X射线衍射分析原理与应用
作　　者：刘粤惠 刘平安　出 版 社：化学工业出版社
出版时间：2003-10-1 字　　数：版　　次：页　　数：
印刷时间：开　　本：印　　次：纸　　张：ISBN：9787502548308

目　　录

第一章　X射线物理基础 …… 1

§1-1　X射线的性质和本质 …… 1
§1-2　X射线的产生 …… 2
§1-3　X射线谱 …… 4
§1-4　X射线与物质的相互作用 …… 9
§1-5　滤波片 …… 13
§1-6　X射线的探测与防护 …… 14
习题和思考题一 …… 15

第二章　晶体学基础 …… 16

§2-1　晶体和非晶体 …… 16
§2-2　晶体结构和空间点阵 …… 16
§2-3　晶面指数和晶向指数 …… 22
§2-4　晶面间距和晶面夹角 …… 25
§2-5　晶带 …… 27
§2-6　晶体的对称性 …… 28
§2-7　晶体投影 …… 32
§2-8　倒易点阵 …… 39
习题和思考题二 …… 42

第三章　X射线衍射线束的方向 …… 43

*§3-1　劳厄方程 …… 43
§3-2　布拉格定律 …… 46
§3-3　衍射矢量方程和爱瓦尔德图解 …… 49
§3-4　X射线衍射实验方法概述 …… 50
习题和思考题三 …… 52

第四章　X射线衍射线束的强度和形状 …… 53

§4-1　一个电子的散射 …… 53
§4-2　一个原子的散射 …… 54
§4-3　一个晶胞的散射 …… 57
§4-4　一个小晶体的衍射 …… 62
§4-5　加权倒易点阵和衍射线的形状大小 …… 67
§4-6　粉末法衍射线的积分强度和相对强度 …… 68
习题和思考题四 …… 74

第五章　劳厄照相法和晶体取向的测定 ……75
§5-1　劳厄法实验技术……75
§5-2　劳厄法成相原理……77
§5-3　背射劳厄法测定晶体取向……79
§5-4　透射劳厄法测定晶体取向……83
习题和思考题五 ……85
第六章　粉末照相法和点阵常数精确测定 ……86
§6-1　多晶粉末法的成相原理……86
§6-2　德拜法……87
§6-3　德拜相的指数标定……93
§6-4　点阵常数的精确测定……99
§6-5　其他多晶衍射照相法……106
习题和思考题六 ……110
第七章　X射线多晶衍射仪法……111
§7-1　测角仪……111
§7-2　辐射探测器……113
§7-3　衍射仪的主要电路……116
§7-4　实验条件的选择……121
§7-5　衍射线束的积分强度……125
习题和思考题七 ……126
第八章　X射线物相分析……127
§8-1　物相的定性分析……127
§8-2　物相的定量分析……135
习题和思考题八 ……142
第九章　织构的X射线测定……143
§9-1　金属丝织构的测定……143
§9-2　测定板织构的衍射仪法……147
*§9-3　反极图……155
*§9-4　三维取向分布函数……157
习题和思考题九 ……161
第十章　残余应力的测定 ……162
§10-1　残余应力的种类 ……162
§10-2　X射线宏观残余应力测定原理 ……163
§10-3　X射线宏观残余应力测定方法 ……165
*§10-4　嵌镶块大小和微观应力的测定 ……171
*§10-5　点阵静畸变应力的测定 ……176

习题和思考题十 …… 178

附录 …… 179

一、元素的物理性质 …… 179
二、K系标识谱波长、吸收限和激发电压 …… 181
三、元素的质量衰减系数 …… 183
四、原子散射因数f …… 185
五、原子散射因数的校正值Δf …… 188
六、洛伦兹-偏振因数 $\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)$ …… 189
七、德拜函数 $\left(\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}\right)$ …… 191
八、某些物质的特征温度Θ …… 191
九、德拜-瓦洛温度因数e^{-M} …… 192
十、吸收因数$A(\theta)$ …… 192
十一、立方晶系晶面（或晶向）间夹角 …… 194
十二、密勒指数的二次式 …… 197

参考文献 …… 200

第一章　X射线物理基础

§1-1　X射线的性质和本质

人的肉眼看不见X射线，但X射线能使气体电离，使照相底片感光，能穿过不透明的物体，还能使荧光物质发出荧光。X射线呈直线传播，在电场和磁场中不发生偏转；当穿过物体时仅部份被散射。X射线对动物有机体（其中包括对人体）能产生巨大的生理上的影响，能杀伤生物细胞。

X射线发现不久，在对其本质尚未认清的情况下，已利用它的强穿透能力将其作为检查人体伤病的工具，其后不久又被用于检查工件内部的缺陷。

关于X射线的本质，直到1912年劳厄实验完成之后才有了正确的认识。劳厄指出，如果X射线是波长极短的电磁波，晶体是原子或分子（或原子团）在三维空间周期重复排列而成，且原子间距离与X射线波长同数量级的话，则X射线通过晶体时就会产生衍射。弗里德里希（Fridrich）和尼宾（Knipping）用X射线照硫酸铜单晶，观察到衍射花样，证实了劳厄思想。即是说，用晶体作为衍射光栅，能够观察到X射线的衍射现象。劳厄衍射实验说明：1.X射线是电磁波，其波长甚短，与晶体中原子间距同数量级；2.晶体由原子（或原子团）在三维空间周期重复排列而成。劳厄衍射实验之后，X射线学出现了两个新的分支，其一是根据衍射花样，在波长已知的情况下测定晶体结构，研究与结构和结构变化相关的各种问题；其二是根据衍射花样，在分光晶体结构已知的情况下，测定各种物质发出的X射线的波长和强度，从而研究物质的原子结构和成分。前者为X射线衍射学的研究内容，而后者为X射线光谱学的内容。

X射线是波长极短的电磁波，它在电磁波谱中的位置如图1-1所示。

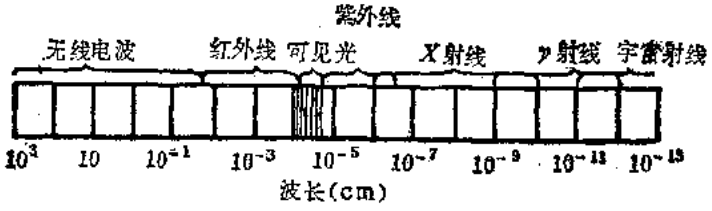


图1-1　电磁波波谱

电磁波的不同波段，随着波长的变化，不仅名称不同，其性质也不同。如可见光给人以视觉，红外线能传递热量，X射线、γ射线和宇宙射线都有很强的穿透能力，甚至可以穿透钢铁。即使都是可见光，因波长不同而会呈现红、橙、黄、绿……七种颜色。波长越长的电磁波，其波动性越明显，波长越短的电磁波，粒子性越明显。无线电波通常只显示波动性，宇宙线则主要显示微粒性，而X射线、可见光和紫外线同其他基本粒子（如电子、中子和质子等）一样，同时具有波粒二象性。它的波动性主要表现为以一定的频率和波长在空间传播，反映了物质运动的连续性；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，反映了物质运动的分立性。

波粒二象性是X射线的客观属性，二者互相补充。在不同的实验条件下，有时波动性明显，有时微粒性明显。X射线的频率ν、波长λ和X光光子的能量ε、动量p之间存在以下关系：

$$\varepsilon=h\nu=\frac{hc}{\lambda} \tag{1-1}$$

和

$$p=\frac{h}{\lambda} \tag{1-2}$$

其中h为普朗克常数，其值等于6.626×10^{-34}J·s；c为光速，也是X射线的传播速度，其值为2.998×10^{8}m/s。

常用埃(Å)作为度量X射线波长的单位($1Å=10^{-10}m$)，也有用晶体单位X或者它的一千倍kx表示波长的。单位kx和Å的数值极其相近，其换算关系为：

$$1kx=1.00202Å$$

根据1975年国际计量大会的决定和我国国家计量局的文件，今后用纳米（nm）度量X射线的波长，且

$$1nm=10^{-9}m=10Å$$

在X射线衍射分析工作中，常用的X射线波长约在0.5～2.5Å之间，用于金属材料透视检验的波长很短，约为0.05～1Å，或者更短一些。波长越短，穿透力越强。常称波长短的X射线为硬X射线，波长长的为软X射线。

§1-2 X射线的产生

伦琴用阴极射线管偶然发现X射线后，经大量实验证实：在高真空中，凡高速运动的电子碰到任何障碍物时，均能产生X射线，对于其他带电的基本粒子也有类似现象发生。电子式X射线管中产生X射线的条件可归纳为：1.以某种方式得到一定量的自由电子；2.在高真空中，在高压电场作用下迫使这些电子作定向高速运动；3.在电子运动路径上设障碍物，以急剧改变电子的运动速度。

近代采用的X射线发生装置，就能满足上述条件，它由X射线管和X射线仪两部份组成。

一、X射线管

X射线管分冷阴极和热阴极两种类型，前者又叫离子式X射线管，后者称电子式X射线管。

离子式X射线管价格低廉，阳极可拆换，阳极靶面不易受污染，但因发出的X射线的强度和连续谱波长难于控制而被淘汰。目前大量采用电子式X射线管，分封闭式和可拆式两种。除转动阳极X射线管和细聚焦X射线管为可拆式外，一般情况下多为封闭式管。

图1-2为封闭电子式X射线管结构示意图。电子式X射线管实质上是一个真空二极管，阴极是发射电子的灯丝，而阳极是阻碍电子运动的金属靶面，阴、阳极都密封在高真空(1.3×10^{-3}～1.3×10^{-4}Pa)管内。阴极通电加热至白热后放出热电子，在30～50kV高压电场作用下，电子高速向阳极轰击而产生X射线。为聚焦电子束，在灯丝外设金属聚焦罩，其电位

较阴极低100～400V，并用高熔点金属钼或钽制成。

阳极又称靶，由熔点高、导热好的铜制成。为了获得各种波长的X射线，常在电子束轰击的阳极靶面镀（或镶）一层Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag和W。因高速电子的动能仅1%左右转变成X射线，99%都转变成热能，为避免烧熔靶面，常通水冷却。

X射线管的焦点，是指阳极靶面被电子束轰击而发出X射线的地方。焦点的形状、大小是管子的重要特性之一，它主要取决于灯丝的形状。采用螺线形灯丝时，得长方形焦点，即X射线从这块长方形面积上发出。管中发出的X射线在各方向不相同，越接近电子束垂直的方向，强度越高。因此，在直角靶面的情况下，最好沿靶面方向接收X射线。但靶面不可能

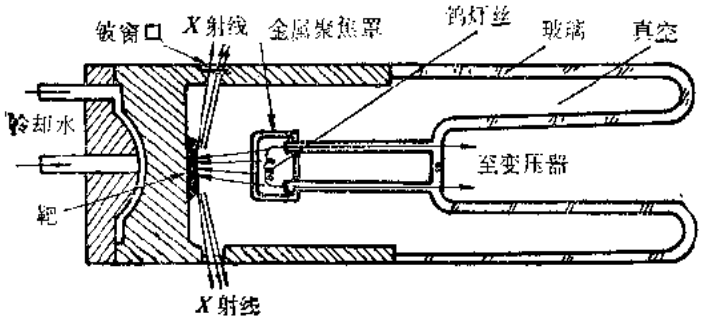


图1-2 封闭电子式X射线管结构示意图

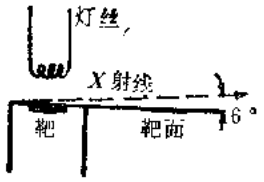


图1-3 X射线接收方向

绝对光滑平整，大部份X射线将被吸收而减弱，故常在与靶面成6°的方向接收，如图1-3所示。从不同方向去接收长方形焦点发出的X射线，将得到不同的有效焦点，图1-4(*b*)为点焦点，(*c*)为线焦点。X射线衍射仪常配用线焦点。焦点小，能提高分辨本领。

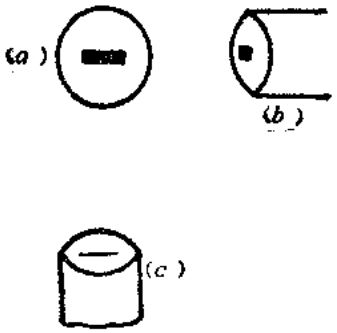


图1-4 焦点和有效焦点
(*a*)—焦点；(*b*)—点焦点；(*c*)—线焦点

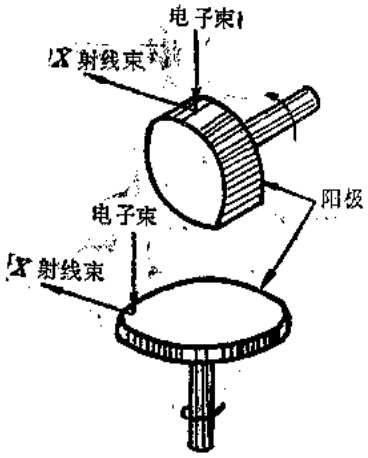


图1-5 旋转阳极示意图

X射线管的窗口，是X射线从管内出射的地方，通常开设二或四个窗口。窗口材料要有足够强度，还应尽可能少地吸收X射线，目前常用铍作窗口材料。

上述常用X射线管的功率为500～3000W。目前还有旋转阳极X射线管、细聚焦X射线管和闪光X射线管。

旋转阳极如图1-5所示，因阳极不断旋转，电子束轰击部位不断改变，故提高功率也不会烧熔靶面。目前有100kW的旋转阳极，其功率比普通X射线管大数十倍。

细聚焦X射线管，是采用一真静电透镜或电磁透镜使电子束高度聚焦。电子束的线度减

小时，焦点的线度减小，管子的比功率（单位面积上的功率）可显著提高。目前细聚焦X射线管的焦点尺寸可小至几微米，比功率可高达10kW/mm²，而普通X射线管的比功率仅为50～200W/mm²。细聚焦X射线管不是提高总功率，而是提高比功率。比功率提高了，曝光时间可大大缩短。

闪光X射线管，是60年代以后发展起来的新型X射线管，其中一种是利用高压大电流瞬时放电，以获得瞬时强功率的X射线。如有的闪光X射线管的参数为50kV，管流50kA，曝光时间30ns[⊖]。用这种X射线管可进行瞬时衍射分析。利用高功率激光打靶产生等离子体，也能获得瞬间强度极高的脉冲X射线。

二、X射线仪

X射线仪是供给X射线管电能的电器设备，它必须满足以下要求：1.供给稳定的高压；2.供给稳定的灯丝加热电流；3.具有必要的保护装置和指示仪表。满足了条件1和2，能保证发出稳定的X射线。设置保护装置，是为了人体和仪器的安全，如水冷保护装置，当无水时使高压无法接通，以保护X射线管靶面不被烧坏。图1-6为X射线仪主要电路原理图。由图可见，220V的交流电源经自耦变压器控制后接高压变压器原边，而高压变压器副边与X射线管两极相连。调自耦变压器的输出，可使高压从0开始连续可调。因阴极为电子源，只有当阴极为负、阳极为正的半周，管内才有电流流过，故称半波自整流电路。调节灯丝变阻器，能改变灯丝加热电流，从而控制电子发射数量，也就控制了管电流和X射线束的强度。

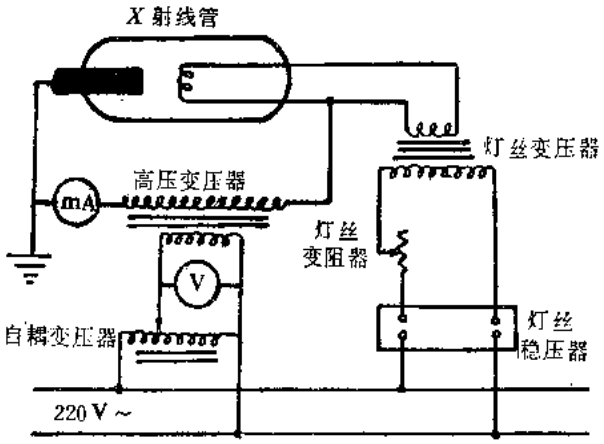


图1-6 X射线仪主要电路原理图

三、其他X射线源

同步辐射是七十年代以来最有发展前途的X射线源。当电子在同步加速器中加速时，就能辐射X射线波段的强电磁波。同步辐射具有通量大、亮度高、频谱宽和光谱纯等优点，其亮度比之60kW转靶所产生的标识谱和连续谱的亮度分别高出3～5个数量级。

在放射性物质的衰变过程中，也有X射线产生，如^{55}Fe就能发出Mn的K_{α_1}(2.1Å)标识X射线。放射源X射线比较弱，目前用于X射线光谱分析。

§1-3 X 射 线 谱

X射线管中发出的X射线有两种不同的波谱，一种是连续X射线谱，另一种是标识X射线谱。连续谱由波长连续变化的X射线构成，它和白光相似，也是多种波长的混合体，故也称白色X射线或多色X射线。标识X射线谱由有一定波长的若干X射线迭加在连续X射线谱上

⊖ 1纳秒(ns)即1毫微秒

构成，它和单色的可见光相似，具有一定的波长，故称单色X射线。每种元素只能发出一定波长的单色X射线，它是元素的标志，故也称为特征X射线。

一、连续X射线谱

现研究钨靶X射线管中发出的X射线，此时使管电流恒定，而将管电压从20kV逐渐增加到50kV，并用仪器测定所发出的X射线的波长和相对强度，可得图1-7所示的曲线。所谓X射线束的强度，是指单位时间内垂直通过单位面积上的光子的总能量，其单位为$J/m^2 \cdot s$；而相对强度则是用某种规定的标准去比较所得的相对比值。

从图1-7可见，每条曲线都有一强度最大值，并在短波方面有一波长极限，称短波限，用λ_0表示。随管电压的增加，各种波长的X射线的相对强度一致增加，和最大强度对应的射线波长逐渐变短，短波限λ_0也相应变短。

用经典物理学和量子理论可以解释连续谱的变化规律和产生机理。

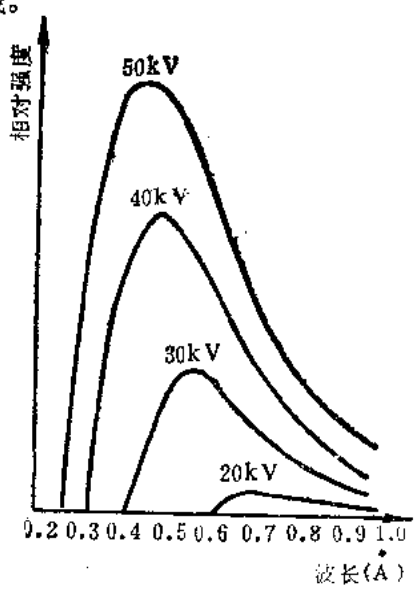


图1-7 连续X射线谱

首先需要指出，X射线的产生过程，是成千上万的微观粒子参与的过程。例如，当管电流为10mA，也即每秒通过0.01C的电量时，1秒钟内射向阳极的电子数为：

$$n=\frac{0.01}{1.6\times10^{-19}}=6.25\times10^{16}$$

即6.25千万亿个电子。式中$1.6\times10^{-19}C$为一个电子的电荷。

当X射线管两极间加高压时，上述大量电子在高压电场的作用下，以极高的速度向阳极轰击，由于阳极的阻碍作用，电子将产生极大的负加速度。根据经典物理学的理论，一个带负电荷的电子作加速运动时，电子周围的电磁场将发生急剧变化，此时必然要产生一个电磁波，或至少一个电磁脉冲。由于极大数量的电子射到阳极上的时间和条件不可能相同，因而得到的电磁波将具有连续的各种波长，形成连续X射线谱。

根据经典物理的理论，得到的连续谱波长应从零到无穷大，但事实上有短波限存在。用量子理论能解释连续谱及其短波限。量子理论认为，当能量为eV的电子与阳极靶的原子碰撞时，电子损失自己的能量，其动能的一部份以X射线光子的形式辐射出来，其余部份转变为热能。在与阳极靶相碰的众多电子中，有的辐射一个光子，有的则多次碰撞辐射多个能量各异的光子，它们的总和就构成连续谱。因为光子的能量来源于高速电子的能量，所以光子的能量一般小于电子的能量；但也有一些电子是通过一次碰撞将其动能毫无保留地全部地转变为光子的能量，此时一个光子的能量为：

$$eV=h\nu_{max}=\frac{hc}{\lambda_0} \tag{1-3}$$

式中e——电子电荷，等于$1.602\times10^{-19}C$；

V——电子通过两极时的电压降(V)；

h——普朗克常数，等于$6.626\times10^{-34}J\cdot s$；

ν——X射线频率(s^{-1})。

c——X射线的速度，等于2.998×10^8m/s

λ_0——短波限(m)。

则
$$\lambda_0=\frac{hc}{eV}=\frac{(6.626\times10^{-34})(2.998\times10^8)}{(1.602\times10^{-19})V}$$

或者
$$\lambda_0=\frac{12.4\times10^3}{V}(\text{Å}) \tag{1-4}$$

(1-4) 式为短波限λ_0与管电压V之间的关系式。短波限λ_0只与管电压有关，而与阳极靶材料无关，当管电压分别为20、30、40和50 kV时，相应的短波限为0.62、0.41、0.31和0.25Å。

显而易见，X射线的强度I决定于每个光子的能量和单位时间通过单位面积的光子数。在连续谱中，短波限对应的光子的能量最大，但相应光子数目不多，故强度极大值不在短波限处，而是位于$1.5\lambda_0$附近。

图1-7所示的连续谱中，每条曲线下的面积表示各种波长X射线的强度总和。实验证明，连续谱的强度I_c与管电流i、管电压V以及阳极靶的原子序数Z之间存在以下关系：
$$I_c=K_1iZV^m \tag{1-5}$$
式中K_1和m都是常数，m等于2，K_1约等于$1.1\sim1.4\times10^{-9}$。

X射线管的效率η，是指电子流能量中用于产生X射线的百分数，即
$$\eta=\frac{\text{X射线功率}}{\text{电子流功率}}=\frac{K_1iZV^2}{iV}=K_1zV \tag{1-6}$$
(1-6) 式说明，随着原子序数Z的增加，X射线管的效率提高，但即使用原子序数大的钨靶，在管压高达100kV的情况下，X射线管的效率也仅有1%左右，99%的能量都转变为热能。

二、标识X射线谱

现研究钼靶X射线管发出的X射线。维持管电流一定而改变管电压，结果表明，当管电压低于20100V时，得到的仍然是连续谱；但当管电压等于或高于20100V时，则除连续X射线谱外，位于一定波长处另有少数强谱线产生，它们即标识X射线谱。即是说，当管电压超过某临界值时，标识谱才会出现，该临界电压称激发电压。如图1-8所示，当管电压增加时，连续谱部份和叠加其上的标识谱强度都增加，而标识谱的横坐标（即波长）保持不变。

对于钼靶X射线管，其标识X射线分别位于0.63Å和0.71Å处，后者的强度约为前者强度的五倍。这两条谱线称钼的K系辐射线，波长为0.63Å者称K_β辐射，0.71Å者称K_α辐射。K_α又可细分为$K_{\alpha1}$和$K_{\alpha2}$，常称K_α双线，其波长相差仅0.004Å左右，$K_{\alpha1}$与$K_{\alpha2}$的强度比约为2:1。

标识X射线的产生机理，与靶物质的原子结构密切相关。根据原子物理学理论，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能级。原子系统内的能级是不连续的，与原子壳层相对应，按其能量大小分为数层，通常用K、L、M、N等字母代表它们的名称。如图1-9所示，K层最靠近原子核，最先被电子填满，它的能量最低，其次是L、M、N等层。K层电子为2个，L层电子为8个，M层电子为18个……，在稳定状态时电子优先填满内电子层。各能级中电子的运动状态由四个量子数决定，相邻两层的能量差随主量子数n的增加而逐渐减小。

当管电压比较低时，阴极发出的热电子在电场中获得的能量，还不足以将靶物质原子深层的电子击出原子外，此时无标识谱出现。但当管电压达某一临界值或超过某一临界值时，

则阴极发出的电子在电场加速下，可以将靶物质原子深层的电子击到能量较高的外部壳层，或者将电子击出原子外，使原子电离。阴极电子将自己的能量给与受激发的原子，而使它的

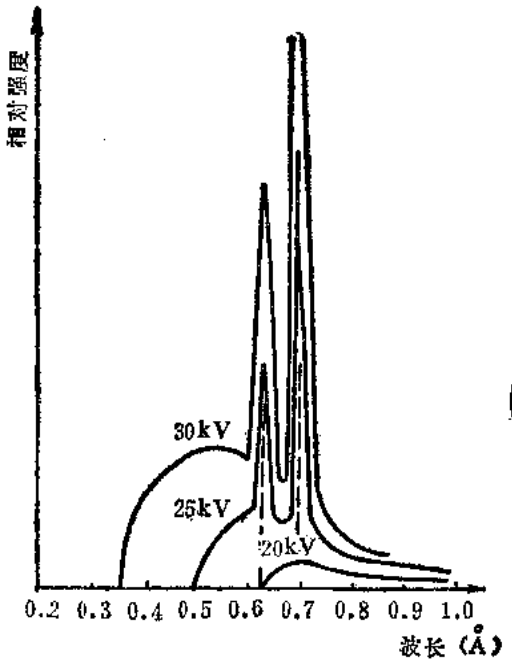


图1-8 钼的标识X射线谱

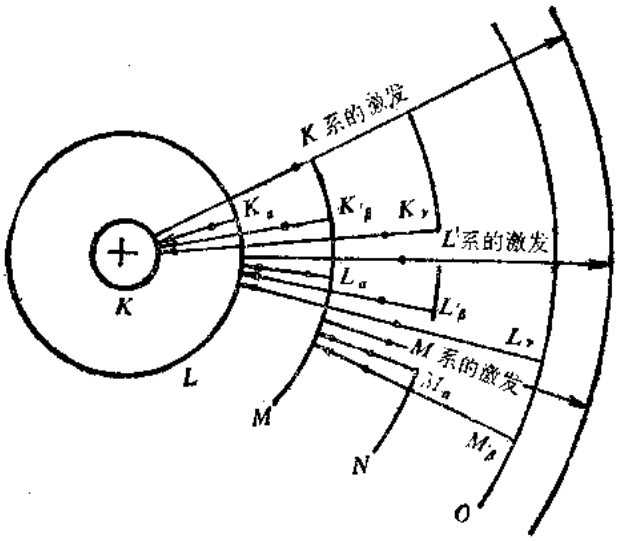


图1-9 标识X射线谱的产生示意图

能量增高，原子处于激发状态。如果K层电子被击出K层，称K激发，L层电子被击出L层，称L激发，其余各层依此类推。

处于激发状态的原子有自发回到稳定状态的倾向，此时外层电子将填充内层空位，相应伴随着原子能量的降低。原子从高能态变成低能态时，多出的能量以X射线的形式辐射出来。因物质一定，原子结构一定，两特定能级间的能量差一定，故辐射出的标识X射线波长一定。

如果E_{n1}和E_{n2}分别为n_1能级和n_2能级中电子的能量，W_{n1}和W_{n2}分别为激发n_1能级和n_2能级中的电子所作的功则产生$n_2\to n_1$能级的跃迁时辐射的光子能量为：

$$h\nu_{n1\to n2}=E_{n2}-E_{n1}=W_{n1}-W_{n2} \tag{1-7}$$

在图1-9中，当K电子被打出K层时，如L层电子来填充K空位，则产生K_α辐射。当K空位被M层电子填充时，则产生K_β辐射。M能级与K能级之差大于L能级与K能级之差，即一个K_β光子的能量大于一个K_α光子的能量；但因$L\to K$层跃迁的几率比$M\to K$跃迁的几率大，故K_α辐射强度比K_β辐射强度大五倍左右。显然，当L层电子填充K层后，原子由K激发状态变成L激发状态，此时更外层如M、N……层的电子将填充L层空位，产生L系辐射。因此，当原子受到K激发时，除产生K系辐射外，还将伴生L、M……等系的辐射。除K系辐射因波长短而不被窗口完全吸收外，其余各系均因波长长而被吸收。

K_α双线的产生与原子能级的精细结构相关。L层的8个电子的能量并不相同，而分别位于三个亚层上。K_α双线系电子分别由L_{II}和L_{I}两个亚层跃迁到K层时产生的辐射，而由L_{I}亚层到K层因不符合选择定则(此时$\Delta l=0$)，因此没有辐射。由图1-10可见，一个$K_{\alpha2}$辐射的能量小于一个$K_{\alpha1}$辐射的能量，总的$K_{\alpha1}$的强度比总的$K_{\alpha2}$的强度大。

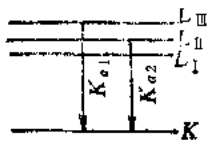


图1-10 K_α双线的产生

产生某物质K系X射线的前提，是将该物质原子的K电子击出K层，

这就要求外来高速电子至少具有一个最低能量。当等于该最低能量时，外电子刚好能打出K电子，如果低于该最低能量，外电子无法打出K电子。与激发K电子的最低能量相对应，有一临界管电压，这个管电压就是标识X射线的激发电压。当打出一个K电子所作的功为W_k时，则K系的激发电压可由下式计算：

$$eV_k=W_k \tag{1-8}$$

实验证明，K系标识X射线的强度与管电压、管电流的关系为：

$$I_k=K_2i(V-V_k)^n \tag{1-9}$$

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。

在有些X射线衍射分析工作中，主要利用标识谱，而连续谱部份只能增加衍射花样的背底，因此，希望标识谱和连续谱的比值越大越好。由（1-5）和（1-9）式相比可得：

$$\frac{I_k}{I_c}=\frac{K_2i(V-V_k)^{1.5}}{K_1iZV^2}=C\frac{\left(\frac{V}{V_k}-1\right)^{1.5}}{\left(\frac{V}{V_k}\right)^2} \tag{1-10}$$

式中 $C=\frac{K_2}{K_1ZV_k^{0.5}}$为常数。可以证明，当工作电压为激发电压的3～5倍时，$\frac{I_k}{I_c}$值最大，说明工作电压应为V_k的3～5倍。表1-1列入了常用阳极靶的K系波长、激发电压V_k和适宜的工作电压V。

表1-1 常用阳极靶的K系波长、激发电压和工作电压

元 素	原子序数	$K_{\alpha 2}$(Å)	$K_{\alpha 1}$(Å)	$K_{\beta 1}$(Å)	λ_k(Å)	V_k(kV)	适宜的工作电压(kV)
Cr	24	2.293606	2.28970	2.08487	2.07012	5.98	20～25
Mn	25	2.10578	2.101820	1.91021	1.89636	6.54	20～25
Fe	26	1.939980	1.936042	1.75661	1.74334	7.10	25～30
Co	27	1.792850	1.788965	1.62079	1.60811	7.71	30
Ni	28	1.661747	1.657910	1.500135	1.48802	8.29	30～35
Cu	29	1.544390	1.540562	1.392218	1.38043	8.86	35～40
Mo	42	0.713590	0.709300	0.632288	0.61977	20.1	50～55
Ag	47	0.563798	0.5594075	0.497069	0.48582	25.5	55～60
W	74	0.213828	0.2090100	0.184374	0.17837	69.3	

三、莫色莱定律

标识X射线谱的频率（或波长）只与阳极靶物质的原子结构有关，而与其他外界因素无关，是物质的固有特性。1913～1914年莫色莱发现物质发出的标识谱波长与它本身的原子序数间存在以下关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}}=K(Z-\sigma) \tag{1-11}$$

式中K和σ为常数。该式称莫色莱定律，它是进行X射线光谱分析的基本依据，是X射线光谱学的重要公式。根据莫色莱定律，将实验结果所得到的未知元素及新的人造超铀元素的标识X射线谱线频率，与推算出来的频率相比较，可以证实这些元素的存在，并确定它们在元素周期表上的位置。

图1-11为元素的原子序数和它们发出的X射线波长之间的关系。图中数据说明，钨靶的$L_{\alpha 1}$波长与铜靶的$K_{\alpha 1}$波长比较相近。各种元素的标识谱波长列入附录二中。

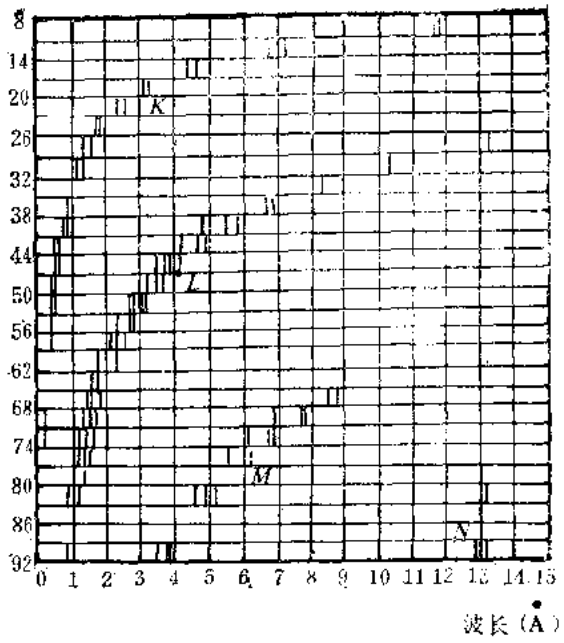


图1-11 原子序数与标识谱波长的关系

§1-4 X射线与物质的相互作用

X射线与物质的相互作用，是一个比较复杂的物理过程。一束X射线通过物体后，其强度将被衰减，它是被散射和吸收的结果，并且吸收是造成强度衰减的主要原因。以下先讨论衰减规律，再讨论散射和吸收问题。

一、X射线的衰减规律

如图1-12所示，一束强度为I_0的X射线束，通过厚度为H的物体后，强度被衰减为I_H。为了得到强度的衰减规律，现取离表面为x的一薄层dx进行分析。设X射线束穿过厚度为x的物体后，强度被衰减为I，而穿过厚度为$x+dx$的物质后的强度为$I-dI$，则通过dx厚的一层引起的强度衰减为dI。实验证明，X射线透过物质时引起的强度衰减与所通过的距离成正比，即

$$\frac{(I-dI)-I}{I}=-\frac{dI}{I}=\mu dx \tag{1-12}$$

式中μ称为物质的线衰减系数。对于一定波长和一定状态下的物质，μ为常数。式中负号说明随着距离的增加，强度逐渐减少。

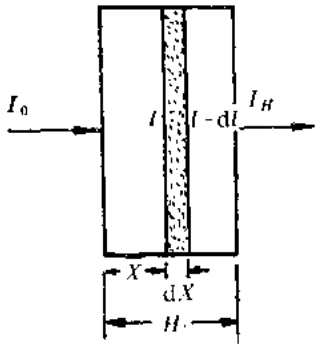


图1-12 X射线通过物质后的衰减

为了求出强度为I_0的X射线从物体表面（即$x=0$）穿透厚度H后的强度I_H，应对(1-12)式积分：

$$\int_{I_0}^{I_H}\frac{dI}{I}=-\int_0^H \mu dx$$

得

$$\ln\left(\frac{I_H}{I_0}\right)=-\mu H$$

或

$$I_H=I_0 e^{-\mu H} \tag{1-13}$$

式中$\frac{I_H}{I_0}$称穿透系数，而μ为线衰减系数。(1-13)式是X射线透视学的基本公式。

线衰减系数 $\mu=-\ln\left(\frac{I_H}{I_0}\right)/H$ 表示单位体积物质对X射线的衰减程度，它与物质的密度σ成正比，即与物质的存在状态有关。现将(1-13)式改写成：

$$I_H=I_0e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho H}=I_0e^{-\mu_m\rho H} \tag{1-14}$$

式中$\mu_m=\frac{\mu}{\rho}$称质量衰减系数，其单位为cm^2/g。质量衰减系数代表X射线穿透截面积为$1cm^2$的1g物质时的衰减程度。当物质的状态发生改变时它保持不变，故用它描述X射线的衰减比μ更合适。附录三列出了元素的质量衰减系数。

工作中有时需要计算p个元素组成的化合物、混合物、合金和溶液等的质量衰减系数μ_m。由于μ_m与物质的存在状态无关，因此衰减系数可按下式求得：

$$\mu_m=w_1\mu_{m1}+w_2\mu_{m2}+\cdots+w_p\mu_{mp} \tag{1-15}$$

式中w_1、$w_2\cdots w_p$为吸收体中各组元的质量分数，而μ_{m1}、$\mu_{m2}\cdots\mu_{mp}$为各组元在一定X射线波长时的质量衰减系数。

如前所述，X射线通过物质时的衰减，是吸收和散射造成的。如果用σ_m表示散射系数，τ_m表示吸收系数，则

$$\mu_m=\sigma_m+\tau_m \tag{1-16}$$

在大多数情况下吸收系数比散射系数大得多，故$\mu_m\approx\tau_m$。质量吸收系数与波长的三次方和元素的原子序数的三次方近似地成比例，因此

$$\mu_m\approx K\lambda^3Z^3 \tag{1-17}$$

式中K为常数。图1-13为μ_m与λ的关系曲线，其中的一些突变对应的波长称吸收限。与K层电子对应的吸收称K吸收限，常用λ_k表示。与L层对应的吸收称L吸收限，因L层有三个亚层，因此有三个吸收限。同理M层有五个吸收限。吸收限两侧μ_m的变化基本上遵循(1-17)式，只是比例系数K的数值各不相同。

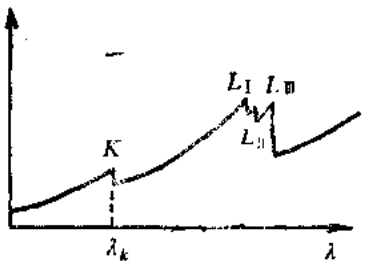


图1-13 μ_m与λ的关系

二、X射线的吸收

物质对X射线的吸收，是指X射线通过物质时光子的能量变成了其他形式的能量。有时将X射线通过物质时造成的能量损失称为真吸收。X射线通过物质时产生的光电效应和俄歇效应，使入射X射线的能量变成光电子、俄歇电子和荧光X射线的能量，使X射线强度被衰减，是物质对X射线的真吸收过程。

（1）光电效应

光电效应是指物质在光子作用下放出电子的物理过程。X射线与物质相互作用，也有光电效应产生。X射线与物质的相互作用，可以看成是X射线光子与物质中的原子的相互碰撞。和标识X射线产生过程相似，一个具有足够能量的X射线光子从原子内部打出一个K电子，原子处于K激发状态。当外层电子来填充K空位时，将向外辐射K系X射线。这种由X射线光子激发原子所发生的辐射过程，称光电效应。上述过程中被打出的电子称光电子，所辐射出的次级标识X射线称荧光X射线或二次标识X射线。

从荧光X射线的产生机理，可以解释图1-13中的吸收突变。当入射波长非常短时，它能

够打出K电子，形成K吸收。但因其波长太短，K电子不易吸收这样的光子能量，因此衰减系数小。随着波长的逐渐增加，K电子也越来越容易吸收这样的光子能量，因此衰减系数也逐渐增大，直到K吸收限波长为止。如果入射X射线的波长比λ_k稍大一点，此时入射光子的能量已无法打出K电子，不产生K吸收。而对L层电子来说，入射光子的能量又过大，也不易被吸收，因此，入射X射线的波长比λ_k稍为大一点时，衰减系数有最小值。同理，可以解释K吸收限至L吸收限之间曲线的变化规律。

激发K系光电效应时，入射光子的能量必须等于或大于将K电子从K层移至无穷远时所作的功w_k，即

$$h\nu_k=\frac{hc}{\lambda_k}=w_k \tag{1-18}$$

式中ν_k和λ_k分别为K系的激发频率和激发限波长。

用电子激发K系标识X射线所需的最低能量，与光子激发K系荧光X射线所需的最低能量相等，即(1-8)式和(1-18)式是相等的。由此可将激发限波长λ_k和激发电压V_k联系起来，即

$$eV_k=w_k=\frac{hc}{\lambda_k}$$

或

$$\lambda_k=\frac{hc}{eV_k}=\frac{12.4}{V_k}\times10^3(\text{Å}) \tag{1-19}$$

式中V_k以V为单位。(1-4)式和(1-19)式形式上非常相似，但物理意义完全不同。前者说明连续谱的短波限λ_0随管电压的增高而减小，而后者说明每种物质的K激发限波长都有它自己特定的值。

从X射线激发光电效应的角度，称λ_k为激发限；然而，从X射线被物质吸收的角度，则称λ_k为吸收限。

光电效应在X射线分析工作中，起着非常重要的作用。在进行X射线衍射分析时，荧光X射线会增加衍射花样的背底，应尽量避免。但在X射线荧光光谱分析中，则要利用荧光X射线进行成分分析，此时希望产生尽可能强的荧光X射线。

（2）俄歇效应

俄歇（*Auger*，M·P.）在1925年发现，原子中K层的一个电子被打出后，它就处于K激发状态，其能量为E_k。如果一个L层电子来填充这个空位，K电离就变成L电离，其能量由E_k变成E_L，此时将释放E_k-E_L的能量。释放出的能量，可能产生荧光X射线，也可能给与L层的电子，使其脱离原子产生二次电离。即K层的一个空位被L层的两个空位所代替，这种现象称俄歇效应，从L层跳出原子的电子称KLL俄歇电子。每种原子的俄歇电子均具有一定的能量，测定俄歇电子的能量，即可确定该种原子的种类，所以，可以利用俄歇电子能谱作元素的成分分析。不过，俄歇电子的能量很低，一般为几百eV，其平均自由程非常短，人们能够检测到的只是表面两三个原子层发出的俄歇电子，因此，俄歇谱仪是研究物质表面微区成分的有力工具。

三、X射线的散射

X射线与物质相遇时会受到散射，并分为相干散射和不相干散射两种。

（1）相干散射

当X射线通过物质时，物质原子的电子在电磁场的作用下将产生受迫振动，其振动频率与

入射X射线的频率相同。任何带电粒子作受迫振动时将产生交变电磁场，从而向四周辐射电磁波，其频率与带电粒子的振动频率相同。由于散射线与入射线的波长和频率一致，位相固定，在相同方向上各散射波符合相干条件，故称为相干散射。因经典电动力学理论能很好地解释这种电子散射现象，故又称为经典散射或汤姆生散射。

相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础。

（2）不相干散射

相干散射通常是X射线与束缚较紧的电子作用时产生的。X射线经束缚力不大的电子（如轻原子中的电子）或自由电子散射后，可以得到波长比入射X射线长的X射线，且波长随散射方向不同而改变。这种散射现象首先由康普顿和我国物理学家吴有训发现，通常称为康普顿散射或量子散射。这种散射效应称康普顿效应或康普顿-吴有训效应。之所以称为不相干散射，是因散射线分布于各个方向，波长各不相等，不能产生干涉现象。

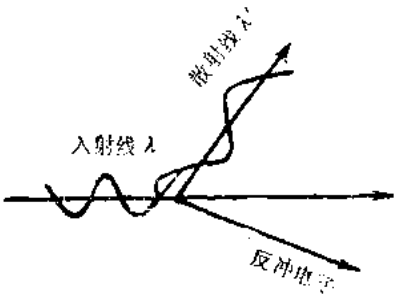


图1-14 X射线的不相干散射

图1-14为不相干散射产生示意图，入射X射线遇到约束松的电子时，将电子撞至一方，成为反冲电子。入射线的能量对电子作功而消耗一部份后，剩余部份以X射线向外辐射。散射X射线的波长（λ'）比入射X射线的波长（λ）长，其差值与角度α之间存在如下关系：

$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda=0.0243(1-\cos\alpha) \tag{1-20}$$

式中α为入射线方向与散射线方向之间的夹角。不相干散射在衍射图相上成为连续的背底，其强度随$\frac{\sin\theta}{\lambda}$的增加而增大，在底片中心处（入射线与底片相交处）强度最小，α角越大，强度越大。

四、X射线的折射及其他效应

X射线的波长很短，因此在1919年以前都没有观察到它由一种介质进入另一种介质时的折射现象，但用经典物理学理论推算出它由真空进入某一种介质中的折射率μ为：

$$\mu=1-\frac{ne^2}{2\pi mv^2}=1-\frac{ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2}=1-\delta \tag{1-21}$$

其中

$$n=\frac{NZ\rho}{A}$$

式中n为每一立方厘米介质中的电子数；A、Z和ρ分别为介质的相对原子质量、原子序数和密度；N为阿伏伽德罗常数；e和m为电子电荷和电子质量；λ和c为X射线的波长和速度。

计算表明，$\delta\approx10^{-6}$数量级；μ非常接近1，约在0.99999～0.999999之间。由于X射线的折射率非常接近于1，在一般工作中可以不必考虑，但在精确测定点阵常数时，须进行折射校正。

X射线通过物质时会被吸收和散射，在从一种介质进入另一种介质时会产生折射，而在固体表面还会发生全反射。因X射线的全反射临界角非常小，故在X射线发现后的一段时间内没有观察到X射线的全反射现象。

X射线被散射后将产生偏振；X射线通过物质时还有微弱的热效应。X射线与物质的相互作用过程，可以概括地用图1-15来表示。

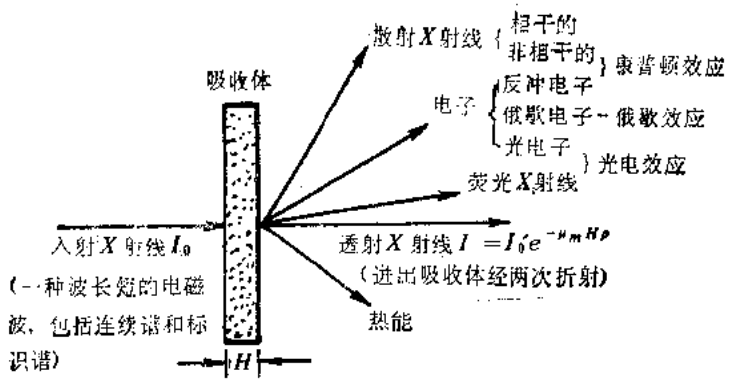


图1-15 X射线与物质的相互作用

§1-5 滤 波 片

X射线管中发出的标识X射线，除K_α辐射外，还含有K_β辐射和连续谱。在一些衍射分析工作中，只希望K_α辐射的衍射线条出现，因K_β辐射的存在，会使衍射花样复杂化。在X射线出射的路径上放置一定厚度的滤波片，可以简便地将K_β和连续谱衰减到可以忽略的程度。

如图1-16所示，当滤波片材料的K吸收限位于K_α和K_β辐射之间时，因它们所处位置吸收系数相差悬殊，故通过滤波片后K_α减弱甚微，K_β则被大大削弱，从而起到将K_β滤去的作用。

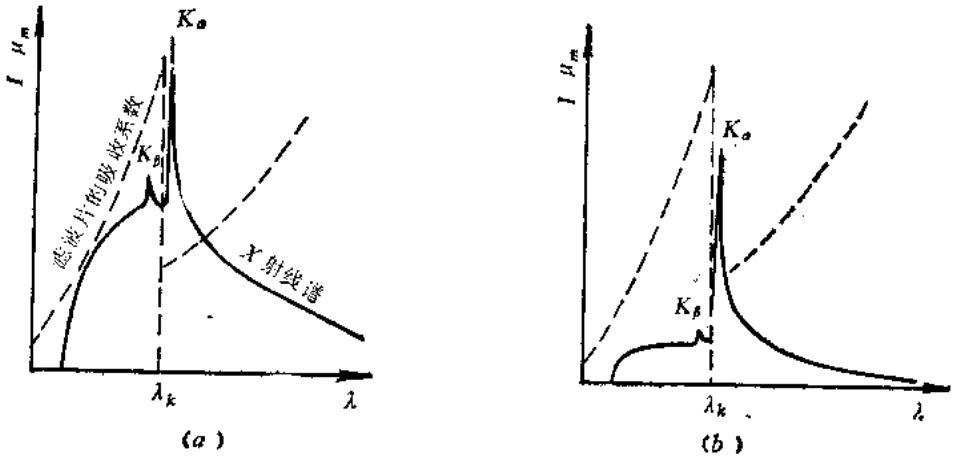


图1-16 滤波片的作用原理
(a)滤波前；(b)滤波后

从实验测定的各种阳极靶的标识谱和各种物质的K吸收限数值，可以将滤波片的选择规则归纳为：1. $Z_{靶}<40$时，$Z_{滤}=Z_{靶}-1$；2. $Z_{靶}>40$时，$Z_{滤}=Z_{靶}-2$。

常用滤波片的数据列入表1-2。按表中厚度制作的波滤片，滤波后K_β/K_α的强度比为$\frac{1}{600}$。如果滤波片太厚，虽然K_β可以进一步衰减，但K_α也相应衰减。实践表明，当K_α强度被衰减到原来的一半时，K_β/K_α的强度比将由原来的$\frac{1}{5}$降为滤波后的$\frac{1}{500}$左右，这对大多数衍射分析工作已经满意。在滤波片材料选定之后，可按需要的衰减比用公式(1-13)计算滤

波片的厚度。

表1-2 常用阳极靶和滤波片数据

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)	$\frac{I}{I_0}(K_\alpha)$
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	0.0108	0.31
Ag	47	0.5609	0.4970	Rh	45	0.5338	0.079	0.29

§1-6 X射线的探测与防护

一、X射线的探测

因人的肉眼看不见X射线，故利用它与物质相互作用时发生的现象来判断其有无和强弱，主要有以下几种方法：

（1）荧光屏法

当X射线照射到荧光物质上时，荧光物质受激发而发出可见的荧光，由此可以确定X射线的有无和强弱，最常用的荧光物质是硫化锌或硫化锌镉。将它们涂在硬纸板上可制成荧光屏，在X射线作用下它们将发出黄绿色荧光。在X射线分析工作中，常用荧光屏检查X射线的有无和调整仪器。

（2）照相法

X射线对照相底片的作用与普通可见光很相似，因此，在记录衍射花样时广泛使用照相底片。因X射线的穿透能力强，为了增加对X射线的吸收，通常用于记录X射线的底片为双面乳胶，且乳胶层较厚，颗粒度也较粗大。采用双面乳胶和增大颗粒度虽然可以提高感光速度，但会使衍射线条变宽和使底片分辨率降低，因此，在精确测定工作中仍用单面乳胶的底片。

（3）电离法

X射线光子和高速电子一样，也能引起气体电离，即从气体分子中打出电子，同时产生一个正离子。电离现象可以作为测量X射线强度的基础。在一个充有适当气体的管中装上两个电极，并在其间保持一恒定的电位差，就制成探测射线的电离室（或盖革计数管和正比计数管）。当X射线束通过电离室时，所产生的电子被吸往阳极，而正离子被吸往阴极，于是在电路中出现电流。产生的电流强度与入射X射线强度成比例，可以作为X射线强弱的度量。同理，利用X射线对半导体的电离作用，可以制作探测X射线的固体探测器。

二、X射线的防护

X射线设备的操作者，可能遭受电击和辐射损伤两方面的危险，因此，应注意高压防护

和X射线安全防护。

（1）高压防护

X射线仪是高压设备，使用时电压常在30kV以上。X射线管阳极和机壳同时接地，因此，接触机壳和阳极不遭电击。管子的阴极带负高压，为了安全，常将阴极端置于封闭的工作台内。如按仪器操作规程进行操作，可防止电击事故。

（2）X射线的防护

过量的X射线对生物或人体会产生有害的影响，其影响大小取决于X射线的强度、波长和人体的接受部位。它可能使局部组织灼伤、坏死，可能使人精神不振、头晕、毛发脱落、血液组成发生改变，严重者可能影响生育。

剂量当量H的单位为J/kg，称为希沃特，记为Sv。根据国际辐射防护委员会的建议，X射线工作者可允许的被辐照剂量定为一年不超过0.05Sv或三个月不超过0.03Sv。我国也制定了“中华人民共和国国家标准”。

X射线对人体虽有影响，但要防护并不困难，不应存在恐惧心理。衍射分析用的X射线仪，其工作电压不超过60kV，用1mm厚的铅皮就能安全防护。目前生产的X射线衍射仪已有专用的防护罩和警告装置，以确保工作人员的安全。

习题和思考题一

1-1. X射线学有几个分支？每个分支的研究对象是什么？

1-2. X射线的本质是什么？它与可见光、紫外线等电磁波的主要区别何在？用哪些物理量描述它？

1-3. 产生X射线需具备什么条件？

1-4. X射线具有波粒二象性，其微粒性和波动性分别表现在哪些现象中？

1-5. 标识X射线与荧光X射线的产生机理有何异同？某物质的K系荧光X射线波长是否等于它的K系标识X射线波长？

1-6. 连续谱是怎样产生的？其短波限$\lambda_0=\frac{12.4}{V}$与某物质的吸收限$\lambda_K=\frac{12.4}{V_K}$有何不同（$V$和$V_K$以kv为单位）？

1-7. X射线与物质有哪些相互作用？规律如何？对X射线分析有何影响？

1-8. 反冲电子、光电子和俄歇电子有何不同？

1-9. 为什么会出现吸收限？K吸收限为什么只有一个而L吸收限有三个？

1-10. 当激发K系荧光X射线时，能否伴生L系？当L系激发时能否伴生K系？

1-11. 已知钼的$\lambda_{K\alpha}=0.71$Å，铁的$\lambda_{K\alpha}=1.93$及钴的$\lambda_{K\alpha}=1.79$Å，试求光子的频率和能量。

1-12. 试计算钼的K激发电压，已知钼的$\lambda_K=0.619$Å。

1-13. 已知钴的K激发电压$V_K=7.71$kV，试求其λ_K。

1-14. 如果用1mm厚的铅作防护屏，试求CrK_α和MoK_α的穿透系数。

1-15. 厚度为1mm的铝片能把某单色X射线束的强度降低为原来的23.9%，试求这种X射线的波长。

1-16. 什么厚度的镍滤波片可将CuK_β辐射的强度降低至入射时的70%？如果入射X射线束中K_α和K_β强度之比是5:1，滤波后的强度比是多少？已知$\mu_{m\alpha}=49.03\text{cm}^2/\text{g}$，$\mu_{m\beta}=290\text{cm}^2/\text{g}$。

1-17. 如果Co的K_α、K_β辐射的强度比为5:1，当通过涂有15mg/cm^2的Fe_2O_3滤波片后，强度比是多少？已知Fe_2O_3的$\rho=5.24\text{g/cm}^3$，铁对CoK_α的$\mu_m=371\text{cm}^2/\text{g}$，氧对$CoK_\beta$的$\mu_m=15\text{cm}^2/\text{g}$。

第二章 晶体学基础

§2-1 晶体和非晶体

固态物质按其原子(或原子团)的聚集状态而分为晶体和非晶体。晶体是由原子（离子或原子团）在三维空间周期排列而成的固体物质，组成非晶体物质的原子（离子或原子团）在三维空间的排列则没有周期性。虽然有的晶体（如结晶盐、水晶等）具有规则外形，但并非所有的晶体都有规则外形，这与晶体的形成条件有关。固态的非晶体实质上是一种过冷状态的液体，玻璃就是一个典型的固态非晶态，故常将非晶态的固态称为玻璃体。非晶体具有各向同性，而晶体则是各向异性。

晶体和非晶体虽然其原子的聚集状态截然不同，但在一定条件下它们可以互相转化。通常，晶体的物质如果从液态快冷，可以得到非晶体；相反，如果将非晶态的玻璃在高温长期加热，也能形成晶态玻璃。

由一个核心（称晶核）生长而成的晶体称单晶体，在单晶体中原子都按同一取向排列。许多位向不同的单晶聚合体称多晶体。

气体、液体都是非晶体。在液体内虽然原子也处于紧密聚集的状态，但不存在长期的周期性排列。

§2-2 晶体结构和空间点阵

一、晶体结构

如前所述，晶体是由原子、离子或原子团在三维空间周期重复排列而成，即晶体具有按一定几何规律排列的内部结构。晶体的内部结构，称晶体结构。

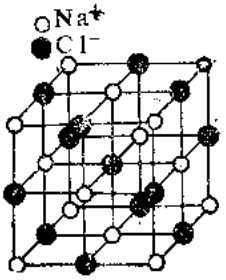
在实际晶体中绝对完整的晶体结构是不存在的，组成它的原子并非完全不动，而是在一个固定位置附近作热振动。但在较长时间内，原子占据着一个固定点的机会较多（即出现在该固定点的几率较大）。因此，从时间平均的意义讲，晶体结构可看成是组成原子按一定几何规律排列的完整结构。

二、空间点阵

在晶体结构中能找到若干几何环境和物质环境都相同的点，这样的点称等同点。如图2-1(a)的NaCl晶体结构中，每一个氯离子都被六个等距离的钠离子包围，它们的物质环境和几何环境都相同，属同一类等同点。对每个钠离子来说，被六个等距离的氯离子包围，它们的几何环境和物质环境都相同，属另一类等同点。在NaCl晶体结构中，能找到若干类等同点，它们可以位于晶体结构空间的任意位置。在同一晶体结构中，虽然有若干类等同点，但每类等同点构成的几何图形是完全相同的。图2-1(b)为NaCl晶体结构中同一类等同点构成的几何图形。

为了描述成千上万晶体结构的共性，即晶体内部结构有几何规律性，可以引入空间点阵

的概念。晶体结构中同类等同点构成的几何图形称空间点阵。空间点阵由一组抽象的几何点构成，这些点通常称阵点。因此，空间点阵是由具有物质性的晶体结构抽象出来的几何图形。图2-1(*b*)为NaCl空间点阵的一部份，它除在立方体的八个角顶上有阵点外，在六个面中心还有阵点，通常称面心立方点阵。NaCl具有面心立方点阵，但具有面心立方点阵的晶体还有若干种，如Cu、Ag、Al等都具有面心立方点阵。所以，空间点阵描述晶体结构的共性，是一个有规律的空间无限几何图形。



(*a*)

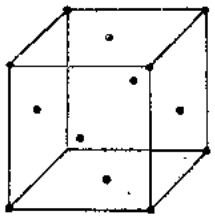

(*b*)

图2-1 NaCl的晶体结构和空间点阵
(*a*)晶体结构；(*b*)空间点阵

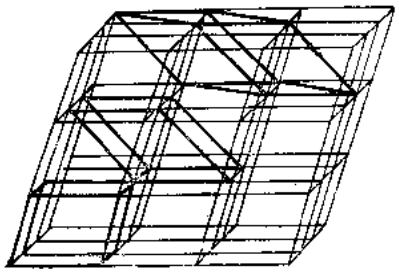


图2-2 空间点阵及简单阵胞的选取

三、晶系和布拉维点阵

为使空间点阵有更鲜明的几何形象，常用三组平行直线将阵点连接起来，构成如图2-2所示的空间格子。空间格子是由许许多多形状和大小完全相同的平行六面体组成的无限几何图形，取其中任一平行六面体平移便可得到整个空间点阵。这样的平行六面体是构成空间点阵的基本单元，称为单位阵胞。与此相应，晶体结构中的对应部份称为单位晶胞，它们的关系如图2-1(*a*)与(*b*)的关系。阵胞的形状和大小，常用相交于一个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和γ来描述。习惯上称b、c之间的夹角为α，a、c之间的夹角为β，a、b之间的夹角为γ。称a、b、c和α、β、γ为点阵常数或晶格常数。

单位阵胞（或单位晶胞）可以有多种选取方式，图2-2中画出3种不同的单位阵胞，如果需要还可画出更多的单位阵胞。虽然如此，为方便起见在晶体学中常用与宏观晶体有同样对称性平行六面体作为晶胞，它们应具有棱与棱之间的最多直角数，还应具有最小的体积。经研究得知，按这三点来选取晶胞，只需7种晶胞就可包括所有的晶体，从而所有晶体都分属7种晶系：

1. 三斜晶系　$a\neq b\neq c$　$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
2. 单斜晶系　$a\neq b\neq c$　$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
3. 六方晶系　$a=b\neq c$　$\alpha=\beta=90^\circ$　$\gamma=120^\circ$
4. 菱方晶系　$a=b=c$　$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
5. 斜方晶系　$a\neq b\neq c$　$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
6. 正方晶系　$a=b\neq c$　$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
7. 立方晶系　$a=b=c$　$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

如果在空间点阵的单位阵胞中只有一个阵点，或者包含有两个或两个以上的阵点，而每个阵点的环境和阵胞中其余阵点的环境都完全相同，则这种点阵称为布拉维点阵。

布拉维点阵只有下面4种类型：1.简单点阵(P)，阵点只分布在平行六面体的角顶；2.

底心点阵(C)，阵点分布在平行六面体的角顶和一对相对面的中心；3.体心点阵(I)，阵点分布在平行六面体的角顶和体中心；4.面心点阵(F)，阵点分布在平行六面体的角顶及各个面的中心。法国晶体学家布拉维研究证明，这种点阵只有14种，表2-1列出了晶系、布拉维点

表2-1　晶系及其所属的布拉维点阵

晶系	点阵常数	布拉维点阵	点阵符号	阵胞内阵点数	阵点坐标
立方晶系	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	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	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	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	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	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	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq90°$	简单菱方	P	1	000
六方晶系	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$　$\gamma=120°$	简单六方	P	1	000
单斜晶系	$a\neq b\neq c$	简单单斜	P	1	000
	$\alpha=\gamma=90°\neq\beta$	底心单斜	C	2	000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
三斜晶系	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$	简单三斜	P	1	000

阵和阵点坐标等。

图2-3为14种布拉维点阵的单位阵胞示意图。

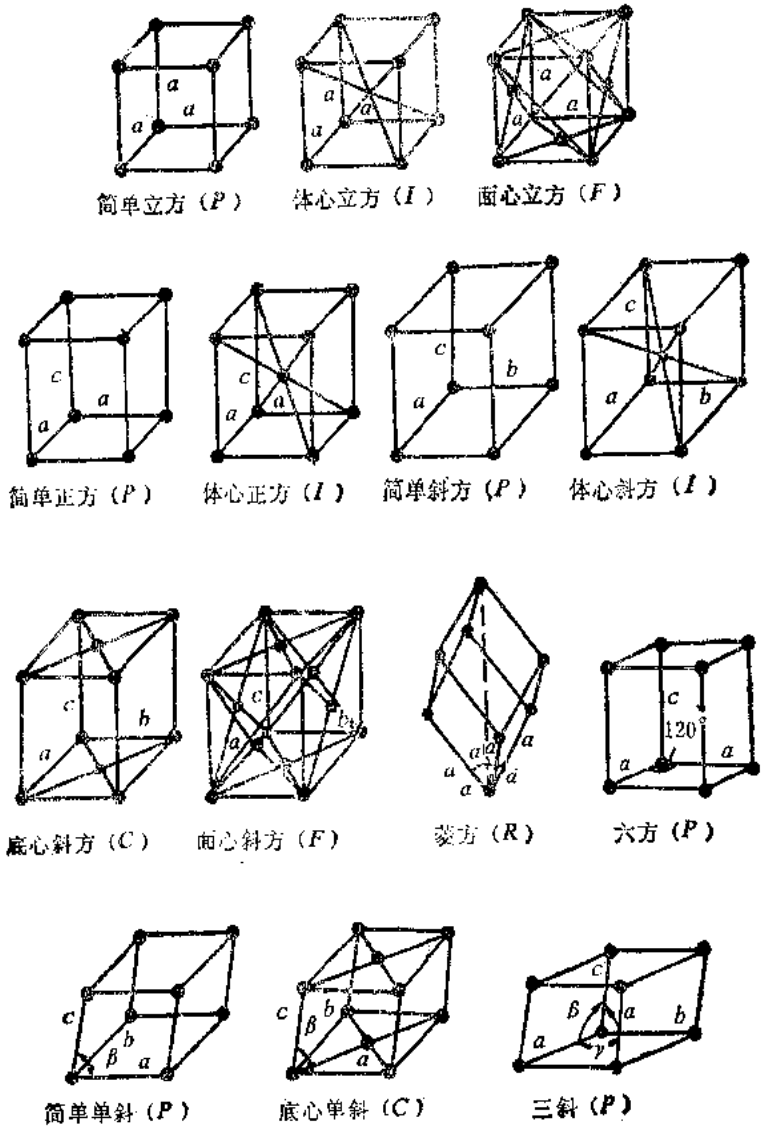


图2-3　14种布拉维点阵

四、常见的晶体结构

晶体虽然只有14种布拉维点阵，但晶体结构却有成千上万种，这是因为点阵常数可以千变万化，而每个点阵阵点对应的原子、离子或原子团可以有无限数目的方式排列。例如图2-4(*b*)、(*c*)和(*d*)均属(*a*)所示的点阵类型，但它们却是三种不同的结构，并且和(*a*)所示的点阵类型对应的晶体结构还可以有若干种。由此可见，空间点阵与晶体结构既有联系又有区别，空间点阵是从晶体结构中抽象出来的几何图形，它反映了晶体结构最基本的几何特征。它的结点与晶体结构中任一类等同点相当，但它并非具体的质点。

常见金属的晶体结构是最简单的结构形态，往往空间点阵中的一个阵点与一个原子相对应，即在每个布拉维点阵的阵点上安放一个原子，就得到晶体结构。常见的有以下三种：

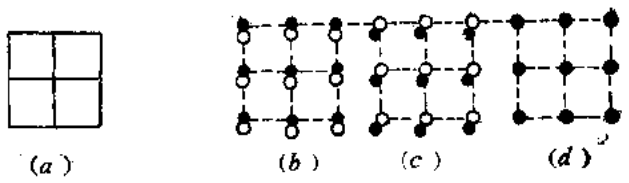


图2-4 空间点阵与晶体结构的关系

(a) 空间点阵；(b)、(c)、(d)，与(a)对应的晶体结构

1. 面心立方结构 如图2-5所示，每个晶胞中有4个原子，其坐标为：000、$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0、$-\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$、0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$，属面心立方点阵。金、银、铜、γ-铁、镍、铝、铂和铅等金属都具有这种结构。

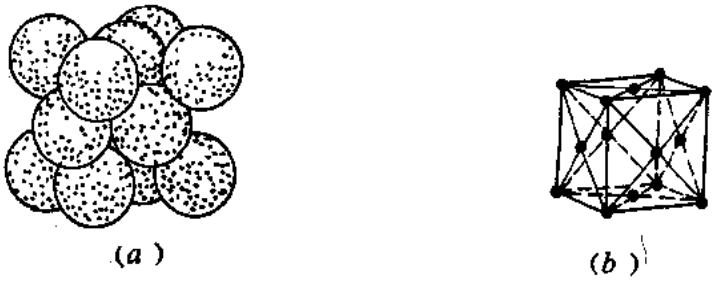


图2-5 面心立方结构的一个晶胞和阵胞

(a)晶胞；(b)阵胞

2. 体心立方结构 如图2-6所示，每个晶胞中有2个原子，分别位于000，$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 阵点上，属于体心立方点阵。钾、钠、钒、β-钛、铬、α-铁、钨、钼、铌、钽等金属都具有这种结构。

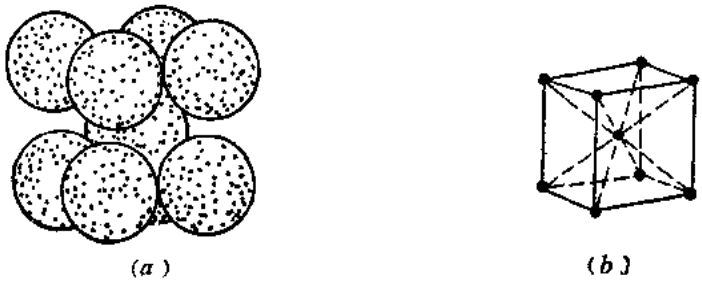


图2-6 体心立方结构的一个晶胞和阵胞

(a)晶胞；(b)阵胞

3. 六角密堆结构 如图2-7所示，晶胞中有2个原子，其坐标分别为000，$\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$。由图2-8看出，这2个原子的几何环境不相同，因由与O点等同的D点沿DE方向作矢量$\vec{r}$，并令$|\vec{r}|=DE$，则此矢量头部落在E点，但由E沿同方向作矢量$\vec{r}$，其头部并不落在另一个原子上。因此，D点与O点等同，而与E点不等同，故不能构成六角密堆结构的布拉维点阵。实际上，原子D和E各属于一类等同点，每类等同点都构成一个简单六方点阵。密堆六方结构是由两个完全相同的简单六方点阵互相穿插而成。α-铍、镁、锌、α-钛、钴、镉、

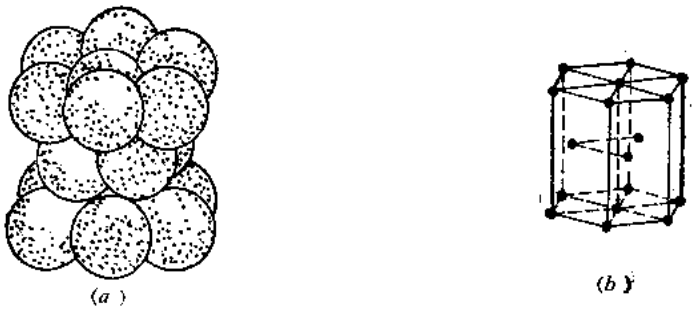


图 2-7　六角密堆结构的一个晶胞和阵胞
(a)晶胞；(b)阵胞

锆、铍都具有这种结构。

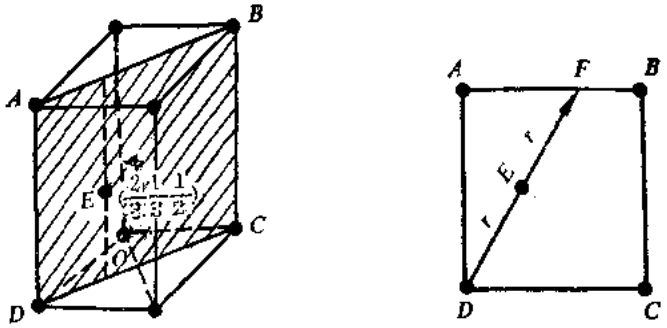


图2-8　六角密准结构晶胞中两原子的环境不同

金属晶体还有以菱方（如铋、汞、锑）、四方（如锡、β-锡）、正交（如 镓、α-铀）等结构存在的，但这些金属不常见。

图 2-9为CsCl晶体的晶胞，它含有2个离子，Cs^{+}离子位于000，而Cl^{-1}离子位于$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$。$Cs^{+}$离子为一类等同点，$Cl^{-1}$离子为另一类等同点，两者分别构成完全相同的简单立方点阵，沿空间对角线平移$\frac{1}{2}$长度即可重合。所以，CsCl属简单立方点阵，一个阵点与一个Cs^{+}和一个Cl^{-1}相对应。CsCl和NaCl都是典型的离子晶体。

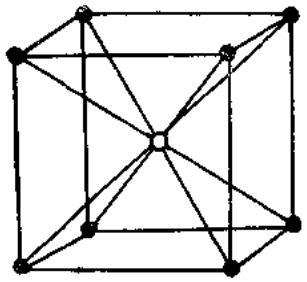


图2-9　CsCl晶体的一个晶胞

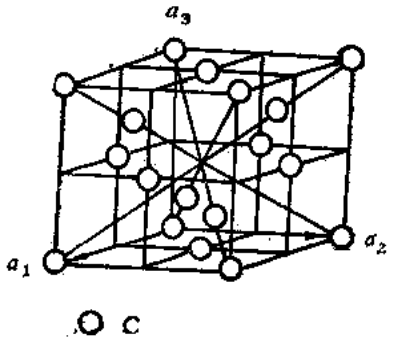


图2-10　金刚石晶体的一个晶胞

图 2-10 为金刚石晶体的晶胞。在金刚石晶胞中有 8 个原子，其坐标为：000，$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$，

$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$; 或者简写成：$\left\{\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right\}+$ $\left(0\ 0\ 0\right)$

面心平移。金刚石晶体是两个面心晶胞穿插而成。

§2-3 晶面指数和晶向指数

为了描述空间点阵中的阵点直线和阵点平面，或晶体结构中的晶面和晶向，必须引入一套坐标系。在晶体结构空间中引入一套坐标的手续，称为晶体定向。在讨论晶面指数和晶向指数之前，先讨论晶体定向。

一、晶体定向

如前所述，在晶体结构空间中引入一套坐标系的手续称晶体定向。为了便于阐明所研究的问题以及便于计算，在不同场合常选不同的三基矢来确定坐标轴的方向及轴上的基本单位。即是说，在不同情况下同一晶体可以有不同的晶体定向。

在晶体学中，把具有晶体结构对称性和周期性的布拉维格子(平行六面体)的三边选作基矢$\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$，并用三基矢定出三坐标轴，此三坐标轴称晶轴。这样的定向称标准定向，也称布拉维定向。7个晶系的布拉维格子的平行六面体各不相同，因此，每一晶系有一标准定向。标准定向中三基矢之长a、b、c称为轴单位；$\vec{a}$与$\vec{b}$、$\vec{b}$与$\vec{c}$、$\vec{c}$与$\vec{a}$之间的夹角分别记为γ、α、β，并称为晶轴角。7个晶系的标准定向及其a、b、c、α、β、γ间的关系如表2-1和图2-3。

晶体定向之后，晶体结构空间中点的坐标或任一矢量的分量就可写出来。如图2-11所示，矢量$\vec{r}=\overrightarrow{OR}=x\vec{a}+y\vec{b}+z\vec{c}$。通常情况下，$R$点的坐标$x$、$y$、$z$为三个实数。如$R$点为空间点阵的阵点，那末在标准定向下，$R$点的坐标为三个整数或三个有理数。晶体定向之后，根据晶体结构的周期性和对称性，可将晶体结构空间中的晶向（直线)和晶面(平面)的几何位置用数量关系表示出来，下面将讨论这一问题。

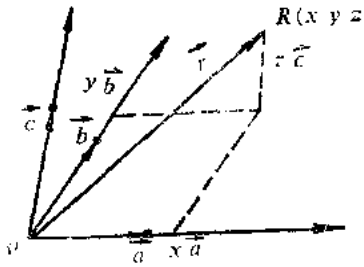


图 2-11 晶体定向后任一矢量的表达方式

二、晶面指数

空间点阵中，无论在哪个方位都可通过阵点画出许多互相平行的阵点平面，同方位的阵点平面不仅互相平行，而且等间距，各平面上的阵点分布情况也完全相同。但是，不同方位的阵点平面，其间距和阵点分布情况却完全不同。因此，阵点平面之间的差别主要取决于它们的取向。与阵点平面相对应，在晶体结构中有晶面，晶面之间的差别也主要取决于它们的取向。下面将引入的晶面指数，就是描述晶面组(或阵点平面组)取向情况的一组数，在这里去讨论某一晶面的具体位置没有实际意义。

要表示平面的方位（即取向），可在一坐标系中表示出该平面法线的方向余弦，或者用

该平面在三个坐标轴上的截距来表示。不过，在结晶学中常用密勒（Miller，W.H.）指数来表示平面的空间取向。

晶面指数（密勒指数）的确定方法为：

1.在一组互相平行的晶面中任选一个晶面，求它在三个坐标轴上的截距m、n、p（以点阵周期a、b、c为单位度量）。

2.写出三个截距的倒数比 $\frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{p}$，并化简为互质的整数$hkl$，即$\frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{p}=h:k:l$，则$hkl$为晶面指数，记为$(hkl)$。

例如，图2-12中的晶面ABC，在晶轴的截距分别为$\frac{a}{3}$、$\frac{b}{2}$、$\frac{c}{2}$，如用点阵常数a、b、c为单位度量，则截距为$\frac{1}{3}$、$\frac{1}{2}$、$\frac{1}{2}$，其倒数的互质整数比为3:2:2，故晶面指数为(322)。

如果晶面与一个晶轴平行，可认为它与晶轴在无穷远处相交，即截距为无穷大，而无穷大的倒数为零，所以晶面相应于这个轴的指数为0.之所以用截距的倒数比，而不用截距本身，就是为了避免用无穷大描述晶体取向。

如果晶面与某一轴的负方向相交，则于相应的指数上加一负号表示，如（12$\bar{3}$）等。凡指数互为正负的晶面，都互相平行，且各位于原点的一侧，如（$\bar{2}$10）和(2$\bar{1}$0）就属这一情况。显然晶面（hkl）与晶面（$nhnknl$）平行，且后者的面间距为前者的$\frac{1}{n}$。因此，当一组

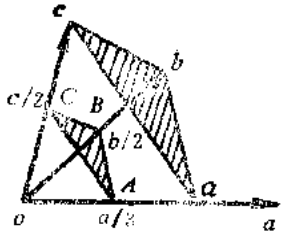


图2-12　晶面ABC

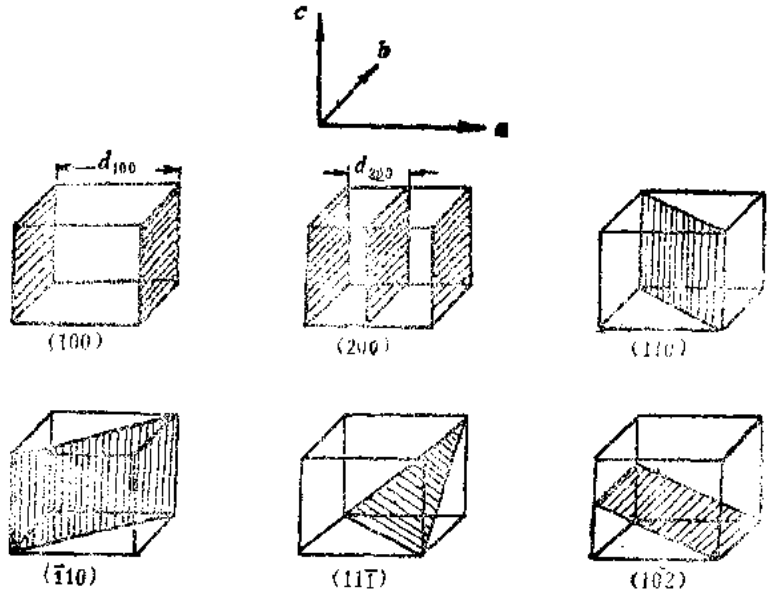


图2-13　斜方系晶体部份晶面和晶面指数

晶面的密勒指数为另一组的倍数时，在这两个晶面组中便会出现相同的晶面。图2-13为斜方系晶体的部份晶面和晶面指数。

在任何晶系中，均有若干组借对称性相联系的等效点阵面，它们组成一个面族，被称为同族面，并用符号$\{hkl\}$表示。如立方晶系中{100}晶面族包括：(100)、(010)、(001)、($\bar{1}$00)、(0$\bar{1}$0)及(00$\bar{1}$)六个晶面，而{111}晶面族包括：(111)、($\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}$)及($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)八个晶面。对其他晶系，晶面指数的数字绝对值相同的晶面不一定

都属同一晶面族，如正方晶系，因$a=b\neq c$，故{100}被分成面间距不相同的两个面族，其中(100)、(010)、$(\bar{1}00)$和$(0\bar{1}0)$四个晶面属于一个晶面族，而(001) $(00\bar{1})$属于另一个晶面族。同面族的晶面间距d相等。

三、晶向指数

如图2-14所示，对于空间点阵，如果通过其中任意两个阵点连成一直线，则该直线上包含无限个相同的阵点。这样的阵点列和晶体结构中的原子列相当，或者和晶体外表上看到的晶棱相一致。通过任何其他阵点都可作一直线和上述直线平行，而且具有相同的等同周期。这些平行的直线组可把空间所有阵点包括无遗。由图2-14可见，方向不同的直线组A、B和C，其阵点之间的距离和直线之间的距离都不相同，而同方向的直线完全等同。因此，直线的方向是直线的唯一特征。

和晶面指数一样，在结晶学中阵点直线(或原子列)的空间取向用晶向指数（密勒指数）来表示。晶向指数的确定方法为：

1. 在一组互相平行的阵点直线中引过坐标原点的直线；
2. 在该直线上任选一个阵点，量出它的坐标值xyz（以点阵常数a、b、c为单位）；
3. 将xyz化为简单整数，并括以方括号，即为该阵点直线组的晶向指数。常用符号$[uvw]$泛指某晶向指数。

如果阵点的某个坐标值为负值时，则在相应的指数上加负号来表示，如$[uv\bar{w}]$即表示所选阵点在Z轴上的坐标值是负的。晶体中结构相同仅方向不同的阵点直线组属于一个晶向族，用$\langle uvw\rangle$表示。如立方系的四条体对角线[111]、$[1\bar{1}1]$、$[\bar{1}\bar{1}1]$和$[\bar{1}11]$就属$\langle 111\rangle$晶向族。

图2-15为立方晶体中的几个晶向及其指数。在立方系中晶向$[hkl]$与指数相同的晶面(hkl)垂直，这种关系在其他晶系不存在。

在六方晶系的晶体中，如果取图2-16实线所示的菱形底面的直立柱体作为晶胞，具有三个晶轴，其晶面和晶向指数的求法和其他晶系相同，如果这样，则由六方晶体的同一$\{hkl\}$面族中的各个晶面指数将看不出其对称关系。例如用前述方法求出的六方晶体的六个柱面指数分别为(100)、(010)、$(\bar{1}10)$、$(\bar{1}00)$、$(0\bar{1}0)$和$(1\bar{1}0)$，并不显示其六次对称关系，对

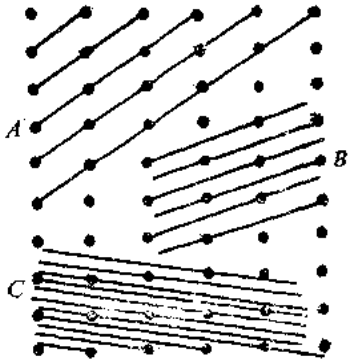


图2-14 不同方向的阵点列

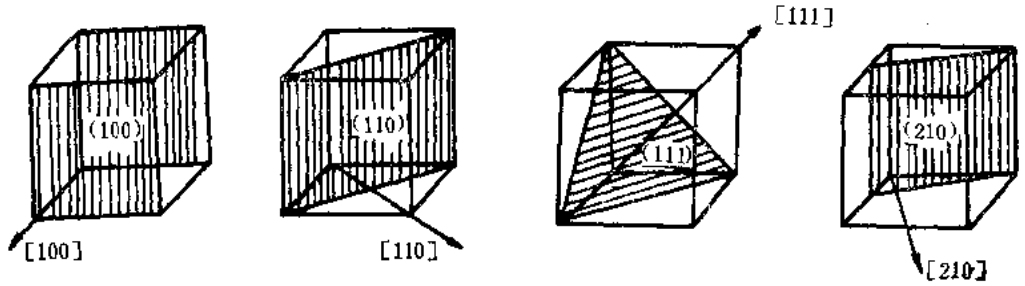


图2-15 立方系晶体中的几个晶向及晶向指数

于晶向指数也存在同样的问题，因此，在结晶学中常采用四轴坐标系。如图2-16所示，四个晶

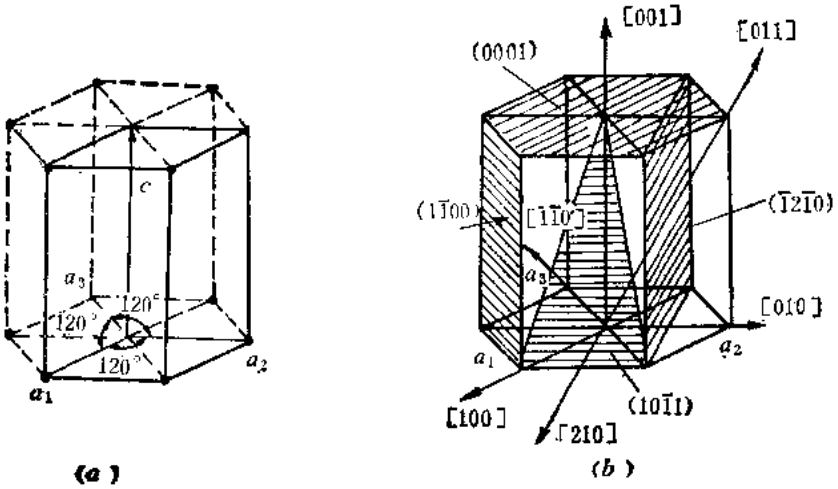


图2-16 六方晶体的单位晶胞和晶面指数、晶向指数
(*a*)六方晶体的单位晶胞；(*b*)面指数和晶向指数

轴中a_1、a_2、a_3同在一水平面上，其间夹角为120°，c轴与该平面垂直。此时如果用上述方法确定晶面指数和晶向指数，则所得到的晶面族或晶向族指数能显示对称关系。例如，用这种方法求出的六方晶体的六个柱面指数为$(10\bar{1}0)$、$(01\bar{1}0)$、$(\bar{1}100)$、$(\bar{1}010)$、$(0\,1\,\bar{1}0)$和$(1\bar{1}00)$，他们是由1、$\bar{1}$、0和0四个数字依不同排列组成。用四轴坐标系求出的指数称密勒-布拉维指数，一般常用*hkil*四个字母代表。密勒-布拉维指数（*hkil*）满足$h+k=-i$的关系，因此书写时常将*i*略去，而用（*hk*·*l*）表示。

六方晶系中的晶向最好用三轴坐标系a_1、a_2、c描述，设此时的晶向指数为[*uvw*]；如用四轴坐标系a_1、a_2、a_3和c，此时晶向指数为[*uvtw*]。可以证明，两种指数满足以下关系：

$$U=u-t \qquad u=\frac{2}{3}U-\frac{1}{3}V$$

$$V=v-t \qquad v=\frac{2}{3}V-\frac{1}{3}U$$

$$W=w \qquad t=-(u+v)=-\frac{1}{3}(U+V)$$

$$w=W$$

§2-4 晶面间距和晶面夹角

一、晶面间距

平行晶面组（*hkl*）中两相邻晶面之间的距离称为晶面间距，常用符号d_{hkl}或d表示。对于每一种晶体都有一组大小不同的晶面间距，它是点阵常数和晶面指数的函数，随晶面指数的增加，晶面间距减小。

现以斜方晶系为例，说明面间距公式的推导方法。在图2-17中，*ABC*面为（*hkl*）面组

中离坐标原点最近的晶面，则坐标原点O到ABC面的距离OD就是晶面间距d。在直角三角形ODA、ODB和ODC中有以下关系：

$$\left.\begin{aligned}\cos\alpha&=\frac{OD}{OA}=\frac{d}{a/h}\\ \cos\beta&=\frac{OD}{OB}=\frac{d}{b/k}\\ \cos\gamma&=\frac{OD}{OC}=\frac{d}{c/l}\end{aligned}\right\}\qquad(2\text{-}1)$$

$$\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1\qquad(2\text{-}2)$$

$$\left(\frac{d}{a/h}\right)^2+\left(\frac{d}{b/k}\right)^2+\left(\frac{d}{c/l}\right)^2=1$$

$$d=1/\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2+\left(\frac{k}{b}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2}\qquad(2\text{-}3)$$

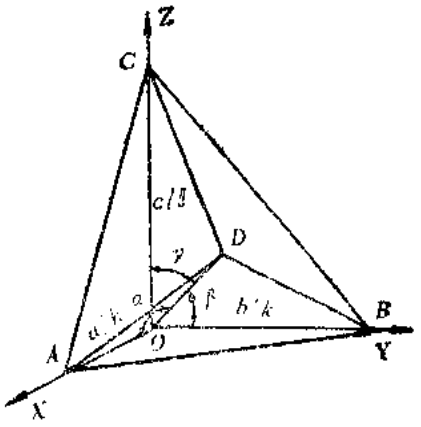


图2-17 晶面间距OD与点阵常数和面指数间的关系

对于正方晶系$a=b$，(2-3) 式变成：

$$d=1/\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}}\qquad(2\text{-}4)$$

对于立方晶系$a=b=c$，(2-3) 式变成：

$$d=a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}\qquad(2\text{-}5)$$

可以证明，六方晶系的面间距公式为：

$$d=a/\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2l^2}\qquad(2\text{-}6)$$

其余晶系的面间距公式，可查阅有关手册。

二、晶面夹角

晶面之间的夹角，等于晶面法线之间的夹角。设晶面$(h_1k_1l_1)$和$(h_2k_2l_2)$之间的夹角为ϕ，沿两个面的法线各取单位矢量$\vec{n}_1$和$\vec{n}_2$，且

$$\vec{n}_1=\vec{n}_1(a)+\vec{n}_1(b)+\vec{n}_1(c)$$

和

$$\vec{n}_2=\vec{n}_2(a)+\vec{n}_2(b)+\vec{n}_2(c)$$

式中$\vec{n}_1(a)$、$\vec{n}_2(a)$、$\vec{n}_1(b)$、$\vec{n}_2(b)$、$\vec{n}_1(c)$、$\vec{n}_2(c)$各为$\vec{n}_1$、$\vec{n}_2$沿三正交坐标轴的分量。因

$$\vec{n}_1\cdot\vec{n}_2=|\vec{n}_1|\cdot|\vec{n}_2|\cos\phi$$

和

$$|\vec{n}_1|=|\vec{n}_2|=1$$

故

$$\cos\phi=\vec{n}_1\cdot\vec{n}_2$$
$$=\vec{n}_1(a)\cdot\vec{n}_2(a)+\vec{n}_1(b)\cdot\vec{n}_2(b)+\vec{n}_1(c)\cdot\vec{n}_2(c)\qquad(2\text{-}7)$$

对于正交晶系，$\vec{n}_1(a)$、$\vec{n}_1(b)$、$\vec{n}_1(c)$和$\vec{n}_2(a)$、$\vec{n}_2(b)$、$\vec{n}_2(c)$就是$\vec{n}_1$和$\vec{n}_2$与三个坐标轴的方向余弦$\cos\alpha_1$、$\cos\beta_1$、$\cos\gamma_1$和$\cos\alpha_2$、$\cos\beta_2$、$\cos\gamma_2$，因此

$$\cos\phi=\cos\alpha_1\cos\alpha_2+\cos\beta_1\cos\beta_2+\cos\gamma_1\cos\gamma_2\qquad(2\text{-}8)$$

将 (2-1) 和 (2-3) 式代入 (2-8) 式得斜方晶系晶面夹角公式为

$$\cos\phi=\left(\frac{h_1h_2}{a^2}+\frac{k_1k_2}{b^2}+\frac{l_1l_2}{c^2}\right)$$

$$\Big/\sqrt{\left(\frac{h_1}{a}\right)^2+\left(\frac{k_1}{b}\right)^2+\left(\frac{l_1}{c}\right)^2}\cdot\sqrt{\left(\frac{h_2}{a}\right)^2+\left(\frac{k_2}{b}\right)^2+\left(\frac{l_2}{c}\right)^2}\qquad(2\text{-}9)$$

对于正方晶系$a=b$，则

$$\cos\phi=\left(\frac{h_1h_2+k_1k_2}{a^2}+\frac{l_1l_2}{c^2}\right)$$

$$\Big/\sqrt{\frac{h_1^2+k_1^2}{a^2}+\frac{l_1^2}{c^2}}\cdot\sqrt{\frac{h_2^2+k_2^2}{a^2}+\frac{l_2^2}{c^2}}\qquad(2\text{-}10)$$

对于立方晶系$a=b=c$，则

$$\cos\phi=(h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2)/\sqrt{h_1^2+k_1^2+l_1^2}\cdot\sqrt{h_2^2+k_2^2+l_2^2}\qquad(2\text{-}11)$$

其他晶系的面间夹角公式从略，如果需要可查有关手册。立方晶系的面间夹角可查附录十一。

§2-5 晶　　带

晶体结构中平行于一固定晶向的所有晶面的组合，称为一晶带，该固定晶向称为晶带的晶带轴。图2-18为立方晶系中属于[001]晶带的一些晶面组。晶带轴的晶向指数$[uvw]$，称为这一晶带的晶带轴指数。一个晶带只有一个晶带轴，晶带轴方向可以表示晶带中各晶面在晶体中分布的特征。因此，一般用晶带轴作为晶带的标志，用晶带轴指数表示晶带的方位。

由晶带定义可知，同一晶带中所有晶面的法线都与晶带轴垂直。如将晶带轴$\vec{R}$和晶面法线$\vec{N}$写成矢量形式：

$$\vec{R}=u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c}$$

$$\vec{N}=h\vec{a}+k\vec{b}+l\vec{c}$$

则

$$\vec{R}\cdot\vec{N}=(u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c})(h\vec{a}+k\vec{b}+l\vec{c})=0$$

即

$$uh+vk+wl=0\qquad(2\text{-}12)$$

通常称(2-12)式为晶带定律，它描述晶带$[uvw]$和属于它的晶面(hkl)之间的关系。

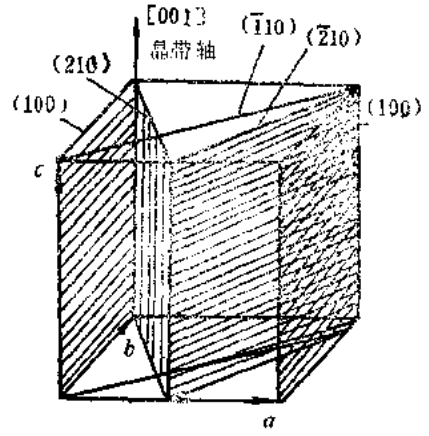


图2-18　立方系[001]晶带的一些晶面组

已知某晶带中任意两晶面$(h_1k_1l_1)$和$(h_2k_2l_2)$时，可由晶带定律求该晶带的晶带轴指数$[uvw]$。由(2-12)式有：

$$uh_1+vk_1+wl_1=0$$

和

$$uh_2+vk_2+wl_2=0$$

解联立方程得：

$$u:v:w=\begin{vmatrix}k_1 & l_1\\ k_2 & l_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}l_1 & h_1\\ l_2 & h_2\end{vmatrix}:\begin{vmatrix}h_1 & k_1\\ h_2 & k_2\end{vmatrix}$$

$$=(k_1l_2-k_2l_1):(l_1h_2-l_2h_1):(h_1k_2-h_2k_1)$$

或写成

$$\left.\begin{aligned}u&=k_1l_2-k_2l_1\\ v&=l_1h_2-l_2h_1\\ w&=h_1k_2-h_2k_1\end{aligned}\right\}\qquad(2\text{-}13)$$

同理，如某晶面 (hkl) 同属两个指数已知的晶带$[u_1v_1w_1]$和$[u_2v_2w_2]$，则面指数由以下关系计算：

$$\left.\begin{aligned}h&=v_1w_2-v_2w_1\\ k&=w_1u_2-w_2u_1\\ l&=u_1v_2-u_2v_1\end{aligned}\right\}\qquad(2\text{-}14)$$

利用（2-13）式可以计算已知面指数的两晶面交线的晶向指数，也可利用（2-14）式计算指数已知的两相交直线所确定的晶面的面指数。

§2-6 晶体的对称性

晶体的周期性和对称性是两个最基本的特性。如果一个物体经过一定的动作后能够恢复原状，物体上每一点的新位置与开始时另外一点在这个位置上的情况完全重合，则该物体是对称的。使物体恢复原状的动作称为对称运用或对称变换。任一对称变换都要凭借一定的几何要素（点、线、面），此对称要素称为“对称素”。自然界很多物体都具有对称性，因生长条件的影响，有的晶体虽无对称外形，但晶体的组成质点却表现出各种不同的对称分布规律。

晶体的对称变换分宏观的和微观的两种。宏观对称变换有四种，即反映、旋转、反演及旋转-反演。宏观对称能由晶体的外形上表现出来。晶体的微观对称变换有平移、旋转-平移和反映-平移三种。

一、宏观对称变换

（1）反映

如物体表面或内部每一点通过该物体中的一个平面反映，在平面的另一方相等距离处都能找到相同的点，则这种对称变换称反映，其对称素为上述平面，称为对称面，以符号m表示。图2-19(a)中的A_1点经反映后变成A_2点。

（2）旋转

物体绕一定的轴转动360°后，它的每一点几次回复到原状的对称变换称为旋转，其对称素为旋转对称轴。如物体绕某轴旋转$\frac{360^\circ}{n}$重合一次，则该轴称为物体的n次旋转对称轴（n次轴）。旋转对称轴有1次、2次、3次、4次及6次五种，分别以符号1、2、3、4、6表示，也可用图形▬、▲、■和●代表2、3、4和6次轴。1次轴实际上没有对称，并且没有5次和7次以上的对称轴，因为它们将使晶胞不能占有全部空间，这显然与晶体结构和空间点阵相矛盾。图2-19(b)中标出了立方体的2、3和4次旋转对称轴。

（3）反演

物体表面上每一点如与物体中间一点连一直线，并延长与物体的另一面相交，在交点处得到与直线另一端同样的一点时，则该对称变换称为反演，其对称素为对称中心，用符号z表示。图2-19(c)的立方体具有对称中心，A_1点经反演后得A_2点。

（4）旋转-反演

物体绕一定的轴旋转$\left(\frac{360^\circ}{n}\right)$后，再经反演而回恢原状的对称变换称为旋转-反演。旋转-反演是一种复合的对称变换，其对称素为旋转-反演对称轴（反演轴）。旋转-反演对称轴也有一次、二次、三次、四次和六次五种，分别以符号$\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$和$\bar{6}$代表，其中$\bar{1}$相当于对称中心，$\bar{2}$相当于对称面，$\bar{3}$及$\bar{6}$分别相当于（$3+z$）和（$3+m$）。当考虑了旋转-反演的对称变换后，对称中心和对称面不必再列为基本的对称素。图2-19(d)为立方体的一个四次旋转-反演轴，A_1点经四次旋转-反演后变成A_2点。

综上所述，所有的宏观对称素都可用旋转和旋转-反演对称轴来表示。宏观对称素有以下最基本的七种：1.一次旋转-反演对称轴（$\bar{1}=z$）；2.二次旋转-反演对称轴（$\bar{2}=m$）；3.四次旋转-反演对称轴（$\bar{4}$）；4.二次旋转对称轴（2）；5.三次旋转对称轴（3）；6.四次旋转对称轴（4）；7.六次旋转对称轴（6）。

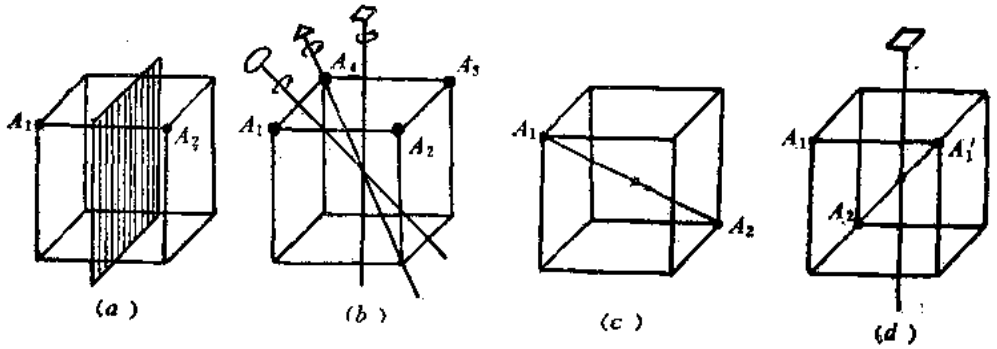


图2-19　立方体的一些对称素

(a)反映面；(b)旋转轴；(c)反演中心；(d)旋转-反演轴

二、微观对称变换

（1）平移

平移就是将物体移动到与原来环境完全相同地点的一种直线位移，对称素为平移轴。因每次平移单位为几埃，故属微观对称变换。沿点阵中任何一条通过许多阵点的直线，以等同周期所作的位移均属于平移变换。平移对称变换与上述某些对称变换结合起来，可以形成以下两种微观对称变换。

（2）旋转-平移

若整个图形在凭借一定的旋转轴转动一定角度的同时，还须沿平行于该轴的直线平移才能重复，则称这种对称变换为旋转-平移，对称素为螺旋轴。图2-20为四次旋转-平移，a是点阵中沿某一阵点直线上的等同周期距离。质点原在坐标位置1处，经$\frac{360^\circ}{4}=90^\circ$的旋转同时平移至位置2处；然后重复这种动作经位置3和4；当平移等于a时，回到坐标位置1处，这种对称素是四次螺旋轴。图2-20(a)中质点的转动是右旋的，称右旋四次螺旋轴，常用4_1表

示。在符号中如果前一个数字是N，右下角指数则表示右旋滑动为基本平移的N分之几。如图2-20(b)所示，如质点由位置1开始，经转动和平移后，左旋向上经由位置2、3、4，然后回到1，则称为左旋四次螺旋轴，用4_3表示。如每次平移距离为$\frac{a}{2}$时，则用4_2表示，这时无左旋、右旋的区别。同样，平移和二次、三次和六次对称轴结合，其相应的对称素为2_1、3_1、3_2、6_1、6_2、6_3、6_4和6_5螺旋轴。

（3）反映-平移

如整个图形在凭借一固定平面施行反映动作之后，再沿平行该平面的某方向平移T/n的距离（T为该方向的等同周期，n为2或4）才能重复，称这种对称变换为反映-平移。在反映-平移中所凭借的反映面称滑移面，图2-21中的PP'面就是滑移面，a为点阵的等同周期，质点A经反映对称变换到A'，然后平移$\frac{a}{2}$到B点，再经同样的反映-平移变换到C点，而C点和A点是点阵中的等同点。

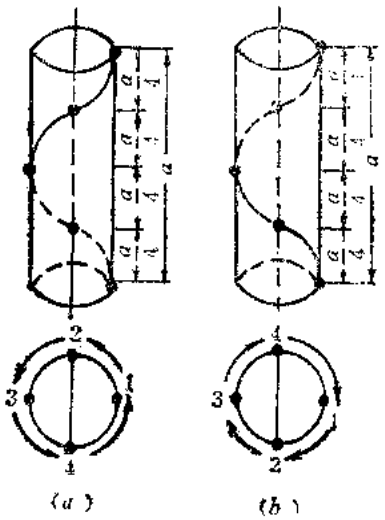


图2-20　四次旋转-平移

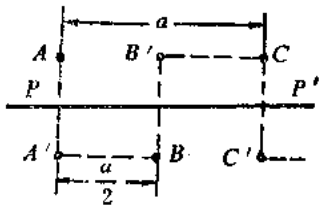


图2-21　滑移面PP'

图2-22为一个AB型立方离子晶体的一个截面，图中实线代表反映对称面，虚线代表滑移对称面。

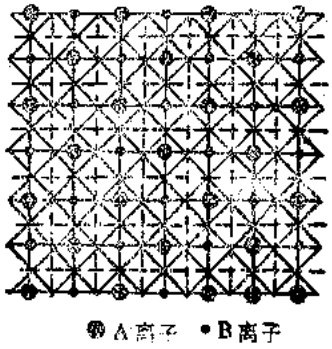
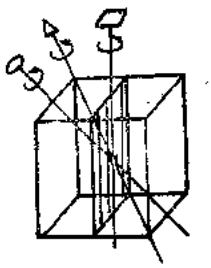


图2-22　AB型立方离子晶体中的反映及滑移对称面


图2-23　立方体的一些对称元素

三、点群

晶体宏观外形可能同时存在多种对称元素，如图2-23的立方体，具有对称中心、对称面、二次轴、三次轴、四次轴和四次螺旋轴。

由上述几种对称素的不同组合就可形成各式各样的晶体的宏观对称性。晶体除具有对称性外，还具有周期性，因此，对称元素的组合不是任意的，必须遵守对称元素的组合定理。

可以求证七种基本宏观对称元素可能有32种组合，构成32种宏观对称类型，通常称为晶体的32种点群。之所以称为点群，是因为每种宏观对称类型中的各个对称元素必须至少相交于一点，此点称点群中心。表2-2中列出了晶体的32种宏观对称类型。表中表示点群的国际符号有三位(全写)，它是由主要晶向上的对称元素符号组成。各晶系的三个主要晶向列于表2-3。国际符号的优点是可以一目了然地看出其中的对称情况，例如立方晶系中，$m3m$ 表示在

表2-2　晶体32种点群符号

晶系	国际符号		熊夫利符号
	全写	简写	
三斜	1	1	C_1
	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$C_i(S_2)$
单斜	m	m	$C_s(C_{1h})$
	2	2	C_2
	$2/m$	$2/m$	C_{2h}
斜方(正交)	$2mm$	mm	C_{2v}
	222	222	D_2
	$2/m2/m2/m$	mmm	$D_{2h}(V_h)$
正方(四方)	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
	4	4	C_4
	$4/m$	$4/m$	C_{4h}
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$D_{2d}(V_d)$
	$4mm$	$4mm$	C_{4v}
	422	42	D_4
	$4/m2/m2/m$	$4/mmm$	D_{4h}
菱方(三角)	3	3	C_3
	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$
	$3m$	$3m$	C_{3v}
	32	32	D_3
	$\bar{3}2/m$	$\bar{3}m$	D_{3d}
六方	$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}
	6	6	C_6
	$6/m$	$6/m$	C_{6h}
	$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$	D_{3h}
	$6mm$	$6mm$	C_{6v}
	622	62	D_6
	$6/m2/m2/m$	$6/mmm$	D_{6h}
立方	23	23	T
	$2/m3$	$m3$	T_h
	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	T_d
	432	43	O
	$4/m\bar{3}2/m$	$m3m$	O_h

表2-3 表示点群的国际符号

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、六方晶系	c	a	$2a+b$
单斜晶系	b		
三斜晶系	只有1和$\bar{1}$两个点群，不选取特殊方向		

[001]与[110]方向上有垂直的对称平面，在第二方向[111]上有三次轴。

过去常用德国晶体学家熊夫利（Schoenflies）所规定的符号，其含义为：

C_n：表示具有一个简单旋转对称轴的群（C为Cyclisch的字首，表示循环）；

C_{nh}：表示具有一个n次旋转对称轴和一个垂直于此对称轴的水平对称面的群；

C_{nv}：表示具有n次对称轴及通过此对称轴的垂直对称面的群；

D_n：表示具有一个n次对称轴和n个垂直于此主轴的二次对称轴的群（代表Dieder，表示二面体）；

d：表示通过对角线的对称面，如D_{2d}表示通过主轴而等分2个2次轴的对称面；

S_n：表示具有一个n次旋转-反演轴；

T：表示具有四个三次轴及三个二次轴的四面体群；

O：表示具有三个四次轴，四个三次轴及六个二次轴的群；

i：表示反演；

V：$V=D_2$（V代表Vieregruppe，意为四群）。

四、空间群

空间点阵和晶体结构除具有宏观对称性外，还具有微观对称性。由宏观对称元素和微观对称元素组合成的对称群，称空间群。之所以称为空间群，是因空间群的所有对称元素都规则地分布在晶体图形所占的空间中。经俄国结晶学家费多罗夫（Федоров，Е.С.）的精确分析，证明空间群只有230种。

§2-7 晶体投影

晶体结构和空间点阵都是三维空间的图形，为了便于研究晶面、晶向的对称配置情况和晶面（或晶向）之间的夹角，常将三维空间中的对象（面、线）投影到二维平面上，即进行晶体投影。或者说，晶体投影是将晶体结构这类三维空间中的对象表示在二维平面或球面上的一种操作，该平面或球面称为投影面。晶体结构表示在球面或平面上后，晶体结构中的晶面或晶向的对称分布情况就清楚地表示在球面或平面上，晶面之间或晶向之间的夹角就比较容易测量。

常用的晶体投影有极射赤面投影和心射切面投影，在作这两种投影之前应作球面投影。本节仅讨论极射赤面投影及其应用。

一、球面投影

将安置在球心上的晶体结构图形投影到球面上，称为球面投影。该球面叫投影球面，球面所属的球称投影球或参考球。

进行球面投影有以下两种方法：

（1） 迹式球面投影法

进行晶体球面投影时，认为参考球的尺寸比晶体大得多，因此把晶体看成是集中在球心一点上。作晶面的迹式球面投影，是将晶面扩展至与参考球面相交，相交得到的大圆称该晶面在球面上的迹线。晶面的迹式球面投影为一大圆。将晶向直线延长使它与投影球面相交，所得两点（此两点互称对蹠点）称为该晶向在球面上的迹点或出露点。晶向的迹式球面投影为两点。

（2） 极式球面投影法

晶面的极式球面投影，是过投影球心作晶面的法线，法线延伸后与球交于一点P，则P点称为该晶面的极式球面投影。即是说，晶面的极式球面投影为一点，该点称为晶面的极点。图2-24为一个晶面的极式投影点P，图2-25为晶体中若干晶面的极式球面投影。作晶向的极式球面投影，是过球心作一平面垂直于该晶向，并延伸平面与投影球相交得一圆，该圆称极圆，它是晶向的极式球面投影。

综上所述，晶向的迹式投影为迹点或出露点，而极式投影为极圆。晶面的迹式投影为迹线，而极式投影为极点。为使问题简化，都用点来表示球面投影，故将两种投影混合使用，即对晶向用迹式投影，对晶面则用极式投影。

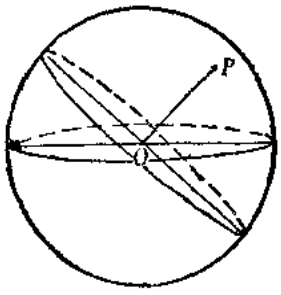


图2-24 晶面的极式球面投影

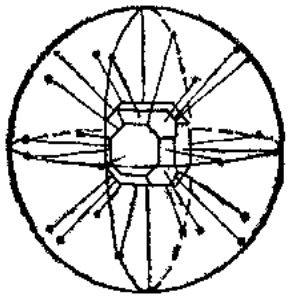


图2-25 若干晶面的极式球面投影

（3） 球面坐标

晶体作球面投影之后，在球面上得到若干投影点。投影点的分布情况及其间的夹角，反映晶面在晶体中的分布情况及其间的夹角。为了定量地进行描述，必须引入球坐标。在图2-26中，三条互相垂直的直径是坐标轴，它们是竖直的NS轴，左右方向水平的CD轴，垂直于纸面的AB轴，而坐标原点在投影球心。AB轴和CD轴所在大圆平面为赤道平面，赤道平面与投影球的交圆称赤道。平行于赤道平面的平面与球相交得到的小圆称纬线，而过NS轴的大圆平面称子午面，子午面与球相交得到的大圆称子午线，其中过CD轴的子午面称本初子午面，相应的子午线称本初子午线。任意一子午面与本初子午面所夹的二面角叫经度，通常用ϕ表示。经度的大小是以顺时针方向任一子午面与本初子午面间在赤道上的弧度来度量。从N极沿子午线大圆向赤道方向至一纬线间的弧度叫极距，并用ρ表示。赤道的极距为90°。从赤道沿子午线大圆向N极或S极方向至一纬线间的弧度叫纬度，并用γ表示。赤道的纬度为0°。根据以上定义，同一纬线应满足$\gamma+\rho=90°$。

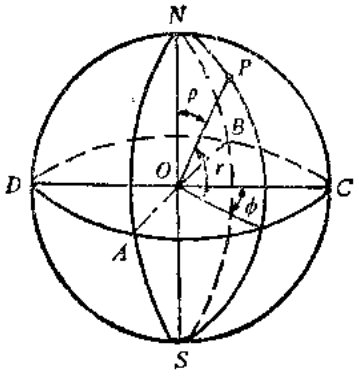


图2-26 球面坐标

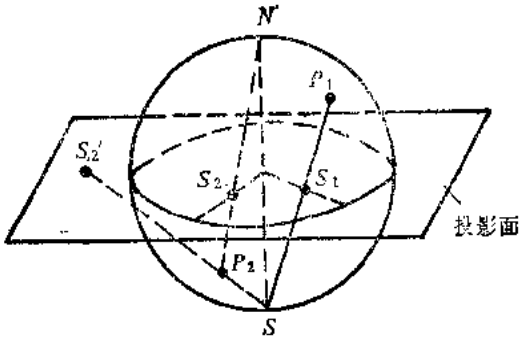


图2-27 极射赤面投影

球面上一点P的位置可以用其所在子午线的ϕ和纬线的ρ定出，ϕ和ρ称为P点的球面坐标。如果知道若干点的球面坐标，则它们在球上的位置可以完全确定。

二、极射赤面投影

球面投影虽然用球面上的若干点表示了晶体中晶面的对称配置情况和夹角关系，但投影图仍然是三维的，不便于使用。极射赤面投影是将三维的球面投影转换成平面投影的一种投影，它是以南极S（或北极N）为观察点，赤道平面为投影面，赤道圆为投影基圆，被投影的对象为晶体中各晶面的极点或晶向的出露点。具体作法是过极点和观察点连线，直线与投影面的交点就是相应晶面的极射赤面投影点。例如图2-27中的极点P_1与观察点S相连，交赤道平面于S_1，S_1就是P_1对应晶面的极射赤面投影点。对于下半球的极点P_2，如仍和观察点S连线，所得直线外延与投影面交于投影基圆外的S_2'点。显然下半球的极点靠S越近，其投影点离投影基圆心越远，这样的投影图使用不便。为了将所有的极点都投影在有限的基圆内，下半球的极点P_2可与观察点N相连，与投影面的交点S_2就是所求的极射赤面投影点。为了区别上、下半球极点的投影点，由上半球极点投影者用“·”标注，而由下半球极点投影者用“×”标注。

作极射赤面投影时，观察点在南极S或北极N，而投影面为赤道平面，故称极射赤面投影。实际上，也可选平行于赤道面的任何其他平面，这样不会改变投影图的形状，而只变更其比例。作极射赤面投影时，观察点就是投影面的极点，如果将图2-26所示的本初子午面$SCND$选为投影面，此时的观察点为A或B点。

三、极式网和乌氏网

引入球面坐标之后，可以定量地描述球面上极点的对称配置及夹角关系。如果仿地球仪一样将参考球面画上经纬线网，则球上的极点也可用经纬度来确定其位置。当对图2-28的若干极点P_1、P_2……作极射赤面投影时，为了在投影图上弄清它们之间的夹角关系，可将经纬线网一并投影，此时被投影的经纬线网成了测量极射赤面投影点之间夹角的“量角器”。为了简便起见，将经纬线网投影制成极式网和乌氏网，它们是进行极射赤面投影的重要工具。

（1） 极式网

如以南极S为观察点，赤道平面为投影面，去投影球面上以2°为间隔的经纬线网，就得



图2-28　球上极点和经纬线网

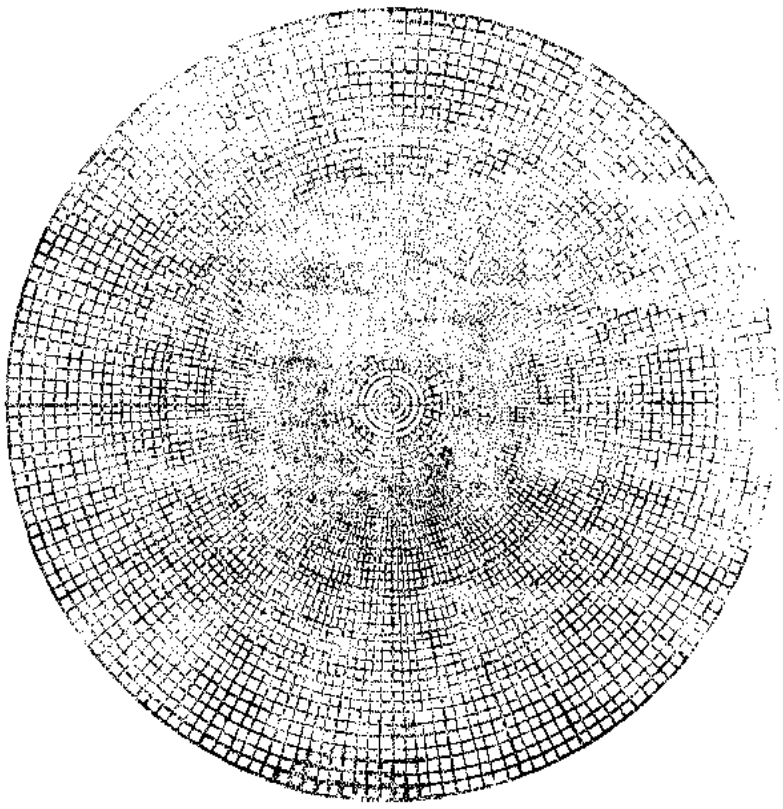


图2-29　极式网

图2-29所示的极式网。在作极式网时，一个子午线大圆的极射赤面投影为过投影基圆圆心的一条直径（图2-30所示），而若干子午线大圆的投影为一族过圆心的直径，它们将投影基圆等分为180份。一个纬线小圆的投影，为与投影基圆同心的小圆（如图2-31所示），若干纬线小圆的投影为一组同心圆，它们将投影基圆直径等分为90份。

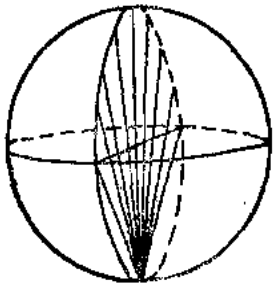


图2-30　子午线大圆的投影

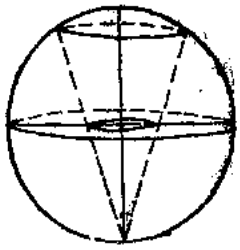


图2-31　纬线小圆的投影

通常使用的极式网，其投影基圆的直径为20cm，角度间隔为2°。利用极式网可以直接在晶体的极射赤面投影上读出极点的球坐标。用极式网测量两投影点之间的夹角时，应将投影图中心与极式网中心重合，然后转动投影图，使待测的两投影点落在同一直径上，其间的纬度差即为两投影点之间的夹角。用极式网测量绕垂直于投影图心的轴的转角时，可直接由投影基圆的圆周读取。当不能将两投影点置于同一直径上时，则无法用极式网测量其间的夹角，使极式网的使用范围受限。

（2） 乌氏网

乌氏网由俄国结晶学家乌里夫（Вульф,Г.В.）首创，它是以本初子午面为投影面，图2-26中的A点或B点为观察点，投影对象为经纬线网，投影后得图2-32所示的乌氏网。在作乌氏网时，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，而纬线小圆的投影，是一族圆心位于SN延长线上的小圆弧。常用乌氏网的投影基圆直径为20cm，大小圆弧互相均分的角度为2°。

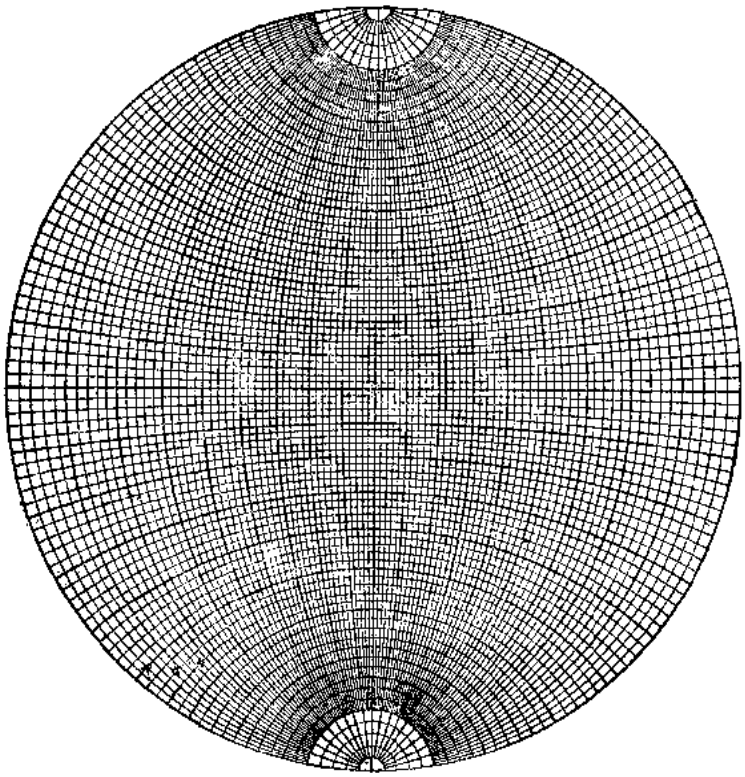


图2-32 乌 氏 网

（3） 乌氏网的应用

应用乌氏网可以测定两极射赤面投影点之间的夹角，也可借助乌氏网让一投影点绕指定的轴转动。在进行这些操作前，可将晶体的极射赤面投影绘于一张描图纸上，投影基圆的直径与乌氏网相同，然后将描图纸放于网上，并使两者中心重合。欲测定图2-33(a)中两投影点之间的夹角时，只需将描图纸转动，使这两个极点处于乌氏网的同一经线（或赤道）上，就可读出其间夹角，如图2-33(b)所示。

一投影点绕某指定轴转动，分以下三种情况：

第一，绕过投影图中心并垂直于投影图的轴转动。此时可按上述方法，使投影基圆与乌氏网基圆重合，并按乌氏网圆周上的刻度转动所要求的角度，即可得到图2-34所求极点A的新位置A'。

第二，绕位于投影面内并过其中心的轴转动，首先将投影图按上述方法转动，使旋转轴与SN轴重合，然后使所要转动的投影点沿着它所在的纬线小圆移动所要求的角度（由乌氏网读取，移动方向由轴的旋转方向确定），即可得到转动后投影点的新位置。例如图2-35中要求将A、B两投影点绕NS轴转动70°，则A点沿纬线移动70°到A'点；B点转动30°后至圆周，

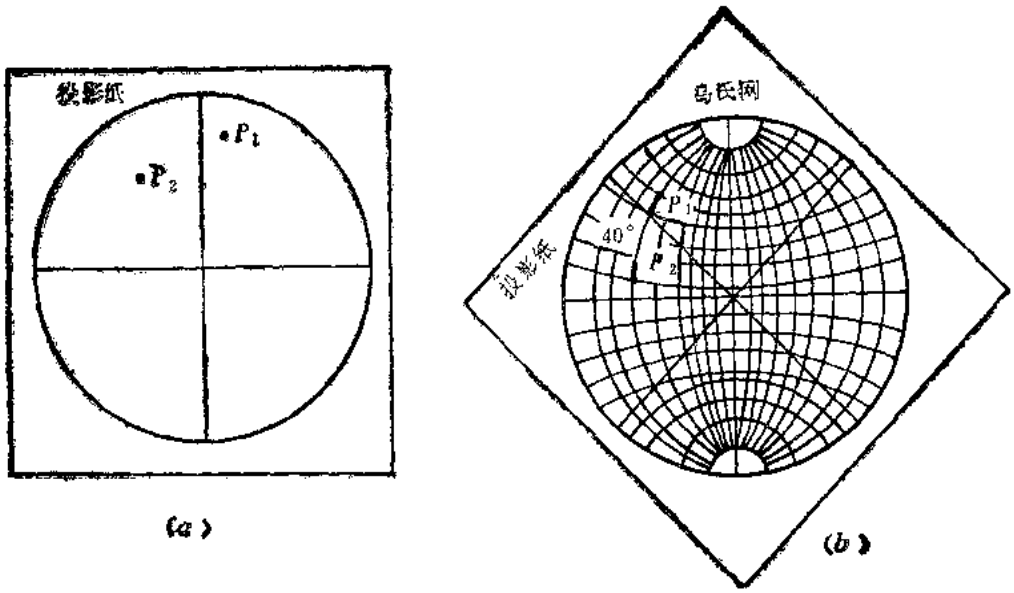


图2-33 用乌氏网测两投影点间夹角

(a) 两投影点；(b) 将两投影点置于同一经线大圆上

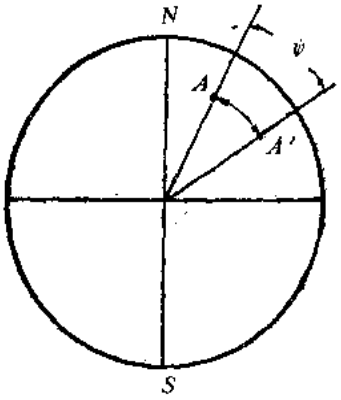


图2-34 绕垂直投影面的轴转动

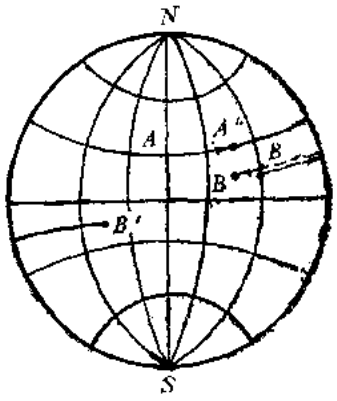


图2-35 极点A、B绕SN轴转70°

再继续移动40°到B_1处，它相当于B点移动到另一半球，故可用对蹠点B'点表示。

第三，绕一倾斜轴转动。用乌氏网读出绕某轴的转角，只有将转轴置于三个位置上才有可能，一是NS轴位置，一是过投影图心而垂直于投影图的位置，一是赤道线的位置。对于最后一种情况，被转动点必须位于NS轴上。因此，当投影点绕倾斜轴转动时，首先将倾斜轴转到前面两种位置之一，然后让投影点绕它转所需转动的角度，最后将倾斜轴转回原位即可。例如在图2-36中，欲使P_1点绕倾斜轴Q_1转60°，首先让Q_1点绕过图心而垂直于纸面的轴转至赤道Q_2处，相应P_1点转至P_2点。再让Q_2点绕NS轴转至图心Q_3处，相应P_2点转至P_3点。此时可让P_3点绕Q_3转所需要转的60°至P_4点，相应的转轴标记为Q_4。按以上相反的步骤经$Q_4\rightarrow Q_5\rightarrow Q_6$将倾斜轴还原，相应$P_4$经$P_5$到$P_6$。

四、晶带的极射赤面投影

由晶带的定义可知，同一晶带的各晶面法线位于与晶带轴垂直的平面上。该平面与投影球相交得到的大圆，就是该晶带的极式球面投影，称为晶带大圆，晶带大圆平面的极点就是

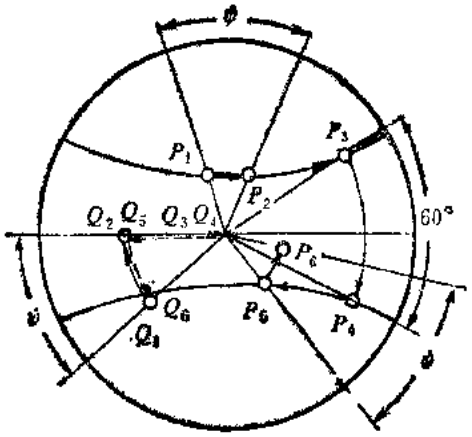


图2-36 极点P_1绕倾斜轴Q_1转60°

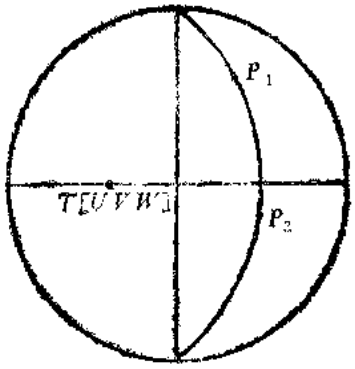


图2-37 晶带和晶带轴的投影

晶带轴的出露点。

当晶带轴与NS轴平行时，晶带大圆与赤道圆相重合，其极射赤面投影就是投影基圆，而晶带轴的投影刚好位于圆心。当晶带轴位于赤道平面时，晶带大圆为子午线，其极射赤面投影为基圆的一直径，晶带轴的投影则位于投影基圆上。如果晶带轴与NS轴有一交角，则晶带大圆平面与赤道平面倾斜相交，晶带的极射赤面投影为图2-37所示的大圆弧，而晶带轴的极射赤面投影为大圆弧的极点T。

五、标准极图

标准极图是单晶体各晶面族的极射赤面投影图，作图时选被投影晶体的某一低指数晶面

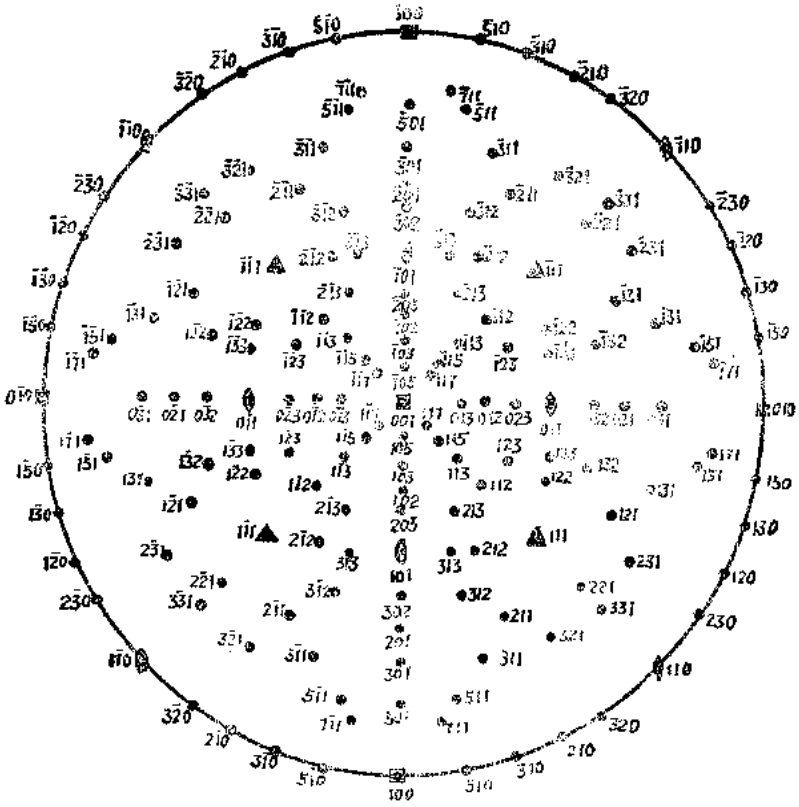


图2-38 立方晶体的(001)标准极图

为投影面。例如图2-38为立方晶系(001)标准极图，之所以称为(001)标准极图，是因此时的投影面为(001)面。如选(110)、(111)等面为投影面，就得到(110)、(111)标准极图。通常制作一套低指数的标准极图，其基圆直径与乌氏网、极式网尺寸相等。当需要某高指数的标准极图时，可以借助乌氏网将该高指数投影点移至圆心，与此同时其余投影点也作相应移动，就得到高指数标准极图。

立方晶系中，因晶面间夹角与点阵常数无关，故一套标准极图适用于所有的立方系晶

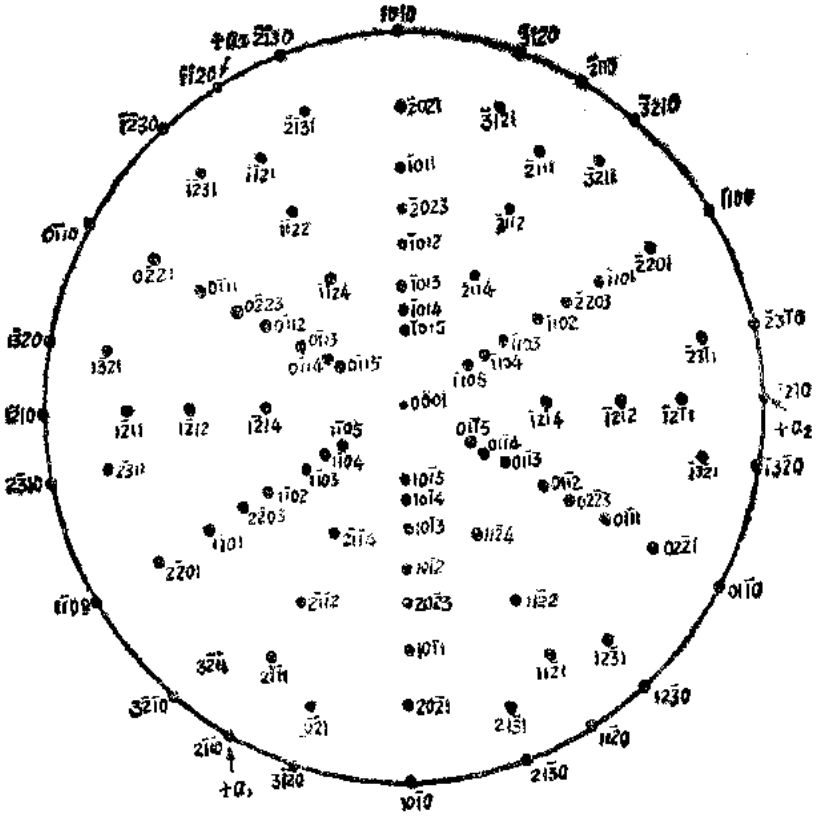


图2-39 六角晶体(锌)的(0001)标准极图

体。但对其他晶系的晶体，因晶面间夹角随点阵常数而变，对具体的晶体必须作出自己的标准极图。如在六方晶系中，晶面间夹角与轴比有关，指数相同的晶面、轴比不同时，其晶面间夹角也不同，得到的标准极图就会随轴比不同而变化。图2-39为六方晶系锌($c/a=1.86$)的(0001)标准极图。

§2-8 倒易点阵

倒易点阵是由空间点阵按一定的对应关系建立起来的空间图形，每一种空间点阵都有对应的倒易点阵，之所以称为倒易点阵，是因它的许多性质为晶体点阵的倒数。虽然早在1860年布拉维就已提出将倒易点阵作为空间点阵理论的一部份，但除一些理论工作之外，实际应用不多。1921年德国物理学家爱瓦尔德 (Ewald, P·P·) 把倒易点阵引入衍射领域之后，倒易点阵成了研究各种衍射问题的重要工具。

一、倒易点阵的定义

设有一空间点阵（称正点阵），由$\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$三个基本平移矢量定义；另有一个由基本平移矢量$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$和$\vec{c}^*$定义的点阵满足以下关系：

$$\left.\begin{aligned}&\vec{a}^*\cdot\vec{b}=\vec{a}^*\cdot\vec{c}=\vec{b}^*\cdot\vec{a}=\vec{b}^*\cdot\vec{c}=\vec{c}^*\cdot\vec{a}=\vec{c}^*\cdot\vec{b}=0\\&\vec{a}^*\cdot\vec{a}=\vec{b}^*\cdot\vec{b}=\vec{c}^*\cdot\vec{c}=K\quad(K\text{等于}1\text{或}\lambda)\end{aligned}\right\}\tag{2-15}$$

就称由$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$和$\vec{c}^*$定义的点阵为倒易点阵。在(2-15)式中$\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$和$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$、$\vec{c}^*$是对称的，因此，它们定义的点阵互为对方的倒易点阵。

由(2-15)式$\vec{a}^*\cdot\vec{b}=\vec{a}^*\cdot\vec{c}=0$知，$\vec{a}^*\perp b$和$\vec{a}^*\perp c$，故可将$\vec{a}^*$表达为：

$$\vec{a}^*=\alpha_1[\vec{b}\times\vec{c}]\tag{2-16}$$

又由(2-15)式知$\vec{a}^*\cdot\vec{a}=K$，则$\vec{a}$与(2-16)式点积得：

$$\vec{a}\cdot\vec{a}^*=K=\alpha_1\vec{a}\cdot[\vec{b}\times\vec{c}]$$

或

$$\alpha_1=K/\vec{a}\cdot[\vec{b}\times\vec{c}]\tag{2-17}$$

将(2-17)代入(2-16)式得：

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}^*&=K[\vec{b}\times\vec{c}]/\vec{a}\cdot[\vec{b}\times\vec{c}]\\\text{同理}\quad\vec{b}^*&=K[\vec{c}\times\vec{a}]/\vec{a}\cdot[\vec{b}\times\vec{c}]\\\vec{c}^*&=K[\vec{a}\times\vec{b}]/\vec{a}\cdot[\vec{b}\times\vec{c}]\end{aligned}\right\}\tag{2-18}$$

式中如果K取1，并用空间点阵中单位阵胞的体积$V=\vec{a}\cdot[\vec{b}\times\vec{c}]$代入(2-18)得：

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}^*&=[\vec{b}\times\vec{c}]/V\\\vec{b}^*&=[\vec{c}\times\vec{a}]/V\\\vec{c}^*&=[\vec{a}\times\vec{b}]/V\end{aligned}\right\}\tag{2-19}$$

同理可证

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}&=[\vec{b}^*\times\vec{c}^*]/V^*\\\vec{b}&=[\vec{c}^*\times\vec{a}^*]/V^*\\\vec{c}&=[\vec{a}^*\times\vec{b}^*]/V^*\end{aligned}\right\}\tag{2-20}$$

式中$V^*=\vec{a}^*\cdot[\vec{b}^*\times\vec{c}^*]$是倒易点阵中单位阵胞的体积。

对于立方晶系，$|[\vec{b}\times\vec{c}]|=|[\vec{c}\times\vec{a}]|=|[\vec{a}\times\vec{b}]|=a^2$和$V=a^3$，故$|\vec{a}^*|=|\vec{b}^*|=|\vec{c}^*|=\frac{1}{a}$，且$\vec{a}^*\parallel\vec{a}$。

二、倒易矢量的性质

有了倒易基矢$\vec{a}^*$、$\vec{b}^*$、$\vec{c}^*$之后，将它在空间平移，便可得到倒易点阵，倒易点阵中的阵点称为倒易结点。从倒易点阵原点向任一倒易结点所连接的矢量称倒易矢量，用符号$\vec{r}^*$表示，且

$$\vec{r}^*=H\vec{a}^*+K\vec{b}^*+L\vec{c}^*\tag{2-21}$$

式中H、K、L为整数。

以下证明倒易矢量的两个重要性质。

1. $\vec{r}^*$垂直于(HKL)晶面

现用图2-40证明这一性质。设ABC面为晶面组(HKL)中最靠近坐标原点的晶面，它在坐标轴上的截距分别为$OA=a/H$，$OB=b/K$，$OC=c/L$，则

$$\overrightarrow{AB}=\overrightarrow{OB}-\overrightarrow{OA}=\vec{b}/K-\vec{a}/H \qquad (2\text{-}22)$$

和
$$\overrightarrow{BC}=\overrightarrow{OC}-\overrightarrow{OB}=\vec{c}/L-\vec{b}/K \qquad (2\text{-}23)$$

将(2-22)和(2-23)分别与(2-21)点积得：

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

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

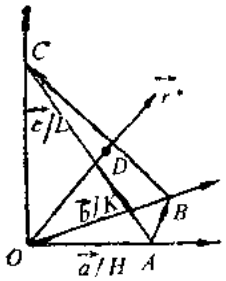


图2-40 倒易矢量与晶面的关系

$\vec{r}^*$与$\overrightarrow{AB}$、$\overrightarrow{BC}$的点积都等于零，说明$\vec{r}^*$既垂直于$\overrightarrow{AB}$又垂直于$\overrightarrow{BC}$，必然垂直于$\overrightarrow{AB}$和$\overrightarrow{BC}$所在的晶面ABC，即$\vec{r}^*$垂直于(HKL)晶面。

2. $|\vec{r}^*|=1/d_{HKL}$

现假定$\vec{n}$为$\vec{r}^*$方向的单位矢量，且$\vec{n}=\vec{r}^*/|\vec{r}^*|$。图中$OD$就是$(HKL)$晶面组的面间距，其值等于$\overrightarrow{OA}$（或$\overrightarrow{OB}$、$\overrightarrow{OC}$）在$\vec{n}$方向的投影，即

$$OD=d_{HKL}=\overrightarrow{OA}\cdot\vec{n}$$

$$=\frac{\vec{a}}{H}\cdot\frac{H\vec{a}^*+K\vec{b}^*+L\vec{c}^*}{|\vec{r}^*|}=\frac{1}{|\vec{r}^*|}$$

故
$$|\vec{r}^*|=1/d_{HKL} \qquad (2\text{-}24)$$

从上面证明的倒易点阵的基本性质看出，如果正点阵和倒点阵的坐标原点重合，则正点阵中的晶面组在倒易点阵中可用一个倒易结点表示，倒易结点的坐标，就是它所代表的晶面的面指数HKL。晶体点阵中晶面取向和晶面间距这两个参量，在倒易点阵中只用一个倒易矢量就能代表。倒易矢量的方向，就是晶面法线方向，其长短为面间距的倒数。

根据倒易关系，可由任一正点阵建立相应的倒易点阵，或由已知的倒易点阵建立相应的正点阵。图2-41表示正点阵中的晶面和倒易矢量之间的关系。面间距为d的晶面组1，可用倒易矢$\vec{r}_1^*$表示，$\vec{r}_1^*$的方向为晶面组1的法线方向，其大小为面间距的倒数$1/d$。同理可以画出平行于晶面组1而面间距为$d/2$和$d/3$的晶面组的倒易矢量$\vec{r}_2^*$和$\vec{r}_3^*$。

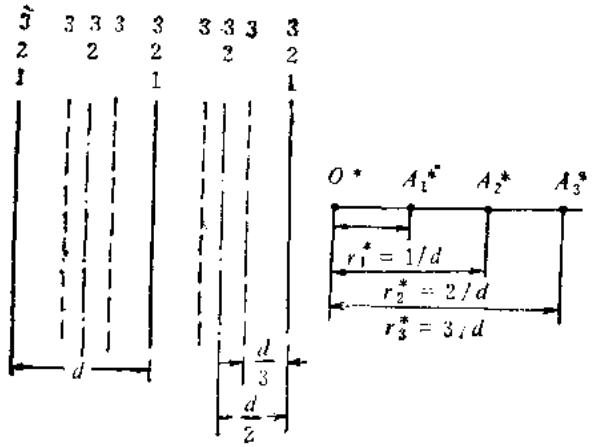


图2-41 正点阵中的晶面与相应倒易矢量的关系

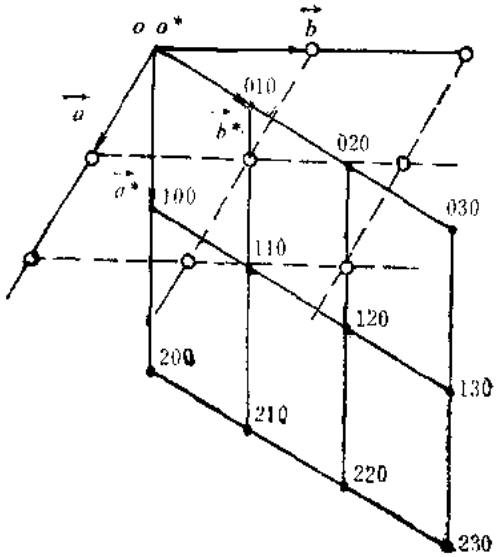


图2-42 六方晶系正、倒点阵的关系

假如用上述方法作出各种取向晶面组的倒易结点列，便可得到图2-42所示的倒易结点平面和图2-43所示的倒易空间点阵。

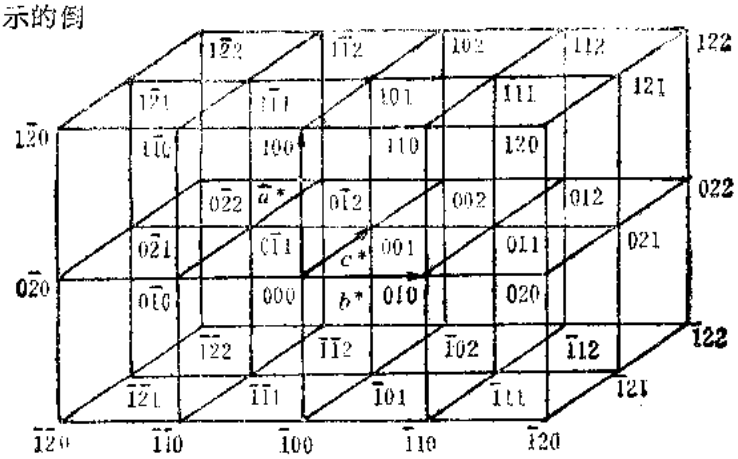


图2-43 单斜晶系倒易空间点阵

用矢量运算不难证明，正空间的单位阵胞体积$V=\vec{a}\cdot[\vec{b}\times\vec{c}]$，与倒空间的单位阵胞体积$V^*=\vec{a}^*\cdot[\vec{b}^*\times\vec{c}^*]$为倒数关系，即$V=1/V^*$。

最后应该指出，在倒易点阵中，同晶带的所有晶面的倒易矢量都位于一个通过倒易原点的、与晶带轴垂直的平面上，所以，每个过倒易原点的倒易平面上的所有倒易结点均属同一晶带。

习题和思考题二

2-1. 晶体结构和空间点阵、单位晶胞和单位阵胞有何联系和区别？

2-2. 如何选择14种布拉维点阵？

2-3. 试画出正方阵胞中的下列点阵面和点阵方向：(001)、(011)、(113)、[110]、[201]和[$\bar{1}$01]。

2-4. 铁是体心立方点阵，点阵常数$a=2.87$Å，点阵的某一平行直线组中的一条直线，过原点和坐标为4.31Å、1.44Å及1.44Å的阵点，求该直线的晶向指数。

2-5. 钠是体心立方点阵，点阵常数$a=4.59$Å，晶体中某原子面与三晶轴的截距为4.59Å、9.18Å和1.53Å，求该面组的晶面指数。

2-6. 铝是面心立方点阵，点阵常数$a=4.049$Å，试求(111)和(200)面的面间距。

2-7. β-锡是正方点阵，其点阵常数$a=5.83$Å，$c=3.18$Å，求(100)和(001)面的面间距。

2-8. 镁是六方点阵，点阵常数$a=3.20$Å，$c=5.20$Å，求(211)面的面间距。

2-9. 晶带轴和属于该晶带的晶面间有何关系？晶带轴与该晶带的晶面法线间又有何关系？

2-10. 试证明晶面(1$\bar{1}$0)、(1$\bar{2}$1)与($\bar{3}$12)均属于[111]晶带。

2-11. 晶面(110)、($\bar{3}$11)和(1$\bar{3}$2)是否属于同一晶带？如果是，标出其晶带轴指数。

2-12. 旋转、反映、反演、旋转-反演四种对称变换能组合成多少对称类型？前述宏观对称变换与平移、旋转-平移、反映-平移又能组合成多少对称类型？

2-13. 已知球面上点的球坐标为，P点：$\rho=65°$，$\phi=40°$；Q点：$\rho=50°$，$\phi=125°$；R点：$\rho=130°$，$\phi=240°$。用乌氏网求点的极射赤面投影，并测量其间夹角。

2-14. 用乌氏网量投影图上两投影点间的夹角时，为什么要将两点放在同一经线上？

2-15. 用极式网量投影图上两投影点间的夹角时，为什么要将两点放在同一直径上？

2-16. 渗碳体(Fe_3C)是正交晶系，点阵常数$a=4.52$Å，$b=5.09$Å，$c=6.74$Å。试画出(100)*、(110)*和(111)*倒易面上的倒易点。

2-17. α-Fe为体心立方点阵，点阵常数$a=2.87$Å。试画出(100)*、(110)*、(111)*和(310)*倒易面上的倒易点。

第三章　X射线衍射线束的方向

在讨论了X射线物理基础和晶体学基础之后，现研究X射线照射到晶体上产生衍射的问题。X射线照射到晶体上产生的衍射花样，除与X射线有关外，主要受晶体结构的影响。晶体结构与衍射花样之间有一定的内在联系，通过衍射花样的分析，就能测定晶体结构和研究与结构相关的一系列问题。

X射线衍射理论能将晶体结构与衍射花样有机地联系起来，它包括衍射线束的方向、强度和形状。衍射线束的方向由晶胞的形状大小决定，衍射线束的强度由晶胞中原子的位置和种类决定，而衍射线束的形状大小与晶体的形状大小相关。在讨论一个小晶体的衍射强度时，可以引出衍射线束的方向和形状，即三者为一有机整体。为了便于理解和掌握，本章讨论衍射线束方向，下一章讨论衍射线束强度和形状。衍射线束方向可分别用劳厄方程、布拉格定律和衍射矢量方程描述，本章将对它们分别进行讨论。

当一束X射线照射到晶体上时，电子将产生相干散射和非相干散射，成为晶体内的散射波源。在原子系统中，所有电子的散射波都可近似看成由原子中心发出，故原子是散射波的中心。因晶体中原子的排列具有周期性，周期排列的散射波中心发出的相干散射波将互相干涉，结果某些方向加强，出现衍射线；另一些方向抵消，没有衍射线产生。所以，X射线通过晶体时的衍射现象，实质上是大量原子散射波干涉的结果。

*§3-1　劳　厄　方　程

一、一维原子列的衍射

现讨论图3-1所示的一维原子列的衍射线束方向问题。设原子列的点阵常数为 a，平行入射的X射线波长为λ，它与原子列所成夹角为α_1，此时每个原子都是相干散射波波源。与原子列成β_1角的方向上是否有衍射线，取决于相邻两原子在该方向的散射线是否同相，或者其程差是否为原X射线波长的整数倍。由图3-1可见，相邻两原子散射线的程差为：

$$\delta = AD - CB \tag{3-1}$$

因　$AD = AB\cos\beta_1 = a\cos\beta_1$ 和 $CB = AB\cos\alpha_1 = a\cos\alpha_1$

故　$\delta = a\cos\beta_1 - a\cos\alpha_1 = a(\cos\beta_1 - \cos\alpha_1)$

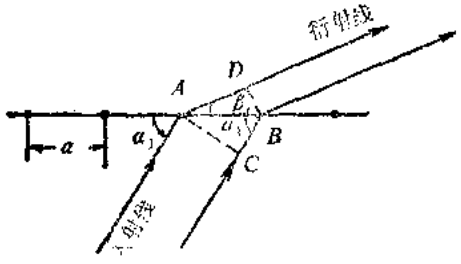


图 3-1　一维原子列的衍射

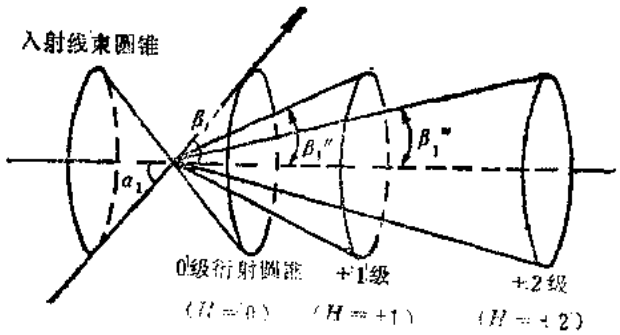


图3-2　一维原子列的衍射圆锥

当散射线干涉加强时

$$a(\cos\beta_1-\cos\alpha_1)=H\lambda \qquad (3\text{-}2)$$

式中H为整数(0，±1，±2……)，称衍射级数；λ为入射线束的波长；β_1为衍射线束与原子列的夹角。(3-2)式可以用图3-2描述，由图可见，一维原子列的衍射线，是以原子列为轴、以β为半顶角的圆锥母线。H取一组值，将得到一组衍射圆锥，其中0级衍射圆锥的半顶角$\beta_1'=\alpha_1$。

如用单色X射线垂直原子列入射，照相底片放在原子列后面并与原子列平行时，则得图3-3(a)所示的衍射花样；如底片与原子列垂直，得图3-3(b)所示的同心圆。

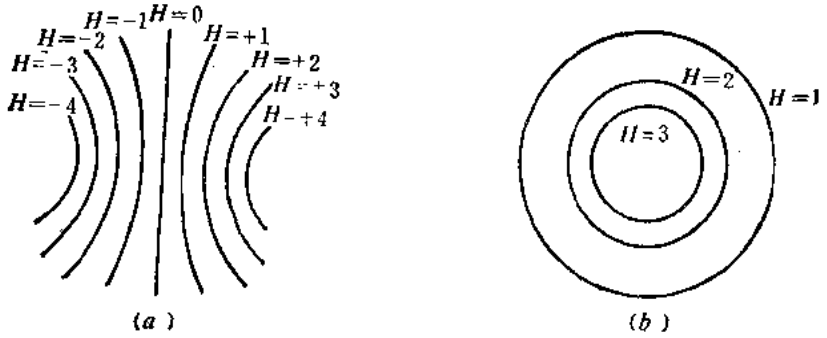


图3-3 一维原子列的衍射花样

(a)底片平行原子列；(b)底片垂直原子列

二、二维原子面的衍射

如图3-4所示，OA及OB为原子面的两个晶轴，其间夹角为γ，点阵常数为a和b。入射X射线以任意方向入射照到原子面上，并与OA和OB轴分别成α_1和α_2的夹角。根据以上相同的原理，可以求得二维原子列的衍射条件为：

$$\left.\begin{aligned}a(\cos\beta_1-\cos\alpha_1)&=H\lambda\\ b(\cos\beta_2-\cos\alpha_2)&=K\lambda\end{aligned}\right\} \qquad (3\text{-}3)$$

式中H和K都为整数。

如果以上两个方程得到满足，则将分别形成以OA及OB原子列为轴的同轴圆锥组。当

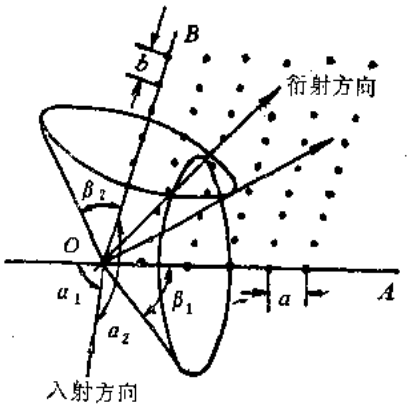


图3-4 原子面的衍射

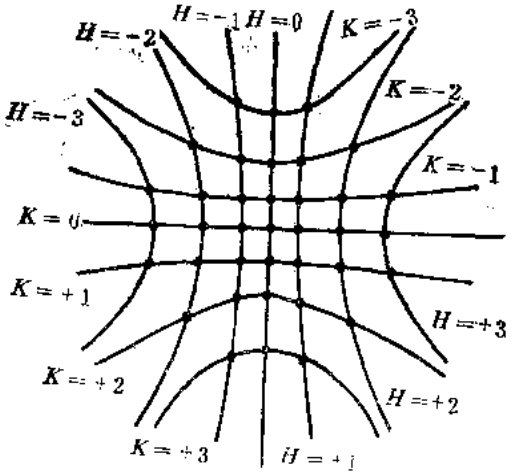


图3-5 原子面的衍射花样

$(\beta_1+\beta_2)>\gamma$时，两圆锥面相交的两直线方向，就是衍射线束的方向。

当二维原子面的OA及OB两晶轴互相垂直，单色X射线垂直于原子面入射，底片置于原子面后面并与原子面平行时，所得衍射花样将是一些有规律排列的衍射斑点，如图3-5所示，它们位于两组双曲线的交点位置上。

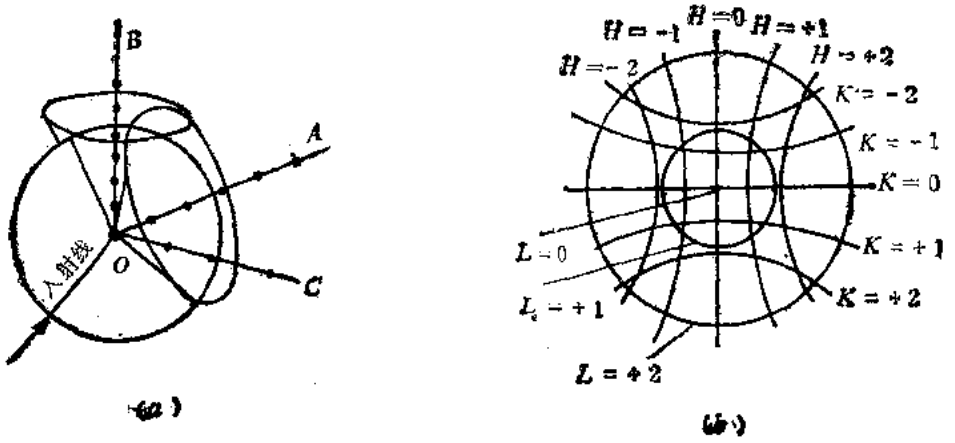
三、三维晶体的衍射

在图3-6中，如OA、OB和OC分别为三维晶体的三个晶轴，a、b、c为其点阵常数，根据以上类似的方法，可以推出X射线通过三维晶体的衍射条件为：

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\beta_1-\cos\alpha_1)&=H\lambda \\ b(\cos\beta_2-\cos\alpha_2)&=K\lambda \\ c(\cos\beta_3-\cos\alpha_3)&=L\lambda \end{aligned}\right\} \tag{3-4}$$

(3-4)式的三个方程称X射线衍射的劳厄方程，式中H、K、L均为整数。在晶体点阵中如果有衍射现象发生，则上述三个方程必须同时满足，即三个方向的衍射圆锥面须同时交于一直线，该直线的方向，即为衍射线束的方向。

如用单色X射线照固定单晶，通常情况下上述三个方程不会同时得到满足，因此不会发生衍射。但如改变入射线束与晶轴的夹角，或者改变波长，均会使(3-4)式的三个方程同时满足，此时以三晶轴为轴的三个圆锥面交于同一直线，该直线的方向，即为衍射线束方向，图3-6(b)为入射线与某晶轴方向一致、三晶轴互相正交、X射线与照相底片垂直的情况下得到的衍射花样。



(a)　　(b)

图3-6　三维晶体的衍射和衍射花样

(a)晶体的三组衍射圆锥；(b)衍射花样

四、劳厄方程的另一表达形式

如果三个晶轴互相正交，则(3-4)式中α_1、α_2、α_3为入射线束与三直角坐标晶轴的夹角，$\cos\alpha_1$、$\cos\alpha_2$、$\cos\alpha_3$则为方向余弦，而$\cos\beta_1$、$\cos\beta_2$、$\cos\beta_3$则为衍射线束的方向余弦。假定2θ为入射线延长方向与衍射线方向间夹角，$\vec{S}_0$和$\vec{S}$分别为入射线方向和衍射线方向的单位矢量，则

$$\vec{S}_0=\cos\alpha_1\vec{i}+\cos\alpha_2\vec{j}+\cos\alpha_3\vec{k}$$

$$\vec{S}=\cos\beta_1\vec{i}+\cos\beta_2\vec{j}+\cos\beta_3\vec{k}$$

和 $$\vec{S}\cdot\vec{S}_0=|\vec{S}||\vec{S}_0|\cos2\theta=\cos2\theta$$

$$=(\cos\alpha_1\vec{i}+\cos\alpha_2\vec{j}+\cos\alpha_3\vec{k})\cdot(\cos\beta_1\vec{i}+\cos\beta_2\vec{j}+\cos\beta_3\vec{k})$$

$$=\cos\alpha_1\cos\beta_1+\cos\alpha_2\cos\beta_2+\cos\alpha_3\cos\beta_3$$

即 $$\cos2\theta=\cos\alpha_1\cos\beta_1+\cos\alpha_2\cos\beta_2+\cos\alpha_3\cos\beta_3 \tag{3-5}$$

如为立方点阵，其点阵常数$a=b=c$；将(3-4)式三个方程平方后相加得：

$$a^2(\cos^2\beta_1-2\cos\beta_1\cos\alpha_1+\cos^2\alpha_1+\cos^2\beta_2-2\cos\beta_2\cos\alpha_2+\cos^2\alpha_2+\cos^2\beta_3-2\cos\beta_3\cos\alpha_3+\cos^2\alpha_3)=\lambda^2(H^2+K^2+L^2) \tag{3-6}$$

因

$$\left.\begin{aligned}\cos^2\alpha_1+\cos^2\alpha_2+\cos^2\alpha_3=1\\ \cos^2\beta_1+\cos^2\beta_2+\cos^2\beta_3=1\end{aligned}\right\} \tag{3-7}$$

将(3-5)和(3-7)式代入(3-6)式得：

$$a^2(2-2\cos2\theta)=\lambda^2(H^2+K^2+L^2) \tag{3-8}$$

因$1-\cos2\theta=2\sin^2\theta$，故(3-8)式可以化为：

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

或

$$\lambda=\frac{2a}{\sqrt{H^2+K^2+L^2}}\sin\theta \tag{3-9}$$

如果H、K、L有公约数n，则$H=nh$，$K=nk$，$L=nl$，此时(3-9)式为：

$$\frac{2a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\sin\theta=n\lambda$$

或

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{3-10}$$

式中$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$，为晶面间距。该式将晶面间距$d$、半衍射角$\theta$和入射线波长$\lambda$有机地联系在一起，它就是下节将讨论的布拉格定律。

§3-2 布拉格定律

用劳厄方程描述X射线被晶体的衍射现象时，入射线、衍射线与晶轴的六个夹角不易确定，用该方程组求点阵常数比较困难。所以，劳厄方程虽能解释衍射现象，但使用不便。1912年英国物理学家布拉格父子(Bragg, W.H. & Bragg, W.L.)从X射线被原子面"反射"的观点出发，推出了非常重要和实用的布拉格定律。

可以说，劳厄方程是从原子列散射波的干涉出发，去求X射线照射晶体时衍射线束的方向，而布拉格定律则是从原子面散射波的干涉出发，去求X射线照射晶体时衍射线束的方向，两者的物理本质相同，可以从劳厄方程推出布拉格定律。

一、布拉格定律的推证

如前所述，当X射线照射到晶体上时，各原子周围的电子将产生相干散射和不相干散射，相干散射线会产生干涉，在相邻散射线程差为波长整数倍的方向上，将出现X射线衍射线。

首先考虑一层原子面上散射X射线的干涉。如图3-7(a)所示，当X射线以θ角入射到原子面并以β角散射时，相距为a的两原子散射X射线的光程差为：

$$\delta=a(\cos\theta-\cos\beta) \tag{3-11}$$

当光程差等于波长的整数倍($n\lambda$)时，在β角方向散射线干涉加强。假定原子面上所有原子的散射线同位相，即程差$\delta=0$，从(3-11)式可得$\theta=\beta$。即是说，当入射角与散射角相等时，一层原子面上所有散射波干涉将会加强。与可见光的反射定律相类似，X射线从一层原子面呈镜面反射的方向，就是散射线干涉加强的方向，因此，常将这种散射称从晶面反射。

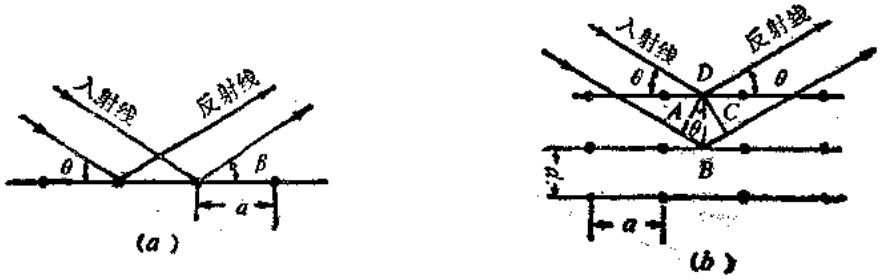


图3-7 布拉格定律的推证

(a)一个原子面的反射；(b)多层原子面的反射

X射线有强的穿透能力，在X射线作用下晶体的散射线来自若干层原子面，除同一层原子面的散射线互相干涉外，各原子面的散射线之间还要互相干涉。现用图3-7(b)讨论原子面间散射波干涉加强条件，这里只需讨论两相邻原子面的散射波的干涉即可。过D点分别向入射线和反射线作垂线，则AD之前和CD之后两束射线的光程相同，它们的程差为$\delta=AB+BC=2d\sin\theta$。当光程差等于波长的整数倍时，相邻原子面散射波干涉加强，即干涉加强条件为：

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{3-12}$$

上式称布拉格定律或布拉格方程，式中d为晶面间距；θ为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角，称掠射角或布拉格角，而2θ为入射线与反射线（衍射线）之间的夹角，称衍射角；n为整数，称反射级数；λ为入射线波长。

布拉格定律是X射线在晶体中产生衍射的必须满足的基本条件，它反映了衍射线方向（用θ描述）与晶体结构（用d代表）之间的关系。或者说，该定律巧妙地将便于测量的宏观量θ与微观量d、λ联系起来，通过θ的测定，在λ已知的情况下可以求d，或者在d已知的情况下求λ。因此，布拉格定律是X射线分析中非常重要的定律，以下对它进一步进行讨论。

二、布拉格定律的讨论

（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相干散射波之间互相干涉的结果。但因衍射线的方向恰好相当于原子面对入射线的反射，故可用布拉格定律代表反射规律来描述衍射线束的方向。在以后的讨论中，常用“反射”这个术语描述衍射问题，或者将“反射”和“衍射”作为同义词混合使用。但应强调指出，X射线从原子面的反射和可见光的镜面反射不同，前者是有选择地反射，其选择条件为布拉格定律；而一束可见光以任意角度投射到镜面上时都可以产生反射，即反射不受条件限制。因此，将X射线的晶面反射称为选择反射，反射之所以有选择性，是晶体内若干原子面反射线干涉的结果。

（2） 产生衍射的限制条件

由布拉格公式$2d\sin\theta=n\lambda$可知，$\sin\theta=\frac{n\lambda}{2d}$，因$\sin\theta\leqslant 1$，故$\frac{n\lambda}{2d}\leqslant 1$。为使物理意义更清楚，现考虑$n=1$(即1级反射)的情况，此时$\frac{\lambda}{2}\leqslant d$，这就是能产生衍射的限制条件。它说明用波长为$\lambda$的X射线照射晶体时，晶体中只有面间距$d\geqslant\frac{\lambda}{2}$的晶面才能产生衍射。例如$\alpha$-Fe的一组面间距从大至小的顺序为：2.02Å、1.43Å、1.17Å、1.01Å、0.90Å、0.83Å、0.76Å……当用波长为$\lambda_{K_\alpha}=1.94$Å的铁靶照射时，因$\frac{\lambda_{K_\alpha}}{2}=0.97$Å，只有前四个$d$大于它，故产生衍射的晶面组只有四个。如用铜靶进行照射，因$\frac{\lambda_{K_\alpha}}{2}=0.77$Å，故前六个晶面组都能产生衍射。

（3） 干涉面和干涉指数

为了使用方便，常将布拉格公式改写成$2\frac{d_{hkl}}{n}\sin\theta=\lambda$。如令$d_{HKL}=\frac{d_{hkl}}{n}$，则

$$2d_{HKL}\sin\theta=\lambda \tag{3-13}$$

这样由(hkl)晶面的n级反射，可以看成由面间距为$\frac{d_{hkl}}{n}$的(HKL)晶面的1级反射，(hkl)与(HKL)面互相平行。面间距为d_{HKL}的晶面不一定是晶体中的原子面，而是为了简化布拉格公式而引入的反射面，常将它称为干涉面。对于斜方晶系

$$d_{hkl}=1\Big/\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}} \tag{3-14}$$

故

$$d_{HKL}=\frac{d_{hkl}}{n}=1\Big/n\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}=1\Big/\sqrt{\frac{(nh)^2}{a^2}+\frac{(nk)^2}{b^2}+\frac{(nl)^2}{c^2}}$$

$$=1\Big/\sqrt{\frac{H^2}{a^2}+\frac{K^2}{b^2}+\frac{L^2}{c^2}} \tag{3-15}$$

即

$$H=nh\quad K=nk\quad L=nl \tag{3-16}$$

关系式(3-16)适合于所有晶系。由此可见，干涉指数有公约数n，而晶面指数只能是互质的整数。当干涉指数也互为质数时，它就代表一组真实的晶面，因此，干涉指数为晶面指数的推广，是广义的晶面指数。

（4） 衍射线方向与晶体结构的关系

从$2d\sin\theta=\lambda$看出，波长选定之后，衍射线束的方向（用θ表示）是晶面间距d的函数。如将立方、正方、斜方晶系的面间距公式代入布拉格公式，并进行平方后得：

立方系

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2+K^2+L^2) \tag{3-17}$$

正方系

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{H^2+K^2}{a^2}+\frac{L^2}{c^2}\right) \tag{3-18}$$

斜方系

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{H^2}{a^2}+\frac{K^2}{b^2}+\frac{L^2}{c^2}\right) \tag{3-19}$$

从上面三个公式可以看出，波长选定后，不同晶系或同一晶系而晶胞大小不同的晶体，其衍

射线束的方向不相同。因此，研究衍射线束的方向，可以确定晶胞的形状大小。另外，从上述三式还能看出，衍射线束的方向θ与原子在晶胞中的位置和原子种类无关，即是说，仅测定衍射线束的方向是无法确定原子种类和在晶胞中的位置的，只有通过衍射线束强度的研究，才能解决这类问题。

§3-3 衍射矢量方程和爱瓦尔德图解

X射线照射晶体产生的衍射线束的方向，不仅可以用劳厄方程、布拉格定律描述，在引入倒易点阵后，还能用衍射矢量方程描述。

一、衍射矢量方程

在图3-8中，P为原子面，$\vec{N}$为它的法线。假如一束X射线被晶面反射，入射线方向的单位矢量为$\vec{S}_0$，衍射线方向的单位矢量为$\vec{S}$，则$\vec{S}-\vec{S}_0$称为衍射矢量。

在$\triangle ABC$中，因$|\vec{S}|=|\vec{S}_0|=1$，故$\triangle ABC$为等腰矢量三角形，BC垂直于AD，即衍射矢量$(\vec{S}-\vec{S}_0)\parallel\vec{N}$，而其大小$|\vec{S}-\vec{S}_0|=2\sin\theta$。

对于可见光的反射定律，可用衍射矢量表示为：

$$|\vec{S}-\vec{S}_0| =2\sin\theta \tag{3-20}$$

上式中的θ无论取何值，等式都成立，但对X射线由晶面产生的选择反射则应表示为：

$$|\vec{S}-\vec{S}_0| =2\sin\theta =\frac{\lambda}{d_{HKL}} \tag{3-21}$$

或

$$\frac{|\vec{S}-\vec{S}_0|}{\lambda}=\frac{1}{d_{HKL}} \tag{3-22}$$

如前所述，衍射矢量$(\vec{S}-\vec{S}_0)\parallel\vec{N}$，即平行于倒易矢量。而等式(3-22)的右端$\frac{1}{d_{HKL}}$就是倒易矢量的大小，因此，去掉左端的绝对值符号而用倒易矢量替换右端后有：

$$\frac{\vec{S}}{\lambda}-\frac{\vec{S}_0}{\lambda}=\vec{r}^*=H\vec{a}^*+K\vec{b}^*+L\vec{c}^* \tag{3-23}$$

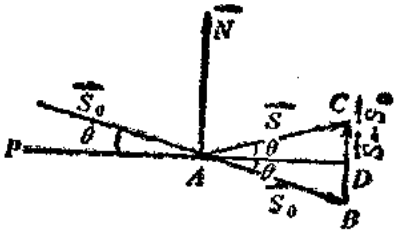


图3-8 衍射矢量平行于反射晶面法线

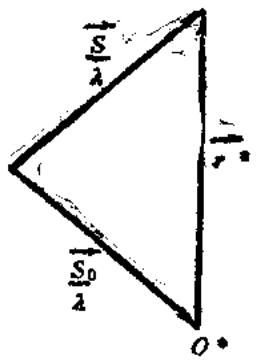


图3-9 衍射矢量方程图解

方程(3-23)称衍射矢量方程，由布拉格公式导出，是布拉格公式的矢量表达式。

二、爱瓦尔德图解

衍射矢量方程可以用图3-9的等腰矢量三角形表达，它表示产生衍射时，入射线方向矢

量、衍射线方向矢量和倒易矢量之间的几何关系。这种关系说明，要使(HKL)晶面发生反射，入射线必须沿一定方向入射，以保证反射线方向的矢量$\frac{\vec{S}}{\lambda}$端点恰好落在倒易矢量$\vec{r}^*$的端点上，即$\frac{\vec{S}}{\lambda}$的端点应落在HKL倒易点上。

由于晶体中存在各种方位和各种面间距的晶面，因此当入射线沿一定方位入射时，可能同时有若干束衍射线发生，此时可以用图3-10的爱瓦尔德图解法求衍射线束的方向。首先作晶体的倒易点阵，O^*为倒易原点。入射线沿OO^*方向入射，且令$\overrightarrow{OO^*}=\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$。以$O$为球心，以$\frac{1}{\lambda}$为半径画一个球，称为反射球。若球面与倒易点$P_1$相交，连$OP_1$则有$\overrightarrow{OP_1}-\frac{\vec{S}_0}{\lambda}=\overrightarrow{O^*P_1}$，这里$\overrightarrow{O^*P_1}$为一倒易矢量。因$OO^*=OP_1=\frac{1}{\lambda}$，故$\triangle OO^*P_1$为与图3-9等效的等腰矢量三角形，$\overrightarrow{OP_1}$是一衍射线方向。同理，$P_2$是落在反射球面上的另一倒易点，$\overrightarrow{OP_2}$是另一衍射线方向。由此可见，当X射线沿$\overrightarrow{OO^*}$方向入射的情况下，所有能发生反射的晶面，其倒易点都应落在以O为球心、以$\frac{1}{\lambda}$为半径的球面上，从球心O指向倒易点的方向是相应晶面反射线的方向。以上求衍射线方向的作图法称爱瓦尔德图解，它是解释各种衍射花样的有力工具。

§3-4 X射线衍射实验方法概述

由爱瓦尔德作图法可知，产生衍射的必要条件是倒易点落在反射球面上，但当用单色X射线照一固定单晶体时，倒易点不一定能落在反射球面上。为了观察衍射花样，现在使用的实验方法都是设法改变X射线波长或者晶体取向，前者如劳厄法，后者如周转晶体法、回摆照相法、旋进照相法、魏森堡照相法和粉末照相法；使用大发散角单色X射线照固定单晶的柯塞尔照相法，也可看成是改变晶体取向的方法。在众多方法中，除粉末法用于研究多晶体之外，其余方法都用于研究单晶体。以下对常用的劳厄法、周转晶体法和粉末法作简要介绍。

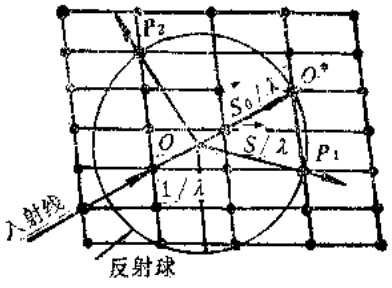


图3-10 爱瓦尔德图解

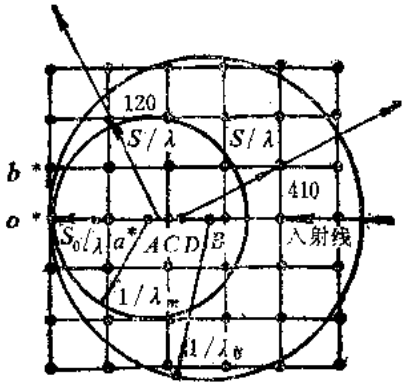


图3-11 劳厄法的爱瓦尔德图解

一、劳厄法

用连续X射线照固定单晶。单晶体固定，它的倒易点阵固定，但因使用连续X射线，对从λ_0至λ_m（从X射线管中发出的能观察到的最大波长）范围内的每一波长，都可作一反射球，这些反射球连续地分布在半径为$\frac{1}{\lambda_0}$和$\frac{1}{\lambda_m}$两球之间，并在倒易原点O^*处共点。显然，界于图3-11两球面间的倒易点，都是落在某反射球面上的倒易点，都应有衍射线产生。

二、周转晶体法

用单色X射线照绕某轴旋转的单晶体。如图3-12所示，因使用沿一定方向入射的单色X射线，故反射球固定不动。但因单晶体绕某轴转动，对应的倒易点阵也绕某倒易轴转动，转动过程中一些倒易点与反射球面相碰而产生衍射。画摆照相法成象原理与此类同，只不过晶体不是绕轴旋转，而是在小于360°的角度范围内来回转动。

三、多晶粉末法

用单色X射线照固定或旋转的多晶。试样为多晶体，它包含有若干取向不同的小晶粒，而每个小晶粒可以看成一个小单晶。对于每个小单晶，都可作出一个倒易点阵，但因多晶体中各晶粒取向不同，就有若干结构相同而取向不同的倒易点阵。将这些倒易点阵的倒易原

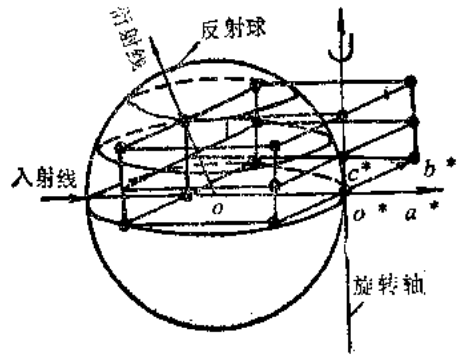


图3-12 周转晶体法的爱瓦尔德图解

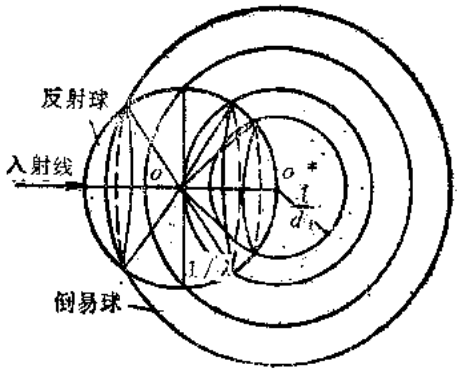


图3-13 多晶粉末法的爱瓦尔德图解

点重叠在一起时，就得到图3-13所示的若干同心的倒易球。如果多晶试样单位体积中有大量取向任意的晶粒，则每个倒易球面上都将布满倒易点，它们是各晶粒同一$\{HKL\}$面族的倒易点。对同一面族的各晶面组，其d值相同，倒易矢的大小$\frac{1}{d}$也相同，倒易点必然在同一倒易球面上。倒易球与反射球相交，交线为一组圆，这组圆与反射球心相连，得到一组衍射圆锥。即多晶试样被单色X射线照射时，衍射线形成一组以入射线为轴的圆锥，圆锥母线就是衍射线。

上述三种实验方法，也可通过对布拉格公式的讨论而引出。要产生衍射，必须满足布拉格公式，要使$2d\sin\theta=\lambda$得到满足，在研究晶体选定的情况下，d为一组定值，只有改变θ或λ，其关系如下：

	λ	θ
劳厄法	变化	不变化
周转法	不变化	变化
粉末法	不变化	变化

习题和思考题三

3-1. 为什么衍射线束的方向与晶胞的形状和大小有关?

3-2. 布拉格公式是如何推导出来的? 公式中每个量的物理意义如何?

3-3. γ射线也是电磁波，用它照射晶体能否观察到衍射花样? 试用布拉格公式讨论之。

3-4. α-Fe为立方系晶体，点阵常数$a=2.866$Å，如用$Cr\lambda_{k_\alpha}=2.2909$Å进行摄照，求(110)、(200)和(211)面的掠射角。

3-5. 试样发出的荧光X射线，照射到分光晶体LiF的(200)面上，分别在θ为16.555°、13.943°和12.865°处探测到荧光X射线，试问试样中有哪些元素? 已知LiF的$d_{200}=4.02$Å。

3-6. 用$Cu\lambda_{k_\alpha}=1.54$Å的X射线，照点阵常数$a=3.61$Å的Cu，试用爱瓦尔德作图法求(200)面的$\theta$角。

3-7. 已知α-Fe的点阵常数$a=2.86$A，当用X射线照多晶铁粉时$\theta_{110}=34.5°$。用爱瓦尔德作图法求所用X射线的波长。

第四章　X射线衍射线束的强度和形状

如前所述，通过衍射线束方向的研究，可以测定晶胞的形状大小，而研究衍射线束的强度，可以测定晶胞中原子的位置和种类。本章将讨论衍射线束的强度与原子位置和种类之间的定量关系，以便通过强度的测定确定原子位置和种类。另外，因强度极大值的方向，就是衍射线束的方向，而强度在空间的分布情况则表征衍射线的形状，所以，通过强度的讨论还将引出衍射线束的方向和形状。

影响衍射线束强度的因素比较多，其中最主要的因素是晶体结构。因电子是散射X射线的最基本单元，为了求一个晶体的衍射强度，必须求属于这个晶体的所有电子相干散射波的合成。不过一个晶体可以看成若干晶胞周期排列而成，而一个晶胞又由一些原子组成，原子则由原子核和绕核运行的电子组成。因此，可从求一个电子、一个原子和一个晶胞的散射强度入手，然后将所有晶胞的散射波合成起来，就能求出一个小晶体的衍射强度。

因多晶试样的衍射强度计算有实用价值，故本章在求出一个小晶体衍射强度公式的基础上，将推出多晶粉末试样的衍射强度公式。

§4-1　一个电子的散射

如图4-1所示，一束强度为I_o的X射线沿OX方向传播，作用在位于O处的自由电子上。电子在X射线电磁波的作用下产生受迫振动，并向四周空间辐射频率与入射线频率相同的X射线，即相干散射。与此同时，约束小的电子还产生不相干散射。

现求离电子为R远的一点P处电子相干散射波的强度I_e。设$OP=R$，入射线方向与观察方向OP间夹角为2θ。为使问题简化，让OP位于XOZ平面内。因电磁波的电场强度矢量垂直于传播方向，故E_o位于YOZ平面内。由经典电动力学理论可知，电子在P点处散射波的电场强度振幅为：

$$E_e=E_o\frac{e^2}{mRc^2}\sin\phi \qquad (4\text{-}1)$$

式中E_o为入射线电场强度振幅，e和m为电子电量和质量，c为光速，ϕ是电场强度矢量与散射线方向间的夹角。

因强度与振幅的平方成正比，故P点处的散射强度为：

$$I_e=I_o\frac{e^4}{m^2R^2c^4}\sin^2\phi \qquad (4\text{-}2)$$

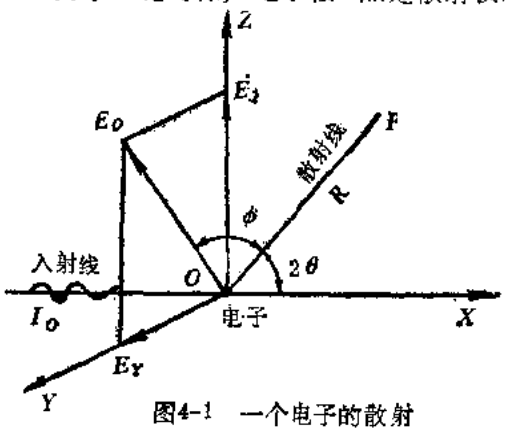


图4-1　一个电子的散射

(4-2)式说明，电子在P点的散射强度与角度ϕ有关。因从X射线管中发出的X射线是非偏振的，E_o的方向随时在YOZ面内改变，ϕ角相应改变。为使问题简化，可将E_o分解成沿Y轴的分量E_Y和沿Z轴的分量E_Z。因E_o在各方向出现的几率相等，故$E_Y=E_Z$。由图4-1可见

$$E_o^2=E_Y^2+E_Z^2=2E_Y^2=2E_Z^2$$

或者 $$I_0=I_Y+I_Z=2I_Y=2I_Z$$

即 $$I_Y=I_Z=\frac{1}{2}I_0 \tag{4-3}$$

沿Z方向的电场强度E_Z与OP方向的夹角为$\frac{\pi}{2}-2\theta$，因此，电子在E_Z作用下在P点的散射波强度为：

$$I_{PZ}=I_Z\frac{e^4}{m^2R^2c^4}\sin^2\left(\frac{\pi}{2}-2\theta\right)$$

$$=\frac{I_0}{2}\frac{e^4}{m^2R^2c^4}\cos^2 2\theta \tag{4-4}$$

沿Y方向的电场强度E_Y与OP方向的夹角为$\frac{\pi}{2}$，因此，电子在E_Y作用下在P点的散射波强度为：

$$I_{PY}=I_Y\frac{e^4}{m^2R^2c^4}\sin^2\frac{\pi}{2}=\frac{I_0}{2}\cdot\frac{e^4}{m^2R^2c^4} \tag{4-5}$$

电子在入射线的作用下，在P点处的散射强度为：

$$I_e=I_{PY}+I_{PZ}=I_0\frac{e^4}{m^2R^2c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{4-6}$$

(4-6)式称汤姆孙（Thomson, J. J.）公式，它说明电子散射强度随2θ而变，在2θ为0°和180°的方向上，其强度为90°方向上强度的2倍。即一束非偏振的X射线被电子散射后偏振化了，偏振化程度取决于2θ角的大小，通常称$\frac{1}{2}(1+\cos^2 2\theta)$为偏振因数。$r_e=\frac{e^2}{mc^2}$称为电子的经典半径，其值为$2.82\times10^{-15}$m，代入(4-6)式得：

$$I_e=I_0(2.82\times10^{-15})^2\frac{1}{R^2}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)=I_0\left(7.95\times10^{-30}\right)\frac{1}{R^2}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$$

如果令偏振因数为$\frac{3}{4}$，则在$R=1$cm处，一个电子的散射强度I_e与入射X射线强度I_0之比，仅为5.96×10^{-26}，说明一个电子的散射强度是微不足道的，实验观察到的衍射线，是数量极大的电子散射波干涉叠加的结果。一个质子的质量为一个电子质量的1836倍，故原子核的散射强度比电子散射强度小得多而可略去。

常将一个电子对X射线的散射强度作为自然单位，它是指在离电子为单位距离处的散射强度，其表达式为：

$$I_e=I_0\frac{e^4}{m^2c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{4-7}$$

X射线作用在电子上除产生相干散射外，对束缚比较小的电子还将产生不相干散射，$I_e=I_{相}+I_{不相}$。然而，在晶体衍射X射线的条件下，大量的散射是相干的，通常可以不考虑不相干散射。

§4-2 一个原子的散射

当一束X射线与一个原子相遇时，原子的所有电子将产生受迫振动而辐射电磁波，如前

所述，原子核的散射可以忽略不计。如果入射X射线的波长比原子的直径大得多，则原子序数为Z的原子周围的Z个电子可以看成集中在一点，它们的总质量为Zm，总电量为Ze，它们产生的散射X射线是同相的，因此，该原子散射X射线的强度为：

$$I_a=I_o\frac{(Ze)^4}{(Zm)^2R^2c^4}=Z^2I_e \qquad (4\text{-}8)$$

即原子的散射强度为一个电子散射强度的Z^2倍。

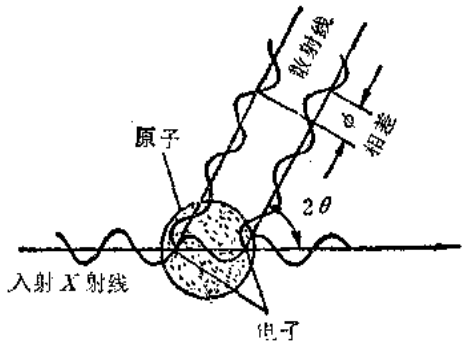


图4-2 一个原子的散射

但是在通常的X射线衍射分析中，所用X射线的波长与原子直径大小相差不多，因此，不能认为原子中所有电子集中在一点，如图4-2所示，它们的散射波之间有一定的位相差。在$2\theta=0°$方向的散射，各电子散射波的位相相同，原子的散射波振幅是一个电子散射波振幅的Z倍，而$I_a=Z^2I_e$。随着2θ的增加，电子散射波的位相差越来越大，I_a越来越小，现假定

$$I_a=f^2I_e \qquad (4\text{-}9)$$

式中f称原子散射因数，且$f\leqslant Z$，只有在$2\theta=0°$时$f=Z$。因强度与振幅的平方成正比，故

$$f=\frac{\text{一个原子相干散射波振幅}}{\text{一个电子相干散射波振幅}} \qquad (4\text{-}10)$$

为了求一个原子的散射强度，必须求原子散射因数，为此应求一个原子中所有电子散射波的合成。核外电子是处于不断绕核运动之中，根据波动力学经典理论的观点，点电子必须用电子电荷呈连续分布来代替，即用电子云密度ρ描述核外电子的分布。求原子的散射波，实际上就是求原子核外各体积元内电子散射波的合成，为此应按图4-3的关系，求位于O和A的任意两体积元内电子散射波的位相差。由图可见散射波的程差为：

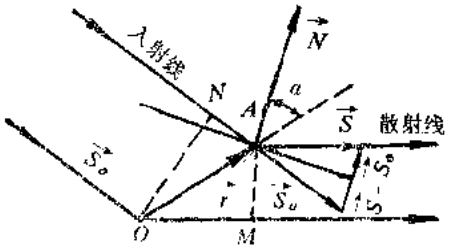


图4-3 两体积元内电子散射波的程差

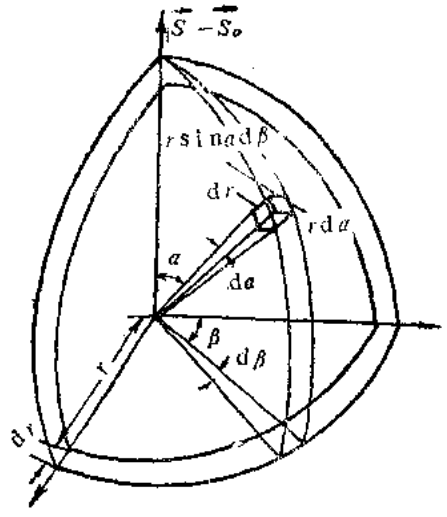


图4-4 原子核外的体积元

$$\delta=OM-AN=\vec{r}\cdot\vec{S}-\vec{r}\cdot\vec{S}_o=\vec{r}\cdot(\vec{S}-\vec{S}_o)$$

由(3-21)式可知，$|(\vec{S}-\vec{S}_o)|=2\sin\theta$。由图4-3可见，$\vec{r}$与$(\vec{S}-\vec{S}_o)$之间的夹角为$\alpha$，故

$$\delta=\vec{r}\cdot(\vec{S}-\vec{S}_o)=r|\vec{S}-\vec{S}_o|\cos\alpha=2r\sin\theta\cos\alpha \qquad (4\text{-}11)$$

位相差为

$$\phi=\frac{\delta}{\lambda}2\pi=\frac{4\pi}{\lambda}r\sin\theta\cos\alpha$$

令

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

则

$$\phi=Kr\cos\alpha \tag{4-12}$$

求出位相关系之后，此时体积元dv内电子散射波为：

$$dE_a=E_e\rho e^{i\phi}dv$$

原子的散射波，就是整个电子云散射波的总和，即应对图4-4中整个电子云散射波积分：

$$E_a=E_e\int_v\rho e^{i\phi}dv \tag{4-13}$$

为使问题简化，假定电子云呈球形对称分布，即$\rho(r)$只与r有关，而与方位无关，故可引入描述电子云对称分布的径向分布函数$U(r)$，它与电子云密度之间的关系为：

$$U(r)=4\pi r^2\rho(r) \tag{4-14}$$

在图4-4中的体积元为

$$dv=r^2\sin\alpha d\alpha d\beta dr \tag{4-15}$$

故

$$E_a=E_e\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty}\frac{1}{4\pi}U(r)e^{ikr\cos\alpha}\sin\alpha d\alpha d\beta dr \tag{4-16}$$

上式对α和β积分后得：

$$E_a=E_e\int_0^{\infty}U(r)\frac{\sin Kr}{Kr}dr \tag{4-17}$$

故

$$f=\frac{E_a}{E_e}=\int_0^{\infty}U(r)\frac{\sin Kr}{Kr}dr \tag{4-18}$$

从(4-18)式可见，f是$K=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$的函数，即是$\frac{\sin\theta}{\lambda}$的函数。当$\theta\to0°$时，$\frac{\sin\theta}{\lambda}\to0$，由罗必达法则可以判定$\frac{\sin Kr}{Kr}\to1$，所以$f=\int_0^{\infty}U(r)dr=Z$。即在$\theta=0°$时，$f$取最大值$Z$，随着$\theta$的增加，$f$值逐渐减少。图4-5为铯原子的$f$与$\frac{\sin\theta}{\lambda}$间的关系曲线，当$\frac{\sin\theta}{\lambda}=0$时$f=55$，等于铯的原子序数。

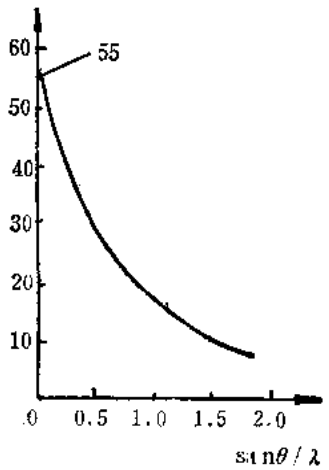


图4-5 铯的原子散射因数

附录四列出了各种原子的f值。f之所以与波长有关，是因在程差一定的情况下，波长越短，位相差越大，f越小。

§4-3 一个晶胞的散射

如前所述，晶胞中原子的种类和位置影响衍射线束的强度，本节用图4-6所示的三种类型的斜方晶胞定性地说明这种影响，然后求出一般的定量关系。

图4-7是图4-6的正投影，用它讨论(001)面的反射。设图4-7(a)的底心晶胞，对所应用的波长和图示的θ角刚好满足布拉格定律，这意味着相邻两晶面反射线程差为一个波长，于是在1′方向能观察到反射线。与此相同，在图4-7(b)的体心晶胞中，光束11′和22′也是同相的，程差ABC同样是一个波长，如无其他原子的影响，在1′方向也能观察到反射线。但是，由于体心原子的出现，过体心有一原子面，该原子面与晶胞上、下两原子面等距，因此，光束11′与33′之间的程差DEF刚好是ABC的一半，即半个波长。故11′和33′完全反相，其反射线互相抵消，因此在体心点阵中不会有(001)反射出现。人们将原子在晶胞中的位置不同而引起的某些方向衍射线的消失称为系统消光。

在图4-7(c)中，虽然在体心位置也有一个原子面，11′与33′也反相，但因两近邻原子面的原子种类不同，故合成波不为零，即有(001)反射存在，只是这种情况下的反射线较图4-7(a)弱。

上述例子说明，改变单位晶胞中原子位置，可使某些反射完全消失。一般地讲，原子种类和位置的任何变动，都会改变衍射光束的强度，但并不一定使它降到零。相反，原子在晶胞中的位置，只有根据衍射强度的观测才能确定。

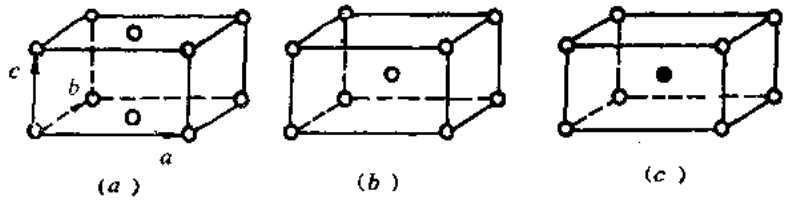


图4-6 斜方点阵单位晶胞

(a)底心；(b)同类原子体心；(c)异类原子体心

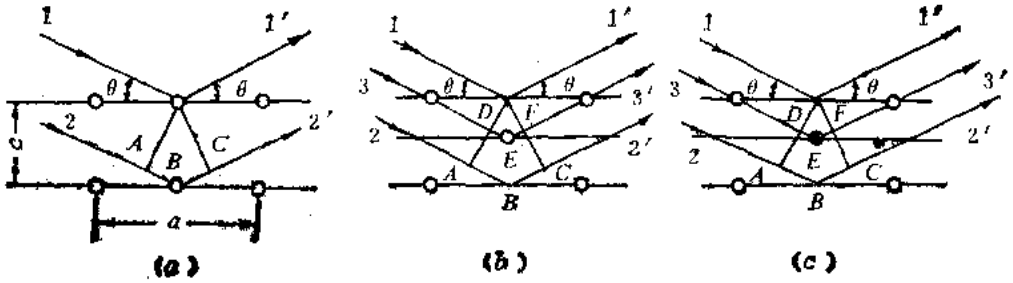


图4-7 (001)面上的衍射

(a)底心；(b)同类原子体心；(c)异类原子体心

为了求晶胞内所有原子散射波的合成波，先求晶胞内任一原子A与晶胞角顶原子O之间散射波的位相差，然后按位相对所有原子散射波进行相加。由图4-8可见，两原子散射波程差为，

$$\delta_j = OB - AC = \vec{r}_j \cdot \vec{S} - \vec{r}_j \cdot \vec{S}_0$$
$$= \vec{r}_j(\vec{S} - \vec{S}_0)$$

式中$\vec{r}_j$为A原子的位置矢量，且$\vec{r}_j = X_j\vec{a} + Y_j\vec{b} + Z_j\vec{c}$，$0 \leqslant X_j \leqslant 1$，$0 \leqslant Y_j \leqslant 1$和$0 \leqslant Z_j \leqslant 1$。此时位相差为：

$$\phi_j = 2\pi\frac{\delta_j}{\lambda} = 2\pi\vec{r}_j\left(\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}\right)$$

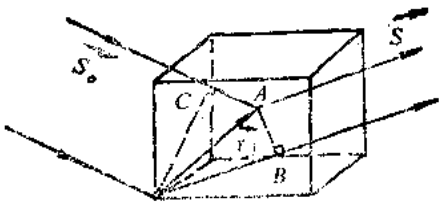


图4-3 晶胞内任意两原子间的程差

当满足干涉加强条件时

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$$

故

$$\phi_j = 2\pi(X_j\vec{a} + Y_j\vec{b} + Z_j\vec{c})(H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*)$$
$$= 2\pi(X_jH + Y_jK + Z_jL) \tag{4-19}$$

干涉加强条件，就是衍射矢量方程，它描述入射线方向矢量$\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$、衍射线方向矢量$\frac{\vec{S}}{\lambda}$和倒易矢量$\vec{r}^*_{HKL}$之间的关系。但是应指出，满足这一条件并非晶胞内原子散射波干涉都加强。晶胞内原子散射波的干涉，主要由ϕ_j决定，如果ϕ_j为2π的整数倍，散射波干涉加强。很显然，HKL为整数，ϕ_j是否为2π的整数倍，主要由原子的位置$X_jY_jZ_j$决定。

若晶胞内有n个原子，其原子散射因数分别为f_1、f_2……f_n，各原子的散射波与入射波的位相差为ϕ_1、ϕ_2……ϕ_n，如用复数表示各散射波，则n个原子散射波的合成波为：

$$E_b = E_e f_1 e^{i\phi_1} + E_e f_2 e^{i\phi_2} + \cdots + E_e f_n e^{i\phi_n}$$

$$= E_e \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i\phi_j} \tag{4-20}$$

如果以电子的散射波E_e为自然单位，则

$$F = \frac{E_b}{E_e} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i\phi_j}$$

$$= \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)} \tag{4-21}$$

F称结构因数，它与原子种类（用f_j代表）和原子在晶胞中的几何位置$X_jY_jZ_j$有关。F在一般情况下是一个复数，它表达一个晶胞散射波的振幅和位相。其绝对值$|F|$为用一个电子散射波振幅为单位表示的晶胞散射波振幅；和原子散射因数相类似，$|F|$可定义为：

$$|F| = \frac{\text{一个单位晶胞中所有原子散射波的合成波振幅}}{\text{一个电子散射波的振幅}}$$

因强度与振幅的平方成正比，故一个晶胞的散射波强度为：

$$I_b = I_e|F|^2 \tag{4-22}$$

应用欧拉公式$e^{i\phi} = \cos\phi + i\sin\phi$，则(4-21)式变为：

$$F = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i2\pi(HX_j + KY_j + LZ_j)}$$

$$=\sum_{j=1}^{n} f_j[\cos 2\pi(HX_j+KY_j+LZ_j)+i\sin 2\pi(HX_j+KY_j+LZ_j)] \quad (4\text{-}23)$$

(4-21)和(4-23)式相比，用指数进行运算要简便些。以下计算四种基本类型点阵的结构因数，并从中总结出点阵消光规律。

1. 简单点阵

每个单位晶胞中只有一个原子，其坐标为000，原子散射因数为f，由(4-21)式可得：

$$F=fe^{i2\pi(H\times 0+K\times 0+L\times 0)}=f$$

结果表明，对简单点阵无论HKL取什么值，F都等于f，即不等于零，故所有晶面都能产生衍射。

2. 底心点阵

每个晶胞中有2个同类原子，其坐标分别为000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，原子散射因数为f，其结构因数为：

$$F=fe^{i2\pi(H\times 0+K\times 0+L\times 0)}+fe^{i2\pi\left(H\times\frac{1}{2}+K\times\frac{1}{2}+L\times 0\right)}$$

$$=f[1+e^{i\pi(H+K)}]$$

当$H+K=$偶数时，$e^{i\pi(H+K)}=1$，故$F=2f$；当$H+K=$奇数时，$e^{i\pi(H+K)}=-1$，故$F=0$。

所得结果说明，底心点阵能否产生衍射，取决于H、K是同性指数还是异性指数。如H和K全为奇或全为偶，则$H+K=$偶数，这种晶面有衍射线产生。如H和K为异性指数，即一奇一偶，$H+K=$奇数，则这种晶面无衍射产生。是否有衍射不受L影响。

3. 体心点阵

每个晶胞中有2个同类原子，其坐标为000和$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，原子散射因数为$f$，其结构因数为：

$$F=fe^{i2\pi(H\times 0+K\times 0+L\times 0)}+fe^{i2\pi\left(H\times\frac{1}{2}+K\times\frac{1}{2}+L\times\frac{1}{2}\right)}$$

$$=f[1+e^{i\pi(H+K+L)}]$$

当$H+K+L=$偶数时，$F=2f$；当$H+K+L=$奇数时，$F=0$。

所得结果说明，对体心点阵来说，只有$H+K+L$为偶数的晶面才能产生衍射。

4. 面心点阵

每个晶胞中有四个同类原子，其坐标为000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$和$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，原子散射因数为f，其结构因数为：

$$F=fe^{i2\pi(H\times 0+K\times 0+L\times 0)}+fe^{i2\pi\left(H\times\frac{1}{2}+K\times\frac{1}{2}+L\times 0\right)}$$

$$+fe^{i2\pi\left(H\times\frac{1}{2}+K\times 0+L\times\frac{1}{2}\right)}+fe^{i2\pi\left(H\times 0+K\times\frac{1}{2}+L\times\frac{1}{2}\right)}$$

$$=f[1+e^{i\pi(H+K)}+e^{i\pi(H+L)}+e^{i\pi(K+L)}]$$

当HKL为同性指数时，$H+K$、$H+L$和$K+L$全为偶数，$F=4f$；当HKL为异性指数时，则$H+K$、$H+L$和$K+L$中总有两项为奇数一项为偶数，$F=0$。

以上计算说明，在面心点阵中，只有HKL为全奇或全偶数的晶面才能产生衍射。

从结构因数的表达式(4-21)可以看出，F仅与原子种类和原子在晶胞中的位置有关，而与晶胞的形状大小无关，因此，以上讨论的四种基本类型点阵的系统消光规律，适合于各晶系。这些规律反映了布拉维点阵与衍射花样之间的具体联系。通过实验测定衍射花样的消光规律，可以确定所研究晶体的布拉维点阵。这种只决定于晶体点阵类型而与晶体结构无关的系统消光规律，称点阵消光规律。14种布拉维点阵中四种基本类型的点阵消光规律列入表4-1中。

表4-1　四种基本类型点阵的点阵消光规律

布拉维点阵	可衍射晶面指数	无衍射晶面指数
简单点阵	HKL为任意数	无
底心点阵	$H+K$为偶数	$H+K$为奇数
体心点阵	$H+K+L$为偶数	$H+K+L$为奇数
面心点阵	HKL为全奇或全偶	HKL奇偶混合

表4-1所列数据，是对同类原子组成的最简单晶体的结构因数进行计算得到的，这些晶体的一个原子与布拉维点阵的一个阵点相对应。对于结构复杂的晶体，布拉维点阵的一个阵点与一群原子相对应，这群原子散射波干涉的结果，可能增强或减弱，甚至互相抵消，因此会引入附加的消光规律，称结构消光规律。因点阵消光和结构消光同时并存，使衍射线数目较仅有点阵消光时少。以下以金刚石结构因数的计算为例，说明结构消光问题。

5. 金刚石型结构

每个单位晶胞中有八个同类原子，其坐标为000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$，$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$，$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$，原子散射因数为$f$，则

$$F=f[1+e^{i\pi(H+K)}+e^{i\pi(H+L)}+e^{i\pi(K+L)}+e^{-\frac{i\pi}{2}(H+K+L)}$$
$$+e^{\frac{i\pi}{2}(3H+3K+L)}+e^{\frac{i\pi}{2}(3H+K+3L)}+e^{\frac{i\pi}{2}(H+3K+3L)}]$$

上式中的前四项为面心点阵的结构因数，可以用F_P表示，后四项提公因数$e^{\frac{i\pi}{2}(H+K+L)}$后得：

$$F=F_P+f[1+e^{i\pi(H+K)}+e^{i\pi(H+L)}+e^{i\pi(K+L)}]e^{\frac{i\pi}{2}(H+K+L)}$$

$$=F_P+F_Pe^{\frac{i\pi}{2}(H+K+L)}=F_P[1+e^{\frac{i\pi}{2}(H+K+L)}]$$

当HKL为异性指数时，$F_P=0$，故$F=0$，$|F|^2=0$；当HKL全为奇数，且$H+K+L=2n+1$（其中n为整数）时，则$F=4f(1\pm i)$，$|F|^2=32f^2$；当HKL全为偶数，且$H+K+L=4n$时，则$F=8f$，而$|F|^2=64f^2$；当HKL全为偶数，但$H+K+L\neq 4n$时，则$F=0$，$|F|^2=0$。

金刚石型结构属面心立方点阵，它是在面心立方点阵中再加上一个体对角线的$\frac{1}{4}$平移，是两个简单面心立方点阵的穿插。从F的计算说明，金刚石型晶体能出现的衍射晶面指数为全奇或全偶，这与简单面心点阵一致，但由于结构消光的影响，HKL为全偶的指数中，$H+K+L\neq 4n$的衍射将不会出现，这些衍射如200、222和420等。不过衍射花样上仅出现全奇或全偶指数晶面的衍射，说明金刚石属面心点阵，至于上述消失掉的一些衍射线，则为确定晶胞中原子的具体位置提供了线索。

6. 密排六方

每个单位晶胞中有两个同类原子，其坐标为000和$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2}$，原子散射因数为$f$，则

$$F=fe^{i2\pi\times 0}+fe^{i2\pi\left(\frac{H}{3}+\frac{2K}{3}+\frac{L}{2}\right)}=f[1+e^{i2\pi[(H+2K)/3+L/2]}]$$

为了简便，令$[(H+2K)/3+L/2]=g$，则

$$F=f(1+e^{i2\pi g})$$

而 $$|F|^2=f^2(1+e^{i2\pi g})(1+e^{-i2\pi g})=f^2(2+e^{i2\pi g}+e^{-i2\pi g})$$

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

将各种可能的HKL值代入上式，可得表4-2所列的密排六方的消光规律，表中n为任意整数。

表4-2 密排六方的结构消光规律

$H+2K$	L	$\|F\|^2$
$3n$	奇数	0
$3n$	偶数	$4f^2$
$3n+1$	奇数	$3f^2$
$3n+1$	偶数	f^2

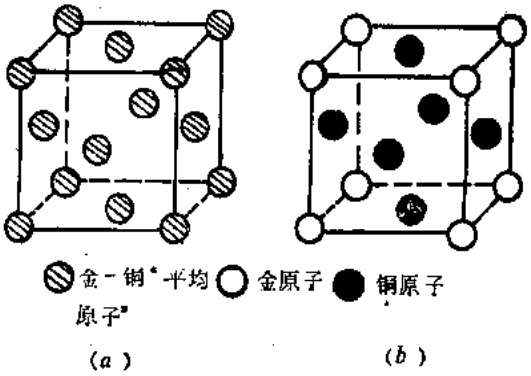


图4-9 $AuCu_3$的无序和有序晶胞
(a)无序；(b)有序

7. $AuCu_3$有序-无序固溶体

在395℃左右的临界温度以上，$AuCu_3$为完全无序的面心立方点阵，在每一个结点上既可能找到金原子，又可能找到铜原子，其几率等于各自的原子百分数(0.25Au和0.75Cu)。因此，从统计观点考虑，每个结点上有一个(0.25Au+0.75Cu)的平均原子，其原子散射因数为$\bar{f}=0.25f_{Au}+0.75f_{Cu}$，其结构如图4-9($a$)所示。在临界温度以下，$AuCu_3$呈有序状态，金原子占据晶胞的角顶，铜原子占据面心，如图4-9(b)。

在完全无序时，每个晶胞含有四个平均原子，其坐标为000，$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$和$0\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$，其结构因数为：

$$F=\bar{f}[1+e^{i\pi(H+K)}+e^{i\pi(H+L)}+e^{i\pi(K+L)}]$$

当HKL全为奇数或全为偶数时，$F=4\bar{f}$；当HKL为混合指数时，$F=0$。因此，在合金处于完全无序状态时，其衍射花样与面心立方金属相似，只出现全奇或全偶指数晶面的衍射。

在完全有序时，金原子占据000位置，而铜原子占据$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$和$0\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$位置，其结构因数为：

$$F=f_{Au}+f_{Cu}[e^{i\pi(H+K)}+e^{i\pi(H+L)}+e^{i\pi(K+L)}]$$

当HKL全为奇数或全为偶数时，$F=f_{Au}+3f_{Cu}$；当HKL为混合指数时，$F=f_{Au}-f_{Cu}$。由此可见，有序固溶体的所有HKL都能产生衍射，与简单立方点阵相同。

上面的计算表明，有序-无序转变伴随着布拉维点阵的转变，有序固溶体的布拉维点阵为简单立方点阵，而无序固溶体的布拉维点阵为面心立方点阵。同性指数晶面产生的衍射线条称基本线条，无论有序或无序，这些线条都在同样位置出现。有序固溶体衍射花样上出现的混合指数线条，称超点阵线条，它的出现是固溶体有序化的证据。当固溶体处于完全有序状态时，超点阵线条的强度最强，在完全无序的状态下，超点阵线条消失。根据超点阵线条的强度，可以测定合金的长程有序度。

§4-4 一个小晶体的衍射

一、一个小晶体的衍射强度

如前所述，一个小晶体可以看成由晶胞在三维空间周期重复排列而成。因此，在求出一个晶胞的散射波之后，按位相对所有晶胞的散射波进行叠加，就得到整个晶体的散射波的合成波，即得到衍射线束。

图4-10为一小晶体的部份晶胞，每一晶胞中都有n个原子(图中未画出)，n个原子的散射合成波为FE_e，设想它由每个晶胞的角顶发出。为简便起见，假定小晶体为平行六面体，三棱边为N_1a、N_2b和N_3c，其中N_1、N_2和N_3分别为晶轴a、b、c方向上的晶胞数，$N_1N_2N_3=N$为晶胞总数。

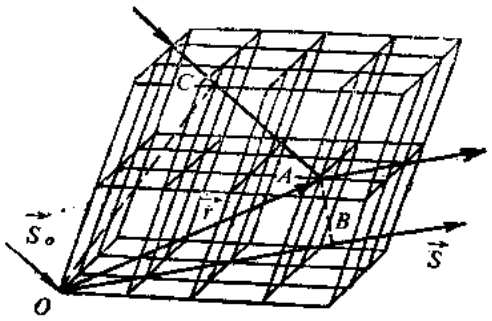


图4-10 任意两晶胞散射波的程差

欲求晶体中各晶胞散射波的合成，必须求任意两晶胞散射波的位相差。在图4-10中一束X射线沿$\vec{S}_0$方向照射在晶体上，则位于坐标原点O的晶胞和离它为$\vec{r}$的晶胞A在$\vec{S}$方向散射波的程差为：

$$\delta=BO-AC=\vec{r}\cdot\vec{S}-\vec{r}\cdot\vec{S}_0=\vec{r}\cdot(\vec{S}-\vec{S}_0) \tag{4-24}$$

位相差为：

$$\phi=2\pi\frac{\delta}{\lambda}=2\pi\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}\cdot\vec{r} \tag{4-25}$$

式中$\vec{r}=m\vec{a}+n\vec{b}+p\vec{c}$，为正空间晶胞的位置矢量，$m$、$n$、$p$为整数。与讨论一个晶胞的散射相类似，当$\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}\cdot\vec{r}=$整数时，位相差为$2\pi$的整数倍，即各晶胞散射波位相相同，能观察到因干涉加强而得到的衍射线。根据倒易点阵的性质，上述点积为整数时，必须$\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}$、

$=H\vec{a}^*+K\vec{b}^*+L\vec{c}^*$，此即衍射矢量方程。为使讨论的结果具有普遍意义，现引入一组坐标ξ、η、ζ，它是倒空间可以连续变化的坐标，也包括取HKL这样的整数值，此时

$$\vec{r}^*_{\xi\eta\zeta}=\xi\vec{a}^*+\eta\vec{b}^*+\zeta\vec{c}^*$$

故
$$\phi_{mnp}=2\pi\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}\cdot\vec{r}=2\pi\vec{r}^*_{\xi\eta\zeta}\cdot\vec{r}=2\pi(m\xi+n\eta+p\zeta) \tag{4-26}$$

式中$\xi\eta\zeta$为任意实数。

一个晶胞的相干散射波为$E_b=E_eF$，故一小晶体的相干散射波为：

$$E_M=E_eF\sum_{mnp}e^{i\phi_{mnp}}=E_eF\sum_{m=0}^{N_1-1}e^{i2\pi m\xi}\sum_{n=0}^{N_2-1}e^{i2\pi n\eta}\sum_{p=0}^{N_3-1}e^{i2\pi p\zeta}$$

$$=E_eFG \tag{4-27}$$

因强度与振幅的平方成正比，故

$$I_M=I_e|F|^2|G|^2 \tag{4-28}$$

式中$|G|^2$称干涉函数或形状因子，I_M为小晶体的衍射强度。G的表达式为：

$$G=\sum_{m=0}^{N_1-1}e^{i2\pi m\xi}\sum_{n=0}^{N_2-1}e^{i2\pi n\eta}\sum_{p=0}^{N_3-1}e^{i2\pi p\zeta}=G_1G_2G_3 \tag{4-29}$$

二、干涉函数的三角函数式

在讨论周期排列晶胞的散射波干涉时，引入了干涉函数，它是一个周期函数。G表达式中的三个求和都是等比级数，由等比级数求和公式得G_1和$|G_1|^2$为：

$$G_1=\sum_{m=0}^{N_1-1}e^{i2\pi m\xi}=\frac{1-e^{i2\pi(N_1-1)\xi}e^{i2\pi\xi}}{1-e^{i2\pi\xi}}=\frac{1-e^{i2\pi N_1\xi}}{1-e^{i2\pi\xi}}$$

$$|G_1|^2=G_1\cdot G_1^*=\frac{(1-e^{i2\pi N_1\xi})(1-e^{-i2\pi N_1\xi})}{(1-e^{i2\pi\xi})(1-e^{-i2\pi\xi})}$$

$$=\frac{2-(e^{i2\pi N_1\xi}+e^{-i2\pi N_1\xi})}{2-(e^{i2\pi\xi}+e^{-i2\pi\xi})}$$

$$=\frac{2-2\cos2\pi N_1\xi}{2-2\cos2\pi\xi}=\frac{\sin^2\pi N_1\xi}{\sin^2\pi\xi}$$

故干涉函数的三角函数式为：

$$|G|^2=|G_1|^2|G_2|^2|G_3|^2$$

$$=\frac{\sin^2\pi N_1\xi}{\sin^2\pi\xi}\cdot\frac{\sin^2\pi N_2\eta}{\sin^2\pi\eta}\cdot\frac{\sin^2\pi N_3\zeta}{\sin^2\pi\zeta} \tag{4-30}$$

当$\xi\eta\zeta$取0、±1、±2……等整数时，(4-30)式为不定式，用罗必达法则可求出$|G_1|^2=N_1^2$及$|G|^2=N_1^2N_2^2N_3^2=N^2$。实际上$\xi\eta\zeta$取整数就变成$HKL$，$\vec{r}^*_{\xi\eta\zeta}$变成$\vec{r}^*_{HKL}$，即$\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}=H\vec{a}^*+K\vec{b}^*+L\vec{c}^*$，而位相差为：

$$\phi_{mnp}=2\pi(mH+nK+pL) \tag{4-31}$$

式中mnp和HKL都为整数，故ϕ_{mnp}为2π的整数倍，说明各晶胞的散射波位相相同，则(4-27)

和(4-28)式分别为：

$$E_M = E_e F N \tag{4-32}$$

$$I_M = I_e |F|^2 N^2 \tag{4-33}$$

(4-32)和(4-33)式说明，在满足衍射矢量方程的条件下，小晶体的散射波为一个晶胞散射波E_eF的N倍，强度则为N^2倍。因此，满足衍射矢量方程（或布拉格方程）是产生衍射线的必要条件，此时$|G|^2=N^2$，而强度表达式为(4-33)式。但是，　果结构因数等于零，即一个晶胞的散射合成波为零，则$I_M=0$，此时没有衍射线出现，故$F\neq0$是产生衍射线的充分条件。

三、干涉函数的图象

图4-11为干涉函数的图象，由图可见，参与衍射的晶胞数N_1越多，$|G_1|^2$越大，峰也越尖锐。函数由主峰和副峰组成，两个主峰之间有若干副峰，可以证明副峰数为(N_1-2)个，并且在两个主峰之间$|G_1|^2$有(N_1-1)个零值。副峰的强度比主峰弱得多，第一级副峰的强度大约比主峰弱两个数量级，第二级副峰的强度就更弱。当$N_1>100$时，$|G_1|^2$在主峰处非常大，此时副峰强度可以忽略。即是说，实验能观察到的是主峰对应的强度。

由图4-11可以看出，当ξ取整数H时，$|G_1|^2=N_1^2$，它对应主峰极大值；而当$\xi=\pm\frac{1}{N_1}$时，$|G_1|^2=0$，即主峰在$H\pm\frac{1}{N_1}$范围内均不为零，故主峰的底宽为$\frac{2}{N_1}$。参与衍射的晶胞越多，主峰越高而底宽越窄。

干涉函数主峰下的面积，与主峰的高度和底宽的乘积成比例，因峰高$=N_1^2$，底宽$=\frac{2}{N_1}$，则$N_1^2\times\frac{2}{N_1}=2N_1$，即面积与$N_1$成比例。

经以上讨论，可归纳以下几点：1.当$\xi=H$，$\eta=K$，$\zeta=L$时，为主峰最大值的位置，其值$|G|^2=N_1^2N_2^2N_3^2=N^2$；2.主峰的范围为$\xi=H\pm\frac{1}{N_1}$，$\eta=K+\frac{1}{N_2}$，$\zeta=L+\frac{1}{N_3}$；

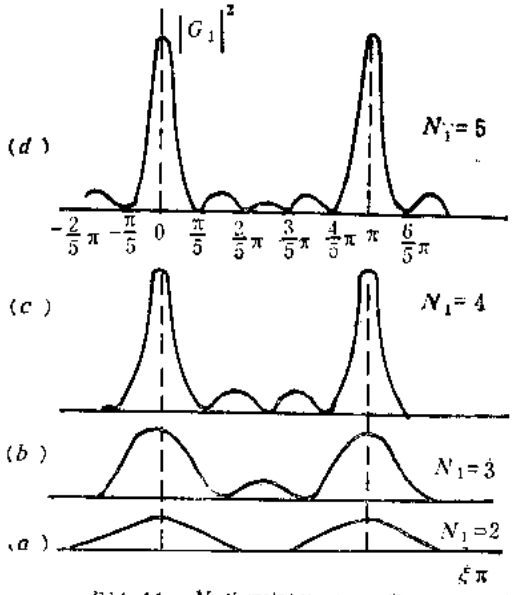


图4-11　N_1为不同值时的$|G_1|^2$

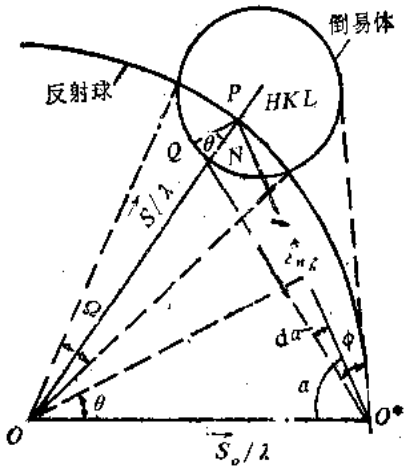


图4-12　一个倒易体的衍射

3.主峰最大值与N^2成正比，底宽与N成反比，故面积与N成正比。

四、一个小晶体的积分强度

一个小晶体的强度按公式(4-33)计算值，与实验测定值相差较大，这是因为该式仅代表干涉函数主峰最大值的强度，而实验测定值则包含了整个主峰对应的强度，即积分强度。实验时，入射X射线不可能严格单色、平行，晶体常常具有嵌镶结构。晶体具有嵌镶结构，倒易点变成有一定大小的倒易体；入射X射线不严格单色、平行，必然有一组反射球，它们与整个倒易体相交而产生衍射，这个衍射与整个干涉函数主峰相对应。

求积分强度，就是要对(4-28)式在整个倒易体范围内进行积分。当反射球与倒易体交于图4-12所示位置时，则Ω角对应的反射球面上都是强度有值范围，其积分强度为：

$$I_\Omega=\int_\Omega I_M\mathrm{d}\Omega=I_e|F|^2\int_\Omega|G|^2\mathrm{d}\Omega \tag{4-34}$$

当晶体绕垂直于纸面的轴转动时，倒易矢量$\vec{r}^*_{hkl}$也绕过O^*点垂直于纸面的轴转动。整个倒易体扫过反射球面时，倒易矢量的角度变化范围为ϕ，则整个倒易体都参与反射的积分强度为：

$$I_{积}=\int_\Omega\int_\phi I_e|F|^2|G|^2\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\alpha \tag{4-35}$$

因干涉函数$|G|^2$是倒空间坐标ξ、η、ζ的函数，故进行积分前应将对Ω和α的积分变成对ξ、η、ζ的积分。

在Ω内取一立体角元$\mathrm{d}\Omega$，它在反射球面上所截取的面积为$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}\Omega}{\lambda^2}$。当晶体转过$\mathrm{d}\alpha$时，$\mathrm{d}S$扫过的体积为图4-13的圆柱体，其体积为$\mathrm{d}v^*$，高为$NP=PQ\cos\theta$，而$PQ\approx O^*P\mathrm{d}\alpha=|r^*|\mathrm{d}\alpha=\frac{2\sin\theta}{\lambda}\mathrm{d}\alpha$，故倒空间的体积元为：

$$\begin{aligned}\mathrm{d}v^*&=\text{圆柱底}\times\text{圆柱高}=\mathrm{d}S\times NP\\&=\frac{2\sin\theta\cos\theta}{\lambda}\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}S=\frac{\sin2\theta}{\lambda^3}\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\Omega\end{aligned}$$

另外，在$\vec{r}^*$端点附近的体积元可表示为：

$$\begin{aligned}\mathrm{d}v^*&=a^*\mathrm{d}\xi\cdot b^*\mathrm{d}\eta\cdot c^*\mathrm{d}\zeta=a^*b^*c^*\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta\\&=v_0^*\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta=\frac{1}{V_0}\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta\end{aligned}$$

故
$$\frac{\sin2\theta}{\lambda^3}\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{V_0}\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta$$

或
$$\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\Omega=\frac{\lambda^3}{V_0\sin2\theta}\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta$$

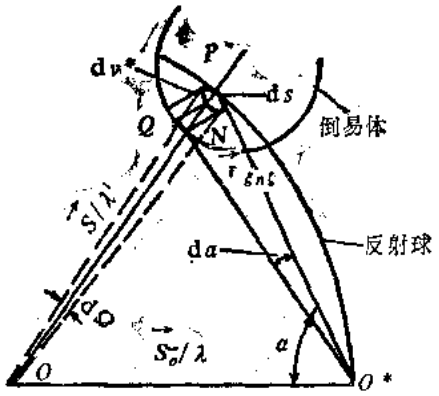


图4-13　反射球面上$\mathrm{d}S$扫出的$\mathrm{d}v^*$

将$\mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\Omega$代入(4-35)式得：

$$I_{积}=I_e|F|^2\frac{\lambda^3}{V_0\sin2\theta}\iiint|G|^2\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta \tag{4-36}$$

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

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

共轭复数相乘时，用m、n、p和m'、n'、p'这两种符号，主要考虑$m\neq m'$、$n\neq n'$和$p\neq p'$的交叉项相乘问题。于是(4-36)式中对$|G|^2$的三重积分可以写成：

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

$$\sum_p\sum_{p'}\int e^{2\pi i(p-p')\zeta}d\zeta \qquad (4\text{-}37)$$

在倒空间中，每个倒易体的最大变化范围只能在$\pm\frac{1}{2}$之间，因超过这一界线，就进入了相邻倒易体的范围，因此，(4-37)式的积分限为$-\frac{1}{2}\sim\frac{1}{2}$。现以第一项为例进行积分得：

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

上式右端，当$m\neq m'$时等于0；当$m=m'$时为不定式，用罗必达法则判定它等于1，故

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

则 $$\iiint|G|^2d\xi d\eta d\zeta=N_1N_2N_3=N \qquad (4\text{-}38)$$

N为一个晶体中的晶胞数，如果一个晶体的体积为ΔV，晶胞的体积为V_0，则$N=\frac{\Delta V}{V_0}$，故

$$\iiint|G|^2d\xi d\eta d\zeta=\frac{\Delta V}{V_0} \qquad (4\text{-}39)$$

将(4-39)式代入(4-36)式得：

$$I_{积}=I_e\frac{1}{\sin2\theta}\frac{\lambda^3}{V_0^2}|F|^2\Delta V \qquad (4\text{-}40)$$

将I_e的表达式(4-7)代入(4-40)式得：

$$I_{积}=I_0\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin2\theta}\frac{\lambda^3}{V_0^2}|F|^2\Delta V=I_0Q\Delta V \qquad (4\text{-}41)$$

式中 $$Q=\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin2\theta}\frac{\lambda^3}{V_0^2}|F|^2 \qquad (4\text{-}42)$$

Q称晶体的反射本领，它表示在一定波长和单位强度的X射线照射下，晶体单位体积的反射强度。

上面推出的衍射强度公式，还不能作为实际应用的计算公式，因在各种具体的实验方法中，还有若干与实验方法有关的因素要考虑，故各种方法都有自己的衍射强度公式。因多晶粉末法衍射强度的测量和计算具有重要意义，在§4-6中将进行讨论。

§4-5 加权倒易点阵和衍射线的形状大小

从空间点阵按一定的数学关系可以引入倒易点阵，此时的倒易点是没有大小的理想几何点。通过衍射线束方向和强度的讨论，证明衍射线束的方向$\vec{S}$与倒易矢量的关系为$\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}=H\vec{a}^*+K\vec{b}^*+L\vec{c}^*$，而衍射线束的强度$I_M=I_e|F|^2|G|^2$为倒空间的函数，因此，倒易点阵是描述衍射现象的有力工具。为使倒易点阵能更好地描述衍射现象，可在每个倒易点加上强度I_M这一权重，就得加权倒易点阵。$|F|^2$和$|G|^2$与I_M有关，它们是倒空间的函数，以下分别讨论$|F|^2$和$|G|^2$加权后倒易点阵的变化。

一、倒易点加$|F|^2$权重

前面已经指出，满足布拉格定律或衍射矢量方程，只是产生衍射的必要条件，$F\neq 0$才是产生衍射的充分条件。即是说，倒易点掉在反射球面上，并不一定有衍射线产生，只有当该倒易点对应的晶面的$F\neq 0$时，才会产生衍射线。因此，可在每个倒易点上加$|F|^2$权重，并将$|F|^2=0$的倒易点抹去，剩下的倒易点就构成有$|F|^2$权重的加权倒易点阵。加权倒易点阵的任一倒易点掉在反射球面上，都有衍射线产生。

倒易点阵加$|F|^2$权重后，倒易点的数量一般将减少。哪些倒易点被抹去，由消光规律决定。如图4-14所示，正点阵为面心立方的晶体，其加权倒易点阵为体心立方点阵，根据面心点阵的消光规律，HKL为混合指数的晶面，其$|F|^2=0$，故100，110，210，211……等倒易点都被抹去。同理可以说明，正点阵为体心立方的晶体，其加权倒易点阵为面心立方点阵。

二、倒易点加$|G|^2$权重

倒易点加$|F|^2$权重后，$|F|^2=0$的倒易点被去掉，现讨论加$|G|^2$权重后，倒易点的变

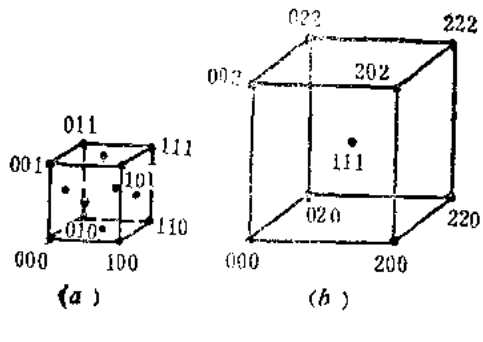


图4-14 面心点阵的加权倒易点阵
(a)面心点阵；(b)加权倒易点阵

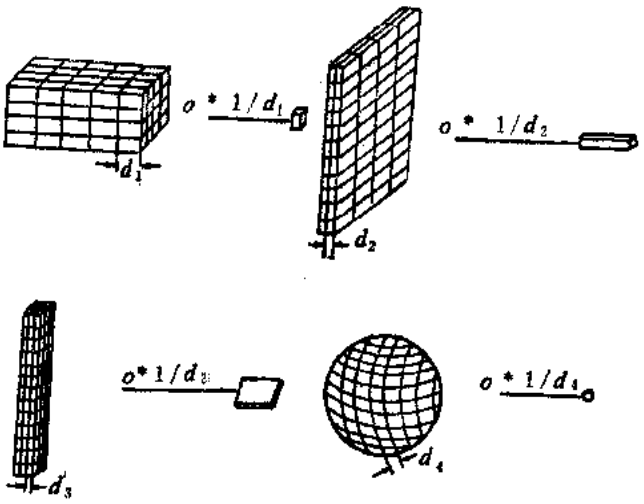


图4-15 晶体外形尺寸与倒易点形状大小的关系

化情况。干涉函数$|G|^2$除了在倒易结点(HKL)处有极大值N^2外，在其附近$\pm\frac{1}{N_1}$，$\pm\frac{1}{N_2}$和$\pm\frac{1}{N_3}$之内也有一定的数值，由此设想倒易点有一定的形状大小，它由干涉函数不为零的范围$H\pm\frac{1}{N_1}$、$K\pm\frac{1}{N_2}$、$L\pm\frac{1}{N_3}$确定，即由与晶体的外形尺寸有关的N_1、N_2和N_3确定。很显然，晶体的外形尺寸越小，倒易点越大；外形尺寸越大，倒易点越小。

图4-15为几种外形尺寸不同的晶体的正点阵与倒易点形状的关系。应强调指出，倒易矢量的大小$\frac{1}{d}$仅与对应晶面的面间距有关，而倒易点的形状大小，则由晶体的外形尺寸决定。常称有一定大小的倒易点为倒易体。

当在一个相当大的晶体中出现共格的片状析出物时，则在原倒易点的基础上，将添加析出物的倒易点，它是穿原倒易点而过的倒易线段。

三、衍射线束的形状大小

衍射线束的形状大小与倒易体的形状大小有关，即与晶体的形状大小有关。图4-16(a)为晶粒大小适中时的爱瓦尔德图解，此时倒易点比较小，它们均匀地覆盖在倒易球面上，构成一个很薄的球面，得到的衍射圆锥比较薄，衍射线比较窄。图4-16(b)为晶粒过细时的爱瓦尔德图解，此时倒易点比较大，它们构成一个比较厚的倒易球面，衍射圆锥比较厚，衍射线变宽。

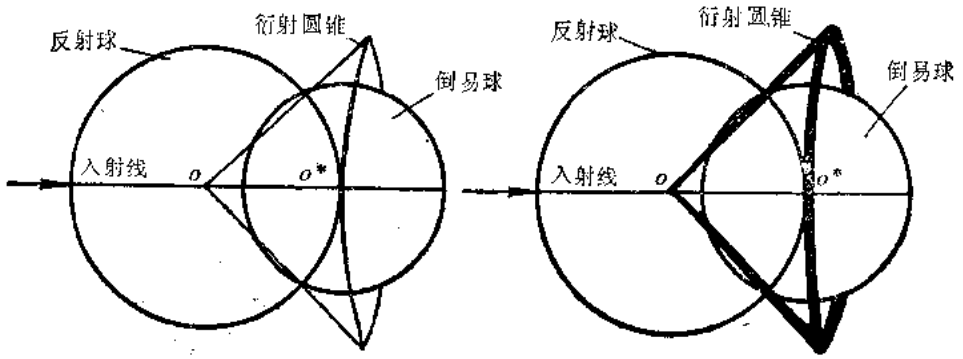


图4-16 晶粒大小与衍射线束形状的关系

(a)晶粒大小适中；(b)晶粒过细

§4-6 粉末法衍射线的积分强度和相对强度

在一个小晶体积分强度的基础上，现进一步讨论粉末法衍射线的积分强度和相对强度。粉末法衍射线的强度与偏振因数、结构因数、洛伦兹因数、多重性因数、吸收因数和温度因数有关，其中偏振因数和结构因数在前面已经讨论。洛伦兹因数为三角函数，在讨论小晶体

的积分强度时，已引入了它的一部份，即$\frac{1}{\sin 2\theta}$，在下面讨论单位弧长上的强度时，还将引入另一部份，即$\frac{\cos\theta}{\sin 2\theta}$。

一、单位弧长上的积分强度

多晶粉末法用的多晶试样，在很小的体积内包含有数量极大的、取向任意的晶粒。各晶粒同一$\{HKL\}$面族的倒易点构成一倒易球，其半径为$\frac{1}{d_{HKL}}$。对于细晶粒，倒易点扩大成倒易体，由若干倒易体构成厚倒易球。因入射线有一定的发散度，根据爱瓦尔德作图原理，反射球与有一定厚度的倒易球壳相交，得到一个环带，衍射线束则形成一个有一定厚度的衍射圆锥（图4-17），圆锥轴为入射线，圆锥半顶角为2θ，圆锥母线即衍射线。如在与入射线垂直的位置放置一张底片，则衍射圆锥与底片相交得一衍射圆环，用实验测定的就是衍射圆环上单位弧长上的强度。

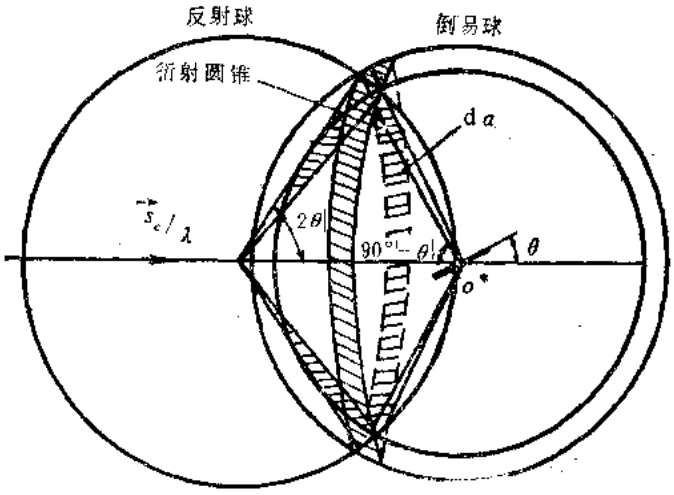


图4-17　多晶粉末法的衍射圆环

为求单位弧长上的强度，可先求整个衍射圆环的强度。整个衍射圆环的强度，等于参与衍射的晶粒数与一个小晶体的积分强度的乘积。参与衍射的晶粒数越多，衍射圆环的强度越强。根据爱瓦尔德作图原理，只有倒易球上环带对应的部份才能产生衍射。即产生衍射的晶面法线必须通过环带，其余方位的晶面则不产生衍射。在晶粒取向完全任意的情况下，可以用环带面积ΔS和倒易球面积S之比表示参加衍射的晶面的百分数；因指数一定的晶面数与晶粒数是一一对应的，故也表示参加衍射的晶粒百分数。如用q代表试样中被X射线照射的晶粒数，而Δq是参加衍射的晶粒数，则$\frac{\Delta q}{q}=\frac{\Delta S}{S}$。由图可见，环带面积为：

$$\int_{\phi}2\pi r^*\sin(90^\circ-\theta)\cdot r^*\,d\alpha=\int_{\phi}2\pi(r^*)^2\cos\theta d\alpha$$

而倒易球面积为$4\pi(r^*)^2$，故

$$\frac{\Delta q}{q}=\frac{\Delta S}{S}=\frac{\int_{\phi}2\pi(r^*)^2\cos\theta\,d\alpha}{4\pi(r^*)^2}=\int_{\phi}\frac{\cos\theta}{2}\,d\alpha$$

所以

$$\Delta q=\int_{\phi}q\frac{\cos\theta}{2}\,d\alpha$$

由（4-34）式可知，当一个小晶体的倒易体与反射球交于图4-12的部位时，其积分强度为：

$$I_{\Omega}=I_e|F|^2\int|G|^2d\Omega$$

求多晶衍射圆环上的总积分强度时，需将上式乘以参与衍射的晶粒数Δq，并使反射球扫过整个倒易体，即相当于对$d\alpha$积分，故多晶衍射圆环的总积分强度为：

$$I_{环}=I_e|F|^2\frac{\cos\theta}{2}\,q\iint|G|^2d\Omega d\alpha=\frac{\cos\theta}{2}\,qI_{积}\qquad(4\text{-}43)$$

将（4-41）代入上式得：

$$I_{环}=I_0\frac{e^4}{m^2c^4}\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin 2\theta}\cdot\frac{\cos\theta}{2}\cdot\frac{\lambda^3}{V_0^2}|F|^2q\Delta V$$

因$q\Delta V=V$，为X射线照射试样的体积，故

$$I_{环}=I_0\frac{e^4}{m^2c^4}\cdot\frac{\lambda^3}{V_0^2}\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{8\sin\theta}|F|^2V\qquad(4\text{-}44)$$

实验中测定的是单位弧长上的强度，如果衍射环上强度分布均匀，则环长除$I_{环}$就是欲求的强度I。如图4-18所示，如衍射环到试样的距离为R，则环的半径为$R\sin 2\theta$，其周长则为$2\pi R\sin 2\theta$，故

$$I=\frac{I_{环}}{2\pi R\sin 2\theta}=\frac{I_0}{32\pi R}\cdot\frac{e^4}{m^2c^4}\cdot\frac{\lambda^3}{V_0^2}V|F|^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\qquad(4\text{-}45)$$

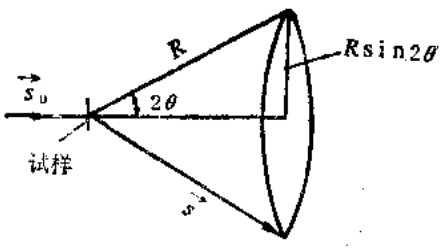


图4-18 粉末法衍射环半径

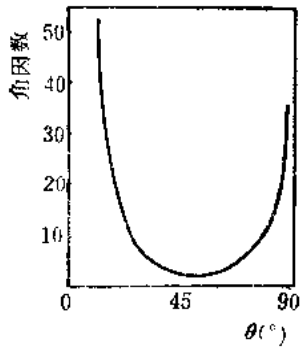


图4-19 粉末法的角因数

式中$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$称角因数，它由偏振因数和考虑衍射几何特征而引入的洛伦茨因数$\frac{1}{\sin^2\theta\cos\theta}$相乘而得，故又称洛伦茨-偏振因数。图4-19为粉末法的角因数与θ的关系曲线。因洛伦茨因数与具体的衍射几何有关，故各种衍射方法的角因数表达式不相同。附录六中列入了粉末法的角因数。

二、多重性因数

对多晶体试样，因同一{HKL}晶面族的各晶面组面间距相同，由布拉格方程知它们具有相同的2θ，其衍射线构成同一衍射圆锥的母线。通常将同一晶面族中等同晶面组数p称为衍射强度的多重性因数。显然，在其他条件相同的情况下，多重性因数越大，则参与衍射的晶粒数越多，或者说，每一晶粒参与衍射的几率越多。例如立方晶系的100反射，它可能由粉末试样中某些晶粒的(100)面反射产生，也可能由另一些取向的晶粒的(010)、(001)、$(\bar{1}00)$、$(0\bar{1}0)$、$(00\bar{1})$面反射产生，因它们的面间距相同，故衍射线形成同一衍射圆锥。同样对111反射，因{111}有八组面间距相同的晶面组，部份晶粒的取向使(111)处于反射位置，而另一些晶粒的取向使其他七组晶面处于反射位置，这些反射也构成同一衍射圆锥。因此，{111}面族中的晶面，其取向处于反射位置的几率为{100}面族的4/3，故在其他条件相同的情况，111反射的强度为100反射强度的4/3倍。

表4-3中列入了各晶系各晶面族的多重性因数。

表4-3　各晶系各晶面族的多重性因数

晶系 \ 指数 p	$H00$	$0K0$	$00L$	HHH	$HH0$	$HK0$	$0KL$	$H0L$	HHL	HKL
立方	6			8	12	24				48
菱方和六方	6		2	—	6	12				24
正方	4		2	—	4	8				16
斜方	2			—	—	4			—	8
单斜	2			—	—	4		2	—	4
三斜	2			—	—	2			—	2

考虑多重性因数的影响，强度公式为

$$I=\frac{I_0}{32\pi R}\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{\lambda^3}{V_0^2}VP|F|^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} \tag{4-46}$$

三、温度因数

在前面的讨论中，认为原子位置固定，实际上由于热振动原子在其平衡位置不断地振动，这种振动在绝对零度也存在；温度越高时振动幅度越大。由于原子偏离理想位置，以致在满足布拉格条件下由相邻原子面散射的X射线程差并不刚好等于$n\lambda$，使衍射线强度减弱。根据计算，如果有热振动时X射线衍射强度为I_T，无热振动时为I，则

$$I_T=Ie^{-2M} \tag{4-47}$$

也即

$$f=f_0e^{-M} \tag{4-48}$$

式中f_0为绝对零度时的原子散射因数，温度越高，f越小。e^{-M}为校正原子散射因数的温度因数，它由德拜提出后经瓦洛校正，故称德拜因数或德拜-瓦洛因数。e^{-2M}为校正衍射线强度的温度因数。$2M$与其他物理量间存在以下关系：

$$2M=2B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}=\frac{12h^2}{m_ak\Theta}\left\{\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}\right\}\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \tag{4-49}$$

式中 h 为普朗克常数；m_a 为原子质量；k 为波尔兹曼常数；$\Theta=\frac{h\nu_m}{k}$ 为特征温度的平均值（ν_m 为固体弹性振动的最大频率）；$\chi=\frac{\Theta}{T}$，T 为绝对温度；$\phi(x)$ 为德拜函数，且 $\phi(x)=\frac{1}{x}\int_0^x\frac{\xi d\xi}{e^{\xi}-1}$，其中 $\xi=\frac{h\nu}{kT}$（ν 为固体弹性振动频率）。

各种金属的特征温度和不同 x 值时的德拜函数，可查附录八和七得到，故 $2M$ 可以计算。

如果 $\overline{u^2}$ 为原子中心对其平衡位置在垂直于反射晶面方向位移平方的平均值（均方偏离），则

$$M=8\pi^2\overline{u^2}\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \tag{4-50}$$

而

$$e^{-2M}=e^{-16\pi^2\overline{u^2}\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)}=e^{-4\pi^2\left(\frac{n}{d}\right)^2\overline{u^2}} \tag{4-51}$$

由上式看出，当反射晶面的面间距越小或衍射级数 n 越大时，温度因数的影响也越大。即是说，在一定温度下当掠射角 θ 越大时，由于热振动使衍射强度的降低也越大。

四、吸收因数

前面推导的衍射强度公式，尚未计及试样吸收的影响，实际上，吸收带来的影响很大。如果用 $I_{吸}$ 和 I 分别代表试样有吸收和无吸收时的衍射强度，则

$$I_{吸}=A(\theta)I \tag{4-52}$$

式中 $A(\theta)$ 称吸收因数。

图4-20表示X射线穿过吸收系数大的圆柱状试样时，入射线和衍射线被吸收的情况。因试样的吸收系数 μ 大，则入射线透过试样时大部分被吸收，只有表面涂有阴影的那一小部份参与衍射，同时衍射线也经过比较强烈的吸收。因透射衍射线束在试样中经过的路程长，故强度衰减很厉害，而背射衍射线束在试样中经过的路程短，强度衰减比较小。由此可见，当试样 μ 和 r 一定时，如其他因数相等，则 θ 角越大，吸收越少，衍射线条的强度越大，$A(\theta)$ 越大。

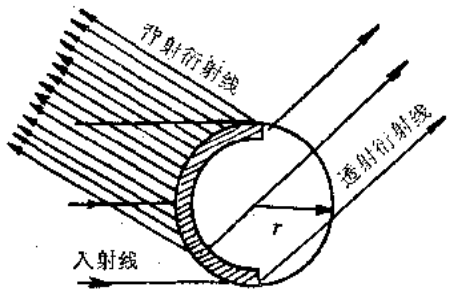


图 4-20 圆柱试样吸收示意图

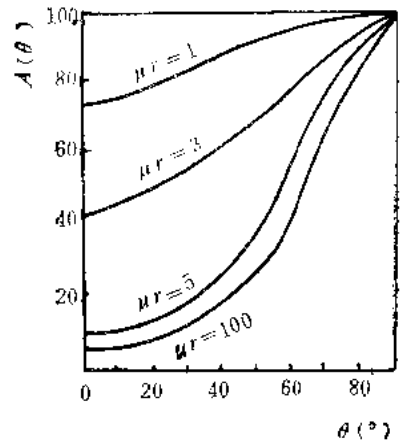


图 4-21 圆柱试样的相对吸收因数

圆柱状粉末试样的$A(\theta)$列入附录十中。当μ和r的乘积越大时，强度降低越多，$A(\theta)$越小，如图4-21所示。

五、积分强度和相对强度

在计及多重性因数、温度因数和吸收因数之后，最终得到一个多晶粉末试样的衍射强度公式为：

$$I=\frac{I_0}{32\pi R}\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{\lambda^3}{V_0^2}V|F|^2P\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}e^{-2M}A(\theta) \tag{4-53}$$

现以M_oK_α照射铝为例，由（4-53）式求铝衍射花样中最强衍射线111的强度。样品为直径0.06cm的小圆柱，被照高度为0.1cm，被照体积$V=28\times10^{-5}cm^{-3}$。铝为面心立方晶体，其点阵常数$a=4.05\times10^{-8}cm$，$MoK_\alpha\lambda=0.709\times10^{-8}cm$，故$\theta_{111}=8°44'$，$V_0=(4.05\times10^{-8})^3cm^3$。电子的经典半径$r_e=\frac{e^2}{mc^2}=2.82\times10^{-13}cm$，故$\frac{e^4}{m^2c^4}=7.9\times10^{-26}cm^2$。假定相机半径为3cm，公式中的其他因数查附录得：$A(\theta)=0.49$，$e^{-2M}=0.93$，$p=8$，$F_{111}=4f=34.8$，$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}=83.6$。将数据代入（4-53）式中，得111衍射强度与入射强度的比值为：

$$I/I_0=2.18\times10^{-6}$$

结果表明，衍射线的强度是非常微弱的。这样微弱的衍射线作用在底片上，如果曝光时间太短，底片冲洗后不会留下可见的影相。用3kW以下的X光管进行摄照，要获得一张满意的衍射花样，曝光时间至少要十分钟以上，有时甚至数小时。

因入射线束并非严格单色，要测定I_0的绝对值比较困难；衍射线束强度绝对值的测定也就比较困难。不过在衍射分析工作中，往往只需计算和测定强度的相对值，而不需要绝对值。如果采用圆筒状底片，则在同一衍射花样中e、m、c为固定的物理常数，I_0、λ、R、V_0和V对同一物相各衍射线均相等。故衍射线的相对强度可表示为：

$$I_{相}=|F|^2P\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}A(\theta)e^{-2M} \tag{4-54}$$

因$A(\theta)$和e^{-2M}都受θ变化的影响，且两者变化方向相反，虽然它们的数值并不完全相等，但大致可以抵消，故相对强度还可表示为：

$$I_{相}=|F|^2P\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} \tag{4-55}$$

表4-4中列入了用MoK_α辐射照试样铝时的测定强度和计算相对强度。铝为面心立方晶体，其点阵常数$a=4.048Å$。测量和计算时，以最强线的强度作为100计。由表可见，测定值和计算值非常吻合。

表4-4　铝衍射线相对强度计算值

面指数	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	p	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$	$A(\theta)$	e^{-2M}	f	$I_{计}$	$I_{测}$
111	0.214	8	33.6	0.486	0.93	8.7	100	100
200	0.247	6	62.0	0.486	0.91	8.35	49.2	51
220	0.350	12	29.2	0.489	0.83	7.15	32	39
311	0.410	24	20.8	0.492	0.77	6.5	35.5	37
222	0.428	8	18.8	0.493	0.76	6.35	9.8	9.8
400	0.495	6	13.6	0.503	0.67	5.5	3.77	3.7
331	0.539	24	11.0	0.505	0.625	5.05	9.46	10.3
420	0.553	24	10.4	0.510	0.61	4.9	8.29	10.7
422	0.606	24	8.4	0.513	0.55	4.45	5.01	5.0
333,511	0.642	32	7.26	0.516	0.515	4.15	4.84	4.8
440	0.698	12	5.88	0.517	0.455	3.7	1.03	—
531	0.731	24	5.26	0.518	0.42	3.55	1.53	1.5
600,422	0.742	30	5.08	0.519	0.41	3.5	1.67	—

习题和思考题四

4-1. 为什么说衍射线束的强度与晶胞中的原子位置和种类有关?

4-2. CsCl 单位晶胞中，含有一个Cs 原子和一个Cl 原子，其坐标分别为 0，0，0 和 $\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$。试计算结构振幅，确定可反射晶面指数和布拉维点阵。

4-3. NaCl 单位晶胞中，含有四个氯原子和四个钠原子，其坐标为：

Na　0，0，0；$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，0；$\frac{1}{2}$，0，$\frac{1}{2}$；　0，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$

Cl　$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}$；0，0，$\frac{1}{2}$；　0，$\frac{1}{2}$，0；　$\frac{1}{2}$，0，0

计算结构振幅，确定可反射晶面指数和布拉维点阵。

4-4. 干涉函数是倒空间的函数，其形状大小与晶体空间的什么量有关?

4-5. 简单立方、体心立方和面心立方点阵的加权倒易点阵是否相同? 为什么?

4-6. 用CuK_α X射线照钨的德拜相，从照片上测得前四对线的θ角如下。已知钨具有体心立方点阵，其点阵常数$a=3.164$Å，CuK_α $\lambda=1.540$Å，试计算相对强度。

线号	1	2	3	4
θ 角	20.3°	29.2°	36.7°	43.6°

4-7. 用CuK_α $\lambda=1.542$Å的X射线，摄照铜的德拜相，现测出前八条线的 θ 角为，21.7°，25.3°，37.1°，45.0°，47.6°，58.5°，68.4°，72.6°，试计算相对强度。已知铜的点阵常数$a=3.615$Å。

第五章　劳厄照相法和晶体取向的测定

用连续X射线照固定单晶的方法称劳厄照相法，1912年劳厄发现晶体衍射X射线时，就是使用这种方法。方法虽然古老，但至今在晶体取向的测定上仍经常使用。

本章介绍劳厄法实验技术和衍射花样的形成原理以及晶体取向的测定等问题。

§5-1　劳厄法实验技术

一、劳厄相机

劳厄相机是结构最简单的相机，如图5-1所示，它分透射和背射两种，它们包括光阑A、试样架B和照相匣F几部份，并通过导轨、支架等组合在一起，其间距离可按需调节。当试样C位于X射线源和底片之间时，称透射劳厄照相法。如果知道任一衍射斑到底片中心的距离r_1和试样到底片的距离D后，对透射劳厄法有：

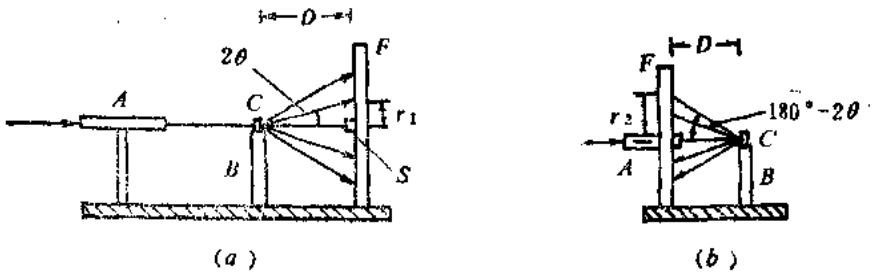


图5-1　劳厄相机示意图

(a)透射劳厄相机；(b)背射劳厄相机

$$\mathrm{tg}2\theta=\frac{r_1}{D} \tag{5-1}$$

如果X射线源和底片位于试样的同一侧时，称背射劳厄照相法，此时

$$\mathrm{tg}(180^\circ-2\theta)=\frac{r_2}{D} \tag{5-2}$$

（1）光阑

光阑也称平行光管，它是长度为4～8cm之间的金属管，截面为圆形或长方形，用它可限制入射束的发散度。管的两端或中部开有一个、两个或三个光孔，其直径为0.02～0.1cm的圆孔或相应大小的狭缝。在劳厄法中常用带有小圆孔的圆形长管光阑，称为针孔光阑，图5-2为光阑的构造及作用示意图。

图5-2(*a*)为点焦点的情况，此时只需在靠试样一端有一光孔限制X射线束的发散度即可。图5-2(*b*)为宽焦点，此时光阑两端应各设一孔。在阳极靶面的焦点上，只有画阴影的部份才起作用，称有效焦点。阴影外面部份发出的X射线因受光阑限制而不能参与衍射。图5-2(*c*)为三个光孔的光阑，除*a*、*b*两孔与图5-1(*b*)的两孔作用相同外，在靠试样一端加另一光孔*c*，它恰好不与射线束接触，不起限制光束的作用，但可消除X射线束和*b*孔相遇时所产生的散射和衍射线，从而避免底片背底加深。

（2） 照相匣

在劳厄法中用平板式照相匣，内装一张长方形或圆形照相底片，其大小按需而定。照相匣包括一个金属托盘和有黑薄膜的金属框架，两者可用螺钉组合在一起，底片则夹于托盘和黑薄膜之间。用于背射照相的金属托盘和黑薄膜中心都有孔，以便光阑能从中穿出。

（3） 试样架

试样架的作用是用于固定试样的位置，最简单的构造是一根金属杆，被研究的试样可用胶或石腊等粘在金属杆的一端。如试样需安放于一定取向，此时需使用测角器。试样粘在测角器上之后，测角器既能使试样在两个互相垂直的方向上平移，又能使试样绕两个互相垂直的轴转一定角度。

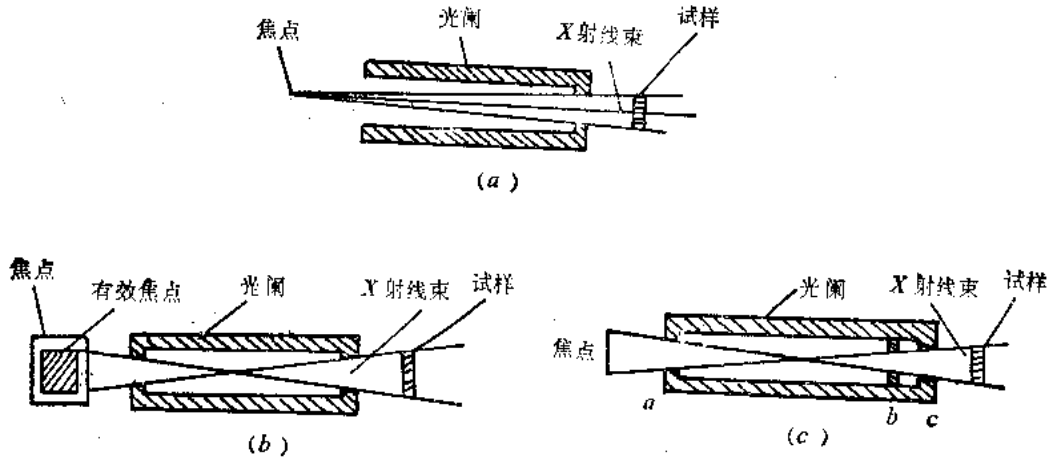


图5-2 光阑的构造和作用

(a)单孔光阑；(b)双孔光阑；(c)三孔光阑

二、试样

劳厄照相法所用试样为一单晶体，这里指的单晶体，既可以是一个孤立的单晶，也可以是多晶聚合体中某个比较大的晶粒。为了不受相邻晶粒的影响，使衍射花样仅产生于该大晶粒，入射线束的截面应小于被照晶粒。吸收系数小的试样（如铝、镁、铍等试样）适合用透射法，此时X射线穿过晶体而产生衍射。如试样吸收系数较大，则需磨制或腐蚀成极薄的薄片，使X射线可以透过，最佳的试样厚度为$\frac{1}{\mu}$。用于背射法的试样厚度和吸收系数都无限制，故在实验中应用较广。

三、实验条件的选择

劳厄法是用连续X射线照固定单晶。连续X射线的强度除随管压增加而增加外，还和X射线管靶材的原子序数成正比，故应选高原子序数的金属靶的X射线管。常用钨（$z=74$）靶X射线管，其工作电压在30～70kV之间，此时有效的X射线波长为从短波限至1～2Å。进行劳厄实验时，入射束不加滤波器。除钨靶外，还可用钼靶和铜靶，也可得到满意结果。如钼靶和铜靶的工作电压超过其激发电压时，将有标识谱产生。当试样中某一晶面组刚好与标识谱满足布拉格条件时，产生的衍射斑将特别强，但对分析工作无影响。

照相时入射线与试样架和底片平面垂直。背射法中试样到底片的距离通常为3cm，在

透射法中通常为5cm，从以后的讨论可知，诠释照片用的标准图就是在上述距离条件下绘制的。

确定试样位向的依据是照片上的衍射花样，因此必须明确底片和试样位向的相互关系。此时可在底片装入照相匣之前切去一角，摄照时将切角放在固定位置，或者在照相匣的黑薄膜前按一定方向固定一金属丝，用摄照后它在底片上留下的阴影作为参考方向。

实验时应根据试样的性质、大小和其他要求，选定阳极靶、光阑孔径、底片大小和位置，选定管电压、管电流和曝光时间等参数。劳厄照相的曝光时间可从几分钟至1小时左右，由试样和X射线管功率等决定。因衍射角增加时，试样的原子散射因数降低。故在摄照吸收系数较小的试样时，背射法的曝光时间比透射法的要大好几倍。

图5-3和图5-4分别为透射和背射劳厄照片示意图，由图可见，劳厄衍射花样为若干有规律分布的斑点。对于透射劳厄照片，衍射斑分布在椭圆上，而背射劳厄照片的衍射斑则分布在双曲线上。

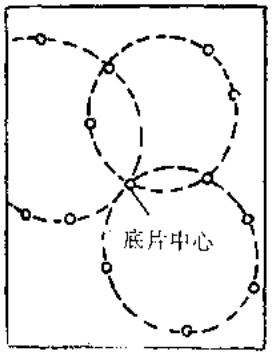


图5-3　透射劳厄照片示意图

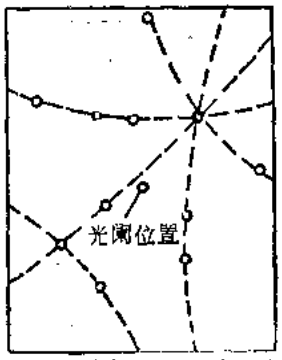


图5-4　背射劳厄照片示意图

§5-2　劳厄法成相原理

在§3-4曾经用爱瓦尔德图解法说明了劳厄相的成相原理，按这种作图法衍射线不是由一点发出，如图3-11中120反射由C点发出，而410反射由D点发出，这使有些问题的讨论不方便。如将衍射矢量方程改写成以下形式：

$$\vec{S}-\vec{S}_0=\lambda\vec{r}^* \tag{5-3}$$

可得出劳厄法的另一种爱瓦尔德图解。(5-3)式两端都是无量纲的，因$\vec{S}$和$\vec{S}_0$都是单位矢量，故反射球的半径等于1。但此时倒易点的位置与所用波长有关，它们与倒易原点的距离等于$\lambda\vec{r}^*$。

在劳厄法中，因应用的是波长介于λ_0和λ_m（最大有效波长）之间的连续谱，于是每个倒易点（000倒易原点除外）都变成指向倒易原点的倒易线段。倒易线段的一端离倒易原点距离为$\lambda_0\vec{r}^*$，另一端为$\lambda_m\vec{r}^*$，倒易线段的长度为$(\lambda_m-\lambda_0)\vec{r}^*$。倒易线段与倒易矢量不同，若干个倒易点构成倒易线段。图5-5就是按上述考虑作出的劳厄法的爱瓦尔德图解，图中倒易点100由A延伸到B，其中$OA=\lambda_0|\vec{r}^*_{100}|$，而$OB=\lambda_m|\vec{r}^*_{100}|$。因在给定的波长范围$(\lambda_m-\lambda_0)$内，倒易线段的长度随$\vec{r}^*$的增加而增加，因此，在高级反射中倒易线段将互相重叠，如200、300…所示。反射球是用单位长度的半径作出的，当倒易线段和反射球面相交时便会产生反射，此时所有的衍射线束都从同一点C作出。

用这样的爱瓦尔德图解法能解释劳厄照片上椭圆和双曲线的形成原理。因同一晶带各晶面的倒易矢量位于通过倒易原点的一个倒易平面上，该平面与对应的晶带轴垂直。倒易平面与反射球相交成一圆，圆上有倒易线段通过的地方，都对应有衍射线。因此，如图5-6所示，同一晶带的所有衍射线构成一个圆锥。入射线为圆锥的一条母线，其余母线为衍射线，晶带轴为圆锥的轴，入射线与晶带轴的夹角α为圆锥的半顶角。因底片垂直入射线而不垂直晶带轴，故晶带圆锥与底片相交的交线为过底片中心的椭圆。凡位于同一椭圆上的劳厄斑点都属于同一晶带。

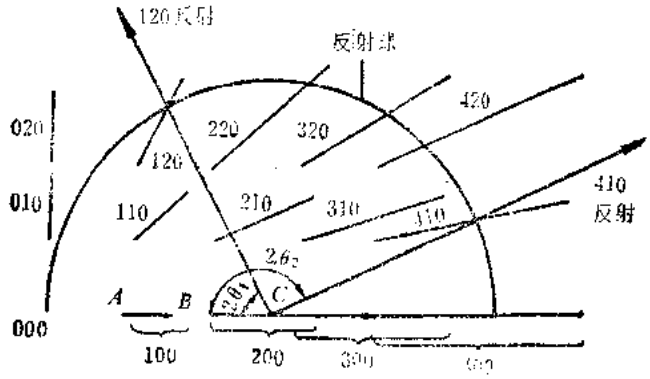


图5-5 劳厄法的爱瓦尔德图解

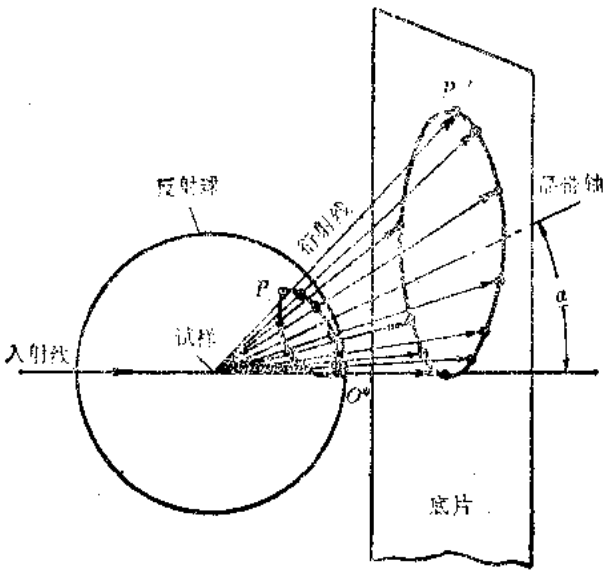


图5-6 晶带椭圆的形成原理

在试样到底片的距离一定的情况下，晶带椭圆的大小由入射线与晶带轴的夹角α决定。随α角的增加，晶带圆锥顶角增大，晶带椭圆增大。原则上讲，$\alpha<45°$时，所得到的都是过原点的椭圆。当$\alpha=45°$时，得到的是抛物线。当$45°<\alpha<90°$时，在背射劳厄相上得到图5-7所示的双曲线，而同时在透射劳厄相上则为抛物线。当$\alpha=90°$时，圆锥变成平面，该平面和透射、背射的底片相交成过中心的直线，衍射斑则分布在该直线上，

因劳厄法是用连续X射线照固定单晶，故对同一晶面来说，各种波长的X射线都与它成相同的掠射角，因此，该晶面的多级反射在劳厄花样上形成同一衍射斑点。即是说，连续谱

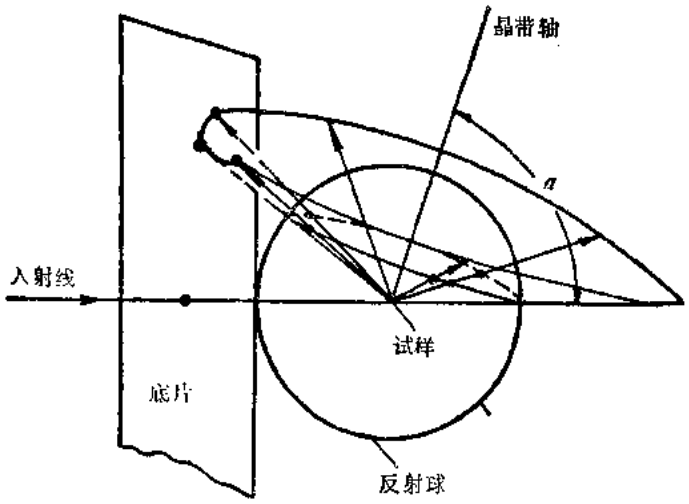


图5-7 晶带双曲线的形成原理

中波长为λ、$\frac{\lambda}{2}$、$\frac{\lambda}{3}$……的X射线的衍射方向一致，产生同一衍射斑点。当波长为λ的X射线照在面间距为d的晶面上时，如 $2d\sin\theta=\lambda$，则 $2d\sin\theta=2\times\left(\frac{\lambda}{2}\right)$，$2d\sin\theta=3\times\left(\frac{\lambda}{3}\right)$，……，由此可见，波长$\lambda$的1级反射，与谐波$\frac{\lambda}{2}$的2级和$\frac{\lambda}{3}$的3级反射重合。

因晶体取向确定之后，其晶面与入射线之间的夹角θ为某一固定值，此时即使改变该晶面的面间距，总有可能从连续谱中选出相应的波长沿θ方向反射。即是说，晶体方位固定之后，即使该晶体的单位晶胞大小发生变化，任何一个劳厄斑点的位置都不会改变。由此可见，取向和结构类型相同的两种晶体，尽管点阵常数不同，仍能形成相同的衍射花样。

§5-3 背射劳厄法测定晶体取向

晶体取向就是指该晶体三个晶轴的取向。为了描述这种取向，常以单晶样品外观的一些特殊方向（如单晶体的棱、平面或任何标记）作为参考坐标系，显然如能测出晶轴与参考坐标轴之间的夹角，晶体取向即被确定，这样，不可见的晶轴坐标就可借助可见的晶体外观特殊方向加以描述。

单晶体的外观参考坐标选定之后，应固定它与底片的相对取向关系，并将它平移到底片上，即在底片前固定一根与晶体外观参考坐标轴（如棱、边等）平行的金属丝，以便使外观特殊方向在底片上留下印痕。单晶体劳厄衍射花样由底片上的一组衍射斑组成，而这组衍射斑的位置则由晶体结构和取向决定。显然，如对底片上的外观特殊方向和衍射斑作极射赤面投影，并对衍射斑进行指数标定后，就能量出晶向（或晶面）与外观特殊方向之间的夹角，晶体取向即被确定。

为了避免在暗室冲洗底片过程中将正反面搞混，习惯上从样品看过去，将底片的右上角切掉，以便判定；也可将底片前作记号的金属丝弯成"Γ"形，并让弯勾指向右方。

一、由衍射花样作晶体的极射赤面投影

由劳厄衍射花样上的斑点位置去测晶体的取向，首先应确定各斑点是由什么指数的晶面反射而得到的，即对衍射斑点进行指标化。要将劳厄衍射花样指标化，应先将衍射花样转化为极射赤面投影。

图5-8为背射劳厄法的一个剖视图，单晶样品位于参考球的球心C，参考球半径为r，投影面和底片平行，且与参考球相切于O。B为任意一个衍射斑点，CN和CN'是产生该衍射的晶面的法线，交参考球于N和N'点。以S为观察点，与极点N'相连，连线延长后交投影面于B'，该点即为衍射斑B的极射赤面投影，或者为产生该衍射斑的晶面的极射赤面投影。假如晶面平行于入射X射线方向，其法线为CP，它的极射赤面投影在投影基圆(半径$R=2r$)圆周上的Q点处。由图5-8可见，在量出衍射斑到底片中心的距离AB和已知试样到底片的距离D后，可以求出θ角，进而求出投影点到投影图心的距离OB'，即

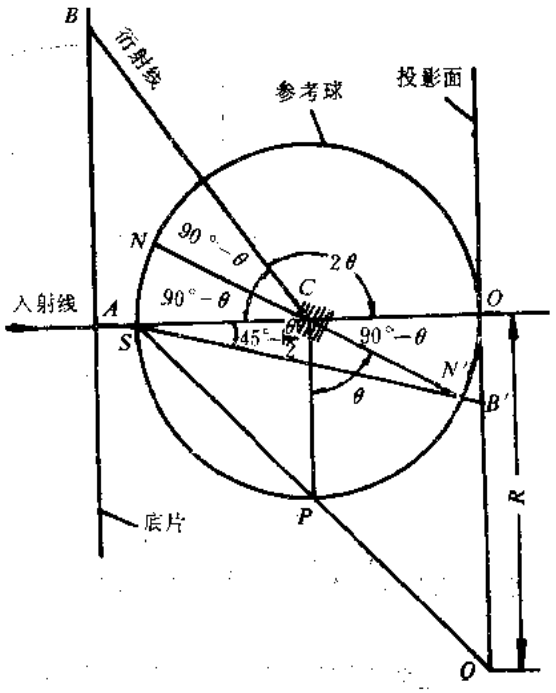


图5-8　衍射斑点B与极射赤面投影点B'之间的关系

$$AB=AC\mathrm{tg}(180^\circ-2\theta)=D\mathrm{tg}(180^\circ-2\theta) \tag{5-4}$$

和

$$OB'=SO\mathrm{tg}\left(45^\circ-\frac{\theta}{2}\right)=2r\mathrm{tg}\left(45^\circ-\frac{\theta}{2}\right)=R\mathrm{tg}\left(45^\circ-\frac{\theta}{2}\right) \tag{5-5}$$

由图5-8可见，如沿X射线入射方向看去，衍射斑点B在底片的左方，而相应晶面的极射赤面投影点B'在投影图的右方。假如将底片平移，使底片中心和投影图中心重合，则B和B'点应在通过中心的同一条直线的两方，它们离投影图中心的距离可用(5-4)和(5-5)式求出。在D和R一定的情况下，用不同的θ值代入(5-4)和(5-5)式，可算出一组AB和OB'值，用这些数值可以作出图5-9所示的极射赤面投影尺。将投影尺的中心点与投影图的中心重合，由斑点离中心的距离AB，就能从投影尺上找到投影点的距离OB'。

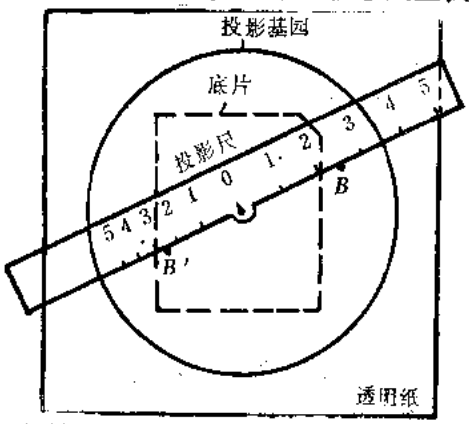


图5-9　极射赤面投影尺的使用方法（背射法照相）

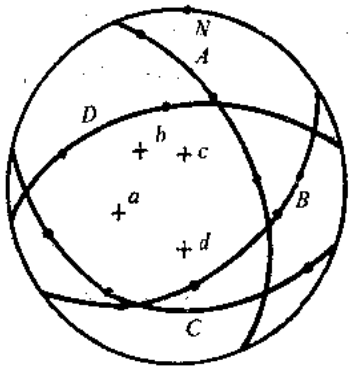


图5-10　晶带双曲线的极射赤面投影

由图5-8的几何关系看出，反射晶面的极射赤面投影点离投影图心为$90^\circ-\theta$，因此，由AB

和D算出θ角之后，用乌氏网可以求B'点。此时只需将描有衍射花样的投影图心与乌氏网中心重合，然后将要投影的衍射斑转至赤道上，则在赤道的另一边离投影图心为$90^\circ-\theta$的一点就是要求的B'点。将所有劳厄斑点的极射赤面投影全部绘好后，便得到图5-10所示的极射赤面投影图（图中没有标出对应的衍射斑点）。同一晶带的极射赤面投影位于一个大圆弧上，故背射劳厄衍射花样的双曲线上的斑点的极射赤面投影应位于一个大圆弧上。转动绘有极射赤面投影图的透明纸，使晶带大圆弧分别与乌氏网的某个大圆弧重合，从大圆弧沿赤道向内量$_9 0^\circ$，即得该晶带的晶带轴的极射赤面投影，图5-10中的a、b、c、d即为A、B、C、D晶带的晶带轴的极射赤面投影。投影基圆上的N点为竖直向上的外观参考方向的极点。

二、极射赤面投影点的指标化

作出每个衍射斑点的极射赤面投影之后，可以用两种方法进行指数标定。一种方法是用乌氏网量投影点之间的夹角，所得数据与晶面夹角表对比，就能推测出各个投影点所对应的晶面指数；另一种办法是将绘制的极射赤面投影图与标准极图比较。因绘制的极射赤面投影图是选平行于底片平面的面为投影面，而标准极图是以某低指数晶面为投影面，为了进行比较，应将绘制的投影图转换为某晶面为投影面的投影图。例如，要将图5-10的极射赤面投影转换到以晶带平面A为投影面时，应在乌氏网的帮助下将晶带大圆A转动到投影基圆的圆周上，也就是将a转到投影基圆的中心。与此同时，其余晶带中斑点的极射赤面投影也沿其所在的纬线小圆弧转同样的角度。然后将转换投影面以后的极射赤面投影图与标准极图进行比较，直到所有的极射赤面投影点都与某标准极图上的点重合为止。此时每个投影点下面所重合的那个标准极图极点的指数，便是该投影点对应晶面的指数。

三、晶体取向的测定

如前所述，晶体取向就是指该晶体三个晶轴的取向，晶轴的取向确定之后，晶体的所有晶面和晶向的取向即被确定。因此，在极射赤面投影图上标出几个低指数晶带轴，如[100]、[110]和[111]的极点指数之后，用乌氏网测量出它们与试样外观参考方向之间的夹角，晶体取向即被确定。

四、格伦林格图法

除了用极射赤面投影尺根据衍射花样作晶体的投影外，还可用格伦林格（Greninger, A. B.）提出的一种图将背射劳厄衍射花样转变成极射赤面投影。制作格氏图比较费事，但一经制好可以长期使用。

图5-11为格氏图，将透明的格氏图与照相底片重合，就能由斑点在底片上的位置X和Y，直接读出产生该衍射斑的晶面法线在空间的坐标γ和δ。

现在的问题是如何由衍射斑点S的坐标X和Y确定γ和δ。图5-12给出了衍射斑点S在底片上的位置(X, Y)与面法线空间坐标(γ, δ)之间的关系。由图可见，入射线束与OZ轴垂合，而X轴和Y轴则位于底片平面上。现假定某晶带轴位于YOZ平面内，它与Y轴之间有一倾角γ。属于该晶带的所有晶面的法线位于垂直于晶带轴的一个平面上，该平面与XOZ面夹角为γ，与底片相交得AB直线，而衍射斑则位于HK双曲线上。晶面C属于上述晶带，其法线为CN，从它反射的X射线在S处与底片相遇。假定入射线、衍射线与法线的夹角为σ，OS

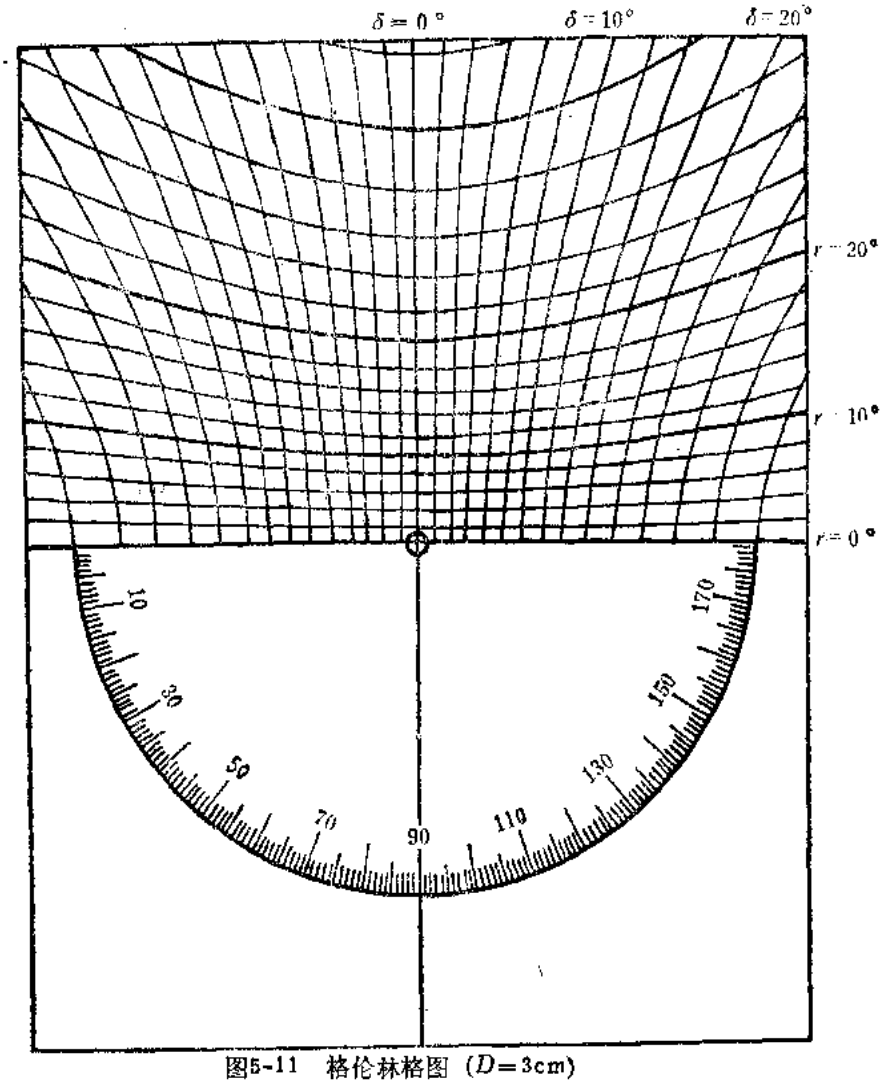


图5-11　格伦林格图（$D=3$cm）

与OY的夹角为μ，则

$X=OS\sin\mu$，$Y=OS\cos\mu$，$OS=OC\mathrm{tg}2\sigma$

式中OC等于D，为试样至底片的距离。角度μ和σ可根据γ和δ由下式求得，即

$$\mathrm{tg}\mu=\frac{FN}{FO}=\frac{CF\mathrm{tg}\delta}{CF\sin\gamma}=\frac{\mathrm{tg}\delta}{\sin\gamma}$$

$$\mathrm{tg}\sigma=\frac{ON}{OC}=\left(\frac{FN}{\sin\mu}\right)\left(\frac{1}{CF\cos\gamma}\right)$$

$$=\left(\frac{CF\mathrm{tg}\delta}{\sin\mu}\right)\left(\frac{1}{CF\cos\gamma}\right)=\frac{\mathrm{tg}\delta}{\sin\mu\cos\gamma}$$

利用上述方程，对给定的γ、δ和试样至底片的距离D，就能算出相应的(X,Y)。但在作图时标注的不是(X,Y)，而是对应的γ和δ，所得结果就是格氏图。图5-11为一张2°间隔的格氏

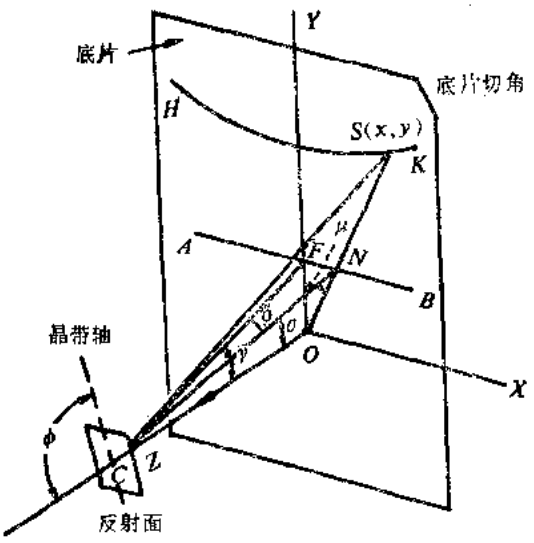


图5-12　衍射斑与晶面法线的关系

图，它是在$D=2$cm的条件下制作的。从左向右的双曲线为γ值恒定的双曲线，其中每一条双曲线都是晶带轴与底片平面呈倾角γ时，由同晶带各晶面反射的衍射斑点的轨迹。如将δ值相同的各点相连，便得到由顶部走向底部的另一套双曲线。网的下部绘有一个分度规，用它可以测量投影时的转角。为了使用方便，格氏图常用透明的照相底片制成。

应用格氏图时将它叠在劳厄照片上，令其中心与照片的中心重合，而格氏图的Y轴与照片上金属丝的印痕重合或平行（印痕过中心时重合），从而可读出每个衍射斑点对应晶面法线的角坐标γ和δ，如图5-13(a)所示。在图中底片的切角与摄照时相反被安放在左上角，此因底片平面为投影面，观察点在晶体一侧，而阅读投影图在X射线源一侧。由衍射斑点测定的γ和δ角，按图5-13(b)的方式将产生衍射斑的晶面投影在透明纸上。作投影时，将垫在透明纸下面的乌氏网的南北极水平放置，此时γ值恒定的各条双曲线上的衍射斑点，均系来自同晶带的晶面，因此作投影时，这些面的极点必定位于同一大圆弧上。

对应于底片下部的各个衍射斑点，其相应晶面法线的角坐标γ和δ，只需将格氏图颠倒应用便可读出。

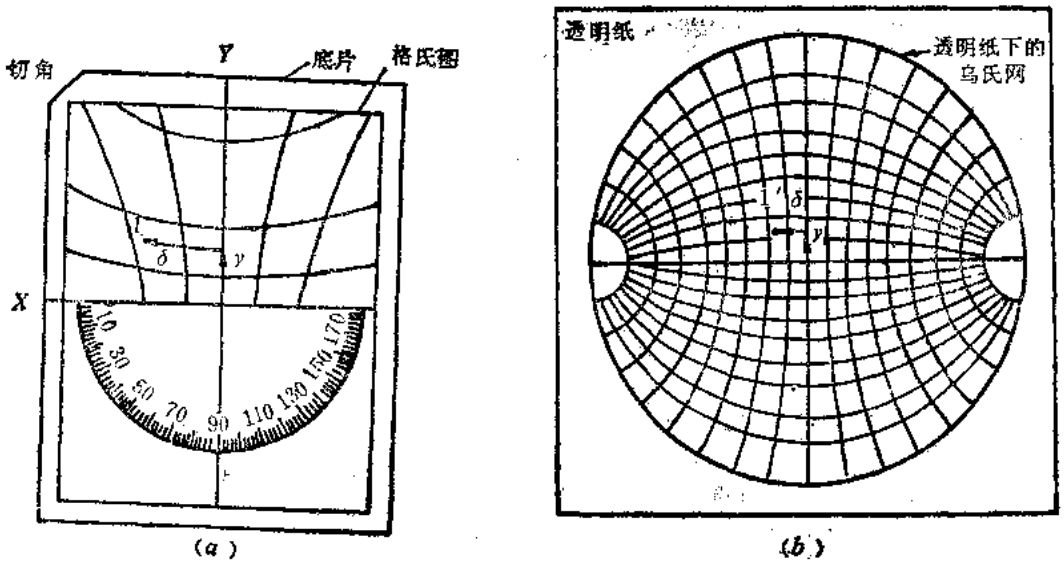


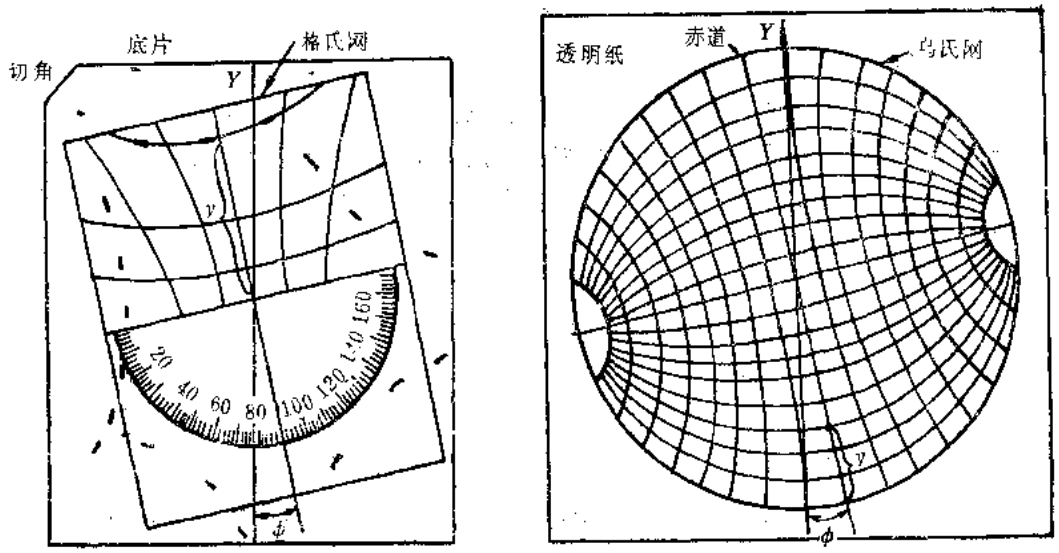
图5-13 用格氏图作劳厄斑点的极射赤面投影

(a) 由劳厄斑点位置读(γ, δ)；(b) 由 (γ, δ) 作晶面投影

利用格氏图除了按上述方法作晶面的极射赤面投影外，还可按图5-14的关系作晶带轴的投影。在图5-14(a)中，属于晶带A的晶面的衍射斑位于一双曲线上，晶带A的晶带轴与底片的夹角为γ，它在底片上的正投影与格氏图纵轴重合，并与底片的纵轴（试样的外观特殊方向）夹角为ϕ。γ和ϕ就能描述晶带轴在空间的方位，由照片上测定几条有衍射斑的双曲线对应的γ和ϕ，并按图5-14(b)的方式进行投影，在标出各晶带轴的指数之后，晶体取向也可确定。

§5-4 透射劳厄法测定晶体取向

对吸收系数比较小的试样，可用透射劳厄法测定晶体的取向，在实验时首先需要固定试



(a) (b)

图5-14 用格氏图作晶带轴的极射赤面投影

(a) 由晶带双曲线读(γ, ϕ); (b)由 (γ, ϕ) 作晶带轴的投影

样和底片之间的取向关系，其方法与背射劳厄法相同。

透射劳厄法的衍射几何及投影几何如图5-15所示。由图可见：

$$AB=AC\mathrm{tg}2\theta=D\mathrm{tg}2\theta \tag{5-6}$$

式中AB为衍射斑B离底片中心的距离，D为试样至底片的距离，由（5-6）式可以求θ角。产生衍射斑点B的晶面的极射赤面投影为B'点，它离投影图中心的距离为：

$$OB'=SO\mathrm{tg}\left(45^\circ-\frac{\theta}{2}\right)=R\mathrm{tg}\left(45^\circ-\frac{\theta}{2}\right) \tag{5-7}$$

在投影基圆半径R确定之后，由（5-7）式可以求出投影点离投影图中心的距离OB'。

由（5-6）及（5-7）式可以看出，在透射劳厄法范围内($\theta<45^\circ$)，当θ越接近45°时，

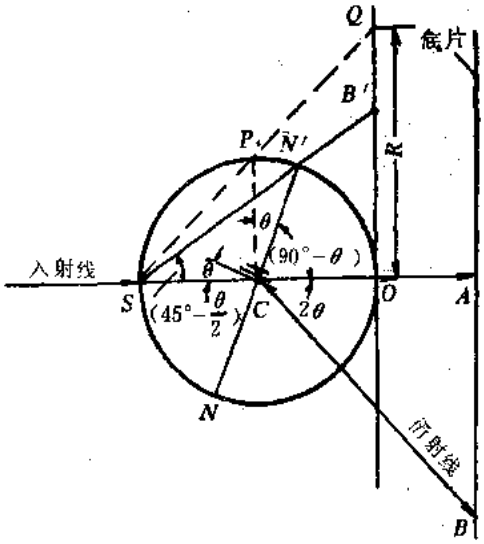


图5-15 衍射斑点B与对应晶面的极射赤面投影B'的关系

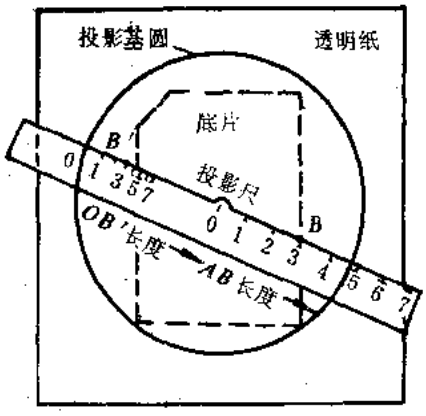


图5-16 极射赤面投影尺的使用方法（透射法照相）

AB值越大，相应的OB'越小。相反，当θ越小时，AB越小，但OB'越大。当$\theta=0°$时，$AB=0$，$OB'=R$。利用（5-6）和（5-7）式可以作透射劳厄法的极射赤面投影尺，如图5-16所示。

由透射劳厄衍射花样作极射赤面投影的方法和背射法相同，这时底片和投影面在试样的同侧，阅读投影图应逆入射线方向进行，故底片的切角在左上方，与摄照时相同。摄照时从试样看底片，切角为右上方，逆入射线方向观察则在左上方，如图5-16所示。

因透射劳厄法的θ角都小于45°，所以在它的极射赤面投影图上，极点位置都靠近基圆。相反在背射劳厄法中，其极射赤面投影点都在靠近图中心附近。

透射劳厄法的指数标定方法与背射劳厄法相同。和格氏图类似，在透射劳厄法中有梁哈特图(Leonhardt chart)。

除了用照相法进行晶体取向测定外，还可用衍射仪法进行晶体取向的测定。

劳厄照相法除了用于测定晶体取向之外，还可测定晶体的对称性。根据金相试样上滑移线或孪晶边界和试样表面所成夹角，用劳厄照相和极射赤面投影方法，可以测定滑移面或孪生面的指数。

习题和思考题五

5-1. 在劳厄照相中面指数为（$nh\ nk\ nl$）的一组面（n为任意整数），其反射线的分布情况如何？

5-2. 试比较解释劳厄相成相原理的两种爱瓦尔德图解的差异。

5-3. 多晶衍射圆锥与单晶衍射圆锥有何不同？

5-4. 现摄一张铝单晶的透射劳厄相，单晶到底片的距离为5cm，如果晶体的（200）面与入射线的夹角为5°，欲产生11^1反射时，管压至少应等于多少？斑点离图相中心的距离多大？

5-5. 用铝单晶摄一背射劳厄相，管电压为50kV，晶体的（111）面与入射线成88°的交角，试问该面反射的X射线有几级（假定大于2Å的波长太弱而不予计及）？

5-6. 假定试样到底片的距离为3cm，投影基圆直径为20cm，试绘制背射劳厄相的极射赤面投影尺。

5-7. 假定试样到底片的距离为5cm，投影基圆直径为20cm，试绘制透射劳厄相的极射赤面投影尺。

5-8. 用铝单晶摄一张背射劳厄相，晶体到底片的距离为3cm，顺入射线方向去阅读底片，测得各劳厄衍射斑的座标x(mm)、y(mm)为：

斑点号	x	y	斑点号	x	y	斑点号	x	y
1	6.6	2.3	6	7.1	30.7	11	30.7	10.2
2	11.4	17.8	7	12.9	17.5	12	43.2	30.2
3	31.8	45.7	8	18.8	7.9	13	19.3	35.8
4	33.5	10.2	9	11.2	31.5	14	20.1	24.1
5	3.3	40.9	10	27.9	45.7	15	23.4	6.6

试用格氏图和乌氏网确定铝单晶的取向。

第六章　粉末照相法和点阵常数精确测定

粉末照相法是用单色（或标识）X射线照转动（或固定）多晶体试样，并用照相底片记录衍射花样的一种实验方法。试样可为块、板、丝等形状，但最常用粉末状，故称粉末法或多晶粉末法。根据相机结构的不同，多晶粉末法又分为德拜-谢乐法、聚焦照相法、平板底片照相法及高低温照相法等。方法虽异，但多晶成相原理相同。

本章着重介绍德拜-谢乐法和点阵常数的精确测定，其他几种方法仅作简单讨论。

§6-1　多晶粉末法的成相原理

在第三章§3-4中，已经用爱瓦尔德作图法说明了多晶粉末法的成相原理，现在从X射线被晶面反射的角度来讨论这一问题。

首先需要说明对绝大多数无织构的材料来说，在很小的体积内含有数量极大且取向任意的晶粒，这些晶粒的平均线性大小一般不超过1μm。如果晶粒的线性大小为1μm，在被照射的1mm³体积内含有的晶粒数为：

$$1\text{mm}^3/(10^{-3}\text{mm})^3=10^9$$

即10亿个。

现研究某一特殊的HKL反射，试样中可能有图6-1(a)所示的晶粒，其取向碰巧呈正确的布拉格角，相应产生一条反射线。由于数量极大的晶粒取向的任意性，必然有若干晶粒的同一$\{HKL\}$面族中的各（HKL）晶面，与入射线也呈正确的布拉格角而反射。这些反射线与入射线都成2θ角，故构成图6-1(b)所示的粉末衍射圆锥，入射线为圆锥的轴，反射线为圆锥的母线，2θ为圆锥的半顶角。由于数量极大的晶粒取向的任意性，还会有若干另外的晶粒，它们的其他$\{HKL\}$面族中的各（HKL）晶面，会在另外的一些θ角处于反射位置，这些反射线构成另外的反射圆锥，如图6-2(a)所示。显然，这些反射圆锥是同轴的，它们的轴就是入射线。由布拉格定律$2d\sin\theta=\lambda$可知，面间距越小的晶面，圆锥的半顶角越大。因最大半顶角为180°，故能参与反射的晶面组数是有限的，如前所述，其限制为$d>\frac{\lambda}{2}$。

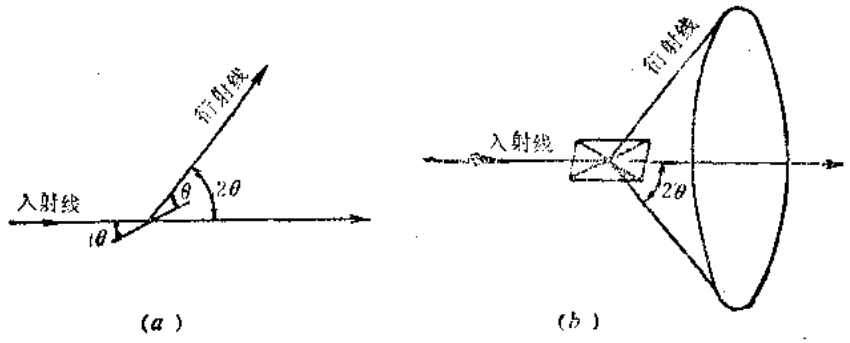


图6-1　多晶衍射圆锥的形成

(a)　一个晶粒的反射；(b)若干晶粒的反射

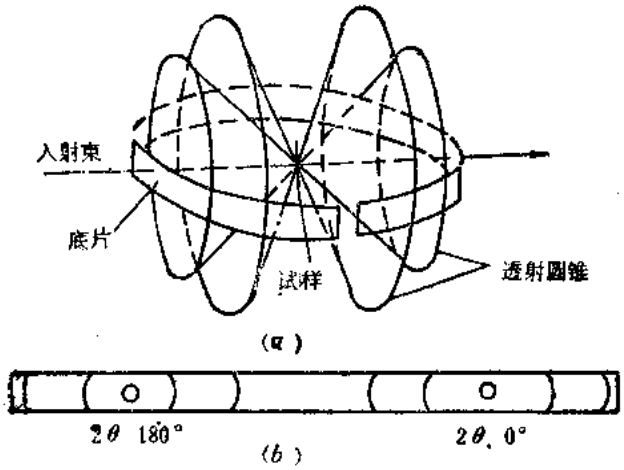


图6-2 多晶试样的圆环状底片照相

(a) 摄照几何；(b) 展平后的底片

垂直于入射束安放平板底片去记录衍射花样的方法，就是平板底片照相法。一组衍射圆锥与处于透射和背射位置的平板底片相交，得到一组同心衍射圆环。$2\theta<90°$的区域称前反射区，而$2\theta>90°$的区域则称背反射区。因平板底片尺寸有限，2θ在60°～120的衍射线无法与底片相交。

如图6-2(a)所示，当用卷成圆环状的长条底片记录衍射花样，并将试样置于圆环中心时，则各衍射圆锥与长条底片相交成若干弧线对；展平后的长条底片上的衍射花样如图6-2(b)所示。用卷成圆环状长条底片记录位于环心位置试样的衍射花样的方法，称德拜-谢乐法或德拜法。

将X射线管焦点、长条状底片和有一定曲率的试样置于同一聚焦圆上进行摄照，就称聚焦照相法。有关聚焦照相法的内容，将在§6-5介绍。

§6-2 德 拜 法

一、德拜相机

（1） 德拜相机的结构

图6-3为德拜相机结构示意图，它由相机圆筒、光阑、承光管和位于筒心位置的试样架组成。

相机圆筒上、下各有一个结合非常紧密的盖子，安装底片和试样时，可将上盖取掉。圆筒内壁供安装底片用，上、下盖上的金属卡环使底片紧贴光滑的内壁，因此，底片圆环的直径似近等于圆筒的直径。为了简化计算，德拜相机的内径常加工成57.3mm或114.6mm。由图6-4德拜法的衍射几何可知

$$2l=4\theta R \tag{6-1}$$

或

$$\theta=\frac{2l}{4R}(\text{弧度})=\frac{2l}{4R}\times 57.3(\text{度}) \tag{6-2}$$

式中$2l$为弧线对之间的距离，R为相机半径。当$2R=57.3$mm时，相机内壁圆周长为180mm，对应的圆心角为360°，故底片上1mm的长度，对应于2°圆心角，由（6-2）式可知，此时θ

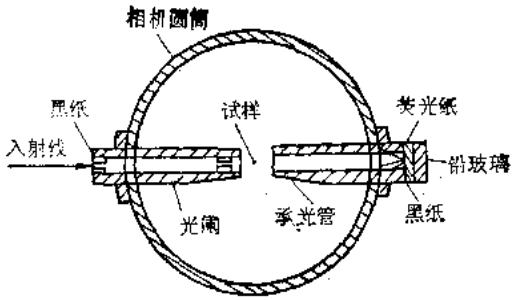


图6-3 德拜相机结构示意图

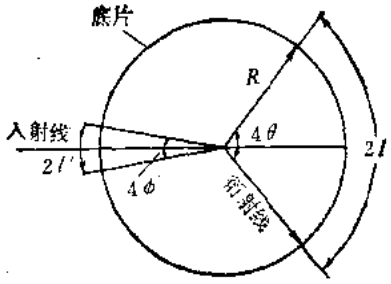


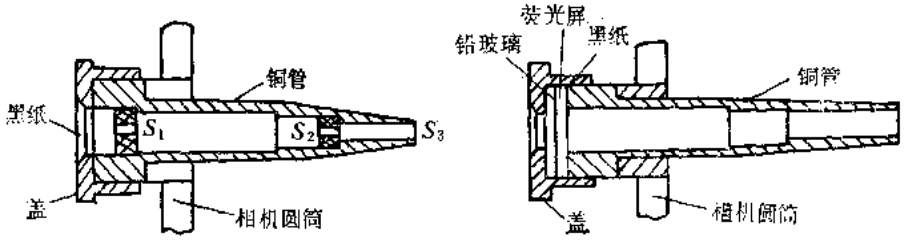
图6-4 德拜法衍射几何

$=l$。同理，$2R=114.6$mm的相机，底片上1mm的长度对应于1°圆心角，而$\theta=\frac{l}{2}$。

试样架固定在上盖，并位于相机圆筒的轴线上，可用一马达带动它转动。试样架上设有调中心的部件，调正中之后使试样旋转过程中其轴线始终与相机圆筒轴线相重合。

相机圆筒壁的半高处有一孔，供插入不同孔径的光阑用。光阑的作用是限制照射到样品的光束的大小和发散度。如图6-5(a)所示，孔径为0.2～1.2mm的圆孔光阑，起限制光束的作用。为了消除在入射X射线的作用下S_2产生的衍射花样对底片的影响，设置内径比S_2大的S_3，使S_2产生的衍射线和散射线被S_3吸收。

在插光阑的相机圆筒的对面半高处，设置有插承光管的孔。承光管的结构如图6-5(b)所示，它包括让X射线通过的小铜管以及在管底部安放的黑纸、荧光纸和铅玻离。黑纸可以挡住可见光到相机内的去路，荧光纸可显示X射线的有无和位置，铅玻璃则可防护X射线对人体的有害影响。承光管有两个作用，其一可以检查X射线对样品的照准情况，其二可以将透过试样后入射线在管内产生的衍射线和散射线吸收。如果没有承光管，由于透过试样的X射线作用，将在相机壁上产生衍射和散射，这些射线将混入样品的衍射花样，给分析带来困难。



(a)　　(b)

图6-5 光阑和承光管
(a)光阑；(b)承光管

（2） 德拜相机的分辨本领

由（6-1）式可知，对一套固定的衍射圆锥来说，随着所用相机半径的增加，衍射弧线对之间的距离增加，即分开相邻线条的本领增加。为了描述相机分辨最近邻线条的能力，引入相机分辨本领这一物理量，其定义为：

$$\psi=\Delta l/(\Delta d/d) \tag{6-3}$$

式中Δl为面间距相差Δd的两组晶面衍射线条之间的距离。因此，分辨本领是指相机将面间距相差Δd的两组晶面的反射线在照片上的分开距离Δl。ψ越大，面间距相差Δd的两组晶面的分开距离Δl越大。

对于德拜相机，$\Delta l=2R\Delta\theta$。$\frac{\Delta d}{d}$可以对布拉格方程微分得到，即

$$2\Delta d\sin\theta+2d\cos\theta\cdot\Delta\theta=0$$

或

$$\frac{\Delta d}{d}=-\operatorname{ctg}\theta\cdot\Delta\theta$$

故

$$\psi=\frac{\Delta l}{(\Delta d/d)}=-2R\operatorname{tg}\theta \tag{6-4}$$

式中负号说明当Δd为增量时，Δl为减量。在式（6-4）中引入布拉格方程可得：

$$\psi=-2R\frac{\sin\theta}{\sqrt{1-\sin^2\theta}}=-2R\frac{\lambda}{\sqrt{4d^2-\lambda^2}} \tag{6-5}$$

(6-4)和(6-5)式说明，相机半径越大，相机分辨本领越大，衍射线条分得越开。但增大相机半径，曝光时间会增加。因此，除复杂衍射花样之外，一般仍用半径小的$2R=57.3$mm的相机。另外，衍射角越大，ψ越大，因此，在低角度无法分开的K_α双线在高角度能够分开。最后，在相机半径相同的情况下，波长越长，相机的分辨本领越高，说明用长波长的X射线能将衍射线条之间的距离拉开。

二、试样的制备

对金属丝，常腐蚀成直径为1mm以下的细丝，取长1cm左右的一段作为试样。但金属丝常有织构，使衍射圆环上强度分布不均匀，影响分析结果。

无论是板、块、丝状金属材料或者是非金属材料，都可经过加工后做成粉末试样。对于脆性材料可先将其打碎，然后用玛瑙或瓷质乳钵研细，而非脆性物质可用锉刀锉成细粉。所得粉末需经过325目的筛孔，如粉末颗粒太粗，所得衍射环不连续。对称性比较高的晶体物质，因多重性因数大，反射几率较大，其粉末能通过200目筛孔者，也能得到满意的衍射花样。

经锉或者研磨得到的粉末，往往因加工而产生内应力，应该用真空退火的方法消除内应力。另外，如果试样由脆性不同的两相组成，脆性大的相较脆性小的相易磨成粉，因此，不能经一次筛选后就用通过筛孔的细粉直接做试样，因为这样的试样不能完全反映材料的真实组成情况。

粉末试样的制备方法有以下几种：



图6-6　粉末试样示意图

(a)　玻璃丝粘接；(b)　毛细管填充

1. 用细玻璃丝涂胶水后粘结粉末，做成图6-6(*a*)所示的试样。在粘粉末时应重复多次，即每涂一层胶水，粘上一层粉末，并用手指轻轻捻动，直至做成直径为0.4～0.8mm的样品为止。

2. 将粉末用胶水调和，然后填入金属毛细管中压紧，用金属丝推出1～2mm作为试样，如图6-6(*b*)所示。金属毛细管可作为试样支承，以便安装在试样架上。

3. 将粉末填充于硼酸锂玻璃、醋酸纤维、石英等制成的毛细管中，石英毛细管制成的试样可用于高温粉末照相。

三、底片的安装

用于衍射分析的X光底片，一般为双面乳胶片。精确测定点阵常数时，采用单面乳胶底片。底片在暗室中切成长条状，其大小由相机的尺寸决定，然后用打孔器在底片上打孔，孔的位置由安装方法决定。

1. 正装法：如图6-7(*a*)所示，底片正中有一个供插入承光管的圆孔，而两端各有一个半圆孔。当底片卷成圆环时，两个半圆孔构成一个圆孔，光阑从中插入相机。2θ较小的衍射线，除去接近0°者因受承光管影响不能出现外，其余线条均能记录在底片上。在物相分析等工作中常用此法。

2. 倒装法：如图6-7(*b*)所示，底片打孔情况与正装法相同，但底片中间的孔处于光阑位置，而两个半圆孔处于承光管位置。2θ较大的线条，除去接近180°者因受光阑阻挡不能显现外，其余线条都出现在底片上。测定点阵常数时常用此法。

3. 不对称装法：如图6-7(*c*)所示，底片上打两个圆孔，两圆孔中心距离为πR。两孔中分别插入光阑和承光管，因此，衍射线对以两圆孔为中心对称分布。由衍射线对的几何位置定出两圆孔的位置后，就能求出相机的有效半径，由此可以校正相机半径不准确和底片伸缩引起的误差，故该法用于点阵常数的精确测定。

现讨论相机有效半径的计算方法。设线对11′至任选起量点O的距离为l_1和l_1'，线对22′的距离为l_2和l_2'……，由图可见，相机有效半径R满足以下关系：

$$\begin{aligned}\pi R&=OA-OB\\&=\left(\frac{l_1+l_1'}{2}+\frac{l_2+l_2'}{2}\right)/2-\left(\frac{l_3+l_3'}{2}+\frac{l_4+l_4'}{2}+\frac{l_5+l_5'}{2}\right)/3\\&=\frac{1}{2}\left(\frac{l_1+l_1'+l_2+l_2'}{2}-\frac{l_3+l_3'+l_4+l_4'+l_5+l_5'}{3}\right)\end{aligned}$$

在一般情况下，当底片上前反射区有m对衍射线和背反射区有n对衍射线时，相机的有效半径由下式确定：

$$\pi R=\frac{1}{2}\left(\underbrace{\frac{l_1+l_1'}{}+\frac{l_2+l_2'}{}+\cdots+\frac{l_m+l_m'}{}}_{m}-\underbrace{\frac{l_{m+1}+l_{m+1}'}{}+\cdots+\frac{l_{m+n}+l_{m+n}'}{}}_{n}\right)\qquad(6\text{-}6)$$

四、辐射的选择和单色化

（1） 辐射的选择

辐射的选择是指被研究的试样确定之后，应选择一种合适的阳极发出的X射线去照试样，以便获得一张清晰的衍射花样。

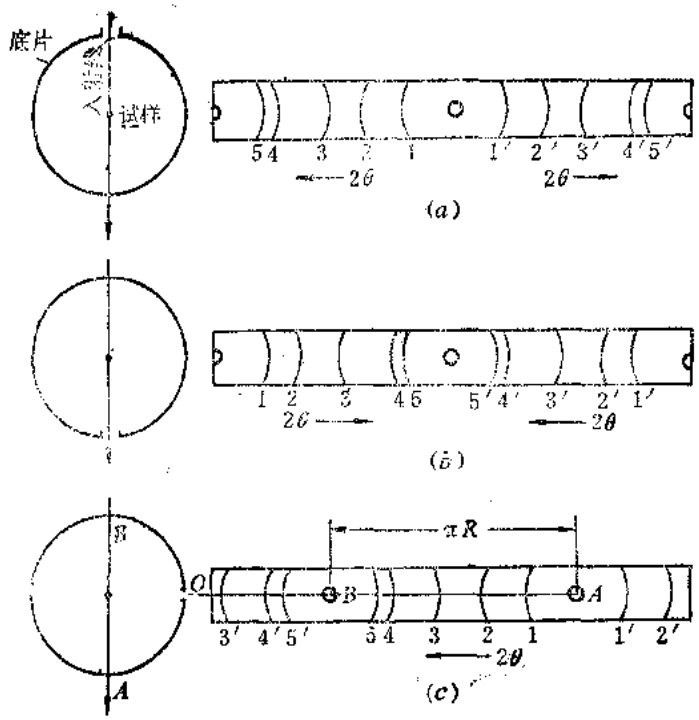


图6-7 德拜相机中底片的安装方法

(a) 正装法；(b) 倒装法；(c) 不对称装法

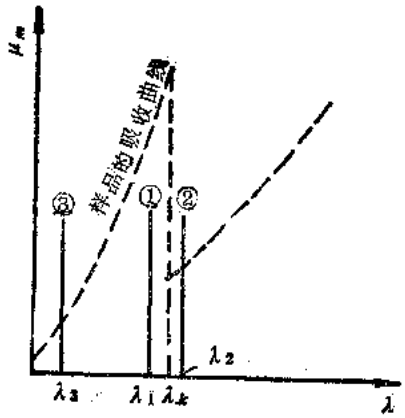


图6-8 辐射选择原理图

① 不合适；②、③合适

要获得一张清晰的衍射花样，应尽量避免激发样品的K系荧光X射线，因它会使背底加深，甚至掩盖了衍射花样，因此辐射选择的基本原则是避免样品产生大量的荧光X射线。假定图6-8为试样的吸收系数μ_m与照射波长λ之间的关系，如前所述，当选用阳极发出的X射线波长刚好比试样K吸收限波长λ_K短，并位于图中λ_1位置时，样品将被激发大量荧光，产生强的背底，以致将有用的衍射花样掩盖，这种波长的辐射是不适合的。如果所选辐射的波长为图中的λ_2，它稍大于试样的λ_K，就不会激发K系荧光X射线，而能得到清晰的衍射花样。如果上述条件不能满足，但能找到图中λ_3这种短波辐射，也能得到理想的衍射花样。此时虽然$\lambda_3<\lambda_K$，能激发K系荧光，但因此种波长甚短，K电子吸收很少，荧光并不太强。

经过以上分析，由阳极靶发出的标识谱波长数据和各种物质K吸收限数据，归纳辐射选择的原则为：1. 一般情况下应使$Z_{靶}\leqslant Z_{样}$，在迫不得已的情况下$Z_{靶}=Z_{样}+1$；2. $Z_{靶}\gg Z_{样}$，用Mo靶照铝就属这种情况。

在满足上述原则的前提下，如果希望照片上多出现几对衍射线，可选波长短的辐射，这是因为能参与反射的晶面的面间距应满足$d\geqslant\frac{\lambda}{2}$的条件，波长越短，能满足这一条件的晶面越多。相反如果希望照片上线条少一些，则选长波长的辐射。在精确测定点阵常数时，希望在高角度区（θ为60～80°）能出现较多线条，也可通过选择波长来调整线条出现的位置。

对铁基合金和铁基化合物，常用Cr、Fe、Co靶，偶尔用Mo靶，用Cu靶时背底太深。对Cu、Al及其合金，用Cu靶能得到理想的照片。

（2） 辐射的单色化

由X光管发出的标识X射线，除K_α之外还含有K_β和连续谱。K_β由晶体衍射后产生一组衍射线条，并与K_α的衍射线条相混杂。连续谱的存在主要是增加照片背底，使一些有用的

弱线条不能显现。前面介绍的滤波片，只能强烈地削弱K_β和部份削弱连续谱，用晶体单色器则能得到比较纯净的K_α辐射。

早期使用的单色器就是一单晶片，只需使原子密度大、反射能力强的晶面与单晶片表面平行即可。在已知晶面间距和欲单色的K_α波长的情况下，可将单晶片表面调整到与入射束成θ角，这样由单晶片表面（即晶面）反射的X射线就是单色化了的K_α，如图6-9所示。

经平面晶体单色器反射的K_α射线，强度被大大减弱，用它去摄照试样，曝光时间显著

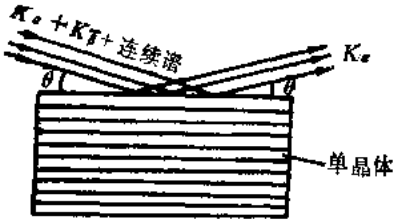


图6-9 平面晶体单色器

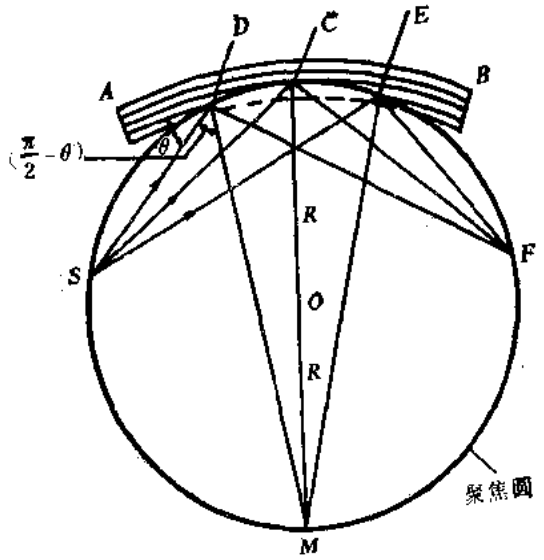


图6-10 弯晶单色器原理图

增加。为了提高单色化以后的K_α射线的强度，目前广泛采用弯曲晶体单色器，其原理如图6-10所示。将晶体磨成长条形片状，并选原子密度大、反射能力强的原子面与单晶片表面平行，然后将晶体弹性地弯成圆弧，使通过C点的曲率半径为$2R$，即$CM=2R$。此时，可使原子面的法线都汇集在M点。现将C点与虚线之间的部份磨去，并使E、C、D和M点位于半径为R的圆周上。当把X光管焦点置于圆周上的S点时，由它发出的发散X射线束中的K_α将聚焦于F点。发散束之所以能聚焦，是反射面法线汇聚于M点的必然结果。此时$\angle SDM=\angle SCM=\angle SEM=\frac{\pi}{2}-\theta$，$\angle SDF=\angle SCF=\angle SEF=\pi-2\theta$，根据同弧对同圆周角的原理，$K_\alpha$的反射线束必然聚焦在$F$点。$S$、$M$、$F$和$C$所在的圆称聚焦圆。

实际制作晶体单色器时，是先将单晶片磨成半径为$2R$的弧面，然后再在半径为R的圆模上弯曲。

在晶体单色器的参数d和R确定之后，由图6-10的几何关系可以求距离SC，此时

$$SC=2R\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)=2R\sin\theta$$

和

$$\sin\theta=\frac{\lambda}{2d}$$

故

$$SC=R\frac{\lambda}{d} \tag{6-7}$$

上面讨论的单色器是原子面与单晶片表面平行时磨成的，此时图6-10中的$SC=CF$。如

原子面与单晶片表面有一交角α，也可制作单色器，此时$SC \fallingdotseq CF$。常用于制作单色器的单晶体有石墨、石英、石膏、萤石、方解石和岩盐等。

用上述方法单色化的反射线中，除K_α射线被反射以外，其谱波$\frac{\lambda}{2}$、$\frac{\lambda}{3}$等也可能被反射。为了抑制谱波的产生，可选择单色器晶体和反射面，使它的二级反射不出现。如选硅或锗单晶的（111）晶面作单色器的反射面时，由于系统消光，它的（222）反射不会出现，故可消除谱波$\frac{\lambda}{2}$。适当降低管电压，使标识谱中的连续谱部份不出现$\frac{\lambda}{2}$，也可避免$\frac{\lambda}{2}$谱波。

五、摄照参数的选择

试样经调正中，相机内装好底片之后即可进行摄照。需要选择的参数有管电压、管电流和摄照时间。

当管电压为阳极物质K系激发电压的3～5倍时，标识谱对连续谱强度比为最大，故工作电压通常为V_k的3～5倍。如上述，要想避免谱波，也可适当降低管压。

管压选定之后，可根据X光管的功率选择管流，其值可从几mA至1A。为了缩短摄照时间，可适当选大管电流，但以不超过管子功率为限。

影响摄照时间的因素很多，包括试样、X光源、相机和底片几个方面。试样晶体结构复杂、吸收系数过大或过小以及粉末压得不紧等都使摄照时间增加。靶的焦点越细，管流和管压越大，摄照时间可以缩短。相机半径越大，光阑孔径越小，摄照时间增加。双面乳胶比单面乳胶底片摄照时间短。总之，影响摄照时间的因素太多，合理的时间只有在具体条件下由实验确定。

§6-3 德拜相的指数标定

德拜相的指数标定，就是确定照片上每条衍射线是由什么晶面反射产生的，也就是确定每根线条对应晶面的指数。为了标定指数，必须测量衍射线条的几何位置。

一、照片的测量

照片的测量，包括衍射线条位置和强度的测量。

衍射线条位置的测量，可在专用底片测量尺上进行。此时可将照片放在测量尺的乳白玻璃板上，由板下的灯光将照片照明，用带游标的量片尺就能测量线对之间的距离$2l$，量测精度为0.02～0.1mm。用比长仪测量线条位置时，其精度可达10^{-2}～10^{-3}mm。在精确测定点阵常数时常用比长仪测线条位置。

衍射线条强度的测量，实际上是测量照片上的照相密度或黑度，其定义为

$$D=\lg\frac{J_0}{J} \tag{6-8}$$

式中D为照相密度（黑度），J_0为射到底片上一束平行光线的强度，J为穿过底片的光线强度。

用测微光度计可以测量底片上线条的黑度。图6-11为光度计结构示意图，它包括稳定的光源、透镜组、载物台、光电管、直流电源以及检流计等。光源发出的光经透镜组聚焦在底片的被测部位上，透过底片的光经另一组透镜聚焦后照射光电管，产生的光电流使检流计偏

转。因光电流和通过底片后的光强度以及检流计的偏转度都成正比，故

$$D=\lg\frac{J_0}{J}=\lg\frac{G_0}{G} \qquad (6\text{-}9)$$

式中G_0为光通过底片未感光部份时检流计的偏转度，G为感光部份的偏转度。测量时使底片随

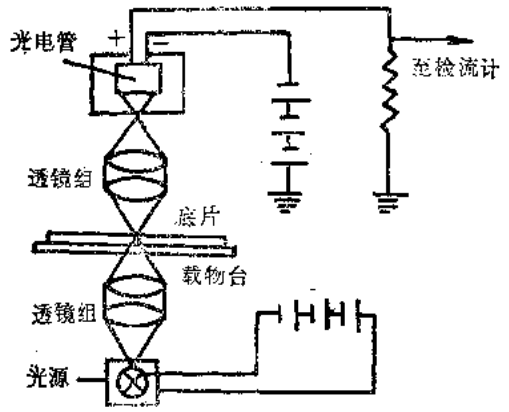


图6-11　测微光度计结构示意图

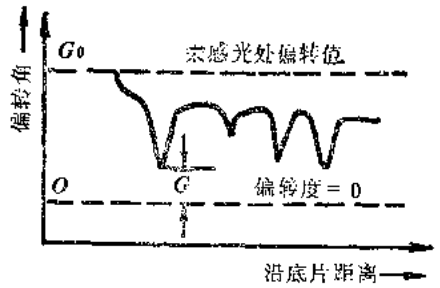


图6-12　测微光度计记录曲线



图6-13　衍射线强度与衍射角的关系

载物台沿左右方向移动，让光线依次穿过底片上每一条要测量的线条，画出底片上测量距离（横坐标）和检流计指针偏转度（纵坐标）的关系曲线（图6-12），并可根据需要改画成强度与衍射角的关系曲线（图6-13）。

二、衍射线条的指数标定

衍射线条的指数标定，是测定点阵常数的必不可少的步骤。由衍射线对的距离$2l=4\theta R$算出θ角后，就可标出这些衍射线是由什么晶面反射产生的。如试样晶体结构已知，指数标定比较容易；在结构未知时，可参考其成份和冷热加工工艺，估计可能具有什么晶体结构后，采用尝试法进行标定。本节只叙述立方晶系、正方晶系和六方晶系的指数标定方法。菱方晶系、正交晶系、单斜晶系和三斜晶系的指数标定比较复杂，且在金属和合金的研究中应用较少，这里不予讨论。

（1）　立方晶系的指数标定

由立方晶系面间距公式$d=a/\sqrt{H^2+K^2+L^2}$和布拉格公式$2d\sin\theta=\lambda$可得

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2+K^2+L^2) \qquad (6\text{-}10)$$

对某种物质的同一衍射照片$\frac{\lambda^2}{4a^2}$=常数，一张照片上如果有n对衍射线，每对衍射线都可立出一个（6-10）式，因此

$$\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\cdots\cdots:\sin^2\theta_n=(H_1^2+K_1^2+L_1^2):(H_2^2+K_2^2+L_2^2):\cdots\cdots:(H_n^2+K_n^2+L_n^2)$$
$$=m_1:m_2:\cdots\cdots:m_n \qquad (6\text{-}11)$$

从结构因数的讨论可知，立方晶系各种不同结构类型的系统消光规律如表6-1所列。表中列出了各种结构类型的可反射指数的平方和$m_i=H_i^2+K_i^2+L_i^2$和$\frac{m_i}{m_1}$值，因此，求出德拜

相上每对衍射线的$\sin^2\theta$值后，根据$\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}=\frac{m_i}{m_1}$，并用它与表6-1对比，就能定出结构类型和衍射线条指数。例如，$\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\sin^2\theta_3:\sin^2\theta_4:\sin^2\theta_5:\sin^2\theta_6:\sin^2\theta_7\cdots\cdots=1:2:3:4:5:6:8\cdots\cdots$，则为简单立方晶体，其相应衍射线的指数为{100}、{110}、{111}、{200}、{210}、{211}、{220}、……。如得到$\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\sin^2\theta_3:\sin^2\theta_4:\sin^2\theta_5:\sin^2\theta_6:\sin^2\theta_7:\cdots\cdots=1:2:3:4:5:6:7:\cdots\cdots$，则为体心立方晶体，相应衍射线的指数为{110}、{200}、{211}、{220}、{310}、{222}、{321}、……。同理，如得到$\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\sin^2\theta_3:\sin^2\theta_4:\sin^2\theta_5:\cdots\cdots=3:4:8:11:12\cdots\cdots$，就是面心立方晶体，相应衍射线的晶面指数为{111}、{200}、{220}、{311}、{222}……。因此，计算了每条衍射线$\sin^2\theta$之比后，从比例序列的规律就能找出相应的干涉指数。

表6-1 立方晶系的点阵消光规律

衍射线	简单立方			体心立方			面心立方			金刚石立方		
的序号	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

应该指出，表6-1列出的是点阵系统消光规律，当点阵的一个阵点仅对应一个原子时才服从这样的规律。如果一个阵点对应一种或多种原子组成的原子团，则在点阵消光的基础上还要附加因结构单元不同而引入的结构消光，因此，结构较复杂的晶体往往有更多的面不反射。例如，虽然铜和金刚石都是面心立方点阵，但前者一个晶胞中只有4个原子，即一个阵点对应一个原子，而后者一个晶胞中有8个原子，即一个阵点对应两个原子。因此，前者的可反射指数为(111)、(200)、(220)、(311)……，而后者为(111)、(220)、(311)……。由此可见，根据消光规律不仅能够定出点阵类型，还能定出所属的空间群。应该注意，当某条衍射线的强度太弱以致无法察觉时，此时比例序列将发生变化。另外，简单点阵和体心点阵比例序列中前6条相同，但第七条不同，简单立方第七条为8，而体心立方第七条为7。如果从强度考虑，简单立方点阵的第一线条(100)比第二条线(110)弱，而体心立方则是第一条线(110)比第二条线(200)强。这是由多重性因数的大小来判定的，因(100)和(200)的多重性因数为6，而(110)的多重性因数为12。

摄照时如辐射未经滤波，K_α和K_β的衍射线条都将出现在照片上，因两种辐射产生的混合线条不满足上述比例序列的规律，故应将其分开。识别K_α和K_β的依据是：K_α的波长比

K_β的波长长，故由同一晶面的反射线K_β的θ角要小些，并且，由布拉格定律有$\frac{\sin\theta_\beta}{\sin\theta_\alpha}=\frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha}$=常数。另外，因$K_\alpha$射线的强度为$K_\beta$射线强度的3～5倍，故由同一晶面反射的$K_\alpha$射线的线条比$K_\beta$线条强得多。

线条指数标定后，由测定的d值和面间距公式就能求点阵常数。每一衍射线对都有对应的(HKL)和d值，一组衍射线对就有一组(HKL)和d值，从而可算出一组数值相近的点阵常数。下节将讨论，为了精确测定点阵常数，应选用高θ角线对。

（2）正方晶系和六方晶系的指数标定

正方晶系的晶面间距公式为：

$$d=a/\sqrt{H^2+K^2+(a/c)^2L^2} \tag{6-12}$$

由(6-12)式可见，面间距d除与干涉指数和晶格常数a有关外，还与轴比a/c有关。如用立方晶系直接求$\sin^2\theta$比例序列的办法，无法将轴比a/c消去。因此，常用图解法进行指数标定，下面介绍的赫尔-戴维图就是其中的一种。

将(6-12)式平方后取对数得：

$$2\lg d=2\lg a-\lg[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2] \tag{6-13}$$

对同一晶体中任意两晶面，其晶面间距的对数差则为：

$$2\lg d_1-2\lg d_2=\lg[(H_2^2+K_2^2)+L_2^2/(c/a)^2]-\lg[(H_1^2+K_1^2)+L_1^2/(c/a)^2] \tag{6-14}$$

由此可见，任意二晶面的$2\lg d$之差与a无关，仅决定于轴比c/a和干涉指数HKL，这是赫尔-戴维图作图的根据。

图6-14是简单正方晶系的部份赫尔-戴维图，其纵坐标为轴比c/a，横坐标为$[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2]$的对数。给定一组(HKL)后，随着c/a取不同的值，$[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2]$将相应变化，这样，就能画出图中(001)、(100)、(002)等一组曲线。当$L=0$时，$[(H^2+K^2)+L^2(c/a^2)]$变成(H^2+K^2)，它不随轴比c/a而变，故为垂直于横坐标轴的一条直线。在图中同一面族的点阵面，其面间距相等，用同一曲线来代表，并用其中任一面指数标注，如图中用(100)代表(100)和(010)即为一例。为了用赫尔-戴维图标定指数，还需作图6-14上方所示的单程对数d的标尺。因实验无法直接测$[(H^2+K^2)+L^2(c/a)^2]$，但可直接测d，这两者的关系即(6-13)式。由(6-13)式可见，$\lg d$的系数为$\lg[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2]$系数的(-2)倍，因此$\lg d$和$\lg[(H^2+K^2)+L^2(c/a)^2]$的变化方向相反，而单程对数$d$的标尺长度等于双程对数$[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2]$的标尺长度。

为了简化计算，可直接用$\sin^2\theta$而不用d进行指数标定，此因

$$\sin^2\theta=\lambda^2/4d^2=\lambda^2[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2]/4a^2$$

对上式取对数得

$$\lg\sin^2\theta=\lg(\lambda^2/4a^2)+\lg[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2] \tag{6-15}$$

因$\lg\sin^2\theta$和$\lg[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2]$的系数相同，故$\sin^2\theta$标尺应与$[(H^2+K^2)+L^2/(c/a)^2]$标尺相同，即为双程对数标尺，如图6/14上部所示。

图6-15为一张完整的体心正方点阵的赫尔-戴维图，它的纵坐标是用$\lg\sin^2\theta$标度的。

用赫尔-戴维图标定指数的步骤如下：1.求各衍射线的面间距d，现假定其值为6.00、4.00、3.33、3.00、2.83、2.55和2.40Å；2.在图6-14d标尺的下方Ⅰ的位置放一张纸条，按标尺刻度标出上述d值；3.将标有记号的纸条在赫尔-戴维图中上下左右移动，直到纸条上的每个记号都和图上的某根曲线重合为止，如图中纸条在Ⅱ所示的位置。此时由记号对应的

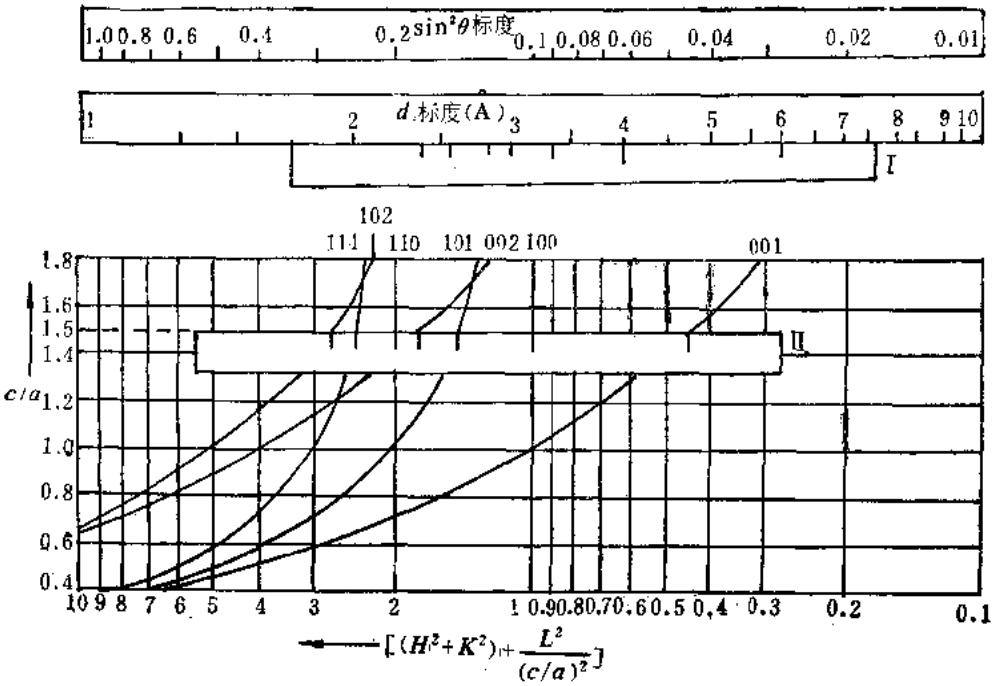


图6-14 简单正方点阵的部份赫尔-戴维图

曲线就可读出每条线条的指数，而纸条所在位置的纵坐标就是轴比c/a的近似值。在本图例中，轴比$c/a=1.5$，第一条衍射线的面指数为001，第二条为100，……。纸条移动过程中，其边缘应始终平行于横坐标。按上述类似的步骤，由$\sin^2\theta$值也可标定指数。

对于六方晶系，其赫尔-戴维图的制作过程与正方晶系基本相同，此时

$$d^2=a^2\Big/\left[\frac{4}{3}(H^2+HK+K^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2L^2\right] \tag{6-16}$$

对上式取对数得

$$2\lg d=2\lg a-\lg\left[\frac{4}{3}(H^2+HK+K^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2L^2\right] \tag{6-17}$$

(6-17)式与(6-13)式相似，因此也可作出$\lg\left[\frac{4}{3}(H^2+HK+K^2)+\left(\frac{a}{c}\right)^2L^2\right]$随$c/a$变化的赫尔-戴维图，如图6-16所示。它与图6-15不同之处在于横坐标（或$\sin\theta$标尺）扩大了M倍，M值常取1000、1500、2000、2500等。之所以扩大M倍，是因$\sin\theta$小于或者最多等于1，取对数后都为负，扩大M倍后分度比较方便。根据对数运算的性质，两个d的对数差等于它们都扩大M倍后的对数差，即

$$\begin{aligned}\lg d_2-\lg d_1&=\lg\sin\theta_1-\lg\sin\theta_2=\lg(M\sin\theta_1)-\lg(M\sin\theta_2)\\&=\lg M+\lg\sin\theta_1-\lg M-\lg\sin\theta_2\end{aligned} \tag{6-18}$$

利用图6-16标定指数的步骤为：1.将各衍射线的$\sin\theta$值乘对数标度尺所规定的放大倍数M；2.在一纸条上按标度尺标出所有$M\sin\theta$值的记号；3.将标有$M\sin\theta$值记号的纸条转180°，让低$M\sin\theta$值对应的记号沿低指数的曲线移动，并使纸条始终平行于横轴，直至所有记号都与图上的曲线重合为止；4.从图上读出每个记号所对应的指数和纸条所在位置的纵坐标c/a。

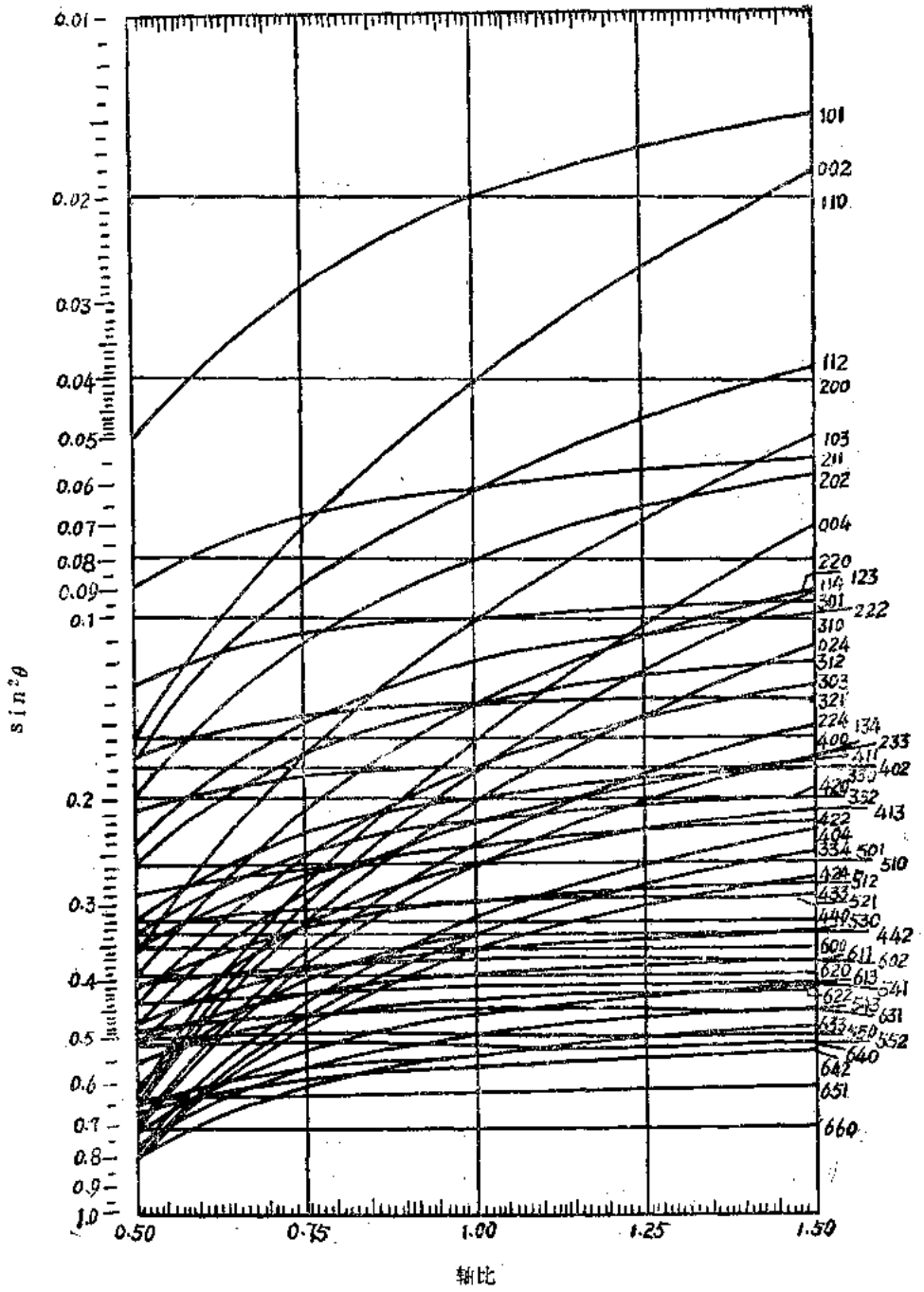


图6-15　体心正方点阵的赫尔-戴维图

赫尔-戴维图的高指数部份非常密集，确定指数比较困难，因此，可用能确切标出指数的低角度线条算a和c，再用面间距公式求高角度线条的指数HKL，或者用线条分布较稀的本恩图。

正方系和六方系衍射照片经指数标定之后，由面间距公式和实验测定的面间距d，就能算出点阵常数a和c。a和c是两个未知量，因此，需要用两条衍射线列出两个方程式求解。

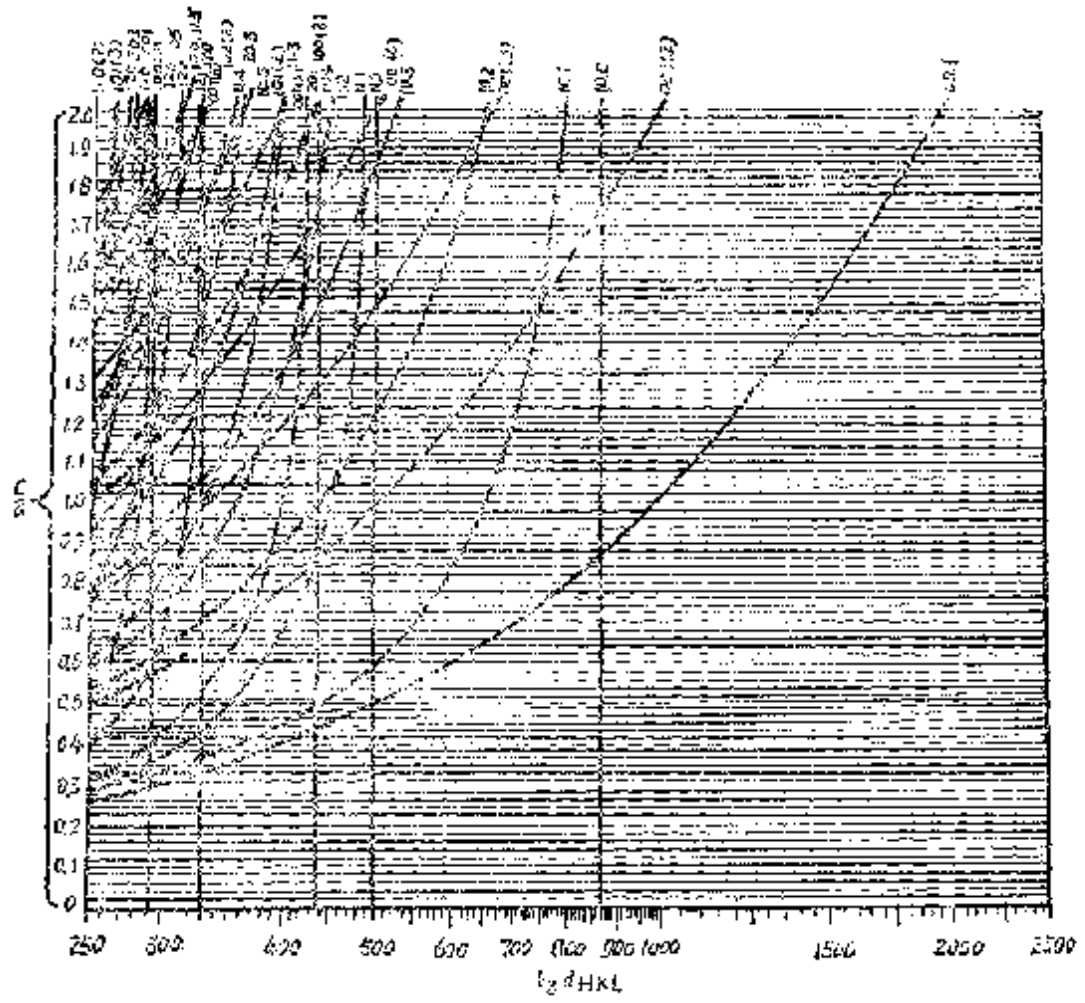


图4-18 英国方点阵常数外推法一套线图

§6-4 点阵常数的精确测定

点阵常数是晶体结构最基本的参数。任何一种晶体在一定状态下都有一定的点阵常数，但当温度、受力状态、化学成分等任一条件发生变化时，都将引起点阵常数的相应变化。因此，由点阵常数的精确测定可以研究固溶体类型、测绘相图、研究合金的相变以及测定材料中的应力状态等。但是，由温度、压力或成分变化引起的点阵常数的变化非常小，通常在10^{-4}Å数量级。只有进行十分精确的测定，才能得到比较可靠的结论。

下面讨论布拉格角与点阵常数精确测定的关系，误差来源和消除方法以及数据处理方法等。

一、布拉格角与精确测定的关系

由上节的讨论可知，衍射照片经指数标定之后，由每条衍射线的(HKL)和d，再$a=d\sqrt{H^2+K^2+L^2}$就能算出立方系晶体的点阵常数a。因(HKL)为整数，a主要受d测量精度的影响，而d是通过测定θ后用$2d\sin\theta=n\lambda$公式计算出来的，因此，a的精确度受$\sin\theta$精确

度的影响。在图6-17中，假定在低角度（25°左右）和高角度（80°左右）时测量θ的误差都为$\Delta\theta$，相应引起的$\sin\theta$的误差为$\Delta\sin\theta$，显然高角度的$\Delta\sin\theta$比低角度的要小。即$(\Delta\sin\theta)_1 > (\Delta\sin\theta)_2$。由图看出，当$\theta$角接近90°时，$\Delta\sin\theta$将接近于零。即是说，为了精确测定点阵常数，应尽量选用高角度线条，并外推至90°，就能测得比较精确的点阵常数。

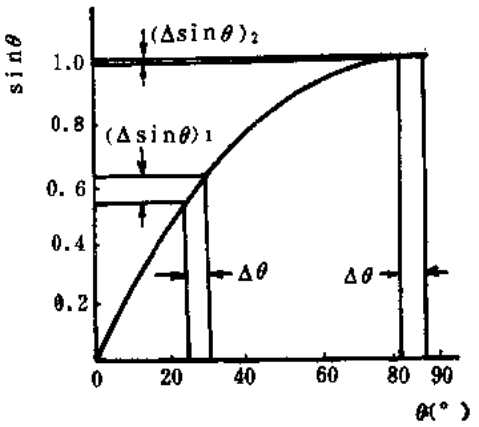


图6-17 θ与精确测定的关系

二、误差的来源

测量任何一个物理量都会产生两类误差，即偶然误差（又称无规误差）和系统误差。

偶然误差主要指由测量者的主观判断误差和仪器仪表的波动、干扰等造成的误差。例如，不同的人对同一衍射照片上同一衍射线对进行测量，所得衍射线对之间的距离$2l$总有一些差异。即使是同一个人对同一衍射线对之间的距离作若干次测量，每次的结果也不相同。偶然误差可以通过同一量的反复多次测量并适当进行数据处理而减小到最低限度。

系统误差是由实验方法本身和仪器的精密程度及实验条件决定的。每个精密的实验都必须对系统误差进行定量估计。如果仅存在系统误差，则被测物理量将遵循某种规律变化，如上述测定点阵常数用高角度线条比低角度线条精确，就是一种规律性，这种规律是系统误差的变化规律。为了精确测定点阵常数，必须找出系统误差定量的变化规律。用X射线粉末法测点阵常数时，系统误差的主要来源是试样偏心、试样吸收、底片伸缩和相机半径不准确等，以下将分别予以讨论。

（1） 试样偏心

由于相机制造不精确或者试样安装、调中不仔细，都会造成试样偏心，使衍射线条位移。如图6-18所示，现假定试样相对于相机轴的偏离为OP，并将其分解为垂直于入射线方向和平行于入射线方向的两个分量ΔY和ΔX。由图6-18(a)可见，垂直于入射线方向的偏心ΔY只改变线条的位置，但不改变线对之间的距离$2l'$，或者$2l'$变化甚微，可不予计及。由图6-18(b)可见，水平位移使衍射线对间距$2l'$改变了$\Delta 2l'$，其值为

$$\Delta 2l' = A'A + B'B = 2A'A$$

而

$$A'A \approx OP_2 \sin 2\phi = \Delta X \sin 2\phi$$

相应ϕ角的误差为

$$\Delta\phi_1 = \frac{\Delta 2l'}{4R} = \frac{2OP_2\sin 2\phi}{4R} = \frac{\Delta X}{R}\sin\phi\cos\phi \tag{6-19}$$

因$\phi = 90° - \theta$，故

$$\Delta\theta_1 = \frac{\Delta X}{R}\cos\theta\sin\theta \tag{6-20}$$

（2） 试样吸收

衍射线条在照片上的位置和试样对X射线的吸收有关。吸收比较小时，衍射线条的位置基本不变；吸收比较大时，同一衍射线条低θ角一侧较高θ角一侧吸收严重，这相当于衍射线条往高θ角方向偏移，由此引起的$2l'$的变化与平行于入射线方向的偏心相似。因此，也可

用(6-19)或(6-20)式描述试样吸收造成的误差。

（3） 底片伸缩和相机半径不准

无论底片伸缩或相机半径不准，对衍射线条位置的影响都是相似的，它们会使实验测定的线对间距$2l'$产生误差。由图6-18(b)可见

$$\phi=\frac{2l'}{4R}$$

对上式取对数得 $$\ln\phi=\ln 2l'-\ln 4R$$

微分后为 $$\frac{\Delta\phi}{\phi}=\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}$$

故由底片伸缩$\Delta l'$和相机半径误差ΔR造成的ϕ角误差为

$$\Delta\phi_2=\left(\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}\right)\phi \tag{6-21}$$

综合以上四种误差得到衍射线条角度测量的总误差为

$$\Delta\phi=\Delta\phi_1+\Delta\phi_2=\frac{\Delta X}{R}\sin\phi\cos\phi+\left(\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}\right)\phi \tag{6-22}$$

因 $\phi=\frac{\pi}{2}-\theta$，故$\Delta\phi=-\Delta\theta$，$\sin\phi=\cos\theta$，$\cos\phi=\sin\theta$。将布拉格公式微分得

$$\frac{\Delta d}{d}=-\operatorname{ctg}\theta\cdot\Delta\theta=-\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\Delta\theta=\frac{\sin\phi}{\cos\phi}\Delta\phi$$

$$=\frac{\sin\phi}{\cos\phi}\left[\frac{\Delta X}{R}\sin\phi\cos\phi+\left(\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}\right)\phi\right] \tag{6-23}$$

对高角度线条：θ大，ϕ角小，故$\sin\phi\approx\phi$，$\cos\phi\approx 1$，因而$\phi\approx\sin\phi\approx\sin\phi\cos\phi$。此时(6-23)式变为

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{\sin\phi}{\cos\phi}\left[\frac{\Delta X}{R}\sin\phi\cos\phi+\left(\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}\right)\sin\phi\cos\phi\right]$$

$$=\left(\frac{\Delta X}{R}+\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}\right)\sin^2\phi=\left(\frac{\Delta X}{R}+\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}\right)\cos^2\theta \tag{6-24}$$

对同一张照片，括号中的各项不随θ而变，可令为常数K，即

$$K=\frac{\Delta X}{R}+\frac{\Delta l'}{l'}-\frac{\Delta R}{R}$$

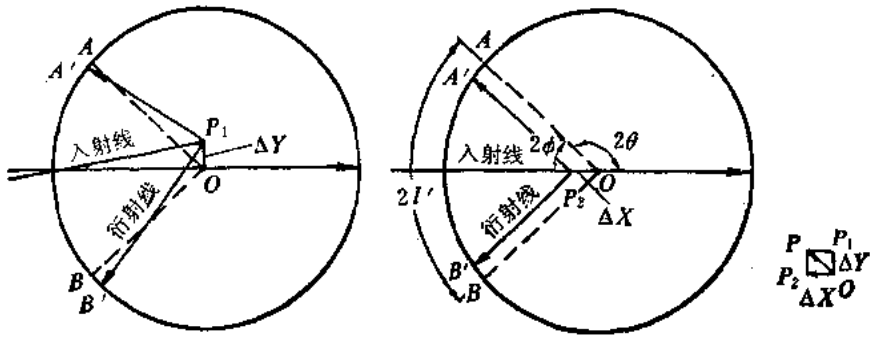


图6-18 试样偏心的影响

(a) 垂直入射线偏心；(b)平行入射线偏心

故 $$\frac{\Delta d}{d}=K\cos^2\theta \qquad (6\text{-}25)$$

由此可见，测定点阵常数的系统误差与布拉格角的余弦平方成正比。当$\theta\to 90°$时，$\cos^2\theta$接近于零，$\frac{\Delta d}{d}$值非常小，说明用高角度线条测定点阵常数，系统误差可以降到最小。

三、图解外推法

由(6-25)式可见，晶面间距的测定误差$\frac{\Delta d}{d}$和$\cos^2\theta$成正比。对于立方晶系$\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta a}{a}$，因此点阵常数的误差$\frac{\Delta a}{a}$也和$\cos^2\theta$成正比。当$\theta=90°$时，$\cos\theta=0$，因而点阵常数的误差也等于零。根据上述关系，可用图解外推法求立方晶系的精确点阵常数值。具体作法是用高θ角线条计算一组a和对应的一组$\cos^2\theta$，然后以$\cos^2\theta$为横坐标轴和以a为纵坐标轴，求$a\sim\cos^2\theta$直线，并将直线外推至$\cos^2\theta=0$处，在a坐标轴上就得到真实的点阵常数a_0。图6-19为25℃测得的高纯铝的点阵常数$a_0=4.9506$Å，试样和相机直径分别为0.3mm和114.6mm，用铜靶进行摄照。

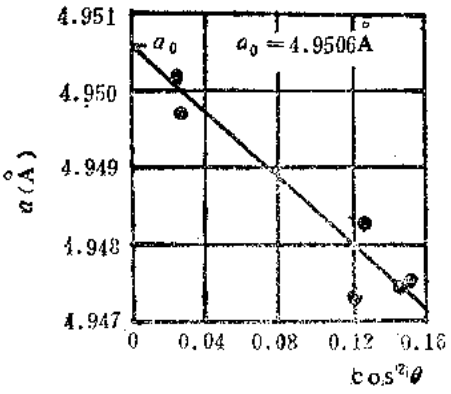


图6-19 外推法求铝的点阵常数

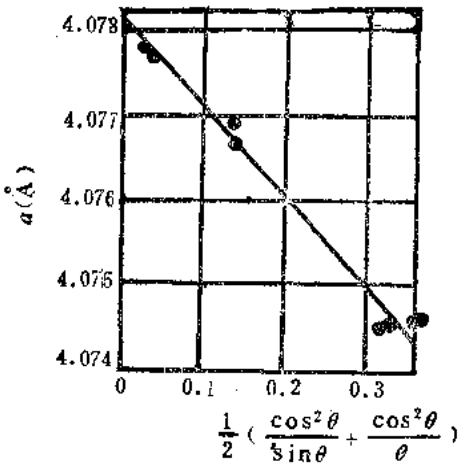


图6-20 外推法求铝的点阵常数

当吸收是系统误差的主要来源，而样品偏心很小时，可用$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$代替$\cos^2\theta$。此时$\theta>30°$的线条都可应用，但用$\cos^2\theta$时，只适用于$\theta>60°$的线条。图6-20为按$\frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)\sim a$关系外推求铝在298℃的点阵常数，所得结果为$a_0=4.07808$Å。

对于正方系和六方系，面间距公式中包含有a和c两个参数，因此不能用与a和c都有关的(HKL)面的衍射线条外推求a_0和c_0，应该用与a相关的(HKO)线条外推求a_0，用与c相关的(OOL)线条外推求c_0。由于背反射区域中(HKO)和(OOL)型线条很少，故必须采用一些低θ角线条，并用外推函数$\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$进行外推，不宜用$\cos^2\theta$外推。用外推法求$a_0$、$c_0$时，如在$\theta>80°$处没有衍射线条，测量准确度是难于保证的。

四、最小二乘方法

如前所述，为了消除系统误差和偶然误差，可由一组实验点间引直线，并外推至$\theta=90°$，就可求得精确的点阵常数。但是，一组实验点因存在偶然误差并不刚好位于一条直线上。因此，作外推直线可能因人而异，这就导致同一组数据得出不同的结果a_0和a_0'，如图6-21所示。

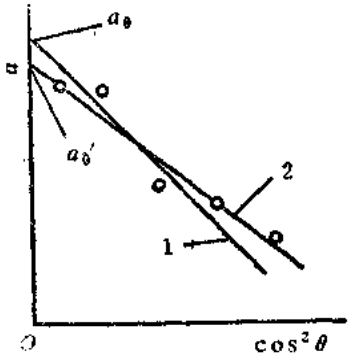


图6-21 两条外推直线得出的两个结果

为了求出一条客观的、与实验数据最吻合的外推直线，可以采用最小二乘方法。最小二乘方法是常用于各种实验数据处理的数学方法，它可以消除偶然误差和系统误差。M. U. Cohen将最小二乘方法用于点阵常数的精确测定，从而出现科亨法。在介绍科亨法之前，先讨论最小二乘法原理。

（1） 最小二乘法原理

由最小二乘方法的原理可知，对同一物理量进行多次测量，如只有偶然误差存在，待测量的最可几值为各次误差的平方和为最小值时的值。

假定两物理量x和y之间满足线性关系，即

$$y=a+bx \tag{6-26}$$

现在要从一组实验数据$(x_1、y_1)、(x_2、y_2)\cdots\cdots(x_n、y_n)$中找到一条客观的、与实验数据最吻合的直线。显然，如果能够求出直线的斜率b和截距a，要求的最佳直线就被确定。

由方程(6-26)可知，与x_1对应的最佳y值为$a+bx_1$，但实验测定的却为y_1，因此误差为

$$\Delta y_1=(a+bx_1)-y_1$$

其他各实验点的误差也可用类似方程表达。因此各实验点误差的平方和为：

$$\sum_{i=1}^{n}\Delta y_i^2=(a+bx_1-y_1)^2+(a+bx_2-y_2)^2+\cdots+(a+bx_n-y_n)^2 \tag{6-27}$$

依最小二乘方法原理，误差平方和为最小的直线就是最佳直线，而使$\sum_{i=1}^{n}\Delta y_i^2$为最小值的条件为：

$$\frac{\partial\Sigma\Delta y_i^2}{\partial a}=0 \quad 和 \quad \frac{\partial\Sigma\Delta y_i^2}{\partial b}=0$$

于是 $$\frac{\partial\Sigma\Delta y_i^2}{\partial a}=2(a+bx_1-y_1)+2(a+bx_2-y_2)+\cdots+2(a+bx_n-y_n)=0$$

或 $$\Sigma a+b\sum_{i=1}^{n}x_i-\sum_{i=1}^{n}y_i=0 \tag{6-28}$$

和 $$\frac{\partial\Sigma\Delta y_i^2}{\partial b}=2x_1(a+bx_1-y_1)+2x_2(a+bx_2-y_2)+\cdots+2x_n(a+bx_n-y_n)=0$$

或
$$a\sum_{i=1}^{n}x_i+b\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\sum_{i=1}^{n}x_iy_i=0 \tag{6-29}$$

将方程(6-28)和(6-29)重排后得正则方程（也称法方程）：

$$\left.\begin{aligned}\sum_{i=1}^{n}y_i&=\Sigma a+b\sum_{i=1}^{n}x_i\\ \sum_{i=1}^{n}x_iy_i&=a\sum_{i=1}^{n}x_i+b\sum_{i=1}^{n}x_i^2\end{aligned}\right\} \tag{6-30}$$

将n组实验值(x_1、y_1)、(x_2、y_2)、……代入方程(6-30)，就能求出最佳直线的斜率b和截距a。

由所得的正则方程看出，可以按以下方法写出正则方程：

1. 将n组实验值的x和y代入(6-26)式，得含有常数a和b的n个方程；
2. 将a的系数乘n个方程后相加，得第一正则方程；
3. 将b的系数乘n个方程后相加，得第二正则方程。

最小二乘方法不只限于求上述最佳直线，也可用于求任一种曲线或曲面。例如，假设物理量x和y满足以下抛物线关系：

$$y=a+bx+cx^2 \tag{6-31}$$

要由一组实验值(x_1、y_1)、(x_2、y_2)、…定出该抛物线，必须确定常数a、b和c。此时可参照上述写正则方程的方法，列出以下方程组：

$$\left.\begin{aligned}\Sigma y&=\Sigma a+b\Sigma x+c\Sigma x^2\\ \Sigma xy&=a\Sigma x+b\Sigma x^2+c\Sigma x^3\\ \Sigma x^2y&=a\Sigma x^2+b\Sigma x^3+c\Sigma x^4\end{aligned}\right\} \tag{6-32}$$

解上述联立方程，求出a、b、c，就能求出所需抛物线。

（2） 科亨法

现在将最小二乘方法的原理用于处理点阵常数的精确测定问题。这种处理由M. U. Cohen极力倡导，故称科亨法。

先讨论立方晶系。如前所述，其点阵常数的系统误差为：

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta a}{a}=K\cos^2\theta$$

如果上式应用最小二乘方法，则需算出点阵常数或晶面间距d。为了简便起见，可直接用于测定的$\sin^2\theta$。将布拉格方程平方，并对两边取对数得：

$$\ln\sin^2\theta=\ln\left(\frac{\lambda^2}{4}\right)-2\ln d$$

上式微分得
$$\frac{\Delta\sin^2\theta}{\sin^2\theta}=-\frac{2\Delta d}{d}$$

将该式代入(6-25)式，求得$\sin^2\theta$的误差随θ而变化的规律：

$$\Delta\sin^2\theta=-2K\sin^2\theta\cos^2\theta=D\sin^2 2\theta \tag{6-33}$$

式中D为常数。对精确的点阵常数为a_0的晶体，任一条衍射线的精确$\sin^2\theta$值为：

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a_0^2}(H^2+K^2+L^2)$$

但是实验测定值$(\sin^2\theta)_{测}$总存在误差$\Delta\sin^2\theta$，即

$$(\sin^2\theta)_{测}-(\sin^2\theta)_{精}=\Delta\sin^2\theta$$

或

$$(\sin^2\theta)_{测}-\frac{\lambda^2}{4a_0^2}(H^2+K^2+L^2)=D\sin^2 2\theta$$

也可简写成

$$\sin^2\theta=C\alpha+A\delta \tag{6-34}$$

式中$C=\frac{\lambda^2}{4a_0^2}$，$\alpha=H^2+K^2+L^2$，$A=\frac{D}{10}$，$\delta=10\sin^2 2\theta$。在$A$和$\delta$中引入因数10，完全是为了使正则方程中各项系数的数量级能够相近。

将待测试样背反射区的n条衍射线的n组$\sin^2\theta$、α和δ值代入(6-34)式，得到含有未知数C和A的n个方程。再按上述正则方程的书写方法，便可由下面的正则方程求出C和A：

$$\left.\begin{aligned}\Sigma\alpha\sin^2\theta&=C\Sigma\alpha^2+A\Sigma\alpha\delta\\ \Sigma\delta\sin^2\theta&=C\Sigma\alpha\delta+A\Sigma\delta^2\end{aligned}\right\} \tag{6-35}$$

现以铅在25℃时的点阵常数测定为例，说明最小二乘方法在立方系晶体中的应用。用铜靶进行摄照，在高角度区CuK_α分成K_{α_1}和K_{α_2}，所有数据列入表6-2。方程(6-35)中的C对单一波长是一个常数。该例中因出现Cu的K_{α_1}和K_{α_2}波长，故应将K_{α_2}波长产生的$\sin^2\theta_{\alpha_2}$值折算成K_{α_1}产生的$\sin^2\theta_{\alpha_1}$值。由$\sin^2\theta_{\alpha_1}/\sin^2\theta_{\alpha_2}=\lambda^2_{\alpha_1}/\lambda^2_{\alpha_2}$可知，只需将$\sin^2\theta_{\alpha_2}$乘$(\lambda_{\alpha_1}/\lambda_{\alpha_2})^2$就能折算成$\sin^2\theta_{\alpha_1}$，其结果列入表6-2中第五栏。

表6-2　铅点阵常数的最小二乘法计算表

(HKL)	$\alpha=H^2+K^2+L^2$	$\theta°$	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta_{\alpha_1}$	$\delta=10\sin^2 2\theta$
$(531)_{\alpha_1}$	35	67.080	0.84833	0.84833	5.1
$(531)_{\alpha_2}$	35	67.421	0.85258	0.84835	5.0
$(600)_{\alpha_1}$	36	69.061	0.87230	0.87230	4.5
$(600)_{\alpha_2}$	36	69.467	0.87698	0.87263	4.3
$(620)_{\alpha_1}$	40	79.794	0.96861	0.96861	1.2
$(620)_{\alpha_2}$	40	80.601	0.97332	0.96849	1.0

用表中数据计算得：$\Sigma\alpha^2=8242$，$\Sigma\alpha\sin^2\theta=199.6853$，$\Sigma\alpha\delta=758.3$，$\Sigma\delta\sin^2\theta=18.3767$，$\Sigma\delta^2=92.2$。将这些数据代入正则方程(6-35)得：

$$8242C+758.3A=199.6853$$

$$758.3C+92.2A=18.3767$$

解二元一次联立方程得：$C=0.0242082$，$A=0.000213$，$a_0=4.9505_2$Å。经折射校正后$a_0=4.9506_6$Å。

最小二乘方法与图解外推法一样，能自动消除相机半径不准引起的误差。假定上述实验测定的相机半径有0.2%的误差，求出的θ和$\sin\theta$将发生变化，此时正则方程变成：

$$8242C+761.8A=199.6012$$

$$761.8C+93.2A=18.4512$$

解联立方程得：$C=0.0242085$，$A=0.000099$，$a_0=4.9505$Å。求得的a_0基本上没有变化。

五、精确测定点阵常数的实验技术

为了精确测定点阵常数，必须尽量减少系统误差和偶然误差。上述图解外推法和最小二乘方法是通过数据处理来消除已经产生的误差，现在讨论如何采用一些实验技术，以尽量减少误差的产生。在精确测定点阵常数时，两者是缺一不可的。

（1） 试样制备

为了得到明锐的衍射线条，试样粉末不应有内应力和织构；粒度在10^{-3}～10^{-4}cm之间为宜，太粗使衍射线不连续，太细使衍射线条漫散。应采用尽可能细的圆柱状试样，其直径一般在0.2mm左右。对吸收系数太大的试样，可加面粉等物稀释。制样用的玻璃丝、胶水等，应选用吸收系数小的材料。

（2） 相机和光阑

采用精细制作的ϕ114.6mm的相机，其轴心必须精确位于相机圆筒的中心，最大偏离不得超过±0.01mm。应在低倍显微镜下调整试样，使相机轴和试样的最大偏心度不超过±0.02mm。

应采用特制的外径特别小的光阑，以免高θ角的线条被光阑吸收。光阑孔径控制在0.2～0.5mm左右，这样可使线条锋锐。

（3） 底片

采用单面乳胶底片，以减少衍射线条的宽度。用不对称装法，以消除底片在冲洗过程中的伸缩和相机半径不准带来的误差。安装时应将底片紧贴相机内壁。

（4） 辐射的选择

在符合选靶的一般原则（避免产生大量荧光X射线）的前提下，应设法在高θ角区域得到尽可能多的衍射线条。为此，可以不加滤波片，使K_β辐射的衍射线条也在照片上出现，或者使用能发出更多波长的合金阳极靶。在高θ角区，也可利用被分开的K_α双线。表6-3列入部份材料适用的波长。

（5） 恒温摄照

点阵常数是温度的函数。为了消除温度变化对点阵常数的影响，可将相机装入恒温槽中，温度变化控制在±0.01°范围以内。

（6） 衍射线条的测量

用精密比长仪测量线条位置，并多次重复取其平均值，使其准确度达0.01mm以上。

采用上述实验技术，并用高角度线条测定点阵常数时，其准确度可到小数点后第四位。如果校正折射影响，准确度可到小数点后第五位。

除了上述用粉末法测定精确点阵常数外，还可用衍射仪法进行测定。衍射仪是精密的分析仪器，其结构和原理在下一章讨论。用衍射仪法进行精确点阵常数测定时，其误差主要有：1.2θ的0°误差；2.2θ的刻度误差；3.平板试样误差；4.试样透明误差；5.轴向发散误差等。

§6-5 其他多晶衍射照相法

一、平板底片照相法

平板底片照相法，又称针孔照相法，其摄照示意图如图6-22所示，所用相机与劳厄相机相同。该法是用标识（或单色）X射线通过针孔光阑后去照射块、板或圆柱状试样，衍射花

表6-3　精确测定几种材料点阵常数适用的辐射

试样	适用辐射	波长(Å)	(HKL)	θ角
α-Fe(马氏体)	FeK_{β_1}	1.7565	(310)	79°39′
	CoK_{α_1}	1.7889	(310)	81°25′
	VK_{β_1}	2.2843	(211)	77°26′
	CrK_{α_1}	2.2896	(211)	78°06′
γ-Fe(奥氏体)	CoK_{α_1}	1.7889	(400)	82°00′
	CrK_{β_1}	2.0848	(311)	73°00′
	FeK_{α_1}	1.9372	(222)	69°00′
Ni	CuK_{α_1}	1.5405	(420)	73°56′
	MnK_{α_1}	2.1078	(311)	80°10′
	CrK_{β_1}	2.0848	(311)	78°43′
	VK_{α_1}	2.5035	(220)	86°10′
Cu	CuK_{α_1}	1.5405	(420)	72°17′
	CoK_{α_1}	1.7889	(400)	81°40′
	CrK_{β_1}	2.0848	(222)	86°52′
Al	CuK_{α_1}	1.5405	(333),(511)	81°16′
Zn	CuK_{α_1}	1.5405	(1016)	82°50′
			(1232)	69°30′
W	NiK_{α_1}	1.6578	(321)	78°50′
Fe_4N(γ′-相)	CuK_{α_1}	1.5405	(400)	77°10′
Fe_2N(ε-相)	CrK_{α_1}	2.2896	(311)	77°00′
α-W_2C	CoK_{α_1}	1.7889	(2132)	79°00′
WC	CoK_{α_1}	1.7889	(211)	82°40′
VC	CuK_{β_1}	1.3922	(531)	82°00′
TiC	CuK_{β_1}	1.3922	(442),(600)	74°00′

样用置于透射或背射位置的平板底片记录。与劳厄照相法相似，分透射针孔法和背射针孔法。

这种方法的优点是能记录整个衍射圆环。研究圆环上强度分布不均匀的一类问题，如织构测定和晶粒度测定等，可以采用平板底片照相法。另外，该法对试样要求不苛刻；对块状金相试样可用背射法测高角度线条，或让X射线掠过一棱边，摄取透射半圆衍射花样（另半圆被厚试样吸收）。该法的缺点是只能记录前反射区的部份线条，或者只能记录背反射区的部份线条。

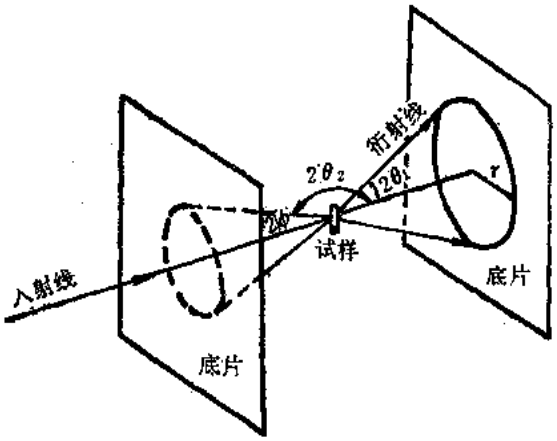


图6-22　平板底片摄照示意图

由图6-22可见，在试样至底片的距离R已知的情况下，测出各衍射环的半径r后，可按以下关系计算各德拜环对应的θ角：

$$tg2\theta = r/R \qquad (6\text{-}36)$$

用背射平板底片照相法可以进行点阵常数的精确测定，此时可在试样表面涂点阵常数精

确已知的标准物质，再由标准物质的衍射花样就可以确定试样到底片的距离。

二、聚焦照相法

聚焦照相法也称塞曼-玻林(Seemann-Bohlin)聚焦照相法，它是用有一定发散度的入射线，照射到试样的较大区域，这样，由该区域发出的同面族的衍射线聚焦在照相底片上，形成衍射线条。根据同一圆周上同弧的圆周角相等的原理，将狭缝光阑、试样和条状底片三者置于同一聚焦圆上，就能使衍射线束聚焦。

图6-23和图6-24为聚焦相机结构示意图。圆筒状相机内壁为聚焦圆，狭缝光阑S、试样表面AB和条状底片MN三者安放在同一聚焦圆上。相机壁上有槽，可以让入射线射到试样上和衍射线作用在底片上。M、N为两个金属刀口，它在X射线照射后于底片上留下的阴影，作为线条位置的参考。发散X射线束经过光阑S射到试样AB后，其上每一点所产生的同一$\{HKL\}$面族的反射线与相应的入射线都形成$(\pi-2\theta)$的圆周角。因各圆周角都相等，所对应的圆弧也应相等，因此，所有同一$\{HKL\}$衍射线应聚焦于F处的一条线上。图6-23只表示一条聚焦线的情况，实际上其他满足布拉格公式的面族，也能产生自己的聚焦线条。

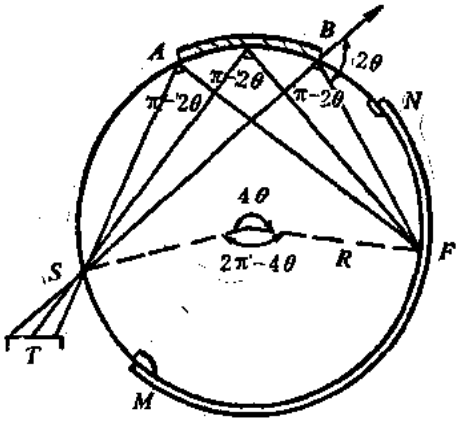


图6-23 塞曼-玻林相机示意图

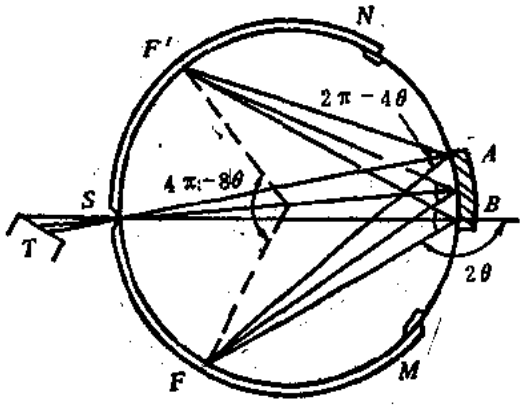


图6-24 对称背射聚焦相机示意图

需要分析衍射角较大的聚焦线条时，可用图6-24所示的对称背射聚焦相机。此时入射线正对试样入射，而衍射线对称地分布在入射线的两侧。其聚焦原理与图6-23基本相同。

试样可以是块状多晶，也可以是涂在硬纸上的粉末。摄照过程中如试样能沿相机壁左右往返移动，则粗大晶粒的试样也能获得连续的衍射线条。

由图6-23的几何关系，不难求布拉格角θ。刀口阴影N至衍射线条F的距离$NF=L$，可由底片上测定。$SABN$弧长对每一相机都为已知，假定其值为K，则

$$\theta=\frac{SABN+L}{4R}=\frac{L+K}{4R} \tag{6-37}$$

式中R为相机半径，θ的单位为弧度。如θ用度为单位，则(6-37)式变成：

$$\theta=57.3(L+K)/4R \tag{6-38}$$

由图6-24可见，当对称背射聚焦相机的一对衍射线间距离$FF'=2L'$时：

$$2L'=R(4\pi-8\theta)$$

或

$$\theta=(4\pi R-2L')/8R \tag{6-39}$$

式中θ以弧度为单位。当以度为单位时，(6-39)式变为：

$$\theta=57.3(4\pi R-2L')/8R \tag{6-40}$$

无论是对称聚焦相机或非对称聚焦相机，其分辨本领都相同，现计算非对称聚焦相机的分辨本领。由布拉格方程微分得$\frac{\Delta d}{d}=-\mathrm{ctg}\theta\Delta\theta$；又对(6-37)式微分得$\Delta L=4R\Delta\theta$。故分辨本领为：

$$\psi=\Delta L/\left(\frac{\Delta d}{d}\right)=-4R\mathrm{tg}\theta \tag{6-41}$$

与(6-4)式相比，聚焦相机的分辨本领为德拜相机的两倍，这是聚焦相机的优点。另外，因衍射线条是大量发散束聚焦产生，故曝光时间大大缩短，但是，在同一张照片上只能记录下很有限的线条，特别是低角度线很难记录到，这是聚焦照相法的缺点，它不适合于未知结构试样的分析。

三、纪尼叶(Guinier，A.)相机

弯曲晶体单色器与聚焦相机组合，就构成图6-25所示的纪尼叶相机。制作晶体单色器时，应使所选择的反射面与晶体表面成一定夹角。当X射线管发出的X射线经狭缝S射到这种单色器上以后，反射线聚焦点F到单色器的距离，比狭缝S到单色器的距离大。S、F和晶体单色器三者位于单色器聚焦圆上，而试样则放在已单色化的反射线的路径上，所以，试样产生的衍射线将在聚焦相机圆筒的不同部位聚焦。如将条状底片紧贴相机圆筒，可以获得非常清晰的衍射花样。纪尼叶相机的直径一般为114.6mm，目前常用四重纪尼叶聚焦相机，它一次可以摄照4个试样，有利于比较不同状态试样的衍射花样。

量出单色器焦点F到衍射线M的距离L之后，由图6-25的几何关系，可用下式求θ角：

$$\theta=L/4R \tag{6-42}$$

式中θ的单位为弧度。以度为单位时：

$$\theta=57.3L/4R \tag{6-43}$$

纪尼叶相机主要是能够获得$\theta<30°$的低角度线条；如需摄照高角度线条，可用图6-26所示的单色器和塞曼-玻林相机组成的复合相机，也可用图6-27所示的由单色器、纪尼叶相机和塞曼-玻林相机组成的复合双筒相机（称Guinier-Jagodzinski聚焦相机）。

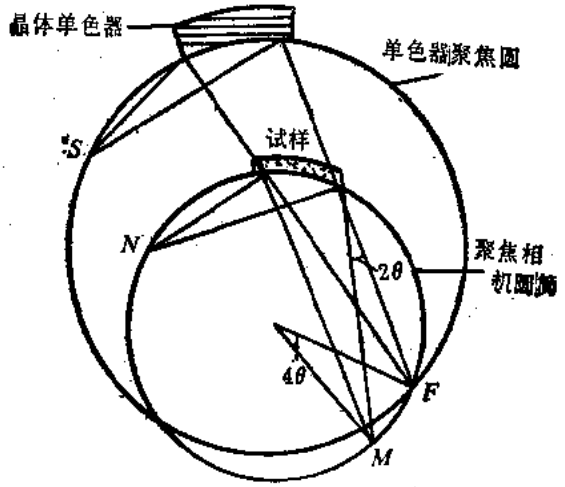


图6-25 纪尼叶相机结构示意图

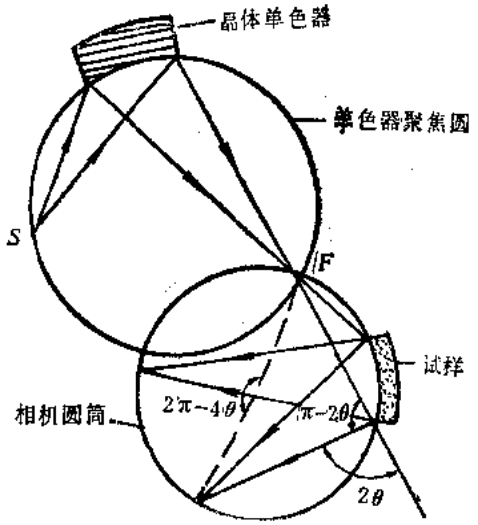


图6-26 晶体单色器和塞曼-玻林相机的组合相机示意图

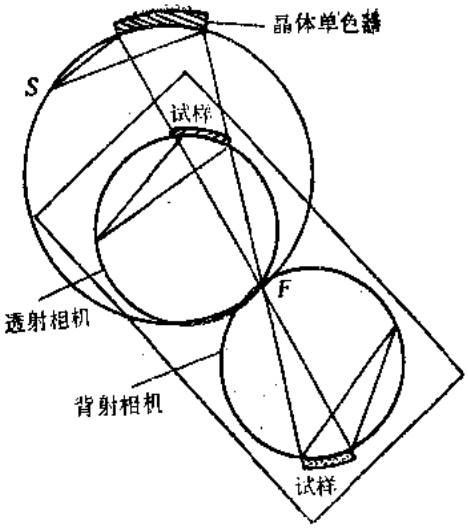


图6-27 带单色器的双筒聚焦相机示意图

习题和思考题六

6-1. 多晶试样的同一晶面族的倒易点分布规律如何？粗大晶粒和细晶粒的倒易图相有何区别？

6-2. 如何用爱瓦尔德作图法解释多晶粉末衍射花样？

6-3. 多晶衍射圆锥的顶点、轴和母线各代表什么？连续圆锥和断续圆锥是如何形成的？

6-4. 多晶衍射圆锥与单晶衍射圆锥有何差别？

6-5. 影响粉末衍射花样谱线位置、数目、分布和强度有哪些因素？

6-6. 计算下列物质的粉末衍射花样上掠射角最小三衍射线的2θ，并确定相应的HKL。所用X射线为CuK_α：1.简单立方($a=3.00$Å)；2.简单正方($a=2.00$Å，$c=3.00$Å)；3.简单正方（$a=3.00$Å，$c=2.00$Å)。

6-7. 用Cu阳极X射线管照铜的多晶粉末试样，所用工作电压分别为<8.86kV和35kV，讨论所得图相有何不同。

6-8. NaCl和Cu的布拉维点阵是否相同？其粉末衍射花样有何异同？

6-9. 今有Cu、Co两种阳极的X射线管，欲对α-Fe多晶试样进行摄照，1.用哪种阳极合适？2.得到的图相有几对线？3.标定这些线的指数。

6-10. 用CrK_αX射线在直径为57.3mm的相机中摄得一张德拜衍射花样，试计算其K_α双线在$\theta=10°$，35°，60°和85°处的分离度数和毫米数。

6-11. 用CuK_αX射线摄得的Ni_3Al德拜相上共有十对线条，其θ角为：21.89°，25.55°，37.59°，45.66°，48.37°，59.46°，69.64°，69.99°，74.05°和74.61°。已知Ni_3Al为立方系晶体，试标定线条指数，并计算点阵常数。

6-12. 用CuK_αX射线摄照α-Ti的德拜相，前五对线条的$\sin\theta$值为：0.302，0.326，0.342，0.448和0.518。试标定这些线条的指数（α-Ti为六方系晶体）。

6-13. 用FeK_αX射线摄照一张α-Fe的透射针孔照片，底片的尺寸为10×8cm²。试问将掠射角最小的两衍射环完整记录在底片上时，试样到底片的最大距离是多少？

6-14. 用MoK_αX射线摄照铝的背射针孔相，已知底片距样品30mm，铝的点阵常数$a=4.049$Å。试求图相中最小的$K_{\alpha1}$环的直径和指数。

第七章　X射线多晶衍射仪法

研究晶体的常用实验方法，如按成相原理分，有单晶劳厄法、多晶粉末法和周转晶体法等；如按记录方式分，有照相法和衍射仪法，前者用照相底片记录衍射花样，后者用各种辐射探测器和电子仪表记录衍射花样。衍射仪的种类较多，有研究多晶体的X射线多晶衍射仪，研究单晶体的四圆衍射仪，研究微区结构的微衍射仪，还有能同时探测多条衍射线的能量色散衍射仪和时间分析衍射仪。这些衍射仪中使用最广的是X射线多晶衍射仪。所谓多晶衍射仪，是按多晶衍射原理，用各种辐射探测器探测衍射花样而进行衍射实验的全套装置。

1913年布拉格父子用于测定晶体结构的实验装置，实质上就是最早的X射线衍射仪，因当时使用的辐射探测器——电离室灵敏度低，不如照相法使用广泛。随着电子技术和辐射探测器的不断发展，四十年代中期衍射仪发展迅速，目前已经成为研究物质结构的重要手段。近年来，该仪器向大功率、多功能和自动化方向发展，配有计算机的衍射仪，能直接输出实验结果。

图7-1为X射线多晶衍射仪示意图，除主机外，还有计算机、打印机和图象显示单元。主机包括X射线发生装置、测角仪、辐射探测器和测量系统四部份。X射线发生装置的原理与照相法相同，但有特殊设计的电子稳压、稳流系统，使管流、管压稳定度达0.05%，甚至可达0.02%，以保证发出非常稳定的X光，满足定量分析工作的要求。

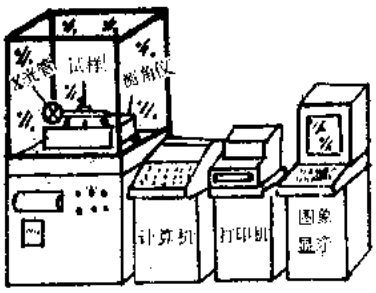


图7-1　衍射仪示意图

本章着重介绍多晶衍射仪的测角仪、辐射探测器和测量系统。

§7-1　测　角　仪

测角仪是安放试样，使试样实现衍射和搜集衍射线角度和强度的关键部件，其结构如图7-2所示。样品台H位于测角仪的中央，并能绕垂直于测角仪圆的中心轴线O转动，其上安装平板状多晶试样。被照射的试样表面，应严格地与样品台转轴O相一致。在测角仪圆的圆周上，有绕O轴转动的辐射探测器D。在整个测试过程中，样品台的转动（即试样平面的转动）与探测器的转动始终保持1:2的角度关系。按这种关系转动时，衍射仪记录的始终是平行于试样表面的晶面的衍射；不平行于表面的一些晶面也参与衍射，但无法被记录下来。从X射线管靶面焦点F发出的X射线，经入射光阑系统S_1、DS，照射到试样表面产生衍射。衍射线经接收光阑系统SS、S_2和RS进入探测器D。探测器由低θ角到高θ角的转动过程中，将逐一探测各衍射线条的角度和强度，其转速可在每分钟$\frac{1}{8}^\circ$～8°的范围内调整。2θ角的扫描范围为$+165^\circ$～-20°，衍射角的测量精度为0.01°，衍射仪圆的半径一般为185mm。

图7-3为测角仪的光路图。为使较强的X射线照在试样上，通常采用线焦点X射线源。

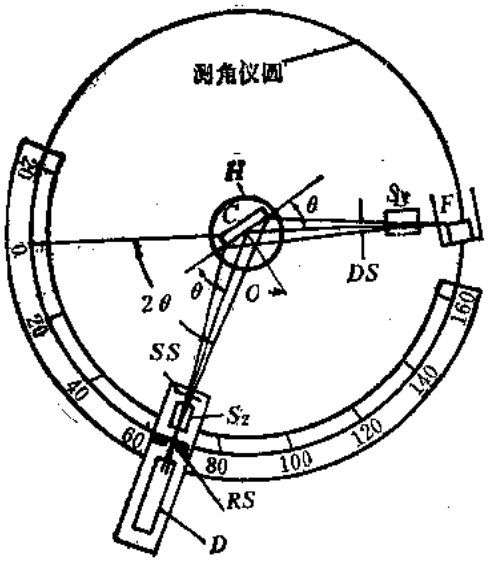


图7-2　测角仪结构示意图

线焦点的长边与测角仪中心轴平行。为了限制入射线和衍射线的垂直发散度，设置梭拉（Soller, W.）光阑S_1和S_2。梭拉光阑由一组互相平行、间隔很小的重金属（如钼或钽）薄片组成，薄片厚度一般为0.05mm，片间距离为0.5mm。DS为发散狭缝，用它限制入射X射线的水平发散度。RS为接收狭缝，它可限制进入探测器窗口的衍射束的大小，并与测角仪的分辨本领有关。SS为防散射狭缝，它可防止空气散射等非试样散射线进入探测器。

要使衍射光束获得最大强度和足够的分辨本领，测角仪的设计应满足图7-4所示的布拉格-布伦塔诺（Brentano）聚焦条件。此时线焦点F、衍射束的聚焦线G和弧形试样AB三者位于同一聚焦圆上，而且F和G还位于测角仪圆周上，试样则位于测角仪圆中心。从X射线

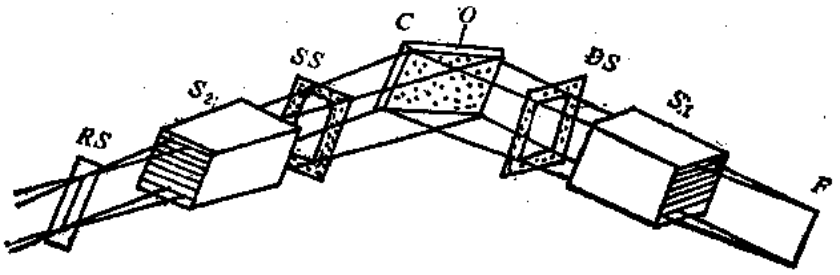


图7-3　测角仪的光路图

源F发出的一束发散X射线照射到试样表面后，由于多晶试样晶粒取向的任意性，由A、O和B三点发出的同一$\{HKL\}$衍射线的掠射角θ都相同，圆周角$\angle GAF=\angle GOF=\angle GBF=\pi-2\theta$，衍射线必然聚焦于$G$处。从图7-1的几何关系，可以求聚焦圆半径$L$。设衍射仪圆的半径为$R$，在$\triangle OO'E$中：

$$\cos\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)=\frac{OE}{OO'}=\frac{R}{2}/L$$

即

$$L=R/2\sin\theta \qquad (7\text{-}1)$$

(7-1)式说明，聚焦圆半径随θ角变化而变化。为了在探测各衍射线时都严格聚焦，试样的曲率半径要始终等于变化中的L，这在实验进行中是难于实现的。通常使用平板状试样，当聚焦圆半径L比试样被照面积大得多时，可以近似满足聚焦条件。由(7-1)式可见，$\theta=0°$时，L为无穷大；当$\theta=90°$时，$L=\frac{R}{2}$。相对来说，

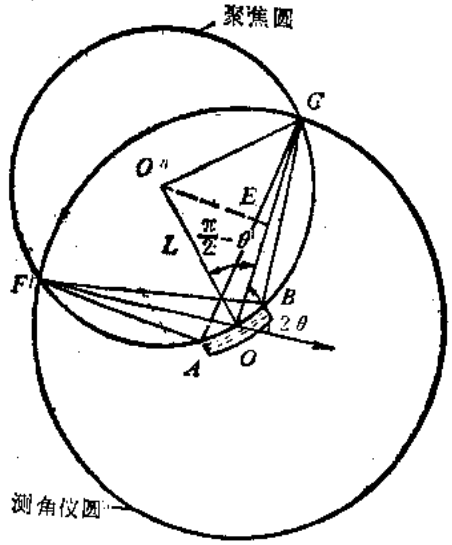


图7-4　衍射仪的聚焦条件

低θ角线条的聚焦效果，较高θ角线条的聚焦效果好。

§7-2 辐射探测器

辐射探测器是核仪器的探测元件，在衍射仪上用它来探测X射线的强弱和有无。衍射仪上常用的辐射探测器有盖革计数管、正比计数管和闪烁计数管，其中盖革计数管处于逐渐被淘汰的地位，目前已开始在一些问题的研究中应用锂漂移硅半导体探测器和位敏探测器。

一、正比计数管

正比计数管和盖革计数管都是充气计数管，其结构原理如图7-5所示，它与早期使用的电离室基本相同，只是阴、阳极间的电压有所差异。由图可见，它由装在玻璃外壳中的圆筒形金属阴极和与圆筒轴重合的细金属丝阳极组成。圆筒抽真空后内充稀薄惰性气体，一端由对X射线高度透明的材料（如铍和云母等）做窗口。当阴阳极间维持稳定的200V左右的电位差，在没有射线从窗口入射的情况下，电阻R_1上没有电流流过。但X射线自窗口射入圆筒后，将使圆筒中的气体电离，此时从气体中击出的光电子和反冲电子在电场作用下往阳极丝运动，而带正电的气体离子则向阴极圆筒运动。所以，在X射线强度恒定时，便有一恒定电流流过电阻R_1。随着X射线强度的变化，流过电阻R_1的电流强度也变化。因此，测定了流过电阻的电流，也就测定了入射X射线的强度。早期使用的电离室就是在上述状态下工作，因其灵敏度低，在衍射仪中已不采用。

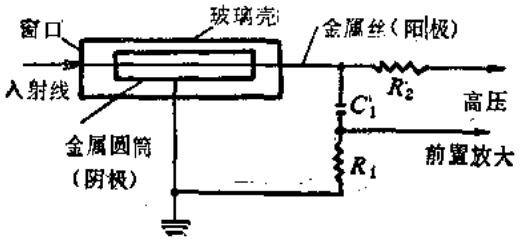


图7-5 正比计数管示意图

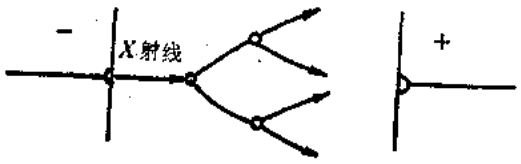


图7-6 电荷倍增示意图

如将阴阳极间电压提高到600～900V，圆管中将发生多次电离或称“雪崩”现象，正比计数管就是工作在这种气体放电状态。这时，因电场强度很高，气体被X射线电离产生的电子，在电场加速作用下将足以使其他气体原子电离，并伴随着光子的产生。由于光子的光电效应，电子数进一步增加。如此反复进行下去，将出现图7-6所示的电荷倍增现象。即是说，被X射线电离产生的一个电子，在向阳极运动中对气体的不断电离，最后达到阳极时将变成若干个电子，这相当于对电荷起了放大作用。由于这种放大作用，正比计数管吸收一个X光光子产生的电离原子数，为电离室吸收同样的X光光子产生的电离原子数的10^3～10^5倍，因此，正比计数管的灵敏度比电离室的灵敏度高得多。只要有X射线从窗口进入正比计数管，在外电路中便产生一瞬时脉冲电流，相应的脉冲信号则通过C_1耦合到前置放大器。电子往阳极运动的同时，正离子向金属阴极圆筒运动，因其质量比电子大得多，速度比电子缓慢得多。通常吸收一个X光光子，电离产生的电子在不到1μs的瞬间便可到达阳极丝，使电路中产生一个电脉冲；而正离子要将近200μs才能全部到达阴极。不过一个X光光子射入正比计数管后产生的电离范围很窄，局部暂时存在的正离子不会影响它对新入射的光子作出反应，

使电路中能输出可分辨的第二个电脉冲。正比计数管反应迅速，能分辨两个相继到来光子的最短时间为10^{-8}s，其无遗漏计数率可达10^4脉冲/秒。

加在正比计数管两极间的电压非常稳定的条件下，一个X光光子入射后产生的电子-离子对数n和入射光子的能量成正比，相应输出的电压脉冲也与X光光子能量成正比，正比计数管由此而得名。例如，某一正比计数管吸收一个CuK_α光子（$h\nu=9keV$）时，产生一个1.0mV的电压脉冲；而吸收一个MoK_α光子（$h\nu=20keV$）时，便产生2.2mV的电压脉冲。因此，正比计数管的输出脉冲信号能反映所吸收的X光光子能量的大小，也就是可反映出X射线波长的长短，这在X射线的探测中具有重要意义。

二、盖革计数管

前面的讨论中已经提到气体的放大作用问题。图7-7中给出了几种计数管的管电压与电荷放大倍数之间的关系。电离室的电荷放大倍数为1，即X光光子电离产生的电子数，与到达阳极的电子数相等。正比计数管正常工作范围的电荷放大倍数为10^3～10^6，这相当于X光光子每电离产生一个电子，将有10^3～10^6个电子到达阳极。

如果在正比计数管工作电压的基础上，再增加几百伏的管电压，电荷放大倍数将进一步提高到10^8～10^9倍。此时管子工作在电晕放电区，在此区域工作的计数管称盖革计数管。如

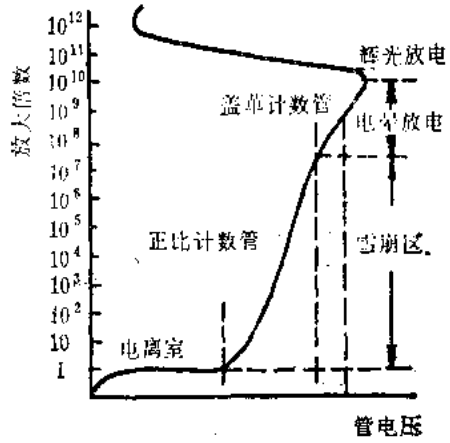


图7-7 管压与放大倍数的关系

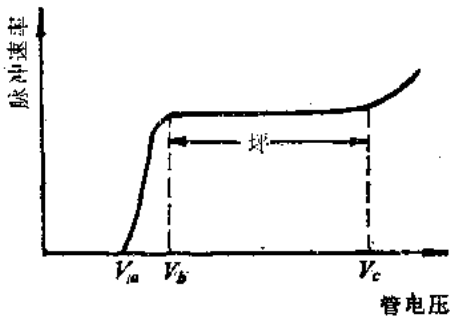


图7-8 盖革计数管特性曲线

用一束恒定的X射线照射盖革计数管窗口，用仪器测量脉冲速率，则得图7-8所示的盖革计数管特性曲线。由图看出，当管电压超过某一临介电压V_a之后，盖革管开始有脉冲输出，该临介电压称启动电压。超过启动电压之后，如果再增加管电压，则输出的脉冲速率直线上升，直至阈电压V_b为止。阈电压也是一个临介电压，在启动电压至阈电压之间，脉冲速率与管电压成正比；但管电压大于阈电压而小于产生连续放电的电压V_c时，脉冲速率基本上保持不变。V_b和V_c之间的区域称为盖革计数管的“坪区”，它的斜率约为(0.05%)/V。电压高出坪区上限，盖革管将连续放电而损坏。通常选坪区中部的电压为工作电压，其值大约比阈电压高出100V左右，一般在1～1.5kV之间。

盖革管与正比管虽然同属充气计数管，但因工作在不同放电状态而有以下差别：1.盖革管中无论何处吸收一个X光光子，便会立即导至漫延整个计数管的雪崩，而正比计数管吸收一个光子，只在管内局部区域引起径向雪崩；2.因盖革管吸收一个光子会使整个放电空间有

崩，故放大倍数（10^8～10^9）比正比管（10^3～10^5）大得多，输出脉冲可达1～10V，而正比管输出脉冲仅毫伏数量级；3.盖革管是整个管内都发生雪崩，而正比管仅局部径向雪崩，故前者恢复正常计数的时间长（约200μs），后者时间短（1μs）；前者漏计数大，后者漏计数小。

三、闪烁计数管

闪烁计数管是利用X射线作用在某物质上会产生可见荧光，其强度与X射线的强度成正比这一物理现象来探测X射线的。可见光非常弱，常在其后加一光电倍增管，便能获得可供测量的电信号。图7-9为闪烁计数管结构示意图，图中用铊活化的碘化钠晶体经X光照射后发出兰色可见光。可见光通过玻璃照在光敏阴极上，光敏阴极就会发出光电子。为了避免外来可见光的影响，用铝箔将晶体屏蔽。从光敏阴极发出的光电子，经光电倍增管的倍增放大之后，就能输出可供测量的电信号。光电倍增管中装有许多联极，其中后一个较前一个的电压高100V，最后一个联极接到测量电路上。从光敏阴极发出的电子，将被吸往第一个联极。当任一个电子碰撞任一联极时，联极都将发出几个电子，因此，碰撞第一联极的一个电子，将产生几个电子。这几个电子被吸往第二联极时，第二联极将产生更多的电子。实际上，每一个电子碰撞联极将产生4或5个电子，通常的闪烁管至少含有10个联极。假定任一联极的增益为5，管中共有10个联极时，则倍增因数为$5^{10}\approx10^7$。因此，当晶体中吸收一个X光光子时，便可在最后一个联极上搜集到数量极大的电子，从而产生一个数量级为伏的脉冲。整个倍增过程的时间不到1μs，故闪烁计数管可以在高达10^5脉冲/秒的速率下使用而无漏计。

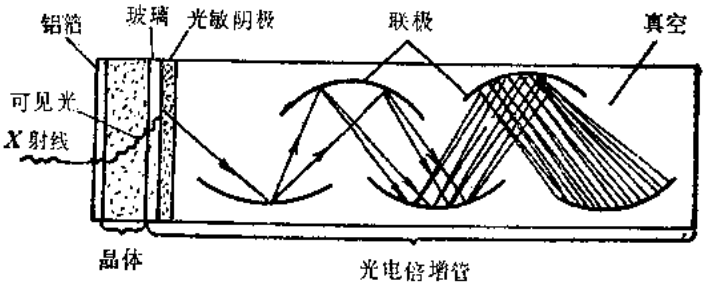


图7-9 闪烁计数管结构示意图

闪烁计数管产生的脉冲，与吸收的X光光子能量大小成正比，但比例关系没有正比计数管严格。

闪烁管用荧光晶体，能吸收所有入射的X光光子，因此，在整个X射线波长范围内，其效率均接近100%。闪烁计数管的主要缺点为背底脉冲过高，即使在没有X光光子入射计数管的情况下，仍会产生“无照电流”的脉冲。这种无照电流的主要来源，为光敏阴极产生的热电子，即所谓的“热噪声”，故常用通循环水的办法来降低热噪声的有害影响。

闪烁计数管计数率高，对每种波长的效率都达100%，故既可用于衍射仪，也可用于X射线光谱分析，但荧光晶体易吸潮而失效。

四、锂漂移硅半导体探测器

锂漂移硅半导体探测器，也称固体探测器或Si(Li)探测器。它和充气计数管一样，是利用X射线对物质的电离效应来探测X射线，但这种电离效应是发生在固体介质中。当X射线

光子射到半导体硅上时，由于电离效应，将产生电子-空穴对，而电子-空穴对的对数正比于入射X射线光子的能量。

无论是N型或P型半导体中都存在一定数量的自由载流子，影响测量电子-空穴对的精度。即使是纯度极高的硅半导体材料，里面总含有少量的杂质（主要是硼）。半导体中含有少量杂质时，其导电机理发生了改变，即由本征半导体变成了杂质半导体。如10^5个硅原子中含有一个硼原子时，就可使硅的电导率增加10^3倍。为了用X射线作用下产生的电子-空穴对来表征X射线能量的大小，必须采用纯度极高的无自由载流子的本征半导体，但这种半导体是难于获得的。目前采用在电场作用下在P型硅中扩散锂的办法，以补偿P型半导体中的空穴，从而成为锂漂移硅半导体。

Si(Li)探测器实际上是一只P-I-N型二极管，其中I区就是上述锂漂移硅半导体。无X射线光子入射时，I区不存在载流子；X射线光子入射后，就在I区产生电子-空穴对。低温时每产生一对电子-空穴，消耗X射线光子的能量为3.8eV，故产生的电子-空穴数为：

$$n=E/3.8\text{eV} \tag{7-2}$$

式中E为入射X射线光子的能量，其单位为eV。例如，当MnK_α辐射的光子（$E=5.9$keV）入射到Si(Li)探测器上时，将产生1600个电子-空穴对，其电量的总和仅有2.5×10^{-16}C。可见Si(Li)探测器输出的信号极其微弱。

要将Si(Li)探测器输出的微弱信号检测出来，要求后面的电路具有最小的噪声，具有极好的灵敏度和线性。为了降低噪声，放大器的第一级采用场效应管，并将它紧靠Si(Li)探测器，置于低温环境中。Si(Li)探测器分辨能力高（可达150eV，而正比计数管为900eV），分析速度快，检出率为100%，但在室温由于热噪声和电子噪声的影响，分辨能力降低。为了降低噪声和防止锂扩散而破坏I区的本征半导体特性，应将探测器和前置放大器用液氮冷却，探测器表面对污染十分敏感，应将其保持在1.3×10^{-4}Pa以上的真空。

五、位敏探测器

位敏探测器也称位敏正比计数器或平面正比计数器。其工作原理与正比计数管相类似，也是由于X射线的电离作用，在阳极丝周围产生局部雪崩，相应在外电路上产生一个电流脉冲。阳极由1μm左右的细丝组成网格，丝间距离短（10μm左右），且互相绝缘，引出线按每条丝在网格中的坐标（X、Y）编号。

§7-3 衍射仪的主要电路

图7-10为采用充气计数管时衍射仪的主要电路方框图，它也适用于闪烁计数管。

和照相法相比，衍射仪法测量强度的灵敏度高。衍射仪记录衍射花样，是从低角度到高角度逐一扫测。为了保证强度测量的可靠性，要求有一个稳定的X射线源和稳定的探测记录系统，因此，衍射仪主要电路中应包括稳压、稳流系统。例如，为了保证X射线在若干小时内强度变化小于±0.5%，当输入电压在200～250V范围内变化时，要求高压的波动不超过±0.1%，电流的波动稳定在±0.02%以内。

当计数管加上所需工作电压之后，如有X射线光子进入管内，则产生脉冲信号，并通过电容C耦合至前置放大和主放大器进行线性放大。如果使用盖革计数管，它输出的脉冲信号

幅值与入射光子能量无关，因此，经线性放大后不必经过脉冲幅度鉴别，而是直接送入计数率器或定标器，再经纸带自动记录器或电传打字机记录下来。当使用正比计数管或闪烁计数管时，产生的脉冲信号幅值与X射线光子的能量（或波长）有关，因此，将线性放大后的脉冲信号输入到脉冲幅度分析器，让幅值在某范围内的脉冲信号通过（相当于滤波），再送入计数率器或定标器进行计数或记录。

下面简要介绍前置放大器、主放大器、脉冲幅度分析器、计数率器和定标器的工作原理。

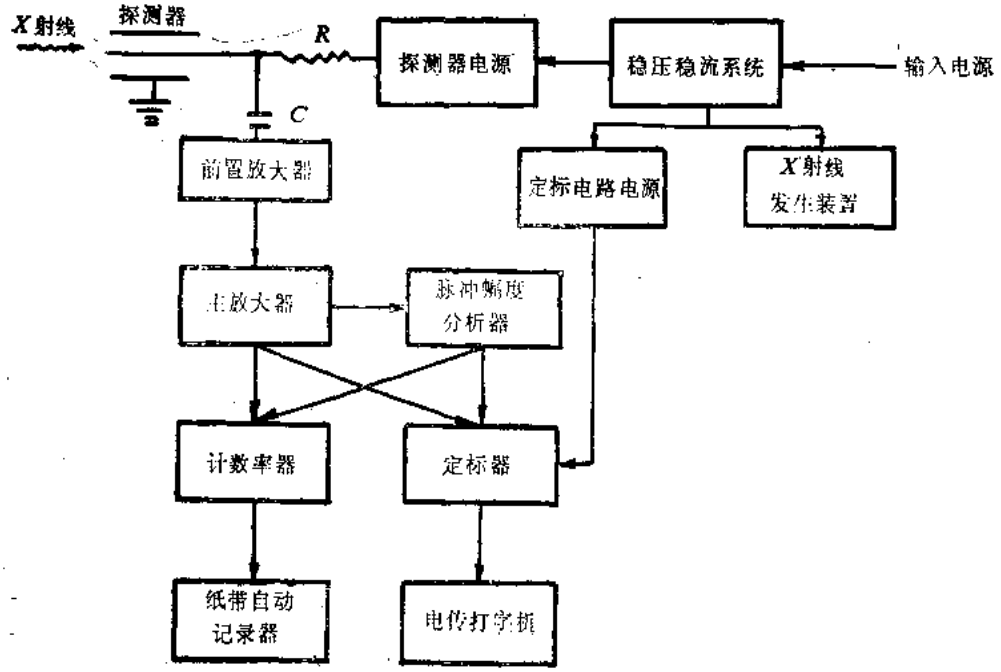


图7-10 衍射仪主要电路方框图

一、线性脉冲放大器

线性脉冲放大器，包括前置放大器和主放大器两部份。当使用闪烁计数器或正比计数器时，它们输出的脉冲幅度与入射X射线光子的能量成正比，测量脉冲幅度，就能知道入射光子的能量。测量脉冲幅度可用脉冲幅度分析器。因探测器输出的脉冲幅度一般显得过小，波形也不宜直接用脉冲幅度分析器测量，故常在探测器和脉冲幅度分析器之间加一脉冲放大器。

如果脉冲放大器的输出脉冲幅度与输入脉冲幅度保持正比关系，那么，经放大后脉冲的幅度分布与探测器输出脉冲的幅度分布相似。这样测定的幅度分布，仍能反映X射线的能量大小。因此，对放大器的基本要求是能线性地放大输入脉冲幅度。

输出脉冲信号的探测器相当于一个电流源，在射线作用下输出的信号是一个电流脉冲或者说是一定的电荷Q。连接探测器和脉冲放大器的最常用方式，是让这一电流脉冲（或电荷）在探测器的RC输出电路上形成电压脉冲，并就近放大1～10倍，这部份放大器称前置放大器。用屏蔽电缆把前置放大器的输出信号送到一个基本放大器的输入端，这部份放大器称主放大器。把放大器分成前置放大器和主放大器，是希望探测器输出电路上形成的电压脉冲的幅度尽可能大，以便降低对放大器的要求（如放大倍数和噪声等），为此应增大R而减小C。减小C的有效措施是把放大器尽量靠近探测器，以减小它们之间连接导线构成的分布电

容。但探测器空间小，容纳不下整个放大器，故分成前置放大器和主放大器两部份，其布局如图7-11所示。

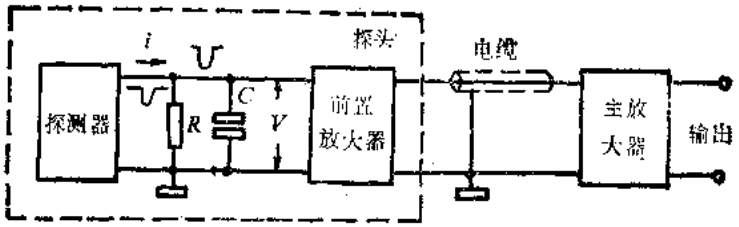


图7-11 线性脉冲放大器的总体布局

二、脉冲幅度分析器

如前述，当探测器为正比计数管或闪烁计数管时，产生脉冲信号的幅度与入射X射线光子能量成正比。如果进入计数管的X射线除衍射线外还有其他散射线，则线性放大器输出的脉冲幅度有大有小。为了将混杂进来的无用脉冲除掉，可在主放大器后设置脉冲幅度分析器，图7-12为它的方框图。

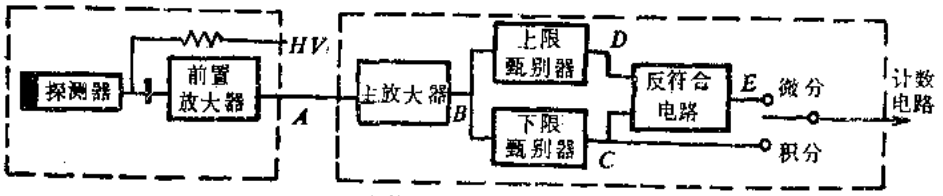


图7-12 单道脉冲幅度分析器方框图

脉冲幅度分析器，也称波高分析器，由上下限甄别器和反符合电路组成。下限甄别器的甄别阈为$V_{下}$，当输入脉冲的幅度$V>V_{下}$时，可使甄别器产生输出脉冲。即是说，小输入脉冲没有用，大脉冲才产生输出。上限甄别器的甄别阈为$V_{上}$，当输入脉冲的幅度$V>V_{上}$时，可使上、下甄别器都产生输出脉冲。上、下甄别器的甄别阈差为V_d，称为道宽。

如图7-13所示，脉冲幅度分析器的输入脉冲分三种：1.$V<V_{下}$；2.$V_{下}<V<V_{上}$，即输入脉冲的幅度高于下甄别阈$V_{下}$，但低于上甄别阈$V_{上}$；3.$V>V_{上}$。对第1种输入脉冲，两个甄别器都无输出。对第2种输入脉冲，下甄别器有输出，上甄别器无输出。对第3种输入脉冲，上、下甄别器都有输出。

输入脉冲幅度低于下甄别阈$V_{下}$者，一般为散射X射线产生的脉冲；高于上甄别阈$V_{上}$者，一般为连续X射线产生的脉冲，故应将它们去除，不应输入下一级电路中。作为单道分析器来说，只应在第2种脉冲输入时才有输出。第1种脉冲输入时，上、下甄别器均无输出，故不成问题。问题是第3种输入脉冲使上、下甄别器都被触发，但最后却不应当输出，这个矛盾是单道分析器存在的主要问题之一。采用“反符合电路”就能解决这一问题。反符合电路有两个输入端，即与下甄别器相连的C端，与上甄别器相连的D端。反符合电路的逻辑功能是：仅C端单独有输入脉冲时，图7-12的E点有输出脉冲；当C、D两端同时有输入脉冲时，E点无输出脉冲。故第3种输入脉冲加入后，上、下甄别器均被触发，反符合电路的C、D两端均有脉冲加入，它的E点无输出。第1种脉冲根本不触发甄别器，故无信号加到反符合电路的C和D点，反符合电路无输出。唯有第2种脉冲，仅触发下甄别器，只给反符合电路C端加入脉冲，故E点有输出。图7-13中给出了图7-12中A、B、C、D和E各点的波形图。主放大器输

出电尖脉冲（B点）触发上、下甄别器后，经整形而变成矩形脉冲（C和D点脉冲）。

如将单道脉冲幅度分析器的输出端接到计数单元（定标器或计数率器），那么所计数目就是幅度介于$V_{下}$和$V_{上}$之间的输入脉冲数目。

在脉冲幅度分析器上，设有“微分”和“积分”的选择开关。所谓“微分”就是只允许那些满足所选定的道宽的脉冲通过，积分则允许所有大于下甄别阈的脉冲通过。即是说，积分就是取消上甄别器的限制，让下甄别器工作。从脉冲幅度分析器的功能看，它实际上使衍

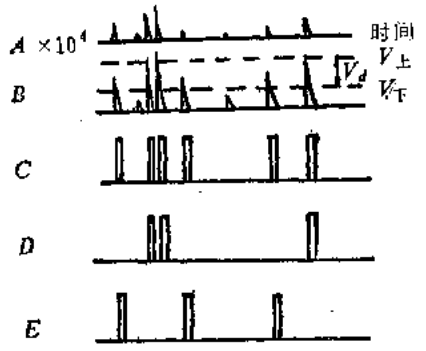


图7-13 脉冲幅度分析器各点波形

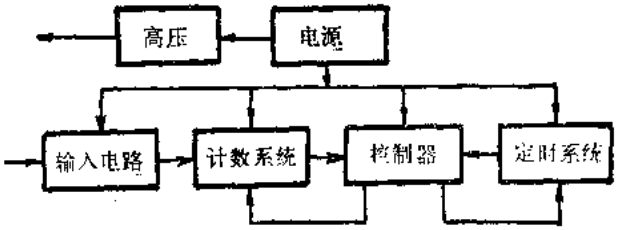


图7-14 定标器方框图

射线单色化。显然，对盖革计数管脉冲幅度分析器不起作用。

三、定标器

由脉冲幅度分析器或放大器输出的脉冲数目，可由定标器直接用数字显示出来。目前常采用十进位数码管的电子定标器，其计数分辨能力可达1μs，能适应闪烁计数管的极限计数率。如图7-14所示，定标器主要由输入电路、计数系统、定时系统和控制器组成。

输入电路把输入脉冲改造成适合计数系统要求的脉冲，它还可以根据测量的需要将输入信号中不必要的杂散小脉冲甄别掉。计数系统用来记录输入脉冲数目，并用数字将它显示出来。定时系统是根据测量工作的需要选择时间，它是通过控制器使定标器实现定时计数（即测量在选定时间内的脉冲数）或定数计时（即测量选定脉冲数目所需要的时间）。控制器通过不同的逻辑电路来控制仪器，使定标器工作在不同的状态，如手动计数、半自动计数、自动计数、定时计数以及定数计时等。

进入计数管的X射线光子随时间变化而出现涨落，因此，在一次测量中测得的脉冲速率的准确度受概率规律支配。根据概率分析有

$$E_N=\frac{67}{\sqrt{N}}\% \tag{7-3}$$

式中E_N为计数的或然误差，N为测量的总脉冲数。(7-3)式说明，计数的或然误差E_N仅与所测的总脉冲数相关，而与脉冲速率无关。测量的总脉冲数越大。或然误差E_N越小。如果采用定数计时法，则无论脉冲速率大小，结果准确度都相同，因此，进行精确测定时最好使用定数计时法。如果采用定时计数，各衍射线的N不一样，故或然误差E_N不同，不便于对比。

四、计数率器

计数率器是一种直接地、连续地测量单位时间内的脉冲数的仪器，和定标器相比，虽然都

可测量脉冲数，但定标器测量的是一段时间间隔中的脉冲数，而计数率器测量的则是单位时间内的脉冲数。它与纸带自动记录器配合，能将衍射线强度随衍射角的变化自动记录在记录纸上，在衍射分析工作中常被采用。

计数率器的电路由三部份组成，即输入脉冲整形电路、RC积分电路和电压测量电路。从辐射探测器或线性脉冲放大器来的脉冲高度和波形不一样，采用整形电路就能将不一样的脉冲变成一定的矩形脉冲。再将整形后的矩形脉冲输入RC积分电路，就能将单位时间输入的平均脉冲数变换成平均电流或平均电压。如用平均电压表示平均脉冲数，则可用毫伏表指示或用电子电位差计记录。为了读数方便，常将毫伏表的表面用计数率（脉冲数/秒）刻度。

计数率器的关键部份是RC积分电路。目前常被采用的RC泵式积分电路如图7-15所示，它由两个二极管D_1和D_2，馈送电容C_1，积分电容C及泄漏电阻R所组成。R_0为整形电路的内阻。

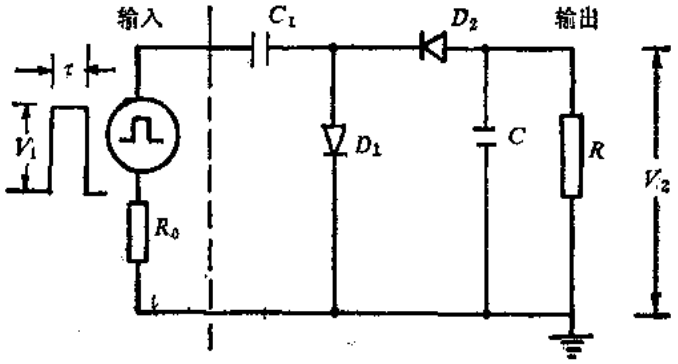


图7-15　RC泵式积分电路

初始状态时电容C_1和C上都没有电荷储存，但当幅度为V_1、宽度为τ秒的矩形脉冲从整形电路输入时，通过内阻R_0、二极管D_1向C_1充电。如果整形脉冲的宽度$\tau>5R_0C_1$，电容C_1两端的电压就可充至V_1。输入脉冲幅度为零后，二极管D_1因承受电容C_1的反向电压而截止，二极管D_2因承受电容C_1的正向电压而导通。此时贮存在C_1的电荷经R_0、D_2对电容C充电。电容C每次充电后，其两端电压上升。电容C一方面被充电，另一方面又通过电阻R放电，当充放电平衡时，假定C和R两端的电位降为V_2，则每次从电容C_1转移到C的电荷为$(V_1-V_2)C_1$。假定单位时间输入的脉冲数为N，则向C充入的电荷应为$(V_1-V_2)C_1N$。在充电的同时，还要通过泄漏电阻R放电，此时D_1、D_2因承受反向电压而截止。达平衡时，充电电流等于放电电流，即

$$(V_1-V_2)C_1N=I_R=\frac{V_2}{R}$$

或

$$V_2=(RV_1C_1N)/(1+RC_1N) \tag{7-4}$$

通常C_1的电容量比C小得多，即$C_1\ll C$，因此每输入一个脉冲，C_1在很短时间内就完成了充电过程，并在很短时间内通过R_0、D_2对C充电，而C_1本身则放电。因C与C_1电容量相差悬殊，故$V_2\ll V_1$，于是

$$V_2\approx RV_1C_1N \tag{7-5}$$

在整形电路确定后V_1为定值，R和C_1为积分电路中两个选定的值，因此，(7-5)式中V_2与脉冲速率N成正比。只要测定了V_2的大小，就能指示出脉冲速率N。

乘积RC称为时间常数。当R用欧姆、C用法拉作单位时，RC的单位为秒。如果RC越大，

对C建立充放电平衡的时间越长。即是说，时间常数越大，反映输入脉冲速率的变化就越不灵敏，故用纸带记录器记录的衍射谱比较平滑。

§7-4 实验条件的选择

在实验中需要考虑的条件有：试样、辐射、狭缝光阑、扫描速度、时间常数以及记录方式等。根据不同的实验目的，条件的选择有所不同。

一、试样

衍射仪用试样，可以是金属块、片或各种粉末。晶粒大小，试样厚度，择尤取向，冷加工应力和试样表面的平整程度等，对实验结果都有影响。

和德拜法相比，衍射仪法记录某一特定θ角的衍射线时，试样实际上是固定不动的。为了使更多的晶粒参加衍射，衍射仪所用粉末粒度应该更细，一般以能通过325目筛孔为宜。实验证明，当粉末小于1μm时，衍射线将变宽，故以1～5μm最好。

在一定的摄照条件下，衍射线强度随参与衍射的粉末体积增加而增加，即与照射深度有关。但是，入射线和衍射线在试样中的吸收则随光程增加而增大，从而使强度减弱。因此，必然存在一个最佳试样厚度，在此厚度下可以得到最大衍射强度。根据对入射和衍射线吸收的计算，可以求出最佳厚度为：

$$t=\frac{3.45}{\mu}\left(\frac{\rho}{\rho'}\right)\sin\theta \tag{7-6}$$

式中μ为试样的线吸收系数，ρ和ρ'分别为试样的密度和制成粉末样以后的密度。(7-6)式说明，线吸收系数越大，试样压得越紧，ρ'越大，厚度应相应薄一些。

试样存在择尤取向时，德拜环上的强度分布不均，探测到的强度随织构完整程度而变化。因此，如用图7-16所示的粉末试样槽盛放片制平板状粉末试样时，将粉末倒入凹槽后，应轻轻压紧并刮平，切忌用力过大，以免出现各向异性。当粉末量比较少时，可用粘结剂调和粉

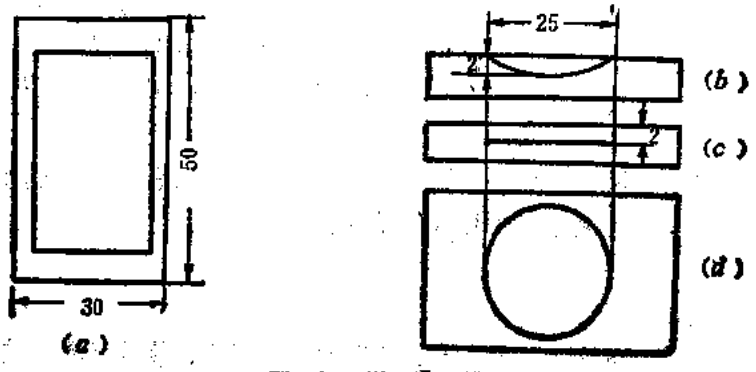


图7-16 样品盛放槽

(a)矩形凹槽；(b)球形凹槽；(c)平底凹槽；(d)图(b)、(c)的俯视图

末涂在玻璃片上。

制粉末过程中产生的加工应力的消除方法与粉末照相法相同。

二、辐射的选择和单色化

衍射仪法辐射的选择原则与粉末法相同，单色化的方法也是用滤波片和晶体单色器。不

过，粉末照相法的滤波片是加在X射线源的窗口，使入射线的K_β辐射被滤掉，而衍射仪法的滤波片既可加在X射线源的窗口，也可加在接收光阑前对衍射线束滤波。当需要严格单色化的X射线时，可将单色器按图7-17所示的几何关系布置。图7-17(*b*)为最常采用的几何布

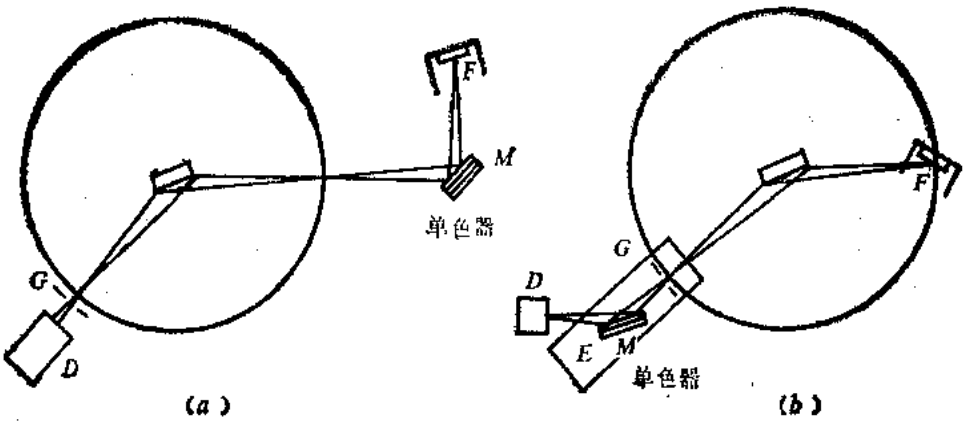


图7-17 单色器与测角仪的配用示意图
(*a*) 入射线单色化；(*b*) 衍射线单色化

置，此时单色器安装在测角仪的载运器E上，使接收狭缝G、单色器晶体M和探测器D位于同一聚焦圆上。

三、探测器的选择

不同类型的探测器对不同波长的敏感性不相同，因此，辐射选择好之后，应选择相应的敏感性最高的探测器。

充氩的盖革管适合于测量从Cr到Cu的各种辐射，但对短波辐射敏感性低，因此，可降低连续谱中短波部份所造成的背底。充氪的盖革计数管适用于测量Mo、Ag等辐射，也可用于Cu辐射。盖革计数管一般适合测量计数率小于10^3脉冲/秒的强度。

充氩的正比计数管适用于测量Cu、Mo和Ag靶的辐射。正比计数管的计数率可达10^4脉冲/秒。

闪烁计数管适用于Mo，Ag等重金属靶的辐射，计数率接近10^6脉冲/秒，但使用寿命短（1年左右），价格贵，并要求管电压高度稳定。

四、狭缝光阑

如前所述，衍射仪有发散狭缝光阑、防散射狭缝光阑、接收光阑和梭拉光阑。梭拉光阑对每台衍射仪都是固定不动的，需要选择的是其余三种光阑。一般衍射仪附带的发散光阑和防散射光阑有：1/30、1/12、1/6、1/2、1以及4°，而接收狭缝光阑有：0.05、0.1、0.2、0.4以及2.0mm。

发散狭缝光阑限制入射束的水平发散度，从而限制了试样被照面积和入射线束总强度。选择发散狭缝应以入射束不超过试样表面积为原则，否则试样盛放片将引起额外的散射线。发散狭缝光阑一定的情况下，2θ角越小，入射线在试样表面照射面积越大，因此，应以低2θ角作为选择发散狭缝光阑的依据。

接收狭缝的大小由实验要求确定。如果希望提高分辨率，应选择小的接收狭缝，但当希望提高衍射强度时，则应适当增大接收狭缝。

五、时间常数

由前面泵式积分电路的讨论可知，RC越大，即时间常数越大，电路对输入脉冲速率的变化反映越不灵敏。此时记录仪表不能及时反映脉冲速率的变化，从而引起线形畸变和峰顶往扫描方向位移。图7-18为三种时间常数下测得的石英(11.2)衍射线形，其中A的时间常数最小，B次之，C的时间常数最大。由图看出，时间常数增大，衍射峰高下降，线形不对称，峰位向扫描方向移动。因此，要提高测量精确度，应选用尽可能小的时间常数。但是，并非时间常数越小越好，时间常数太小，背底波动加剧，以致部份弱线条被掩盖而无法识别。

通常时间常数小于或等于接收狭缝的时间宽度的一半时，可以得到分辨本领高的衍射线形。狭缝的时间宽度，是指狭缝转过其自身宽度所需的时间。假定收接狭缝的角宽度为u，而计数管在测角仪圆上均匀转动的角速度（即扫描速度）为w，则狭缝的时间宽度为：

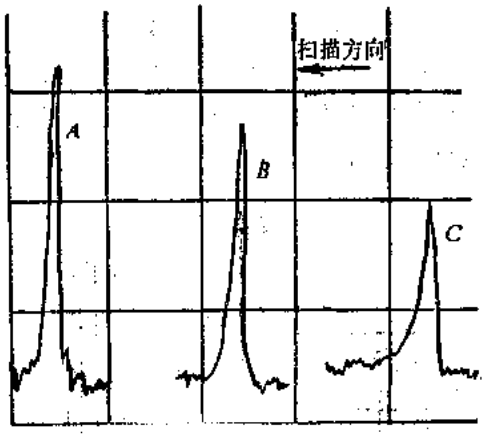


图7-18 时间常数与衍射线形的关系

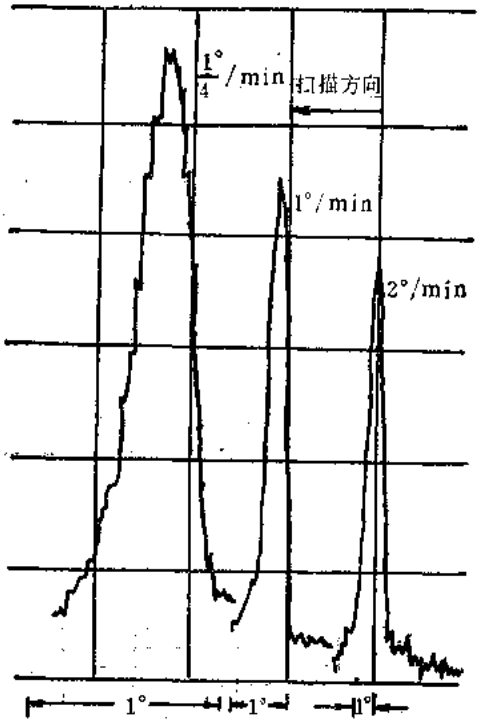


图7-19 扫描速度与线形的关系

$$W_t=\frac{u}{w}\times 60(s) \tag{7-7}$$

六、扫描速度

扫描速度是指计数管在测角仪圆上均匀转动的角速度，它对实验结果的影响与时间常数的影响相类似。扫描速度快，衍射线强度下降，线形发生畸变，峰位往扫描方向移动，分辨率下降。图7-19为扫描速度对石英(10.0)衍射线形的影响。表7-1为不同扫描速度和接收狭缝宽度的条件下，建议选用的时间常数。

七、记录方式

用衍射仪测量多晶样品的衍射花样有两种记录方式，一种是连续扫描，一种是阶梯扫

表7-1　扫描速度、接收狭缝宽度和时间常数对照表

扫描速度 w(°/min)	接收狭缝宽度 u(°)	狭缝的时间宽度 W_t(s)	最大时间常数 RC(s)
2.0	0.20	6	3
	0.10	3	1.5
	0.05	1.5	<1
	0.025	—	—
1.0	0.20	12	6
	0.10	6	3
	0.05	3	1.5
	0.025	1.5	<1
0.5	0.20	24	12
	0.10	12	6
	0.05	6	3
	0.025	3	1.5
0.2	0.20	60	30
	0.10	30	15
	0.05	15	7.5
	0.025	7.5	3.8

描。

采用连续扫描通常是为了测量从低角度到高角度的所有衍射谱线。具体作法是将探测器首先置于2θ接近0°附近的位置，然后让探测器以一定速度向2θ增加方向连续扫描测到高角度。在此过程中，探测器在每个2θ角探测到的脉冲经线性放大后被送至脉冲速率计，再由脉冲速率计送至纸带自动记录器自动记录下来，所得到的衍射谱线如图7-20所示。

用阶梯扫描法常常是为了测定某一条或几条衍射线形，或测定准确的积分强度。采用手动进行这种测量时，先应确定待测线条的大致位置，然后将计数管从某一2θ位置开始，搁置一定时间（如0.1min或0.2min等）测量脉冲数。再将计数管转动一很小角度（如百分之几度）进行同样测量，直至将整个线条测完为止。将测得的各2θ角对应的脉冲数作纵坐标轴，2θ角作横坐标轴，就得到待测线条的线形。近代X射线衍射仪都带有自动阶梯扫描装置，用它测得的衍射谱线如图7-21所示。为了提高测量准确度，在每一2θ角位置应停留足够长的时间，以克服脉冲数的统计起伏。衍射线越弱，脉冲数越少，停留时间应增长。如果希望测得比较准确的线形，接收光阑应尽量小，时间常数也应选小，以提高分辨本领和灵敏度。如果计算积分强度且需扣除背底强度，可将计数管移至衍射峰邻近的左右位置，此时测得的脉冲



图7-20　连续扫描测量的衍射谱线

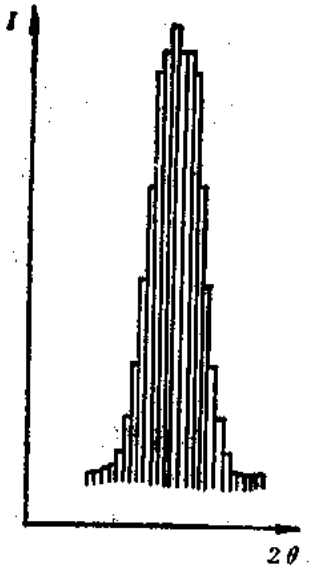


图7-21　阶梯扫描线形

数即为背底强度；再从总的积分强度中扣除背底强度，就得到衍射谱线的积分强度。

§7-5 衍射线束的积分强度

多晶衍射仪的成相原理虽然与德拜法的成相原理相同，但两者除记录方法有差别外，所用试样也不相同。前者为平板状试样，后者为圆柱状试样。当衍射仪用圆柱状多晶试样时，可用德拜法的强度公式进行计算，即

$$I_{相}=P|F|^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\,e^{-2M}A(\theta) \tag{7-8}$$

但是，衍射仪法采用的是平板状试样，上式中$A(\theta)$与形状有关，其余各因数两种方法完全相同。因此，求出衍射仪法的吸收因数后，就能得到它的强度表达式。

现用图7-22求衍射仪法的吸收因数。假定有一束横截面为S、强度为I_0的入射线照射到平板状试样上，根据衍射仪的设计原理，入射线和衍射线与板面成θ角。为了求出受吸收影响后的总衍射强度，先求离表面深度为X的一薄层dx的衍射强度。强度为I_0的入射线到达BD面时，由于吸收的影响已被降为$I_0e^{-\mu(AB)}$。同理，如果考虑衍射线经BC路程受到的吸收的影响，又应乘因子$e^{-\mu(BC)}$。

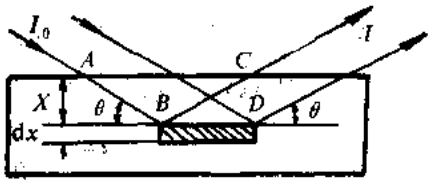


图7-22 平板试样的衍射

由衍射线束强度理论可知，衍射线束的强度等于入射线束的强度、单位体积的衍射强度Q和试样参与衍射的体积的乘积。在考虑吸收对入射线、衍射线的影响之后，厚度为dx这一薄层的衍射强度为：

$$dI=I_0Qe^{-\mu(AB)}e^{-\mu(BC)}dV=I_0Qe^{-\mu(AB+BC)}dV$$

由图7-22看出，$AB=BC=X/\sin\theta$和dx薄层的体积为$dV=(s/\sin\theta)dx$，故

$$dI=I_0Qe^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}}(s/\sin\theta)dx \tag{7-9}$$

对参与衍射的所有薄层进行积分，得到衍射线束的强度为：

$$I=I_0QS\int_0^{\infty}e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}}\frac{1}{\sin\theta}dx=I_0QS\frac{1}{2\mu} \tag{7-10}$$

由式(7-10)看出，考虑入射线和衍射线的吸收之后，出现了与θ角无关的吸收因数$\frac{1}{2\mu}$。对同一衍射花样的各衍射线条，$\frac{1}{2\mu}$为固定不变的常数，因此，衍射仪法的衍射线束的相对积分强度公式为：

$$I_{相}=P|F|^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\,e^{-2M} \tag{7-11}$$

(7-10)式是在试样为无穷厚时得到的，实际应用的试样不可能为无穷厚，由于吸收的影响，参与衍射的试样厚度是有限的。假定试样最底薄层的衍射强度为表面薄层衍射强度的$\frac{1}{1000}$，对应的试样厚度为最佳厚度t，现从(7-9)式能求出这一厚度：因表面厚度为dx的薄

层和底部dx薄层的强度分别为：

$$(dI)_0=I_0QS\frac{dx}{\sin\theta}$$

和

$$(dI)_t=I_0QSe^{-\frac{2\mu t}{\sin\theta}}\frac{dx}{\sin\theta}$$

故

$$(dI)_0/(dI)_t=e^{\frac{2\mu t}{\sin\theta}}=1000$$

或

$$t=\frac{3.45\sin\theta}{\mu} \tag{7-12}$$

(7-12)式给出了最佳厚度t、线吸收系数μ和线条位置θ之间的关系。θ越大，则t越大。但t的数值并不大，如用Cu靶照Zn，当$\theta\to90°$时，$t\approx0.08$mm。

如试样由粉末压制而成，其视密度（即压后粉末的密度）为ρ'，而真密度（即块状时测定的密度）为ρ，相应的线吸收系数为μ。因质量吸收系数与状态无关，即$\frac{\mu'}{\rho'}=\frac{\mu}{\rho}$，其中$\mu'$为粉末样品的线吸收系数，故衍射仪用粉末状试样的最佳厚度为：

$$t=\frac{3.45\sin\theta}{\mu'}=\frac{3.45}{\mu}\left(\frac{\rho}{\rho'}\right)\sin\theta$$

上式即(7-6)式。

习题和思考题七

7-1. 为什么衍射仪法记录的始终是平行于试样表面的晶面的衍射？不平行表面的晶面是否也有衍射产生？

7-2. 假定衍射仪半径$R=185$mm，试求θ为0°、45°和90°时的聚焦圆半径。

7-3. 正比计数管和盖革计数管有何异同？

7-4. 用盖革计数管时，为什么不用脉冲幅度分析器？

7-5. 如探测器的扫描速度2θ为4°/min，接收狭缝宽度为0.3mm，衍射仪半径为185mm，应如何选择时间常数？

7-6. 用CuK_αX射线照射块状铝试样，对111衍射线来说，当试样的最底薄层的衍射强度为表面薄层的衍射强度的$\frac{1}{10000}$时，试样厚度是多少？

第八章　X射线物相分析

对每种物质或材料，常常需要弄清楚它含有什么元素，每种元素的存在状态如何。含有什么元素，是成分分析的问题，回答元素的存在状态，则是物相分析的问题。利用化学分析方法，不仅能够确定含有什么元素，还能知道每种元素的百分重量。但是用普通的化学方法（如容量、重量、比色、极谱和光谱等），只能得出每种元素的含量，而不能说明其存在状态。假如有A、B两元素在同一容器中加热，可生成化合物AB，但该反应进行没有，有多少生成了AB，剩下还有没有A或B，用普通的化学方法是难于鉴别的。对上述问题，可以用X射线衍射进行物相的定性和定量分析。

§8-1　物相的定性分析

一、定性分析原理

材料的定性物相分析，就是要确定材料含有什么物相。由衍射原理可知，物质的X射线衍射花样，与物质的内部晶体结构有关。每种结晶物质都有其特定的结构参数（包括晶体结构类型，晶胞大小，晶胞中原子、离子或分子的位置和数目等），因此，没有两种结晶物质会给出完全相同的衍射花样。所以，根据某一待测样品的衍射花样，不仅可以知道物质的化学成分，还能知道它们的存在状态，即能知道某元素是以单质存在或者以化合物、混合物及同素异构体存在。当试样为多相混合物时，其衍射花样为各组成相衍射花样的叠加。显然，如果事前对每种单相物质都测定一组面间距d值和相应的衍射强度（相对强度），并制成卡片，那么在测定多相混合物的物相时，只需将对待测样测定的一组d和对应的相对强度，与某卡片的一组d和相对强度进行比较，一旦其中的部份线条的d和I/I_1（相对强度）与卡片记载的数据完全吻合，则多相混合物就含有卡片记载的物相。同理，可以对多相混合物的其余相逐一进行鉴定。

二、卡片

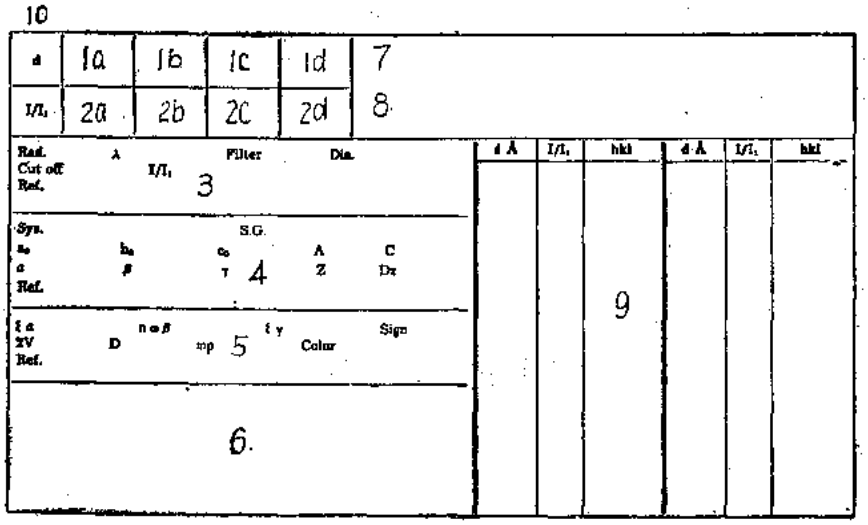
（1）卡片的由来

早在1919年A.W.Hull已经指出，可以用X射线衍射进行物相鉴定，但X射线真正成为一种常规的物相检验手段，是1938年以后的事情。1938年Dow化学公司的J.D.Hanawalt等公布了他们摄制的上千种物质的衍射花样，并将其分类，给出每种物质三条最强线的面间距索引（称为Hanawalt索引）。1941年美国材料试验协会（The American Society for Testing Materials，简称ASTM）提出推广，将每种物质的面间距d和相对强度I/I_1及其他一些数据以卡片形式出版（称ASTM卡），公布了1300种物质的衍射数据。以后，ASTM卡片逐年增添。1969年起，由ASTM和英、法、加拿大等国家的有关协会组成国际机构“粉末衍射标准联合委员会”，负责卡片的搜集、校订和编辑工作，所以，以后的卡片称为粉末衍射卡（the Powder Diffraction File），简称PDF卡，或称JCPDS卡（The Joint Committee on Powder Diffraction Standards）。目前PDF卡共搜集无机化合物28×10^3种，有机化合

物1×10^4种，且每年增补的卡片，无机化合物约1.5×10^3种，有机化合物5×10^2种。

（2） 卡片的形式和内容

粉末衍射卡的形式如图8-1所示，其中图（a）为一张空白卡片，图（b）为$CuSO_4$的卡片。



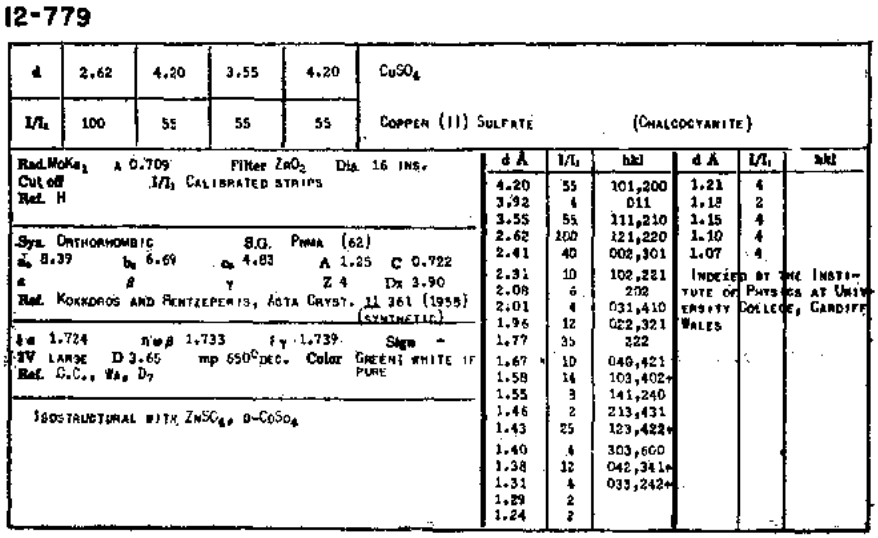


图 8-1 粉末衍射卡片的形式

(a)空白卡片；(b)$CuSO_4$卡片

卡片中各栏的内容为：

1栏：1a、1b、1c分别列出德拜相上最强、次强、再次强三强线的面间距，1d是试样的最大面间距。

2栏：2a、2b、2c、2d分别列出上述各线条以最强线强度（I_1）为100时的相对强度I/I_1。

3栏：摄照时的实验条件。Rad.——辐射的种类；λ——波长；Filter——滤波片，当采用单色器时写明“Mono.”；Dia.——圆筒相机直径；Cut off——所用设备能得到的最大面间距；I/I_1——测量线条相对强度的方法；dCorr. abs?——所测d值是否经过吸收校正。

4栏：物质的晶体学数据。Sys.——晶系；S. G.——空间群；a_0、b_0、c_0——点阵常数，

其中$A=a_0/b_0$，$C=c_0/b_0$；α、β、γ——晶轴间夹角；Z——单位晶（阵）胞中化学单位（对元素指原子，对化合物指分子）的数目。

5栏：光学性质数据。$n\alpha$、$n\omega\beta$、$n\gamma$——折射率；Sing.——光学性质的“正”（+）或“负”（−）；$2V$——光轴间夹角；D——密度（如由X射线法测得者标以D_x）；mp——熔点；Color——颜色（如Colorless为无色）。

6栏：试样来源、制备方式、摄照温度等数据，有时也注明物质的升华点（S.P），分解温度（D.T），转变点（T.P），热处理等。

7栏：物质的化学式及英文名称，在化学式之后常有数字及大写字母，其中的数字表示单胞中的原子数，英文字母下面画一横线则表示布拉维点阵的类型。各个字母代表的点阵是：C——简单立方；B——体心立方；F——面心立方；T——简单四方；U——体心四方；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栏：物质的矿物学名称或通用名称，有机物为结构式。本栏中若有“☆”号表明卡片数据高度可靠；若有“○”号则表明其可靠程度较低；无标号者表示一般；有字母“i”者表示已指标化及估计强度，但不如有星号的卡片可靠；有“c”表示数据是计算值。

9栏：面间距、相对强度及密勒指数。该栏中可能用到下列符号：b——宽、模糊或漫散线；d——双线；n——并非所有资料上都有的线；nc——并非该晶胞所有的线；ni——对给定的单胞不能标注的线；np——不为给出的空间群所允许的指数；β——由于β线的出现或重叠而使强度不确定；t，——痕迹线；+——可能是附加指数。

10栏：卡片序号。若某物质需要两张卡片，则第二张卡片在序号之后以小写字母a指示。

各栏中的“Ref.”均指该栏数据的来源。

三、卡片索引书

为了从几万张卡片中快速找到所需卡片，必须使用索引书。目前使用的索引有以下三种编排方式：

（1）Hanawalt数字索引

该索引是将已经测定的所有物质的三条最强线的d_1值从大到小按顺序分组排列，目前共分45组。在每组内则按次强线的面间距d_2减小的顺序排列。考虑到影响强度的因素比较复杂，为了减少因强度测量的差异而带来的查找困难，索引中将每种物质列出三次，一次将三强线以$d_1d_2d_3$的顺序列出，然后又在索引书的其他地方以$d_2d_3d_1$和$d_3d_1d_2$的顺序再次列出。每条索引包括物质的三强线的d和I/I_1、化学式、名称及卡片的顺序号，例如在索引书中可以查到：

2.28 1.50 1.78 100 100 70	$Cs_3Bi(NO_2)_6$ Cesium Bismuth Nitrite	2-1129
2.28 1.50 1.35 100 35 35	MO_2C Molybdenum Carbide	1-1188
2.28 1.49 1.10 100 100 100	$Cs_3Ir(NO_2)_6$ Cesium Iridium Nitrite	2-1130
2.27 1.49 1.07 100 60 60	α-W_2C Alpha Tungsten Carbide 2:1	2-1134

用数字索引进行物相鉴定的步骤如下：

1.摄照待测样品的德拜相。

2.确定德拜相上所有线条的相对强度I/I_1，计算晶面间距d，并选出前反射区（$2\theta<90°$）三条最强线。

3.根据最强线的面间距d_1，在数字索引中找到所属的组，再根据d_2和d_3找到其中的一行。

4.比较此行中的三条线，看其相对强度是否与被摄物质的三强线基本一致。如d和I/I_1都基本一致，则可初步断定未知物质中含有卡片所载的这种物质。

5.根据索引中查找的卡片号，从卡片盒中找到所需卡片。

6.将卡片上全部d和I/I_1与未知物质的d和I/I_1对比，如果完全吻合，则卡片上记载的物质，就是要鉴定的未知物质。

应该指出，实验得出的d和I/I_1，与卡片上记载的数据可能有出入，这是由于实验条件不同和测量准确度不同所造成。因影响强度的因素太多，在d和I/I_1这两组数据中，应以d的吻合为主。

（2） Fink数字索引

随着被测标准物质的增加，卡片数量增多，因此，用三强线检索时常得出多种结果。为了克服这一困难，又出现Fink索引，并于1960年被ASTM采纳。该索引是用8强线循环排列组成，故所占篇幅太大，1977年产生了改进型的Fink索引，它仍以8强线作为一物质的代表编制而成，不过，在8个d值中d_1、d_2、d_3和d_4为最强线，然后再从剩下的线条中按强度递减的顺序选出4个附于其后。每条索引的顺序是：附有强度脚标的8个d值，化学式，卡片编号，显微检索顺序号（72年的索引书中才有显微检索顺序号）。脚标标明的强度分为10级，最强者为10，以X标注，其余则直接标明数字。例如在索引书中可以查到：

c	1.87_3	3.24_X	2.29_7	1.45_3	1.32_2	0.79_2	0.87_1	1.08_1	$(LaSb)_8F$	15-893	I-71-*D*4
*	1.86_2	3.23_X	2.28_6	1.44_2	3.72_1	1.61_1	1.32_1	1.08_1	$KBr_{0.5}Cl_{0.5}$	22-800	I-152-C11
*	1.86_2	3.23_X	2.28_6	1.44_2	3.73_1	1.32_1	1.61_1	1.95_1	$K_{0.5}Rb_{0.5}Cl$	22-1233	I-156-E1
i	1.84_9	3.23_X	3.12_9	2.68_8	1.91_8	1.65_8	2.46_6	2.42_6	$RbVF_4$	22-1297	I-157-C3

为了减少因强度变化引起的检索困难，索引中，8个d值除按d_1、d_2、d_3…d_8排列外，还按d_2、d_3、…d_1和d_3、d_4、…d_2以及d_4、d_5、…d_3的顺序排列，即同一物质在索引中出现4次。

（3） Davey字母索引

在不少物相分析工作中，被测物的化学成分或被测物中可能出现的相常常是知道的。在此情况下，利用字母索引能迅速地检索出各可能相的卡片，使分析工作大为简化。

字母索引是按物质的英文名称的首字母的顺序编排的。在索引中每一物质的名称占一行，其顺序是：名称、化学式、三强线晶面间距、卡片顺序号和显微检索顺序号（72年的索引书中才有显微检索顺序号）。例如，在索引书中可以查到：

○	Oxide; Iron Titanium $Fe_4(TiO_4)_3$	3.33_X	1.61_X	1.73_X	13-279	I-53-C10
*	Oxide; Iron Titanium Fe_2TiO_4	2.57_X	1.51_5	1.64_4	18-658	I-94-C9
	Oxide; Iron Tungsten $(Fe_2WO_6)360$	2.87_X	3.53_8	1.66_8	20-539	I-122-B3
*	Oxide; Iron Tungsten $FeWO_4$	2.94_X	4.69_8	3.75_6	21-436	I-134-F6

无机字母索引由化学名称索引和矿物名称索引两部份组成。无论按物质的化学名称或矿物名称均可查出卡片编号。

应用字母索引进行物相鉴定的步骤为：

1. 根据被测物质的德拜相，确定各衍射线的d值及其相对强度。

2.根据试样成分和有关工艺条件，或参考有关文献，初步确定试样可能含有的物相。按照这些物相的英文名称，从字母索引中找出它们的卡片号，然后从卡片盒中找出相应的卡片。

3.将实验测得的面间距和相对强度，与卡片上的值一一对比，如果某张卡片的数据都与德拜相上的某一组数据吻合，则待分析样中含有卡片记载的物相。同理，可将其他物相一一定出。

四、定性分析举例

（1）单相物质的定性分析

如待分析试样为单相，在不知元素的情况下可用Hanawalt索引或Fink索引进行分析，例如，现有一待测试样，用Cu$K\alpha$辐射对它进行摄照，得到的数据列入表8-1中，现确定其物相。由表可见，三强线为$d_1=2.61$Å，$d_2=2.15$Å和$d_3=3.58$Å，用Hanawalt索引检索之后，发现最强线面间距位于2.64～2.58Å一组中，再核对d_2值，发现d_1和d_2都吻合的有表8-2所列的三种物质。但这三种物质中只有Cd_4Sb_3的d_3与实验值相吻合，并且，表8-1中三强线的强度值也与Cd_4Sb_3三强线的强度吻合，故可初步认为待分析样品为Cd_4Sb_3。根据索引书记载的Cd_4Sb_3的索引号23-82，再从第23组粉末衍射卡片中找82号卡片，就可查到Cd_4Sb_3的数据，结果列入表8-3中。将表8-1和表8-3的数据进行比较，即可作出待分析样为Cd_4Sb_3的结论。

表 8-1 未知物质的实验数据

d(Å)	I/I_1	d(Å)	I/I_1
3.75	30	1.59	30
3.58	50	1.56	10
3.19	40	1.51	50
3.11	30	1.40	30
3.00	30	1.34	30
2.61	100	1.32	30
2.25	50	1.29	20
2.15	100	1.25	30
2.06	40	1.23	30
1.98	50	1.17	30
1.72	30	1.12	20

表8-2 Hanawalt 索引部分数据

	2.61_5	2.15_5	3.78_X	3.69_4	1.90_4	2.76_3	2.21_3	1.74_3	$Cs_2AgAuCl_6$	13-291
0	2.61_X	2.15_X	3.58_5	3.18_5	2.26_5	2.06_5	1.93_5	1.51_5	Cd_4Sb_3	23-82
i	2.61_1	2.15_2	1.86_X	2.31_1	1.95_1	3.72_1	2.95_1	1.84_1	$(Be_{17}Hf_2)38H$	14-457

表8-3 Cd_4Sb_3 的粉末衍射卡片数据

d(Å)	I/I_1	d(Å)	I/I_1
3.76	30	1.591	30
3.58	50	1.556	10
3.18	50	1.510	50
3.11	30	1.404	30
3.01	30	1.344	30
2.614	100	1.311	30
2.258	50	1.289	30
2.145	100	1.249	30
2.061	50	1.229	30
1.984	50	1.172	50
1.716	30	1.115	30

（2） 多相物质的定性分析

当待分析样为多相混合物时，根据混合物的衍射花样为各相衍射花样的叠加，也可对物相逐一进行鉴定，但手续比较复杂。现测得待测试样的衍射数据见表8-4，其三强线为d_1=2.09Å，d_2=2.47Å，d_3=1.80Å，查Hanawalt索引时，d_1位于2.15～2.09Å一组中，从中可以找到若干种物质的d_2接近2.47Å，但它们的d_3都不等于1.80Å，这说明待分析样品可能由多相物质组成。此时可用尝试的办法进行物相鉴定：先假定最强线和次强线（d_2=2.47Å）是由两种不同物相产生，第三强线（d_3=1.80Å）与最强线为同一物相产生。即是说，待测试样中的一个物相的d_1=2.09Å，d_2=1.80Å。于是又在d_1位于2.15～2.09Å那组中，找d_2接近1.80Å和d_3与表8-4中之值相吻合的物质，再查对其余5组d值和相对强度，便可确定待分析样品中含有Cu，其卡片号为4-836。表8-5为Cu粉末衍射卡片记载的数据，它与表8-4中标注*号的数据相对应。

表8-4 待测样的衍射数据

d(Å)	I/I_1	d(Å)	I/I_1
3.01	5	1.22	5
2.47	70	1.08*	20
2.13	30	1.04*	5
2.09*	100	0.98	5
1.80*	50	0.91*	5
1.50	20	0.83*	10
1.29	10	0.81*	10
1.28*	20		

表8-5 铜粉末衍射卡数据

d(Å)	I/I_1
2.088	100
1.808	46
1.278	20
1.090	17
1.0436	5
0.9038	3
0.8299	9
0.8083	8

为了从剩下的线条找出混合物中的其他物相，首先应令剩下的最强线（d=2.47Å）的

强度为100，即应将70扩大1.43倍，并将所有剩余线条的强度扩大1.43倍，所得结果列入表8-6中。用上面类似的办法进行剩余线条的物相鉴定，发现剩余线条的数据与Cu_2O的数据相一致，说明待分析样品由Cu和Cu_2O混合而成。

表8-6　待测样剩余线条与Cu_2O衍射卡数据的对比

待测样剩余线条			Cu_2O衍射卡片数据	
d(Å)	(I/I_1)观测	(I/I_1)归一	d(Å)	I/I_1
3.01	5	7	3.020	9
2.47	70	100	2.465	100
2.13	30	43	2.135	37
			1.743	1
1.50	20	29	1.510	27
1.29	10	14	1.287	17
1.22	5	7	1.233	4
			1.0674	2
0.98	5	7	0.9795	4
			0.9548	3
			0.8715	3
			0.8216	3

多相混合物的衍射线条可能有重叠现象，且高角度线的重叠机会更多。如果重叠线为三强线之一，则物相分析将变得更复杂。

（3）用字母索引进行物相鉴定

当被分析试样的化学成分或可能出现的物相已知时，为了确定在一定的工艺条件下该物相是否存在，可用字母索引进行物相鉴定。例如，现分析45#钢齿轮在离子氮化过程中表面形成的粉状沉积物，所得实验数据和分析结果列入表8-7中。根据离子氮化原理，工件在氮、氢离子的高速轰击下，可能溅射出Fe、C等原子，Fe原子与氮原子结合成FeN，并在高温和离子轰击下发生以下分解过程：$FeN \rightarrow Fe_2N \rightarrow Fe_3N \rightarrow Fe_4N$。所以，上述几种铁的氮化物相和$\alpha$-Fe都是可能出现的物相。另外，如炉子密封性能不好，还将出现铁的氧化物。因此，可以根据铁的英文单词Iron在索引中查到以下数据：

★ Iron, /Iron Syn　　(α-Fe)2B　　2.03_X 1.17_3 1.43_2 6-696
i Iron Nitride,　　$(Fe_3N)H$　　2.09_X 2.19_3 1.61_3 1-1236
○ Iron Nitride,　　Fe_3N-Fe_2N　　2.34_X 2.19_X 2.06_X 3-925
i Iron Nitride,　　$(Fe_4N)4.25C$　　2.19_X 1.90_8 1.34_7 6-627
i Iron Nitride,　　$(Fe_2N)12O$　　2.11_X 1.63_3 2.21_2 6-656
★ Iron Oxide/Magnetite　　$Syn(Fe_3O_4)56F$　　2.53_X 1.49_4 2.93_3 19-629

根据上列卡片号找出卡片，再将卡片上的数据与实验数据反复对比，最后得出的结果见表8-7，即表面粉状沉积物中含有α-Fe、Fe_2N和Fe_3O_4。

五、几点说明

1.实验测定的衍射数据和粉末衍射卡记载的数据都有误差，这给物相鉴定带来困难。因

表8-7 离子氮化表面粉状沉积物物相鉴定

线号	实测值		粉末衍射卡片值					
			α-Fe		Fe_2N		Fe_3O_4	
	d(Å)	I/I_1	d(Å)	I/I_1	d(Å)	I/I_1	d(Å)	I/I_1
1	3.00	<10					2.97	28
2	2.52	50					2.53	100
3	2.36	40			2.34	100		
4	2.18	60			2.19	100		
5	2.11	20					2.10	32
6	2.08	60			2.06	100		
7	2.02	100	2.026	100				
8	1.73	70					1.71	16
9	1.60	90			1.59	100	1.61	64
10	1.51	30					1.48	40
11	1.43	10	1.443	19				
12	1.26	10					1.27	20
13	1.24	70			1.23	100		
14	1.19	20						
15	1.17	20	1.17	30	1.17	60		
16	1.15	80			1.15	100		
17	1.13	70			1.13	100		
18	1.11	<10					1.11	10
19	1.10	60					1.09	10
20	1.08	70			1.09	60		
21	1.04	90					1.04	10
22	1.02	10			1.03	80		
23	1.01	10	1.013	9				

影响线条强度的因素较位置的因素复杂得多，故在分析时应更重视面间距数据的吻合。

2.当混合物中某相的含量很少时，或某相各晶面反射能力很弱时，它的衍射线条可能难于显现，因此，X射线衍射分析只能肯定某相的存在，而不能确定某相的不存在。在钨和碳化钨的混合物中，仅含0.1%～0.2%钨时，就能观察到它的衍射线条；而碳化钨的含量在不少于0.3%～0.5%时，其衍射线条才可见。

3.任何方法都有局限性，有时X射线衍射分析往往要与其他方法配合才能得出正确结论。例如，合金钢中经常碰到的TiC、VC、ZrC、NbC及TiN等都具有NaCl结构，点阵常数也比较接近，同时它们的点阵常数又因固溶其它合金元素而变化，在此情况下，单纯用X射线分析可能得出错误结论，应与化学分析、电子探针分析等相配合。

4.各种物质的衍射数据和其他参数，除卡片形式记载外，还有书的形式（每页书印三张卡片），显微胶片的形式（每张胶片有116张数据卡）和磁盘存贮卡片的形式。近年来随着电子技术的飞速发展，物相的电子计算机自动检索已经实现，带电子计算机自动检索的衍射仪已商品化。

§8-2 物相的定量分析

本节首先讨论物相定量分析基本原理，然后介绍几种物相定量分析方法。

一、基本原理

X射线物相定量分析的根据是，样品中每个相衍射线条的强度随该相含量的增加而提高。但由于X射线受试样吸收的影响，试样中某相的含量与其衍射线强度的关系，通常并不正好成正比。因衍射仪测量衍射线强度的精度高，速度快，而且强度公式中的吸收因数不随θ角的改变而变化，故普遍采用衍射仪法进行定量分析。衍射仪法的强度公式为

$$I=\frac{I_0}{32\pi R}\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{\lambda^3}{V_0^2}V|F|^2P\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}e^{-2M}\frac{1}{2\mu} \tag{8-1}$$

上式是由纯物质推出的公式，式中V为被照体积。如样品是由几种物相组成的混合物，则其中第j相某一衍射线条的强度，应随j相所占体积分数X_j的增加而增加。为了讨论简便起见，假定试样被照体积为单位体积，即$V=1$，则j相的体积$V_j=X_jV=X_j$。对于多相混合物，(8-1)式中的μ应该用μ'替换，μ'为混合物的线吸收系数；它随各相含量变化而变化。式中除X_j（即原式中的V）和μ'外，其余各项均为常数，现用C_j表示它们的乘积。此时，n相混合物中第j相的某一衍射线条强度为：

$$I_j=C_jX_j/\mu' \tag{8-2}$$

其中
$$C_j=\frac{I_0}{32\pi R}\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{\lambda^3}{V_0^2}|F|^2P\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\frac{e^{-2M}}{2}$$

测定某相的含量时，常用质量分数，因此，下面将X_j和μ'都变成与质量分数有关的量。根据(1-15)式μ'应为：

$$\mu'=\mu'_m\rho=\rho\left[w_1\left(\frac{\mu_1}{\rho_1}\right)+w_2\left(\frac{\mu_2}{\rho_2}\right)+\cdots+w_n\left(\frac{\mu_n}{\rho_n}\right)\right]=\rho\left[\sum_{i=1}^{n}w_i(\mu_m)_i\right] \tag{8-3}$$

式中w_i为第i组元的质量分数，ρ为混合物的密度；$(\mu_m)_i=\mu_i/\rho_i$为第i相的质量吸收系数。如果W为试样被照部份的重量，而W_j为其中第j组元的重量，则

$$W_j=w_jW \qquad V_j=X_jV=W_j/\rho_j$$

故
$$\rho=W/V=W\Big/\sum_{i=1}^{n}V_i=W\Big/\sum_{i=1}^{n}W\left(\frac{w}{\rho}\right)_i=1\Big/\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{w}{\rho}\right)_i \tag{8-4}$$

和
$$\mu'=\rho\sum_{i=1}^{n}w_i(\mu_m)_i=\sum_{i=1}^{n}w_i(\mu_m)_i\Big/\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{w}{\rho}\right)_i \tag{8-5}$$

及
$$X_j=V_j/V=V_j\Big/\sum_{i=1}^{n}V_i=W\left(\frac{w}{\rho}\right)_j\Big/W\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{w}{\rho}\right)_i=\left(\frac{w}{\rho}\right)_j\Big/\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{w}{\rho}\right)_i \tag{8-6}$$

将(8-5)和(8-6)式代入(8-2)式得：

$$I_j=C_j\left(\frac{w}{\rho}\right)_j\Big/\sum_{i=1}^{n}w_i(\mu_m)_i \tag{8-7}$$

(8-9)式是定量分析的基本公式，它将第j相某条衍射线的强度跟该相的质量分数及混合物的质量吸收系数联系起来了。利用该式通过强度的测定可以求第j相的质量分数，但此时必须计算C_j，还应知道各相的μ_m和ρ，这显然十分繁琐。为使问题简化，现有各种方法几乎都是将待测相的某条线条的强度，与标准物质某条衍射线的强度相比而求解。在外标法中，是以试样中待测相的纯物质的某一衍射线为参考；在直接对比法中，以混合物中另一相的某条衍射线为参考；在内标法和K值法中，则以混入试样中的某种外来物质（称标准物质）的某条衍射线为参考。以下介绍几种常用方法。

二、外标法

如试样含有n相($n\geqslant 2$)，它们的μ和ρ均相等，则对待测定的第j相，(8-7)式变成：

$$I_j=C_j\left(\frac{w}{\rho}\right)_j/\mu_m=C_jw_j/\mu=Cw_j \tag{8-8}$$

上式说明，待测定相的质量分数w_j与其线条的强度成正比。为了避免直接计算C，用纯j相做标样。对标样来说，$w_j=100\%=1$，其强度为：

$$(I_j)_0=C \tag{8-9}$$

将(8-8)与(8-9)式相比得：

$$\frac{I_j}{(I_j)_0}=\frac{Cw_j}{C}=w_j \tag{8-10}$$

(8-10)式说明，混合物试样中j相的某一衍射线的强度，与纯j相试样的同一衍射线条强度之比，等于j相在混合物中的质量分数。例如，当测出混合物中j相的某衍射线的强度为标样同一衍射线强度的50%时，则j相在混合物中的质量分数为50%。但是，影响强度的因素比较复杂，常常偏离(8-10)式的线性关系。实际工作中，常按一定比例配制的样品作定标曲线，并用事先作好的定标曲线进行定量分析。图8-2中由石英-方英石作出的曲线2就是这样的定标曲线。

如果混合物由两相组成，它们的质量吸收系数不相等，则(8-7)式变成：

$$I_1=C_1\left(\frac{w}{\rho}\right)_1\Big/\left[w_1\left(\frac{\mu_1}{\rho}\right)_1+w_2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2\right] \tag{8-11}$$

因

$$w_1+w_2=1$$

故

$$I_1=C_1\left(\frac{w}{\rho}\right)_1\Big/\left[w_1\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1+(1-w_1)\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2\right]$$

$$=C_1w_1\Big/\rho_1\left\{w_1\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2\right]+\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2\right\} \tag{8-12}$$

假定试样为纯为第1相，其衍射线强度为$(I_1)_0$，则由(8-12)式得：

$$(I_1)_0=C_1/\mu_1 \tag{8-13}$$

将(8-12)与(8-13)两式相除得：

$$\frac{I_1}{(I_1)_0}=w_1\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1\Big/\left\{w_1\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2\right]+\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2\right\}$$

$$=w_1(\mu_m)_1/\{w_1[(\mu_m)_1-(\mu_m)_2]+(\mu_m)_2\} \tag{8-14}$$

从(8-14)式可以看出，如混合物中两相的质量吸收系数$(\mu_m)_1$和$(\mu_m)_2$已知，则实验测出两相混合物中第1相衍射线的强度I_1和纯第1相同一衍射线的强度$(I_1)_0$之后，由(8-14)式就能求出混合物中第1相的质量分数w_1。

在已知$(\mu_m)_1$、$(\mu_m)_2$和给定w_1的情况下，利用（8-14）式，可以求出$\frac{I_1}{(I_1)_0}$，从而能作出图8-2的曲线。图中的小圆圈是用衍射仪测定的数据，$I_{石}$为混合物中石英的$d=3.34$Å晶面的反射强度，$(I_{石})_0$为纯石英试样中同一衍射线的强度，由图可见，理论计算的数据与实验测定的数据吻合非常好，因石英和方英石是SiO_2的同素异构体，其μ_m和ρ都相同，故$\frac{I_{石}}{(I_{石})_0}$～w为线性关系；而曲线1和曲线3对应的两组元μ_m和ρ不相同，故$\frac{I_{石}}{(I_{石})_0}$～w为曲线关系。

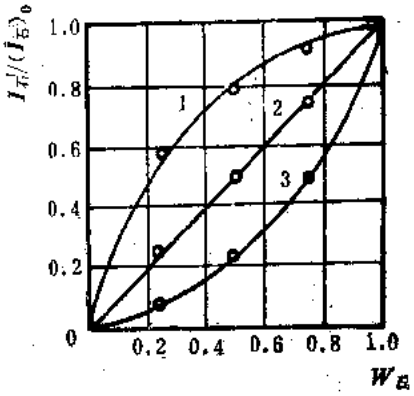


图8-2 测石英含量的定标曲线
1.石英-氧化铍；2.石英-方英石；3.石英-氯化钾

三、内标法

若混合物中含有n个相($n>2$)，各相的μ_m不相等，此时可往试样中加入标准物质，这种方法称为内标法，也称掺和法。显然，该法仅适用于粉末试样。

如加入的标准物质用s表示，其质量分数为w_s；被分析的相分1在原试样中的质量分数为w_1，加入标准物质后为w_1'，则(8-7)式变成：

$$I_1=C_1\left(\frac{w_1'}{\rho_1}\right)\Big/\sum_{i=1}^{n+1}w_i(\mu_m)_i$$

和

$$I_s=C_s\left(\frac{w_s}{\rho_s}\right)\Big/\sum_{i=1}^{n+1}w_i(\mu_m)_i$$

故

$$\frac{I_1}{I_s}=\frac{C_1}{C_s}\cdot\frac{w_1'\rho_s}{w_s\rho_1}=C'\frac{w_1'\rho_s}{w_s\rho_1} \tag{8-15}$$

假如在每次实验中保持w_s不变，则$(1-w_s)$为常数，而$w_1'=w_1(1-w_s)$。对选定的标准物质和待测相，ρ_s和ρ_1均为常数，因此，(8-15)式可以写成：

$$\frac{I_1}{I_s}=C''w_1 \tag{8-16}$$

其中

$$C''=\frac{C_1}{C_s}\cdot\frac{\rho_s}{\rho_1}\cdot\frac{(1-w_s)}{w_s}$$

(8-16)式说明，待测相分1的某条衍射线强度I_1和标准物质衍射线条I_s之比，与待测相分1在原试样中的质量分数w_1成线性关系。

用内标法进行定量分析时，需事先配制一组试样绘制定标曲线。这组试样中，含有质量分数恒定的标准物质和含量有规律变化的相分1。对它们进行摄照，测定每个试样的$\frac{I_1}{I_s}$后，就可作出定标曲线。反之，在测出待测试样的$\frac{I_1}{I_s}$后，利用定标曲线可求出w_1。

图8-3为测定工业粉尘中石英含量的定标曲线，它由加有质量分数为20%的萤石作为标

准物质而制成。试样为成分已知的石英-碳酸钠-萤石混合物，$I_{石}(I_1)$为石英的$d=3.34$Å晶面衍射线的强度，$I_{萤}(I_s)$为萤石的$d=3.16$Å晶面的衍射线强度。

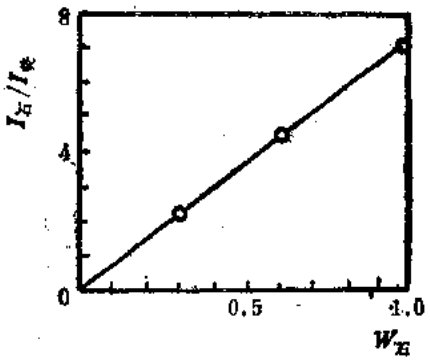


图8-3 测定石英的定标曲线

四、K值法

K值法也称基体清洗法，1974年首先由F·H. Chung提出，具有简便、快速等优点。

K值法实质上也是一种内标法，但与内标法不同，它不需绘制定标曲线，只需求出定标曲线的斜率，即K值。

当测定混合物中任一α相的含量时，可往样品中加入已知量的标准物质s。若α相某条衍射线的强度为I_α，标准物质某条衍射线的强度为I_s，则根据(8-1)式有：

$$\frac{I_\alpha}{I_s}=\left(\frac{P|F|^2}{V_0^2}\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}e^{-2M}\right)_\alpha V_\alpha \Big/ \left(\frac{P|F|^2}{V_0^2}\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}e^{-2M}\right)_s V_s$$

利用与标准物质衍射线强度相比的办法，把与实验条件相关的部份和μ消去，即$\frac{I_0}{32\pi R}\frac{e^4}{m^2C}\cdot\lambda^3\frac{1}{2\mu}$被消去，而留下与晶体结构和波长有关的部份。在一定温度下，当待测相和标准物质的衍射线选定后，上式中括号部分为常数K，故可简写为：

$$\frac{I_\alpha}{I_s}=\frac{K_\alpha}{K_s}\cdot\frac{V_\alpha}{V_s}=\frac{K_\alpha}{K_s}\cdot\frac{(W/\rho)_\alpha}{(W/\rho)_s}=\frac{K_\alpha\rho_s}{K_s\rho_\alpha}\cdot\frac{W_\alpha}{W_s}$$

因 $$W_\alpha=Ww_\alpha \qquad W_s=Ww_s$$

故
$$\frac{I_\alpha}{I_s}=\frac{K_\alpha}{K_s}\cdot\frac{\rho_s}{\rho_\alpha}\frac{w_\alpha}{w_s}=K_s^\alpha\frac{w_\alpha}{w_s} \tag{8-17}$$

上式中的K_s^α与标准物质的含量无关，也与衍射条件（如I_0、R等）无关。其他相的存在只起稀释剂的作用，或者说只起吸收作用，但用两相衍射线强度之比可消去基体吸收作用$\left(\frac{1}{\mu}\right)$的影响。由此可见，$K_s^\alpha$仅与晶体结构及所选阳极靶有关。当所用辐射不变时，$K_s^\alpha$仅与$\alpha$相和$s$相有关，因此，$K_s^\alpha$是表征$\alpha$相和$s$相特征的常数。

在K_s^α和w_s已知的情况下，只要测出$\frac{I_\alpha}{I_s}$，就可由(8-17)式求出w_α。如设标准物质与原始样品中各相的质量分数之和为1，则原始试样中各相质量分数为$1-w_s$，从而原始试样中α相的质量分数可由$w'_\alpha=w_\alpha/(1-w_s)$求得。

如果配制的二元混合物中，α相和s相的重量比一定，例如$w_\alpha/w_s=1$，则$\frac{I_\alpha}{I_s}=K_s^\alpha$，此时测出$\frac{I_\alpha}{I_s}$值就是需要测定的$K_s^\alpha$值。另外，在粉末衍射卡的索引书上记载有几百种常用物质的K_s^α值，称之为参考强度值(Reference intensity values)，它等于某物质与合成刚玉(α-Al_2O_3)按1:1混合后摄得的衍射花样中，两相最强线的强度比。α-Al_2O_3因易获得高纯度，

化学稳定性好，价格低廉以及制样时无择尤取向效应，故被选作标准物质。当待测样品中只有两个相时，可利用参考强度值进行定量相分析，因为这时存在以下关系：

$$w_1+w_2=1 \qquad \frac{I_1}{I_2}=K_2^1\frac{w_1}{w_2}$$

故

$$w_1=1/\left(1+K_2^1\frac{I_2}{I_1}\right) \tag{8-18}$$

其中

$$K_2^1=\frac{K_1\rho_2}{K_2\rho_1}=\frac{K_1\rho_s/K_s\rho_1}{K_2\rho_s/K_s\rho_2}=\frac{K_s^1}{K_s^2} \tag{8-19}$$

由此可见，从索引中查出K_s^1、K_s^2之后，由(8-19)式可以求出K_2^1；再从混合物摄照的衍射花样上测出$\frac{I_2}{I_1}$后，就可求出w_1。利用参考强度进行定量分析时，可解决实际工作中难于获得纯物质的困难，并且不仅限于二元混合物的分析。

K值法与内标法相比有以下特点：

1. 内标法所用公式$\frac{I_1}{I_s}=C'w_1$中，系数C'为定标曲线的斜率，且$C'=\frac{C_1}{C_s}\frac{\rho_s}{\rho_1}\frac{(1-w_s)}{w_s}$。

由此可见，C'除与两相的性质有关外，还与标准物质的加入量有关，而K_s^a与s相的加入量无关，因此，知道K值后在任何条件下都可使用。

2. 有时提取纯相的工作极其困难，经过大量工作只能得到很少一点纯相。当使用内标法时，需配制几组试样才能作定标曲线，纯相量太少，则无法完成此项工作。使用K值法，只需配制一组试样就可求出K_s^a值，不仅减少纯相的需要量，而且节约了作定标曲线的时间。

3. K_s^a值的大小与标准物质的加入量无关，也与其他组元存在与否及衍射条件无关，因此，一个精确测定的K_s^a值有普适性；而内标法的定标曲线无普适性，它随样品配制情况而变化。因此，即使对于相同的相分1和相分s，各实验室测出的定标曲线也不相同，但在所用辐射相同的情况下，各实验室测出的K_s^a值都是相同的。

五、直接比较法

直接比较法是将试样中待测相某衍射线的强度与另一相某衍射线的强度相比较的方法。该法不需加标准物质，并且既适合块状试样，也适合粉末试样。常用于测定淬火钢中残余奥氏体的含量。

假定在淬火钢中仅含有马氏体和奥氏体两相，此时需要测定的是成分相同但晶体结构不相同的两相混合物中的相分。采用直接比较法测定钢中残余奥氏体含量时，应在同一衍射花样上测定残余奥氏体和马氏体的某对衍射线条的强度比，再根据一定公式就能计算残余奥氏体的含量。衍射仪法的强度公式为：

$$I=\frac{I_0}{32\pi R}\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{\lambda^3}{V_0^2}V|F|^2P\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\frac{e^{-2M}}{2\mu} \tag{8-20}$$

令

$$R=\frac{I_0}{32\pi R}\frac{e^4}{m^2c^4}\lambda^3 \tag{8-21}$$

$$K=\frac{|F|^2}{V_0^2}\rho\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}e^{-2M} \tag{8-22}$$

则

$$I=\frac{RK}{2\mu}V \tag{8-23}$$

由(8-21)看出，对同一衍射花样上的各衍射线条，R为一常数。K与物质的晶体结构、线条的指数和位置等有关。如果用脚标γ表示奥氏体，α表示马氏体，则同一衍射花样上奥氏体、马氏体的衍射线强度表达式为：

$$I_\gamma=\frac{RK_\gamma}{2\mu}V_\gamma \qquad I_\alpha=\frac{RK_\alpha}{2\mu}V_\alpha$$

故

$$\frac{I_\gamma}{I_\alpha}=\frac{K_\gamma V_\gamma}{K_\alpha V_\alpha}=\frac{K_\gamma X_\gamma}{K_\alpha X_\alpha} \tag{8-24}$$

上式中$\frac{I_\gamma}{I_\alpha}$可由实验测定，$\frac{K_\gamma}{K_\alpha}$可以计算求得，故由(8-24)式可以求出奥氏体和马氏体的体积分数之比$\frac{X_\gamma}{X_\alpha}$。因试样由两相组成，故体积分数之和为：

$$X_\gamma+X_\alpha=1 \tag{8-25}$$

由(8-24)和(8-25)式联立求解得：

$$X_\gamma=1/\left(1+\frac{K_\gamma}{K_\alpha}\cdot\frac{I_\alpha}{I_\gamma}\right) \tag{8-26}$$

如果钢中除残余奥氏体和马氏体外，还有没有溶解的碳化物，则可同时测定衍射花样中碳化物的某条衍射线的积分强度I_c，然后列出与(8-24)相类似的方程：

$$\frac{I_\gamma}{I_c}=\frac{K_\gamma X_\gamma}{K_c X_c} \tag{8-27}$$

又

$$X_\gamma+X_\alpha+X_c=1 \tag{8-28}$$

由(8-24)、(8-27)和(8-28)解联立方程得：

$$X_\gamma=(1-X_c)\Big/\left(1+\frac{K_\gamma}{K_\alpha}\frac{I_\alpha}{I_\gamma}\right) \tag{8-29}$$

用直接比较法测定残余奥氏体含量时应注意以下问题：

1. 试样　制样时首先用湿法磨掉可能脱碳的表面层，然后进行金相抛光和腐蚀，以获得有代表性的、无应变的表面。在磨和抛光时应小心，以免过度发热和产生塑性变形，使马氏体和奥氏体发生部分分解。

2. 实验条件　淬火试样中有各种残余应力存在，衍射线条比较漫散，背底比较深。为了提高分析灵敏度，通常使用单色器。

3. 衍射线对的选择　选择时应避免采用来自不同相分的重叠线条，或者过于接近的线条。如果重叠或过于接近，强度测量将产生很大误差。图8-4为含碳1.0%钢中的奥氏体和马氏体的理论计算衍射花样，所用X射线为CoK_α辐射。由图可见，比较合适的奥氏体线条为200、220和311等，它们可以和马氏体的002-200、112-211双重线进行对比。之所以选用双重线，是因这些双重线通常不能分开成可分辨的线条，因不论是马氏体或奥氏体，其衍射线一般都非常宽。衍射线条变宽，与试样中层错、嵌镶块和微观应力有关。

4. K的计算　在进行K值计算前，首先应弄清(8-22)式中各项的物理意义。式中V_0为

单位晶胞体积，可根据高角度衍射线条测定的点阵常数进行计算。对于奥氏体：$V_0=a^3$，对马氏体：$V_0=a^2c$。当相的含碳量比较低时，也可近似采用α-Fe和γ-Fe的点阵常数进行计算。

当马氏体的双重线不能分辨时，其结构因数和多重性因数以体心立方晶胞为基础进行计算。这种处理具有将双重线中两线条的累积强度加在一起的效果。对于奥氏体，$|F_\gamma|^2=16f_\gamma^2$；对于马氏体，$|F_\alpha|^2=4f_\alpha^2$，其中$f_\gamma$和$f_\alpha$分别为奥氏体和马氏体在一定的衍射线时的原子散射因数，它与合金成分有关。当所用X射线波长接近被照元素的K吸收限时，会产生反常散射，故应对原子散射因数f_0进行校正，即

$$f=f_0+\Delta f \tag{8-30}$$

式中f为校正后的原子散射因数，f_0为未经校正的原子散射因数，Δf为校正项，它与入射X射线波长、散射原子的原子序数和吸收限λ_k有关，其值可由附录五查得。

(8-22)式的偏振因数$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$，适合于未偏振的入射线，当用单色器时应改用$(1+\cos^2 2\theta)/(1+\cos 2\alpha)$。

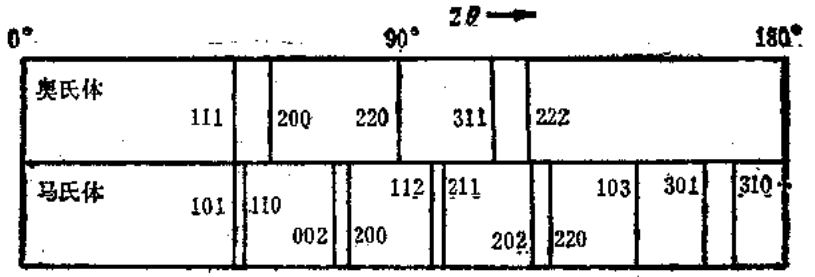


图8-4 奥氏体和马氏体的粉末衍射花样（计算结果）

有关定量分析方法，还有绝热法、任意内标法、等强线对法和无标定量法等，在此不一一列举。

六、注意事项

物相定量分析，是以衍射线条的积分强度为基础。强度受多种因素影响，除试验条件应保持一致外，样品状态也应满足一定要求。在定量分析时，主要应注意以下问题：

1. 择尤取向　衍射线束强度公式(8-1)是在样品中晶粒呈无规取向的前提下导出的，当存在择尤取向时该式不适用。所以，在制备衍射仪用的粉末样品时，应尽力避免择尤取向。

2. 微吸收效应　公式中，混合物的强度是以混合物的吸收系数μ_m'进行计算的。若试样由A、B两相组成，则入射线束和衍射线束都将穿过A、B两相出入试样，其强度都因吸收而降低，这时可由X射线通过试样的总程长和混合物吸收系数μ_m'计算强度被吸收的情况。如果考虑A相的衍射，X射线经过的一部份路程是在A相中，此时应该用$(\mu_m)_A$计算被吸收的情况，而不应该用μ_m'。假如A相的吸收系数和晶粒大小比B相大得多，则必须考虑微吸收效应的影响，否则计算的强度值将会大于实测的衍射强度。如果A、B两相的晶粒大小和吸收系数都比较相近，或两相的晶粒都非常细小，微吸收效应可以忽略不计。由此可见，在制样时粉末应尽可能细一些。

3. 消光效应　强度公式(8-1)是在一个晶体积分强度的基础上导出的。因为晶体比较

小，可以认为晶体上部原子面和下部原子面接收的入射线强度相等。当晶体比较大时，由于上部原子面反射，使下部原子面入射的X射线减弱，结果衍射线强度下降，这种现象称初级消光效应。

上面指的小晶体，实质上指的是晶体中的一个嵌镶块。如果一个晶体中所有嵌镶块均极细小，取向差又比较大，那么，这样的晶体具有比较强的反射本领。大嵌镶块构成的晶体，因被上面嵌镶块反射，使入射到下面嵌镶块的强度减弱，故衍射线束的强度下降，这种现象称为次级消光效应。无论从减少初级消光考虑，或者从减少次级消光考虑，都应将粉末试样尽量磨细。

习题和思考题八

8-1. 已知某物质的衍射数据如下表，试用物相定性分析方法确定其物相。

线 号	d(Å)	I/I_1	线 号	d(Å)	I/I_1	线 号	d(Å)	I/I_1
1	3.02	100	5	2.11	10	9	1.46	10
2	2.79	10	6	1.90	20	10	1.17	10
3	2.52	10	7	1.65	10			
4	2.31	30	8	1.62	10			

8-2. 试用外标法计算SiO_2-NaCl两相混合物的定标曲线，已知SiO_2的含量分别为20%，40%，60%和80%。

8-3. 一块淬火的含碳为1.0%的碳钢，仅含有马氏体和残余奥氏体。用CoK_α X射线测得：$2\theta=97°$马氏体{112}-211衍射线面积为16.30cm²，$2\theta=110°$处奥氏体311衍射线面积为4.37cm²，求残余奥氏体的体积分数。已知马氏体的$a=2.86$Å，$c=2.99$Å，奥氏体的$a=3.61$Å。在求P和F时，将马氏体近似看成立方系晶体。

8-4. 用X射线法进行成分分析和物相分析，其原理有何差异？

第九章　织构的X射线测定

在第五章讨论了用劳厄照相法测定单晶体的取向问题，在这里将讨论多晶体材料中大量晶粒的取向问题。多晶体材料中取向有两种可能，一种是各晶粒呈任意取向，另一种是各晶粒都具有某种取向或倾向于某种取向。后一种取向称择尤取向，因它与纺织品中的结构有相似之处，故又称织构。

多晶体金属材料经各种冷热加工（如冷拔、冷轧、电镀、铸造等）后，其晶粒常常呈现择尤取向分布，即出现织构。根据加工方法的不同，将金属材料中的织构分为拉丝织构、挤压织构、轧制织构和退火织构（或再结晶织构）等。根据晶粒取向的不同，可将织构分为丝织构和板织构。如图9-1所示，当材料中各晶粒都用结晶学方向$\langle uvw\rangle$平行于丝轴方向时，则形成丝织构；当材料中各晶粒以结晶学方向$\langle uvw\rangle$平行于轧向，而用某一结晶学面$\{HKL\}$平行于轧面时，则形成板织构。织构不仅存在于金属制品中，在一些岩石、纤维、部份无机物和有机聚合物中也有织构。



图9-1　织构示意图
(a)丝织构；(b)板织构

多晶体金属材料中，晶粒的分布状态影响材料的物理性能和机械性能。在细晶粒的金属材料中，当各晶粒的取向呈完全杂乱分布时，该材料的性能是各向同性的；但如果出现择尤取向，材料性能就会随方向而变，即各向异性。对具有织构的板材进行深冲加工时，会使加工后的制品出现厚薄不均等缺陷与报废，但有的材料因具有织构，却大大改善了某种性能。例如冷轧硅钢片具有立方织构时，能大大提高磁性能；又如人造纤维织构越理想，纤维强度越高。因此，研究各种材料的织构具有理论意义和实用价值。

研究织构的方法有腐蚀坑法、磁转矩法、电子显微镜法、偏光法以及X射线法。X射线法能准确地给出织构类型和织构度，是目前最常使用的方法。用X射线测定织构常用极图法、反极图法和三维取向分布函数法。

§9-1　金属丝织构的测定

一、金属丝织构图相的形成

金属材料中没有织构时，晶粒取向呈杂乱分布；各晶粒的任一$\{HKL\}$面族的晶面法线在空间均匀分布，它们的倒易矢量在空间也相应地呈均匀分布，其端点（倒易点）构成一个空心倒易球。由爱瓦尔德作图可知，该倒易球与反射球相交的切迹和反射球心连线，所得圆锥就是衍射圆锥。当衍射圆锥与垂直于圆锥轴的底片相交时，得粉末衍射圆环，环上各点的

强度相等。

当冷拔金属丝中各晶粒用结晶学方向〈uvw〉平行于丝轴方向时，金属丝具有[uvw]丝织构。如〈uvw〉与$\{HKL\}$面族的晶面法线之间夹角为ρ，则各晶粒的$\{HKL\}$面族为晶面法线位于以[uvw]为轴，以ρ为半顶角的对顶圆锥面上，而不是均匀地分布在空间，与此对应，各晶粒的$\{HKL\}$面族的倒易点分布在位于倒易球面的圆C和C'上，而不是均匀地分布在倒易球面上。如图9-2所示，$\{HKL\}$面族的倒易矢构成的倒易圆锥与倒易球的交线，就是倒易点所在的倒易圆。由爱瓦尔德图解可知，当反射球与倒易圆相交于四点时，对应有四条衍射线，在垂直于入射线方向的平底片上，将得到四个衍射斑点，如图9-3所示。四个衍射斑点都由各晶粒的同一$\{HKL\}$面族衍射产生，故位于同一德拜环上。图9-3中画有另一德拜环，它由各晶粒的另一$\{HKL\}$面族产生。

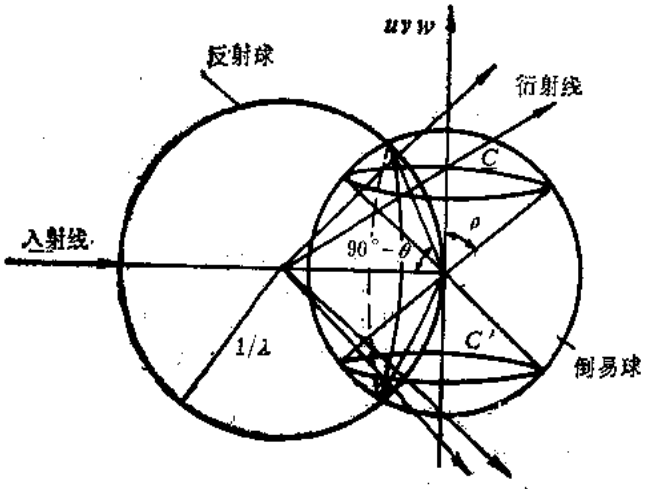


图9-2 丝织构的爱瓦尔德图解

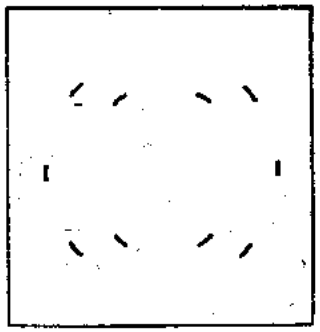


图9-3 丝织构照片示意图

倒易圆锥的半顶角为ρ，它是材料中各晶粒的$\{HKL\}$面族的晶面的法线所构成圆锥；而满足布拉格条件的晶面法线将构成另一法线圆锥，该圆锥的半顶角为$90^\circ-\theta$。显然，只有两圆锥相交（或相切），相应才能衍射。因此，由图9-2可知，当$\rho<\theta$时，法线圆锥与倒易圆锥不相交，无衍射斑出现；当$\rho=\theta$时，法线圆锥与倒易圆锥相切，在德拜环的最高和最低点出现衍射斑点；当$\rho>\theta$时，法线圆锥与倒易圆锥相交，在德拜环上出现四个衍射斑点；当$\rho=90^\circ$时，倒易圆锥变成一平面，此时倒易点位于平面的一个圆上，法线圆锥与倒易平面在水平位置相交，对应在德拜环的赤道位置得到两个衍射斑点。

如果织构轴[uvw]与$\{HKL\}$面族法线之间有两个夹角ρ_1和ρ_2，则$\{HKL\}$面族的倒易矢将构成半顶角分别为ρ_1和ρ_2的两个倒易圆锥，此时，同一德拜环上的衍射斑点。数量增多同理，如材料中存在两种织构轴[$u_1v_1w_1$]和[$u_2v_2w_2$]，则部份晶粒以〈$u_1v_1w_1$〉平行丝轴，另一部份晶粒以〈$u_2v_2w_2$〉平行丝轴。因〈$u_1v_1w_1$〉与$\{HKL\}$面族法线的夹角为ρ_1，〈$u_2v_2w_2$〉与$\{HKL\}$面族法线的夹角为ρ_2，则$\{HKL\}$面族的倒易矢也分布在两个同轴圆锥上，同一德拜环上的衍射斑也会增多。

如果织构不完整，各晶粒并非用〈uvw〉严格平行于丝轴，而有一定的发散度，$\{HKL\}$面族的倒易矢量则分布在有一定厚度的、半顶角为$\rho\pm\Delta\rho$的圆锥壁里。根据爱瓦尔德作图，此时衍射斑变成弧段；弧段越长，织构越不完整。

二、用解析法测定金属丝织构

测定金属丝织构，就是确定金属丝中各晶粒以什么结晶学方向〈*uvw*〉平行或接近平行于丝轴，即确定晶粒取向的分布状况。图9-4为具有丝织构试样的衍射几何。由图可见，对立方

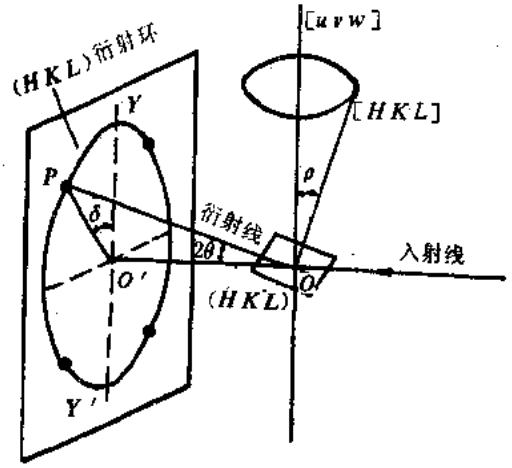


图9-4 丝织构试样的衍射几何

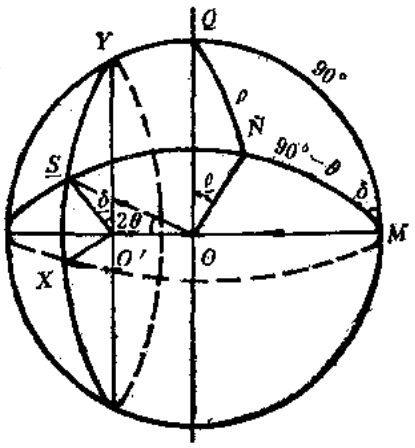


图9-5 ρ、θ及δ角之间的关系

系晶体来说，如果能定出产生衍射斑的晶面指数 (HKL)，又能求出ρ，则由晶面间夹角表可找到[*uvw*]，也可由面间夹角公式计算[*uvw*]。为了确切地定出[*uvw*]，常用两个或两个以上衍射环的数据ρ和 (HKL)。要测定丝织构的材料常常是已知的，其德拜环的指数(HKL)也常常已知。由图9-5所示的几何关系，应用球面三角定理可以求出ρ角。现将试样O置于参考球中心，丝轴竖直向上，X射线垂直试样入射后，形成衍射斑点S，相应晶面的法线为ON。因入射线、衍射线和反射晶面的法线三者共面，当衍射斑点与底片中心的连线和Y轴成δ角时，球面上的$\angle QMN$也为δ。

在图9-6的球面三角形中，有以下关系存在：

$$\cos a=\cos b\cos c+\sin b\sin c\cos A \tag{9-1}$$

将上式用于图9-5的球面三角形QMN中得：

$$\cos\rho=\cos 90^\circ\cos(90^\circ-\theta)+\sin 90^\circ\sin(90^\circ-\theta)\cos\delta$$

或

$$\cos\rho=\cos\theta\cos\delta \tag{9-2}$$

通过以上讨论，可将金属丝织构的测定步骤归纳为：1.由试样到底片的距离和各衍射环的半径算出相应的θ角；2.由底片量出各衍射环上斑点的δ角；3.由公式(9-2)求出一组ρ角；4.由 (HKL)和相应的ρ角查晶面间夹角表找到[*uvw*]。

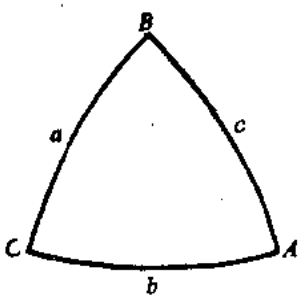


图9-6 球面三角形

表9-1所列数据为铜靶照铝丝织构时测定的结果。查晶面间夹角表可知，与(111)面成70°和与(200)面成55°的晶面为(111)面，故织构轴为[111]。

表9-1 铝丝织构实验数据

衍射环号	HKL	δ(°)	θ(°)	ρ(°)
1	111	69	19.3	70
2	200	52	22.3	55

三、用极图法测定金属丝织构

在金属丝中只有一种完整织构的情况下，衍射斑点在一定的δ角出现，此时能求出一个确切的ρ角，并找到相应的$[uvw]$。但当织构不完整而有一定的发散度时，衍射斑变成衍射弧段，δ角有一范围$(\delta_1\sim\delta_2)$，相应ρ角有一范围$(\rho_1\sim\rho_2)$，使确定$[uvw]$产生困难。此时可用极图法，它既能测定织构轴$[uvw]$，又能描述织构的漫散度。

织构材料的(HKL)极图，就是材料中各晶粒的同一$\{HKL\}$面族的极射赤面投影图，此时投影面为与材料外形相关的面，如包含金属丝的平面，垂直金属丝的平面或金属板的板面等。对于金属丝，其(HKL)极图就是金属丝中各晶粒的同一$\{HKL\}$面族的极射赤面投影图，投影面既可选包含丝轴的平面，也可选垂直丝轴的平面。在铝丝中当存在[111]织构时，所有晶粒的<111>方向均指向丝轴方向。对选定的晶体来说，结晶学方向与结晶学方向之间的夹角是一个常数，如铝的<100>与<111>之间的夹角为54°44′，因此当<111>指向丝轴时，各晶粒的<100>必然分布在以[111]为轴、以54°44′为半顶角的圆锥面上。如果以包含丝轴的平面为投影面，此时{100}面族的极射赤面投影是离南、北极为54°44′的一个圆弧，如图9-7所示，它就是铝丝的(100)极图。如果各晶粒的<111>方向与丝轴严格平行，此时{100}的投影为一条理想的无宽度的弧线；如果一些晶粒的<111>方向与丝轴有一偏离角，则投影为一条漫散的弧线带，且弧线带的宽度与偏离角对应。

以下讨论如何由衍射照片上斑点的几何位置作极射赤面投影，即作极图，并确定织构轴。

在图9-8中金属丝轴竖直向上，在垂直入射的X射线照射下产生衍射斑点S，$O''S$与$O''Y''$之间的夹角为δ，而$O''Y''$平行于丝轴。产生衍射斑S的晶面的法线为ON，N点为该晶面的极点。投影面为平行底片的平面，并与入射X射线垂直。产生同一德拜环的晶面法线，构成半顶角为$90°-\theta$的法线圆锥，产生斑点S的晶面法线ON也位于法线圆锥面上。法线圆锥与参考球的交线为一圆，该圆上的任一点为对应反射晶面的极点。将圆上所有极点进行极射赤面投影，在投影面上就得到半径为$90°-\theta$的投影圆，极点N的投影N'也位于该圆上。因入

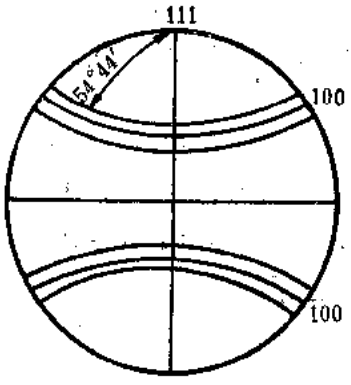


图9-7 铝丝的(100)极图

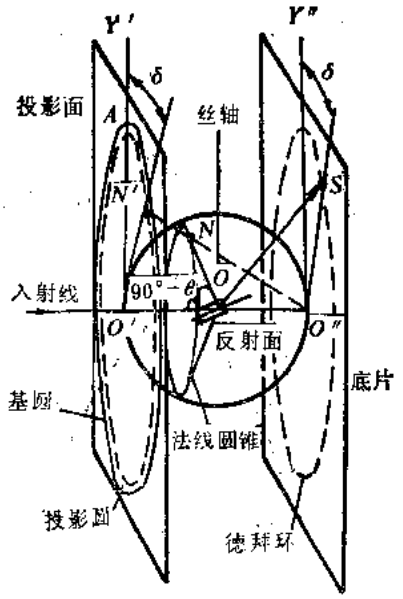


图9-8 衍射斑及相应晶面的极射赤面投影

射线、衍射线和晶面法线三者共面，故ON'与OY'的夹角为δ。竖直向上的丝轴的投影为基圆上的A点，故A与N'之间的夹角，就是$[uvw]$与$[HKL]$之间的夹角ρ。

从丝织构照片求出θ角和δ角之后，用乌氏网可量得图9-9中A与N'之间的夹角，即$[uvw]$与$[HKL]$之间的夹角ρ。如果衍射花样为分布在δ_1和δ_2之间的衍射弧段，用图9-10的几何关系可以求出相应的极射赤面投影N_1N_2，并可求出$[uvw]$与$[HKL]$之间的夹角范围$\rho_1\sim\rho_2$。

假定在某种具有面心立方结构的金属丝的衍射花样上，从(111)德拜环求出衍射弧段对应的$\rho_1=35°$，$\rho_2=45°$，从(200)衍射环上求得$\rho_1'=30°$和$\rho_2'=40°$，再用立方系(111)标准极图（其他标准极图也可）在投影纸上定出(111)和(100)的位置；最后用图9-11所示的作图法，画出以(111)为心、以ρ_1和ρ_2为半径的两个圆，则$[uvw]$应位于圆环内。同理作出以(100)为心、以ρ_1'和ρ_2'为半径的两个圆，则$[uvw]$应位于以(010)为心的圆环内。综上所述，织构轴应位于图9-11中两圆环的交叠区，其指数为交叠区下面(111)标准极图上相应部位的指数[320]。可用交叠区长对角线张角的一半作为织构的漫散度。交叠区越大，织构越漫散。

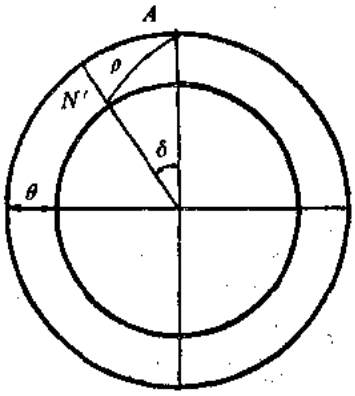


图9-9 衍射斑对应晶面的投影

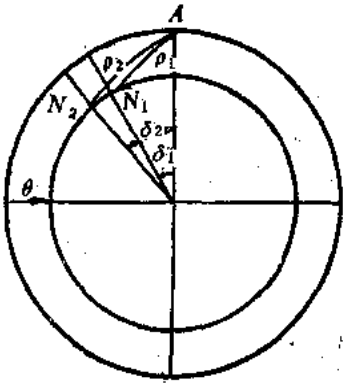


图9-10 衍射弧段的投影

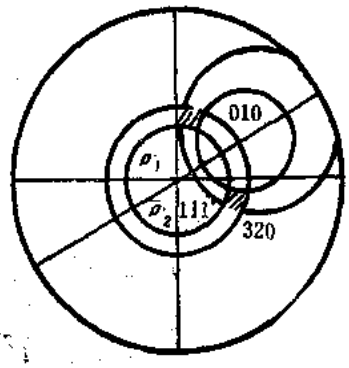


图9-11 由ρ确定$[uvw]$

§9-2 测定板织构的衍射仪法

测定板织构既可以用照相法，也可以用衍射仪法。用照相法测板织构，需要照10张以上不同角度的衍射照片，工作量大，而且测定衍射强度误差大，这使与强度测量直接相关的极点密度的测量受到影响。随着衍射仪的不断完善和发展，衍射仪测量强度的精度比照相法高，而且便于实现数据处理自动化，因此，它取代了原有的照相法而得到飞速发展，实现了极图测绘自动化。

下面先讨论板织构图相的形成原理，再介绍板织构的测定方法。用衍射仪法测一张完整极图，必须透射法和反射法并用。

一、板织构图相的形成原理

材料中存在板织构时，各晶粒的某一结晶学方向$\langle uvw\rangle$平行于轧向$(R.D)$，某一结晶学面$\{HKL\}$平行于轧面。与丝织构的情况相似，当各晶粒的某一结晶学方向$\langle uvw\rangle$平行于轧向时，$\{H'K'L'\}$面族的晶面法线分布在以$\langle uvw\rangle$为轴的圆锥面上，圆锥半顶角为$\langle uvw\rangle$

与$\{H'K'L'\}$面法线之间的夹角ρ，圆锥与倒易球的交线为图9-12中的AA'圆。如果部份晶粒的$\langle uvw\rangle$偏离轧向，则$\{H'K'L'\}$面族的晶面法线将分布在以轧向为轴的一组圆锥面上，这组圆锥半顶角的范围为$\rho\pm\Delta\rho$。因此，由$\{H'K'L'\}$晶面法线组成的圆锥为有一定厚度的圆锥，对应的倒易圆锥也有同样的厚度，此时倒易点分布在AA'附近的环带内。但是有板织构时，除$\langle uvw\rangle$平行轧向外，晶面$\{HKL\}$平行于轧面，将使倒易点的分布范围更窄。对立方晶系来说，各晶粒的$\{HKL\}$面平行于轧面相当于各晶粒的$\langle HKL\rangle$平行于轧面法线$(N.D)$。与丝织构相类似，此时各晶粒的$\{H'K'L'\}$晶面法线应分布在以$N.D$为轴的锥面上，锥的半顶角为$\langle HKL\rangle$与$[H'K'L']$之间的夹角ρ'。与此对应，倒易矢量也分布在同样顶角的锥面上，$\{H'K'L'\}$面族的倒易点则分布在BB'圆上。如果部分晶粒的$\langle HKL\rangle$与板面法线不完全平行，两者之间有一夹角，其变化范围为$\pm\Delta\rho'$，则$\{H'K'L'\}$面族的法线分布在以板面法线为轴的一组圆锥面上，圆锥的半顶角变化范围为$\rho'\pm\Delta\rho'$。此时由$\{H'K'L'\}$晶面法线组成的圆锥有一定的厚度，对应倒易圆锥也有同样的厚度，倒易点分布在BB'附近的环带内。各晶粒的$\langle uvw\rangle$平行或接近平行轧向时，$\{H'K'L'\}$倒易点应分布在AA'附近的环带内，而各晶粒的$\{HKL\}$平行或接近平行轧面时，$\{H'K'L'\}$的倒易点应分布在BB'附近的环带内，故存在板织构时，$\{H'K'L'\}$的倒易点应分布在两环带相交的区域内。这些倒易点分布的倒易区，以轧向、横向和轧面法向呈对称分布。由图9-13的爱瓦尔德图解可知，当入射线沿轧面法线方向入射时，因倒易区以轧面法向呈对称分布，故应得到图9-14所示的对称弧段。当试样绕轧向旋转一角度时，倒易区对入射线方向呈非对称分布，从而在平板底片上得到非

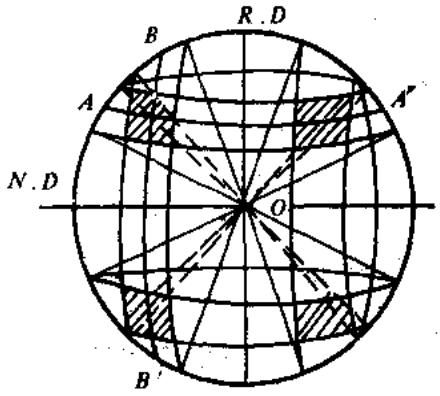


图9-12 板织构试样的倒易点分布

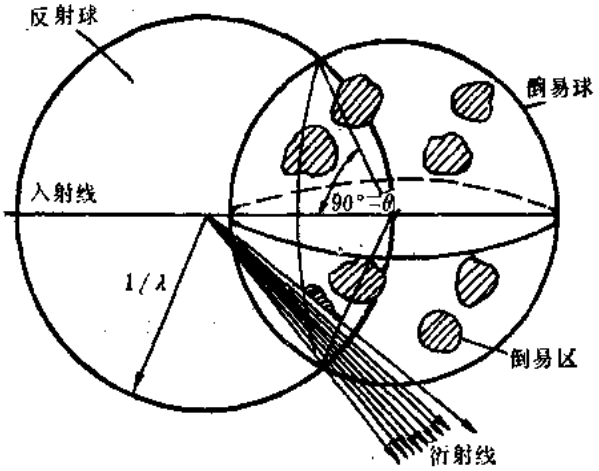


图9-13 板织构试样的爱瓦尔德图解

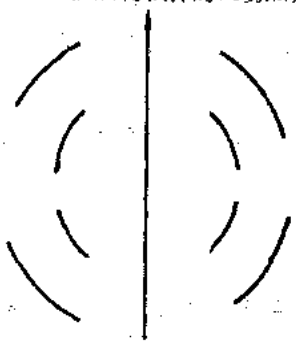


图9-14 入射线垂直轧面时的对称衍射花样

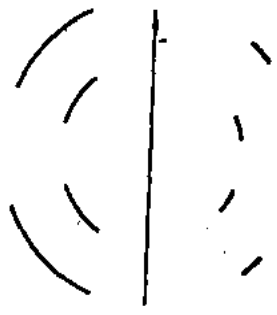
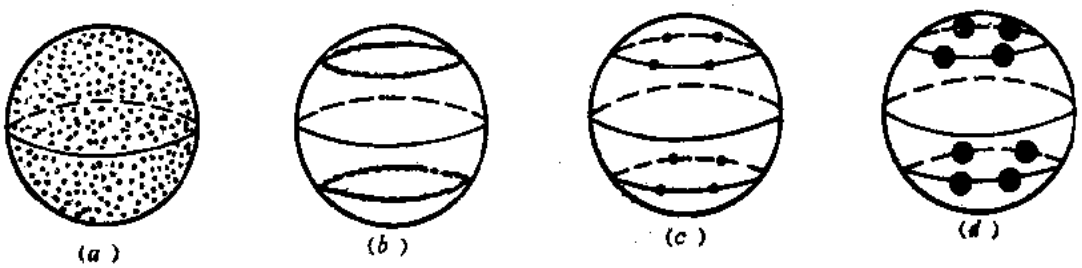


图9-15 入射线不垂直轧面时的不对称衍射花样

对称的弧段（图9-15）。

研究材料中各晶粒某一$\{H'K'L'\}$面族倒易点的分布情况，就能知道该材料的择尤取向情况。在图9-16中，图(a)为各晶粒任意取向时球面上倒易点的分布；图(b)为各晶粒用某一结晶学方向平行特定方向时倒易点的分布；图(c)为各晶粒以$\langle uvw\rangle$平行轧向、以$\{HKL\}$平行轧面时的倒易点分布；如果并不严格平行，图(c)变成图(d)。因此，探测到倒易点的分布，就能知道材料中某面族的取向，就能知道材料中各晶粒的取向。为了讨论方便，将探测到的



9-16 材料中晶粒取向与倒易点分布的关系

(a)任意取向；(b)丝织构；(c)理想板织构；(d)非理想板织构

三维空间的倒易点（与极点相当）投影到平面上，作极射赤面投影图，即得到极图。通过极图分析，能知道倒易点的分布，也就知道晶粒的取向分布状况。

二、透射法

为了探测到织构材料中某一$\{H'K'L'\}$面族的极点（与倒易点相当）在整个空间的分布情况，必须对试样进行透射摄照和背射摄照。图9-17为透射摄照的实验布置和衍射几何，样品为0.04～0.1mm厚的薄片，安放在衍射仪织构附件的样品架上。样品表面与衍射仪轴重合，轧向竖直向上。样品架能使样品绕衍射仪轴和样品表面法线转动，前者称α转动，后者称β转动，测定某一（$H'K'L'$）极图时，就将计数管固定在相应的2θ位置上，测定另一（$H'K'L'$）极图时，计数管就应固定在另一2θ位置。开始时试样轧向与衍射仪轴重合，试样板面平分入射线和衍射线，入射线与横向的夹角为$90^\circ-\theta$，与板面法线的夹角为θ，此时探测到的衍射线是来自法线位于板面内$T.D$方向的晶面。为了作出（$H'K'L'$）极图，必须探明样品中各晶粒$\{H'K'L'\}$面族在空间的分布情况，通过α转动和β转动，就能把空间各个方向的（$H'K'L'$）面法线带到反射晶面法线位置（ON）。如果经某一α转动或β转动后，探测到的强度强，说明此时（$H'K'L'$）晶面法线位于ON方向的晶粒数多，极点密度大；相反，如探测到的强度弱，则说明此时（$H'K'L'$）晶面法线位于ON方向的晶粒数少，极点密度小。通常α转动每隔5°或10°进行一次；在每个α角下，样品再绕板面法线进行β转动，β转动的范围为0～360°。

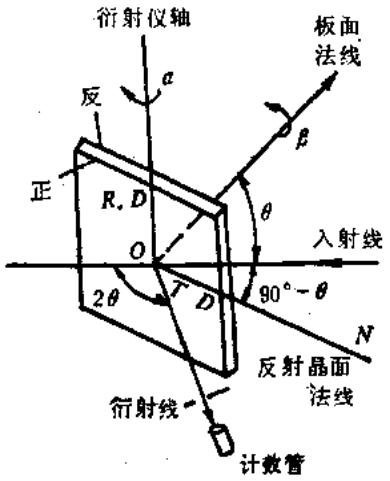


图9-17 透射法实验布置图

用衍射仪法测板织构极图时，选轧面为投影面，轧向为投影基圆的竖直直径，观察点位于图9-17中样品的反面一侧，被投影的对象是各晶粒的同一{$H'K'L'$}面族。作极图常采用透射网，起始时，处于反射位置的晶面法线与$T.D$方向一致，即位于轧面（即投影面）内，其投影点为图9-18(a)中的A点，并设A点的$\alpha=0°$，$\beta=0°$。假定样品绕衍射仪轴顺时针转动时α为正，绕板面法线顺时针转动时β为正。在$\alpha=0°$的情况下，如果样品绕板面法线作β转动(从0°到360°)，则各晶粒位于板面内的{$H'K'L'$}面法线，逐次被带到反射晶面法线的位置（ON）。因为这些面法线都位于投影面内，其极射赤面投影应位于投影基圆圆周上。但圆周上什么地方有极点，极点密度有多大，则与图9-19的衍射曲线有关。当样品绕衍射仪轴逆时针转$-\alpha$度时，轧面（或$T.D$）与反射晶面法线夹角为α度，反射晶面的投影为B点，它与A点相距α度，如图9-18(b)所示。在样品绕衍射仪轴转$-\alpha$度后，再绕板面法线转360°，就能测出B点所在圆上的所有极点。α转动常以5°或10°为间隔，每作一次转动后都测出相应的I-β曲线。但是，α转动将受$90°-\theta$的限制，当$\alpha=90°-\theta$时，入射线与样品表面平行，并将受试样架遮挡。所以，透射法只能测极图外围部份，α取值范围一般为0～−50°。

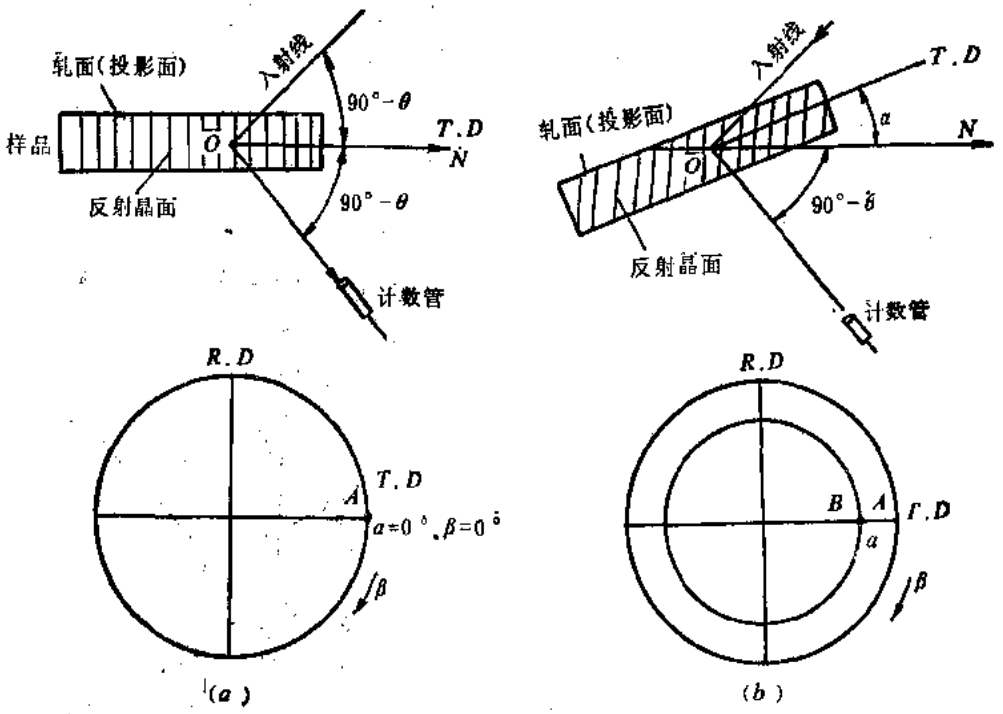


图9-18 α转动及其投影点的位置

(a)$\alpha=0°$，$\beta=0°$；(b)$\alpha=\alpha°$，$\beta=0°$

用各种α角下测得的I-β曲线作极图之前，还需进行背底校正和吸收校正。极图上各个部位的极点密度，是由相应的计数管探测到的强度决定的，但探测到的强度中包含了与极点密度无关的背底强度。为了进行背底校正，可在2θ位置左右各3～5°安放计数管，测出背底强度，然后求平均，就得到应扣除的背底强度$I_{背}$，如图9-19。α角不同时，X射线在板状样品中经过的路程不同，射线被吸收的程度也就不同。为了得到仅与极点密度相关的强度，必须进行吸收校正，此时可将各α角处测得的强度$(I_\alpha)_{测}$乘以相应的校正系数R_α，就可折算成同样的吸收程度，即

$$(I_\alpha)_{校}=R_\alpha(I_\alpha)_{测} \tag{9-3}$$

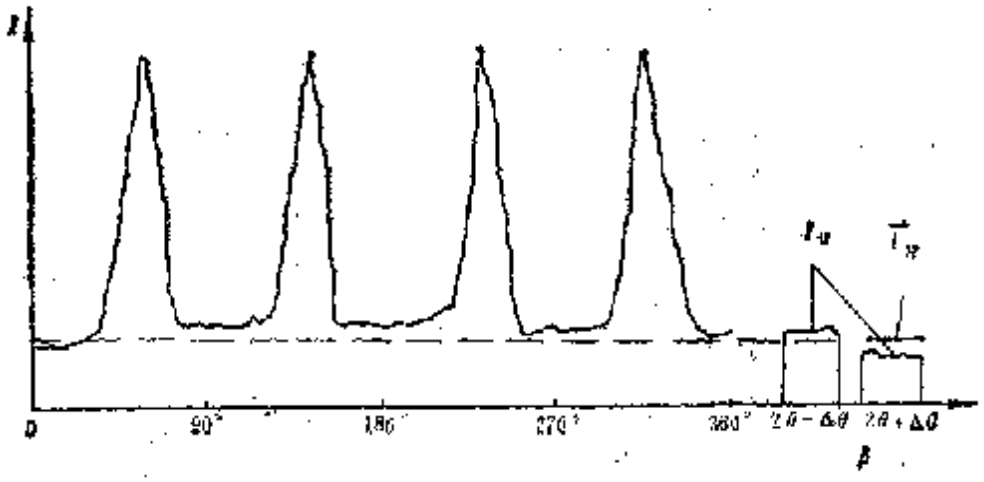


图9-19 织构试样的$I-\beta$曲线（$\alpha=0°$）

式中
$$R_\alpha=\frac{e^{\mu[I_0e^{-\mu H/\cos\theta}}}{\cos\theta}\left[\frac{\cos(\theta-\alpha)}{\cos(\theta+\alpha)}-1\right]\Big/\left[e^{-\mu H/\cos(\theta-\alpha)}-e^{-\mu H/\cos(\theta+\alpha)}\right] \tag{9-4}$$

R_α为透射法衍射强度的校正因数，它由无织构的标准试样测得。对无织构标准试样，其$\{HKL\}$极点密度在各α角处均相等（即在参考球上均匀分布），且令它等于1，因此$I_{标}(0°)$就与$\{H'K'I'\}$的极点密度值1相对应。对标样来说，在不同的α角处有不同的$I_{标}(\alpha°)$，这种差异与极点密度无关，仅仅由样品吸收造成。因此，用标样测出$I_{标}(0°)$和各对α角的$I_{标}(\alpha°)$后，就可求出校正因数$R_\alpha=I_{标}(0°)/I_{标}(\alpha°)$。在样品的线衰减系数$\mu$和厚度$H$已知的情况下，可由（9-4）计算各个$\alpha$角处的$R_\alpha$值，并列成数表供查用。也可测定标样在$\alpha=0°$和$\alpha°$时的$I_{标}(0°)$和$I_{标}(\alpha°)$直接相比而得到。

如果有成分与被测材料相同（或相近）的标准试样，作极图时可以用它定度。图9-20为待测

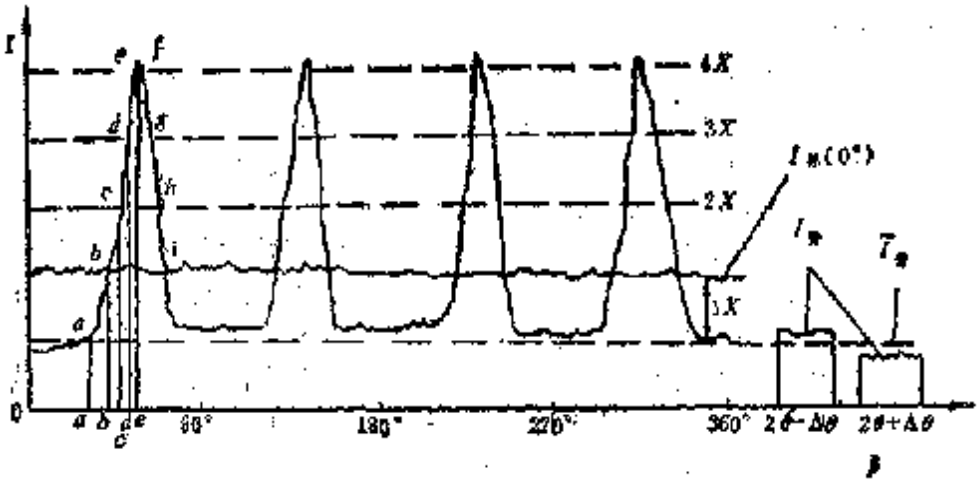


图9-20 织构试样$\alpha=0°$时$I-\beta$曲线的定度

样品和标样在$\alpha=0°$时测得$I-\beta$曲线及定度步骤。从无织构标样测定的强度$I_{标}(0°)$中扣除$I_{背}$后得到$(I_{标}(0°)-I_{背})$，以它作为定度单位1x，从$I_{背}$向上量1x、2x、3x……，并作平行于

$I_{背}$的直线，与I-β曲线分别交于a、b、c、d……。由图看出，β在$a\sim b$之间极点密度小于1，在$b\sim c$之间极点密度为1～2，在$c\sim d$之间极点密度为2～3等。因此，由图9-20就能定出$\alpha=0°$时整个β范围内的极点密度。如果分别测出了各α角时的$I_{标}(\alpha°)$，也可用$\alpha=0°$时相同的步骤进行定度。

按上述方法求出各α和β时的极点密度之后，就可用极网在投影纸上作极图。首先作一个与极网基圆大小相同的基圆，基圆的竖直直径代表轧向，水平直径的右方代表横向。根据图9-20的数据就可作出图9-21(a)所示基圆上的极点分布。如将各个α角时的极点密度都作在投影图上，并将极点密度相同的点连起来，就得图9-21(b)所示的极图靠基圆的部份。

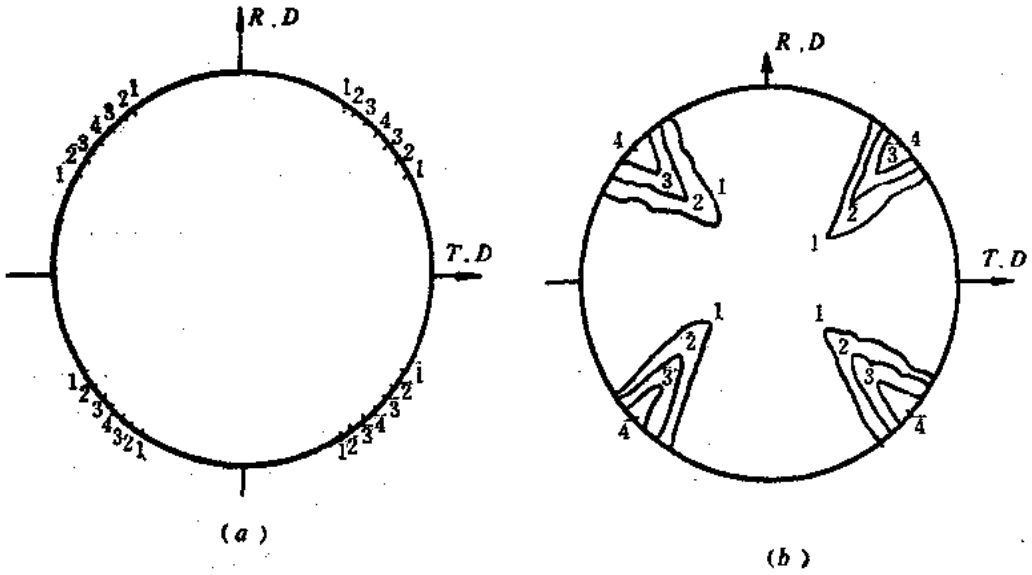


图9-21　极图的绘制

(a)$\alpha=0°$的极点密度；(b)$\alpha<(90°-\alpha)$的极点密度

三、反射法

反射法的实验布置和衍射几何如图9-22所示。能全部吸收透射X射线的板状样品，安放在织构附件的样品架上，样品架能带动样品绕自身板面法线BB'和位于样品表面的水平轴AA'转动，通常还能让样品作积分运动。绕板面法线BB'轴的转动为β转动；为了与透射法一致，规定逆时针方向转动为正（从BO方向观察为逆时针）。绕水平轴AA'的转动为α转动；样品向后仰时α为正。在测定过程中，计数管始终安放在欲测（$H'K'L'$）极图相应的2θ角位置。开始时，入射线、衍射线和样品表面的夹角都为θ，反射晶面法线ON与板面法线BB'重合。此时如选轧面为投影面，反射晶面的投影应位于投影图中心。样品绕AA'轴转动时，板面法线BB'将在包含衍射仪轴并与板面垂直的竖直平面内转动，但满足布拉格条件的晶面法线始终处于ON位置。绕AA'转动样品，也可看成样品未动，而反射面法线ON作相反于BB'轴的转动。即是说，反射晶面极点的移动方向与BB'的极点移动方向相反，其轨迹为投影基圆的竖直直径。与透射法相同，当绕BB'轴作β转动时，反射晶面的极点轨迹为半径大小不同的圆（由α大小确定）。

为了将透射法和反射法测得的极点密度统一地标绘在同一张极图上，规定试样表面水平

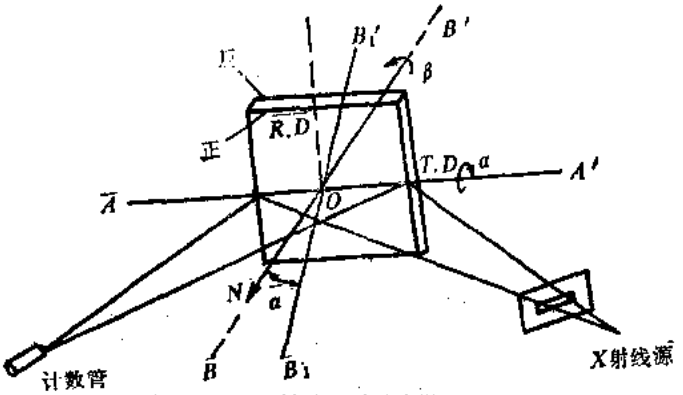


图9-22 反射法实验布置图

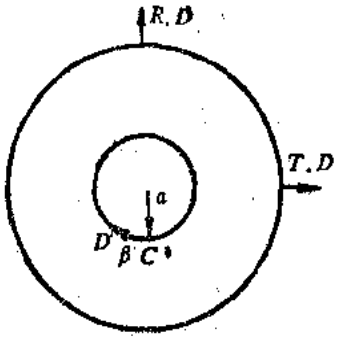


图9-23 反射法的α、β转动

放置时$\alpha=0°$；轧向与水平轴AA'右端重合时$\beta=0°$。图9-22中试样所处位置为$\alpha=-90°$，$\beta=90°$，此时反射面平行于轧面，其极点在投影图中心。当样品绕AA'轴顺时针转动α度时(从$A'O$方向观察为顺时针)，位于OB下方的OB_1将被转动到反射位置。如果作未转动前反射晶面法线OB_1的投影，此时轧面为投影面，观察点仍位于反面一侧，反射面的极点应是OB_1与参考球的交点，投影结果应该是从投影图中心沿极网竖直直径向下读α度的那一C点。此时如将试样绕板面法线BB'逆时针转动β度，则反射晶面法线ON将沿其所在的圆周顺时针方向转动β度到D点。经上述α转动和β转动后的结果如图9-23所示。在反射法中如果α每转5°或10°后，让β转0～360°，就能探测出极图中心及其附近的极点密度。α转动的范围通常为$-90°$～$-40°$，而透射法的范围为0～$-50°$，两种方法有10°的重叠区。利用重叠区的两套数据可以找出归一化因子，以便进行两套数据的折算。

反射法也是用无织构标样定度。用与待测样品相同的衍射条件测各α角下标样的$I_{标}(\alpha)$后发现，从$-90°$到$-40°$范围内的$I_{标}(\alpha)$基本恒定，说明在上述α角范围内不必进行吸收校正。这是因为样品后仰后，虽然被照面积增大，但只有法线与探测方向ON一致的$\{H'K'L'\}$晶面才被探测，即改变α时，样品的等效照射面积不变。但是，当α转离初始位置后，样品上除AA'轴附近的极窄部份外，其他部份都不满足衍射聚焦条件，这些衍射线不能准确地射入计数管，而产生散焦效应。为了减少散焦效应的影响，可加入与AA'轴平行的狭缝光阑，将被照面积限制在AA'轴近旁；也可加大计数管窗口，使稍有偏离的衍射线也能被计数管接收。

以上讨论的透射法和反射法，都是在织构附件上连续进行的，极图的绘制可由计算机控制自动进行。图9-24为铁-镍合金(110)极图。

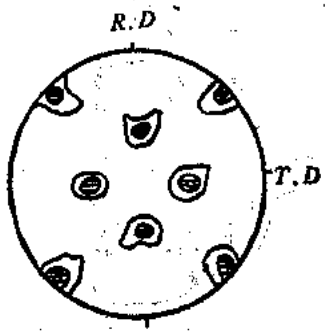


图9-24 铁镍合金(110)极图

四、极图分析

通过分析极图，可以确定材料中的织构类型、漫散程度以及各种织构类型之间的关系。$(H'K'L')$极图是材料中各晶粒同一$\{H'K'L'\}$面族的极射赤面投影图，并选轧面为投影面，轧向为投影图的竖直方向。当

各晶粒内[uvw]方向都严格平行于轧向、并以{HKL}面平行于轧面时，得到的（H'K'L'）极图与单晶体的（HKL）标准极图中的{H'K'L'}极点的分布规律完全一致。单晶体的（HKL）标准极图是以（HKL）面为投影面的极射赤面投影图，投影的对象是单晶体的各{HKL}面族，其中包括{H'K'L'}面族。如果材料中存在某种理想板织构时，其（H'K'L'）极图上的极点与（HKL）标准极图上的{H'K'L'}极点重合，这说明各晶粒以（HKL）面平行轧面，以标准极图上与（H'K'L'）极图上轧向相一致的方向[uvw]平行于轧向。即是说，可以通过极图与标准极图尝试对比的办法确定织构类型（HKL）[uvw]。

当织构不理想而漫散时，极图上原孤立的{H'K'L'}极点扩大成极点密度区。织构越漫散，极点密度区越大。这时对比（H'K'L'）极图与（HKL）标准极图，标准极图上孤立的{H'K'L'}极点将落在极图上对应的{H'K'L'}极点密度区内。

每一种类型的织构，有相应的极图。当材料中存在几种类型的织构时，由它测定的极图是几种类型织构极图的叠加。

图9-24为Fe-50%Ni合金经冷轧并在1200℃退火1小时后的（110）极图，图中共有八个高极点密度区。现以它为例说明极图的分析步骤。因Fe-Ni合金属立方晶系，故可在投影纸上将立方晶系的（001）、（011）、（111）等标准极图中的{110}极点描出，图9-25就是从（001）、（011）、（111）标准极图上描下的{110}极点分布图。将图9-24与图9-25对比不难看出，Fe-Ni合金的（110）极图上的八个高极点密度区，刚好覆盖（001）标准极图上的{110}极点，而与（011）、（111）极图上的{110}极点不一致，说明各晶粒以（001）面平行轧面。此时，在（001）标准极图上与极图上轧向相一致的方向——[$\bar{1}$00]为轧向，织构类型为（001）[$\bar{1}$00]。

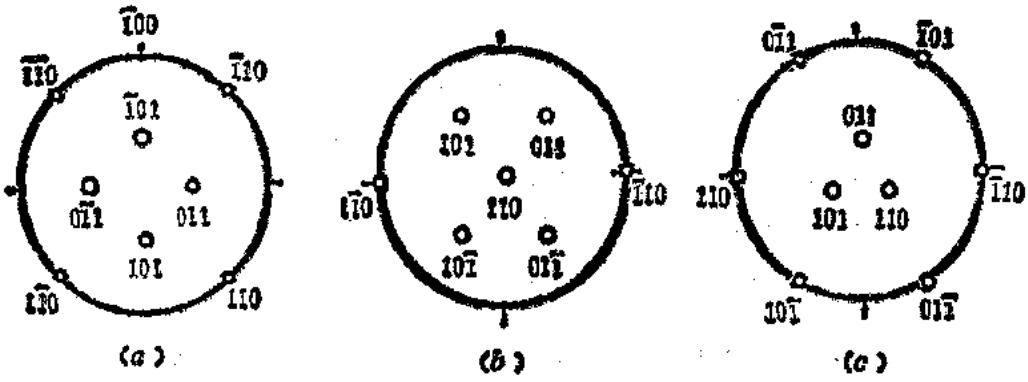


图9-25 立方系（001）、（110）和（111）标准极图中的{110}极点
（a）（001）；（b）（011）；（c）（111）

材料中存在几种类型的织构时，其极图为几种织构极图的叠加。此时极图分析步骤与单一织构极图分析步骤相同，不过（H'K'L'）极图上的极点密度区，不是与某一（HKL）标准极图上的{H'K'L'}极点对应，而是与几张（HKL）标准极图中的{H'K'L'}极点相对应。

极图法虽然是一种使用时间最长、应用最广泛的织构描述方法，但在织构比较复杂和漫散程度较大的情况下，极图的分析是非常困难的。而且，由于织构极图的叠加作用，还可能导致错误的判断。如假定某立方系金属材料具有三组较强织构，它们是（001）[110]、(110)

[001]及（110）[110]，则(100）极图如图9-26所示。由于极图的叠加作用，可以得出存在(001）[100]织构的错误结论，此因（HKL）极图只表明材料中{HKL}晶面的取向，并未完全给出晶体的取向。

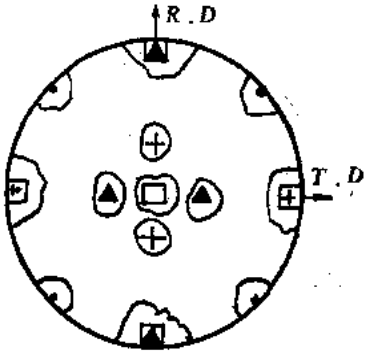


图9-26 三种假想织构的{111}极图叠加导出□ (001) [100]织构
▲ (110) [001]; · (001) [110]; + (110) [110]

*§9-3 反 极 图

极图是材料中各晶粒的同一{HKL}面族的极射赤面投影图，通常选轧面为投影面。即是说，为了描述各晶粒同一{HKL}面族的取向分布情况，选材料的特殊外观方向（轧向、横向和轧面法向）为参考坐标。反极图与极图相反，是特殊外观方向（轧向、横向和轧面法向）的极射赤面投影图，投影面为各晶粒的某一结晶学平面。即是说，为了描述各晶粒中某一特殊外观方向的取向分布，选晶轴坐标为参考坐标系。板织构的反极图应包括轧向分布图、横向分布图和轧面法向分布图，所以，反极图又称轴向分布图。总之，极图描述结晶学方向（或结晶学面）与特殊外观方向（或面）的接近程度，反极图则描述特殊外观方向（或面）与结晶学方向(或结晶学面)的接近程度，两者都可以描述材料中晶粒的择尤取向情况。

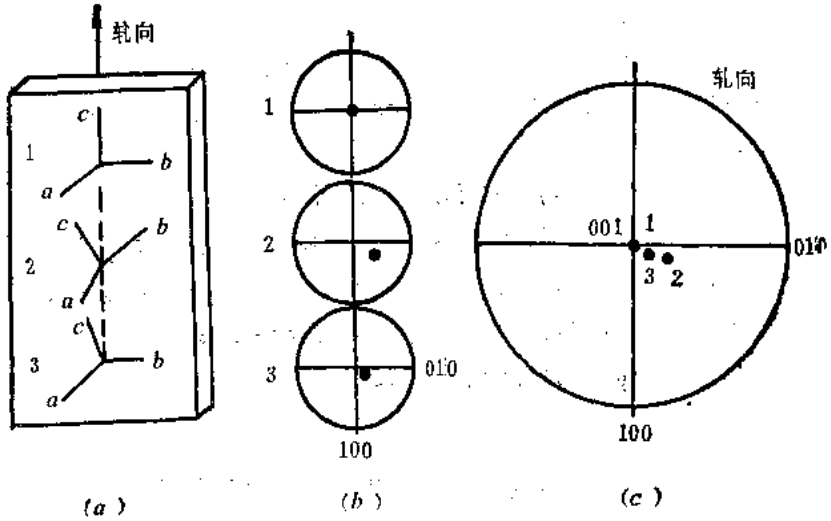


图9-27 反极图的绘制原理
(a) 晶粒的取向; (b) 轧向在晶轴坐标的投影; (c) 轧向分布图

图9-27(*a*)为立方晶系金属板，其轧向在各晶轴坐标系中的投影如图9-27(*b*)，图9-27(*c*)为轧向分布图（反极图）。作投影时以（001）面为投影面，三个晶粒的轧向的投影落在001及其附近。如果有大量晶粒的取向与图中晶粒取向接近，则001附近将有大量投影点，这说明轧向接近[001]，或者说大多数晶粒以[001]平行于轧向。

因立方晶系对称性高，一张标准极图可以划分成以{001}、{011}和{111}为顶点的24个等同的三角区，各区内的对应点在结构上完全等同，因此，一个三角区就能表示立方系晶体的全部取向。图9-28就是用三角区表示的图9-27的反极图，由图可见，该材料的轧向接近各晶粒的[001]方向。其他晶系的反极图也是用标准极图的一部分来表示。

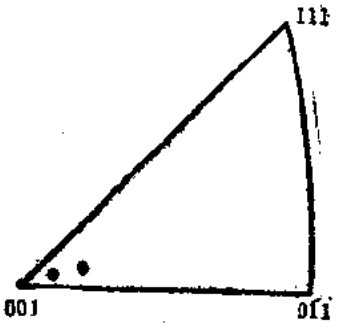


图9-28 轧向反极图

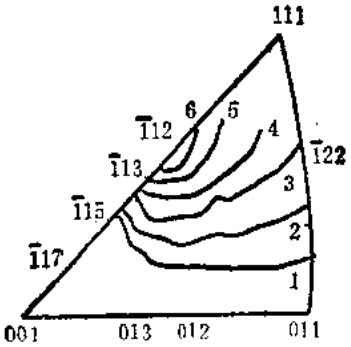


图9-29 冷轧铜板轧向反极图

与极图相类似，反极图常常为图9-29的形式，图中的数字1、2、3……代表轴向密度，整个图由若干不同密度的轴向密度区组成。轴向密度仍然用无织构样品进行定度，它在整个三角区内的轴向密度都为1。由冷轧铜板的轧向分布图9-29可见，轧向由[$\bar{1}$12]漫散至[111]一带。

衍射仪测反极图的最早方法是Harris法，后经Mueller等修改。该法虽然较粗略，但不需要特殊附件，在通用衍射仪上即可测定。对平板状试样，摄照时最好能绕轧面法线作快速转动。根据多晶衍射仪的原理，在测量所有衍射谱线的过程中，发生衍射的晶面都是一些与板面平行的晶面。不同晶面衍射线的强弱，反映了这些晶面平行于板面数量的多少。由于晶面法线与轧面法线平行，因而也反映了轧面法线在晶轴坐标系中的分布情况。

以下讨论绘制反极图的经Mueller修改的Harris法。对多晶体材料，$\{HKL\}$面族的衍射线的积分强度为：

$$I_{HKL}=CI_0ALP|F|^2W_{HKL} \tag{9-5}$$

式中C为常数；I_0为入射线强度；A是吸收因数；L为罗伦茨偏振因数；P是多重性因数；$|F|^2$为结构因数；W_{HKL}为$\{HKL\}$面族与样品表面平行的晶粒的体积分数。W_{HKL}反映了样品的织构情况，它是归一化的，即整个空间的平均值W等于1：

$$W=\frac{1}{4\pi}\int W_{HKL}\mathrm{d}\Omega=1 \tag{9-6}$$

此处Ω为立体角。

对混乱取向的无织构样品，任一$\{HKL\}$面族在任一方向的$W_{HKL}=W=1$。即是说，用无织构样品作为标样进行定度，它的强度为：

$$(I_{HKL})_r=C_rI_0ALP|F|^2 \tag{9-7}$$

由(9-6)和(9-7)式得：

$$\frac{I_{HKL}}{(I_{HKL})_r}=\frac{C}{C_r}W_{HKL} \tag{9-8}$$

如有n对衍射线（n足够大）可以测量，就有n个(9-8)式，对n个(9-8)式求和并求平均得：

$$\frac{1}{n}\sum_n\frac{I_{HKL}}{(I_{HKL})_r}=\frac{C}{C_r}\frac{\Sigma W_{HKL}}{n} \tag{9-9}$$

当n足够大时，$\frac{\Sigma W_{HKL}}{n}\approx 1$，故(9-9)式为：

$$\frac{C}{C_r}=\frac{1}{n}\sum_n\frac{I_{HKL}}{(I_{HKL})_r} \tag{9-10}$$

将(9-10)式代入(9-8)式得：

$$W_{HKL}=\frac{I_{HKL}}{(I_{HKL})_r}\Big/\frac{1}{n}\sum\frac{I_{HKL}}{(I_{HKL})_r} \tag{9-11}$$

利用(9-11)式可以绘制反极图。将织构样品和同成分的无织构样品在同一实验条件下测量各衍射线的强度后，代入(9-11)式中算出各$\{HKL\}$的W_{HKL}值。将求得的W_{HKL}值标在以(001)、(011)和(111)为顶点的三角区相应的HKL位置上，再根据W_{HKL}的大小勾画出等密度区。

用上述方法可以分别测出轧向分布图、横向分布图和轧面法向分布图。不过应该指出，当反射线条数目太少时，等式(9-10)不再成立。因此，应使用短波长的标识X射线(如MoK_α和AgK_α)，以获得更多的衍射线，有利于提高测量精度。此外，反极图只能分别给出晶粒的轧向分布、轧面法向分布及横向分布，在织构比较漫散和复杂的情况下，很难判断织构的类型，即难于确定哪一轧向应与哪一轧面配合。

*§9-4 三维取向分布函数

极图是材料中各晶粒某一$\{HKL\}$面族在特殊外观方向坐标系中分布的二维投影图，而反极图是某一特殊外观方向（如轧向、横向和轧面法向）在晶轴坐标中分布的二维投影图。无论是作极图时某（HKL）面的法向，或者是作反极图时某一特殊外观方向，都只需用两个角坐标描述。在图9-30中j晶面的法向，就是用极角α和辐角η描述的，但对应的晶粒D的取向，仅靠α和η是无法确定的，它还会绕法向旋转。实际上要完全确定一个晶粒相对于特殊外观方向坐标系的取向，需用三个角坐标，并用三维取向分布函数描述材料中各晶粒的取向分布。1965年Roe和Bunge分别采用数学解析法从几张极图推出了三维取向分布函数。三维取向分布函数，能比较完整地描述材料中晶粒的取向，解决了一些极图和反极图所不能解释的问题。虽然计算繁锁，但由于计算机的普及，该方法也逐渐得到应用。

一、三维取向分布图

为了描述材料中晶粒的取向分布，可以选用两种坐标系，一种是以特殊外观方向——轧向（OA）、横向（OB）和轧面法向（OC）为轴的参考坐标系$OABC$，另一种是固定在晶粒上的直角坐标系$OXYZ$。对正交晶轴的各晶系，如立方系，可用晶轴[100]、[010]和[001]

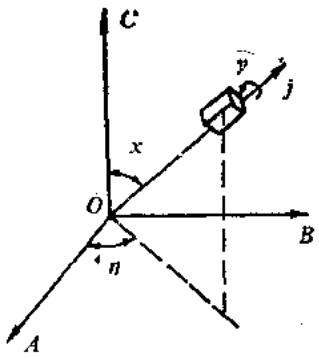


图9-30 晶粒取向的一种表示法

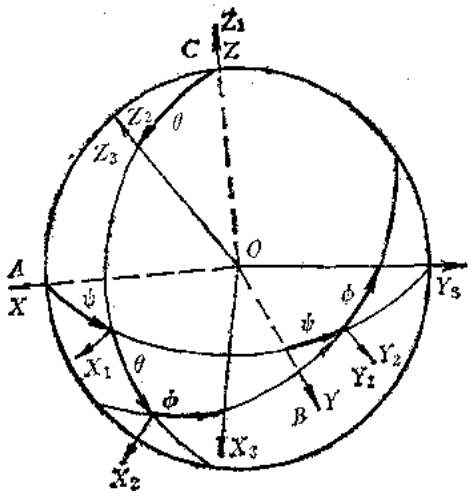


图9-31 以欧拉角表示晶粒取向

分别作为OX、OY和OZ轴。晶粒在参考坐标系中的取向，可以用$OXYZ$坐标系相对于$OABC$坐标系的取向来描述。两坐标系之间的取向可以用一组欧拉角（ψ，θ，ϕ）表达。欧拉角（ψ，θ，ϕ）的读取原则如图9-31：1.以$OXYZ$与$OABC$完全重合时为初始位置，此时晶粒的取向为（0，0，0）；2. $OXYZ$绕OZ轴转ψ至$OX_1Y_1Z_1$；3. $OX_1Y_1Z_1$绕OY_1转θ至OX_2，Y_2Z_2；4. $OX_2Y_2Z_2$绕OZ_2转ϕ至$OX_3Y_3Z_3$。三个欧拉角中，ψ和θ可以看成是OZ轴的幅角和极角，ϕ为OX、OY绕OZ轴的旋转角，其中ψ和ϕ的取值范围是0～2π，θ是0～π。

因为晶粒的每一取向，都可用一组（ψ，θ，ϕ）描述，所以用ψ、θ、ϕ为坐标轴建立起来的坐标系中的任一点，都与晶粒的某种取向对应，故称取向分布图。将某材料中所有晶粒的取向都标注在以ψ、θ和ϕ为轴的立体图中，就得到该材料的取向分布图。图9-32是一张假想试样的晶粒取向分布图，图中大多数点都分布在P点附近，极少数点有向O点靠拢的趋势；此外还有（0°，0°，90°）点和（0°，0°，45°）点。经分析表明，（0°，0°，90°）点代表（001）[$0\bar{1}0$]织构，（0°，0°，45°）点代表（001）[$1\bar{1}0$]织构。由于一点只与一个晶粒取向相对应，故三维取向分布图能确切地表示试样里晶粒的取向分布。

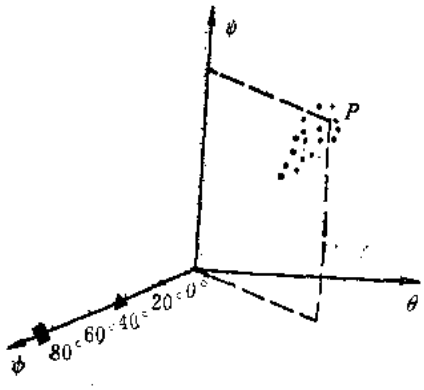


图9-32 假想试样的晶粒取向分布■（0°，0°，90°）▲（0°，0°，45°）

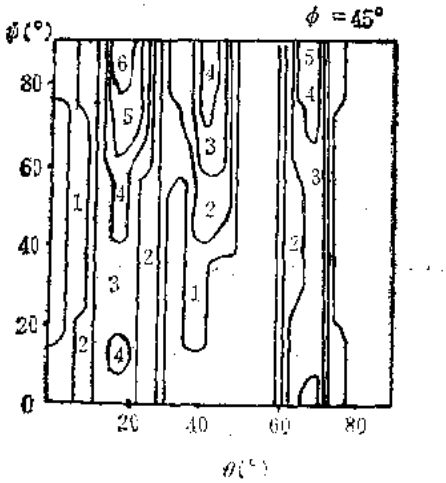


图9-33 08AlCu冷轧板的恒ϕ截面图

但是，实际的多晶材料的三维取向分布图形并不是分立的点，而与极图和反极图相类似，由若干密度不同的区组成。这些区称取向密度区，也是用无织构材料在各取向区的密度都为1定度。取向分布图为三维立体图形，既不便于绘制，又不便于分析，故常用它的一系列截面进行织构测定。例如，图9-33为08AlCu冷轧板的恒ϕ截面图，其$\phi=45°$。图中对应于$\theta=20°$，$\psi=90°$的取向密度为6的区域，相应的织构组分为 (114) [$\bar{1}$10]；在$\theta=70°$，$\psi=90°$的取向密度为5的区域，相应的织构组分为(122)[011]；$\theta=40°$，$\psi=90°$取向密度为4的区域，相应的织构组分为(335)[110]。

利用乌氏网、标准极图从取向分布图可直接算出材料中各种织构类型的轧面、轧向指数，此因某一晶粒的取向用$OXYZ$表示时为 (ψ, θ, ϕ)，而用$OABC$ (相对于$OXYZ$) 表示时则应为 ($-\psi$, $-\theta$, $-\phi$)。这种取向分布图不仅给出了各晶粒的$OXYZ$取向在空间的分布，也给出了$OABC$取向在晶体学空间的分布，使从取向分布图计算轧面 (OC)、轧向 (OA) 成为可能。$OABC$相对于$OXYZ$进行 ($-\psi$, $-\theta$, $-\phi$) 转动时，以$OABC$与$OXYZ$重合为初始取向。令$OABC$绕OC转$-\phi$为第一转动，绕OB_1转$-\theta$为第二转动，绕OC_2转$-\psi$为第三转动。经上述转动后$OABC$相对于$OXYZ$的取向，与$OXYZ$经 (ψ, θ, ϕ) 转动后相对于$OABC$的取向等效。

由取向分布图确定织构类型的具体步骤是：1. 在描图纸上按 (001) 标准极图标出 (100)、(010)、(001)，并分别与点A、B、C重合；2. 由要求织构的取向点坐标 (ψ, θ, ϕ) 利用乌氏网对A、B、C施行 ($-\psi$, $-\theta$, $-\phi$) 转动；3. 将转后得到的A_3、B_3、C_3与标准极图对比后，由C_3和A_3在标准极图上的位置，就能得出轧面 (C_3) 和轧向(A_3) 的指数。现以图9-33中取向密度为6的取向点(90°, 20°, 45°) 说明织构类型的确定过程。如图9-34所示，首先将透明纸盖在 (001) 标准极图上，画基圆，并在透明纸上按标准极图标注100、010和001，同时标出与它们分别重合的A、B、C点。绕C转$-45°$得A_1、B_1和C_1；绕B_1转$-20°$得A_2、B_2和C_2；绕C_2转$-90°$得A_3、B_3和C_3。C_2为倾斜轴，当A_2和B_2绕它转动时，首先应将C_2转至垂面纸面的位置，然后让A_2和B_2绕它转$-90°$，最后将C_2转回原倾斜位置得C_3。经上述转动后的透明纸与标准极图对比，得出A_3和C_3在标准极图上对应处的指数为$\bar{1}$10和114，说明轧向 (A_3) 为[$\bar{1}$10]，轧面 (C_3) 为 (114)，织构类型为(114) [$\bar{1}$10]。

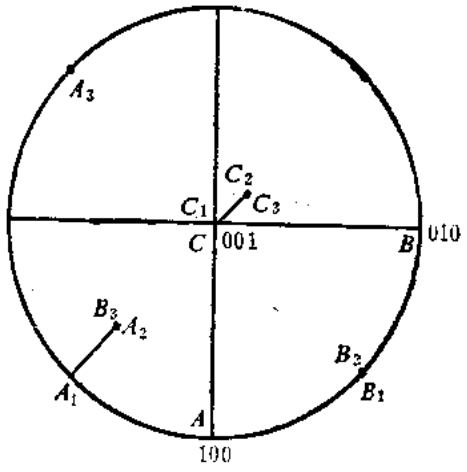


图9-34 取向点 (90°, 20°, 45°) 织构类型的确定

二、三维取向分布函数

由织构材料的衍射数据，可以作出描述各晶粒某一{HKL}面族分布情况的极图，再由极图可求出晶粒的三维取向分布函数，最后用三维取向分布函数，就能绘制晶粒取向分布图。

确定三维取向分布函数采用级数展开法。这时假定试样单位体积中的晶粒数无限多，因此任一晶面j在试样里的取向分布是连续的，晶粒的取向分布也是连续的。即是说，j的极密度$q_j(\chi_j, \eta_j)$和晶粒的取向密度$\omega(\psi, \theta, \phi)$，在各自的定义域内均为连续、单值和有限

的函数，均可按谱分析展成无穷级数。将极密度和取向密度展开成级数后，找出两级数各系数之间的关系，再由实验测定的极密度数据算出 $\omega(\psi,\ \theta,\ \phi)$级数的各系数，就可组合成欲求的 $\omega(\psi,\ \theta,\ \phi)$。

如前所述，为了描述各晶粒的取向，引入坐标系$OXYZ$和$OABC$。现假定属于某个晶粒的第j个晶面的法线在晶轴坐标系的极角和幅角为Θ_j和Φ_j，而在特殊外观方向坐标系中的极角和幅角为χ_j和η_j。描述同一法向的两组角$(\Theta_j,\ \Phi_j)$和$(\chi_j,\ \eta_j)$，可以转动$(\psi,\ \theta,\ \phi)$使两坐标重合。伴随坐标旋转$(\psi,\ \theta,\ \phi)$的苗卡尔坐标变换为：

$$\begin{bmatrix}\sin\chi_j\cos\eta_j\\ \sin\chi_j\sin\eta_j\\ \cos\chi_j\end{bmatrix}=T^{-1}(\psi,\ \theta,\ \phi)\begin{bmatrix}\sin\Theta_j\cos\Phi_j\\ \sin\Theta_j\sin\Phi_j\\ \cos\Theta_j\end{bmatrix} \tag{9-12}$$

其中

$$T(\psi,\theta,\phi)=\begin{bmatrix}\cos\psi\cos\theta\cos\phi-\sin\psi\sin\phi & \sin\psi\cos\theta\cos\phi+\cos\psi\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi\\ -\cos\psi\cos\theta\sin\phi-\sin\psi\cos\phi & -\sin\psi\cos\theta\sin\phi+\cos\psi\cos\phi & \sin\theta\sin\phi\\ \cos\psi\sin\theta & \sin\psi\sin\theta & \cos\theta\end{bmatrix} \tag{9-13}$$

由晶体类型和晶胞大小可以对每一个晶面指数(HKL)算出Θ_j和Φ_j。角度χ_j和η_j规定了样品相对于入射线和衍射线的取向。

因为一个转动 g 对应于一组(ψ,θ,ϕ)，并代表一个晶粒的取向，所以如采用 $O\psi\theta\phi$ 坐标系，则晶粒的取向可以用函数$\omega(g)$来描述。因此多晶体中的取向分布，可以用取向在 g 与 $\mathrm{d}g$ 之间的晶粒体积$\mathrm{d}V$来表示。设样品总体积为V，则

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\omega(g)\mathrm{d}g \tag{9-14}$$

式中$\omega(g)$称取向分布函数(Orientation Distribution Function)，简称ODF。

ODF目前无法由实验直接测定，但由实验可以测定各晶粒中第 j 个晶面法线$\vec{r}\,(\chi_j,\eta_j)$的极射赤面投影图——极图$q_j(\xi_j,\eta_j)$，其中$\xi_j=\cos\chi_j$。$q_j(\xi_j,\eta_j)$可以描述各晶粒某一$\{HKL\}$面族的法线在空间的分布情况，它是一个球面上的函数，因此，可以用一个正交归一的函数族——球函数展开，即

$$q_j(\xi_j,\eta_j)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}Q_{lm}^{j}P_l^m(\xi_j)e^{-im\eta_j} \tag{9-15}$$

式中Q_{lm}^{j}为级数的第lm项系数，$P_l^m(\xi_j)$为归一化的缔合勒让德函数。由球函数的正交归一性得到

$$Q_{lm}^{j}=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{1}q_j(\xi_j,\eta_j)P_l^m(\xi_j)e^{im\eta_j}\,\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta \tag{9-16}$$

显然，Q_{lm}^{j}值可以从实测的各个$q_j(\xi_j,\eta_j)$算出。同理，对于三个角变量的取向分布函数$\omega(g)$，也可用一个正交归一的函数族——广义球函数展开，即

$$\omega(\xi,\psi,\phi)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\sum_{n=-l}^{l}W_{lmn}Z_{lmn}(\xi)e^{-im\psi}e^{-in\phi} \tag{9-17}$$

式中$\xi=\cos\theta$，W_{lmn}为级数的第l_{mn}项系数，$Z_{lmn}(\xi)$为归一化的增广雅可比多项式。由广义

球函数的正交归一性可以得到：

$$W_{lmn}=\frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{1}\omega(\xi,\psi,\phi)Z_{lmn}(\xi)e^{im\psi}e^{in\phi}d\xi d\psi d\phi \tag{9-18}$$

因球函数和广义球函数可以计数得到，$q_j(\xi_j,\eta_j)$可由实验测定，故Q_{lm}^j可由(9-16)式求得，但无法用(9-18)式直接计算W_{lmn}，因$\omega(\xi,\psi,\phi)$为要求的未知数。不过，可以求出Q_{lm}^j与W_{lmn}之间的关系，从而能进一步求出$\omega(\xi,\psi,\phi)$。

与(9-12)式相类似，一个函数经过一个转动$g(\xi,\psi,\phi)$，从一个直角坐标系转到另一个直角坐标系后，该函数（这儿取球函数）可以表示为：

$$P_l^m(\xi)e^{im\eta}=\left(\frac{2}{2l+1}\right)^{1/2}\sum_{n=-l}^{l}Z_{lmn}(\xi)\,e^{im\psi}e^{in\phi}P_l^n(\Xi)e^{in\phi} \tag{9-19}$$

其中$l=0,\ 1,\ 2\cdots\cdots,\ m=-1\cdots,\ 0,\ \cdots1,\ \Xi=\cos\Theta$。(9-19)式是勒让德加法定理的推广，将其两端乘以$\omega(\xi,\psi,\phi)q(\xi,\eta)$，并在$\xi$，$\psi$，$\phi$，$\zeta$，$\eta$的全范围内积分后得：

$$Q_{lm}^j=2\pi\left(\frac{2}{2l+1}\right)^{1/2}\sum_{n=-l}^{l}W_{lmn}P_l^n(\Xi)e^{in\phi_j} \tag{9-20}$$

当Q_{lm}^j的值已知时，(9-20)式是一个具有$(2l+1)$个未知数W_{lmn}的线性方程。测量了$(2l+1)$个极图并确定了相应的Q_{lm}^j后，就可由$(2l+1)$个联立方程求W_{lmn}，再由(9-17)式计算取向分布函数$\omega(\xi,\psi,\phi)$。相反，当所有W_{lmn}已知时，则由(9-20)式和(9-15)式可求任一极图的面法线分布$q(\xi,\eta)$。求$\omega(\xi,\psi,\phi)$和$q(\xi,\eta)$时，可用l阶截断级数近似代替无限级数。

习题和思考题九

9-1 如镀锌板的镀层中，各晶粒的某一$\{HKL\}$面族平行于板面，镀层会具有什么织构？

9-2 设铝丝的丝织构轴为[111]，用钼靶进行摄照，计算(111)、(200)和[220]衍射环上的衍射斑位置。已知试样与底片的距离为3cm，$Mo\lambda_{K_\alpha}=0.7107$Å，$a_{Al}=4.049$Å，[111][$\bar{1}$11]夹角为0°，70.53°；[111][200]夹角为54.73°；[111][220]夹角为35.27°，90°。

9-3 标准极图与极图有何异同？

9-4 某金属丝具有[100]织构轴，已知[100][110]夹角为45°，[100][310]夹角为71.57°，试用乌氏网作(110)和(310)极图。

9-5 某立方系材料具有(001)[110]理想织构，试画出(100)和(110)极图。

9-6 为什么确定织构类型时可以将极图与标准极图直接对比，而进行单晶定向时则需专门投影面？

9-7 极图与反极图有何异同？为什么不带织构附件的普通衍射仪也能测反极图？

9-8 冷轧铜板的取向分布图中，$\psi=90°$、$\theta=70°$、$\phi=45°$的点为高取向密度区，试用乌氏网和极图确定该区的织构类型。

9-9 某立方系材料具有理想的(001)[110]织构，试画出轧向、横向和轧面法向反极图。

第十章　残余应力的测定

残余应力是材料及其制品内部存在的一种内应力，它是指产生应力的各种因素（如外力、温度变化、相变等）不存在时，由于不均匀的塑性变形和不均匀的相变的影响，在物体内部依然存在并自身保持平衡的应力。金属材料及其制品在冷、热加工和合金化等过程中，常常产生残余应力。

实践证明，残余应力对制品的疲劳强度、抗应力腐蚀能力、尺寸稳定性和使用寿命有着直接的影响。例如，金属工件经喷丸或其他表面处理（辊压、渗碳、渗氮等）后，在表面将形成残余压应力层，削弱了表面微缺陷和残余拉应力的有害作用，可提高工件的疲劳寿命。又如淬火后的工件如不及时进行回火处理，淬火产生的残余应力将使工件变形、开裂而报废。

随着残余应力测试技术的发展，残余应力分析逐渐成为机械制造业中控制和检验产品质量的必要手段，也是对使用运行设备进行安全检查的重要方法。因此，残余应力测试技术，在工业、交通、军事等部门日益普遍受到重视。

§10-1　残余应力的种类

根据残余应力平衡范围的大小，可将其分为宏观应力、微观应力和点阵静畸变应力三种，分别称为第一类应力、第二类应力和第三类应力。

当残余应力在整个工件范围或相当大的范围内达到平衡时，称宏观残余应力或第一类应力，此时在工件的宏观尺寸上也存在相应的应变。如果存在宏观残余压应力，晶粒的面间距 d 将减少；如果是宏观残余张应力，面间距将增加。面间距的增、减，将使 θ 角发生变化，从而使衍射线位移。测定宏观残余应力，就是根据衍射线位移，求出面间距 d 的相对变化，再应用弹性力学中应力和应变之间的关系，求出宏观残余应力，此时，应变是用晶面间距的相对变化表示的。

残余应力在一个或几个晶粒范围内平衡时，称微观应力或第二类应力，它往往在强烈的塑性变形或淬火时产生。由于它的存在使晶格歪扭、弯曲，并将使不同区域、不同晶粒内的同一$\{HKL\}$面族的面间距有不同的数值。即是说，有微观应力存在时，各晶粒的同一$\{HKL\}$面族的面间距将分布在$d_1 \sim d_2$范围内，相应由它们产生的衍射线将分布在 $\theta_1 \sim \theta_2$ 范围内，即衍射谱线变宽，或者说衍射线形发生变化。根据衍射线形的变化，就能测定微观应力。

残余应力在一个晶粒内上百个或几千个原子之间达到平衡时，称点阵静畸变应力或第三类应力。金属材料受到塑性变形时，在滑移面附近有很多位错，在位错附近原来有规则排列的原子产生强烈畸变，并不随时间而变，故称点阵静畸变。产生点阵静畸变时，原子偏离理想位置，导至衍射线强度降低。根据衍射线的强度下降，可以测定第三类应力。

测定残余应力的方法计有电阻应变片法、机械引伸仪法、小孔松弛法、超声波法和X射线法等。除超声波法外，其他方法的共同点都是测定应力作用下产生的应变，再按弹性定律计算应力。用X射线测定残余应力有以下优点：

1. X射线法测定表面残余应力为非破坏性试验方法。

2.X射线法是根据衍射线位移测定应变。产生塑性变形时晶面间距并不变化，也就不会使衍射线位移，因此，X射线法测定的是纯弹性应变。用其他方法测得的应变，实际上是弹性应变和塑性应变之和，两者无法分辨。

3.X射线束的直径可以控制在2～3mm以内，故能测定一个很小范围内的应变，而其他方法测定的应变，通常为20～30mm范围内的平均。

4.X射线法测定的是试样表层大约10μm深度内的二维应力。应用这一特点，采用剥层的办法，可以测定应力沿层深的分布。

5.可以测量材料中的第二类和第三类应力。

X射线法虽有上述优点，但设备费用贵，并且，因受穿透深度所限，只能无破坏地测表面应力，若测深层应力，也需破坏试样。此外，当被测工件不能给出明锐的衍射线时，测量精确度将受到影响。能给出明锐衍射峰的试样，其测量误差约为$\pm 2\times10^7$Pa($\pm$2kgf/mm^2)。

实际上，三类残余应力中的两类或三类往往同时并存，图10-1示意地表示存在于单相多晶体中三类残余应力的分布情况。三类残余应力都存在时，衍射线将位移、变宽和强度下降。

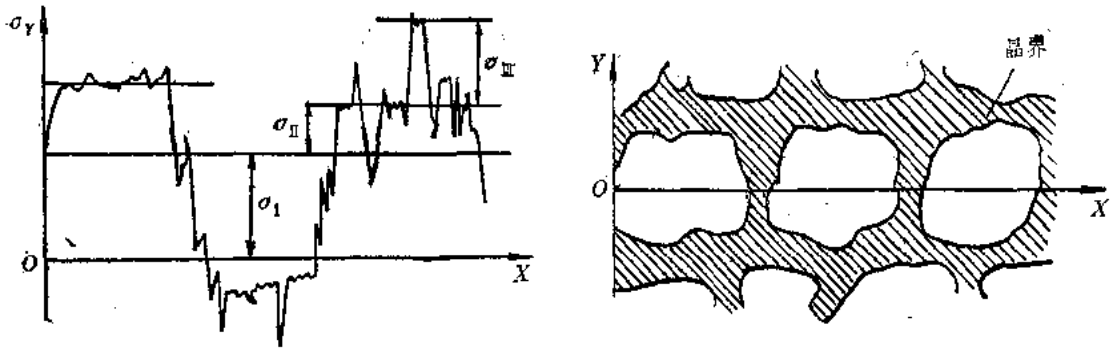


图10-1　三类残余应力分布示意图

§10-2　X射线宏观残余应力测定原理

一、弹性应力-应变关系

如前所述　用X射线法测残余应力，是测出应变后，由应力-应变关系计算应力，故先回顾弹性力学中的一些基本理论。

在一受力作用的物体内，任取图10-2所示的立方体积元，在体积元上作用着正应力σ_x、σ_y、σ_z、σ_{-x}、σ_{-y}、σ_{-z}及切应力τ_{xy}、τ_{xz}、τ_{yx}、τ_{yz}……。在平衡状态下，$\sigma_x=\sigma_{-x}$,$\sigma_y=\sigma_{-y}$,$\sigma_z=\sigma_{-z}$和$\tau_{xy}=\tau_{yx}$，$\tau_{xz}=\tau_{zx}$，……，所以在各向同性的材料中任一点的应力可用六个独立量描述，即正应力σ_x,σ_y,σ_z和切应力τ_{xy},τ_{yz},τ_{xz}。不过总可以找到另一正交坐标系$OX'Y'Z'$，当新选的立方体积元的边与坐标轴一致时，各个立方体面上的切应力为零，只有沿三个轴方向的正应力。此时的正应力σ_1、σ_2、σ_3称主应力，相应的应变ε_1、ε_2、ε_3称主应变。在主应力已知的条件下，图10-3所示的空间任一方向的正应力为：

$$\sigma_{\psi\phi}=\alpha_1^2\sigma_1+\alpha_2^2\sigma_2+\alpha_3^2\sigma_3 \tag{10-1}$$

式中α_1、α_2、α_3为$\sigma_{\psi\phi}$对应方向的方向余弦。同理，任一方向的正应变为：

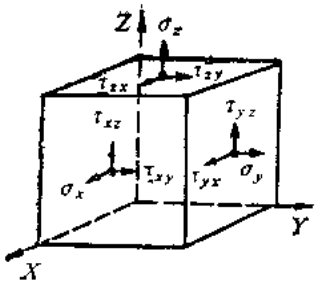


图10-2 立方体积元上的正应力和切应力

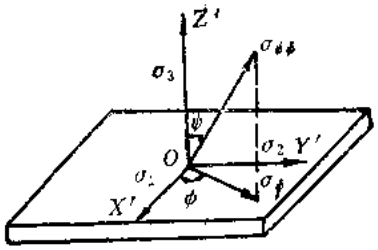


图10-3 $\sigma_{\psi\phi}$、σ_ϕ与主应力的关系

$$\varepsilon_{\psi\phi}=a_1^2\varepsilon_1+a_2^2\varepsilon_2+a_3^2\varepsilon_3 \tag{10-2}$$

而描述主应力和主应变两者关系的广义胡克定律为：

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_1&=\frac{1}{E}[\sigma_1-\nu(\sigma_2+\sigma_3)]\\ \varepsilon_2&=\frac{1}{E}[\sigma_2-\nu(\sigma_1+\sigma_3)]\\ \varepsilon_3&=\frac{1}{E}[\sigma_3-\nu(\sigma_1+\sigma_2)]\end{aligned}\right\} \tag{10-3}$$

式中E、ν分别为材料的杨氏模量和泊松比。

二、X射线应力测定原理

对无织构的多晶体金属材料来说，在单位体积中含有数量极大的、取向任意的晶粒，因此，从空间任意方向都能观察到任一选定的(HKL)晶面。在无应力存在时，各晶粒的同一$\{HKL\}$面族的面间距都为d_0。假定有图10-4所示的、平行于试样表面的张应力作用于该多晶体，显而易见，与表面平行的$\{HKL\}$晶面($\psi=0$的晶面)的面间距，会因泊松比而缩小；而与应力方向垂直的同一$\{HKL\}$晶面(即$\psi=90^\circ$的晶面)的面间距被拉长。在上述两种取向之间的同一$\{HKL\}$晶面间距，将随ψ角的不同而不同。即是说，随晶粒取向的不同，ψ将从0°连续变到90°，面间距的改变量Δd将从某一负值连续变到某一正值。应力越大，Δd的变化越快。如能找到应力与这种变化的关系，就能求出残余应力。

现在讨论图10-3中工件表面任一方向的残余应力的表达式。对一般金属材料，当用Cr、Co、Cu靶进行应力测定时，X射线的穿透深度仅10μm左右，故用X射线测定的是表面应力。工件表面为自由表面，垂直于该表面的主应力$\sigma_3=0$，而其余两个主应力σ_1和σ_2则与工件表面平行。因$\sigma_{\psi\phi}$方向的方向余弦为：

$$\begin{cases}\alpha_1=\sin\psi\cos\phi\\ \alpha_2=\sin\psi\sin\phi\\ \alpha_3=\cos\psi=\sqrt{1-\sin^2\psi}\end{cases} \tag{10-4}$$

故 $$\sigma_{\psi\phi}=(\sin\psi\cos\phi)^2\sigma_1+(\sin\psi\sin\phi)^2\sigma_2+(1-\sin^2\psi)\sigma_3 \tag{10-5}$$

因$\sigma_3=0$，由(10-3)式得：

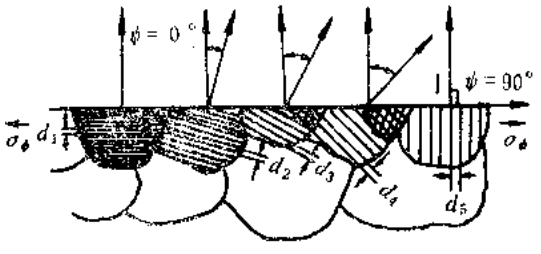


图10-4 ψ与同一$\{HKL\}$晶面面间距的关系

$$\varepsilon_3=-\frac{\nu}{E}(\sigma_1+\sigma_2) \tag{10-6}$$

当$\psi=90°$时，$\sigma_{\psi\phi}$变成σ_ϕ，由(10-5)式得：

$$\sigma_\phi=\sigma_1\cos^2\phi+\sigma_2\sin^2\phi \tag{10-7}$$

因

$$\varepsilon_{\psi\phi}=(\sin\psi\cos\phi)^2\varepsilon_1+(\sin\psi\sin\phi)\varepsilon_2+(1-\sin^2\psi)\varepsilon_3 \tag{10-8}$$

在$\sigma_3=0$的条件下，将(10-3)式代入(10-8)式得：

$$\varepsilon_{\psi\phi}=\frac{1+\nu}{E}(\sigma_1\cos^2\phi+\sigma_2\sin^2\phi)\sin^2\psi-\frac{\nu}{E}(\sigma_1+\sigma_2) \tag{10-9}$$

将(10-6)和(10-7)式代入(10-9)式得：

$$\varepsilon_{\psi\phi}-\varepsilon_3=\frac{1+\nu}{E}\sigma_\phi\sin^2\psi \tag{10-10}$$

由(10-10)式可见，$\varepsilon_{\psi\phi}$不仅与ε_3的大小有关，即与平面应力$(\sigma_1+\sigma_2)$的大小有关，还与ψ方向有关。即是说，晶粒取向不同，在σ_ϕ的作用下，$\varepsilon_{\psi\phi}$将是不同的，这与图10-4的结果一致。应变$\varepsilon_{\psi\phi}$可以用衍射晶面间距的相对变化表示，即

$$\varepsilon_{\psi\phi}=\frac{\Delta d}{d}=\frac{d_{\psi\phi}-d_0}{d_0}=-\operatorname{ctg}\theta_0(\theta_{\psi\phi}-\theta_0) \tag{10-11}$$

式中θ_0为无应力时试样(HKL)晶面衍射线的布拉格角，$\theta_{\psi\phi}$为有应力时，且在试样表面法线与晶面法线之间为ψ角时的布拉格角。(10-11)代入(10-10)得：

$$-\operatorname{ctg}\theta_0(\theta_{\psi\phi}-\theta_0)=\frac{1+\nu}{E}\sigma_\phi\sin^2\psi+\varepsilon_3 \tag{10-12}$$

在试样的应力状态一定的情况下，ε_3不随ψ而变，故对$\sin^2\psi$求导可得：

$$\sigma_\phi=-\frac{E}{2(1+\nu)}\operatorname{ctg}\theta_0\frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)} \tag{10-13}$$

上式中的2θ以弧度为单位。当以度为单位时，上式则为

$$\sigma_\phi=-\frac{E}{2(1+\nu)}\operatorname{ctg}\theta_0\frac{\pi}{180^\circ}\frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)} \tag{10-14}$$

如令

$$K_1=-\frac{E}{2(1+\nu)}\operatorname{ctg}\theta_0\frac{\pi}{180^\circ}\qquad M=\frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2\psi)}$$

则

$$\sigma_\phi=K_1M \tag{10-15}$$

式中K_1为应力常数；M为2θ对$\sin^2\psi$的斜率，是计算应力的核心因子，是表达弹性应变的参量。和胡克定律类比，(10-15)式可以看成是胡克定律在X射线应力测量中的特殊表达式，也是残余应力测定的最基本的公式。应力常数K_1，随被测材料、选用晶面和所用辐射而变化，表10-1中列入了部份材料的K_1值。

§10-3 X射线宏观残余应力测定方法

根据上述原理，用波长为λ的X射线，先后数次以不同的λ射角ψ_0照射试样上，测出相应的衍射角2θ，求出2θ对$\sin^2\psi$的斜率，便可算出应力σ_ϕ。

完成上述测定，有照相法、衍射仪法和应力仪法；如以入射光束的入射角特征划分，则有$2\theta-\sin^2\psi$法、$0°\sim45°$法、固定ψ法和侧倾法等。照相法精度低，它和衍射仪法一般只能测定小试块的应力，而应力仪法则大小试件均适用，是最有实用价值的方法。

表10-1　部分材料的K_1和K_2值

被测材料	晶体结构	X 射 线	衍射晶面	衍射角2θ(°)	$K_1\left(\frac{kg/mm^2}{(°)}\right)$	$K_2\left(\frac{kg/mm^2}{(°)}\right)$
铁素体和马氏体钢	$B.C.C$	$Cr\,K_\alpha$	(211)	156.4	−32.44	49.27
		$Co\,K_\alpha$	(310)	161.35	−23.51	37.10
奥氏体钢	$F.C.C$	$Cr\,K_\beta$	(311)	149.6	−36.26	52.99
铝及铝合金	$F.C.C$	$Cr\,K_\alpha$	(222)	156.7	−9.40	14.31
		$Co\,K_\alpha$	(420)	162.1	−7.18	11.41
		$Co\,K_\alpha$	(331)	148.7	−12.78	18.60
		$Cu\,K_\alpha$	(333)	164.0	−6.41	10.36
铜	$F.C.C$	$Cr\,K_\beta$	(311)	146.5	−25.00	36.08
		$Co\,K_\alpha$	(400)	163.5	−12.04	19.38
		$Cu\,K_\alpha$	(420)	144.7	−26.42	37.91

一、X射线应力仪法

（1） X射线应力仪

X射线应力仪的结构示意图如图10-5，其核心部份为测角仪，测角仪上装有可绕试件转动的X射线管和计数管（即辐射探测器）。通过ψ_0调节使X射线管转动，以改变入射线的方向。从X射线管1发出的X射线，经入射光阑2照到位于试样台3的试件4上，衍射线则通过接收光阑5进入计数管6。计数管在测角仪圆上的扫描速度可以选择，扫描范围为110～170°。除进行连续扫描外，还可进行步进阶梯扫描，其步距为0.1°、0.2°、0.5°和1°。如用计算机控制，可自动打印出峰位、积分宽、半高宽、斜率和应力等。

在前面曾经提到衍射晶面法线与试样表面法线之间的夹角ψ，试样表面法线与入射线的

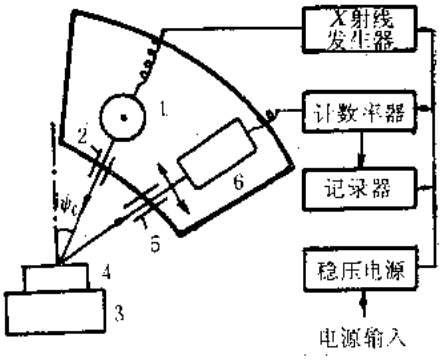


图10-5　X射线应力仪方框图

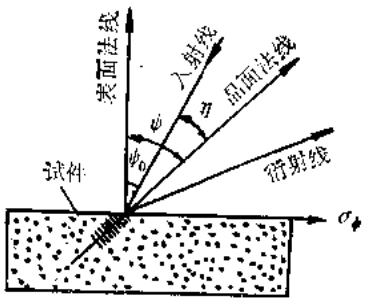


图10-6　X射线应力仪衍射几何

夹角ψ_0。它们两者与η的关系如图10-6所示。显然

$$\psi=\psi_0+\eta \tag{10-16}$$

式中$\eta=90^\circ-\theta$。

（2） 2θ-$\sin^2\psi$法

根据上述原理，σ_ϕ与斜率M成正比，测出斜率即可由式(10-15)算出应力。为此，以不同的入射角ψ_0入射，测出相应的2θ，此时的2θ与ψ_0共面。用测定的2θ与相应的$\sin^2\psi$作图，两

者应为图10-7所示的线性关系。求出直线的斜率M后，乘以已知的应力常数K_1，就能求出指定方向的应力σ_ϕ。应该注意，ψ_0角所在的平面与试样表面的交线，就是所测应力的方向。常选ψ_0角为0°、15°、30°和45°，相应测出的2θ值，并非刚好位于一条直线上，此时可用最小二乘法进行数据处理。

（3） 0°～45°法

将2θ-$\sin^2\psi$法进行简化处理，即ψ_0只取0°和45°，就得到0°～45°法。此时

$$\sigma_\phi = K_1 \frac{2\theta_{45}-2\theta_0}{\sin^2(45^\circ+\eta)-\sin^2(0^\circ+\eta)}$$

$$= -\frac{K_1}{\sin^2(45^\circ+\eta)-\sin^2\eta}(2\theta_0-2\theta_{45})$$

$$= K_2\Delta 2\theta \qquad (10\text{-}17)$$

式中$K_2 = -\frac{K_1}{\sin^2(45^\circ+\eta)-\sin^2\eta}$，$\Delta 2\theta = 2\theta_0 - 2\theta_{45}$。因$K_2$为正值，故当$\Delta 2\theta$为正值时，$\sigma_\phi$为正，即为拉应力；当$\Delta 2\theta$为负值时，$\sigma_\phi$为负，即为压应力。常用材料的$K_2$值列入表10-1中。图10-8为0°～45°法的衍射几何关系。0°～45°法的测量精度较2θ-$\sin^2\psi$法低，但省时，计算简便。

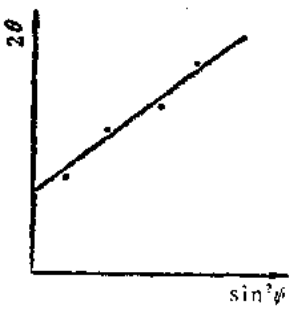


图10-7 2θ与$\sin^2\psi$的关系

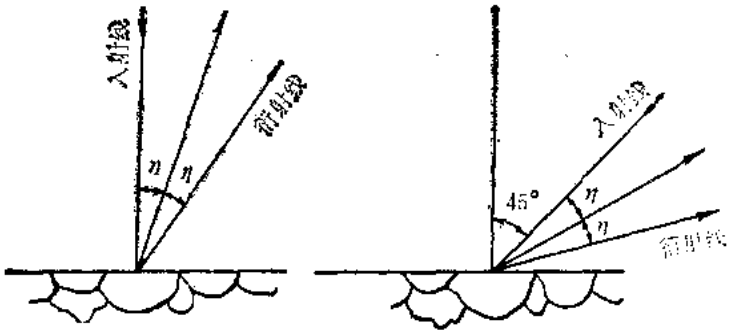


图10-8 0°～45°法衍射几何

（4） 固定ψ法

上面两种方法都是将ψ_0固定为某两个或四个角度后，测定每个ψ_0对应的2θ角，这种方法统称固定ψ_0法。如将ψ固定为某两个或四个角度后，测定每个ψ对应的2θ角，则称固定ψ法。现对2θ-$\sin^2\psi$法简化：令$\psi=0^\circ$时，$\psi_0=-\eta$；令$\psi=45^\circ$时，$\psi_0=45^\circ-\eta$，则由(10-15)和(10-17)式可得：

$$\sigma_\phi = -\frac{K_1}{\sin^2 45^\circ - \sin^2 0^\circ}\cdot\Delta 2\theta = -2K_1\cdot\Delta 2\theta = K_2'\Delta 2\theta \qquad (10\text{-}18)$$

式中$K_2' = -2K_1$。图10-9为固定ψ法的衍射几何，它适用于θ角较小的情况。当θ角小时，$\eta=90^\circ-\theta$大，如仍用$\psi_0=45^\circ$入射（即采用固定ψ_0法），则衍射线将穿入试样内部而无法测量，结果如图10-10所示。

（5） 侧倾法

用上述三种方法测定工件特殊部位（如齿轮根部、角焊缝处）的残余应力，往往比较困

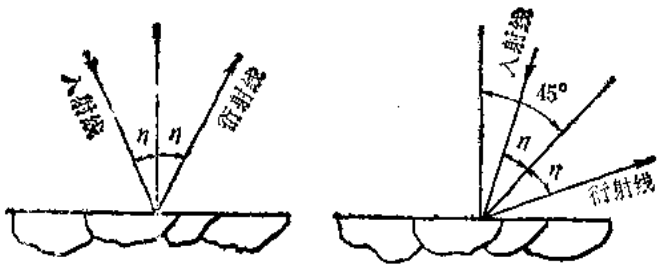


图10-9 固定ψ法衍射几何

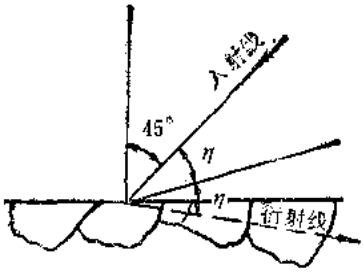


图10-10 衍射线穿入试样内部(θ太小)

难，此时可以采用侧倾法。

侧倾法与上述三种一般方法的差别，可以用图10-11说明。图中OX为待测残余应力的方向，OY位于试样表面，并与OX垂直；OZ为工件表面法线，它与OX、OY构成直角坐标系。图10-11(a)为一般方法的衍射几何关系，由图可见，ψ_0和η角位于同一平面内，即表面法线、衍射晶面法线、入射线、衍射线和待测应力方向五者共面；图10-11(b)为侧倾法的衍射几何，ψ和η分别位于互相垂直的两平面内，此时表面法线、衍射晶面法线和待测应力方向三者共面，而入射线、衍射线和衍射晶面法线则位于另一平面。根据测定原理，为了测定OX方向的残余应力，必须测定法线位于XOZ平面内的晶面的2θ，此时入射线和衍射线OC都与ON成η角。为了在不同ψ角进行测定，应使TOC平面绕OY轴转动，即X光管和探测器同步侧倾，此时应力计算公式仍为：

$$\sigma_\phi = K_1 \frac{\partial(2\theta)}{\partial \sin^2\psi}$$

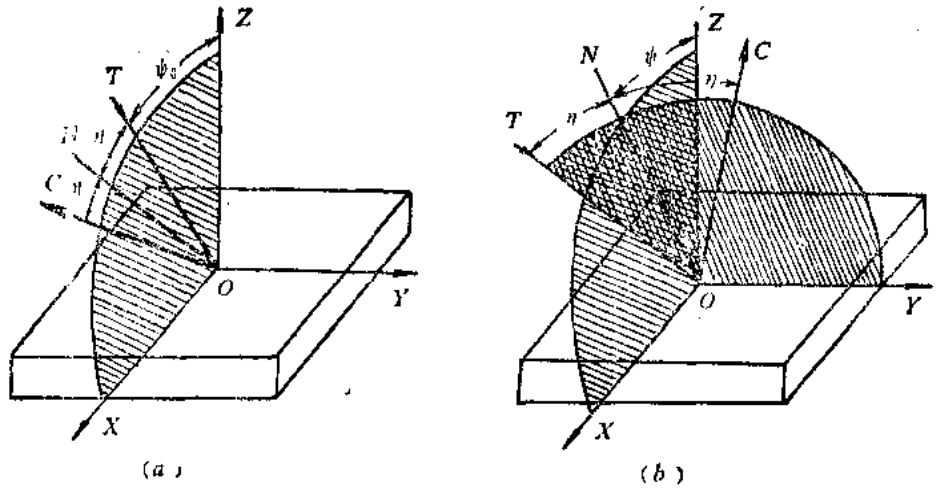


图10-11 常规方法与侧倾法的差别

(a)常规方法；(b)侧倾法

当取$\psi=0°$和$\psi=45°$时，此即固定ψ法，应力公式为：

$$\sigma_\phi = -2K_1\Delta 2\theta$$

二、X射线衍射仪法

用X射线衍射仪可测定小试样的残余应力。根据多晶衍射仪的设计原理，参与衍射的晶

而始终平行于试样表面。因此，当衍射仪在正常状态工作时，试样表面法线n和衍射晶面法线N平行。由图10-12(a)可知，此时$\psi=0°$。为了测出不同ψ值时同一$\{HKL\}$面族的2θ值，在X射线管和计数管位置不变的情况下，让试样表面法线转动ψ角。但是如图10-12(b)所示，此时位于测角仪上的计数管已经不在聚焦圆上。为了探测到聚焦的衍射线，必须将计数管沿衍射线移动距离D，且

$$R'=R-D=R\frac{\cos[\psi+(90°-\theta)]}{\cos[\psi-(90°-\theta)]} \tag{10-19}$$

式中R'为计数管移动后离试样表面的距离。近代衍射仪带有应力附件，可使上述条件得到足。为使操作简便，也可保持R不变，而将入射束的发散度限制在1°左右，并尽可能减小接收狭缝的宽度。

在衍射仪上，常使$\psi=0°$和45°，即应用固定ψ法进行宏观残余应力测定，对钢铁材料，常被选用的辐射和晶面为：CoK_α，(310)晶面；FeK_α，(220)晶面；CrK_α，(211)晶面。

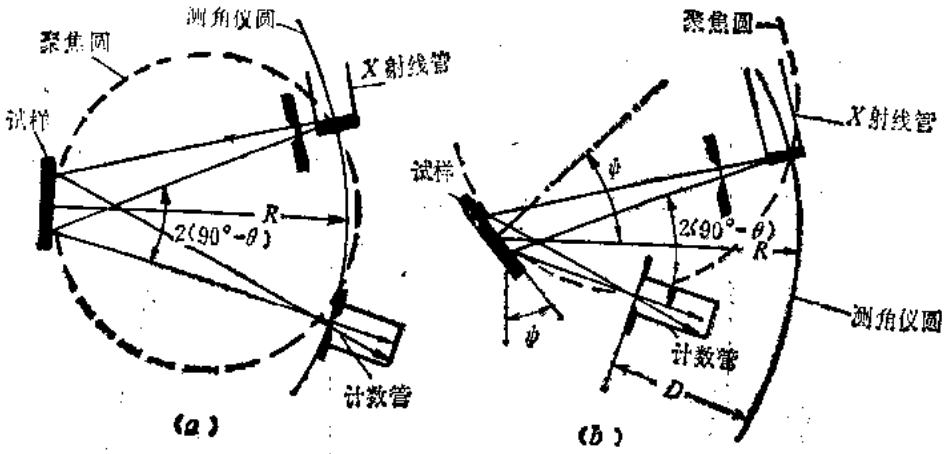


图10-12 $\psi=0°$和$\psi\neq0°$时衍射仪的聚焦条件
(a) $\psi=0°$；(b) $\psi\neq0°$

三、衍射峰位的确定

测定宏观残余应力是根据衍射线的位移进行的，因此，衍射线峰位的确定直接影响测量精度。由于试样和实验条件的差别，将得到形状各异的衍射线，其峰位的确定可按下述方法之一进行。

（1） 半高宽法

半高宽法是常用的定峰方法之一。现分三种情况进行讨论，这三种情况是双线分离、双线部份分离和双线重叠。

双线分离的半高宽定峰法如图10-13所示。其作法是自衍射峰底两旁的背底曲线作切线AB，然后垂直于切线标出峰高h。在$\frac{h}{2}$处作平行于AB的直线，该直线交衍射谱线于a、b两点，ab线段的中点c对应的横坐标2θ，就是要定的峰位。

图10-14为双线部份分离时的定峰方法。为了减少$K_{\alpha2}$的影响，可在$K_{\alpha1}$强度峰值的$\frac{1}{8}$或

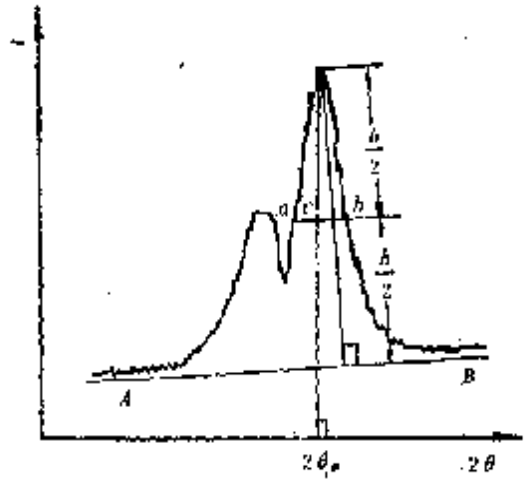


图10-13 双线分离定峰法

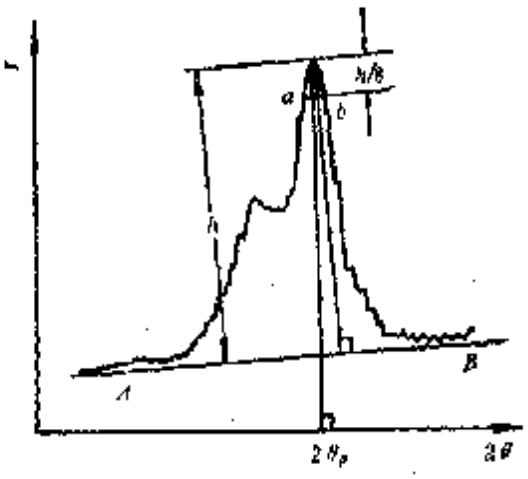


图10-14 双线部份分离定峰法

$\frac{1}{10}$ 处作平行于背底的直线，该直线交衍射峰于a、b两点，ab线段中点的横坐标2θ，就是要找的峰位。

双线重叠时定峰方法如图10-15所示，其步骤与上述两种情况基本相同。此时将重叠的K_α双线看成一个整体，用衍射谱线半高宽中点的横坐标作峰位。

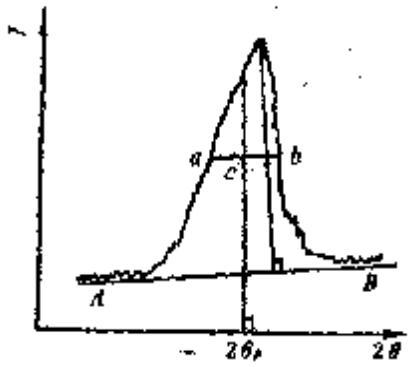


图10-15 双线重叠定峰法

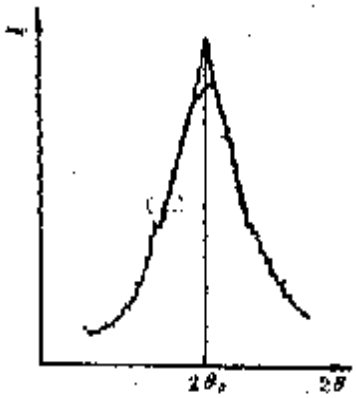


图10-16 切线法定峰位

（2） 切线法

当衍射谱线锋锐而陡峭时，可用切线法求峰位。作法是延长靠峰顶部两边的直线部份，其交点对应的横坐标就是要找的峰位，如图10-16所示。

（3） 抛物线法

衍射谱的峰顶部份可近似看成抛物线，故可将抛物线的对称轴的横坐标作为峰位。图10-17为三点抛物线法定峰示意图。如图所示，在顶峰附近选一点$A(2\theta_2,\ I_2)$后，在其左右等角距离$\Delta 2\theta$处各选一点$B(2\theta_1,\ I_1)$和$C(2\theta_3,\ I_3)$，最后用A、B、C三点的坐标按下式计算峰位。

$$2\theta_p=2\theta_1+\frac{\Delta 2\theta}{2}\left(\frac{3a+b}{a+b}\right) \tag{10-20}$$

式中$\Delta 2\theta$视具体情况可取0.2°、0.5°、1°或1.5°；$a=I_2-I_1$，$b=I_2-I_3$。

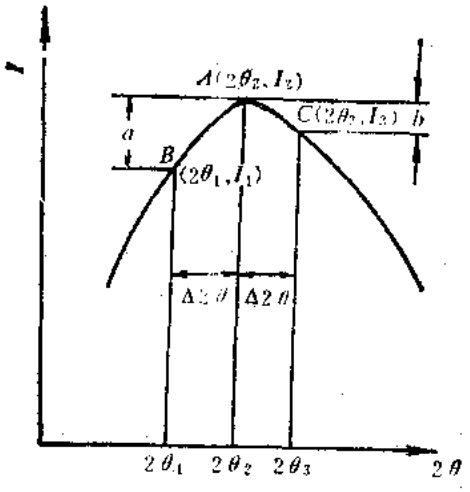


图10-17　三点抛物线法定峰位

用三点抛物线法定峰时，A点应尽量选强度最高处，其余两点的强度以不低于A点强度的85%为宜。

除上述三种定峰法外，还有中点连线法、重心法等。半高宽法、抛物线法和中点连线法适用于比较漫散的衍射谱；锋锐的衍射谱可以用切线法。

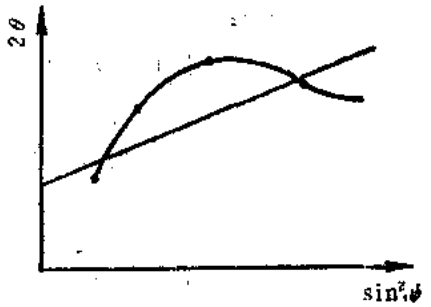


图10-18　织构材料的2θ-$\sin^2\psi$图

四、试样对应力测定的影响

被测试样的表面状态、晶粒大小和择尤取向对应力测定都有影响。

（1）　试样表面状态

如前所述，X射线照射多晶金属试样时，只能穿透几微米或10余微米深。因此，当试样表面有污垢、氧化皮或涂层时，X射线将被它们吸收或散射，不能测到试样本身的真实应力，故测量前必须用细砂布将氧化皮磨去，然后用电解抛光将变形层去除。但是，当研究喷丸、渗碳、渗氮等表面处理产生的应力时，不应再进行任何表面处理。

对粗糙的试样表面，因凸出部份已释放掉一部份应力，从而测得的应力值一般偏小。故对表面粗糙的试样，应用砂纸将欲测部位磨平，再用电解抛光去除加工层，然后才能测定。

（2）　晶粒大小

晶粒过大使参与衍射的晶粒数目减少，衍射环不连续，衍射强度不稳定，衍射线形出现异常，因而测定的应力值可靠性下降，重现性差。实践证明，当晶粒直径小于30μm时，测量结果的重现性较好；如果晶粒过小，将使衍射线宽化，测量精度下降。

测定粗大晶粒应力时，可适当增大X射线照射面积，也可使试样回摆。

（3）　择尤取向

前面讨论残余应力测定原理时，是从材料具有各向同性出发，得出2θ-$\sin^2\psi$满足线性关系的结论。但是，具有择尤取向的材料，出现各向异性，因此，2θ-$\sin^2\psi$偏离线性关系，结果如图10-18所示。可以证明，立方晶系多晶材料的(HHH)和(HOO)晶面的衍射，不会因织构存在而使2θ-$\sin^2\psi$偏离线性关系，此时可用固定ψ法进行应力测定。

*§10-4　嵌镶块大小和微观应力的测定

位错、层错、微观应力、嵌镶块大小和晶粒内浓度的变化，都会使衍射线产生宽化现象，使衍射线形发生变化。通过衍射线形分析，找出描述线形的参量（如积分宽、半高宽、

方差和线形的付里叶系数）与位错、层错、微观应力和嵌镶块大小等的关系，就能通过线形参量的测定，求出材料中的位错、层错等物理量。目前用于线形分析的方法有近似函数法、方差法、付里叶变换法、反复卷积法和Voigt函数法，本节首先讨论衍射线变宽的原因，然后扼要介绍用近似函数法求嵌镶块大小和微观应力。

一、衍射线变宽

影响衍射线宽化的诸因素中，一类是与试样内在的物理状态有关的因素，如嵌镶块大小、微应变、位错、层错和浓度不均等。由这类因素引起的变宽，称物理变宽，常用函数$f(x)$描述。另一类是与仪器和实验条件有关的因素，如X射线源的形状大小，不能完全聚焦的平板状试样，试样安放时的轴偏离，试样的吸收和接收狭缝的大小等。由这类因素引起的变宽称仪器变宽或工具变宽，常用函数$g(x)$描述。为了从实验测得的变宽谱线求嵌镶块大小和微观应力，必须找出诸宽化因素与谱线宽度的关系。

（1） 嵌镶块的影响

在第四章讨论衍射线束的形状时曾经指出，衍射线的形状大小与倒易点的形状大小有关，而倒易点的形状大小取决于晶粒（或嵌镶块）的形状大小。如果嵌镶块比较小，对应的倒易点比较大，必然使衍射线宽化。

1918年谢乐分析了晶粒大小（或嵌镶块大小）与衍射线半高宽之间的关系，得出以下公式：

$$\beta_s=\frac{K\lambda}{D\cos\theta} \tag{10-21}$$

式中β_s是衍射谱线在强度峰值一半处的宽度，即半高宽；λ为所用X射线的波长；θ为λ射线束与某一组晶面之间所成的掠射角；D为垂直于反射晶面方向的嵌镶块尺寸；常数K与嵌镶块（或晶粒）形状及β_s、D的定义有关，通当约等于1。在测出衍射线宽度β_s之后，应用谢乐方程(10-21)就能算出晶粒（或嵌镶块）大小。

（2） 微观应力的影响

如前所述，微观应力是在金属内部一个晶粒或几个晶粒范围内平衡的力。在微观应力的作用下，某些区域内晶粒的某一$\{HKL\}$面族的面间距可能被拉长，而另一些区域内同一$\{HKL\}$面族的面间距可能被压缩，这是因为各个区域的微观应力数值和符号都不相同。即是说，各晶粒同一面族的面间距，分布在以d_0为中心的$d_1\sim d_2$范围内，对应的衍射线分布在以θ_0为中心的$\theta_1\sim\theta_2$范围内，即衍射线发生宽化。

如果用β_D代表微观应力引起的衍射线的半高宽，则由图10-19的几何关系可见，$\beta_D=4\Delta\theta$。由布拉格方程微分得：

$$\frac{\Delta d}{d}=-\mathrm{ctg}\theta\Delta\theta \tag{10-22}$$

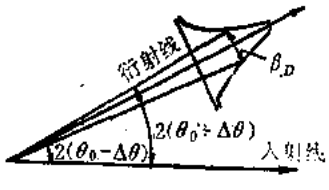


图10-19 半高宽β_D与$\Delta\theta$的关系

式中$\frac{\Delta d}{d}$可以看成在微观应力作用下垂直于(HKL)面的平均应变。因此，平均微观应力为：

$$\bar{\sigma}=E\left(\frac{\Delta d}{d}\right) \tag{10-23}$$

式中E为杨氏模量。将(10-22)式代入(10-23)式得：

$$\bar{\sigma} = -\frac{E\Delta\theta}{\mathrm{tg}\theta} = -\frac{E\beta_D}{4\mathrm{tg}\theta} \tag{10-24}$$

因测定的仅是应力大小绝对值的平均，而与应力方向无关，故(10-24)中的负号已失去意义。

虽然嵌镶块大小和微观应力都会引起衍射线宽化，但两者遵循的规律不同，嵌镶块引起的宽化与λ和$\sec\theta$成正比，而微观应力引起的宽化与$\mathrm{tg}\theta$成正比。因此，用多种波长的X射线进行摄照，就能鉴别引起宽化的原因。如果衍射线的β随波长改变而变化，则表示宽化是由晶粒过小所引起；如波长改变但β不变，则表明宽化是由冷加工等产生的微观应力造成。测定每一θ角对应的β，然后作β-$\sec\theta$和β-$\mathrm{tg}\theta$曲线，如果前者为直线关系，则宽化由嵌镶块造成；如后者为直线关系，则宽化由微观应力产生。假如两种宽化因素都存在，则应将两者分开，然后分别进行计算。

（3） 仪器和实验条件的影响

多晶试样中，即使不存在微观应力，嵌镶块也不细小，测得的衍射谱射线也有一定的宽度b。这时衍射谱线的变宽，主要受X射线源的形状大小、不能完全聚焦的平板状试样、试样的吸收和偏心以及接收狭缝大小等影响。图10-20表示上述各因素在仪器谱线宽化中的作用。综合考虑$g_1 \sim g_6$各因素后得到的谱线与实验测得的谱线不太一致，因此引入不重合函数g_6进行校正。函数$g_1 \sim g_6$称为衍射仪的权重函数，这些权重函数的总和就是仪器线形$g(y)$，它可由标准试样测定得到，并且

$$g(y) = g_1 * g_2 * g_3 * g_4 * g_5 * g_6 \tag{10-25}$$

其中

$$g_1 * g_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(y) g_2(x-y)\mathrm{d}y \tag{10-26}$$

上式中的积分称为函数g_1与g_2的卷积，左端中符号"$*$"为卷积符号。这种卷积关系，可用下面类似的步骤证明。

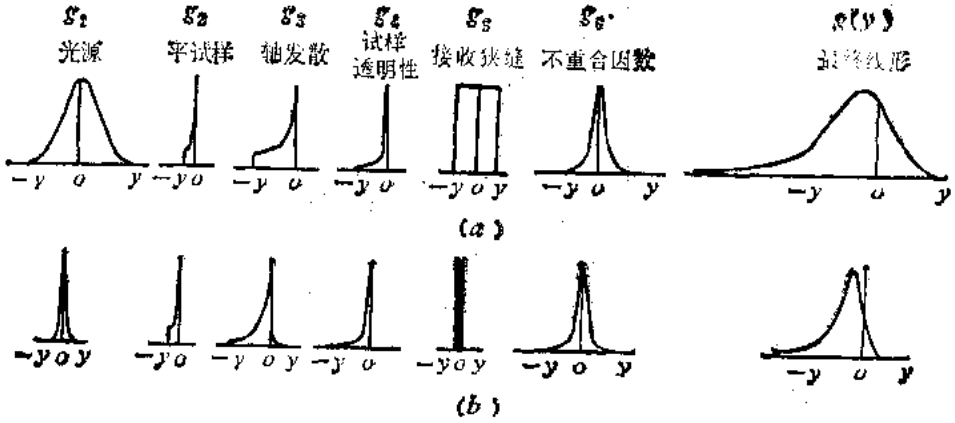


图10-20 衍射仪的权重函数

(a)点焦点，低分辨率几何，无梭拉光阑；(b)线焦点，高分辨率几何，有梭拉光阑

（4） 衍射线的卷积合成

以上讨论了各种因素对衍射线宽的影响。如前所述，由嵌镶块细化和微观应力等试样内部物理因素引起的变宽称物理变宽，并用函数$f(x)$描述；而由仪器引起的变宽称仪器变宽，常用函数$g(x)$描述。根据叠加理论，待测试样的衍射线形$h(x)$，为物理变宽线形$f(x)$和仪

器变宽线形$g(x)$的卷积，即

$$h(x)=\int_{-\infty}^{+\infty}g(y)f(x-y)\mathrm{d}y \tag{10-27}$$

或

$$h(x)=g(x)*f(x) \tag{10-28}$$

用图10-21的关系，可以证明(10-27)式成立。现假定物理变宽线形的强度为$I_f(x)$，$I_f(m)$为它的强度最大值，则$I_f(x)=I_f(m)f(x)$。根据劳厄积分宽β的定义：

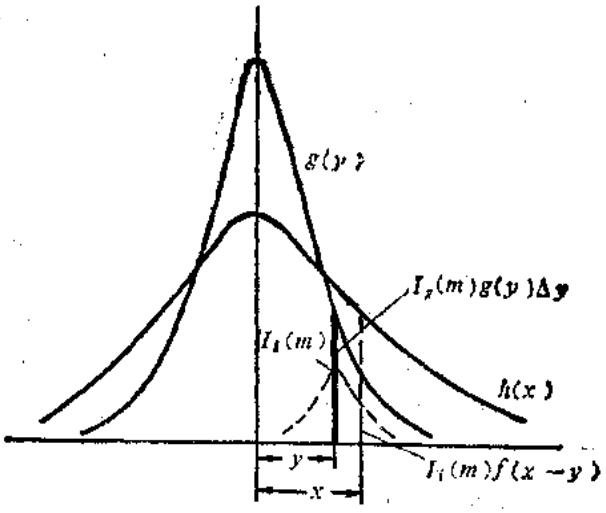


图10-21 $g(x)$、$f(x)$和$h(x)$的关系

$$\beta=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}I_f(m)f(x)\mathrm{d}x}{I_f(m)}=\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\mathrm{d}x \tag{10-29}$$

同理可得仪器线形和待测线形的积分宽为：

$$b=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}I_g(m)g(x)\mathrm{d}x}{I_g(m)}=\int_{-\infty}^{+\infty}g(x)\mathrm{d}x \tag{10-30}$$

和

$$B=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}I_h(m)h(x)\mathrm{d}x}{I_h(m)}=\int_{-\infty}^{+\infty}h(x)\mathrm{d}x \tag{10-31}$$

式中$I_g(m)$和$I_h(m)$分别为仪器线形和待测试样线形的强度极大值。

用没有物理变宽因素存在的标准试样进行衍射，得到图10-21所示的仪器线形$g(y)$，但当试样存在物理变宽因素时，则$g(y)$将被展宽，其中离原点为y的基元面积$I_g(m)g(y)\Delta y$被展宽为虚线所示曲线，且展宽前后的面积相等，即

$$I_g(m)g(y)\Delta y=\beta I_i(m)$$

或

$$I_i(m)=\frac{I_g(m)}{\beta}g(y)\Delta y \tag{10-32}$$

式中β为展宽虚线的积分宽，$I_i(m)$为展宽虚线的强度最大值。离展宽曲线强度最大值$I_i(m)$为$x-y$处的衍射强度为$I_i(m)f(x-y)$，其中$f(x-y)$为物理线形。但距o点为X处的衍射强度，不仅是离坐标原点为y处的基元强度展宽的结果，而且也是仪器线形上每个基元强度展宽后在X处的叠加，因此，待测线形在X处的强度为：

$$I_h(x)=\sum_i I_i(m)f(x-y)=\sum_i \frac{I_g(m)}{\beta}g(y)\Delta y f(x-y)$$

积分形式为：

$$I_h(x)=I_h(m)h(x)=\frac{I_g(m)}{\beta}\int_{-\infty}^{+\infty}g(y)f(x-y)\mathrm{d}y$$

或

$$h(x)=\frac{I_g(\mathrm{m})}{I_h(m)}\int_{-\infty}^{+\infty}g(y)f(x-y)\mathrm{d}y \tag{10-33}$$

在试样和实验条件选定之后，(10-33)式积分号前面的部分为常数，它对$h(x)$线形没有影响。

二、嵌镶块大小和微观应力的测定

嵌镶块大小和微观应力的测定方法，都是以(10-27)式为基础。式中$h(x)$为待测试样的衍射线形，$g(y)$为标准试样的仪器线形，$f(x-y)$为试样的物理线形。从(10-27)式可见，待测试样的衍射线形$h(x)$，是该试样的物理变宽线形$f(y)$和标准试样的仪器线形$g(x-y)$的卷积。欲测定嵌镶块大小和微观应力等物理量，必须从$h(x)$中分离出物理变宽线形或者它的积分宽。以下讨论处理这个问题的一种方法，即积分宽度法。

积分宽度法也称近似函数法，该法人为假定函数f和g为某种钟罩形函数(如高斯函数、柯西函数等)，然后代入卷积关系(10-27)式中，找出B、b和β之间的关系。因B是由待测试样测出的积分宽，b为由标准试样测出的积分宽，故物理变宽线形的积分宽β可以计算。

按以上步骤求出的物理线形积分宽β，包含了嵌镶块宽化线形的积分宽β_s和微观应力宽化线形的积分宽β_D。即是说，嵌镶块线形与微观应力线形的卷积，得物理变宽线形。因此仿照上面的处理方法，在假定嵌镶块线形和微观应力线形的函数之后，代入(10-27)式中，就能求出β与β_s、β_D之间的关系。从而由β_s、β_D便可分别算出嵌镶块大小和微观应力。

常被用来描述这些衍射线形的函数是高斯函数$y=\mathrm{e}^{-K^2x^2}$和柯西函数$y=\dfrac{1}{1+K^2x^2}$。

当g和f为高斯函数时，可以证明

$$B^2=b^2+\beta^2 \tag{10-34}$$

如g和f为柯西函数，则

$$B=b+\beta \tag{10-35}$$

同理，如假定嵌镶块线形和微观应力线形都满足高斯函数或柯西函数，则分别有

$$\beta^2=\beta_s^2+\beta_D^2 \tag{10-36}$$

$$\beta=\beta_s+\beta_D \tag{10-37}$$

衍射线的宽化，与倒易点变成倒易体相对应，故也可从倒空间进行讨论。圆倒易矢量的大小为：

$$s=\frac{1}{d}=\frac{2\sin\theta}{\lambda} \tag{10-38}$$

当有微观应力存在时，一些区域为张应力，一些区域为压应力，各晶粒某一$\{HKL\}$面族的面间距分布在$d\pm\Delta d$的范围内，倒易矢量则分布在$s\pm\Delta s$范围，即倒易点变成长度为$2(\Delta s)$的倒易杆。因此，对(10-38)式微分得微观应力引起的宽化为：

$$(\Delta s)_D = 2(\Delta s) = \frac{4\cos\theta\Delta\theta}{\lambda} \tag{10-39}$$

对布拉格方程微分有：

$$\Delta\theta = -\frac{\Delta d}{d}\operatorname{tg}\theta \tag{10-40}$$

故

$$(\Delta s)_D = -4\frac{\cos\theta}{\lambda}\frac{\Delta d}{d}\operatorname{tg}\theta = -4\frac{\Delta d}{d}\frac{\sin\theta}{\lambda}$$

$$= -4e\frac{\sin\theta}{\lambda} = -2es \tag{10-41}$$

式中 $e = \frac{\Delta d}{d}$ 为微观应力作用下产生的点阵应变；负号说明θ和d的变化方向相反，在讨论微观应力时可以略去。

如前所述，由晶粒细化引起谱线宽化，可用谢乐方程描述，即

$$\beta_s = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \tag{10-42}$$

对(10-38)式微分并移项有

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{\cos\theta}\Delta s = \beta_s \tag{10-43}$$

故

$$(\Delta s)_s = \frac{K}{D} \tag{10-44}$$

上式为谢乐方程的另一表达形式，其中$(\Delta s)_s$为晶粒细化引起的倒易矢量的变化量。如果既有晶粒细化，又有微观应力，则

$$(\Delta s)^2 = (\Delta s)_s^2 + (\Delta s)_D^2 \tag{10-45}$$

或

$$(\Delta s)^2 = \left(\frac{1}{D}\right)^2 + (2es)^2 \tag{10-46}$$

和

$$\Delta s = (\Delta s)_s + (\Delta s)_D \tag{10-47}$$

或

$$\Delta s = \frac{1}{D} + 2es \tag{10-48}$$

式中Δs为既有晶粒细化、又有微观应力时倒易矢量的变化量。在代$(\Delta s)_s$入(10-45)和(10-47)式时，令$K=1$。

从方程(10-46)可见，$(\Delta s)^2$与s^2为线性关系。当以$(\Delta s)^2$为纵坐标轴、以s^2为横坐标轴时，从直线在纵轴上的截距可求晶粒大小D，由斜率可求e。同理，从(10-48)式的截距和斜率，可分别求出D和e。显然，(10-45)式是在假定g和f为高斯函数时得到的，(10-47)式为柯西函数时得到的。

*§10-5 点阵静畸变应力的测定

如前所述，当晶体点阵产生静畸变时，原子偏离理想位置，使衍射线强度下降。静畸变对强度的影响，与热运动使原子偏离理想位置对强度的影响相类似，故可用和强度的温度校正相同的方法进行讨论。假定具有静畸变的晶体的衍射强度为I'，而理想晶体的衍射强度为I，则

$$\frac{I'}{I}=\exp(-2M)=\exp\left[-16\pi^2\overline{U^2}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]=\exp\left[-\frac{16}{3}\pi^2\overline{U^2}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (10\text{-}49)$$

式中$\overline{U^2}$是原子在反射晶面法线方向上的均方偏移，$\overline{U^2}$是原子在空间各个方向的均方偏移。$\sqrt{\overline{U^2}}$表示点阵静畸变的程度，称静畸变量。测出试样在形变前后的强度I及I'后，代入(10-49)式就能求$\sqrt{\overline{U^2}}$。静畸变可使高指数的衍射线强度减弱更明显，因此，可用衍射花样上一对高、低指数衍射线的强度来测$\sqrt{\overline{U^2}}$。假如在无静畸变试样的衍射花样上，高、低面指数为$H_1K_1L_1$和$H_2K_2L_2$的晶面衍射强度为I_1和I_2，有静畸变时为I_1'和I_2'，代入(10-49)式并取对数得：

$$\ln\left(\frac{I_1'}{I_1}\right)=-2M_1 \qquad \ln\left(\frac{I_2'}{I_2}\right)=-2M_2$$

或
$$\ln\left[\left(\frac{I_1'}{I_2'}\right)\left(\frac{I_2}{I_1}\right)\right]=2(M_2-M_1) \quad (10\text{-}50)$$

对立方晶系
$$\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2=\frac{H^2+K^2+L^2}{4a^2}$$

故
$$\ln\left[\left(\frac{I_1'}{I_2'}\right)\left(\frac{I_2}{I_1}\right)\right]=\frac{4\pi^2\overline{U^2}}{3a^2}[(H_2^2+K_2^2+L_2^2)-(H_1^2+K_1^2+L_1^2)] \quad (10\text{-}51)$$

或
$$\overline{U^2}=\frac{3a^2}{4\pi^2[(H_2^2+K_2^2+L_2^2)-(H_1^2+K_1^2+L_1^2)]}\ln\left[\left(\frac{I_1'}{I_2'}\right)\left(\frac{I_2}{I_1}\right)\right] \quad (10\text{-}52)$$

只要测出I_1、I_2、I_1'和I_2'，就可求出原子均方偏移$\overline{U^2}$。将$\sqrt{\overline{U^2}}$乘以弹性模量E，可求出第三类应力，但用宏观弹性模量进行计算，将产生相当大的误差。在形变量大、并达饱和强化的金属材料中，最大点阵静畸变量可达10^{-11}m数量级。

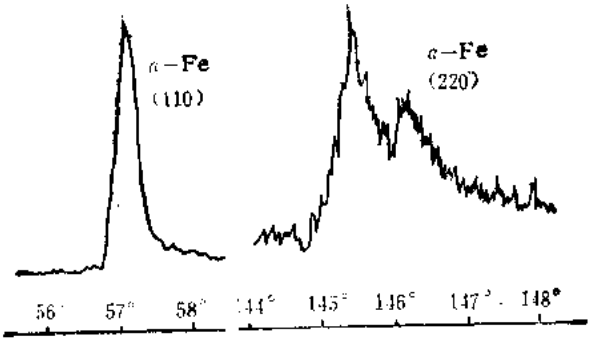
图10-22为α-Fe的衍射谱，其中图(a)为纯铁经600℃退火1小时缓冷后摄得的衍射谱线，图(b)为试样经同样退火处理后，再放入离子氮化炉中，在稀薄空气中离子轰击3小时后的衍射谱。和辐射损伤一样，离子轰击将产生点阵静畸变，因此，图(b)的强度较图(a)大为降低。如将退火试样近似看成无静畸变的标样，实验数据计算说明，此时静畸变量为$\sqrt{\overline{U^2}}=0.057$Å，它大约等于$\alpha$-Fe点阵常数的百分之二左右。

求出$\overline{U^2}$值之后，立方系晶体单位体积内的第三类应力能量(W_3)可用下式近似计算：

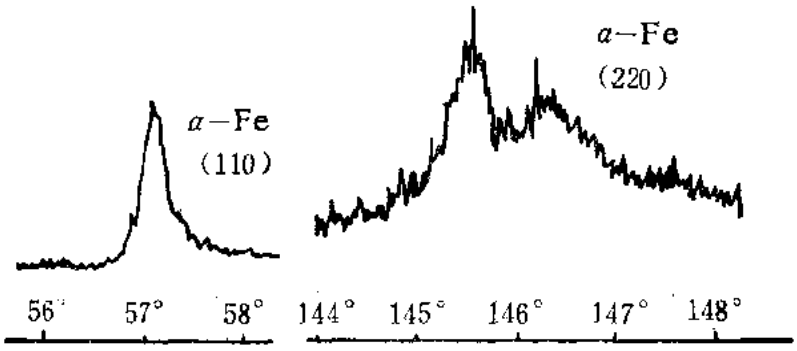
$$W_3=\frac{E}{2}\cdot\frac{\overline{U^2}}{a^2} \quad (10\text{-}53)$$

式中a为晶体的点阵常数。在塑性形变残余应力能量中，第三类应力的能量占绝大部份(98～99%)。

在进行点阵静畸变量测定时，应各选一高、低指数的衍射线，并使$(H_2^2+K_2^2+L_2^2)$与$(H_1^2+K_1^2+L_1^2)$之差比较大才能得到较为准确的结果。因此，最好选用MoK_α、AgK_α等短波辐射，使在不超过30°～40°的范围内得到大量的衍射线，包括高指数衍射线。让衍射线在较低的2θ角范围内出现，可避免在高θ角区由于第二类应力所造成的衍射线变宽的影响。



(a)



(b)

图10-22 纯铁离子轰击前后的衍射谱

(a)600℃保温1小时缓冷；(b)缓冷后离子轰击3小时

习题和思考题十

10-1. 残余应力分几类？每类衍射花样有何特点？

10-2. 现用$CoK\alpha$X射线测铝工件的宏观残余应力，所选晶面(420)的掠射角$\theta=81.05°$，铝的弹性模量$E=7.2\times10^{10}$Pa，泊松比$\nu=0.33$，试计算K_1和K_2。

10-3. 用$CoK\alpha$X射线测α-黄铜的宏观残余应力，在ψ_0为0°、15°、30°和45°时$2\theta_{400}$分别为151.00°、150.95°、150.83°和150.67°，试求σ_ϕ。已知α-黄铜的$E=9\times10^9$Pa，$\nu=0.35$。

10-4. 用CrK_α X射线测A_3钢板沿焊缝的宏观残余应力，在ψ_0为0°和45°时测得$2\theta_{211}$分别为156.12°和156.53°，试求σ_ϕ。

10-5. 用CrK_α X射线测镍基高温合金的宏观残余应力，所选衍射晶面(220)的$2\theta=129.50°$，用哪种方法测定σ_ϕ比较恰当？为什么？

10-6. 在衍射仪上测定铝试块的宏观残余应力，所用辐射和晶面分别为CuK_α和(333)，在ψ为0°和45°时测得2θ分别为163.50°和164.00°，求σ_ϕ。

附　录

一、元素的物理性质

原子序数	元素	化学符号	相对原子质量	20℃时的密度 (g/cm³)	点阵类型	点阵常数 a(Å)	b(Å)	c(Å)	晶轴间夹角	原子间最近距离 (Å)	常数适用温度 (℃)
1	氢	H	1.0080		六角	3.76		6.13			−271
2	氦	He	4.003	0.1664×10^{-3}	六角	3.58		5.84		3.58	−271.5
3	锂	Li	6.940	0.534	体心立方	3.5089				3.039	20
4	铍(α)	Be	9.013	1.848	六角	2.2858		3.5842		2.225	20
5	硼	B	10.82	2.34	正交	17.89	8.95	10.15			
6	碳	C	12.011	2.25	六角	2.4614		6.7014		1.42	20
7	氮	N	14.008	1.25×10^{-3}	立方	5.67				1.06	−252
8	氧(α)	O	16	1.429×10^{-3}	正交	5.51	3.83	3.45			−252
9	氟	F	19.00								
10	氖	Ne	20.183	0.8387×10^{-3}							
11	钠	Na	22.991	0.9712	体心立方	4.2906				3.715	20
12	镁	Mg	24.32	1.74	六角	3.2088		5.2095		3.196	25
13	铝	Al	26.98	2.699	面心立方	4.0491				2.862	20
14	硅	Si	28.09	2.33(25℃)	面心立方	5.4282				2.351	20
15	磷	P	30.975	2.70	正交	3.32	4.39	10.52		2.17	室温
16	硫(α)	S	32.066	2.07	正交	10.50	12.95	24.60		2.12	20
17	氯	Cl	35.457	3.214×10^{-3}	正方	8.58		6.13		1.88	−110
18	氩	Ar	39.944	1.6626×10^{-3}	面心立方	5.43				3.84	−233
19	钾	K	39.100	0.86	体心立方	5.334				4.624	20
20	钙(β)	Ca	40.08	1.55	面心立方	5.582				3.94	20
21	钪(β)	Sc	44.96	2.5	面心立方	4.541				3.211	20
22	钛(α)	Ti	47.90	4.507	六角	2.9503		4.6831		2.89	25
23	钒	V	50.95	6.1	体心立方	3.039				2.632	20
24	铬	Cr	52.01	7.19	体心立方	2.8845				2.498	−173
25	锰(α)	Mn	54.94	7.43	立方	8.912				2.24	20
26	铁	Fe	55.85	7.87	体心立方	2.8664				2.4824	—
27	钴(α)	Co	58.94	8.85	六角	2.5071		4.0686		2.4967	20
28	镍	Ni	58.69	8.902 (25℃)	面心立方	3.5238				2.491	20
29	铜	Cu	63.54	8.96	面心立方	3.6153				2.556	20
30	锌	Zn	65.38	7.133 (25℃)	六角	2.6649		4.9470		2.6648	20
31	镓	Ga	69.72	5.907	正交	3.526	4.520	7.660		2.442	20
32	锗	Ge	72.60	5.323	面心立方	5.658				2.450	20
33	砷	As	74.91	5.72	菱形	4.159			α=53°49′	2.51	20
34	硒	Se	78.96	4.79	六角	4.3640		4.9594		2.32	20
35	溴	Br	79.916	3.12(液)	斜方	4.49	6.68	8.74		2.27	−150

（续）

原子序数	元素	化学符号	相对原子质量	20℃时的密度 (g/cm³)	点阵类型	点阵常数 a(Å)	b(Å)	c(Å)	晶轴间夹角	原子间最近距离 (Å)	常数适用温度 (℃)
36	氪	Kr	83.80	3.488×10^{-3}	面心立方	5.69				4.03	−191
37	铷	Rb	85.48	1.53	体心立方	5.63				4.88	−173
38	锶	Sr	87.63	2.60	面心立方	6.087				4.31	20
39	钇	Y	88.92	5.51	六角	3.670		5.826		3.60	
40	锆	Zr	91.22	6.489	六角	3.2312		5.1477		3.17	25
41	铌	Nb	92.91	8.57	体心立方	3.3007				2.859	20
42	钼	Mo	95.95	10.22	体心立方	3.1466				2.725	20
43	锝	Tc	[99]								
44	钌[α]	Ru	101.1	12.2	六角	2.7038		4.2816		2.649	20
45	铑[β]	Rh	102.91	12.44	面心立方	3.8034				2.689	20
46	钯	Pd	106.7	12.02	面心立方	3.8902				2.750	20
47	银	Ag	107.880	10.49	面心立方	4.0856				2.888	20
48	镉	Cd	112.41	8.65	六角	2.9787		5.617		2.979	20
49	铟	In	114.76	7.31	面心四方	4.594		4.951		3.25	20
50	锡[β]	Sn	118.70	7.298	四方	5.8311		3.1817		3.022	20
51	锑	Sb	121.76	6.62	菱方	4.5064			57°6.5′	2.903	20
52	碲	Te	127.61	6.24	六方	4.4570		5.9290		2.571	20
53	碘	I	126.91	4.93	正交	4.787	7.266	9.793		2.71	20
54	氙	Xe	131.3	5.495×10^{-3}	面心立方	6.26				4.42	−185
55	铯	Cs	132.91	1.903	体心立方	6.06				5.25	20
56	钡	Ba	137.36	3.5	体心立方	5.025				4.35	20
57	镧[α]	La	138.92	6.19	六角	3.762		6.075		3.74	20
58	铈	Ce	140.13	6.77	面心立方	5.16				3.64	室温
59	镨[α]	Pr	140.92	6.77	六角	3.669		5.920		3.640	20
60	钕[α]	Nd	144.27	7.00	六角	3.657		5.880		5.902	20
61	钷	Pm	[145]								
62	钐	Sm	150.43								
63	铕	Eu	152.0		体心立方	4.582				2.968	20
64	钆	Gd	156.9		六角	3.629		5.759		3.561	20
65	铽	Tb	158.93		六角	3.592		5.675		3.515	20
66	镝	Dy	162.46		六角	3.585		5.659		3.506	20
67	钬	Ho	164.96		六角	3.564		5.631		3.487	20
68	铒	Er	167.2		六角	3.539		5.601		3.466	20
69	铥	Tm	168.94		六角	3.530		5.576		3.453	20
70	镱	Yb	173.04		面心立方	5.488				3.874	
71	镥	Lu	174.97		六角	3.516		5.570		3.446	20
72	铪	Hf	178.6	13.09	六角	3.206		5.087		3.15	20
73	钽	Ta	180.95	16.6	体心立方	3.3026				2.860	20
74	钨[α]	W	183.92	19.3	体心立方	3.1648				2.739	20
75	铼	Re	186.31	21.04	六角	2.7609		4.4583		2.740	20

（续）

原子序数	元素	化学符号	相对原子质量	20℃时的密度 (g/cm³)	点阵类型	点阵常数 a(Å)	b(Å)	c(Å)	晶轴间夹角	原子间最近距离 (Å)	常数适用温度 (℃)
76	锇	Os	190.2	22.5	六角	2.7333		4.3191		2.675	
77	铱	Ir	192.2	22.5	面心立方	3.8389				2.714	20
78	铂	Pt	195.23	21.4	面心立方	3.9237				2.775	20
79	金	Au	197.0	19.32	面心立方	4.0783				2.884	20
80	汞	Hg	200.61	13.55	菱方	2.006			70°31.7′	3.006	−46
81	铊[a]	Tl	204.39	11.85	六角	3.4564		5.531		3.407	室温
82	铅	Pb	207.21	11.36	面心立方	4.9495				3.499	20
83	铋	Bi	209.00	9.80	菱方	4.7356			57°14.2′	3.111	20
84	钋[a]	Po	[210]		简单立方	3.345				3.35	
85	砹	At	[210]								
86	氡	Rn	[222]								
87	钫	Fr	[223]								
88	镭	Ra	226.05	5.0							
89	锕	Ac	[227]								
90	钍	Th	232.05	11.66	面心立方	5.088				3.60	20
91	镤	Pa	[231]								
92	铀[a]	U	238.07	19.07	斜方	2.858	5.877	4.955		2.77	20

注：表中括号里的相对原子质量为最长的已知半衰期的同位素的质量。

二、K系标识谱波长、吸收限和激发电压

元素	原子序数	K_α(平均) (Å)	$K_{\alpha 2}$(Å)	$K_{\alpha 1}$(Å)	$K_{\beta 1}$(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

（续）

元 素	原子序数	K_α(平均)(Å)	$K_{\alpha 2}$(Å)	$K_{\alpha 1}$(Å)	$K_{\beta 1}$(Å)	K吸收限(Å)	K激发电压(kV)
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
Te	43		0.676	0.673	0.602	—	—
Ru	44		0.64738	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
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
J	53		0.437805	0.433263	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		0.336487	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	0.28340	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
Tu	69		0.24911	0.24436	0.21530	0.2089	59.5

（续）

元　素	原子序数	K_α(平均)(Å)	$K_{\alpha 2}$(Å)	$K_{\alpha 1}$(Å)	$K_{\beta 1}$(Å)	K吸收限(Å)	激发电压(kV)
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	0.190706	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

三、元素的质量衰减系数

元　素	原子序数	AgK_α (0.5608Å)	MoK_α (0.7107Å)	CuK_α (1.542Å)	NiK_α (1.659Å)	CoK_α (1.790Å)	FeK_α (1.937Å)	CrK_α (2.291Å)
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	228
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	503

（续）

元　素	原子序数	AgK_α (0.5608Å)	MoK_α (0.7107Å)	CuK_α (1.542Å)	NiK_α (1.659Å)	CoK_α (1.790Å)	FeK_α (1.937Å)	CrK_α (2.291Å)
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
Rb	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
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

（续）

元　素	原子序数	AgK_α (0.5608Å)	MoK_α (0.7107Å)	CuK_α (1.542Å)	NiK_α (1.659Å)	CoK_α (1.790Å)	FeK_α (1.937Å)	CrK_α (2.291Å)
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	148	—	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

四、原子散射因数 f

1　轻原子及离子的散射因数 f

原子或离子 \ $\frac{\sin\theta}{\lambda}$(Å^{-1})	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
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	1.96	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	1.99	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^{+5}	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

（续）

原子或离子 \ $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ (Å^{-1})	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
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	2.25	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^{-1}	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

注，H为哈特利法所得数值，I为用较轻和较重原子哈特利数值内插所得数值。

2 重原子的散射因数 f

原子 \ $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ (Å^{-1})	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	21.2	17.4	14.2	12.1	10.6	9.2	8.0	7.1	6.3	5.7	5.1	4.6

（续）

原子 \ $\frac{\sin\theta}{\lambda}$(Å^{-1})	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
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
Te	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

（续）

原子 \ $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ (Å^{-1})		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
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	61.6	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	33.6	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

五、原子散射因数的校正值$\triangle f$

元素 \ $\frac{\lambda}{\lambda_k}$	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	−1.38
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

（续）

元素 \ $\frac{\lambda}{\lambda_k}$	0.7	0.8	0.9	0.95	1.005	1.05	1.1	1.2	1.4	1.8	∞
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

六、洛伦兹-偏振因数$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}\right)$

$\theta°$	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	114.4	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	22.16
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
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

（续）

$\theta°$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
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

（续）

$\theta°$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
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
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

七、德拜函数$\left(\frac{\Phi(x)}{x}+\frac{1}{4}\right)$

x	$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$	x	$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$	x	$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$	x	$\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}$
0.0	∞	1.2	0.867	3.0	0.411	9.0	0.2703
0.2	5.005	1.4	0.753	4.0	0.347	10.0	0.2664
0.4	2.510	1.6	0.668	5.0	0.3142	12.0	0.2614
0.6	1.683	1.8	0.604	6.0	0.2952	14.0	0.25814
0.8	1.273	2.0	0.554	7.0	0.2834	16.0	0.25644
1.0	1.028	2.5	0.466	8.0	0.2756	20.0	0.25411

八、某些物质的特征温度Θ

物质	Θ(K)	物 质	Θ(K)	物 质	Θ(K)	物 质	Θ(K)
Ag	210	Cr	485	Na	202	Tl	96
Al	400	Cu	320	Ni	375	W	310
Au	175	Fe	453	Pb	88	Zn	235
Bi	100	Ir	285	Pd	275	金刚石	~2000
Ca	230	K	126	Pt	230		
Cd	168	Mg	320	Sn	130		
Co	410	Mo	380	Ta	245		

九、德拜-瓦洛温度因数e^{-M}

$B\times10^{16}$ \ $\frac{\sin\theta}{\lambda}$(Å^{-1})	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	0.332	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

德拜-瓦洛温度因数$=e^{-M}=e^{-B\sin^2\theta/\lambda^2}$，$B=\frac{6h^2}{M_0K\Theta}\left\{\frac{\phi(x)}{x}+\frac{1}{4}\right\}$

十、吸收因数$A(\theta)$

1 圆柱状粉末试样的$A(\theta)$ ($\mu r<5$)

$\sin^2\theta$	0	0.0302	0.1170	0.2500	0.4132	0.5868	0.7500	0.8830	0.9699	1.00
μr \ $\theta(°)$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
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	0.8481	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	0.639	0.3709	0.3759	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

(续)

$\sin^2\theta$	0	0.0302	0.1170	0.2500	0.4132	0.5868	0.7500	0.8830	0.9699	1.00
μ \ $\theta(°)$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1.0	0.1977	0.2002	0.2076	0.2190	0.2336	0.2501	0.2672	0.2810	0.2910	0.299
1.1	0.1688	0.1722	0.1800	0.1920	0.2070	0.2253	0.2434	0.2583	0.2686	0.2715
1.2	0.1450	0.1487	0.1571	0.1702	0.1866	0.2058	0.2232	0.2381	0.2476	0.2516
1.3	0.1256	0.1295	0.1376	0.1512	0.1686	0.1870	0.2053	0.2202	0.2303	0.2338
1.4	0.1094	0.1115	0.1203	0.1343	0.1518	0.1710	0.1899	0.2044	0.2114	0.2130
1.5	0.0958	0.0987	0.1065	0.1200	0.1374	0.1569	0.1749	0.1900	0.2013	0.2049
1.6	0.0841	0.0841	0.0940	0.1085	0.1250	0.1452	0.1632	0.1800	0.1900	0.1932
1.7	0.0740	0.0744	0.0839	0.0969	0.1155	0.1346	0.1535	0.1679	0.1783	0.1814
1.8	0.0655	0.0695	0.0747	0.0888	0.1062	0.1252	0.1426	0.1580	0.1682	0.1710
1.9	0.0537	0.0571	0.0670	0.0813	0.0983	0.1171	0.1346	0.1496	0.1605	0.1644
2.0	0.0471	0.0502	0.0626	0.0744	0.0914	0.1099	0.1271	0.1430	0.1523	0.1567
2.1	0.0416	0.0460	0.0546	0.0683	0.0856	0.1039	0.1205	0.1348	0.1455	0.1493
2.2	0.0367	0.0402	0.0500	0.0638	0.0800	0.0981	0.1140	0.1277	0.1388	0.1426
2.3	0.0324	0.0366	0.0465	0.0588	0.0748	0.0901	0.1083	0.1225	0.1330	0.1367
2.4	0.0287	0.0317	0.0412	0.0548	0.0705	0.0859	0.1037	0.1169	0.1271	0.1309
2.5	0.0255	0.0283	0.0380	0.0510	0.0665	0.0812	0.0978	0.1120	0.1220	0.1255
2.6	0.0227	0.0268	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	0.0568	0.0702	0.0870	0.0988	0.1089	0.1127
2.9	0.01607	0.0190	0.0277	0.0385	0.0534	0.0671	0.0833	0.0960	0.1056	0.1089
3.0	0.01436	0.0173	0.0262	0.0376	0.0510	0.0640	0.0797	0.0914	0.0993	0.1054
3.1	0.01286	0.0158	0.0244	0.0356	0.0490	0.0627	0.0766	0.0890	0.0964	0.1021
3.2	0.01150	0.0142	0.0228	0.0338	0.0468	0.0604	0.0743	0.0862	0.0950	0.0990
3.3	0.01249	0.0130	0.0215	0.0321	0.0447	0.0562	0.0715	0.0838	0.0928	0.0961
3.4	0.00966	0.0121	0.0205	0.0308	0.0430	0.0561	0.0691	0.0819	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	0.0531	0.0649	0.0762	0.0850	0.0881
3.7	0.00729	0.00988	0.0171	0.0270	0.0394	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	0.00887	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	0.00766	0.0140	0.0230	0.0336	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	0.0753
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	0.0693	0.0721
4.5	0.00391	0.00604	0.0119	0.0201	0.0297	0.0398	0.0502	0.0600	0.0677	0.0706
4.6	0.00364	0.00589	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	0.00318	0.00515	0.0106	0.0183	0.0274	0.0370	0.0467	0.0560	0.0636	0.0661
4.9	0.00294	0.00492	0.0102	0.0178	0.0267	0.0361	0.0457	0.0550	0.0622	0.0647
5.0	0.00278	0.00462	0.0100	0.0173	0.0260	0.0352	0.0448	0.0540	0.0610	0.0635

2 圆柱状粉末试样的$A(\theta)$相对值 ($\mu r>5$)

$\sin^2\theta$	0	0.0302	0.1170	0.2500	0.4132	0.5568	0.7500	0.8830	0.9699	1.00
μr \ $\theta(°)$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
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	3.69	11.37	22.24	35.54	50.60	66.7	82.2	93.8	100
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	93.3_5	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	32.53	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	63.0_5	79.8	92.9	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

十一、立方晶系晶面（或晶向）间夹角

$\{HKL\}$	$\{H'K'L'\}$	HKL与$H'K'L'$晶面（或晶向）间夹角								
100	100	0	90							
	110	45	90							
	111	54.73								

（续）

{HKL}	{H'K'L'}	HKL 与 H'K'L' 晶面（或晶向）间夹角									
100	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	39.70	57.69	74.50							
	322	43.31	60.98								
	410	14.03	75.97	90							
	411	19.47	76.37								
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							
	331	21.99	48.53	82.39							
110	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						

（续）

{HKL}	{H'K'L'}	HKL 与 H'K'L' 晶面（或晶向）间夹角									
210	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			
	411	18.43	42.45	50.57	71.57	77.83	83.95				
	331	22.57	44.10	59.14	72.07	84.11					
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	16.25	37.87	52.13	58.25	74.76	79.90				
	321	21.52	32.31	40.48	47.46	53.73	59.53	65.30	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）

$\{HKL\}$	$\{H'K'L'\}$	HKL 与 $H'K'L'$ 晶面（或晶向）间夹角									
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				

十二、密勒指数的二次式

立方系					六方系	
$h^2+k^2+l^2$	hkl				h^2+hk+k^2	hk
	简单立方	体心立方	面心立方	金刚石立方		
1	100				1	10
2	110	110			2	
3	111		111	111	3	11
4	200	200	200		4	20
5	210				5	
6	211	211			6	
7					7	21
8	220	220	220	220	8	
9	300, 221				9	30
10	310	310			10	
11	311		311	311	11	

（续）

	立方系				六方系	
$h^2+k^2+l^2$	hkl				h^2+hk+k^2	hk
	简单立方	体心立方	面心立方	金刚石立方		
12	222	222	222		12	22
13	320				13	31
14	321	321			14	
15					15	
16	400	400	400	400	16	40
17	410, 322				17	
18	411, 330	411, 330			18	
19	331		331	331	19	32
20	420	420	420		20	
21	421				21	41
22	332	332			22	
23					23	
24	422	422	422	422	24	
25	500, 430				25	50
26	510, 431	510, 431			26	
27	511, 333		511, 333	511, 333	27	33
28					28	42
29	520, 432				29	
30	521	521			30	
31					31	51
32	440	440	440	440	32	
33	522, 441				33	
34	530, 433	530, 433			34	
35	531		531	531	35	
36	600, 442	600, 442	600, 442		36	60
37	610				37	43
38	611, 532	611, 532			38	
39					39	52
40	620	620	620	620	40	
41	621, 540, 443				41	
42	541	541			42	
43	533		533	533	43	61
44	622	622	622		44	
45	630, 542				45	
46	631	631			46	
47					47	
48	444	444	444	444	48	44
49	700, 632				49	70, 53

（续）

$h^2+k^2+l^2$	立方系				六方系	
	hkl				h^2+hk+k^2	hk
	简单立方	体心立方	面心立方	金刚石立方		
50	710, 550, 543	710, 550, 543			50	
51	711, 551		711, 551	711, 551	51	
52	640	640	640		52	62
53	720, 641				53	
54	721, 633, 552	721, 633, 552			54	
55					55	
56	642	642	642	642	56	
57	722, 544				57	71
58	730	730			58	
59	731, 553		731, 553	731, 553	59	

参 考 文 献

[1] 许顺生著，金属X射线学，上海科技出版社，1962。

[2] Cullity, B. D. 著，冯根源译，X射线金属学，中国工业出版社，1965。

[3] 李树堂主编，金属X射线衍射与电子显微分析技术，冶金工业出版社，1980。

[4] 王英华主编，X光衍射技术基础，原子能出版社，1987。

[5] 肖序刚，晶体结构几何理论，人民出版社，1962。

[6] Яворский, И. В., 倒易晶格空间构造，地质出版社，1959。

[7] 梁志德等，织构材料的三维取向分析术——ODF分析，东北工学院出版社，1986。

[8] Klug, H. P. and Alexander, L. E., X-ray Diffraction Procedures fo Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed, Wiley, 1974。

[9] Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, 1978。

[10] Warren, B. F., X-ray Diffraction, Addison-Wesley, 1969。

[11] Taylor, A., X-ray Metallography, Wiley, 1961。

[12] Миркин, Л. И., Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, 1961。

前　言

1895年德国物理学家伦琴(Röntgen, W.C.)在作阴极射线实验时，偶然发现了一种新射线，当时因不知道它的性质和本质，故称X射线，也称伦琴射线。

因X射线有很强的穿透能力，在发现它的第二年，就被医学界作为检查人体伤病的工具，随后又被用在工业中检查工件的缺陷(如孔、洞、裂纹和夹杂等)，并由此逐渐发展形成了X射线透视学。

1912年X射线通过硫酸铜晶体的劳厄(Laue, M.Von)衍射实验成功之后，为X射线的应用开辟了极其广阔的前景。一方面根据衍射花样可以进行晶体和非晶物质的结构测定，研究点结构和结构变化相关的各种问题，这就是逐渐发展形成的X射线衍射学；另一方面，利用结构已知的单晶体为分析晶体，测出各种物质发出的X射线的波长和强度，从而确定物质的化学成分或未知元素在周期表中的位置，这就是逐渐发展形成的X射线光谱学。

以上所述的X射线透视学、X射线衍射学和X射线光谱学，是X射线学的三个分支。X射线学是利用X射线与物质的相互作用，去研究物质的成分、缺陷、组织、结构和结构变化有关问题的一门科学。从X射线发现到现在的90多年中，X射线学的三个分支在基础理论、实验方法、仪器设备和应用等方面，都得到极大的发展，X射线的应用现已渗透到物理、化学、地学、天文学、生命科学、材料科学以及各种工程技术科学，成为一种非常重要的近代物理分析方法。

本书是作者在原编《金属X射线学》讲义的基础上，经修改、补充而成。因书中所涉及的原理和方法，不仅适合于金属材料领域有关专业（如金属材料及热处理、金属压力加工和粉末冶金等）本科生作为教材用，也可供其他专业（如陶瓷、建筑材料、半导体材料等）作为教学参考书，故命名为X射线衍射分析，主要介绍X射线衍射学的一些内容。不仅如此，通过本书的学习，也能知道X射线透视学和X射线光谱学的基本原理。X射线衍射学的研究对象有二，一是测定未知晶体的结构，一是在结构已知的情况下，研究与结构和结构变化有关的各种问题，本书主要讨论后者而非前者。

全书包括基础知识、衍射原理、实验方法和应用四部份。书中力图做到结构合理，简明扼要，以阐明物理概念和空间概念为主，尽量避免烦琐的数学推导。在内容的取舍上，重点讲透基本原理，适当注意有一定的深度、广度和新颖性。在各院校、各专业，该课程的学时数变化幅度较大，为了适应这一情况，书中标题注有*号的部份内容，可供教学中选择。每章末附有习题和思考题，它有助于加深对书中内容的理解和掌握，是本书不可分割的组成部份。

在晶体结构已知的情况下，根据X射线衍射原理，从理论上可以预见将产生什么衍射花样；与此相反，由实验测定的衍射花样，根据衍射原理，可以确定晶体结构，即

$$\text{晶体结构} \underset{\text{实验测定}}{\overset{\text{理论预见}}{\rightleftharpoons}} \text{衍射花样}$$

因此，本课程理论性和实践性都比较强。学好X射线衍射分析必须理论联系实际，一者缺不

41943

能修改。

西南交通大学陆大绘教授、昆明工学院李德好副教授，曾对原金属X射线学讲义提出过宝贵的修改意见；成都科技大学和广东机械学院的同行，对作者的编写工作也给予了支持和鼓励；任勉同志协助绘了部分插图，在此一并致谢。

由于编者的水平有限，书中还有许多缺点和错误，敬请批评指正。

编者

1990年1月于重庆大学