

X 射线连续谱晶体单色器的分辨率

陆坤权 常龙存 赵雅琴

(中国科学院物理研究所)

1982年10月27日收到

提 要

本文讨论了在连续X射线谱的情况下,例如EXAFS谱时,晶体单色器的能量色差.根据连续谱强度随能量变化很小的特点,将其强度看作一常量,提出了计算平晶及Johann, Johansson弯晶单色器平均分辨率的计算方法.同时也指出了以往文献中关于Johann法反射几何分析的一些不当之处.并证明Johann法能得到比过去人们所估计的好得多的分辨率.

一、引 言

有关X射线平晶和弯晶单色器,以前曾有很多讨论^[1-3].一般都是考虑发射线或衍射线的情况.关于连续谱,例如,在近年发展起来的扩展X射线吸收谱(EXAFS)的研究中,一些作者^[4-7]计算分辨率时仍沿用过去用于发射谱的方法.我们认为这样做是欠妥的.本文分析了引起谱线展宽的主要几何因素,根据连续谱的特点,分别讨论了平晶单色器, Johann法^[8]和Johansson法^[9]弯晶单色器的谱线色差分布函数和平均分辨率的计算方法.并给出了计算实例.同时指出了过去研究单色器几何原理上的一些不当之处.关于晶体摇动曲线的影响,以前曾有不少工作^[3,10],这里不再详述.

二、几何因素引起的谱线色差

除去由于非理想完整晶体引起的展宽即摇动曲线外,引起谱线展宽的因素还很多.主要是入射X射线束的发散度,X射线源焦斑尺寸及单色器吸收因素等.下面分别讨论这三种因素在平晶单色器,以及Johann法, Johansson法两种弯晶单色器时的情况,不讨论单色器加工或安装中的不严格而附加的展宽.

由布喇格公式可知,X射线经过晶体衍射后的色散为

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta E}{E} = \operatorname{ctg}\theta \cdot \Delta\theta = \frac{\Delta \sin \theta}{\sin \theta}, \quad (1)$$

其中 λ 为X射线波长,对应的光子能量为

$$E = \frac{ch}{2d \sin \theta} = \frac{12398.52}{2d \sin \theta} \text{ (eV)}, \quad (2)$$

θ 为布喇格角, d , c , h 分别为晶面间距、光速、普朗克常数.为方便起见,能量分辨率

$E/\Delta E$ 常用谱线的能量展宽 ΔE 来表征,

$$\Delta E = E \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta = E \frac{\Delta \sin \theta}{\sin \theta}. \quad (3)$$

即 ΔE 越小表示分辨率越高.

1. 入射 X 射线束发散引起的谱线色差

为了简化讨论,先假定 X 射线为点源

图 1 表示平晶单色器的反射几何. 这里只取晶体的上半部分(下同). 由 S 发出的 X 射线,在 O 处布喇格角为 θ , 对应 X 射线的能量为 E . 反射线为 OF . 接收狭缝在 F 处

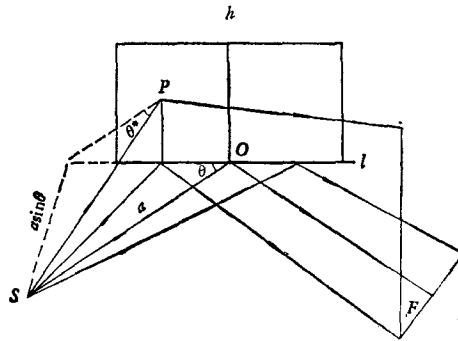


图 1

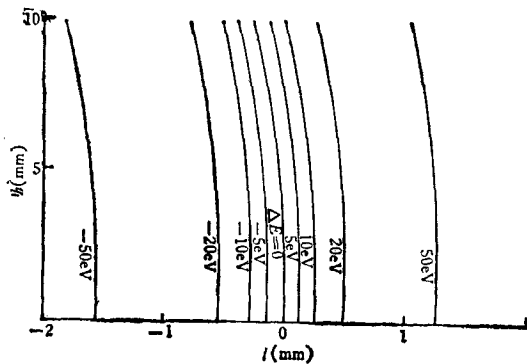


图 2

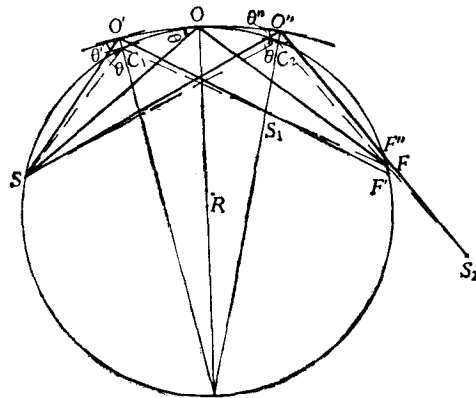


图 3

置于垂直 OF 的平面内. $OF = OS = a$. 在晶面上取 O 为坐标原点, l, h 分别为二坐标轴. 晶面上任意一点 $P(l, h)$ 处,入射线与晶面夹角为 θ^* , 容易求出

$$\sin \theta^* = \frac{a \sin \theta}{[l^2 + h^2 + a^2 + 2al \cos \theta]^{1/2}}.$$

由于入射线为连续谱,任何 θ^* 都可有满足布喇格条件的反射. 由(3)式可得 $P(l, h)$ 和 O 反射线之间色差为

$$\Delta E_G = \frac{E}{a} [l^2 + h^2 + a^2 + 2al \cos \theta]^{1/2} - E. \quad (4)$$

晶面上 ΔE 的分布在图 2 中表示. 其中取 $a = 200\text{mm}$, $E = 8980.3\text{eV}$ (Cu 的 K 吸收边), 单色器晶体为 $\text{Si}(400)$, $d = 1.35952 \text{ \AA}$.

关于 Johann 弯晶单色器的反射几何, 由于过去文献中给出的表示不确切, 有必要作细致的讨论. 图 3 表示在聚焦圆平面内的光路图. 晶体曲率半径为 R . 处于半径为 $R/2$ 的 Rowland 圆上的 C_1, O, C_2 点被反射, 则都会聚于同一圆上的 F 点. 但 Johann 法弯晶除 O 点外, 并不与 Rowland 圆贴合. 晶面上 O', O'' 点反射的 X 射线与 Rowland 圆交点在 F 的两边, 分别为 F', F'' . 这可从下述方法简单证明: 由图 3, C_1F 与 $O'F'$ 相交于 S_1 , 且 $\triangle SO'C_1 \cong \triangle S_1O'C_1$. 因此 $C_1S = C_1S_1$, 即 S_1 在 Rowland 圆之内. 同理可知, 对应于 O'' 的 S_2 点在 Rowland 圆外. 由此得出 F', F'' 必在 F 点的两侧. 推而广之, 在 Rowland 圆平面内, Johann 晶体中点两侧反射的 X 射线束在 F 点两侧形成散焦. 它们不可能像过去文献中所表示的那样交于一点或在 F 点同一侧. 同时, 有 $\theta' > \theta$ 和 $\theta'' > 0$, 即水平方向发散引起的散焦在 F 附近形成谱线向低能(长波)方向展宽.

图 4 表示 Johann 法的立体反射几何图象. 采用与平晶类似方法, 晶面上任一点 $P(l, h)$ 与 O 点相比的能量色差^[11]

$$\Delta E_G = \frac{E}{2R^2} \left[\frac{h^2}{\sin^2 \left(\theta + \frac{l}{R} \right)} - \frac{l^2 \cos^2 \theta}{\sin \theta \sin \left(\theta + \frac{l}{R} \right)} \right]. \quad (5)$$

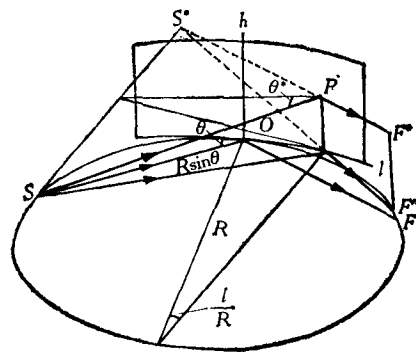


图 4

式中右端前项主要是光源垂直发散度的贡献, 使谱线向高能(短波)方向扩展. 右端后项为水平方向发散的贡献, 使谱线向低能(长波)方向扩展. 其合作用是使 $P(l, h)$ 点的色差比每一项单独作用减小. ΔE 的分布示于图 5. 应该指出的是, 由图看出, 较小的 ΔE 分布区域较大, 即较小的 ΔE 贡献较大. 过去人们忽略这点, 而低估了 Johann 法的分辨率.

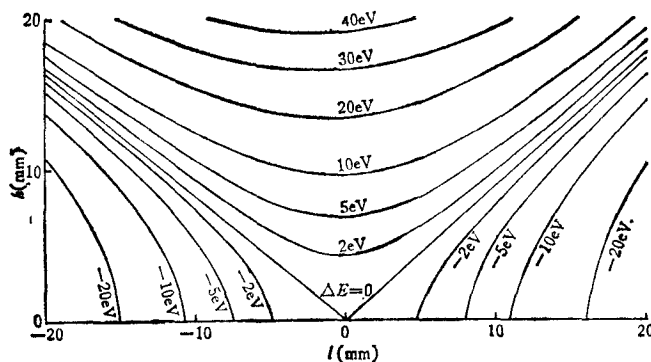


图 5

对于 Johansson 法, 容易得到

$$\Delta E_G = \frac{E h^2}{2R^2 \sin^2 \left(\theta + \frac{l}{R} \right)}. \quad (6)$$

如图 6 所示. 主要是光源垂直发散度的贡献, 使谱线向高能方向扩展.

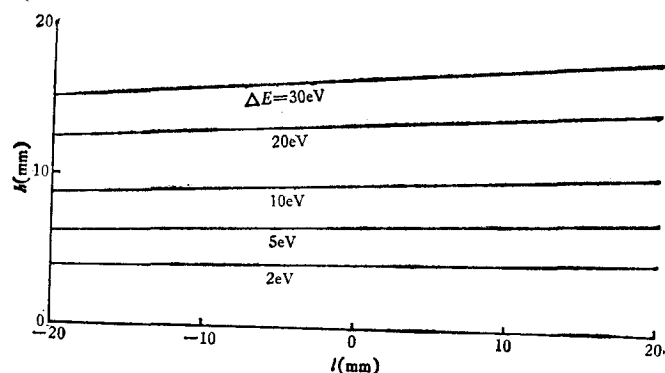


图 6 Johansson 法晶体单色器上 ΔE 的分布

以上各个分布, 也可在接收狭缝平面上得到类似的图象, 不过需将坐标作适当的变换. 弯晶的结果已给出^[11].

2. X 射线源尺寸引起的谱线色差

通常 X 射线并非严格点源, 而有一定尺寸. 取光源中点为坐标原点, 水平和垂直坐标分别为 w_s , h_s .

先讨论水平方向的影响. 设 X 射线发射角为 ϕ , 光源至单色器中点距离为 a , 弯晶单色器时 $a = R \sin \theta$. 从图 7 可知

$$\Delta \theta = \frac{w_s \sin \phi}{a}$$

即

$$\Delta E_s = \frac{E w_s \cos \theta \sin \phi}{a \sin \theta}. \quad (7)$$

由于可使 $\Delta \theta$ 为正和负, 表示谱线向高能和低能两个方向展宽.

光源垂直方向尺寸的影响可由图 8 中求得

$$\Delta E_s^\perp = \frac{E h_s^2}{2a^2}. \quad (8)$$

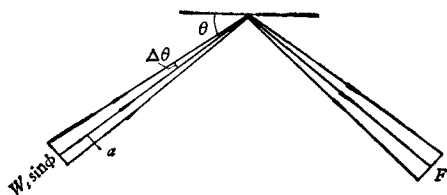


图 7 光源水平方向尺寸的影响

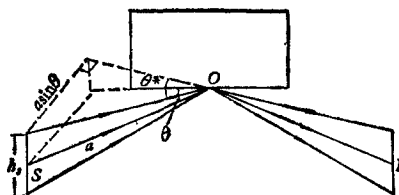


图 8 光源垂直方向尺寸的影响

θ^* 总是小于 θ , 因此引起谱线向高能展宽.

这里的 ΔE_r 和 ΔE_r^* 对平晶和弯晶都适用.

3. 单色器吸收引起的谱线色差

由于我们讨论的并非理想完整晶体, 可将晶体的吸收近似地表示为 $I = I_0 e^{-2\mu x}$. I_0 和 I 分别为入射线和反射线强度, μ 为线吸收系数, $2x$ 表示在晶体中入射线和反射线路径之和. 在弯晶单色器的情况下(图 9)入射线穿透深度会引起

$$\Delta\theta = \frac{x \cos \theta}{R}$$

即

$$\Delta E_A = \frac{Ex}{R} \cos \theta \operatorname{ctg} \theta. \quad (9)$$

显然 $\theta^* > \theta$, 因此使谱线向低能方向展宽.

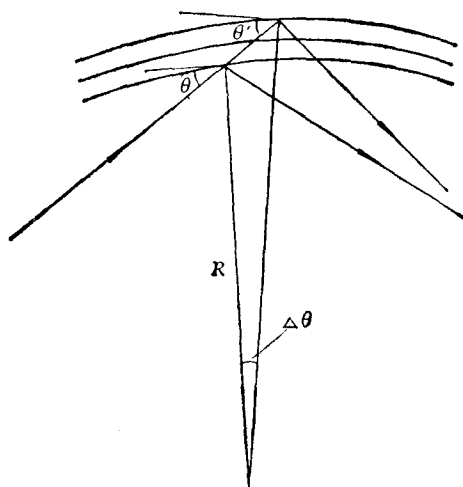


图 9 弯晶单色器中 X 射线穿透深度引起 $\Delta\theta$

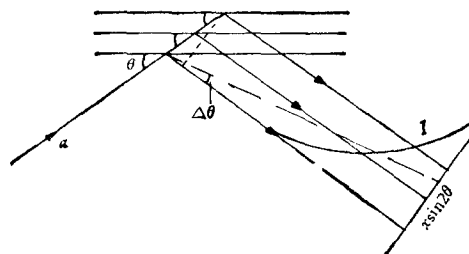


图 10 平晶单色器中 X 射线穿透深度引起的强度分布

X 射线在平晶单色器中穿透深度并不像在弯晶中那样引起 θ 角的变化, 但在接收狭缝处形成一个强度分布(图 10), 而产生

$$\begin{aligned} \Delta\theta &= \frac{x \sin 2\theta}{a}, \\ \Delta E_A &= \frac{2Ex \cos^2 \theta}{a}. \end{aligned} \quad (10)$$

其效果是使谱线向 θ 较小方向即高能方向展宽.

上面讨论的 ΔE_r 和 ΔE_A 为在单色器中心处的色差, 在晶面各处都是类似的. 因此可认为在单色器各处 ΔE_G 上都附加了 ΔE_r 和 ΔE_A 的色差, 我们可以将它们迭加, 这将在下节中讨论.

三、平均分辨率

从上述讨论可知,各种因素引起的能量色差 ΔE 是直接或间接与 X 射线强度有关的分布函数. 这一点在吸收的影响中已很明显. 其他两种情况下,下面还将进一步讨论. 因此可以用均方根偏差求出 ΔE 的平均偏差值 $(\Delta E)_r$,

$$(\Delta E)_r = (\overline{\Delta E^2} - \overline{\Delta E}^2)^{1/2}, \quad (11)$$

其中

$$\overline{\Delta E^2} = \frac{\int (\Delta E)^2 I_{(\Delta E)} d(\Delta E)}{\int I_{(\Delta E)} d(\Delta E)}, \quad (12)$$

$$\overline{\Delta E} = \frac{\int \Delta E I_{(\Delta E)} d(\Delta E)}{\int I_{(\Delta E)} d(\Delta E)}, \quad (13)$$

$I_{(\Delta E)}$ 为 ΔE 处 X 射线的强度. 这里得到的 $(\Delta E)_r$ 是对于 ΔE 平均值的偏差. 表明 ΔE 的平均值不一定为零,即测得的 X 射线能量值并非严格为按布喇格条件求出的 E 值. 相当于整个谱线有一个很小的相对位移. 这在实验测量中,例如 EXAFS 的测量中,不会对结果发生影响.

下面分别讨论各项色差的 $(\Delta E)_r$.

首先考虑 X 射线发散度的作用. 由于入射 X 射线为连续谱,在不大的能量范围内强度可看作常数,并认为晶面各处反射率相等. 因此反射 X 射线的强度与 ΔE 对应的晶体反射面积成正比,不同 ΔE 对应的面积不同,贡献的强度就不同. (4)–(6) 式的平均可用下式表示:

$$\overline{\Delta E} = \frac{\int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \Delta E dh dl}{\int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dh dl},$$

$$\overline{\Delta E^2} = \frac{\int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} (\Delta E)^2 dh dl}{\int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} dh dl}.$$

积分限为 X 射线张角对应的晶体尺寸, H 为高度, L 为长度,可求得平晶法:

$$(\Delta E_G)_r = \frac{E \cos \theta}{2\sqrt{3}a} L. \quad (14)$$

Johann 法:

$$(\Delta E_G)_r = \frac{E}{12\sqrt{5} R^2 \sin^2 \theta} [H^4 + L^4 \cos^4 \theta]^{1/2}. \quad (15)$$

Johansson 法:

$$(\Delta E_G)_r = \frac{EH^2}{12\sqrt{5} R^2 \sin^2 \theta}. \quad (16)$$

在平晶单色器时, $L = w_R/2 \sin \theta$, w_R 为接收狭缝宽度. 对于 Johann 法, 可通过安置一个垂直于 Rowland 圆的光阑^[2]来控制 L 值. $L = 2D/\tan \theta$, D 为光阑至晶体的距离. H 值很容易根据接收狭缝高度 H_R 求出. 在 H_R 不是太大时, 可近似有 $H = H_R/2$. 如果使用 Soller 光阑则可根据其层距决定.

其次, 我们讨论 X 射线源焦斑尺寸的作用. 由(7), (8), 和(11)–(13)式容易求出水平方向和垂直方向的 $(\Delta E)_r$ 值分别为

$$(\Delta E_r^-)_r = \frac{E w_r \tan \theta \sin \phi}{4\sqrt{3} a}. \quad (17)$$

$$(\Delta E_r^\perp)_r = \frac{E h_r^2}{12\sqrt{5} a^2}. \quad (18)$$

w_r 和 h_r 分别为光源焦斑的宽度和高度.

计算中我们假定焦斑各处强度是均匀分布的. 若为弯晶单色器则将式中 a 用 $R \sin \theta$ 代入.

最后求由单色器吸收因素引起的 $(\Delta E)_r$ 值. 穿透深度形成的 $I_{(\Delta E)}$ 的分布, 前面已讨论过. 用(9), (10)式及 $I = I_0 e^{-2\mu x}$ 代入(11)–(13)式, 积分限取 $x = 0 \rightarrow 1/\mu$, 则可得

平晶法:

$$(\Delta E_A)_r = \frac{0.53 E \cos^2 \theta}{a \mu}. \quad (19)$$

弯晶法:

$$(\Delta E_A)_r = \frac{0.26 E \cos^2 \theta}{\mu R \sin \theta}. \quad (20)$$

从上式知 $(\Delta E_A)_r \propto E/\mu$ 而 $\mu \propto E^{-3}$, 因此在高能 X 射线的情况, 需选用含较重的元素的晶体作单色器(使 μ 值增大). 否则分辨率会很底. 对于平晶法, 也可以取小的接收狭缝来减小 $(\Delta E_A)_r$ 值.

基于上节讨论过的理由, 可将 $(\Delta E_r^-)_r$, $(\Delta E_r^\perp)_r$, $(\Delta E_A)_r$ 与 $(\Delta E_G)_r$ 相迭加, 我们近似地采用平方相加的办法, 求出总的均方偏差. 同时, 认为迭加后谱线近似为高斯分布. 则谱线半高宽为均方根偏差的 2.35 倍^[12]. 则用半高宽表示的谱线宽度为

$$\Delta E_T = 2.35 [(\Delta E_G)_r^2 + (\Delta E_r^-)_r^2 + (\Delta E_r^\perp)_r^2 + (\Delta E_A)_r^2]^{1/2}. \quad (21)$$

能量分辨率则为

$$P_T = \frac{E}{\Delta E_T}.$$

上述结果中没有考虑晶体的摇动曲线引起的谱线加宽和谱线的自然宽度. 若它们分

别为 ΔE_R 和 ΔE_N , 也可近似地用平方相加的办法与 ΔE_T 迭加. 这样计算得到的谱线展宽即可与实验中测量的线宽相比较. 文献[11]中曾在计算弯晶单色器的 $(\Delta E_G)_r$ 时假定一个摇动曲线宽度, 得到与本文(15), (16)式相近的结果. 不过用这里讨论的方法更简单明确.

为了给出定量的概念, 试算了一组实例, 列于表 1 中.

各参量选取如下: $R = 400\text{mm}$, $a = 200\text{mm}$, $w_s = 1\text{mm}$, $h_s = 10\text{mm}$, $\phi = 6^\circ$, $H = 10\text{mm}$. 对平晶取: $w_R = 0.1\text{mm}$ 来确定 L 值. Johann 法取: $L = 10\text{mm}$. 表中给出的数值都以 eV 为单位.

表 1

		$(\Delta E_G)_r$	$(\Delta E_T^-)_r$	$(\Delta E_T^+)_r$	$(\Delta E_A)_r$	ΔE_T
平晶法	A	1.1	1.1	0.8	1.5	5.4
	B	3.5	3.5	1.4	16	40
	C	3.6	3.7	1.4	0.74	13
Johann 法	A	1.0	1.1	0.8	0.73	4.3
	B	5.1	5.8	3.8	12.7	36
	C	5.5	6.3	4.1	0.6	22
Johansson 法	A	0.8	1.1	0.8	0.73	4.1
	B	3.8	5.8	3.8	12.7	35
	C	4.1	6.3	4.1	0.6	20

其中 A 组: $E = 8980.3\text{eV}$ (Cu K 吸收边), 用 Si(400) 晶体单色器, $\theta = 30.52^\circ$, $\mu = 117\text{cm}^{-1}$. B 组: $E = 15000\text{eV}$ (在 Rb K 吸收边 15202.3eV 附近), 用 Si(400) 晶体单色器, $\theta = 17.17^\circ$, $\mu = 23\text{cm}^{-1}$. C 组: $E = 15000\text{eV}$, 用 Ge(400) 单色器, $\theta = 17^\circ$, $\mu = 500\text{cm}^{-1}$.

A 组和 B 组是比较同样单色器不同能量 X 射线的情况. B 组和 C 组则比较不同晶体作单色器在相同 X 射线能量处的谱线展宽. 很明显对于较高能量 X 射线, 由于 $\mu_{\text{Ge}} \gg \mu_{\text{Si}}$, 因此 Ge 单色器的分辨率比 Si 好. 图 11 表示出 Johann 晶体单色器 Si 和 Ge 的不同晶面在不同的 Rowland 圆直径时的能量分辨率. 平晶和 Johansson 法与此类似.

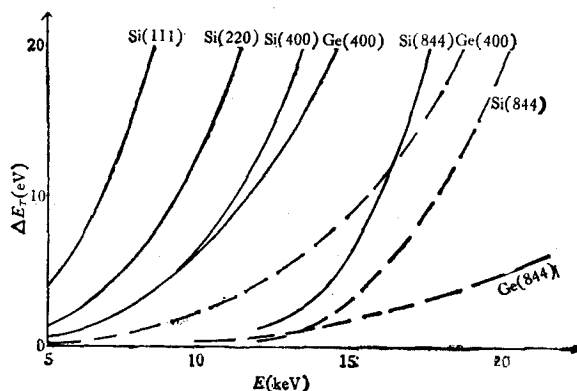


图 11

——为 $R = 400\text{mm}$; ----为 $R = 800\text{mm}$

四、讨 论

从上面的计算中可以看出,为了提高分辨率,用尽量大的 R (或 a) 及 θ 是有好处的. 后者可通过选择较小晶面间距 d 值的晶体单色器来达到. 但分辨率的提高往往都以强度的损失为代价.

在通常情况下,对于相同的 $(\Delta E_G)_r$, Johansson 法的强度约为 Johann 法强度的 1—3 倍,而平晶单色器则小两个数量级以上^[6,11]. 从已经给出的计算实例看, Johann 法与 Johansson 法相比,谱线展宽并不如过去人们一般认为的那样大. 而在实际上,由于 Johansson 法晶体加工困难. 不易得到理想的曲率,分辨率甚至比 Johann 法差. 在 Cu 的 K 吸收边 (8980.3eV) 附近,用 Johann 法曾得到 $\Delta E_{\text{测}} \simeq 4\text{eV}$ ^[13],与计算值相近. 而一些人用 Johansson 法得到的 $\Delta E_{\text{测}}$ 为 8—11eV^[4,5].

对于发射谱的情况,在计算 $(\Delta E_G)_r$ 时较为复杂,需用其摇动曲线分布 $I_{(\Delta E)}$ 代入作卷积. 也可以肯定, Johann 法用于发射谱时谱线展宽也不如过去人们估计的那样大. 原则上前面所阐述的原理和方法是适用的.

本文所述对 Johann 法的分析,也可应用于 Caushios 法^[3],只需对结果略作改变.

本工作曾与美国华盛顿大学 E. A. Stern 教授进行过有益的讨论,谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] Arne Eld S  ndstr  m, *Encyclopedia of Physics*, Vol XXX, Edited by S. Fl  gge, (1957).
- [2] M. A. Blokhin, *Methods of X-Ray Spectroscopic Research*, Translated by F. L. Curzon, (1965).
- [3] Y. Cauchois and C. Bonnelle, *Atomic Inner-Shell Processes*, II, Edited by B. Crasemann, (1975).
- [4] G. S. Knapp, Haydn Chen and T. E. Klippert, *Rev. Sci. Instrum.*, **49**(1978), 1658.
- [5] G. G. Cohen, D. A. Fischer, J. Colbert and N. J. Shevchik, *Rev. Sci. Instrum.*, **51** (1980), 273.
- [6] S. M. Heald, *AIP Conference Proceedings*, No. 64, Edited by E. A. Stern, (1980), Chap. 3.
- [7] G. S. Knapp and P. Georgopoulos, *AIP Conference Proceedings*, No. 64, Edited by E. A. Stern, (1980), Chap. 1.
- [8] H. H. Johann, *Z. Physik*, **69** (1931), 185.
- [9] T. Johansson, *Z. Physik*, **82** (1933), 507.
- [10] N. G. Alexandropoulos and G. G. Cohen, *Appl. Spect.*, **28** (1974), 155.
- [11] Kunquan Lu (陆坤权) and E. A. Stern, *AIP Conference Proceedings*, No. 64, Edited by E. A. Stern (1980), Chap. 9.
- [12] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis For The Physical Sciences*, Chap. 3 (1969).
- [13] E. A. Stern and K. Kim, *Phys. Rev. B*, **23**(1981), 3781.

THE RESOLUTION OF CRYSTAL MONOCHROMATOR FOR CONTINUOUS X-RAY SPECTRUM

LU KUN-QUAN CHANG LONG-CUN ZHAO YA-QIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The energy aberration of crystal monochromator in the case of continuous X-ray spectrum, for instance EXAFS, has been discussed. Based on the fact that the intensity of continuous X-ray varies slowly with the energy and can be treated as a constant, we propose a method of calculating average resolution for flat crystal and the Johann and Johansson arrangement. We have also pointed out some inappropriate points in analyses on the reflect geometry of Johann arrangement described in previous publications. It is shown that Johann crystal can provide a better resolution than that commonly believed.