

同步辐射核共振振动能谱学(上):原理篇

王宏欣^{1,2,†} 周朝晖³ 徐伟⁴

(1 劳伦兹·伯克利国家实验室 美国加州伯克利 94720)

(2 加州大学戴维斯分校化学系 美国加州戴维斯 95616)

(3 厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

(4 中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2013-10-17收到

† email: hxwang2@lbl.gov

DOI: 10.7693/wl20140902

Synchrotron radiation based nuclear resonant vibrational spectroscopy: Introduction

WANG Hong-Xin^{1,2,†} ZHOU Zhao-Hui³ XU Wei⁴

(1 Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley CA 94720, USA)

(2 Department of Chemistry, University of California, Davis CA 95616, USA)

(3 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(4 Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要 核共振振动能谱学(简称核振能谱)是一种以同步辐射为实验基础的新型的振动能谱学方法。与红外、拉曼等传统的振动光谱学方法相比,核振能谱在理论上和实验上具有一系列突出的特点和优越性,从而在各学科,特别是在铁基化学和铁基生物化学的研究中有着广泛的应用。文章分为上下两篇,上篇介绍核振能谱的基本概念、基本理论、实验方法和实验条件等基础内容,并以简单的四氯化铁离子($[\text{FeCl}_4]^-$)为例,演示由原始核振能谱到振动态密度函数(PVDOS)的分析流程。在选材上,文章侧重先进性、代表性和实用性;在叙述上,考虑到非同步辐射专业研究者的阅读需要,文章突出实验科学和应用科学的内容,力求简单明了、通俗易懂。下篇将系统介绍该能谱学方法在化学与生物化学中的应用实例。

关键词 核共振振动能谱学(简称核振散射),核散射,X射线非弹性散射,振动态密度函数,简正模态分析,密度泛函理论

Abstract Nuclear resonant vibrational spectroscopy (NRVS) is a synchrotron radiation based and relatively new vibrational spectroscopy. It has great potential in studying iron-specific chemistry and biochemistry due to its theoretical and experimental advantages compared with traditional Fourier transform infrared and resonant Raman spectroscopy. This article is divided into two parts, with the second part to appear in the next issue. In this issue, we will introduce the basic concepts and theory of NRVS, as well as its experimental methods and instruments. The procedure to obtain the partial vibrational density of states (PVDOS) from a raw NRVS spectrum will also be illustrated using the simple chemical ion $[\text{FeCl}_4]^-$ as an example. The topics are selected according to their novelty, relevance and practical applications, and the discussions are organized for easy comprehension by nonspecialists. In the next issue, we will focus on the chemical and biochemical applications of NRVS.

Keywords nuclear resonant vibrational spectroscopy, nuclear scattering, inelastic X-ray scattering, partial vibrational density of states, normal mode analysis, density function theory

1 核共振振动能谱学的形成和发展简史

振动能谱学研究处于同一电子能态上的分子在不同振动能级之间的跃迁，是研究物理、化学、生物、材料科学等学科的最重要的能谱学方法之一。振动可以直接测量，如红外光谱；振动也可以通过散射方法进行间接测量，如拉曼光谱。本文将介绍一种新型的同步辐射能谱学方法。它是通过观察高能X射线的核共振散射跃迁，从而间接测量与之相关的振动跃迁。其跃迁过程如图1(a)所示。

这种新的能谱学方法的英文标准全称为 nuclear resonant vibrational spectroscopy，缩写为 NRVS^[1-5]，目前尚无正式中文译名。本文将其直译为核共振振动能谱学或核共振振动散射能谱学，简称核振能谱或核振散射。作者认为，nuclear resonant vibrational spectroscopy 虽然原则上属于核共振非弹性散射(nuclear resonant inelastic scattering, NRIS)和X射线非弹性散射(inelastic X-ray scattering, IXS)的范畴，但它特指测量分子离散振动模态的核散射能谱学，在概念上和范围上与NRIS和IXS有所区别，应该有其正式的中文译名。

X射线散射分为电子散射和核散射。电子散射是指电子云对X射线的散射，而核散射则是指原子核对X射线的散射。原子核散射截面仅占整

个原子散射截面的很小一部分，但原子核质量几乎等于整个原子的质量；另一方面，虽然电子云的质量甚微，电子云的体积却占据了原子体积的绝大部分。这样的特点和其他因素使得X射线的核散射(或称核作用)具有如下的规律：

第一、产生核作用的X射线能量范围往往比普通K壳层辐射的硬X射线的能量范围更高，有时也称作 γ 射线。但本文还是统称为X射线。

第二、电子散射比核散射要强得多，如：康普顿散射的散射截面约为电子散射截面的 10^{-7} ，即便是核共振散射，比值也只有不足 10^{-3} 。因此，只有在没有电子作用或其作用信号被排除在外的情况下，才能对核作用和核散射进行有效的观察。另一方面，以⁵⁷铁为例，由于核共振散射截面为其非共振散射截面的5700倍，如果没有电子作用信号，则核共振散射的背景基本上为零。

第三、由于原子核的质量很大，核散射过程要比电子散射慢得多。尽管这个联想可能太过于简单，但核作用的弛豫时间确实要比电子作用的弛豫时间长得多。例如，X射线与电子的相互作用通常为飞秒(fs)量级，而与⁵⁷铁的核作用时间为143 ns。这使得人们可以从时间上彻底区分X射线的核作用和电子作用。

最后，基于量子力学的测不准原理，由于核作用的衰变期通常很长，则核跃迁能量宽度非常之窄。例如，⁵⁷铁的 $\Delta E/E$ 为 10^{-13} ，⁶⁷锌的为 10^{-15} ，¹⁰⁷银的为 10^{-22} 等。

电子云对X射线的散射，可以直接反映与化学键有关的结构和能级信息，例如，晶体衍射和扩展X射线吸收精细结构可揭示几何信息；软X射线能谱可测量3d能级的电子和磁性信息。测量核散射并不直接获得这些化学信息。但由于核跃迁的线宽很窄(如⁵⁷铁的线宽为4.7 neV)，很容易实现对其他小能级跃迁的散射测量。穆斯堡尔能谱就是一种典型的核

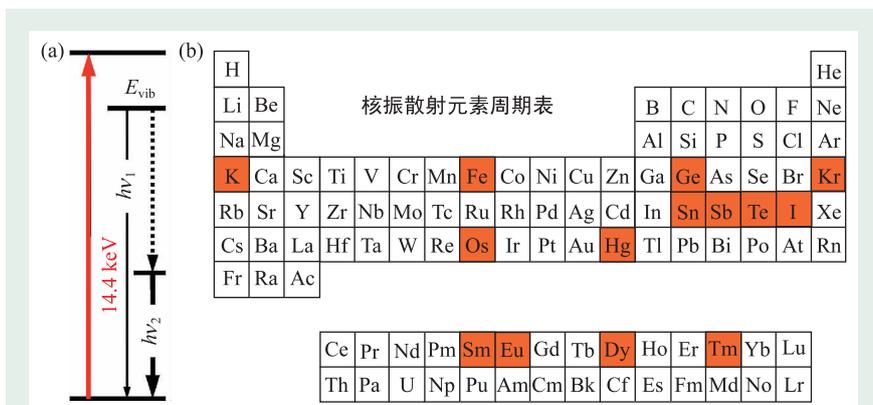


图1 (a)核共振振动散射跃迁能级示意图；(b)具有核共振散射同位素的元素在元素周期表中的位置(图中橘色阴影位置)，因而此表也称为核共振散射元素周期表

散射能谱，它通过测量无反冲的核共振散射来观察原子核的超精细结构能谱，并从这些谱线可以间接地但却灵敏地推测出原子本身的化学价态和对称性等重要信息。

研究⁵⁷铁的穆斯堡尔能谱实验通常使用放射性的⁵⁷钴同位素作为光源。通过控制放射源和吸收体(样品)之间的相对运动速度的大小，人们根据多普勒原理，可以微调辐射射线的能量值。对于⁵⁷钴的辐射，1 mm/s的速度可以产生48 neV的能量位移。通常，20 mm/s的相对速度可以产生~1 μeV的能量跨度，足够涵盖穆斯堡尔超精细结构分裂和位移的全部能谱范围。与穆斯堡尔能谱相似，核共振振动散射也是一种核散射，但它需要测量的是与振动耦合的有反冲的核散射，其能谱范围约为100 meV。要达到这样的能量跨度，放射源和吸收体之间的相对速度需要达到2 km/s以上，这不仅难以实现，而且十分危险。此外，核振能谱对光源强度的要求也比穆斯堡尔散射能谱高得多，无论是传统放射性元素，或者是实验室X射线管，甚至是第一、二代的同步辐射光束线，都无法满足要求。目前，核振能谱的研究工作几乎全部是在世界上几个第三代高能同步辐射环上完成的^[1-7]。

现在，核振能谱学已经实现了从理论^[8]到实践，从束线建设^[1-3, 9]到具体应用^[4-7, 10-13]的飞跃，并在束线强度、亮度、能量分辨率等方面不断取得进步^[9]。该能谱技术除了广泛应用于传统的物理和材料科学领域之外，已经开始应用于生物分子和复杂化学分子的研究^[4-7, 10-13]。这些核振能谱的实验结果，对于定点测量铁原子与配位原子之间的振动，了解铁原子的结构、价态、环境、对称性等信息，揭示相关的化学和生物分子的反应机理，都有着十分重要的推动作用。除了⁵⁷铁以外，还有许多其他元素具有核散射同位素，也可以用于核振散射的研究，如图1(b)中的阴影部分所示。

本篇从回顾振动问题开始，并以⁵⁷铁为例，引入和介绍核振散射的基础理论、实验方法和能谱数据分析方法。

2 核共振振动能谱学的基础理论

2.1 振动理论问题回顾

核振能谱的最终目的是测量与铁有关的振动模态，因此我们有必要简单回顾一下有关振动的理论。核振能谱学的基本理论最初是从固体物理中的晶格振动模型推出的^[1]，然后拓展应用到结构化学中的离散分子振动模态。在晶格中，原子规则排列，相互联系(如图2(a)所示)，并围绕各自的平衡位置不断振动，好像是由弹簧连接的规则排列而又一起振动的小球组合一样。每个原子的振动要牵动周围的其他原子，而每一组简正振动实际上是具有特定频率 ν 和特定传播方向的弹性波，是晶格上全部原子的整体振动，而非某个原子的局部振动。

从结构化学上讲，一个双原子分子只有一个化学键和一个振动模态：伸缩振动。一个由 n 个原子组成的非线性分子，有 $3n - 6$ 个简正振动自由度。例如，水分子具有3个谐振模态，即非对称伸缩(蓝色外侧箭头)、对称伸缩(红色内侧箭头)和弯曲振动(弯箭头)(如图2(b)所示)；根据分子振动理论，由5个原子组成的 $[\text{FeCl}_4]^-$ 离子具有9个

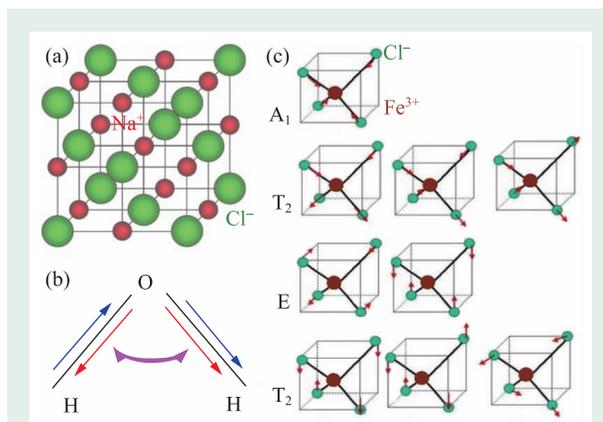


图2 (a)氯化钠晶体结构示意图；(b)水分子的3个简正振动模态示意图：非对称伸缩(外侧的一对蓝色箭头)、对称伸缩(内侧的一对红色箭头)和弯曲振动(弯箭头)；(c) $[\text{FeCl}_4]^-$ 离子的9个简正振动模态示意图(其中 A_1 、 T_2 和 E 分别表示不同类型的振动模态)

振动自由度, 对应于9个简正振动模态(如图2(c)所示)。由于离子高度的对称性, 只有4类模态出现: 第一类(A_1), 4个氯原子沿与铁氯连线方向做对称性伸缩振动, 非简并; 第二类(E), 铁原子不动, 氯原子做对称的剪切运动, 二重简并; 第三类(T_2), 4个氯原子不动, 铁原子在与某一氯原子连线上运动, 形成非对称伸缩振动, 三重简并。第四类(T_2), 伞形弯曲振动, 三重简并振动。当然, 不是每一类型的振动都有核振跃迁谱线。即便是更大、更复杂的分子, 其振动模态也可大致归类为对称伸缩、非对称伸缩和对称弯曲、非对称弯曲四种类型。

在多原子分子的各个局部化学键上, 振动的频率不同, 位相不同, 研究起来很困难。人们需要将多个振动模态转化为各个振动模态相互独立, 而同一模态中各坐标振动频率相同, 位相相同, 即每个原子的简正坐标和简正频率能使每个原子同时到达各自的平衡点, 同时到达各自的最大位移点, 如同上面讲到的晶体振动一样。得到简正振动能谱之后, 人们可以将其再转回到各个局部的化学键上, 如Fe-Cl键, Fe-S键, Fe-C键等。

根据量子力学原理, 这些晶格振子(或分子振动模态)的能量是量子化的, 只能取 $E_n = (n+1/2)h\nu$ 的离散值。这种量子化了的弹性波的最小单位 $h\nu$ 叫做声子。声子并不是一个真正的粒子, 它可以产生和湮灭, 如温度越高, 晶格振动越剧烈, 声子数也就越多。

纯金属、合金等固体原子间相互作用(金属键)不强, 故声子振动频率较低; 又因为其振动为整个晶体的晶格振动, 振动模态很多, 这样就会使整个能谱的频率分布接近连续。如金属 ^{57}Fe 的核振能谱基本上是一个波数小于 320 cm^{-1} 的连续大谱包^[14]。

与此不同, 化学分子具有分子内部原子间的强相互作用和分子与分子之间的弱相互作用。分子内部的化学键作用很强, 振动谱线的能量较高; 一个分子内部的原子数目较少, 振动模态较少, 则振动谱多为分立谱线。分子与分子间的相

互作用很弱(比金属键还弱), 同时振动模态又很多, 因此, 在波数小于 80 cm^{-1} 的极低能区内, 还有一个连续的能谱包。

2.2 核振跃迁强度和能态密度的计算

与任何其他能谱类似, 总跃迁几率 $S(\bar{\nu})$ 应该是全部单声子和多声子跃迁几率 $S_n(\bar{\nu})$ 之和^[1, 5], 即

$$S(\bar{\nu}) = \left[\delta_0(\bar{\nu}) + \sum_{n=1}^{\infty} S_n(\bar{\nu}) \right] \quad (1)$$

原子核在发射或吸收光子过程中, 无反冲的概率叫做无反冲系数。在散射过程中, 如果这个无反冲系数的值较高(如 ^{57}Fe 的无反冲系数为0.8), 单声子跃迁过程将成为主导过程, 其他高阶多声子过程的作用相对较小。这时, 核振能谱的总跃迁几率可简写为

$$S(\bar{\nu}) = S_1(\bar{\nu}) = [\bar{n}(\bar{\nu}) + 1] \frac{\bar{\nu}_R}{\bar{\nu}} D_{\text{Fe}}(|\bar{\nu}|) \quad (2)$$

也就是说, $S(\bar{\nu})$ 在概念上正比于相应的核振能谱的能态密度 $D_{\text{Fe}}(\bar{\nu})$ 。每一振动模态的能态密度 $D_{\text{Fe}, \alpha}(\bar{\nu})$ 又正比于 $e^2_{\text{Fe}, \alpha}$, 即

$$D_{\text{Fe}, \alpha}(\bar{\nu}) \propto e^2_{\text{Fe}, \alpha} = \frac{m_{\text{Fe}} r_{\text{Fe}, \alpha}^2}{\sum_j m_j r_{j\alpha}^2} \quad (3)$$

其中 $r_{j\alpha}$ (或 $r_{\text{Fe}, \alpha}$) 代表原子 j (或 ^{57}Fe) 在某个振动模态(α)中沿X射线入射方向上的位移量。(3)式代表了核振能谱跃迁理论的核心内容, 并给出了能谱的选择定则。也就是说, 核振能谱对(而且只对)沿辐射入射X射线方向有 ^{57}Fe 核位移的振动模态敏感: 如果 ^{57}Fe 在某一简正模态中没有位移, 或在晶体样品中, ^{57}Fe 的位移不沿着X射线的入射方向, 则其对应的振动模态不会有核振散射信号。除此之外, 再无其他限制。也正因为这样, 使得人们对核振能谱的定量拟合成为可能。当然, 以上只是原理性描述。在细致分析时, 人们还是必须考虑多声子项的微量贡献。

2.3 用简正模态分析计算能态密度

对实验测得的态密度函数进行简正模态分

析,能够拟合得出的一系列化学键上的力常数。根据这些力常数,我们可以观察、跟踪整体分子的氧化还原状态,某个配位原子是否与铁成键,以及配位原子的对称性等电子和几何信息。振动过程的哈密顿量可以写为

$$V = \sum_i \frac{1}{2} K_i (\Delta r_i)^2 + \sum_i \frac{1}{2} H_i r_{ia}^2 (\Delta \alpha_i)^2 + \sum_i \left(\frac{1}{2} F_i (\Delta q_i)^2 + F'_i q_i (\Delta q_i) \right) \quad (4)$$

无论振动如何复杂,它们都可以被大略分为伸缩振动、弯曲振动和非成键原子之间的弱相互作用(如范德瓦尔斯作用)。它们分别由(4)式中的第一项(其中 Δr_i 为键长偏离平衡位置的变化量),第二项(其中 $\Delta \alpha_i$ 为键角变化量)和第三项(其中 q_i 和 Δq_i 分别为广义间距和广义角度的变化量)来表述。全部理论计算都假设振动为小幅振动,也就是说,振动能量与振动位移量的平方成正比。

核振能谱的拟合与其他振动能谱的拟合在原则上没有太大区别。但除了频率之外,核振能谱的强度也可以通过(3)式准确地求得,使得其拟合参数(力常数)更加可靠。这与红外光谱和拉曼光谱的拟合计算形成鲜明对比,成为核振能谱的主要优势之一。

在具体拟合过程中,一般是先对只包括中心散射原子(如 ^{57}Fe)和第一层配位原子的最简单模型结构进行初步拟合,得到结果后,再添入第二、三层的配位原子,进行修正。整个计算可能需要包括第四、五、六层原子间的相互作用^[5],甚至需要包括整个分子。在特殊情况下,有时需要一次性包含多层原子间的共同作用,无法逐步地层层添入;有时则需要将类型相同、几何位置不同的同一类原子代入不同的力常数,作为不同的原子来分别处理等等。总之,其计算流程的细节从一个化学体系到另一个化学体系都不尽相同。

2.4 用密度泛函理论计算能态密度

密度泛函理论(DFT)也可用于对核振能态密度函数进行拟合计算,从而成为认识分子结构的重要手段之一。

经典的量子力学理论计算,是从复杂的多电子波函数出发的。密度泛函理论的主要目标就是用电子密度取代多电子波函数,并以它作为研究的基本量。密度泛函理论最普遍的应用是通过Kohn—Sham方法实现的。在此框架下,多体问题被简化成为一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的“单体”。因为 N 个电子的波函数有 $3N$ 个变量,而电子密度函数仅是3个变量(x, y, z),这使得密度泛函理论无论是在概念上还是在实际应用上都会方便很多。

由于振动能谱与原子之间的化学键直接相关,振动性能与电子密度分布直接相关。这样,电子密度泛函理论将会较好地解释各种振动能谱,包括核振能谱。密度泛函理论属于从头开始的量子计算,其计算流程往往比较统一,计算结果比简正模态分析的拟合结果更加可信。

3 核共振振动能谱学的实验研究

核共振振动能谱学的实验研究是一个系统工程。任何能谱测量都离不开光源、样品和探测器三个基本要素。本节介绍核振能谱学研究对光源和探测器的要求,下篇介绍能谱应用时再对样品进行一一介绍。

3.1 核振能谱学实验对光源的要求

早在穆斯堡尔效应发现之初,理论物理学者就首先预见核振散射的可能性^[8],但直到35年后的上世纪90年代中叶,随着具有14.4 keV能量和1—3 meV的超高能量分辨能力的X射线光束线在世界三大高能同步辐射环上几乎同时建成^[1-3],这一能谱方法才在实验上得以实现。本世纪初,经过多年在纯度较高的物理和材料科学实验样品上应用之后^[15, 16],核振能谱学在化学和生物学领域的应用才逐步开始并进入常态^[4-7, 10-13, 17]。

要想测量核共振非弹性散射过程,光束线和相应的同步辐射光源必须满足准确单色化、高光强、适当的能量扫描范围和特定的时间脉冲结构

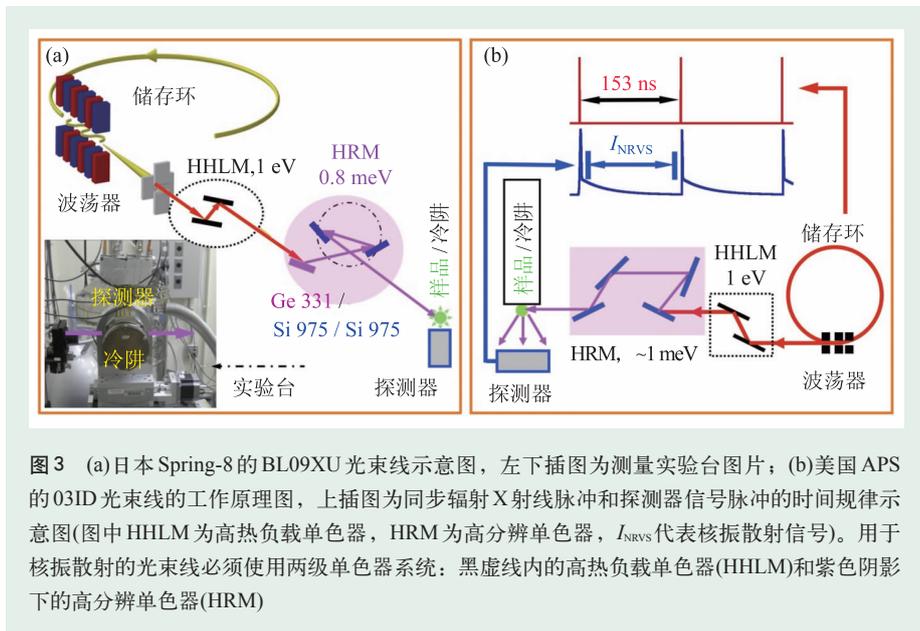


图3 (a)日本 Spring-8 的 BL09XU 光束线示意图，左下插图为测量实验台图片；(b)美国 APS 的 03ID 光束线的工作原理图，上插图为同步辐射 X 射线脉冲和探测器信号脉冲的时间规律示意图(图中 HHLM 为高热负载单色器，HRM 为高分辨单色器， I_{NRVS} 代表核振散射信号)。用于核振散射的光束线必须使用两级单色器系统：黑虚线内的高热负载单色器(HHLM)和紫色阴影下的高分辨单色器(HRM)

等要求，具体介绍如下：

第一，它必须有很准确的单色入射能量，例如，一条 ^{57}Fe 同步辐射光束线必须提供具有 14.4 keV 能量和大约 1 meV(或 8 cm^{-1})左右的能量分辨率的光束，才能实现核振散射，并且有效地分辨出振动能级。要达到如此精细的能量分辨率，人们必须使用两级单色器系统，先后输出电子伏带宽、毫电子伏带宽光束，如图 3(a)，(b)所示。

通过第一级的高热负载单色器(见图 3(a)，(b)中的黑虚线内的 HHLM)，人们可以得到 $\sim 1\text{ eV}$ 的能量分辨率和 $\sim 10^{13}$ 光子/s 左右的光通量，与其他类型的光束线类似。再通过第二级的高分辨单色器(见图 3(a)，(b)中紫色阴影下的 HRM)，得到 $\sim 1\text{ meV}$ 的高能量分辨率和 $\sim 10^9$ 光子/s 的光通量。其基本原理是：(1)利用非对称斜切晶体的衍射，可取得比一般晶面衍射更大的色散角分布；(2)将一对晶体进行色散型(++)排列(即两晶体衍射晶面法线间的夹角介于 $90^\circ\text{--}180^\circ$ 之间)，最终获得毫电子伏能量分辨能力的射线。用于测量 ^{57}Fe 核共振振动能谱的高分辨单色器的类型包括三晶体衍射型(即由 3 块晶体片组成)和四晶体衍射型(由 4 块晶体片组成)两种，各光束线上的情况不一。例如，日本 Spring-8 的 BL09XU 光束线采用三晶体衍射型单色器(见图 3(a)中紫色阴影下的

HRM)，而美国 APS 的 03ID 光束线采用四晶体衍射型单色器(见图 3(b)中紫色阴影下的 HRM)。

第二，需要运用具有足够强度的 X 射线才能对核振散射进行有效的测量。而由于分光和高指数晶面衍射的损失，具有 1 meV 能量分辨率的单色光束比具有 1 eV 分辨率的常规单色光束在强度上要低大约 4 个数量级，也就是说，强度效率很低。这样，可用于核振能谱研究

的光束线必须建造在第三代高能同步辐射环上。目前，在美国的 APS(7 GeV)、日本的 Spring-8(8 GeV)、法国的 ESRF(6 GeV)和德国的 Petra III(6 GeV)上，各有一条或几条专用或兼用的核振散射光束线。这些核振散射光束线的光通量大约为 $1\times 10^9\text{--}2\times 10^9$ 光子/s 之数量级，分辨率大约为 1 meV。例如，APS 的 03ID 具有 2.5×10^9 光子/s 的通量和 1.1 meV 的能量分辨率，而 Spring-8 的 BL09XU 具有 2.5×10^9 (或 1.4×10^9)光子/s 的通量和 1.1(或 0.8)meV 的能量分辨率。

第三，能量扫描范围必须足以涵盖待测能量区间，测量振动能谱需要有 0—100 meV，或略高的扫描范围。

第四，用于测量核振能谱的 X 射线还需要具备特定的时间脉冲结构，以满足 ^{57}Fe 核共振散射的实验需求。这主要是依靠储存环电子注入束团的时间结构来实现的。目前，世界上几大高能同步辐射环上都有电子束团时间间隔在 150 ns 左右的运转模式，例如，APS 的 24 束模式具有 $\sim 153\text{ ns}$ 的时间间隔(图 3(b)的上插图)，而 Spring-8 的 C 模式具有 $\sim 145\text{ ns}$ 的时间间隔。对于不同同位素的核振散射实验(如 ^{119}Sn 、 ^{151}Eu 和 ^{155}Gd)，由于它们的衰变期各不相同，人们需要利用不同时间间隔的脉冲结构，例如 Spring-8 有 A，B，D，H 等几种

运行模式。

为了得到具有恰当的时间结构和足够多的电子束团数目(以保证光束的强度),能够进行核振散射研究的高能同步辐射环的周长多在1 km以上。图4为世界上目前建有核振散射光束线的4个第三代高能同步辐射中心和它们的运行参数(下插图中的白色字体)。

中国未来建设的周长超过1 km的高能同步辐射光源,将为建设核共振散射束线,并在国内开展核振能谱的相关研究提供重要的实验基础。

3.2 核振能谱学实验对探测器的要求

任何探测器必须具有灵敏度和选择性,而选择性是指具有分辨有用信号和无用噪音的能力。不同的探测器具有不同的分辨能力,例如,电荷耦合器件(CCD)具有很好的空间分辨能力,半导体X射线荧光探测器具有50—100 eV的能量分辨能力。如果需要更高的能量分辨能力,则必须使用分光仪来分辨不同能量的荧光了。然而,分光仪的光通量很低,探测的灵敏度也因此而受到极大的限制。

对于核振散射,由于核作用的弛豫时间(纳秒量级)要比电子作用的弛豫时间(飞秒量级)慢得多,人们往往采用具有高时间分辨能力、高增益和高饱和的雪崩光电二极管探测器(avalanche diode detector, APD)来进行测量,而不是使用能量分光仪。这样,光通量和灵敏度将会大大提高。

众所周知,二极管的p—n节是单向导通的:当电压大于0时,很小的正向电压就可以产生明显的正向电流;当电压小于0且其绝对值小于反向击穿电压 V_{BRK} 时,反向电流几乎为零,而且基本不随反向电压的变化而变化;但当反向电压的绝对值大于击穿电压 V_{BRK} 时,在强电场的作用下,反向电流会急剧增加,逐步使二极管走向击穿。当外加反向电压几乎正好等于击穿电压时,二极管将获得比正向增益高得多的光电流增益(放大倍数),这就是雪崩光电二极管探测器的工作基础。

雪崩光电二极管探测器有两类主要的工作状



图4 目前世界上建有核振散射光束线的第三代高能同步辐射中心地理位置和外景图(下插图:左上为法国的ESRF;左下为德国的Petra-III;中为日本的Spring-8;右为美国的APS。下插图中的白色字体为它们的运行参数)

态:一类是在接近击穿电压但没有达到击穿电压的状态下工作。这时,探测器的增益大约为几千倍;另一类是在略微超过击穿电压的状态下工作,但要用特别方法来抑制反向电流,使得二极管不会真正被击穿烧毁。这时,雪崩光电二极管可获得高达几百万倍的信号增益。当然,获得的雪崩增益越大,雪崩倍增过程所需的时间就越长。这可能影响二极管响应速度。因此,平衡获得高增益和高速度是雪崩光电二极管探测器的首要任务。

雪崩光电二极管虽然其能量分辨能力很差,但它具有高饱和度、动态范围大(从0.01 Hz到几个MHz)的特点,可以承受很强的瞬时信号;同时它有~1 ns或更快的时间分辨能力,可以有效地在时间尺度上区分电子散射噪音和核散射信号。由于雪崩光电二极管探测器具有低噪声的特点,探测核散射谱的实验被称为“零背景”测量。因此,这种探测器现在已经广泛地应用于包括生物分子核振散射在内的微弱信号的测量^[4, 7, 13, 18]。

3.3 核振能谱学的实验测量过程

由于核散射信号与电子散射信号可以在时间上完全加以区分,而核共振散射强度为其非共振

散射的几千倍以上,则核共振散射的背底几乎为零。这样,虽然高分辨光束线上的X射线光通量比普通光束线上的X射线光通量低约4个数量级,但核共振散射能谱的信噪比还是不错的。具有超低噪音水准的探测器成为保证人们可以通过延长计数时间来改善微弱信号,从而成功测量核共振散射能谱的关键之一。

在同步辐射光束线上,经过两级单色器调制,具有恰当时间结构、能量为14.4 keV和能量分辨率为1 meV的X射线到达样品,激发其中的 ^{57}Fe ,产生核共振散射(包括核共振振动散射)信号。在样品被激发以后,少部分处于激发态的核将直接跃迁到样品基态,产生核荧光信号 $h\nu_1$;而大部分将通过非辐射的内能转换机制转换到电子的K激发态,再跃迁到电子基态,产生电子荧光信号 $h\nu_2$,如图1(a)所示。核共振散射实验中的这些X射线荧光总强度($h\nu_1$ 和 $h\nu_2$ 之和)正比于核散射几率。以上这些与核散射有关的荧光信号有大约143 ns的弛豫时间。从光束线脉冲开始时算起,前20 ns的“信号”主要是电子散射噪音,需要在积分时剔除;而140 ns以后的“信号”已经非常接近下一个X射线脉冲了。因此,人们一般取20—140 ns之间的电脉冲作为核共振散射的积分信号,如图3(b)上插图的下曲线(蓝色)所示。这些工作当然还需要电子线路的配合,并需要大致的能量窗口,以排除极低频的电子线路噪音和极高频的宇宙射线的影响。这些内容的细节已经超出本文范围。

在测量中,水基生物样品的样品池长度大约为10 mm,厚度一般为1 mm。这样的样品对14.4 keV的X射线的吸收达到82%,而铁 K_{α} 荧光在样品池中间位置(0.5 mm深度)的穿透率接近40%。X射线方向与样品长度方向的夹角一般在 0° — 6° 区间内进行优化选择($\sin 6^{\circ} = 0.1$)。探测器放置在样品表面正上方,位置越近,探测立体角越大,探测信号越强。

由于深冷温度可以有效地控制生物分子的辐照损伤,并可使得能谱谱线更加清晰,核共振散射的测量多在尽可能低的深冷温度下进行。尽管核

共振能谱是在高能X射线范围内工作,窗口材料不是问题,但由于要求样品与探测器的距离越近越好($\sim 1\text{ mm}$)^[12],人们只能使用冷凝管式冷阱,而无法像扩展X射线吸收精细结构能谱或红外光谱那样,使用冷却效率更高的氦气交换式冷阱^[19]。由于采用冷凝管式冷阱冷却,而样品表面与处于室温的冷阱窗口又十分接近,由斯托克斯谱强度和反斯托克斯谱强度比值计算得到的样品真实温度(50—100 K^[12])往往比用温度传感计测得的温度读数(4—10 K)要高许多。有兴趣的读者可以查阅文献[12]。

4 核共振振动能谱学的数据分析

4.1 核共振能谱数据的分析流程

如同对其他能谱的分析一样,人们需要首先将实验能谱数据对入射X射线强度 I_0 进行归一化处理(包括在归一化之后重新将数据放大到原有计数水准);对共振原点 E_0 进行能量校准,并对信号计数进行总体求和。

这样得到的“能谱图”是实验计数与能级位置之间的关系图,也就是原始能谱数据。要进行如2.3节或2.4节所述的理论拟合,求出力常数,还需要将其转换为能态密度与能级位置的关系图(即能态密度分布函数)。这一转化在理论上可通过对公式(1)进行反卷积分求得;而在实践中一般是将原始能谱数据和温度、散射能量等实验参数输入到PHOENIX分析程序包中^[1, 20]求得。具体步骤如下(见图5):

(1)将求和后的核共振能谱原始数据通过反卷积分转化为假设线宽为零的理论能谱数据(图5中的第一步,从图5(a)→图5(b));

(2)去除共振散射主峰,得到纯核共振能谱(图5中的第二步,从图5(b)→图5(c));

(3)发现并去除多声子的贡献(如图5(c)中的 $\times 5$ 处所示),求出核共振能谱中单声子散射的贡献部分。再去除样品温度的影响,将谱图转换为跃迁几率分布图(第三步,从图5(c)→图5(d))。如果在

分析过程中不考虑多声子的贡献并予以去除, 其最终能谱(能态密度函数)将可能出现错误的“附加谱线”。

(4)加入选择定则, 最终求出每一个具有⁵⁷铁位移的简正振动模态的能态密度函数(PVDOS)(第四步, 从图5(d)→图5(e))。

能态密度函数为纯粹的分子特性, 与实验条件(如温度等)无关。在分子取向随机分布的粉末样品或冷冻溶液样品中, 能态密度在全能量区间的积分值应该等于3。

值得指出的是, 这里讲述的是如何从原始实验数据导出能态密度函数, 而2.3节和2.4节中所讲述的是如何进行理论计算拟合这些能态密度函数。

4.2 能态密度函数(PVDOS)的解读

核振能态密度函数能够告诉人们什么信息呢? 比如说, 化学结构相似的四乙基胺四氯化铁([NEt₄][FeCl₄])和四苯基磷四氯化铁([PPh₄][FeCl₄])的分子, 它们的核振能态密度函数有哪些相同和不同之处呢?

虽然两者都含有一个四面体结构的四氯化铁负离子([FeCl₄⁻]), 但它们的补偿正离子不同: 四苯基磷比四乙基胺要大得多和复杂得多。如图6(a₁)和(b₁)所示, 它们的核振能态密度函数都有两个明显的谱峰, 即大约380 cm⁻¹处的铁氯非对称伸缩振动(T₂, 对应于图2(c)中的第三类振动), 和大约140 cm⁻¹处的铁氯非对称弯曲振动(T₂, 对应于第四类振动)。类似于四氯化碳分子^[21], 四氯化铁离子只有四类不同的振动(图2(c))。其中只有以上两类振动存在铁的位移, 因而具有核振散射强度。我们还注意到: 两分子的能态密度函数的铁氯伸缩峰基本相同, 但两者在其铁氯弯曲峰和位于80 cm⁻¹以下的低能峰方面则非常不同。这是因为铁氯弯曲振动和分子与分子间相互振动与补偿正离子的关系较大, 而铁氯伸缩振动主要由铁氯间的相互作用所决定。

相比直观读图, 运用理论拟合(如简正模态分

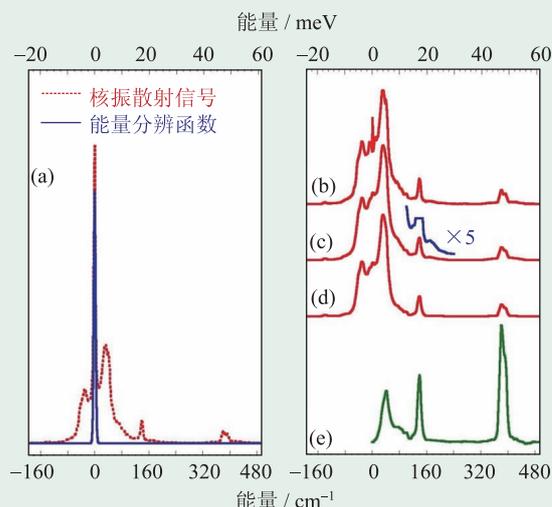


图5 以四乙基铵四氯化铁(III)([NEt₄][FeCl₄])为例, 由原始核振能谱数据求取振动能态密度函数的分析流程图(本图上、下横坐标为振动能量, 其中下横坐标的单位为化学中常用的波数(cm⁻¹), 上横坐标的单位为meV)

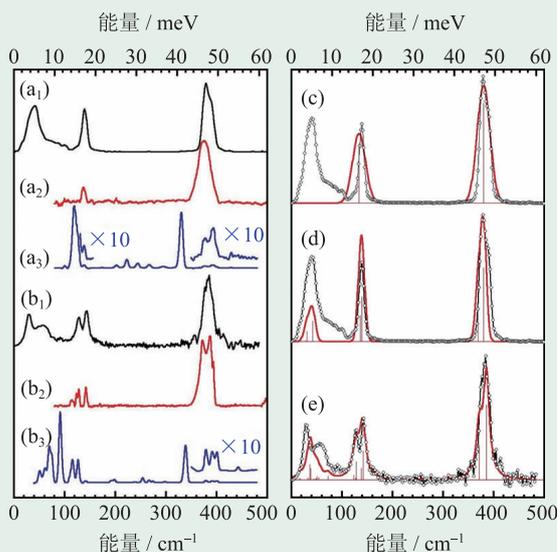


图6 左上图为四乙基铵四氯化铁分子([NEt₄][FeCl₄])的核振能态密度函数(a₁)、红外光谱(a₂)和拉曼光谱(a₃); 左下图为四苯基磷四氯化铁分子([PPh₄][FeCl₄])的核振能态密度函数(b₁)、红外光谱(b₂)和拉曼光谱(b₃); 右图为分子1和分子2的实验核振能态密度函数(连线空心圆)、简振模态分析拟合结果(实线)和能谱跃迁位置(细垂线), 其中(c)为对具有严格四面体结构的[FeCl₄⁻]的拟合能谱, (d)和(e)是对分子1和分子2分别进行全分子拟合的计算结果

析拟合)往往可以从能态密度函数中得出更多、更细致、更深入的几何和能态信息^[4, 5, 10, 11, 13], 是将能态密度函数可靠地联系到分子化学结构的有效

途径之一。从图 6(c)–(e)可以看出, 如果仅仅考虑负离子, 忽略补偿正离子的存在, 并假设负离子具有完全的四面体对称性, 则拟合计算只能大致给出两条峰形对称的跃迁谱线(图 6(c)), 与测量结果相差较大; 如果引用全分子(包括补偿正离子)的晶体结构数据进行理论拟合, 并加入分子与分子间的相互作用, 则其计算结果与两分子的测量结果基本吻合(见图 6(d), (e))。

另外, 虽然四氯化铁离子的核振能谱与各自样品的红外光谱相近, 与拉曼光谱相差很大(对比图 6(a₁), (a₂), (a₃); (b₁), (b₂), (b₃)), 但这只是由于铁位于该离子中心的特殊情况所致, 不具有普遍性。

5 结束语

核共振振动能谱学是一种新型的同步辐射能

谱学方法。它运用与穆斯堡尔谱学相类似的原理, 测量与原子核散射相耦合的振动跃迁, 并成为定点研究铁振动和铁化学的重要手段之一。本篇简述了该能谱方法的基本原理和能谱测量对光源、光束线和探测器的要求, 并以最简单的四氯化铁离子($[\text{FeCl}_4]^-$)为例, 讲解了如何从原始能谱数据求出核振能态密度函数(PVDOS), 和如何通过理论拟合将能态密度函数联系到对应的离子(分子)的化学结构。有关这一能谱的具体应用实例和前景展望等内容, 请继续阅读下期《物理》中的《同步辐射核共振振动能谱学(下): 应用篇》一文。

致谢 作者向主要原始工作的领导者、著名生物能谱学专家斯蒂夫·克莱默教授, 向其他参加者、合作者, 以及推荐本文的胡天斗教授一并表示衷心感谢。

参考文献

- [1] Sturhahn W, Toellner T S, Alp E E *et al.* Phys. Rev. Lett., 1995, 74:3832
- [2] Seto M, Yoda Y, Kikuta S *et al.* Phys. Rev. Lett., 1995, 74:3828
- [3] Chumakov A I, Ruffer R, Grunsteudel H *et al.* Europhys. Lett., 1995, 30:427
- [4] Cramer S P, Xiao Y, Wang H *et al.* Hyperfine Inter., 2006, 170:47
- [5] Xiao Y, Wang H, George S J *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2005, 127:14596
- [6] Bergmann U, Sturhahn W, Linn D E *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2003, 125:4016
- [7] Sage J T, Paxson C, Wyllie G R A *et al.* J. Phys. Condens. Mat., 2001, 13:7707
- [8] Singwi K S, Sjolander A. Phys. Rev., 1960, 120:1093
- [9] Yoda Y, Imai Y, Kobayashi H *et al.* Hyperfine Inter., 2012, 206:83
- [10] Do L H, Wang H, Tinberg C E *et al.* Chem. Commun., 2011, 47:10945
- [11] Tonzetich Z J, Wang H, Mitra D *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2010, 132:6914
- [12] Wang H, Yoda Y, Kamali S *et al.* J. Synchrotron Rad., 2012, 19:257
- [13] Kamali S, Wang H, Mitra D *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52:724
- [14] Zhao J Y, Sturhahn W. J. Synchrotron Rad., 2012, 19:602
- [15] Fultz B, Stephens T A, Sturhahn W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 80:3304
- [16] Fultz B, Ahn C C, Alp E E *et al.* Phys. Rev. Lett., 1997, 79:937
- [17] Scheidt W R, Durbin S M, Sage J T. J. Inorg. Biochem., 2005, 99:60
- [18] Smith M C, Xiao Y, Wang H *et al.* Inorg. Chem., 2005, 44:5562
- [19] Dong W, He P, Wang J *et al.* Infrared Phys. & Tech., 2013, 56:51
- [20] Sturhahn W. Hyperfine Inter., 2000, 125:149
- [21] Brodin A. <http://fy.chalmers.se/OLDUSERS/brodin/Molecular-Motions/CCl4modes.html>