

高衍射效率的 X 射线分光晶体—*m*-NA

苏根博 黄躬泛

(中国科学院福建物质结构研究所)

提 要

间-硝基苯胺 (*m*-NA) $C_6H_6N_2O_2$ 晶体解理面(040)有很高的衍射强度, 其衍射峰值强度是常用的 X 射线分光晶体季戊四醇(PET)峰强的 2~3 倍, 预计 *m*-NA 晶体可能是一种优良的 X 射线分光晶体。

一、引 言

m-NA 晶体是一种电光、非线性光学新材料^[1~2], 但作为 X 射线分光晶体及晶体衍射性能的研究尚未见报导。

X 射线分光晶体是 X 射线光谱仪的心脏。此类晶体广泛应用于 X 射线荧光分析仪和电子探针 X 射线显微分析仪, 也应用于激光等离子体电子温度的测量, 太阳表面 X 射线的光谱分布及解释固体电子能带结构。优良的 X 射线分光晶体应具有下列特征: 在一定波长范围内某一特定衍射面的衍射效率高、衍射峰强、分辨本领好、峰值/本底的比值大、热膨胀系数小, 易于加工和弯曲及在真空中稳定。最主要的是要求衍射强度大和分辨率高。提高晶体的衍射效率对提高仪器的灵敏度有直接影响。

二、晶体的结构特性和结构因子 $|F'_{(040)}|$

晶体对 X 射线的衍射强度决定于两个因素: 晶体的结构因子 F 和镶嵌结构^[3]。通过晶体表面的物理化学方法处理造成一定的镶嵌结构是增强反射率的一个途径, 但也会导致分辨率的降低, 故要得到高衍射效率的分光晶体主要应寻找结构因子大的新晶体。具有小体积单元的晶体对 X 射线的衍射强度表示为^[4]:

$$\Delta I = k \Delta V (L. P.) |F|^2 I_0 \exp(-\mu_r x), \quad (1)$$

式中, k ——常数。 $L. P.$ ——洛仑兹-偏振因子。同一特征 X 射线波长对面间距相同的晶面的 ($L. P.$) 相同。 μ_r ——线性吸收系数, 与 X 射线穿透深度及物质的吸收系数有关。*m*-NA 与 PET 所含原子的吸收系数差异较小。

由于 PET(002)面的晶面间距和 *m*-NA(040)晶面相差不远, 为比较这两个特定晶体衍射强度(1)式可近似为: $\Delta I = k \Delta V |F|^2$ 。

表 1 列出了两种晶体的有关结构性质。

从表 1 看出 *m*-NA 晶体的密度和每个单胞所含分子数都比 PET 晶体大, *m*-NA 的分

表 1 PET 与 *m*-NA 晶体的结构性质Table 1 The structure property of PET and *m*-NA crystals

晶 体	分 子 式	密 度	空 间 群	分 子 数 / 单 胞	解 理 面	2 <i>a</i> (Å)	结 构 因 子 <i>F</i>
PET ^[5]	C(CH ₂ OH) ₄	1.39	I $\bar{4}$	2	002	8.742	75.3
<i>m</i> -NA ^[6]	<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ NH ₂	1.43	<i>P</i> _{bc} 2 ₁	4	040	9.720	87.6

子基本上是平面构型, 六个 C 原子在 *y* 轴坐标的值较小^[6], 有面网密度较大的解理面, 所以可能对 X 射线的反射较强。为了进一步估算 *m*-NA 晶体(040)方向的衍射强度, 我们计算了 *m*-NA 晶体(040)的结构因子 $|F|_{(040)}$ 。*m*-NA 晶体的空间群为 *P*_{bc}2₁, 从群表查得:

$$A = 4 \cos 2\pi \left(ky - \frac{k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(hx + \frac{k}{4} \right) \cos 2\pi \left(lz + \frac{l}{4} \right), \quad (2)$$

$$B = 4 \cos 2\pi \left(ky - \frac{k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(hx + \frac{k}{4} \right) \sin 2\pi \left(lz + \frac{l}{4} \right), \quad (3)$$

又

$$F = \sum_1^n f_i (A + iB). \quad (4)$$

其中 f_i 为原子散射因子。由(4)式算出 *m*-NA 晶体 $|F|_{(040)} = 87.6$, 比 PET 晶体 $|F|_{(002)} = 75.3$ 的值要大, 这预示 *m*-NA 晶体(040)很可能比 PET 晶体(002)的衍射强度要高。

三、X 射线衍射强度分布

m-NA 与 PET 两种晶体都是人工生长的晶体。PET 晶体是从水溶液中用降温法生长的无色透明单晶。*m*-NA 是从有机溶剂中用蒸发法生长的黄色透明单晶^[7]。由于分光晶体大都采用较大的衍射强度, 易于加工和便于弹性弯曲的解理面, 所以我们采用它们的解理面为衍射面。PET 的解理方向为(00*l*), *m*-NA 的解理方向为(0*k*0), 用刀片劈开晶体就可得到表面较完整的解理面, 晶体样品的尺寸约 3×10 (mm)。

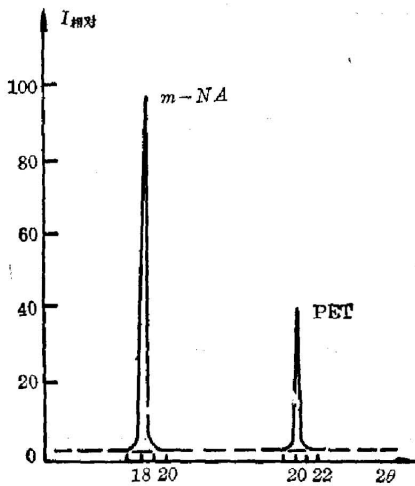


图 1 *m*-NA(040)与 PET(002)晶体 X 射线衍射强度分布曲线

Fig. 1 The X-ray reflective spectrum of *m*-NA (040) and PET (002) crystals

测量在日本理学电机株式会社的 D/max-rA X 射线衍射仪上进行, 结果列于表 2。样品 1、2、3 为同一实验条件的数据, 4、5 是在另一相同条件下的数据。铜靶, 高压, 40kV, 电流 10mA。由于 1, 2, 3, 4, 5 两次实验的狭缝不同, 所以半高宽有差异。图 2 是 1*(002) 和 2*(040) 衍射强度分布曲线。

表 2 *m*-NA 与 PET 晶体 X 射线衍射数据Table 2 The X-ray reflective data of *m*-NA and PET crystals

样品号	晶体	晶面(<i>hkl</i>)	衍射角 2θ (度)	峰值强度 <i>I</i>	晶面间距 $d(\text{\AA})$	半高宽 <i>W</i>
1	PET	002	20.202	29748	4.391	0.750
2	<i>m</i> -NA	040	18.195	84544	4.873	0.750
3	<i>m</i> -NA	040	18.346	81382	4.832	0.800
4	PET	002	20.217	37814	4.388	0.350
5	<i>m</i> -NA	040	18.308	93438	4.841	0.350

四、结果与讨论

从表 2 *m*-NA 与 PET 晶体 *d* 的实验值与表 1 的文献值相符。实验值与文献值的最大偏差为 0.028 \AA ，是装样品时晶体表面水平面的偏离所致。可确定 *m*-NA 晶体解理面的衍射为(040)的衍射，其 *d* 值比 PET 晶体(002)的 *d* 值略大，所以可分析的特征 X 射线波长范围比 PET 晶体宽($\lambda \leq 2d$)。

1. *m*-NA 晶体(040)的衍射峰值强度 *I* 约为 PET 晶体(002)的 2~3 倍，实验结果与上述 *m*-NA 晶体结构因子 $|F|_{(040)}$ 的计算是一致的。半高宽 *W* 是衡量晶体完整性和晶体色散率的表征，从表 2 的 *W* 值与图 2 可看出 *m*-NA 晶体与 PET 晶体对 X 射线的分辨率都是相当好的。

2. PET 晶体是一种优良的 X 射线分光晶体，其主要不足之处是热膨胀系数较大，使用中受热应力有时会破裂，又因为它是水溶性晶体，容易潮解。*m*-NA 晶体是非水溶性的，不会潮解，其解理性与弹性较 PET 好，这对制作曲率较大的单色器是很有利的。不过，大尺寸 PET 晶体的生长目前已较成熟，而大尺寸 *m*-NA 晶体的生长仍有待研究解决。

综上所述，我们注意到 *m*-NA 晶体(040)晶面比 PET 晶体(002)有更高的衍射效率，其衍射特性和机械性能均符合作为 X 射线分光晶体的品质要求。特别是它又不潮解和弹性好，所以可期望 *m*-NA 晶体成为一种比 PET 晶体更优良的 X 射线分光晶体新材料。这对 X 射线光谱学的研究和实际应用都有一定的意义。这两种晶体的实际分光性能对比有待进一步实验研究。

感谢我所卢绍芳同志对本工作的帮助和审阅。

参 考 文 献

- [1] P. D. Sonthgate, D. S. Hall; *Appl. Phys. Lett.*; 1971, **18**, No. 10, (May), 456.
- [2] K. Kato; *IEEE JQE*, 1980, **16**, No. 12 (Dec), 1288.
- [3] 马光祖; 《X 射线荧光分析译文集》, (地质出版社, 1981), 189.
- [4] Ralph C. Ehler; 《*Advances in X-Ray Analysis*》, (Edited by W. M. Mueller, G. R. Mallett, M. J. Fay; Distributed by Plenum press, New York, 1964), **8**, (Aug) 327.
- [5] A. Burek; *Space Sci. Instrum.*, 1976, **2**, No. 53 (Mar), 98.
- [6] Andrzej, C. Skapski, John L. Stevenson; *J. Chem. Soc.* 1973, **II**, No. 8 (Apr), 1197.

High-efficient X-ray analyzer crystal-meta-nitroaniline

SU GENBO AND HUANG GONGFANG

(Fujian Institute of Research on the Matter Structure, Academia Sinica, Fuzhou)

(Received 16 May 1983, revised 4 July 1983)

Abstract

It's found that the (040) plane of *m*-NA(C₆H₆N₂O₂) crystal exhibits an anomalously high reflective intensity which is about 2~3 times as much as that of commonly used X-ray analyzer—the PET crystal. It is expected that this new crystal is a potential excellent material for X-ray analyzer.



第二届全国光散射学术会议在江苏省苏州市召开

中国物理学会光散射专业委员会于1983年10月12~16日在江苏省苏州市苏州大学召开第二届全国光散射学术会议。参加会议的111位,代表来自全国各高等院校、科研单位和工厂企业等55个单位会议宣读论文65篇(其中3篇特邀报告)。

这次会议的特邀报告观点新颖、理论水平较高、内容较为丰富,引起与会代表的较大兴趣,普遍反映较好。

分组报告会的论文所涉及的领域广泛,主要内容是光散射在如下几个学科中的应用:

物理 利用喇曼散射研究固体(主要是铁电体、半导体和非晶态)的晶格振动模式、位形和晶体中的结构相变等方面的工作;有关非线性喇曼散射已涉及到目前国际上较新的课题,如CARS,高压氢气的受激喇曼散射、液态空气和光纤中的受激散射等;此外,还有高压下晶体及薄层中喇曼散射、布里渊散射等工作。

化学 用光散射方法研究大分子结构、高分子的尺寸及构型等;研究催化机理和络合物的结构等。

生物 用光散射来研究生物大分子结构等。

另外,一些关于仪器的研制和应用方面的工作报告,开始注意到与微处理机等结合使用。有的报告提出了一些新的设计思想和新颖检测方法,配合了当前国内这方面的工作需要,使光散射的研究工作与国民经济相联系有了一个好的开端。

为了加强学术交流,会议决定委托四川大学编辑、印刷出版本届会议文集,并补印第一届会议论文集。

会议决定,第三届全国光散射学术会议于1985年下半年在武汉市举行,由南开大学和武汉大学负责筹备工作。

(黎 风)