

B 的 K_{α} X 射线谱精细结构的研究

朱士尧 徐纪华 赵淑君 李 醒

中国科学技术大学近代物理系, 合肥, 230026

1990年10月30日收到

应用高分辨软 X 射线弯晶谱仪并结合傅里叶自重卷积解谱技术研究 B 的 K_{α} X 射线谱的精细结构。在解谱过程中采用一种新的动态变迹函数,既能区分叠加的谱峰,提高谱线分辨率,又能保持良好的信噪比。应用这种方法处理 B_2O_3 中 B 的 K_{α} X 射线谱,从包络线中区分出波长 67.657 和 67.536 Å 的两条谱线,获得该谱线具有精细结构的证据,验证了关于 B 的 sp^2 轨道杂化理论。

PACC: 0785; 3220R

一、引 言

B 的 K_{α} 线是波长为 67.6 Å 附近的超软 X 射线谱带^[1],一般仪器在这波段内因波长分辨率太差而无法测得精细结构。1967 年 Herglotz^[2] 利用 X 射线全反射镜和开窗光电倍增管得到 B 的 K_{α} 线波长为 67.7 Å,但这是很宽的包络线,波长分辨率 $\lambda/\Delta\lambda$ 仅达到 13,半高全宽 $\Delta\lambda \approx 5.2$ Å Henke 应用可拆式 X 射线管和硬脂酸铅测量了 BN 中 B 的 K_{α} 线,给出的波长为 67.8 Å,波长分辨率也不高。80 年代, Huang^[3] 采用新的多层膜 V/C 对 B 的 K_{α} 线进行了测量,波长分辨率有所提高,达到 19.9,但是仍然没有观测到 B 的 K_{α} 线的精细结构。

本文给出由高分辨软 X 射线弯晶谱仪^[4]得到的 B_2O_3 和单质 B 的 K_{α} X 射线谱,并采用具有动态变迹函数的傅里叶自重卷积解谱技术对谱线进行处理,从包络线中区分出波长为 67.657 和 67.536 Å 的两条谱线,获得该谱线具有精细结构的证据,验证了关于 B 的 sp^2 轨道杂化的理论,对于单质 B 的 K_{α} 线精细结构也给出定性解释。

二、傅里叶自重卷积解谱技术和动态变迹函数

利用傅里叶自重卷积的原理可以把实验获得的谱线包络中相互叠加的峰区分开来,从而提高对谱线精细结构的认识。它虽然不能改善仪器的分辨率,但是可以帮助我们提高对谱线精细结构的认识。因此,这种解谱技术在核磁共振谱^[5]、喇曼光谱^[6]和红外光谱^[6]中得到广泛的应用。

傅里叶自重卷积解谱技术的基本原理是这样的:由实验测量得到的任意一个频谱 $E(\nu)$,可以表示为谱线形状因数 $G(\nu)$ 和另一个谱 $E'(\nu)$ 的卷积

$$E(\tilde{\nu}) = G(\tilde{\nu}) * E'(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tilde{\nu}') E'(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') d\tilde{\nu}', \quad (1)$$

式中星号表示卷积运算, $\tilde{\nu}$ 和 $\tilde{\nu}'$ 为波数. 对(1)式等号两边作傅里叶逆变换, 并利用如下关系式:

$$E(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \exp(i2\pi\tilde{\nu}x) dx = F\{I(x)\}, \quad (2)$$

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\tilde{\nu}) \exp(-i2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} = F^{-1}\{E(\tilde{\nu})\}, \quad (3)$$

便得到

$$I(x) = F^{-1}\{G(\tilde{\nu})\} I'(x), \quad (4)$$

式中 $F\{\}$ 和 $F^{-1}\{\}$ 分别为傅里叶变换和相应的逆变换. $I(x)$ 和 $I'(x)$ 分别为谱 $E(\tilde{\nu})$ 和 $E'(\tilde{\nu})$ 的傅里叶逆变换. 由(4)式得

$$I'(x) = \frac{1}{F^{-1}\{G(\tilde{\nu})\}} I(x). \quad (5)$$

这表明在傅里叶空间, 多重卷积运算需要一个具有一定形式的变迹函数, 用 $D_s(x)$ 表示. 然后对 $I'(x)$ 进行傅里叶变换便可得到多重卷积后的谱 $E'(\tilde{\nu})$. Kauppinen 等人^[7]提出几种变迹函数, 得到广泛应用. 对于信噪比为 1000 的实验谱分辨率提高 3 倍, 能够由由于受谱仪分辨率的限制而造成重叠的谱线中辨认出谱线的精细结构. 然而, 这些变迹函数存在一个共同的问题, 即解谱后信噪比严重下降^[8].

为了克服这个问题, 本文提出一类新的变迹函数, 它跟谱的半高宽有关, 故称之为动态变迹函数. 下面便是这类新的动态变迹函数的一个例子:

$$D_s(x) = \frac{2}{L} |x| \exp(\pi\sigma L - 4\pi\sigma |x|) H_1(x) + 2 \left(1 - \frac{1}{L} |x|\right) e^{-\pi\sigma L} \cdot H_2(x), \quad (6)$$

式中

$$H_1(x) = \begin{cases} 1 & |x| \leq L/2; \\ 0 & |x| > L/2, \end{cases} \quad (7)$$

$$H_2(x) = \begin{cases} 1 & L/2 \leq |x| \leq L; \\ 0 & \text{其它.} \end{cases} \quad (8)$$

(6)–(8) 式中的 L 为解谱范围, 2σ 为谱的半高全宽. 令 $(S/N)'$ 为自重卷积谱的信噪比, (S/N) 为实验谱(进行光滑处理)的信噪比, 两者之比 $Q_{\sigma L}$ 为

$$Q_{\sigma L} = \frac{(S/N)'}{(S/N)} = \frac{\int_0^L D_s(x) dx \cdot \sqrt{\int_0^L D_s^2(x) dx}}{\int_0^L D_s(x) \exp(-2\pi\sigma x) dx \cdot \sqrt{\int_0^L D_s^2(x) \exp(4\pi\sigma x) dx}}$$

$$= \frac{3}{4} \frac{-\frac{1}{2} e^{-T/2} + \frac{1}{T} (1 - e^{-T/2}) - \frac{1}{4} e^{-T/2}}{-\frac{1}{2} e^{3T/4} - \frac{2}{3T} (e^{-3T/4} - 1) + \frac{3}{2} e^{-3T/4} + \frac{6}{T} (e^{-T} - e^{-3T/4})} \cdot \sqrt{\frac{\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{4} e^{-T} - \frac{1}{2T} e^{-T} - \frac{1}{2T^2} (e^{-T} - 1) + \frac{T}{12} e^{-T} \right)}{-\frac{1}{4} e^{-T/2} - \frac{1}{T} e^{-T/2} - \frac{2}{T^2} (e^{-2T} - 1) - \frac{1}{4} e^{-T/2} + \frac{2}{T^2} (1 - e^{-T/2})}}, \quad (9)$$

式中 $T = 4\pi\sigma L$ 。上式在 T 很大时是收敛的,说明当 σ 和 L 的变化较大时解谱后的信噪比变化不大。计算表明,当 σL 值从 0.44 变化到 1.77,即谱线变窄因数 K 从 1.0 变化到 4.0 时,应用本文提出的动态变迹函数 $Q_{\sigma L}$ 值从 0.636 变化到 0.563,而应用文献[6]中的三角形变迹函数相应的 $Q_{\sigma L}$ 值则从 0.727 变化到 0.00384。可见,本文提出的方法在保持良好信噪比方面具有明显优点。

为了验证这种解谱方法以及数据处理程序的可靠性,对由软 X 射线弯晶谱仪测量到的 Fe 靶的 L_{α} 和 L_{β} 线谱进行了分析。图 1 中曲线 a 是实验谱线,曲线 b 是利用动态变迹函数进行自重卷积后的谱线。从图 1 中可以看出, L_{α} 和 L_{β} 线之间存在很多 L_{α} 的短波伴线,这是 Fe 原子发生双电子电离即 $2P^5 3d^5 \rightarrow 2p^6 3d^4$ 的过程中辐射出来的。表 1 列出强度较大的几条伴线波长与理论计算值的比较,两者符合得很好。在这个实例中,傅里叶自重卷积解谱技术不仅使谱线的波长分辨率 $\lambda/\Delta\lambda$ 提高 3 倍,而且信噪比达到 10^3 。后来,在实验中通过减弱 X 射线的光强,提高了谱仪的波长分辨本领,因此从实验谱中能直接辨认出 Fe 的 L_{α} 短波伴线,其结果与图 1 中曲线 b 及其理论值符合得很好。这充分说明这种解谱技术及数据处理程序是可靠的。

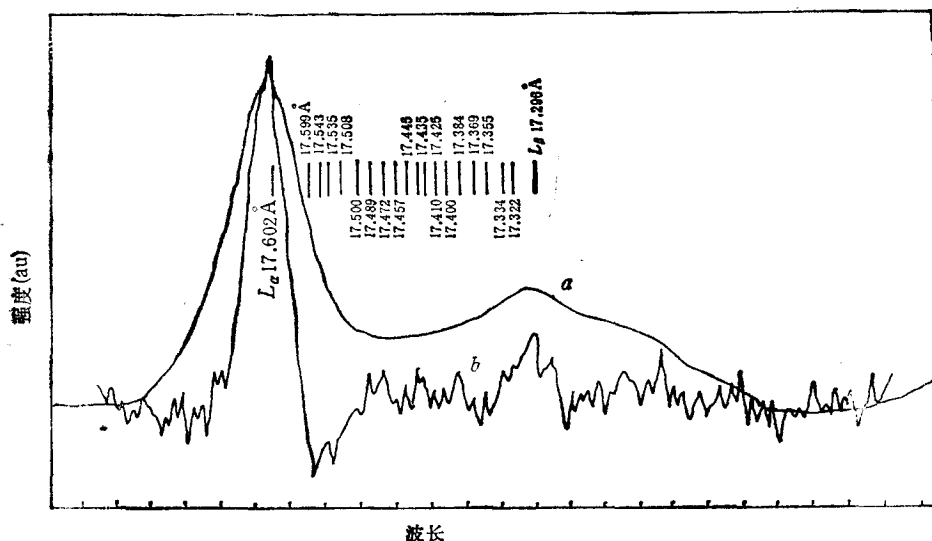


图 1 Fe 的 L_{α} 线及其伴线 曲线 a 是由软 X 射线弯晶谱仪测量的实验谱;曲线 b 是自重卷积解谱后的谱线

表1 Fe 的 L_{α} 短波伴线理论值与实验值的比较(单位为 $\text{\AA}$)

伴线编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
理论值	17.542	17.535	17.500	17.494	17.476	17.458	17.431	17.397	17.370	17.330
实验值	17.549	17.538	17.508	17.488	17.454	17.451	17.429	17.406	17.377	17.338

三、研究 B 的 K_{α} 线的实验条件

测量工作是在5—100 $\text{\AA}$ 软X射线弯晶谱仪上进行的。X射线光源由亨克管提供, 阳极和阴极间电压 6kV, 发射电流 20mA。B 粉和 B_2O_3 粉分别混合在导电胶中固定在母靶上。导电胶在这里起到“吸收”电子的作用。实验用的分析晶体采用硬脂酸铅 PbSt, 它的晶面间距为 $2d = 100.32 \text{\AA}$ 。由于软X射线容易被空气吸收, 因此实验时真空度保持在 10^{-7}Torr 。

四、实验结果与讨论

图2是单质B的 K_{α} X射线谱。曲线a是由软X射线弯晶谱仪在积分时间为3s时采集300次以后得到的实验谱; 曲线b是解谱以后的谱线, 从重叠在一起的包络线中区分出5个谱线峰。图3是化合物 B_2O_3 中B的 K_{α} 线。曲线a是实验谱, 曲线b是解谱后的谱线。从图2中可看出, 解谱后将两个谱线峰明显区分开, 波长分别为 67.657 和 67.536 $\text{\AA}$ 。表2是B的 K_{α} X射线发射谱的数据。

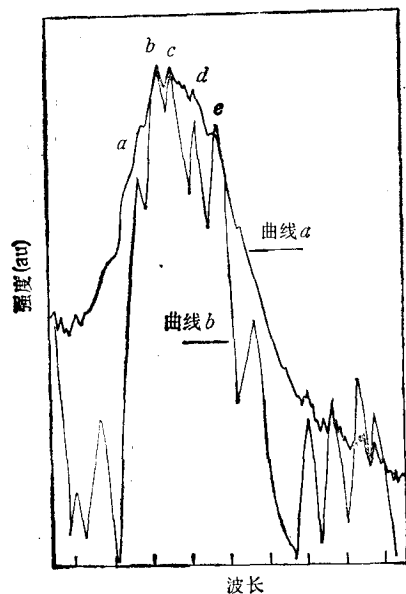
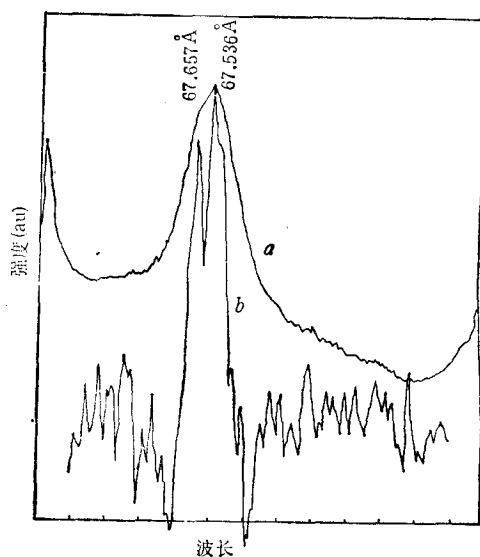
图2 单质B的 K_{α} X射线谱图3 B_2O_3 中B的 K_{α} 线精细结构

表 2 B 的 K_{α} X 射线发射谱的数据

	波长 $\lambda(\text{\AA})$	能量 $E(\text{eV})$	波峰半高全宽 $\Delta\lambda(\text{\AA})$	分辨率 $\lambda/\Delta\lambda$
B_2O_3	67.536	183.58	0.794	85.0
B	67.881	182.64	1.204	56.4

1. B_2O_3 中 B 的 K_{α} 线精细结构

B 元素在与 O 形成化合物时, 其核外电子云重新分布才能形成 B_2O_3 中的共价化学键. B 的一个 2s 电子受激变成 2p 轨道电子. B 的 2s 轨道仅剩 1 个电子, 它和 2 个 2p 电子形成 sp^2 杂化轨道, 与 O 形成化学键. 按照这样的理论, B_2O_3 中 B 的外层电子分布是 $1s^2 2s^1 2p^2$, 它的 K_{α} X 射线是由 $1s^1 2p^2 \rightarrow 1s^2 2p^1$ 的电子跃迁形成的. 初态 $1s^1 2p^2$ 对应的谱态是 $^3\text{D}, ^2\text{s}, ^2\text{p}, ^4\text{p}$; 终态 $1s^2 2p^1$ 对应的谱态是 ^1p . 根据 X 射线跃迁的选择原则, 初态和终态只存在两种跃迁: $^3\text{D} \rightarrow ^1\text{p}$ 和 $^2\text{s} \rightarrow ^1\text{p}$. 这意味着 B 的 K_{α} X 射线应该是由两条谱线组成的. 由于受到仪器分辨率的限制, 以前一直没有观测到这种精细结构. 在我们的实验中, 采用高分辨的软 X 射线弯晶谱仪, 并应用经过改进的傅里叶自重卷积解谱技术将这两个谱线明显区分开, 其中谱线 67.657 $\text{\AA}$ 对应 $^3\text{D} \rightarrow ^1\text{p}$ 跃迁, 67.536 $\text{\AA}$ 对应于 $^2\text{s} \rightarrow ^1\text{p}$ 跃迁. 这就验证了关于 B_2O_3 中 B 的 sp^2 轨道杂化理论.

2. B_2O_3 中 B 的 K_{α} 线的峰移

由表 2 可以看出, B_2O_3 中的 K_{α} 线波长比单质 B 的 K_{α} 线波长小 0.355 $\text{\AA}$, 相应的能量增加约 1 eV. K_{α} 线在化合物中的峰移可以这样来解释, O 元素与 B 相比具有更高的氧化性, 因此由这两种元素组成的化合物其化学键有一定的极性. 此共价键对 B 的 1s 电子和 2p 电子的能级都有影响, 使电子能级升高. 但是, 由于 2p 电子直接参与化学键的影响, 所以受到的影响要比 1s 电子强, 由 1s 和 2p 电子跃迁所发射的 K_{α} 线的能量增加, 波长变短.

3. 单质 B 的 K_{α} 线精细结构

由图 2 可知, 单质 B 的 K_{α} 线谱在解谱后发现它的主峰由 5 个峰构成, 它们的波长分别为: $\lambda_a = 68.150 \text{\AA}$, $\lambda_b = 68.001 \text{\AA}$, $\lambda_c = 67.881 \text{\AA}$, $\lambda_d = 67.700 \text{\AA}$, $\lambda_e = 67.550 \text{\AA}$. 容易看出, $\Delta\lambda_{ab} = 0.149 \text{\AA}$, $\Delta\lambda_{de} = 0.150 \text{\AA}$, 这两组线的波长差在实验误差范围内可以看作是相等的. X 射线的能量 $E(\text{eV})$ 与波长 $\lambda(\text{\AA})$ 的关系为 $E = 12400/\lambda$; $\Delta E = (12400/\lambda^2) \cdot \Delta\lambda$. 由于波长 λ 相近, 这两组谱线的能量差也是相等的. 这是单质 B 的 K_{α} X 射线精细结构的一个显著特征.

然而, 众所周知, B 元素的外层电子排列是 $1s^2 2s^2 2p^1$, 其 K_{α} 线的电子跃迁是 $1s^1 2s^2 2p^1 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^0$. 初态 $1s^1 2s^2 2p^1$ 的光谱态是 ^1p 和 ^3p , 终态是 ^1s . 根据 X 射线跃迁选择原则, 只存在 $^1\text{p} \rightarrow ^1\text{s}$ 的一种跃迁, 也就是只出现一个谱峰. 这与我们的实验结果不一致. 有一点需要说明, 实验中单质 B 粉末是混合在导电胶中的. 导电胶存在很多

Ag 粉, B 原子有较强的非金属性, 而 Ag 原子外层则存在较多自由电子, 这些自由电子容易为 B 原子俘获。俘获电子的 B 原子的 K_{α} X 射线其结构就一定比没有俘获电子的 B 原子要复杂。总之, 有关 B 的 K_{α} X 射线精细结构问题有待于进一步深入研究。

- [1] J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.*, 39(1967), 78.
- [2] H. K. Herglotz, *J. Appl. Phys.*, 38(1967), 4565.
- [3] T. C. Huang and A. Fung, *X-Ray Spectr.*, 18 (1989), 53.
- [4] 徐纪华, 博士论文, 中国科学技术大学, (1989).
- [5] J. King and D. I. Bower, in *Proc. 11th Conf. Raman Spectroscopy*, ed. W. F. Murphy, North-Holland, Amsterdam, (1980), p. 242.
- [6] J. K. Kauppinen *et al.*, *Applied Spectroscopy*, 35(1981), 271.
- [7] A. G. Ferrige and G. C. Lindon, *J. Magn. Res.*, 31(1978), 337.
- [8] J. K. Kauppinen, D. J. Moffatt, D. G. Cameron and H. H. Mantsch, *Appl. Opt.* 20(1981), 1866.

INVESTIGATION OF THE FINE STRUCTURE OF BORON'S K_{α} X-RAY SPECTRUM

ZHU SHI-YAO XU JI-HUA ZHAO SHU-JUN LI XING

Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 30 October 1990)

ABSTRACT

The fine structure of boron's K_{α} X-ray spectrum was investigated by means of a soft X-Ray Curved Crystal Spectrometer with high resolution. The Fourier selfdeconvolution technique, with a new type of dynamic-apodization function, was used to resolve intrinsically overlapped bands, increasing the resolving power and keeping good ratio of signal to noise. The results show the evidence of boron's (in B_2O_3) K_{α} X-ray spectrum fine structure with two peaks, at wavelength 67.657 Å and 67.536 Å respectively, which verify the theory of sp^2 hybrid orbit of boron.

PACC: 0785; 3220R