

高压下的同步辐射 X 射线衍射研究

查 长 生

(中国科学技术大学基础物理中心)

摘 要

本文概要介绍了利用同步辐射 X 射线光源进行高压 X 射线衍射研究的现状及某些发展趋势。对金刚石压砧作为高压 X 射线衍射的主要研究工具也作了介绍。本文还介绍了作者近年来在国外参加的百万大气压下的 X 射线衍射研究中所取得的新进展。

高压研究在过去一二十年间经历了根本性的变化,这无疑是由于金刚石压砧的发明和发展所带来的。在金刚石压砧的压力已超过地心压力的今天^[1],利用金刚石压砧来进行高压下 X 射线衍射研究,对渴望揭示物质在极大压力范围内的千变万化的特性,从而利用这些特性来为人类造福的科学家们来说是梦寐以求的。但是,用常规 X 光光源来进行这类实验时其效率却是令人沮丧的:拍一张粉末衍射照片往往需时几天甚至一周之久。这是由于金刚石压砧所拥有的圆柱形样品室空间尺寸仅为 $\phi 100 \times 100 \mu\text{m}$ (直径 \times 高度)左右,也即体积为 10^{-3}mm^3 的数量级。在这样小的空间内将填入样品和传递压力的介质以及用来标定压力的内标物质等,而太小的样品以及金刚石本身对 X 射线的吸收造成了极低的衍射强度。我们利用强度极高的同步辐射 X 光光源代替普通的 X 光机来做同样的实验,其数据采集时间将缩短三到四个数量级。这一重大技术进步不仅仅是缩短了实验周期,更重要的是使很多以前所不可想象的高压 X 射线衍射实验现在已经成为可能。

一、压力与金刚石压砧

从物理学的观点来看,压力是改变原子间距的最有效手段。现代物理学的绝大多数理论都是以各式各样的原子之间相互作用力模式为基础的,而原子相互作用力的模式显然决定于原子间距以及结晶学上的对称性。要想检验这些理论的正确性并发展这些理论,利用压力来改变原子间距及其对称性的实验手段显得十分

必要。同时,研究物质的特性,确定其热力学参量固然重要,但从晶体结构的观点来看,跟踪其压力下结构相变的动态过程更有特殊的意义。金刚石压砧提供了很大的压力范围和优良的 X 射线窗口,而同步辐射又使快速数据采集成为可能,这两方面构成了动态分析的基本条件。

自从 Jamieson^[2] 和 Weir^[3] 等人于 1959 年设计了最初的两台金刚石压砧装置分别用于 X 射线衍射和红外测量以来,随着封垫技术的运用和测压手段的不断进步,至七十年代中期,金刚石压砧几乎进入世界的各个高压实验室之中。尽管现今存在着各式各样的设计形式,但其基本结构特点却是共同的:用以调平对齐上下压砧的机构和使压砧相互对顶并挤压封垫的加压机构。不可否认,不同的设计形式在完成目的各不相同的实验中各有其独到之处,其中最值得一提的是 H. K. Mao 和 P. M. Bell^[4] 所设计的金刚石压砧装置(见图 1)。由于该装置采用了带倒角的砧面形式 (beveled anvil) 和优良的机体设计方案,他们首次将在实验室内所能达到的静态压力值推进到百万大气压以上的水平,并在不久前创造了 550GPa ^[1] 的最高纪录。金刚石压砧中压力的测量通常采用二级压力标准,即是将标定过的具有压力敏感物理特性的物质和样品一道放在压力腔内,通过测量这些物质的某一物理特性而间接测知压力。比如 NaCl, W, Ag, Au 等状态方程已知的物质常被用来作为高压下 X 射线衍射实验的压力敏感物质,通过测定它们在高压下的晶格常数而算出其和样品一道所受的压力。红宝石的 R

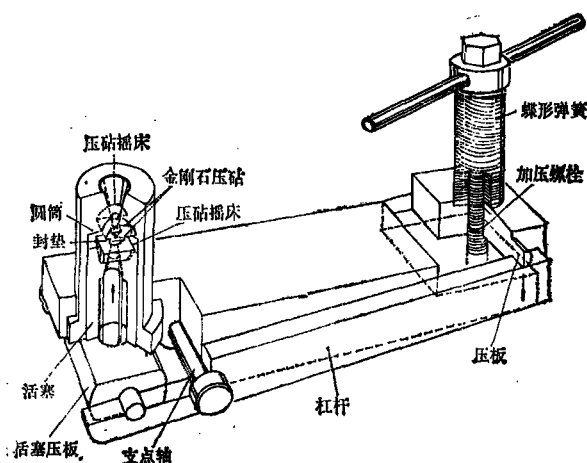


图1 Mao-Bell型金刚石对顶砧装置

荧光随压力的频移则是应用最为广泛的金刚石压砧测压方法，这一压力标准最近已被标定到100GPa以上的流体静压力范围。

二、金刚石压砧上的X射线衍射

高压X射线衍射用的金刚石压砧装置分两

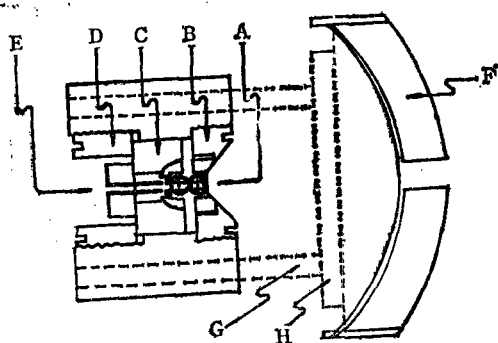


图2 用于X射线粉末衍射实验的金刚石对顶砧装置截面图
A. 金刚石压头; B. 固定活塞; C. 滑动活塞; D. 加压螺母; E. 准直器; F. 照相机; G. 相机支撑杆; H. 相机移动杆

种类型，分别用于单晶衍射和粉末衍射。高压X射线衍射中最广泛使用的仍是粉末衍射方法。典型的粉末衍射实验装置是在图1所示的金刚石压砧装置上装一个专用的X光照相机(图2)，相机半径约50mm左右，衍射角通常为 $\pm 30^\circ$ ，利用胶片记录下样品在高压下的结构信息。有些高压工作者也使用位置灵敏探测器来替代胶片式的X光照相机^[5]。通常称上述两种方法为角分辨X射线衍射法。在同步辐射X射线光源被采用之前，高压工作者们都是使

用普通X光机或转靶X光机的单色光作为光源。如前所述，金刚石压砧的压力腔尺寸极小，微量样品产生的X射线衍射强度太低。为了克服这一困难，人们改用X射线管发出的韧致辐射作为光源，用固体探测器在固定的角度上接收辐射能，并用多道分析器来分辨衍射峰，这就是所谓的能谱X射线衍射法^[6]。通常选用钨靶X光管作为光源，因为它具有强度较为均匀连续光谱。布拉格衍射方程的两种表达式

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda,$$

$$Ed_{hkl} \sin \theta = hc/2 = 6.1993 \text{ keV } \text{\AA},$$

常分别用于角度发散X射线衍射方法和能谱X射线衍射方法。式中 d_{hkl} 是晶面间距， θ 是布拉格角， λ 和 E 分别是X射线波长和光子能量， h 是普朗克常数， c 是光的速度。

三、同步辐射光源的采用

当用转靶X光机来替代普通X光管后，情况当然会更有改善，但毕竟这些光源和同步辐射光源相比还是相形见绌的。在10—60keV的光谱范围内，同步辐射光源的强度几乎高出六个数量级以上。除去极高的强度这一点之外，同步辐射光源上的X射线束还具有准直性好的特点，在用普通X光管作光源的高压X射线衍射实验中，由于X射线是极度发散的，以至于不得不将金刚石压砧放置在几乎贴近X光管的地方，估计距离仅在数厘米之内。而在同步辐射光束线上，金刚石压砧放置的地方距离储存环上的出光口差不多有十来米远，光束在水平方向的发散度仅为1mrad左右。这给X射线准直和样品对齐工作带来了很大的方便。至于能量-强度分布曲线的平滑均匀更是普通X光管所很难达到的，因为普通X光管发出的X射线中总是含有标识谱线。

同步辐射X射线可被利用的能量范围是有限制的。其能量下限约在10keV左右，这主要是由金刚石及样品本身对X射线的吸收造成的。上限一般在50—60keV，这是由同步辐射

本身所能提供的高能光子数以及探测器对高能光子的探测效率决定的。

高压下同步辐射 X 射线衍射研究通常都是采用能谱 X 射线衍射法。因此,实验的基本布置是将金刚石压砧装置放在“白色”光束线通路上,而固体探测器则固定在光束线一侧的某一固定角度上,该角度一般在 20° 以下。这是因为同步辐射 X 射线在储存环平面上是高度偏振的,入射偏振波受电子散射后,散射强度的角分布随 2θ 的增大而急剧下降。

如前所述,同步辐射光源的采用将大大提高数据采集速度,那么用能谱 X 射线衍射法在同步辐射上做高压 X 射线衍射实验时的数据采集时间究竟有多长呢?当然对于各不相同的实验来说是不同的。它取决于诸多的因素:比如样品大小及其衍射性能,光束粗细及强度,探测器及分析系统的灵敏度等等。根据工作在美国斯坦福和布鲁克海文两个同步辐射光源上的高压研究工作者的报告来看,通常的高压研究仅需几分钟的数据采集时间即可得到质量不错的数据,而这种实验一般是在电子能量为 2.5GeV ,束流为 $50\text{—}120\text{mA}$ 的运行条件下获得的。即使象 Ne 这样原子序数很低的物质,在光束直径为 $25\mu\text{m}$ 的情况下用能谱 X 射线衍射法也只用 20min 的时间。据 Skelton 等人的报道^[4],他们在测量 NaCl 的峰值位置和衍射强度时发现峰值位置相对误差在 $0.04\text{—}0.01\%$ 之间,而衍射峰强度相对误差则为 $1\text{—}3\%$ 。误差值的摆动是由计数时间的不等造成的,一般说来,记数速率越大(即探测器接收到的衍射信号越强),计数时间越长,误差就越小。

四、百万大气压下的同步辐射 X 射线衍射实验

金刚石压砧之所以能获得极高的压力,主要是因为金刚石具有极高的硬度和强度从而有可能将压砧面做得很小,而在微小的面积上产生极高的压力相对说来要容易得多。随着压力进入百万大气压范围,压砧面的尺寸也越来越小。一般使用的带倒角形的压砧平面尺寸仅在

$0.3\text{—}0.1\text{mm}$ 左右,压砧面上的压力分布近似于高斯分布,中心压力最高,边缘压力逐渐降低至零。可以想见,如此小的压砧面上的压力梯度是十分惊人的。有人曾测量过^[4],在非静水压条件下最大值可达到 $3\text{GPa}/\mu\text{m}$ 。太大的压力梯度显然是十分不利的,它不但会导致金刚石的破坏,同时也使样品因受到复杂应力而使实验结果复杂化,甚至无法利用这些实验数据,即使是在采用以气体作为压力介质的封垫情况下,压力梯度也不是完全没有的。1986 年以前的同步辐射高压 X 射线衍射实验,毫无例外地使用了较大的人射光束,通常光束的直径约在 $100\mu\text{m}$ 以上。这样粗的光束若入射在压力梯度极大的样品上,所得到的衍射数据是非常不精确的,衍射峰的展宽效应将使我们无法分辨峰值位置及因相变而导致的衍射峰的消长。要想在百万大气压以上的压力范围内获得准确的 X 射线衍射数据,使用极小的人射光束(例如直径 $10\mu\text{m}$ 左右)来测量微小范围内样品衍射也许是唯一切实可行的办法。

影响高压 X 射线衍射实验精度的另一因素是压力测量。粗入射光束的不精确自不待言,即使使用了细入射光束,在用激光激发红宝石的荧光来标定压力时,由于分开进行的实验操作无法保证 X 射线入射点和激光入射点的一致性,测出的压力往往并不是 X 射线衍射点的压力。若使用压缩率数据已知的物质作为压力内标(比如 NaCl),并把它和样品混合放置在金刚石压砧的压力腔中,再用细光束进行 X 射线衍射或许可以避免上述问题,但内标物质较强的 X 射线衍射峰常常和样品衍射峰交叠而影响实验的进行。如果将红宝石粉末均匀地覆盖在被测样品表层,利用入射 X 射线束“就地”激发红宝石荧光来测定压力就避免了上述两个问题,因为这时 X 射线衍射点肯定是和压力测量点相重合的。查长生^[5]等在布鲁克海文同步辐射光源上试验了这一设想,证明同步辐射 X 光激发出的红宝石荧光是相当强的。图 3 是压力为 119GPa 时 X 射线激发的红宝石荧光,它的压力频移规律和用激光激发时是一样的。

基于上述两方面的考虑,美国华盛顿卡内基研究院地球物理实验室的一个小组在 H. K. Mao 博士的领导下,在布鲁克海文国家同步辐射光源上设计了一套百万大气压下 X 射线衍射实验系统,利用 $10\mu\text{m}$ 的细入射光束同时进行 X 射线衍射和红宝石荧光测压,方法快速、准确、可靠。图 4 是该系统平面布置图。如上所述,由于该系统的特征之一是利用 X 射线同时进行衍射和测压,所以系统的平面布置是呈 Y 形,即入射 X 射线光束,固体探测器,荧光测压系统三者的轴线在空间严格相交于一点,而这一点就是样品所在的位置。固体探测器前的准直管口径只有 $30\text{--}40\mu\text{m}$,准直管的尖头伸入到几乎贴近金刚石压砧的地方,其中心严格对

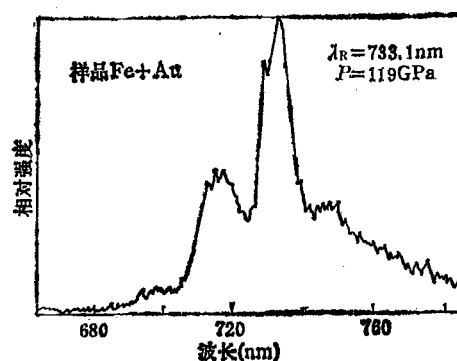


图 3 X 射线激发出的红宝石荧光谱线 (红宝石和样品所处的压力为 119 GPa)

准样品上的 X 射线入射点,这样就避免了大量的金刚石本底散射及 X 射线荧光,使得信噪比

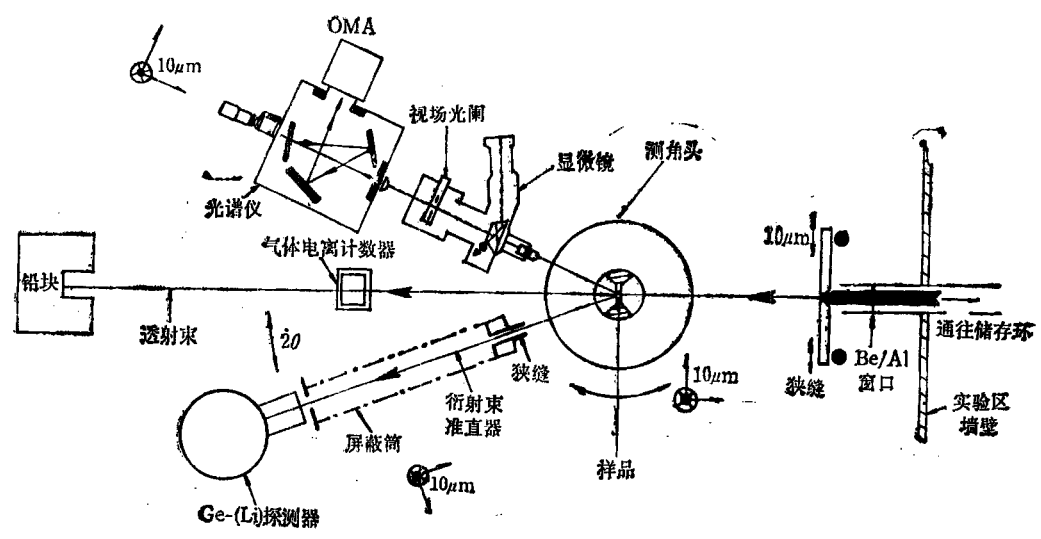


图 4 光束直径为 $10\mu\text{m}$ 的同步辐射高压 X 射线衍射系统图 (一套自行设计的显微荧光光谱系统被用来同时测量 X 射线激发出的红宝石荧光,以标定样品压力)

大为提高,这在样品为原子序数较低的轻元素的 X 射线衍射实验中是至关重要的。一台经特殊设计的显微荧光探测系统放置在另一侧,带视场光阑的显微系统能保证该系统只选取 X 射线入射点上的红宝石荧光。由于入射光束直径只有 $10\mu\text{m}$ 大小,要想使三条轴线在空间准确相交于一点,所进行的调整工作是十分严格的,整个调整工作都是由微机远程控制进行。关于该系统的详细工作情况将有另文发表。该小组的研究人员利用上述系统在不长的时间内完成了十几种样品的高压 X 射线衍射测量,其中包

括 Ne, Ar, Xe, N_2 , H_2O , Au, W, Gd, Si, Fe, U, Al_2O_3 等,压力都在 100 GPa 以上。值得一提的是高压固态 H_2 和 D_2 (氘)的 X 射线衍射实验成功,这无疑是金属氢研制进程中可喜的进展,因为氢的 X 射线衍射的实验研究在这之前还是可望而不可及的事。

五、高压状态方程和固体相变研究

物质的状态方程或者说它的 $P\text{-}V\text{-}T$ 关系及其伴随的相变是表述物质在压力作用下的物理或化学现象的极端重要的依据。实际上是密

度(或者说是体积)而不是压力本身和温度一起是物质特性的重要参数。前面已经说过,现代物理学的许多新理论都是以描述物质内部原子或分子之间的相互作用力为基础的,这些作用力显然与原子或分子之间的距离也即物质的压缩率及其相结构有关。就氢的金属化研究来说,人们预言氢在足够高的压力下将会由分子态转变成金属态,并在撤除压力后能以亚稳态的形式在常压下存在,有人甚至预言它是室温超导材料。自从 Wigner 和 Huntington 于 1935 年提出这个假设以来,由于这个问题所具有的理论意义和潜在的巨大用途,从理论和实验两方面对这个问题的研究一直十分活跃。其中一个十分重要的问题就是到底在多大的压力下氢才会转变成金属态?这里至关重要的一点是要知道氢在分子态和金属态的状态方程。此外考虑到氢、氦以及其它一些气体是大行星(木星、土星、天王星、海王星)的主要组成物,研究它们的 $P-V-T$ 关系对深入了解这些行星的形成演化当然更是具有根本的意义了。

利用高压下 X 射线衍射实验去研究物质状态方程和结构相变的基本做法是记录样品的衍射峰随压力的增长而产生的移动,这种移动反映出晶格常数和晶面间距的缩小。随着压力的增加,衍射峰不但移动,其相对强度有时也发生变化而最终导致新旧衍射峰的消长,这表明物质是发生了结构相变。最明显的例子是某些碱卤化合物在高压下的 B_1-B_2 结构相变,即由 NaCl 型结构向 CsCl 型结构的相变。通常这类相变会持续一个小的压力范围而出现两相共存的区域。图 5 即是 KI 的能谱 X 射线衍射谱在 0.83—3.17 GPa 压力范围内的变化情况。在压力低于 1.8 GPa 这个相变压力之前,我们看到只有 B_1 相的(200)峰出现在大约 22 keV 左右的地方;当压力达到 1.8 GPa 而使 KI 进入两相共存区时,我们看到 B_2 相的(110)峰也出现在约 25 keV 的地方,而这时的 B_1 相的(200)峰的相对强度则降低了;进一步升高压力,使之越过两相共存区, B_1 相的(200)峰则消失了。图 5 中的第三个位于 26 keV 以上的衍射峰是用

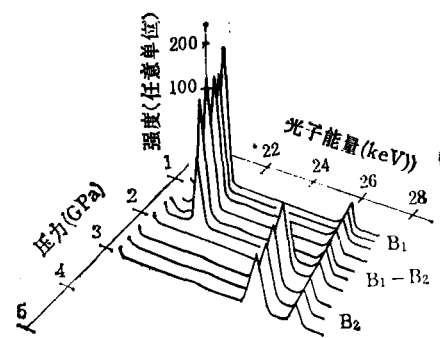


图 5 碘化钾在 B_1 到 B_2 的相变时的 X 射线衍射谱 (相变是通过改变压力来引发的)

来作为压力内标的 NaCl 的(200)峰,我们可以看到它的峰值位置是随压力而移动的。

利用同步辐射来做高压 X 射线衍射实验虽然基本做法和一般 X 射线衍射法没有很大区别,但由于同步辐射的高强度光束,使得原来所不能做到的事现在有可能做到了。Skelton^[10] 等人在 1983 年利用斯坦福同步辐射光源对 CuBr 在高压下的 X 射线衍射实验初步揭示了 CuBr 在高压下会分解成 Cu 和 $CuBr_2$, 从而为数年前发现的 CuCl 在压力下电导率提高很多的现象提供了佐证,而当时有很多人却认为 CuCl 有可能是压力下的高温超导体。没有同步辐射的高强度 X 光,这个实验是很难完成的。由于强度高,数据采集速度快,使得研究相变动力学有了可能。例如 Furnish 等人^[11] 在康奈尔同步辐射光源上研究橄榄石向尖晶石的相变机制时,通过跟踪几个衍射峰相对强度的变化,成功地区分出了两种可能的相变机制。一种是扩散所支配的过程,包括成核和随后的新相的生长;一种是马氏体化过程,主要包括阳离子的重新排列。从相变演变期间内所记录到的能谱 X 射线衍射谱上可以看出,后一种过程显然是占优势的。同步辐射 X 射线衍射方法特别是在那些相变发生的时间间隔短于通常测量时间的相变动力学研究中显示出优越性。如果晶体结构是已知的,那么衍射峰的强度实际上就反映出相变过程中各相的相对体积百分数,利用这个百分数代入所谓的 Avrami 方程,就可以求出方程中的某些未知参数,而这些参数则反映出

相变的动力学过程^[2]。

同步辐射高压X射线衍射研究已经越来越广泛地被人们所采用,除了通常意义上的X射线衍射实验以外,高压下的扩展X射线吸收边精细结构(EXAFS)实验也被成功地用于高压下的结构分析^[3]。而最引人注目的前景是高温、高压X射线衍射实验与同步辐射光源的结合,给地球和材料科学研究开辟了良好的前景。材料科学和地球科学的很多课题是和高温、高压紧密相连的,因此在金刚石压砧上产生高温是近几年高压技术研究中的重要课题之一。而金刚石压砧上的微区高温、高压技术要求非常快速地进行数据采集,无疑在同步辐射光源上进行这类实验要有利得多。此外,现有的多道分析器在以时间尺度方式进行操作时,还可望将数据监测的时间间隔提高到微秒的尺度,这就有可能使我们越来越接近于探测到物质在相变点附近的详细变化。象石墨在高温、高压下

转变成金刚石这样的动态相变过程的细节或许某一天会以X射线电影的形式展现在我们的面前,这难道不是一种合乎逻辑的设想吗?

- [1] J. A. Xu, et al., *Science*, 13 Jun, (1986), 1404.
- [2] J. C. Jamieson et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 30(1959), 1016.
- [3] C. E. Weir et al., *J. Res. Natl. Bur. Stand., A*, 63(1959), 55.
- [4] H. K. Mao, et al., *Carnegie Institution of Washington Year Book*, Vol. 77(1978), 904.
- [5] Y. Fujii et al., *J. Appl. Cryst.*, 13(1980), 284.
- [6] B. C. Giessen et al., *Science*, 159(1968), 973.
- [7] E. F. Skelton, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 54-4(1983), 403.
- [8] P. M. Bell, et al., *Science*, 226(1984), 542; K. A. Goettle et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 56(1985), 1420.
- [9] C. S. Zha et al., *National Synchrotron Light Source Annual Report 1986*, BNL USA, 337.
- [10] E. F. Skelton et al., *Phys. Lett.*, 94A(1983), 441.
- [11] M. D. Furnish et al., *J. Geophys. Res.*, 88(1983), 333.
- [12] C. N. R. Rao et al., *Phase Transition in Solid*, McGraw-Hill, New York, (1978).
- [13] R. Ingalls et al., *Phys. Rev. Lett.*, 40(1978), 334.

《中国近代物理学家论文选》正在组织编纂之中

中国近代物理学家论文是中国近代科学史和文化史的重要内容之一。《中国近代物理学家论文选》一书旨在收集、整理上半世纪我国著名物理学家的代表性著作,记录近代物理学在中国发展足迹,记载上半世纪物理科学名人的功绩,以激励后来者。编辑出版本书也是关系到我国近代科学史和文化史研究的百年大计。鉴于近代物理学家中有的已不在人世,大部分已到古稀之年,因此及时地收集、整理他们的论文的工作已迫在眉睫。

中国科学院自然科学史研究所物理学和化学史研究室近年正在组织编纂《中国近代物理学家论文选》一书。该书所选录的论文为国内某一学科的开创或奠基之作,或在国际学术界有过较大影响,或有重要发现或论证,或有较高科学史意义并值得保存者。所收录的论文为1900—1952年间发表的作品。

本世纪上半叶我国物理学论文几乎全部以外文发表,大量论文散见于欧美各种学报。今天收集、整理这些论文的任务虽然艰巨,但若今天不为,百年之后将会更加困难,甚至连人名拼音都无从考证。因此,该书的编译出版将是我国物理学和物理学史界的一件大好事。

经初步调研,拟入选物理学家近150人(包括外籍华人物理学家),其中约70位早年物理学家已卒。在

入选的物理学论文中有早在1907年获德国波恩 Friedrich-Wilhelms 大学博士学位李复几的博士论文,有1914年在美国芝加哥大学获博士学位的李耀邦的博士论文,以及胡刚复、丁西林、颜任光、饶毓泰、叶企孙、吴有训、周培源、严济慈、钱三强、黄昆、李书华、吴大猷、任之恭、吴健雄、杨振宁、李政道等人的论文。限于篇幅和出版的困难,该书在所收录的每个物理学家名下编译其一个或几个研究方面最有影响的学术论文1—3篇,其中包括物理学家肖像、准确有据的学术评传、原始论文的译文、学术著作与论文详目。无疑,该文集将重新唤起人们对已被遗忘的物理学家们的记忆。

中国近代物理学家论文(1900—1952)的收集、整理与研究这个课题已列为中国科学院自然科学史研究所的重点项目,并获得国家自然科学基金的资助。该课题组负责人及该书主编为中国科学院自然科学史所物理学史和化学史研究室主任戴念祖。为了编撰该书,已成立了一个全国性编委会,由赵凯华、朱照宣、潘永祥、李国栋、王殖东、汪世清、周衍勋、杨仲誉、周仲璽、刘元亮等30余人组成。1989年底将完成该书中文简体字本的清稿工作,1990年底将完成该书外文本清稿工作。全书约200万字,分为四卷本出版。这本书的编译成功,将是我国在近代自然科学方面的第一本《原始资料集》。(钟鸢诗)