

1. 什么是 EXAFS?

自 1895 年伦琴发现 X 射线以来, X 射线已被广泛应用于物质结构分析中。

我们知道, 原子核外电子所具有的能量是量子化的, 即只能处于一些分离的能级。我们依次定义这些能级为 K、L、M... 能级。假设有一束单色 X 光入射到一片铜箔上。逐渐提高入射光子的能量, 当达到铜原子的某个能级的能量时, 光子就会被铜原子共振吸收, 形成吸收系数的突变。我们称这种突变为吸收边。最后我们就会得到如图 1 所示的铜对 X 光的吸收谱。如果以足够小的能量步长, 仔细测量吸收边附近铜的吸收谱, 就会发现铜的吸收系数在吸收边高能侧, 随着光子能量的增加并不单调下降而是有振荡。我们称这种振荡为 X 光吸收谱的精细结构 (X-ray Absorption Fine Structure, 简称为 XAFS)。图 2 是铜 K 吸收边的 XAFS 谱, 通常我们把 XAFS 谱分为两个区域, 在吸收边之上 50eV 之内的区域称为 X 光吸收谱的近吸收边结构 (X-ray Absorption Near Edge Structure, 简称为 XANES)。把吸收边之上 50eV 以上的区域称为扩展的 X 光吸收谱的精细结构 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, 简称为 EXAFS)。

这种精细结构在本世纪 20 年代初就已在实验上观察到了, 但对 EXAFS 谱的正确理论解释在几乎 50 年后才确定下来, 而由于 XANES 谱包含极其丰富的物质结构信息, 对它的理论解释直到现在还不甚完美。

2. 为什么会出现 EXAFS 现象?

我们知道, 原子吸收光子的过程, 就是原子中电子被 X

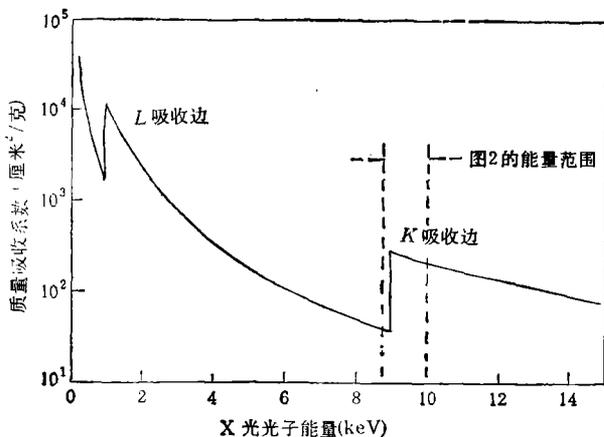


图 1 铜对 X 光光子的吸收谱

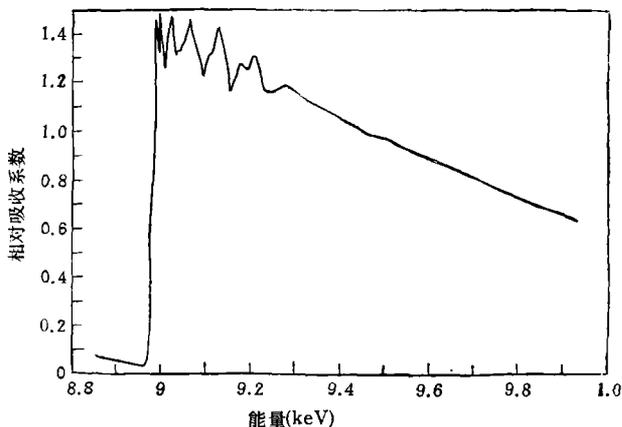


图 2 铜 K 吸收边的 XAFS 谱

光光子从基态(初态)激发到激发态(末态)的过程。原子对 X 光的吸收系数与这种电子激发过程的几率成正比。这种激发过程的几率与什么因素有关呢? 学过量子力学的的朋友都知道, 这种激发过程几率与被激发电子的初末状态有关。对一定的原子, 一定的吸收边来说, 电子的初态是一定的。如对铜原子的 K 吸收边来说, 电子的初态必然是处于铜的 1S 能级。对一定能量的 X 光子, 电子被激发后所能去的激发态能级的能量也是确定的, 即它只能跃迁到一定能量的能级去。所以, 对一定的原子, 一定能量的 X 光子, 原子周围电子可能具有的, 与 X 光光子能量相对应的状态决定了该原子对这种能量 X 光子的吸收系数。

用量子论的观点来看, 原子周围电子的状态可以用一个几率波来表示。在 EXAFS 谱区, 原子吸收 X 光子后, 其电子将被激发到自由电子态, 成为自由电子, 我们称其为光电子。其动能等于 X 光光子能量与电子初态能量之差。这种自由电子态对应于一个从该原子向外传播的球面波, 其波长与光电子动量成反比。当该原子周围有其它原子存在时, 向外传播的球面波遇到

这些原子后,就会在这些原子上反射,形成反射波. 反射波和原来的球面波就会发生干涉. 最终的自由电子状态波函数的振幅与位相与原球面波及反射波的振幅和位相有关. 所以,当原子周围有其它原子时,周围原子的存在将对该原子光电子的状态进行调制. 反射波的位相是初始波波长的函数,所以,对不同能量的 X 光光子,反射波和初始波的位相差就不同,对某个能量的 X 光光子,两波位相相同,干涉相长,吸收系数达到极大,对另一个能量的 X 光光子,两波位相相反,干涉相消,吸收系数达到极小. 也就是说,周围原子的存在对电子末态的调制会造成吸收系数随 X 光子能量的变化而发生振荡. 这就是 EXAFS 现象的物理原因.

3. EXAFS 现象的用途

要了解 EXAFS 现象会有什么用途,就需了解 EXAFS 谱与周围原子的存在形式有什么关系. 周围原子的存在对自由电子态的调制与下列因素有关:

1) 周围原子与吸收 X 光子原子的间距. 间距不同,反射波与初始波的位相差不同,且此位相差与间距和波矢的乘积成正比. 所以,以波矢为自变量的 EXAFS 振荡频率就与此间距成正比.

2) 周围原子的个数. 个数不同,反射波的强度不同,造成 EXAFS 振荡幅度的不同.

3) 周围原子的种类. 种类不同,在此原子上反射波的相移和强度就不同,使 EXAFS 振荡的幅度和频率都发生微小的变化.

由于 EXAFS 谱与上述因素有关,通过 EXAFS 谱的分析可以得到物质中某原子周围的原子配位情况,包括配位距离、配位数及配位原子种类的信息.

作为一种新的物质结构分析方法, EXAFS 方法有以下特点:

1) 大家知道,衍射法是最基本的物质结构分析方法. 由于衍射法的结果与物质空间结构的周期有关,所以衍射法只能测量晶体物质的结构. 从 EXAFS 方法的原理可以知道, EXAFS 振荡仅与原子周围近邻的原子配位情况有关,所以用 EXAFS 方法不仅能够分析晶体样品,也可以分析非晶体、液体、多原子分子气体的结构. 这个特点使得 EXAFS 方法成为研究非晶体、液体样品结构的强有力工具.

2) EXAFS 方法可以通过选择吸收边来测定复杂体系中不同原子周围的结构信息. 如对铌钒铜氧高温超导材料,我们可以测量样品铜吸收边的 EXAFS 谱测定铜周围的原子配位情况,也可以分别测量样品中铌、钒、氧吸收边的 EXAFS 谱来得到铌、钒、氧周围原子的配位情况.

这种选择某种我们感兴趣的原子来进行研究的可能性,使得 EXAFS 方法成为测量物质中杂质元素周围结构情况的绝妙手段. 若样品中有微量杂质存在,从宏观上看,物质空间结构不会有可观的改变,仅仅在

杂质原子周围很小的范围内,物质结构才会有变化. 所以,物质空间结构周期不会有变化. 也就是说,要研究杂质周围结构的变化,衍射等方法显得力不从心. 而 EXAFS 方法可以轻而易举的解决这个问题. 例如,在地质学中,我们关心 ZnS 矿物中微量杂质铁的占位情况. 铁是替代了锌的位置,还是处于一个新的位置,是很重要的一个科学问题. 我们就可以测量样品中铁 K 吸收边的 EXAFS 谱,得出铁周围的近邻原子配位情况. 若铁周围的原子配位情况与 ZnS 中的锌周围的一样,可以认为杂质铁替代了 ZnS 中锌的位置;否则,可以认为杂质铁处在 ZnS 中一个新的位置.

具备以上两个特点,从 70 年代起, EXAFS 方法成为一种有力的物质结构分析方法,被广泛地应用在物理、化学、生物、地质等各个领域.

4. 同步辐射 EXAFS 实验的特点

同步辐射的优异特性与 EXAFS 的广泛适用性,使得 EXAFS 研究成为同步辐射应用最活跃的领域之一.

获得一个好的 EXAFS 谱的关键是要有好的单色 X 光. 首先,同步辐射强度要比常规 X 光源高得多. 其次,同步辐射的高准直性,使得我们在单色化同步辐射时光强损失较小. 一般来说,同步辐射单色 X 光强度要比常规光源单色 X 光强度高三个量级以上,这使得同步辐射 EXAFS 方法具有一些新的特点.

1) 与常规光源 EXAFS 方法相比,谱的收集时间大大地缩短了. 在常规光源 EXAFS 谱仪上收集一个 EXAFS 谱大约需要 8 个小时以上,在同步辐射 EXAFS 实验站上只需不到半个小时的时间. 用能量色散同步辐射 EXAFS 实验方法,一个谱的收集时间最短可达几十秒钟. 这使得我们可以测量物质的准动态 EXAFS 谱. 例如,在研究催化剂的作用机理时,我们希望了解催化剂在反应过程中的结构变化情况,只有用同步辐射 EXAFS 实验方法才能解决这样的问题.

2) 同步辐射高强度单色 X 光的获得,使得测量样品中微量杂质原子周围近邻原子配位情况成为可能. 若在常规光源上测量,杂质浓度需大于百分之几,在同步辐射装置上测量,杂质浓度的下限可以达到百万分之一. 生物物理学家很关心血红蛋白中铁的存在形式,只在同步辐射 EXAFS 实验装置上才可能得到解决.

5. 北京同步辐射 XAFS 实验站已建成并向国内外开放

我国的科技工作者从本世纪 80 年代初开始了 EXAFS 领域的研究工作. 北京大学、科学院物理研究所、复旦大学、中国科技大学等单位装备了常规光源 EXAFS 谱仪,在这些谱仪上进行了大量的工作.

从 1984 年开始,中国科学院高能物理研究所在北京正负电子对撞机上开始了我国第一个同步辐射 EXAFS 实验站的建设工作. 该实验站的建设在 1990 年完成,开始对用户开放. 图 2 所示的铜 K 吸收边的 EXAFS 谱就是在该实验站获取的. 该实验站单色 X

核技术与隐藏爆炸物的检测

章佩群



近年来国际上恐怖活动猖獗，民航飞机因放入爆炸物而造成机毁人亡的恶性事件时有发生，对民航安全造成极大威胁。特别是新型塑料爆炸物的检测，成为人们研究的重要课题。

塑性爆炸物具有氮、氧等轻元素含量较高、不导电、无磁性、密度低、蒸汽压低等特点。它的爆炸威力大，约 0.5 公斤这类炸药就足以使一架大型客机爆炸坠落。要在大量行李中检测出如此少量的爆炸物，是件困难的事情。这是因为其主要成分是 C、N、O 和 H，与大部分衣服、塑料的成分相近，不易从元素组成上区分。再者塑性炸药可加工成任何形状，难以根据其形貌来检出。此外约在 10³ 件行李中才可能有一件，易造成检验人员精神上的麻痹。由于每一次报警均需开箱检查，而机场上行李检查受起飞时间限制，这就要求误报警率尽可能低，处理速度要快。美国联邦航空局提出的最低标准是 600 件/小时。可见，要及时有效地发现行李中隐藏的爆炸物并不是一件容易的事。目前安检新技术有两类，即非核检测技术，核检测技术。后者进展较快，前景较好。

一、非核检测技术

1. X 射线康普顿背散射法

X 射线遇到金属等原子序数大的材料，因强吸收而在荧光屏上显示出黑色区域；遇到原子序数小的材料时，光子与电子碰撞的结果，将一部分能

量转移供电子后，光子沿入射束的相反方向返回，即所谓的康普顿效应。塑性炸药等有机材料的原子序数小，受 X 射线照射后可产生大量的康普顿背散射。根据在入射 X 光束的后向测得的光亮区域的面积、强度、图象等即可对塑性爆炸物的存在与否作出判断。美国科学与工程公司 (ASEI) 已研制出一系列新型的 X 射线探测系统，它既可利用普通的 X 射线图象发现金属枪械，还能利用背散射的 X 射线图象查出由原子序数小的物质组成的各种塑性炸药、塑料武器等。其中最先进的 101—ZZ 系统有两组探测器，行李通过该系统时可两面同时接受检查，并配有计算机自动判定系统。但由于塑性炸药可加工成任意形状，干扰散射的情况复杂，从而影响判断的准确性。

2. X 射线计算机层析摄影法 (XCT)

XCT 技术比较成熟，美国伊梅特朗公司在医用 XCT 扫描装置基础上研制出了一种专用于机场行李安检的高速 X 射线 CT 扫描系统——CTX5000，该系统可通过测定行李中物品化学成分的密度，准确查出藏在行李中的少量炸药。此装置检测灵敏度高，误报警率低，其不足之处是检测速度慢，目前仅达到 360 件/小时的水平。此外尚需解决断层附近尚未冲洗的胶卷的曝光问题。今后随着高速计算机的成本下降及检测速度的进一步提高，该设备可望达到实用的程度。

3. 快速气体取样化学分析

这是一种常规的检测手段。美国瑟美迪克斯公司用这类方法新研制了两种可自动判定爆炸物存在的安检设备。这类装置较为简单，价格便宜，对某些爆炸物（如硝化甘油，TNT 等）的检测灵敏度很高，虚警率低，但对塑性爆炸物的检测灵敏度不高，且检查速度较慢。

二、核检测技术

1. 中子激发的元素分析法

这类技术主要包括以下三种方法：

(A) TNA 它是利用热中子与原子核发生俘获反应，探测瞬发的 γ 射线来测定元素的含量。当被检行李通过传送带进入热中子富集腔体，经热中子照射后，其原子核会俘获热中子，产生 (n, γ) 反应，瞬时发射出特征 γ 射线。腔体内的热中子云是由在其内放置的 ²⁵²Cf 放射源或中子发生器经由不同材料组成的慢化剂层层慢化而形成的。由于塑性爆炸物中的氮含量相对较高，热中子的 $^{14}\text{N}(n, \gamma)^{14}\text{N}$ 反应的截面有 77 毫巴，具有可探测的数值，而且所产生的瞬发 γ 射线中有 14% 是能量为 10.8 MeV 的高能 γ 射线，而其他元素与热中子反应不可能有如此高能量的 γ 射线产生，因此用 10.8 MeV 这一氮的特征 γ 射线来代表爆炸物中氮的含量显然是十分有利的。释放出的 γ 射线由密布在行李周围的 γ 探测器阵列所吸收，每个探测元可记录到不同能量的 γ 光子的数量，而一个探测元接收

光能量范围为 3.5—22 keV。可以进行 $19 \leq Z \leq 44$ ，即钾到钨元素 K 吸收边和 $46 \leq Z$ 元素 L 吸收边的 XAFS 实验。也就是说，几乎可以覆盖 $Z \geq 19$ 的所有元素。该实验站单色光能量发散度在 8.979 keV 处小于 3eV，故不仅可以进行 EXAFS，也可以进行 XANES 实验。该实验站的全体人员热忱地欢迎国内外用户来进行同步辐射 XAFS 实验。