

EXAFS 测量中“负峰”现象的研究

韩福森 陆坤权 常龙存

(中国科学院物理研究所)

1984年3月2日收到

提 要

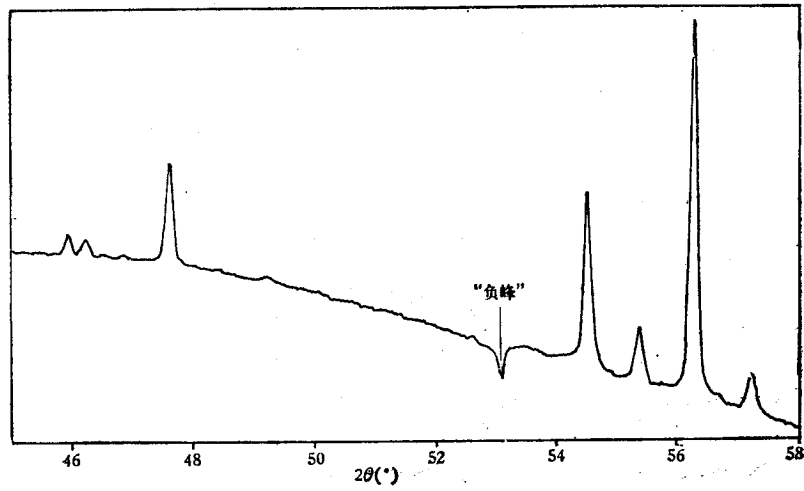
在进行 EXAFS 测量时,需用晶体单色器对入射 X 射线进行分光. 对于非同步辐射光源,所得到的应是光源的连续谱和叠加其上的靶及杂质的特征线. 但在实际测量中还经常发现“负峰”出现,它对测量的 EXAFS 及其它 X 射线谱会产生干扰. 本文报道了实验观察结果,用多重衍射效应对此现象作了解释,并讨论了消除“负峰”的方法.

一、引 言

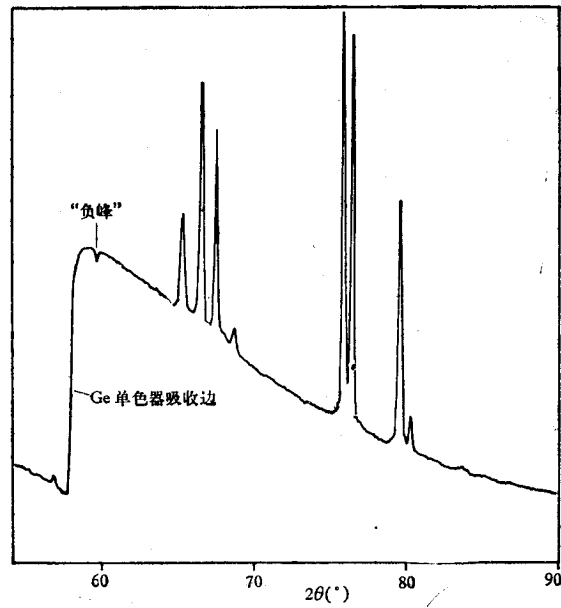
EXAFS (扩展 X 射线吸收谱) 是研究物质原子近邻结构的一种有效方法,实验上是测量 X 射线在某种原子吸收边高能侧的吸收谱精细结构. 为此需用晶体单色器对 X 射线单色化,再经试样吸收后用探测器测量. 当单色器晶体、样品和探测器处于某一 $\theta:2\theta$ 角位置时,可记录到波长为 λ 的 X 射线. 布喇格定律决定了波长和 θ 之间的关系

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中 d 为单色器晶体的晶面间距, n 取不同的值对应着不同阶次的谐波. 当单色器晶体、样品和探测器作 $\theta:2\theta$ 扫描时,可以记录到 X 射线的晶体分光谱. 由被称为“干净光源”的同步辐射加速器中辐射出的光为单纯的连续谱,而普通 X 射线发生器的晶体分光谱则在连续谱背底上又叠加上各种特征发射线. 其中除了阳极材料本身的特征发射线外,还有阳极材料被灯丝(如钨)污染及阳极中其它杂质产生的特征线. 但是所有上述谱线都只能在连续的本底上形成“正峰”. 作者用 RU-1000 转靶 X 射线发生器进行 EXAFS 测量时,多次发现在分光后得到的连续谱上出现“负峰”现象(图 1). 类似的现象在以同步辐射为光源的 EXAFS 测量实验中也有过报道^[1]. 作者经过详细的观察发现,“负峰”出现的 2θ 位置不但随不同的单色器而异,而且与单色器晶体沿晶面法线的转角有关. 因此定性地推断“负峰”并非是光源本身所造成的,而是由单色器晶体所产生的. 根据 X 射线多重衍射原理^[2,3]可知,若入射 X 射线经单色器晶面可以产生 H_1 衍射,在满足某种几何条件时, H_1 衍射还会被另外一组晶面反射产生次生衍射 H_2 . 按能量守恒定律,当 H_1 为强衍射指标时, H_1 衍射束的能量将由于次生衍射 H_2 的出现而减弱,造成“负峰”现象.



(a) Si-400/620/220



(b) Ge-422/606/224

图 1

二、实 验

用 RU-1000 转靶 X 射线发生器为光源, 以在该机上配用的衍射仪为测量设备, 分光晶体安放在样品架上。用 Mo 靶, 50kV, 500mV, 对 Si(400) 分光晶体进行“负峰”现象观察。实验分为两步, 首先为了寻找“负峰”, 进行 $\theta: 2\theta$ 扫描, 2θ 扫描范围为 $45-58^\circ$ (图 1

(a). 图中的七个峰为钨灯丝蒸发污染钼靶面后产生的钨的 L 系发射线, 在 53.1° 附近出现了明显的“负峰”. 第二步是对此“负峰”的详细观察. 以晶体的反射面法线方向为转动轴, 以晶体的某一位置为角度的相对零点, 按右手系方向为正角度方向, 并定义此转角为 ψ 角. 在此 $\psi = 0^\circ$ 位置上进行 $\theta:2\theta$ 扫描, 得到的“负峰”位置为 $2\theta = 52.8^\circ$, 然后转动

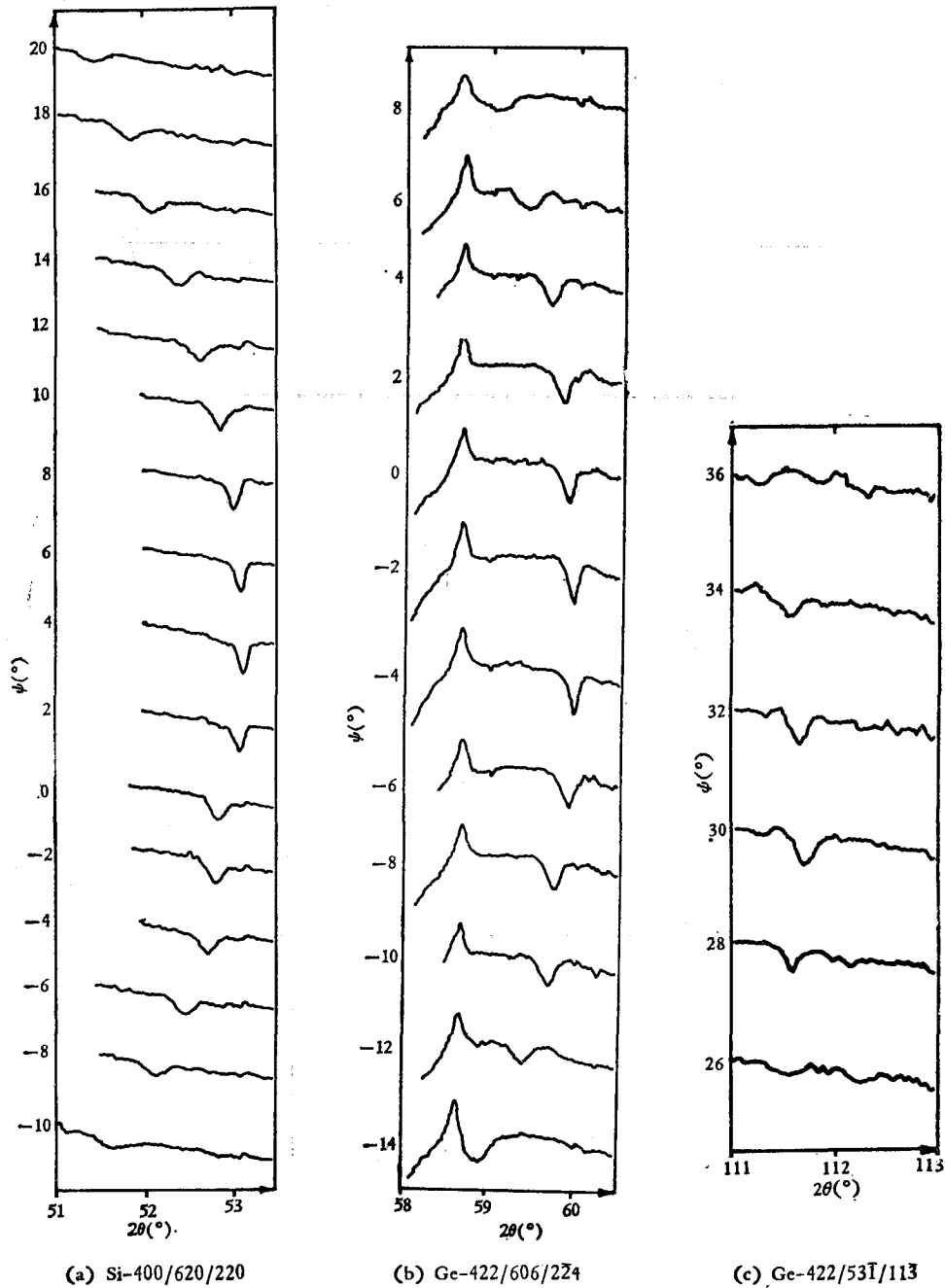


图 2

ϕ 角,使 $\phi = 2^\circ$. 再次测量,得到新的“负峰”位置为 $2\theta = 53.1^\circ$,依次以 $\Delta\phi = 2^\circ$ 为间隔测量“负峰”的 2θ 位置,直到 $\phi = 20^\circ$ 时,“负峰”强度衰减至不可观测.再以同样的方式从 $\phi = 0^\circ$ 开始, $\Delta\phi = -2^\circ$ 为间隔进行测量,直到 $\phi = -10^\circ$ 时“负峰”观测不到为止(图 2(a)).在 $\phi = 4^\circ$ 时,“负峰”的强度和位置 2θ 值都达到了极大值.当 ϕ 角大于或小于此值时,“负峰”强度迅速衰减,“负峰”位置 2θ 值也缓慢地变小.这是“负峰”的一个典型变化规律.类似的实验对 Ge(422) 单色器晶体进行时,在 $2\theta \sim 60.0^\circ$ 和 $2\theta \sim 111.7^\circ$ 附近发现两个“负峰”,详细的实验观察给出完全类似的变化规律(图 1(b) 和图 2(b),(c)).

三、“负峰”现象的多重衍射解释

在倒易空间,与倒易格点 H_1 相接触的倒易球半径为 $1/\lambda$,则单色器的出射波长为 λ .在某一几何条件下,会有另外一个(或几个)倒易格点 H_2 也与同一倒易球相接触,同时产生 H_2 衍射,此时称为多重衍射.进一步考察 H_1 与 H_2 的次生衍射可以发现, H_1 的次生衍射 $H_3 = H_2 - H_1$; H_2 的次生衍射 $H'_3 = H_1 - H_2$.其中 H_3 的衍射方向与 H_2 的衍射方向一致, H'_3 的衍射方向则与 H_1 的方向一致.通常称 H_1 为第一衍射; H_2 为第二衍射; H_3 和 H'_3 为耦合衍射.可以推断,来源于 H_1 的 H_3 衍射的作用是:产生消光作用减弱 H_1 ,然后与 H_2 衍射叠加加强 H_2 ;同样, H'_3 的作用是减弱 H_2 ,加强 H_1 .如果置一探测器于 H_1 衍射方向,始终可以探测到一个 H_1 衍射的背底强度.当有强 H_2 和强 H_3 的多重衍射发生时, H_1 方向产生 H_1 与 H_3 的强度叠加形成“正峰”^[4].当有强 H_1 和强 H'_3 的多重衍射发生时, H_1 衍射被消光减弱形成“负峰”.本文上述实验中所观察到的“负峰”即为此种原因造成,因此可以称之为“多重衍射消光负峰”.

定量研究“负峰” 2θ 位置的变化规律见图 3.在上文实验的全部过程中, H_1 始终在与 $\theta:2\theta$ 转轴垂直的赤道平面上,而某一 H_2 倒格点则可能在某任意方位.产生 H_1, H_2 多重衍射的条件是倒易原点 o 与倒格点 H_1, H_2 同时与某一倒易球相交,亦即 oH_1H_2 三点所决定的圆成为该倒易球的切圆.实验中转动 ϕ 角相当于沿 oH_1 轴改变 oH_1H_2 切圆与赤道平面之间的夹角.由推算可知,当 H_1 和 H_2 两个倒易矢已知时,切圆的大小即已固定,但由切圆所决定的倒易球大小将随着切圆平面与赤道平面之间的夹角而变化.切圆平面与赤道平面之间的夹角等于零度时,切圆与赤道大圆重合,此时的倒易球半径达到极小值,也即衍射波波长达到极大值,多重衍射产生的 2θ 位置达到极大值.

对于立方晶系的单色器晶体,发生多重衍射的 2θ 位置为

$$2\theta = 2 \sin^{-1} \left[\frac{1}{2d \sqrt{\left(\frac{|H_1| \cos \beta - |H_2|}{2 \sin \beta \cos \phi} \right)^2 + \frac{1}{4} |H_1|^2}} \right]. \quad (1)$$

式中 d 为晶体的晶面间距; β 为倒易矢 H_1 与 H_2 之间的夹角,对于立方晶系

$$\cos \beta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}.$$

定义 2θ 位置达到极大值时的 ϕ 角为零度.

(1) 式给出了 H_1 和 H_2 这样一对倒易矢形成多重衍射消光“负峰”的必要条件,以及

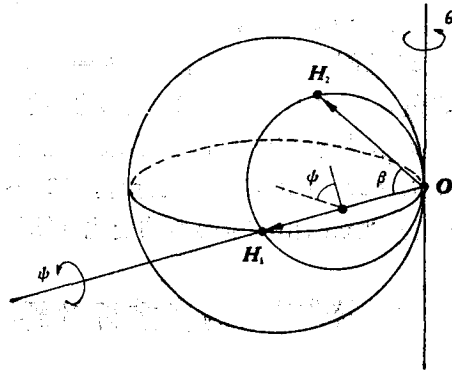
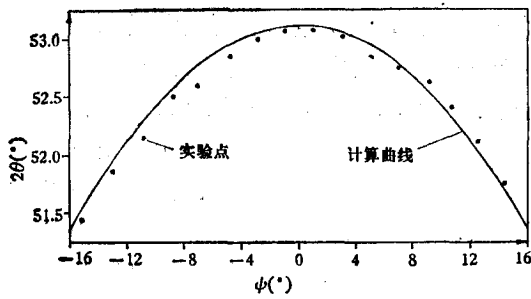
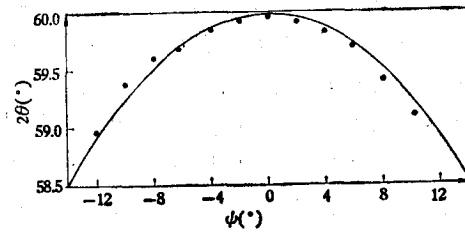


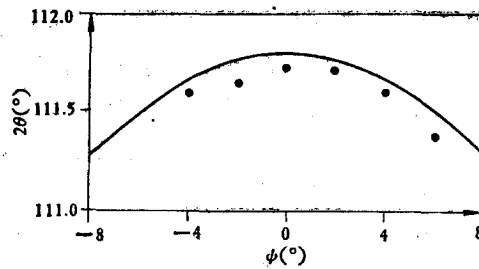
图 3



(a) Si-400/620/220



(b) Ge-422/606/224



(c) Ge-422/531/113

图 4

其 2θ 位置与 ϕ 角之间的定量关系。

当在实验中观测到某一“负峰”的 2θ 极大值后,可以用(1)式试以各种可能形成强 H_3 衍射的 H_2 指标去推算这个 H_1 指标“负峰”的 2θ 极大值。将计算值与实验值进行对照,便可试找出一组与实验相符合的衍射矢 H_1 , H_2 和 H_3 。通常称此过程为“多重衍射的尝试法指标化”。用此方法对图 2(a) Si (400) “负峰”指标化的结果为: H_1 为 400, H_2 为 620, H_3 为 220。图 2(b) 的两组指标分别为: H_1 为 422, H_2 为 606, H_3 为 224 和 H_1 为 422, H_2 为 531, H_3 为 113。

对于已指标化的“负峰”,则可以根据(1)式计算出其 2θ 位置随 ϕ 角的变化规律,并与实验相对照。图 4 给出用于本文实验的 Si(400) 和 Ge(422) 三个“负峰”计算与实验的 2θ - ϕ 角度对照曲线,三条曲线均极好地吻合。因此证明了,用多重衍射消光对“负峰”现象解释的正确性。

四、结 论

利用晶体对 X 射线进行单色化是采集 X 射线谱的一种基本方法,在 EXAFS, X 射线荧光分析及其它 X 射线谱实验中经常使用。而“负峰”的出现无疑会对这些测量结果产生干扰。本文除了用多重衍射消光解释此种现象外,还提出了对其指标化的方法,并推导了描述其 2θ 位置与 ϕ 角关系的计算公式。以上的实验结果还表明:“负峰”的“负”强度随 ϕ 角的变化而迅速衰减,因此只要适当调整单色器的 ϕ 角度,即可使“负峰”影响减弱到最小的程度,以至完全消除。

参 考 文 献

- [1] E. A. Stern and Kun-quan Lu, *Nuclear Instruments and Methods*, **195** (1982), 415.
- [2] M. Renninger, *Z. Phys.*, **106** (1937), 141.
- [3] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **18**(1965), 705.
- [4] Fu-son Han and Shih-lin Chang, *Acta Cryst.*, **A39** (1983), 98.

INVESTIGATION OF “NEGATIVE PEAK” IN EXAFS MEASUREMENT

HAN FU-SEN LU KUN-QUAN CHANG LONG-CUN
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The EXAFS measurement needs to disperse the incident X-ray beam with monochromating crystal. Beside the continuous and some characteristic spectrum from nonsynchrotron radiation, “negative peak” sometimes occur. It will distort the signal desired. This paper reports the detailed investigation of the “negative peak” and the interpretation with X-ray multiple diffraction. Finally, the method to avoid it is discussed.