

同步辐射讲座

第一讲 同步辐射 XAFS 实验站及其应用*

韦世强¹ 谢亚宁² 徐法强¹ 胡天斗² 刘文汉¹ 刘涛²

(1 中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

(2 中国科学院高能物理研究所北京国家同步辐射实验室 北京 100039)

摘 要 介绍了北京和合肥同步辐射 XAFS 实验站的性能参数和结构特点,以及在物理、化学、材料和生命科学等研究领域的应用,便于国内广大用户更好地利用其开展高质量的研究工作。

关键词 XAFS,同步辐射实验站

SYNCHROTRON RADIATION XAFS STATION AND ITS APPLICATIONS

WEI Shi-Qiang¹ XIE Ya-Ning² XU Fa-Qiang¹ HU Tian-Dou² LIU Wen-Han¹ LIU Tao²

(1 National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

(2 Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The performance and parameters of the XAFS stations in the Beijing and Hefei Synchrotron Radiation Laboratory are described in detail, so that XAFS users in China can design their measurements well in advance. In addition, XAFS applications in physics, chemistry, material science and biology are reviewed.

Key words XAFS, synchrotron radiation station

1 引言

XAFS(X-ray absorption fine structure, X射线吸收精细结构)技术是同步辐射应用的最重要领域之一^[1,2]. XAFS现象只决定于短程序的相互作用,不需要样品具有长程有序结构,并且元素的X射线吸收具有元素特征,可以通过调节X射线的能量,对凝聚态物质的复杂体系中各种元素的原子周围环境分别进行研究,给出吸收原子邻近配位原子的种类、距离、配位数和无序度因子等结构信息,在物理、化学、材料和生命科学等领域有广泛的应用并解决许多重要问题^[3,4]. 尤其是高亮度的第三代同步辐射(10^{18} 光子/s)的使用和XAFS方法的新发展^[5-10],使原子XAFS能够观察原子的价态电子电荷量微小变化(精度达 $0.01e$),考察表面吸附原子与衬底的相互作用及电荷的转移情况;X射线磁圆二色谱(XMCD)具有元素特征,能够研究半导体材料和生物样品中原子的电子结构受环境的影响;超快X射线吸收和衍射谱,采集一个XAFS谱可以在微秒量级时间完成,直接观察材料中的原子和电子的动力学过程;微区

XAFS利用特殊的光学聚焦可进行尺寸为微米量级的XAFS研究。

在世界各国的同步辐射储存环上,XAFS站的数量最多,开展的研究工作和发表的文章数都占有相当大的比重.在其他常规结构分析手段难以提供有意义的结构信息的情况下,XAFS仍能给出像催化剂、非晶材料、液态物质、生物样品等大无序体系的结构参数.我国的北京和合肥两个同步辐射XAFS站已向用户开放使用,上海的第三代同步辐射光源正在建设,预示着我国会有更多的光源时间提供给用户开展研究,为推动我国XAFS研究向前发展作贡献。

2 XAFS的基本原理

2.1 XAFS的产生

任何物质对X射线都有吸收,吸收的大小由该

* 国家自然科学基金(批准号:10174068)资助项目、中国科学院“百人计划”资助项目

2001-02-16收到初稿,2001-03-01修回

物质的吸收系数 μ 表示

$$\mu_x = \ln I_0 / I, \quad (1)$$

(1)式中 x, I_0, I 分别表示样品厚度、入射光强度、透射光强度.在某能量位置上,吸收系数陡增,此时光子能量正好对应于物质中某元素内壳层电子的束缚能,这位置称为元素的吸收边.在边的高能侧,吸收系数以一定幅度的振荡形式下降,可延续到边后 1000eV,该振荡从边后 50—1000eV 区间称 EXAFS. XANES 指能量区间为边前 30eV 至边后 50eV.

2.2 单散射理论

XAFS 产生的物理图像用单散射模型表示如图 1.原子 A 吸收 X 射线后,内层电子由 n 态激发出来向外射出光电子波,此波在向外传播过程中,受到邻近几个壳层上配位原子的作用而被散射,散射波与出射波的相互干涉改变了原子 A 的电子终态,导致原子 A 对 X 射线的吸收在边后出现振荡现象.采用偶极跃迁近似^[11],则原子 A 的吸收系数为

$$\mu = 4N_0\pi^2 e^2 (\omega/c) |M_{fs}|^2 \rho(E_f), \quad (2)$$

式中 N_0 为单位体积原子 A 的数目, ω 为 X 射线光子频率, $\rho(E_f)$ 是终态 f 的态密度, $|M_{fs}|^2 = |f|\mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}|_s|_f$, $\mathbf{p}, \boldsymbol{\varepsilon}$ 分别为电子动量、X 射线电矢量, s, f 分别为电子的初态和终态.

现在 EXAFS 的通用表达式为

$$\chi(k) = \sum_j N_j F(k, \pi) S_0^2(k) k R_j^2 \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2R_j/\lambda(k)) \sin[2kR_j + \phi_j(k)], \quad (3)$$

k 为光电子波矢, N_j 为 j 壳层原子数, $S_0^2(k)$ 为振幅衰减因子, R_j 为 j 壳层原子与中心原子距离, $F(k, \pi)$ 为振幅函数, $\lambda(k)$ 为非弹性散射的平均自由程,

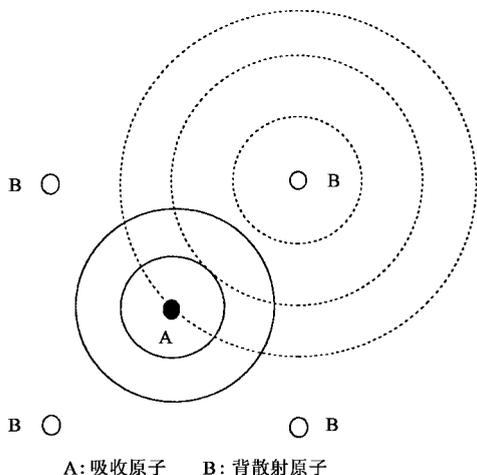


图 1 EXAFS 单散射模型

σ_j 为热无序因子, $\phi_j(k)$ 为相移函数.

3 XAFS 实验的基本步骤

3.1 同步辐射 XAFS 装置

图 2 为透射法的同步辐射 XAFS 装置简图,它主要由光源、单色器、样品台、测量系统和控制系统五大部分组成.

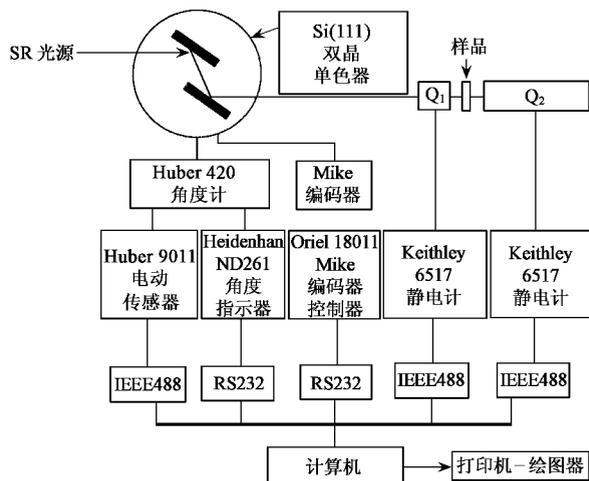


图 2 同步辐射 XAFS 装置

从同步辐射光源发出的 X 射线经过 Si(111) 双晶单色器后,通过前电离室测量入射光强 I_0 . X 射线透过样品后,用后电离室测量透射光强 I (使用两台 Keithley 6517 静电计分别测量前后电离室内的离子化电荷).全部实验数据和参数由 XAFS 数据采集软件通过计算机的各种通信接口 (IEEE488, RS232) 采集到计算机中.

3.2 样品制备

XAFS 实验方法几乎可以研究所有凝聚态物质,如超导材料、磁性材料、铁电材料、纳米材料、催化材料、生物材料等等.对透射 XAFS 探测模式,实验样品可以是薄膜、粉末和液体,但最佳的样品厚度应满足吸收台阶高度 $\mu_T x \approx 2.6$, μ_T 为元素吸收系数.必须注意,样品应均匀、无裂缝和孔洞,否则会引起 XAFS 的测量误差.对粉末样品,需过 400 目以上的筛.对于吸收系数很大的样品,可将其粉末与低原子序数的材料如氮化硼等混合,达到要求的 μx 值.

4 北京和合肥同步辐射 XAFS 实验站的结构和性能参数

北京同步辐射装置 4W1B 是一条为 XAFS 实验

优化设计的光束线,其光源为一个单周期超导扭摆磁铁(Wiggler),在储存环电子能量为2.2GeV时其辐射的临界能量为5.8keV,单色光从固定出口型Si(111)双晶单色器输出,1991年向用户开放使用,其主要性能参数列入表1.合肥同步辐射装置的储存环电子能量为0.8GeV,其辐射的临界能量为2.4keV,1999年向用户开放使用,主要性能参数见表1^[12].

表1 北京4W1B和合肥U7C光束线的主要性能参数

各项技术指标	合肥光源	北京光源
储存环能量	0.8GeV	2.2GeV
环电流	160mA	100mA
超导Wiggler	6T	1.5T
单色器接收角($H \times V$)	$1 \times 0.1 \text{ mrad}^2$	
单色器	Si(111)平面双晶	Si(111)平面双晶
光斑尺寸	$12 \times 1 \text{ mm}^2$	$15 \times 1 \text{ mm}^2$
能量分辨率($\Delta E/E$)	3×10^{-4}	3×10^{-4}
可用能量范围	4.1—13.0keV	4.0—22keV
最大光子通量	$3 \times 10^9 \text{ ph/s}$	$1.3 \times 10^{10} \text{ ph/s}$
探测系统	电离室充连续流动混合气体,Keithley Model 6517 Electrometer	

目前,北京XAFS实验站具有三种XAFS实验测试方法:常规透射XAFS测试方法、荧光XAFS测试方法及全电子产额XAFS测试方法.常规透射法可以测量K吸收边的21—33号元素和L吸收边的51—80号元素.荧光实验采用了Lytle公司生产的荧光电离室为探测器,在本实验站的光强条件下,痕量元素的检测限可达到0.01%左右.合肥XAFS实验站具有两种XAFS实验测试方法:常规透射XAFS测试方法和原位XAFS测试方法.常规透射法可以测量K吸收边的20—43号元素和L吸收边的51—100号元素.

XAFS实验数据用华盛顿大学编写的UWXAFS3.0软件包和中国科学技术大学万小红和韦世强编写的USTCXAFS1软件包进行分析处理^[13,14].图3和图4分别为实测的合肥U7C光束线流强曲线和EXAFS全谱.

5 北京和合肥同步辐射 XAFS 实验站的应用

5.1 在物理学研究中的应用

图5为在北京同步辐射XAFS站利用荧光XAFS探测方法测量在SiO₂衬底上外延生长10和105nm Pt薄膜的荧光EXAFS谱.显而易见,10nm和105nm厚的Pt薄膜的L_{III}吸收边的荧光EXAFS谱的EXAFS

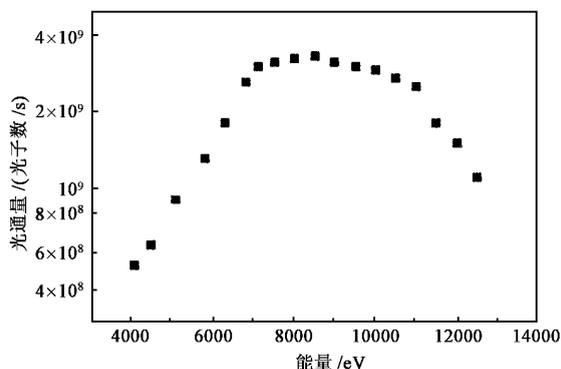


图3 合肥XAFS实验站的流强全谱

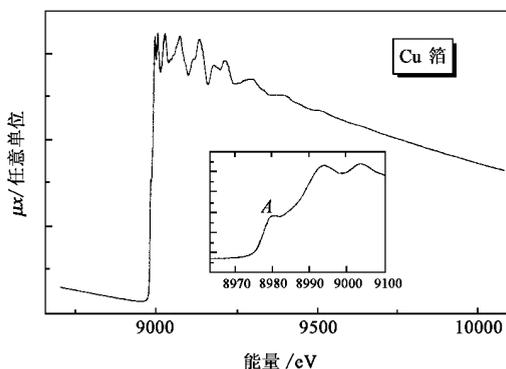


图4 Cu箔的EXAFS和近边谱

振荡峰形状基本相似,只是10nm Pt样品的信噪比略低.结果表明,在很薄的Pt膜中,Pt原子的近邻配位环境结构与金属Pt的相近.

5.2 在化学研究中的应用

我国一次能源73%来自煤炭.如何洁净、高效和合理地利用煤炭资源是我们进入21世纪的重大任务,其关键问题是了解煤转化催化剂的制备、结构与反应性能之间的关系.图6为化学还原法制备的

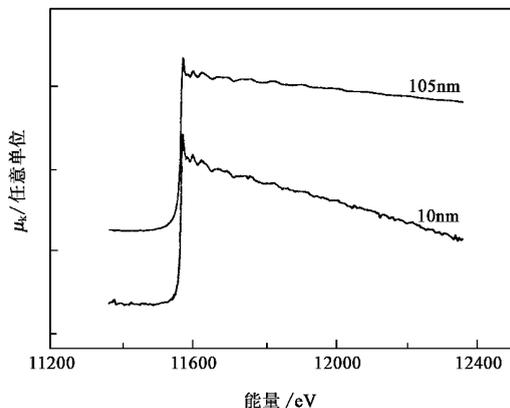


图5 10nm和105nm外延生长Pt薄膜的L_{III}吸收边的荧光XAFS谱

NiB 和 NiP 超细非晶态合金催化剂在不同退火温度处理后的径向结构函数曲线^[15]。XAFS 结果定量地表明,对 NiB 和 NiP 超细非晶态合金的初始样品,第一近邻 Ni—N 配位的平均键长 R_j 约为 0.271nm,其结构无序度 σ_s 很大,分别为 0.033 和 0.028nm。在 570 和 623K 温度退火后, NiB 样品晶化生成纳米晶 Ni₃B 和纳米晶 Ni 亚稳物相, NiP 超细非晶合金则晶化生成多晶金属 Ni 和部分晶态 Ni₃P 混合物相。在 773K 退火且近于完全晶化的情况下, NiB 样品晶化为金属 Ni,其结构与 Ni 箔的基本一致,但 NiP 样品的 Ni—Ni 配位的 σ_s 还较大,仍为 0.0125nm,说明由于 P 元素的存在,导致晶化生成的金属 Ni 晶格产生很大的畸变。

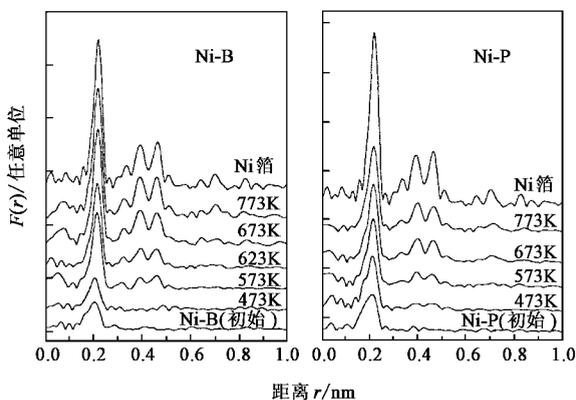


图6 NiB 和 NiP 超细非晶态合金在不同温度退火后的径向结构函数

5.3 在生命科学中的应用

金属-血清蛋白的结构研究是生命科学领域的一个重要课题,这对于揭示生命代谢的作用机理有重要意义。图7为人血清白蛋白 HSA 和牛血清白蛋白 BSA 中锌元素的荧光 XAFS 谱,通过与模型化合物的 XAFS 谱进行比较,表明血清白蛋白中的 Zn^{2+} 离子的第一近邻配位由 4 个氮原子配位组成的四面体结构,排除了胱氨酸(Cys)硫原子优先与 Zn^{2+} 离子配位的可能性^[16]。

5.4 在材料科学研究中的应用

图8为机械合金化制备的 $Fe_{100-x}Cu_x$ ($x=0, 10, 20, 40, 60, 70, 80, 100$, x 为原子百分比)样品的 Fe 和 Cu 原子的径向结构函数曲线^[17]。结果表明,球磨 160h 后, $Fe_{100-x}Cu_x$ ($x \geq 40$) 的 Fe 原子近邻配位结构从 bcc 转变为 fcc,但 Cu 原子的近邻结构保持其 fcc 不变。与之相反,在 $Fe_{80}Cu_{20}$ 和 $Fe_{90}Cu_{10}$ ($x \leq 20$) 样品, Fe 原子的近邻配位保持其 bcc 结构,而 Cu 原子的近

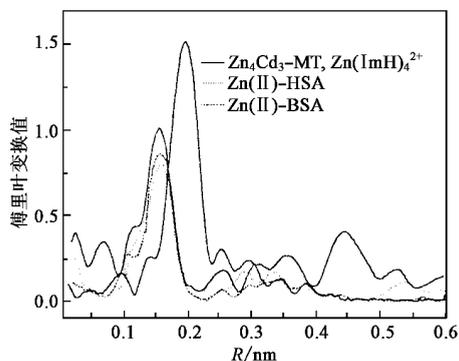


图7 血清白蛋白试样和模型化合物的 XAFS 结果

邻配位结构从 fcc 转变为 bcc 结构。拟合计算获得的结构参数还表明, fcc 结构的 $Fe_{100-x}Cu_x$ 的 Debye-Waller 因子 α (0.0099nm) 比 bcc 结构的 $Fe_{100-x}Cu_x$ 的 α (0.0081nm) 大得多。在同一 $Fe_{100-x}Cu_x$ ($x \geq 40$) 样品中, Fe 原子的 σ (0.0099nm) 比 Cu 原子的 σ (0.0089nm) 大,这说明机械合金化的 $Fe_{100-x}Cu_x$ 不能形成均匀的固溶体合金,是由 Fe 富集区和 Cu 富集区组成的。

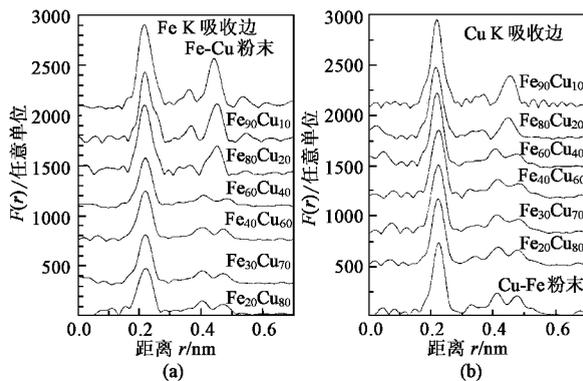


图8 $Fe_{100-x}Cu_x$ 样品的 Fe 和 Cu 原子的径向结构函数

5.5 原位 XAFS 方法在研究中的应用

原位 XAFS 研究金属 Ga 从液氮温度至熔态温度区间的结构变化,图9为不同温度下金属 Ga 的径向结构函数曲线^[18]。对液态金属 Ga 无序体系,采用非对称的原子配位分布给出的 EXAFS 公式进行拟合计算获得如下结果:液态 Ga (305K) 样品,其平均距离 $R_j = 0.292nm$, $N = 9.8$, $\sigma_j = 0.019nm$ (为结构无序 σ_s 与热无序 σ_T 之和),不存在 $R = 0.244nm$ 的短 Ga—Ga 键,但第一配位层中的 Ga 原子分布在离平衡距离 R_j 较宽的 R 值范围,相对固态样品,其键长增加 0.02nm 左右,配位数多 2—3 个原子。这一结构参数结果能较为合理地解释金属 Ga 固-液相变的结构变化和密度增加,认为在固-液相变过程中,

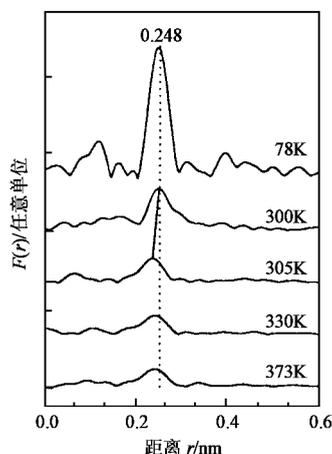


图9 不同温度下金属 Ga 的径向结构函数曲线



Ga 原子周围由扭曲的体心立方配位(配位数为 7)逐渐过渡到正交四方配位(配位数为 10)。

参 考 文 献

[1] Abstract of XAFS XI. Japan :Ako 2000
 [2] Kincaid B M ,Eisenberger P. Phys. Rev. Lett. ,1975 34 :1361
 [3] Koningsberger D C ,Prins R. X-ray Absorption ,Principles ,Applications ,Techniques fo EXAFS ,SEXAFS and XANES. John Wiley and Sons ,Inc. 1988 211
 [4] Lytle F W ,Sayers D E ,Stern E A. Physica B ,1989 58(1) :701

[5] Oyanagi H ,Kolobov A ,Tanaka K. J. Synchrotron Rad. ,1998 ,5 : 1001 ;1999 6 :155
 [6] Wei S Q ,Oyanagi H ,Sakamoto K T *et al.* Phys. Rev. B ,2000 ,62 : 1883 J. Appl. Phys. 1997 82 :4810
 [7] Alagna L ,Goulon J *et al.* Phys. Rev. Lett. 1998 80 :4799
 [8] Gracing Imanishi A ,Ohta T *et al.* Surf. Sci. ,1998 407 :282
 [9] Fast Sole V A *et al.* J. Synchrotron Rad. ,1999 6 :174
 [10] Micro Heald S M *et al.* J. Synchrotron Rad. ,1999 6 :347
 [11] Brown M *et al.* Phys. B ,1977 ,15 :738
 [12] 刘文汉 徐法强 韦世强等. 物理 2000 29 :42 [Liu W H ,Xu F Q ,Wei S Q *et al.* Wuli (Physics) 2000 29 :42 in Chinese]
 [13] Stern E A ,Newville M ,Ravel B *et al.* Physica B ,1995 208&209 : 117
 [14] 万小红 ,韦世强. 中国科学技术大学 XAFS1.0 软件包 ,1999 [Wan X H ,Wei S Q. USTCXAFS2.0 Software Packages ,1999 in Chinese]
 [15] 韦世强 李忠瑞 殷士龙等. 科学通报 ,2000 45 :1943 [Wei S Q ,Li Z R ,Yin S L *et al.* Chinese Science Bulletin 2000 45 :1943 (in Chinese)] ; Wei S Q ,Qyannagi H ,Li Z R *et al.* Phys. Rev. B , 2001 63 224201
 [16] Wei S Q ,Oyanagi H ,Wen C E *et al.* J. Phys. CM ,1997 9 :11077
 [17] 周永洽 张喜全 贺进田等. 高等学校化学学报 ,1997 ,18 : 85 [Zhou Y Q ,Zhang X Q ,He J T *et al.* J. of Chem. in University , 1997 ,18 85(in Chinese)]
 [18] Wei S Q ,Oyanagi H ,Liu W H *et al.* J. Non-Crystalline Solids , 2000 275(3) :160

· 书评和书讯 ·

科学出版社物理类图书精品推荐

书 名	作(译)者	定价	出版日期	发行号
驻电极	夏钟福	48	2001 年 11 月	O - 1370
现代压电学(上册)	张福学等	28	2001 年 9 月	O - 1349
先进光学制造技术	杨力	48	2001 年 9 月	O - 1343
经典力学	张启仁	38	2001 年 12 月	O - 1356
等离子体粒子模拟	邵福球	16	2001 年 12 月	O - 1522
湍流研究最新进展	王晋军	32	2001 年 2 月	O - 1233
弹塑性系统的动力屈曲和分叉	韩强	20	2000 年 3 月	O - 1167
非线性系统的周期振动和分岔	张伟等	35	2001 年 12 月	O - 1413
非线性物理理论及应用	周凌云等	18	2000 年 3 月	O - 1133
非线性与量子光学(第二版)	谭维翰	56	2000 年 11 月	O - 1199

即日起,欢迎各界人士邮购科学出版社各类图书(购书免邮费)。凡订阅《物理》杂志全年者,将在购书时享有一定优惠。

请按以下方式与我们联系:

电 话 (010) 64011127 64002234 传 真 (010) 64034622

电子邮件 directselling@sina.com

通讯地址 北京东黄城根北街 16 号 科学出版社 邮政编码 100717

联系人 卢秀明

同时欢迎访问科学出版社网址: <http://www.sciencep.com.cn>