

X 光反射曲线峰强度的理论计算

李 达

(复旦大学材料科学系, 上海, 200433)

摘要: 使用 X 射线实验仪, 通过对 LiF (晶面距 $d=2.01\text{\AA}$) 晶体的耦合 $\theta \sim 2\theta$ 扫描, 得到计数率 R 和散射角 θ 之间的关系图谱, 即为 X 光反射曲线。先后采用菲涅耳公式、光栅方程对反射强度进行理论计算, 但与实验结果的符合程度都不好。中南大学材料科学与工程学院的课件上介绍了电子、原子、晶胞等对 X 光的散射机制, 结合其他参考文献最终获知了 X 光光强关于散射角 θ 和晶体结构因子 F_{HKL} 等一些参数间的关系。推导表明, 光强 I 正比于 $(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta)$, 也正比于晶体结构因子的平方 $|F_{HKL}|^2$ 。

关键词: X 光 强度 理论计算 散射角 晶体结构因子

Theoretical calculation of peak intensity on X-ray reflection curve

LI Da

(Dept. of Material Science, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract: A diagram of relations between counting rate R and scattering angle θ was obtained via X-ray apparatus coupled $\theta \sim 2\theta$ scanning on LiF crystal with spacing $d=2.01 \text{\AA}$. This diagram is also called X-ray reflection curve. Fresnel's equation and grating formula were used to launch theoretical calculation on reflection intensity, but the result did not well-fit experimental consequence. Courseware from MSE introduced scattering mechanism of electrons, atoms and cells. With the help of some other references, a formula revealing relations between X-ray intensity and parameters such as scattering angle θ and structure factor F_{hkl} was finally acquired. Deduction showed that X-ray intensity was proportional to $(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta)$, as well as the square of structure factor, $|F_{hkl}|^2$.

Keywords: X-ray; Intensity; Theoretical calculation; Scattering angle; Structure factor

1 概 述

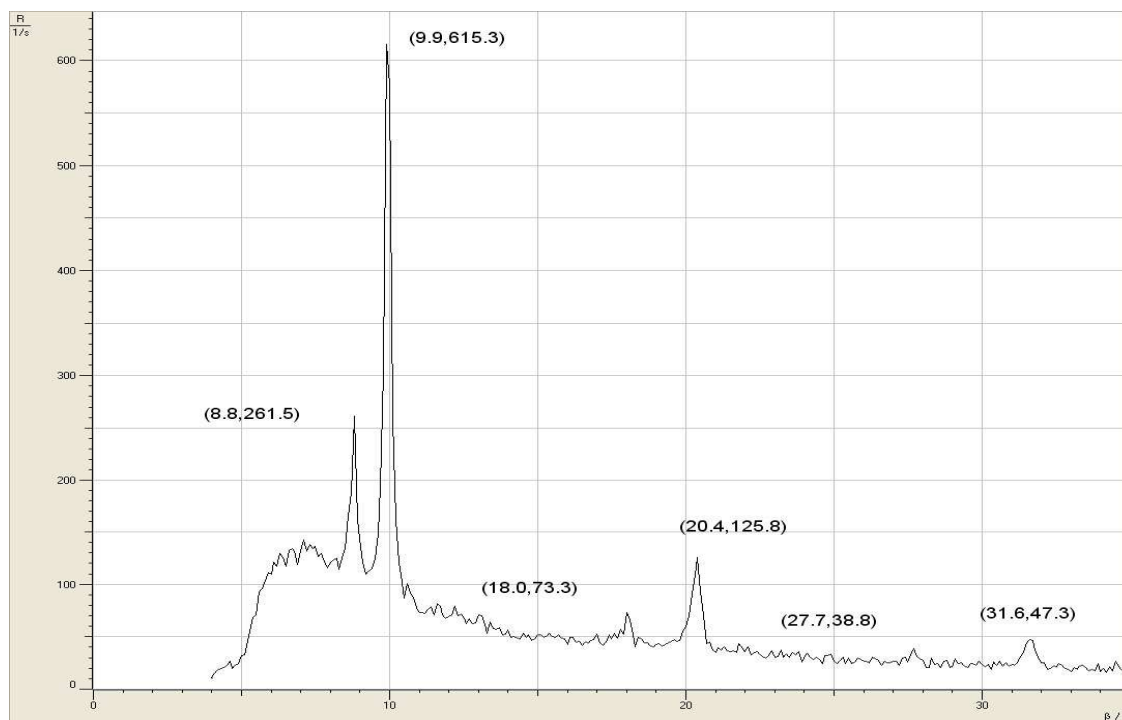
自1912年小布拉格提出著名的布拉格方程, 成功地解释了劳厄的实验事实, 并为X射线分析晶体结构提供了理论基础之后, X射线就被广泛应用于晶体结构的分析等领域, 对于促进20世纪的物理学以至整个科学技术的发展产生了巨大而深远的影响^[1]。

光线照射到物体边沿后通过散射继续在空间发射的现象称为衍射。如果采用单色平行光, 则衍射后将产生干涉结果。相干波在空间某处相遇后, 因位相不同, 相互之间产生干涉作用, 引起相互加强或减弱的物理现象^[1]。若把晶体中原子或离子的规则排列看作是X射线的三维衍射光栅, 在原子间距和X光波长可比拟的前提下, 在与入射角相等的反射方向就会产生散射线; 满足布拉格公式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 时, 光线就会干涉加强。利用X射线的这个性质, 可以在晶体两边分别安装X光发生器和计数接收器, 通过固定发生器并同时以一倍角速度转动样品台和两倍角速度转动计数接收器的方法, 便可以记录X射线计数率和靶台(晶体)转角之间的关系图谱。在X光干涉相长的角度上, 就会出现反射峰。在使用正比计数器时, 计数率正比于接收光强度。利用图谱可以分析X射线特征, 晶体特征等许多物理参数。在X射线一定的情况下, 可以分析晶体的性质。但为此必须事先建立X射线衍射的方向和强度与晶体结构之间的对应关系^[1]。

本文对反射曲线峰强度的理论计算, 先后采用了电磁学中的菲涅耳(Fresnel)公式和波动光学中的光栅方程对反射线强度进行了估计, 但得到的理论计算值未能和实验数据很好地相符。之后考虑到X光与晶体原子间应存在散射作用, 并查阅了中南大学材料科学与工程学院的课件和其他的一些参考资料, 获知了经散射后的X光光强与散射角及晶体结构因子之间的半定量函数关系。

2 实验与实验结果

本实验采用Leybold Didactic公司生产的55481 RÖNTGENGERÄT型X射线实验仪，衍射晶体采用晶面距 $d=2.01\text{\AA}$ 的LiF晶体，计数器采用G-M正比计数器。设置X光管的高压 $U=35\text{kV}$ ，管电流 $I=1\text{mA}$ 。扫描方式采用实验仪提供的Coupled耦合扫描，设置每次测量的持续时间 $\Delta t=4\text{s}$ ，角步幅 $\Delta\beta=0.1^\circ$ ，角度扫描范围 $\beta=4^\circ\sim 35^\circ$ 。利用计算机进行角度 β 和计数率 R 的采集。得到X光反射曲线如图一所示。



图一 LiF晶体的X光反射曲线

Fig.1 X-ray reflection curve on LiF crystal

3 实验结果分析与讨论

由图一， K_α ， K_β 线的三个峰位和强度如表一所示：

K_α	峰位 β ($^\circ$)	9.9	20.4	31.6
	计数率 R (s^{-1})	615.3	125.8	47.3
K_β	峰位 β ($^\circ$)	8.8	18.0	27.7
	计数率 R (s^{-1})	261.5	73.3	38.8

表一 特征线峰位与计数率的对应关系

Tab.1 Peak positions of character lines and their relevant counting rates

1. 利用菲涅耳(Fresnel)公式计算峰强度

由电磁学菲涅耳定理:

当电磁波的电矢量 \vec{E} \perp 入射面时, 给出反射率 R_1 :

$$R_1 = \left[\frac{\sin(\theta - \theta_d)}{\sin(\theta + \theta_d)} \right]^2 \quad (1)$$

当电矢量 \vec{E} \parallel 入射面时, 给出反射率 R_2 :

$$R_2 = \left[\frac{\tan(\theta - \theta_d)}{\tan(\theta + \theta_d)} \right]^2 \quad (2)$$

式中 θ 为光的入射角, θ_d 为折射角。 $\theta = \pi/2 - \beta$, $\sin \theta = n \sin \theta_d$, n 为晶体的折射率。

考虑到反射的X光中包含有各个振动方向的E, 为混合偏振光, 故可对角度积分取平均后得到平均反射率:

$$\bar{R} = \frac{\int_0^\pi [R_1(E \cos \theta)^2 + R_2(E \sin \theta)^2] d\theta}{\int_0^\pi E^2 d\theta} = \frac{1}{2}(R_1 + R_2) \quad (3)$$

LiF的极化驰豫时间 $\tau_r \sim 10^{-9}$ s, 而X光频率 ω 高达 10^{19} Hz, 有 $\omega \tau_r \gg 1$, 即在X光作用下Li⁺/F⁻离子对X光基本无能量吸收。在可见光范围内LiF晶体折射率 $n=1.394$, 若应用于X光, 代入 K_α 的数据, 可以算得三个峰的平均 \bar{R} 分别为0.369, 0.144和0.0073。这三个数据和相应的计数率并不能很好地匹配。事实上, 晶体对X光的折射率接近于1, 这使得菲涅耳公式的应用受到了限制。

2. 利用光栅方程计算峰强度.

光栅方程给出:

$$I = I_0 \frac{\sin^2 \frac{N\delta}{2}}{\sin^2 \frac{\delta}{2}} \quad (4)$$

式中 I_0 是单条反射光的光强, N 为反射晶面数, δ 为相邻两条反射光之间的相位差。在发生 n 级布拉格反射时, $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} 2d \sin \theta = 2n\pi$ 。代入光栅方程有:

$$I = I_0 \lim_{x \rightarrow n\pi} \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} = N^2 I_0 \quad (5)$$

由计算结果, 得到每级反射峰的强度是相等的, 这和实验结论显然不符合。但是, 在经过某种修正后, 应该能得到与实验数据符合较好的结果。

3. 参考解释

和实验结果符合得比较好的理论计算必须考虑晶胞对X光的散射作用。

1. 各散射机制与反射光强的关系

(1) 电子对 X 光的散射^[4]

强度为 I_0 且偏振化了的 X 射线作用于一个电荷为 e 、质量为 m 的自由电子上，那么在与偏振方向夹角为 φ 、距电子 R 远处，散射强度 I_e 为：

$$I_e = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R C^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (6)$$

而事实上，射到电子上的 X 射线是非偏振的，引入偏振因子，则有：

$$I_e = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m R C^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (7)$$

(2) 原子对 X 光的散射^[4]

一个原子包含 Z 个电子，那么可看成 Z 个电子散射的叠加。若不存在电子散射位相差，

$$I_a = (Z \cdot A_e)^2 = Z^2 \cdot I_e \quad (8)$$

其中 A_e 为一个电子散射的振幅。

而实际上，存在位相差，引入原子散射因子

$$f = \frac{A_a}{A_e} \quad (9)$$

其中 f 与 θ 有关、与 λ 有关。故散射强度

$$I_a = A_a^2 = f^2 \cdot I_e \quad (10)$$

由 f 的定义知， f 总是小于 Z 。

(3) 单胞对 X 光的散射^[4]

假设该晶胞由 n 种原子组成，各原子的散射因子为： f_1 、 f_2 、 f_3 ... f_n ；

那么散射振幅为： $f_1 A_e$ 、 $f_2 A_e$ 、 $f_3 A_e$... $f_n A_e$ ；

各原子与原子之间的散射波光程差为： ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 ... ϕ_n ；

则该晶胞的散射振幅为这 n 种原子叠加：

$$A_b = A_e \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i\phi_j} \quad (11)$$

引入结构参数： $F_{HKL} = \frac{A_b}{A_e} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i\phi_j}$ ，可知晶胞中 (HKL) 晶面的衍射强度：

$$I_a = | F_{HKL} |^2 \cdot I_e \quad (12)$$

2. Lorentz因子的引入

考虑到实际情况下, 样品结晶不够完善, 实验条件不够理想所引起的衍射方向偏离和衍射线束弥散对强度的影响, 引入Lorentz因子 L ^[2]:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (13)$$

对计算得到的强度进行修正。式中 θ 为布拉格反射角。布拉格衍射角稍有变化时, 衍射峰强度也会产生变化^[3]。这是引入的唯一与衍射实验方法有关的一个物理校正因子^[5]。

由以上讨论, 我们可以得到反射峰强度与布拉格反射角和结构因子之间的依赖关系:

$$I \propto |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (14)$$

代入 K_{α} 峰数据, 算得理论值 $(I_1 / I_2)_{\alpha t} = 4.687$, $(I_2 / I_3)_{\alpha t} = 2.685$, 实验值 $(I_1 / I_2)_{\alpha e} = 4.891$, $(I_2 / I_3)_{\alpha e} = 2.660$, 相对误差分别为4.35%和0.93%; 代入 K_{β} 峰数据, 算得理论值 $(I_1 / I_2)_{\beta t} = 4.529$, $(I_2 / I_3)_{\beta t} = 2.636$, 实验值 $(I_1 / I_2)_{\beta e} = 3.568$, $(I_2 / I_3)_{\beta e} = 1.889$, 相对误差分别为21.22%和28.34%。
 K_{β} 峰各数据相对误差比较大, 应该是没有扣除本底计数引起的。

4 结 论

1. 菲涅耳定理和光栅方程均不适合用于分析X光对晶体的作用。X光频率极高, 晶体对其折射率几乎等于1, 其反射机制不同于可见光在介质表面的反射; 在利用光栅方程计算峰强度时, 其原理是正确的, 但应当计入偏振因子和Lorentz因子。
2. 反射峰强度与布拉格反射角 θ 和结构因子 F_{HKL} 之间有依赖关系: $I \propto |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 。

参考文献:

- [1] 朱永法, 王如骥. 第四章, 纳米材料的结构分析, 《纳米材料的表征与测试技术》 化学工业出版社 ISBN: 7502576428
- [2] 张婉静. 固体催化剂的研究方法, 第十章, 多晶X射线衍射(上) 《石油化工》2001年第30卷第7期, 571~583
- [3] Janice Lee, Juan Montoya, Bhuwan Singh, Corina Tanasa. 6.730 “实际” 半导体项目GaAs, 第一部分, 2001.9
- [4] 中南大学材料科学与工程学院, 教学课件. 材料X射线衍射分析, 第四章, X射线的强度 <http://mse.csu.edu.cn/caizisky/article.asp?id=422>
- [5] 化工引擎. 化工词典内容, 洛伦兹因子 <http://www.chemyq.com/xz/xz5/45775omkdh.htm>