的散射

由于辐射强度与电场的平方成比例,因此, P点的辐射强度 I_P 与原X射线强度 I_0 的比为:

$$\frac{I_P}{I_0} = \frac{E_e^2}{E_0^2} = \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \varphi$$

所以

$$I_P = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \varphi \quad (4-2)$$

通常情况下, X射线到达晶体之前是没有经过偏振的, 其电场矢量可以在垂直于OX方向的平面(OYZ平面)上指向任意方向, 但不论其方向如何总可以分解为沿Y方向的分量 E_y 和沿Z方向的分量 E_z 。由于 E_0 在各方向上的几率相等, 故: $E_y = E_z$; $E_0^2 = E_y^2 + E_z^2 = 2E_y^2 = 2E_z^2$; 或者, $I_0 = I_y + I_z = 2I_y = 2I_z$, 即 $I_y = I_z = \frac{1}{2}I_0$ 。

在P点的散射强度 $I_P = I_{Py} + I_{Pz}$, 其中:

$$I_{Py} = I_y \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \varphi_y \quad (4-3)$$

$$I_{Pz} = I_z \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \varphi_z \quad (4-4)$$

从图4-1中可以看出, $\varphi_y = \frac{\pi}{2}$, $\varphi_z = \frac{\pi}{2} - 2\theta$, 将 φ 值代入(4-3)和(4-4)式得到:

$$I_{Py} = \frac{1}{2} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2}$$

$$I_{Pz} = \frac{1}{2} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \cos^2 2\theta$$

所以

$$I_P = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4-5)$$

这个公式称为汤姆孙(Thomson, J.J.)公式。它表明一束非偏振的入射X射线经过电子散射后, 其散射强度在空间各个方向上是不相同的。沿原X射线传播方向上的散射强度(当 $2\theta = 0$ 或 $2\theta = \pi$ 时)比垂直原X射线方向的强度(当 $2\theta = \frac{\pi}{2}$ 时)大一倍。这说明, 一束非偏振的X射线经电子散射后, 散射被偏振化了。偏振化的程度取决于散射角 2θ 的大小。所以把 $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ 项称为偏振因子。

一个电子对X射线的散射强度是X射线散射强度的自然单位, 以后所有对衍射强度的定量处理都是在此基础上进行的。当电子散射强度作为衍射强度的自然单位时, 主要是考虑电子本身的散射本领, 即单位立体角所对应的散射能量。所以有时将(4-5)式写成:

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4-6)$$

4.2 一个原子对X射线的散射

当一束X射线与一个原子相遇时, 既可以使原子系统中的所有电子发生受迫振动, 也可以使原子核发生受迫振动。由于原子核的质量与电子质量相比是极其庞大的, 从汤姆孙

公式 (4-5) 得知, 散射强度与散射粒子质量平方成反比, 因此, 原子核的受迫振动不能达到可以察觉的程度, 可以忽略不计。所以我们讨论的原子散射是指原子系统中所有电子对 X 射线的散射。

如果 X 射线的波长比原子直径大得很多时, 可以近似地认为原子中所有电子都集中在一点同时振动, 它们的质量为 Zm , 总电荷为 Ze 。在这种情况下, 所有电子散射波的相位是相同的。其散射强度为:

$$I_a = I_e \frac{(Ze)^4}{(Zm)^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = Z^2 I_e \quad (4-7)$$

但是, 一般 X 射线衍射所用的波长与原子直径为同一数量级, 因此不能认为原子中所有电子都集中在一点, 它们的散射波之间存在着一定的相位差。散射线强度由于受干涉作用的影响而减弱, 所以必须引入一个新的参量来表达一个原子散射和一个电子散射之间的对应关系, 即一个原子的相干散射强度为 $I_a = f^2 I_e$, f 称为原子散射因子。

$$f = \frac{\text{一个原子散射的相干散射波振幅}}{\text{一个电子散射的相干散射波振幅}} = \frac{A_a}{A_e}$$

下面分析原子系统中电子的相干散射情况。假定, 原子内包含有 Z 个电子, 它们在空间的瞬时分布情况用矢量 \mathbf{r}_j 表示。图 4-2 所示的是原子中某电子在某瞬时与坐标原点处的电子之间的相干散射。散射波的光程差为:

$$\delta_j = Am - On = \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) = r_j |\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| \cos \alpha$$

式中 α ——为 \mathbf{r}_j 与 $(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$ 之间的夹角。

由于 $|\mathbf{S} - \mathbf{S}_0| = 2 \sin \theta$, 所以,

$$\delta_j = 2 r_j \sin \theta \cos \alpha$$

$$\text{相位差 } \phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = \frac{4\pi}{\lambda} r_j \sin \theta \cos \alpha$$

$$\text{令} \quad \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta = k$$

$$\text{则} \quad \phi_j = k r_j \cos \alpha \quad (4-8)$$

整个原子散射波振幅的瞬时值为:

$$\begin{aligned} A_a &= A_e [e^{i\phi_1} + e^{i\phi_2} + \dots + e^{i\phi_j} + \dots + e^{i\phi_z}] = A_e \sum_{j=1}^z e^{i\phi_j} \\ &= A_e \sum_{j=1}^z e^{i k r_j \cos \alpha} \end{aligned} \quad (4-9)$$

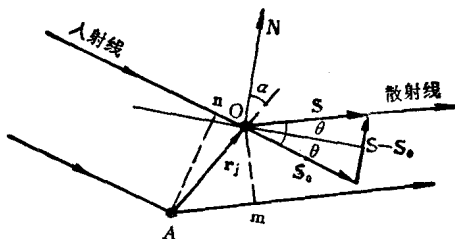


图 4-2 原子内电子相干散射的瞬时状态

在实际工作中所测量的并不是散射强度的瞬时值，而是它的平均值，所以必须描述原子散射的平均状态。为此，将原子中的电子看成为连续分布的电子云，从中取一个小的微分体元 dv 。在 dv 中的电子数目 $dn = \rho dv$ ， ρ 为原子中的电子密度。则微分体元内所有电子的散射振幅为：

$$dA_s = A_e dn e^{i\phi_j} = A_e \rho e^{i\phi_j} dv$$

$$A_s = A_e \int_v \rho e^{i\phi_j} dv \quad (4-10)$$

为了使问题简化，假定电子云分布是球形对称的。其径向分布函数为：

$$U(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (4-11)$$

在球面坐标中微分体元（图4-3）为：

$$dv = r^2 \sin\alpha d\alpha d\varphi dr \quad (4-12)$$

将（4-9）、（4-11）、（4-12）式代入（4-10）式得：

$$A_s = A_e \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{4\pi} U(r) e^{ikr \cos\alpha} \sin\alpha d\alpha d\varphi dr \quad (4-13)$$

将上式对 α 和 φ 积分后得：

$$A_s = A_e \int_0^\infty U(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (4-14)$$

所以

$$f = \frac{A_s}{A_e} = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (4-15)$$

从（4-15）式可以看出， f 是 $k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ 的函数，即 f 是 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的函数。当 $\theta = 0$ 时，

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0, \frac{\sin kr}{kr} = 1, \text{ 所以 } f = \int_0^\infty U(r) dr = Z。$$

图4-4所示的是 f 与 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的关系曲线，称为 f 曲线。各元素的原子散射因子的数值可以由附录4中查到。

上面讨论的原子散射因子是在不考虑电子与原子核相互作用的前提下得到的。当入射波长接近某一吸收限，譬如 λ_K 时， f 值就会出现明显的波动，这种现象称为原子的反常散射。在这种情况下，要对 f 值进行色散修正， $f' = f + \Delta f$ 。 Δf 色散修正数据在国际X射线晶体学表中可以查到。在本书的附录4中也列出了 Δf 的数据表。

f 曲线可以用实验方法或理论计算得出。然后利用付里叶积分的倒易定理得出原子中电子分布密度的表达式

$$U(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k f \sin kr dk \quad (4-16)$$

利用（4-16）式可以求出原子中的电荷密度。它可以帮助我们进行复杂晶体结构的测定。

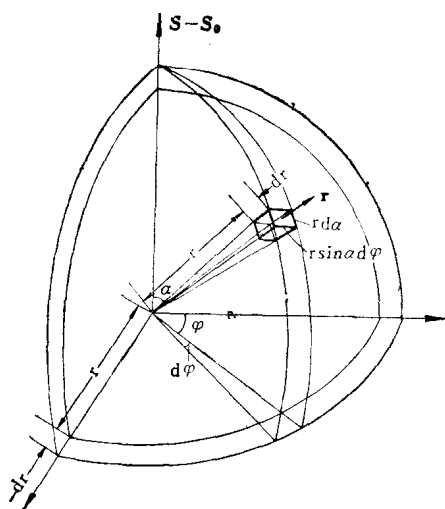


图 4-3 微分体元 dv 的球面坐标

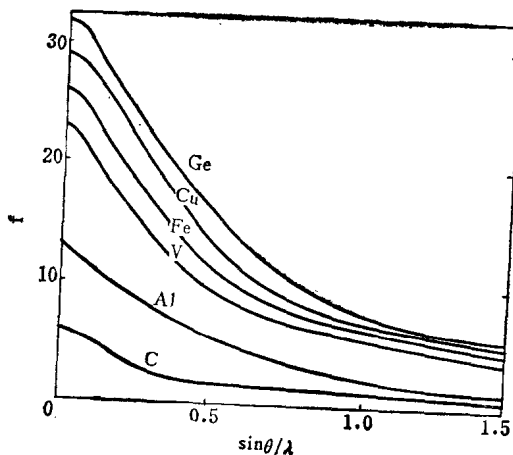


图 4-4 f 曲线

4.3 单胞对X射线的散射

4.3.1 结构因子公式的推导

一般情况下，可以把晶体看成为单位晶胞在空间的一种重复体。所以在讨论原子位置与衍射线强度的关系时，只需考虑一个单胞内原子排列是以何种方式影响衍射线强度就可以了。

在简单晶胞中，每个晶胞只由一个原子组成，这时单胞的散射强度与一个原子的散射强度相同。而在复杂晶胞中，原子的位置影响衍射强度。

在含有 n 个原子的复杂晶胞中，各原子占据不同的坐标位置，它们的散射振幅和相位是各不相同的。单胞中所有原子散射的合成振幅不可能等于各原子散射振幅的简单相加。为此，需要引入一个称为结构因子 F_{HKL} 的参量来表征单胞的相干散射与单电子散射之间的对应关系。即：

$$F_{HKL} = \frac{\text{一个单胞内所有原子散射的相干散射振幅}}{\text{一个电子散射的相干散射振幅}} = \frac{A_b}{A_e}$$

下面我们分析单胞内原子的相干散射，以便导出结构因子的一般表达式。在图4-5中，假定 O 为晶胞的一个顶点，同时取其为坐标原点， A 为晶胞中任一原子 j ，它的坐标矢量为：

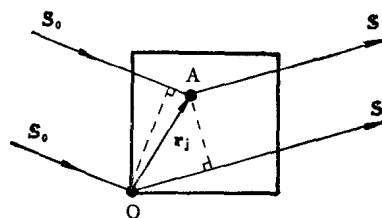


图 4-5 单胞内两个原子的相干散射

$$\mathbf{OA} = \mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$$

式中 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 为基本平移矢量。

A 原子的散射波与坐标原点 O 处原子散射波之间的光程差为：

$$\delta_j = \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}_0 = \mathbf{r}_j \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0),$$

其相位差为：

$$\begin{aligned} \phi_j &= \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi \mathbf{r}_j \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = 2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}^* = 2\pi (x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{H}\mathbf{a}^* \\ &\quad + \mathbf{K}\mathbf{b}^* + \mathbf{L}\mathbf{c}^*) = 2\pi (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j) \end{aligned} \quad (4-17)$$

若晶胞内各原子的原子散射因子分别为： $f_1, f_2, \dots, f_j, \dots, f_n$ ，各原子的散射波与入射波的相位差分别为： $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_j, \dots, \phi_n$ ，则晶胞内所有原子相干散射的复合波振幅为：

$$\begin{aligned} A_b &= A_e (f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_j e^{i\phi_j} + \dots + f_n e^{i\phi_n}) \\ &= A_e \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j} \end{aligned} \quad (4-18)$$

$$F_{\text{HKL}} = \frac{A_b}{A_e} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j} = \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j)} \quad (4-19)$$

根据欧拉公式：

$$e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi,$$

可将上式写成三角函数形式：

$$\begin{aligned} F_{\text{HKL}} &= \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j) + i\sin 2\pi (\mathbf{H}x_j \\ &\quad + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j)] \end{aligned} \quad (4-20)$$

在 X 射线衍射工作中，我们只能测量出衍射线的强度，即实验数据只能给出结构因子的平方值 F_{HKL}^2 ，而结构因子的绝对值 $|F_{\text{HKL}}|$ 需通过计算求得。为此，需要将 (4-20) 式乘以其共轭复数，然后再开方，即为 $|F_{\text{HKL}}|$ 的表达式：

$$\begin{aligned} |F_{\text{HKL}}| &= \left\{ \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j) + i\sin 2\pi (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j)] \right. \\ &\quad \cdot \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j) - i\sin 2\pi (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j)] \left. \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \left[\sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi (\mathbf{H}x_j + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi (\mathbf{H}x_j \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \mathbf{K}y_j + \mathbf{L}z_j) \right]^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (4-21)$$

4.3.2 结构因子与系统消光

在复杂阵胞中，由于面心或体心上有附加阵点（阵胞中的阵点数大于 1）或者每个阵点代表两类以上等同点的复杂结构，会使某些 (HKL) 反射的 $F_{\text{HKL}} = 0$ 。虽然这些方向仍然满足衍射条件，但由于衍射强度等于零而观测不到衍射线。可见，产生衍射的充分条件应该是同时满足布拉格方程和 $F_{\text{HKL}} \neq 0$ 。把由于 $F_{\text{HKL}} = 0$ 而使衍射线消失的现象称为系统消

光。系统消光包括点阵消光和结构消光。

4.3.2.1 点阵消光 在复杂点阵中，由于面心或体心上有附加阵点而引起的 $F_{HKL} = 0$ 称为点阵消光。通过结构因子计算可以总结出四种布拉菲点阵类型的点阵消光规律。

(1) 简单点阵：每个晶胞中只有一个原子，其坐标为000，原子散射因子为 f_a 。根据(4-21)式得：

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 [\cos^2 2\pi(0) + \sin^2 2\pi(0)] = f_a^2$$

$$F_{HKL} = f_a$$

在简单点阵的情况下， F_{HKL} 不受HKL的影响，即HKL为任意整数时，都能产生衍射。

(2) 底心点阵：每个晶胞中有2个同类原子，其坐标分别为000和 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ 。原子散射因子为 f_a 。

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 \left[\cos 2\pi(0) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}K \right) \right]^2 + f_a^2 \left[\sin 2\pi(0) + \sin 2\pi \left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}K \right) \right]^2$$

$$= f_a^2 [1 + \cos \pi(H + K)]^2$$

1) 当H+K为偶数时，即H、K全为奇数或全为偶数：

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 (1 + 1)^2 = 4f_a^2$$

$$F_{HKL} = 2f_a$$

2) 当H+K为奇数时，即H、K中一个为奇数，一个为偶数：

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 (1 - 1)^2 = 0$$

$$F_{HKL} = 0$$

即在底心点阵中， F_{HKL} 不受L的影响，只有当H、K全为奇数或全为偶数时才能产生衍射。

(3) 体心点阵：每个晶胞中有2个同类原子，其坐标为000和 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ，其原子散射因子为 f_a 。

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 \left[\cos 2\pi(0) + \cos 2\pi \left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}K + \frac{1}{2}L \right) \right]^2$$

$$+ f_a^2 \left[\sin 2\pi(0) + \sin 2\pi \left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}K + \frac{1}{2}L \right) \right]^2$$

$$= f_a^2 [1 + \cos \pi(H + K + L)]^2$$

1) 当H+K+L为偶数时：

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 (1 + 1)^2 = 4f_a^2$$

$$F_{HKL} = 2f_a$$

2) 当H+K+L为奇数时：

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 (1 - 1)^2 = 0$$

$$F_{HKL} = 0$$

即在体心点阵中只有当 $H+K+L$ 为偶数时才能产生衍射。

(4) 面心点阵: 每个晶胞中有 4 个同类原子, 其坐标为: $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

$\frac{1}{2}$ 。其原子散射因子为 f_a 。

$$\begin{aligned} F_{HKL}^2 = f_a^2 & \left[\cos 2\pi(0) + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}K\right) + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}H \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{2}L\right) + \cos 2\pi\left(\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}L\right) \right]^2 + f_a^2 \left[\sin 2\pi(0) \right. \\ & \left. + \sin 2\pi\left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}K\right) + \sin 2\pi\left(\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}L\right) \right. \\ & \left. + \sin 2\pi\left(\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}L\right) \right]^2 = f_a^2 [1 + \cos \pi(H+K) \\ & + \cos \pi(H+L) + \cos \pi(K+L)]^2 \end{aligned}$$

1) 当 H 、 K 、 L 全为奇数或全为偶数时, 则 $(H+K)$ 、 $(H+L)$ 、 $(K+L)$ 均为偶数, 故:

$$\begin{aligned} F_{HKL}^2 &= f_a^2 (1+1+1+1)^2 = 16f_a^2 \\ F_{HKL} &= 4f_a \end{aligned}$$

2) 当 H 、 K 、 L 中有 2 个奇数一个偶数或 2 个偶数一个奇数时, 则 $(H+K)$ 、 $(H+L)$ 、 $(K+L)$ 中总是有两项为奇数一项为偶数, 故:

$$\begin{aligned} F_{HKL}^2 &= f_a^2 (1-1+1-1)^2 = 0 \\ F_{HKL} &= 0 \end{aligned}$$

即在面心点阵中, 只有当 H 、 K 、 L 全为奇数或全为偶数时才能产生衍射。

从结构因子的表达式 (4-21) 可以看出, 点阵常数并没有参与结构因子的计算公式。这说明结构因子只与原子品种和在晶胞中位置有关, 而不受晶胞形状和大小影响。例如, 对体心晶胞, 不论是立方晶系、正方晶系还是斜方晶系的体心晶胞的系统消光规律都是相同的。由此可见, 系统消光规律的适用性是较广泛的。它可以演示布拉菲点阵与其衍射花样之间的具体联系。14种布拉菲点阵中四种基本类型的系统消光规律列于表4-1中。

表 4-1 四种基本类型点阵的系统消光规律

布拉菲点阵	出现的反射	消失的反射
简单点阵	全部	无
底心点阵	H 、 K 全为奇数或全为偶数	H 、 K 奇偶混杂
体心点阵	$H+K+L$ 为偶数	$H+K+L$ 为奇数
面心点阵	H 、 K 、 L 全为奇数或全为偶数	H 、 K 、 L 奇偶混杂

4.3.2.2 结构消光 对那些由两类以上等同点构成的复杂晶体结构, 除遵循它们所属

的布拉菲点阵消光外，还有附加的消光条件，称为结构消光。例如

(1) 金刚石型结构：每个晶胞中有八个同类原子，其坐标为： $000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0$ ， $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ 。原子散射因子为 f_a 。

$$F_{HKL} = f_a \left[1 + e^{\pi i(H+K)} + e^{\pi i(H+L)} + e^{\pi i(K+L)} + e^{\frac{\pi i}{2}(H+K+L)} + e^{\frac{\pi i}{2}(3H+3K+L)} \right. \\ \left. + e^{\frac{\pi i}{2}(3H+K+3L)} + e^{\frac{\pi i}{2}(H+3K+3L)} \right]$$

上式中前四项为面心点阵的结构因子，用 F_F 表之。从后四项中提出公因式 $e^{\frac{\pi i}{2}(H+K+L)}$ ，得到：

$$F_{HKL} = F_F + f_a e^{\frac{\pi i}{2}(H+K+L)} [1 + e^{\pi i(H+K)} + e^{\pi i(H+L)} + e^{\pi i(K+L)}] \\ = F_F + F_F e^{\frac{\pi i}{2}(H+K+L)} = F_F [1 + e^{\frac{\pi i}{2}(H+K+L)}] \\ F_{HKL}^2 = F_F^2 [1 + e^{\frac{\pi i}{2}(H+K+L)}] \times [1 + e^{-\frac{\pi i}{2}(H+K+L)}] \\ = F_F^2 [2 + e^{\frac{\pi i}{2}(H+K+L)} + e^{-\frac{\pi i}{2}(H+K+L)}]$$

根据欧拉公式，将上式写成三角函数形式：

$$F_{HKL}^2 = F_F^2 \left[2 + 2\cos\frac{\pi}{2}(H+K+L) \right] = 2F_F^2 \left[1 + \cos\frac{\pi}{2}(H+K+L) \right]$$

1) 当H、K、L为异性数（奇偶混杂）时：

由于 $F_F = 0$ ，所以 $F_{HKL}^2 = 0$ ， $F_{HKL} = 0$ ；

2) 当H、K、L全为奇数时：

$$F_{HKL}^2 = 2F_F^2 = 2 \times 16f_a^2 = 32f_a^2$$

$$F_{HKL} = \sqrt{32}f_a$$

3) 当H、K、L全为偶数，并且 $H+K+L=4n$ 时（其中n为任意整数）：

$$F_{HKL}^2 = 2F_F^2(1+1) = 4 \times 16f_a^2 = 64f_a^2$$

$$F_{HKL} = 8f_a$$

4) 当H、K、L全为偶数，而 $H+K+L \neq 4n$ ，则 $H+K+L=2(2n+1)$ ：

$$F_{HKL}^2 = 2F_F^2(1-1) = 0$$

$$F_{HKL} = 0$$

金刚石型结构属于面心立方布拉菲点阵。从 F_{HKL} 的计算结果来看，凡是H、K、L不为同性数的反射面均不能产生衍射线，这一点与面心布拉菲点阵的系统消光规律是一致的。但是，由于金刚石型结构的晶胞中有八个原子，分别属于两类等同点，比一般的面心立方结构多出四个原子，因此，需要引入附加的结构消光条件2)、3)、4)。

(2) 密堆六方结构：每个平行六面体晶胞中有2个同类原子，其坐标为： $000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$

$\frac{1}{2}$ 。原子散射因子为 f_a 。

$$F_{HKL} = f_a \left[1 + e^{2\pi i \left(\frac{1}{3}H + \frac{2}{3}K + \frac{1}{2}L \right)} \right]$$

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 \left[1 + e^{2\pi i \left(\frac{1}{3}H + \frac{2}{3}K + \frac{1}{2}L \right)} \right] \cdot \left[1 + e^{-2\pi i \left(\frac{1}{3}H + \frac{2}{3}K + \frac{1}{2}L \right)} \right]$$

根据欧拉公式，将上式写成三角函数形式：

$$F_{HKL}^2 = f_a^2 \left[2 + 2\cos 2\pi \left(\frac{1}{3}H + \frac{2}{3}K + \frac{1}{2}L \right) \right]$$

$$= 2f_a^2 \left[1 + \cos 2\pi \left(\frac{1}{3}H + \frac{2}{3}K + \frac{1}{2}L \right) \right]$$

根据公式： $\cos 2\alpha = 2\cos^2 \alpha - 1$ ，将上式改写为：

$$F_{HKL}^2 = 2f_a^2 \left[1 + 2\cos^2 \pi \left(\frac{1}{3}H + \frac{2}{3}K + \frac{1}{2}L \right) - 1 \right]$$

$$= 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(\frac{H+2K}{3} + \frac{L}{2} \right)$$

1) 当 $H+2K=3n$ ， $L=$ 奇数 $=2n+1$ 时 (n 为任意整数)：

$$F_{HKL}^2 = 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(n + \frac{2n+1}{2} \right) = 4f_a^2 \cos^2 \frac{\pi}{2} (4n+1) = 0$$

2) 当 $H+2K=3n$ ， $L=$ 偶数 $=2n$ 时：

$$F_{HKL}^2 = 4f_a^2 \cos^2 2n\pi = 4f_a^2$$

3) 当 $H+2K=3n\pm 1$ ， $L=2n+1$ 时：

$$F_{HKL}^2 = 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(n + \frac{1}{3} + n + \frac{1}{2} \right) = 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(2n + \frac{5}{6} \right) = 4f_a^2 \cos^2 \left(\frac{5}{6}\pi \right)$$

$$= 4f_a^2 \cos^2 150^\circ = 4f_a^2 \cos^2 30^\circ = 4f_a^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 = 3f_a^2$$

或

$$F_{HKL}^2 = 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(n - \frac{1}{3} + n + \frac{1}{2} \right) = 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(2n + \frac{1}{6} \right)$$

$$= 4f_a^2 \cos^2 \left(\frac{\pi}{6} \right) = 4f_a^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right)^2 = 3f_a^2$$

4) 当 $H+2K=3n\pm 1$ ， $L=2n$ 时：

$$F_{HKL}^2 = 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(n \pm \frac{1}{3} + n \right) = 4f_a^2 \cos^2 \pi \left(2n \pm \frac{1}{3} \right)$$

$$= 4f_a^2 \cos^2 \left(\pm \frac{\pi}{3} \right) = 4f_a^2 \left(\frac{1}{2} \right)^2 = f_a^2$$

密堆六方结构的单位平行六面体晶胞中的两个原子，分别属于两类等同点。所以它属于简单六方布拉菲点阵，没有点阵消光。结构因子计算所得到的消光条件都是结构消光。

4.3.3 结构因子与倒易阵点权重

就倒易点阵的几何意义而言，认为倒易阵点是抽象的几何点，所有倒易阵点都是等同的，倒易点阵为简单点阵。但从衍射的角度上讲，每个倒易阵点代表一组干涉面(HKL)，

它们的结构因子是各不相同的。为了使倒易阵点的含意与衍射强度对应起来，引入结构因子 F_{HKL} 作为对应倒易阵点的权重。这样，倒易点阵不仅有几何意义，而且还具有物理意义。当一个 HKL 倒易阵点与反射球相交时，我们不但可以从倒易阵点的位置通过厄瓦尔德图解知道 HKL 衍射束的方向，而且还可以由它所对应的结构因子 F_{HKL} 知道其衍射强度（结构因子平方与衍射强度成比例）。所以说，结构因子 F_{HKL} 是倒空间的衍射强度分布函数。根据系统消光规律可知，复杂点阵所对应的倒易点阵中某些阵点的 $F_{HKL}=0$ 。从衍射意义上讲，这些 $F_{HKL}=0$ 的倒易阵点就失掉了其存在的意义，可将它们从倒易点阵中去除。这样以来，在倒易点阵中也会出现某些复杂的点阵类型。

例如，图4-6(a)绘出了由八个简单倒易阵胞组成的部分倒易点阵，根据点阵消光条件去掉那些 $F_{HKL}=0$ 的倒易阵点便可得到四种布拉菲点阵类型所对应的倒易点阵。粗线所绘的是倒易阵胞。

图4-6(a)是简单点阵所对应的倒易点阵，它仍然是简单点阵，因为简单点阵没有点阵消光。倒易单胞体积 $V^*=1/V$ 。图4-6(b)是底心点阵所对应的倒易点阵，它还是底心点阵，但倒易阵胞体积为简单倒易阵胞的4倍，即 $V^*=4/V$ 。图4-6(c)和(d)分别为面心和体心点阵所对应的倒易点阵。其中，体心点阵所对应的是面心倒易点阵（图4-6c）；而面

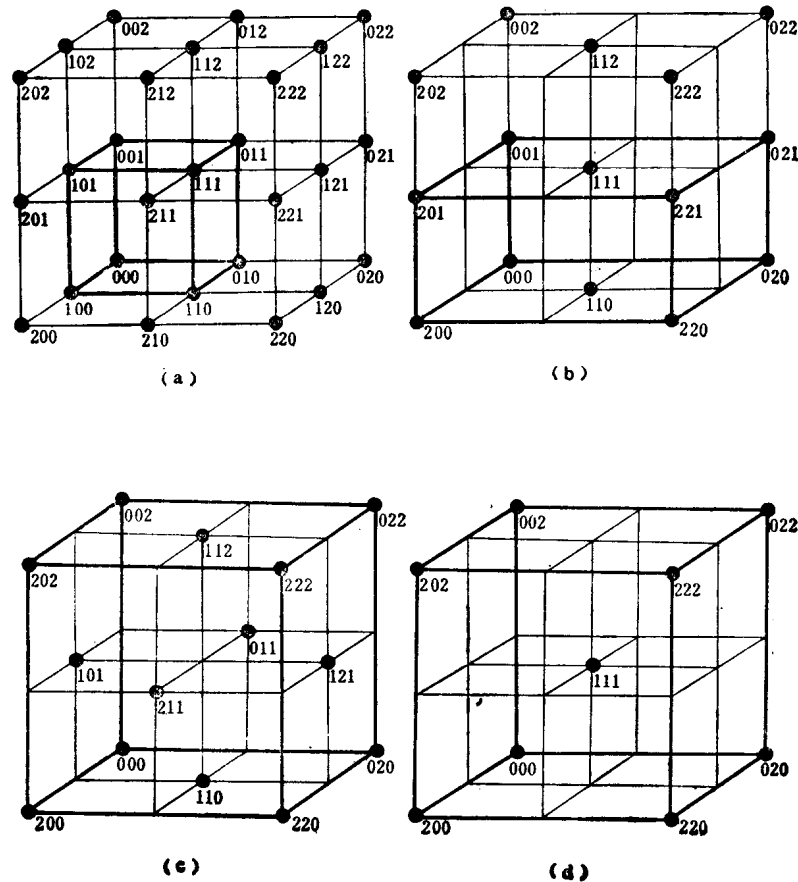


图 4-6 倒易点阵阵胞
(a) 简单, (b) 底心, (c) 面心, (d) 体心

心点阵所对应的是体心倒易点阵 (图4-6d), 它们的倒易阵胞体积等于简单倒易阵胞的 8 倍, 即 $V^* = 8/V$ 。

4.4 一个小晶体对X射线的散射

在讨论X射线衍射方向时, 我们总是假定, 一束严格平行的单色X射线照射到无穷大 (其含意是指晶体尺寸大于入射线的照射面积) 的理想完整晶体上。但是, 实际晶体不可能是理想完整的。在处理衍射强度时, 需要给出更切合实际情况的晶体结构模型。这种模型就是晶体的嵌镶块结构。虽然近年来利用场离子发射方法看到了晶界的原子排列之后, 使得晶界的几何理论有了较大的发展, 但是就X射线光学效应而言, 还总是和嵌镶结构相一致的。所以在处理X射线衍射强度问题时, 还仍然利用这种早期引入的晶体不完整性模型——嵌镶结构。这种模型认为, 晶体是由许多小的嵌镶块组成的。嵌镶块的大小约为 10^{-4} 厘米数量级, 它们之间的取向角差一般为 $1 \sim 30$ 分。每个嵌镶块内晶体是完整的, 嵌镶块间界造成晶体点阵的不连续性。在入射线照射的体积中可能包含许多个嵌镶块。因此, 不可能有贯穿整个晶体的完整晶面。X射线的相干作用只能在嵌镶块内进行, 嵌镶块之间没有严格的相位关系, 不可能发生干涉作用。在计算衍射线强度时, 只要首先求出一个晶块的反射本领, 然后把各晶块的反射线强度相加就可以了。因此, 我们首先讨论一个小晶体对X射线的相干散射。

为了讨论方便起见, 假定小晶体的形状为平行六面体, 它的三个棱边为: $N_1\mathbf{a}$ 、 $N_2\mathbf{b}$ 、 $N_3\mathbf{c}$, 其中, N_1 、 N_2 、 N_3 分别为晶轴 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 方向上的晶胞数。 $N_1N_2N_3$ 的乘积等于晶胞的总数 N 。小晶体完全浸浴在入射线束之中。

我们先以简单点阵为例, 然后再推广到一般情况。对简单点阵每个阵胞中只在顶点上有一个原子。晶胞间的相干散射和原子间的相干散射类似。其相位差可表示为:

$$\phi_{mnp} = 2\pi \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \mathbf{r} = 2\pi \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta}^* = 2\pi (m\xi + n\eta + p\zeta) \quad (4-22)$$

式中 $\mathbf{r} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ ——晶胞的坐标矢量;

$\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta}^* = \xi\mathbf{a}^* + \eta\mathbf{b}^* + \zeta\mathbf{c}^*$ ——倒易点阵中的流动矢量;

m 、 n 、 p ——晶胞坐标, 为整数;

ξ 、 η 、 ζ ——倒易点阵的流动坐标, 可为任意连续变数。

对简单点阵而言, 一个晶胞的相干散射振幅等于一个原子的相干散射振幅 $A_e f_a$ 。对于复杂阵胞, 一个晶胞的相干散射振幅应为 $A_e F_{HKL}$ 。所以, 一个小晶体的相干散射波的振幅为:

$$A_M = A_e F_{HKL} \sum_N e^{i\phi_{mnp}} \quad (4-23)$$

将 (4-22) 式代入 (4-23) 式得:

$$A_M = A_e F_{HKL} \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{2\pi i m \xi} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{2\pi i n \eta} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{2\pi i p \zeta} = A_e F_{HKL} G \quad (4-24)$$

$$G = \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{2\pi i m \xi} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{2\pi i n \eta} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{2\pi i p \zeta} \quad (4-25)$$

散射强度 I_M 与振幅的平方成比例, 所以:

$$I_M = I_e F_{HKL}^2 |G|^2 \quad (4-26)$$

$|G|^2$ ——称为干涉函数。

(4-26) 式中的干涉函数和 (3-8) 式中的干涉函数物理意义是相同的。(3-8) 式给出的是正点阵表达形式，而在 (4-26) 式中，为了处理衍射强度问题方便，需要倒易点阵表达形式的干涉函数。只要将 (3-8) 式引入倒易矢量便可得到倒易点阵空间的干涉函数。由 (3-7) 式可得：

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot \mathbf{k} = \pi \mathbf{a} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = \pi \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta}^* = \pi \xi$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} \mathbf{b} \cdot \mathbf{k} = \pi \mathbf{b} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = \pi \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta}^* = \pi \eta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \mathbf{c} \cdot \mathbf{k} = \pi \mathbf{c} \cdot \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = \pi \mathbf{c} \cdot \mathbf{r}_{\xi\eta\zeta}^* = \pi \zeta$$

将上式中的 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 值代回到 (3-8) 式得：

$$|G|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_1 \xi}{\sin^2 \pi \xi} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 \eta}{\sin^2 \pi \eta} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 \zeta}{\sin^2 \pi \zeta} \quad (4-27)$$

干涉函数的每个主峰就是倒易空间中的一个选择反射区，它的有值范围为： $\xi = H \pm \frac{1}{N_1}$ 、 $\eta = K \pm \frac{1}{N_2}$ 、 $\zeta = L \pm \frac{1}{N_3}$ 。选择反射区的中心是严格满足布拉格定律的倒易阵点，即 $\xi = H$ 、 $\eta = K$ 、 $\zeta = L$ ，如图4-7所示。反射球与选择反射区的任何部位相交都能产生衍射。

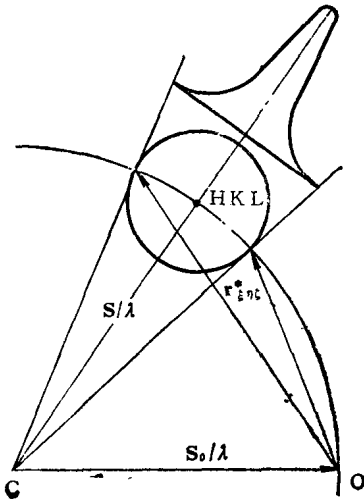


图 4-7 选择反射区

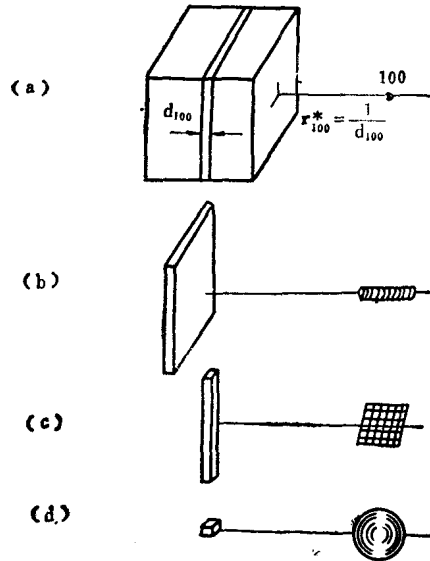


图 4-8 选择反射区的形状、大小与晶体尺寸的关系

选择反射区的大小和形状是由晶体的尺寸决定的。因为干涉函数主峰底宽与 N 成反比 (参考3.2)，所以，选择反射区的大小和形状与晶体的尺寸成反比。

例如对三维尺寸都很大的理想完整晶体, 如图4-8(a)所示, $N_1 \rightarrow \infty, N_2 \rightarrow \infty, N_3 \rightarrow \infty$, 则, $\frac{1}{N_1} \rightarrow 0, \frac{1}{N_2} \rightarrow 0, \frac{1}{N_3} \rightarrow 0$; 所以, $\xi = H, \eta = K, \zeta = L$; $|G|^2 = N_1^2 N_2^2 N_3^2 = N^2$ 。

这是严格满足布拉格定律的情况。选择反射区是一个抽象的几何点, 即为倒易阵点。

对片状的二维晶体, 如图4-8(b)所示, $N_1 \rightarrow \infty, N_2 \rightarrow \infty, N_3$ 很小, 则 $\frac{1}{N_1} \rightarrow 0, \frac{1}{N_2} \rightarrow 0, \frac{1}{N_3}$ 很大, 所以, $\xi = H, \eta = K, \zeta = L \pm \frac{1}{N_3}$; $|G|^2 = N_1^2 N_2^2 \frac{\sin^2 \pi N_3 \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}$, 选择反射区为杆状, 称为倒易杆。

对针状的一维晶体, 如图4-8(c)所示, $N_1 \rightarrow \infty, N_2$ 和 N_3 都很小, 则 $\frac{1}{N_1} \rightarrow 0, \frac{1}{N_2}$ 和 $\frac{1}{N_3}$ 都很大, 所以, $\xi = H, \eta = K \pm \frac{1}{N_2}, \zeta = L \pm \frac{1}{N_3}$; $|G|^2 = N_1^2 \frac{\sin^2 \pi N_2 \eta}{\sin^2 \pi \eta} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}$, 选择反射区为片状, 称为倒易片。

对三维尺寸都很小的小晶体, 如图4-8(d)所示, N_1, N_2, N_3 都很小, 则 $\frac{1}{N_1}, \frac{1}{N_2}, \frac{1}{N_3}$ 都很大, 所以, $\xi = H \pm \frac{1}{N_1}, \eta = K \pm \frac{1}{N_2}, \zeta = L \pm \frac{1}{N_3}$, $|G|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_1 \xi}{\sin^2 \pi \xi} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 \eta}{\sin^2 \pi \eta} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 \zeta}{\sin^2 \pi \zeta}$, 选择反射区为球状, 称为倒易体元。

反射球与不同形状的选择反射区相交, 便会得到不同特征的衍射花样。可以根据衍射花样中的这种异常特征来研究晶体中的各种不完整性。

下面讨论一个小晶体衍射的积分强度。

(4-26) 式已经给出了一个小晶体的相干散射强度的表达式为:

$$I_M = I_e F_{HKL}^2 |G|^2$$

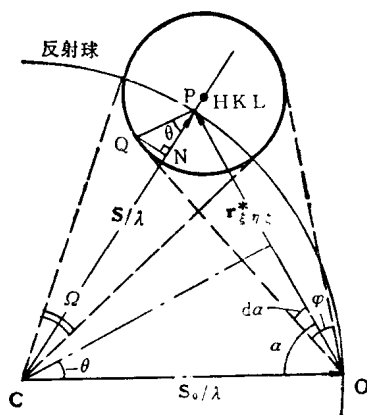


图 4-9 一个选择反射区的衍射

现在我们要的是单位时间内衍射线的总能量。换句话说讲，就是要求主峰下的面积所代表的积分强度。在数学处理上，就等于将上式对整个选择反射区积分。

如图4-9所示，当某选择反射区 $\xi\eta\zeta$ 与反射球相交时，在 Ω 角内都是强度有值范围，其积分强度为：

$$I_{\Omega} = \int_{\Omega} I_M d\Omega = I_e F_{\text{HKL}}^2 \int_{\Omega} |G|^2 d\Omega \quad (4-28)$$

为了使整个选择反射区都能有充分的机会与反射球相交产生衍射，必须使晶体绕垂直入射线且过反射面的轴转动。

当晶体绕轴转动时，就意味着倒易矢量 $\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta}^*$ 绕轴转动。当整个选择反射区扫过反射球面时，倒易矢量 $\mathbf{r}_{\xi\eta\zeta}^*$ 的角度变化范围为 φ 。整个选择反射区都参加衍射时的积分强度为：

$$I_{\Omega} = I_e F_{\text{HKL}}^2 \int_{\Omega} \int_{\varphi} |G|^2 d\Omega d\alpha \quad (4-29)$$

将(4-29)式中，对 Ω 角和 α 角的积分改换为对选择反射区的流动坐标 $\xi\eta\zeta$ 的积分。

$d\Omega$ 角在反射球面上所截取的面积为 $dS = \frac{d\Omega}{\lambda^2}$ 。当晶体转动时， dS 也移动一个相应的距离， dS 所移动的轨迹形成一个体元 dV^* 。实际上，当晶体转动 $d\alpha$ 角时， dS 沿CP方向的位移为 $NP = PQ \cos\theta$ 。而 $PQ \approx OP d\alpha = \frac{2 \sin\theta}{\lambda} d\alpha$ 。

$$\text{所以， } dV^* = NP dS = \frac{2 \sin\theta \cos\theta}{\lambda} d\alpha dS = \frac{\sin 2\theta}{\lambda^3} d\alpha d\Omega$$

$$d\alpha d\Omega = \frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} dV^*$$

$$\text{而： } dV^* = \mathbf{a}^* d\xi \cdot \mathbf{b}^* d\eta \times \mathbf{c}^* d\zeta = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^* d\xi d\eta d\zeta = V_0^* d\xi d\eta d\zeta = \frac{1}{V_0} d\xi d\eta d\zeta$$

式中 V_0^* 和 V_0 ——分别为倒易空间点阵和正点阵的阵胞体积。

$$\text{于是： } d\alpha d\Omega = \frac{\lambda^3}{V_0 \sin 2\theta} d\xi d\eta d\zeta$$

将上式代回(4-29)式得到：

$$I_{\Omega} = I_e F_{\text{HKL}}^2 \frac{\lambda^3}{V_0 \sin 2\theta} \iiint |G|^2 d\xi d\eta d\zeta \quad (4-30)$$

参考(4-22)和(4-23)式，可将 G 表达为：

$$G = \sum_{mnp} e^{2\pi i(m\xi + n\eta + p\zeta)}$$

$$|G|^2 = G \cdot G^* = \sum_{mnp} \sum_{m'n'p'} e^{2\pi i[(m-m')\xi + (n-n')\eta + (p-p')\zeta]}$$

于是，(4-30)式中，对 $|G|^2$ 的三重积分可写为：

$$\iiint |G|^2 d\xi d\eta d\zeta = \sum_m \sum_{m'} \int e^{2\pi i(m-m')\xi} d\xi \cdot \sum_n \sum_{n'} \int e^{2\pi i(n-n')\eta} d\eta \cdot \sum_p \sum_{p'} \int e^{2\pi i(p-p')\zeta} d\zeta \quad (4-31)$$

在倒易空间中，选择反射区最大变化范围只能在 $\pm \frac{1}{2}$ 之间，因此把(4-31)式中的各积分极限均取 $\pm \frac{1}{2}$ 。以第一项为例进行积分：

$$\int_{-1/2}^{+1/2} e^{2\pi i(m-m')\xi} d\xi = \frac{\sin \pi(m-m')}{\pi(m-m')}$$

这个计算式，当 $m \neq m'$ 时，它等于0；当 $m = m'$ 时，它等于1。所以，

$$\sum_m \sum_{m'} \int_{-1/2}^{+1/2} e^{2\pi i(m-m')\xi} d\xi = N_1$$

$$\text{则} \quad \iiint |G|^2 d\xi d\eta d\zeta = N_1 N_2 N_3 = N \quad (4-32)$$

N 为晶体中的晶胞数，如果晶体的体积为 ΔV ，晶胞的体积为 V_0 ，则 $N = \frac{\Delta V}{V_0}$ ，

$$\text{所以} \quad \iiint |G|^2 d\xi d\eta d\zeta = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (4-33)$$

将(4-33)式代入(4-30)式，得

$$I_{\text{HKL}} = I_0 \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{\lambda^3}{V_0} F_{\text{HKL}}^2 \Delta V$$

再将(4-6)式的 I_0 数值代入上式，即得：

$$I_{\text{HKL}} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{\lambda^3}{V_0} F_{\text{HKL}}^2 \Delta V = I_0 Q \Delta V \quad (4-34)$$

$$Q = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{\lambda^3}{V_0} F_{\text{HKL}}^2 \quad (4-35)$$

式中 Q 为单位体积的反射本领。

现在所得到的衍射强度公式，还不能作为实际应用的计算公式，因为在各种具体的实验方法中还存在着一些与实验方法有关的影响因素需要考虑。所以，各种不同的实验方法都有自己的衍射强度公式。实际工作中很少需要计算劳厄法和转动晶体法的衍射强度，但多晶体粉末法衍射强度的测量和计算却具有很重要的意义。所以，下面我们只对多晶体粉末法的衍射强度作进一步的讨论。

4.5 粉末多晶体衍射的积分强度

一个粉末多晶体试样是由许许多多微小的晶粒组成，各晶粒的取向是任意分布的，我们假定每个粉末颗粒就是一个小晶体。对某(HKL)晶面而言，在各晶粒中都能找到与

之相同的晶面，但是它们的取向却是任意分布的。用倒易点阵的概念来讲，这些晶面的倒易矢量分布在倒易空间的各个方向。由于试样中晶粒的数目是足够多的，所以可以认为这些晶面的倒易阵点是均匀地布满在半径为 r^* 的球面上，通常把这个球面称为倒易阵点球面，简称为倒易球。根据厄瓦尔德图解的原理，粉末多晶体衍射的厄瓦尔德图解应如图4-10所示。倒易球与反射球的交线是一个圆，从这个交线圆向反射球心连线形成衍射线圆锥（图4-10中，将衍射线圆锥平移到倒易球中心），锥顶角为 4θ ；从交线圆向倒易球心连线形成反射面法线圆锥，半锥顶角为 $90^\circ - \theta$ ，入射线为两个圆锥的公共轴。如果在与入射线垂直的位置放一张照相底片，则在底片上记录的衍射花样为强度均分布的衍射圆环。

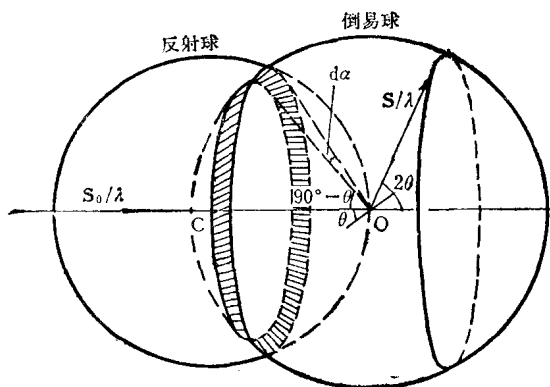


图 4-10 粉末多晶体衍射的厄瓦尔德图解

从干涉函数的分析中我们知道，每条衍射线的积分强度都有一定的角宽度。这也就是说，当某（HKL）晶面满足衍射条件时，衍射角有一定的波动范围，反射面法线圆锥的顶角也有一定的波动范围。因此，反射面的法线圆锥与倒易球面相交成一个具有一定宽度的环带（图4-10）。只有那些法线穿过环带的晶面才能满足衍射条件，其余方向上的晶面则不能参加衍射。所以，可以用环带的面积 ΔS 与倒易球的面积 S 之比来表示参加衍射晶面数的百分比。而指数一定的晶面数与晶粒数是一一对应的，即有一个晶面参加衍射，就意味着有一个晶粒参加衍射。所以，参加衍射晶面数的百分比等于参加衍射晶粒数的百分比。假如用 Δq 代表参加衍射的晶粒数，用 q 代表试样中被X射线照射体积中的晶粒总数，

$$\text{则 } \frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta S}{S}。$$

从图4-10可以看出，倒易球面积为 $4\pi(r^*)^2$ 。环带面积等于环带的周长 $2\pi r^* \sin(90^\circ - \theta)$ 乘环带宽 $r^* d\alpha$ 。

$$\text{于是 } \frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta S}{S} = \frac{2\pi r^* \sin(90^\circ - \theta) r^* d\alpha}{4\pi (r^*)^2} = \frac{\cos \theta}{2} d\alpha$$

$$\text{所以 } \Delta q = q \frac{\cos \theta}{2} d\alpha$$

在多晶体衍射中同一晶面族 {HKL} 各等同晶面的面间距相等，根据布拉格方程，这些晶面的衍射角 2θ 都相同，因此，等同晶面族的反射强度都重叠在一个衍射圆环上。

把同族晶面 {HKL} 的等同晶面数P称为衍射强度的多重因子。各晶系中各晶面族的多重因子列于表4-2中。

表 4-2 各晶面族的多重因子

晶 系	指 数									
	H00	0K0	00L	HHH	HH0	HK0	0KL	H0L	HHL	HKL
	P									
立 方	6			3	12	24*			24	48*
菱方和六方	6		2		6	12*				24*
正 方	4		2		4	3*	8			16*
斜 方	2					4				8
单 斜	2					4		2		4
三 斜	2					2				2

* 具有此种指数晶面的多重因子，对某些晶体，在同一衍射角处可能包含面间距相同但结构因子不同的两族晶面的衍射。

由此看来，每个衍射圆环中，实际参加衍射的晶粒总数应为：

$$\Delta Q = P \Delta q = P q \frac{\cos \theta}{2} d\alpha$$

(4-28) 式已经给出了在一个小晶体中，反射球与选择反射区的某处相交时的积分强度。在求粉末多晶体衍射圆环的总积分强度时，需要将 (4-28) 式乘以参加衍射的晶粒数 ΔQ ，并且要使反射球扫过整个选择反射区，即相当于对 $d\alpha$ 积分。所以，粉末多晶体衍射圆环的总积分强度为：

$$I_{\text{环}} = I_e F_{\text{HKL}}^2 \frac{\cos \theta}{2} P q \iint |G|^2 d\Omega d\alpha \quad (4-36)$$

比较 (4-36) 和 (4-29) 两式得：

$$I_{\text{环}} = \frac{\cos \theta}{2} P q I_{\text{单}}$$

将 $I_{\text{单}}$ 的积分后的表达式 (4-34) 代入上式得：

$$I_{\text{环}} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \frac{\cos \theta}{2} \frac{\lambda^3}{V_0^2} F_{\text{HKL}}^2 P q \Delta V$$

式中 $q \Delta V = V$ ——被X射线照射的粉末试样体积。

$$\text{所以} \quad I_{\text{环}} = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V_0^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{8 \sin \theta} F_{\text{HKL}}^2 P V \quad (4-37)$$

在实际工作中所测量的并不是整个衍射圆环的积分强度，而是衍射圆环单位长度上的积分强度。如果衍射圆环上强度分布是均匀的，则单位长度上的积分强度 I 应等于 $I_{\text{环}}$ 被衍射圆环的周长除。

如图4-11所示，假定衍射圆环到试样的距离为 R ，则衍射圆环的半径为 $R \sin 2\theta$ ，衍射圆环的周长为 $2\pi R \sin 2\theta$ 。

所以
$$I = \frac{I_{\text{入}}}{2\pi R \sin 2\theta} = \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V_0^2} V F_{\text{HKL}}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4-38)$$

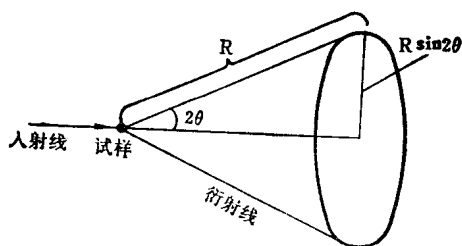


图 4-11 粉末试样衍射几何

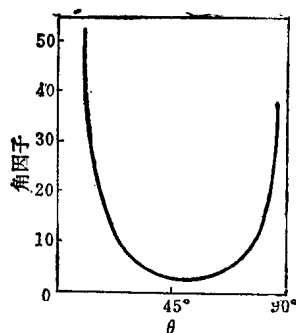


图 4-12 角因子与θ角的关系

上式中的 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 项称为角因子。它是由两部分组成：一部分是在单电子散射时所

引入的偏振因子 $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ ，另一部分是由衍射几何特征而引入的 $\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ ，称为洛伦兹因子。所以，角因子又称为洛伦兹-偏振因子。

角因子与θ角的关系如图4-12所示。角因子的数值可以在附录5中查到。应该注意的是，由于洛伦兹因子是由具体的衍射几何而引入的，所以各种不同衍射方法的角因子表达式也各不相同。

在推导衍射强度公式的过程中，我们一直把原子看成是固定不动的，但这并不符合实际情况。近代的物质动力学理论表明，固体物质中的原子始终在不断地振动着，当温度升高时，振动的幅度增大，故把这种振动称为原子的热振动。实际上，晶体中原子的中心几乎一直在其平衡位置上，而是向各个方向偏移。原子的热振动有时相当显著，例如，铝在室温下，原子中心偏离其平衡位置的平均位移约为0.17Å。

由于原子热振动使点阵中原子排列的周期性受到部分破坏，因此晶体的衍射条件也受到部分破坏，从而使衍射线强度减弱。为了校正原子热振动对衍射强度的影响，通常是在积分强度公式(4-38)中再乘上一个温度因子。温度因子等于存在原子热振动影响时的衍射强度 I_T 与不存在原子热振动的理想情况下衍射强度 I 之比。根据固体比热理论计算，温度因子可表达为：

$$D = \frac{I_T}{I} = e^{-2M} \quad (4-39)$$

或

$$\frac{f}{f_0} = e^{-M} \quad (4-40)$$

式中 f_0 ——为绝对零度时的原子散射因子。

当温度愈高时， f 值愈小。 e^{-M} 为校正原子散射因子的温度因子，它是由德拜(Debye, P.) 首先研究出来然后又经过瓦洛(Waller, I.) 校正的，所以，也称为德拜因子，或德拜-瓦洛因子。 M 的表达式为：

$$M = \frac{6h^2 T}{m_a k \Theta^2} \left\{ \phi(x) + \frac{x}{4} \right\} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4-41)$$

式中 h ——普朗克常数；

m_a ——原子的质量；

k ——玻耳兹曼常数；

Θ ——特征温度的平均值， $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$ (ν_m 为固体弹性振动的最大频率)，某些金属的 Θ 值列于表4-3中；

x —— $\frac{\Theta}{T}$ (T 为绝对温度)；

θ ——半衍射角；

λ ——X射线波长；

$\phi(x)$ ——德拜函数， $\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}$ ， $\xi = \frac{h\nu}{kT}$ (ν 为固体弹性振动频率)， $\phi(x)$ 的数值列于表4-4中。

从 (4-41) 式可以看出温度因子 e^{-2M} 与 T 、 θ 的关系。对一定的 θ 角， T 愈高， M 愈大， e^{-2M} 愈小，即原子热振动对衍射强度影响愈大；当 T 一定时， θ 愈大， M 愈大， e^{-2M} 愈小，即在同一个衍射花样中， θ 角愈大，原子热振动对衍射强度的影响愈大。

M 还可以通过原子偏离其平衡位置的均方位移 \bar{u}^2 来表示。

$$M = \frac{8}{3} \pi^2 \bar{u}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4-42)$$

如果 \bar{u}^2 是各向同性的，则 $\bar{u}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{u}^2$ ， \bar{u}_z^2 为反射面法线方向的均方位移。

所以，
$$M = 8\pi^2 \bar{u}_z^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4-43)$$

比较 (4-41) 和 (4-42) 两式得：

$$\bar{u}^2 = \frac{9h^2 T}{4\pi^2 m_a k \Theta^2} \left\{ \phi(x) + \frac{x}{4} \right\} \quad (4-44)$$

表 4-3 某些金属的 Θ 值

金 属	Θ (K)	金 属	Θ (K)	金 属	Θ (K)	金 属	Θ (K)
Li	510	Mn	350	Rh	370	W	310
Be	900	Fe	430	Pd	275	Re	300
Na	150	Co	410	Ag	210	Os	250
Mg	320	Ni	375	Cd	155	Ir	285
Al	390	Cu	320	In	100	Pt	230
Si	790	Zn	220	Sn	130	Au	175
K	100	Sr	170	Sb	140	Hg	95
Ca	230	Zr	280	La	150	Tl	93
Ti	350	Mo	380	Hf	213	Pb	88
Cr	485	Ru	400	Ta	245	Bi	100

表 4-4 在不同x下的德拜函数

x	$\phi(x)$	$\phi(x) + \frac{x}{4}$	x	$\phi(x)$	$\phi(x) + \frac{x}{4}$
0.0	1.000	1.000	3.0	0.483	1.233
0.2	0.951	1.001	4	0.388	1.388
0.4	0.904	1.004	5	0.321	1.446
0.6	0.860	1.010	6	0.271	1.771
0.8	0.818	1.018	7	0.234	1.984
1.0	0.778	1.028	8	0.205	2.205
1.2	0.740	1.040	9	0.183	2.433
1.4	0.704	1.054	10	0.164	2.664
1.6	0.669	1.069	12	0.137	3.137
1.8	0.637	1.087	14	0.114	3.614
2.0	0.607	1.107	16	0.103	4.103
2.5	0.540	1.164	20	0.0822	5.082

当 $T > \Theta$, 即 $x = \frac{\Theta}{T} < 1$ 时, 从表4-4可以看出, $\left\{ \phi(x) + \frac{x}{4} \right\} \approx 1$

则
$$\bar{u}^2 = \frac{9h^2 T}{4\pi^2 m_a k \Theta^2}$$

特征温度 Θ 可以根据同一条衍射线在不同温度下的强度变化来求出。知道 Θ 之后, 便可通过 (4-44) 式计算出原子的均方位移 \bar{u}^2 。

在已知 Θ 和 $\phi(x)$ 的情况下, 可以计算出温度因子的数值。附录6给出了德拜-瓦洛温度因子数据表。

原子热振动的另一个影响是产生相干漫散射, 使衍射花样的背底升高, 这种升高程度随 θ 角的增大而愈甚。把这种漫散射称为热漫散射, 它的能量等于原子热振动引起衍射线强度降低的能量。

影响衍射线强度的另一个因素是试样本身对X射线的吸收。图4-13所示的是入射线穿

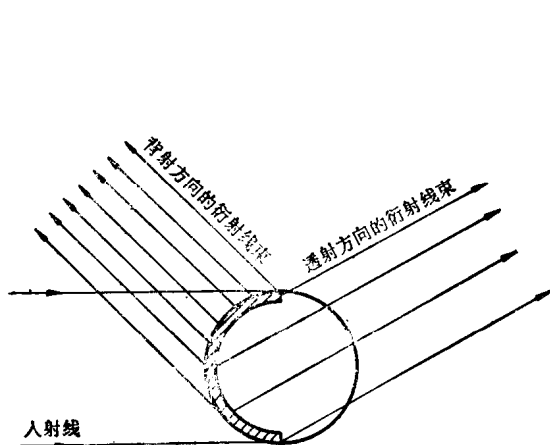


图 4-13 圆柱试样的吸收情况

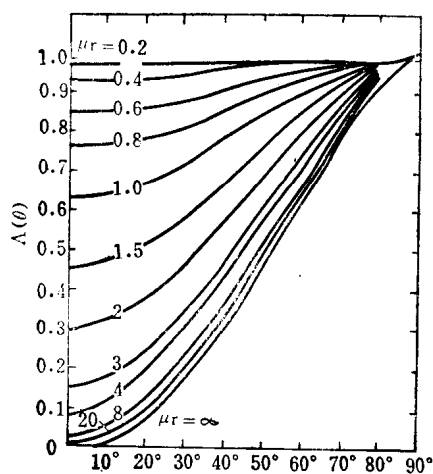


图 4-14 圆柱试样的吸收因子与 μr 的关系

过圆柱试样，和由试样背射时的情况。如果试样的半径 r 和线吸收系数 μ 都较大时，则X射线进入试样的一定深度后就被全部吸收了，实际上只有试样表层物质（图4-13中画斜线的部分）参加衍射；同时，衍射线在通过试样时也被强烈吸收，因此透射的衍射线束强度衰减得很厉害。但是由试样背反射的衍射线束受吸收的影响并不太大。由此可见，当试样的 r 和 μ 一定时， θ 角愈大，试样吸收的影响愈小。

为了校正试样吸收对衍射线强度的影响，通常是在衍射强度公式（4-38）乘上一个吸收因子 $A(\theta)$ ，它表示试样吸收对衍射强度影响的百分数。当没有吸收的影响时， $A(\theta)=1$ 。由于试样吸收而引起的衍射强度衰减得愈厉害， $A(\theta)$ 的数值就愈小。 $A(\theta)$ 与 θ 、 μr 的关系曲线如图4-14所示。在附录7中列出了圆柱试样的吸收因子数据。

在考虑了原子热振动和试样吸收对衍射线强度的影响之后，可将（4-38）式写成为：

$$I = \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V_0^2} V F_{HKL}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} A(\theta) \quad (4-45)$$

在实际工作中主要是比较衍射强度的相对变化，并不需要计算衍射强度的绝对值。如果采用圆筒状底片（即试样到各衍射线的距离 R 都相等），则在同一个衍射花样中， e 、 m 、 c 为固定的物理常数， I_0 、 λ 、 R 、 V_0 、 V 对各衍射线均相等。所以，衍射线的相对积分强度即可用五个强度因子的乘积来表示：

$$I_{\text{相}} = F_{HKL}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} A(\theta) \quad (4-46)$$

在（4-46）式中， e^{-2M} 和 $A(\theta)$ 都受 θ 角变化的影响，但 θ 角对二者的影响恰恰相反，当 θ 角增大时， $A(\theta)$ 增加，而 e^{-2M} 却减小。虽然它们的变化速率并不相同，但在 θ 角相近的衍射线中，当精确度要求不高时，可以认为这两个因子的作用大致可以互相抵消。在这种情况下，衍射线的相对积分强度可简化为：

$$I_{\text{相}} = F_{HKL}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4-47)$$

4.6 消光效应对衍射强度的影响

在这一章中我们所讨论的衍射强度理论的基本前提是，不考虑X射线的多次反射以及经多次反射后反射线与入射线之间的相干作用。这个基本前提导致衍射线强度与参加衍射的试样体积成正比（见4-38式）。这也就是说，认为所有体积单元的衍射强度都是相同的，因为每个体积单元的入射线强度都是相等的。

可是实际上当一束X射线照射到具有一定尺寸的晶体上时，在满足布拉格定律的条件下，除试样吸收之外，还存在着晶面的多次反射和入射线与反射线的相干作用对入射线强度的衰减。因此，即使是不存在试样吸收的情况下，下层晶体的入射线强度也要比上层晶体的入射线强度弱，当晶体具有相当的厚度时也会使入射线的强度衰减到零。这种由于晶面多次反射和入射线与反射线的相干作用对入射线强度的衰减称为消光效应。消光效应与试样的吸收不同，试样吸收在任何情况下都是存在的，而消光效应只有当晶体处于反射位置时才能产生，否则等于零。晶体的反射本领愈强，消光效应愈显著。

消光效应可分为初级消光和次级消光两种：

1) 初级消光如图4-15所示。在理想完整晶体中，入射线每通过一个晶面时，都会产

生透射的和反射的两个波。每经一次反射就从入射线中损耗一部分能量，并且造成 $\frac{\pi}{2}$ 的相位差。二次反射波的方向又与入射波方向相同，但二次反射波与入射波之间存在着半波(π)相位差，故两者的相位相反。因此，二次反射波消减入射波的振幅，使入射线的强度衰减。把这种消光效应称为初级消光。很明显，入射线通过的晶面愈多，初级消光愈显著。当晶体很薄时，初级消光可忽略不计。

2) 实际晶体是由许多嵌镶块组成的，初级消光效应只能在嵌镶块内产生。当嵌镶块很小时，可以认为初级消光实际上是不存在的。但这并不是说没有消光效应，而是产生另一种消光效应。我们知道，各嵌镶块之间均有很小的取向角差，在这许多嵌镶块中总会有一些取向相同的。当这些同取向的嵌镶块处于反射位置时，则入射线每通过一个处于反射位置的嵌镶块就会有一部分能量被反射，从而使入射线强度衰减，这种消光效应称为次级消光。对次级消光，虽然也能产生二次反射波，但是由于嵌镶块之间没有固定的位置关系，因此，二次反射波与入射波之间不可能有一定的相位关系，所以不会产生振幅的消减。

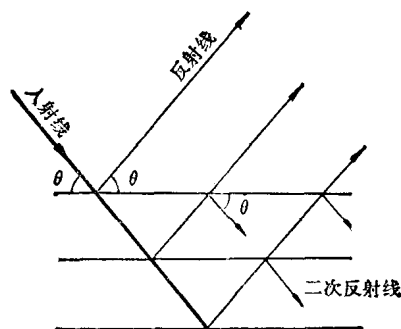


图 4-15 初级消光

消光效应的存在和晶体的结构状态有关。在理想完整晶体中只有初级消光，没有次级消光。在实际晶体中由于嵌镶结构的存在，所以在一般情况下，两种消光效应都可能存在。但是，当嵌镶块很小时，实际上初级消光很小，可以忽略不计。当嵌镶块之间的取向角差很大时，次级消光也可以忽略不计。如果上述两种情况同时存在于同一晶体中，即嵌镶块很小，而且它们之间的取向角差又很大时，则可以认为这样的晶体中不存在消光效应。既不存在初级消光也不存在次级消光的晶体称为理想不完整晶体。

在理想不完整晶体的基础上发展起来的衍射强度理论称为运动学理论。在理想完整晶体的基础上发展起来的衍射强度理论称为动力学理论。这两种衍射理论的根本区别在于，动力学理论考虑了多次反射的反射线与入射线的相互作用，而运动学理论则并不考虑这种作用。实际晶体不可能是理想状态，它们总是介于二者之间。所以说，这两种理论哪一个也不可能完全准确地表达实际晶体的真实情况。但是，理想状态是从实际晶体中概括出来的，各种类型的实际晶体总是或者更接近于理想完整晶体，或者更接近于理想不完整晶体。对前者，要用衍射强度的动力学理论；而对后者，则要用衍射强度的运动学理论。

大多数实用金属及合金都具有嵌镶块结构，消光效应影响不大，例如，嵌镶块尺寸小于 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{cm}$ 的粉末多晶体可以近似地看成是理想不完整晶体。因此，衍射强度的运动学理论可以给出与实验符合较好的结果。当需要校正消光效应的影响时，可以在运动学理论的衍射强度公式中引入初级消光或次级消光效应的因子。

对于那些发育完整的晶体，如硅、锗等半导体，则需要考虑衍射的动力学效应，最好应用衍射强度的动力学理论。

5 劳厄法及其应用

5.1 劳厄相的摄照

劳厄法是用连续X射线投射到不动的单晶体试样上产生衍射的一种实验方法。所用的连续X射线应当具有较高的强度，以便能在较短的时间内得到清晰的衍射花样。连续X射线的强度除随管电压的增加而增加外，还与阳极靶的原子序数成正比。因此，劳厄法一般均选用原子序数较大的钨 ($Z=74$) 靶X射线管作辐射源，工作电压在30~70kV之间。劳厄法所用的试样可以是独立的单晶体，也可以是多晶体中的粗大晶粒。

劳厄法是应用最早的衍射方法，其实验装置比较简单，通常包括光阑、试样架和平板底片匣。劳厄照相分透射和背射两种方法，它们的示意图绘于图5-1中。

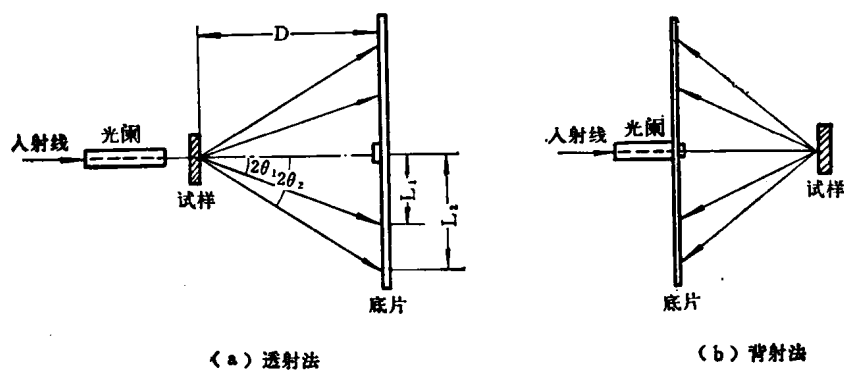


图 5-1 劳厄法实验装置

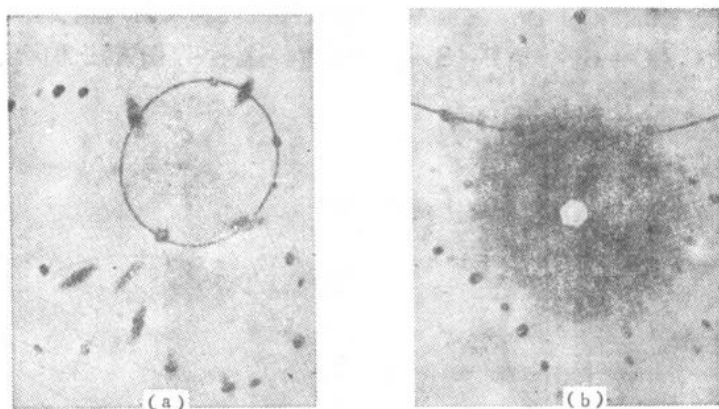


图 5-2 劳厄法衍射花样
(a) 透射劳厄相，(b) 背射劳厄相

在一台劳厄相机上可以同时摄照透射和背射两张照片，也可以单独进行透射或背射法

摄影。底片与入射线垂直，试样到底片的距离一般为30~50mm。透射法适合于吸收系数较小的试样（如铝、镁、铍等），如果试样吸收系数较大则需将其磨制或腐蚀成薄片。最好的试样厚度为 $1/\mu$ ， μ 为试样的线吸收系数。背射法不受试样厚度和吸收的限制，故在实际工作中比较常用。

劳厄法照相所得到的衍射花样如图5-2所示。衍射花样由许多衍射斑点组成，把它们称为劳厄斑点。劳厄斑点的分布是有规律性的。透射劳厄相中劳厄斑点都分别地分布在过底片中心的椭圆上，每个椭圆上的斑点都属于同一个晶带，如图5-2(a)所示。背射劳厄相中劳厄斑点都分别地分布在一些双曲线上，每个双曲线上的斑点都属于同一个晶带，如图5-2(b)所示。

5.2 劳厄法成相原理和衍射斑点分布规律的解释

劳厄法的成相原理和劳厄斑点分布的规律可以用厄瓦尔德图解来解释。

劳厄法采用连续X射线作辐射源，在入射线中包含许多不同的波长，因此可以认为有一系列半径不同的反射球紧密地排列在一起。波长的极限值分别为短波限 λ_0 和由窗口吸收而决定的最大波长 λ_{\max} 。通过倒易点阵的原点O，在入射线方向上取两个极限反射球的半径OA和OB， $OA = \frac{1}{\lambda_0}$ ， $OB = \frac{1}{\lambda_{\max}}$ 。以A、B为中心，画两个极限反射球，如图5-3所示。所有位于A、B两个反射球之间的倒易阵点都能满足衍射条件，P是其中之一。它的衍射矢量三角形为：

$$\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = \mathbf{r}^*$$

劳厄法厄瓦尔德图解还有另一种作图方式，即将倒易空间的衍射条件改写为 $\mathbf{S} - \mathbf{S}_0 = \lambda \mathbf{r}^*$ ，这种作图法是把波长 λ 乘到倒易矢量 \mathbf{r}^* 上去，于是每个倒易阵点就变成了线段，每个线段都是各自倒易矢量上的一段。这时反射球只有一个，它的半径为1（因为 \mathbf{S} 和 \mathbf{S}_0 为单位矢量），因此，衍射线都从反射球心一点向各个方向发射，如图5-4所示。反射球与倒易阵点线段的任何一点相交时，都产生衍射。例如120线段和反射球相交于P点，反射线沿AP方向反射，这时， $\mathbf{AO} = \mathbf{S}_0$ ， $\mathbf{AP} = \mathbf{S}$ ， $\mathbf{OP} = \lambda \mathbf{r}^*$ 。这种作图方法的优点是所有衍射线

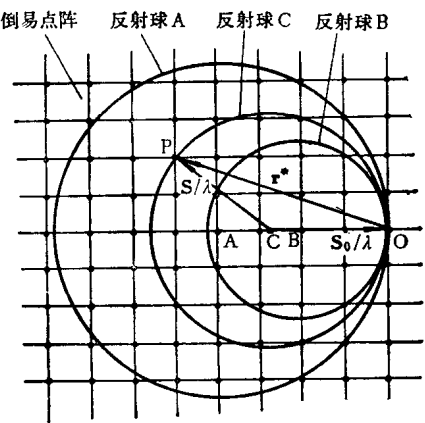


图 5-3 劳厄法的厄瓦尔德图解

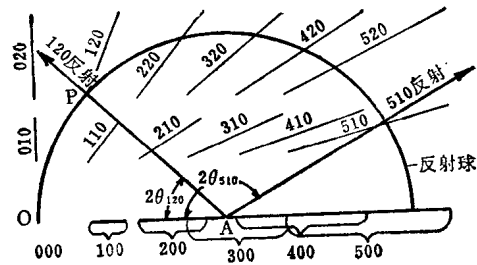


图 5-4 劳厄法厄瓦尔德图解的另一种作图方法

都是从反射球心 A 一点发出,因此便于比较各条衍射线的 2θ 角,同时还便于解释劳厄衍射花样的规律性以及由于晶体不完整性而引起的劳厄斑点的变形。在第 2 章中曾经指出:同一晶带的倒易阵点位于过原点的倒易阵点平面上。对劳厄法而言,同一晶带的倒易阵点线段构成一个过原点的倒易阵点线段平面。这个平面与反射球相交,其交线为一个圆,如图 5-5 (a) 所示,从反射球心向这个交截圆连线(即衍射线方向),形成一个晶带衍射圆锥。晶带衍射圆锥的轴即为晶带轴,入射线是晶带圆锥的一条母线。由于底片垂直入射线而不垂直晶带轴,因此晶带衍射圆锥与底片相交的交线为过底片中心的椭圆,而不是正圆。凡是位于同一椭圆上的劳厄斑点都属于同一个晶带。

晶带椭圆的大小取决于晶带轴与入射线的夹角 α 。随 α 角的增大,晶带椭圆增大。当 $\alpha < 45^\circ$ 时,所得到的都是过原点的椭圆;当 $\alpha = 45^\circ$ 时,得到的是抛物线;当 $90^\circ > \alpha > 45^\circ$ 时,在背射劳厄相上得到如图 5-5 (b) 所示的双曲线;当 $\alpha = 90^\circ$ 时,则得到的是过底片中心的直线。

在劳厄衍射花样中,斑点的相对位置可用 2θ 角来表示。从图 5-1 的衍射几何关系可以得出:

$$\tan 2\theta = \frac{L}{D} \quad (5-1)$$

式中 L——劳厄斑点到底片中心的距离;

D——试样到底片的距离。

在劳厄衍射花样中一个晶面的多级反射互相重合形成一个斑点。例如, 100、200、300……在劳厄相上只能得到一个衍射斑点。这是因为一级衍射是由波长为 λ 的辐射形成,二级反射是由波长为 $\frac{\lambda}{2}$ 的辐射形成,三级反射由 $\frac{\lambda}{3}$ 辐射形成,等等。面间距 d 和波长 λ 同时做相应的改变,其结果 θ 角并不改变。所以,任何一个劳厄斑点的位置,都不会因晶面间距的变化而有所变动。由此看来,两种取向与结构相同的晶体,尽管点阵常数不同,仍能形成相同的劳厄衍射花样。

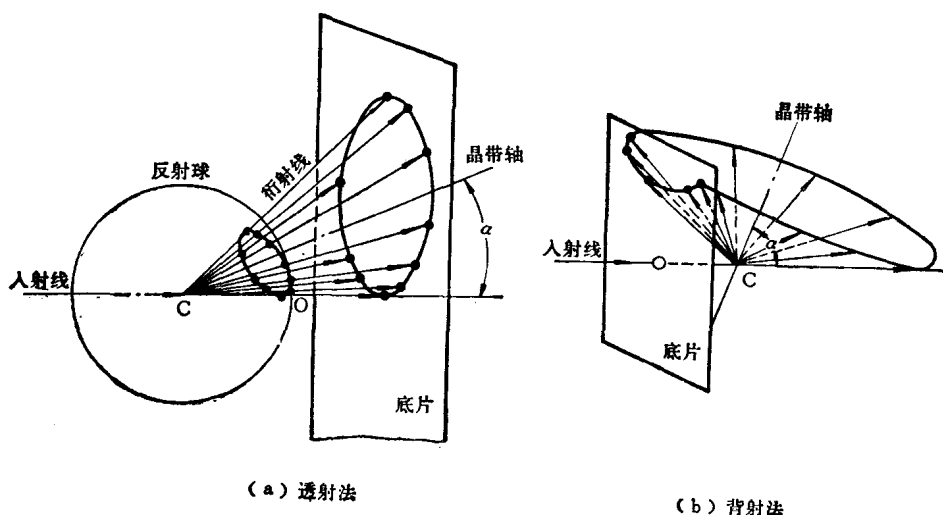


图 5-5 晶带衍射示意图

5.3 劳厄衍射花样指数化

劳厄衍射花样指数化就是确定各个斑点是由什么指数的晶面反射而得到的，劳厄斑点的指数是以其反射晶面的指数来标定。劳厄衍射花样指数化的方法通常是首先作衍射花样的极射赤面投影，然后在标准投影图的帮助下标出各衍射斑点和主要晶带轴的指数。下面介绍两种指数化方法：（1）以透射法衍射花样为例介绍极射赤面投影法；（2）以背射法衍射花样为例介绍格伦林格（Greninger, A.B.）图表法。

5.3.1 极射赤面投影法

所谓作劳厄斑点的极射赤面投影，就是作劳厄斑点所对应的反射晶面的极射赤面投影。图5-6所示的是透射劳厄法衍射花样中某个劳厄斑点与其极射赤面投影的几何关系。P为任意一个衍射斑点，CN为其反射面的法线，按第2.4节的极射赤面投影方法，Q点为反射晶面的极射赤面投影。从图中的几何关系可以得出：

$$OP = D \tan 2\theta \quad (5-2)$$

$$CQ = R \tan \left(45^\circ - \frac{\theta}{2} \right) \quad (5-3)$$

式中 OP——劳厄斑点到底片中心的距离；

D——试样到底片的距离；

CQ——极射赤面投影点到投影面中心的距离；

R——投影面的基圆半径。

从衍射原理得知，入射线、反射线和反射面法线三者共面，因此 P 和 Q 两点也都在这个平面上。如果将投影面与底片重合，并令其中心重合，这时劳厄斑点 P 和它的极射赤面投影 Q 必定位于过投影面中心的一条直线上，且分别位于投影面中心的两侧。

根据上述几何关系，在吴氏网的帮助下，可以作出各个劳厄斑点的极射赤面投影，其方法如下：

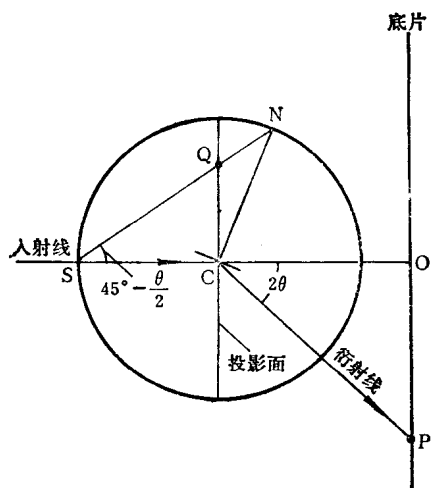


图 5-6 透射劳厄法衍射斑点的极射赤面投影

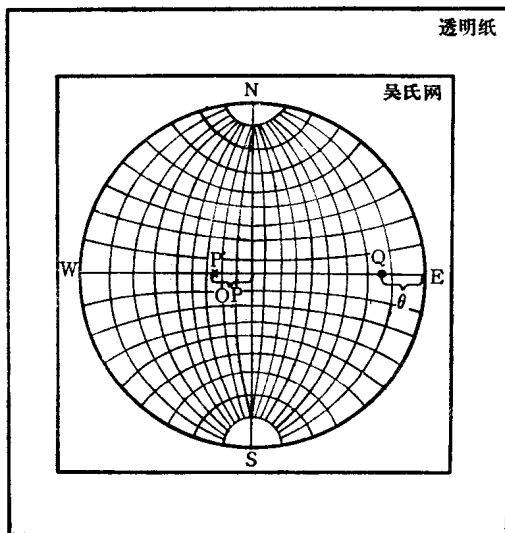


图 5-7 劳厄斑点与其极射赤面投影

5.3.2 格伦林格图表法

A diagram of a sphere with four great circles labeled A, B, C, and D. The circles intersect at four points labeled a, b, c, and d. A central cross marks the intersection of the circles.

87.

格伦林格图表是根据背射劳厄法衍射几何，将衍射花样中的斑点用其反射面法线的角坐标来描述的一种投影网。图5-9所示的是一个劳厄斑点的坐标与其角坐标的关系。图形是从晶体向底片方向看过去的。入射线沿Oz方向投射到试样C上，x轴和y轴位于底片平面上，CN为反射面的法线，CS为衍射线，S(x、y)为劳厄斑点，W为反射面所处的晶带的晶带轴，它在yz平面上。

当反射面绕晶带轴W转动时，反射面法线CN在底片上所描绘的轨迹为AB直线，而劳厄斑点所描绘的轨迹为双曲线HK。这也就是说，以W为轴的晶带中所有晶面的法线与底片的交点都在直线AB上，而其衍射线与底片的交点（即劳厄斑点）都在双曲线HK上。为了用反射面法线的角坐标来表达衍射斑点的位置，必须找出衍射斑点的坐标(x、y)与其反射面法线角坐标(γ 、 δ)之间的关系。从图5-9可以得出：

$$\begin{aligned} x &= OS \sin \mu \\ y &= OS \cos \mu \\ OS &= OC \tan 2\sigma \end{aligned}$$

所以

$$\left. \begin{aligned} x &= OC \tan 2\sigma \cdot \sin \mu \\ y &= OC \tan 2\sigma \cdot \cos \mu \end{aligned} \right\} \quad (5-4)$$

式中OC=D为试样到底片的距离；角 μ 和 σ 可由角 γ 和 δ 通过下式求得

$$\tan \mu = \frac{FN}{FO} = \frac{CF \tan \delta}{CF \sin \gamma} = \frac{\tan \delta}{\sin \gamma} \quad (5-5)$$

$$\begin{aligned} \tan \sigma &= \frac{ON}{OC} = \left(\frac{FN}{\sin \mu} \right) \left(\frac{1}{CF \cos \gamma} \right) = \left(\frac{CF \tan \delta}{\sin \mu} \right) \left(\frac{1}{CF \cos \gamma} \right) \\ &= \frac{\tan \delta}{\sin \mu \cos \gamma} \end{aligned} \quad (5-6)$$

格伦林格利用关系式(5-4)、(5-5)和(5-6)对一定的D值，给出一系列的 γ 和 δ 值，计算出相应的衍射斑点的坐标位置，并将所得的计算结果绘制成图表，称为格伦林格图表或称格氏网。图5-10所示的是2°间隔的格伦林格图表。自左向右的双曲线为 γ 值恒定的曲线，自上而下的双曲线为 δ 值恒定的曲线。下半部是一个量角器。为了便于测量，格氏网要用墨线描绘在透明的背影上，最好是在照相底片上摄正相制成。

利用格氏网可以直接从背射劳厄法衍射花样上读出每个衍射斑点所对应的反射面法线的角坐标 γ 和 δ ，然后在吴氏网的帮助下作出劳厄斑点的极射赤面投影。其方法如下：

将格氏网放在衍射花样上面，使格氏网中心与衍射花样中心重合，让格氏网的 $\delta=0^\circ$ 的直线与衍射花样的y轴重合，格氏网的 $\gamma=0^\circ$ 的直线与衍射花样的x轴重合，并且要注意底片的反正，即如果摄照时底片的定向切角在右上角，则当测量时要将切角放在左上角，如图5-11(a)所示。这是因为制备格氏网时是逆入射线方向观察的，而通常对晶体取向的观测是顺入射方向进行，为此要将底片翻个面。另取一张透明纸放在吴氏网上，让投影基圆与吴氏网基圆相等，使吴氏网的赤道直线与底片的y轴重合，吴氏网的两极连线与底片的x轴重合，如图5-11(b)所示。由格氏网上读出的某劳厄斑点“1”的角坐标值 γ 和 δ ，在吴氏网的帮助下将它绘在图5-11(b)的透明纸上，其中 γ 角从吴氏网中心沿赤道直线度量， δ 角从吴氏网的赤道直线起沿大圆弧度量，所得到的“1'”即为劳厄斑点“1”的极射赤面投影。用同样的方法可以绘出其余劳厄斑点的极射赤面投影。当测量底片下半部

的斑点时，只要将格氏网转 180° 就可以了。

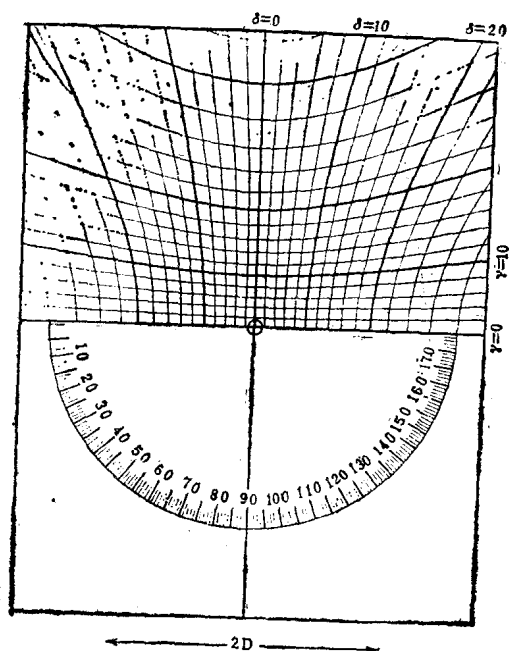


图 5-10 格伦林格图表 ($D = 3$ 厘米)

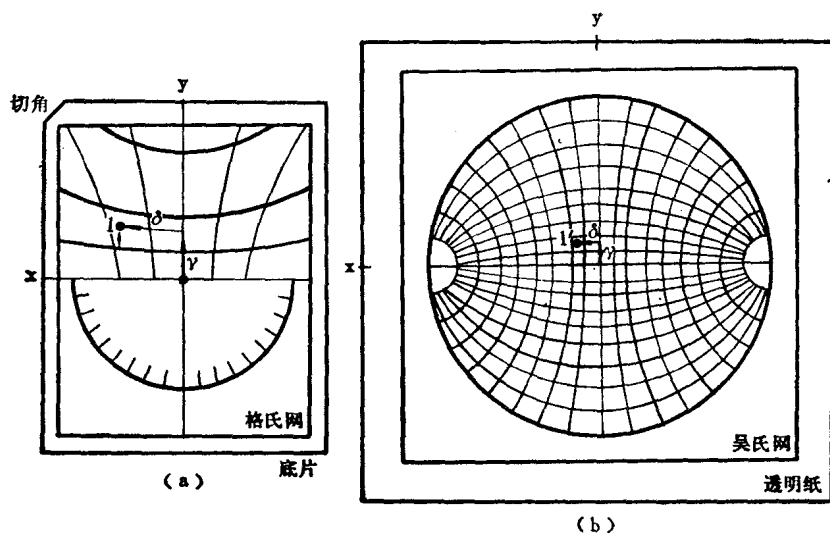


图 5-11 用格氏网作劳厄斑点的极射赤面投影的示意图

如果只要求定出各晶带轴的指数时，也可以不必逐一地测量每一个斑点，只要绘出晶带轴的极射赤面投影就可以了。在这种情况下，可采用另一种测量方法，如图5-12所示。首先将底片转动一定的角度 ϵ ，旋转角 ϵ 用格氏网下半部的量角器度量，使其晶带A的极射赤面投影双曲线与格氏网的某条 γ 值恒定的曲线重合，如图5-12 (a) 所示。将图 5-12(b) 中吴氏网上的透明纸向同样的方向转相同的角度 ϵ 。将由格氏网上量出的晶带A的 γ 角，在吴氏网的帮助下绘在图5-12 (b) 的透明纸上，沿赤道直线自边缘向中心量 γ 角得 P_A 点，

即为晶带A的晶带轴的极射赤面投影。其余的晶带轴的极射赤面投影可用同样的方法绘出。

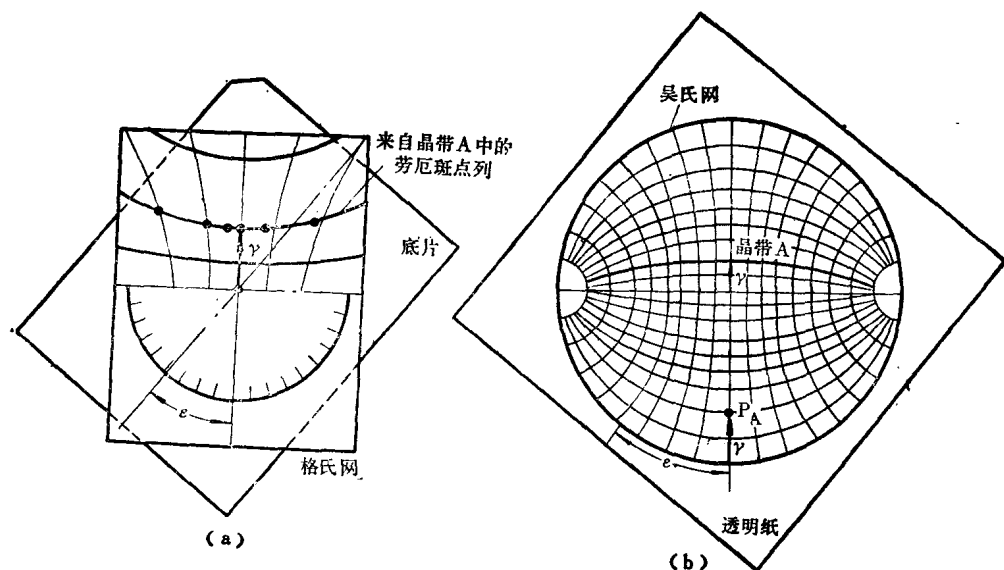


图 5-12 用格氏网作晶带轴极射赤面投影的示意图

绘制出极射赤面投影之后，可用上节讲过的同样方法进行指数标定，即用转换投影面后的投影图与标准投影图用尝试法反复对照，定出各极射赤面投影点的指数。

立方晶系晶带轴指数的标定还可以采用另一种方法，即将晶带轴极射赤面投影之间的夹角与晶轴（或晶面）间夹角的数据表（见附录8）进行对照，从而定出晶带轴的指数。这种方法也是尝试法，首先要注意那些比较显著的极点，例如，图5-13（铝单晶背射劳厄相中几个晶带轴的极射赤面投影图）中的同属于两个以上晶带的极点（1，3），晶带大圆弧的交点（a、b、c）以及形象显著的晶带椭圆的晶带轴极点（ P_A 、 P_B 、 P_C ）等。因为这些点一般均为 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 等低指数的极点。利用吴氏网量出这些极点的角距离，与附录8中晶面间夹角对照，给出可能的指数。例如，图5-13中极点1与 P_A 、 P_B 、 P_C 之间以及 P_B 与 P_C 之间的角距离都是 90° ；另外，1与a之间，a与 P_B 之间均为 45° ；a与b之间，b与 P_C 之间均为 55° ；1与b之间为 35° 。由附录8中查得， $\{100\}$ 与 $\{100\}$ 之间， $\{100\}$ 与 $\{110\}$ 之间， $\{110\}$ 与 $\{110\}$ 之间都可以为 90° ；而 $\{100\}$ 与 $\{110\}$ 之间为 45° ； $\{100\}$ 与 $\{111\}$ 之间为 54.7° ； $\{110\}$ 与 $\{111\}$ 之间为 35.3° 。将测得的角距离与查表得到的数据进行对照分析可以看出，上述几个极点的指数很可能是 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 。进一步分析便可以单一地确定各极点的指数，譬如1、a、 P_B 三个极点的指数都有可能是 $\{100\}$ 或 $\{110\}$ ，而a、b、 P_C 三个极点的指数都有可能是 $\{100\}$ 或 $\{111\}$ 。从这两种可能性中可以看出，极点a的指数只能是 $\{100\}$ 。这样一来1和 P_B 的指数就应为 $\{110\}$ 。由于极点b既与a、 P_C 成 55° ，又与1成 35° ，可以肯定极点b的指数为 $\{111\}$ ，从而也就知道 P_C 的指数为 $\{100\}$ 。

在初步确定了各极点的指数之后，将有关极点连成晶带大圆弧，如图5-14所示。检查所有各极点间的角距离是否与初定的指数有矛盾，如果没有矛盾，说明初定的指数是正确的，否则还要继续尝试下去，直到取得满意的结果为止。

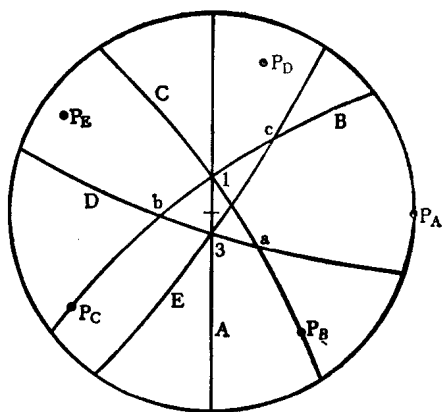


图 5-13 铝单晶背射劳厄相中晶带轴的极射赤面投影

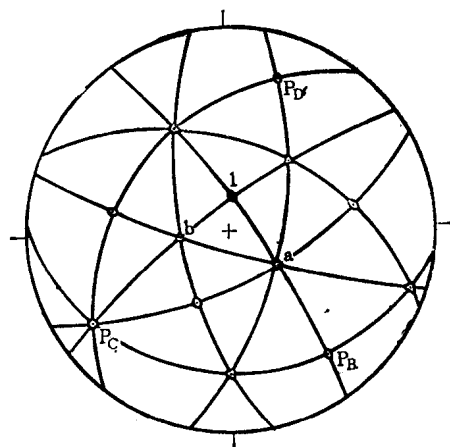


图 5-14 为图5-13经指数化后的极射赤面投影

5.4 晶体取向的测定

所谓晶体取向的测定，就是确定晶体的晶体学取向与试样的外观坐标之间的位向关系。

单晶体的劳厄衍射花样是由许多衍射斑点按一定的排列规律组成的，衍射斑点的位置是由晶体取向所决定的。因此，可以通过分析劳厄衍射花样来测定晶体取向。在实际工作中由于背射劳厄法不受试样尺寸和吸收的限制，所以它比透射法应用的更为广泛。

因为晶体取向是根据底片上劳厄斑点的位置而测得的，所以在实验时，必须首先将试样和底片的相对取向固定。如果所用的晶体有一定的几何外形，则可以让晶体的某一个棱平行于底片的一个边，使包括该棱的某一平面与底片平行，这样就可以使晶体与底片间的位置关系固定。但是一般的金属单晶，或多晶试样中的大晶粒并没有一定的几何外形，但它们往往被制成丝、棒、板或片状。如果试样是丝或棒时，一般可令试样的轴与方形或矩形底片的一个边平行，并在试样的某处（最好是距底片最近的一侧）作个直线记号，量出符号到底片的距离，这样便可将试样与底片的相对位置固定，如果是板状或片状试样，可使板或片的表面与底片平行，使试样的一边与底片的某边平行，以固定试样与底片的相对位置。不论哪种情况都要将底片的一个角剪去或在底片上作一“r”字形标记，借此标明底片与试样的向背方位。

用劳厄法测定晶体取向时，晶体取向与外观坐标之间的关系是通过极射赤面投影来描述的，所以在摄照好衍射花样之后，必须作出衍射花样的极射赤面投影。在一般的晶体定向工作中，并不要求作出所有劳厄斑点的极射赤面投影，而只要作几个主要晶带轴的极射赤面投影并进行指数化就可以了。

在极射赤面投影图上标出几个主要晶带轴，如 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 的极点指数之后，在吴氏网的帮助下，测量出它们与试样外观坐标的夹角，晶体取向测定工作就算完成了。

例如，图5-15 (b) 所示的极射赤面投影图，就是图5-15 (a) 所示的铝单晶背射劳厄法衍射花样晶体取向的完整描述。从其中可以很方便地测量出各主要晶体学取向与试样外观坐标之间的角距离。

如果晶体中只有一个具有物理意义的方向时（例如试样平面的法线方向），也可以只用单位极射赤面投影三角形来描述晶体取向。

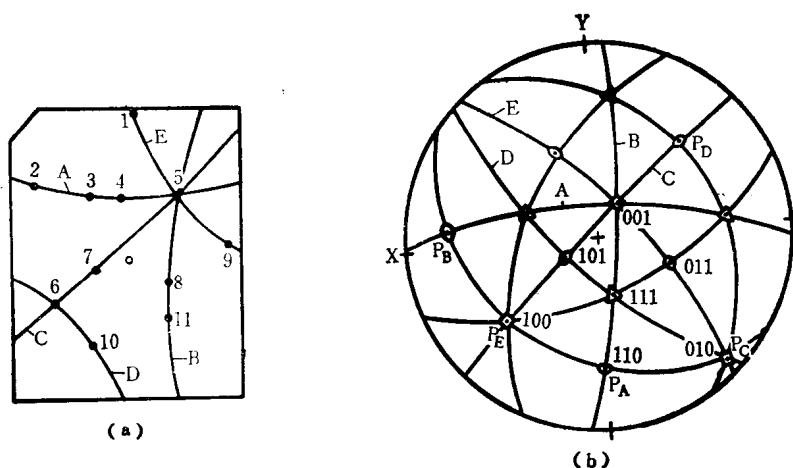


图 5-15 铝单晶背射劳厄衍射花样示意图 (a) 及其极射赤面投影 (b)

在一个立方晶系的标准投影图中,如果只标出 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 型晶面的极点时,整个投影图被划分为各以 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 为顶点的24个等效三角形,如图5-16所示。把这样的三角形称为单位极射赤面投影三角形。

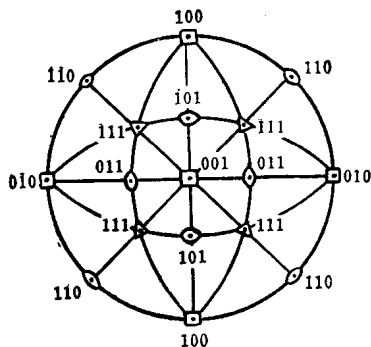


图 5-16 立方晶系标准投影图

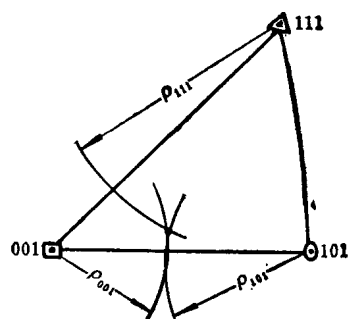


图 5-17 用单位极射赤面投影三角形描述晶体取向

假如我们对图5-15所示的铝单晶进行压力试验,令压力轴垂直试样平面,这时我们所要知道的是晶体相对压力轴的取向,即试样平面的法线方向与某几个低指数晶向之间的取向关系。在图5-15 (b) 中可以看出,投影面的中心为试样表面法线的极射赤面投影,即压力轴的取向,它位于极射赤面投影三角形 $(001)-(101)-(111)$ 中。在这种情况下,压力轴的取向可以用单位极射赤面投影三角形 $(001)-(101)-(111)$ 来表示。其方法如下:

首先,单独绘出单位极射赤面投影三角形 $(001)-(101)-(111)$,如图5-17所示。从图5-15 (b) 量出投影中心到单位极射赤面投影三角形 $(001)-(101)-(111)$ 三个顶点的角距离 ρ_{001} 、 ρ_{101} 和 ρ_{111} 。然后,在图5-17所绘的单位极射赤面投影三角形中分别绘出距三个顶点角距离为 ρ_{001} 、 ρ_{101} 和 ρ_{111} 的三条弧线,这三条弧线的交点就是压力轴的极射赤面

投影。

图5-17的另一种绘制方法是利用转换投影面的办法，将图5-15 (b) 所示的极射赤面投影整体转移到 (001) 投影面上去。然后，将单位极射赤面投影三角形 (001) - (101) - (111) 连同压力轴的极射赤面投影一起单独绘制出来，即为图5-17。

劳厄定向可用于单晶体的定向切割、定向安装，还可用来测定相邻晶粒、亚结构和基体、新相和母相之间的取向关系。

5.5 晶体的定向安装和对称性的测定

在进行单晶体衍射分析时，经常需要让入射线沿晶体的某一对称轴方向投射到试样上，摄取与该对称轴次相应的对称分布的衍射花样。为了达到这个目的，事先必须将试样安装在能作三轴转动和读数的三圆测角台试样架上。首先让测角台三个转动方向的读数都位于零点，摄照一张任意取向的劳厄相（例如，图5-15a），并作晶体取向测定，用极射赤面投影图表示出来（例如，图5-15b）。然后再根据定向安装方位的要求，按极射赤面投影图上求出的转动方向和角度，来相应地转动测角台的三个转动轴，将试样调整到所要求的方位。

下面以图5-15所示的铝单晶背射劳厄相为例，将这个任意取向安装的试样，调整到 $[001]$ 取向与入射线（Z轴）平行， $[100]$ 取向直立（Y轴）， $[010]$ 取向水平（X轴）的方位。首先在极射赤面投影图上（图5-15b）求出其转动方向和角度：（1）在吴氏网的帮助下，将100极点绕投影基圆中心轴逆时针转 53° 到达投影基圆的直立轴上，其余极点均绕中心轴逆时针转 53° ，如图5-18 (a) 所示（图中只绘出100，010和001三个极点），（2）在图5-18 (a) 的基础上，再将100极点绕水平轴逆时针转 22° 到达直立轴下端的圆周上，

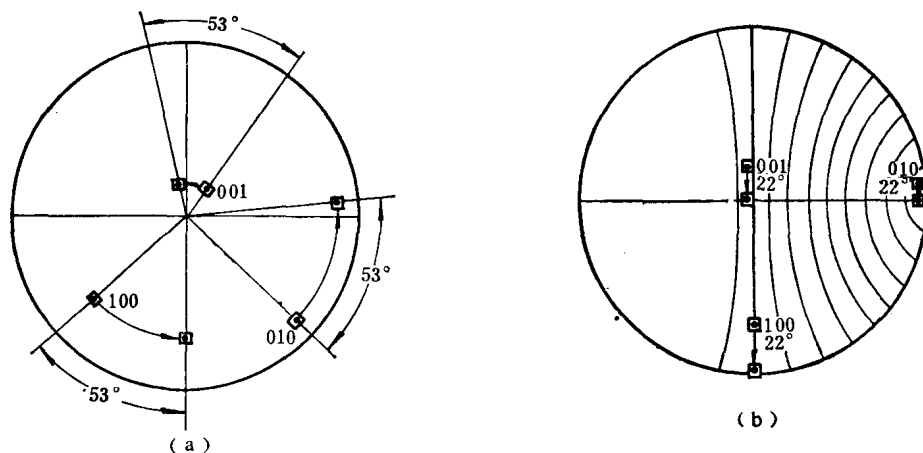


图 5-18 晶体转动时极点的移动步骤

其余极点均绕水平轴逆时针转 22° ，如图5-18 (b) 所示；（3）将100极点绕直立轴顺时针转 8° 。由于100极点已在直立轴上，故其位置不变，而001和010极点分别移到投影中心和水平轴右端的圆周上，其余极点均绕直立轴顺时针转 6° ，此时便达到了所要求的定向安装方位，如图5-16所示。然后，按照在极射赤面投影图上求出的转动方向和角度转动试样

架测角台的三个转动轴，即依次将Z轴（入射线方向）逆时针转 53° ，X轴（水平轴）逆时针转 22° ，Y轴（直立轴）顺时针转 6° 。试样便处于所要求的定向安装方位。按这种方位拍摄的劳厄相呈现四次对称分布特征，如图5-19所示。

用劳厄法测定晶体的宏观对称性，就是让入射线沿所探测的对称轴方向投射，摄照劳厄相。根据劳厄相的对称分布特征来确定该对称轴的轴次。如果用劳厄法测定晶体三个主晶轴（例如，立方晶系的100、110和111晶轴）上的对称性，便可推演出整个晶体的对称性。

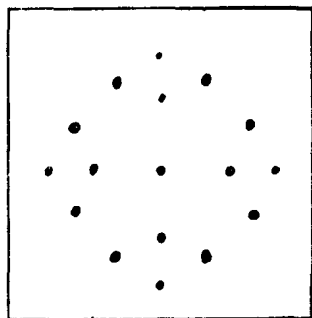


图 5-19 铝单晶的四次对称劳厄相

5.6 滑移面和孪生面的测定

滑移面和孪生面的测定，就是要测定滑移面或孪生面的面指数。具体的作法是：将单晶试样磨出相互间成一定角度 ϕ 的两个磨面，利用极射赤面投影方法，将两个磨面的极射赤面投影和滑移面或孪生面在两个磨面上出露的滑移线或孪生带的极射赤面投影，通过转换投影面方法，同时描绘在以某个磨面为投影面的极射赤面投影图上，由此可定出滑移面或孪生面极射赤面投影的位置。然后用背射劳厄定向方法测定两个磨面的指数，从而可确定滑移面或孪生面的面指数。

图5-20 (a) 绘出的是单晶试样的A、B两个金相磨面上的滑移线。A、B两面间的夹角为 ϕ （通常 ϕ 为 90° ），令SN与A、B两面的交线WE垂直，作为投影时的参考线。ab和bc分别为滑移面P在A、B磨面上出露的滑移线。滑移线ab与SN和WE的夹角分别为 α 和 β ，滑移线bc与WE的夹角为 γ 。以A磨面为投影面所作的极射赤面投影，如图5-20(b) 所

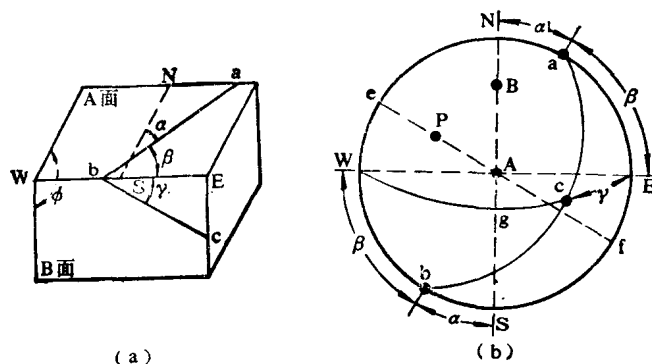


图 5-20 A、B面上滑移线的极射赤面投影

示。A面的极射赤面投影位于投影基圆中心。从极点N和S沿投影基圆分别量 α 角得a、b两点，即为滑移线ab的极射赤面投影。这时只能确定滑移面P的极射赤面投影位于距a、b点 90° 的e、f点连成的大圆直径上，但还不能确定它的具体位置。因此还必须将B面上滑移线bc的极射赤面投影，通过转换投影面的方法也绘到A投影面上来。由于A、B两面间的夹角为 ϕ ，所以，在A投影基圆上从S点沿SN向上量 ϕ 角得g点，过WgE的大圆弧即为B面投影基圆在A投影面的位置，它表示B面的空间位置。从WgE大圆弧沿SN向上量 90° 得B点，即为B面的极射赤面投影。由E点沿EgW大圆弧量 γ 角得c点，即为B面上滑移线bc的极射赤面投影。因此c点位于滑移面P上。由此可以确定，过acb的大圆弧即为滑移面P的空间位置，从acb大圆弧沿fe向内量 90° 得P点，即为滑移面P的极射赤面投影。这样，就在A投影面上绘出了A磨面、B磨面和滑移面P的极射赤面投影A、B和P。当用背射劳厄定向方法测定出A和B点的指数之后，便可在极射赤面投影图上标定出滑移面P的面指数。

用同样的方法可测定孪生面的面指数。运用上述方法，还可以确定金相试样磨面上片状沉淀相、马氏体相等相变产物在母相中生成时的惯习面指数。

6 多晶体衍射的照相方法

多晶体衍射的照相方法采用单色(标识)X射线作辐射源,被分析的试样多数情况为很细($10^{-3}\sim 10^{-5}\text{cm}$)的粉末,故亦称之为粉末法。但根据需要也可以采用多晶体块、片、丝等作试样。衍射花样用照相方法摄照。

6.1 粉末法成相原理

粉末试样是由数目极多的微小晶粒组成,这些晶粒的取向完全是无规则的,各晶粒中指数相同的晶面取向分布于空间的任意方向。如果采用倒易空间的概念,则这些晶面的倒易矢量分布于整个倒易空间的各个方向,而它们的倒易阵点布满在以倒易矢量的长度($r^* = \frac{1}{d_{\text{HKL}}}$)为半径的倒易球面上。由于等同晶面族 $\{\text{HKL}\}$ 的面间距相等,所以,等同晶面族的倒易阵点都分布在同一个倒易球面上,各等同晶面族的倒易阵点分别分布在以倒易点阵原点为中心的同心倒易球面上。在满足衍射条件时,根据厄瓦尔德图解原理,反射球与倒易球相交,其交线为一系列垂直于入射线的圆,如图6-1所示。从反射球中心向这些圆周连线组成数个以入射线为公共轴的共顶圆锥,圆锥的母线就是衍射线的方向,锥顶角等于 4θ 。这样的圆锥称为衍射圆锥。

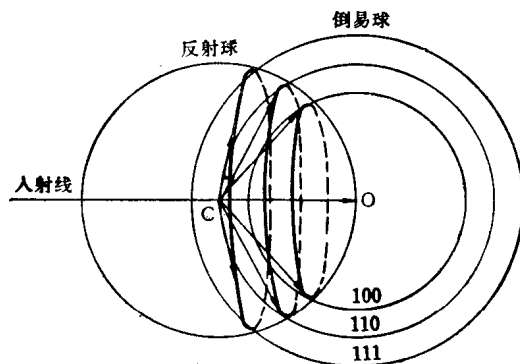


图 6-1 粉末法成相原理

在摄照衍射花样时,由于底片安放的位置不同便会得到不同形式的衍射花样。如果在试样的两侧安放两张平面底片,使底片与入射线垂直,如图6-2所示,所得到的衍射花样为以入射线与底片交点为中心的同心圆,这些同心圆称为衍射圆环。其中,衍射角 2θ 小于 90° 的衍射范围称前反射区,衍射角 2θ 大于 90° 的衍射范围称为背反射区。平面底片在前反射区一般只能摄照 $2\theta < 60^\circ$ 的衍射圆环,在背反射区只能摄照 $2\theta > 120^\circ$ 的衍射圆环,那些 $2\theta = 60^\circ \sim 120^\circ$ 的衍射圆环由于底片尺寸有限,衍射线不能与底片相交。

如果需要记录所有的衍射圆环就必须采用圆筒形底片,即用一张长条底片将它卷成圆筒形状,把试样安放在圆筒底片的轴心上,调整入射线与圆筒底片中心轴垂直并通过其中心,如图6-3所示。这样,所有的衍射圆锥都有可能与底片相交,它们的交线为衍射圆环

的部分弧段。将底片展开放平即得到如图6-3所示的衍射花样。

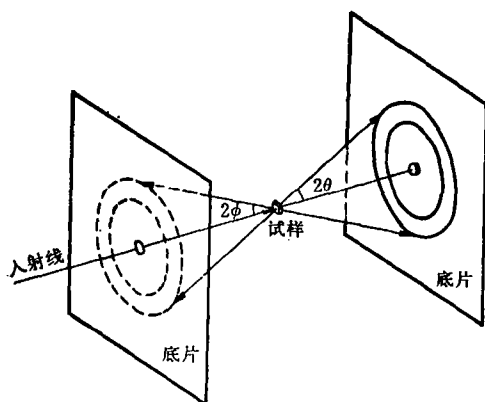


图 6-2 平面底片拍照示意图

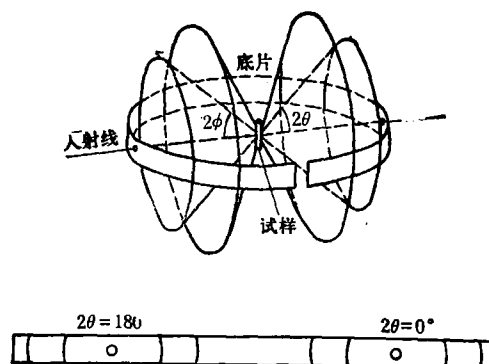


图 6-3 圆筒底片拍照示意图

6.2 德拜-谢乐法

6.2.1 德拜相机

德拜相机是按照图6-3所示的衍射几何设计的。图6-4和图6-5分别为德拜相机的 外观照片和剖面示意图。

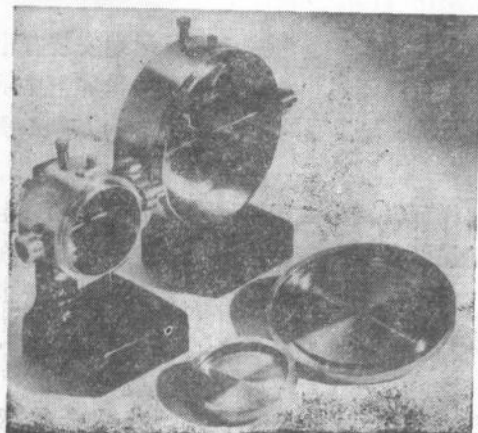


图 6-4 德拜相机外观图

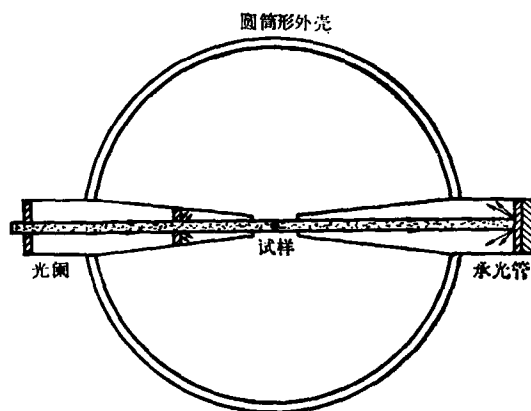


图 6-5 德拜相机剖面示意图

德拜相机是由圆筒形外壳、试样架、光阑和承光管等部分构成。照相底片紧贴在圆筒外壳的内壁，相机的半径等于底片的曲率半径，因此，要求相机的内壁加工得非常光滑，其曲率半径要非常准确，否则会给衍射花样的测量和计算带来误差。

德拜相机的直径一般为57.3mm或114.6mm。它的优点在于，当相机直径 $D=57.3$ mm时，其周长 $\pi D=180$ mm，因为圆心角为 360° ，所以底片上每1mm长度对应 2° 圆心角；当 $D=114.6$ mm时，其周长 $\pi D=360$ mm，所以底片上每1mm长度对应 1° 圆心角。这样的相机直径可使衍射花样的计算简化。

试样架在相机的中心轴上，试样架上装有专门的调整装置，在它的帮助下，可将细小

的圆柱试样调整到与相机中心轴重合。

光阑的主要作用是限制入射线的不平行度和固定入射线的尺寸和位置。图6-6(a)所示的是准直管光阑的构造示意图。它是由一个黄铜管制成，里面有两个限光孔 S_1 和 S_2 ，出口处为第三个限光孔 S_3 。限光孔 S_1 和 S_2 的作用是控制入射线的尺寸、位置和平行度，它们的直径一般为0.2~1.2mm。限光孔 S_3 的作用是吸收由限光孔 S_2 所产生的寄生散射，它的尺寸应稍大于通过 S_1 和 S_2 的主光束横截面积，以防再次产生寄生散射。限光孔愈细，摄得的衍射线条愈细，衍射花样的质量愈好。但是限光孔愈小，通过入射线的能量愈少，因而曝光时间将增加。所以，要按实际需要选用适当的限光孔尺寸。

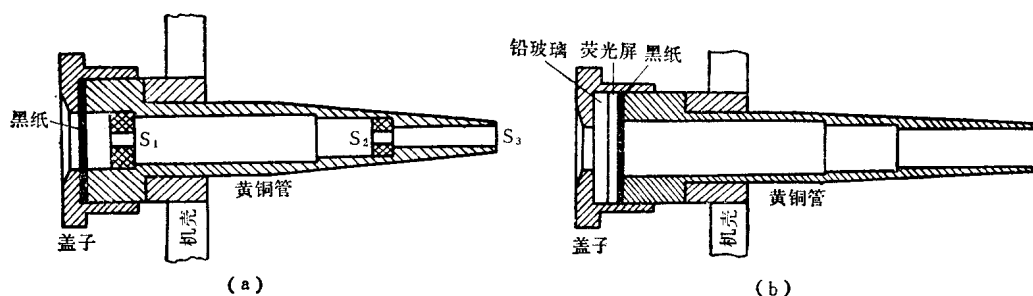


图 6-6

(a) 准直管光阑和 (b) 承光管

图6-6 (b) 所示的是承光管的构造示意图，它也是由黄铜管制成，在其尾端安装有铅玻璃，在铅玻璃前放上一片荧光屏。在调整相机时，可以透过铅玻璃观察在荧光屏上显示出来的入射线和试样的相对位置。同时，铅玻璃对X射线有强烈的吸收作用，可以确保操作人员的安全。

光阑和承光管的尾端应尽可能地靠近试样，这样可以减少由于空气散射而引起的寄生散射对衍射花样的影响。另外，光阑和承光管分别在低角度和高角度占据一定的区间，在这个区间是得不到衍射线条的，即形成两个死区。为了减小这两个死区，光阑和承光管的外形尺寸应尽可能做小些，并将它们的尾端加工成收敛的圆锥形状。

6.2.2 试样制备

最常用的试样为细圆柱状的粉末集合体，圆柱直径一般为0.5mm左右。获得金属及合金粉末的方法为：对非脆性样品可将其锉成粉末；对脆性样品可先将其打碎，然后辗磨成粉末。所得到的粉末要通过250~325目的筛孔，因为当粉末颗粒过大（大于 10^{-3} cm）时，参加衍射的晶粒数少，会使衍射线条起麻甚至不连续。但如果粉末颗粒过细（小于 10^{-5} cm）时，会使衍射线条变宽。这些都不利于分析工作。在筛选两相以上的合金粉末时，必须让全部粉末通过所需要的筛孔后，经搅拌均匀才能从其中制备试样，决不能只取先通过筛孔的细粉作试样，而将粗粉丢掉，因为合金中各相的脆性不同，较脆的相容易磨细，先通过筛孔，而那些不太脆的相尚未通过，这样得到的细粉末与原合金的组分不同，因而造成人为的误差。采用锉削或辗磨等机械方法得到的粉末具有很大的内应力，它导致衍射线条变宽，不利于分析工作。因此，必须将粉末在真空或保护性气氛中退火以消除内应力。如果需要对合金中某些很微量的相进行分析时，则要用电解萃取的方法将这些微量

相单独分离出来。用电解萃取方法获得的粉末要经过清洗和真空干燥后才能作为试样使用。

将粉末处理好之后，制成直径为0.5毫米，长10毫米左右的圆柱试样。制备圆柱试样的方法很多，其中常用方法有以下几种：

1) 在很细的玻璃丝（最好是硼酸锂镀膜玻璃丝）上涂一薄层胶水等粘结剂，然后在粉末中滚动，作成粗细均匀的圆柱试样。

2) 将粉末填充在硼酸锂镀膜玻璃、醋酸纤维（或硝酸纤维）或石英等制成的毛细管中制成所需尺寸的试样。其中石英毛细管可用于高温照相。

3) 将粉末用胶水调好填入金属毛细管中，然后用金属丝将粉末推出2~3毫米长，作为摄影试样，余下部分连同金属毛细管一起作为支承柱，以便往试样台上安装。

4) 金属丝可以直接用来作试样。但由于拉丝时产生择优取向，因此衍射线条往往是不连续的。

6.2.3 底片的安装

德拜相机采用长条底片，其长短宽窄应根据相机的大小而定。安装前在光阑和承光管的位置处打好孔。安装时应将底片紧靠相机内壁，并用压紧装置使底片固定不动。底片的安装方式按圆筒底片开口处所在位置的不同，可分为以下几种：

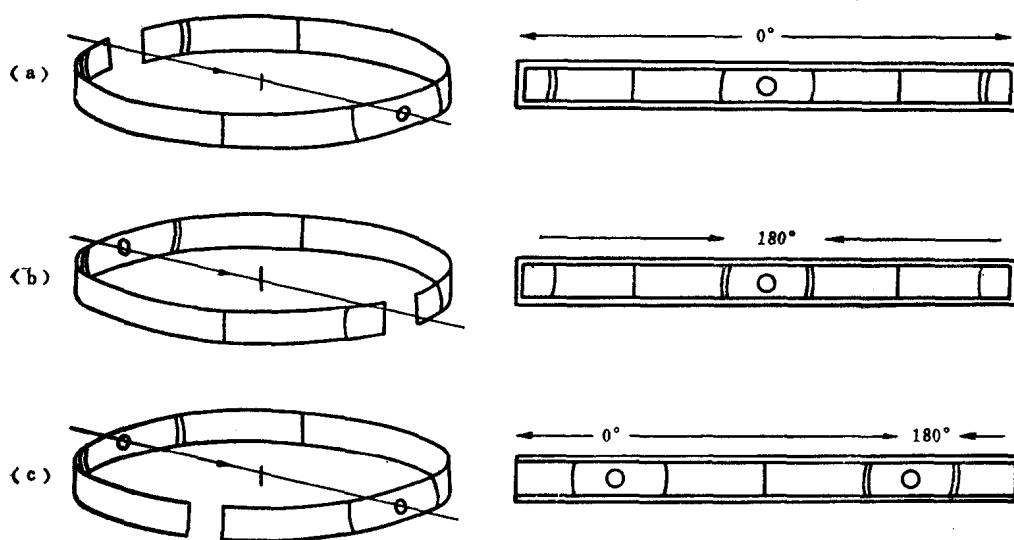


图 6-7 底片的安装方式

(a) 正装法；(b) 反装法；(c) 不对称装法

1) 正装法：如图6-7 (a) 所示，底片中心是安放承光管的位置，圆筒底片开口在光阑的两侧。衍射角 2θ 从底片中心向两侧逐渐增加。这种装底片方法常用于物相分析等工作。

2) 反装法：如图6-7 (b) 所示，底片中心有一个孔，是安放光阑的位置，圆筒底片的开口在承光管的两侧。 2θ 角从底片中心向两侧逐渐减小。这种装底片方法可用于点阵常数的测定。

3) 不对称装法：如图6-7 (c) 所示，底片上有两个孔，分别为安放光阑和承光管的

位置，圆筒底片开口在光阑和承光管之间。这种安装底片的方法可以直接由底片上测算出圆筒底片的曲率半径。因此，可校正由于底片收缩、试样偏心以及相机半径不准确所产生的误差。这样装底片的方法较适用于点阵常数的精确测定。

6.2.4 衍射花样的测量和计算

德拜法衍射花样的测量主要是测量衍射线条的相对位置和相对强度，然后再计算出 θ 角和晶面间距 d_{HKL} 。

每个德拜相都包括一系列的衍射圆弧对，每对衍射圆弧是它所对应的衍射圆锥与底片相交时所留下的痕迹，它代表一种等同晶面族 $\{HKL\}$ 的反射。当需要计算 θ 角时，首先要知道它所对应的衍射线条的相对位置。所谓测量衍射线条的相对位置就是要测量衍射圆弧的线间距 $2L$ 。

如果测量精度要求不高，可以采用底片测量箱，如图6-8所示。在它的下部是照明光源，箱上面盖一块毛玻璃，将被测底片放在毛玻璃上。在毛玻璃的上部装有一根毫米刻度的直尺，尺上有游标，游标尺上装一个放大镜。滑动游标尺可以测量每根线条的相对位置，每对衍射弧的相对位置差就是它们的线间距 $2L$ 。用这种装置测量的精确度可达 10^{-1} mm 。如果要求更精确的测量，则需用精密比长仪，它的测量精确度可达 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mm}$ 。

测量线间距 $2L$ 时，应特别注意，一定要准确地测量衍射圆弧中线上的间距，如果测量的位置不准确会带来显著的误差。

通过衍射弧线间距 $2L$ 计算 θ 角的公式，可以从图6-9所示的衍射几何中得出。

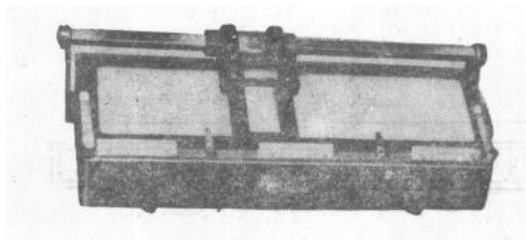


图 6-8 底片测量箱

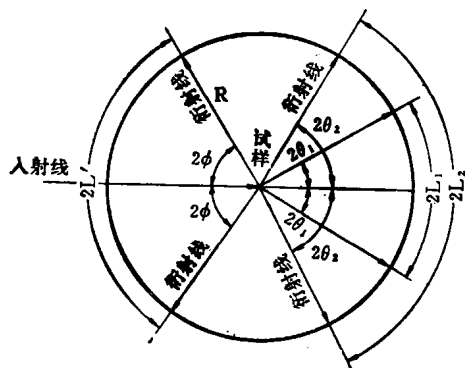


图 6-9 德拜法衍射几何

对前反射区，即当 $2\theta < 90^\circ$ 时，

$$2L = R \cdot 4\theta (\text{弧度}) \quad (6-1)$$

式中 R ——相机半径，即圆筒底片的曲率半径。

如果 (6-1) 式中的 θ 用角度表示，则

$$2L = R \cdot 4\theta \frac{2\pi}{360} = \frac{4R}{57.3} \theta$$

$$\theta = 2L \frac{57.3}{4R} \quad (6-2)$$

当相机的直径 $2R = 57.3 \text{ mm}$ 时， $\theta = \frac{2L}{2}$ ，

当相机的直径 $2R=114.6\text{mm}$ 时, $\theta = \frac{2L}{4}$ 。

对背反射区, 即 $2\theta > 90^\circ$ 时,

$$2L' = R \cdot 4\phi \text{ (弧度)} \quad (6-3)$$

式中 $2\phi = 180^\circ - 2\theta$, $\phi = 90^\circ - \theta$ 。

将 (6-3) 式中的 ϕ 用角度表示时, 则得

$$2L' = R \cdot 4\phi \frac{2\pi}{360} = \frac{4R}{57.3} (90^\circ - \theta)$$

$$\theta = 90^\circ - 2L' \frac{57.3}{4R} \quad (6-4)$$

当相机直径 $2R=57.3\text{mm}$ 时, $\theta = 90^\circ - \frac{2L'}{2}$,

当相机直径 $2R=114.6\text{mm}$ 时, $\theta = 90^\circ - \frac{2L'}{4}$ 。

因为X射线的波长 λ 为已知量, 所以在计算出 θ 角之后, 可利用布拉格方程 $2d_{\text{hkl}} \sin\theta = \lambda$, 计算出每对衍射圆弧所对应的反射面的面间距 d_{hkl} 。

至于衍射线相对强度, 当要求不很精确时, 一般可用目测法把一张衍射花样中的线条分为: 很强、强、中、弱、很弱等五级, 也可以把最强的线条定为100, 其余者则按其强弱程度用百分数来表示。如果需要精确的衍射强度数据, 则需要用衍射仪法 (见第7章), 并且要通过衍射强度公式 (见第4章) 进行计算。

6.2.5 照相机的分辨本领

照相机的分辨本领是指衍射花样中两条相邻线条分离程度的定量表征。它表示晶面间距变化时引起衍射线位置相对改变的灵敏程度。假如, 面间距 d 发生微小改变值为 Δd , 而在衍射花样中引起线条位置的相对变化为 ΔL , 则照相机的分辨本领 φ 可以表示为:

$$\Delta L = \varphi \frac{\Delta d}{d}$$

$$\text{或 } \varphi = \frac{\Delta L}{\frac{\Delta d}{d}} \quad (6-5)$$

由 (6-1) 式可得 $L = 2R \cdot \theta$, $\Delta L = 2R\Delta\theta$;

将布拉格方程改写成 $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$, 并微分得

$$\cos\theta \Delta\theta = -\frac{n\lambda}{2d^2} \Delta d = -\sin\theta \frac{\Delta d}{d}$$

或

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \Delta\theta$$

所以

$$\varphi = \frac{\Delta L}{\frac{\Delta d}{d}} = -2R \tan\theta \quad (6-6)$$

为了表示分辨本领与波长的关系，将 (6-6) 式改写为：

$$\varphi = -2R \frac{\sin \theta}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta}} = -2R \frac{\frac{n\lambda}{2d}}{\sqrt{1 - \left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2}} = -2R \frac{n\lambda}{\sqrt{4d^2 - (n\lambda)^2}} \quad (6-7)$$

从 (6-6) 和 (6-7) 式可以看出，相机的分辨本领与以下几个因素有关（在 φ 的表达式中负号没有实际意义）：

1) 相机半径 R 愈大分辨本领愈高。这是利用大直径相机的主要优点。但是相机直径的增大，会延长曝光时间，并增加由空气散射而引起的衍射背影。

2) θ 角愈大分辨本领愈高。所以衍射花样中高角度线条的 K_{a1} 和 K_{a2} 双线可明显的分开。

3) X射线的波长愈长，分辨本领愈高。所以，为了提高相机的分辨本领，在条件允许的情况下，应尽量采用波长较长的X射线。

4) 面间距愈大分辨本领愈低。因此，在分析大晶胞的试样时，应尽可能选用波长较长的X射线，以便抵偿由于晶胞过大对分辨本领的不良影响。

6.3 衍射花样的指数化

衍射花样的指数化就是确定每个衍射圆环所对应的干涉指数HKL，这是测定晶体结构的重要程序之一。各晶系的指数化方法各不相同。在金属及其合金的研究中经常遇到的是立方、六方和正方晶系的衍射花样，因此这里只介绍这三种晶系的指数化方法。

6.3.1 立方晶系衍射花样的指数化

立方晶系的面间距公式为：

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$$

将 d_{HKL} 的表达式代入布拉格方程得

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

或
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$

式中 $(H^2 + K^2 + L^2)$ 为整数，令 $(H^2 + K^2 + L^2) = m$ 。

在同一衍射花样中，各衍射线条的 $\sin^2 \theta$ 顺序比为：

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \dots = m_1 : m_2 : m_3 : \dots \quad (6-8)$$

根据衍射花样的系统消光规律（见第4.3节）得知，立方晶系中各种晶体结构类型衍射线条出现的顺序应如图6-10所示。将其中前10条衍射线的干涉指数、干涉指数的平方和以及干涉指数平方和的顺序比（等于 $\sin^2 \theta$ 的顺序比）列于表6-1中。

从表6-1中可以看出，四种结构类型的干涉指数平方和的顺序比是各不相同的。在进行指数化时，只要首先计算出各衍射线条的 $\sin^2 \theta$ 顺序比，然后与表6-1中的 $\frac{m_i}{m_1}$ 顺序比相

对照，便可确定其晶体结构类型和各衍射线条的干涉指数。

1	2	3	4	5	6	8	9	10	12	14	16	18	19	20	21	22	24	
																		简单立方
																		体心立方
																		面心立方
																		金刚石立方

图 6-10 立方晶系衍射花样示意图

表 6-1 衍射线的干涉指数

衍射线的顺序号	简单立方			体心立方			面心立方			金刚石立方		
	HKL	m	$\frac{m_i}{m_1}$	HKL	m	$\frac{m_i}{m_1}$	HKL	m	$\frac{m_i}{m_1}$	HKL	m	$\frac{m_i}{m_1}$
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1	111	3	1
2	110	2	2	200	4	2	200	4	1.33	220	8	2.66
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66	311	11	3.67
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67	400	16	5.33
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4	331	19	6.33
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33	422	24	8
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33	333,511	27	9
8	300,221	9	9	400	16	8	420	20	6.67	440	32	10.67
9	310	10	10	411,330	18	9	422	24	8	531	35	11.67
10	311	11	11	420	20	10	333,511	27	9	620	40	13.33

这里需要强调说明的是简单立方与体心立方衍射花样的判别问题。初看起来，似乎它们的 $\frac{m_i}{m_1}$ 顺序比是相同的，但仔细分析是有差别的。可以从两个方面来区别这两种衍射花样：

1) 两种衍射花样中，前六条衍射线的 $\frac{m_i}{m_1}$ 顺序比是相同的，而第七条的顺序比值是不同的。因为在简单立方中， $\frac{m_i}{m_1}$ 顺序比等于 m 的顺序值。由于任何三个整数的平方和都不可能等于 7、15、23 等，故在 m 顺序值中不可能有 7、15、23 等数值。所以，简单立方的 $\frac{m_i}{m_1}$ 顺序比中不可能有 7、15、23 等数值。但是，在体心立方中 m 本身的数值为 $\frac{m_i}{m_1}$ 顺序比的二倍，因此在 $\frac{m_i}{m_1}$ 顺序比中能出现 7、15、23 等数值。由此看来，如果 $\sin^2 \theta$ 的顺序比中第七个数值为 8，即为简单立方；如果 $\sin^2 \theta$ 的顺序比中第七个数值为 7，即为体心立方。当然对少于七条线的衍射花样，这种办法就无能为力了。因此，为了使立方晶系衍射花样指数化方便起见，最好要选择适当的入射线波长使衍射花样中超过七条衍射

线。

2) 通过衍射线的相对强度来鉴别。从衍射强度公式 (4-46) 中可以看出, 对衍射角相近的线条其相对强度的差别主要取决于多重因子 P 。简单立方衍射花样中头两条衍射线的干涉指数为 100 和 110, 而体心立方衍射花样头两条衍射线的干涉指数为 110 和 200。其中 100 和 200 的多重因子为 6 (见表 4-2), 而 110 的多重因子为 12。因此, 在简单立方衍射花样中, 第二条衍射线的强度比第一条强; 而在体心立方衍射花样中, 第一条衍射线的强度比第二条强。

立方晶系的衍射花样是比较简单的, 当熟练地掌握它们的特征之后, 常常可以一目了然地识别出它们的结构类型。

例如, 简单立方和体心立方的衍射花样, 虽然均具有相似的线条序列, 但是前者的线条数目比后者几乎多一倍, 并且在简单立方衍射线条的均匀序列中第六、七两条线之间距明显拉长。而面心立方衍射花样中成对的线条和单根的线条交替地排列 (见图 6-10)。

如果所用的 K 系标识 X 射线未经滤波, 则在衍射花样中, 每一族反射面将产生 K_α 和 K_β 两条衍射线, 它们的干涉指数是相同的, 这将给指数化造成困难。因此, 需要在指数化之前首先识别出 K_α 和 K_β 线条, 然后只对 K_α 线条进行指数化就可以了。

识别 K_α 和 K_β 衍射线的依据为:

1) 根据布拉格方程, $\sin\theta$ 与波长成正比, 由于 K_β 的波长比 K_α 短, 所以, θ_β 小于 θ_α , 并且 K_α 与 K_β 线之间存在如下的固定关系:

$$\frac{\sin\theta_\alpha}{\sin\theta_\beta} = \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \text{常数} \quad (6-9)$$

2) 入射线中 K_α 的强度比 K_β 大 3~5 倍, 因此, 衍射花样中的 K_α 线的强度也要比 K_β 大得多, 这一点是鉴别 K_α 和 K_β 的参考依据。

对一个未知结构的衍射花样指数化之后, 便可确定其晶体结构类型, 并且可以利用立方晶系的布拉格方程计算出点阵常数:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

从上式可知, 对每条衍射线都可以计算出一个 a 值。原则上讲, 这些数值应该相同, 但是由于实验误差的存在, 这些数值之间是稍有差别的。一般情况下, 可取 $\theta > 70^\circ$ 衍射线计算结果的平均值。关于点阵常数的精确测定, 将在第 9 章介绍。

6.3.2 六方和正方晶系衍射花样的指数化

在进行衍射花样指数化时, 未知的结构参数愈多, 就愈复杂。立方晶系只有一个未知参量 a , 而六方和正方晶系都有两个未知参量, 因此, 它们的指数化较之立方晶系要复杂得多。虽然也可以采用解析方法, 但是, 一般以图解法更为方便。

六方晶系和正方晶系衍射花样指数化方法基本相同, 掌握其一, 定会其二。我们以六方晶系为例作介绍:

六方晶系的面间距公式为:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}}}$$

将 d_{HKL} 的表达式代入布拉格方程得

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{\frac{4}{3}(H^2 + HK + K^2) + \frac{L^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}} \quad (6-10)$$

衍射花样中任意二条线的 $\sin \theta$ 比为:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{d_{H_2 K_2 L_2}}{d_{H_1 K_1 L_1}} = \frac{\sqrt{\frac{4}{3}(H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) + \frac{L_1^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}}}{\sqrt{\frac{4}{3}(H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) + \frac{L_2^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}}}$$

对上式取对数后得

$$\begin{aligned} \log \sin \theta_1 - \log \sin \theta_2 &= \log d_{H_2 K_2 L_2} - \log d_{H_1 K_1 L_1} \\ &= \frac{1}{2} \log \left[\frac{4}{3} (H_1^2 + H_1 K_1 + K_1^2) + \frac{L_1^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \log \left[\frac{4}{3} (H_2^2 + H_2 K_2 + K_2^2) + \frac{L_2^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2} \right] \end{aligned} \quad (6-11)$$

从(6-11)式可以看出,两个反射面面间距的对数差等于它们所对应的 $\sin \theta$ 的对数差,但符号相反。面间距的对数差与点阵常数 a 无关,只与轴比 c/a 有关。

赫耳(Hull, A.W.)和戴维(Davey, W.P.)根据(6-11)式的关系,绘制了六方晶系衍射花样指数化的图表,如图6-11所示,称为赫耳-戴维图表。它的纵坐标为轴比 c/a ,横坐标为 $\log d_{HKL}$ 。对每一组干涉指数 HKL 都可以绘制一条 $\log d_{HKL}$ 与轴比 c/a 的关系曲线。当 $L=0$ 时,该曲线便成为平行于纵坐标的直线。在赫耳-戴维图表中绘有所有可出现的干涉指数所对应的关系曲线。当利用赫耳-戴维图表进行指数化时,只需要使衍射花样中各衍射线所对应的面间距对数差与赫耳-戴维图表中某处的面间距对数差一致,便可从图表中读出轴比 c/a 以及各衍射线的干涉指数。

在利用赫耳-戴维图表之前需要从线间距 $2L$ 计算出 $\sin \theta$ 值,然后再由 $\sin \theta$ 计算出面间距 d_{HKL} 的对数值。为了减少这些运算程序,在每个赫耳-戴维图表的横坐标下都附有一个 $M \cdot \sin \theta$ 值的对数分度尺。尺上标出的是 $M \cdot \sin \theta$ 值,但实际是按其对数分度的。其中, M 为 $\sin \theta$ 的放大系数。这样作是因为 $\sin \theta$ 值小于1,取对数后皆为负数,为了分度方便起见,将 $\sin \theta$ 值乘以放大系数 M 。 M 值通常采用1000、1500、2000、2500等。根据对数运算的性质这样作并不改变 $\sin \theta$ 值的对数差。

$$\begin{aligned} \text{譬如, } \log(M \cdot \sin \theta_1) - \log(M \cdot \sin \theta_2) &= \log M + \log \sin \theta_1 - \log M - \log \sin \theta_2 \\ &= \log \sin \theta_1 - \log \sin \theta_2 \end{aligned}$$

利用赫耳-戴维图表进行衍射花样指数化的步骤如下:

- 1) 计算出各衍射线的 $\sin \theta$ 值,并乘以对数分度尺所规定的放大系数 M 。
- 2) 取一张纸条在对数分度尺的帮助下将这些 $M \cdot \sin \theta$ 值标在上面,然后将标有数据的纸条转 180° ,让纸条上的低角度标记与赫耳-戴维图表中低指数曲线对应起来。
- 3) 让纸条上的第一个标记沿图表中的第一条曲线(001)平行移动,移动时注意要纸条始终保持与横坐标平行,直到纸条上的所有标记都与图表上的曲线重合。如果沿第一

条曲线移动不能达到目的，就让纸条上第一个标记沿图表中第二条曲线平行移动。以此类推，逐一地进行尝试直到纸条上所有的标记都能与图表上的曲线重合为止。

4) 从赫耳-戴维图表上读出轴比 c/a 和各衍射线条的干涉指数。

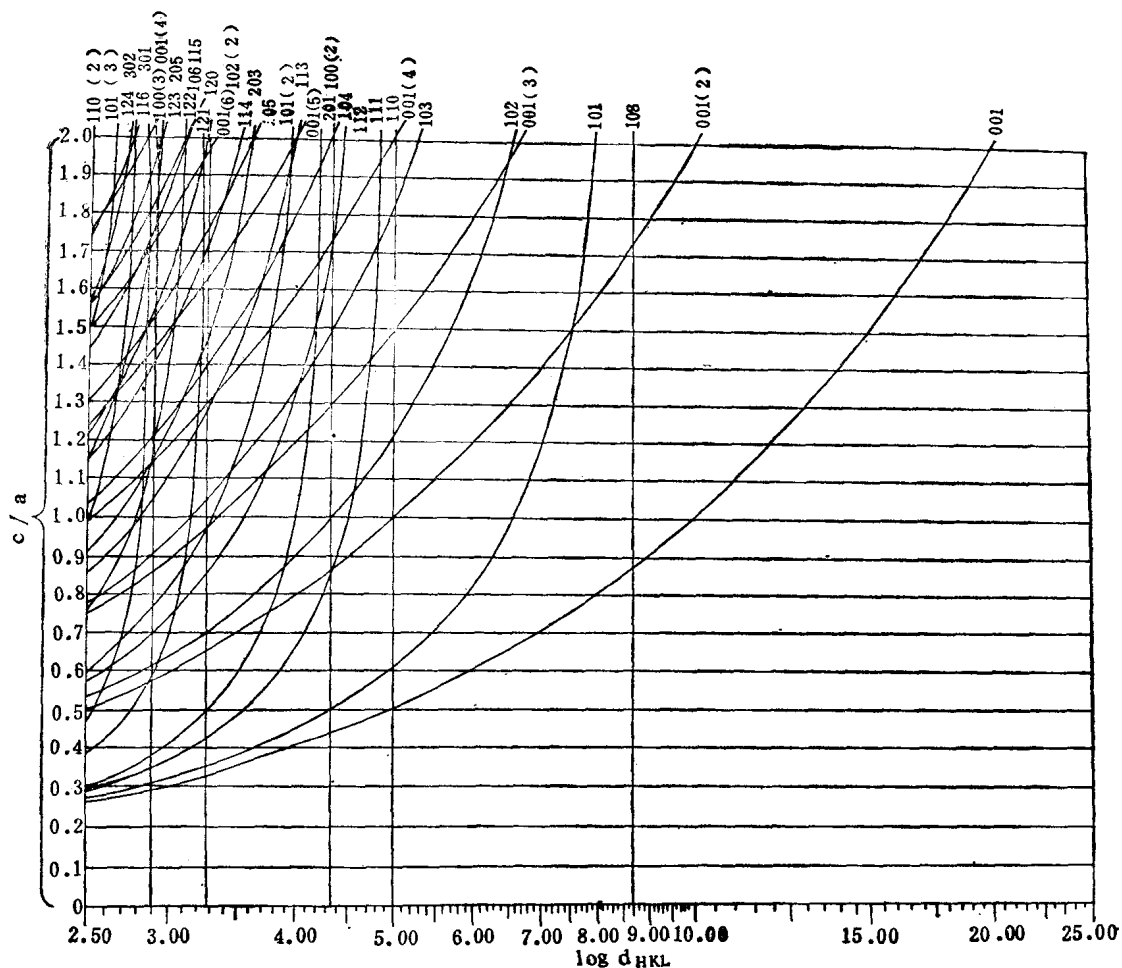


图 6-11 六方晶系赫耳-戴维图表

例如，图6-12中纸条的位置，轴比 c/a 为1.6，前六条衍射线的指数分别为：100、002、101、102、110、103。

赫耳-戴维图表的高指数部位，曲线非常密集，因此，难以确定干涉指数。遇到这种情况时，可以先利用已标定指数的低角度线计算出 a 和 c ，然后再通过(6-10)式推算出高角度线的干涉指数。

正方晶系衍射花样指数化的原理、方法和六方晶系基本相同。只要将六方晶系面间距公式换成正方晶系的面间距公式，其它程序完全相同。正方晶系的赫耳-戴维图表如图6-13所示。

衍射花样经指数化之后，便可以通过布拉格方程计算点阵常数和轴比 c/a 。在六方晶系和正方晶系的布拉格方程中有两个未知量 a 和 c ，因此，需要利用两条衍射线分别列出两个方程式，然后联立求解。以六方晶系为例：

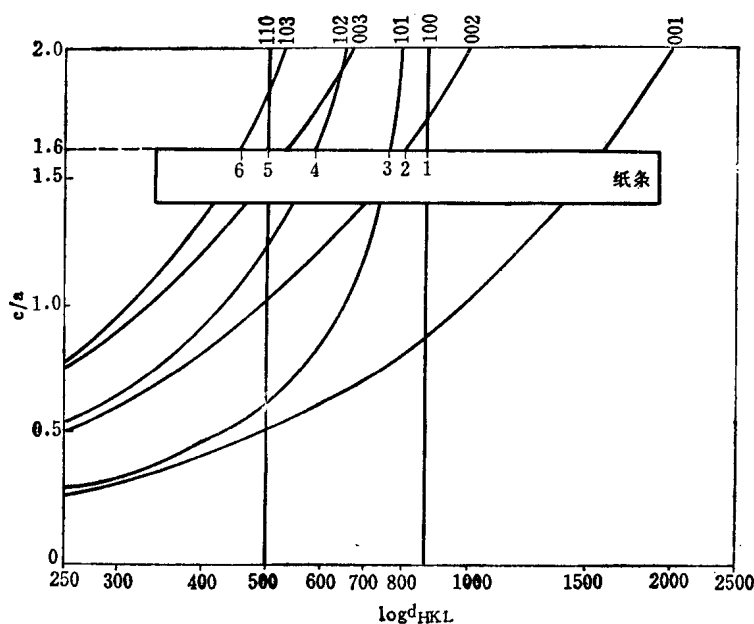


图 6-12 六方晶系赫耳-戴维图表的部分曲线

将 (6-10) 式改写为:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{4H^2 + HK + K^2}{3a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$$

令

$$A = H^2 + HK + K^2, \quad B = L^2$$

则

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2 A}{3a^2} + \frac{\lambda^2 B}{4c^2} \quad (6-12)$$

在衍射花样中取两条高角度线条 $H_i K_i L_i$ 和 $H_j K_j L_j$ 分别列出两个方程式:

$$\sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2 A_i}{3a^2} + \frac{\lambda^2 B_i}{4c^2} \quad (6-13)$$

$$\sin^2 \theta_j = \frac{\lambda^2 A_j}{3a^2} + \frac{\lambda^2 B_j}{4c^2} \quad (6-14)$$

将 (6-13) 和 (6-14) 两式改写为:

$$\frac{1}{a^2} = \frac{3\sin^2 \theta_i}{\lambda^2 A_i} - \frac{3B_i}{4A_i c^2} \quad (6-15)$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{4\sin^2 \theta_j}{\lambda^2 B_j} - \frac{4A_j}{3B_j a^2} \quad (6-16)$$

将 (6-16) 式代入 (6-15) 式和将 (6-15) 式代入 (6-16) 式得到:

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{3} \frac{A_i B_j - A_j B_i}{B_j \sin^2 \theta_i - B_i \sin^2 \theta_j} \quad (6-17)$$

$$c^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{A_i B_j - A_j B_i}{A_i \sin^2 \theta_j - A_j \sin^2 \theta_i} \quad (6-18)$$

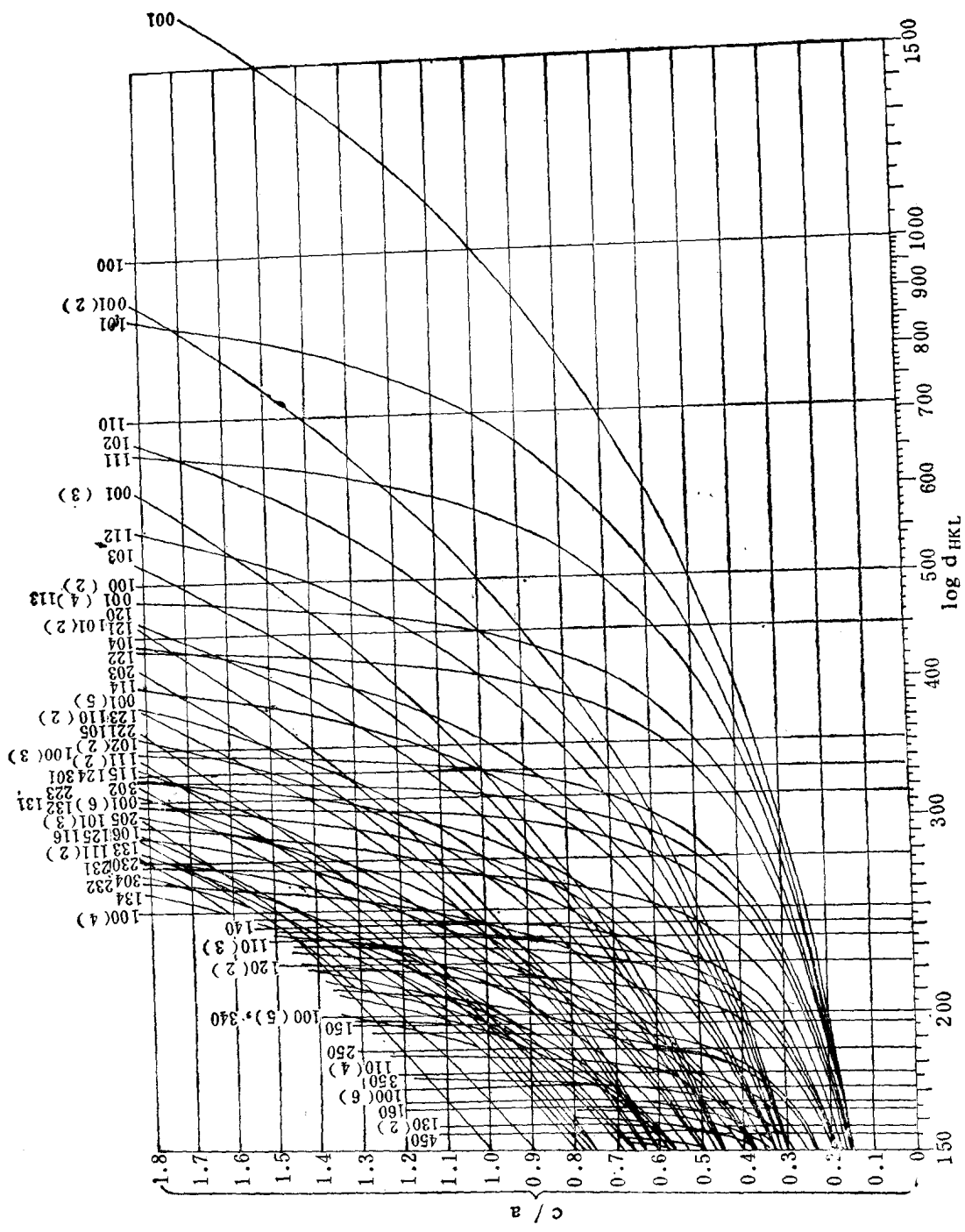


图 6-13 正方晶系的赫耳-戴维图表

将 (6-18) 式除以 (6-17) 式, 得

$$\frac{c^2}{a^2} = \frac{3}{4} \frac{B_j \sin^2 \theta_i - B_i \sin^2 \theta_j}{A_i \sin^2 \theta_j - A_j \sin^2 \theta_i} \quad (6-19)$$

用同样的方法可以推导出正方晶系的计算公式为:

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{A_i B_j - A_j B_i}{B_j \sin^2 \theta_i - B_i \sin^2 \theta_j} \quad (6-20)$$

$$c^2 = \frac{\lambda^2}{4} \frac{A_i B_j - A_j B_i}{A_i \sin^2 \theta_j - A_j \sin^2 \theta_i} \quad (6-21)$$

$$\frac{c^2}{a^2} = \frac{B_j \sin^2 \theta_i - B_i \sin^2 \theta_j}{A_i \sin^2 \theta_j - A_j \sin^2 \theta_i} \quad (6-22)$$

式中 $A = H^2 + K^2$, $B = L^2$ 。

衍射花样的指数, 可以利用电子计算机程序自动标定, 并且可适用于所有晶系。

6.4 辐射的选择

X射线波长对衍射花样的影响是多方面的, 在有关章节中已分别地作过一些分析, 这里将其中几个主要问题归纳如下:

1) 所选用的单色 (标识) X射线波长应稍大于试样的K吸收限, 否则将由试样中产生荧光X射线, 使底片背底增加。例如照射钢铁试样时最好采用 $\text{CoK}\alpha$ 或 $\text{FeK}\alpha$ 辐射。如果适合于上述条件的辐射无法获得, 则可采用波长比试样的K吸收限短得多的辐射, 并在底片上盖一块滤片, 将荧光辐射吸收掉, 这样也可以取得良好的效果。

2) 根据衍射线的分辨程度选用辐射波长。从相机的分辨本领公式 (6-7) 知道, 波长愈长, 分辨本领愈高, 两相邻线条的分散程度就愈大。假如提高分辨本领是所分析问题的主要关键, 那么就应尽可能选用波长较长的辐射。

3) 有些衍射工作, 如合金相分析, 希望衍射花样中出现尽可能多的线条; 也有些衍射工作, 如对点阵常数进行精确测定, 要求在 $\theta = 60^\circ \sim 80^\circ$ 之间出现尽可能多的线条。解决这类问题可以通过选择适当的辐射波长来实现。产生衍射的极限条件 $\lambda < 2d_{\text{HKL}}$ 表明, 入射线波长愈短, 在同一个衍射花样中出现的线条数目愈多。例如, 用 $\text{CuK}\alpha$ 照射镍试样时, 衍射花样中能出现八条衍射线, 其中 $\theta = 60^\circ \sim 80^\circ$ 之间有三条衍射线。应用 $\text{CrK}\alpha$ 照射镍试样时, 衍射花样中只能出现三条衍射线, 在 $\theta = 60^\circ \sim 80^\circ$ 之间只有一条衍射线。

从以上几个方面的影响关系来看, 当要求不产生荧光辐射和提高分辨本领时, 应该选用尽可能长的辐射波长。但是, 为了在同一个衍射花样中得到尽可能多的衍射线时, 则要选用较短的辐射波长。由此看来, 对同一个衍射工作不可能同时满足上述几方面的要求, 而只能根据衍射工作中的主要关键来决定选用什么样的辐射波长。

6.5 聚焦照相法

利用发散度较大的人射线, 照射到试样的较大区域, 由这个区域发射的衍射线又能重新聚焦, 这种衍射方法称为聚焦法。聚焦相机的基本特征是狭缝光阑、试样和条状底片三者位于同一个聚焦圆上。它所依据的几何原理是同一圆周上的同弧圆周角相等, 并等于同弧圆心角的一半。按照这样的几何原理, 让狭缝光阑、试样和条状底片三者采取不同的布

置,便可设计出各种不同类型的聚焦相机。

6.5.1 塞曼-波林相机

塞曼-波林相机的剖面示意图绘于图6-14中。它也是圆筒状相机,相机的内壁圆周为聚焦圆,狭缝光阑S、试样表面AB和条状底片MN三者准确地安置在同一个聚焦圆上。狭缝光阑相当X射线的虚光源,实际光源为X射线管的焦点。M、N处分别有两个金属刀口卡紧底片,它们在底片上所产生的阴影可作为衍射花样测量时的参考位置。试样可由金属粉末制成,也可以用大块多晶体。从X射线管发射出来的X射线经过狭缝光阑S以后成为发散线束照射到试样的较大面积AB上。根据布拉格定律,无论在试样的哪一点,同指数反射面的衍射角 2θ 都是相等的,入射线与反射线的夹角都为 $\pi-2\theta$,这些夹角($\pi-2\theta$)均为聚焦圆的圆周角。根据同弧圆周角相等的几何定理,这些相等的圆周角应对应相同的圆弧SF,既然S是一条狭缝,所以,每个晶面族{HKL}的反射线也应聚焦成为和S狭缝一样的线条,图6-14中只画出一个晶面族反射线的聚焦情况。

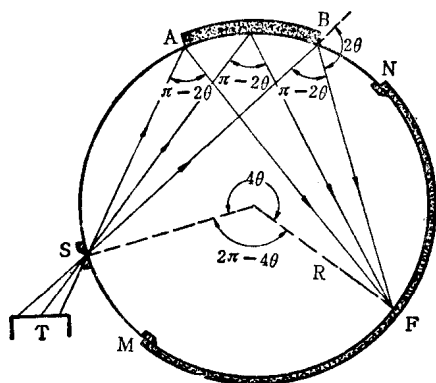


图 6-14 塞曼-波林相机的衍射几何

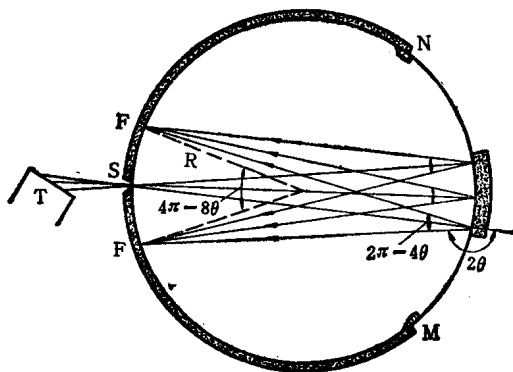


图 6-15 对称背射聚焦相机的衍射几何

当需要分析衍射角较大的线条时,常常采用另一种称为对称背射聚焦的塞曼-波林相机,它的构造和衍射几何与非对称的塞曼-波林相机相似,只是狭缝、试样、条状底片三者的布置略有不同。如图6-15所示,对称背射聚焦相机的狭缝光阑正对着试样中心,衍射线对称地分布在狭缝光阑的两侧,即衍射线对称地分布在入射线的两侧。

聚焦相机衍射角的计算方法如下:

1) 非对称的塞曼-波林相机:在相机(图6-14)中,弧长SABN固定不变,是相机的常数,令其为C。从刀口N到某衍射线的弧长(NF=L)可以从衍射花样上测出,从图6-14中的衍射几何可以看出

$$C + L = R \cdot 4\theta (\text{弧度}) \quad (6-23)$$

式中 R——为相机半径。

当 θ 角用角度表示时,(6-23)式可改写为:

$$\theta = \frac{57.3}{4R} (C + L) \quad (6-24)$$

2) 对称背射聚焦相机:从图6-15中的衍射几何可以看出,衍射线间的距离(FF=2L')为:

$$2L' = R[4\pi - 8\theta(\text{弧度})] = 4\pi R - 8R\theta(\text{弧度}) \quad (6-25)$$

当 θ 角用角度表示时, (6-25)式可改写为:

$$\theta = \frac{57.3}{8R}(4\pi R - 2L') \quad (6-26)$$

对称和非对称的两种聚焦相机的分辨本领是一样的。以非对称聚焦相机为例, 从(6-23)式可得 $\Delta L = 4R\Delta\theta$; 将布拉格方程微分后 可得 $\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\Delta\theta$, 所以相机的分辨本领为:

$$\varphi = \frac{\Delta L}{\frac{\Delta d}{d}} = -4R\tan\theta \quad (6-27)$$

比较 (6-27) 和 (6-6) 两式可以看出, 在相机半径相同的情况下, 聚焦相机的分辨本领为德拜相机分辨本领的两倍, 这是聚焦相机的主要优点之一。聚焦相机的另一个优点是反射线在底片上聚焦, 因此可以缩短曝光时间。

塞曼-波林相机的缺点是: 在同一张衍射花样中所能得到的线条是很有限的, 特别是低角度线条更难以得到。因此, 它不适合于分析未知结构的试样。

在一般情况下, 塞曼-波林相机所拍摄的衍射线比德拜相中的衍射线要宽些。因为聚焦相机拍摄的衍射线实际上是狭缝光阑的像, 所以, 减小狭缝的开口度便可减小衍射线的宽度, 不过这样也要同时增加曝光时间。另外, 衍射线的宽度还随 2θ 的减小而加宽, 这种效应在双面乳胶底片上尤为严重。因此, 有时宁可延长曝光时间, 也要采用单面乳胶的底片。

6.5.2 纪尼叶相机

纪尼叶 (Guinier, A.) 等人将弯曲晶体单色器与聚焦相机结合起来, 设计了一种联合装置通常称为纪尼叶相机。它的衍射几何如图6-16所示。弯曲晶体单色器为非对称分布类型, 即辐射源焦点S到单色器中心C的距离小于单色器中心C到单色器反射线聚焦点F的距离。S、F和弯曲晶体单色器的表面同位于单色器聚焦圆上。在单色器反射线的传播路程上安置粉末试样P。由单色器发射出来的收敛射线束穿过薄层粉末试样所产生的衍射线束分别在相机聚焦圆FMNP上的不同部位聚焦。将条状底片安放在相机聚焦圆上, 可以得到非常清晰的衍射花样, 纪尼叶相机的直径一般为114.6mm。目前广泛应用的是经过改进的四重聚焦纪尼叶相机。这种相机可以同时安装四个试样, 在一张 $45 \times 180\text{mm}$ 的底片上一次曝光可拍摄四个衍射花样。图6-17所示的是纪尼叶相机拍摄的衍射花样。由于纪尼叶相机同时曝光四个试样, 因此要将相机与X射管的线焦点连接使用, 并且使线焦点与相机的中心轴平行。

为了增加参加衍射的晶粒数目, 以便得到强度均匀的衍射线, 相机上装有试样摆动装置。为了排除空气散射的影响, 整个相机置于一个密封的外罩之中, 必要时可先抽成真空后再进行曝光。

纪尼叶相机衍射角的计算方法与塞曼-波林相机相似。从图6-16可以看出, 入射线在底片上留下的痕迹F可作为底片测量的起点, 衍射线到F的距离L为:

$$L = R \cdot 4\theta(\text{弧度})$$

式中 R —— 相机半径。

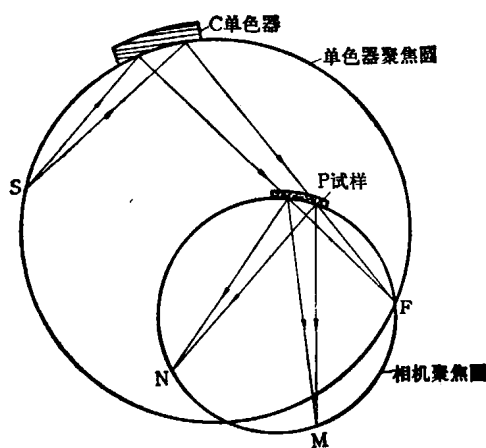


图 6-16 纪尼叶相机的衍射几何

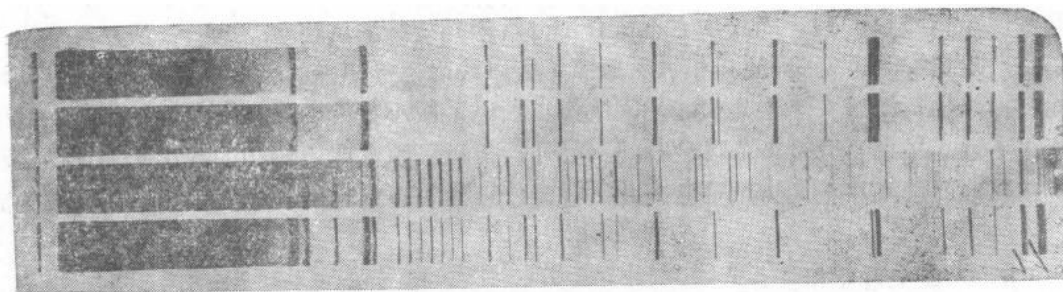


图 6-17 纪尼叶相机拍摄的衍射花样

当 θ 角用角度表示时,

$$\theta = \frac{57.3}{4R} L \quad (6-28)$$

如果相机直径 $2R = 114.6\text{mm}$, 则 $\theta = L/4$ 。

纪尼叶相机的分辨本领与塞曼-波林相机相同。纪尼叶相机的工作效率比德拜相机高四倍。由于利用了单色器和聚焦照相, 所以纪尼叶相机的灵敏度也比德拜相机高得多。纪尼叶相机主要用于合金的物相分析。此外, 纪尼叶相机一次曝光可拍摄四个试样, 这可以排除底片的处理条件对衍射花样的影响, 便于衍射花样之间的比较, 这对分析各种处理条件对结构变化的影响是很方便的。

纪尼叶相机所能拍摄的主要是 $\theta < 30^\circ$ 的低角度线条, 如果需要拍摄高角度线条就必须采用其它种设计方案。

按照纪尼叶相机的原理, 将弯曲晶体单色器与塞曼-波林相机结合起来得到如图6-18所示的联合装置。

图6-18(a)所示的是弯曲晶体单色器与非对称聚焦相机的联合装置, 它所能拍摄的角度范围是 $\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$ 。图6-18(b)所示的是弯曲晶体单色器与对称背射聚焦相机的联合

装置，它所能摄影的角度范围是 $\theta = 55^\circ \sim 90^\circ$ 。

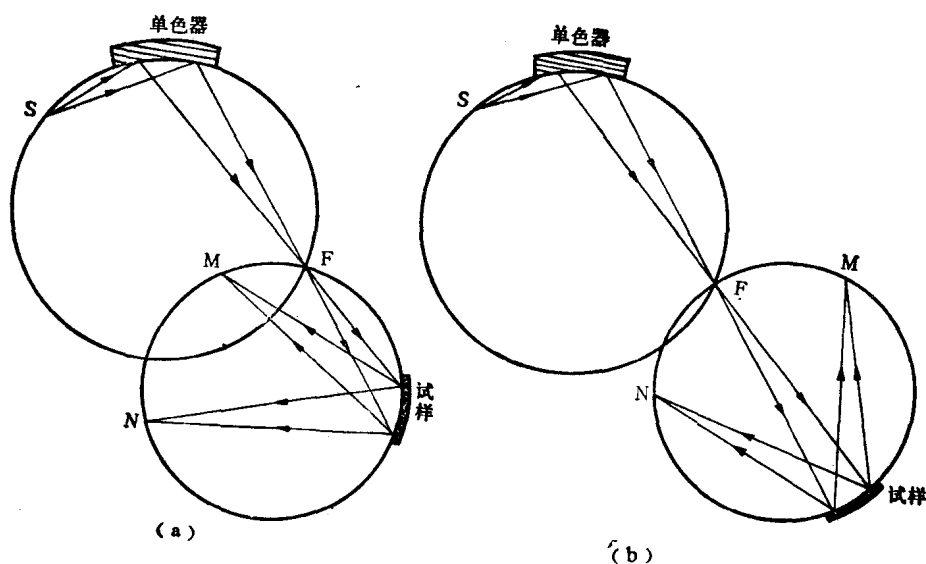


图 6-18 弯曲晶体单色器与塞曼-波林相机的联合装置

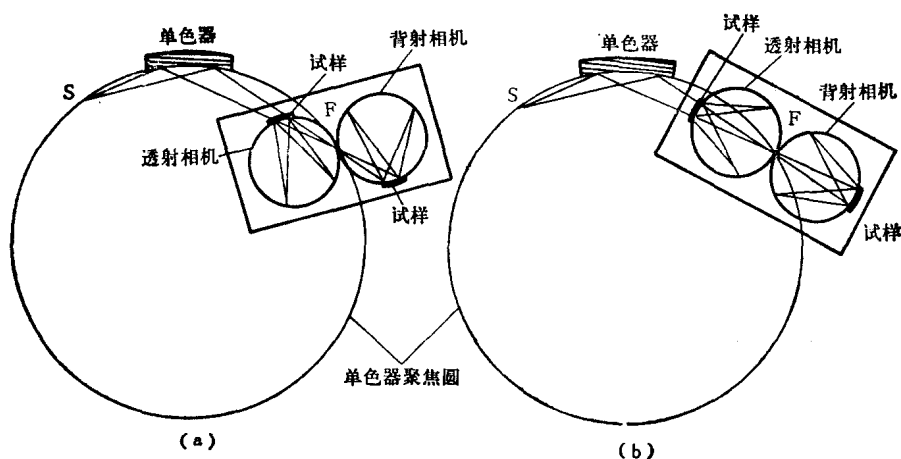


图 6-19 Guinier—Jagodzinski双筒聚焦相机的衍射几何

6.5.3 Guinier-Jagodzinski双筒聚焦相机

这种相机实际上是由弯曲晶体单色器、纪尼叶相机和塞曼-波林相机组成的三位一体的联合装置，它的衍射几何如图6-19所示。

在这个装置中，靠近晶体单色器的是纪尼叶相机，另一个是塞曼-波林相机。两个相机的公切点处有一个公共开口F，同时F也是单色器反射线的聚焦点。

图6-19 (a) 所示的是衍射线非对称分布的装置，入射线的倾斜角为 45° ，其中透射相机可摄影 $2\theta = 0 \sim 105^\circ$ 的衍射线，背射相机可摄影 $2\theta = 76^\circ \sim 180^\circ$ 的衍射线。图6-19 (b) 所示的是衍射线对称分布的装置，其中透射相机可摄影 $2\theta = 0 \sim 60^\circ$ 的衍射线，背射相机可摄影 $2\theta = 120^\circ \sim 180^\circ$ 的衍射线。所以，两个相机联合装置的两张底片上可以同时将所有衍射角的衍射线都摄影下来。在Guinier-Jagodzinski装置中，每个机筒可同时安装三个试样，

两个机筒共安装六个试样。这样，一次曝光可在两张底片上摄影六个衍射花样，工作效率是相当高的。

在Guinier-Jagodzinski相机上，同样还附有试样的摆动装置和真空系统。

6.6 平面底片照相法

前面介绍过的德拜-谢乐法和聚焦法虽然都各有其独到之处，但是它们有一个共同的不足，即采用的条状底片不能摄影完整的衍射圆环。如果需要分析整个圆环上的衍射特征，前述方法就无能为力了。遇到这种情况时，可采用平面底片照相方法。这种照相方法利用单色（标识）X射线、多晶体试样、平面底片和针孔光阑，故也称之为针孔法。

平面底片相机是按照图6-2所示的衍射几何设计的，可以分为透射和背射两种方法。图6-20所示的是透射法的衍射几何。相机主要由针孔光阑、试样架和平面底片暗盒等部分构成。此外，还附有专门的传动装置，可使试样或底片绕入射线轴转动。这种相机和劳厄相机相似（见第5章），因此，多晶体平面底片照相也可以在劳厄相机上进行。它所得到的衍射花样是以入射线为中心的同心圆环。衍射角的计算公式为：

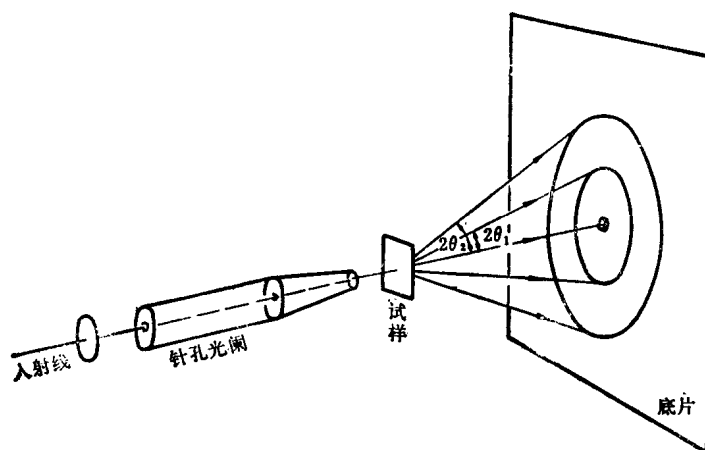


图 6-20 平面底片透射法的衍射几何

$$\tan 2\theta = \frac{L}{D} \quad (6-29)$$

式中 L ——衍射圆环的半径；

D ——试样到底片的距离。

透射法的试样一般用金属粉末或多晶体薄片，但也可以用大块多晶体。不过当用大块多晶体作试样时，只能让入射线扫过试样的某突出的尖端部位，所得到的衍射花样为同心的半圆环。

图6-21所示的是平面底片背射法的衍射几何。这种照相方法也可以应用聚焦原理对某一个衍射圆环进行聚焦。它的聚焦条件为：使试样表面、限光孔和被聚焦的衍射圆环位于同一个聚焦球面上。从图6-21所示的衍射几何可以看出，衍射圆环半径 L' 为：

$$L' = D \tan(\pi - 2\theta) \quad (6-30)$$

由几何定理得知:

$$(L')^2 = S \cdot D$$

其中S为限光孔 S_1 到底片的距离。所以

$$S = D \tan^2(\pi - 2\theta) \quad (6-31)$$

当需要对某个衍射环聚焦时, 必须按(6-31)的要求调整试样、底片和限光孔三者的相对位置。

在这种照相方法中, 底片到试样距离D的准确测量是很重要的。除使用专门的工具直接测量外, 还可以在试样表面涂上很薄一层结构已知的标准粉末。这样在衍射花样上可以得到 θ 角已知的衍射圆环, 利用这种衍射圆环通过(6-30)式可以计算出D的准确数值。

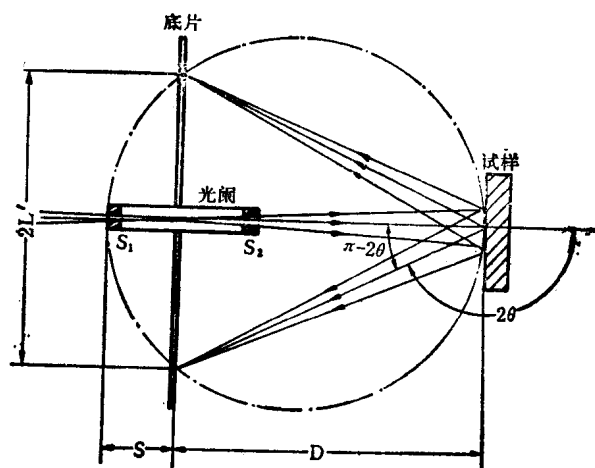


图 6-21 平面底片背射法的衍射几何

平面底片照相方法的主要优点是能摄取完整的衍射圆环。但它所能摄取的 θ 角范围是很有限的, 特别是 θ 角的中间值更无法得到。平面底片照相方法能直接使用大块多晶体试样, 在背射法中可直接使用金相试样进行摄照, 这样便于将X射线衍射的实验结果与金相分析结果直接进行分析对比。平面底片照相方法可用于研究晶粒大小、择优取向以及进行点阵常数精确测定等。

7 X射线衍射仪

7.1 衍射仪的基本组成

X射线衍射仪是按着晶体对X射线衍射的几何原理设计制造的衍射实验仪器。在测试过程,由X射线管发射出的X射线照射到试样上产生衍射现象,用辐射探测器接收衍射线的X射线光子,经测量电路放大处理后在显示或记录装置上给出精确的衍射线位置、强度和线形等衍射信息。这些衍射信息作为各种实际应用问题的原始数据。

1912年布拉格(W.H.Bragg)最先使用了电离室探测X射线衍射信息的装置,此即最原始的X射线衍射仪。近代X射线衍射仪是1943年在弗里德曼(H.Fridman)的设计基础上制造的。50年代X射线衍射仪得到了普及应用。随着技术科学的迅速发展,促使现代电子学、集成电路、电子计算机和工业电视等先进技术进一步与X射线衍射技术结合,使X射线衍射仪向强光源、高稳定、高分辨、多功能、全自动的联合组机方向发展,可以自动地给出大多数衍射实验工作的结果。

X射线衍射仪的基本组成包括:X射线发生器、衍射测角仪、辐射探测器、测量电路以及控制操作和运行软件的电子计算机系统。图7-1绘出的是X射线衍射仪基本结构的方框图。

在衍射仪上配备各种不同功能的测角仪或硬附件,并与相应的控制和计算软件配合,便可执行各种特殊功能的衍射实验。例如,四圆单晶衍射仪,微区衍射测角仪,小角散射测角仪,织构测角仪,应力分析测角仪,薄膜衍射附件,高温衍射和低温衍射附件等。本章只以粉末多晶体衍射仪为例,介绍其工作原理。

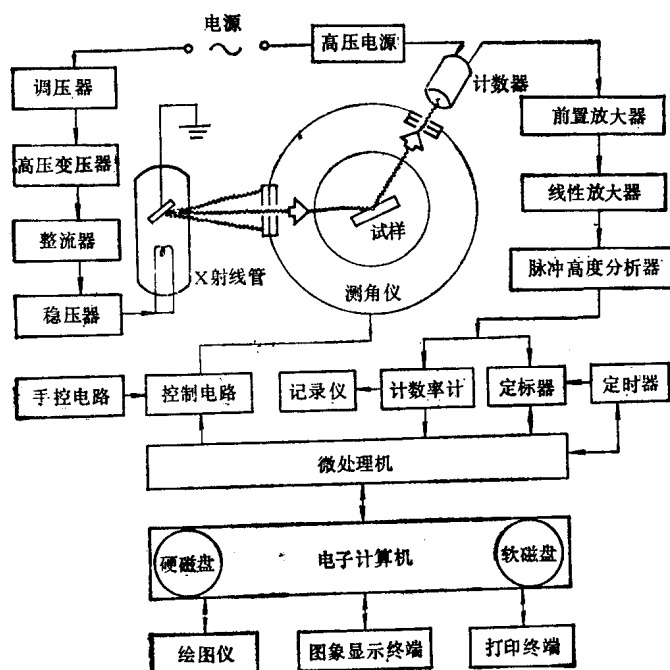


图 7-1 衍射仪基本结构方框图

7.2 测角仪的工作原理

测角仪是X射线衍射仪的核心组成部分。图7-2绘出的是测角仪的结构示意图。试样台位于测角仪中心，试样台的中心轴ON与测角仪的中心轴（垂直图面）O垂直。试样台既可以绕测角仪中心轴转动，又可以绕自身的中心轴转动。在试样台上装好试样后，要求试样表面严格地与测角仪中心轴重合。入射线从X射线管焦点F发出，经入射光阑系统 S_1 、H投射到试样表面产生衍射，衍射线经接收光阑系统M、 S_2 、G进入计数器D。X射线管焦点F和接收光阑G位于同一圆周上，把这个圆周称为测角仪（或衍射仪）圆，把该圆所在的平面称为测角仪平面。试样台和计数器分别固定在两个同轴的圆盘上，由两个步进马达驱动。在衍射测量时，试样绕测角仪中心轴转动，不断地改变入射线与试样表面的夹角 θ ，计数器沿测角仪圆运动，接收各衍射角 2θ 所对应的衍射强度。根据需要， θ 角和 2θ 角可以单独驱动，也可以自动匹配，使 θ 和 2θ 角以1:2的角速度联合驱动。测角仪的扫描范围：正向（逆时针零度以上） 2θ 角可达 165° ；负向（顺时针零度以下） 2θ 角可达 -100° 。 2θ 角测量的绝对精度为 0.02° ，重复精度为 0.001° 。

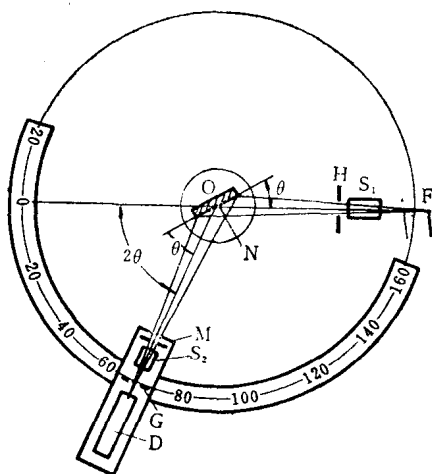


图 7-2 测角仪示意图

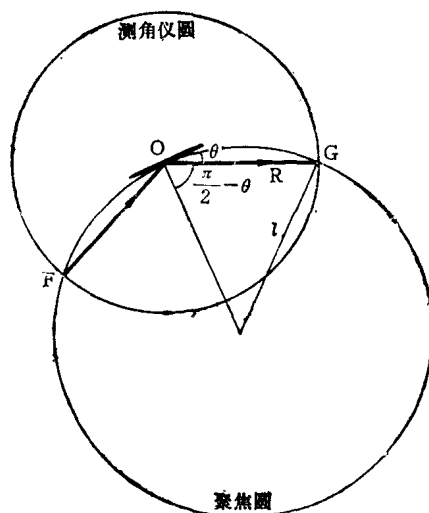


图 7-3 测角仪的衍射几何

测角仪的衍射几何是按着Bragg-Brentano聚焦原理设计的。如图7-3所示，X射线管的焦点F，计数器的接收狭缝G和试样表面位于同一个聚焦圆上，因此可以使由F点射出的发散束经试样衍射后的衍射束在G点聚焦（图7-2）。从图7-3可以看出，除X射线管焦点F之外，聚焦圆与测角仪圆只能有一点相交。这也就是说，无论衍射条件如何改变，在一定条件下，只能有一条衍射线在测角仪圆上聚焦。因此，沿测角仪圆移动的计数器只能逐个地对衍射线进行测量。当计数器沿测角仪圆扫描衍射花样时，聚焦圆半径将随之而变。聚焦圆半径 l 与 θ 角的关系可由图7-3得出：

$$\frac{R}{2l} = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = \sin\theta$$

所以

$$1 = \frac{R}{2\sin\theta} \quad (7-1)$$

式中 R ——测角仪圆半径。

按聚焦条件的要求, 试样表面应永远保持与聚焦圆有相同的曲面。但由于聚焦圆曲率半径在测量过程中不断变化, 而试样表面却无法实现这一点。因此, 只能作近似处理, 采用平板试样, 使试样表面始终保持与聚焦圆相切, 即聚焦圆圆心永远位于试样表面的法线上。为了使计数器永远处于试样表面 (即与试样表面平行的 HKL 衍射面) 的衍射方向, 必须让试样表面与计数器同时绕测角仪中心轴向同一方向转动, 并保持 1:2 的角速度关系, 即当试样表面与入射线成 θ 角时, 计数器正好处在 2θ 角的方位。由此可见, 粉末多晶体衍射仪所探测的始终是与试样表面平行的那些衍射面。

测角仪的光路布置如图 7-4 所示。测角仪要求与 X 射线管的线焦斑联接使用, 线焦斑的长边与测角仪中心轴平行。使用线焦斑可使较多的入射线能量投射到试样。但在这种情

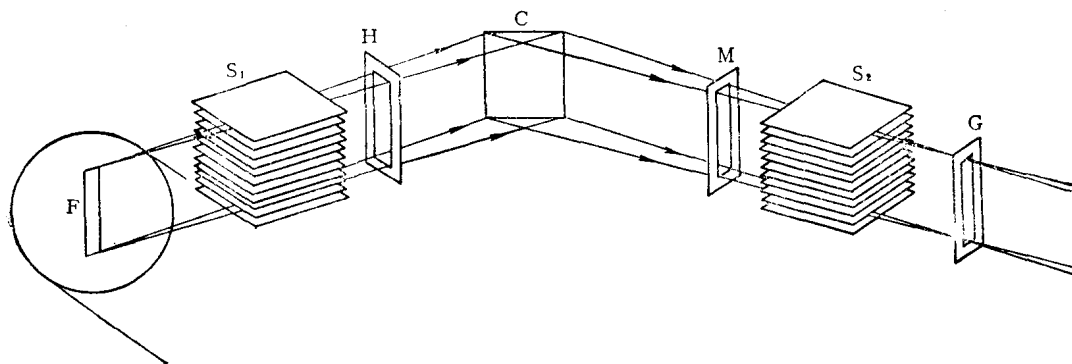


图 7-4 测角仪的光学布置

况, 如果只采用通常的狭缝光阑便无法控制沿狭缝长边方向的发散度, 从而会造成衍射环宽度的不均匀性。为了排除这种现象, 在测角仪光路中采用由狭缝光阑和梭拉 (Soller) 光阑组成的联合光阑系统, 如图 7-4 所示。梭拉光阑由一组互相平行、间隔很密的重金属 (Ta 或 Mo) 薄片组成。安装时要使薄片与测角仪平面平行, 这样可将垂直测角仪平面方向的 X 射线发散度控制在 2° 左右。狭缝光阑 H 的作用是控制入射线的能量和发散度, 由此也就限定了入射线在试样上的照射面积。例如, 对热焦斑尺寸为 $1 \times 10 \text{ mm}^2$ (有效投射焦斑为 $0.1 \times 10 \text{ mm}^2$) 的 X 射线管, 当采用 1° 的发散狭缝光阑, $2\theta = 18^\circ$ 时, 试样被照射的宽度为 20 mm , 被照射面积为 $20 \times 10 \text{ mm}^2$ 。随着 2θ 角增大, 被照射的宽度 (或面积) 减小。如果只测量高衍射角的衍射线时, 可选用较大的发散狭缝光阑, 以便得到较大的人射线能量。狭缝光阑 M 的作用是挡住衍射线以外的寄生散射, 它的宽度应稍大于衍射线束的宽度。狭缝光阑 G 是用来控制衍射线进入计数器的能量。它的大小可根据实验测量的具体要求选定。

7.3 晶体单色器

为了消除衍射花样的背底, 最有效的办法是利用晶体单色器。通常的作法是在衍射线光路上, 安装弯曲晶体单色器, 如图 7-5 所示。由试样衍射产生的衍射线 (一次衍射线) 经

光阑系统投射到单色器中的单晶体上,调整单晶体的方位使它的某个高反射本领晶面(高原

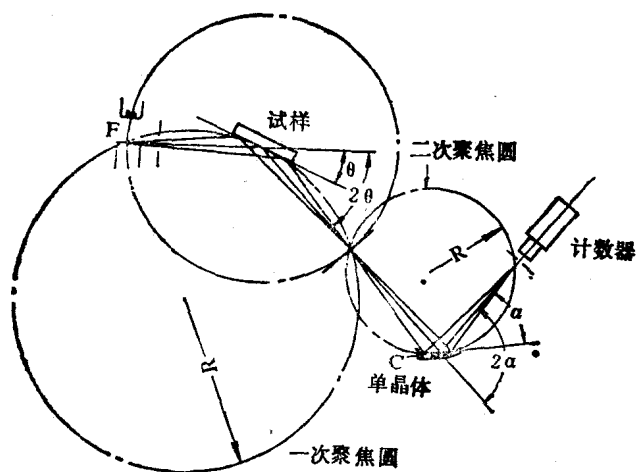


图 7-5 衍射束弯曲晶体单色器

子密度晶面)与一次衍射线的夹角刚好等于该晶面对 $K\alpha$ 辐射的布拉格角。这样,由单晶体衍射后发出的二次衍射线就是纯净的与试样衍射线对应的 $K\alpha$ 衍射线。晶体单色器既能消除 $K\beta$ 辐射,又能消除由连续X射线和荧光X射线产生的背底。但是,通常使用的衍射束石墨弯曲晶体单色器却不能消除 $K\alpha_2$ 辐射,所以经弯曲晶体单色器聚焦的二次衍射线,由计数器检测后给出的是 $K\alpha$ 双线衍射峰。

石墨晶体单色器选用0002反射面。使用石墨弯曲晶体单色器,对 $\text{CuK}\alpha$ 辐射而言,其衍射强度与不用单色器时相比大约降低36%。这相当于使用抑制 $K\beta$ 辐射的滤波片时,衍射强度降低的程度。在 $\text{CuK}\alpha$ 辐射上使用石墨单色器测试铁基试样,可使背底降到10cps(每秒计数),得到满意的结果。但是对与X射线管靶元素相同的试样,使用单色器的效果不大。这是因为由连续X射线激发试样而产生的荧光X射线与X射线管发射的标识X射线具有同样波长的缘故。

由于试样和晶体单色器都能使衍射线偏振,因此在衍射束上加入晶体单色器时,衍射强度的偏振因子 $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 应改为 $(1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\alpha)/2$ 。式中的 2α 为晶体单色器的衍射角。

7.4 辐射探测器的工作原理

通常用于X射线衍射仪的辐射探测器有正比计数器、闪烁计数器和位敏正比计数器。

7.4.1 正比计数器

正比计数器以辐射光子对气体电离为基础,它的基本结构如图7-6所示。在计数器中,由一个 $\phi 25\text{mm}$ 左右的金属圆筒作阴极,用一根细钨丝安置在阴极圆筒的轴心上,作为阳极,两极间加1~2kV的直流电压。计数器内注入一个大气压的氩气(90%)和甲烷(10%)的混合气体。X射线衍射仪一般使用封闭型正比计数器。计数器窗口由对X射线透明度很高的铍箔制成。当一个X射线光子进入计数器时,使计数器内气体电离。在电场的作用下,电离后的电子和正离子分别向两极运动,在电子向阳极的运动过程逐渐被加速而获得更高的

动能。这些电子与气体分子碰撞时，将引起进一步的电离，产生大量的电子涌到阳极，即发生一次所谓电子“雪崩效应”，把这种现象称为气体放大作用。就这样，每当有一个光子进入计数器时，就产生一次电子雪崩，在计数器两极间就有一个易于探测的电脉冲通过。在电压一定时，正比计数器所产生的电脉冲值与被吸收的光子能量呈正比。例如，吸收一个 CuK_α 光子 ($h\nu=9\text{keV}$) 产生一个 1.0mV 的电压脉冲；吸收一个 MoK_α 光子 ($h\nu=20\text{keV}$) 产生一个 2.2mV 的电压脉冲。所以，这种计数器被称为正比计数器。正比计数器是一种高速计数器，它能分辨输入率高达 $10^6/\text{s}$ 的分离脉冲。

如果让正比计数器接收恒定强度的单色X射线，同时测量电压对计数率的影响，便可得到计数器的响应曲线，如图7-7所示。正比计数器的工作电压应处于坪台中心或自坪台

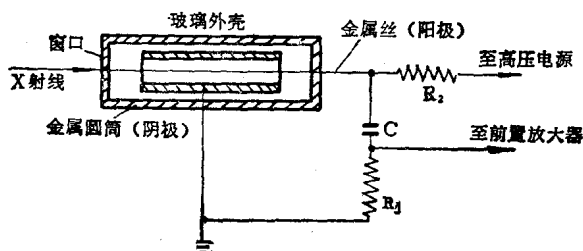


图 7-6 正比计数器结构示意图

起点 $1/3$ 处。要定期检查坪台电压特性，使用适当的工作电压。

7.4.2 闪烁计数器

闪烁计数器是利用固体发光（荧光）作用的计数器，它的基本结构如图7-8所示。发光体一般是用少量（ 0.5% 左右）铯活化的碘化钠（ NaI ）单晶体。这种晶体经X射线照射后能发射可见的蓝光。碘化钠晶体紧贴在光电倍增管的光敏阴极上，除铝箔窗口外，其它部分均与可见光隔绝。光敏阴极由光敏物质（铯锑的金属间化合物）制成。当晶体吸收一个X射线光子时，便产生一个闪光，这个闪光射到光电倍增管的光敏阴极上激发出许多电

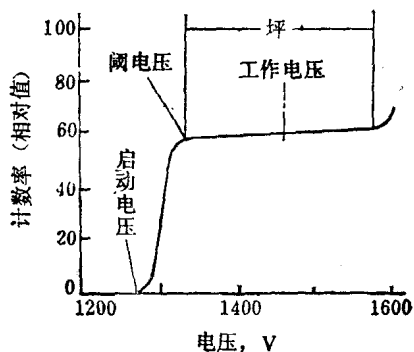


图 7-7 正比计数器的响应曲线

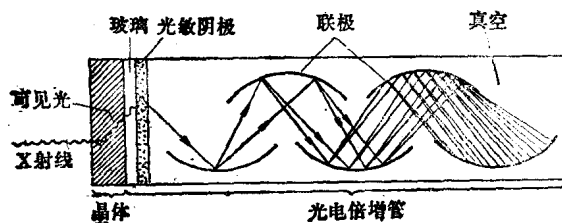


图 7-8 闪烁计数器示意图

子。光电倍增管内一般装有10个联极，每个联极递增 100V 正电压，最后一个联极与测量电路连接。每个电子通过光电倍增管在最后一个联极可倍增到 $10^6\sim 10^7$ 个电子。这样，当晶体吸收一个X射线光子时，便可在光电倍增管的输出端收集到巨大数目的电子，从而产生一个像正比计数器那样高（几毫伏）的电脉冲。这个倍增作用的整个过程所需要的时间

不到一微秒。因此，闪烁计数器可在高达 10^5 脉冲/每秒的计数速率下使用，不会有漏计损失。

在闪烁计数器中，由于闪烁晶体能吸收所有的入射光子，在整个X射线波长范围其吸收效率都接近100%，所以闪烁计数器的主要缺点是本底脉冲过高。即使在没有X射线入射时，依然会产生“无照明电流”（或称暗电流）的脉冲。这种无照明电流的主要来源是光敏阴极因受热离子影响而产生的电子，即所谓热噪声。所以这种计数器应尽量保持在低温下工作。有时为了降低热噪声的影响，采用循环水冷却的闪烁计数器。

7.4.3 位敏正比计数器

位敏正比计数器简称位敏探测器。在X射线衍射仪上一般使用一维丝状位敏正比计数器。它是在一般正比计数器的中心轴上安装一根细长的高电阻丝而制成的。因为正比计数器在接收X射线光子时，只在其接收位置产生局部电子雪崩效应，所形成的电脉冲向计数器两端输出，不同位置产生的脉冲与两端距离不等，因此不同脉冲之间产生一定的时间差。这个时间差使正比计数器在芯线方向具有位置分辨能力。利用一套相应的电子测量系统可以同时记录下输入的X射线光子数目和能量以及它们在计数器被吸收的位置。这就是位敏正比计数器的工作原理。

位敏正比计数器的接收窗口与芯丝平行。窗口的长度随着要探测的角范围而各异。例如，利用50mm长芯丝（阳极）的窗口，在计数器位置不动的情况下，能同时测量 $12^\circ(2\theta)$ 角范围的衍射花样。如果需要测量更大的角范围，还可以让位敏正比计数器沿测角仪圆运动。当然也可以利用更长（例如， 90° 或 150° ）窗口的位敏正比计数器。

位敏正比计数器是一种高速测量的计数器。它适用于高速记录衍射花样，测量瞬时变化的研究对象（如相变），测量那些易于随时间而变的不稳定试样和容易因受X射线照射而损伤的试样，测量那些微量试样和强度弱的衍射信息（如漫散射）。

7.5 计数测量中的主要电路

计数器的主要功能是将X射线光子的能量转换成电脉冲信号，为了确保计数器能在最佳状态下输出电脉冲信号，必须为它提供重复性好的，高稳定性的高压（0.5~2.0kV）电源。另外，还要将计数器输出的电脉冲信号转变成为操作者能直接读取或记录的数值。所谓计数测量电路就是指为完成上述信息转换所需要的电子学电路。图7-9给出的是计数测量电路的方框图。下面简要的介绍其工作原理。

7.5.1 脉冲高度分析器

在衍射测量时，射入计数器的除了试样衍射的标识X射线外，还有连续X射线、荧光X射线等各种波长的干扰脉冲。脉冲高度分析器就是利用计数器产生的脉冲高度（指脉冲电压）与X射线光子能量呈正比的原理来辨别脉冲高度，利用电子学电路方法剔除那些对衍射分析不需要的干扰脉冲，由此可达到降低背底和提高峰背比的作用。

脉冲高度分析器由线性放大器、下限甄别电路、上限甄别电路和反符合电路组成。图7-10是脉冲高度分析器的方框图。由计数器产生的几毫伏脉冲经线性放大器后进入甄别电路。低于下限值的脉冲不能通过下限甄别器，所以不产生输出信号。高于上限值的脉冲虽然能通过下限甄别器，也能通过上限甄别器，但它不能通过反符合电路，所以也不产生输出信号。因为反符合电路只有当脉冲通过下限甄别器而不能通过上限甄别器时才工作。因

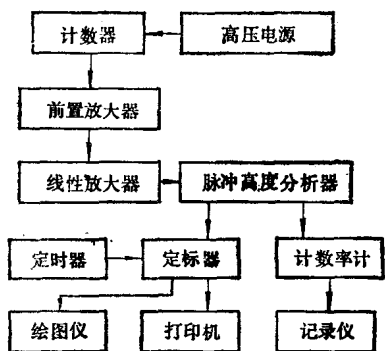


图 7-9 测量电路方框图

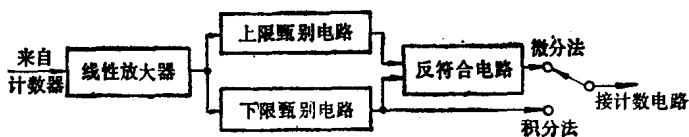


图 7-10 脉冲高度分析器方框图

此，只有那些脉冲高度介于上、下限甄别器之间的脉冲才能通过反符合电路，有输出信号给后续的计数电路。

甄别器的下限值称为基线，上、下限值之间的宽度称为道宽。如果设定一个很小的恒定道宽值，连续改变基线值并计数，便可得到如图7-11中(a)所示的入射X射线的脉冲高度分布，称其为微分曲线。如果不使用上限甄别器，只是从零开始逐步改变基线值，这时所有脉冲高度比下限值高的脉冲都被计数。当基线值提高到入射X射线脉冲高度分布的起点时，计数就开始减小；当基线值超过脉冲高度分布区的终点时，计数就变为零。这种脉冲

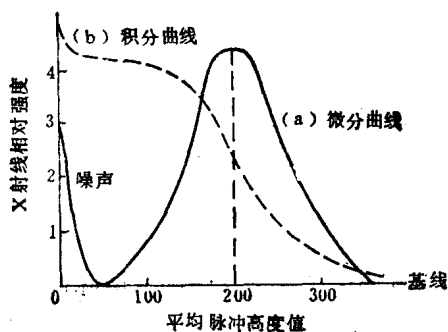


图 7-11 微分曲线 (a) 和积分曲线 (b)

高度分布曲线称为积分曲线，如图7-11中(b)所示。

脉冲高度分析器的基线和道宽值由操作者根据实际要求（阳极靶）设定。在脉冲高度分析器上设置有“微分”和“积分”选择开关，供操作选用基线和道宽的设置方法。微分法要求同时设定基线和道宽值，而积分法只要求设定基线值。

7.5.2 定标器

定标器是对设定时间内输入脉冲进行计数的电路。由脉冲高度分析器传送来的脉冲信号，以二进制或十进制形式将脉冲适当地衰减之后，进入定标器。定标器能以定时计数和定数计时两种方式工作。在通常情况下都使用定时计数工作方式。定标器每次计数的预置时间由定时器控制。用定标器读取的数值以数字形式由数码管显示，并在打印机上输出或在x-y记录仪上绘图。

由于X射线光子到达计数管的时间是无规律的，因此在给定时间内，各次测量的脉冲

数 N 总是围绕其多次测量的平均值按统计规律变化, 一般为高斯分布。根据统计误差理论, 标准误差 σ 和相对标准误差 $\sigma(\%)$ 可表达为:

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (7-2)$$

$$\sigma(\%) = \frac{\sigma}{N} \times 100 = \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100 \quad (7-3)$$

(7-3) 式表明, 每次测量的脉冲数 N 愈多, 相对标准误差 $\sigma(\%)$ 才能愈小。例如, 要得到 2% 的相对标准误差, 每次测量的脉冲数要达到 2500。要将相对标准误差由 2% 降低到 1%, 每次测量的脉冲数就要达到 10^4 。

从 (7-3) 式可以看出, 相对标准误差 $\sigma(\%)$ 只取决于每次测量的脉冲数 N , 而与测量速率无关。可见, 为了使各次测量的误差相同, 选用定数计时工作方式更为合理。这样, 不论对高衍射强度区还是对低衍射强度区都可以得到相同的精确度。但是, 用定数计时方式测量衍射峰尾的弱衍射强度区要花费相当长的时间。因此, 除了作精确的衍射线形分析, 以及漫散射测量等特殊需要外, 一般不用定数计时测量方式。

7.5.3 计数率计

计数率计的功能是把脉冲高度分析器传送来的脉冲信号转换为与单位时间脉冲数成正比的直流电压值输出。它由脉冲整形电路, RC (电阻、电容) 积分电路和电压测量电路组成。输入脉冲经整形电路整形后, 形成具有一定高度和宽度的矩形脉冲, 然后输送到 RC 积分电路将单位时间内输入的平均脉冲数转变成平均直流电压值, 再由电子电位差计测量并输出这些直流电压值, 绘出相对强度随衍射角的变化曲线, 即衍射花样。

计数率计的核心部分是 RC 积分电路。每当有一个脉冲到达时, 就给电容器充电, 同时通过电阻放电。这种电路在充电和放电时都有一个时间滞后, 其滞后时间取决于电阻 R 和电容 C 的乘积。若 R 的单位为兆欧, C 的单位为微法拉, 则 RC 乘积的单位为秒。因此, 把 (RC) 的乘积称为积分电路 (或计数率计) 的时间常数。时间常数 (RC) 愈大, 滞后愈严重, 对输入脉冲速率变化的反应就愈不灵敏, 但对反应输入脉冲的平均性愈好。时间常数 (RC) 愈小, 对反应脉冲速率的统计起伏愈灵敏。但时间常数过小, 会使这种统计起伏过大, 给测量带来不方便。在使用计数率计测量衍射花样时, 要由操作者根据需要设定合适的时间常数。

7.6 计数测量方法和测量参数的选择

7.6.1 计数测量方法

粉末多晶体衍射仪的计数测量方法有连续扫描和步进扫描两种:

7.6.1.1 连续扫描 这种测量方法是让计数器与计数率计连接, 让测角仪的 $\theta/2\theta$ 角以 1:2 的角速度联合驱动, 在选定 2θ 角范围, 以一定的扫描速度扫描各衍射角对应的衍射强度, 测量结果自动地存入计算机, 然后可在打印终端上输出测量结果或在绘图仪上绘出衍射花样 (图 7-12)。

连续扫描的主要优点是扫描速度快, 工作效率高。例如, 利用每分钟 4° 的扫描速度, 测量一个 2θ 角 $20^\circ \sim 100^\circ$ 的衍射花样, 只要 20 分钟就可完成。所以, 当需要对衍射花样进行全扫描测量时 (例如作定性相分析), 一般选用连续扫描测量方法。连续扫描的测量精度受扫描速度和时间常数的影响, 因此在测量前要合理地选定这两个参数。

7.6.1.2 步进扫描 这种测量方法是将计数器与定标器连接，首先让计数器停在要测量的起始 2θ 角位置，按定时器设定的计数时间（例如4秒）测量脉冲数，将所测得的脉冲数除以计数时间即为该处 2θ 角对应的衍射强度，然后让计数器按预先设定的步进宽度（例如 0.02° ）和步进时间（例如4秒）每前进一步都重复一次上述的测量，给出各步 2θ 角对应的衍射强度。测量数据自动地存入计数机，然后在打印终端上输出测量结果或在绘图仪上绘出衍射花样（图7-13）。

步进扫描每步停留的测量时间较长，测量的总脉冲数较大，从而可减小脉冲统计波动的影响。另外，步进扫描不使用计数率计，没有滞后效应。所以，它的测量精度是很高的，能

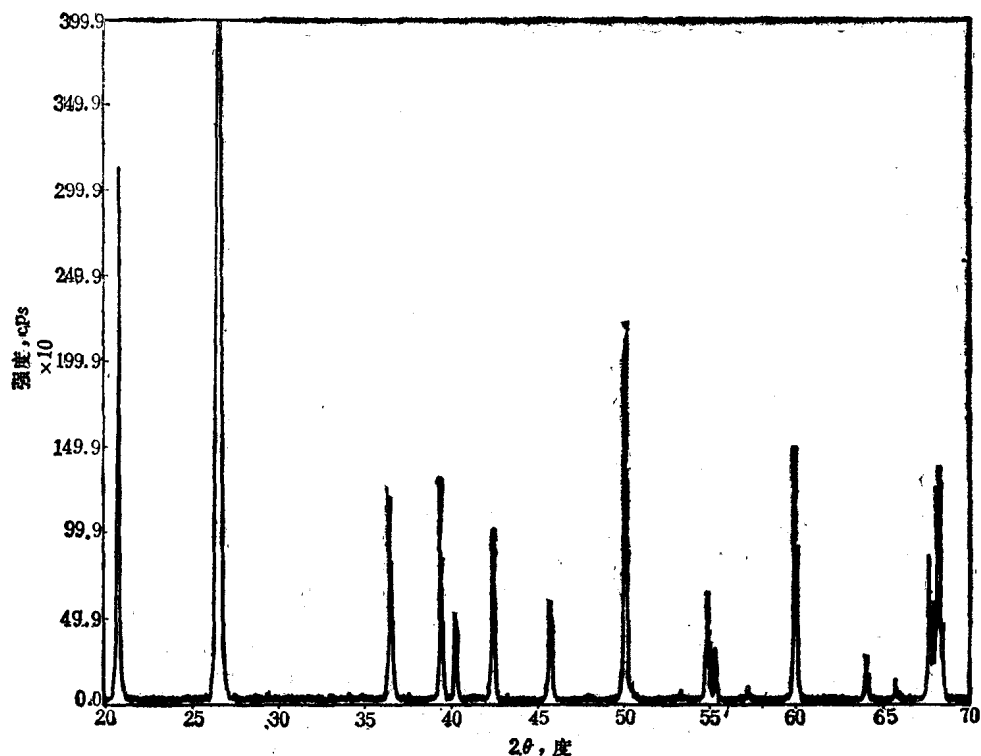


图 7-12 石英粉末的连续扫描衍射花样

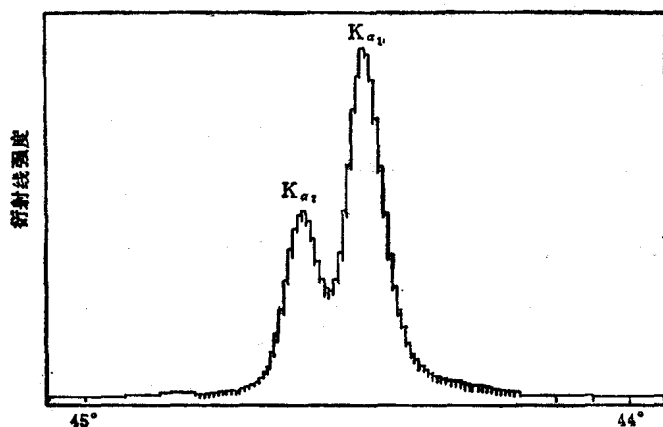


图 7-13 步进扫描衍射花样

给出精确的衍射峰位、衍射线形、积分强度和积分宽度等衍射信息，适合作各种定量分析。步进扫描的精确程度取决于步进宽度和步进时间，所以，在测量前要根据实际需要选定合适的步进宽度和步进时间。

7.6.2 测量参数的选择

合理的选择测量参数是计数测量中的重要问题，这是每个实验者在测量前必须作的一项工作。测量参数选定的是否合理，直接影响着衍射信息的质量和测量结果。在选择测量参数时，要针对具体任务的具体要求，综合考虑精度、质量和效率，恰如其分地选定合理的测量参数：

7.6.2.1 狭缝光阑的宽度 在衍射仪光路（图7-4）中，要由实验者选择宽度的狭缝光阑有：发散狭缝光阑H，接收狭缝光阑G和防寄生散射光阑M。

发散狭缝光阑是用来限制入射线在测角仪平面方向上的发散度，同时也决定入射线在试样上的投射能量和照射面积。发散光阑狭缝宽度的选择应以入射线的投射面积不超出试样的工作表面为原则。在光阑尺寸不变的情况下， 2θ 角愈小，入射线对试样的照射宽度愈大，所以发散狭缝的宽度应以测量范围内 2θ 角最小的衍射峰为依据来选定。

由衍射几何可以导出，在测角仪半径R一定的情况下，试样表面被照射的宽度A与光阑的发散角 β 、衍射角 2θ 的关系式为：

$$A = \left[\frac{1}{\sin\left(\theta + \frac{\beta}{2}\right)} + \frac{1}{\sin\left(\theta - \frac{\beta}{2}\right)} \right] R \sin \frac{\beta}{2} \approx \frac{R\beta}{\sin \theta} \quad (7-4)$$

于是有

$$\beta^\circ = \frac{180}{\pi} \cdot \frac{A}{R} \sin \theta \quad (7-5)$$

可以利用（7-5）式，根据试样尺寸和要测量的初始 2θ 角来选择发散狭缝光阑。例如，对 $R=200\text{mm}$ ， $A=20\text{mm}$ ，测量的初始 $2\theta=20^\circ$ 的情况，应选用 1° 的发散狭缝光阑。

接收狭缝G的宽度对衍射峰的强度、峰背比和分辨率都有明显的影响。增大接收狭缝时，可以增加衍射强度，但同时也降低峰背比和分辨率，这对测量弱峰和分辨相邻的衍射峰都是不利的。在一般情况下，只要衍射强度足够时，应尽可能地选用较小的接收狭缝。当然也不能过分，如果选用过小的接收狭缝，虽然可以提高分辨率和降低峰背比，但由于衍射强度太弱，会使本来可以出现的衍射信息反而探测不到。所以，接收狭缝要根据测试任务的主要要求，恰如其分地选择。

防寄生散射光阑M对衍射线本身没有影响，只影响峰背比。一般选用与发散狭缝相同的光阑。

7.6.2.2 扫描速度 采用连续扫描测量时，扫描速度对测量精度有较大的影响。随扫描速度的加快，同样会导致滞后效应的加剧，由此而引起衍射峰高下降、线形向扫描方向拉宽使峰形不对称、峰位向扫描方向偏移。为了保持一定的测量精度，不宜选用过高的扫描速度。

7.6.2.3 时间常数 时间常数对测量精度的影响和扫描速度类似，随时间常数的增加，滞后效应加剧，导致衍射峰高下降、峰形向扫描方向拉宽而不对称、峰位向扫描方向偏移。可见，当选用较快扫描速度时，应适当地选用较小的时间常数，以平衡对滞后效应的影响。虽然用小的时间常数会造成线形的锯齿状轮廓，但只要选用适当，就能更准确地反

应真实计数。

与时间常数和扫描速度有关的还有接收狭缝宽度。从协调时间常数 (RC), 扫描速度 v 和接收狭缝宽度 F 的相互关系出发, 让时间常数等于或小于接收狭缝的时间宽度 w_t 的一半时, 就会得到最佳分辨率的衍射花样。所谓接收狭缝的时间宽度是指在给定的扫描速度下, 接收狭缝跨过自身宽度所需要的时间, 它的表达式为:

$$w_t = 60 \times \frac{F}{v} \quad (\text{秒}) \quad (7-6)$$

$$\text{时间常数应为: } (RC) = \frac{1}{2} w_t = 30 \times \frac{F}{v} \quad (\text{秒}) \quad (7-7)$$

例如: $F=0.15^\circ$, $v=2^\circ/\text{分时}$, 由 (7-7) 式计算得 $(RC)=2.25$ 秒, 在这种情况下, 应选取比计算值稍小的数值, 即取 $(RC)=2$ 秒。

7.6.2.4 步进宽度和步进时间 在步进扫描测量时, 必须事先设定步进宽度 ($\Delta 2\theta$) 和步进时间 (每步停留的测量时间)。

选择步进宽度时, 主要考虑两个因素: (1) 步进宽度一般不应大于接收狭缝宽度; (2) 对衍射线形变化剧烈的情况, 要选用较小的步进宽度, 以免漏掉衍射细节。

选取的步进时间愈长, 统计误差愈小, 因此可提高准确度和灵敏度, 但是会延长测量时间, 降低工作效率。

从获得高分辨率、高准确度和高灵敏度的观点来看, 当然是步进宽度愈小, 步进时间愈长, 所测得的衍射信息质量愈高。但是, 步进扫描测量是相当费时间的, 应考虑工作效率, 因此, 在满足测试任务要求的前提下, 不应选用过小的步进宽度和过长的步进时间。

7.7 衍射数据采集和数据处理的自动化

现代X射线衍射仪由电子计算机控制运行。X射线衍射仪的总体控制和计算机软件系统应包括: 操作系统软件, 控制系统软件, 数据采集系统软件, 数据处理系统软件和应用计算系统软件。这里只对衍射数据采集和数据处理的自动化过程作简要的介绍。

衍射测量数据采集和数据处理的联机运行是由若干个能被单独调用的计算机程序完成。它们包括:

(1) 通用的组织程序 由若干个通用的组织程序生成各种系统参数文件。例如: 为计算机操作系统、硬件配置和数据文件分配定义参数的系统参数文件; 外存储器中各种数据文件的目录文件; 为衍射仪设定实验参数的实验参数文件等。在后续程序运行时, 根据需要可调用这些文件。当系统配置、文件结构、实验参数发生变动时, 应随时以人机对话方式通过计算机终端对上述文件中的参数进行修改或输入新的参数, 以便与后续的实验测量相适应。

(2) 测量参数程序 测量参数程序的任务是在衍射测量前, 以人机对话方式输入测量参数, 生成测量参数文件。这些参数为后续的衍射测量和数据采集设定运行方式和测量条件。测量参数文件中的内容包括: ①试样的序号; ②文件名称(原始数据文件); ③试样的标示名称; ④测量方式是步进扫描或连续扫描; 采用步进扫描时, 要输入步进宽度和步进时间。采用连续扫描时, 要输入扫描速度; ⑤测量范围: 起始 2θ 角, 终止 2θ 角。

(3) 数据采集程序 在测量参数文件准备好之后, 由数据采集程序启动测角仪。测

角仪与数据采集程序同步运行，自动地执行测量参数文件所规定的测量，并将测量数据自动地存入指定的原始数据文件。这些原始数据供后续的数据处理程序作进一步的数据处理或直接作为某些专用计算程序的原始数据。

(4) 数据处理程序 数据处理程序的主要任务是将原始数据文件中的数据作进一步的数据处理，从而得到更精确的衍射信息。数据处理的主要内容包括：对原始数据的平滑处理，背底的计算和扣除， $K\alpha_2$ 峰的剥脱，衍射峰的检索。利用图象显示终端，可以放大某一选定范围的衍射花样，进行峰位角 2θ 或 d 值和衍射强度的测定。还可以在所测得的衍

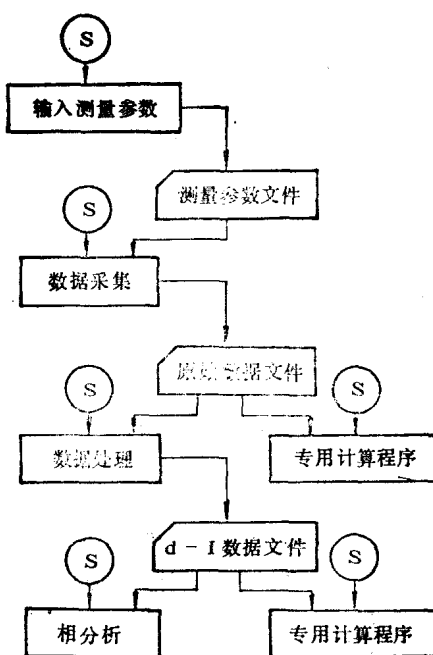


图 7-14 数据采集和处理的流程图

射花样中，插入衍射峰或删除衍射峰，进行 $K\alpha$ 双线分离和重叠峰分离，对单个衍射峰作线形函数拟合和精化处理。最后给出经数据处理后的衍射峰序号， 2θ 角， d 值，相对积分强度，积分强度，强度最大值，积分宽度等衍射信息。经数据处理后的数据自动地存入 $d-I$ 数据文件，供后续的分析程序或其它专用的计算程序调用。图 7-14 给出的是衍射数据采集和数据处理的流程方框图。这个流程中的每个程序都可以单独调用和单独启动。所生成的数据文件都自动地存入计算机的外存储器中，供随时调用。因此，实验者可根据需要和具体情况，既可以连续运行一次完成，也可以在不同的时间分段运行。在分段运行时，必须是在前序的数据文件准备就绪的情况下，才能启动运行后续的程序。

7.8 衍射峰的积分强度

在第 4 章中曾对粉末法衍射强度进行了系统的讨论，得出了衍射线束相对积分强度公式 (4-46)：

$$I_{\theta} = F_{\text{HKL}}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} A(\theta)$$

在衍射仪法中所测量的衍射峰强度，实际上也是衍射圆环上单位长度的积分强度。但是衍射仪用平板试样，而粉末法用细圆柱试样；两者对 X 射线的吸收情况不同。所以在上式中除吸收因子外，其它强度因子对衍射仪法都是适用的。因此，这里只对衍射仪法的吸收因子进行讨论就可以了。

在衍射仪法的衍射几何中，入射线和衍射线与试样表面始终保持着相同的掠射角 θ ，因此入射线和衍射线在试样中所经过的路程是相同的。如图 7-15 所示，一束横截面积为 S 、强度为 I_0 的入射线以与试样表面成 θ 角的方向投射到平板试样上，衍射线与试样表面的夹角亦为 θ 。我们来讨论离开表面深度为 x 的一个薄层 dx 的衍射情况。入射线进入试样之后在到达薄层之前要经过一段路程 AB ，被吸收一部分能量，因此参加薄层衍射的入射线强度被衰减，根据吸收定律它应为 $I_0 e^{-\mu(AB)}$ ，其中 μ 为线吸收系数。同样，衍射线在离开试样表面之前也要经过一段路程 BC 的吸收，因此衍射线强度也要乘一个衰减因数 $e^{-\mu(BC)}$ 。

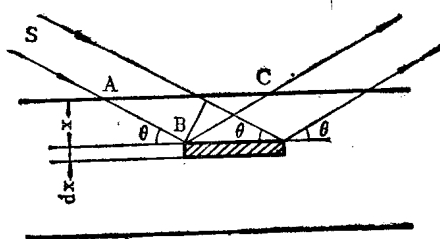


图 7-15 平板试样的吸收情况

根据衍射强度理论中 (4-34) 式，衍射线的强度应等于入射线强度、单位体积的反射本领和参加衍射的试样体积的乘积，在考虑试样吸收的情况下，薄层的衍射强度应为：

$$dI = QI_0 e^{-\mu(AB)} e^{-\mu(BC)} dV = QI_0 e^{-\mu(AB+BC)} dV$$

从图 7-15 得知： $AB = BC = \frac{x}{\sin \theta}$ ， $dV = \frac{S}{\sin \theta} dx$

所以
$$dI = I_0 Q S e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}} \frac{1}{\sin \theta} dx$$

将薄层的衍射强度对可能参加衍射的厚度积分就得到试样的衍射强度。由于试样厚度对衍射而言是足够的，故积分极限可取 0 到 ∞ 。

所以
$$I = I_0 Q S \int_0^{\infty} e^{-\frac{2\mu x}{\sin \theta}} \frac{1}{\sin \theta} dx = I_0 Q S \frac{1}{2\mu} \quad (7-8)$$

衍射仪法平板试样的吸收因子 $\left(A = \frac{1}{2\mu} \right)$ 与 θ 角无关，在同一衍射花样中对各衍射峰它是固定不变的常数。因此，在衍射仪法中计算衍射峰相对强度变化时可以不考虑吸收因子的影响。衍射仪法中衍射峰的相对积分强度公式为：

$$I_{\text{rel}} = F_{\text{HKL}}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \quad (7-9)$$

7.9 衍射峰位的确定方法

用衍射仪扫描测量的衍射峰是衍射线束自身的衍射强度随衍射角 (2θ) 的分布。如果

将其展宽，就会有一个平滑的峰顶。对于那些以衍射峰位为依据的问题，例如：点阵常数精确测定，宏观内应力测定，定性相分析等，都需要准确地测定衍射峰位角(2θ)。在对衍射峰进行平滑处理，扣除背底和必要的校正之后，可根据衍射峰形的特征选用确定峰位的方法。确定衍射峰位的方法有以下几种：

- (1) 用衍射峰形的表观最大值所对应的衍射角 (2θ) 作为衍射峰位 P_0 。(图 7-16)。
- (2) 切线法：将衍射峰形两侧的直线部分延长，取其交点 P_x 所对应的衍射角 (2θ) 作为衍射峰位 (图7-16)。
- (3) 弦中点法和弦中点连线法：在衍射峰形最大强度的1/2，2/3或3/4处引与背底平行的弦，取弦中点所对应的衍射角 (2θ) 作为衍射峰位 $P_{1/2}$ ， $P_{2/3}$ 或 $P_{3/4}$ ，称为弦中点法。

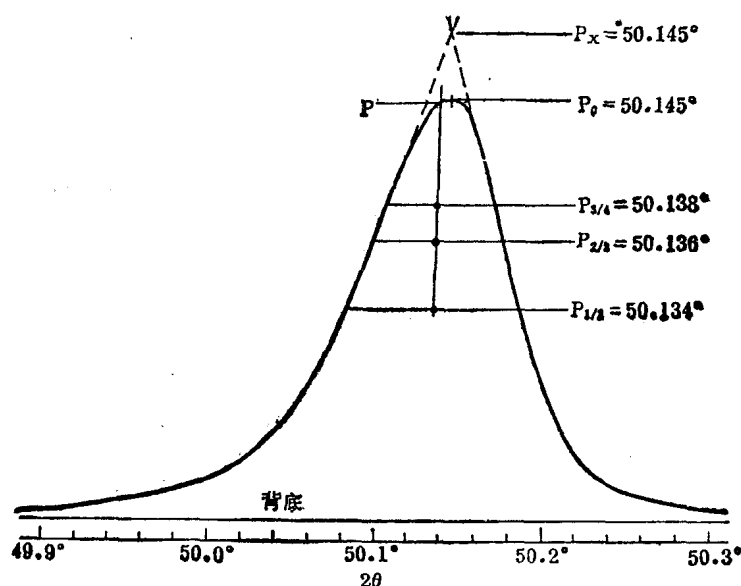


图 7-16 确定衍射峰位的示意图

将各弦中点连线外延与衍射峰顶相交，取其交点 P 所对应的衍射角 (2θ) 作为衍射峰位，称为弦中点连线法 (图7-16)。

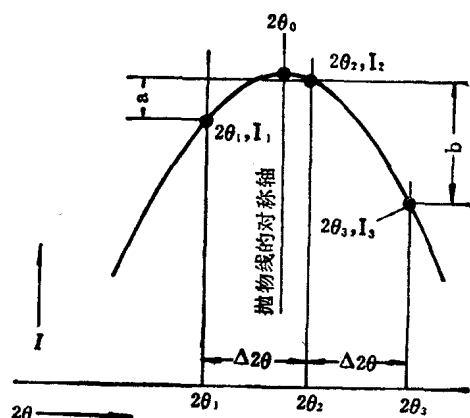


图 7-17 三点抛物线法确定峰位

(4) 三点抛物线法：在衍射峰顶强度最大值处及其两侧（图7-17）取三个等距的实测数据点 $(2\theta_1, I_1)$, $(2\theta_2, I_2)$, $(2\theta_3, I_3)$ 。将它们代入抛物线方程：

$$(2\theta - 2\theta_0)^2 = a(I - I_0) \quad (7-10)$$

式中， $2\theta_0$ 和 I_0 分别为衍射峰位所对应的衍射角和衍射强度， a 为常数。对三个实测数据点可写出三个方程，联立求解可得：

$$2\theta_0 = 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2} \left(\frac{3a + b}{a + b} \right) \quad (7-11)$$

式中， $a = I_2 - I_1$ ； $b = I_2 - I_3$ 。

(5) 重心法：用衍射峰形的重心所对应的衍射角 $\langle 2\theta \rangle$ 作为衍射峰位。衍射峰形重心 $\langle 2\theta \rangle$ 的表达式为：

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta \cdot I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (7-12)$$

为了计算方便，将衍射峰沿衍射角坐标方向分割成若干个等分的强度单元（例如，当利用衍射仪步进扫描测量时，每一步可作为一个强度单元），于是可将（7-12）式写成累加形式：

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n 2\theta_i I_i(2\theta)}{\sum_{i=1}^n I_i(2\theta)} \quad (7-13)$$

式中， n ——衍射峰的分割单元数。

8 X射线物相分析

X射线物相分析的任务是利用X射线衍射方法,对试样中由各种元素形成的具有固定结构的化合物(其中也包括单质元素和固溶体),即所谓物相,进行定性和定量分析。X射线物相分析给出的结果,不是试样的化学成分,而是由各种元素组成的具有固定结构的化合物(即物相)的组成和含量。

8.1 定性相分析

8.1.1 基本原理

任何一种结晶物质(包括单质元素,固溶体和化合物)都具有特定的晶体结构(包括结构类型,晶胞的形状和大小,晶胞中原子、离子或分子的品种、数目和位置)。在一定波长的X射线照射下,每种晶体物质都给出自己特有的衍射花样(衍射线的位置和强度)。每一种晶体物质和它的衍射花样都是一一对应的,不可能有两种晶体物质给出完全相同的衍射花样。如果在试样中存在两种以上不同结构的物质时,每种物质所特有的衍射花样不变,多相试样的衍射花样只是由它所含物质的衍射花样机械叠加而成。

在进行定性相分析时,为了便于对比和存储,通常用 d (晶面间距 d 表征衍射线位置)和 I (衍射线相对强度)的数据组代表衍射花样。这也就是说,用 $d-I$ 数据组作为定性相分析的基本判据。

定性相分析的方法,是将由试样测得的 $d-I$ 数据组(即衍射花样)与已知结构物质的标准 $d-I$ 数据组(即标准衍射花样)进行对比,从而鉴定出试样中存在的物相。为此,就必须收集大量的已知结构物质的 $d-I$ 衍射数据组,作为被测试样 $d-I$ 数据组的对比依据。

J.D.Hanawalt等人于1938年首先发起,以 $d-I$ 数据组代替衍射花样,制备衍射数据卡片的工作。1942年“美国材料试验协会(ASTM)”出版了大约1300张衍射数据卡片,称为ASTM卡片。这种卡片的数量逐年增加,到1963年共出版了13集,以后每年出版一集。1969年成立了“粉末衍射标准联合委员会”,简称JCPDS的国际性组织,由它负责编辑和出版粉末衍射卡片,称为PDF卡片。现在已出版了36集,4万多张卡片。

8.1.2 PDF卡片

图8-1是一张碳化钼(Mo_2C)的PDF卡片。为了便于说明,将卡片分为10个部分(图8-2)来介绍它的内容:

(1) 1a、1b、1c,三个位置上的数据是衍射花样中前反射区($2\theta < 90^\circ$)中三条最强衍射线对应的面间距,1d位置上的数据是最大面间距。

(2) 2a、2b、2c、2d,分别为上述各衍射线的相对强度,其中最强线的强度为100。

(3) 实验条件: Rad.—辐射种类(如Cu K_α); λ —波长; Filter—滤波片; Dia.—相机直径; Cut off—相机或测角仪能测得的最大面间距; Coll.—光阑尺寸; I/I_1 —衍射强度的测量方法; $d \text{ corr. abs. ?}$ —所测 d 值是否经过吸收校正; Ref—参考资料。

(4) 晶体学数据: Sys.—晶系; S.G.—空间群; a_0 、 b_0 、 c_0 , α 、 β 、 γ —晶胞参数; $A = a_0/b_0$, $C = c_0/b_0$; Z —晶胞中原子或分子的数目; Ref—参考资料。

3276					Mo ₂ C Molybdenum Carbide					
d	2.28	1.50	1.35	2.60						
1-11 4										
I/I ₁	100	35	35	29						
1-1188										
Rad. λ 0.709 Coll. ZrO ₂					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia. 16inches Cut off Filter					2.60	29		0.98	3	
I/I ₁ Colibrated Strips d. corr. abs.?No					2.36	24		0.97	19	
Ref. H					2.28	100		0.93	9	
Sys. Hexagonal S. G.					1.75	24		0.91	5	
a ₀ 2.994 b ₀ c ₀ 4.722 A C 1.576					1.50	35		0.89	5	
a β γ Z ₂					1.35	35		0.87	4	
Ref. Wys.					1.30	3				
$\epsilon\alpha$ $n\omega\beta$ $\epsilon\gamma$ Sign					1.27	35		0.84	8	
2V D mp. Color.					1.26	35		0.82	2	
Ref.					1.18	4				
					1.14	6				
					1.08	4				
					1.01	7				

图 8-1 Mo₂C的PDF卡片

10												
d	1a	1b	1c	1d	7					8		
I/I ₁	2a	2b	2c	2d								
Rad.	A		Filter.		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl		
Dia.	Cut.off 3		Coll.									
I/I ₁			d corr. abs?									
Ref.												
Sys.			S.G.									
a ₀	b ₀	c ₀ 4	A Z									
α	β	γ	C			9			9			
Ref.												
εα	nωβ		εγ									
2V	D	mp.	5	Sign								
Ref.												
6												

图 8-2 PDF卡片示意图

(5) 光学性质: $\epsilon\alpha$ 、 $n\omega\beta$ 、 $\epsilon\gamma$ —折射率; Sign—光性正负; 2V—光轴夹角; D—密度; mp—熔点; Color—颜色; Ref—参考资料。

(6) 试样来源, 制备方法, 化学分析, 有时亦注明升华点 (S.P.), 分解温度 (D.T.), 转变点 (T.P.), 摄照温度等。

(7) 物相的化学式和名称。在化学式之后常有一个数字和大写英文字母的组合说明。数字表示单胞中的原子数; 英文字母表示布拉菲点阵类型: C—简单立方; B—体心

立方；F—面心立方；T—简单正方；U—体心正方；R—简单菱方；H—简单六方；O—简单斜方；P—体心斜方；Q—底心斜方；S—面心斜方；M—简单单斜；N—底心单斜；Z—简单三斜。

(8) 矿物学名称。右上角的符号标记表示：★—数据高度可靠；i—已指标化和估计强度，但可靠性不如前者；○—可靠性较差；C—衍射数据来自理论计算。

(9) 晶面间距，相对强度和干涉指数。

(10) 卡片的顺序号。例如：22—1445，表示第22集中的第1445号卡片。

8.1.3 PDF卡片索引

PDF卡片索引是一种能帮助实验者从数万张卡片中迅速查到所需要的PDF卡片的工具书。由JCPDS编辑出版的PDF卡片检索手册有：Hanawalt无机物检索手册(Powder Diffraction File Search Manual Hanawalt Method Inorganic)，有机相检索手册(Powder Diffraction File Organic Phases Search Manual Hanawalt. Alphabetical. Formulae)，无机相字母索引(Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Phases)，Fink无机索引(Fink Inorganic Index To The Powder Diffraction File)，矿物检索手册(Mineral Powder Diffraction File Search Manual Chemical Name · Hanawalt · Fink · Mineral Name)等品种。

这里仅以Hanawalt无机物数值索引和无机相字母索引为例，简要地介绍其结构和使用。

8.1.3.1 Hanawalt无机相数值索引(Powder Diffraction File Search Manual Hanawalt Method Inorganic) 这种索引的编排方法是，每个相作为一个条目，在索引中占一横行。每个条目中的内容包括：衍射花样中八条强线的面间距和相对强度，按相对强度递减顺序列在前面，随后，依次排列着，化学式，卡片编号，参比强度(I/I_c)。下面选列了几个相的条目。

★2.00 ₂	2.55 ₁	1.60 ₁	3.48 ₁	1.37 ₁	1.74 ₁	2.38 ₁	1.40 ₁	Al ₂ O ₃	10-173	1.00
3.60 ₂	6.01 ₁	4.36 ₁	3.00 ₁	4.15 ₁	2.74 ₁	2.00 ₂	1.81 ₂	Fe ₂ O ₃	21-920	
12.08 ₂	2.21 ₁	1.56 ₁	1.39 ₁	1.37 ₂	4.63 ₂	1.87 ₂	6.93 ₁	(Ti ₂ Cu ₃)10T	18-459	
★3.34 ₂	4.26 ₁	1.82 ₂	1.54 ₂	2.46 ₁	2.28 ₁	1.38 ₁	2.13 ₁	α-SiO ₂	5-490	

每个条目中，衍射线的相对强度分为10个等级，最强线为100用×表示，其余者均以小10倍的数字表示，写在面间距d值的右下角处。参比强度 I/I_c 是被测相与刚玉(α-Al₂O₃)按1:1重量配比时，被测相最强线峰高与刚玉最强线(六方晶系，113衍射线)峰高之比(衍射线的峰高比近似地等于积分强度比)。

整个手册将面间距d值，从大于10.00 Å到1.00 Å分成45组(1982年版本)。每组的d值范围连同它的误差标写在每页的顶部。每个条目由第一个面间距d₁值决定它应属于哪一组。每组内按d₂值递减顺序编排条目，对d₂值相同的条目，则按d₁值递减顺序编排。不同d值的对应误差列于表8-1。

由于试样制备和实验条件的差异，往往使被测相的最强线并不一定是PDF卡片的最强线。在这种情况下，如果每个相在索引中只出现一次，就会给检索带来困难。为了解决这个问题，1980年以前的索引中，每个相的三强线d值以d₁d₂d₃，d₂d₃d₁，d₃d₁d₂的排列顺序(其余5个d值顺序不变)在不同d值组中重复出现三次。这样，就使条目数为相数

表 8-1 不同d值的对应误差

d		1	2	3	4	5
$\phi 114\text{mm}$ 德拜相机	$\pm \Delta d$	0.002	0.004	0.010	0.018	0.025
$\phi 114\text{mm}$ 纪尼叶相机	$\pm \Delta d$	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007

的三倍。1980年版本作了改进，它的编排规则为：（1）对 $I_3/I_2 \leq 0.75$ 的相，以 d_1d_2 的编排顺序出现一次；（2）对 $I_3/I_2 > 0.75$ 和 $I_2/I_1 < 0.75$ 的相，以 d_1d_2 和 d_1d_3 的编排顺序出现二次；（3）对 $I_3/I_2 > 0.75$ 和 $I_2/I_1 \geq 0.75$ 的相，以 d_1d_2 ， d_1d_3 和 d_2d_3 的编排顺序出现三次。

1982年版本又作了进一步改进，它的编排规则为：（1）所有的相最少都以 d_1d_2 的编排顺序出现一次；（2）对 $I_2/I_1 > 0.75$ 和 $I_3/I_1 \leq 0.75$ 的相，以 d_1d_2 和 d_2d_1 的编排顺序出现二次；（3）对 $I_3/I_1 > 0.75$ 和 $I_4/I_1 \leq 0.75$ 的相，以 d_1d_2 ， d_2d_1 和 d_3d_1 的编排顺序出现三次；（4）对 $I_4/I_1 > 0.75$ 的相，以 d_1d_2 ， d_2d_1 ， d_3d_1 和 d_4d_1 的编排顺序出现四次。按这种编排规则，每个相平均占有1.7个条目。例如，在133页选列的四个相，其中：10-173 (Al_2O_3) 号卡片出现四次；21-920 (Fe_2O_3) 号卡片出现三次；18-495[(Ti_2Cu_3)10T] 号卡片出现二次；5-490 ($\alpha\text{-SiO}_2$) 号卡片只出现一次。

8.1.3.2 无机相字母索引 (Powder Diffraction File Alphabetical Index Inorganic Phases)

这种索引是按照物相英文名称的第一个字母为顺序编排条目。每个条目占一横行。物相的英文名称写在最前面，其后，依次排列着化学式，三强线的d值和相对强度，卡片编号，最后是参比强度 (I/I_1)。下面选列了几个条目的编排格式。

★Aluminum Oxide; /Corundum Syn Al_2O_3 2.09_x 2.55₁ 1.60₂ 10-173 1.00
 Iron Oxide; Fe_2O_3 3.60_x 6.01₁ 4.36₂ 21-920
 i Titanium Copper (Ti_2Cu_3)10T 2.08_x 2.21₁ 1.56₂ 18-459
 ★Silicon Oxide; /Quartz, low $\alpha\text{-SiO}_2$ 3.34_x 4.26₁ 1.82₂ 5-490 3.60

8.1.4 分析方法

定性相分析一般要经过以下步骤：

1. 获得衍射花样：可以用德拜照相法，透射聚焦照相法和衍射仪法。从提高精确度和灵敏度出发，最好使用透射聚焦照相法和衍射仪法。

2. 计算面间距d值和测定相对强度 I/I_1 值 (I_1 为最强线的强度)：定性相分析以 $2\theta < 90^\circ$ 的衍射线为主要依据。要求d值有足够的精度， 2θ 角和d值分别给出 0.01° 和0.001位有效数字。

3. 检索PDF卡片：对所计算的d值给出适当的误差 $\pm \Delta d$ 之后，用三强线的 $d-I/I_1$ 值在PDF卡片索引的相应d值组中查到被测相的条目，核对八强线的 $d-I/I_1$ 值。当八强线基本符合时，根据该条目指出的卡片编号取出PDF卡片，将其中的全部 $d-I/I_1$ 值与被测的衍射花样核对，给出与被测相对应的PDF卡片。检索PDF卡片可以用人工检索，也可以用计算机自动检索。

4. 最后判定：有时经初步检索和对卡后不能给出唯一准确的卡片，可能给出数个乃

至更多的候选卡片，这就需要实验者依据其它方面的相关资料和实践经验，判定对被测相唯一准确的PDF卡片。

下面以含两个相的试样为例，说明定性相分析方法和步骤。图8-3给出的是定性相分析的流程图。

用衍射仪扫描测量衍射花样。由 2θ 角计算的 d 值和测量的相对强度 I/I_1 值，列于表8-2。从表8-2中选取三强线的 $d-I/I_1$ 值为：3.35₁₀₀ 2.55₉₄ 2.09₉₁。假定所选的三强线属同一个相，利用三强线的 $d-I/I_1$ 值去查Hanawalt数值索引。在索引的3.39—3.32 (± 0.02) d 值组中，按第二个 d 值递减顺序查找。结果没有查到与所选三强线数据相符合的条

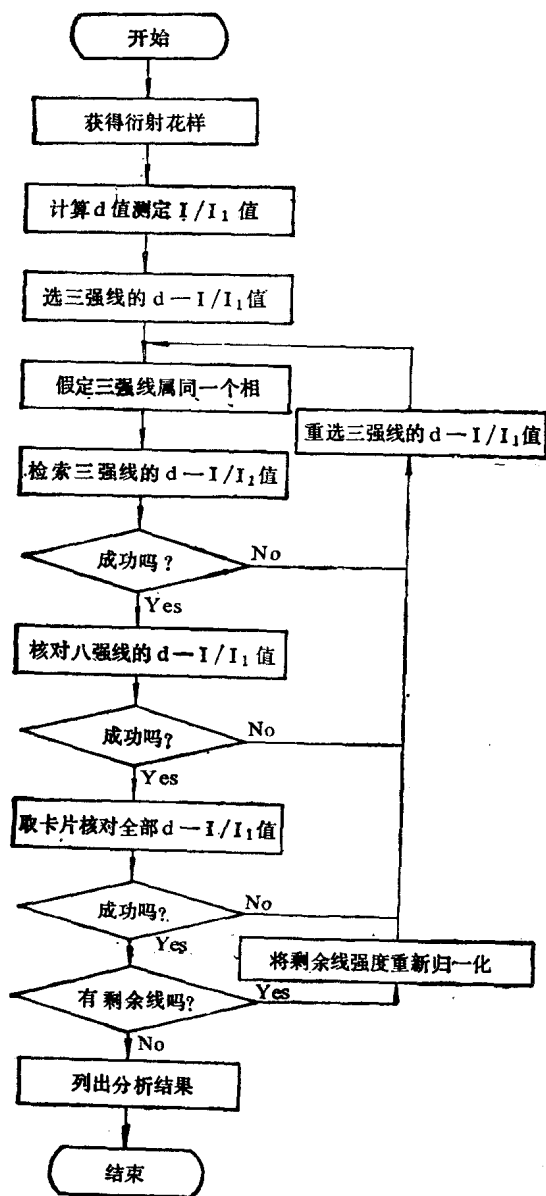


图 8-3 定性相分析流程图

目。说明所选的三强线不属于同一个相。必须重新选取其它种搭配的三强线。为此，需要引入第四强线，即№.17衍射线，其 $d-I/I_1$ 值为 1.60_{78} 。这时可以考虑以最强线(№3)为主选取三强线，如 3.35_{100} 2.55_{94} 1.60_{78} 和 3.35_{100} 2.09_{91} 1.60_{78} ，或以次强线(№4)为主选取三强线，如 2.55_{94} 2.09_{91} 1.60_{78} 和 2.55_{94} 3.35_{100} 1.60_{78} 。依次到Hanawalt数值索引的相应 d 值组中去查找，一直到查出合适的条目为止。经过各种搭配三强线的轮番检索，在 $2.57-2.51 (\pm 0.01)$ d 值组中查到了与 2.55_{94} 2.09_{91} 1.60_{78} 相符合的条目，其卡片编号为10-173，是 Al_2O_3 相。核对八强线的 $d-I/I_1$ 数据，也基本符合。取出10-173号卡片与被测衍射花样核对，发现该卡片中所列的 $d-I/I_1$ 数据在被测衍射花样的测量范围内均可找到相应的衍射线。说明被测试样中含有10-173号PDF卡片代表的 Al_2O_3 相。

表 8-2 定性相分析数据表

被测试样			PDF卡片	
衍射线 No.	面间距 d	强 度 I/I_1	10-173 Al_2O_3	5-490 $\alpha-SiO_2$
1	4.27	16		4.26_{35}
2	3.49	62	3.479_{75}	
3	3.35	100		3.343_{100}
4	2.554	94	2.552_{90}	
5	2.459	8		2.458_{12}
6	2.384	35	2.379_{40}	
7	2.284	4		2.282_{12}
8	2.241	1		2.237_6
9	2.130	6		2.128_9
10	2.087	91	2.085_{100}	
11	1.981	2		1.980_6
12	1.967	1	1.964_1	
13	1.819	9		1.817_{17}
14	1.741	39	1.740_{45}	
15	1.673	2		1.672_7
16	1.660	2		1.659_9
17	1.604	78	1.601_{80}	
18	1.542	7	1.543_3	1.541_{15}
19	1.512	8	1.514_5	
20	1.455	2	1.510_7	1.453_9
21	1.406	28	1.404_{30}	
22	1.375	42	1.374_{50}	1.375_{11}

在被测衍射花样中除 Al_2O_3 相的衍射线外，还有剩余的衍射线。这表明 还有其它相存在。为了进一步鉴定剩余相，需要将剩余的衍射线强度重新归一化，即将剩余衍射线中的最强线定为100，其余衍射线的强度都被剩余线中最强线的强度除，便定出它们的相对强度。然后从中选取三强线的 $d-I/I_1$ 数值，按上述同样的步骤进行检索。结果在索引的 $3.39-3.32 (\pm 0.02)$ d 值组中查到了与 3.34_{100} 4.26_{16} 1.82_9 符合的条目，其卡片编为5-490，是 $\alpha-SiO_2$ 相。核对八强线的 $d-I/I_1$ 数据基本符合。取出5-490号卡片，将其中所列的全部 $d-I/I_1$ 值与剩余衍射线核对，也基本符合。这说明被测试样中还含有 $\alpha-SiO_2$ 。

相。鉴定完 α - SiO_2 相之后,再没有剩余的衍射线了。表明被测试样中只含有 Al_2O_3 和 α - SiO_2 两个相。

由两相分析实例可见一般。如果试样中只含一个相,即为单相分析。在这种情况下,一般只要选一次三强线进行检索,就可查出所需要的条目和PDF卡片。但对三相或更多相的分析,就复杂得多,因为同样要一个相一个相的鉴定,由繁到简地进行分析,选取三强线的搭配方案更多,因此重复检索的次数就更多,但每次重复检索的步骤却是相同的。

在进行定性相分析时,如果预先知道被测试样中可能存在的相,可以先通过已知相的英文名称查字母索引,找出有关的PDF卡片与被测试样的衍射花样核对,从中确认所含的相。剩下的未知相再用数值索引按上述方法去鉴定。特别是对多相分析,如果能用字母索引先确认1~2个相,便可大大简化未知相的分析程序。

8.1.5 计算机自动检索

随着PDF卡片的逐年增多,用人工检索是一项繁重而又消耗时间的工作,而且人工检索的效率和准确性还与实验者的经验有关。电子计算机自动检索可大大提高工作效率,并且可以排除某些不必要的人为因素。60年代中期在国外就开始了计算机自动检索的研究工作,我国自80年代初也开展了这方面研究,取得了可喜的成果。用电子计算机控制运行的近代X射线衍射仪都配备有计算机自动检索的软件。目前比较成熟的计算机自动检索系统主要有Johnson-Vand系统和Frevel系统,其中Johnson-Vand系统由于能检索全部JCPDS-PDF卡片,故得到JCPDS的推荐,所以应用的较为普遍。

计算机自动检索系统主要由建立数据文件库和检索匹配两部分组成。

8.1.5.1 建立数据文件库 建立数据文件库就是通过建库程序将PDF卡片的主要数据,按所要求的方式输入并整理出便于检索匹配的数据文件,存入计算机的外存储器中。Johnson-Vand系统的建库方法是将PDF卡片中面间距 d 取倒数乘1000后取整,作为面间距的存储代码数值,称其为组合面间距(Packed Spacing或PS),即 $PS = \frac{1}{d} \times 1000$ 。

在PDF卡片的数值索引中,面间距的数值范围为 $d = 20 \sim 0.7 \text{ \AA}$,其对应的 $PS = 50 \sim 1428$ 。这样作的优点是可以使用恒定的误差窗口,并且,以整数存放便于计算机管理,节省存储单元,数据传输速度快。

将PDF卡片中的相对强度(I/I_1)由线性标度0~100,通过对数标度 $I_1 = [5 \log(I/I_1)]_{\text{取整}}$ 换算成0~9的一位整数作为PDF卡片中相对强度的存储代码数值。但对其中的 $I/I_1 = 10$, $I_1 = 5 \log 10 = 5$ 和 $I/I_1 = 100$, $I_1 = 5 \log 100 = 10$ 的两种情况,将它们分别归并在 $I_1 = 4$ 和 $I_1 = 9$ 的强度区间。换算结果列于表8-3。

表 8-3 I/I_1 与 I_1 的换算表

I/I_1	0~1	2~2	3~3	4~6	7~10	11~15	16~25	26~39	40~63	64~100
I_1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

用对数标度表征的相对强度,都是一位简单数字,它能使低强度和高强度值相对平衡,这对强度匹配有利。

用于检索匹配的数据文件分为正文件和反文件两类。

(1) 正文件: 是以PDF卡片号为序存放各PDF卡片中的主要内容。Johnson-Vand系统最初是将PS与 I_1 组合起来, 定义:

$$PSI = \left(\frac{1}{d} \times 1000 \right) \times 10 + I_1 = \frac{1}{d} \times 10000 + I_1$$

以PSI为序按相对强度增加的排列方式建立正文件。文件中包含全部PDF卡片, 每个衍射花样特征值(PSI)后面列有PDF卡片的编号。

在以后的改进方案中, 为了与不同的检索匹配方法相适应, 将面间距和相对强度分别存放。将面间距换算成 $(10000/d)$ 取整的形式存放, 相对强度以 $I_1 = 5 \log(I/I_1)$ 取整的形式存放。

(2) 反文件: 是以面间距倒数递增的顺序存放PDF卡片。如果取PDF卡片索引的 d 值范围为 $d = 20 \sim 0.7 \text{ \AA}$, 则定义: $d_{ps} = \left(\frac{1}{d} \times 1000 - 50 \right)$ 取整。这样 d_{ps} 的数值范围为: $0 \sim 1400$ 。在每一个 d_{ps} 值下存放着具有该 d_{ps} 值的所有PDF卡片号。一般情况下, 只有 $I_1 \geq 7$, 即 $(I/I_1) \geq 26$ 的衍射线才进入反文件。

为了节省检索时间, 提高工作效率, 通常还在整体JCPDS-PDF数据库下建立子数据库。例如, 按无机物、矿物、有机物分别建立子数据库; 或按常见相、次常见相、实验室专用相等分别建立子数据库。

8.1.5.2 检索匹配 在执行检索程序时, 按程序功能的要求依次输入有关参数和引导指令。例如, 文件名称, 误差窗口 ($EW = [1000/d - 1000/(d + \Delta d)]$ 取整), 试样中存在和排除的化学元素 (各输入10~20个元素), 被检索相的类型 (无机、矿物、有机), 检索匹配的判据因数 (品质因数、可靠性因数) 等。

检索程序根据被测试样的标示名称和数据文件名称, 从 d - I 数据文件 (是由衍射仪的数据采集和数据处理程序预先建立的) 中调用已经处理过的被测试样的 d - I/I_1 值。将 d 值换算成 $d_{ps} = (1000/d - 50)$ 取整的代码数值去查反文件, 在给定的误差窗口范围内查出具有该 d_{ps} 值的卡片号。对每条谱线逐一地检索, 从而累计每张卡片匹配吻合的次数 n 。显然 n 愈大的卡片作为候选卡片的可能性愈大。可以规定一个舍弃卡片的判据, 例如 $n \leq 3$ 的卡片被舍弃。这也就是说, 只有那些 $n > 3$ 的卡片才能作为候选卡片。

然后, 利用正文件对每张候选卡片计算线匹配率 (L_M) 和对数强度匹配率 (LIM)。

L_M = 匹配吻合的线数/该卡片中的线数 (存于正文件的)

利用最大Davey浓度 (DMC) 进行强度匹配时, 定义:

$$DMC = [(I/I_1)_* - (I/I_1)_{\text{试}}]_{\text{max}} = [5 \log(I/I_1)_* - 5 \log(I/I_1)_{\text{试}}]_{\text{max}} \quad (8-1)$$

规定: 当 $(I/I_1)_* < (I/I_1)_{\text{试}}$ 时, $DMC = 0$; 当 $(I/I_1)_{\text{试}} = 0$ 时, $DMC = 5 \log(I/I_1)_*$ 。

由DMC可换算出被测花样与PDF卡片的相对强度比, 即为对数强度匹配率 (LIM)。

$$LIM = (I/I_1)_* / (I/I_1)_* = \text{anti } \log(-DMC/5) \quad (8-2)$$

LIM的含意为: 当PDF卡片中的谱线在被测花样中出现, 即 $(I/I_1)_{\text{试}} \neq 0$ 时, LIM代表该相在试样中所占的最大百分数; 当PDF卡片中某一谱线在被测花样中不出现, 即 $(I/I_1)_{\text{试}} = 0$ 时, LIM代表不出现的最强线相对强度。由此可给出强度匹配时舍弃PDF卡片的临界值。例如, 规定PDF卡片中只要有一条 $(I/I_1)_* \geq 40$ 的谱线在被测花样中不出现时, 该卡

片就被舍弃。这相当于, $(I/I_1)_{\text{试}}=0$, $\text{DMC}=5\log(I/I_1)_{\text{试}}=5\log(40)_{\text{试}}=8$, $\text{LIM}=\text{anti}\log(-8/5)=0.025$, 即在PDF卡片中只要有一条 $\text{LIM}\leq 0.025$ 的谱线在被测花样中不出现时, 该卡片就被舍弃。

如果不用最大Davey浓度(DMC)进行强度匹配时, 也可以利用下列检索匹配判据因数。

d值匹配的品质因数(F_D)定义为:

$$F_D = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N |(d_{p,i})_{\text{试}} - (d_{p,i})_{\text{标}}|}{\text{EW} \times \text{匹配线数目}} \quad (8-3)$$

如果PDF卡片中的与被测相的 $d_{p,i}$ 值全部吻合, 则(8-3)式的第二项为零, $F_D=1$ 。

强度匹配误差的品质因数(F_I)定义为:

$$F_I = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N |(I_1)_{\text{试}} - (I_1)_{\text{标}}|}{\sum (I_1)_{\text{标}}} \quad (8-4)$$

规定: 当 $(I_1)_{\text{试}} < (I_1)_{\text{标}}$ 时, $|(I_1)_{\text{试}} - (I_1)_{\text{标}}| = 0$ 。

检索匹配的可靠性因数(RF)定义为:

$$\text{RF} = L_M \times F_D \times F_I \quad (8-5)$$

经计算机自动检索后, 列出预先设定的匹配判据因数范围内的候选卡片。利用计算机彩色图象显示终端的功能, 将被测花样显示在屏幕上, 将候选卡片的 $d-I/I_1$ 值与被测花样一一核对, 最后判定被测试样中所含的物相。

最后判定无论是对计算机自动检索, 还是人工检索都是十分重要的。有时经检索后给出一些似是而非的卡片, 难以判定唯一的最终结果。例如, TiC 、 TiN 、 TiO 都属于面心立方结构, 点阵常数接近, 因此 $d-I/I_1$ 值都很接近。在这种情况下, 单凭检索的数据判别可能会给出错误的结果。这时就需要实验者充分发挥自己的经验并运用外围数据和规律, 例如, 化学成分、精确测定的点阵常数、相形成的反应规律等, 来进行综合判定最终结果。

8.2 定量相分析

8.2.1 基本原理

X射线定量相分析的任务是, 在定性相分析的基础上测定多相物质中各相的含量。定量相分析的理论基础是, 物质的衍射强度与该物质参加衍射的体积成正比, 其衍射强度公式如(4-45)式所示。对衍射仪法, 因 $A(\theta)=1/2\mu$, 故

$$I = \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V^2} V F_{\text{HKL}}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \frac{1}{2\mu} \quad (8-6)$$

这个强度公式是对单一物质(即单相)而言的。对多相物质, 参加衍射物质中的各个相对X射线的吸收各不相同。每个相的含量发生变化时, 都会改变总体吸收系数值。因此, 在多相物质衍射花样中, 某一组分相的衍射线强度与该相参加衍射的体积, 由于吸收的影响, 并不呈现线性关系。所以, 在多相物质定量相分析方法中, 要想从衍射强度求得各相的含量, 必须处理吸收的影响。这是定量相分析方法中要处理的主要问题。

假定, 多相物质中含有 n 个相, 我们要测定其中第 j 相的含量, 该相参加衍射的体积为 V_j 。根据 (8-6) 式, 第 j 相的衍射线强度可写成:

$$I_j = CK_j \frac{V_j}{2\mu} \quad (8-7)$$

式中的 C 和 K_j 分别代表与待测相含量无关的物理量和强度因子。

$$C = \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3 \quad (8-8)$$

$$K_j = \frac{1}{V_0^2} F_{\text{HKL}}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \quad (8-9)$$

待测相的含量通常用体积百分数 v_j 或重量百分数 w_j 表达。可以利用被照射的单位体积, 求第 j 相参加衍射的体积 V_j 与其体积百分数 v_j 和重量百分数 w_j 的关系。在单位体积内 ($V=1$), $v_j = V_j/V = V_j$; 单位体积内第 j 相的重量为 $w_j \rho$, 所以, $v_j = w_j \rho / \rho_j$ 。其中: ρ 和 ρ_j 分别为多相试样和第 j 相的密度。

将 (8-7) 式的线吸收系数 μ 用质量吸收系数 μ_m 表达, $\mu = \rho \mu_m = \rho \sum_{j=1}^n w_j (\mu_m)_j$ 。于是可将 (8-7) 式改写成:

$$I_j = CK_j \frac{v_j}{2\rho \sum_{j=1}^n w_j (\mu_m)_j} \quad (8-10)$$

或

$$I_j = CK_j \frac{w_j}{2\rho_j \sum_{j=1}^n w_j (\mu_m)_j} \quad (8-11)$$

(8-10) 和 (8-11) 式是多相物质中任一相衍射线强度与其含量关系的普遍适用公式。

如果试样中只含 A、B 两相, 其重量百分数分别为 w_A 和 w_B , 此时, $w_A + w_B = 1$ 。则 (8-11) 式可简化为:

$$I_A = CK_A \frac{w_A}{2\rho_A [w_A (\mu_m)_A + w_B (\mu_m)_B]} \quad (8-12)$$

如果 A、B 两相是同素异形体, 则 $(\mu_m)_A = (\mu_m)_B$ 。于是 (8-12) 式可简化为:

$$I_A = CK_A \frac{w_A}{2\rho_A \mu_m} \quad (8-13)$$

在这种情况下, I_A 与 w_A 呈线性关系。

8.2.2 内标法

这种方法是在被测的粉末试样中加入一种含量恒定的标准物质制成复合试样。一般情况下可用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉) 粉作内标物质。然后通过测量复合试样中待测相的某一条衍射线强度与内标物质某一条衍射线强度之比, 来测定待测相的含量。

假如, 被测试样中含有 n 个相, 要测定其中 A 相的含量。掺入的内标物质为 S。令: w_A —A 相在被测试样中的重量百分数; w'_A —A 相在复合试样中的重量百分数; w_S —内标物质在复合试样中的重量百分数。三者的关系为: $w_A = w'_A / (1 - w_S)$ 。

根据 (8-11) 式, 复合试样中的待测相 (A 相) 和内标物质 (S 相) 的衍射线强度分

别为:

$$I_A = CK_A \frac{w'_A}{2\rho_A \sum_{j=1}^{n+1} w_j (\mu_m)_j} \quad (8-14)$$

$$I_S = CK_S \frac{w_S}{2\rho_S \sum_{j=1}^{n+1} w_j (\mu_m)_j} \quad (8-15)$$

将 (8-14) 式除以 (8-15) 式得:

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{K_A}{K_S} \frac{\rho_S w'_A}{\rho_A w_S} = \frac{K_A \rho_S (1-w_S)}{K_S \rho_A w_S} w_A$$

令 $K = K_A \rho_S (1-w_S) / K_S \rho_A w_S$, 它是与 w_A 无关的常数。于是有:

$$\frac{I_A}{I_S} = K w_A \quad (8-16)$$

(8-16) 式是内标法的基本方程。 I_A/I_S 与 w_A 呈线性关系, K 为其斜率。由强度比 I_A/I_S 求待测相含量 w_A , 必须预先知道 K 值。为了求 K 值, 需要预先测绘定标曲线 (此处为直线)。作定标曲线的方法是: 配制一系列 (三个以上) 待测相 (A 相) 含量已知的试样, 在每个试样中掺入含量恒定的内标物质, 混合均匀后制成一系列复合试样。测量各复合试样的 I_A/I_S 值。便可绘制出如图 8-4 所示的定标曲线。

在测定未知试样中 A 相的含量时, 要求所制备的复合试样中内标物质和含量、衍射线强度的测量条件都要与定标曲线的相同。这样, 只要测得由未知试样制备的复合试样中的 I_A/I_S 值, 便可从预先绘制的定标曲线上根据所测的 I_A/I_S 值直接读出待测相含量 w_A 。或者从定标曲线上求出其斜率 K 值, 通过 (8-16) 式计算出 w_A 。

内标法原理简单, 容易理解。但它的最大缺点是要作定标曲线, 实践起来是很困难

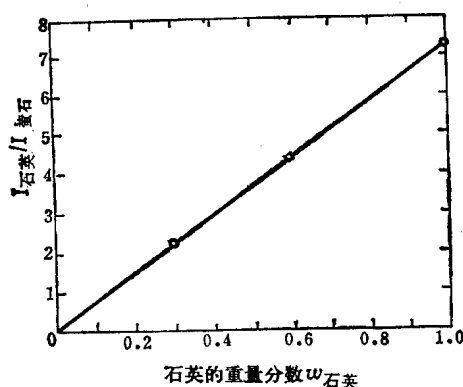


图 8-4 用萤石作为内标物质的石英定标曲线

的。因此, 内标法的应用受到很大的限制。

8.2.3 K 值法

K 值法又称基体冲洗法。是 F.H.Chung 于 1974 年在改进内标法的基础上发展起来的。K 值法不需要作定标曲线, 而是通过内标方法直接求出 K 值, 内标物质的加入量也可以任

意选取。K值法在应用上比内标法简便得多，已逐渐取代了内标法。

K值法与内标法的主要差别在于对K值的处理上不同，内标法的K值与内标物质含量有关，而K值法的K值与内标物质含量无关。

假如，在复合试样中，测定j相的含量，内标物质为s。根据(8-11)式，它们的衍射线强度为：

$$I_j = CK_j \frac{w'_j}{2\rho_j \sum_{i=1}^{n+1} w_i (\mu_m)_i}$$

$$I_s = CK_s \frac{w_s}{2\rho_s \sum_{i=1}^{n+1} w_i (\mu_m)_i}$$

$$\frac{I_j}{I_s} = K_j \frac{w'_j}{w_s} \quad (8-17)$$

式中 $K_j = \frac{K_j \rho_j}{K_s \rho_s}$ ，它仅与两相的密度和衍射角有关，与相的含量无关。在两相衍射线强度 I_j 和 I_s 所对应的衍射角 $2\theta_j$ 和 $2\theta_s$ 一定的情况下， K_j 为常数。(8-17)式是K值法的实用方程。

K_j 值的测定方法是：制备一个待测相和内标物质重量比为1:1的两相混合试样。这时， $w'_j/w_s=1$ ，故 $K_j = I_j/I_s$ 。通过测量该混合试样的 I_j 和 I_s ，便可求得 K_j 值。

在已知 K_j 值的情况下，测量待测复合试样的 I_j 和 I_s ，利用(8-17)式可计算出 w'_j 。然后再利用关系式 $w_j = w'_j/(1-w_s)$ ，便可计算出待测相的含量 w_j 。

K值法与内标相比，其主要优点表现在：(1) K值与待测相和内标物质的含量无关，因此可任意选取内标物质的含量；(2) 只要配制一个由待测相和内标物质组成的混合试样，便可测定K值，因此不需要测绘定标曲线；(3) K值具有常数意义。只要待测相、内标物质、实验条件相同，无论待测相的含量如何变化，都可以使用一个精确测定的K值。

8.2.4 绝热法

所谓“绝热”法，就是在定量相分析时不与系统以外发生关系。用试样中的某一个相作标准物质。绝热法是F.H.Chung于1975年在K值法的基础上提出的。绝热法的实用方程是以K值法的方程(8-17)式为基础导出的。

假如，试样中含n个相(没有非晶相存在)，要求测定所有相的含量。这时，n个相的重量分数总和应等于一，即

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1 \quad (8-18)$$

用第j种物相作为标准物质，对每个待测相都可写出一个与(8-17)式类似的方程。一共可写出(n-1)个方程：

$$\frac{I_i}{I_j} = K_j \frac{w_i}{w_j} \quad (8-19)$$

式中 $i=1, 2, 3, \dots, n$ 。

由 (8-19) 式可得

$$w_i = \frac{w_j}{K_j^i} \frac{I_i}{I_j} \quad (8-20)$$

将 (8-20) 式代入 (8-18) 式得

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{w_j}{K_j^i} \frac{I_i}{I_j} \right) = \frac{w_j}{I_j} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_j^i} = 1$$

于是

$$w_j = \frac{I_j}{\sum_{i=1}^n (I_i / K_j^i)} \quad (8-21)$$

将 (8-21) 式代入 (8-20) 式得

$$w_i = \frac{I_i}{K_j^i \sum_{i=1}^n (I_i / K_j^i)} \quad (8-22)$$

(8-22) 式就是绝热法的实用方程。通过对被测试样的一次扫描测量便可得到各个相所对应的衍射线积分强度。在已知试样中所有相 K_j^i 值的情况下, 利用 (8-22) 式可计算出各相的含量。

应用绝热法要预先知道试样中所有相的 K 值。 K 值的获得可以利用与 K 值法同样的方法通过实验测定, 也可以由理论计算得到。

从 (8-9) 式和 (8-17) 式得知, K 值的定义为:

$$K_j^i = \frac{\left(\frac{1}{V^2} F_{HKL}^2 P \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \right)_i \cdot \frac{\rho_j}{\rho_i}}{\left(\frac{1}{V_0^2} F_{HKL}^2 P \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \right)_j} \quad (8-23)$$

其中, 括号内各强度因子的计算参见第 4 章, 单胞体积 V_0 可通过点阵常数计算。密度 ρ 可

由 X 射线衍算法得到: $\rho_x = 1.6605 \times 10^{-27} \sum_{i=1}^m (N_i A_i)$,

式中 $1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ——原子的质量单位;

m ——晶胞中原子品种数;

N_i 、 A_i ——分别为晶胞中第 i 种原子的数目和原子量。

有时在 PDF 卡片上也给出密度值, 可直接取用。

绝热法与 K 值法相比, 其主要优点是不需要向试样中掺入内标物质, 这为实测工作减少许多麻烦。它既适用于粉末试样, 也适用于整体试样。绝热法的缺点是不能测定含未知相的多相混合试样。这是因为在它的实用方程中要求同时代入被测试样中所有相的 K 值。所以, 只有在试样中所含的相全为已知相的情况下才能使用绝热法。

8.2.5 直接对比法

直接对比法不需要向被测试样中掺入标准物质, 而是以两相的强度比为基础。与含量无关的衍射强度参数可通过理论计算得到。它既适用于粉末试样, 也适用于整体试样。这种方法适用于淬火钢中残余奥氏体的测定和其它种同素异形转变过程的定量相分析。

假如，被测试样中含有 n 个相，它们的体积百分含量为 v_i ，各相百分含量的总和为：

$$\sum_{i=1}^n v_i = 1 \quad (8-24)$$

根据 (8-10) 式，对每个相都可写出一个衍射线强度与含量关系的方程，这种方程共有 n 个：

$$I_i = CK_i \frac{v_i}{2\rho \sum_{i=1}^n w_i (\mu_{in})_i}$$

式中 $i=1, 2, \dots, m, \dots, n$ 。

用其中的某一个方程 (m) 去除其余的方程

$$\frac{I_i}{I_m} = \frac{K_i}{K_m} \frac{v_i}{v_m}$$

由此可得

$$v_i = \frac{I_i}{I_m} \frac{K_m}{K_i} v_m \quad (8-25)$$

将 (8-25) 式代入 (8-24) 式得：

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{I_m} \frac{K_m}{K_i} v_m = \frac{K_m}{I_m} v_m \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} = 1$$

于是

$$v_m = \frac{I_m}{K_m} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{K_i} \quad (8-26)$$

将 (8-26) 式代入 (8-25) 式得：

$$v_i = \frac{I_i}{K_i \sum_{i=1}^n (I_i/K_i)} \quad (8-27)$$

(8-27) 式是直接对比法的实用方程。

K_i 值的内容如 (8-9) 式所示， K_i 值的计算可参见第 4 章。在 K_i 值已知的情况下，利用衍射仪一次扫描测量可获得各相对应的衍射线积分强度 I_i ，将 K_i 和 I_i 值代入 (8-27) 式，即可逐个地计算出各相的含量 v_i 。如果需要的话，可利用 $w_i = v_i \rho_i / \rho$ 关系式将体积百分数 v_i 换算成重量百分数 w_i 。

对淬火钢中残余奥氏体的测定，试样中只含马氏体相 (α 相) 和奥氏体相 (γ 相)，且 $v_\alpha + v_\gamma = 1$ 。这时，(8-27) 式可简化为：

$$v_\gamma = \frac{I_\gamma}{K_\gamma \left(\frac{I_\gamma}{K_\gamma} + \frac{I_\alpha}{K_\alpha} \right)} = \frac{I_\gamma K_\alpha}{I_\gamma K_\alpha + I_\alpha K_\gamma} \quad (8-28)$$

如果试样中除马氏体和奥氏体外还有碳化物 (其体积百分数为 v_c)，这时， $v_\gamma + v_\alpha + v_c = 1$ 。根据 (8-27) 式可得：

$$v_{\gamma} = \frac{I_{\gamma}}{K_{\gamma} \left(\frac{I_{\gamma}}{K_{\gamma}} + \frac{I_{\alpha}}{K_{\alpha}} + \frac{I_{\epsilon}}{K_{\epsilon}} \right)} = \frac{I_{\gamma} K_{\alpha} K_{\epsilon}}{I_{\gamma} K_{\alpha} K_{\epsilon} + I_{\alpha} K_{\gamma} K_{\epsilon} + I_{\epsilon} K_{\gamma} K_{\alpha}} \quad (8-29)$$

残余奥氏体测定时，要注意以下几点：（1）用衍射仪测量衍射线积分强度时，建议用Cu K α 靶加装石墨单色器。如果不用单色器，则要选用Co K α 或Fe K α 靶，以便消除荧光辐射，从而提峰背比；（2）作为两相对比的衍射线，奥氏体衍射花样中，可选用200，220或311；马氏体衍射花样中可选用200（正方系的002和200的重叠线）或211（正方系的112和211的重叠线）。两相对比的线对，最好选邻近的线对（可减小误差），例如，(220) $_{\gamma}$ -(211) $_{\alpha}$ 或(311) $_{\gamma}$ -(211) $_{\alpha}$ 。（3）K $_i$ 值的计算应力求精确，要注意对原子散射因子的异常散射（参见4.2节）进行校正： $f' = f + \Delta f$ 。

直接对比法是一种简便方法，只要一个试样就能给出测定结果。但是，它的K值需要理论计算，这对结构复杂的相来说是很困难的。因此，直接对比法一般适用于结构比较简单的定量相分析。

8.2.6 无标样法

无标样定量相分析方法是L.S.Zevin于1977年提出的。这种方法要求试样中所含的相均为已知相。如果试样中含有n个相，则要求制备n个不同相含量的试样，其中每个相至少要在两个以上试样中含量不同。假如用小写的字母i，j，……表示物相号，用大写的字母J，K，……表示试样号。根据(8-11)式可写出各试样中各相的衍射强度公式：

$$I_{iJ} = CK_i \frac{w_{iJ}}{2\rho_i \sum_{i=1}^n w_{ij}(\mu_m)_i} \quad (8-30)$$

$$I_{iK} = CK_i \frac{w_{iK}}{2\rho_i \sum_{i=1}^n w_{iK}(\mu_m)_i} \quad (8-31)$$

$$I_{jJ} = CK_j \frac{w_{jJ}}{2\rho_j \sum_{j=1}^n w_{jJ}(\mu_m)_j} \quad (8-32)$$

$$I_{jK} = CK_j \frac{w_{jK}}{2\rho_j \sum_{j=1}^n w_{jK}(\mu_m)_j} \quad (8-33)$$

分别将(8-30)式除以(8-31)式，(8-32)式除以(8-33)式得：

$$\frac{I_{iJ}}{I_{iK}} = \frac{w_{iJ}}{w_{iK}} \frac{\sum_{i=1}^n w_{iK}(\mu_m)_i}{\sum_{i=1}^n w_{iJ}(\mu_m)_i} \quad (8-34)$$

$$\frac{I_{jJ}}{I_{jK}} = \frac{w_{jJ}}{w_{jK}} \frac{\sum_{j=1}^n w_{jK}(\mu_m)_j}{\sum_{j=1}^n w_{jJ}(\mu_m)_j} \quad (8-35)$$

将 (8-34) 式除以 (8-35) 式, 消去吸收系数项后得:

$$\frac{I_{ij}I_{jk}}{I_{ik}I_{jj}} = \frac{w_{ij}w_{jk}}{w_{ik}w_{jj}}$$

于是

$$w_{ij} = \frac{I_{ij}I_{jk}}{I_{ik}I_{jj}} \frac{w_{jj}}{w_{jk}} w_{ik} \quad (8-36)$$

下面分三种情况讨论:

(1) 已知各相的吸收系数

由于 $\sum_{i=1}^n w_{ij}(\mu_m)_i = \sum_{j=1}^n w_{jj}(\mu_m)_j$, $\sum_{i=1}^n w_{ik}(\mu_m)_i = \sum_{j=1}^n w_{jk}(\mu_m)_j$, 故可将 (8-35) 式改写成:

$$\sum_{i=1}^n w_{ij}(\mu_m)_i = \frac{I_{jk}}{I_{jj}} \frac{w_{jj}}{w_{jk}} \sum_{i=1}^n w_{ik}(\mu_m)_i \quad (8-37)$$

将 (8-36) 式代入 (8-37) 式, 经整理后得

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_{ij}}{I_{ik}} (\mu_m)_i w_{ik} = \sum_{i=1}^n w_{ik}(\mu_m)_i$$

将该式移项整理后, 与 $\sum_{i=1}^n w_{ik}=1$ 联立, 得联立方程:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{I_{ij}}{I_{ik}}\right) w_{ik}(\mu_m)_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^n w_{ik} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8-38)$$

如果已知待测试样中各相的质量吸收系数 $(\mu_m)_i$, 在测得各待测相衍射线的积分强度之后, 便可利用联立方程 (8-38) 式求出 K 试样中各相的含量 w_{ik} 。对其它试样也作类似的处理, 便可求出各试样中各相的含量。

(2) 已知各试样的吸收系数

当各相的吸收系数不知道, 但知道被测试样的元素含量时, 可以测量和计算各试样的吸收系数。在这种情况下, 可将 (8-34) 式中各相的吸收系数用各试样的吸收系数取代,

即: $\sum_{i=1}^n w_{ij}(\mu_m)_i = (\mu_m)_J$, $\sum_{i=1}^n w_{ik}(\mu_m)_i = (\mu_m)_K$ 。其中 $(\mu_m)_J$ 和 $(\mu_m)_K$ 分别为试样 J 和 K 的质量吸收系数。于是由 (8-34) 式可得:

$$w_{ij} = \frac{I_{ij}}{I_{ik}} \frac{(\mu_m)_J}{(\mu_m)_K} w_{ik} \quad (8-39)$$

将 (8-39) 式代入 $\sum_{i=1}^n w_{ij}=1$, 得到一个方程, 再与 $\sum_{i=1}^n w_{ik}=1$ 联立, 便得到一组联立方程:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{I_{ij}}{I_{ik}} \frac{(\mu_m)_J}{(\mu_m)_K} w_{ik} &= 1 \\ \sum_{i=1}^n w_{ik} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8-40)$$

在已知各试样的质量吸收系数时, 通过解联立方程 (8-40) 式, 即可求出各试样中各相的含量。

(3) 吸收系数未知

可用混样法求得两个待测试样吸收系数的比值。具体作法是, 将某一试样 K 与其余各试样按一定的比例 (为了简便可按 1:1 的比例) 混合, 制成 $(n-1)$ 个复合试样。复合试样 $(J+K)$ 中第 i 相的重量百分数 $w_{i(J+K)}$ 和质量吸收系数 $(\mu_m)_{(J+K)}$ 可写成

$$w_{i(J+K)} = \frac{1}{2}(w_{iJ} + w_{iK}) \quad (8-41)$$

$$(\mu_m)_{(J+K)} = \frac{1}{2}(\mu_{mJ} + \mu_{mK}) \quad (8-42)$$

试样 J 和它的复合试样 $(J+K)$ 中第 i 相的强度比 (参见 8-34 式) 为

$$\frac{I_{iJ}}{I_{i(J+K)}} = \frac{w_{iJ}}{w_{i(J+K)}} \frac{(\mu_m)_{(J+K)}}{(\mu_m)_J} \quad (8-43)$$

将 (8-41) 式和 (8-42) 式代入 (8-43) 式, 经整理后得

$$\frac{I_{iJ}}{I_{i(J+K)}} (w_{iJ} + w_{iK}) = \frac{w_{iJ}}{(\mu_m)_J} [(\mu_m)_J + (\mu_m)_K] \quad (8-44)$$

将 (8-39) 式的 $w_{iK} = \frac{I_{iK}}{I_{iJ}} \frac{(\mu_m)_K}{(\mu_m)_J} w_{iJ}$ 代入 (8-44) 式, 经整理后得

$$\frac{(\mu_m)_J}{(\mu_m)_K} = \frac{I_{iK} - I_{i(J+K)}}{I_{i(J+K)} - I_{iJ}} \quad (8-45)$$

将 (8-45) 式代入 (8-40) 式得

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{I_{iJ}}{I_{iK}} \frac{I_{iK} - I_{i(J+K)}}{I_{i(J+K)} - I_{iJ}} w_{iK} &= 1 \\ \sum_{i=1}^n w_{iK} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8-46)$$

这样, 可分别测量混样前 J、K 两试样中的和混样后 $(J+K)$ 复合试样中第 i 相的衍射线强度 I_{iJ} 、 I_{iK} 和 $I_{i(J+K)}$, 代入 (8-46) 式解联立方程, 便可计算出各试样中各相的含量。

在实测计算时, 不论属哪种情况, 都要分别根据 (8-38), (8-40) 或 (8-46) 式写出与试样中所含的物相数目相等的方程式, 即试样中含 n 个相就要写出 n 个方程式, 联立求解先求出某试样中各相的含量。然后再对其余的试样作相应的处理, 分别求出各试样中各相的含量。

无标样法的主要优点是不需要制备标样, 也不需要加入标准物质, 只要求知道待测相或待测试样的吸收系数, 甚至即使不知道吸收系数也可以进行定量相分析。但是, 无标样方法要求制备与待测相数目相等的试样, 并且要求各待测相在各试样中的含量不同。其含量差越大, 测量精度越高。

利用无标样法, 对只含 2~3 个相的试样可以得到较好的结果。当试样中的相超过三个时, 测量误差就会很大, 甚至得不到满意的结果。

9 点阵常数的精确测定

9.1 原理

点阵常数是晶体物质的重要参量,它随物质的化学成分和外界条件(温度和压力)而发生变化。在金属与合金材料的研究过程中所涉及到的许多理论和实际应用问题,诸如,晶体物质的键合能、密度、热膨胀、固溶体类型、固溶度、固态相变、宏观应力等,都与点阵常数变化密切相关。所以可通过点阵常数的变化揭示上述问题的物理本质及变化规律。但是,在这些过程中,点阵常数的变化一般都是很小的(约为 10^{-4} Å数量级),因此必须对点阵常数进行精密测定。

用X射线衍射法测定点阵常数的依据是衍射线的位置,即 2θ 角。在衍射花样已经指数化的基础上,可通过布拉格方程和晶面间距公式计算点阵常数。以立方系为例,点阵常数的计算公式为

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (9-1)$$

可见,在衍射花样中,通过每一条衍射线都可以计算出一个点阵常数值。虽然从理论上讲,每个晶体的点阵常数只能有一种固定值,但是通过每条衍射线的计算结果之间都会有微小的差别,这是由于测量误差所造成的。从公式(9-1)式来看,干涉指数是整数,波长在衍射测量中是固定不变的,而且可以给出 5×10^{-6} Å精度的数值,故不必考虑它的误差。所以,点阵常数测量的精确度主要取决于 $\sin\theta$ 值。图9-1给出的是 θ 与 $\sin\theta$ 的关系曲线。从中可以看出,假如各种 θ 角下的测量误差 $\Delta\theta$ 均相同,则高 θ 角所对应的 $\sin\theta_H$ 误差 $\Delta\sin\theta_H$ 要比低 θ 角对应的 $\sin\theta_L$ 误差 $\Delta\sin\theta_L$ 小得多。当 $\theta=90^\circ$ 时, $\Delta\sin 90=0$ 。因此,当测量误差 $\Delta\theta$ 一定时, θ 角越靠近 90° 的衍射线,由于其 $\Delta\sin\theta$ 小,由此而计算的点阵常数精度就越高。

上述结论还可以从布拉格方程微分得到证明。将布拉格方程写成 $\sin\theta = \lambda/2d$ 的形式,把波长 λ 看作常量,微分后得:

$$\cos\theta \Delta\theta = -\frac{\lambda}{2d^2} \Delta d = -\sin\theta \frac{\Delta d}{d}$$

所以

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \Delta\theta \quad (9-2)$$

对立方晶系, $\Delta d/d = \Delta a/a$,于是:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \Delta\theta \quad (9-3)$$

(9-3)式表明,在测量误差 $\Delta\theta$ 一定的情况下,点阵常数的相对误差 $\Delta a/a$ 与 $\cot\theta$ 成正比。当 $\theta \rightarrow 90^\circ$ 时, $\Delta a/a \rightarrow 0$ 。图9-2给出了不同测量精度下,点阵常数的精确度与 θ 角的关系。

在实际测量中, $\theta=90^\circ$ 的衍射线是得不到的。但是通过选用适当的波长,可以得到尽

可能靠近90°的衍射线。必要时可利用 K_θ 衍射线,使 $\theta > 60^\circ$ 的区域出现尽可能多的衍射线,并使其中最大 θ 角的衍射线尽可能靠近90°。这样更便于利用最小二乘法作进一步的数学处理。

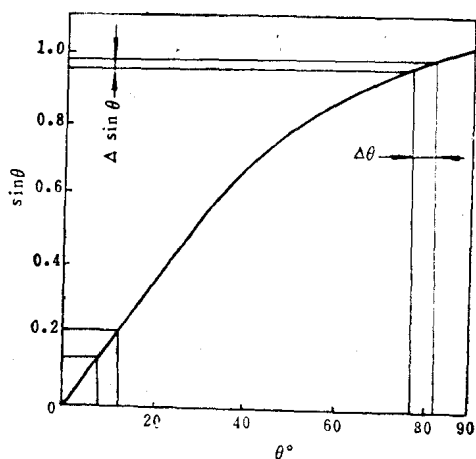


图 9-1 θ - $\sin\theta$ 关系曲线

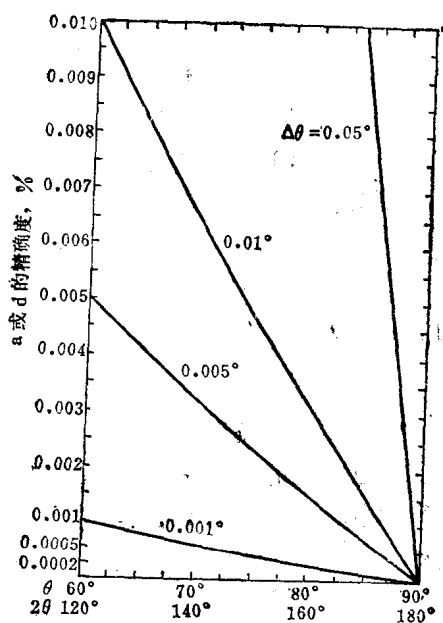


图 9-2 在不同的 θ (或 2θ) 值测量精度下, 点阵常数 a (或面间距 d) 的测量精度对 θ 的关系曲线

测量误差分为偶然误差和系统误差两类。偶然误差没有一定的规律,永远不可能完全消除,只能通过仔细地多次重复测量将其降到最小限度。系统误差是由实验条件决定的,它以某种函数关系作规律性的变化,因此可以选用适当的数学处理方法将其消除。

9.2 德拜-谢乐法的系统误差

德拜-谢乐法系统误差主要来源有: (1) 相机半径误差; (2) 底片伸缩误差; (3) 试样偏心误差; (4) 试样吸收误差。

由于只有背反射区的衍射线才适合作点阵常数精确测定,所以只在背反射区讨论这些误差,并将各种误差都归结于对 ϕ 角所造成的误差。然后再根据 $\phi = 90^\circ - \theta$ 的关系换算成对 θ 角的误差。假如用 S 表示背反射区衍射线对的间距, R 为相机半径,则 $\phi = S/4R$ 。

9.2.1 相机半径误差

假如图9-3中的 R 为相机半径的准确值。由于存在误差,使相机半径的表观值成为 $R + \Delta R$ 。 ΔR 导致 ϕ 角的误差为 $\Delta\phi_R$ 。 ϕ 角的表观值为 $\phi_{\text{表}} = S/4(R + \Delta R)$; 而其真值应为 $\phi_{\text{真}} = S/4R$ 。所以

$$\Delta\phi_R = \phi_{\text{表}} - \phi_{\text{真}} = \frac{S}{4(R + \Delta R)} - \frac{S}{4R}$$

$$= -\frac{S}{4R} \left(\frac{\Delta R}{R + \Delta R} \right) = -\phi \left(\frac{\Delta R}{R + \Delta R} \right)$$

因为实际上 ΔR 总是很小的，所以可将上式写成：

$$\Delta\phi_R = -\phi \frac{\Delta R}{R} \quad (9-4)$$

9.2.2 底片伸缩误差

底片伸缩误差和相机半径误差性质相同，故将它们表示在同一个图9-3中。由于底片在冲洗和干燥过程会发生伸长或缩短，使衍射线对间距 S 产生长度上的改变，即 $S + \Delta S$ 。由此而导致 ϕ 角的误差为：

$$\Delta\phi_s = \phi_{\text{表}} - \phi_{\text{真}} = \frac{S + \Delta S}{4R} - \frac{S}{4R} = \frac{\Delta S}{4R}$$

可将其改写成：

$$\Delta\phi_s = \phi \frac{\Delta S}{S} \quad (9-5)$$

9.2.3 试样偏心误差

这里所说的偏心误差是指制造相机时，由于机械加工精度而造成的试样架转动轴与圆筒底片中心轴（即圆筒相机中心轴）的不完全重合。并不是指试样对中不良而引起的试样摆动。

可将试样偏心分解为沿入射线方向的水平位移 Δx 和垂直位移 Δy 两个分量。由图9-4 (b) 可见，垂直位移 Δy 使衍射线对的位置向同一侧位移。由于 $AC \cong BD$ ，所以 $AB \cong CD$ 。可以近似地认为，线对位移后其间距不变。因此，可不考虑垂直位移 Δy 的影响。

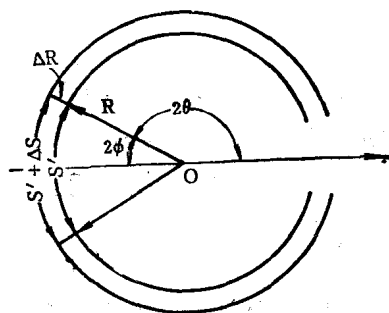


图 9-3 相机半径误差和底片收缩误差的效应

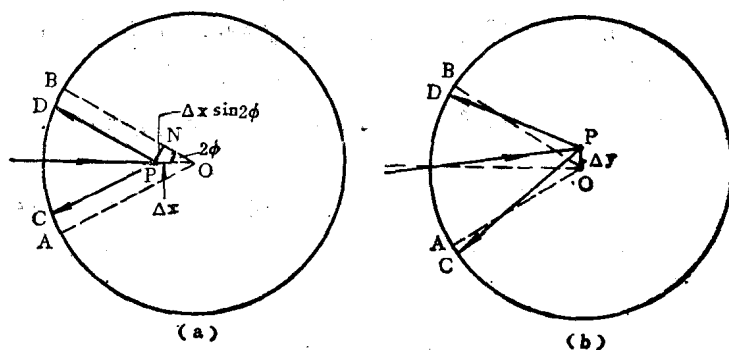


图 9-4 试样偏离相机中心时对线条位置的影响

从图9-4 (a) 可以看出, 由于水平位移分量 Δx 的存在, 使衍射线对的位置 AB 移到 CD, 线间距 S 发生了明显的变化。S 的误差为: $\Delta S = AC + BD = 2BD \cong 2PN = 2\Delta x \sin 2\phi = 4\Delta x \sin \phi \cos \phi$ 。由此而导致 ϕ 角的误差为:

$$\Delta\phi_c = \phi_{\pi} - \phi_{\pi} = \frac{S + \Delta S}{4R} - \frac{S}{4R} = \frac{\Delta S}{4R} = \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \quad (9-6)$$

9.2.4 试样吸收误差

图9-5绘出的是试样吸收使衍射线位移的示意图。当一束平行的X射线投射到试样时, 由于X射线被试样吸收的缘故 (吸收系数较大), 只有被照射的表层 (影线部分) 产生衍射, 衍射线束本身强度分布最大值的位置就是衍射线的表观位置 P' , 它相当于由试样中 C' 点发出的衍射线。在没有试样吸收时, 整个试样都产生衍射, 衍射线束的中心线由试样中心 C 发出, 衍射线的位置为 P。可见, 由于试样吸收产生的衍射线位移 PP' 与试样在水平方向位移 $CC' = \Delta x$ 产生的衍射线位移是相同的。所以, 可将试样吸收误差合并到试样偏心误差中。

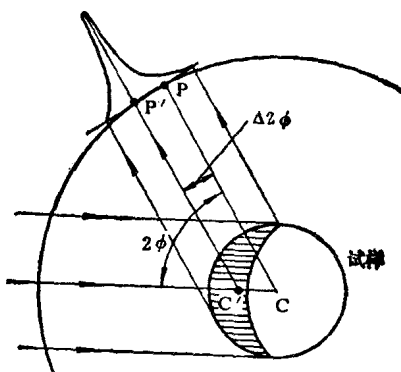


图 9-5 试样吸收对衍射线位移的影响

综合上述四种误差可以得到 ϕ 角的总误差为:

$$\Delta\phi = \left(\frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \quad (9-7)$$

由于 $\phi = 90^\circ - \theta$, $\Delta\phi = -\Delta\theta$, $\sin \phi = \cos \theta$, $\cos \phi = \sin \theta$, 可将方程式 (9-2) 写成:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta d}{d} &= -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \Delta\theta = \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \Delta\phi \\ &= \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \left[\left(\frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \right] \end{aligned}$$

在背反射区, θ 接近 90° 时, ϕ 很小, 可近似地认为: $\sin \phi \cong \phi$, $\cos \phi \cong 1$, 于是有:

$$\frac{\Delta d}{d} = \left(\frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta x}{R} \right) \sin^2 \phi$$

在同一张底片中, 括号中的各项均属恒定量, 可以用常数 K 表示, 于是有:

$$\frac{\Delta d}{d} = K \sin^2 \phi = K \cos^2 \theta \quad (9-8)$$

对立方晶系:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K \cos^2 \theta \quad (9-9)$$

9.3 衍射仪法的主要误差

利用衍射仪精确测定点阵常数的系统误差在处理方法上可分为两类：一类是不能利用外推函数消除的误差；另一类是可以利用外推函数消除（或部分消除）的误差。

9.3.1 不能利用外推函数消除的误差

不能用外推函数消除的误差主要有以下几方面。

(1) 测角仪机械零点（即 $0^\circ 2\theta$ 角位置）的调整误差：实践表明，测角仪机械零点调整的不精确，往往是点阵常数精确测定的主要误差来源。因此，在精确测定点阵常数之前必须精细地调整 $0^\circ 2\theta$ 角位置。调整的方法是，将计数器转到 $0^\circ 2\theta$ 角位置，在试样架上安装特制的狭缝，调整X射线管、入射光阑和计数器的相对位置，使X射线管线焦斑的中线、发散狭缝的中线、测角仪轴（或试样表面）和计数器接收狭缝的中线严格地位于与测角仪平面垂直的平面上，并且这些中线的中点连线（即入射束的中心线）应位于测角仪平面上。

(2) $2\theta/\theta$ 角的2:1驱动匹配误差：这种驱动匹配已由生产厂家在出厂前调好，不需要实验者重新调整。对于 θ 和 2θ 角可以单独驱动的测角仪，都装备有 $2\theta/\theta$ 角2:1驱动的自动匹配角位置。这种误差对每台设备是固定的，误差随 2θ 而变。可以用标准样品校正各 2θ 角的误差。最好选用点阵常数大的立方晶系物质，例如 LaB_6 或 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ 作标准样品，因为它们具有较多的分离清楚的衍射线。如果没有这种标样，也可以用标准硅粉作标样。利用下列多项式方程绘制校正曲线：

$$\Delta(2\theta) = A_0 + A_1 \times (2\theta) + A_2 \times (2\theta)^2 + A_3 \times (2\theta)^3 + A_4 \times (2\theta)^4 \quad (9-10)$$

式中 $\Delta(2\theta) = 2\theta_{\text{计算}} - 2\theta_{\text{测量}}$ ；

A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 ——最小二乘方法的最佳匹配参数。

(3) 计数测量系统滞后的误差：选用步进扫描测量方法，或者对同一试样进行顺时针和逆时针双向扫描取平均值的方法，都可以减小或消除这种误差。

(4) 折射校正：X射线从空气中进入试样时产生折射，因为折射率非常接近于1，所以在一般情况下不必考虑它的影响。但是，当点阵常数的测量精度为 10^{-5} 数量级时，就要进行折射校正。

经折射校正的布拉格方程为：

$$2d \sin \theta \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta} \right) = \lambda \quad (9-11)$$

将(9-11)式与未校正折射的布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$ 相比较，可以得到实测 $d_{\text{测}}$ 值与校正折射 $d_{\text{校}}$ 值的关系式为：

$$d_{\text{测}} = d_{\text{校}} \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta} \right) \quad (9-12)$$

对立方晶系，校正折射的近似表达式为：

$$a_{\text{校}} = a_{\text{测}} (1 + \delta) \quad (9-13)$$

其中的 δ 值，参见(1-23)式，将相关的物理常数进行计算后，得：

$$\delta = 2.702 \times 10^{-6} \lambda^2 \rho \frac{\sum Z}{\sum A} \quad (9-14)$$

式中 λ ——X射线波长 (Å);

ρ ——物质密度;

ΣZ ——晶胞中的总电子数 (即原子序数之和);

ΣA ——晶胞中的总原子量。

(5) 温度校正: 点阵常数的精确测定应在规定的标准温度 T 。(25℃) 下进行, 否则就要作温度误差校正。就是将实测温度 T_m 下测定的点阵常数 a_m , 换算成标准温度下的点阵常数值 $a_{\text{标}}$ 。其校正公式为:

$$a_{\text{标}} = a_m [1 + \alpha (T - T_m)] \quad (9-15)$$

式中 α ——热膨胀系数。

9.3.2 利用外推函数可以消除 (或部分消除) 的误差

利用外推函数可以消除的误差主要有以下几方面。

(1) 平板试样的误差: 按测角仪聚焦原理的要求, 试样表面应为与聚焦圆曲率相同的曲面。采用平板试样时, 除了与聚焦圆相切的中心点外, 都不满足聚焦条件。当一束水平发散角为 α 的X射线投射到平板试样时, 衍射线发生一定程度的散焦和位移。由此而引起的峰位角误差为:

$$\Delta 2\theta = -\frac{\alpha^2}{6} \cot \theta \quad (9-16)$$

将 (9-16) 式代入 (9-2) 式, 得:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\alpha^2 \cos^2 \theta}{12 \sin^2 \theta} \quad (9-17)$$

(2) 试样表面离轴误差: 由于试样表面不平整或安装不到位, 使试样表面离开测角仪中心轴 (或聚焦圆) 一定距离 S , 衍射峰发生位移。由此而引起的峰位角误差为:

$$\Delta 2\theta = -\frac{2S}{R} \cos \theta \quad (9-18)$$

式中 R ——测角仪圆半径。

将 (9-18) 式代入 (9-2) 式得:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{S}{R} \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (9-19)$$

(3) 试样透明度误差: 由于X射线具有较强的穿透能力, 随吸收系数 μ 的减小, 穿透深度增加。因此, 试样表层物质都可能参加衍射。在这种情况下, 试样表层内物质的衍射线, 与离轴误差类似, 不满足聚焦条件, 使衍射线位移。由此而引起的峰位角误差为:

$$\Delta 2\theta = -\frac{\sin 2\theta}{2\mu R} \quad (9-20)$$

将 (9-20) 式代入 (9-2) 式得:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\cos^2 \theta}{2\mu R} \quad (9-21)$$

(4) 轴向发散误差: 在测角仪光路 (图7-4) 中采用双梭拉光阑, 限制了沿测角仪轴向的发散度。但由于梭拉光阑的片间距和长度有限, 仍然存在一定的轴向发散度。这种轴向发散度也会导致峰位移。由此而引起的峰位角误差为:

$$\Delta 2\theta = -\frac{\delta_1^2 \cot \theta}{6} + \frac{\delta_2^2}{3 \sin 2\theta} \quad (9-22)$$

式中 δ_1 和 δ_2 ——分别为入射线和衍射线光路的有效轴向发散角 (梭拉光阑片间距/沿光路方向的片长)。

将 (9-22) 式代入 (9-2) 式得:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\delta_1^2 \cos^2 \theta}{12 \sin^2 \theta} - \frac{\delta_2^2}{12 \sin^2 \theta} \quad (9-23)$$

综合上述 (9-17)、(9-19)、(9-21) 和 (9-23) 式的系统误差, 如果从其中提出不同的主体函数, 可以得到以下几种表达形式:

$$\frac{\Delta d}{d} = \cos^2 \theta \left(\frac{A}{\sin^2 \theta} + \frac{B}{\sin \theta} + C + \frac{D}{\sin^2 \theta} - \frac{4E}{\sin^2 2\theta} \right) \quad (9-24)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \cot^2 \theta \left(A + B \sin \theta + C \sin^2 \theta + D - \frac{E}{\cos^2 \theta} \right) \quad (9-25)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \cos \theta \cot \theta \left(\frac{A}{\sin \theta} + B + C \sin \theta + \frac{D}{\sin \theta} - \frac{E}{\cos^2 \theta \sin \theta} \right) \quad (9-26)$$

式中 $A = \alpha^2/12$; $B = S/R$; $C = 1/2\mu R$; $D = \delta_1^2/12$; $E = \delta_2^2/12$ 。

9.4 外推法消除系统误差

无论是德拜-谢乐法 (9-9) 式, 还是衍射仪法 (9-24)、(9-25) 和 (9-26) 式, 系统误差都与衍射角呈一定的函数关系。所谓外推法消除系统误差, 就是将由若干条衍射线测得的点阵常数, 按着一定的外推函数 $f(\theta)$ 外推到 $\theta = 90^\circ$, 这时系统误差为零, 即得到精确的点阵常数。

从 (9-9) 式可以看出, 点阵常数的相对误差 $\Delta a/a$ 与 $\cos^2 \theta$ 成正比。当 $\theta = 90^\circ$ 时, $\Delta a/a = 0$ 。这也就是说, $\theta = 90^\circ$ 时的点阵常数是最精确的。由于实验中得不到 $\theta = 90^\circ$ 的衍射线, 因此, 实测的点阵常数都包含有一定的误差。如果用 a_0 表示点阵常数的精确值, 则实测的常阵常数应为:

$$a = a_0 \pm \Delta a = a_0 \pm b f(\theta) \quad (9-27)$$

式中 b ——包括 a_0 在内的常数。

对德拜-谢乐法, 外推函数 $f(\theta) = \cos^2 \theta$, 于是有

$$a = a_0 \pm b \cos^2 \theta \quad (9-28)$$

如果以 $\cos^2 \theta$ 为自变量, 以 a 为因变量, 则 (9-28) 式为直线方程。将从各衍射线测得的 θ 角代入 (9-1) 式计算点阵常数。然后作 a 与 $\cos^2 \theta$ 的图解, 如图 9-6 所示。将关系直线外推到 $\cos^2 \theta = 0$ (即 $\theta = 90^\circ$), 它与纵坐标的交点即为点阵常数的精确值 a_0 。图 9-6 是利用外推函数 $\cos^2 \theta$ 所得到的高纯铅点阵常数的精确值 $a_0 = 4.9506 \text{ \AA}$ 。

外推函数 $\cos^2 \theta$ 只适用于 $\theta \geq 60^\circ$ 的衍射线, 其中至少要有一条 $\theta > 80^\circ$ 的衍射线。利用这种外推函数可获得 2×10^{-5} 精度的点阵常数。从 9.2 节的系统误差分析可知, 外推函数 $\cos^2 \theta$ 主要是消除相机半径、底片伸缩和试样偏心误差, 而对试样吸收误差并没有作细致地计算。如果德拜-谢乐法的系统误差中试样吸收误差是主要的, 或者 $\theta > 60^\circ$ 的衍射线较少, 最好选用 J.B. Nelson 提出的外推函数 $\frac{\cos^2 \theta}{2} \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right)$ 。因为这种外推函数可以利用较

低角度 ($\theta > 30^\circ$) 的衍射线得到较好的外推直线, 如图9-7所示。这种外推函数更适合消除试样吸收误差。如果在实验中采用不对称装片法精确测算底片的有效长度, 从而消除了相机半径和底片伸缩误差, 那么选用这种外推函数可获得 1×10^{-5} 精度的点阵常数。

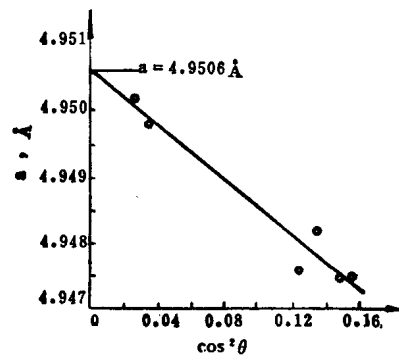


图 9-6 用外推法求纯铅的点阵常数
(25.0°C, Cu K α)

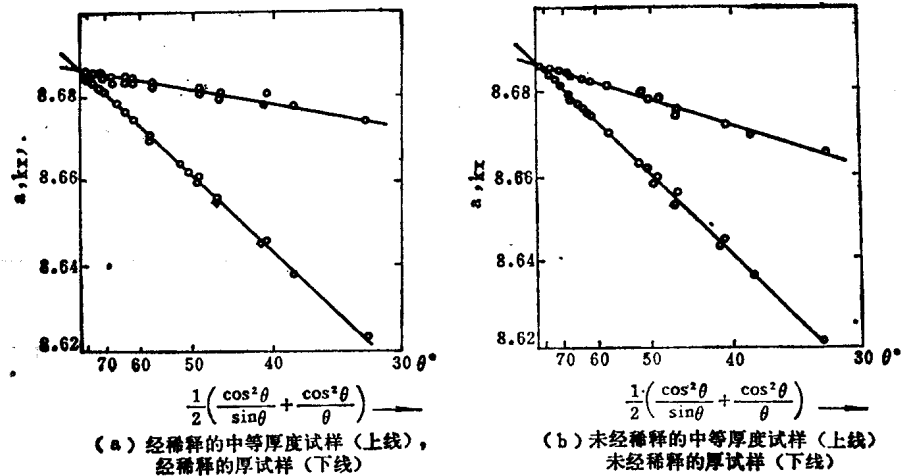


图 9-7 a 对 $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ 外推图
(利用 $\theta > 30^\circ$ 的衍射线)

从9.3节的系统误差分析可以看出, 对衍射仪法, 不可能用一个统一的外推函数消除全部系统误差。每种系统误差都有自己的函数关系, 故可以采用逐项处理或总体处理两种办法消除系统误差。在总体处理时, 只能以某种函数为主来选取外推函数。例如, 象 (9-24)、(9-25) 和 (9-26) 式那样, 选用主体函数 $\cos^2 \theta$ 、 $\cot^2 \theta$ 或 $\cos \theta \cot \theta$ 作为外推函数。

从衍射仪法中每种系统误差的函数关系来看, 如果试样透明度是主要的系统误差来源, 应选用 $\cos^2 \theta$ 作为外推函数。如果平板试样与水平发散度是系统误差的主要来源, 应选 $\cot^2 \theta$ 作为外推函数。如果试样表面离轴是主要的系统误差来源, 则要选 $\cos \theta \cot \theta$ 作为

外推函数。

下面以多晶硅粉末试样为例，用解析外推法，概述衍射仪法精确测定点阵常数的主要过程。

在衍射测量前，首先要对衍射仪的机械零点 ($0^\circ 2\theta$ 角) 进行精确的调准，并用标样校准 2θ 角。

原始数据测量，用步进扫描测量方法，选用能得到尽可能多的 $\theta > 60^\circ$ 衍射线的辐射波长。可以同时使用 K_{α_1} 、 K_{α_2} 和 K_{β} 衍射线。但是 K_{α_1} 衍射线的峰位角更容易测准，并且单一品种 K_{α_1} 衍射线的外推函数，与多品种 (K_{α_1} 、 K_{α_2} 和 K_{β}) 衍射线同时使用相比，线性离散度相对小些。表9-1中的数据是用 Cu K_{α} 辐射，步进扫描，在 25°C 温度下测量的。

对原始数据用计算机程序进行衍射峰数据的平滑处理，扣除背底，二阶导数寻峰或单峰精化等处理。衍射峰位角的确定，根据衍射峰形的不同，可选用弦中点法、切线法和抛物线法(见7.9节)。

计算点阵常数的波长采用激光干涉方法测量的 Cu K_{α_1} 波长。由于尚未见到 Cu K_{α_2} 和 Cu K_{β} 的激光干涉测量波长，如果需要的说，可以利用已有的 Cu K 系辐射波长之间的比例关系，换算出与激光干涉测量的 Cu K_{α_1} 波长相应的 Cu K_{α_2} 和 Cu K_{β} 的波长。即： $\lambda_{\text{Cu } K_{\alpha_1}} = 1.5405981 \text{ \AA}$ ； $\lambda_{\text{Cu } K_{\alpha_2}} = 1.5444183 \text{ \AA}$ ； $\lambda_{\text{Cu } K_{\beta}} = 1.3922496 \text{ \AA}$ 。

外推函数分别选用 $\cos^2\theta$ 、 $\cot^2\theta$ 和 $\cos\theta\cot\theta$ 三种。经数据处理后的 θ 角，由 (9-1) 式计算的点阵常数 a_i 和三种外推函数值列于表9-1中。

然后，利用线性回归求直线方程 (9-27) 式截距和斜率的公式，计算点阵常数的精确值 a_0 和外推直线的斜率 b 。

表 9-1 原始数据测量结果与外推函数处理

n	(HKL) $_{a_i}$	θ°	a_i (Å)	$\cos^2\theta$	$\cot^2\theta$	$\cos\theta\cot\theta$
1	333	47.4705	5.43144	0.45694	0.84140	0.62005
2	440	53.3475	5.43142	0.35636	0.55367	0.44419
3	531	57.0409	5.43126	0.29598	0.42041	0.35275
4	620	63.7670	5.43119	0.19538	0.24283	0.21782
5	533	68.4440	5.43104	0.13499	0.15606	0.14514
6	444	79.3174	5.43091	0.03436	0.03558	0.03497

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n a_i f(\theta_i) \sum_{i=1}^n f(\theta_i) - \sum_{i=1}^n a_i \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)}{\left[\sum_{i=1}^n f(\theta_i) \right]^2 - n \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)} \quad (9-29)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n a_i \sum_{i=1}^n f(\theta_i) - n \sum_{i=1}^n a_i f(\theta_i)}{\left[\sum_{i=1}^n f(\theta_i) \right]^2 - n \sum_{i=1}^n f^2(\theta_i)} \quad (9-30)$$

用相关系数 r 来表示外推函数 $f(\theta)$ 与点阵常数 a 之间线性相关的密切程度。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n a_i f(\theta_i) - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i \sum_{i=1}^n f(\theta_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n f^2(\theta_i) - \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n f(\theta_i) \right]^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n a_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n a_i \right)^2}} \quad (9-31)$$

$r=0$, 说明 a 与 $f(\theta)$ 不存在线性关系。 $|r|=1$ 时, 所有的数据点都分布在一条回归直线上, 此时称 $f(\theta)$ 与 a 为完全线性相关。一般情况下 $0 < |r| < 1$, $f(\theta)$ 与 a 存在着一定的线性关系。 $r > 0$ 时, $b > 0$, 称 $f(\theta)$ 与 a 为正相关; $r < 0$ 时, $b < 0$, 称 $f(\theta)$ 与 a 为负相关。 $|r|$ 值愈大, 数据点愈靠近回归直线, 即线性相关程度愈密切; 反之, $|r|$ 值愈小, 数据点距回归直线愈分散, 即线性相关程度愈小。可见, 相关系数的绝对值愈大, 线性回归效果就愈好。

点阵常数的测量精确度用剩余标准差 S 来表示。

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (a_i - \hat{a}_i)^2} \quad (9-32)$$

式中 a_i ——由 (9-1) 式计算的离散值 (列于表 9-1);

\hat{a}_i ——由线性回归方程计算的数值。

计算结果列于 9-2 中, 三种外推函数的线性回归方程图解绘于图 9-8 中。

表 9-2 三种外推函数的计算结果

$f(\theta)$	$a_0(\text{\AA})$	b	r	s
$\cos^2\theta$	5.43088	0.0013	0.97	± 0.000053
$\cot^2\theta$	5.43096	0.00068	0.94	± 0.000077
$\cos\theta\cot\theta$	5.43092	0.00094	0.96	± 0.000065

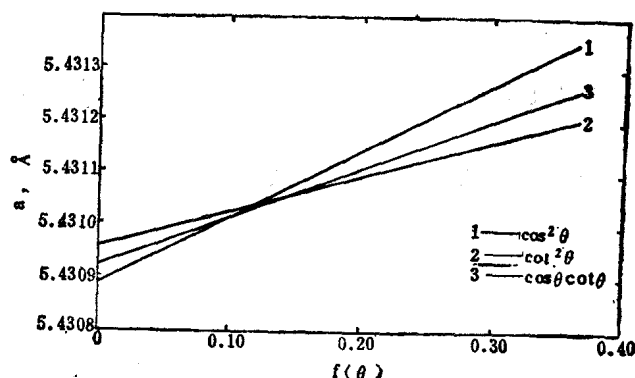


图 9-8 三种 $f(\theta)$ 的线性回归方程图解

9.5 柯亨(M. U. Cohen)最小二乘方法

在 9.4 节的解析外推法中, 计算回归直线 (9-27) 式的截距 a_0 (9-29) 式和斜率 b (9-

30) 式的公式, 就是在 a 与 $f(\theta)$ 函数关系的基础上应用最小二乘方原理导出的。而柯亨最小二乘方法, 是在 $\sin^2\theta$ 的基础上应用最小二乘方原理求点阵常数的精确值。为此, 将布拉格方程写成平方形式:

$$\sin^2\theta = \lambda^2/4d^2$$

取对数: $\ln \sin^2\theta = \ln(\lambda^2/4) - 2\ln d$

微分得 $\Delta \sin^2\theta = 2\sin^2\theta \cdot \Delta d/d$ (9-33)

假如, 取外推函数 $f(\theta) = \cos^2\theta$, 则将 (9-9) 式代入 (9-33) 式得

$$\Delta \sin^2\theta = 2K \sin^2\theta \cos^2\theta = G \sin^2 2\theta$$
 (9-34)

式中 G ——常数。

对立方晶系, 每条衍射线的真实 $\sin^2\theta$ 值应为:

$$\sin^2\theta_{\text{真}} = (\lambda^2/4a_0^2) \cdot (H^2 + K^2 + L^2)$$
 (9-35)

真实的 $\sin^2\theta$ 与其观测值之间存在一定的误差, 于是有

$$\sin^2\theta_{\text{观测}} - \sin^2\theta_{\text{真}} = \Delta \sin^2\theta$$
 (9-36)

将 (9-34) 和 (9-35) 式代入 (9-36) 式得

$$\sin^2\theta - (\lambda^2/4a_0^2) \cdot (H^2 + K^2 + L^2) = G \sin^2 2\theta$$
 (9-37)

可将 (9-37) 式改写成:

$$\sin^2\theta = A\alpha + D\delta$$
 (9-38)

式中 $A = \lambda^2/4a_0^2$; $\alpha = H^2 + K^2 + L^2$; $D = G/10$; $\delta = 10\sin^2 2\theta$ 。在 D 和 δ 中引入因数 10 是为了使方程中各项系数有大致相同的数量级。 D 称为漂移常数。

(9-38) 式中的 $\sin^2\theta$ 、 α 和 δ 可由实验测得, A 和 D 是要求的未知量。当利用最小二乘方法, 通过若干高角度衍射线精确测定点阵常数时, 对每条衍射线都可按 (9-38) 式写出一个方程:

$$A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i = 0$$
 (9-39)

由于每条衍射线的测量中都存在一定的误差, 因此不可能严格地保持 (9-39) 式的关系。方程式等号右边应为一个微小的误差量 $f(A, D)$,

即: $f_i(A, D) = A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i$ (9-40)

根据最小二乘方原理, 获得最佳 A 和 D 值的条件是, 各次测量误差的平方和 $\sum_{i=1}^n f_i^2(A, D)$

应为最小值。满足这个条件的数学关系是, $\sum_{i=1}^n f_i^2(A, D)$ 对其变量 A 和 D 的一阶偏导数等于零, 即:

$$\frac{\partial}{\partial A} \sum_{i=1}^n f_i^2(A, D) = 2 \sum_{i=1}^n \alpha_i (A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i) = 0$$
 (9-41)

$$\frac{\partial}{\partial D} \sum_{i=1}^n f_i^2(A, D) = 2 \sum_{i=1}^n \delta_i (A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i) = 0$$
 (9-42)

由 (9-41) 和 (9-42) 式可得两个正则方程

$$\left. \begin{aligned} A \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 + D \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i &= \sum_{i=1}^n \alpha_i \sin^2\theta_i \\ A \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i + D \sum_{i=1}^n \delta_i^2 &= \sum_{i=1}^n \delta_i \sin^2\theta_i \end{aligned} \right\}$$
 (9-43)

将 (9-43) 式联立求解得

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i^2 \sum_{i=1}^n \alpha_i \sin^2 \theta_i - \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i \sum_{i=1}^n \delta_i \sin^2 \theta_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i^2 \sum_{i=1}^n \delta_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i \right)^2} \quad (9-44)$$

然后, 再由 $A = \lambda^2 / 4a_0^3$ 中求出点阵常数的精确值 a_0 。

这里仍以多晶硅为例, 用柯亨最小二乘方法 (9-44) 式计算点阵常数的精确值 a_0 。将有关数据列于表9-3中。

表 9-3 测量数据

n	(HKL) α_i	θ°	$\sin^2 \theta$	α	δ
1	333	47.4705	0.54306	27	9.9258
2	440	53.3475	0.64364	32	9.1747
3	531	57.0409	0.70402	35	8.3350
4	620	63.7670	0.80462	40	6.2884
5	533	68.4440	0.86501	43	4.6707
6	444	79.3174	0.96564	48	1.3272

计算结果: $A = 0.0201178$, $a_0 = 5.43087 \text{ \AA}$ ($\lambda_{Cu K\alpha_1} = 1.5405981 \text{ \AA}$)。

柯亨最小二乘方法同样也适用于非立方晶系。

对六方晶系:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (H^2 + HK + K^2) + \frac{\lambda^2}{4C^2} L^2$$

参考 (9-37) 和 (9-38) 式, 则有

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a_0^2} (H^2 + HK + K^2) + \frac{\lambda^2}{4c_0^2} L^2 + G \sin^2 2\theta$$

$$= A\alpha + c\gamma + D\delta \quad (9-45)$$

式中 $A = \lambda^2 / 3a_0^2$, $\alpha = H^2 + HK + K^2$, $C = \lambda^2 / 4c_0^2$, $\gamma = L^2$, $D = G/10$, $\delta = 10\sin^2 2\theta$ 。

相应的正则方程为:

$$\left. \begin{aligned} A \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 + C \sum_{i=1}^n \alpha_i \gamma_i + D \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i &= \sum_{i=1}^n \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum_{i=1}^n \alpha_i \gamma_i + C \sum_{i=1}^n \gamma_i^2 + D \sum_{i=1}^n \gamma_i \delta_i &= \sum_{i=1}^n \gamma_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i + C \sum_{i=1}^n \gamma_i \delta_i + D \sum_{i=1}^n \delta_i^2 &= \sum_{i=1}^n \delta_i \sin^2 \theta_i \end{aligned} \right\} \quad (9-46)$$

对正方晶系:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} (H^2 + K^2) + \frac{\lambda^2}{4c_0^2} L^2 + G \sin^2 2\theta$$

$$= A\alpha + C\gamma + D\delta \quad (9-47)$$

式中 $A = \lambda^2/4a_0^2$; $\alpha = H^2 + K^2$; $C = \lambda^2/4C_0^2$; $\gamma = L^2$; $D = G/10$; $\delta = 10\sin^2 2\theta$ 。

正方晶系的正则方程与六方晶系的正则方程 (9-46) 式相同。只是 A 和 α 所代表的内容各不相同。

对斜方晶系:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} H^2 + \frac{\lambda^2}{4b_0^2} K^2 + \frac{\lambda^2}{4c_0^2} L^2 + G \sin^2 2\theta$$

$$= A\alpha + B\beta + C\gamma + D\delta \quad (9-48)$$

式中 $A = \lambda^2/4a_0^2$; $\alpha = H^2$; $B = \lambda^2/4b_0^2$; $\beta = K^2$; $C = \lambda^2/4c_0^2$; $\gamma = L^2$; $D = G/10$; $\delta = 10\sin^2 2\theta$ 。

相应的正则方程为:

$$\left. \begin{aligned} A \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 + B \sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_i + C \sum_{i=1}^n \alpha_i \gamma_i + D \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i &= \sum_{i=1}^n \alpha_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_i + B \sum_{i=1}^n \beta_i^2 + C \sum_{i=1}^n \beta_i \gamma_i + D \sum_{i=1}^n \beta_i \delta_i &= \sum_{i=1}^n \beta_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum_{i=1}^n \alpha_i \gamma_i + B \sum_{i=1}^n \beta_i \gamma_i + C \sum_{i=1}^n \gamma_i^2 + D \sum_{i=1}^n \gamma_i \delta_i &= \sum_{i=1}^n \gamma_i \sin^2 \theta_i \\ A \sum_{i=1}^n \alpha_i \delta_i + B \sum_{i=1}^n \beta_i \delta_i + C \sum_{i=1}^n \gamma_i \delta_i + D \sum_{i=1}^n \delta_i^2 &= \sum_{i=1}^n \delta_i \sin^2 \theta_i \end{aligned} \right\} \quad (9-49)$$

以上的讨论,都是以外推函数 $f(\theta) = \cos^2 \theta$ 为例进行的。如果选用其它种外推函数,则要对正则方程作相应改变。

利用最小二乘方法精确测定点阵常数,特别是在低对称性情况下,计算工作量较大。因此,需要将它编成计算机程序,借助于计算机解正则方程。如果将计算程序与衍射仪测量联机运行,便可实现衍射测量、数据处理、应用程序运算和结果输出等全过程自动化。

10 宏观内应力的测定

宏观内应力是指当产生应力的因素去除后,在物体内部相当大的范围内均匀分布的残余内应力。它对机械构件的疲劳强度,抗应力腐蚀,尺寸稳定性和使用寿命等都有直接的影响。其中,有些影响是有利的,例如,表面淬火、喷丸、渗碳、渗氮等表面强化处理后,产生的宏观内应力可起强化作用;也有些影响是不利的,例如,由于工艺条件选择不当,部件淬火时产生过大的宏观内应力,使部件开裂,性能不稳定,尺寸改变等。通过测定宏观内应力,可以寻求部件处理的最佳工艺条件,检查强化效果和分析失效原因。因此,测定宏观内应力具有重要的实际应用意义。

10.1 基本原理

最简单的受力状态是单轴拉伸。假如,有一根横截面积为 A 的试棒,在轴向 Z 施加拉力 F ,它的长度将由受力前的 L_0 变为拉伸后的 L_f ,所产生的应变 ε_z 为:

$$\varepsilon_z = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (10-1)$$

根据虎克定律,其弹性应力 σ_z 为:

$$\sigma_z = E \varepsilon_z \quad (10-2)$$

式中 E ——弹性模量。

在拉伸过程中,试样的直径将由拉伸前的 D_0 变为拉伸后的 D_f ,径向应变 ε_x 和 ε_y 为:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{D_f - D_0}{D_0} \quad (10-3)$$

与此同时,试样各晶粒中与轴向平行晶面的面间距 d 也会相应地变小,如图10-1所示。因此,可用晶面间距的相对变化来表达径向应变:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d} \quad (10-4)$$

如果试样是各向同性的,则 ε_x , ε_y 和 ε_z 的关系为:

$$-\varepsilon_x = -\varepsilon_y = \nu \varepsilon_z \quad (10-5)$$

式中 ν ——泊松比,负号表示收缩。于是有:

$$\sigma_z = -\frac{E}{\nu} \frac{\Delta d}{d} \quad (10-6)$$

由布拉格方程微分得: $\Delta d/d = -\cot\theta \cdot \Delta\theta$, 所以:

$$\sigma_z = \frac{E}{\nu} \cot\theta \cdot \Delta\theta \quad (10-7)$$

(10-7)式是测定单轴应力的基本公式。该式还表明,当试样中存在宏观内应力时,会使衍射线产生位移。这就给我们提供了用X射线衍射方法测定宏观内应力的实验依据,即可以通过测量衍射线位移作为原始数据,来测定宏观内应力。这里还应注意, X射线衍射方法测定的实际上是残余应变(10-4式)。而宏观内应力是通过弹性模量由残余应变计

算出来的(10-6式)。

根据实际应用的需要, X射线衍射法的目的是测定沿试样表面某一方向上的宏观内应力 σ_ϕ 。为此, 要利用弹性力学理论求出 σ_ϕ 的表达式, 并将其与晶面间距或衍射角的相对变化联系起来, 得到测定宏观内应力的基本公式。

由弹性力学原理得知, 在一个受应力作用的物体, 不论其应力系统如何变化, 在变形区内某一点或取一无限小的单元六面体, 总可以找到一个单元六面体各面上切应力 τ 为零的正交坐标系。在这种情况下, 沿X、Y、Z轴的正应力 σ_x 、 σ_y 、 σ_z 分别用 σ_1 、 σ_2 、 σ_3 表示, 称为主应力。与其相对应的 ε_1 、 ε_2 、 ε_3 称为主应变。利用“力的独立作用原理”(叠加原理)可以得到用广义虎克定律描述的主应力和主应变的关系。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{aligned} \right\} \quad (10-8)$$

根据弹性力学原理可以导出, 在主应力(或主应变)坐标系统中, 任一方向上正应力(或正应变)与主应力(或主应变)之间的关系为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_\psi &= \alpha_1^2 \sigma_1 + \alpha_2^2 \sigma_2 + \alpha_3^2 \sigma_3 \\ \varepsilon_\psi &= \alpha_1^2 \varepsilon_1 + \alpha_2^2 \varepsilon_2 + \alpha_3^2 \varepsilon_3 \end{aligned} \right\} \quad (10-9)$$

式中 α_1 、 α_2 、 α_3 分别为 σ_ψ 与主应力(或主应变)的方向余弦, ψ 为 σ_ψ 与试样表面(XY面)法向的夹角, 如图10-2所示。

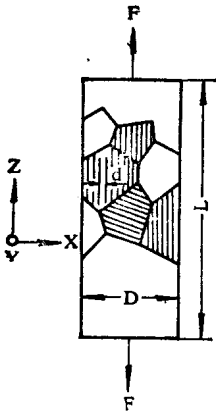


图 10-1 轴向拉伸

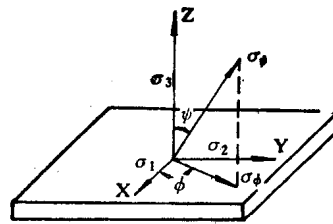


图 10-2 主应力(或主应变)与分量的关系

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \sin \psi \cos \phi \\ \alpha_2 &= \sin \psi \sin \phi \\ \alpha_3 &= \cos \psi \end{aligned} \right\} \quad (10-10)$$

由图10-2可以看出, σ_ψ 在XY平面(试样表面)上的投影即为 σ_ϕ 。当 $\psi = 90^\circ$ 时, 由(10-9)和(10-10)式可得:

$$\sigma_{\phi} = \cos^2 \phi \cdot \sigma_1 + \sin^2 \phi \cdot \sigma_2 \quad (10-11)$$

由于X射线对试样的穿入能力有限,所以只能测量试样的表层应力。在这种情况下,可近似地把试样表层的应力分布看成为二维应力状态,即 $\sigma_3 = 0$ (注意 $\varepsilon_3 \neq 0$)。因此,(10-8)式可简化为:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} (\sigma_1 - \nu \sigma_2) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E} (\sigma_2 - \nu \sigma_1) \\ \varepsilon_3 &= -\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \end{aligned} \right\} \quad (10-12)$$

将(10-10), (10-12)和(10-11)式代入(10-9)式, 可得:

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (10-13)$$

将 (10-13) 式对 $\sin^2 \psi$ 求导, 可得:

$$\sigma_{\phi} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \quad (10-14)$$

用晶面间距的相对变化 $(\Delta d/d)_{\psi}$ 或 $2\theta_{\psi}$ 角位移 $\Delta 2\theta_{\psi}$ 表达应变 ε_{ψ} , 于是有:

$$\varepsilon_{\psi} = (\Delta d/d)_{\psi} = -\cot \theta_0 \cdot \Delta \theta_{\psi} = -\cot \theta_0 (\theta_{\psi} - \theta_0) \quad (10-15)$$

式中 θ_0 ——无应力时的布拉格角;

θ_{ψ} ——有应力时的布拉格角。

将(10-15)式代入(10-14)式得:

$$\sigma_{\phi} = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\partial (2\theta)_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \quad (10-16)$$

在实际应用计算时,要将(10-16)式中的 $2\theta_{\psi}$ 由弧度换算成角度,因此,要乘上因数 $(\pi/180)$,于是将(10-16)式写成:

$$\sigma_{\phi} = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{\partial (2\theta)_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \quad (10-17)$$

或写成:

$$\frac{\partial (2\theta)_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} = \sigma_{\phi} / K = M \quad (10-18)$$

式中 $K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \frac{\pi}{180}$ (公斤/厘米²·度)。对同一部件,当选定了HKL反射面

和波长时, K为常数,称为应力常数。

(10-18) 式表明, $2\theta_{\psi}$ 与 $\sin^2 \psi$ 呈线性关系, 其斜率为 $M = \sigma_{\phi} / K$ 。如果在不同的 ψ 角下测量 $2\theta_{\psi}$, 然后将 $2\theta_{\psi}$ 对 $\sin^2 \psi$ 作图, 称为 $2\theta_{\psi}$ - $\sin^2 \psi$ 关系图。从直线斜率 M 中, 便可求得 σ_{ϕ} 。当 $M < 0$ 时, 为拉应力; 当 $M > 0$ 时, 为压应力; $M = 0$ 时, 无应力存在。

实际应用中, 通常采用 $\sin^2 \psi$ 法和 0° - 45° 法。

$$M = \frac{\sum 2\theta_p \cdot \sum \sin^2 \psi - n \sum 2\theta_p \cdot \sin^2 \psi}{(\sum \sin^2 \psi)^2 - n \sum \sin^4 \psi} \quad (10-19)$$
$$\sigma_{\phi} = \frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{(2\theta_0 - 2\theta_{45})}{\sin^2 45^\circ} \quad (10-20)$$

10.2 测试技术

10.2.1 X射线应力测定仪法

图10-3绘出的是X射线应力测定仪的衍射几何示意图。 ψ_0 为入射线与试样表面法线的夹角, ψ 为 ψ_0 与试样表面法线的夹角。测角台可以使入射线在 $\psi_0=0^\circ\sim 45^\circ$ 范围内投射。探测器的扫描范围一般为 $145^\circ\sim 165^\circ$ 。 ψ 与 ψ_0 之间的关系为:

$$\psi = \psi_0 + \left(\frac{\pi}{2} - \theta_v \right) \quad (10-21)$$

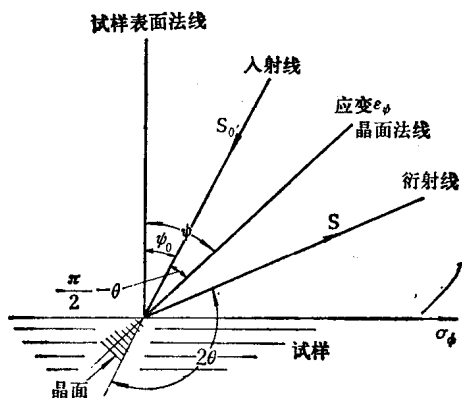


图 10-3 宏观应力测定仪的衍射几何

根据试样的要求和实际情况, 可以用 $\sin^2\psi$ 法, 也可以用 $0^\circ-45^\circ$ 法进行应力测定。

10.2.2 常规衍射仪法

在常规衍射仪上测定宏观应力时, 要在测角仪上另装一个能绕测角仪轴独立转动的试样架, 它可使试样表面转到所需要的 ψ_0 角位置, 以便测量各 ψ 角下的 $2\theta_\psi$ 值。测角仪是在准聚焦(或半聚焦)的条件下进行测量, 其衍射几何如图10-4所示。当 $\psi=0$ 时, 反射面法线与试样表面法线重合, 衍射几何和常规衍射仪相同。当 $\psi \neq 0$ 时, 由于试样表面始终保

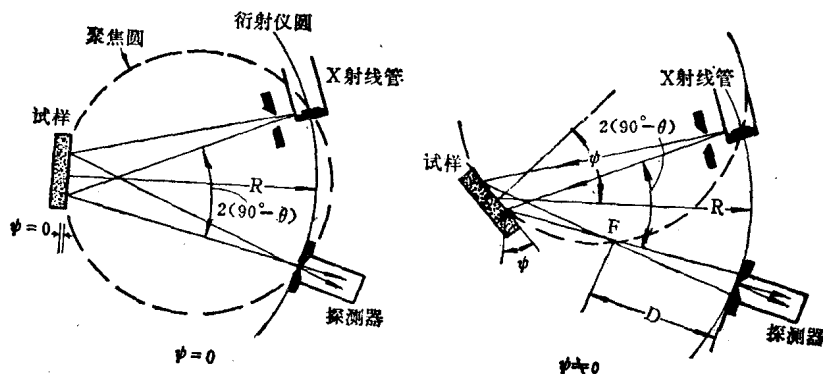


图 10-4 衍射仪测定宏观应力的聚焦几何

持与聚焦圆相切, 因此, 入射线与衍射线不再以试样表面法线对称分布, 衍射线的聚焦点 F 也离开计数器接收狭缝一段距离 D, 可以证明 D 等于:

$$D = R \left\{ 1 - \frac{\cos[\psi + (90^\circ - \theta)]}{\cos[\psi - (90^\circ - \theta)]} \right\} \quad (10-22)$$

式中 R——测角仪半径。

常规衍射仪测量宏观内应力时, 试样要绕测角仪轴转动, 因此不适于大部件的测量。

10.2.3 Theta-Theta测角仪法

Theta-Theta测角仪是一种特殊结构的测角仪, 它的试样架永远保持固定不动的水平位置。衍射测量时靠X射线管和计数器沿测角仪圆相对运动来实现衍射聚焦条件。 ψ_0 和 ψ 角的改变, 由X射线管和计数器位置的相对移动来实现。整个测量过程计数器接收狭缝都处于衍射线的聚焦位置, 可以得到较精确的测量结果。在测量过程由于试样固定不动, 因此可以用于较大部件的应力测定。

10.2.4 试样侧倾法

对具有凸凹不平的复杂形状的试样, 例如齿轮的齿根、角焊缝等, 如果还让试样表面绕测角仪轴转动, 就会给较大 ψ 角衍射线的测量造成困难。在这种情况下, 可以利用侧倾法。它的衍射几何如图10-5所示。它的基本要点是, 使试样表面绕测角仪水平轴倾动不同的 ψ 角, 来实现应力测定。当 $\psi=0$ 时, 试样表面法线在测角仪平面上与反射面法线重合。被测应力 σ_ϕ 的方向与测角仪轴平行。当试样表面绕测角仪水平轴转动时, 试样表面离开测角仪轴(或试样表面法线离开测角仪平面), ψ 角的转动平面与测角仪面垂直, 按要求到达各 ψ 角的测量位置。为了减小试样的离轴误差, 采用水平狭缝。衍射测量仍按着 $2\theta/\theta$ 角速度为2:1匹配的常规扫描方式进行。

利用侧倾法,由于扫测平面不在 ψ 角的转动平面上,基本上不受吸收的影响,各 ψ 角下所测得的衍射峰强度比较接近,因此可提高测量精度。但这种方法要求有一个能绕测角仪水平轴转动的特制试样架。制造这种试样架比较复杂,因为它要求试样转动时水平轴不能离开测角仪平面,并且要保持与测角仪圆相切的位置。侧倾法的试样转动和衍射测量,可以借助于织构测角仪来实现。

10.2.5 平行光束法

平行光束法利用X射线管的点聚焦。将入射束和衍射束光路上的梭拉光阑金属片与测角仪平面垂直安装,这样可得到近似平行的光束。将它投射到试样表面,如图10-6所示。从图中可以看出,当试样沿其法线方向位移 $\pm Y$ 时,不会改变衍射峰的位置。因此,可以消除试样表面的离轴误差。例如,用 $\sin^2\psi$ 法通过211衍射峰测定 α -Fe的宏观内应力时,

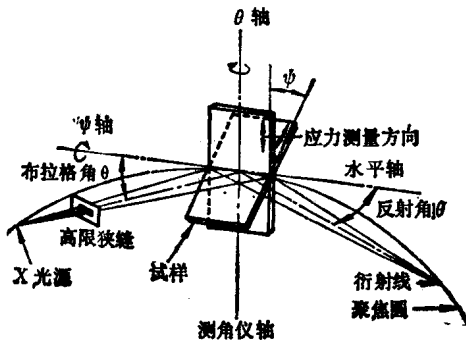


图 10-5 侧倾法衍射几何

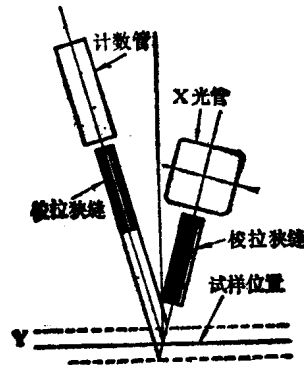


图 10-6 平行光束法衍射几何

试样表面沿其法向位移 $Y = \pm 4\text{mm}$,所引起测量应力的偏差为 $\pm 2\text{kg/mm}^2$ 。这种方法适用于复杂形状试样的应力测定。在现场测试时,便于试样安装。

10.3 应力测定中的几个相关问题

10.3.1 衍射峰位的确定

宏观内应力测定的衍射参数是衍射峰位移。存在内应力试样的衍射峰一般都比较漫散,不易测准其峰位。此外,各种测量方法,由于测量过程试样转动的原因,衍射聚焦条件都不够完善。因此,准确地确定峰位对提高测量精度是十分重要的。这里的衍射峰位精确测定和第9章点阵常数精确测定的要求类似,可以根据测量精度要求的不同参照处理。除衍射峰一般的数据处理外,对较漫散的衍射峰要消除 K_α 衍射线的影响和进行角因子校正,然后用三点抛物线法确定峰位角。

10.3.2 弹性常数的引用

X射线衍射方法实际测量的是残余应变,然后通过相关的弹性常数(E 和 ν)换算成残余内应力。对无择优取向的多晶体物质,虽然宏观上是各向同性的,但对每个晶粒而言,它们基本上是各向异性的。而X射线衍射方法测量的应变是通过晶面间距的变化得到的,它是反射面法线方向的应变。因此,X射线测量中的弹性常数 E 和 ν 与宏观力学的弹性常数是有差别的。从原理上讲,在X射线衍射的应力测定中,不能直接引用宏观力学的弹性常

数值进行计算。但为了方便起见,对于各向异性较弱的物质,或者只对应力的相对变化感兴趣时,可以直接引用宏观力学的弹性常数值进行宏观内应力的计算。如果没有已知的弹性常数可引用,或者要求测定准确的宏观内应力值,则可采用X射线衍射方法,通过不同应力下的单轴拉伸试样测定弹性常数: $S_1^x = -E/\nu$ 和 $S_2^x = 2(1+\nu)/E$ 。

在单轴拉伸情况下, $\sigma_1 \neq 0$, $\sigma_2 = 0$, $\sigma_\phi = \sigma_1$, 由(10-13)式可得:

$$\varepsilon_\psi = \frac{1+\nu}{E} \sigma_1 \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \sigma_1 \quad (10-23)$$

或写成

$$\varepsilon_\psi = \frac{1}{2} S_2^x \sigma_1 \sin^2 \psi - S_1^x \sigma_1 \quad (10-24)$$

将(10-24)式对 $\sin^2 \psi$ 求导, 可得:

$$\frac{\partial \varepsilon_\psi}{\partial \sin^2 \psi} = \frac{1}{2} S_2^x \sigma_1 \quad (10-25)$$

再将(10-25)式对 σ_1 求导得:

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_1} \left(\frac{\partial \varepsilon_\psi}{\partial \sin^2 \psi} \right) = \frac{1}{2} S_2^x \quad (10-26)$$

具体的作法是: 首先根据(10-25)式, 作 ε_ψ 与 $\sin^2 \psi$ 的关系图, 如图10-7所示。从中求出不同应力下的斜率 $S_2^x \sigma_1 / 2$ 。然后, 再根据(10-26)式, 作已求得的斜率 $\frac{\partial \varepsilon_\psi}{\partial \sin^2 \psi}$ 与 σ_1 的关系图, 如图10-8(a)所示。从中求出其斜率 $S_2^x / 2$, 即得到 S_2^x 。

为了求 S_1^x , 将(10-24)式在 $\psi = 0$ 的情况下, 对 σ_1 求导可得:

$$\frac{\partial \varepsilon_{\psi=0}}{\partial \sigma_1} = -S_1^x \quad (10-27)$$

作 $\varepsilon_{\psi=0}$ 与 σ_1 的关系图, 如图10-8(b)所示。从中求出其斜率, 即为 S_1^x 。

10.3.3 表层应力状态的影响

X射线衍射方法测定的是部件表层的残余内应力, 因此假定应力分布状态是二维的。

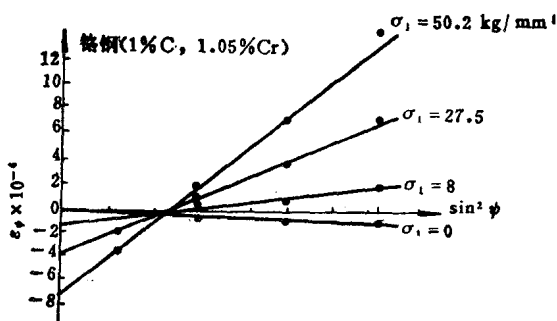


图 10-7 不同应力下单轴拉伸的 $\varepsilon_\psi - \sin^2 \psi$ 关系图

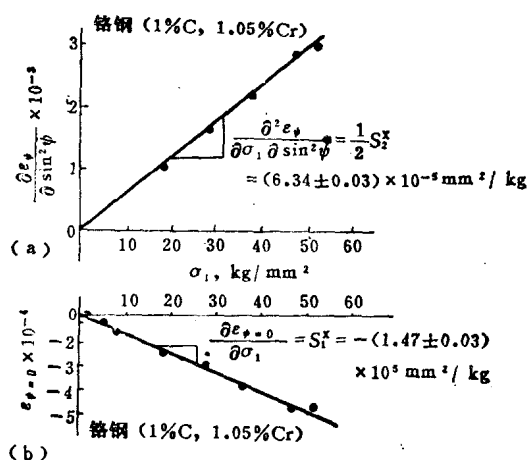


图 10-8 弹性常数 $S_2^x/2$ (a) 和 S_1^x (b) 的虎克直线

但是, X射线的穿入深度随波长的减小而增加, 如果在较厚的表层内存在着明显的应力梯度时, 还按二维应力状态处理就会产生较大的误差。在这种情况下, 最好选用较长波长, 如Cr靶的X射线, 以便减小穿入的表层厚度, 从而降低应力梯度的影响。如果要求高精度的测量, 则应作三维应力状态处理。

10.3.4 沿表层深度分布的应力测定

沿表层深度的应力分布是人们感兴趣的问题, 通常是采用逐步剥层测定的方法。即利用机械的或化学的方法剥去表层, 使内层逐步的露出表面, 再进行应力测定, 由此而得到沿表层深度的应力分布。但是, 这种作法, 每剥去一层表层都会引起残余应力的部分释放, 导致剩余应力的重新分布, 所测得的已不是该层原始状态的应力值。因此, 要对测定值进行修正。

对平板试样, 令其厚度为 h , 距表面为 a 的薄层上残余应力为 σ 。其校正方法为: 从平板试样两面各剥除厚度为 a 的表层, 用X射线衍射方法测定新表层的残余应力 σ_x , 而该层原始状态的残余应力为:

$$\sigma = \sigma_x - \frac{2}{h-2a} \int_0^a \sigma da \quad (10-28)$$

一般情况下, a 与 h 相比是很小的, 故(10-28)式可近似地表达为:

$$\sigma = \sigma_x - \frac{a}{h-2a} (\sigma_{x0} + \sigma_x) \quad (10-29)$$

式中 σ_{x0} ——用X射线衍射法测定的剥层前表面上的应力值。

11 晶格畸变及衍射线形分析

11.1 衍射线的宽化效应

11.1.1 晶块细化引起的宽化

在多晶体试样中,当晶块尺寸 $D < 10^{-5} \text{cm}$ 时,相当于相干散射区三维尺度上的晶胞数 $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$ 都很小。从干涉函数(4-27)的结论可知,三维尺寸都很小的晶体所对应的倒易阵点变为具有一定体积的倒易体元(图4-8)。在多晶体衍射的厄瓦尔德图解中,倒易球成为具有一定厚度 Δr^* 的面壳层,如图11-1所示。倒易球与反射球相交成一环带,从反射球心向该环带连线形成具有一定厚度的衍射圆锥,所以,得到宽化的衍射环。

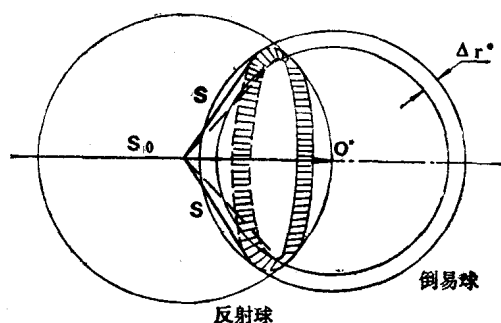


图 11-1 多晶衍射厄瓦尔德图

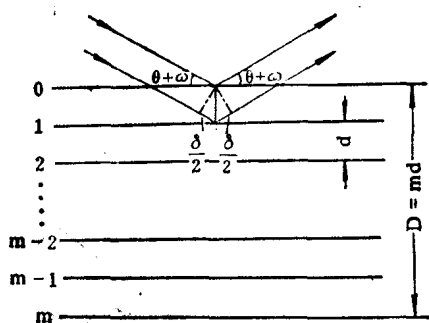


图 11-2 晶块上的X射线衍射

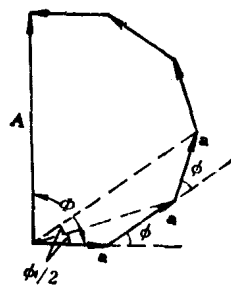


图 11-3 振幅的合成矢量

利用光学衍射原理,可以推导出描述衍射线宽度与晶块尺寸的定量关系式。假设一个晶块在垂直(HKL)晶面方向上有 $m+1$ 个晶面间距为 d 的晶面,该方向的晶块尺寸 $D = md$,如图11-2所示。当入射线与晶面成 θ 角投射时,可以得到布拉格反射,相邻两条衍射线的程差为: $\delta = 2d \sin \theta = n\lambda$ 。当 θ 角变化一个很小的角度 ω 时,则相邻两条衍射线的程差为:

$$\begin{aligned} \delta &= 2d \sin(\theta + \omega) = 2d(\sin \theta \cos \omega + \cos \theta \sin \omega) \\ &= n\lambda \cos \omega + 2d \cos \theta \sin \omega \end{aligned}$$

因为只有当 ω 很小时才能得到衍射线,所以可以近似地认为: $\cos \omega \cong 1$, $\sin \omega \cong \omega$, 于是

有:
$$\delta = n\lambda + 2\omega d \cos\theta \quad (11-1)$$

相应的相位差为:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = 2\pi n + \frac{4\pi}{\lambda} \omega d \cos\theta = \frac{4\pi \omega d \cos\theta}{\lambda} \quad (11-2)$$

根据光学原理, 如果有 n 个大小相等的振幅矢量 a , 相邻矢量的相位差都一样, 则其合成振幅为:

$$A = an \frac{\sin \alpha}{\alpha} \quad (11-3)$$

式中 α ——合成振幅矢量与起始矢量间的夹角。

将 (11-3) 式应用到我们的具体情况, 第 m 个晶面反射线的合成振幅与初始晶面反射线振幅间的夹角 Φ , 如图 11-3 所示。

$$\Phi = \frac{m\phi}{2} = \frac{2\pi m \omega d \cos\theta}{\lambda} \quad (11-4)$$

利用 (11-3) 式可得:

$$A = am \frac{\sin \Phi}{\Phi} = am \frac{\sin \left(\frac{2\pi m \omega d \cos\theta}{\lambda} \right)}{\frac{2\pi m \omega d \cos\theta}{\lambda}} \quad (11-5)$$

当 $\omega = 0$ 时, 所有晶面反射线位相均相同, 因此有强度最大值:

$$A_{\max} = am \quad (11-6)$$

由于衍射强度与振幅的平方成正比, 所以, 半高处强度 $I_{1/2}$ 与强度最大值 I_{\max} 的比为:

$$\frac{I_{1/2}}{I_{\max}} = \frac{A_{1/2}^2}{A_{\max}^2} = \frac{\sin^2 \Phi}{\Phi^2} = \frac{1}{2} \quad (11-7)$$

从 $\frac{\sin^2 \Phi}{\Phi^2}$ 与 Φ 的函数关系 (图 11-4) 可以求得, 只有当 $\Phi = 0.444\pi$ 时, $\frac{\sin^2 \Phi}{\Phi^2} = \frac{1}{2}$, 所以:

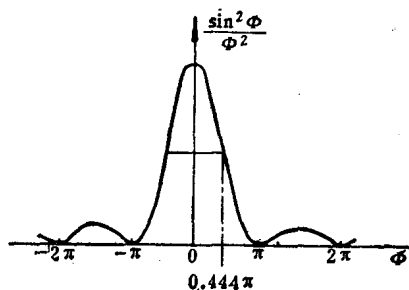


图 11-4 $\frac{\sin^2 \Phi}{\Phi^2}$ — Φ 函数关系曲线

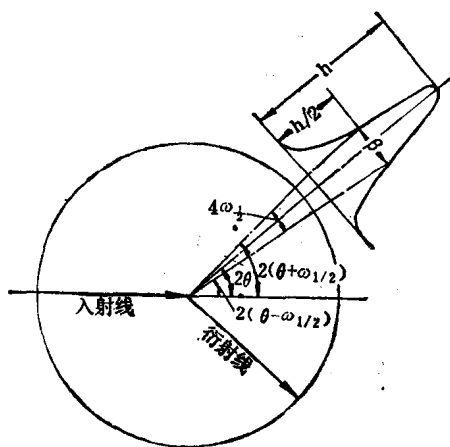


图 11-5 衍射线宽化的几何关系

$$\Phi = \frac{2\pi m \omega_{1/2} d \cos \theta}{\lambda} = 0.444\pi \quad (11-8)$$

从图11-5的衍射几何关系中可以得出，衍射线的半高宽度 $\beta = 4\omega_{1/2}$ ，于是有：

$$\beta = 4\omega_{1/2} = \frac{4 \times 0.444\lambda}{2md \cos \theta} = \frac{0.89\lambda}{md \cos \theta}$$

或：
$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (11-9)$$

(11-9) 式就是众所周知的谢乐方程。其中 $D = md$ 为反射面法向上晶块尺寸的平均值。系数 k ，随着谢乐方程的推导方法不同可能等于0.89或0.94。只要从实验中测得衍射线的加宽 β ，便可通过(11-9)式计算晶块尺寸 D 。

11.1.2 晶格畸变引起的宽化

晶块尺寸范围内的微观应力或晶格畸变，能导致晶面间距发生对称性改变 $d \pm \Delta d$ 。晶面间距等于倒易矢量的倒数，晶面间距改变 Δd ，必然导致倒易矢量值产生相应的波动范围 Δr^* ，即在多晶体衍射的厄瓦尔德图解(图11-1)中，倒易球成为具有一定厚度 Δr^* 的面壳层。当反射球与倒易球相交时，得到宽化的衍射环。

晶面间距的改变 $d \pm \Delta d$ ，导致衍射角的相应变化 $2(\theta \pm \Delta \theta)$ 。参考衍射几何图11-5，衍射线的半高宽度为：

$$\beta = 2(\theta + \Delta \theta_{1/2}) - 2(\theta - \Delta \theta_{1/2}) = 4\Delta \theta_{1/2}$$

对布拉格方程微分可得：

$$\Delta \theta_{1/2} = -\tan \theta \cdot \frac{\Delta d}{d}$$

所以
$$\beta = 4 \tan \theta \cdot \frac{\Delta d}{d} \quad (11-10)$$

如果用晶面间距的相对变化来表达晶格畸变，那么，只要从实验中测得衍射线的加宽 β ，便可通过(11-10)式计算晶格畸变量 $\frac{\Delta d}{d}$ 值。

11.2 $K\alpha$ 双线分离

$K\alpha$ 辐射是由波长很接近的 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 辐射合成的谱线，因此，在实验中所测得的

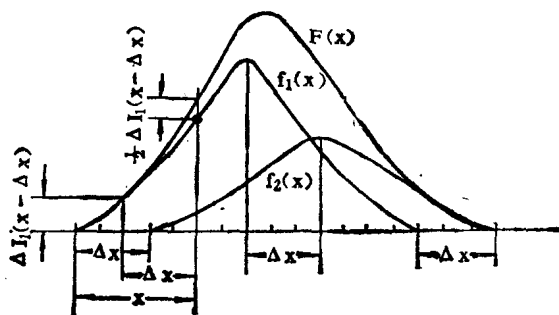


图 11-6 $K\alpha$ 双线的合成

K_α 衍射峰也是由 K_{α_1} 和 K_{α_2} 两个衍射峰叠合而成,如图11-6所示。

K_α 双线对衍射峰位、线形和积分宽度都有影响。为了得到单一的 K_{α_1} 衍射峰,可以用数学方法从 K_α 双峰中分离出单一的 K_{α_1} 衍射峰。下面介绍两种 K_α 双线分离方法。

11.2.1 Rachinger 方法

令 $F(x)$ —— K_α 的线形函数;

$f_1(x)$ —— K_{α_1} 的线形函数;

$f_2(x)$ —— K_{α_2} 的线形函数。

三者的关系为:

$$F(x) = f_1(x) + f_2(x) \quad (11-11)$$

$f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 的对应关系为:峰位间距 $\Delta x = 2(\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}) = 2\Delta\theta$ 。

由布拉格方程微分可得 $\Delta\theta = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan\theta$ 。所以:

$$\Delta x = 2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan\theta \quad (11-12)$$

强度比 $K = \frac{f_2(x)}{f_1(x-\Delta x)}$, 即 $f_2(x) = Kf_1(x-\Delta x)$, 通常 $K=1/2$ 。

$$\text{所以} \quad F(x) = f_1(x) + Kf_1(x-\Delta x) \quad (11-13)$$

$$\text{或} \quad f_1(x) = F(x) - Kf_1(x-\Delta x)$$

利用电子计算机计算和绘图时,可将 K_α 峰沿峰底划分成若干个宽度相等的单元。为了使 Δx 能被整分,要让单元宽度 $w = \Delta x/M$, 其中 M 为 Δx 区间的分割单元数。然后再根据 K_α 峰的底宽 V 和单元宽度 w 来确定整个 K_α 峰被分割的单元数 N 。用 n 表示单元序号, $I(n)$ 、 $I_1(n)$ 、 $I_2(n)$ 分别表示 K_α 、 K_{α_1} 、 K_{α_2} 各分割单元的对应强度。

由于 K_{α_1} 和 K_{α_2} 的峰形对称,底宽相等,因此两峰的同侧峰尾边界间距等于峰位间距 Δx (参见图11-6)。所以有

$$n \leq M \text{ 时: } I_1(n) = I(n); I_2(n) = 0$$

$$M < n < N-M \text{ 时: } I_1(n) = I(n) - KI_1(n-M); I_2(n) = I(n) - I_1(n) = KI_1(n-M)$$

$$n \geq N-M \text{ 时: } I_1(n) = 0; I_2(n) = I(n)$$

11.2.2 傅里叶级数变换方法

将 $F(x)$ 和 $f_1(x)$ 在 α 区间($\pm \frac{\alpha}{2}$ 之外强度为0)展开成傅里叶级数

$$F(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} A_n \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} + \sum_{-\infty}^{+\infty} B_n \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \quad (11-14)$$

$$f_1(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} + \sum_{-\infty}^{+\infty} b_n \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \quad (11-15)$$

利用傅里叶变换的反演公式可得

$$A_n = \frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} F(x) \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} dx = \frac{1}{\alpha} \sum_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} F(x) \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} \quad (11-16)$$

$$B_n = \frac{1}{\alpha} \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} F(x) \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} dx = \frac{1}{\alpha} \sum_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} F(x) \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \quad (11-17)$$

将 (11-14) 和 (11-15) 式代入 (11-13) 式得

$$\begin{aligned} & \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(A_n \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} + B_n \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \right) \\ &= \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(a_n \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} + b_n \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \right) + K \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(a_n \cos 2\pi n \frac{x-\Delta x}{\alpha} + b_n \sin 2\pi n \frac{x-\Delta x}{\alpha} \right) \\ &= \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(a_n \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} + b_n \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \right) + K \sum_{-\infty}^{+\infty} a_n \left(\cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} \cos 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} \right. \\ & \quad \left. + \sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \sin 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} \right) + K \sum_{-\infty}^{+\infty} b_n \left(\sin 2\pi n \frac{x}{\alpha} \cos 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} - \cos 2\pi n \frac{x}{\alpha} \sin 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} \right) \end{aligned}$$

根据同类项相等的原理, 比较上式中等号两边的各项系数可得

$$A_n = a_n + K a_n \cos 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} - K b_n \sin 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} = a_n \left(1 + K \cos 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} \right) - b_n K \sin 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha}$$

$$B_n = b_n + K b_n \cos 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} + K a_n \sin 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} = b_n \left(1 + K \cos 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha} \right) + a_n K \sin 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha}$$

$$\text{令: } M = 1 + K \cos 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha}; \quad N = K \sin 2\pi n \frac{\Delta x}{\alpha}$$

于是有:

$$A_n = M a_n - N b_n \quad (11-18)$$

$$B_n = M b_n + N a_n \quad (11-19)$$

将 (11-18) 和 (11-19) 式联立求解可得

$$a_n = \frac{M A_n + N B_n}{M^2 + N^2} \quad (11-20)$$

$$b_n = \frac{M B_n - N A_n}{M^2 + N^2} \quad (11-21)$$

在求得 a_n 和 b_n 之后, 可通过 (11-15) 式绘制 $f_1(x)$, 即得到单一的 $K\alpha_1$ 衍射峰。

11.3 实测衍射峰与物理宽化效应的关系

由于晶块细化和晶格畸变而引起的衍射线宽化统称为物理加宽。在实验测量中, 即使没有物理加宽因素, 衍射线本身也会具有一定的宽度。这种宽度是由于射线的非平行性、试样的吸收、光阑尺寸等仪器因素造成的, 故称为仪器宽度。因此, 物理加宽不可能从实验中直接测得, 它总是与仪器宽度共存。为了从实测衍射峰中分离出物理加宽, 必须知道实测衍射峰是如何由仪器因素和物理因素叠合而成的。这三者之间遵循卷积合成关系, 如图 11-7 所示。

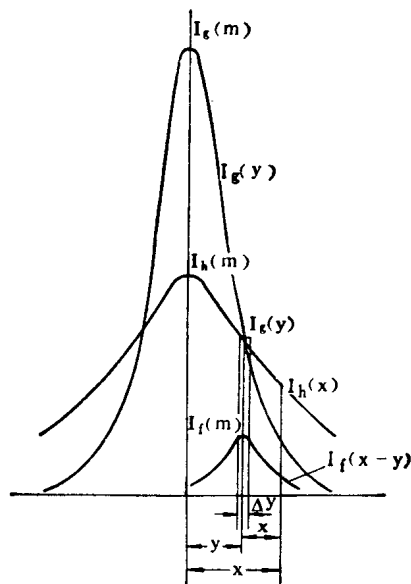


图 11-7 衍射峰的卷积关系

11.3.1 衍射线形的卷积关系

令 $g(y)$ ——仪器因素衍射峰的线形函数；

$I_g(m)$ —— $I_g(y)$ 峰的强度最大值；

$f(x-y)$ ——物理加宽的线形函数；

$I_f(m)$ —— $I_f(x-y)$ 峰的强度最大值；

$h(x)$ —— $g(y)$ 和 $f(x-y)$ 合成峰的线形函数；

$I_h(m)$ —— $I_h(x)$ 峰的强度最大值。

当物理因素引起衍射峰加宽时，仪器因素衍射峰的每个强度单元 $I_g(y)\Delta y$ 都被展宽成 $I_f(x-y)$ 分布，但其积分强度不变。根据定义， $I_f(x-y)$ 的积分强度应等于它的强度最大值 $I_f(m)$ 与积分宽度 β 的乘积，所以

$$\beta I_f(m) = I_g(y)\Delta y = I_g(m)g(y)\Delta y$$

从而

$$I_f(m) = \frac{I_g(m)}{\beta} g(y)\Delta y \quad (11-22)$$

$I_h(x)$ 应等于仪器因素衍射峰各强度单元被物理因素展宽后，各 $I_f(x-y)$ 峰在 x 处的叠加

$$I_h(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} I_f(x-y) = \sum_{-\infty}^{+\infty} I_f(m)f(x-y) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{I_g(m)}{\beta} g(y)\Delta y f(x-y)$$

如果将 Δy 取成无限小时，可将上式写成积分形式

$$I_h(x) = I_h(m)h(x) = \frac{I_g(m)}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} g(y)f(x-y)dy \quad (11-23)$$

如果只考虑强度归一化之后的线形函数关系，则有

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(y)f(x-y)dy \quad (11-24)$$

11.3.2 积分宽度的卷积关系

令 β ——物理因素的积分宽度；

b ——仪器因素的积分宽度；

B ——合成峰的积分宽度。

根据积分宽度等于积分强度被最大强度除的定义可得：

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_f(x) dx}{I_f(m)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_f(m) f(x) dx}{I_f(m)} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \quad (11-25)$$

$$b = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_g(x) dx}{I_g(m)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_g(m) g(x) dx}{I_g(m)} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx \quad (11-26)$$

$$B = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_h(x) dx}{I_h(m)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I_h(m) h(x) dx}{I_h(m)} = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x) dx \quad (11-27)$$

当 $x=0$ 时，同时考虑衍射线形是对称的，即 $f(y)=f(-y)$ ，由 (11-23) 式可得

$$I_h(m) = \frac{I_g(m)}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} g(y) f(y) dy \quad (11-28)$$

将 (11-23) 和 (11-28) 式代入 (11-27) 式，同时要注意到 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x-y) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx$

$= \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) dy$ ，可得

$$B = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(y) f(x-y) dy dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(y) f(y) dy} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) f(x) dx}$$

所以有

$$B = \frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) f(x) dx} \quad (11-29)$$

11.4 衍射峰物理宽化的测定

11.4.1 傅里叶变换方法

精确地求解衍射线形的卷积方程 (11-24)，并从中得出 $f(x)$ 表达式是困难的，因此，A.R.Stokes 提出由被测试样衍射线形 $h(x)$ 和标样（没有物理宽化因素）衍射线形 $g(x)$ 求物理加宽衍射线形 $f(x)$ 的傅里叶变换方法。

将 $h(x)$ 、 $g(x)$ 、 $f(x)$ 在 a 区间 $(\pm \frac{a}{2})$ 之外强度为零展开成傅里叶级数：

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} H(t) \exp\left(-2\pi i \frac{tx}{a}\right) \quad (11-30)$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp\left(-2\pi i \frac{tx}{a}\right) \quad (11-31)$$

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} F(t) \exp\left(-2\pi i \frac{tx}{a}\right) \quad (11-32)$$

利用傅里叶变换的反演公式可求得相应的傅里叶系数:

$$H(t) = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} h(x) \exp\left(2\pi i \frac{tx}{a}\right) dx \quad (11-33)$$

$$G(t) = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} g(x) \exp\left(2\pi i \frac{tx}{a}\right) dx \quad (11-34)$$

$$F(t) = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} f(x) \exp\left(2\pi i \frac{tx}{a}\right) dx \quad (11-35)$$

在实测计算时, 通常将傅里叶系数写成三角函数的加和形式:

$$H(t) = \frac{1}{a} \sum_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} h(x) \left(\cos 2\pi \frac{tx}{a} + i \sin 2\pi \frac{tx}{a} \right) = H_r(t) + i H_i(t) \quad (11-36)$$

$$G(t) = \frac{1}{a} \sum_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} g(x) \left(\cos 2\pi \frac{tx}{a} + i \sin 2\pi \frac{tx}{a} \right) = G_r(t) + i G_i(t) \quad (11-37)$$

$$F(t) = \frac{1}{a} \sum_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} f(x) \left(\cos 2\pi \frac{tx}{a} + i \sin 2\pi \frac{tx}{a} \right) = F_r(t) + i F_i(t) \quad (11-38)$$

将 (11-31) 和 (11-32) 式代入 (11-24) 式得

$$\begin{aligned} h(x) &= \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} g(y) f(x-y) dy \\ &= \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} \sum_t G(t) \exp\left(-2\pi i \frac{ty}{a}\right) \sum_{t'} F(t') \exp\left[-2\pi i \frac{t'(x-y)}{a}\right] dy \\ &= \sum_t \sum_{t'} G(t) F(t') \exp\left(-2\pi i \frac{t'x}{a}\right) \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} \exp\left[-2\pi i \frac{y(t-t')}{a}\right] dy \end{aligned}$$

由于

$$\int_{-\frac{\alpha}{2}}^{+\frac{\alpha}{2}} \exp \left[-2\pi i \frac{y(t-t')}{\alpha} \right] dy = \begin{cases} 0; & \text{当 } t \neq t' \\ \alpha; & \text{当 } t = t' \end{cases}$$

所以

$$h(x) = \alpha \sum_{-\infty}^{+\infty} G(t) F(t) \exp \left(-2\pi i \frac{tx}{\alpha} \right) \quad (11-39)$$

比较 (11-39) 和 (11-30) 式可得:

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{1}{\alpha} \frac{H(t)}{G(t)} = \frac{1}{\alpha} \frac{H_r(t) + iH_i(t)}{G_r(t) + iG_i(t)} = \frac{1}{\alpha} \frac{[H_r(t) + iH_i(t)] \cdot [G_r(t) - iG_i(t)]}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \\ &= F_r(t) + iF_i(t) \end{aligned}$$

经展开整理后得:

$$F_r(t) = \frac{1}{\alpha} \frac{H_r(t)G_r(t) + H_i(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \quad (11-40)$$

$$F_i(t) = \frac{1}{\alpha} \frac{H_i(t)G_r(t) - H_r(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \quad (11-41)$$

在求得 $F_r(t)$ 和 $F_i(t)$ 之后, 可利用 (11-32) 式绘制 $f(x)$ 的峰形

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{-\infty}^{+\infty} F(t) \exp \left(-2\pi i \frac{tx}{\alpha} \right) \\ &= \sum_{-\infty}^{+\infty} [F_r(t) + iF_i(t)] \left(\cos 2\pi \frac{tx}{\alpha} - i \sin 2\pi \frac{tx}{\alpha} \right) \\ &= \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(F_r(t) \cos 2\pi \frac{tx}{\alpha} + F_i(t) \sin 2\pi \frac{tx}{\alpha} - i F_r(t) \sin 2\pi \frac{tx}{\alpha} + i F_i(t) \cos 2\pi \frac{tx}{\alpha} \right) \end{aligned}$$

由于 $F(-t)$ 与 $F(t)$ 共轭, 故 $F_r(-t) = F_r(t)$, $F_i(-t) = -F_i(t)$ 。所以, 对所有正负 t 值求和时, 最后两个虚数项为零。 $f(x)$ 式可简化为

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} F_r(t) \cos 2\pi \frac{tx}{\alpha} + \sum_{-\infty}^{+\infty} F_i(t) \sin 2\pi \frac{tx}{\alpha} \quad (11-42)$$

利用付里叶变换方法获得物理加宽效应的实验测量和计算程序是: (1) 对试样和标样进行衍射仪扫描测量获得相应的衍射峰; (2) 将其分割成若干等分 N 并采集每个分割单元的对应强度 $I_h(x)$ 和 $I_g(x)$; (3) 用强度最大值 $I_h(m)$ 和 $I_g(m)$ 去除 $I_h(x)$ 和 $I_g(x)$ 便得到线形函数 $h(x)$ 和 $g(x)$; (4) 将 $h(x)$ 和 $g(x)$ 值代入 (11-36) 和 (11-37) 式计算 $H_r(t)$ 、 $H_i(t)$ 、 $G_r(t)$ 、 $G_i(t)$, 再将它们代入 (11-40) 和 (11-41) 式计算 $F_r(t)$ 和 $F_i(t)$; (5) 利用 (11-42) 式绘制 $f(x)$ 峰形。

11.4.2 近似函数方法

近似函数方法的基本内容是利用衍射峰积分宽度的卷积关系 (11-29) 式, 在仪器因素 (标样) 衍射峰积分宽度 b 和被测试样衍射峰积分宽度 B 已知的情况下, 分离出物理加宽 β 。为此: (1) 在实测衍射峰的基础上经 K_α 双线分离 (或校正) 后, 求得 b 和 B ; (2) 给出 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的近似函数。

$g(x)$ 和 $f(x)$ 的近似函数通常从下列三种函数中选取:

$$e^{-\alpha x^2}; \quad \frac{1}{1 + \alpha x^2}; \quad \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2} \quad (11-43)$$

这三种函数的系数 α 分别为:

以 $g(x)$ 为例, 根据积分宽度的定义 (11-26 式) : $\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) dx = b$, 故有:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = b & ; & \quad \alpha = \frac{\pi}{b^2} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + \alpha x^2} dx &= \frac{\pi}{\sqrt{\alpha}} = b & ; & \quad \alpha = \left(\frac{\pi}{b}\right)^2 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(1 + \alpha x^2)^2} dx &= \frac{\pi}{2\sqrt{\alpha}} = b & ; & \quad \alpha = \left(\frac{\pi}{2b}\right)^2 \end{aligned}$$

利用拟合离散度 S_j^2 判别所选取的近似函数是否合适:

$$S_j^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [I(x_i) - I_0 F_j(x_i)]^2 \quad (11-44)$$

式中 $j=1, 2, 3$, 分别对应三种近似函数;

n ——对比数据点的数目。

$F_j(x)$ 分别为:

$$F_1(x) = \exp\left(-\frac{\pi}{b^2} x^2\right);$$

$$F_2(x) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi}{b} x\right)^2};$$

$$F_3(x) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\pi}{2b}\right)^2 x^2\right]^2}$$

S_j^2 值最小的函数即为所选定的最佳近似函数。

将所选定的近似函数代入 (11-29) 式求解, 可得到由 b 和 B 求 β 的关系式。 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的近似函数都有三种可能的选择, 共有九种搭配方案。表 11-1 中给出其中五种搭配的关系式。其余四种搭配由于所推导出的关系式非常复杂, 不便应用。但可利用电子计算机近似求解得到 B 、 b 、 β 三者的数值关系式, 从而达到由 B 和 b 求解 β 的目的。

表 11-1 β 的求解

№	$g(x)$	$f(x)$	β
1	$e^{-\alpha_1 x^2}$	$e^{-\alpha_2 x^2}$	$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$
2	$\frac{1}{1 + \alpha_1 x^2}$	$\frac{1}{1 + \alpha_2 x^2}$	$\beta = B - b$
3	$\frac{1}{1 + \alpha_1 x^2}$	$\frac{1}{(1 + \alpha_2 x^2)^2}$	$\beta = \frac{1}{2} (B - b + \sqrt{B(B-b)})$
4	$\frac{1}{(1 + \alpha_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{1 + \alpha_2 x^2}$	$\beta = \frac{1}{2} (B - 4b + \sqrt{B(B+8b)})$
5	$\frac{1}{(1 + \alpha_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{(1 + \alpha_2 x^2)^2}$	$B = \frac{(b+\beta)^3}{(b+\beta)^2 + b\beta}$

11.5 晶格畸变量和晶块尺寸的测定

11.5.1 傅里叶变换方法

这种方法是在Warren和Averbch的傅里叶变换法的基础上发展起来的。他们曾指出，对这个问题的一般性处理与转化成正交晶系001反射能得到完全相同的结果。用正交晶系001反射处理，可大大地简化数学推导。

假定晶体中某个任意晶胞的位矢量为：

$$\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i$$

由于晶格畸变而引起的附加位移矢量为：

$$\delta = X_m \mathbf{a}_1 + Y_m \mathbf{a}_2 + Z_m \mathbf{a}_3$$

因此，晶胞实际位置的位矢量为：

$$\mathbf{R}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i + \delta$$

根据衍射强度理论，一个晶块的相干散射振幅为：

$$A_c = A_0 F_{HKL} \sum_m \exp\left(2\pi i \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \mathbf{R}_m\right) \quad (11-45)$$

其衍射强度为

$$I_c = I_0 F_{HKL}^2 \sum_m \sum_{m'} \exp\left[2\pi i \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})\right] \quad (11-46)$$

在衍射峰宽化的情况下，倒易矢量系数 h_1 、 h_2 、 h_3 应为连续变量，即

$$\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^*$$

于是(11-46)式可写成

$$I_c = I_0 F_{HKL}^2 \sum_m \sum_{m'} \exp\left\{2\pi i \left[(m_1 - m'_1)h_1 + (m_2 - m'_2)h_2 + (m_3 - m'_3)h_3 + \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} (\delta_m - \delta_{m'})\right]\right\} = I_0 F_{HKL}^2 |G|^2 \quad (11-47)$$

一个晶块的积分强度(4-30)式为

$$I_u = I_0 F_{HKL}^2 \frac{\lambda^3}{V_0 \sin 2\theta} \iiint |G|^2 dh_1 dh_2 dh_3 = \frac{\lambda^3}{V_0 \sin 2\theta} \iiint I_c dh_1 dh_2 dh_3 \quad (11-48)$$

对多晶体粉末试样，需要引入多重因子 P 和参加衍射的晶块数 q ，从而得到整个衍射环的积分强度(4-36)式，然后再用衍射环周长除(4-38)式，便可得到单位长度衍射环的积分强度：

$$I_u = \frac{Pq\lambda^3}{8\pi V_0 R \sin 2\theta \sin \theta} \iiint I_c dh_1 dh_2 dh_3 \quad (11-49)$$

为了显示衍射线形变化，将积分强度 I_u 通过衍射强度分布函数 $P(2\theta)$ 来表达，于是：

$$I_u = \int P(2\theta) d(2\theta) = \frac{Pq\lambda^3}{8\pi V_0 R \sin 2\theta \sin \theta} \iiint I_c dh_1 dh_2 dh_3 \quad (11-50)$$

对正交晶系001反射:

$$\frac{S-S_0}{\lambda} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* = h_3 \mathbf{a}_3^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

由此可得到 $dh_3 = \frac{\cos \theta}{\lambda |\mathbf{a}_3^*|} d(2\theta)$

将 (11-50) 式中 $\int dh_3$ 积分用 $\int d(2\theta)$ 积分取代, 于是有

$$P(2\theta) = K(\theta) \iint I_c dh_1 dh_2 \quad (11-51)$$

式中 $K(\theta) = \frac{Pq\lambda^2}{16\pi V_0 R |\mathbf{a}_3^*| \sin^2 \theta}$

在处理 $\frac{S-S_0}{\lambda} (\delta_m - \delta_{m'})$ 时, 取 h_3 的平均值 $\langle h_3 \rangle = 1$, 可得到:

$$\frac{S-S_0}{\lambda} (\delta_m - \delta_{m'}) = l(z_m - z_{m'})$$

将 (11-47) 式代入 (11-51) 式得:

$$P(2\theta) = I_c F_{HKL}^* K(\theta) \iint \sum_m \sum_{m'} \exp\{2\pi i[(m_1 - m'_1)h_1 + (m_2 - m'_2)h_2 + (m_3 - m'_3)h_3 + l(z_m - z_{m'})]\} \quad (11-52)$$

为了能把001反射的全部衍射本领都包括进去, 需将 h_1 和 h_2 在倒易空间的积分极限取 $-\frac{1}{2}$ 到 $+\frac{1}{2}$ 。完成积分后得:

$$P(2\theta) = I_c F_{HKL}^* K(\theta) \sum_m \sum_{m'} \frac{\sin \pi(m_1 - m'_1)}{\pi(m_1 - m'_1)} \cdot \frac{\sin \pi(m_2 - m'_2)}{\pi(m_2 - m'_2)} \times \exp\{2\pi i[(m_3 - m'_3)h_3 + l(z_m - z_{m'})]\}$$

当 $m_1 = m'_1$, $m_2 = m'_2$ 时, 正弦项等于 1, 否则等于零, 于是有

$$P(2\theta) = I_c F_{HKL}^* K(\theta) \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \sum_{m'_3} \exp[2\pi i l(z_m - z_{m'})] \times \exp[2\pi i(m_3 - m'_3)h_3] \quad (11-53)$$

从 (11-53) 式可以看出, 各晶胞对之间的相干作用只在 \mathbf{a}_3 方向进行。因此, 可以把晶体看成是由许多晶胞柱组成, 相干作用只在晶胞柱内进行, 对 m_3, m'_3 的双重求和可以用一个对 $n(=m_3 - m'_3)$ 的单重求和取代。

令 $m_3 - m'_3 = n$, $z_m - z_{m'} = z$;

N_3 ——晶胞柱中晶胞数的平均值, 则 $N_1 N_2 N_3 = N$ (晶块中的晶胞数);

N_n ——晶胞柱中具有第 n 个近邻的晶胞对数的平均值, $N_n = N_3 - n$ 。

对 m_1 和 m_2 求和分别等于 N_1 和 N_2 , 于是 (11-53) 式可简化为:

$$P(2\theta) = I_e F_{HKL}^2 K(\theta) N \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{N_n}{N_3} \langle \exp(2\pi i l z_n) \rangle \exp(2\pi i n h_3) \quad (11-54)$$

写成三角函数形式，并归并成实部和虚部得：

$$P(2\theta) = I_e F_{HKL}^2 K(\theta) N \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{N_n}{N_3} [\langle \cos 2\pi l z_n \rangle \cos 2\pi n h_3 - \langle \sin 2\pi l z_n \rangle \sin 2\pi n h_3 + i(\langle \cos 2\pi l z_n \rangle \sin 2\pi n h_3 + \langle \sin 2\pi l z_n \rangle \cos 2\pi n h_3)] \quad (11-55)$$

因为 $n = m_3 - m'_3$ 和 $-n = m'_3 - m_3$ ，所以在每对晶胞 m_3 和 m'_3 求和时总是出现二次；由于 $z_n = z_{m_3} - z_{m'_3}$ 和 $z_{-n} = z_{m'_3} - z_{m_3}$ ，可得出 $z_{-n} = -z_n$ ，因此 (11-55) 式中的虚部项可以去掉。于是 (11-55) 式就变成傅里叶级数形式，引入傅里叶系数后可得：

$$P(2\theta) = I_e F_{HKL}^2 K(\theta) N \sum_{-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \sin 2\pi n h_3) \quad (11-56)$$

$$\text{式中: } A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l z_n \rangle \quad (11-57)$$

$$B_n = -\frac{N_n}{N_3} \langle \sin 2\pi l z_n \rangle \quad (11-58)$$

(11-57) 和 (11-58) 式的平均值 $\langle \cos 2\pi l z_n \rangle$ 和 $\langle \sin 2\pi l z_n \rangle$ 是对所有晶胞柱中第 n 个近邻晶胞对的平均。如果对一定的 n 值 $z_n = -z_n$ 时，则 $B_n = 0$ 。在不考虑层错对衍射峰宽化的影响时，正弦系数 B_n 可忽略不计。因此，下面只对余弦系数 A_n 进行分析。

余弦系数由两部分组成。其中 N_n/N_3 只与晶胞柱长度有关，是表征晶块尺寸效应的系数， $\langle \cos 2\pi l z_n \rangle$ 仅与晶块内的畸变有关，是表征晶格畸变效应的系数。

令

$$A_n^S = \frac{N_n}{N_3}$$

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l z_n \rangle$$

当 $n=0$ 时， $N_n = N_3$ ， $Z_n = 0$ ，故 $A_n^S = 1$ ， $A_n^D = 1$ ，因此在实测 A_n 时，必须于 $n=0$ 处对其进行归一化处理。

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D \quad (11-59)$$

$$\text{取对数得: } \ln A_n = \ln A_n^S + \ln A_n^D \quad (11-60)$$

当 $l z_n$ 很小时，可将 $\langle \cos 2\pi l z_n \rangle$ 展开成幂级数，只取到二次方项可得：

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l z_n \rangle \cong \langle 1 - \frac{1}{2!} (2\pi l z_n)^2 \rangle = \langle 1 - 2\pi^2 l^2 z_n^2 \rangle \cong e^{-2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle}$$

$$\text{取对数得: } \ln A_n^D = -2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle \quad (11-61)$$

这种展开结果与高斯分布是一致的。这也就是说，如果畸变属高斯分布，那么对所有的 l 和 n 值都将严格地满足方程 (11-61) 式。于是可将 (11-60) 式写成：

$$\ln A_n = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle \quad (11-62)$$

如果将 z_n 用它所对应的长度单位表达，那么 z_n 就是由于畸变而引起的间距为 $L_n = na_3$ 的晶胞对间距的变化量 $\Delta L_n = z_n a_3$ ，即 $z_n = \Delta L_n / a_3$ 。所以， $\epsilon_n = \Delta L_n / L_n$ 的平均值就是 a_3 方向的晶格畸变。对正交晶系 001 反射， $\frac{S-S_0}{\lambda} = l a_3^* = l \frac{1}{a_3} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ ，所以， $l =$

$\frac{2a_3 \sin \theta}{\lambda}$ 。将 (11-62) 式中的 z_n 和 l 用其相应的表达式取代, 可将 (11-62) 式写成

$$\ln A_n = \ln A_n^s - \frac{8\pi^2 \langle \Delta L_n^2 \rangle}{\lambda^2} \sin^2 \theta \quad (11-63)$$

如果以 $\sin^2 \theta$ 为自变量, 以 $\ln A_n$ 为因变量, 则 (11-63) 式为直线方程, $\ln A_n^s$ 为截距, $-8\pi^2 \langle \Delta L_n^2 \rangle / \lambda^2$ 为斜率。为了从方程式的截距和斜率中求得 A_n^s 和 $\sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle}$, 需要列出两个方程。为此, 利用同方向的两级衍射 HKL 和 2H2K2L, 写出两个方程

$$\left. \begin{aligned} \ln(A_n)_1 &= \ln A_n^s - \frac{8\pi^2 \langle \Delta L_n^2 \rangle}{\lambda^2} \sin^2 \theta_1 \\ \ln(A_n)_2 &= \ln A_n^s - \frac{8\pi^2 \langle \Delta L_n^2 \rangle}{\lambda^2} \sin^2 \theta_2 \end{aligned} \right\} \quad (11-64)$$

联立求解得:

$$\sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\ln(A_n)_1 - \ln(A_n)_2}{2(\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1)}} \quad (11-65)$$

$$A_n^s = \exp \left[\frac{\ln(A_n)_1 \sin^2 \theta_2 - \ln(A_n)_2 \sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1} \right] \quad (11-66)$$

从以上讨论可以看出, 为了计算晶格畸变和晶块尺寸, 需要知道付里叶系数 A_n 。而 A_n 将取值于实测衍射峰展开的付里叶系数 $F(t)$ 。但是, 由于两者的级数展开区间不同, 会导致付里叶系数 A_n 与 $F(t)$ 的相关量不等。因此, 必须求出两者展开区间的对应关系。为此, 假设一套与实测衍射峰展开区间相对应的倒易空间参量 a'_3 、 a'_3^* 、 l' 、 h'_3 和 n' 。如图 11-8 所示, 令峰位角 θ_0 处的 $h'_3 = l'$, 衍射峰分布区间的边缘角 θ_1 和 θ_2 分别对应于 $l' - \frac{1}{2}$

和 $l' + \frac{1}{2}$ 。 h'_3 与 θ 的对应关系为

$$h'_3 = 2a'_3 \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

于是有:

$$l' - \frac{1}{2} = \frac{2a'_3}{\lambda} \sin \theta_1$$

$$l' = \frac{2a'_3}{\lambda} \sin \theta_0$$

$$l' + \frac{1}{2} = \frac{2a'_3}{\lambda} \sin \theta_2$$

由此可得

$$\frac{\Delta l'}{2} = l' + \frac{1}{2} - l' = \frac{1}{2} = \frac{2a'_3}{\lambda} (\sin \theta_2 - \sin \theta_0)$$

于是

$$a'_3 = \frac{\lambda}{4(\sin \theta_2 - \sin \theta_0)}$$

所以
$$L_n = n' a'_3 = \frac{n' \lambda}{4(\sin \theta_2 - \sin \theta_0)} \quad (11-67)$$

由于峰尾角 θ_2 很难准确测定, 故可将 L_n 用另一种形式表达。由于 $(\sin \theta_2 - \sin \theta_0) = \Delta \sin \theta_0 = \cos \theta_0 \cdot \Delta \theta_0$, 于是有

$$L_n = \frac{n' \lambda}{4 \Delta \theta_0 \cos \theta_0} \quad (11-68)$$

式中 $4 \Delta \theta_0 = \alpha$ 为衍射峰的分布范围。

本来 A_n 与 $F(t)$ 也是不相等的, 但由于在计算过程中要对 A_n 进行归一化处理, 因此可不必考虑它们的差异, 直接取 $A_n = F(t)$ 。这样, 从 (11-65) 和 (11-67) 或 (11-68) 式分别计算出 $\sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle}$ 和 L_n , 便得到晶格畸变量

$$e_n = \sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} / L_n \quad (11-69)$$

下面讨论由 A_n^S 求晶块尺寸 D 的问题。假定 $P(i)$ 代表由 i 个晶胞组成的晶胞柱分数, 那么, 在这种晶胞柱内具有第 n 个近邻的晶胞对数应为:

$$N_n = \sum_{i=n}^{\infty} (i-n)P(i)$$

因为 i 可能有各种不同的数值, 故可将 $P(i)$ 作为连续分布函数, 于是可将 N_n 写成积分形式:

$$N_n = \int_{i=n}^{\infty} (i-n)P(i)di$$

所以

$$A_n^S = \frac{1}{N_3} \int_{i=n}^{\infty} (i-n)P(i)di = \frac{1}{N_3} \left[\int_{i=n}^{\infty} iP(i)di - n \int_{i=n}^{\infty} P(i)di \right] \quad (11-70)$$

(11-70) 式中的变量 i 出现在积分下限, 利用定理: $y = \int_{\varepsilon}^{\infty} f(x)dx$, $\frac{dy}{d\varepsilon} = -f(\varepsilon)$, 将 A_n^S 对 n 求导得:

$$\begin{aligned} \frac{dA_n^S}{dn} &= \frac{1}{N_3} \left\{ -[iP(i)]_{i=n} - \int_{i=n}^{\infty} P(i)di + n[P(i)]_{i=n} \right\} \\ &= -\frac{1}{N_3} \int_{i=n}^{\infty} P(i)di \end{aligned} \quad (11-71)$$

当 $n=0$ 时, $\int_0^{\infty} P(i)di = 1$, 所以

$$\left[\frac{dA_n^S}{dn} \right]_{n=0} = -\frac{1}{N_3} \quad (11-72)$$

作 A_n^S 与 n 的关系曲线, 其初始斜率与横坐标的截距, 即为晶胞柱的平均高度 N_3 。在 a_3 方向的平均晶块尺寸为 $D = N_3 a_3$ 。

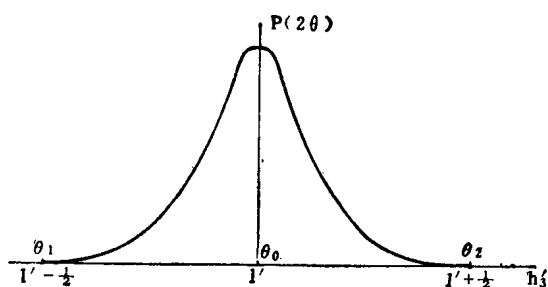


图 11-8 $1'$ 与 θ 的对应关系

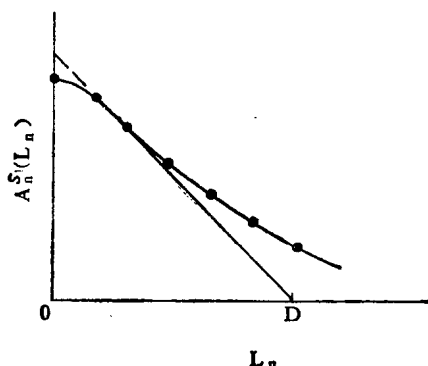


图 11-9 $A_n^S - L_n$ 关系图

求最终结果时, 要用 A_n^S 对 L_n 的求导关系:

$$\left[\frac{dA_n^S}{dL_n} \right]_{L_n=0} = -\frac{1}{D} \quad (11-73)$$

从 A_n^S 与 L_n 的图解关系 (图11-9) 中可求得 D 值。

这里需要指出的是, A_n^S 对 n 的二阶导数 $\frac{d^2 A_n^S}{dn^2} = \frac{P(i)}{N_3}$ 不可能为负值, 因此 A_n^S 与 n 的关系曲线应永远向上凹。但实测的 $A_n^S - n$ 曲线, 在 $n=0$ 附近总是出现向下凹的现象, 称其为弯钩效应。它表现为 A_0 比邻近的 A_n 小得多。由付里叶系数表达式可知, $A_0 = F(0) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{+\alpha/2} f(x) dx$, 即 A_0 与衍射峰的积分强度成正比。可见, A_0 偏小可能是由于背底取得过高而造成的。校正弯钩效应的方法, 可将 $A_n^S - n$ 曲线外推出新的 A_0 点, 并重新归一化处理, 由此可得到合理的 D 值。实践表明, $n=1$ 和 $n=2$ 的两个数据点一般总是位于初始 ($n=0$) 斜率直线上, 因此也可以直接用 $n=1$ 和 $n=2$ 两点写出直线方程, 从中计算出在 L_n 坐标轴上的截距, 即为晶块尺寸 D 。这样作同样可达到校正弯钩效应的目的。

11.5.2 近似函数方法

表11-1中的物理加宽 β 仍然还包含有晶格畸变加宽 n 和晶块细化加宽 m 。 β 与 n 、 m 之间的关系与 (11-29) 式的卷积关系类似:

$$\beta = \frac{mn}{\int_{-\infty}^{+\infty} M(x)N(x)dx} \quad (11-74)$$

式中 $M(x)$ ——晶块细化效应的线形函数;

$N(x)$ ——晶格畸变效应的线形函数。

$M(x)$ 和 $N(x)$ 的近似函数仍然可从 (11-43) 式给出的三种函数中选取。将所选定的近似函数搭配代入 (11-74) 式求解, 便可得到 β 与 m 、 n 之间的关系式。表11-2中给出了其中五种函数搭配所对应的 β 与 m 、 n 之间的关系式。

$M(x)$ 和 $N(x)$ 的近似函数, 由于得不到实测衍射峰形作基础, 只能凭经验选取。实践中多数人都选用表11-2中的第3种搭配方案。所以, 这里也以这种搭配为例来讨论 m 和 n 的分离方法。

表 11-2 β 、 m 、 n 间的关系式

№	$M(x)$	$N(x)$	β 、 m 、 n 的关系
1	$e^{-\alpha_1 x^2}$	$e^{-\alpha_2 x^2}$	$\beta = \sqrt{m^2 + n^2}$
2	$\frac{1}{1 + \alpha_1 x^2}$	$\frac{1}{1 + \alpha_2 x^2}$	$\beta = m + n$
3	$\frac{1}{1 + \alpha_1 x^2}$	$\frac{1}{(1 + \alpha_2 x^2)^2}$	$\beta = \frac{(m + 2n)^2}{m + 4n}$
4	$\frac{1}{(1 + \alpha_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{1 + \alpha_2 x^2}$	$\beta = \frac{(2m + n)^2}{4m + n}$
5	$\frac{1}{(1 + \alpha_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{(1 + \alpha_2 x^2)^2}$	$\beta = \frac{(m + n)^3}{(m + n)^2 + mn}$

对同一试样的两级衍射峰HKL和2H2K2L写出两个方程:

$$\beta_1 = \frac{(m_1 + 2n_1)^2}{m_1 + 4n_1} \quad (11-75)$$

$$\beta_2 = \frac{(m_2 + 2n_2)^2}{m_2 + 4n_2} \quad (11-76)$$

根据 (11-9) 和 (11-10) 式可得: $m_2/m_1 = \cos\theta_1/\cos\theta_2 = r$, $n_2/n_1 = \tan\theta_2/\tan\theta_1 = s$ 。并且可得到 n/m 与 $\sin\theta$ 成正比的关系, 这说明, 在计算晶块尺寸 D 和晶格畸变 $\Delta d/d$ 时, 取 m_1 和 n_2 可以得到较大的衍射效应, 因此我们只求解 m_1 和 n_2 。为了书写方便, 令 $m_1/\beta_1 = M_1$, $m_2/\beta_2 = M_2$, $n_1/\beta_1 = N_1$, $n_2/\beta_2 = N_2$, $\beta_2/\beta_1 = K$ 。于是可将 (11-75) 和 (11-76) 式分别写成:

$$\frac{(M_1 + 2N_1)^2}{M_1 + 4N_1} = 1 \quad (11-77)$$

$$\frac{(M_2 + 2N_2)^2}{M_2 + 4N_2} = 1 \quad (11-78)$$

因为 $m_2 = rm_1 = rM_1\beta_1$, $n_2 = sn_1 = sN_1\beta_1$ 可将 (11-76) 式中的 m_2 和 n_2 转换成用 M_1 和 N_1 表达, 经整理后可得

$$\frac{(rM_1 + 2sN_1)^2}{rM_1 + 4sN_1} = K \quad (11-79)$$

同样可将 (11-75) 式中的 m_1 和 n_1 转换成用 M_2 和 N_2 表达, 经整理后可得

$$\frac{\left(\frac{1}{r}M_2 + \frac{1}{s}2N_2\right)^2}{\frac{1}{r}M_2 + \frac{1}{s}4N_2} = \frac{1}{K} \quad (11-80)$$

将 (11-77) 和 (11-79) 式联立求解, 可消去 N_1 , 得到

$$\frac{[rM_1 + s(1 - M_1 + \sqrt{1 - M_1})]^2}{rM_1 + 2s(1 - M_1 + \sqrt{1 - M_1})} = K \quad (11-81)$$

将 (11-78) 和 (11-80) 式联立求解, 可消去 M_2 , 得到

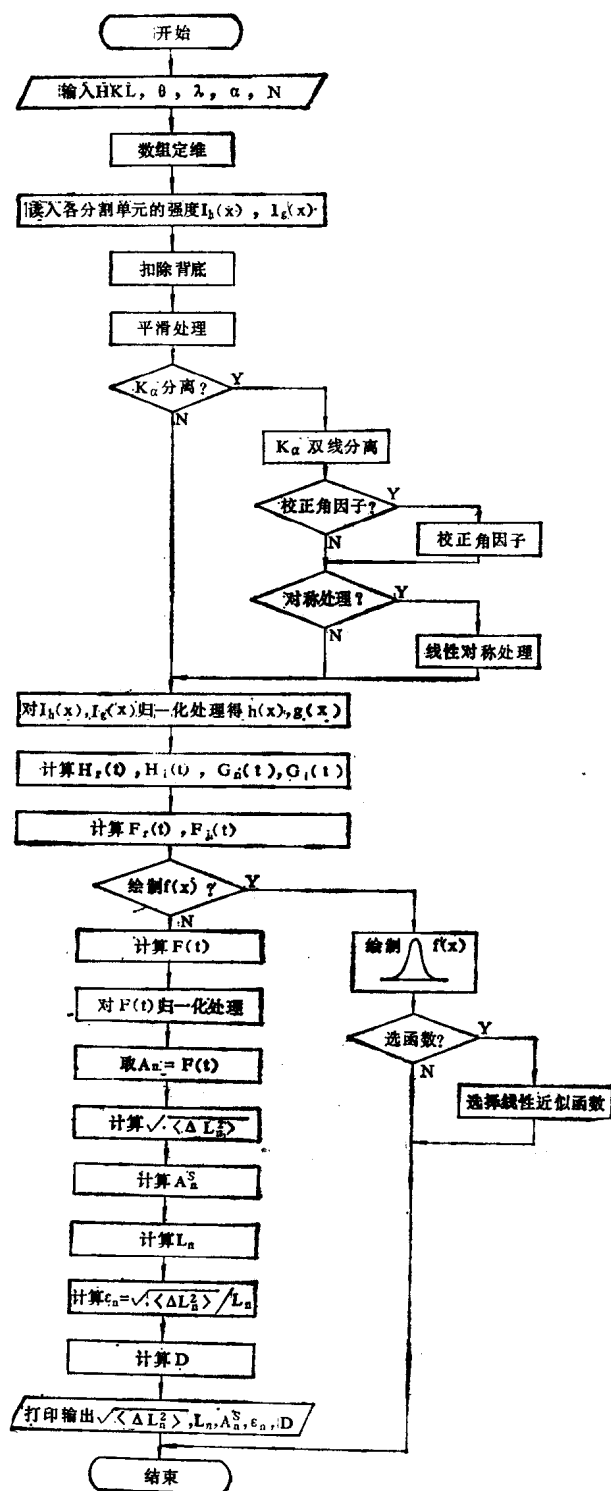


图 11-10 付里叶变换方法的程序框图

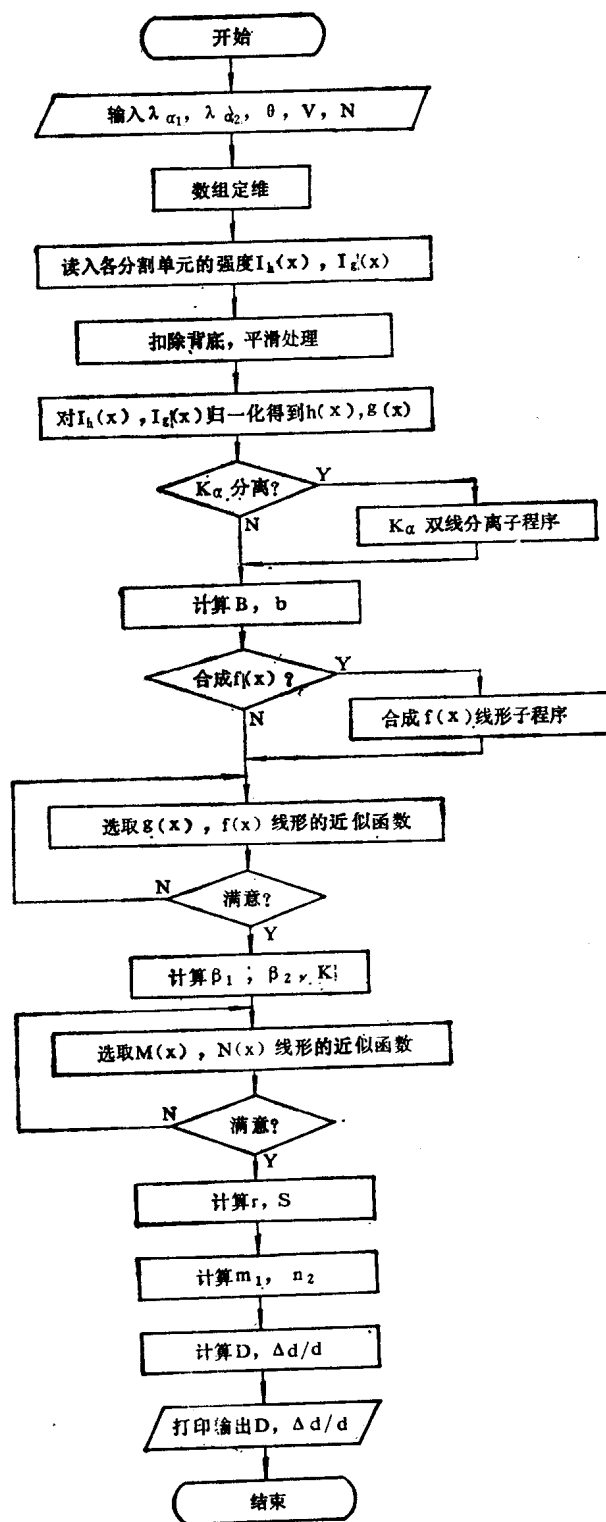


图 11-11 近似函数方法的程序框图

$$\frac{\frac{1}{2r}(1-4N_2+\sqrt{1+8N_2})+\frac{1}{s}4N_2}{\left[\frac{1}{2r}(1-4N_2+\sqrt{1+8N_2})+\frac{1}{s}2N_2\right]^2}=K \quad (11-82)$$

从 (11-81) 和 (11-82) 式求得 m_1 和 n_2 在数学计算上是比较繁杂的。解决这个问题可以用图解法：即先给出一系列的 M_1 和 N_2 值，通过 (11-81) 和 (11-82) 式计算出相应的 K 值，绘制 $M_1 \sim K$ 和 $N_2 \sim K$ 的分离曲线，然后再利用实测的 K 值在已绘好的分离曲线上取相应的 M_1 和 N_2 值，由此得到 m_1 和 n_2 值。最好的方法是用电子计算机通过 (11-81) 和 (11-82) 式直接求 m_1 和 n_2 的数值解。然后将 m_1 和 n_2 分别代入 (11-9) 和 (11-10) 式计算晶块尺寸 D 和晶格畸变 $\Delta d/d$ ：

$$D = \frac{k\lambda}{m_1 \cos \theta} \quad (11-83)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{n_2}{4 \tan \theta} \quad (11-84)$$

用X射线衍射方法测定晶格畸变和晶块尺寸，无论是付里叶变换方法还是近似函数方法，它们的计算工作都是比较大的。因此，一般都是将它们编成计算机程序，或者与X射线衍射仪联机运行实现由衍射测量到给出最终结果全过程的自动化；或者是在衍射仪上测量衍射线形的原始数据（包括一般的数据处理），然后利用计算机程序在独立的计算机上进行计算。只要有了计算机程序，无论采用哪种方式进行计算，都会使这种测定方法变成简单易行，从而可扩大它的实际应用领域。

图11-10和图11-11给出的是付里叶变换方法和近似函数方法的程序框图。

12 组织的测定

12.1 多晶体材料中的组织和衍射花样特征

12.1.1 多晶体材料中的组织

多晶聚合体由许多晶粒组成，但就其晶粒取向分布而言，可分为两种情况：一种是取向分布呈完全无序状态；另一种是取向分布偏离完全无序状态，呈现某种择优分布趋势。具有择优取向的结构状态称为组织。天然的和人工制造的多晶聚合体很少是取向分布完全无序的，绝大多数都不同程度地存在着取向组织。例如，结晶岩石和矿石由熔体结晶时，或在变质岩形成过程，均会形成组织。天然的或人工合成的纤维，由于生长或制造过程中长链状分子的定向排列，而显示出组织。金属材料在液固结晶，气相沉积，电解沉积等过程都会形成各种特征的组织。冷加工（冷拉，冷轧，挤压等）过程会形成变形组织，在随后的退火过程又可形成再结晶组织。

组织的形成使材料的物理性能和力学性能表现出各向异性。多数情况下，组织的存在是有害的。例如，金属板材深冲加工时，由于组织的存在而形成制耳，会浪费材料和工时，也降低产品质量。但在有的情况下，组织的存在却是有利的。例如，在加工变压器硅钢片和坡莫合金时，希望沿晶体的易磁化方向形成强组织，可提高磁性能。可见，组织的测定具有重要的实际应用意义。

由于材料的加工处理方式不同，故所形成的组织类型也不同。概括起来可分为丝组织及板组织两种类型。

（1）丝组织：这种组织的特征是，大多数晶粒均以某一晶体学方向 $\langle uvw \rangle$ 与材料的某个特征外观方向，例如拉丝方向（或拉丝轴），平行或近于平行。这种组织在冷拉金属丝中呈现得最典型，故称为丝组织，又称为纤维组织。把与拉丝方向平行的晶体学方向指数 $\langle uvw \rangle$ 称为丝组织轴（纤维轴）指数。例如，冷拉铝丝100%晶粒的 $\langle 111 \rangle$ 方向与拉丝轴平行，即为具有 $\langle 111 \rangle$ 丝组织（或纤维组织）。另外有一些面心立方金属具有双重丝组织，即某些晶粒的 $\langle 111 \rangle$ 方向与拉丝轴平行，而另一些晶粒的 $\langle 100 \rangle$ 方向与拉丝轴平行。例如，冷拉铜丝有60%晶粒的 $\langle 111 \rangle$ 和40%晶粒的 $\langle 100 \rangle$ 方向与拉丝轴平行；金各占50%；而银分别为75%和25%。冷拉体心立方金属只有一种 $\langle 110 \rangle$ 丝组织。

（2）板组织：这种组织以冷轧金属板材中的组织最为典型，故称为板组织。它的特征是，多数晶粒以某一晶体学平面 $\{HKL\}$ 与轧面平行或近于平行，某一晶体学方向 $\langle uvw \rangle$ 与轧向平行或近于平行。板组织的指数表达方式 $\{HKL\}\langle uvw \rangle$ 。例如，冷轧铝板的理想组织为 $(110)[\bar{1}12]$ ，具有这种组织的金属还有铜、金、银、镍、铂以及一些面心立方结构的合金。多数情况下，一种冷轧板材可能具有两种或三种以上的组织，当然其中有主次之别。例如，冷轧铝板除了 $(110)[\bar{1}12]$ 组织外，还有 $(112)[11\bar{1}]$ 组织。冷轧变形98.5%的纯铁板具有 $(100)[011] + (112)[\bar{1}\bar{1}0] + (111)[11\bar{2}]$ 三种组织。冷轧变形95%的纯钨板具有 $(100)[011] + (112)[\bar{1}\bar{1}0] + (114)[\bar{1}\bar{1}0] + (111)[\bar{1}\bar{1}0]$ 四种组织。

1.21.2 组织材料的衍射几何和花样特征

用标识X射线摄照取向完全无序的试样, 所获得的衍射圆环强度分布是均匀的。当试样中存在织构时, 衍射圆环就变成不连续的衍射弧斑。下面以丝织构的衍射几何为例, 说明衍射花样的形成原理和特征。图 12-1 绘出的是理想丝织构某 (HKL) 反射面衍射的厄瓦尔德图解。当晶粒取向分布完全无序时, (HKL) 反射面的倒易矢量应均匀地布满整个倒

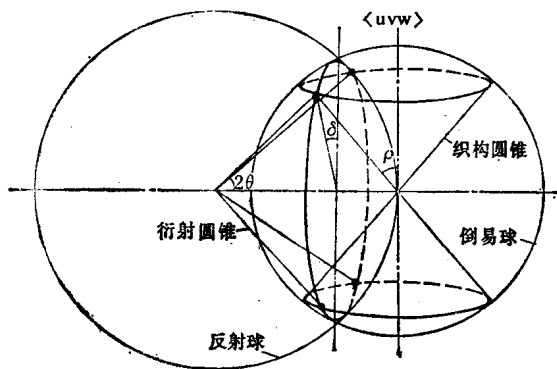


图 12-1 丝织构的厄瓦尔德图解

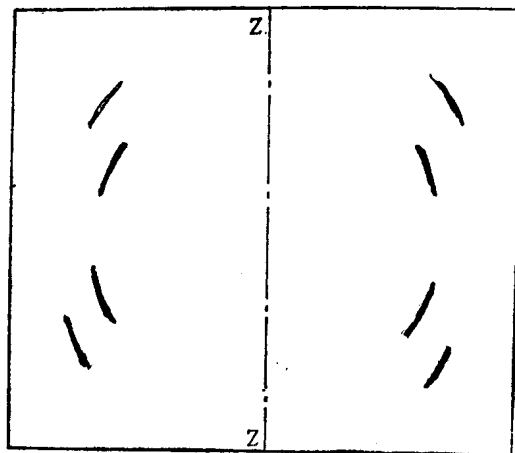


图 12-2 丝织构衍射花样

易球, 它的厄瓦尔德图如图6-1所示, 如果用与入射线垂直的平面底片照相时, 其衍射花样应为均匀分布的衍射圆环。当形成丝织构时, 各晶粒的取向趋于与丝织构轴平行。如果我们通过某个与织构轴成一定角度的 (HKL) 反射面来描述丝织构时, 则该反射面的倒易矢量 r_{HKL}^* 与织构轴成固定的取向关系, 其夹角为 ρ 。由于丝织构具有轴对称特性, 因此就形成了以 2ρ 为锥顶角, r_{HKL}^* 为母线和以织构轴为中心轴的对顶织构圆锥。当反射球与倒易球相交时, 只有织构圆锥母线与反射球面的交点才能产生衍射。两球交线的其它部位虽然也满足衍射条件, 但因织构试样中不存在这种取向而不能产生衍射。从反射球心向能产生衍射的四个交点连线, 即为衍射线方向。对实际存在的织构, 不可能是理想状态, 它存在着一定的取向离散度, 故织构圆锥具有一定的厚度, 因此反射球与织构圆锥相交成以理想交点为中心的弧段。如果在与入射线垂直的部位装一张平面底片, 便可摄得如图12-2所示的由衍射弧斑组成的衍射花样。

丝织构衍射弧斑的数目取决于反射球与织构圆锥的相交情况。当 $\rho < \theta$ 时, 没有交点; $\rho > \theta$ 时, 有四个交点; $\rho = \theta$ 时, 在织构轴上有两个交点; $\rho = 90^\circ$ 时, 在水平轴上有两个交点。如果反射面与织构轴有几个夹角, 或者试样中存在多重织构, 则衍射弧斑会以 4 或 2 的倍数增加。

在图12-1中, δ 为衍射弧斑与织构轴的夹角, 可从实验中测得。在入射线与织构轴垂直的情况下, 根据球面三角关系可导出:

$$\cos \rho = \cos \theta \cdot \cos \delta \quad (12-1)$$

从实验中测得 δ 角, 由 (12-1) 式计算出 ρ , 然后利用晶面与晶向的夹角公式可求出丝织构轴指数 $\langle uvw \rangle$ 。

12.2 极图及其测绘方法

12.2.1 极图

极图是一种描绘织构空间取向的极射赤面投影图。它是将各晶粒中某一低指数的 $\{HKL\}$ 晶面和外观坐标轴（例如轧面法向，轧向和横向）同时投影到某个外观特征面（例如轧面或与丝织构轴平行、垂直的面）的极射赤面投影图。对一个试样可以用几种不同的晶面分别测绘几个极图。每个极图用被投影的晶面指数命名，例如100极图，110极图，111极图等。

图12-3绘出的是分别以与织构轴平行（a）和垂直（b）的平面为投影面，所测绘的冷拉钨丝100极图。其中， $\{100\}$ 晶面族与 $\langle 110 \rangle$ 织构轴存在两种夹角，分别为 45° 和 90° ，故形成以 45° 和 90° 为半锥顶角的两个织构圆锥。当以与织构轴平行的平面作投影面进行投影时，半锥顶角为 45° 的织构圆锥的极射赤面投影分别位于与投影面水平轴对称的 45° 纬线小圆弧上，形成两条对称的离散投影带；而半锥顶角为 90° 的织构圆锥蜕变成一个与投影面

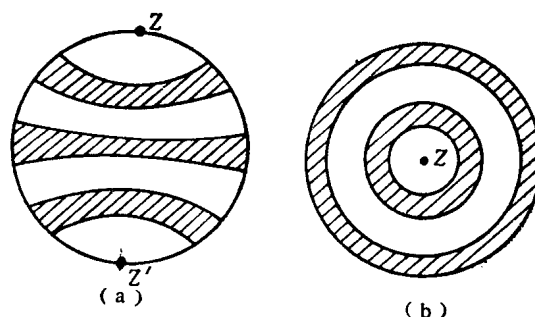


图 12-3 冷拉钨丝的极图

垂直的大圆平面，它在投影面水平轴上形成一条离散的投影带，Z和Z'为织构轴的投影点，如图12-3(a)所示。不难想象，如果以与织构轴垂直的平面作投影面，所测绘的极图如图12-3(b)所示，它由两个相距 45° 角的同心圆环组成，织构轴的投影点位于投影基圆中心。

板织构极图不象丝织构极图那样简单直观，但它们的投影原理是相同的。板织构的空间取向分布比较复杂，因此它的极图也比丝织构极图复杂得多。板织构极图是以轧面为投影面绘制的各晶粒中某 $\{HKL\}$ 晶面空间取向分布的极射赤面投影，同时在该投影面上还标绘出试样轧面法向（N.D）、轧向（R.D）和横向（T.D）的极射赤面投影点。图12-4是冷轧铝箔的111极图（a）和200极图（b）。极图中的封闭区是 $\{111\}$ 或 $\{200\}$ 晶面投影点的分布区，即存在 $\{111\}$ 或 $\{200\}$ 晶面空间取向的区域。极点分布区内每条曲线上的极点密度相等，称为极密度等高线。极密度等高线上的数字表示相对极密度的大小。

试样中某一方向（图12-5） $P(\chi, \varphi)$ 的 $\{HKL\}$ 极密度 $q_{HKL}(\chi, \varphi)$ 定义为：

$$q_{HKL}(\chi, \varphi) = K_q \frac{\Delta V}{V} / \sin \chi \Delta \chi \Delta \varphi \quad (12-2)$$

式中， $\sin \chi \Delta \chi \Delta \varphi$ 为 $P(\chi, \varphi)$ 的方向元； ΔV 为 $\{HKL\}$ 法向落在该方向元内的晶粒体积； V 为试样体积； K_q 为比例系数，令其为1。

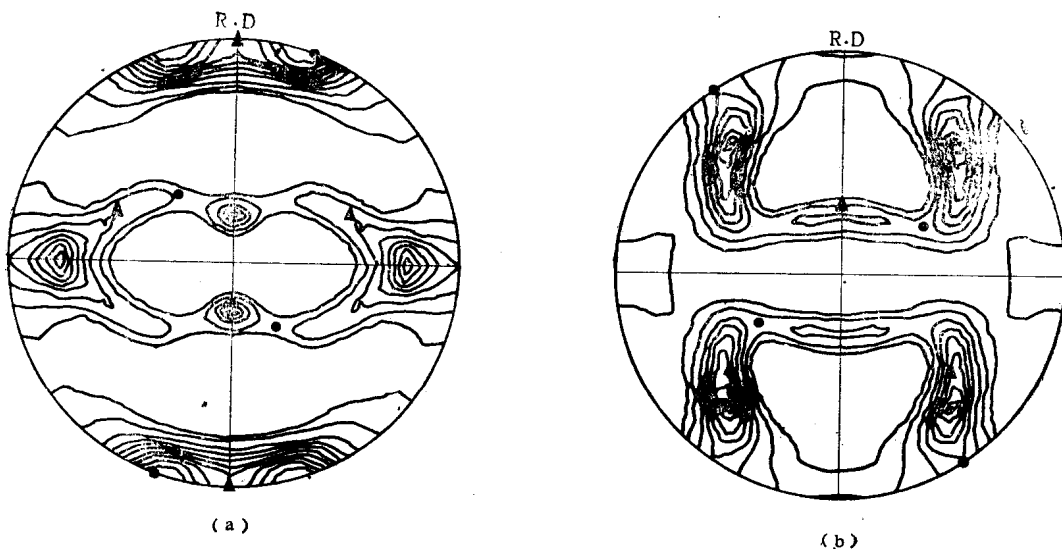


图 12-4 冷轧铝箔111极图 (a) 和200极图 (b)
等高线级别: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0
● (110) $[11\bar{2}]$; ▲ (112) $[11\bar{1}]$

在测绘极图时, 通常将无织构标样的 $\{HKL\}$ 极密度规定为 1, 将织构极密度与无织构的标样极密度进行比较定出织构的相对极密度。因为空间某方向的 $\{HKL\}$ 衍射强度 $I_{HKL}(\chi, \varphi)$ 与该方向参加衍射的晶粒体积成正比, 因此 $I_{HKL}(\chi, \varphi)$ 与该方向的极密度 $q_{HKL}(\chi, \varphi)$ 成正比。

12.2.2 极图的测绘方法

由于试样中晶粒尺寸不同, 测绘极图的方法也不同。如果晶粒直径大于 1mm, 可采用劳厄法逐个地测定每个晶粒的取向, 然后作它们的极射赤面投影, 绘制成极图。对细晶粒材料可用平底片照相法和衍射仪法测绘织构极图。由于照相法存在许多缺点, 已被淘汰。所以这里只对衍射仪测绘极图的方法作简要的介绍。

X射线衍射仪法测绘极图, 需要探测试样中每个晶粒(至少是绝大多数晶粒)的空间取向。为此, 必须使试样能在空间几个方向转动, 以便使每个晶粒都有机会处于衍射位置。常规测角仪不可能满足这种要求, 因此必须在专用的织构测角仪上进行。图12-6是织构测角仪的示意图。计数器安装在 2θ 角驱动盘上。尤拉环 (Eulerian cradle) 安装在 ω (或 θ) 角驱动盘上, 它可以绕测角仪轴单独驱动, 其转动角用 ω 表示, 也可以与 2θ 角驱动盘以 $2\theta/\theta$ 角为 2:1 的角速度匹配驱动。尤拉环的中心平面通过测角仪轴, 并与测角仪平面垂直。在尤拉环上的试样架可沿其内壁移动, 以此来实现试样绕测角仪水平轴 (即尤拉环的中心轴) 转动, 其转动角用 χ 表示。试样架还可绕自身的中心轴转动, 其转动角用 φ 表示。此外, 试样表面还可以沿其所在平面作反复的平移运动, 以便扩大试样参加衍射的范围。

用板试样测绘完整极图必须采用透射法和反射法衍射测量来共同完成。透射法测绘极图的边缘部份, 反射法测绘中央部份, 然后将两种方法的测量数据归一化起来, 描绘成一个统一的完整极图。

12.2.2.1 透射法 透射法测量的实验布置如图12-6所示。测量前, 将X射线管和计

计数器分别设置在试样表面的两侧。计数器定位在被测反射面衍射角 2θ 处，在测量过程固定不动。通过 ω 和 χ 角的转动来实现透射法衍射测量。其中， ω 为试样绕测角仪轴的倾动角； χ 是试样绕其表面法向的转动角。由于透射法衍射几何不能使各晶粒的HKL衍射线束聚焦，因此要将入射线的发散度调至尽可能小；而计数器接受狭缝要能通过整个衍射线束。为了提高辐射强度，在织构测量中使用X光管的点焦斑。

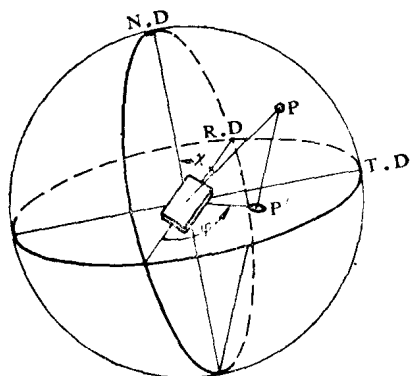


图 12-5 空间取向图

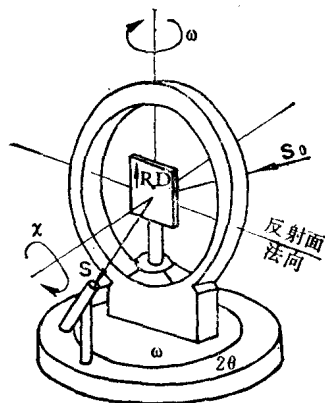


图 12-6 透射法实验布置

将薄片试样安装在尤拉环的试样架上，使试样表面与尤拉环的中心面重合。试样的初始位置为，轧向与测角仪轴平行，轧面（即试样表面）位于入射线和衍射线的中分角面上，反射面{HKL}法线与轧面的横向重合。此时所探测的是HKL极图横向的极密度。初始状态下试样的倾动角 ω 和转动角 χ 均为零。由于我们要将各种转动角（ ω 和 χ ）下所探测的{HKL}极密度都投影到一个投影面上，即以初始状态的轧面为投影面，因此必须将试样转动后的{HKL}极密度返回到初始状态下的投影面上来。假如，用 α 和 β 相应地表示{HKL}极密度在极图上的转动角，并规定逆时针转动为正，顺时针为负。那么在绘制极图时，{HKL}极密度的转动（ α 和 β ）方向刚好与试样转动（ ω 和 χ ）方向相反。

在开始测量时，先让试样倾动角 $\omega=0$ 不动，只让试样绕自身法线以步进或连续方式顺时针转动 360° ，即 χ 角从零点（T.D）向负方向转 360° 。这时，在极图上相当于 $\alpha=0$ ， β 从零点（T.D）向正方向沿投影基圆探测一周，如图12-7所示。然后，让试样绕测角仪轴顺时针倾动一步，譬如， $\Delta\omega=-5^\circ$ ，随后以同样的方式绕表面法线顺时针转 360° 。此时在极图上相当于 α 角内移 $\alpha=5^\circ$ ， $\beta=0\sim 360^\circ$ 深测一周（图12-7）。就这样，试样绕测角仪轴向同一方向每倾动一步 $\Delta\omega=-5^\circ$ ， χ 角都以同样的转动方式和方向转 360° ，一直测量到所规定的倾动角，例如， $\omega=25^\circ$ 。 ω 和 χ 角转动步长的选取原则为： $\Delta\omega=90^\circ/n_\omega$ ， $\Delta\chi=360^\circ/n_\chi$ ，其中 n_ω 和 n_χ 分别为 ω 和 χ 角的转动步数。

在测量过程，试样每倾动一步 $\Delta\omega=-5^\circ$ ， χ 角转 360° 都测得一个{HKL}衍射强度 $I_{HKL}(\omega, \chi)$ 随 χ 角分布的 $I_{HKL}(\omega, \chi)-\chi$ 曲线。经扣除背底和吸收校正的 $I_{HKL}(\omega, \chi)-\chi$ 曲线，如图12-8所示。它反映了{HKL}极密度 $q_{HKL}(\omega, \chi)$ 沿极图中各 α 角同心圆的分布。由于 $I_{HKL}(\omega, \chi)$ 与 $q_{HKL}(\omega, \chi)$ 成正比，因此可以直接用扣除背底和吸收校正后的 $I_{HKL}(\omega, \chi)$ 来标定极图中的相对极密度值。其具体作法为：对每个 ω （或 α ）值所测量

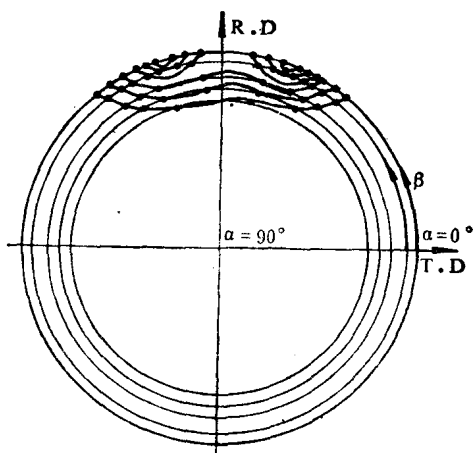


图 12-7 透射法绘制极图的示意图

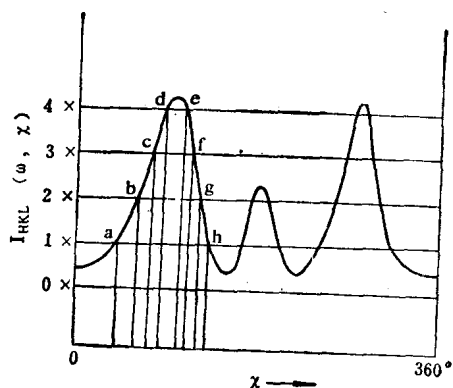


图 12-8 $\omega = 0^\circ$ 的 $I_{HKL}(\omega, \chi)$ - χ 曲线

的 $I_{HKL}(\omega, \chi)$ - χ 曲线，以扣除背底后的取向无序标样衍射强度 \times 为标度，将其划分成用 \times 倍数表示的强度（或极密度）等级，例如， $0.5 \times$ ， $1 \times$ ， $2 \times$ ， $3 \times$ ，……等。在图 12-8 中每个强度等级可绘一条水平线，由水平线与 $I_{HKL}(\omega, \chi)$ - χ 曲线的交点（a~h）可确定其所对应的 χ 角。由此便可以在极图中 ω 角所对应的 α 纬线圆上绘出各强度（极密度）等级的对应极点。对每个 ω 角的 $I_{HKL}(\omega, \chi)$ - χ 曲线都重复上述测绘程序，便可在各 ω 角对应的 α 角纬线圆上绘出各强度等级的对应极点。然后将强度等级相同的极点连成曲线，即为极密度等高线。这样就绘出了极图的边缘区，如图 12-7 所示。

从图 12-6 的实验布置可以看出，当 ω 角顺时针倾动愈大，试样表面愈接近衍射线，衍射线在试样中穿行的路程愈长，被吸收的就愈利害。因此透射法只能测绘极图的边缘区，其余的中央部分要用反射法来测绘。

12.2.2.2 反射法 反射法测量的实验布置如图 12-9 所示。测量前将 X 射线管和计数器设置在试样表面的同侧。计数器定位在被测反射面衍射角 2θ 处，在测量过程固定不动。通过 χ 和 φ 角的转动来实现反射法衍射测量。 χ 是试样表面法线与反射面法线的夹角，在反射法测量中用 χ 角作为试样表面绕测角仪水平轴（即尤拉环中心轴）的倾动角，规定它顺时针转动为正； φ 为试样表面绕自身法线的转动角，规定它逆时针转动为正。

在反射法测量的衍射几何中，反射线束可以聚焦，故可用较大的人射线发散度。但为了减少散焦（因为试样绕测角仪水平轴倾动造成散焦），入射线必须投射在沿测角仪水平轴两侧的狭窄区域内。为此要在试样架前加一个水平狭缝。

反射法测量的试样初始位置为试样表面（轧面）法线与反射面法线重合的位置，即为 $\chi = 0$ 的位置，并且轧向与测角仪轴平行，即 $\varphi = 0$ 。这时所探测的是极图中心点的极密度，即 $\alpha = 90^\circ$ 的极密度。从反射法与透射法统一衔接的角度来看，反射法测量的初始位置 $\chi = 0$ 、 $\varphi = 0$ 所对应的极图中 $\{HKL\}$ 极点转动角应为 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 90^\circ$ ， α 与 χ 角的关系为 $\alpha = 90^\circ - \chi$ 。为了使反射法和透射法的测量统一，两者应选取相同的试样倾动角步长和转动角步长，即取 $\Delta\chi_R = \Delta\omega_T$ 和 $\Delta\varphi_R = \Delta\chi_T$ 。

在进行测量时，试样表面绕测角仪水平轴顺时针每倾动一步，譬如， $\Delta\chi = 5^\circ$ ，随后

试样表面绕其法线以步进或连续方式顺时针转 360° (φ 转动角), 这相当于在极图上沿 $\alpha = 90^\circ - \chi = 85^\circ$ 的纬线圆以 $\beta = 0^\circ \sim 360^\circ$ 深测一周, 如图12-10所示。利用所测得的 $I_{\text{HKL}}(\chi, \varphi) - \varphi$ 曲线标出该纬线圆 ($\alpha = 85^\circ$) 上的 $\{\text{HKL}\}$ 相对极密度值。试样继续绕测角仪水平轴倾动 χ 角, 每倾动一步, φ 角就转动 360° , 测得一个 $I_{\text{HKL}}(\chi, \varphi) - \varphi$ 曲线, 并在极图中相应的 $\alpha = 90^\circ - \chi$ 纬线上标出 $\{\text{HKL}\}$ 相对极密度值。一直测量到与透射法测量的衔接角 $\chi = \chi_{\text{max}}$ (例如 75°), 在极图中的对应角为 $\alpha = 90^\circ - \chi_{\text{max}}$ 。将极密度相等的极点连成极密度等高线, 即绘成极图的中央区。

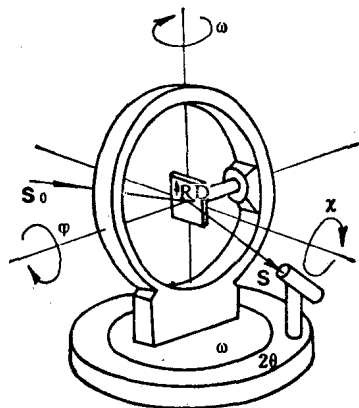


图 12-9 反射法实验布置

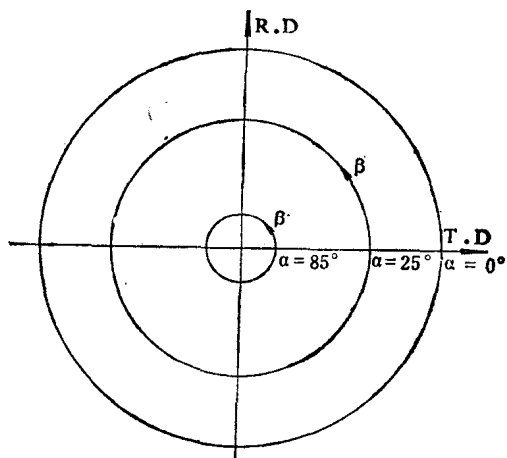


图 12-10 反射法测绘极图示意图

12.2.3 测量结果的校正

12.2.3.1 试样厚度的校正 透射法测量要求使用能使X射线穿透, 并且能获得最大衍射强度的薄片试样。根据试样对X射线的吸收关系可以导出, 当试样倾动角 $\omega = 0$ 时, 透射法试样的最佳厚度为:

$$t_T = \cos\theta / \mu \quad (12-3)$$

式中 μ ——试样的线吸收系数。

反射法测量要求使用无限厚的试样。一般认为, 从试样背面反射出试样表面的 $\{\text{HKL}\}$ 衍射线强度与试样表面衍射强度之比不大于 10^{-3} 的试样即被视为无限厚。根据这种要求可导出反射法的试样厚度应为:

$$t_R \geq \frac{3.45}{\mu} \sin\theta \quad (12-4)$$

在实际测量时, 为了减少试样制备的工作量, 可以制备一个厚度适宜的试样能同时用于反射法和透射法测量。这种试样的厚度以 $t \cong 1\mu$ 较为适宜。在这种情况下, 对透射法和反射法都存在校正试样厚度的问题。

从织构测量的衍射几何关系来看, 衍射强度既与试样吸收有关, 也与它所处的几何位置有关。衍射强度变化与试样厚度、吸收系数和设置角的关系可以由理论计算得出:

对透射法: $I_R(\omega, \chi) = I_M(\omega, \chi) \cdot C(\omega) \quad (12-5)$

$$\text{式中 } C(\omega) = \frac{\mu t \cdot \exp\left(\frac{-\mu t}{\cos\theta}\right)}{\frac{1}{\cos\omega}} \cdot \frac{\frac{1}{\cos(\theta-\omega)} - \frac{1}{\cos(\theta+\omega)}}{\exp\left[\frac{-\mu t}{\cos(\theta+\omega)}\right] - \exp\left[\frac{-\mu t}{\cos(\theta-\omega)}\right]} \quad (12-6)$$

$$\text{对反射法: } I_{\text{R}}(\chi, \varphi) = I_{\text{M}}(\chi, \varphi) \cdot C(\chi) \quad (12-7)$$

$$\text{式中 } C(\chi) = \frac{1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta \cos\chi}\right)} \quad (12-8)$$

12.2.3.2 扣除背底 背底的测量方法为：在保持与试样测量条件不变的情况下，将计数器从 {HKL} 衍射峰位置分别移到与 {HKL} 衍射峰左右毗邻衍射峰间距的中间位置，重复测量几次 {HKL} 衍射峰的高角侧背底和低角侧背底，然后取其平均值作为 {HKL} 衍射峰的背底值。由于试样在各倾动角下的背底各不相同，因此在每个倾动角下都要测定一次背底，作为该倾动角下 {HKL} 衍射强度随转动角分布曲线的背底。

对反射法，背底强度可在无织构的标样上确定；而对透射法，由于背底强度与试样厚度有很大关系，况且制备无织构的薄片标样是很困难的，因此背底的测定总是在各倾动角下测量试样 {HKL} 衍射强度的同时，测量试样本身的背底。

12.2.3.3 散焦校正 在反射法测量中，随着试样倾动角的增加，试样表面愈来愈趋向与入射线和衍射线平行，由此而产生散焦，使衍射强度降低。这种强度损失，可以通过在与试样相同的测量条件下，测量无织构标样来补偿织构试样的散焦效应：

$$I_{\text{R}}(\chi, \varphi) = I_{\text{M}}(\chi, \varphi) \cdot \frac{I_{\text{R}}(0)}{I_{\text{R}}(\chi)} \quad (12-9)$$

12.2.3.4 反射测量与透射测量的衔接 由于测量方法不同，使反射法和透射法测量衔接处的测量结果不相等。但实际上在此处两种测量方法所探测的是极图上同一个 α 角纬线圆的极密度，本应是相等的。为了将两种方法的测量结果衔接起来，绘制一个统一的完整极图，必须令衔接处两种方法的测量结果相等，并使整个测量结果一体化。为此，可将透射法的测量强度 $I_{\text{M}}^{\text{T}}(\omega, \chi)$ 乘上一衔接系数 K_c 以进行校正。

$$I_{\text{R}}^{\text{c}}(\omega, \chi) = I_{\text{M}}^{\text{T}}(\omega, \chi) \cdot K_c \quad (12-10)$$

如果在 $\chi = \chi_{\text{max}}$ 衔接处， $I_{\text{M}}^{\text{R}}(\chi_{\text{max}}, \varphi_0) > 1.5 \cdot I_{\text{R}}^{\text{c}}(\chi_{\text{max}})$ ，即在衔接处肯定能测到织构衍射峰时：

$$K_c = I_{\text{M}}^{\text{R}}(\chi_{\text{max}}, \varphi_0) / I_{\text{M}}^{\text{T}}(\omega_{\text{max}}, \chi_0) \quad (12-11)$$

如果在衔接处测不到织构衍射峰，必须在 $\chi = \chi_{\text{max}}$ 处分别测量反射法和透射法试样绕其表面法线转动 360° 时强度的平均值。在这种情况下：

$$K_c = \frac{\int_0^{2\pi} I_{\text{HKL}}^{\text{R}}(\chi_{\text{max}}, \varphi) d\varphi}{\int_0^{2\pi} I_{\text{HKL}}^{\text{T}}(\omega_{\text{max}}, \chi) d\chi} \quad (12-12)$$

最后，将校正后的测量值进行归一化：

$$I_{\text{R}}(\chi, \varphi) = I_{\text{R}}^{\text{c}}(\chi, \varphi) / N_{\text{HKL}} \quad (12-13)$$

式中

$$N_{\text{HKL}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} I_{\text{H}}(\chi, \varphi) \cos \chi d\varphi d\chi \quad (12-14)$$

12.2.4 组合试样法测绘完整极图

组合试样的制备方法为，从冷轧板材上切下若干块方片，方片的边分别与轧向和横向平行。将这些方片按轧向与轧向，横向与横向重合的方式粘合成一个立方体。然后切去组合立方体的一个角，并使切割面法向与轧面法向、轧向、横向之间的夹角相等，均为 54.74° ，如图12-11所示，该切割面即为组合试样的被测表面。如果以轧面为投影面作被测切割面的极射赤面投影，则它的投影点刚好位于该投影图中一个象限的中心，如图12-12所示。

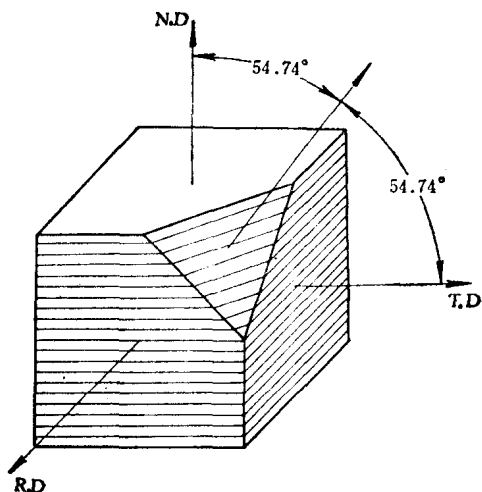


图 12-11 组合试样示意图

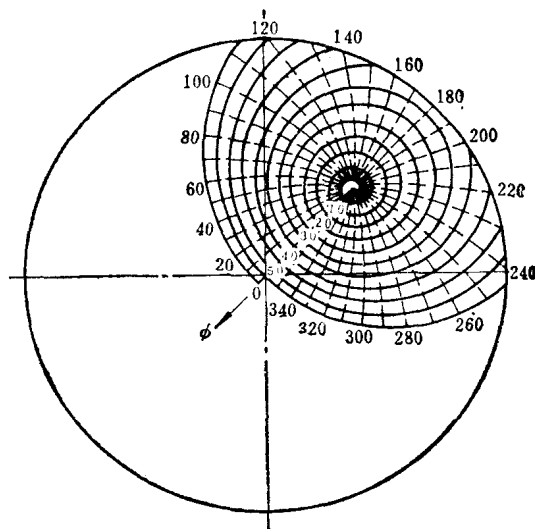


图 12-12 一个象限的测量轨迹图

组合试样用反射法测量。在测量过程中，试样绕被测切割面中的一个轴倾动，每倾动一步，试样绕切割面法线转 360° ，一直测量到倾动角 $\chi = 0^\circ \sim 55^\circ$ ；也可让试样在绕轴倾动的同时绕切割面法轴转动，进行连续测量，其测量轨迹如图12-12所示。所测得的是 $\{\text{HKL}\}$ 极图中一个象限的衍射数据。以轧面为投影面，作所测 $\{\text{HKL}\}$ 极密度的极射赤面投影，便可在投影图的一个象限绘出 $1/4$ 极图，其余 $3/4$ 可通过对轧向和横向的对称关系绘出。这样，利用组合试样只需用反射法测量便可测绘完整极图。

12.2.5 极图分析

极图分析就是要从所测绘的 $\{\text{HKL}\}$ 极图判定被测试样的织构内容，例如，织构组分，织构离散度以及各织构组分之间的关系等。织构组分的判定通常采用尝试方法，即将所测得的 $\{\text{HKL}\}$ 极图与同晶系的标准极射赤面投影图（参见2.4节）对照观察。其作法为：将标准投影图逐一地与被测极图对心重叠，转动其中之一进行对比观察，一直到标准投影图中的 $\{\text{HKL}\}$ 极点全部落在极图中极密度分部区为止。这时，该标准投影图中心点的指数即为轧面指数 (HKL) ，与极图中轧向投影点重合的极点指数即为轧向指数 $[\text{uvw}]$ 。这样，便确定了一种理想织构组分 $(\text{HKL}) [\text{uvw}]$ 。有几张标准投影图能满足上述要求，

就有几种相应的织构组分。例如，图12-4 (a) 所示的冷轧铝箔 111 极图中存在 (110) $[\bar{1}\bar{1}2]$ 和 (112) $[\bar{1}1\bar{1}]$ 两种织构组分。由于该极图的各极密度区内都同时存在两种组分的极点，可见这种冷轧纯铝中大多数晶粒的轧面分布在 (110) - (112) 之间，它们的轧向分布在 $[\bar{1}\bar{1}2]$ - $[\bar{1}1\bar{1}]$ 之间。从极密度等高线的分布情况可以定性地判别各织构组分的强弱和织构离散度的大小。为了核实极图分析的确切性，对同一个试样可测绘几个不同 $\{HKL\}$ 指数的极图，以便互相验证。例如，图12-4中的111和200极图分析结果完全相同。

12.3 反极图及其测绘方法

12.3.1 反极图

反极图也是一种极射赤面投影表示方法。与极图的差别在于，极图是各晶粒中 $\{HKL\}$ 晶面在试样外观坐标系（轧面法向，轧向，横向）中所作的极射赤面投影分布图，而反极图是各晶粒对应的外观方向（轧面法向、轧向或横向）在晶体学取向坐标系中所作的极射赤面投影分布图。由于两者的投影坐标系与被投影的对象刚好相反，故称为反极图。因为晶体中存在对称性，故某些取向在结构上是等效的。对立方晶系，晶体的标准极射赤面投影图被 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 三个晶面族极点分割成24个等效的极射赤面投影三角形。所以，立方晶系的反极图用单位极射赤面投影三角形 $[001]$ - $[011]$ - $[\bar{1}11]$ 表示，如

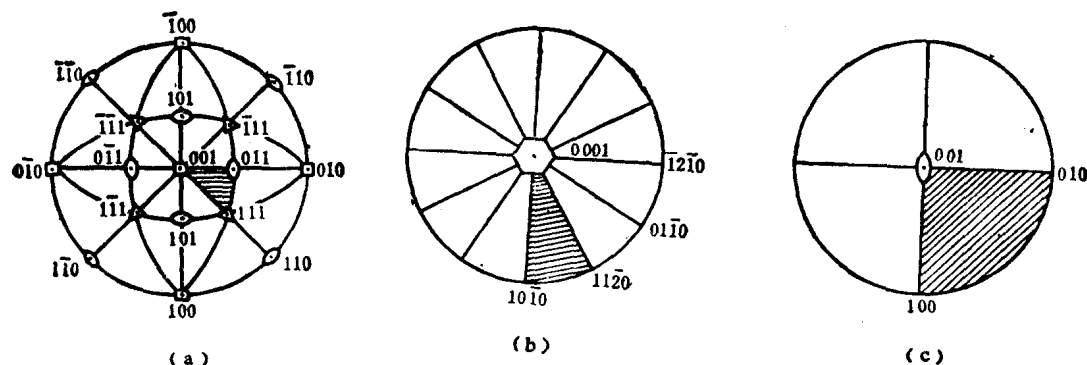


图 12-13 立方系 (a)、六方系 (b)、斜方系 (c) 的极射赤面投影三角形

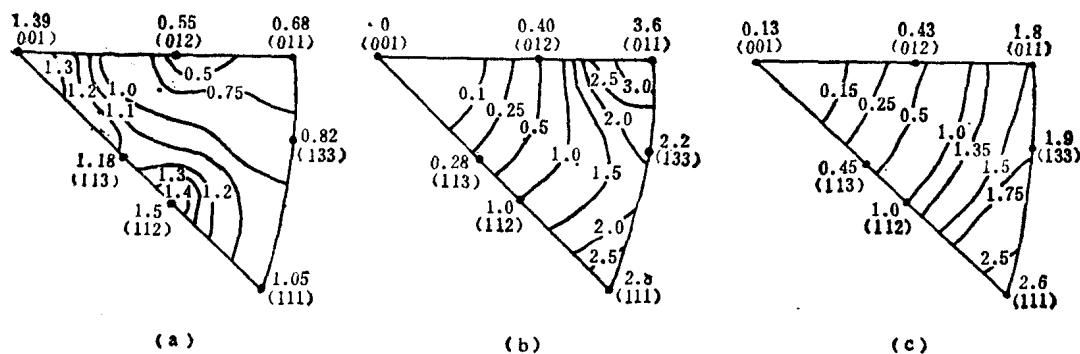


图 12-14 冷轧65-35黄铜板轧向 (a)、轧面法向 (b) 和横向 (c) 的反极图

图12-13 (a) 所示。六方晶系和斜方晶系的反极图坐标系和投影三角形的选取方法分别如图12-13 (b)、(c) 所示。

图12-14绘出的是冷轧65-35黄铜板轧向 (a)、轧面法向 (b) 和横向 (c) 的反极图。

12.3.2 反极图的测绘方法

这里只介绍一种简单易行的测绘反极图方法。这种方法最早由G.B.Harris提出, 故称Harris方法。Harris方法不需要任何专用的硬附件, 在常规衍射仪上即可实现衍射测量。采用平板试样, 以试样表面法向为参考方向。测量时, 试样绕其表面法向轴转动, 同时与计数器一起以 $\theta/2\theta=1/2$ 的角速度绕测角仪转动, 用常规扫描方式测量各种 $\{HKL\}$ 衍射强度。对于每条衍射线, 有织构和无织构的衍射强度是不同的。这种强度差别, 反映了与试样表面平行的反射面数目的不同。因此, 可以通过测量不同 $\{HKL\}$ 晶面的衍射强度来判定试样表面法向的取向分布情况。

在Harris方法提出之后, 又有人对这种方法进行了修正和改进。下面介绍经M.H. Mueller修正的Harris方法。

根据多晶体衍射强度理论, 织构试样 $\{HKL\}$ 的衍射强度 I_{HKL} 与该晶面法向上试样的轴密度参量 P_{HKL} 成正比, 于是有:

$$I_{HKL} = C I_0 A L N_{HKL} F_{HKL}^2 P_{HKL} \quad (12-15)$$

式中 C ——与衍射条件和试样状态有关的系数;

I_0 ——入射束强度;

A ——吸收因子;

L ——角因子;

N_{HKL} ——多重因子;

F_{HKL} ——结构因子。

对无织构的标样, 其轴密度与取向无关, 令 $P_{HKL}=1$, 它的 $\{HKL\}$ 衍射强度为

$$I_{HKL}^{\text{标}} = C_{\text{标}} I_0 A_{\text{标}} L N_{HKL} F_{HKL}^2 \quad (12-16)$$

用 (12-16) 式除 (12-15) 式得

$$\frac{I_{HKL}}{I_{HKL}^{\text{标}}} = \frac{C \cdot A}{C_{\text{标}} \cdot A_{\text{标}}} P_{HKL} \quad (12-17)$$

如果测量 n 条不同 $\{HKL\}$ 衍射线, 就可写出 n 个象 (12-17) 式那样的方程。为了消除 $C \cdot A / C_{\text{标}} \cdot A_{\text{标}}$ 系数, 可对 n 个 (12-17) 式求和并取平均, 于是有

$$\frac{1}{n} \sum_i \frac{I_{HKL}}{I_{HKL}^{\text{标}}} = \frac{C \cdot A}{C_{\text{标}} \cdot A_{\text{标}}} \cdot \frac{\sum_i P_{HKL}}{n} \quad (12-18)$$

对织构试样, 可将其轴密度分布函数 $P(\Omega)$ 在空间各方向 (Ω 为空间角) 积分取平均归一化为1, 即

$$\langle P \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} P(\Omega) d\Omega = 1 \quad (12-19)$$

实际上这种积分无法完成, 因为实验测量的衍射线数目有限, 也不是连续分布的, 所以只能作近似处理。即在实际测量时, 通过选用波长较短的辐射 (如 $Mo K_{\alpha}$), 得到尽可能多

的射线, 近似地认为

$$\langle P \rangle = \frac{1}{n} \sum_1^n P_{HKL} = 1 \quad (12-20)$$

将 (12-20) 和 (12-18) 式代入 (12-17) 式, 得

$$P_{HKL} = \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} / \frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} \quad (12-21)$$

对 (12-21) 式, 只有当 $\{HKL\}$ 反射面空间取向均匀分布时才适用, 否则会产生较大的误差。而实际上是得不到这种均匀分布的。对此, P.R.Morris 和 R.M.S.B.Horta 分别提出了不同的校正方法。

Horta 提出, 用 $\{HKL\}$ 反射面多重因子 N_{HKL} 加权的方法来校正反射面空间分布不均匀性的影响。将 (12-21) 式的相对强度平均值 $\frac{1}{n} \sum_1^n \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}}$ 用多重因子加权平均值

$\sum_1^n N_{HKL} \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} / \sum_1^n N_{HKL}$ 取代, 于是有

$$P_{HKL} = \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} / \frac{\sum_1^n N_{HKL} \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}}}{\sum_1^n N_{HKL}} \quad (12-22)$$

Morris 提出, 用投影球面积加权的方法来校正反射面极点分布不均匀性的影响。其具体作法是, 根据各 $\{HKL\}$ 反射面极点所处的位置和数目 n , 将极射赤面投影三角形分割成 n 个多边形区块。这些区块的划分方法是, 在吴氏网的帮助下, 于每对最近邻极点的中间位置沿大圆弧画线, 这些弧线相交成 n 个多边形区块, 如图 12-15 所示。每个区块中的 $\{HKL\}$ 轴密度代表其所在的区块。用区块面积的相对值 A_{HKL}^P 来校正反射面极点分布的不均匀性。

$$A_{HKL}^P = S_{HKL}^P / S_T \quad (12-23)$$

式中 S_{HKL}^P —— $\{HKL\}$ 反射面极点的多边形区块面积,

S_T —— 极射赤面投影三角形的面积。

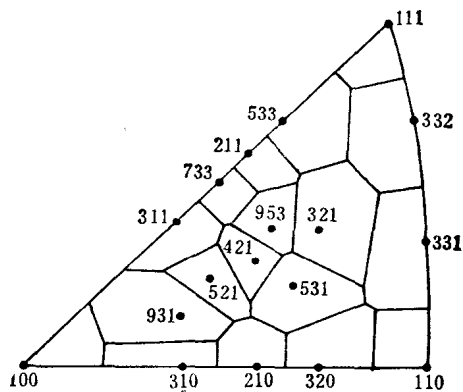


图 12-15 面心立方 $\{HKL\}$ 极点的多边形区块

经过校正的轴密度参量为

$$P_{HKL} = \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} / \sum_i A_{HKL}^P \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} \quad (12-24)$$

Д.И.Лайнер指出, 在Morris的校正中, 用极射赤面投影三角形中多边形区块面积的相对值取代投影球面上区块面积的相对值, 没有考虑到极射赤面投影网分度不均匀性的影响, 他提出了进一步的校正方法, 即在利用投影球面积加权的同时还考虑极射赤面投影网分度不均匀性的影响。如果将(12-24)式中的加权系数用投影球面上区块面积的相对值表示, 则有

$$P_{HKL} = \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} / \sum_i \frac{A_{HKL}^S}{S_A} \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} \quad (12-25)$$

式中 $S_A = 4\pi R^2/N$ ——每个极射赤面投影三角形对应的投影球上的面积;

R ——投影球半径;

N ——投影球面上标准投影三角区的数目 (对立方系 $N=48$);

A_{HKL}^S ——投影球面上 $\{HKL\}$ 极点区块的面积。

A_{HKL}^S 不能直接测量, 但它的极射赤面投影 A_{HKL}^P 却很容易测量。利用极射赤面投影的几何关系可以求出两者的对应关系

$$A_{HKL}^S = A_{HKL}^P (1 + \cos \rho_{HKL})^2 \quad (12-26)$$

式中 ρ_{HKL} ——极射赤面投影中心到 $\{HKL\}$ 极点 (多边形区块的重心) 的角距离。于是有 (对立方晶系)

$$\frac{A_{HKL}^S}{S_A} = \frac{12}{\pi R^2} (1 + \cos \rho_{HKL})^2 A_{HKL}^P \quad (12-27)$$

将(12-27)式代入(12-25)式得

$$P_{HKL} = \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} / \sum_i \frac{12}{\pi R^2} (1 + \cos \rho_{HKL})^2 A_{HKL}^P \frac{I_{HKL}}{I_{\text{标HKL}}} \quad (12-28)$$

上述的(12-21)式、(12-22)式、(12-24)式和(12-28)式都可以用来计算轴密度参量。其中, 利用(12-21)式和(12-22)式比较简单, 只需要在衍射仪上测得试样和标样各 $\{HKL\}$ 衍射峰的积分强度 I_{HKL} 和 $I_{\text{标HKL}}$ 便可计算出轴密度参量, 但用这两个公式计算的结果误差较大。而利用(12-24)式和(12-28)式时, 除了测量各 $\{HKL\}$ 衍射峰的积分强度外, 还要将极射赤面投影三角形分割成若干个多边形区块, 并测量各区块的面积。虽然利用这两个公式测量和计算较前两者麻烦, 但其误差较小。在上述四个计算轴密度参量 P_{HKL} 的公式中, 以(12-28)式的误差最小。至于划分极射赤面投影三角形中的多边形区块和测量各区块面积的问题, 对同类结构 (如面心立方或体心立方) 的试样只要作一次划分和测量, 以后再测定同类结构的试样时便可重复使用, 这时的测算问题就简单了。因此, 当利用Harris法测绘反极图时, 最好要用(12-28)式计算轴密度参量 P_{HKL} 。

在轴密度参量测算出之后, 可在各相邻极点间根据两相邻极点的轴密度参量设置若干个过渡值。在此基础上绘出轴密度等高线, 即绘成了如图12-14所示的反极图。

12.3.3 反极图分析

用反极图描述织构比较直观, 容易作定量处理, 便于与材料的物理和力学性能联系, 测绘方法也比较简单。用一张反极图就能定量地表示出丝织构的内容, 因此反极图对研究

丝织构是一种很好的方法。但是，在一张反极图上不能同时反映出板织构轧面和轧向的取向。因此，当用反极图表示板织构内容时，必须分别测绘轧向、轧面法向和横向三个反极图，如图12-14(a)、(b)、(c)所示。然后再综合分析三个反极图，判定各种织构组分。从图12-14(a)可以看出， $\langle 112 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 取向与轧向平行；图12-14(b)表明， $\{011\}$ 和 $\{111\}$ 晶面与轧面平行；图12-14(c)指出，与横向平行的主要是 $\langle 111 \rangle$ 取向，同时还有 $\langle 011 \rangle$ 取向。综合分析可以判定，在冷轧65-35黄铜中存在 $(011)[2\bar{1}1]$ 、 $(111)[\bar{1}21]$ 和 $(011)[100]$ 三种织构组分。

12.4 织构的取向分布函数

极图和反极图都是将三维空间晶体取向分布，通过极射赤面投影的方法在二维平面上的投影。但它不可能包含晶体取向分布的全部信息，因此，极图和反极图都存在一定的缺陷。1965年H.J.Bunge和R.J.Roe同时提出用三维取向分布函数（简称ODF）来表示织构内容的方法。取向分布函数可将各晶粒的轧面法向、轧向和横向三为一体地在三维晶体学取向空间表示出来，从而克服了极图和反极图存在的缺点，它能完整、确切和定量地表示织构内容。

12.4.1 晶粒取向的表示方法

为了描述板织构试样中各晶粒的空间取向，需要规定两个直角坐标系。用一个直角坐标系O-ABC表示试样的外观取向，通常以OA、OB和OC分别代表轧向、横向和轧面法向。另一个直角坐标系O-XYZ固定在晶粒上，表示晶体学空间取向。为了简化起见，一般取O-XYZ坐标系中的三个轴与最能体现对称性的主要晶向重合。例如，对正交晶系，令OX、OY和OZ分别与 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 重合。这样，通过O-XYZ坐标系相对O-ABC坐标系的取向关系就能完全表达出该晶粒所对应的轧面法向、轧向和横向在晶体学空间的取向。

O-XYZ相对O-ABC的取向关系用一组尤拉角 (ψ, θ, φ) 来表达，即O-XYZ相对O-ABC的任一取向均可通过分别绕坐标轴转动三次来实现，如图12-16所示。以两个坐标系完全重合为起始位置，如图12-16(a)所示。固定O-ABC坐标系，转动O-XYZ

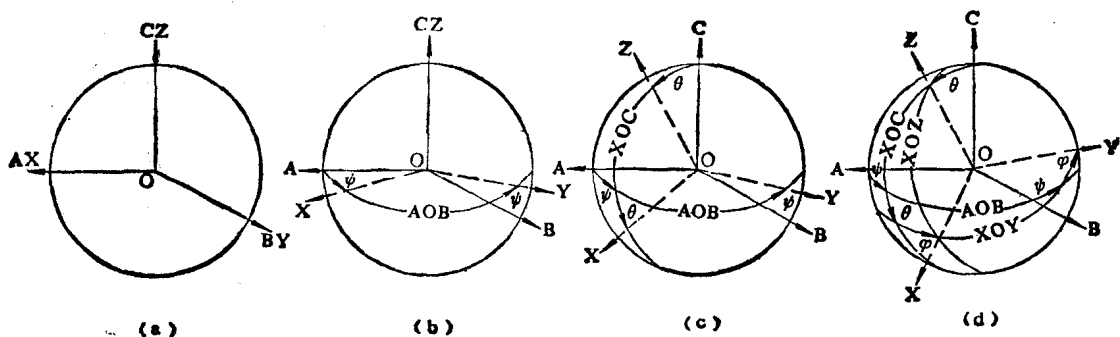


图 12-16 O-XYZ相对O-ABC坐标系的关系图

坐标系，规定沿坐标轴向原点看，逆转为正，顺转为负。首先让O-XYZ绕OZ轴转动 ψ 角，如图12-16(b)所示；其次绕转动过的OY轴转 θ ，如图12-16(c)所示；然后再绕转动

过的OZ轴转 φ 角,如图12-16(d)所示。这组转动的三个角度值(ψ, θ, φ)完全规定了O-XYZ相对O-ABC的取向。由于O-XYZ和O-ABC的取向关系是相对的,因此O-XYZ相对O-ABC的取向,也可以通过固定O-XYZ转动O-ABC来实现。即依次绕OC转 $-\varphi$,绕OB转 $-\theta$,再绕转动后的OC转 $-\psi$ 。这两种转动是等效的,因为它们表达的是同一种取向。从后一种转动可知, φ 和 θ 两个角规定了轧面法向OC在O-XYZ坐标系中的取向,而 ψ 角则为轧向的取向。在这种晶粒取向表示方法中,将轧面法向、轧向和横向三位一体地表示在O-XYZ坐标系里。每组(ψ, θ, φ)值只对应一种取向,表达一种(HKL)[uvw]织构。例如,($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$)取向对应(001)[100]织构;($0^\circ, 90^\circ, 45^\circ$)取向对应($\bar{1}10$)[001]织构。

由于晶粒的每一种取向都用一组(ψ, θ, φ)表示,故可以建立一个以 ψ, θ, φ 为轴的O- $\psi\theta\varphi$ 直角坐标系,称为取向空间或尤拉空间。在尤拉空间中,晶粒取向用坐标点P(ψ, θ, φ)表示。如果将试样中所有晶粒的取向都逐一地标绘在尤拉空间,即得到被测试样的空间取向分布图,如图12-17所示。图中的晶粒取向点都聚集在P(ψ, θ, φ)点的周围,这表明在P(ψ, θ, φ)点周围存在择优取向分布区。

对细晶粒试样,用取向密度 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 表示晶粒取向分布情况。

$$\omega(\theta, \psi, \varphi) = K \frac{\Delta V}{\sin \theta \Delta \theta \Delta \psi \Delta \varphi} \quad (12-29)$$

式中 $\sin \theta \Delta \theta \Delta \psi \Delta \varphi$ ——以(θ, ψ, φ)为中心的取向元;

ΔV ——取向落在该取向元的晶粒体积;

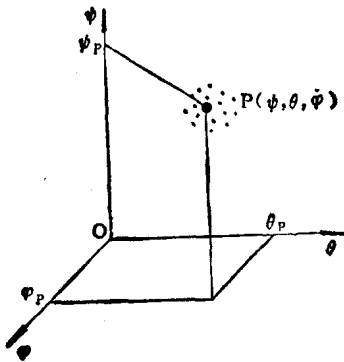


图 12-17 尤拉空间的取向分布图

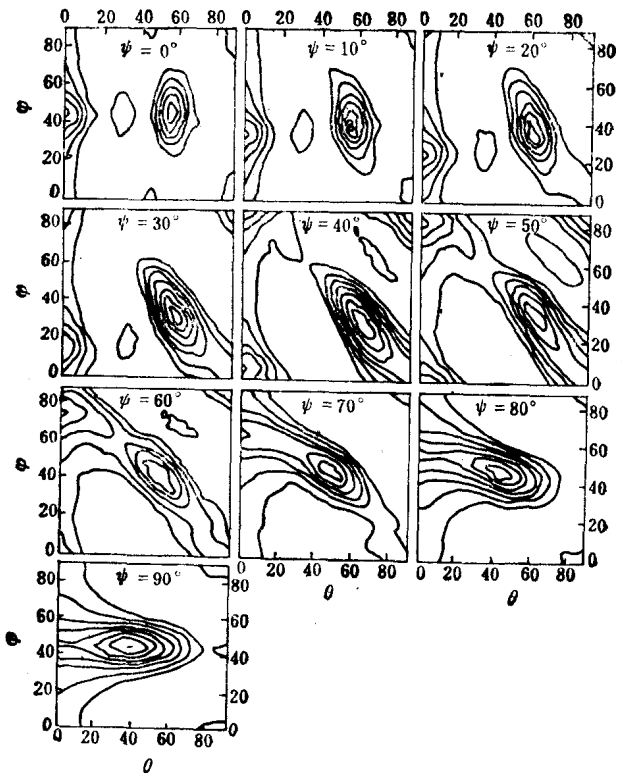


图 12-18 冷轧磷钢板材的取向分布函数恒 ψ 截面图

V——试样体积；

K_0 ——比例系数，取值为1。

通常以无织构标样的取向密度为1作为织构取向密度的定度单位，这样定义的取向密度 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 称为相对取向密度。 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 随空间取向而变化，并能确切、定量地表达试样中晶粒取向的分布情况，故称其为取向分布函数，简称ODF。

$\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 的分布是三维空间的立体图形，不便于绘制和分析。因此，通常用若干个恒定 φ 或 ψ 值的截面（称为ODF截面）来代替立体图形。图12-18绘出的是冷轧磷钢板材的取向分布函数恒 ψ 截面图。

12.4.2 取向分布函数的计算

取向分布函数不能直接测量，而是由极图的测量数据计算出。Bunge和Roe提出的计算方法是，将取向分布函数 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 和极图的极密度分布函数 $q_j(\chi, \varphi)$ 展开成球谐函数的级数，利用二者系数之间的关系，从极图数据计算出取向分布函数级数的各个系数，从而求得取向分布函数 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 。

根据调和原理，可将 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 和 $q_j(\chi, \varphi)$ 展开成相应的球谐函数的级数，于是有

$$\omega(\theta, \psi, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l W_{lmn} \cdot Z_{lmn}(\cos\theta) \cdot e^{-im\psi} e^{-in\varphi} \quad (12-30)$$

式中 ψ, θ, φ ——O-XYZ坐标系相对O-ABC坐标系的尤拉角；

W_{lmn} ——该级数的第lmn项系数；

$Z_{lmn}(\cos\theta)$ ——归一化的雅可比 (Jacobi) 多项式。

$$q_j(\chi, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q_{lm}^j \cdot P_l^m(\cos\chi) \cdot e^{-im\varphi} \quad (12-31)$$

式中 χ, φ ——晶面法向在O-ABC坐标系中的极角和辐角；

Q_{lm}^j ——该级数的第lm项系数；

$P_l^m(\cos\chi)$ ——归一化的联带勒让德 (Legendre) 多项式。

根据级数系数与原函数的反演关系可得：

$$Q_{lm}^j = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q_j(\chi, \varphi) \cdot P_l^m(\cos\chi) \cdot e^{-im\varphi} \cdot \sin\chi d\chi d\varphi \quad (12-32)$$

根据广义勒让德加法定理得知， Q_{lm}^j 和 W_{lmn} 存在如下线性关系：

$$Q_{lm}^j = 2\pi \left(\frac{2}{2l+1} \right)^{1/2} \sum_{n=-l}^l W_{lmn} \cdot P_l^m(\cos\theta_l) \cdot e^{in\varphi_l} \quad (12-33)$$

式中 θ_l 和 φ_l 分别为晶面法向在O-XYZ坐标系中的极角和辐角。

上述 (12-30) 式，(12-31) 式，(12-32) 式和 (12-33) 式给出了计算取向分布函数的基本思路和途径。即由极图测量可得到 $q_j(\chi, \varphi)$ ，将 $q_j(\chi, \varphi)$ 代入 (12-32) 式可求得 Q_{lm}^j ，通过解 (12-33) 式的方程式组可由 Q_{lm}^j 求得 W_{lmn} ，然后将求得的 W_{lmn} 代入 (12-30) 式便可计算出取向分布函数 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 。

为了求解 W_{lmn} 系数需要数十个极图数据，显然实际上是难以实现的。但是，由于存在着晶体结构的对称性和晶粒取向分布的统计对称性，上述各式可以简化。例如，由于衍射花样存在对称中心，可使 l 只取偶数；极图中与O-ABC坐标系三个轴的垂直方向均呈

现统计对称分布,即在垂直三个坐标轴方位均有对称面,可使 Q_{lm}^i 中的 m 只取偶数,在立方晶系中,沿 OZ 为4次旋转对称轴,因此晶体学空间中任一位矢量 (η, ξ) 必然有三个与其等效的位矢量,从而使(12-33)式中的 n 只能是4的倍数。诸此等等,考虑到所有的对称关系,对立方晶系只需两个完整极图数据 $q_i(\chi, \varphi)$ 即可计算出取向分布函数 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 。计算出 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 之后,便可以绘出各恒定 φ 或 ψ 值的ODF截面图,如图12-18所示。

取向分布函数的计算工作量是相当大的,必须利用电子计算机进行计算。在现代X射线衍射仪上,可以实现极图的自动测量和ODF的联机计算,直接绘出ODF截面图,为取向分布函数的应用提供了极为方便的条件。

12.4.3 ODF截面分析

上面已经讨论过,可以由试样中各晶粒的 O -ABC坐标取向在晶体学空间坐标系 O -XYZ中的分布,来确定各 (ψ, θ, φ) 取向所对应的织构类型和数量。由一组 (ψ, θ, φ) 取向值确定其对应的 $\{HKL\}\langle uvw \rangle$ 织构类型,可以用图解法和解析法两种方法。

图解法的具体步骤为: (1) 在吴氏网的帮助下,在描图纸上标出互相重合的 O -ABC和 O -XYZ坐标系三个轴的极射赤面投影点,如图12-19(a)所示; (2) 让 O -ABC绕 C 轴转动 $-\varphi$ 至 A_1, B_1 ,如图12-19(b)所示; (3) 绕 B_1 转动 $-\theta$ 至 A_2, C_1 ,如图12-19(c)所示; (4) 再绕 C_1 转动 $-\psi$ 至 A_3, B_2 ,如图12-19(d)所示,此时的 C_1 和 A_3 分别为轧面和轧向的极射赤面投影点; (5) 将标有投影点的描图纸覆在(001)标准投影图上,令 X, Y 两个投影点分别与(100)和(010)极点重合,如图12-19(e)所示,这时与 C_1 对应的极点指数即为轧面的指数 $\{HKL\}$,与 A_3 对应的极点指数即为轧向的指数 $[uvw]$ 。这样,便确定了一种织构类型 $\{HKL\}[uvw]$ 。在确定织构类型时, ψ, θ, φ 要从ODF截面上取向密度 $\omega(\theta, \psi, \varphi)$ 最大处取值。重复使用上述方法可以定出试样中所有的织构类型。

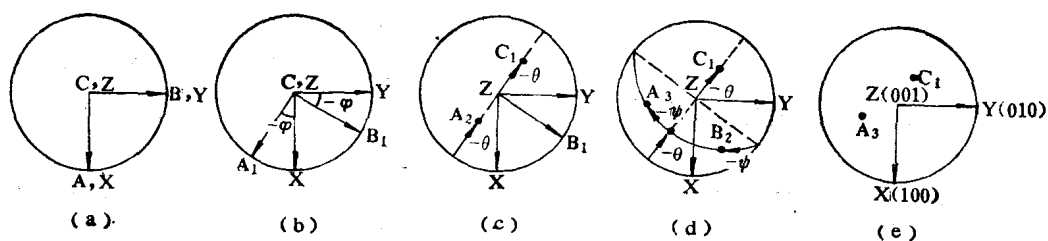


图 12-19 O -ABC相对 O -XYZ坐标系的关系图

在Roe提出的取向分布函数中, (ψ, θ, φ) 取向与 $\{HKL\}[uvw]$ 织构类型之间的解析关系式为:

对正交晶系:

$$H:K:L = -a \sin \theta \cos \varphi : b \sin \theta \sin \varphi : c \cos \theta \quad (12-34)$$

$$u:v:w = \frac{1}{a} (\cos \theta \cos \psi \cos \varphi - \sin \psi \sin \varphi)$$

$$: \frac{1}{b} (-\cos \theta \cos \psi \sin \varphi - \sin \psi \cos \varphi)$$

$$:\frac{1}{c}\sin\theta\cos\psi \quad (12-35)$$

对六方晶系：令 $OX \perp (10\bar{1}0)$ ， $OY \perp (\bar{1}2\bar{1}0)$ ， $OZ \perp (0001)$ ，则有

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ i \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c}{a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \quad (12-36)$$

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a}{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\psi\cos\varphi - \sin\psi\sin\varphi \\ -\cos\theta\cos\psi\sin\varphi - \sin\psi\cos\varphi \\ \sin\theta\cos\psi \end{pmatrix} \quad (12-37)$$

例如，从图12-18中 $\psi = 0$ 的ODF截面上确定两个高取向密度区所对应的织构类型。中央区取向密度最高点的尤拉角为： $\psi = 0^\circ$ ， $\theta = 55^\circ$ ， $\varphi = 45^\circ$ ，用图解法或用解析法计算所得到的结果是一样的，其织构类型为： $(111)[11\bar{2}]$ ；左边区取向密度最高点的尤拉角为： $\psi = 0^\circ$ ， $\theta = 0^\circ$ ， $\varphi = 45^\circ$ ，其织构类型为： $(001)[110]$ 。

以上讨论的是Roe的ODF系统。Bunge和Roe各自独立地同时提出织构分析的ODF方法，其思路基本相同，但方法细节有差别。在Bunge系统中，试样外观取向的直角坐标系用 $OXYZ$ 表示，其中 $OX = R.D$ ， $OY = T.D$ ， $OZ = N.D$ 。晶粒空间取向的直角坐标系用 $OX'Y'Z'$ 表示，其中 $OX' = [100]$ ， $OY' = [010]$ ， $OZ' = [001]$ 。表达两个坐标系对应关系的尤拉角 $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ 定义为：(1) 两个坐标系重合作为初始位置，此时尤拉角 φ_1 ， ϕ ， φ_2 都等于零，即： $R.D = [100]$ ， $T.D = [010]$ ， $N.D = [001]$ ；(2) 晶粒取向坐标系 $OX'Y'Z'$ 绕 $OZ' = [001]$ 转动 φ_1 ；(3) 绕 $OX' = [100]$ 转动 ϕ ；(4) 再绕 $OZ' = [001]$ 转动 φ_2 。

在Bunge系统中，用图解法分析ODF截面时，要按上述转动顺序分别转动 $(-\varphi_1, -\phi, -\varphi_2)$ 来确定各ODF截面所对应的织构类型。对立方晶系的解析关系式为：

$$H:K:L = \sin\phi\sin\varphi_2:\sin\phi\cos\varphi_2:\cos\phi \quad (12-38)$$

$$\begin{aligned} u:v:w = & (\cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\phi) \\ & :(-\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\phi) \\ & : \sin\varphi_1\sin\phi \end{aligned} \quad (12-39)$$

图12-20为冷轧铝箔恒 φ_2 的ODF截面。以 $\varphi_2 = 0$ 的ODF截面为例，其中央区取向密度最高点的尤拉角为 $\varphi_1 = 35^\circ$ ， $\phi = 45^\circ$ ， $\varphi_2 = 0^\circ$ ，经图解法和解析法分析结果一致表明，其对应织构类型为 $(011)[2\bar{1}1]$ 。

ODF除了能直接描述被测材料中的晶粒取向分布外，还可以利用已测得的ODF计算出任一晶面的极图和任一选定的外观方向的反极图。这对获得某些不能直接测绘的极图和

反极图有重要意义。另外，也可以通过从ODF反算出其原始极图来检验ODF的可靠性。



图 12-20 冷轧铝箔恒 φ_2 的ODF截面

13 非晶态物质结构的X射线衍射分析

13.1 非晶态物质结构的主要特征

13.1.1 长程无序

晶体结构的基本特征是它的周期性,即通过点阵平移可以与自身重合。而在非晶态结构中,这种周期性就不存在了,象点阵及点阵常数等概念也就失掉了它的意义。所以说,非晶态结构的主要特征是长程无序。长程无序的形成是在液态下形成原子分布的无序态,然后以急冷的方式固化,将无序态保留下来形成非晶态固体。

在非晶态结构中,原子分布可以用下列函数形式表达:

$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ ——径向分布函数,简称RDF;

$g(r) = \rho(r)/\rho_0$ ——双体几率密度函数;

$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$ ——约化径向分布函数。

式中 $\rho(r)$ ——距原点 r 处单位体积内原子数目的平均值,即原子分布的数密度;

ρ_0 —— r 由零到无穷大范围内 $\rho(r)$ 的平均值。

从双体几率密度函数 $g(r)$ 的含意来看,对完全无序分布态,当原子间距大于原子直径时, $g(r)=1$ 。对非晶态物质的实验表明,当 r 大于几个原子间距时, $g(r)=1$,这说明,长程无序是非晶态结构的主要特征。

13.1.2 短程有序

非晶态物质的密度一般与同成分的晶体和液体相差不大,这说明三种状态下的原子平均距离相差不大。假如将原子的相互作用看作主要是原子间距的函数,那么结合成凝聚态的结合能可以看作是原子结合能的叠加。由此可见,三种状态下的电子运动状况一般不会有太大的突变。事实上,非晶态金属保持金属特性,非晶态半导体和绝缘体也都保持它们的半导体和绝缘体特性。可见,非晶态与晶态的最近邻原子间的关系是类似的,这表明非晶态结构存在着短程有序。对非晶态物质的实验结果表明,当 r 值在几个原子间距之内时, $g(r) \neq 1$,出现明显的起伏。非晶态中的短程序只在最近邻关系上与晶体类似,而在次近邻关系上就有明显的差别。

13.1.3 各向同性

非晶态材料结构被看作是均匀的,各向同性的,这主要是指宏观意义而言。当缩小到原子尺寸时,也是不均匀的。

13.1.4 亚稳态

一般而言,熔点以下的晶态总是自由能最低的状态。非晶态固体总有向晶态转化的趋势,所以说,它处于亚稳态。实验表明,非晶态的晶化过程往往是很复杂的,有时要经过若干个中间阶段。

13.2 非晶态结构的径向分布函数

13.2.1 单一品种原子的径向分布函数

假定非晶态物质中只含一种原子。假设 \mathbf{r}_m 为其中任一原子 m 的位矢量,以单电子散射为基本单位。 m 原子的相干散射位相差为:

$$\phi_m = 2\pi \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \mathbf{r}_m = \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_m$$

式中

$$\mathbf{S} = 2\pi \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = 4\pi \sin\theta / \lambda$$

假定试样中有 N 个原子参加散射,其相干散射强度为:

$$I_N = \sum_m f_m \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_m) \sum_n f_n \exp(-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mn}) \quad (13-1)$$

式中 $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$ 。对指数项取其平均值

$$\langle \exp(i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{mn}) \rangle = \frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}}$$

于是

$$I_N = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}} \quad (13-2)$$

由于只含一种原子, $f_m = f_n = f$, 故可将 (13-2) 式写成

$$I_N = Nf^2 \sum_m \frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}} \quad (13-3)$$

在处理 (13-3) 式中的求和时, 每个原子轮流作参考原子, 每个原子与自身作用共有 N 项, 每项的值都为1, 即当 $m=n$ 时, $r_{mn} \rightarrow 0$, 故 $\frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}} \rightarrow 1$, 于是可将 (13-3) 式写成

$$I_N = Nf^2 \left(1 + \sum_{m'} \frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}} \right) \quad (13-4)$$

对 m' 求和表示对 $m \neq n$ 的情况求和。在非晶态结构中, 以参考原子为中心的原子分布是球对称的。假设距参考原子 r 处单位体积内的原子数为 $\rho(r)$, 则半径为 r , 厚度为 dr 的球壳内原子数应为 $4\pi r^2 \rho(r) dr$ 。这时可以把参考原子周围的原子分布看成是连续分布。因此, 可将求和用积分取代。于是有:

$$I_N = Nf^2 \left(1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right) \quad (13-5)$$

令 ρ_s 为试样中的平均原子密度, (13-5) 式可以改写成如下形式

$$I_N = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_s] \frac{\sin Sr}{Sr} dr + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_s \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right\} \quad (13-6)$$

(13-6) 式右边最后一项代表具有严格均匀电子密度物体的散射强度, 这种散射只发生在很小的角度上, 当 $\theta > 3^\circ$ 时就可忽略不计。而在 $\theta < 3^\circ$ 时往往被入射束掩盖, 一般是测不到的。如果我们只考虑所能探测到的强度时, 便可删去这一项, 于是可简化为:

$$I_N = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_s] \frac{\sin Sr}{Sr} dr \right\} \quad (13-7)$$

令 $I(S) = I_N / Nf^2$ 称为干涉函数, 它是原子间的相干散射强度与单个孤立原子散射强度之

比。或令 $i(S) = I(S) - 1$ ，将 $i(S)$ 称为约化干涉函数。

$$I(S) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_a] \frac{\sin Sr}{Sr} dr \quad (13-8)$$

$$\text{或写成, } S[I(S) - 1] = 4\pi \int_0^{\infty} r [\rho(r) - \rho_a] \sin Sr dr \quad (13-9)$$

利用付里叶变换原理可得：

$$r[\rho(r) - \rho_a] = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} S[I(S) - 1] \sin SrdS \quad (13-10)$$

经整理后便可得到径向分布函数 $J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ 的表达式：

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_a + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} S[I(S) - 1] \sin SrdS \quad (13-11)$$

式中的 $i(S)$ 可以从实验中测得， ρ_a 可通过下式计算：

$$\rho_a = \frac{N_A \rho}{A \times 10^{24}} \quad (13-12)$$

其中 ρ —— 密度，

N_A —— 阿佛加德罗常数，

A —— 原子量。

利用处理过的实验数据，通过(13-11)式便可计算出径向分布函数 $J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ 。绘制 $J(r)$ 对 r 的分布曲线，如图13-1所示。由径向分布函数 $J(r)$ 给出的结构信息为：① $J(r)$ - r 曲线上的峰位(r 值) 给出各配位球壳的半径；② 峰面积代表各配位球壳中的原子数目；③ 峰宽度表示各配位球壳中原子位置的不确定性。

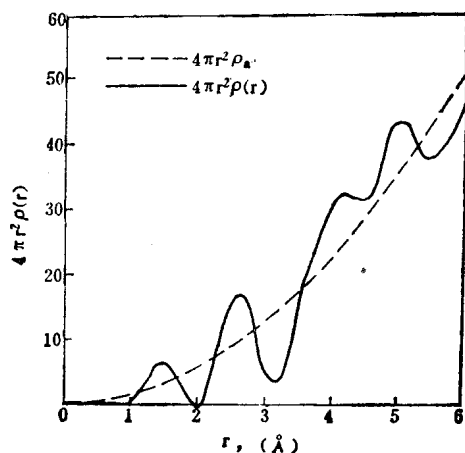


图 13-1 碳黑的径向分布函数

各配位球壳层的平均距离，一般不直接用 $J(r)$ 的峰位，而是用双体几率密度函数 $g(r) = \rho(r)/\rho_a$ 来表达。由(13-10)式可得， $r[\rho(r) - \rho_a] = r\rho_a[g(r) - 1]$ ，于是

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_a} \int_0^{\infty} S[i(S) - 1] \sin SrdS \quad (13-13)$$

在非晶态结构分析中也常用约化径向分布函数 $G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_a]$ 。将 (13-10) 式乘以 4π 可得:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty S [I(S) - 1] \sin Sr dS \quad (13-14)$$

13.2.2 多元非晶态结构的径向分布函数

非晶态物质由多种原子组成, 整个系统可看成是由许多结构单元构成。例如, SiO_2 玻璃, 就是以 SiO_2 作为结构单元。假定试样中有 N 个结构单元, 每个结构单元有 P 个不同品种 (m, n) 的原子。根据 (13-4) 式的处理方法, 多元非晶态物质的相干散射强度为:

$$I_N = N \sum_P f_P^2 + \sum_m \sum_n^{m \neq n} f_m f_n \frac{\sin Sr_{mn}}{Sr_{mn}} \quad (13-15)$$

该式右边第一项是在一个结构单元中对所有原子求和, 不管原子品种, 第二项是对每对原子求和, 不管它们属于哪个结构单元。

根据 (13-5) 式的处理方法, 引入原子的球对称分布函数, 各类原子轮流作参考原子, 并用 $\rho_m(r)$ 表示半径为 r 处单位体积内各类原子的平均数。于是可将 (13-15) 式改写成积分形式:

$$I_N = N \sum_m f_m^2 + N \sum_m f_m \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_m(r) \frac{\sin Sr}{Sr} dr \quad (13-16)$$

由于 f_m 和 $\rho_m(r)$ 都是 S 的函数, 不能直接对 (13-16) 式进行付里叶变换, 所以必须作近似处理。为此, 用电子散射因数 f_e 来表达原子散射因数,

$$f_m = K_m f_e \quad (13-17)$$

式中 K_m 为 m 原子中的有效散射电子数, 它随 $\sin\theta/\lambda$ 略有变化, 如果取其平均值, 则可将 K_m 作为常数处理。于是原子的密度函数 $\rho_m(r)$ 可以用电子的密度函数 $e_m(r)$ 表达,

$$\rho_m(r) = f_e e_m(r) \quad (13-18)$$

将 (13-17) 式和 (13-18) 式代入 (13-16) 式得

$$I_N = N \sum_m f_m^2 + 4\pi N f_e^2 \int_0^\infty \left[\sum_m K_m e_m(r) \right] r^2 \frac{\sin Sr}{Sr} dr \quad (13-19)$$

利用 (13-5) 到 (13-7) 式的处理方法, 对 (13-19) 式引入平均电子密度 e_a , 并删掉可以忽略不计的中心散射项, 便可得到

$$I_N = N \sum_m f_m^2 + 4\pi N f_e^2 \int_0^\infty \sum_m K_m [e_m(r) - e_a] r^2 \frac{\sin Sr}{Sr} dr \quad (13-20)$$

令
$$i(S) = \left(\frac{I_N}{N} - \sum_m f_m^2 \right) / f_e^2$$

可将 (13-20) 式改写成

$$Si(S) = 4\pi \int_0^\infty \sum_m K_m [e_m(r) - e_a] r \sin Sr dr \quad (13-21)$$

根据付里叶变换的公式可得

$$\sum_m K_m [e_m(r) - e_a] r = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Si(S) \sin Sr dS \quad (13-22)$$

或写成

$$4\pi r^2 \sum_m K_m e_m(r) = 4\pi r^2 e_a \sum K_m + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Si(S) \sin S r dS \quad (13-23)$$

(13-23) 式是多种原子系统的径向分布函数 $J_m(r) = 4\pi r^2 \sum_m K_m e_m(r)$ 的表达式。 $J_m(r)$ 表示结构单元内每种原子RDF的叠加, $J_m(r)$ - r 关系曲线的峰位给出试样中各种原子的间距, 峰面积表示近邻原子的数目。

测定径向分布函数分为两个主要步骤: (1) 由实验数据计算 $i(S)$ 函数的数值; (2) 进行 $\int_0^\infty Si(S) \sin S r dS$ 积分的数值计算。然后绘制径向分布函数 $J_m(r)$, 双体几率密度函数 $g_m(r)$ 和约化径向分布函数 $G_m(r)$ 的函数曲线图, 如图13-2所示, 以进行原子分布的短程序分析。

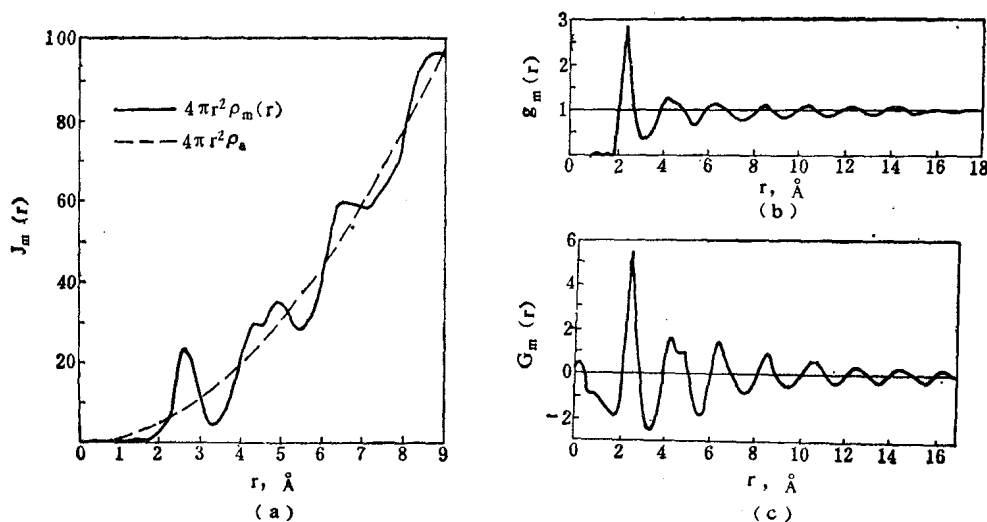


图 13-2 非晶态合金的 $J_m(r)$ 、 $g_m(r)$ 、 $G_m(r)$ 函数曲线图

13.3 实验要求和数据处理

13.3.1 衍射强度分布 $I_M(2\theta)$ 的测量

RDF的测定要求采用精细的实验技术。衍射强度 $I_M(2\theta)$ 的测量要在高稳定、高分辨和强光源的现代衍射仪上进行。要用晶体单色器, 选用步进扫描测量方法。

由于RDF公式 (13-11) 式和 (13-23) 式中的积分要求将强度测量扩展到很大的 S 值, 因此有时要选用较短的辐射波长, 例如 $MoK\alpha$ 或 $AgK\alpha$ 。用这种辐射, S 的上限 ($\sim 2\pi/\lambda$) 值分别为 17\AA^{-1} 和 22\AA^{-1} 。当然这种要求是相对的, 因为 (13-5) 式和 (13-19) 式中的积分, 当 S 值相当大时趋近于零。所以在实际测量时, 只要把散射强度测到一个足够大的角度, 以保证 $I(S)$ 达到稳定的零值就可以了。对多数情况, S 值取到 $8\sim 10$ 就可满足要求。

非晶态物质的衍射, 与晶态物质不同, 在所有角度上都产生相干散射。因此要在各个

角度上连续地记录散射强度。在非晶态物质的 $I_M(2\theta)$ 曲线上, 非相干散射、连续谱和空气散射等都叠加在试样的相干散射强度上, 不存在明确的背底现象。

13.3.2 数据处理

实验测量的衍射强度 $I_M(2\theta)$ 包含着偏振因数和吸收因数的影响以及非相干散射、多次散射和空气散射的贡献, 必须扣除或修正这些影响, 然后再对校正过的数据进行标准化处理。

13.3.2.1 空气散射的扣除 可以采用测量空白背底计数的方法扣除空气散射的影响。即在试样架上不装试样进行空白计数测量其散射强度 $I_{\text{空白}}(2\theta)$ 。然后利用下式推算出空气散射的散射强度 $I_{\text{空气}}(2\theta)$ 。

$$\text{对称背射测量方法: } I_{\text{空气}}(2\theta) = \alpha_r I_{\text{空白}}(2\theta) \quad (13-24)$$

$$\text{对称透射测量方法: } I_{\text{空气}}(2\theta) = \alpha_t I_{\text{空白}}(2\theta) \quad (13-25)$$

$$\text{式中 } \alpha_r = \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} - \frac{t \cos \theta}{R \cdot S} \right) \exp \left(-\frac{2\mu t}{\sin \theta} \right);$$

$$\alpha_t = \left(1 - \frac{t \sin \theta}{R \cdot S} \right) \exp \left(-\frac{2\mu t}{\cos \theta} \right);$$

t —— 试样厚度;

μ —— 试样的线吸收系数;

R —— 测角仪圆半径;

S —— 接收狭缝角宽度。

13.3.2.2 偏振校正 试样和晶体单色器都使衍射线发生偏振。偏振校正就是用偏振因数 $P(\theta)$ 去除测量强度 $I_M(2\theta)$, 使其归一化到非偏振的参考基准上去。偏振因数的一般表达式为

$$P(\theta) = \frac{1 + B \cos^2 2\theta}{1 + C} \quad (13-26)$$

对各种不同情况, $P(\theta)$ 的表达式各异:

不使用单色器时: $B = C = 1$

使用理想完整结构的单色器 (如水晶) 时: $B = |\cos 2\alpha|$

使用理想嵌镶结构的单色器 (如石墨) 时: $B = \cos^2 2\alpha$

单色器置于衍射束时: $C = 1$

单色器置于入射束时: $C = B$

例如, 对常用的衍射束石墨单色器:

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{2} \quad (13-27)$$

式中 2α 为单色器的衍射角。

13.3.2.3 吸收校正 用常规衍射仪测量无穷厚 ($\mu t > 3.45 \sin \theta$) 试样时, 吸收因数 $A = \frac{1}{2\mu}$ 与衍射角无关。但由急冷或气相沉积制成的非晶态材料, 其厚度只有数十个微米以下, 因此必须进行吸收校正。所谓吸收校正就是用吸收因数 $A(\theta)$ 去除测量强

度 $I_M(2\theta)$ 。随测量方法的不同, 吸收因数的表达式也各异。

对称背射测量方法:

$$A(\theta) = \frac{1 - \exp(-2\mu t / \sin\theta)}{2\mu} \quad (13-28)$$

对称透射测量方法:

$$A(\theta) = \frac{\sec\theta}{\exp[-\mu t(1 - \sec\theta)]} \quad (13-29)$$

式中 μ 和 t 分别为试样的线吸收系数和厚度。

13.3.2.4 强度数据的标准化 经过校正的衍射强度为:

$$I_{\text{校}}(2\theta) = \frac{I_M(2\theta) - I_{\text{非}}(2\theta)}{P(\theta) \cdot A(\theta)} \quad (13-30)$$

通过 $S = 4\pi \sin\theta / \lambda$, 将 $I_{\text{校}}(2\theta)$ 转换成 $I_{\text{校}}(S)$ 。这时的强度仍然是任意单位的相对强度, 它随实验条件而变。为了使不同实验条件下的实验结果可以互相对比, 必须对衍射强度进行标准化处理。所谓强度数据标准化就是以电子散射强度 I_e 为单位, 用单一原子散射强度的平均值 $I_a(S) = I_{\text{校}}(S) / N$ 来表达试样的散射强度 (N 为试样中参加衍射的原子数)。

实验证明:

$$I_a(S) = \beta I_{\text{校}}(S) \quad (13-31)$$

式中 β 为与 S 无关的比例系数, 称为标准化因子。

常用的求标准化因子 β 的方法有:

(1) 高角法: 从 (13-5) 式可以看出, 当 S 取值很大时, $(\sin Sr) / Sr$ 趋于零, 所以 $I_{\text{校}}(S) / N = \langle f^2 \rangle$ 。于是由 (13-31) 式可得

$$\beta = \left[\frac{\langle f^2 \rangle + I_{\text{非}}(S) + I_{\text{多}}(S)}{I_{\text{校}}(S)} \right]_{\text{高角}} \quad (13-32)$$

式中 $I_{\text{非}}(S)$ ——非相干散射强度;

$I_{\text{多}}(S)$ ——多次散射强度。

为了得到精确的结果, 通常取一系列 S 值求平均:

$$\beta = \frac{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} [\langle f^2 \rangle + I_{\text{非}}(S) + I_{\text{多}}(S)] dS}{\int_{S_{\min}}^{S_{\max}} I_{\text{校}}(S) dS} \quad (13-33)$$

式中 S_{\min} —— $I_{\text{校}}(S)$ 曲线只有微小波动时的对应 S 值;

S_{\max} ——实验所能得到的最大 S 值。

(2) 径向分布函数法: 从 (13-11) 式可以看出, 当 $r \rightarrow 0$ 时, $\rho(r) \rightarrow 0$, $(\sin Sr) / Sr \rightarrow 1$, 故有 $-2\pi^2 \rho_a = \int_0^\infty S^2 [I(S) - 1] dS$ 。在此基础上可以导出:

$$\beta = \frac{\left[\int_0^{S_{\max}} \frac{\langle f^2 \rangle + I_{\text{非}}(S) + I_{\text{多}}(S)}{\langle f \rangle^2} S^2 dS \right] - 2\pi^2 \rho_a}{\int_0^{S_{\max}} \frac{I_{\text{校}}(S)}{\langle f \rangle^2} S^2 dS} \quad (13-34)$$

13.3.2.5 扣除非相干散射和多次散射 非相干散射的数值可以在国际 X 射线晶体学表第三卷中查到。扣除非相干散射的影响就是在 (13-31) 式中从 $I_a(S)$ 中减去非相干散射强度 $I_{\text{nc}}(S)$ 。多次散射主要是对原子序数低的元素有影响, 对一般非晶态物质可忽略不计。

13.3.2.6 径向分布函数的计算 将经过校正和标准化的散射强度 $I_a(S)$ 代入 (13-11) 式或 (11-23) 式便可计算径向分布函数。但在计算积分 $\int_0^\infty S[I(S)-1]\sin Sr dS$ 时, 必

须将积分变成分立的级数形式 $\sum_{S_{\min}}^{S_{\max}} S[I(S)-1]\sin Sr \Delta S$ 才能利用计算机进行运算。由于积分极限为 $0 \sim \infty$, 但在加和计算时只能在实测到的 S_{\min} 到 S_{\max} 之间进行。这样就产生所谓截断效应。实际上低角截断效应不会有很大的影响。但高角截断效应会使径向分布函数曲线上叠加一定周期的伪峰。消除这些伪峰的方法是在积分式中乘上一个衰减因子 $e^{-\alpha^2 S^2}$ 以便使函数随 S 的增大迅速收敛。

附录

1. 元素的物理性质

元 素	化学 符号	原子 序数	原子量	密度 (20°C) (克/厘米 ³)	点阵类型	点 阵 参 数				原子间最 紧密距离 (Å)	常数所适 用的温度 (°C)
						a (Å)	b (Å)	c (Å)	晶轴间夹角		
银	Ag	47	107.880	10.49	面心立方	4.0856	—	—	—	2.888	20
铝	Al	13	26.98	2.699	面心立方	4.0491	—	—	—	2.862	20
砷	As	33	74.91	5.72	菱 形	4.159	—	—	$\alpha=53^\circ 49'$	2.51	20
金	Au	79	197.0	19.32	面心立方	4.0783	—	—	—	2.884	20
硼	B	5	10.82	2.34	正 交	17.89	8.95	10.15	—	—	—
钡	Ba	56	137.36	3.5	体心立方	5.025	—	—	—	4.35	20
铍(α)	Be	4	9.013	1.848	六 角*	2.2858	—	3.5842	—	2.225	20
铋	Bi	83	209.00	9.80	菱 形	4.7457	—	—	$\alpha=57^\circ 14.2'$	3.111	20
碳(石墨)	C	6	12.011	2.25	六 角*	2.4614	—	6.7014	—	1.42	20
钙(α)	Ca	20	40.08	1.55	面心立方*	5.582	—	—	—	3.94	20
镉	Cd	48	112.41	8.65	六 角	2.9787	—	5.617	—	2.979	20
铈	Ce	58	140.13	6.77	面心立方*	5.16	—	—	—	3.64	室温
钴(α)	Co	27	58.94	8.85	六 角*	2.5071	—	4.0686	—	2.4967	20
铬	Cr	24	52.01	7.19	体心立方	2.8845	—	—	—	2.498	-173
铯	Cs	55	132.91	1.903	体心立方	6.06	—	—	—	5.25	20
铜	Cu	29	63.54	8.96	面心立方	3.6153	—	—	—	2.556	20
铁(α)	Fe	26	55.85	7.87	体心立方*	2.8664	—	—	—	2.4824	—
镓	Ga	31	69.72	5.907	正 交	3.526	4.520	7.660	—	2.442	20
锗	Ge	32	72.60	5.323	面心立方	5.658	—	—	—	2.450	20
氢	H	1	1.0080	0.0899×10^{-3}	六 角	3.76	—	6.13	—	—	-271
铪	Hf	72	178.58	13.09	六 角	3.1883	—	5.0422	—	3.15	20
汞	Hg	80	200.61	13.546	菱 形	3.005	—	—	$\alpha=70^\circ 31.7'$	3.005	-46
碘	I	53	126.91	4.94	正 交	4.787	7.266	9.793	—	2.71	20
铟	In	49	114.82	7.31	面心四方	4.594	—	4.951	—	3.25	20
铱	Ir	77	192.2	22.5	面心立方	3.8389	—	—	—	2.714	20
钾	K	19	39.100	0.86	体心立方	5.334	—	—	—	4.624	20
镧(α)	La	57	138.92	6.19	六 角*	3.762	—	6.675	—	3.74	20
锂	Li	3	6.940	0.534	体心立方*	3.5089	—	—	—	3.039	20
镁	Mg	12	24.32	1.74	六 角	3.2088	—	5.2095	—	3.196	25
锰(α)	Mn	25	54.94	7.43	立 方*	8.912	—	—	—	2.24	20
钼	Mo	42	95.95	10.22	体心立方	3.1466	—	—	—	2.725	20

续附表 1

元 素	化学 符号	原子 序数	原子量	密度 (20°C) (克/厘米 ³)	点阵类型	点 阵 参 数				原子间最 紧密距离 (Å)	常数所适 用的温度 (°C)
						a (Å)	b (Å)	c (Å)	晶轴间夹角		
氮(a)	N	7	14.008	1.250×10^{-3}	立 方*	5.67	—	—	—	1.06	-252
钠	Na	11	22.991	0.9712	体心立方	4.2906	—	—	—	3.715	20
铌	Nb	41	92.91	8.57	体心立方	3.3007	—	—	—	2.859	20
钕(a)	Nd	60	144.27	7.00	六 角*	3.657	—	5.880	—	5.902	20
镍	Ni	28	58.71	8.902(25°C)	面心立方*	3.5238	—	—	—	2.491	20
氧(a)	O	8	16.000	1.429×10^{-3}	正 交*	5.51	3.83	3.45	—	—	-252
铱	Os	76	190.2	22.57	六 角	2.7341	—	4.3197	—	2.675	26
磷(黑)	P	15	30.975	2.70	正 交*	3.32	4.39	10.52	—	2.17	室温
铅	Pb	82	207.21	11.36	面心立方	4.9495	—	—	—	3.499	20
钯	Pd	46	106.7	12.02	面心立方	3.8902	—	—	—	2.750	20
镨(a)	Pr	59	140.92	6.77	六 角*	3.669	—	5.920	—	3.640	20
铂	Pt	78	195.09	21.45	面心立方	3.9237	—	—	—	2.775	20
铷	Rb	37	85.48	1.53	体心立方	5.63	—	—	—	4.88	-173
铼	Re	75	186.22	21.04	六 角	2.7609	—	4.4583	—	2.740	20
铑(β)	Rh	45	102.91	12.44	面心立方*	3.8034	—	—	—	2.689	20
铑(a)	Ru	44	101.1	12.2	六 角*	2.7038	—	4.2816	—	2.649	20
硫(a,黄)	S	16	32.066	2.07	正 交*	10.50	12.95	24.60	—	2.12	20
锑	Sb	51	121.76	6.62	菱 形	4.5064	—	—	57°6.5'	2.903	20
硒	Se	34	78.96	4.79	六 角*	4.3640	—	4.9594	—	2.32	20
硅	Si	14	28.09	2.33(25°C)	面心立方	5.4282	—	—	—	2.351	20
锡(β,白)	Sn	50	118.70	7.2984	四 方*	5.8311	—	3.1817	—	3.022	20
锶	Sr	38	87.63	2.60	面心立方	6.087	—	—	—	4.31	20
钽	Ta	73	180.95	16.6	体心立方	3.3026	—	—	—	2.860	20
碲	Te	52	127.61	6.24	六 角	4.4570	—	5.9290	—	2.571	20
钍	Th	90	232.05	11.66	面心立方	5.088	—	—	—	3.60	20
钛(a)	Ti	22	47.90	4.507	六 角*	2.9503	—	4.6831	—	2.89	25
铊(a)	Tl	81	204.39	11.85	六 角*	3.4564	—	5.531	—	3.407	室温
铀(a)	U	92	238.07	19.07	正 交*	2.858	5.877	4.955	—	2.77	20
钒	V	23	50.95	6.1	体心立方	3.039	—	—	—	2.632	20
钨(a)	W	74	183.86	19.3	体心立方*	3.1648	—	—	—	2.739	20
锌	Zn	30	65.38	7.133(25°C)	六 角	2.6649	—	4.9470	—	2.6648	20
锆(a)	Zr	40	91.22	6.489	六 角*	3.2312	—	5.1477	—	3.17	25

* 指最普通的类型, 此外还有 (或可能有) 其他异型存在。

2. K系标识谱线的波长、吸收限和激发电压

元素	原子序数	K_{α} (平均) (Å)	K_{α_2} (Å)	K_{α_1} (Å)	K_{β_1} (Å)	K吸收限 (Å)	K激发电压 (kV)
Na	11		11.909	11.909	11.617		1.07
Mg	12		9.8889	9.8889	9.558	9.5117	1.30
Al	13		8.33916	8.33669	7.981	7.9511	1.55
Si	14		7.12773	7.12528	6.7681	6.7446	1.83
P	15		6.1549	6.1549	5.8038	5.7866	2.14
S	16		5.37471	5.37196	5.03169	5.0182	2.46
Cl	17		4.73056	4.72760	4.4031	4.3969	2.82
Ar	18		4.19456	4.19162	—	3.8707	—
K	19		3.74462	3.74122	3.4538	3.43645	3.59
Ca	20		3.36159	3.35825	3.0896	3.07016	4.00
Sc	21		3.03452	3.03114	2.7795	2.7573	4.49
Ti	22		2.75207	2.74841	2.51381	2.49730	4.95
V	23		2.50729	2.50348	2.28434	2.26902	5.45
Cr	24	2.29092	2.29351	2.28962	2.08480	2.07012	5.98
Mn	25		2.10568	2.10175	1.91015	1.89636	6.54
Fe	26	1.93728	1.93991	1.93597	1.75653	1.74334	7.10
Co	27	1.79021	1.79278	1.78892	1.62075	1.60811	7.71
Ni	28		1.66169	1.65784	1.50010	1.48802	8.29
Cu	29	1.54178	1.54433	1.54051	1.39217	1.38043	8.86
Zn	30		1.43894	1.43511	1.29522	1.28329	9.65
Ga	31		1.34394	1.34003	1.20784	1.19587	10.4
Ge	32		1.25797	1.25401	1.12889	1.11652	11.1
As	33		1.17981	1.17581	1.05726	1.04497	11.9
Se	34		1.10875	1.10471	0.99212	0.97977	12.7
Br	35		1.04376	1.03969	0.93273	0.91994	13.5
Kr	36		0.9841	0.9801	0.87845	0.86546	—
Rb	37		0.92963	0.92551	0.82863	0.81549	15.2
Sr	38		0.87938	0.875214	0.78288	0.76969	16.1
Y	39		0.83300	0.82879	0.74068	0.72762	17.0
Zr	40		0.79010	0.78588	0.701695	0.68877	18.0
Nb	41		0.75040	0.74615	0.66572	0.65291	19.0
Mo	42	0.71069	0.713543	0.70926	0.632253	0.61977	20.0
Tc	43		0.676	0.673	0.602	—	—
Ru	44		0.64736	0.64304	0.57246	0.56047	22.1
Rh	45		0.617610	0.613245	0.54559	0.53378	23.2
Pb	46		0.589801	0.585415	0.52052	0.50915	24.4

续附表2

元素	原子序数	K_{α} (平均) (Å)	K_{α_2} (Å)	K_{α_1} (Å)	K_{β_1} (Å)	K吸收限 (Å)	K激发电压 (kV)
Ag	47		0.563775	0.559363	0.49701	0.48582	25.5
Cd	48		0.53941	0.53498	0.475078	0.46409	26.7
In	49		0.51652	0.51209	0.454514	0.44387	27.9
Sn	50		0.49502	0.49056	0.435216	0.42468	29.1
Sb	51		0.47479	0.470322	0.417060	0.40663	30.4
Te	52		0.455751	0.451263	0.399972	0.38972	31.8
I	53		0.437805	0.433293	0.383884	0.37379	33.2
Xe	54		0.42043	0.41596	0.36846	0.35849	—
Cs	55		0.404812	0.400268	0.354347	0.34473	35.9
Ba	56		0.389646	0.385089	0.340789	0.33137	37.4
La	57		0.375279	0.370709	0.327959	0.31842	38.7
Ce	58		0.361665	0.357075	0.315792	0.30647	40.3
Pr	59		0.348728	0.344122	0.304238	0.29516	41.9
Nd	60		0.356487	0.331822	0.293274	0.28451	43.6
Pm	61		0.3249	0.320709	0.28209	—	—
Sm	62		0.31365	0.30895	0.27305	0.26462	46.8
Eu	63		0.30326	0.29850	0.26360	0.25551	48.6
Gd	64		0.29320	0.28840	0.25445	0.24680	50.3
Tb	65		0.28343	0.27876	0.24601	0.23840	52.0
Dy	66		0.27430	0.26957	0.23758	0.23046	53.8
Ho	67		0.26552	0.26083	—	0.22290	55.8
Er	68		0.25716	0.25248	0.22260	0.21565	57.5
Tm	69		0.24911	0.24436	0.21530	0.2089	59.5
Yb	70		0.24147	0.23676	0.20876	0.20223	61.4
Lu	71		0.23405	0.22928	0.20212	0.19583	63.4
Hf	72		0.22699	0.22218	0.19554	0.18981	65.4
Ta	73		0.220290	0.215484	0.190076	0.18393	67.4
W	74		0.213813	0.208992	0.184363	0.17837	69.3
Re	75		0.207598	0.202778	0.178870	0.17311	—
Os	76		0.201626	0.196783	0.173607	0.16780	73.8
Ir	77		0.195889	0.191033	0.168533	0.16286	76.0
Pt	78		0.190372	0.185504	0.163664	0.15816	78.1
Au	79		0.185064	0.180185	0.158971	0.15344	80.5
Hg	80		—	—	—	0.14923	82.9
Tl	81		0.175028	0.170131	0.150133	0.14470	85.2
Pb	82		0.170285	0.165364	0.145980	0.14077	87.6
Bi	83		0.165704	0.160777	0.141941	0.13706	90.1
Th	90		0.137820	0.132806	0.117389	0.11293	109.0
U	92		0.130962	0.125940	0.111386	0.1068	115.0

3. 元素的质量衰减系数

元素	原子序数	AgK _α λ=0.5608 Å	MoK _α λ=0.7107 Å	CuK _α λ=1.542 Å	NiK _α λ=1.659 Å	CoK _α λ=1.790 Å	FeK _α λ=1.937 Å	CrK _α λ=2.291 Å
H	1	0.370	0.38	0.46	0.47	0.48	0.49	0.55
He	2	0.16	0.18	0.37	0.43	0.52	0.64	0.86
Li	3	0.187	0.22	0.68	0.87	1.13	1.48	2.11
Be	4	0.22	0.30	1.35	1.80	2.42	3.24	4.74
B	5	0.30	0.45	3.06	3.79	4.67	5.80	9.37
C	6	0.42	0.70	5.50	6.76	8.50	10.7	17.9
N	7	0.60	1.10	8.51	10.7	13.6	17.3	27.7
O	8	0.80	1.50	12.7	16.2	20.2	25.2	40.1
F	9	1.0	1.93	17.5	21.5	36.6	33.0	51.6
Ne	10	1.41	2.67	24.6	30.2	37.2	46.0	72.7
Na	11	1.75	3.36	30.9	37.9	46.2	56.9	92.5
Mg	12	2.27	4.38	40.6	47.9	60.0	75.7	120
Al	13	2.74	5.30	48.7	58.4	73.4	92.8	149
Si	14	3.44	6.70	60.3	75.8	94.1	116	192
P	15	4.20	7.98	73.0	90.5	113	141	223
S	16	5.15	10.3	91.3	112	139	175	273
Cl	17	5.86	11.62	103	126	158	199	308
Ar	18	6.40	12.55	113	141	174	217	341
K	19	8.05	16.7	143	179	218	269	425
Ca	20	9.66	19.8	172	210	257	317	508
Sc	21	10.5	21.1	185	222	273	338	545
Ti	22	11.8	23.7	204	247	304	377	603
V	23	13.3	26.5	227	275	339	422	77.3
Cr	24	15.7	30.4	259	316	392	490	89.9
Mn	25	17.4	33.5	284	348	431	63.6	99.4
Fe	26	19.9	38.3	324	397	59.5	72.8	115
Co	27	21.8	41.6	354	54.4	65.9	80.6	126
Ni	28	25.0	47.4	49.3	61.0	75.1	93.1	145
Cu	29	26.4	49.7	52.7	65.0	79.8	98.8	154
Zn	30	28.2	54.8	59.0	72.1	88.5	109	169
Ga	31	30.8	57.3	63.3	76.9	94.3	116	179
Ge	32	33.5	63.4	69.4	84.2	104	128	196
As	33	36.5	69.5	76.5	93.8	115	142	218
Se	34	38.5	74.0	82.8	101	125	152	235
Br	35	42.3	82.2	92.6	112	137	169	264
Kr	36	45.0	88.1	100	122	148	182	285
Pb	37	48.2	94.4	109	133	161	197	309
Sr	38	52.1	101.1	119	145	176	214	334
Y	39	55.5	109.9	129	158	192	235	360
Zr	40	61.1	17.2	143	173	211	260	391
Nb	41	65.8	18.7	153	183	225	279	415
Mo	42	70.7	20.2	164	197	242	299	439
Ru	44	79.9	23.4	185	221	272	337	488
Rh	45	13.1	25.3	198	240	293	361	522
Pd	46	13.8	26.7	207	254	308	376	545
Ag	47	14.8	28.6	223	276	332	402	585
Cd	48	15.5	29.9	234	289	352	417	608
In	49	16.5	31.8	252	307	366	440	648

续附表3

元素	原子序数	AgK _α λ=0.5608Å	MoK _α λ=0.7107Å	CuK _α λ=1.542Å	NiK _α λ=1.659Å	CoK _α λ=1.790Å	FeK _α λ=1.937Å	CrK _α λ=2.291Å
Sn	50	17.4	33.3	265	322	382	457	681
Sb	51	18.6	35.3	284	342	404	482	727
Te	52	19.1	36.1	289	347	410	488	742
J	53	20.9	39.2	314	375	442	527	808
Xe	54	22.1	41.3	330	392	463	552	852
Cs	55	23.6	43.3	347	410	486	579	844
Ba	56	24.5	45.2	359	423	501	599	819
La	57	26.0	47.9	378	444	—	632	218
Ce	58	28.4	52.0	407	476	549	636	235
Pr	59	29.4	54.5	422	493	—	624	251
Nd	60	30.5	57.0	437	510	—	651	263
Sm	62	33.1	62.3	467	519	—	183	289
Eu	63	35.0	65.9	461	498	—	193	306
Gd	64	35.8	68.0	470	509	—	199	316
Tb	65	37.5	71.7	435	140	—	211	333
Dy	66	39.1	95.0	462	146	—	220	345
Ho	67	41.3	79.3	128	153	—	232	361
Er	68	42.6	82.0	133	159	—	242	370
Tu	69	44.8	86.3	139	168	—	257	387
Yb	70	46.1	88.7	144	174	—	265	396
Lu	71	48.4	93.2	151	184	—	281	414
Hf	72	50.6	96.9	157	191	—	291	426
Ta	73	52.2	100.7	164	200	246	305	440
W	74	54.6	105.4	171	209	258	320	456
Os	76	58.6	112.9	186	226	278	346	480
Ir	77	61.2	117.9	194	237	292	362	498
Pt	78	64.2	123	205	248	304	376	518
Au	79	66.7	128	214	260	317	390	537
Hg	80	69.3	132	223	272	330	404	552
Tl	81	71.7	136	231	282	341	416	568
Pb	82	74.4	141	241	294	354	429	585
Bi	83	78.1	145	253	310	372	448	612
Rn	86	84.7	159	278	341	—	476	657
Ra	88	91.1	172	304	371	433	509	708
Th	90	97.0	143	327	399	460	536	755
U	92	104.2	153	352	423	488	566	805

4. 原子散射因子

(1) 轻原子及离子的散射因子

$\frac{\sin\theta}{\lambda} \times 10^{-3}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	方法*
原子 或离子													
H	1.0	0.81	0.48	0.25	0.13	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	
He	2.0	1.88	1.46	1.05	0.75	0.52	0.35	0.24	0.18	0.14	0.11	0.09	H
Li ⁺	2.0	1.86	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	H
Li	3.0	2.2	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	H
Be ²⁺	2.0	2.0	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	I
Be	4.0	2.9	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	I
B ³⁺	2.0	1.89	1.9	1.8	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	0.7	I
B	5.0	3.5	2.4	1.9	1.7	1.5	1.4	1.2	1.2	1.0	0.9	0.7	I
C	6.0	4.6	3.0	2.2	1.9	1.7	1.6	1.4	1.3	1.16	1.0	0.9	I
N ⁴⁺	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.16	I
N ³⁺	4.0	3.7	3.0	2.4	2.0	1.8	1.66	1.56	1.49	1.39	1.28	1.17	I
N	7.0	5.8	4.2	3.0	2.3	1.9	1.65	1.54	1.49	1.39	1.29	1.17	I
O	8.0	7.1	5.3	3.9	2.9	2.2	1.8	1.6	1.5	1.4	1.35	1.26	H
O ²⁻	10.0	8.0	5.5	3.8	2.7	2.1	1.8	1.5	1.5	1.4	1.35	1.26	H+I
F	9.0	7.8	6.2	4.45	3.35	2.65	2.15	1.9	1.7	1.6	1.5	1.35	H
F ⁻	10.0	8.7	6.7	4.8	3.5	2.8	2.2	1.9	1.7	1.55	1.5	1.35	H
Ne	10.0	9.3	7.5	5.8	4.4	3.4	2.65	2.2	1.9	1.65	1.55	1.5	I
Na ⁺	10.0	9.5	8.2	6.7	5.25	4.05	3.2	2.65	2.25	1.95	1.75	1.6	H
Na	11.0	9.65	8.2	6.7	5.25	4.05	3.2	2.65	2.25	1.95	1.75	1.6	H
Mg ²⁺	10.0	9.75	8.6	7.25	5.95	4.8	3.85	3.15	2.55	2.2	2.0	1.8	I
Mg	12.0	10.5	8.6	7.25	5.95	4.8	3.85	3.15	2.55	2.2	2.0	1.8	I
Al ³⁺	10.0	9.7	8.9	7.8	6.65	5.5	4.45	3.65	3.1	2.65	2.3	2.0	H
Al	13.0	11.0	8.95	7.75	6.6	5.5	4.5	3.7	3.1	2.65	2.3	2.0	H+I
Si ⁴⁺	10.0	9.75	9.15	8.25	7.15	6.05	5.05	4.2	3.4	2.95	2.6	2.3	H
Si	14.0	11.35	9.4	8.2	7.15	6.1	5.1	4.2	3.4	2.95	2.6	2.3	H+I
P ⁵⁺	10.0	9.8	9.25	8.45	7.5	6.55	5.65	4.8	4.05	3.4	3.0	2.6	I
P	15.0	12.4	10.0	8.45	7.45	6.5	5.65	4.8	4.05	3.4	3.0	2.6	I
P ³⁻	18.0	12.7	9.8	8.4	7.45	6.5	5.65	4.85	4.05	3.4	3.0	2.6	I
S ⁶⁺	10.0	9.85	9.4	8.7	7.85	6.85	6.05	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	I
S	16.0	13.6	10.7	8.95	7.85	6.85	6.0	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	I
S ²⁻	18.0	14.3	10.7	8.9	7.85	6.85	6.0	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	I
Cl	17.0	14.6	11.3	9.25	8.05	7.25	6.5	5.75	5.05	4.4	3.85	3.35	H+I
Cl ⁻	18.0	15.2	11.5	9.3	8.05	7.25	6.5	5.75	5.05	4.4	3.85	3.35	H
A	18.0	15.9	12.6	10.4	8.7	7.8	7.0	6.2	5.4	4.7	4.1	3.6	I
K ⁺	18.0	16.5	13.3	10.8	8.85	7.75	7.05	6.44	5.9	5.3	4.8	4.2	H
Ca ²⁺	18.0	16.8	14.0	11.5	9.3	8.1	7.35	6.7	6.2	5.7	5.1	4.6	H
Sc ³⁺	18.0	16.7	14.0	11.4	9.4	8.3	7.6	6.9	6.4	5.8	5.35	4.85	I
Ti ⁴⁺	18.0	17.0	14.4	11.9	9.9	8.5	7.85	7.3	6.7	6.15	5.65	5.05	I
Rb ⁺	36.0	33.6	28.7	24.6	21.4	18.9	16.7	14.6	12.8	11.2	9.9	8.9	H

* 字母H表示用哈特利 (Hartree) 方法所获得的数值;

I 表示根据较轻及较重原子哈特利数值用内插法所得的数值。

(2)重原子的散射因子*

原子	$\frac{\sin\theta}{\lambda} \times 10^{-3}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
K	19	16.5	13.3	10.8	9.2	7.9	6.7	5.9	5.2	4.6	4.2	3.7	3.3	
Ca	20	17.5	14.1	11.4	9.7	8.4	7.3	6.3	5.6	4.9	4.5	4.0	3.6	
Sc	21	18.4	14.9	12.1	10.3	8.9	7.7	6.7	5.9	5.3	4.7	4.3	3.9	
Ti	22	19.3	15.7	12.8	10.9	9.5	8.2	7.2	6.3	5.6	5.0	4.6	4.2	
V	23	20.2	16.6	13.5	11.5	10.1	8.7	7.6	6.7	5.9	5.3	4.9	4.4	
Cr	24	21.1	17.4	14.2	12.1	10.6	9.2	8.0	7.1	6.3	5.7	5.1	4.6	
Mn	25	22.1	18.2	14.9	12.7	11.1	9.7	8.4	7.5	6.6	6.0	5.4	4.9	
Fe	26	23.1	18.9	15.6	13.3	11.6	10.2	8.9	7.9	7.0	6.3	5.7	5.2	
Co	27	24.1	19.8	16.4	14.0	12.1	10.7	9.3	8.3	7.3	6.7	6.0	5.5	
Ni	28	25.0	20.7	17.2	14.6	12.7	11.2	9.8	8.7	7.7	7.0	6.3	5.8	
Cu	29	25.9	21.6	17.9	15.2	13.3	11.7	10.2	9.1	8.1	7.3	6.6	6.0	
Zn	30	26.8	22.4	18.6	15.8	13.9	12.2	10.7	9.6	8.5	7.6	6.9	6.3	
Ga	31	27.8	23.3	19.3	16.5	14.5	12.7	11.2	10.0	8.9	7.9	7.3	6.7	
Ge	32	28.8	24.1	20.0	17.1	15.0	13.2	11.6	10.4	9.3	8.3	7.6	7.0	
As	33	29.7	25.0	20.8	17.7	15.6	13.8	12.1	10.8	9.7	8.7	7.9	7.3	
Se	34	30.6	25.8	21.5	18.3	16.1	14.3	12.6	11.2	10.0	9.0	8.2	7.5	
Br	35	31.6	26.6	22.3	18.9	16.7	14.8	13.1	11.7	10.4	9.4	8.6	7.8	
Kr	36	32.5	27.4	23.0	19.5	17.3	15.3	13.6	12.1	10.8	9.8	8.9	8.1	
Rb	37	33.5	28.2	23.8	20.2	17.9	15.9	14.1	12.5	11.2	10.2	9.2	8.4	
Sr	38	34.4	29.0	24.5	20.8	18.4	16.4	14.6	12.9	11.6	10.5	9.5	8.7	
Y	39	35.4	29.9	25.3	21.5	19.0	17.0	15.1	13.4	12.0	10.9	9.9	9.0	
Zr	40	36.3	30.8	26.0	22.1	19.7	17.5	15.6	13.8	12.4	11.2	10.2	9.3	
Nb	41	37.3	31.7	26.8	22.8	20.2	18.1	16.0	14.3	12.8	11.6	10.6	9.7	
Mo	42	38.2	32.6	27.6	23.5	20.8	18.6	16.5	14.8	13.2	12.0	10.9	10.0	
Tc	43	39.1	33.4	28.3	24.1	21.3	19.1	17.0	15.2	13.6	12.3	11.3	10.3	
Ru	44	40.0	34.3	29.1	24.7	21.9	19.6	17.5	15.6	14.1	12.7	11.6	10.6	
Rh	45	41.0	35.1	29.9	25.4	22.5	20.2	18.0	16.1	14.5	13.1	12.0	11.0	
Pd	46	41.9	36.0	30.7	26.2	23.1	20.8	18.5	16.6	14.9	13.6	12.3	11.3	
Ag	47	42.8	36.9	31.5	26.9	23.8	21.3	19.0	17.1	15.3	14.0	12.7	11.7	
Cd	48	43.7	37.7	32.2	27.5	24.4	21.8	19.6	17.6	15.7	14.3	13.0	12.0	
In	49	44.7	38.6	33.0	28.1	25.0	22.4	20.1	18.0	16.2	14.7	13.4	12.3	
Sn	50	45.7	39.5	33.8	28.7	25.6	22.9	20.6	18.5	16.6	15.1	13.7	12.7	
Sb	51	46.7	40.4	34.6	29.5	26.3	23.5	21.1	19.0	17.0	15.5	14.1	13.0	

续附表 4

原子	$\frac{\sin\theta}{\lambda} \times 10^{-3}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Tc	52	47.7	41.3	35.4	30.3	26.9	24.0	21.7	19.5	17.5	16.0	14.5	13.3	
I	53	48.6	42.1	36.1	31.0	27.5	24.6	22.2	20.0	17.9	16.4	14.8	13.6	
Xe	54	49.6	43.0	36.8	31.6	28.0	25.2	22.7	20.4	18.4	16.7	15.2	13.9	
Cs	55	50.7	43.8	37.6	32.4	28.7	25.8	23.2	20.8	18.8	17.0	15.6	14.5	
Ba	56	51.7	44.7	38.4	33.1	29.3	26.4	23.7	21.3	19.2	17.4	16.0	14.7	
La	57	52.6	45.6	39.3	33.8	29.8	26.9	24.3	21.9	19.7	17.9	16.4	15.0	
Ce	58	53.6	46.5	40.1	34.5	30.4	27.4	24.8	22.4	20.2	18.4	16.6	15.3	
Pr	59	54.5	47.4	40.9	35.2	31.1	28.0	25.4	22.9	20.6	18.8	17.1	15.7	
Nd	60	55.4	48.3	41.6	35.9	31.8	28.6	25.9	23.4	21.1	19.2	17.5	16.1	
Pm	61	56.4	49.1	42.4	36.6	32.4	29.2	26.4	23.9	21.5	19.6	17.9	16.4	
Sm	62	57.3	50.0	43.2	37.3	32.9	29.8	26.9	24.4	22.0	20.0	18.3	16.8	
Eu	63	58.3	50.9	44.0	38.1	33.5	30.4	27.5	24.9	22.4	20.4	18.7	17.1	
Gd	64	59.3	51.7	44.8	38.8	34.1	31.0	28.1	25.4	22.9	20.8	19.1	17.5	
Tb	65	60.2	52.6	45.7	39.6	34.7	31.6	28.6	25.9	23.4	21.2	19.5	17.9	
Dy	66	61.1	53.6	46.5	40.4	35.4	32.2	29.2	26.3	23.9	21.6	19.9	18.3	
Ho	67	62.1	54.5	47.3	41.1	36.1	32.7	29.7	26.8	24.3	22.0	20.3	18.6	
Er	68	63.0	55.3	48.1	41.7	36.7	33.3	30.2	27.3	24.7	22.4	20.7	18.9	
Tu	69	64.0	56.2	48.9	42.4	37.4	33.9	30.8	27.9	25.2	22.9	21.0	19.3	
Yb	70	64.9	57.0	49.7	43.2	38.0	34.4	31.3	28.4	25.7	23.3	21.4	19.7	
Lu	71	65.9	57.8	50.4	43.9	38.7	35.0	31.8	28.9	26.2	23.8	21.8	20.0	
Hf	72	66.8	58.6	51.2	44.5	39.3	35.6	32.3	29.3	26.7	24.2	22.3	20.4	
Ta	73	67.8	59.5	52.0	45.3	39.9	36.2	32.9	29.8	27.1	24.7	22.6	20.9	
W	74	68.8	60.4	52.8	46.1	40.5	36.8	33.5	30.4	27.6	25.2	23.0	21.3	
Re	75	69.8	61.3	53.6	46.8	41.1	37.4	34.0	30.9	28.1	25.6	23.4	21.6	
Os	76	70.8	62.2	54.4	47.5	41.7	38.0	34.6	31.4	28.6	26.0	23.9	22.0	
Ir	77	71.7	63.1	55.3	48.2	42.4	38.6	35.1	32.0	29.0	26.5	24.3	22.3	
Pt	78	72.6	64.0	56.2	48.9	43.1	39.2	35.6	32.5	29.5	27.0	24.7	22.7	
Au	79	73.6	65.0	57.0	49.7	43.8	39.8	36.2	33.1	30.0	27.4	25.1	23.1	
Hg	80	74.6	65.9	57.9	50.5	44.4	40.5	36.8	33.6	30.6	27.8	25.6	23.6	
Tl	81	75.5	66.7	58.7	51.2	45.0	41.1	37.4	34.1	31.1	28.3	26.0	24.1	
Pb	82	76.5	67.5	59.5	51.9	45.7	41.6	37.9	34.6	31.5	28.8	26.4	24.5	
Bi	83	77.5	68.4	60.4	52.7	46.4	42.2	38.5	35.1	32.0	29.2	26.8	24.8	
Po	84	78.4	69.4	61.3	53.5	47.1	42.8	39.1	35.6	32.6	29.7	27.2	25.2	
At	85	79.4	70.3	62.1	54.2	47.7	43.4	39.6	36.2	33.1	30.1	27.6	25.6	
Rn	86	80.3	71.3	63.0	55.1	48.4	44.0	40.2	36.8	33.5	30.5	28.0	26.0	
Fr	87	81.3	72.2	63.8	55.8	49.1	44.5	40.7	37.3	34.0	31.0	28.4	26.4	
Ra	88	82.2	73.2	64.6	56.5	49.8	45.1	41.3	37.8	34.6	31.5	28.8	26.7	
Ac	89	83.2	74.1	65.5	57.3	50.4	45.8	41.8	38.3	35.1	32.0	29.2	27.1	
Th	90	84.1	75.1	66.3	58.1	51.1	46.5	42.4	38.8	35.5	32.4	29.6	27.5	
Pa	91	85.1	76.0	67.1	58.8	51.7	47.1	43.0	39.3	36.0	32.8	30.1	27.9	
U	92	86.0	76.9	67.9	59.6	52.4	47.7	43.5	39.8	36.5	33.3	30.6	28.3	

* 根据托马斯-费密 (Thomas-Fermi) 方法计算得出。

(3) 原子散射因子校正值 Δf

Δf 元素 λ/λ_K	0.7	0.8	0.9	0.95	1.005	1.05	1.1	1.2	1.4	1.8	∞
Ti	-0.18	-0.67	-1.75	-2.78	-5.83	-3.38	-2.77	-2.26	-1.88	-1.62	-1.37
V	-0.18	-0.67	-1.73	-2.76	-5.78	-3.35	-2.75	-2.24	-1.86	-1.60	-1.36
Cr	-0.18	-0.66	-1.71	-2.73	-5.73	-3.32	-2.72	-2.22	-1.84	-1.58	-1.34
Mn	-0.18	-0.66	-1.71	-2.72	-5.71	-3.31	-2.71	-2.21	-1.83	-1.58	-1.34
Fe	-0.17	-0.65	-1.70	-2.71	-5.69	-3.30	-2.70	-2.21	-1.83	-1.58	-1.33
Co	-0.17	-0.65	-1.69	-2.69	-5.66	-3.28	-2.69	-2.19	-1.82	-1.57	-1.33
Ni	-0.17	-0.64	-1.68	-2.68	-5.63	-3.26	-2.67	-2.18	-1.81	-1.56	-1.32
Cu	-0.17	-0.64	-1.67	-2.66	-5.60	-3.24	-2.66	-2.17	-1.80	-1.55	-1.31
Zn	-0.16	-0.64	-1.67	-2.65	-5.58	-3.23	-2.65	-2.16	-1.79	-1.54	-1.30
Ge	-0.16	-0.63	-1.65	-2.63	-5.53	-3.20	-2.62	-2.14	-1.77	-1.53	-1.29
Sr	-0.15	-0.62	-1.62	-2.56	-5.41	-3.13	-2.56	-2.10	-1.73	-1.49	-1.26
Zr	-0.15	-0.61	-1.60	-2.55	-5.37	-3.11	-2.55	-2.08	-1.72	-1.48	-1.25
Nb	-0.15	-0.61	-1.59	-2.53	-5.34	-3.10	-2.53	-2.07	-1.71	-1.47	-1.24
Mo	-0.15	-0.60	-1.58	-2.52	-5.32	-3.08	-2.52	-2.06	-1.70	-1.47	-1.24
W	-0.13	-0.54	-1.45	-2.42	-4.94	-2.85	-2.33	-1.90	-1.57	-1.36	-1.15

5. 洛伦兹-偏振因子 $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right)$

θ°	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2	1639	1486	1354	1239	1138	1048	968.9	898.3	835.1	778.4
3	727.2	680.9	638.8	600.5	565.6	533.6	504.3	477.3	452.3	429.3
4	408.0	388.2	369.9	352.7	336.8	321.9	308.0	294.9	282.6	271.1
5	260.3	250.1	240.5	231.4	222.9	214.7	207.1	199.8	192.9	186.3
6	180.1	174.2	168.5	163.1	158.0	153.1	148.4	144.0	139.7	135.6
7	131.7	128.0	124.4	120.9	117.6	114.4	111.4	108.5	105.6	102.9
8	100.3	97.80	95.37	93.03	90.78	88.60	86.51	84.48	82.52	80.63
9	78.79	77.02	75.31	73.66	72.05	70.49	68.99	67.53	66.12	64.74
10	63.41	62.12	60.87	59.65	58.46	57.32	56.20	55.11	54.06	53.03
11	52.04	51.06	50.12	49.19	48.30	47.43	46.58	45.75	44.94	44.16
12	43.39	42.64	41.91	41.20	40.50	39.82	39.16	38.51	37.88	37.27
13	36.67	36.08	35.50	34.94	34.39	33.85	33.33	32.81	32.31	31.82
14	31.34	30.87	30.41	29.96	29.51	29.08	28.66	28.24	27.83	27.44
15	27.05	26.66	26.29	25.92	25.56	25.21	24.86	24.52	24.19	23.86
16	23.54	23.23	22.92	22.61	22.32	22.02	21.74	21.46	21.18	20.91
17	20.64	20.38	20.12	19.87	19.62	19.38	19.14	18.90	18.67	18.44
18	18.22	18.00	17.78	17.57	17.36	17.15	16.95	16.75	16.56	16.36
19	16.17	15.99	15.80	15.62	15.45	15.27	15.10	14.93	14.76	14.60
20	14.44	14.28	14.12	13.97	13.81	13.66	13.52	13.37	13.23	13.09
21	12.95	12.81	12.68	12.54	12.41	12.28	12.15	12.03	11.91	11.78
22	11.66	11.54	11.43	11.31	11.20	11.09	10.98	10.87	10.76	10.65
23	10.55	10.45	10.35	10.24	10.15	10.05	9.951	9.857	9.763	9.671
24	9.579	9.489	9.400	9.313	9.226	9.141	9.057	8.973	8.891	8.810
25	8.730	8.651	8.573	8.496	8.420	8.345	8.271	8.198	8.126	8.054
26	7.984	7.915	7.846	7.778	7.711	7.645	7.580	7.515	7.452	7.389

续附表 5

θ°	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
27	7.327	7.266	7.205	7.145	7.086	7.027	6.969	6.912	6.856	6.800
28	6.745	6.692	6.637	6.584	6.532	6.480	6.429	6.379	6.329	6.279
29	6.230	6.183	6.135	6.088	6.042	5.995	5.950	5.905	5.861	5.817
30	5.774	5.731	5.688	5.647	5.605	5.564	5.524	5.484	5.445	5.406
31	5.367	5.329	5.292	5.254	5.218	5.181	5.145	5.110	5.075	5.040
32	5.006	4.972	4.939	4.906	4.873	4.841	4.809	4.777	4.746	4.715
33	4.685	4.655	4.625	4.595	4.566	4.538	4.509	4.481	4.453	4.426
34	4.399	4.372	4.346	4.320	4.294	4.268	4.243	4.218	4.193	4.169
35	4.145	4.121	4.097	4.074	4.052	4.029	4.006	3.984	3.962	3.941
36	3.919	3.898	3.877	3.857	3.836	3.816	3.797	3.777	3.758	3.739
37	3.720	3.701	3.683	3.665	3.647	3.629	3.612	3.594	3.577	3.561
38	3.544	3.527	3.513	3.497	3.481	3.465	3.449	3.434	3.419	3.404
39	3.389	3.375	3.361	3.347	3.333	3.320	3.306	3.293	3.280	3.268
40	3.255	3.242	3.230	3.218	3.206	3.194	3.183	3.171	3.160	3.149
41	3.138	3.127	3.117	3.106	3.096	3.086	3.076	3.067	3.057	3.048
42	3.038	3.029	3.020	3.012	3.003	2.994	2.986	2.978	2.970	2.962
43	2.954	2.945	2.939	2.932	2.925	2.918	2.911	2.901	2.897	2.891
44	2.884	2.878	2.872	2.866	2.860	2.855	2.849	2.844	2.838	2.833
45	2.828	2.824	2.819	2.814	2.810	2.805	2.801	2.797	2.793	2.789
46	2.785	2.782	2.778	2.775	2.772	2.769	2.766	2.763	2.760	2.757
47	2.755	2.752	2.750	2.748	2.746	2.744	2.742	2.740	2.738	2.737
48	2.736	2.735	2.733	2.732	2.731	2.730	2.730	2.729	2.729	2.728
49	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.729	2.729	2.730	2.730
50	2.731	2.732	2.733	2.734	2.735	2.737	2.738	2.740	2.741	2.743
51	2.745	2.747	2.749	2.751	2.753	2.755	2.758	2.760	2.763	2.766
52	2.769	2.772	2.775	2.778	2.782	2.785	2.788	2.792	2.795	2.799
53	2.803	2.807	2.811	2.815	2.820	2.824	2.828	2.833	2.838	2.843
54	2.848	2.853	2.858	2.863	2.868	2.874	2.879	2.885	2.890	2.896
55	2.902	2.908	2.914	2.921	2.927	2.933	2.940	2.946	2.953	2.960
56	2.967	2.974	2.981	2.988	2.996	3.004	3.011	3.019	3.026	3.034
57	3.042	3.050	3.059	3.067	3.075	3.084	3.092	3.101	3.110	3.119
58	3.128	3.137	3.147	3.156	3.166	3.175	3.185	3.195	3.205	3.215
59	3.225	3.235	3.246	3.256	3.267	3.278	3.289	3.300	3.311	3.322
60	3.333	3.345	3.356	3.368	3.380	3.392	3.404	3.416	3.429	3.441
61	3.454	3.466	3.479	3.492	3.505	3.518	3.532	3.545	3.559	3.573
62	3.587	3.601	3.615	3.629	3.643	3.658	3.673	3.688	3.703	3.718
63	3.733	3.749	3.764	3.780	3.796	3.812	3.828	3.844	3.861	3.878
64	3.894	3.911	3.928	3.946	3.963	3.980	3.998	4.016	4.034	4.052
65	4.071	4.090	4.108	4.127	4.147	4.166	4.185	4.205	4.225	4.245
66	4.265	4.285	4.306	4.327	4.348	4.369	4.390	4.412	4.434	4.456
67	4.478	4.500	4.523	4.546	4.569	4.592	4.616	4.640	4.664	4.688
68	4.712	4.737	4.762	4.787	4.812	4.838	4.864	4.890	4.916	4.943
69	4.970	4.997	5.024	5.052	5.080	5.109	5.137	5.166	5.195	5.224
70	5.254	5.284	5.315	5.345	5.376	5.408	5.440	5.471	5.504	5.536
71	5.569	5.602	5.636	5.670	5.705	5.740	5.775	5.810	5.846	5.883
72	5.919	5.956	5.994	6.032	6.071	6.109	6.149	6.189	6.229	6.270
73	6.311	6.352	6.394	6.437	6.480	6.524	6.568	6.613	6.658	6.703

续附表 5

θ°	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
74	6.750	6.797	6.844	6.892	6.941	6.991	7.041	7.091	7.142	7.194
75	7.247	7.300	7.354	7.409	7.465	7.521	7.578	7.636	7.694	7.753
76	7.813	7.874	7.936	7.999	8.063	8.128	8.193	8.259	8.327	8.395
77	8.465	8.536	8.607	8.680	8.754	8.829	8.905	8.982	9.061	9.142
78	9.223	9.305	9.389	9.474	9.561	9.649	9.739	9.831	9.924	10.02
79	10.12	10.21	10.31	10.41	10.52	10.62	10.73	10.84	10.95	11.06
80	11.18	11.30	11.42	11.54	11.67	11.80	11.93	12.06	12.20	12.34
81	12.48	12.63	12.78	12.93	13.08	13.24	13.40	13.57	13.74	13.92
82	14.10	14.28	14.47	14.66	14.86	15.07	15.28	15.49	15.71	15.94
83	16.17	16.41	16.66	16.91	17.17	17.44	17.72	18.01	18.31	18.61
84	18.93	19.25	19.59	19.94	20.30	20.68	21.07	21.47	21.89	22.32
85	22.77	23.24	23.73	24.24	24.78	25.34	25.92	26.52	27.16	27.83
86	28.53	29.27	30.04	30.86	31.73	32.64	33.60	34.63	35.72	36.88
87	38.11	39.43	40.84	42.36	44.00	45.76	47.68	49.76	52.02	54.50

6. 德拜-瓦洛温度因子

$$\text{温度因子} = e^{-B} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2, B = \frac{6h^2}{m_e k \Theta} \left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\}$$

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-3}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
0.0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.1	1.000	0.999	0.996	0.991	0.984	0.975	0.964	0.952	0.938	0.923	0.905	0.886	0.866
0.2	1.000	0.998	0.992	0.982	0.968	0.951	0.931	0.906	0.880	0.850	0.819	0.785	0.750
0.3	1.000	0.997	0.988	0.973	0.953	0.928	0.898	0.863	0.826	0.784	0.741	0.695	0.649
0.4	1.000	0.996	0.984	0.964	0.938	0.905	0.866	0.821	0.774	0.724	0.670	0.616	0.562
0.5	1.000	0.995	0.980	0.955	0.924	0.882	0.834	0.782	0.726	0.667	0.607	0.548	0.487
0.6	1.000	0.994	0.976	0.947	0.909	0.860	0.804	0.745	0.681	0.615	0.549	0.484	0.421
0.7	1.000	0.993	0.972	0.939	0.894	0.839	0.776	0.710	0.639	0.567	0.497	0.429	0.365
0.8	1.000	0.992	0.968	0.931	0.880	0.818	0.750	0.676	0.599	0.523	0.449	0.380	0.314
0.9	1.000	0.991	0.964	0.923	0.866	0.798	0.724	0.644	0.561	0.482	0.406	0.336	0.273
1.0	1.000	0.990	0.960	0.915	0.852	0.779	0.698	0.613	0.527	0.445	0.368	0.298	0.236
1.1	1.000	0.989	0.957	0.907	0.839	0.759	0.672	0.584	0.494	0.410	0.333	0.264	0.205
1.2	1.000	0.988	0.953	0.898	0.826	0.740	0.649	0.556	0.464	0.378	0.301	0.234	0.178
1.3	1.000	0.987	0.950	0.890	0.813	0.722	0.626	0.529	0.435	0.349	0.273	0.207	0.154
1.4	1.000	0.986	0.946	0.882	0.800	0.704	0.604	0.503	0.408	0.322	0.247	0.184	0.133
1.5	1.000	0.985	0.942	0.874	0.787	0.687	0.582	0.479	0.383	0.297	0.223	0.167	0.116
1.6	1.000	0.984	0.938	0.866	0.774	0.670	0.562	0.458	0.359	0.274	0.202	0.144	0.100
1.7	1.000	0.983	0.935	0.858	0.762	0.654	0.543	0.436	0.337	0.252	0.183	0.128	0.086
1.8	1.000	0.982	0.931	0.850	0.750	0.638	0.523	0.414	0.316	0.233	0.165	0.113	0.075
1.9	1.000	0.981	0.927	0.842	0.739	0.622	0.505	0.394	0.296	0.215	0.149	0.100	0.065
2.0	1.000	0.980	0.924	0.834	0.727	0.607	0.487	0.375	0.278	0.198	0.135	0.089	0.056
2.2	1.000	0.978	0.916	0.820	0.719	0.577	0.452	0.340	0.245	0.169	0.110		
2.4	1.000	0.976	0.908	0.806	0.698	0.549	0.421	0.327	0.215	0.144	0.090		

续附表 6

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-3}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
$B \cdot 10^{16}$													
2.6	1.000	0.974	0.901	0.791	0.677	0.522	0.391	0.283	0.190	0.122	0.074		
2.8	1.000	0.972	0.894	0.777	0.657	0.497	0.361	0.254	0.167	0.108	0.060		
3.0	1.000	0.970	0.887	0.763	0.638	0.472	0.348	0.230	0.147	0.089	0.049		
3.5	1.000	0.966	0.869	0.730	0.592	0.419	0.284	0.180	0.106	0.059	0.036		
4.0	1.000	0.961	0.852	0.698	0.549	0.368	0.237	0.141	0.078	0.039	0.018		
4.5	1.000	0.956	0.835	0.667	0.487	0.325	0.198	0.111	0.056				
5.0	1.000	0.951	0.819	0.638	0.449	0.287	0.165	0.106	0.041				
5.5	1.000	0.946	0.793	0.610	0.415	0.253	0.138	0.068	0.027				
6.0	1.000	0.942	0.786	0.583	0.383	0.223	0.115	0.054	0.011				
7.0	1.000	0.932	0.763	0.533	0.326	0.174	0.080						
8.0	1.000	0.923	0.726	0.487	0.278	0.135	0.056						
9.0	1.000	0.914	0.698	0.445	0.237	0.105	0.039						
10.0	1.000	0.905	0.670	0.407	0.202	0.082	0.027						

7. 吸 收 因 子

(1) 圆柱状粉末试样, 当 $\mu_r < 5$ 时的吸收因子 $A(\theta)$

$\sin^2 \theta$	0	0.0302	0.1170	0.2500	0.4132	0.5868	0.7500	0.8830	0.9699	1.000
θ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
μ_r										
0.0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
0.1	0.847	0.8475	0.9481	0.8486	0.8493	0.8499	0.850	0.8502	0.8505	0.851
0.2	0.712	0.7135	0.7150	0.7165	0.7181	0.7200	0.7222	0.7245	0.7270	0.729
0.3	0.600	0.6022	0.6050	0.6082	0.6120	0.6170	0.6221	0.6252	0.6310	0.635
0.4	0.510	0.5135	0.5162	0.5200	0.5245	0.5308	0.5390	0.5460	0.5510	0.556
0.5	0.435	0.4362	0.4401	0.4465	0.4540	0.4626	0.4720	0.4800	0.4875	0.490
0.6	0.369	0.3709	0.375	0.3832	0.3910	0.4020	0.4145	0.4255	0.4330	0.436
0.7	0.314	0.3160	0.3220	0.3312	0.3420	0.3555	0.3690	0.3801	0.3899	0.393
0.8	0.268	0.2701	0.2762	0.2862	0.2985	0.3130	0.3278	0.3410	0.3520	0.356
0.9	0.230	0.2320	0.2385	0.2500	0.2640	0.2792	0.2945	0.3088	0.3198	0.324
1.0	0.1977	0.2002	0.2075	0.2190	0.2338	0.2507	0.2672	0.2810	0.2910	0.295
1.1	0.1698	0.1722	0.1800	0.1920	0.2070	0.2250	0.2434	0.2582	0.2685	0.2715
1.2	0.1459	0.1487	0.1571	0.1702	0.1865	0.2052	0.2232	0.2381	0.2473	0.2510
1.3	0.1256	0.1285	0.1375	0.1512	0.1680	0.1870	0.2050	0.2202	0.2303	0.2335
1.4	0.1084	0.1115	0.1203	0.1342	0.1518	0.1710	0.1892	0.2044	0.2184	0.2180
1.5	0.0938	0.0967	0.1060	0.1200	0.1374	0.1569	0.1749	0.1900	0.2012	0.2050
1.6	0.0811	0.0841	0.0940	0.1085	0.1266	0.1452	0.1632	0.1808	0.1900	0.1932
1.7	0.0710	0.0744	0.0839	0.0980	0.1153	0.1345	0.1525	0.1679	0.1783	0.1824
1.8	0.0615	0.0695	0.0747	0.0888	0.1063	0.1250	0.1426	0.1580	0.1692	0.1730
1.9	0.0537	0.0571	0.0670	0.0812	0.0983	0.1171	0.1346	0.1496	0.1605	0.1644
2.0	0.0471	0.0502	0.0600	0.0741	0.0914	0.1099	0.1271	0.1420	0.1528	0.1567
2.1	0.0416	0.0450	0.0545	0.0683	0.0856	0.1039	0.1205	0.1348	0.1455	0.1493
2.2	0.0367	0.0402	0.0500	0.0636	0.0800	0.0961	0.1146	0.1277	0.1388	0.1426
2.3	0.0324	0.0356	0.0453	0.0588	0.0748	0.0901	0.1083	0.1225	0.1330	0.1365
2.4	0.0287	0.0317	0.0412	0.0548	0.0706	0.0859	0.1037	0.1169	0.1271	0.1309

续附表 7

$\sin^2\theta$	0	0.0302	0.1170	0.2500	0.4132	0.5868	0.7500	0.8830	0.9699	1.0000
θ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
μ_r										
2.5	0.0255	0.0288	0.0380	0.0510	0.0665	0.0812	0.0978	0.1120	0.1220	0.1256
2.6	0.0227	0.0258	0.0349	0.0478	0.0631	0.0777	0.0947	0.1073	0.1173	0.1211
2.7	0.0202	0.0233	0.0322	0.0447	0.0594	0.0737	0.0903	0.1032	0.1131	0.1167
2.8	0.01803	0.0212	0.0300	0.0420	0.0563	0.0702	0.0870	0.0998	0.1095	0.1127
2.9	0.01607	0.0190	0.0277	0.0395	0.0534	0.0671	0.0833	0.0960	0.1056	0.1089
3.0	0.01436	0.0173	0.0262	0.0375	0.0510	0.0640	0.0797	0.0914	0.0993	0.1054
3.1	0.01288	0.0158	0.0244	0.0356	0.0490	0.0627	0.0766	0.0890	0.0984	0.1021
3.2	0.01159	0.0142	0.0228	0.0338	0.0463	0.0604	0.0740	0.0862	0.0956	0.0990
3.3	0.01049	0.0130	0.0215	0.0321	0.0447	0.0582	0.0715	0.0836	0.0928	0.0961
3.4	0.00955	0.0121	0.0205	0.0306	0.0430	0.0561	0.0691	0.0810	0.0900	0.0933
3.5	0.00871	0.0111	0.0192	0.0293	0.0413	0.0541	0.0670	0.0786	0.0874	0.0906
3.6	0.00796	0.0106	0.0179	0.0281	0.0399	0.0521	0.0649	0.0762	0.0850	0.0881
3.7	0.00729	0.00988	0.0171	0.0270	0.0384	0.0504	0.0628	0.0742	0.0828	0.0858
3.8	0.00670	0.00928	0.0162	0.0260	0.0370	0.0489	0.0611	0.0722	0.0806	0.0836
3.9	0.00617	0.00867	0.0155	0.0250	0.0358	0.0473	0.0595	0.0701	0.0786	0.0815
4.0	0.00568	0.00810	0.0147	0.0239	0.0347	0.0458	0.0576	0.0682	0.0764	0.0794
4.1	0.00525	0.00755	0.0140	0.0230	0.0335	0.0445	0.0559	0.0663	0.0745	0.0774
4.2	0.00488	0.00715	0.0134	0.0222	0.0324	0.0432	0.0544	0.0645	0.0726	0.0755
4.3	0.00453	0.00678	0.0128	0.0215	0.0315	0.0420	0.0528	0.0630	0.0710	0.0738
4.4	0.00420	0.00641	0.0124	0.0207	0.0305	0.0408	0.0517	0.0615	0.0692	0.0721
4.5	0.00391	0.00604	0.0119	0.0201	0.0297	0.0398	0.0502	0.0600	0.0677	0.0705
4.6	0.00364	0.00569	0.0114	0.0195	0.0289	0.0388	0.0492	0.0587	0.0662	0.0689
4.7	0.00340	0.00539	0.0110	0.0188	0.0281	0.0378	0.0479	0.0574	0.0650	0.0675
4.8	0.00316	0.00518	0.0106	0.0183	0.0274	0.0370	0.0467	0.0560	0.0636	0.0661
4.9	0.00294	0.00492	0.0103	0.0178	0.0267	0.0361	0.0457	0.0550	0.0622	0.0647
5.0	0.00275	0.00468	0.0100	0.0173	0.0260	0.0352	0.0448	0.0540	0.0610	0.0635

(2)圆柱状粉末试样, 当 $\mu_r > 5$ 时的吸收因子 $A(\theta)$ 表中数值, 以 $\theta = 90^\circ$ 时, $A(\theta) = 100$

$\sin^2\theta$	0	0.0302	0.1170	0.2500	0.4132	0.5868	0.7500	0.8830	0.9699	1.0000
θ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
μ_r										
5.0	4.34	7.28	15.83	27.33	40.85	55.54	70.8	84.8	94.7	100
5.5	3.50	6.44	14.90	26.35	39.90	54.76	70.0	84.3	94.5	100
6.0	2.91	5.81	14.19	25.57	39.06	53.89	69.3	83.9	94.4	100
6.5	2.44	5.32	13.59	24.92	38.40	53.27	68.9	83.6	94.3	100
7.0	2.12	4.96	13.12	24.35	37.82	52.74	68.4	83.4	94.2	100
7.5	1.83	4.67	12.70	23.88	37.47	52.25	68.0	83.1	94.1	100
8.0	1.61	4.39	12.36	23.47	36.85	51.83	67.7	82.9	94.0	100
8.5	1.44	4.17	12.05	23.11	36.45	51.48	67.4	82.7	93.95	100
9.0	1.26	3.98	11.78	22.76	36.10	51.14	67.1	82.5	93.9	100
9.5	1.14	3.82	11.57	22.50	35.80	50.88	66.9	82.3	93.85	100
10	1.02	3.63	11.37	22.24	35.54	50.60	66.7	82.2	93.8	100

续附表 7

$\sin^2\theta$	0	0.0302	0.1170	0.2500	0.4132	0.5868	0.7500	0.8830	0.9699	1.0000
θ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
μ_r										
11	0.84	3.50	11.06	21.84	35.09	50.16	66.3	82.0	93.7	100
12	0.69	3.32	11.78	21.50	34.71	49.75	66.0	81.8	93.6	100
13	0.59	3.15	10.53	21.18	34.35	49.40	65.7	81.6	93.5	100
14	0.50	3.03	10.30	20.92	34.09	49.17	65.5	81.4	93.45	100
15	0.44	2.93	10.08	20.72	33.85	48.94	65.3	81.3	93.4	100
16	0.39	2.86	9.90	20.52	33.66	48.73	65.1	81.2	93.4	100
17	0.35	2.80	9.73	20.37	33.47	48.57	65.0	81.1	93.35	100
18	0.31	2.75	9.57	20.22	33.30	48.42	64.9	81.0	93.35	100
19	0.28	2.72	9.45	20.06	33.16	48.28	64.8	80.95	93.3	100
20	0.25	2.70	9.35	19.93	33.01	48.16	64.7	80.9	93.3	100
25	0.16	2.60	9.17	19.55	32.58	47.86	64.3	80.7	93.3	100
30	0.11	2.51	9.03	19.26	32.20	47.55	64.0	80.5	93.3	100
35	0.08	2.42	8.90	19.04	31.94	47.29	63.8	80.3	93.2	100
40	0.06	2.35	8.80	18.78	31.75	47.07	63.6	80.2	93.2	100
45	0.05	2.30	8.72	18.65	31.61	46.90	63.5	80.1	93.2	100
50	0.04	2.26	8.64	18.54	31.50	46.75	63.4	79.95	93.1	100
60	0.03	2.22	8.56	18.42	31.37	46.60	63.3	79.9	93.1	100
70	0.02	2.20	8.49	18.33	31.27	46.46	63.2	79.9	93.1	100
80	0.015	2.18	8.43	18.27	31.20	46.35	63.1	79.8	93.0	100
90	0.013	2.17	8.37	18.23	31.15	46.27	63.05	79.8	93.3	100
100	0.01	2.16	8.33	18.19	31.10	46.20	63.0	79.8	92.9	100
∞	0.00	2.07	8.03	17.77	30.55	45.80	62.6	79.5	92.8	100

8. 立方晶系晶面(或晶向)间的夹角

$\{h_1k_1l_1\}$	$\{h_2k_2l_2\}$	$h_1k_1l_1$ 与 $h_2k_2l_2$ 晶面(或晶向)间的夹角(度)								
100	100	0	90							
	110	45	90							
	111	54.73								
	210	26.57	64.43	90						
	211	35.27	65.90							
	221	48.19	70.53							
	310	18.44	71.56	90						
	311	25.24	72.45							
	320	33.69	56.31	90						
	321	36.70	57.69	74.50						
	322	43.31	60.98							
	410	14.03	75.97	90						
	411	19.47	76.37							

续附表 8

$\{h_1k_1l_1\}$	$\{h_2k_2l_2\}$	$h_1k_1l_1$ 与 $h_2k_2l_2$ 晶面(或晶向)间的夹角(度)									
110	110	0	60	90							
	111	35.27	90								
	210	18.44	50.77	71.56							
	211	30	54.73	73.22	90						
	221	19.47	45	76.37	90						
	310	26.57	47.87	63.43	77.08						
	311	31.48	64.76	90							
	320	11.31	53.96	66.91	78.69						
	321	19.11	40.89	55.46	67.79	79.11					
	322	30.97	46.69	80.13	90						
	410	30.97	46.69	59.03	80.13						
	411	33.55	60	70.53	90						
	331	13.27	49.56	71.07	90						
111	111	0	70.53								
	210	39.23	75.04								
	211	19.47	61.87	90							
	221	15.81	54.73	78.90							
	310	43.10	68.58								
	311	29.50	58.52	79.98							
	320	36.81	80.79								
	321	22.21	51.89	72.02	90						
	322	11.42	65.16	81.95							
	410	45.57	65.16								
	411	35.27	57.02	74.21							
210	210	0	36.87	53.13	66.42	78.46	90				
	211	24.09	43.09	56.79	79.48	90					
	221	26.57	41.81	53.40	63.43	72.65	90				
	310	8.13	31.95	45	64.90	73.57	81.87				
	311	19.29	47.61	66.14	82.25						
	320	7.12	29.75	41.91	60.25	68.15	75.64	82.88			
	321	17.02	33.21	53.30	61.44	68.99	83.13	90			
	322	29.80	40.60	49.40	64.29	77.47	83.77				
	410	12.53	29.80	40.60	49.40	64.29	77.47	83.77			
	441	18.43	42.45	50.57	71.57	77.83	83.95				
	331	22.57	44.10	59.14	72.07	84.11					

续附表 8

$\{h_1k_1l_1\}$	$\{h_2k_2l_2\}$	$h_1k_1l_1$ 与 $h_2k_2l_2$ 晶面(或晶向)间的夹角(度)									
211	211	0	33.56	48.19	60	70.53	80.41				
	221	17.72	35.26	47.12	65.90	74.21	82.18				
	310	25.35	49.80	58.91	75.04	82.59					
	311	10.02	42.39	60.50	75.75	90					
	320	25.07	37.57	55.52	63.07	83.50					
	321	10.90	29.21	40.20	49.11	56.94	70.89	77.40	83.74	90	
	322	8.05	26.98	53.55	60.33	72.72	78.58	84.32			
	410	26.98	46.13	53.55	60.33	72.72	78.58				
	411	15.80	39.67	47.66	54.73	61.24	73.22	84.48			
	331	20.51	41.47	68.00	79.20						
221	221	0	27.27	38.94	63.61	83.62	90				
	310	32.51	42.45	58.19	65.06	83.95					
	311	25.24	45.29	59.83	72.45	84.23					
	320	22.41	42.30	49.67	68.30	79.34	84.70				
	321	11.49	27.02	36.70	57.69	63.55	74.50	79.74	84.89		
	322	14.04	27.21	49.70	66.16	71.13	75.96	90			
	410	36.06	43.31	55.53	60.98	80.69					
	411	30.20	45	51.06	56.64	66.87	71.68	90			
	331	6.21	32.73	57.64	67.52	85.61					
310	310	0	25.84	36.86	53.13	72.54	84.26	90			
	311	17.55	40.29	55.10	67.58	79.01	90				
	320	15.25	37.87	52.13	58.25	74.76	79.90				
	321	21.62	32.31	40.48	47.46	53.73	59.53	65.00	75.31	85.15	90
	322	32.47	46.35	52.15	57.53	72.13	76.70				
	410	4.40	23.02	32.47	57.53	72.13	76.70	85.60			
	411	14.31	34.93	58.55	72.65	81.43	85.73				
	331	29.48	43.49	54.52	64.20	90					
311	311	0	35.10	50.48	62.97	84.78					
	320	23.09	41.18	54.17	65.28	75.47	85.20				
	321	14.77	36.31	49.86	61.08	71.20	80.73				
	322	18.08	36.45	48.84	59.21	68.55	85.81				
	410	18.08	36.45	59.21	68.55	77.33	85.81				
	411	5.77	31.48	44.72	55.35	64.76	81.83	90			
	331	25.95	40.46	51.50	61.04	69.77	78.02				

续附表 8

$\{h_1k_1l_1\}$	$\{h_2k_2l_2\}$	$h_1k_1l_1$ 与 $h_2k_2l_2$ 晶面 (或晶向) 间的夹角 (度)									
320	320	0	22.62	46.19	62.51	67.38	72.08	90			
	321	15.50	27.19	35.38	48.15	53.63	58.74	68.25	77.15	85.75	90
	322	29.02	36.18	47.73	70.35	82.27	90				
	410	19.65	36.18	42.27	47.73	57.44	70.35	78.36	82.27		
	411	23.77	44.02	49.18	70.92	86.25					
	331	17.37	45.58	55.07	63.55	79.00					
321	321	0	21.79	31.00	38.21	44.42	50.00	60	64.62	73.40	85.90
	322	13.52	24.84	32.58	44.52	49.59	63.02	71.08	78.79	82.55	86.28
	410	24.84	32.58	44.52	49.59	54.31	63.02	67.11	71.08	82.55	86.28
	411	19.11	35.02	40.89	46.14	50.95	55.46	67.79	71.64	79.11	86.39
	331	11.18	30.87	42.63	52.18	60.63	68.42	75.80	82.95	90	
322	322	0	19.75	58.03	61.93	76.39	86.63				
	410	34.56	49.68	53.97	69.33	72.90					
	411	23.85	42.00	46.69	59.04	62.78	66.41	80.13			
	331	18.93	33.42	43.67	59.95	73.85	80.39	86.81			
410	410	0	19.75	28.07	61.93	76.39	86.63	90			
	411	13.63	30.96	62.78	73.39	80.13	90				
	331	33.42	43.67	52.26	59.95	67.08	86.81				
411	411	0	27.27	38.94	60	67.12	86.82				
	331	30.10	40.80	57.27	64.37	77.51	83.79				
331	331	0	26.52	37.86	61.73	80.91	86.98				

推荐阅读的参考书

- [1] 许顺生, 金属X射线学, 上海科技出版社, 1962.
- [2] 黄胜涛主编, 固体X射线学, 高等教育出版社, 1985.
- [3] H. P. Klug, L. E. Alexander (盛世雄等译, 方正知审校), X射线衍射技术 (多晶体和非晶质材料), 冶金工业出版社, 1986.
- [4] 许顺生主编, X射线衍射学进展, 科学出版社, 1986.
- [5] 张克从, 近代晶体学基础 (上册), 科学出版社, 1987.
- [6] 梁志德, 徐家祯, 王 福, 织构材料的三维取向分析术——ODF分析, 东北工学院出版社, 1986.
- [7] 李树棠主编, 金属X射线衍射与电子显微分析技术, 冶金工业出版社, 1980.
- [8] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, 1978.
- [9] C. S. Barrett, Structure of Metals, 3Ed., 1966.
- [10] L. V. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, 1968.
- [11] B. F. Warren, X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, 1969.
- [12] E. F. Kaelble, Handbook of X-Rays, 1967.
- [13] Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному Анализу Поликристаллов, 1961. (英译本: L. I. Mirkin, Handbook of Analysis of Polycrystalline Materials, 1964.)

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 晶体X射线衍射学基础

作者 = 中南工业大学 李树棠编

页数 = 2 3 4

SS号 = 1 0 9 4 6 5 3 0

出版日期 = 1 9 9 0年0 5月第1版