

EXAFS 与 同步 辐射

朱 润 生

EXAFS 是“扩展的 X 射线吸收精细结构”的简称。让我们先看一下当 X 射线与物质相互作用时发生的一个有趣现象：强度为 I_0 的 X 射线通过厚度为 t 的物质以后，强度将减弱为 I ， I_0 与 I 的比值与 t 之间存在着一定的关系：

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu x \quad (x \text{ 为 } t \text{ 的函数})$$

比例常数 μ 称为吸收系数。

当入射 X 射线的能量逐渐增大时， μ 值随之而变小，但是在某些能量上会突然增大，形成一些吸收峰（图 1）。

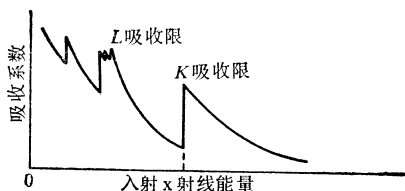


图 1 吸收系数随入射 X 射线能量的变化

每种元素都有若干个特征的吸收峰。凡十种元素，众多的吸收峰，足以使人眼花缭乱。但是科学上的先行者们令人信服地证明了它们是原子内层的电子被激发到外层而引起的，峰的陡侧的位置标志着被激发电子的结合能，称为吸收限，对于 $1s$ 电子有 K 吸收限，对于 $2s_{1/2}$ 、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 电子，分别有 L_1 、 L_{II} 、 L_{III} 吸收限等等。看来似乎在为每一个吸收峰都找到归属之后，有关的研究工作便可了结。但是后来的发展说明，这仅仅是一个序幕。

一、一片迷雾

半个世纪以前有一些物理学家，他们既不相信人

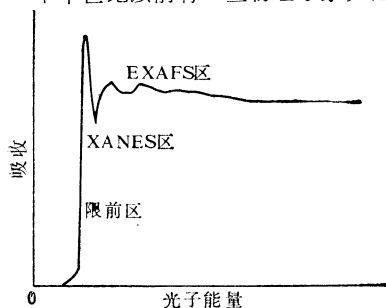


图 2 X 射线吸收精细结构的示意图

类求知的道路会有尽头，又深知细心的追究和大胆的探索同样地能够开拓人类知识的新天地，开始仔细地研究那

些吸收峰。他们发现，在吸收限高能一侧，吸收系数不是单调地下降，而是有振荡现象。这种振荡现象，除了单原子气体以外，在所有物质的吸收谱中都可以观察到（图 2）。不同物质中同一种元素原子吸收谱的这种振荡结构有所不同。他们把吸收限附近 $30-50\text{eV}$ 以内的振荡称为近限结构（X-ray absorption Near Edge Structure），简称 XANES；从大约 $30-50\text{eV}$ 以上，直到 1000eV 范围以内的振荡称为扩展的 X 射线吸收精细结构（Extended X-ray absorption Fine Structure），简称 EXAFS。

物理学家们不满足只能描述一些现象，一些人试图用当时刚发展起来的量子力学和物质结构的长程有序来解释凝聚态物质的 EXAFS，另一些人则将分子的 EXAFS 归因于它们的短程有序，但是都未能对 EXAFS 作出令人满意的解释。

在经过长达 40 年的不懈努力之后，问题仍然笼罩在迷雾之中。1970 年有两位物理学家多少有些失望地写道：“无论是在这光讨论的哪一种 EXAFS 理论（短程有序或长程有序）都未能对吸收谱作出那怕是最粗略的解释……”。

二、豁然开朗

1970 年以后有几位物理学家再次向吸收峰发起了冲击。他们从理论到实验进行了一系列的工作，终

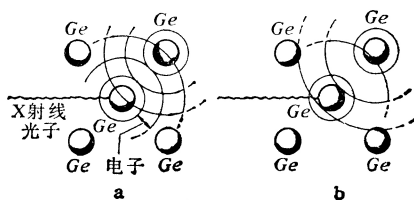


图 3 EXAFS 的正弦结构可以理解为，当光电子的波长(能量)变化时，在吸收位置上，出射波与入射波的干涉图形随之而变化。(a) 波长使得干涉是相长的 (b) 波长使得干涉是相消的

于阐明 EXAFS 是一种短程有序效应。孤立原子（例如 Kr 等单原子气体）被 X 射线激发而产生的光电子，可以不受干扰地自由出射，因此吸收系数在吸收限以上单调地下降。而在非单原子气体、液体和固体中，由吸收 X 射线的原子（简称吸收原子）出射的光电子，将在近邻原子上散射。散射波与出射波相干涉（图 3），

造成吸收谱上正弦形的精细结构——EXAFS。

一个长期困惑着人们的问题在获得解决之后，回顾起来却显得十分简单，使人感到似乎突然云消雾散，眼前豁然开朗。

三、芳华初露

最初人们只致力于用已知的物理参数来推算和解释吸收谱的精细结构。不久就领悟到，更加有意义的是由这些结构获得有关吸收原子近邻结构的信息。吸收限的位置和 XANES 的形状对吸收原子的化学价态和近邻原子的对称性等灵敏。对 EXAFS 进行分析，则可以推算出吸收原子近邻 1—3 个配位，大约 6 Å 以内，散射原子的种类、数量，以及它们与吸收原子之间的距离。

由于 EXAFS 是近邻原子的作用造成的，与所研究物质是否长程有序无关。因此既可以研究晶态物质，也可以研究非晶态物质，包括非单原子气体、液体和固体。样品制备容易，研究对象广泛。各种元素吸收限的能量不同，因此调节入射 X 射线的能量，就可以研究多组份样品中指定原子的近邻结构，原则上可以不受其他组份原子和杂质的干扰。

这时的 EXAFS 虽然还只是一朵蓓蕾，却已显露了它独具的丽质。

四、阳光普照

就在 EXAFS 方法初步建立的同时，一个重要的科学事件正在悄悄地酝酿着，这就是同步辐射的应用。

同步辐射是高能电子在磁场中作曲线运动时产生的一种电磁辐射。高能电子同步加速器和储存环都能产生这种辐射。同步辐射的功率与电子能量的四次方成正比，因此人们曾经认为它是建造高能电子加速器的一个障碍。但是不久就认识到，这种光辐射有可能加以利用。

六十年代开始有人用它做物理实验。随着实验工作的开展，人们越来越认识到它是一种性能优异的新型光源，可以毫不夸张地列举出它的九大优点：

1. 强度高：在真空紫外和 X 射线波段能够提供比常规 X 光源强度高 10^3 — 10^6 倍的光源。
2. 频谱宽：具有从硬 X 射线到远红外 (10^{-1} ~ 10^4 Å) 的连续谱。
3. 偏振度高(高度极化)：在电子轨道平面内 100% 偏振；在轨道平面上下，椭圆偏振；在全部辐射中，水平偏振占 75%。
4. 有脉冲时间结构：脉冲宽度 0.1—1 毫微秒，脉冲间隔为微秒量级(单束团工作)或几毫微秒到几百毫微秒范围内可调(多束团工作)。
5. 天然准直：GeV 级电子储存环的同步辐射沿电子前进方向的张角小于 1 毫弧度。

6. 可计算性：其强度、角分布和能量分布都可以精确计算，可以用作标准光源。

电子储存环产生的同步辐射除了上述优点以外，还具有以下优点：

7. 高真空环境：发射或吸收的干扰背景都很低，便于进行精密的实验工作。

8. 光斑尺寸小：可小至 10^{-1} mm² 到几 mm²。

9. 高度稳定：电子束寿命可长达 10 小时左右，光束位置稳定，而且复现性好。

一种光源具有上述优点中任何一个优点，都将成为一种优良的光源，同步辐射同时具有这些优点，必然是性能接近理想的光源。在波长为几千 Å 的一段，已有的各种光源中，只有激光光源在强度、准直性、偏振性、脉冲结构等性能方面可以与同步辐射相比拟；波长在 1000 Å 以下，同步辐射是唯一能量连续可调的强光源。

许多科学家敏锐地预见到同步辐射应用的前景，竟相将它应用在自己的学科领域。晶体学家利用它能量连续可调的特性进行反常散射实验，借以解决晶体衍射研究中相角测定这个困难的问题。形貌学家感到欣快的是，同步辐射的高强度，不仅可以使他们拍摄一张形貌照片所需要的时间缩短到几秒钟，而且可以获得更高的分辨率。从事小角散射和衍射研究的物理学家们觉察到同步辐射的天然准直性，正是他们希冀于所用光源的特性。用光电子谱进行表面研究的物理学家、化学家和材料学家们，认识到同步辐射的高强度、能量连续可调、高真空环境等特性，为他们工作的进一步发展提供了必要的条件。人们还利用它的脉冲时间结构来测定荧光寿命，进行动态研究；利用它的能量连续可调，进行血管造影；利用它的偏振性，测定各种与指向有关的物理量；利用它的天然准直性和高强度，发展各种 X 射线显微术；将它的多种优良特性用于光剂，试图使大规模集成电路的集成度再提高两个数量级，这更是一项令人瞩目的工作。

同步辐射犹如博爱的阳光，普照着科技园中的百花，向传统的研究方法注入新的活力，对新生的学科赋予勃勃的生机。

这时的 EXAFS 正苦于常规 X 光源太弱，测定吸收谱既困难又费时。这种状况不但使它限于只能研究高浓系统，而且使得一些实验工作停留在半定量的水平上。因此同步辐射一出现，EXAFS 很自然地就成为最早利用它的学科之一。EXAFS 在 1972 年以后的飞速发展，正是这样引起的。

五、奇葩怒放

同步辐射光源的应用，使人们迅速对 EXAFS 获得了定量的了解，并且在透射法 EXAFS 的基础上，发展了荧光法 EXAFS，表面 EXAFS 和能量色散的 EXAFS，

将研究范围扩大到各种复杂、低浓、无序体系和物质表面结构。

测定 EXAFS 的装置比较简单。例如透射法 EXAFS 的主要实验设备是一套单色器和一对 X 射线探测器(通常是电离室)。转动单色器,逐步改变入射 X 射线的能量,同时测定经过样品吸收前后的 X 射线强度,再作出样品的吸收对 X 射线能量的标绘图,就可以求得 EXAFS。分析 EXAFS 数据求出近邻配位原子数的精度可达 10—20%,配位距离精度达 0.01—0.03 Å(图4)。

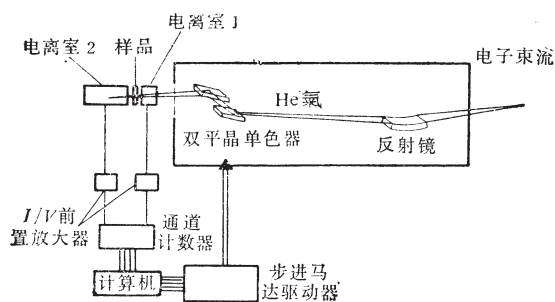


图4 透射法 EXAFS 实验装置示意图

当所研究原子的含量很低时,它们的 EXAFS 在样品对 X 射线的总吸收中只占很少的份额。因此本底吸收的小变化将会在 EXAFS 的测定结果中造成很大的误差。过去的一些物理工作早已为解脱这一困境踏勘了途径:吸收原子被激发时发射的荧光、俄歇电子、次级离子或二次电子等的产额也和吸收系数成正比。测定这些次级发射以求得 EXAFS。可以避免本底的严重干扰。道路一经开辟,随之而来的便是生物酶等低浓样品,各种材料和催化剂等表面结构分析的迅速开展。

同步辐射光源的出现,不仅以它的高强度使透射法 EXAFS 测定一条谱线的时间从一星期左右缩短为几分钟,使荧光法 EXAFS 和表面 EXAFS 在短期内发展为成熟的实验方法;还以它的偏振性为测量有取向样品中原子的键角提供了条件,以它的强连续谱和时间结构使能量色散的 EXAFS 实验和动态的 EXAFS 研究成为可能。

现在,与同步辐射光源相结合的 EXAFS 已经发展成为研究多种多样的体系中确定原子近邻结构的有力手段,在生物学、医学、生物化学、化学、工业催化剂、凝聚态物理、表面科学、材料科学等多门学科中得到了广泛的应用。

目前,EXAFS 已经成为同步辐射的光源的一个最大用户,一个最活跃的领域,它在各方面的应用已难以遍举,象一朵奇葩,怒放于科技百花园中。

七十年代初,世界各国高能物理实验室远只是将同步辐射作为环形高能电子加速器和储存环的副产物加以利用。现在已经发展到建造专用的电子储存环,进行大量的同步辐射应用研究。取得的成果之多,对许多学科和工业技术促进作用之大,展现的前景之广阔以及发展之迅猛,是在科学技术史上罕见的、引起各国科技界和工业界极大的重视,目前世界上已经建成、正在建造的专用或兼用的同步辐射装置共约四十台,但远远不能满足各方面用户对这种光源日益增长的需要。

有人认为,从常规光源到同步辐射的变化,可以类比如于从天然放射源到加速器和核反应堆。同步辐射应用的前景是无限光明的,EXAFS 的前景也将和同步辐射一样地光明。