

能量分辨率对 EXAFS 的影响

李晨曦 陆坤权 赵雅琴

(中国科学院物理研究所)

1986年11月21日收到

提 要

测量 EXAFS 谱时,系统的能量分辨率是影响其结果的重要因素.本文提出了分辨率影响结构参数的计算方法,以 Ge, Ni 样品为例,测量及计算了不同分辨率下的结构参数的差异.测量结果与计算结果符合得很好.讨论了分辨率如何影响 EXAFS 谱及结构参数,给出了修正方法.

一、引 言

在进行 EXAFS 测量时,能量分辨率受很多因素的影响,它与光束的发散度、单色器晶体摇动曲线的宽度、布喇格角及所采集的 EXAFS 谱的能量区域有关.在同步辐射源的情况下,选用合适的单色器,一般可以获得较好的能量分辨率, ΔE 约为 1eV. 但对于能量值较高的 EXAFS 谱,例如 $E \geq 20\text{keV}$ 的情况,则难以得到较高的能量分辨率,有时 ΔE 达 10eV 左右或更大. 而用实验室 EXAFS 谱仪时能量分辨率则会低些,一般为 $\Delta E \geq 5\text{eV}$, 有时达 10—20eV. 我们认为,不考虑能量分辨率对 EXAFS 谱的影响,会影响结果的可靠性.

本文讨论了能量分辨率对 EXAFS 谱的影响,给出了不同能量分辨率时 EXAFS 振幅相比的一般表示. 利用实验室 EXAFS 便于选择能量分辨率的条件,测量了 Ni, Ge 两种样品在不同能量分辨率时的 EXAFS 谱. 用标样比较法和取实验值的背散射振幅和相移的曲线拟合法,对实验结果进行了分析,得到不同能量分辨率对结构参数的影响. 与计算分辨率对 EXAFS 影响的结果进行了比较,符合得相当好. 从而给出了能量分辨率对测定结构参数影响的定量数据,并讨论了修正这种影响的方法.

二、有限能量分辨率影响的计算

EXAFS 谱仪的能量分辨率函数,通常用高斯函数表述为^[1]

$$g(E - E')dE' = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} e^{-(E-E')^2/2\tau^2} dE', \quad (1)$$

其中 $\tau = \frac{\Delta E}{2\sqrt{2\ln 2}}$, ΔE 为分辨率函数的全半高宽,即为通常的能量分辨率. 或者,由光

电子波矢 k 与能量 E 的关系式

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2},$$

能量分辨率函数也可以近似地写成

$$h(k, k') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} \frac{\hbar^2}{m} k' e^{-\hbar^4 k^2 (k' - k)^2 / 2\tau^2 m^2} dk'. \quad (2)$$

计及有限能量分辨率, 并认为它主要影响 EXAFS 的振荡部分, 所测得的 EXAFS 可被表述为

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i}{k r_i^2} e^{-2\sigma_i^2 k^2} F_i(k) D_i e^{-2(r_i + \alpha_i)^2 m^2 \tau^2 / \hbar^4 k^2} \sin[2(r_i + \alpha_i)k + c], \quad (3)$$

其中总相移计为 $\phi_i(k) = 2\alpha_i k + c$, 背散射振幅记为 $F_i(k)$, i 壳层的配位数为 N_i , 原子间距为 r_i , σ_i^2 为吸收原子与散射原子间的相对均方位移, D_i 为非弹性散射引起的光电子损失, m 为电子的质量.

用不同的能量分辨率 τ_1 和 τ_2 对同一样品做 EXAFS 测量, 设所得结果为 $\chi_I(k)$ 和 $\chi_{II}(k)$, 可得

$$\frac{\chi_{I1}(k)}{\chi_{II1}(k)} = e^{-a/k^2}, \quad (4)$$

其中

$$a = \frac{2(r_i + \alpha_i)^2 m^2}{\hbar^4} (\tau_1^2 - \tau_2^2) \approx 0.0345(\tau_1^2 - \tau_2^2)(r_i + \alpha_i)^2, \quad (5)$$

则

$$\ln \frac{|\chi_{I1}(k)|}{|\chi_{II1}(k)|} = -\frac{a}{k^2}. \quad (6)$$

这表明, $\ln(|\chi_{I1}|/|\chi_{II1}|)$ 与 k^2 之间的关系呈双曲线形式.

通常, 利用标样比较法分析 EXAFS 数据时, 常采用这样的关系式:

$$\ln \frac{|\chi_{I1}(k)|}{|\chi_{II1}(k)|} = \ln \frac{N_{I1}}{N_{II1}} - 2(\sigma_{I1}^2 - \sigma_{II1}^2)k^2. \quad (7)$$

比较 (6) 式与 (7) 式, 显而易见, 在不同分辨率条件下测得的标样和未知样品的 EXAFS 数据, 在分析过程中将带来误差.

按照通常的分析方法, 对 (6) 式作直线拟合

$$\ln(|\chi_{I1}|/|\chi_{II1}|) = Ak^2 + B. \quad (8)$$

可得

$$A = 2\alpha a, \quad (9)$$

$$B = 2\beta a, \quad (10)$$

式中

$$\alpha = \frac{(x_2 + x_1) \ln \frac{x_2}{x_1} - 2(x_2 - x_1)}{\frac{4}{3}(x_2^3 - x_1^3) - (x_2^2 - x_1^2)(x_2 + x_1)}, \quad (11)$$

$$\beta = -\frac{\ln \frac{x_2}{x_1} + (x_2^2 - x_1^2)\alpha}{2(x_2 - x_1)}, \quad (12)$$

$$x_1 = k_1^2, \quad (13)$$

$$x_2 = k_2^2, \quad (14)$$

式中 k_1, k_2 分别为拟合范围 k 的起始值与终止值。

若 $x_2 \gg x_1$, 可得

$$\alpha \approx -2 \frac{\ln \omega + 2\omega^2}{\omega^3 k_2^4}, \quad (15)$$

$$\beta \approx -\frac{2 \ln \omega + k_2^4 \alpha}{2\omega^2}, \quad (16)$$

$$\omega = \frac{x_2}{x_1}. \quad (17)$$

显然, (9), (10) 式为标样比较法在分析不同分辨率条件下所得数据时的误差的描述。

由 (3) 式可见, 分辨率的影响是使 EXAFS 振荡幅度有不均匀的衰减, 对其振荡相位没有什么影响, 而原子间距是由振荡相位确定出来的, 因而分辨率几乎对它无影响。

三、实验及数据分析

为了验证不同分辨率时 EXAFS 结果的差异, 分别测量了两种样品 Ni 和 Ge 的 K 吸收 EXAFS。选择两种不同样品是为了考察不同能量分辨率范围及不同能量范围的 EXAFS 谱对结果的影响。

Ge 样品为晶态粉末, 经 350 目筛选, 均匀地抹在 Scotch 胶纸上, 几层迭在一起以获得 $\mu x \approx 1.9$ 。Ni 样品采用金属片, 厚度为 $10 \mu\text{m}$, $\mu x \approx 1.7$ 。

EXAFS 实验在 RU-1000 型 60kW 转靶 X 射线机上进行, 采用平晶单色器。用正比计数管与闪烁计数管组成的双探测器系统很好地消除了靶杂质在所测能量范围的特征线的干扰^[2], 并用波高分析器有效地去除了高次谐波的影响。不同的分辨率是用改变晶体单色器和接收狭缝的宽度的方法获得, 按文献[3]的方法计算出不同条件下的能量分辨率, 分别列于表 1 和表 2 中。

两组数据均以分辨率最好的 1 号条件的样品作标样, 以标样比较法确定配位数、均方

表 1 Ge K 吸收 EXAFS 实验条件

编号	单色器	接收狭缝 (mm)	ΔE (eV)	τ (eV)
1	Si(311)	0.015	13.3	2.4
2	Si(111)	0.15	18.2	7.7
3	Si(111)	0.3	24.5	10.4

表 2 Ni K 吸收 EXAFS 实验条件

编号	单色器	接收狭缝 (mm)	ΔE (eV)	τ (eV)
1	Si(311)	0.15	3.8	1.6
2	Si(111)	0.3	11.4	4.9
3	Si(111)	0.6	21.5	9.1

位移偏差及原子间距,并在同样的 k 值范围内以 (8)–(14) 式计算配位数和均方位移偏差。所得结果示于表 3 和表 4 中。同时, 还以 1 号条件为标样, 获得 Ni 及 Ge 的背散射振幅和相移, 以此对 2 号、3 号条件作曲线拟合, 从而确定配位数、均方位移偏差及原子间距, 所得结果也示于表 3 和表 4 中。

表 3 Ge K 吸收 EXAFS 数据分析结果

层次	ΔE (eV)	N				$-\Delta\sigma^2$				$R(\text{\AA})$		
		标样	标样比较	理论计算	曲线拟合	标样	标样比较	理论计算	曲线拟合	标样	标样比较	曲线拟合
1	18.2	4	3.0	3.3	3.3	0	0.001	0.0008	0.0004	2.45	2.452	2.45
	24.5	4	2.3	2.45	2.4	0	0.0015	0.0019	0.00075	2.45	2.453	2.45
2	18.2	12	5	6.6	6.2	0	0.0034	0.0028	0.0018	4.0	3.95	4.0
	24.5	12	1.5	2.35	2.7	0	0.0095	0.0077	0.0047	4.0	3.97	4.0

表 4 Ni K 吸收 EXAFS 数据分析结果

层次	ΔE (eV)	N				$-\Delta\sigma^2$				$R(\text{\AA})$		
		标样	标样比较	理论计算	曲线拟合	标样	标样比较	理论计算	曲线拟合	标样	标样比较	曲线拟合
1	11.4	12	10.1	10.2	10.24	0	0.00045	0.00067	0.00029	2.492	2.495	2.497
	21.5	12	5.7	6.4	6.55	0	0.0027	0.0026	0.0016	2.492	2.497	2.498
2	11.4	6	3.5	4.1	3.32	0	0.0014	0.0017	0.0014	3.52	3.51	3.50
	21.5	6	1.0	1.4	1.7	0	0.0083	0.0069	0.0025	3.52	3.54	3.52

图 1 和图 2 分别表示不同分辨率条件下 Ge 和 Ni 的径向结构函数。图 3(a), (b) 分别为 Ni 的第一、第二配位层的 EXAFS 振幅随分辨率不同的变化。图 4 和图 5 示出对 Ni 的第一、第二配位层用直线拟合 $\ln(|\chi_{\text{H}}|/|\chi_{\text{H}}|) - k^3$ 的情形。对于 Ge, 可以得到相似

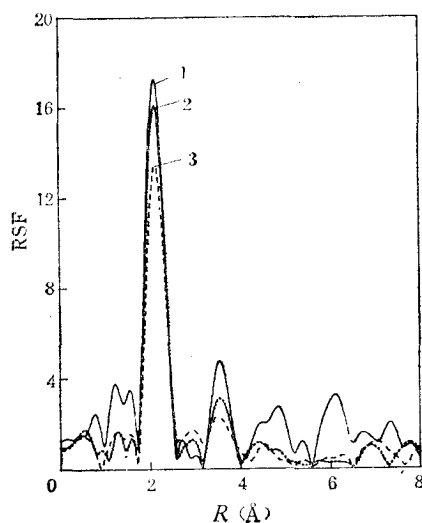


图 1 Ge 的径向结构函数 曲线 1 为 $\Delta E = 13.3\text{eV}$;
曲线 2 为 $\Delta E = 18.2\text{eV}$; 曲线 3 为 $\Delta E = 24.5\text{eV}$

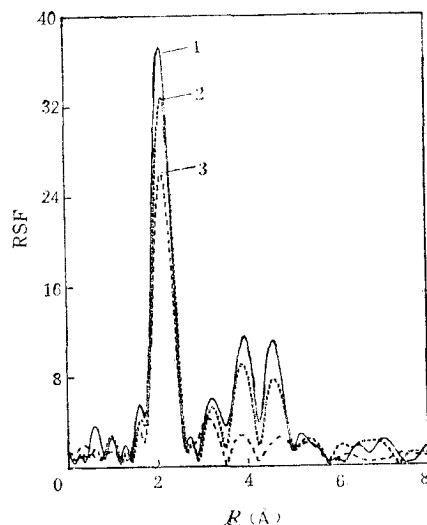


图 2 Ni 的径向结构函数 曲线 1 为 $\Delta E = 3.8\text{eV}$;
曲线 2 为 $\Delta E = 11.4\text{eV}$; 曲线 3 为 $\Delta E = 21.5\text{eV}$

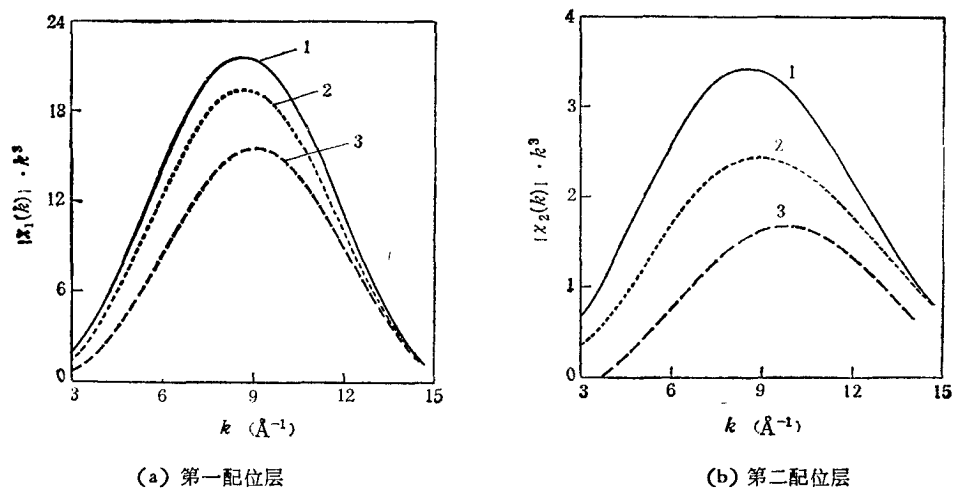


图3 Ni K 吸收 EXAFS 振幅 曲线1为 $\Delta E = 3.8\text{eV}$; 曲线2为 $\Delta E = 11.4\text{eV}$;
曲线3为 $\Delta E = 21.5\text{eV}$

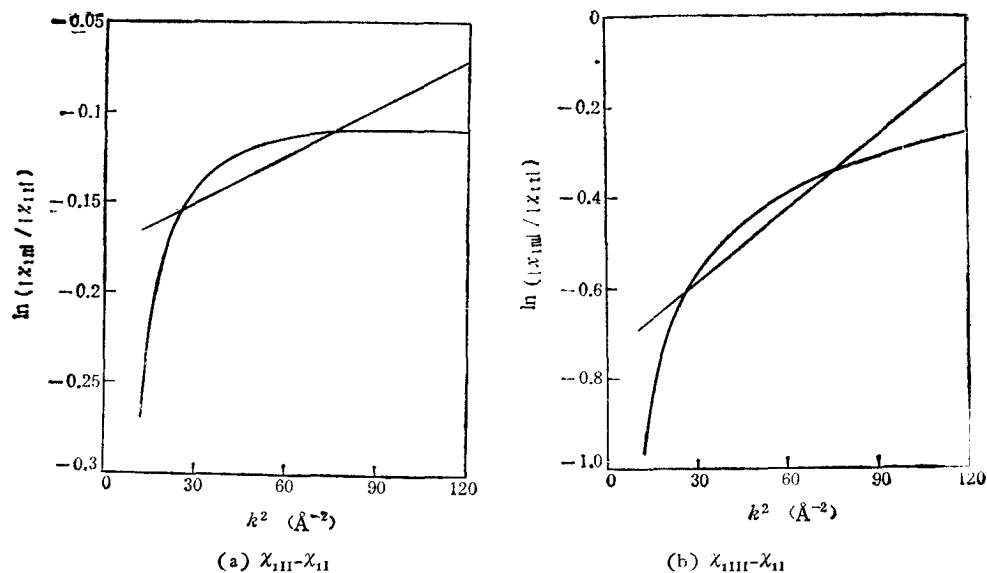
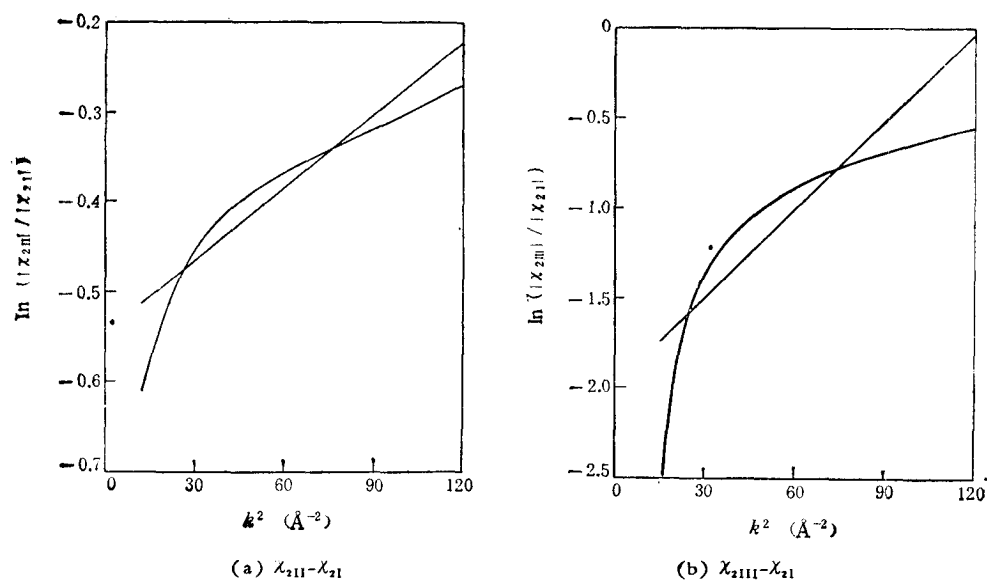


图4 Ni 第一配位层 $\ln(|\chi_{\text{I}}|/|\chi_{\text{II}}|) - k^2$ 曲线

的曲线。

由表3和表4可见,标样比较法所得的结果和由(8),(9),(10)式所得的结果符合得很好。同时,由曲线拟合法所得的数据也很好地支持了这一结果。当然,在前两种方法中 k 的取值范围改变时,其结果与曲线拟合法所得到的数据的差别也发生变化。对于第二配位层,分辨率的影响更明显。由于第二配位层的实验数据本身的误差更大一些,因而各种方法所得结果之间的差别较第一配位层为大。

由图3可见,测得的 EXAFS 振幅随分辨率的下降而降低,并且低 k 部分下降更多,这与(6)式相一致。

图5 Ni 第二配位层 $\ln(|\chi_i|/|\chi_{II}|)-k^2$ 曲线

由 $\ln(|\chi_i|/|\chi_{II}|)-k^2$ 曲线可见, 实验结果得到双曲线形式。显然, 在不同 k 值范围内用直线对它进行拟合时, 所得直线的斜率和截距将会不同。

四、 讨 论

所进行的理论分析和实验结果符合得很好。由此可以得出如下看法:

1. 分辨率对 EXAFS 的影响, 相当于一个低通滤波器的作用, 大原子间距部分的信息丢失得更多一些。(5) 式表明, 这种影响随 r^2 的增大而增大。原子间距大的样品受到的影响大, 高配位层比低配位层受到的影响大。

2. 受有限能量分辨率的影响, EXAFS 幅度变低, 这等效于配位数变小。而降低 EXAFS 幅度的程度在低 k 部分较高 k 部分为大, 这等效于 EXAFS 振幅随 k 值增大而衰减得更缓慢些, 即相对均方位移 σ^2 变小。能量分辨率对原子间距的确定几乎没有影响, 即能量分辨率不同时所得到的 RSF 的峰高峰宽不同, 但峰位并不受影响。

3. 在进行 EXAFS 测量时, 必须认真考虑分辨率的影响, 尤其是对于实验室 EXAFS 的情形更是这样。在同步辐射 EXAFS 情况下, 需要对高能量 ($\geq 15\text{keV}$) EXAFS 谱的分辨率情况进行估计。如果不考虑分辨率的影响, 而采用理论计算的背散振幅和相移去进行曲线拟合以获取结构参数, 则会产生较大的误差。为了消除分辨率对 EXAFS 确定结构参数的影响, 最好采用尽可能高的能量分辨率条件下的 EXAFS 谱。若不可能达到, 采用相同分辨率条件的标样的 EXAFS 谱进行比较, 也可以得到很好的结果, 但往往丢失高配位层的信息。也可以采用(8)–(14)式修正分辨率对结构参数的影响。

参 考 文 献

- [1] B. Lengeler and P. Eisenberger, *Phys. Rev.*, B21 (1980), 4507.

- [2] 陆坤权、戴声伟、李晨曦、常龙存、赵雅琴, 物理, 5(1986), 299.
[3] 陆坤权、常龙存、赵雅琴, 物理学报, 32(1983), 1505.

INFLUENCE OF ENERGY RESOLUTION ON EXAFS

LI CHEN-XI LU KUN-QUAN ZHAO YA-QIN

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The finite energy resolution of EXAFS spectrometer is an important effect on EXAFS measurement. It lowers the EXAFS amplitude and the decrement in smaller k is greater than that in larger k . That causes smaller coordination number and the relative mean square displacement obtained from EXAFS data. This paper proposes a method to calculate the effect of the resolution on the structural parameters extracted from EXAFS. Structural parameters of Ge and Ni, as examples, were measured and calculated with different resolutions and the results are consistent with each other. The manner of how the effect occurs is discussed and a method to correct the influence of the finite energy resolution is presented.