

同步辐射 X 射线衍射技术

赵越超

(续前)

3. 微晶 X 射线衍射技术

顾名思义,微晶 X 射线衍射技术是一种应用于研究微小晶体的结构的衍射技术。这里的微晶有两种含义:其一是微小的单晶体,它们的尺寸在亚毫米以下;其二是样品是多晶的,但其总体积很小,也在亚毫米以下。在很多情况下,我们很难得到较大而完美的单晶体。况且,有些单晶体如某些生物单晶体本来体积就很小。另一方面,由于样品的物理条件的限制,要求样品的体积只能很小。例如我们需要把超高压(一百万大气压以上)加到样品上,这时,样品被封装在金刚石对顶压砧里,并要求样品的体积必须小到 10^{-16}cm^3 才有可能达到这样高的压力。

样品的体积越小,对 X 射线的总的散射能力就越小,衍射强度越弱。显然,为了实现微晶 X 射线衍射研究,对 X 射线源的亮度有要求。为了比较不同材料的对 X 射线的散射能力,我们引入一个量 P ,称为散射本领, $P = (F_{000}/V_c)^2 V_s \lambda^3$,这里 F_{000} 和 V_c 分别是样品晶胞内的电子数和晶胞体积, V_s 是样品被 X 射线照射的体积, λ 是 X 射线波长。对于能获得有用信息的 X 射线衍射实验,要求 $P = 10^{16} - 10^{17}$,但是,对于微晶体, P 要小得多。例如,对于 $800\mu\text{m}^3$ 的沸石样品和 $\lambda = 1.74\text{Å}$, $P = 3 \times 10^{14}$;对于 $2.2\mu\text{m}^3$ 的 CaFe_2 样品和 $\lambda = 1.56\text{Å}$, $P = 1.3 \times 10^{13}$ 。在实验上有两种方法能探测到足够作晶体结构分析的信号,其一是需要高亮度的光源,即必须要求入射到样品的 X 光的强度与常规 X 光的强度比为 10^2 至 10^5 ,只有高亮度的同步辐射才能满足这个要求。其二是延长采集衍射谱的时

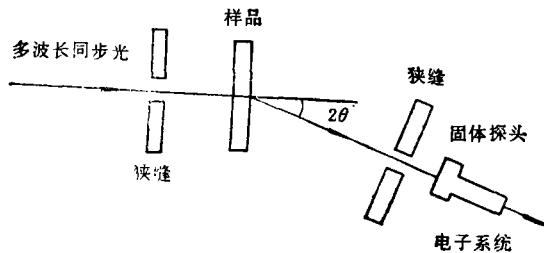


图 5 同步辐射 EDXRD 法的实验装置示意图

间,微晶 X 射线衍射的采谱时间是常规 X 射线衍射的采谱时间的 $10^2 - 10^5$ 倍,这显然是不切实际的。

同步辐射微晶 X 射线衍射有两种实验方法,根据 Bragg 衍射条件, $2d \sin \theta = \lambda = 12.4(\text{keV})/E$, 式中 θ 是衍射角, d 是晶体的晶面间距, λ 是 X 射线波长, E 是 X 射线的能量。用一束单波长 (λ 固定) 的 X 射线照射到样品上,探测不同角的信号,就可得到不同 d 的衍射数据,这个方法称为角度分散 X 射线衍射法(简称 ADXRD);另一方面,以一束连续波长的 X 射线照射到样品上,将具有能量分辨能力的探测器(如半导体探头)固定在某个合适的 θ 角上,收集各个 E 的衍射峰,就可得到不同 d 的衍射数据,这个方法称为能量分散 X 射线衍射法(简称 EDXRD)。ADXRD 法对 d 值的确定的精度较高,一般可得 $d/\delta d = 10^3$,这里 δd 是 d 的精度。由于受探测器的本征能量分辨率的限制,EDXRD 法对 d 值的确定的精度不如 ADXRD 法,但也可达到 $d/\delta d = 10^4$ 。可是,EDXRD 法的实验数据采集效率比 ADXRD 法要高许多,因而在微晶 X 射线衍射工作中常用 EDXRD 法,例如对于微单晶的结构研究,近年发展起来的有白光劳厄法。另外,EDXRD 法所用的设备比 ADXRD 法的设备要简单许多。

我们来看一个同步辐射微晶 X 射线衍射的实例。图 5 是同步辐射 EDXRD 法的实验装置原理图,图 6 是在三百六十四万大气压下钨的 EDXRD 衍射谱,样品的体积只有 $0.04\mu\text{m}^3$,采谱时间为 5 小时,请注意,理论上地球中心的压力为三百六十一万大气压。如果采用常规的 X 光源作这些实验,则采谱时间需要五个数量级以上。目前,有报道说用同步辐射 EDXRD 法测量到直径为 420Å 的铀的衍射谱,其 P 值为 1.8×10^{10} 。这表明,若用常规的 X 光机采集到同样的衍射谱,所需的时间必须是同步辐射的采谱时间的 10^6 倍。

4. 核共振 X 射线衍射技术

在人们熟知的 X 射线衍射结构分析理论里,物质的原子是 X 射线的散射体, X 射线受原子内壳层电子的散射,我们可利用其中的相干散射部分对 X 射线衍射谱的贡献进行晶体结构分析。另一方面,原子核也与 X 射线有相互作用。原子核具有能级结构,若一束能量等于原子核能级差的 X 射线入射到物质时,原子核会被激发从基态跃迁到能量较高的激发态,然后退

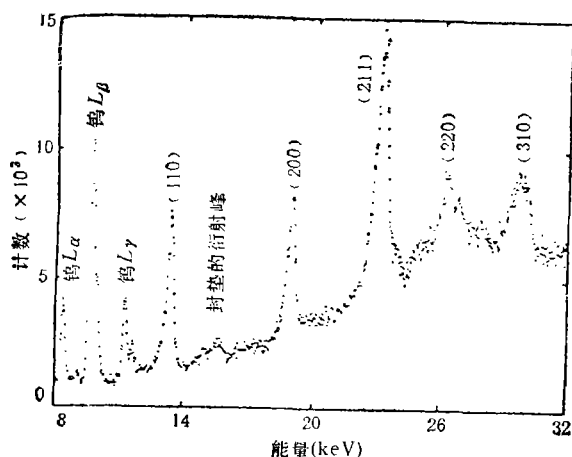


图6 364 万大气压下铁的 EDXRD 衍射图,样品的体积为 $0.04\mu\text{m}^3$, 采谱时间为 5 小时

激跃迁回能量较低的态。原子核有两种退激过程,一种是发射能量等于原子能级差的光子,另一种是通过原子核的电磁场与原子内壳层电子的作用将电子激发。前者称为共振发射,后者称为内转换过程。共振发射就是核共振 X 射线衍射的出发点。以 ^{57}Fe 为例,它的第一激发态的能量是 14.4keV,我们可以认为,物质的原子核也是 X 射线散射体。如果这些共振核周期地排列起来,即形成共振晶体,并且满足 Bragg 条件 $2d \sin \Theta = \lambda$,就会发生核共振 X 射线衍射。

但是,原子核对 X 射线的散射与核外内壳层电子对 X 射线的散射是有差别的:一是原子核激发态的寿命(10^{-9} — 10^{-8} 秒)比电子激发态的寿命(10^{-11} 秒)大得多;二是原子核的激发态的能级自然宽度比电子的能级宽度窄得多。例如,对于 ^{57}Fe 的 14.4keV 能级,自然宽度为 $\Gamma_n = 4.67 \times 10^{-6}\text{eV}$,而 Fe 晶体电子能态呈能带状态,因此其能级宽度较大,不小于 10^{-1}eV 。这些特点使核共振 X 射线衍射有以下用途:(1) 由于原子核的激发态能级宽度很窄,我们可以利用核共振 X 射线衍射作核的超精细结构分析,换句话说,就是用同步辐射代替常规放射源作 Mössbauer 谱学研究;(2) 由于原子核的激发态有较长的寿命,而同步辐射具有时间结构(这是常规 X 射线光源所没有的),一般为间隔约 10^{-7} 秒出现一个宽度为约 10^{-10} 秒的脉冲,因而可用同步辐射研究核共振 X 射线衍射随时间振荡的现象,其中之一是“量子拍”效应。根据量子力学理论,体系在存在能量劈裂的能级间跃迁时,辐射强度出现随着时间振荡即“拍”现象。考虑最简单的情形,即能量劈裂为 ΔE 的激发态向没有能量劈裂的基态的跃迁的辐射。这时,辐射强度 $\propto (1 + a \cos(t\Delta E/\hbar))$,式中 \hbar 是 Planck 常数, a 是与时间 t 无关的量。谱的振荡周期 $T = 2\pi\hbar/\Delta E$ 。设在外场(如磁场)的作用下, ^{57}Fe 核的

14.4keV 能级的 $\Delta E = 10 - 100\Gamma_n$ ($\Gamma_n = 4.67 \times 10^{-6}\text{eV}$),可得量子拍的周期为 8.9×10^{-8} — 8.9×10^{-9} 秒。一个同步辐射脉冲周期里可以观察到若干个拍的周期。量子拍现象反映了激发态和基态的超精细劈裂,以及共振核处于不同晶格位置的能量移动。

X 射线在含有共振核的晶体中,既受核外电子的散射,也受共振核的散射。得到核共振衍射信号得必要条件是,核共振散射截面不比电子散射截面小很多。室温的 ^{57}Fe 样品,每个阵点的有效相干核共振散射截面 $\sigma_n = 3F^2 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ (F 是样品中共振核的分数),而每个 Fe 原子的电子散射截面 $\sigma_e = 6 \times 10^{-21}\text{cm}^2$ 。如果 F 不是很小, σ_n 不比 σ_e 小很多,因而上述的必要条件得到满足。在实验上,可以采用一些方法将核共振信号从总的信号中分离出来。总的来说有两种方法,空间滤波法和时间滤波法。前者利用一些 X 射线光学元件如含共振核的多层膜或双层膜,使经过这些元件的 X 射线的电子散射成分最小而核共振散射成分基本不变。后者利用核散射过程的时间比电子散射过程的时间长的原理,在电子散射过程结束后(需时 10^{-11} 秒)再启动探测器收集信号,得出来的是只有核贡献的衍射信号。另一方面,要实现核共振 X 射线衍射,对 X 射线光源的亮度要求很高。一束能量范围为 Γ 的 X 射线,只有数量为 Γ_n/Γ 的部分参与激发核共振衍射的信号,对于 ^{57}Fe , $\Gamma_n/\Gamma = 4.67 \times 10^{-6}/\Gamma$ 。如果用 Si(111) 双晶体单色器,在能量为 14.4keV, $\Gamma \approx 1\text{eV}$,这样, $\Gamma_n/\Gamma = 5 \times 10^{-6}$ 。从这里可以看出,一方面需要发展特殊的单色器,使 Γ 变小,另一方面采用高亮度的同步辐射光源,提高入射到样品的光子强度。事实上,早在五十年代末,就有人用常规的 X 光机作核共振 X 射线衍射实验,但条件限制,不但实验非常困难,所得到的信息很有限,对人们没什么吸引力。只有同步辐射装置出现以后,人们才重新注意起核共振 X 射线衍射来。

同步辐射核共振 X 射线衍射在核物理和化学、固体物理等有广泛的应用。例如同步辐射光源可作为 Mössbauer 谱学的辐射源。特别是同步辐射的脉冲特点,是常规的辐射源所没有的,因而能够进行时间分辨的工作,如超辐射和上述的量子拍的研究。

● 物理学家谈物理学家

张文裕谈卢瑟福

方村

去年谢世的张文裕先生,生前一直敬重他的老师卢瑟福,常常怀着深深地感激之情对我们说:“30 年代,作为一名学生,我曾有幸在卢瑟福的直接指导下学习和从事物理研究,卢瑟福父兄般的关怀与教导给我留下了难忘的记忆。不仅在科学研究上,甚至他的为人都成为我学习的楷模。在与同辈人的交往中,他热情地赞扬他们取得的科学成就,在与自己有关的成绩面前诚恳谦让”。我们的张老也是如此,令学生终生敬佩。