

用双探测器系统实现实验室 EXAFS 测量

陆坤权 戴声伟 李晨曦 常龙存 赵雅琴

(中国科学院物理研究所)

扩展 X 射线吸收谱 (EXAFS) 是用于研究凝聚态物质原子近邻结构的一种有效方法。它既可用于研究晶态物质, 又可以用于研究非晶态物质及液体。由于不同元素的吸收边能量不同, 所以可通过改变入射 X 射线能量, 对不同种类原子分别进行测量, 取得不同种类原子各自周围的结构信息, 因而这种方法在很多领域中得到应用, 取得不少有意义的成果^[1,2]。

目前国际上大部分 EXAFS 研究工作在同步辐射 X 射线源上进行, 这种光源具有能量强、能量范围宽、偏振和谱干净等优点, 是进行 EXAFS 测量的理想光源。但是, 国内目前还没有同步辐射装置, 即使有同步辐射源, 也不是随时可以使用的。因而, 发展用普通 X 射线源的实验室 EXAFS 仍有重要意义。用普通 X 射线源进行 EXAFS 测量的困难, 除去强度较低之外, 主要是靶及杂质产生的特征线会干扰探测的 EXAFS 谱, 同时单色晶体的高次衍射引起的高次谐波会使 EXAFS 振幅降低^[3]。只有用有效办法消除这些干扰, 才可以得到良好的 EXAFS 谱, 用于研究原子的近邻结构。

靶材料本身的特征线往往是很强的, 但是可以通过选用不同的靶来避免所测量范围内出现这些强线。通常的问题是钨灯丝在靶上的挥发物和靶中所含杂质的特征线的干扰。钨的特征线, 尤其是 W_L 系特征线影响范围最广, 例如在 7—12keV 区间就包含近 40 条 W 的特征线, 这些谱线就会干扰原子序数 Z 为 26 到 33 元素的 K 吸收及 Z 为 63 到 79 元素的 L 吸收 EXAFS 谱。这些元素中只有少数几种受影响较小, 而多数元素的 EXAFS 测量几乎无法进行。因为, EXAFS 是吸收边高能侧吸收系数精细的起伏, 只有吸收边台阶高度的百分之几, 所以在此区间即使有很弱的特征线, 也会造成 EXAFS 谱的严重畸变。为了克服这种干扰, 我们

采用由正比计数器及闪烁计数器组成的双探测器系统进行测量。装置如图 1 所示。由 RU-1000 转靶 X 光源发出的 X 射线, 经晶体单色器 C 分光后的强度为 I_0 , 双窗流气式正比计数器 P 探测得的强度为 $I'_0 = \alpha I_0$, α 为探测效率。闪烁计数管 D 探测被样品 M 吸收后的 X 射线强度为 I 。正比计数器使用的气体为氩与 10% 的甲烷, 对 10keV 能量的 X 射线, $\alpha \approx 25\%$, 这可以满足 EXAFS 信噪比要求的较好条件。

由 EXAFS 的定义,

$$\chi_{(k)} = \frac{\mu x - \mu_0 x}{\mu_0 x},$$

其中 μ 为所测元素吸收边高能侧样品线吸收系数, μ_0 为吸收系数的平滑背底(在数据处理过程中获得), x 为样品厚度。 μx 值由测量得到, 即借助于下式:

$$\begin{aligned} \ln \frac{I'_0}{I} &= \ln \frac{\alpha I_0}{(1-\alpha)I_0 e^{-\mu x}} \\ &= \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} + \mu x, \end{aligned}$$

通过双探测器测得 I'_0 和 I , 求出 μx 。式中

$$\ln \frac{\alpha}{(1-\alpha)}$$

为常数, 并不影响 $\chi_{(k)}$ 值。假如在连续谱上出现了特征线(即可认为在某能量处 I_0 上叠加上 ΔI_0), 则

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{I'_0}{I} \right] &= \ln \frac{\alpha(I_0 + \Delta I_0)}{(1-\alpha)(I_0 + \Delta I_0) e^{-\mu x}} \\ &= \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} + \mu x, \end{aligned}$$

与前面表示式结果相同。由上述二式得出相同的 μx 条件是

$$\left[\frac{I'_0}{I} \right] = \frac{I'_0}{I}$$

及 α 值不变, 即要求两个探测器严格线性及正比计数器探测效率 α 值不变。试验表明, 我们所用正比计数器探测系统在探测光强 $I'_0 \leq 8 \times 10^4$ 光子/s, 闪烁计数器在探测光强 $I \leq 4 \times 10^4$ 光子/s 情况下, 可保持良好线性。而正比管的 α 值在不大的能量范围内可认为是常数, 在同一能量处是恒定不变的。正比计数器及闪烁计数器可用于进行脉冲高度(脉高)分析。晶体单色器引起的高次谐波的能量与所需的基波能量成倍数关系, 探测器的能量分辨率是足以将绝大部分高

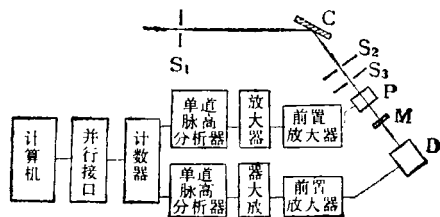


图 1

次谐波切除的。国外常用的双电离室探测器，不能对不同能量 X 射线光子作脉高分析，因而无法去除高次谐波，往往用降低 X 光管的管压的方法来抑制高能 X 射线的产生，但是这会使 X 射线强度大大降低。一般 X 光管的管压最低为 20kV，若取更低的管压，则需改装仪器。探测器测量值若包含高次谐波强度，不仅会影响 EXAFS 振幅大小，而且使消除特征线的工作无法进行，因为高次谐波穿透样品的能力很强，两个探测器探测的强度之比对基波和谐波是不同的，无法保持 $\ln\left(\frac{I_0'}{I}\right)$ 值在出现特征线时不变。用正比计数器及闪烁管的脉高分析系统将谐波去除后，探测的结果则很好。图 2 给出用双探测器采集的 Ni 箔的 K 吸收 EXAFS 谱（其中 I 和 I_0' 的值未标出），这是一个典型的受特征线严重干扰的例子。可以看出，在 Ni 的吸收边附近

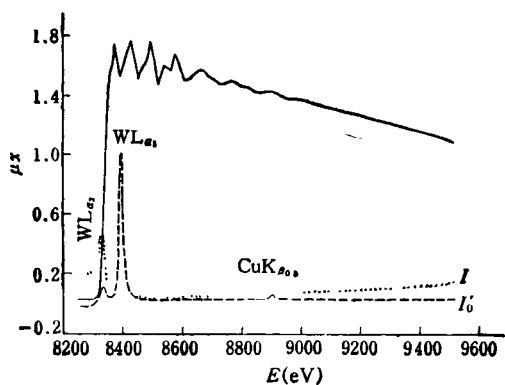


图 2

有很强的 W 的 L_{a1} 和 L_{a2} 特征线，同时还有靶中微量杂质 Cu 的 $K_{\alpha 1}$ 特征线。如果不消除这些干扰就无法得到有用的 EXAFS 谱。上述实验在 RU-1000 转靶 X 光机上进行，采用 Ag 靶，管压为 50kV，管流为 100 mA，用 LiF(220) 作平晶单色器。由 $\ln\left(\frac{I_0'}{I}\right)$ 得到的 μx 曲线中已很好地消除特征线，同时高次谐波也已用脉高分析器切除了。

对于很强的特征线，光强可能超过探测器的线性范围，在这种情况下，可用计数率修正或适当降低管流、管压的办法使 $\frac{I_0'}{I}$ 在线性范围内。实验中使用 100mA 管流，就是为了使 W 的 L_{a1} 线强度不超过探测器的线性区。

使用双探测器测量 EXAFS 谱还可以消除光源不稳定的影响及单色器多重衍射引起的负峰现象^[4]。我们采用这种方法已经成功地测量了一些物质的 EXAFS 谱，获得了它们的原子结构的信息^[5]。

参 考 文 献

- [1] EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications, Edited by B. K. Teo and D. C. Joy, Plenum Press, New York, (1981).
- [2] 陆坤权, 物理学进展, 5(1985), 125.
- [3] 陆坤权, 赵雅琴, 常龙存, 物理学报, 33(1984), 1693.
- [4] 韩福森, 陆坤权, 常龙存, 物理学报, 34(1985), 396.
- [5] Lu Kun-quan, Zhao Ya-qin, Chang Long-cun, Shen Zhi-jing, Huang Wei-wei, Lin Yun-fei Chinese Phys. Lett., 2-3(1985), 113.

(上接第 322 页)

“在管径大小这一点上，中国的音律学比我们更进步了。我们在这方面，简直一点还没有讲到。王子载堉虽然没有解释他的学理，只把数字给了我们，我们却不难推想得之，而且，我们已照样制作了律管，实验所得的结果，可以证明这学理的精确。”¹⁾

事实上，朱载堉不仅列出了大量的有关管口校正的数据，而且确实地阐述了管口校正的学理。只是来华的传教士向西方介绍朱载堉的著作过于简略罢了。²⁾朱载堉在其著作《律吕精义·内篇》卷二《不取管径皆同篇》中完整地叙述了有关的实验步骤、方法和他对实验结果的

解释³⁾。关于朱载堉在自然科学和艺术科学的全面的学术贡献和他在哲学、科学哲学中的卓越见解，可参阅拙著《朱载堉——明代的科学和艺术巨星》(人民出版社，1985 年版)。

- 1) 引文见刘复的论文，《庆祝蔡元培先生六十五岁论文集》上册第 294 页。马容原文载于 *Annuaire du Conservatoire Royal de Musique de Bruxelles*, (1890), 第 188 页。刘复转引自 Maurice Courant, *Essai Historique sur la Musique de Chinois* 第 85—86 页。笔者在北京尚未找到马容的原文和 M. Courant 的著作。
- 2) 戴念祖, 自然科学史研究, 4-2(1985), 99—105.
- 3) 戴念祖, 自然科学史研究, 3-4(1984), 304—315.