

具有原子分辨率的 x 射线荧光全息术的 数值模拟研究*

谢红兰¹⁾ 高鸿奕¹⁾ 陈建文¹⁾ 王 越²⁾ 朱佩平²⁾ 熊诗圣¹⁾ 洗鼎昌²⁾ 徐至展¹⁾

¹⁾中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

²⁾中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

(2002 年 11 月 28 日收到, 2003 年 1 月 2 日收到修改稿)

根据 x 射线荧光全息术的成像原理, 对体心立方晶系的 Fe 单晶进行了数值模拟(包括荧光全息图及其重构像), 在各个晶面(001, 010, 100)上得到 Fe 原子的像, 与 Fe 的晶格模型的原子位置一致, 表明运用这种 x 射线荧光全息术, 能够在原子水平上得到单晶或准晶体的内部结构图像.

关键词: x 射线荧光全息术, 同步辐射, 晶体结构, 傅里叶变换

PACC: 6110M, A240K, 2920L, 4230K

1. 引 言

物质的原子或分子的三维排列的结构信息是物理学、材料学、化学、生物学的基础. 一个世纪以来, 科学家们致力于寻求确定物质的三维结构的方法, 有三个诺贝尔奖授予了与 x 射线衍射相关的工作(Laue, Bragg 和 Bragg, Hauptman 和 Karle). 与此同时, 基于相同原理的电子衍射和中子衍射也被发展. 运用衍射方法, 大部分物质的结构信息能被获知. 然而, 衍射方法的最大问题就是不能直接从实验数据获得物质的位相信息. 1948 年 Gabor 提出全息术的思想, 企图借助于光学方法来消除电子透镜的像差, 以期突破电子显微镜 0.5nm 理论分辨率极限^[1]. 全息术的最大优势是能将物体的三维空间信息, 以二维形式存储起来, 并能完全重现物体的波前(包括振幅和位相信息), 从而得到物体的三维结构信息. 全息术的思想早在 1952 年就被引入到 x 射线领域^[2]. 空间分辨率是衡量一个成像系统性能的重要参数, 而全息成像技术的分辨率受两个因素制约: 一是波长, 二是光源和探测器的大小. 要获得更高的分辨率, 要求光源的波长更短, 光源和探测器的尺寸更小. 这两个因素制约了将全息术的分辨率推进到原子分辨率水平上去观察样品内的三维结构. 对于第

一个制约因素, 采用高能电磁辐射就可以获得解决, 如使用硬 x 射线、 γ 射线或电子束来制作全息图. 对于第二个制约因素, 要产生尺寸为几十个纳米大小的光源或检测器, 在现代技术条件下, 还是相当困难的.

1986 年 Szöke 指出从固体中的原子发射出的特征 x 射线或光电子或俄歇电子的干涉图案能够被视为发射原子周围的其他原子的全息图^[3]. 样品内部的原子受到来自外部的硬 x 射线源激发后, 发射出荧光. Szöke 的思想是把这个受激发的原子发出的荧光作为光源, 直接到达探测器的荧光(作为参考波)和经邻近原子散射后到达探测器的荧光(作为物波)发生干涉, 从而获得荧光原子周围的邻近原子的全息图. 利用计算机数值法重构能够获得邻近原子在实空间的三维分布情况. 这种全息成像方法因为把样品内部的荧光原子看作光源, 所以被称为内源全息术. 根据光学中的光路可逆原理, 光源和探测器的位置在光路中可以互换, 因此内源全息术的逆光路可以称为内探测器全息术, 也可以称之为逆全息术, 而内源全息术则称为正全息术. 逆全息术因为允许全息图在任何超过探测原子的吸收限的入射 x 射线能量上被记录, 即可以对同一样品记录不同波长的全息图, 所以又叫做多重能量全息术. 这两种全息术中, 因为参考波和物波的光程差在几个原子间距的数量级上, 因此全息图是由完全相干的两列波干涉

* 国家自然科学基金(批准号: 60278030)资助的课题.

产生的. 国外已有相当多的实验研究证实, 使用这两种全息成像方法能够获得单晶或准晶体内部原子的三维排列信息. 1990年 Harp 等人在实验上对 Szöke 的这种思想进行了验证, 他们采用光电子获得了铜单晶中原子的电子全息图, 并成功实现了铜原子的三维重构^[4]. 1996年, Tegze 和 Faigel 采用“内源全息术”方法, 记录了 SrTiO₃ 样品的 x 射线荧光全息图并进行重构, 获得了 SrTiO₃ 样品中 Sr 原子的三维排列^[5]. 1998年, Adams 等人记录了一张 Cu₃Au 单晶的荧光全息图, 获得了 Cu 原子和 Au 原子的重构像^[6]. 1999年, Tegze 等人运用正全息术和逆全息术, 对 CoO 单晶进行荧光全息成像, 获得了各向同性的空间分辨率为 0.05nm 的 Co 原子的三维排列^[7]. 2000年, Marchesini 等人对 Al_{70.4}Pd₂₁Mn_{8.6} 准晶体进行了多重能量 x 射线荧光全息成像, 获得了 Mn 原子的三维重构像^[8]. 2002年, Kopecky 等人提出了 x 射线吸收全息术, 使用这种全息术记录的全息图的信噪比比 x 射线荧光全息术的信噪比高一个数量级, 他们对 CoO 单晶进行了 x 射线吸收全息成像, 获得了空间分辨率为 0.01nm 的 Co 原子的三维重构像^[9]. 可以说, 在短短的几年里, 国外对 x 射线荧光全息术的实验研究取得了相当的进展.

本文根据内源全息术的成像原理, 对体心立方晶系的 Fe 单晶模型进行了数值模拟研究. 在各个晶面上重构出的原子像与晶格模型的原子位置一致, 证明了内源全息术是一种很有发展前景的显微成像技术, 将给物理学、材料学、生物学带来新的活力. 就它本身而言, 能够看到物质中的原子的三维排列已是足够激动人心的了.

2. 内源全息术的成像原理

正如在引言中所提到的, 传统的全息术的成像分辨率受限于探测器的分辨能力和光源的尺寸. 为克服这些限制, 在原子水平上看到物质的内部结构, Szöke 在 1986 年提出了内源全息术的概念. 他建议把样品内部的原子作为辐射源, 这样全息术的成像分辨率就能达到原子的尺度, 并只受限于原子的尺度和激发光源的波长. 在本节中介绍它的成像原理.

2.1. 内源全息成像^[10]

如图 1 所示, 考虑样品中的一个原子, 原子位置视作原点. 该原子受到来自外部的波长为 λ 的硬 x

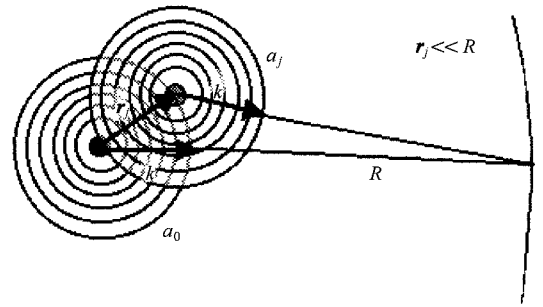


图 1 内源全息术的成像原理示意图(荧光原子发射出荧光, 全息图是由直接到达探测器的荧光和经邻近原子散射后到达探测器的荧光相互干涉形成)

射线源 ($k = 2\pi/\lambda$) 的激发, 向各个方向发射出荧光, 荧光以球面波的形式传播. 当荧光光波不经散射直接到达 R 处的探测器时, 该波形式为

$$A_0 = \frac{A \exp(i k R)}{R}, \quad (1)$$

A 为振幅, 把这部分光波视作参考波. 当荧光光波传播到邻近原子的位置(该原子的位置矢量为 \mathbf{r}_j)时, 荧光光波被该原子散射变成散射波为

$$F(\Theta_j^k) \frac{A \exp(i k r_j - i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)}{r_j},$$

其中 $F(\Theta_j^k)$ 是散射因子, 散射角 Θ_j^k 是 \mathbf{r}_j 与 \mathbf{k} 间的夹角. 荧光原子的周围有多个散射原子, 不同原子有不同的散射角和位相因子, 对不同原子进行求和得物波为

$$\sum_j F(\Theta_j^k) \frac{A \exp(i k r_j - i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)}{r_j},$$

该散射波传播到 R 处的探测器时为

$$A_{\text{scatter}} = A \frac{\exp(i k R)}{R} \sum_j F(\Theta_j^k) \frac{\exp(i k r_j - i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)}{r_j}, \quad (2)$$

把该散射波视作物波. 设参考波的强度为

$$I_0 = (A_0)^2 = \left| A \frac{\exp(i k R)}{R} \right|^2, \quad (3)$$

参考波和物波在 R 处发生干涉, 干涉场的强度为

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}) &= (A_0 + A_{\text{scatter}})^2 = I_0 \left| 1 + \sum_j a_j \right|^2 \\ &= I_0 \left[1 + 2 \operatorname{Re} \left(\sum_j a_j \right) + \left| \sum_j a_j \right|^2 \right], \quad (4) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} a_j &= F(\Theta_j^k) \frac{\exp(i k r_j - i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)}{r_j} \\ &= (1/r_j) F_j(\Theta_j^k) P(\Theta_j^k) \exp[i(\mathbf{r}_j \mathbf{k} - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{k})] \end{aligned}$$

是被单个原子散射的波幅, $F_j(\Theta_j^k)$ 是散射长度, $P(\Theta_j^k)$ 是汤姆逊偏振因子, 其值在 1 的数量级。(4) 式中第一项为参考波, 即未经散射直接离开样品到达探测器的那部分荧光强度, 第二项是参考波与物波的干涉项, 第三项是物波的强度即被周围原子散射的那部分荧光强度。

归一化后的全息图的强度为

$$\chi(\mathbf{k}) = \frac{K(\mathbf{k}) - I_0}{I_0} = 2\text{Re}\left(\sum_j a_j\right) + \left|\sum_j a_j\right|^2, \quad (5)$$

散射长度 $F_j(\Theta_j^k)$ 的大小为 Zr_0 的数量级, Z 为散射原子的原子序数, $r_0 = 2.8 \times 10^{-6} \text{ nm}$ 是电子的经典半径。对于原子序数中等的元素来说, $\frac{F_j(\Theta_j^k)}{r_j} \approx 10^{-3}$, 举例来说, Fe 元素, 原子序数 $Z = 26$, 原子间距 $r_j = 0.29 \text{ nm}$, 则 $\frac{F_j(\Theta_j^k)}{r_j} \approx \frac{26 \times 2.8 \times 10^{-6}}{0.29} \approx 2.5 \times 10^{-3}$ 。这表示单原子散射的全息图信噪比的大小为 10^{-3} 的数量级。如果散射原子越多, 则全息图的信噪比越高。为了要能观测到物质内部原子的三维排列, 则实验中所获得的全息图的信噪比必须在 10^{-3} 数量级以上, 低于 10^{-3} 数量级, 则根本不可能分辨单个原子的位置。(5) 式中的第二项大约是第一项的平方, 与第一项相比, 相差两到三个数量级, 因此如果散射原子的数目不是很多的话, 第二项可以忽略不计, 则(5)式简化为

$$\chi(\mathbf{k}) = \sum_j \chi_j = \sum_j 2\text{Re}(a_j), \quad (6)$$

$$\chi_j = 2\text{Re}(a_j) = (2/r_j)F_j(\Theta_j^k)[(1 + \cos^2\Theta_j^k)/2] \times \cos(r_j\mathbf{k} - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{k}), \quad (7)$$

式中的 $[(1 + \cos^2\Theta_j^k)/2]$ 项是原子发射的荧光为非偏振光时的汤姆逊偏振因子。

2.2. 内源荧光全息图的重构

根据 Helmholtz-Kirchhoff 理论^[11], 内源全息图的数字重构能够表示为^[12]

$$U(\mathbf{r}) = \iint \chi(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\sigma_k, \quad (8)$$

其中 $d\sigma_k$ 为全息图球面的表面元。又,

$$\mathbf{k} = k(\sin\phi\cos\theta, \sin\phi\sin\theta, \cos\phi),$$

$$\mathbf{r} = (x, y, z), k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

λ 是入射硬 x 射线源的波长, θ 是样品的方位角, 取

角范围 $0^\circ - 360^\circ$, ϕ 是样品的极角, 取角范围 $0^\circ - 180^\circ$ 。则(8)式可写为

$$U(x, y, z) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \chi(\theta, \phi) \exp[-ik(x\sin\phi\cos\theta + y\sin\phi\sin\theta + z\cos\phi)] \sin\phi d\theta d\phi, \quad (9)$$

很明显(8)和(9)式是二维傅里叶变换的形式。

3. 内源全息术的数值模拟

根据内源全息术的成像原理, 我们自行编译了内源全息图的模拟及重构程序, 并用这个程序模拟了体心立方晶系的 Fe 晶格模型的全息图及重构。通过对模拟的全息图进行 Fe 单晶各个晶面的重构, 得到的 Fe 原子在实空间的三维排列情况与 Fe 单晶的晶格模型一致。

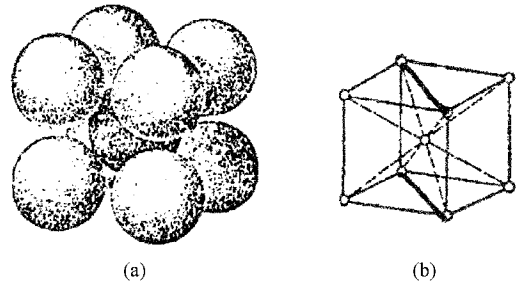


图 2 Fe(体心立方晶系)模型 (a)刚球模型 (b)晶格模型

选取 Fe 的体心立方晶格模型进行模拟, 其晶格模型如图 2 所示, 取其中的 9 个 Fe 原子, 把晶格模型中最中心的那个 Fe 原子看作荧光原子, 其位置视为原点, 其他 8 个 Fe 原子视为散射原子。已知 Fe 单晶的晶格常数为 0.290 nm , 由图 2 的晶格模型可知, 其他 8 个原子的位置分别为 $(0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm})$, $(-0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm})$, $(0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm})$, $(-0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm})$, $(0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm})$, $(-0.145 \text{ nm}, 0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm})$, $(0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm})$, $(-0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm}, -0.145 \text{ nm})$ 。

因为入射硬 x 射线源的能量必须要高于 Fe 元素的 $K\alpha$ 线的激发能量, 且其波长要短于 Fe 元素的 K 系吸收限, 所以我们取入射硬 x 射线源的波数为 $k = 80 \text{ nm}^{-1}$ 。样品在方位角和极角两个方向上进行旋转, 取方位角范围为 $0^\circ - 360^\circ$, 角度间隔为 1° , 极角的范围为 $0^\circ - 180^\circ$, 角度间隔为 1° 。计算出各个散

射原子在不同方位角及极角的位置上的散射角的大小,即可在文献 13 查出相应的散射长度,且荧光为非偏振时的汤姆孙偏振因子也可算出,把散射因子

和汤姆孙偏振因子代入(7)式,并对所有的散射原子进行求和,即可得到整个球面上各点荧光全息图的强度.

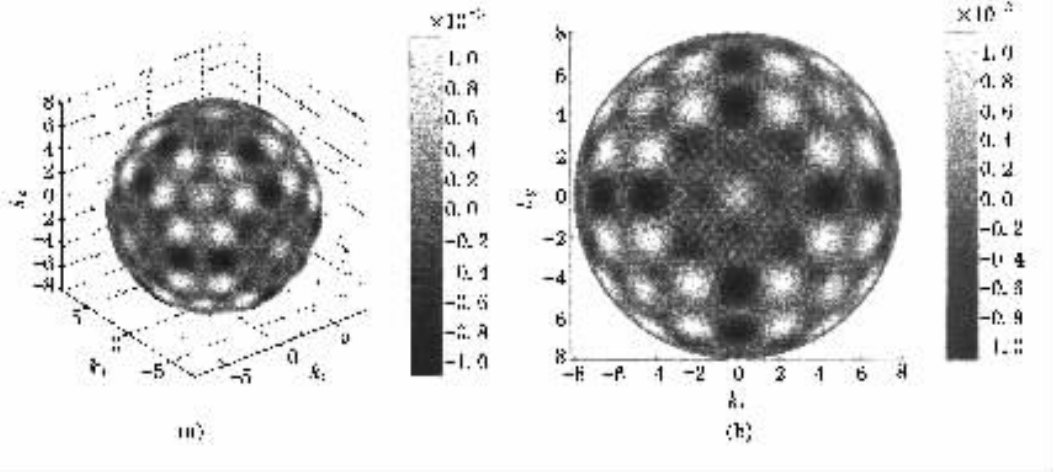


图 3 体心立方的 Fe 晶格模型的模拟荧光全息图 (a)该全息图在 k 空间的三维表示 (b)该全息图在 k_x-k_y 平面上的投影

图 3 是用我们的程序模拟的体心立方的 Fe 晶格模型的荧光全息图 (a)是该全息图在 k 空间的三维表示,可知全息图是记录在一个球面上的。(b)是该全息图在 k_x-k_y 平面上的投影.从图 3 可知,该全息图的强度在 10^{-3} 量级,与前面的论述相一致.因为是理论模拟,直接把干涉场的荧光强度从背景光强度中提取出来,并与之归一化,所以归一化的过程是理想化的.事实上,因为 x 射线的散射截面很小,全息图的信号强度很微弱,因此很难从原始数据中分辨出全息图的微细结构.全息图的信号光强度大约在 10^{-3} 量级,远远低于背景光强度,信号光淹没在背景光中.因此在实验中要从很强的背景光中分离出微弱的信号光,是极其困难的.首先要求探测器的能量分辨率很高,否则就根本不可能从含有背景噪声的原始数据中提取出荧光全息图的数据.为了从含有背景噪声的原始数据中提取出荧光全息图的数据,在实验上,很多研究者对探测器所探测到的原始数据利用计算机使用数字低通滤波器,滤去背景噪声,再对全息图数据进行数字重构.

从我们所模拟得到的荧光全息图,根据 Helmholtz-Kirchhoff 理论,原子像的重构能够被实现.图 4,图 5,图 6 分别是体心立方晶格模型的 Fe 原子在 001, 010, 100 晶面上重构的像.图 4 是在平行于 001 晶面,距离荧光原子 0.145nm 处(即 $z = 0.145\text{nm}$ 处)平面上重构的原子像,由图上可看到四个很明显的亮点,这四个亮点成一个正方形,其间距为

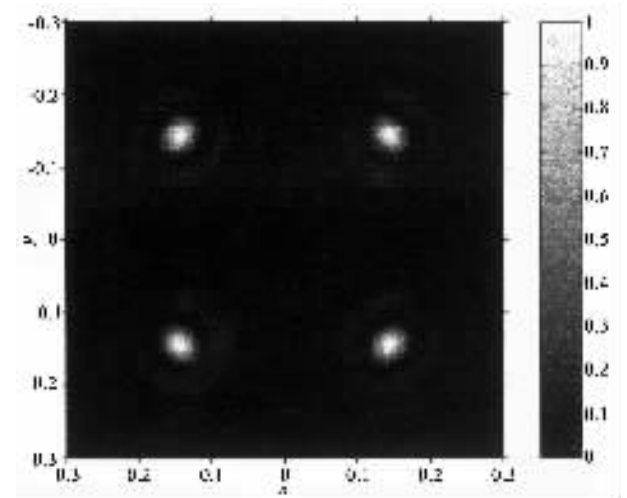


图 4 在平行于(001)晶面,距离荧光原子 0.145nm 处的平面上,重构的 Fe 原子像

0.290nm,与 Fe 单晶的晶格常数一致.四个亮点所在的空间位置与体心立方晶格模型中平行于 001 晶面, $z = 0.145\text{nm}$ 处的四个 Fe 原子位置一致.图 5 是在平行于 010 晶面,距离荧光原子 0.145nm 处(即 $y = 0.145\text{nm}$ 处)的平面上重构的原子像.图 6 是在平行于 100 晶面,距离荧光原子 0.145nm 处(即 $x = 0.145\text{nm}$ 处)的平面上重构的原子像.由我们模拟的荧光全息图重构得到的几个晶面上的 Fe 原子图像,可知 Fe 原子在实空间的三维排列与假定的模型——体心立方晶格模型的原子排列一致.因此,我们模拟的重构结果表明:内源 x 射线荧光全息术能够

在原子水平上看到物质的内部结构,即能够看到样品内部的原子的三维排列情况.

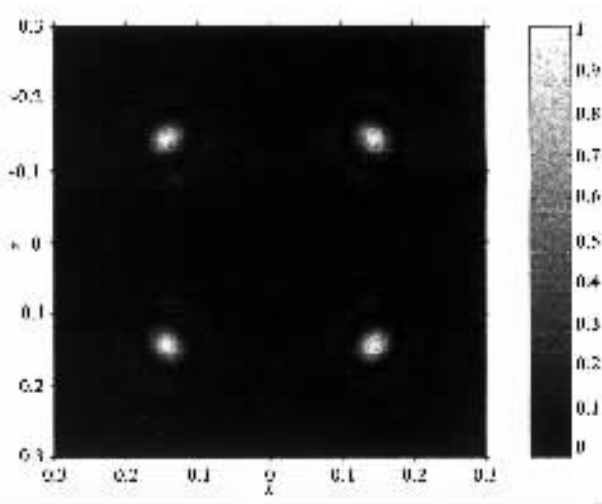


图 5 在平行于(010)晶面,距离荧光原子 0.145nm 处的平面上,重构的 Fe 原子像

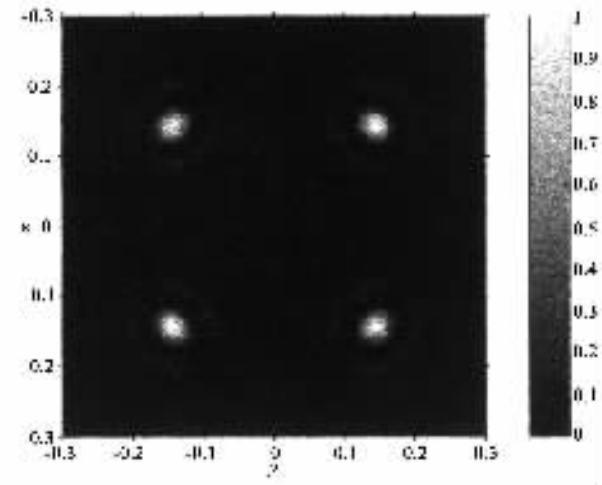


图 6 在平行于(100)晶面,距离荧光原子 0.145nm 处的平面上,重构的原子像

这里我们只重构了 $z = 0.145\text{nm}$, $x = 0.145\text{nm}$ 及 $y = 0.145\text{nm}$ 三个平面上的 Fe 原子的像,使用我们的程序,通过计算,任何平面上的原子排列都可以被重构出.对于我们上面重构的几幅原子图像,有一个额外的问题需要被解释.因为我们所采用的是内源荧光全息术,即单能量荧光全息术,与传统的全息术一样,重构的原子图像上不可避免地会出现孪生像,甚至孪生像的干扰比传统的全息术更厉害.关于孪生像的问题,我们将在下一篇文章中着重进行讨论.但是,在我们重构的各个平面上的原子像上并没有出现孪生像,这是因为在我们的模型中,所有的散射原子都是以原点(荧光原子)中心对称的,因此它们的孪生像也是以原点中心对称的,每一个原子实像的孪生像的位置都与和它中心对称的另一个原子实像的位置相同,即孪生像是相干叠加在原子实像上的,所以在我们重构的原子图像上看不到孪生像.

4. 结 论

x 射线荧光全息术在确定晶体内部原子的三维排列方面上是一个极具发展前景的成像方法.在这篇文章里,我们介绍了内源荧光全息术的成像原理,根据其成像原理,我们模拟了一个体心立方晶系的 Fe 晶格模型的荧光全息图及其重构,在 001, 010, 100 晶面上得到了原子的像,与我们所假定的模型的原子三维排列一致. x 射线荧光全息术是一个新兴的课题,将对材料科学起着极大的推动作用,我国在这一项目上尚属空白,在后面的工作中,我们将开展这方面的实验工作.

- [1] Gabor D 1948 *Nature* **161** 777
- [2] Baze V A 1952 *Journal of the Optical Society of America* A **42** 756
- [3] Szöke A 1986 *AIP Conf. Proc.* **147** (API, New York) p361
- [4] Harp G R, Saldin D K and Tonner B P 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1012
- [5] Tegze M and Faigel G 1996 *Nature* **380** 49
- [6] Adams B, Novikov D V *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 7526
- [7] Tegze M, Faigel G *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4847
- [8] Marchesini S *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4723
- [9] Kopecky M *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 185503
- [10] Faigel G and Tegze M 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 355
- [11] Born M and Wolf E 1959 *Principles of Optics* (London Pergamon)
- [12] Barton J J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1356
- [13] Lonsdale K 1968 *International Tables for x-ray Crystallography* (Dordrecht Reidel) Vol. III

Numerical simulation study for atomic-resolution x-ray fluorescence holography^{*}

Xie Hong-Lan¹⁾ Gao Hong-Yi¹⁾ Chen Jian-Wen¹⁾ Wang Jun-Yue²⁾
Zhu Pei-Ping²⁾ Xiong Shi-Sheng¹⁾ Xian Ding-Chang²⁾ Xu Zhi-Zhan¹⁾

¹⁾(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

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

(Received 28 November 2002 ; revised manuscript received 2 January 2003)

Abstract

Based on the principle of x-ray fluorescence holography , we numerically simulated an iron single crystal model of a body-centred cubic lattice. From the fluorescence hologram produced numerically , the Fe atomic images were reconstructed. The atomic images of the (001) (100) (010) crystallographic planes were consistent with the corresponding atomic positions of the model. The result indicates that one can obtain internal structure images of single crystals at atomic-resolution by using x-ray fluorescence holography.

Keywords : x-ray fluorescence holography , synchrotron radiation , crystal structure , Fourier transform

PACC : 6110M 4240K , 2920L , 4230K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.60278030).