## 内 容 提 要

本书是同步辐射应用的一本入门书。包括三篇十七章：第一篇三章主要介绍同步辐射的发生、加工与引出，是全书的技术基础；第二篇八章主要介绍了八种比较通用的同步辐射实验方法。包括各种方法的原理、实验装置、数据处理与在一些方面的应用实例（包括一些最近、最新的发展），其中许多工作是常规实验室设备无法做出的；第三篇六章介绍了同步辐射在一些研究方面的应用简况。同步辐射装置是一种可供多学科开展高水平研究活动的大科学装置。它可从事的实验代表了当前一些科学技术可达到的顶尖水平，广泛应用于科学和技术的各个领域。本书可作为科学和技术各学科研究生的通用教材，也可作为初涉足于同步辐射人员的参考书。

# 序　言

1947 年，在美国纽约州 Schenectady 市的通用电气公司实验室的一台能量为 70MeV 的电子同步加速器上，观察到一种强烈的辐射，从此这种辐射便被称为“同步辐射”。同步辐射是速度接近光速的带电粒子在磁场中作变速运动时放出的电磁辐射，一些理论物理学家早些时候曾经预言过这种辐射的存在。

同步加速器是为了得到高能量粒子而发展起来的。它的出现，开创了从 20 世纪 50 年代开始的粒子物理的黄金时代，在世界各国建造起能量越来越高的加速器。长期以来，同步辐射不受高能物理学家欢迎，因为它消耗了加速器的能量，妨碍粒子能量的提高，但它又是个不得不接受的存在。不过即使在发现同步辐射的早期，已经有人预见到它在非核物理中的可能的重要应用。

同步辐射应用的可行性研究工作是在 20 世纪 60 年代初期在欧洲、美国和日本开始的，其初步结果极为令人鼓舞。从此，人们认识到它作为一种新光源极为优越的性质，改变了对它的看法。虽然在最初，作为高能物理研究的副产物同步辐射应用只在很小的规模上开始，但是到后来，在几乎所有高能电子同步加速器上都建造了同步辐射光束线和各种应用同步光的实验装置。特别是在 1965 年，随着世界上第一个电子储存环在意大利 Frascati 的建成，人们立即看到它可以作为一种强大的同步辐射光源的前景。从 20 世纪 70 年代开始，同步辐射应用便步入了它的现代阶段。至今，同步辐射装置的建造及在其上的研究、应用，经历了三代的发展。

第一代同步辐射光源是在为高能物理研究建造的电子加速器和储存环上“寄生地”运行的。虽然第一代同步辐射光源不是为同步辐射应用而专门特殊设计的，但是它的高强度和从远红外到 X 射线的宽阔的光谱已经使它具有空前的能力：很短的数据采集时间、连续可调的波长变化和高的能量分辨率等等，从而开创了许多新的研究应用领域，例如，在固体和液体中某些特定的元素的近邻环境的研究、微电子学中的软 X 射线光刻技术，甚至对许多成熟的领域，如 X 射线晶体学、光与物质相互作用后的二次发射的谱学等，都因同步辐射光源的应用带来新的活力和新的机遇。很快地，不仅物理学家，而且化学家、生物学家、冶金学家、材料科学家、医学家和几乎所有的学科的基础研究及应用研究的专家，都从这个新出现的光源看到巨大的机会，它使许多研究者长久以来所追求的研

究梦想变成现实。而且，在这些第一代光源上还展示了一些非常重要的工业及社会应用的可行性，如使用同步辐射X射线的亚微米光刻、非插入性的心血管造影等。到了20世纪70年代中期，第一代同步辐射装置的数目迅速增加。然而，在对储存环性能的要求上，同步辐射的用户与高能物理学家是矛盾的，这使同步辐射的用户们不满足于第一代同步光源，要求建造不是作为高能物理的“寄生”应用，而是专门为同步辐射应用设计的第二代同步光源。在欧、美、日，建造新的一代同步光源的潮流是差不多都在这个期间开始的。

第二代同步光源是专门为同步辐射的应用而设计的。为改进所产生的同步辐射的质量，需要将储存环的结构作最优化的设计。高能对撞物理用的储存环的发射度都较大，通常都达几百nm·rad，而在同步辐射的应用中，许多尖端的实验要求高的亮度，这就要求作为光源的储存环的发射度小。也就是说，高能物理与同步辐射应用对储存环的要求是矛盾的。为了减小发射度以提高同步辐射光源的亮度，美国Brookhaven(布鲁克海文)实验室的两位加速器物理学家却斯曼(R. Chasman)与格林(K. Green)发明了一种把加速器上的各种使电子起弯转、聚焦、散焦等作用的磁铁按特殊的序列组装的方法。这种组装序列后来被称为却斯曼-格林阵列(Chasman-Green lattice)，却斯曼-格林阵列的采用标志着第二代同步辐射光源的出现。世界上大部分第二代同步辐射源都是在20世纪80年代前后建成的。它们的发射度大约为100nm·mrad。第二代同步辐射源的投入使用大大促进了科学技术的研究和发展，出现了在一个实验设施上聚集着来自极为众多的学科的科技人员川流不息地工作的空前景象。

第二代同步辐射装置对科技研究与工业应用的巨大推动，促使世界各国政府支持建造更新一代、具有更高亮度的同步辐射光源，这就是目前在许多国家中正在建造的第三代同步辐射光源。

推动建造第三代同步辐射光源的动力是科技上要求有更好的空间分辨、更好的时间分辨、更好的动量分辨、更好的能量分辨的手段。保证这些“更好”必须以更高的光源亮度为前提。这就要求更进一步降低储存环的发射度。达到这个目的的方法是采用插入件。

第三代同步辐射光源的特征是为大量使用插入件而设计的低发射度储存环。这些环的发射度一般都小于10nm·rad。它们所发出的同步辐射光源的亮度比最亮的第二代光源至少高100倍，比通常实验室用的最好的X光源要亮1亿倍以上！从1994年起到20世纪结束，世界上已经有11个第三代同步辐射光源投入运行，还有多个第三代辐射光源在建造中。

我国在20世纪90年代初在北京和合肥建成了两个同步辐射装置，它们分别属于第一代和第二代的装置。和世界各国的同步辐射装置一样，它们对我国的科技研究带来了强大的推动，并且显示出非常重要的工业应用的前景。经过

10年的运转，目前这两个光源无论在机时或者在光束质量上已经不能满足广大用户越来越高的需求。为了解决这个矛盾，国家决定在上海建造一个更先进的第三代同步辐射光源——上海光源，这是在21世纪初期我国科技界的一件大事。它的建成，将对我国，特别是上海地区的科技发展和工业应用带来巨大的推动。

在一个先进的大装置上能否做出一流的工作，完全取决于在这个装置上的用户群体的水平和使用此装置的准备。上海是我国许多科技领域发展的中心，有着我国最优秀的人才，剩下来的关键问题是在装置建成前就作好准备，以期一旦设备投入使用便尽快得到优秀的成果。应当看到，同步辐射应用对国内的大多数科技专家来说毕竟是件新的、陌生的事物，为了应用，必须补充有关这方面的必要知识，对于广大的年轻科技工作者和学生，就更加有学习的必要了。复旦大学的老师们在这两年中为此开了一系列的课程，是十分有战略眼光的。现在这些课程的教材经整理后出版，是一件值得祝贺的事。一方面，对于各行专家来说，它将帮助专家们掌握这种先进的手段用于他们从事的研究发展中，因而有着可贵的参考价值；另一方面，对于有志进入同步辐射应用领域的年轻人来说，它将带领他们穿过浩如烟海的文献，尽快进入这个领域，是一部很好的入门书籍。为此，我谨向我的复旦大学同事们表示我的敬意。

冼鼎昌

2000.2.18

# 前　言

同步辐射装置是一种可供开展多学科研究活动的大科学装置。它的建造和运行可以在很大程度上代表一个国家的综合科学技术发展水平。我国继1991年在中国科学院高能物理研究所建成储存环电子能量为2.2GeV的兼用型(第一代)装置,1990年在中国科学技术大学建成能量为0.8GeV的专用型(第二代)装置之后,在新千年开始之际,又要在当今中华大地上极具经济发展活力的上海浦东地区建造能量为3.5GeV的、以大量应用插入件为主要标志的第三代同步辐射装置。这对于我国广大科学技术工作者来说,既是一个喜讯,又是一个极大的挑战。要用好这个能量指标位居世界第四的尖端科学装置,真正做出国际一流水平的研究工作,尚需我们付出艰辛的努力。培养一支高素质的用户队伍,是其中最重要的环节之一。为此,复旦大学从1997年开始,为全校研究生开设了与本书同名的公共选修课,由我们这些来自不同系科的教师结合自身的专长,联合授课。并以个人的讲稿为蓝本,汇编成一本试用教材。三年内,此教材经过两轮试用和修改,最终形成了本书。在编著和修改的过程中,我们力求内容准确和全书连贯,但受自身学术水平的限制,加上各人的经历和对同步辐射的了解程度也不尽相同,错误在所难免。亟盼广大读者,特别是同行专家不吝赐教,予以指正。

全书共分三篇十七章。第一篇主要介绍同步辐射的发生及同步辐射装置,包括三章:发生装置、光束线及控制,为以后各章之基础。第二篇介绍一些重要的实验方法,共有八章,各章均介绍了该种实验技术的原理、实验方法、数据处理、应用方面及目前的一些发展。第三篇六章,介绍六个领域的应用情况。第二、第三篇是一纵一横地交叉介绍同步辐射的应用,希望读者能对这些技术有一基本了解,能知道它们是怎么回事,可在什么时候应用。由于同步辐射应用面十分广阔,不同方面差异不小,我们每个人都只熟悉其中的一个或两个方面,因此此书不可能包括同步辐射技术与应用的所有方面,挂一漏万在所难免,特别是一些新发展的技术与应用领域,有待今后再做补充。

本书各章的编写人员为:绪论,杨福家;第一章,顾元壮;第二章,沈元华;第三章,李宗葛;第四章及第十四章,胡家璁;第五章,郑培菊、马礼敦;第六章、第十五章、第十六章,马礼敦;第七章,姚惠英;第八章,丁训民;第九章,金承志;第

十章，陈良尧；第十一章，戴宁；第十二章，张志鸿；第十三章，裘元勋；第十七章，包宗明。

本书的编著出版得到了上海市学位委员会的大力支持，将其列入“研究生教材建设项目”；中国科学院高能物理研究所的冼鼎昌院士和合肥国家同步辐射实验室主任张新夷教授分别在百忙中审阅了初稿，充分肯定了我们的工作，并提出了中肯的修改意见；本书出版还得到了学校领导王生洪、徐明稚及王迅院士的关怀帮助。在此一并致谢。

本书封面上采用的图案——上海光源中心规划草案，系由中国建筑西南设计研究院设计并得到上海光源中心的特许用于本书封面，以飨读者，特此专表谢意。

编　者

2000 年

# 目　录


**绪　论** …… 1

## 第一篇　同步辐射装置

**第一章　同步辐射源** …… 5
第一节　同步辐射的发展与现状 …… 5
一、同步辐射理论的发展 …… 5
二、同步辐射技术的发展 …… 6
三、同步辐射装置的现状 …… 10
第二节　同步辐射源的构造 …… 13
一、总体介绍 …… 13
二、电子储存环 …… 14
三、注入器 …… 20
四、附属设备 …… 22
第三节　同步辐射的重要物理参数与特性 …… 23
一、弯转磁铁的发射 …… 23
二、插入件的发射 …… 30
参考文献 …… 33
**第二章　同步辐射装置中的光路和光学元件** …… 34
第一节　同步辐射装置中的光路 …… 34
一、前端区 …… 34
二、光束线 …… 37
第二节　同步辐射装置中的光学元件 …… 40
一、透光元件(窗) …… 41
二、反光元件(镜) …… 42
三、聚光元件 …… 44
四、分光元件 …… 46
五、偏光元件 …… 47
参考文献 …… 48
**第三章　同步辐射装置的计算机控制** …… 50

第一节 同步辐射装置的计算机控制系统 …… 50
一、同步辐射装置计算机控制系统的任务和功能 …… 50
二、同步辐射装置计算机控制系统的体系结构 …… 53
三、同步辐射装置计算机控制系统的软件结构 …… 55
四、几个实例 …… 58
第二节 同步辐射装置中电子束和光束线参数的测量和控制 …… 62
一、同步辐射装置的束流测量和诊断系统 …… 62
二、同步辐射装置中电子束团的反馈控制系统 …… 65
三、同步辐射装置中同步光束线的监测和控制 …… 68
参考文献 …… 69

## 第二篇 同步辐射的实验方法

**第四章 同步X射线散射** …… 73
第一节 前 言 …… 73
一、国际上建有X射线散射线站的同步辐射装置 …… 74
二、同步X射线散射线站的科学目标 …… 74
三、同步X射线散射线束的布置 …… 75
第二节 X射线散射的物理学基础 …… 77
一、汤姆逊散射 …… 78
二、康普顿散射 …… 82
三、荧光X射线散射 …… 83
四、粒子体系的散射 …… 84
五、二相体系的散射 …… 85
六、热漫散射 …… 87
七、X射线拉曼散射 …… 87
八、X射线磁散射 …… 88
九、X射线核共振散射 …… 88
第三节 同步X射线实验线站与应用举例 …… 88
一、同步X射线散射实验线站举例 …… 89
二、同步X射线散射应用举例 …… 91
参考文献 …… 108
**第五章 同步X射线衍射** …… 110
第一节 X射线衍射原理基础 …… 110
一、晶体的周期性与对称性 …… 110
二、晶体衍射X射线的基本公式 …… 115
第二节 X射线衍射测定晶体结构 …… 117
一、测定晶体结构的任务 …… 117
二、X射线单晶体衍射 …… 117

三、粉末衍射从头测定晶体结构 …… 120
第三节　多晶体衍射表征多晶体材料 …… 124
一、可从多晶体衍射图上得到的物理量 …… 124
二、利用衍射线的位置和衍射线数量可进行的工作 …… 124
三、利用衍射线强度可进行的工作 …… 125
四、利用衍射线形可进行的研究 …… 126
第四节　同步X射线衍射的实验设备与基本方法 …… 127
一、基本实验设备 …… 127
二、基本实验方法 …… 129
第五节　同步X射线特殊衍射技术与应用 …… 130
一、高分辨X射线衍射 …… 130
二、能量色散与时间分辨衍射 …… 136
三、显微衍射 …… 138
四、掠射和表面衍射 …… 141
五、在位衍射与极端条件衍射 …… 144
六、联合技术 …… 146
参考文献 …… 147
**第六章　同步X射线吸收精细结构** …… 149
第一节　X射线吸收精细结构 …… 149
一、X射线吸收光谱与精细结构 …… 149
二、XAFS的发展历程 …… 151
第二节　XAFS的单电子理论解释与表式 …… 152
一、低能XANES——边前区 …… 152
二、XANES——近边区 …… 153
三、EXAFS——广延区 …… 159
第三节　实验装置与数据处理 …… 163
一、X射线吸收谱实验装置 …… 163
二、EXAFS谱的数据处理 …… 167
第四节　XAFS技术应用举例 …… 173
一、非晶态材料与溶液 …… 173
二、催化剂与催化作用 …… 176
三、生物大分子结构研究 …… 180
四、表面与吸附结构 …… 184
五、缺陷与杂质的结构 …… 187
六、环境和地球化学 …… 188
七、用XANES作不同价态元素的定量分析 …… 190
第五节　XAFS的一些发展 …… 191
一、X射线发射光谱与非弹性散射 …… 191
二、联合在位测量与复合光谱 …… 191

三、X 射线磁圆二色谱 …… 193
四、极端条件下的 XAFS …… 195
五、时间分辨 XAFS …… 195
六、显微 XAFS …… 197
七、NEXAFS 扫描透射 X 射线显微镜 …… 198
参 考 文 献 …… 199
**第七章 同步 X 射线荧光分析** …… 202
第一节 X 射线荧光分析基础知识简介 …… 202
一、特征 X 射线的产生 …… 202
二、特征 X 射线强度 …… 205
三、X 射线荧光谱的本底来源 …… 206
第二节 同步辐射光源是 X 射线荧光分析最理想的激发源 …… 209
一、荧光产生截面比较 …… 210
二、X 荧光分析灵敏度比较 …… 210
三、不同激发源对样品的损伤比较 …… 212
四、单色 X 射线可对元素进行特征激发 …… 212
五、同步辐射 X 荧光法可作微量元素化学态分析 …… 214
第三节 同步辐射 X 射线荧光分析实验装置 …… 215
一、SXRF 对光束线的要求 …… 215
二、SXRF 实验站 …… 216
三、X 射线谱仪 …… 217
第四节 同步 X 射线荧光分析 …… 219
一、谱 的 采 集 …… 219
二、谱 的 分 解 …… 220
三、SXRF 谱的归一化 …… 221
四、SXRF 定量分析方法 …… 222
第五节 X 射线荧光分析技术新进展 …… 225
一、同步辐射微探针 …… 225
二、全反射 X 荧光分析 …… 227
三、同步辐射 X 荧光图像分析 …… 229
第六节 同步 X 射线荧光分析应用 …… 232
一、SXRF 在生物医学方面的应用 …… 232
二、SXRF 在地矿研究中的应用 …… 234
三、SXRF 在环保方面的应用 …… 235
四、SXRF 在考古中的应用 …… 236
参 考 文 献 …… 237
**第八章 同步辐射光电子能谱** …… 239
第一节 引 言 …… 239
第二节 基 本 原 理 …… 240

# 绪　论

杨福家

在人类文明史上，有四种光源对人们的生活一直产生着重大的影响。

第一是1879年美国发明家爱迪生发明的电光源。上海外滩迷人的灯光夜景，正是电光源给人类带来巨大财富的生动写照。

第二是1895年德国科学家伦琴发现的X射线源。“X”是“未知”的符号，但那神秘莫测的、肉眼不可见的光源从被发现起就显示了她的巨大生命力：在伦琴的论文中，首先显示的是她夫人的手的X射线图像，在那神秘光的照射下，手指骨连同戒指一起清晰地展现在人们眼前。如今，任何医院都少不了X射线源。

第三是20世纪60年代美国和前苏联一批科学家创制的激光光源。激光大到激光核聚变用的10万亿瓦的激光，小到家用激光唱机、超市付账口用的激光扫描器、作演讲时用的激光笔，还有医院中用的激光刀。激光高度的准直性使百瓦激光从地球射到月球，再反射回地球，从而可精确地测定地球与月球之间的距离。

第四种光源是同步辐射光源。此种光源的产生机理在20世纪初就由英国科学家提出，但直到1947年才在同步加速器上被观察到，从而得名为同步辐射。在1967年以后逐渐为人们认识到其巨大的应用潜力。

在20世纪初，出现了两位物理学大师，一位是爱因斯坦，一位是玻尔。爱因斯坦提出了相对论，玻尔提出了量子论。相对论与量子论是当今科学技术的两大支柱。量子论解释了日常光源的产生机理：电子环绕原子核运动，只能处于不连续的状态（俗称处于分立的，即量子的轨道上运动），不同的状态具有不同的能量。用电的力量提供能量，可以使电子从正常状态跳到较高能量状态，当电子从一个高能量状态跳回到另一个低能量状态时，即把多余能量以光的形式释放出来，这就是电光源产生的机理。当众多电子同步跳跃时，即产生激光。与电子跳跃间距相应的能量差越大，释放能量也越大，相应的光的波长就越短，从红色移到紫色、紫外，短到一定程度就落入X射线区域，这就是X射线产生机理。但是，在X射线管中，当电子从阴极出发轰击靶阳极时，除了把靶中电子从正常状态激发到高能量状态，当电子再回到正常状态时发出特征X射线外，还有一种机制，即电子轰击靶的过程中速度逐步变慢。在19世纪末，20世纪初，从电磁理论出发即可证明，带电粒子速度变化时，它的能量一部分将以电磁辐射（光）的形式释放。归纳一下，产生光的机理有两种：一是原子内电子状态从高到低的跃迁产生的光辐射；另一是带电粒子，特别是电子，运动速度发生变化时伴随产生的光辐射。前三种光源的产生机制主要是第一种；同步光源则完全是第二种。

速度是矢量，既有数值也有方向。数值变化或方向变化，都是速度的变化。电子绕圆周运动，方向不断变化，速度也就时时在变化，因此电子运动能量的一部分就不断转化为电磁

辐射，即在电子运动的切线方向不断产生电磁辐射，其波长决定于电子的能量，其聚焦性能在很大程度上也取决于电子的能量。当我们利用高能电子轰击靶作高能物理研究时，随电子速度变化而不断产生的电磁辐射成了“祸害”，浪费了电子能量，妨害了电子能量的提高。但是对于高能物理的这种“祸害”却日益被人们利用，“同步光源”的名词越来越响亮。同步辐射最初是在高能加速器上作为“副产品”被利用的，这种同步辐射光源就是第一代同步辐射光源，北京高能物理研究所的同步辐射光源即属此类。当同步光源的应用日益广泛后，就反客为主，转副为正了，人们建造了同步辐射光源专用机，即出现第二代同步辐射光源，合肥中国科学技术大学内的 800MeV 同步辐射光源即属此类。接着就产生第三代同步辐射光源，其性能大大优于第二代，上海正在建造的同步辐射光源即属此行列。

本书的重点在于同步辐射的应用。因此除第一篇向读者介绍“同步辐射装置”外，其他两篇，同步辐射的实验方法（第二篇）及同步辐射在一些学科领域的应用（第三篇），着重点均在应用。同步辐射光源，是一个工具。有“利器”虽然重要，但显示出“利器”之利，则在应用。

我们希望，本书的及时出版对以应用为主的上海同步辐射光源——我国自新中国成立以来的最大科学工程，会起到一定的推动作用。

# 第 一 篇

# 同步辐射装置

# 第一章　同步辐射源

顾元壮

## 第一节　同步辐射的发展与现状

同步辐射是速度接近光速的带电粒子在作曲线运动时沿轨道切线方向发出的电磁辐射(也叫同步光)。这种光是1947年在美国通用电器公司的一台70MeV的同步加速器中首次被肉眼看到的,因此被命名为同步辐射。但对同步辐射的研究与认识并非从此开始,对于这种高速运动的电子在速度改变时会发出辐射的现象早就被人们所认识并经历了长期的理论研究,也许这一直可以追溯到Lienard在1898年发表的论文Electric and Magnetic Field Produced by an Electric Charge Concentrated at a Point and Traveling on an Arbitrary Path。但是要从实验上观察到这种辐射却不是一件容易的事,需要有以近光速运动的很高能量(几十MeV或更高)的电子,这就是同步辐射的实验观察比理论研究晚了半个世纪的原因所在。电子加速器的发展成为获得同步辐射的技术基础。从理论上讲,可以发射同步辐射的不仅是电子或正电子,其他的荷电粒子也可以,但它们都较电子重得多,加速它们的能量也要多许多,故目前实用上都是用电子或正电子来产生同步辐射的,在原理上它们无大的区别,故以后的叙述都是对电子的。

### 一、同步辐射理论的发展[1]

1873年Maxwell论证了电荷密度和电路发生变化都会导致向外辐射电磁场。1887年Helmholtz的学生Heinrich Hertz证明了这种波的存在,奠定了同步辐射的理论基础。整个理论是极复杂的,1898年法国(Ecoledes Mines in Paris)的Alfred Lienard对理论作了重大的简化,在L Eclairage Electrigue(电发光)上发表了前段提到的论文。该文提出了同步辐射的基本理论,给出了电子在圆形轨道上运行时其能量损失速率的公式,这和现代同步辐射论文中所用的是一样的。他对辐射场的分析很明显是与光和其他辐射的发射相关的。

对同步辐射理论进行系统阐述的最主要的一篇论文是Cambridge的Trinity College的George A. Schott在1908年获得Adams奖时发表的论文Electromagnetic Radiation(电磁辐射)。他描述了基本的理论,并将其用于所有单电子的运动或多种电子集团的运动。一个电子在圆形轨道上运行的辐射是他讨论的众多问题中的一个。他推导出了同步辐射的所有特性,如能量的损失,他证实了Lienard的结论"能量的损失是随着电子能量的4次方增加的";他还导出了辐射的角度分布和偏振,尚有频率分布及描述辐射光谱的公式。

1939 年前苏联列宁格勒大学物理研究所的 I. Pomeranchuk 在研究宇宙线时注意到宇宙线的电子在进入地球磁场后会因产生辐射而失去能量，但他提出这一现象只对那些初始能量大于 $10^{16}$eV 的电子才是重要的。

1945 年，前苏联物理学家 Arzimovich 和 Pomeranchuk 在苏联的物理学杂志上发表了又一篇重要的理论文章 The Radiation of Fast Electron in the Magnetic Field。他们推导出能量的损失和辐射的角度分布，处理了所发射辐射的光谱问题，建立了它的一般的特性。

另一篇被广泛引用的理论文章是 J. Schwinger 发表在 *Phys Rev* **75**(1945)581～593 上的 On the Classical Radiation of Accelerated Electrons。此论文是关于在任意轨道上运动的电子所发射辐射的性质的最优美的描述，它用如此好的数学来作说明，推导了所有前人已推导过的辐射的性质。他作出了一个重要的贡献，即他考虑到了所作的推导与 Airy 数之间的关系，减少了公式，还使用了列表函数。这使得同步辐射的设计者有可能精确地预言他将要提供的辐射具有怎样的特性。

在此，还应该提到我国已故学者朱洪元院士在同步辐射理论方面所作的贡献[2]。在他所写的题为《论高速粒子在磁场中的辐射》的论文中，讨论了宇宙线中的不同能量的高能电子进入地球磁场后发射出的辐射的强度。此种辐射的机理实质上即为同步辐射的发射机理，是一篇重要的关于同步辐射性质的文献，此文发表在 1947 年的《英国皇家学会会刊》上。

## 二、同步辐射技术的发展

1. 加速器的发展[3]

同步辐射是由高能电子在作曲线(加速)运动时发出的辐射，其产生的必要条件是要有高能电子，电子能量需达到 MeV 乃至 GeV。因而，给电子加速获得高能是产生同步辐射的技术基础。为此需对加速器技术的发展有一定了解。

(1) 直线加速器

加速电子(或其他带电粒子)到高速度、高能量的较简单且直接的方法是高压型加速，加速电压高就能使粒子加速到高的速度或能量。这种加速需要在高真空或超高真空条件中进行。对于电子，其带电量为一个电子电荷 $e$。如要将电子加速到几十 keV 的能量，就用几十 kV 的电压。在一般的实验室 X 射线发生器中，就是直接利用高电压来给 X 射线管中的电子加速的。如需 200keV 或 3MeV 的高能量，则需要把 200kV(或 3MV)的电压分成很多段来进行加速，以避免高压击穿。在采取了各种措施后，这种高压型加速器的高电压可做到几十兆伏。若需更高的能量，就不能直接用高压加速。但高压加速的原理仍是基础。

利用由电感、电容构成的谐振电路，产生的强烈电振荡来加速电子是一种较好的方法。在电感、电容两端产生的高电压是以接近正弦(或余弦)的方式变化着，正负交替，要利用这种交变高电压来加速带电粒子，只有在合适的相位范围内才能做到，如果相位不对，非但不能加速反而会造成减速。为了使被加速粒子所获能量比较一致，只能用一狭小的相位范围，也即狭小的时间范围，因为电压是变化着的，时间范围大了，不同时间被加速的粒子所获能量就会有不同。显然，用这种高频高电压加速的粒子流在时间上是一段一段的、脉冲式的，是很窄的粒子流，成为一个一个束团。加速的重复频率最高可与高电压频率相同。

为了多次利用高电压来加速，有人把多个中空的金属圆筒有间隙地排列在一直线上，并

将高压高频交变电源间隔地耦合到各圆筒上，则在圆筒之间及圆筒与电子枪之间存在着高电压，但其相位是轮流反相的，如在第一、第二圆筒间为正，则在第二、第三圆筒间为负，第三、第四圆筒间又为正等等，如图 1-1 所示。

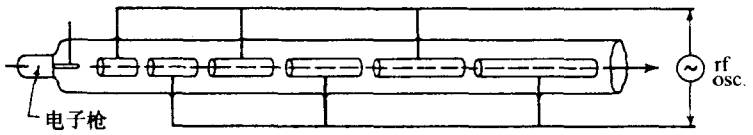



图 1-1　直线加速器原理示意图

被加速的电子由电子枪发生，如经第一个圆筒与第二个圆筒间的加速间隙时，正有合适的相位，就被这一间隙中的电场所加速，速度和能量有所提高，然后进入第二个圆筒，由于金属圆筒的屏蔽作用，圆筒内是弱场区或无场区，电子自由漂移通过，到第二个间隙时，如果正好花去 1/2(交变高压的)周期，正逢相位反向，则粒子在第二个间隙又遇到合适的相位，又能获得加速，依次类推，粒子将在多个间隙中得到加速，获得更高的能量。为了适应电子速度愈来愈快，要把圆筒长度相应地放长，使在每个圆筒内的漂移时间均为 1/2 周期。

为了使被加速的电子束团稳定，加速电压往往不能选用高频电压的峰值，而是选用峰电压的一半，使大于和小于半峰值的电压各占一半，以使不同速度的电子的速度趋于一致。另外，束团在横向也应受到聚焦的安排，否则束团也会散失。

(2) 回旋加速器和电子感应加速器

如要用直线加速器得到很高的电子能量，整个加速器要做得很长，很不经济。到了 20 世纪 20 年代，回旋加速器(cyclotron)和电子感应加速器(betatron)相继发明，有了把电子加速到极高能量的可能。回旋加速器的原理是在利用高频电压给电子加速增能和用磁场使带电粒子作绕圈运动这两种作用的基础上建立起来的。磁场通常是由带圆柱面磁极的电磁铁提供的，磁极之间安放了真空腔，真空腔中设有两个成 D 形的盒状金属电极，两个电极间留有间隙，如图 1-2。当高频高电压加在两个电极上时，电极间形成电场，用以加速带电粒子，整个间隙都可以当作加速间隙用。在近中心附近安排有电子源，发出的电子在极间电场的作用下得到加速，飞向一个电极。在 D 形电极盒内时，由于金属盒的屏蔽作用，其内部电场为弱场区和无场区，运动的电子只受磁场的偏转作用，形成如图 1-2 所示的半圆形的运动，绕过半圈，到另一侧的加速间隙，如果这时正好是高频高电压的另一半周，则刚才带负电的那个

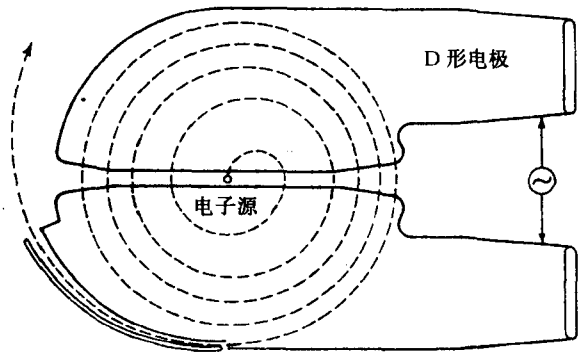



图 1-2　回旋加速器原理示意图

电极改为带正电，而对面那个电极改为带负电，电子又在加速间隙处得到加速，速度进一步增加，因而在另一 D 形盒中会用大一点的半径绕半圆，其后又到加速间隙。这样反复循环，圈子愈来愈大，电子速度和能量一步一步增加，达到加速增能的目的。达到一定能量的电子被引出进行实验。

若电子的质量为 $m$，带电量为 $q$，速度为 $v$，磁场磁通密度为 $B$，在速度 $v$ 与 $B$ 相互垂直时，所受磁场洛仑兹作用力 $F = qvB$，若 $R$ 为运动粒子的回旋半径，则所需向心力为 $mv^2/R$，当电子在 D 形盒中时，只受磁场作用力，因此下列关系式成立：

$$mv^2/R = qvB, \quad \text{即 } mv = qBR \tag{1-1}$$

由于粒子的回旋圆周长为 $2\pi R$，则每秒绕的圈数也就是回旋频率 $f = v/2\pi R$，将前式代入得：

$$f = v/2\pi R = qB/2\pi m \tag{1-2}$$

电子感应加速器，也是用来加速电子到高速和高能量的一种装置。它不用高频高电压产生的电场来加速电子，而是用在电子绕圈内的磁通变化所感应出的电场来加速电子。电子受约束磁场的作用基本上以不变的半径绕圆圈，每绕一圈得到相当于变压器一圈感应电压所加速的能量。由于电子运行极快，在不长的时间内绕的圈数很多，故能够得到很高的能量，由于运转时电子是在基本上不变的半径下绕圈，所以真空通道（真空盒，真空腔）是呈面包圈的形式，中空的截面要容纳电子在轨道上轴向振荡和径向振荡的振幅以及电子注入的要求。图 1-3 是电子感应加速器的原理示意图。

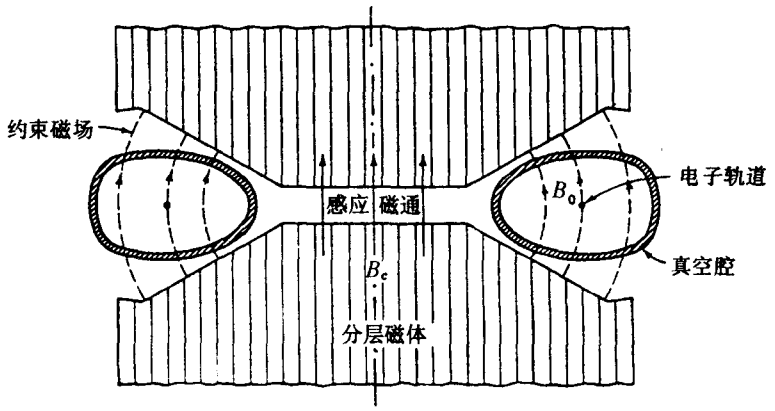



图 1-3 电子感应加速器原理示意图

由于电磁铁是用交流供电，在磁极间隙中产生的磁场和磁通都是随时间变化着的，磁铁的变化一方面是为了产生感应电场，另一方面是为了使约束磁场能跟着电子速度的增大而变化，以使电子轨道半径保持恒定。电子感应加速器最高出束能量可做到 300MeV，因这时靠磁通变化产生的感应电场给予电子的能量已抵不上电子绕行时发生的电磁辐射损失。

电子感应加速器的工作与同步辐射的理论预言完全一致。前苏联的 Pomeranchuk 和 Ivanenko 发表了关于在高能 Betatron 中的能量损失问题的论文。美国通用公司的 John P. Blewett 在他们的 100MeV 的 Betatron 上证实了轨道的收缩，还得出了发出的辐射集中在向前的很小的圆锥内，辐射的频率应是圆频率（约 50MHz）的极高次谐波的结论。Julian

Schwinger 证明了此种谐波应在可见光波段，可惜当时的 Betatron 是不透明的，无法看到此种辐射。

(3) 同步加速器

1945 年 McMillan 和 Veksler 发明了同步加速器。同步加速器是由许多 C 形磁铁环状排列而成，在磁铁中部安装了环形真空盒，在环的某一段安装了高频高压加速腔。电子就在真空盒内，在磁铁的作用下作环行运动，而在经过高频腔时得到加速。为了使加速后的电子仍以相同的半径作环形运动，这就要同步改变 C 形磁铁造成的约束磁场。这就是同步加速器名称的由来。美国通用公司的 Herb Pollock 和助手 Langmur、Elder 和 Gurewitsch 建成了一台 70MeV 同步加速器。它的一个特点是其真空腔是透明的，可看到腔内发生的情况。机械师 Floyed Haber 看到了腔内有火花，还以为出了问题，Pollock 等作了更仔细的观察、研究，还发现这一很亮的光点的颜色是会变的，加速器内电子的能量从 70MeV 逐渐降低时，光点的颜色由蓝白色经黄色至红色，到 20MeV 时光点消失。他们证实这就是多少学者预言过的高速电子在作圆周运动时发出的辐射，就这样，人们观察到了同步辐射。同步辐射在开始并不为人们所欢迎，因为它使高速电子损失能量，影响高能物理的实验，给加速器的设计者增添麻烦。经过了近 20 年，在 1965 年美国科学院才设置了一个委员会来评估应用这种辐射的可能性。人们终于认识到这是一种极好的紫外光和软 X 射线的光源。其性能远比一般的实验室光源为好，对它发生了极大的兴趣。就在 20 世纪 60 年代，一大批能量在几百 MeV 的同步加速器都被改造为获得同步辐射的装置。

2. 电子储存环

到了 20 世纪 70 年代中期，人们进一步认识到用在高能物理中用于对撞实验的电子储存环来发生同步辐射是更合适的，因为在电子储存环中电子是以一定的能量作着稳定的回转运动，这与在同步加速器中电子的能量在不断改变的情况不同，因而能长时间地稳定地发射同步辐射。随着电子储存环能量的提高，所得同步辐射的波长也越来越短，已不仅仅是紫外光或软 X 射线，还包括硬 X 射线。这种良好的硬 X 射线光源冲击了传统的 X 射线散射、衍射、内壳层激发等技术，发展出一批新技术，使人们对物质结构的认识提高到一个新的高度，它作为硬 X 射线光源的重要性与日俱增，已成为当前发展的主要方面。

3. 三代同步辐射源

在开始时，同步辐射是用作高能物理实验的同步加速器或电子储存环运转时的一种副产物，现在总把这种既作高能物理实验又作高能辐射源的兼用装置称为第一代同步辐射源。虽说人们已从此认识到这是一种性能极好的综合光源，已用此做出了许多令人惊叹的工作，但人们并不满足于此，感到这些装置所发同步辐射的特性严重受到原设计及高能物理实验要求的束缚，产生了摆脱这种束缚的要求，一批不作高能物理实验，专用于同步辐射的电子储存环应运而生，是为第二代同步辐射源。第二代源比之第一代性能有大幅度提高，从而使同步辐射的技术得到了飞速的发展。随着技术的发展，研究的深入，应用的拓展，这种结构确定，特性不能变的第二代源又不能满足人们的需要了。插入件的发明，使得利用插入件在电子储存环的某一区段改变其原设计的固有特性，如改变所发辐射的能量与波长、改变亮度与偏振性等，发射满足人们特定需要的辐射成为可能，这就产生了第三代同步辐射源。从第三代源得到的同步辐射主要来自插入件，其性能较发自弯铁的优越得多。从不同插入件得到性能不同的辐射以满足不同实验的需求。三代同步辐射源的主要特征的比较见表 1-1。

表 1-1 三代同步辐射源主要性能指标的比较

| | 第 一 代 | 第 二 代 | 第 三 代 |
|---|---|---|---|
| 储存环工作方式 | 兼 用 | 专 用 | 专 用 |
| 电子能量 | <1～30GeV，由高能物理决定 | 1GeV 左右，产生紫外及软 X 射线<br>1～3GeV，产生硬 X 射线 | 低能 1GeV 左右<br>中能 1～3.5GeV<br>高能 6～8GeV |
| 电子束发射度/nm·mrad | 几 百 | 40～150 | 5～20 |
| 同步辐射亮度* | $10^{13}$～$10^{14}$ | $10^{15}$～$10^{16}$ | $10^{17}$～$10^{20}$ |
| 发光元件 | 二极弯转磁铁 | 二极弯转磁铁为主，少量插入件(扭摆器、波荡器) | 波荡器为主 |
| 光的相干性 | 无 | 少数 | 部分空间相干 |
| 技术开发年代 | 20 世纪 60 年代中 | 20 世纪 70 年代末 | 20 世纪 90 年代初 |

* $ph \cdot s^{-1} \cdot mrad^{-2} \cdot mm^{-2} \cdot (0.1\%BW)^{-1}$]，BW 为带宽(band width)之缩写。

## 三、同步辐射装置的现状

同步辐射较之常规光源有许多突出的优点。如它频谱宽，从红外一直到硬 X 射线，是一个包括各种波长光的综合光源，可从其中得到任何所需波长的光；其最突出的优点是亮度大，对第一代源，亮度可达 $10^{14}$～$10^{15}$，比之转靶 X 射线发生器的特征谱的亮度 $10^{11}$，高出了三四个数量级；如比连续谱($10^{8}$)就要高出六七个数量级，第三代光源还可再高 5 个数量级。亿倍的光强可作空前的高分辨(空间分辨，能量分辨，时间分辨)的实验，这些都是用常规光源无法完成的；还有发射角小，光线是近平行的，其利用率、分辨率均大大提高；其他还具有时间结构，有偏振性，有一定的相干性及可准确计算等等。

正因为有以上各种优点，它在科学、技术、医学等众多方面解决了一批常规实验室无法解决的问题，作出了重大贡献，世界各国特别是发达国家对此都十分重视。虽然同步辐射装置是一个庞然大物，小的有一个礼堂大，大的要比足球场还大许多，其周长可达 1～2km，要建造这样一个装置投资是很大的，但在近 30 年内，在世界上已建有七八十台，加上在建和计划中的要近百台。在表 1-2 中列出了一部分同步辐射源的状况和所在地。主要集中在四个地区：欧洲、美国、日本和原苏联地区。近 10 年来发展中国家也纷纷涉足此领域，如韩国、印度、巴西、泰国、新加坡等也均已有了同步辐射装置。

我国的同步辐射事业是从 20 世纪 70 年代末中国科技大学提出并在 1983 获国家批准建设一台 800MeV 的低能第二代同步辐射源开始的[4]。此装置不能产生硬 X 射线，是一个 VUV 环。该装置于 20 世纪 90 年代初建成，称为国家同步辐射实验室(NSRL)。1992 年开始提供给用户使用，有光电子能谱、光化学、光刻、软 X 射线谱及时间分辨五个实验站。在 1999 年成功安装运转了一台 6T 的扭摆器，可以发生最短到 1 Å 的硬 X 射线，建成了 X 射线吸收光谱站。现在正开展二期工程，新建八条光束线和实验站，其中包括一条硬 X 射线衍射站，建成后将大大提高该装置的实验能力。但由于是低能环，硬 X 射线实验站不多，有局限性。在 1984 年，在建的北京正负电子对撞机(BEPC)工程决定一机两用，同时开展同步辐射的利用[5]，是为第一代的同步辐射装置，称北京同步辐射装置(BSRF)，也在 90 年代初建成，

开放给用户使用，由于它是电子能量为 2.2GeV 的中能环，能产生硬 X 射线，建设了一些使用硬 X 射线的实验站，如 X 射线吸收光谱、荧光光谱、衍射、白光形貌、小角散射、漫散射站等，也有光电子能谱、光刻、软 X 射线谱等站，经多年发展还有高压站，计量标准站等。正在建设生物大分子站，新的高压站和新 X 射线吸收光谱站等。完成了一批用实验室设备无法完成的工作，作出了贡献。可是由于该设备是第一代光源，主要用于高能物理实验，不能按同步辐射的要求进行运转，且实验机时受到很大限制，一年只有 2～3 个月，远不能满足用户的需要。两个装置都有某方面缺陷不能满足日益增长的用户要求，故中央和上海市政府联合，正筹划在上海市建一个第三代的同步辐射装置。能量高达 3.5GeV，计划在 2005 年建成，可达到当时的世界先进水平，将会把我国的科学、技术水平提高到一个新的高度。我国除以上三个装置以外，在台湾新竹还建有一个低能的(1.3GeV)第三代同步辐射装置。

**表 1-2　世界上的同步辐射光源**

| 国　家 | 光源名称 | 所在地，所属单位 | 电子能量 GeV | 状　况 | 代　属 |
|---|---|---|---|---|---|
| 中　国 | BSRF | 北京，中国科学院高能物理研究所 | 1.5～2.8 | 运行 | 第一代 |
| | NSRL(HESYRL) | 合肥，中国科学技术大学 | 0.8 | 运行 | 第二代 |
| | SRRC | 台湾，同步辐射研究中心 | 1.3 | 运行 | 第三代 |
| | SSRF | 上海，上海光源 | 3.5 | 建设 | 第三代 |
| 韩　国 | PLS | 汉城，浦项同步辐射光源 | 2.0 | 运行 | 第三代 |
| 巴　西 | LNLS-1 | 里约热内卢 | 1.15 | 运行 | 第二代 |
| | LNLS-2 | 里约热内卢 | 2.0 | 建设 | 第三代 |
| 印　度 | INDUS-1 | 新德里，高科技中心 | 0.45 | 运行 | 第二代 |
| | | | 2.0 | 建设 | 第三代 |
| 美　国 | NSLS-1 | 布鲁克海文国家实验室 | 0.75 | 运行 | 第二代 |
| | NSLS-2 | 布鲁克海文国家实验室 | 2.8 | 运行 | 第二代 |
| | ALADDIN | 威斯康星同步辐射中心 | 0.8～1.0 | 运行 | 第二代 |
| | TANTALUS | 威斯康星同步辐射中心 | 0.25 | 运行 | 第二代 |
| | SIJRF2 | 盖斯堡，国家标准局 | 0.3 | 运行 | 第二代 |
| | SPEAR-Ⅲ | 斯坦福直线加速器中心 | 3～3.5 | 建设 | 第三代 |
| | PEP | 斯坦福直线加速器中心 | 5～15 | 计划兼用 | 第一代 |
| | CESR(CHESS) | 康乃尔高能同步辐射光源 | 5.5 | 运行 | 第一代 |
| | CAMD | Baton Rouge | 1.2 | 运行 | 第二代 |
| | APS | 芝加哥，阿贡国家实验室 | 7.0 | 运行 | 第三代 |
| | ALS | 劳伦斯·贝克莱国家实验室 | 1.5～2.0 | 运行 | 第三代 |
| | FELL | 达勒姆市，杜克大学 | 1.0～1.3 | 运行 | 第三代(FEL) |
| 日　本 | TRISTAN MR | 筑波，高能物理研究所 | 6～30 | 计划兼用 | 第一代 |
| | TRISTAN AR | 筑波，高能物理研究所 | 6.5 | 运行 | 第一代 |
| | PF | 筑波，高能物理研究所 | 2.5～3.0 | 运行 | 第二代 |
| | TEMS | 筑波，电工技术实验室 | 0.8 | 运行 | 第二代 |
| | NIHI-4 | 筑波，电工技术实验室 | 0.5 | 计划 | 第三代(FEL) |
| | TSSR | 仙台 | 1.5 | 建议 | 第一代 |
| | SOR(TSL) | 九州，九州大学 | 1.5 | 建议 | 第三代 |
| | UYSOR | 冈崎，分子科学所 | 0.75 | 运行 | 第二代 |

（续表）

| 国 家 | 光源名称 | 所在地，所属单位 | 电子能量 GeV | 状 况 | 代 属 |
|---|---|---|---|---|---|
| 日 本 | SOR-Ring | 东京大学 | 0.38 | 运行 | 第二代 |
| | HBLS(ISSP) | 东京大学 | 2.0 | 建设 | 第二代 |
| | Spring-8 | 西播摩，同步辐射研究所 | 8.0 | 运行 | 第三代 |
| | NewSUBARU | 西播摩，同步辐射研究所 | 1.5 | 建设 | 第三代 |
| | KANSAISR | 大阪 | 2.0 | 建议 | 第二代 |
| 西班牙 | LSB | 巴塞罗那 | 2.5 | 设计 | 第三代 |
| 法 国 | ESRF | 格勒诺布尔 | 6.0 | 运行 | 第三代 |
| | Super AC0 | 奥赛 | 0.8 | 运行 | 第三代 |
| | SOLEIL | 奥赛 | 2.15 | 设计 | 第三代 |
| | DCI | 奥赛 | 1.8 | 运行 | 第二代 |
| 德 国 | ELSA | 波恩大学 | 1.5～3.0 | 运行 | 第一代 |
| | ROSY II | 德累斯顿 | 3.2 | 建议 | 第三代 |
| | DORIS-3 | 汉堡，DESY | 4.5～5.0 | 运行 | 第一代 |
| | PETRA-2 | 汉堡，DESY | 7～13 | 计划兼用 | 第一代 |
| | BESSY-1 | 柏林，物理技术所 | 0.8 | 运行 | 第二代 |
| | BESSY-2 | 柏林，物理技术所 | 1.5～2.0 | 运行 | 第三代 |
| | DELTA | 多特蒙德 | 1.5 | 运行 | 第三代(FEL) |
| | ANKA | 卡尔斯鲁 | 2.5 | 建设 | 第三代 |
| 意大利 | ADONE | 弗拉斯卡第 | 1.5 | 运行 | 第一代 |
| | DAφNE | 弗拉斯卡第 | 0.5 | 运行 | 第一代 |
| | ELETTRA | 的里亚斯特 | 2.0 | 运行 | 第三代 |
| 瑞 典 | Max-1 | 隆德大学 | 0.55 | 运行 | 第二代 |
| | MAX-2 | 隆德大学 | 1.5 | 运行 | 第三代 |
| 瑞 士 | SLS | Villigem | 2.0 | 建设 | 第三代 |
| 英 国 | DAPS | 达累斯堡 | 0.5～1.2 | 建议 | 第三代 |
| | SPS | 达累斯堡 | 2.0 | 运行 | 第二代 |
| | DIAMOND | 达累斯堡 | 3.0 | 建议 | 第三代 |
| 丹 麦 | ASTRID | 奥尔胡斯 | 0.6 | 运行 | 第一代 |
| | ASTRID II | 奥尔胡斯 | 2.0 | 设计 | 第三代 |
| 加拿大 | CLS | 萨斯卡通，萨斯卡茨温大学 | 2.5 | 设计 | 第三代 |
| 荷 兰 | AmPS | 阿姆斯特丹 | 0.9 | 运行 | 第一代 |
| | EVTERPE | 因特荷温 | 0.4 | 运行 | 第一代 |
| 俄罗斯 | VEPP-2M | 新西伯利亚核物理所 | 0.7 | 运行 | 第一代 |
| | VEPP-3 | 新西伯利亚核物理所 | 2.2 | 运行 | 第一代 |
| | VEPP-4 | 新西伯利亚核物理所 | 5～7 | 运行 | 第一代 |
| | Siberia-1 | 莫斯科，原子能所 | 0.45 | 运行 | 第二代 |
| | Siberia-2 | 莫斯科，原子能所 | 2.0 | 运行 | 第二代 |
| | TMK-1 | 莫斯科绿城问题所 | 0.45 | 运行 | 第二代 |
| | TMK-2 | 莫斯科绿城问题所 | 1.6 | 运行 | 第二代 |
| | SIRIUS | 托姆斯克 | 1.36 | 运行 | 第一代 |
| | S-60 | 莫斯科 | 0.6 | 运行 | 第一代 |

（续表）

| 国　家 | 光源名称 | 所在地，所属单位 | 电子能量 GeV | 状　况 | 代　属 |
|---|---|---|---|---|---|
| 乌克兰 | N-100(KPI) | 哈尔科夫 | 0.1 | 运行 | 第一代 |
| | HP-2000 | 哈尔科夫 | 2.0 | 设计 | 第二代 |
| | ISI-800 | 哈尔科夫 | 0.8 | 建议 | 第三代 |
| 亚美尼亚 | ARUS | 埃里温 | 6.0 | 运行 | 第二代 |
| 澳大利亚 | LSB | Boomerang | 2.5 | 建议 | 第三代 |

## 第二节　同步辐射源的构造[6,7]

### 一、总体介绍

虽然同步辐射最早是在同步加速器上观测到的，且以之命名，早期对同步辐射的研究也都在加速器上进行，但如今几乎所有的应用和研究都采用来自储存环的同步辐射。同步辐射源是一庞大而复杂的设备，主要由两大部分构成：①注入器——由发生电子及给电子加速的加速器组成，其功能是将电子加速到同步辐射源要求的额定能量，然后将它们注入电子储存环。注入器一般又由直线加速器和增强器（同步加速器）两部分构成。②电子储存环——其作用为让具有一定能量的电子在其中作稳定回转运动并发出同步辐射。由于得到的同步辐射的特征与储存环的构造密切相关，因此，同步辐射发生装置中，储存环占重要的地位，是主角，也往往是各项设备中投资份额最高的设备。电子在储存环中是以束团的形式存在和运行的。一个环中可以有数十以至数百个电子束团同时存在和环行，也可以只存在一个束团。前者称多束团运转，后者为单束团运转。

图 1-4 是目前常用的同步辐射源的构造示意图。直线加速器和增强器放在储存环之内，储存环的外围是安装各种实验装置的实验大厅，再外面则为辅助实验室和用户办公室。若电子能量在 2.5GeV 左右，则储存环周长约为 300m，呈圆形或椭圆形，直径在 100m 左右。

在同步辐射源运行时，尤其是在电子束团加速、传输和放弃时，束流的损失是不可避免的，偏离轨迹的电子将与其他物质碰撞而发生辐射。由于在加速器和储存环中的电子能量都很高，如从直线加速器出射的就在上百个 MeV 左右，故辐射会很强。由储存环发生的同步辐射中的 X 射线，尤其是硬 X 射线也有穿透力并且强度很大，都会伤人。软 X 射线和更长波长的辐射虽然穿透力较弱，比较容易阻挡，但其强度比一般光要强上万倍、亿倍，也不可轻视。但如果停电关机，则所有辐射都将消失，对人无害。

为了防止各种辐射对人的伤害，布置了防护屏蔽。从图 1-4 中可以看到环绕直线加速器、增强器和储存环，包括它们的顶部和地坪都设置了相当厚的水泥屏蔽墙，保证职业工作人员全身每年在工作场所累积受到的各种辐射有效相当剂量在 50mSv 以下。对于使用硬 X 射线的实验站都建有屏蔽小屋，防止辐射外泄。在建设设计和规章制度中对安全防护是有周到的安排与考虑的，只要遵守防护规章制度，安全方面是有保障的，可以放心地进行实验

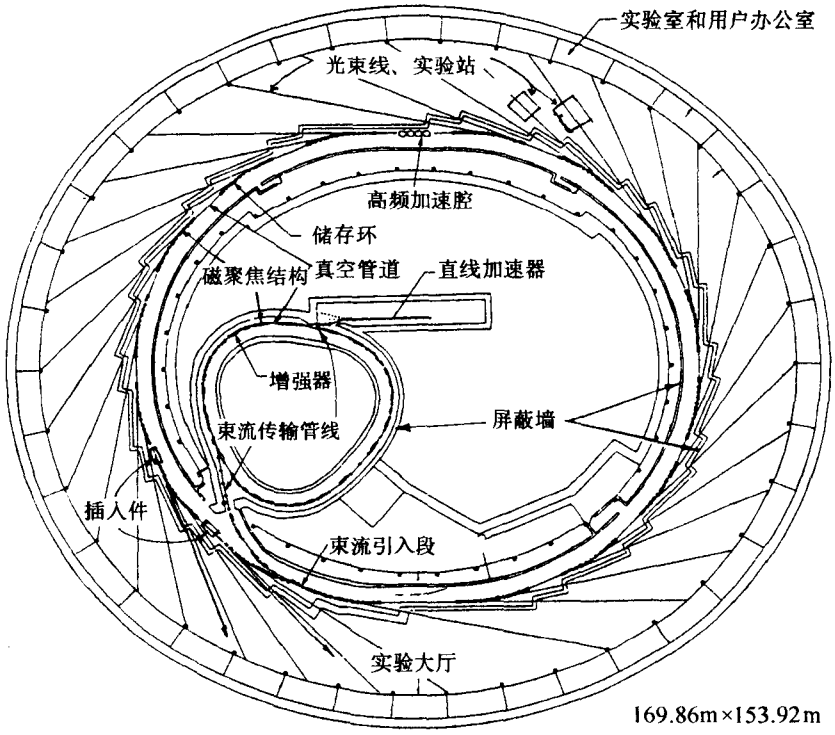



图 1-4 同步辐射源的构造示意图

工作。

储存环与同步加速器的结构很相似，以至于有的储存环在设计时兼有这两种功能，例如在安徽省合肥市中国科学技术大学的国家同步辐射实验室(NSRL)中的储存环。该储存环的额定电子能量为 800MeV。先由电子直线加速器将电子加速到 200MeV，然后 200MeV 的电子被直接注入储存环。调整储存环的高频加速电压及磁场等以满足增大电子能量的需要，使储存环以同步加速器方式运行，作增强器用。等到环中电子束团能量升到额定能量后，再将高频电压及偏转磁场等运转参数调整到储存环运作需要的数值，使它成为储存环。这种构造由于少了一个增强器，投资较省，但运作不便。由于在每次注入电子后都要进行磁场扫描，这会改变磁材料中的磁滞现象和涡流作用，会使各种磁场电流的跟随不稳定，影响系统的稳定运转。另一种不用增强器的构造是用增加直线加速器的长度和高频电源的数目的方法，使直线加速器直接输出指定能量的电子束流，以全能方式注入储存环，如韩国浦项的 PLS 和日本的光子工厂(Photon Factory，KEK)等就是这样。

## 二、电子储存环

储存环是同步辐射源的核心部分。它由许多磁聚焦结构(lattice)环状排列而成(见图 1-4)，对于现代的装置，磁聚焦结构不会少于 10 组。磁聚焦结构和磁聚焦结构之间留有孔隙，称直线段，其中一段用来引入束流，一段用来安装高频加速谐振腔，其余的用来安装各种插入件。磁铁的中部是真空管道，电子在其中运行。

1. 磁聚焦结构

储存环的主要作用是使电子束团在其中稳定运行。要使电子偏转作圆周运动，要使电子束团中的电子继续聚在一起不发散，要使所发同步辐射的发射度小、亮度大，这都要求有恰当的磁聚焦结构。磁聚焦结构是由若干块二极磁铁和四极磁铁构成的，图 1-5 中是一个最典型的 Chasman-Green 结构，它由 4 块弯转磁铁(B)和 5 块四极磁铁(Q)构成。

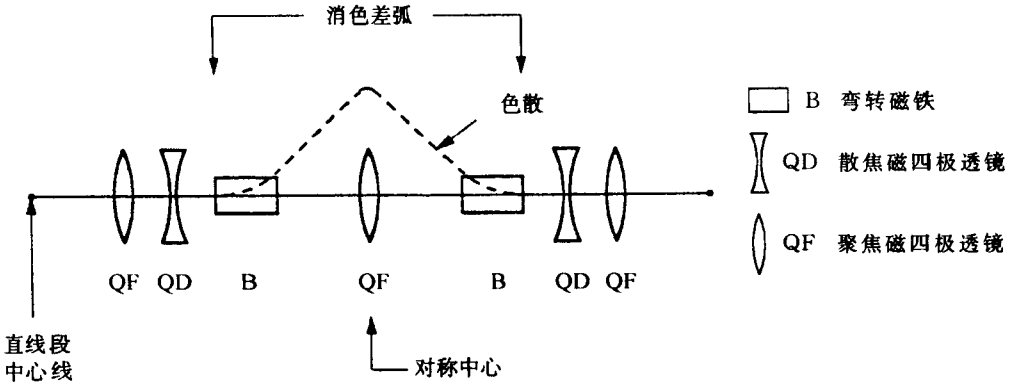



图 1-5　Chasman-Creen 结构示意图

二极磁铁的主要作用是使电子运动发生弯转，图 1-6 是弯转二极磁铁和置于其中的真空室的示意图。电子束流中心穿过束流腔中心(图中两条中心线交点处)，受二极磁场的作用而弯转。采用 C 形磁体结构，使电子束轨道外侧无磁体遮挡，沿切线方向出射的同步光可自由地经长扁的真空室射到外围的光束线区或吸收无用同步光的光子吸收器上。光子吸收器上装有冷却装置吸收同步光所产生的热量，其下装有高抽速真空泵，将同步光射到物体上而解吸放出的气体迅速抽走。在储存环中最大的真空负载往往就是光致解吸放气。真空室中的狭缝宽度要恰到好处，为使束流真空室中的电子束团不产生电磁振荡，狭缝就要窄，即狭

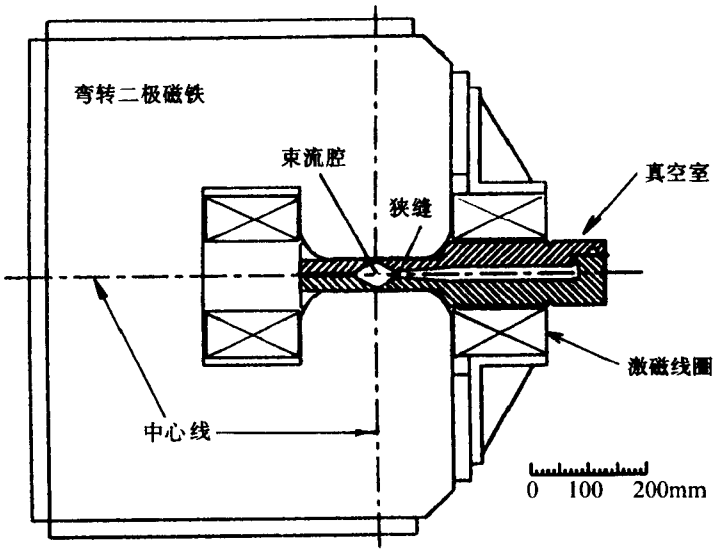



图 1-6　二极磁铁及置于其中的真空室

到能屏蔽电子束团，但也不能太窄，以使同步光能自由出射，又要使真空抽速不致太小。束流真空室中的真空要求为 $10^{-9}\sim10^{-10}$Torr (1Torr = 133.322Pa)。为此在有的真空室侧也装有真空泵和吸气装置。束流真空室在垂直方向通常设计得较狭，这样弯转二极磁体的磁隙可以短一些，使磁体重量、成本、激磁功率降低，水平方向则不得不宽一些。每块二极磁铁只使电子束偏转一个不大的角度，二极磁铁与二极磁铁间为短直线段，短直线段上安放四极透镜等设备。

储存环中电子束流的聚焦采用强聚焦的方式，主要用四极磁透镜，并配有六极磁透镜进行修正和改进。四极磁透镜的构造和原理可参看图 1-7。

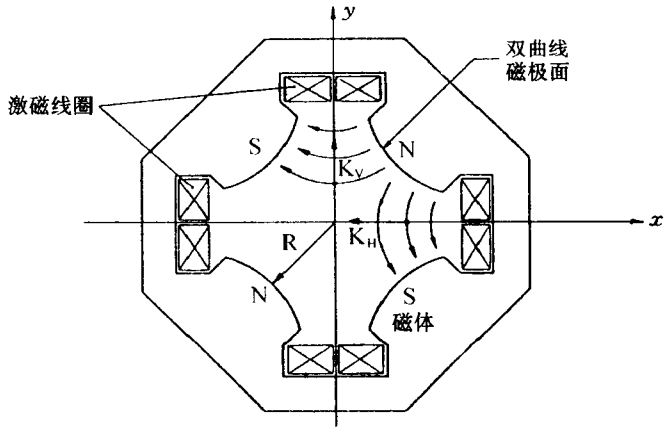


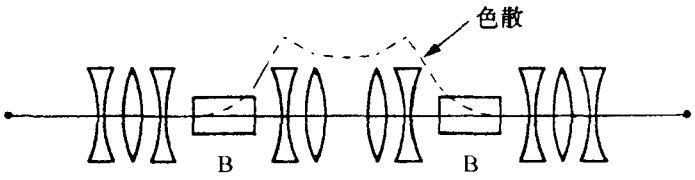

图 1-7 四极磁透镜工作原理示意图

四组激磁线圈通电后，使磁极面分别形成 N、S、N、S 磁极。由于磁极分布和极间距离的关系，愈靠四极透镜中心磁通密度愈小，离开中心距离愈大，磁通愈大，存在着磁场梯度。正好在中心通过的电子束团中的电子由于中心磁场为零，运动不受影响，但电子束团中那些不正好在中心的电子将受到磁场的作用力。假定电子束是从下穿过纸面射出，由于电子带负电荷，在水平方向就受到向中心方向的作用力，离中心愈远因磁场愈强，作用力也愈大，故有聚焦作用。但在垂直方向，作用力的方向是背离中心的，有散焦作用。这样使用四极磁透镜作为聚焦元件时，至少要用两个四极磁透镜(或两个以上)组合起来，一个四极磁透镜在 $x$ 方向聚焦、在 $y$ 方向散焦，另一个则在 $y$ 方向聚焦、在 $x$ 方向散焦，总的效应是在 $x$，$y$ 方向都得到聚焦，但焦距会变长。四极磁透镜是属于色散元件，即电子束团中那些能量稍大一些的和稍小一些的电子，由于能量不同而聚焦位置也有所不同，与光学中的色散相似。各种磁聚焦结构在使电子束弯转、聚焦的同时也考虑了消色差的问题，图 1-5 中的却斯曼-格林磁聚焦结构就是最简单的消色差弧，是在两个二极磁铁中间加放了一个四极磁透镜。实际上弯转磁铁中电子束团应该走弧线，为了简便，图中画成直线排列。为了改善消色差性能，有更复杂的结构。图 1-8 中就是一种扩充型的和一种优化的却斯曼-格林磁聚焦结构。只用两个弯转磁铁的磁聚焦结构简称 DBA 结构，用三个弯转磁铁的称 TBA 结构，四个弯转磁铁的为 QBA 结构等。

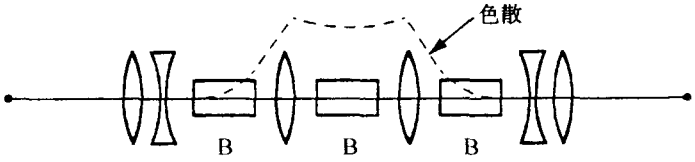
储存环中还需要安装六极磁透镜用来校正色品，图 1-9 是六极磁透镜的一种设计和真空室的安置示意图。还安装水平和垂直校正二极磁场装置、束流位置监测仪等。

2. 高频加速谐振腔

在储存环中环行的电子束，在弯转磁铁处和插入件处辐射出同步光，在真空管道各处，




(a) 扩充型的却斯曼-格林磁聚焦结构




(b) 三个弯转磁铁的却斯曼-格林磁聚焦结构(TBA)

图 1-8　改进的却斯曼-格林磁聚焦结构

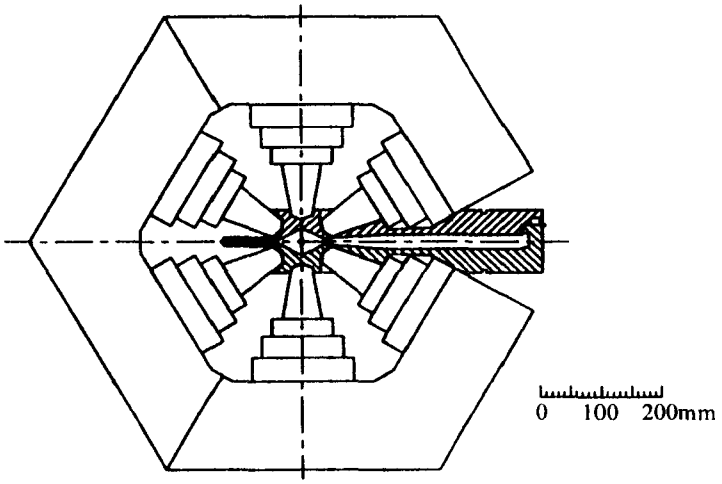



图 1-9　一种六极磁透镜的设计

尤其是管道上有突变形状处，会引发电磁场变化，这都会造成能量的损失。为了使环行电子束以基本上不变的能量绕行，具有几小时、十几小时的寿命，故在每绕一圈后要补充其损失的能量，以使能量平衡，为此，在储存环中的一个直线段上安排有高频加速谐振腔组。高频高电压除去补充能量的作用外，还有纵向聚焦或压缩电子束团的作用。电压幅度的加大，相位的移动会使平衡点附近的电压陡度增大，产生纵向压缩，使束团紧一些。为了这个目的，有时特地增加高频电压的幅值。每个谐振腔提供 500kV 的高频电压，如 500kV 不足以满足补偿功率的要求，则可将几个腔串联起来，例如用四个加速谐振腔串联在一起，一共可提供 2MV 的加速电压。为保证有足够的量子寿命，不能将峰值高频电压都利用到，需一定的过压系数。

为了谐振腔中间有足够大的孔径和每个谐振腔能耐 500kV 的电压，选用几百兆赫(例如 200MHz 或 500MHz 等)左右的工作频率是合适的。这种频率正好与电视台发射频率属相同范围，很多为电视领域发展的大功率装置可以借用过来，如大功率速调管(klystron)和大功率固体电路。

图 1-10 是 ALS 的谐振腔的垂直于电子束的剖面示意图。电子束流的轨迹垂直于纸面，

在腔的中心。在腔体上开有四个接口，分别接装频率微调装置，高频功率输入的耦合装置，用来测量高频振幅及位相的探测器及高次模抑制器。由于腔本身有一定的功率损耗，要发热，故外部装有冷却水管，通水冷却，以保持腔体温度恒定。

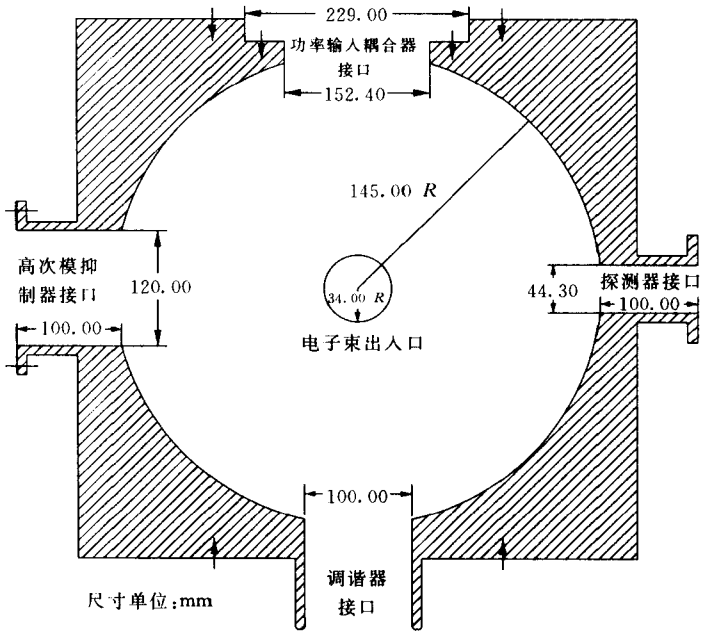



图 1-10 一种高频谐振腔截面示意图

电子束团在储存环中环行，有一环行频率 $f_0$。电子的速度可以用光速 $c$ 近似，若轨道的周长为 $s$，则 $f_0 = c/s$。设真空中光速为 $3 \times 10^8 \mathrm{m \cdot s^{-1}}$，轨道周长 $s$ 为 300m，则 $f_0 = 3 \times 10^8/300 = 10^6 \mathrm{Hz} = 1\mathrm{MHz}$，也就是说 1μs 环行一次，1s 环行 100 万次。为了使电子束团绕行一周后回到高频谐振加速腔时与加速电压保持确定的和合适的相位，谐振腔工作频率应与环行频率相同或是其整数倍。在上例中，500MHz 正好是环行频率的 500 倍，也就是说每 2ns 为一个高频周期。对于高频谐振加速腔来说，可以每 2ns 来一个电子束团，这样在一 μs 环行周期中可以最多装 500 个电子束团，即多束团工作时最多的束团数为 500，这数又称为谐波数。当然，也可以不完全装满，若只装一个束团，则称为单束团工作模式，这时每隔 1μs 来一次束团，辐射一次同步光，也可以只装几个电子束团，称为少束团工作模式。即使是多束团工作时，束团也往往不完全装满，因为装满后常常会激发出某种不利的因素，如有不利影响的残余气体电离后的离子在束团周期性好时会变得稳定，而束团有中断时可使其不稳定；再如高频谐振腔除了主模式谐振在 500MHz 外，还有不少其他模式谐振在其他频率，如果绕行电子束团包含着这些频率的分频部分，且有相当的强度，这就会激发出对应的谐振而破坏正常的运行。从另外的角度来看，电子束团数多，对应的总的环行电流就大，出射的同步辐射就强，对实验是有利的。

3. 插 入 件

在同步辐射储存环中设置了数目不少的直线段，其中大多数是用来安装插入件(ID, insertion device)的。插入件是由一组沿电子的轨迹周期排列的磁铁组成的，磁铁的两极垂

直置于电子束轨道的上下，相邻磁铁的极性正好相反，示意于图 1-11。电子进入其中，由于受到磁场的作用而偏离原轨道。电子在插入件中的运动不同于原储存环中的运动，故从它发射的同步辐射的性能不同于弯转磁铁发射的，或能量更高、或亮度更高、或有相干性、或有不同的偏振性、或兼而有之。但电子在离开插入件时又回到原轨道，故不改变电子储存环其他部分的运转参数，不改变其总体性能。总之，插入件是用来获得高质量同步辐射的装置，其数量的多寡与功能的强弱已成为评判同步辐射装置优劣的标志。第三代同步辐射源的一大特点就是有大量的插入件。其同步辐射主要来自插入件而非来自弯转磁铁。

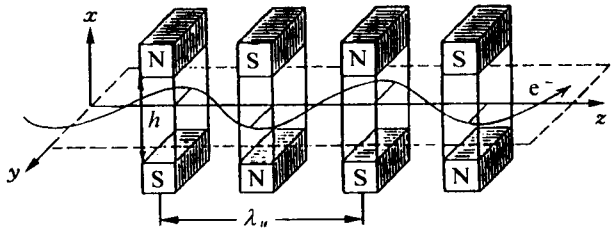



图 1-11　多周期扭摆器和波荡器原理示意图

目前使用的插入件有频移器(wave-length shifter)，多极(多周期)扭摆器(multipole wiggler)和波荡器(undulator)。

频移器的原理示意于图 1-12。

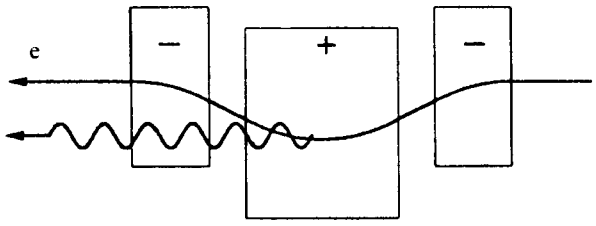


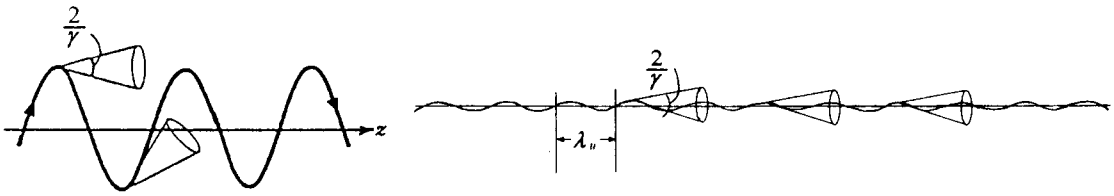

图 1-12　频移器原理示意图

频移器是比较简单的插入件，它由 3 个二极磁铁所组成，它们的极性是交替排列的。如果适当地选择磁场强度和磁极形状，再加上入口和出口的修正装置，则可使储存环中的电子束在该处偏离原运动轨道而有一个曲折。由于构成频移器的磁铁的磁场较弯转磁铁为大，因而电子束团在此的回转半径就变小了，故而在曲率半径最小处出射的同步辐射的特征波长会较弯转磁铁的更短，虽然其整个光谱与从弯转磁铁发射的谱是相似的，但含有更多的短波辐射。举例来说，日本光子工厂(Photon Factory)的储存环电子束能量为 2.5GeV，常规弯转磁铁磁场为 0.96T，对应的临界波长为 3.1 Å，装上磁场强度达 5T 的超导频移器后，由该器出射的同步辐射的临界波长缩短到 0.6 Å。可见，可利用频移器使具有较低电子能量的储存环发出较高能量的射线。

多周期扭摆器和波荡器的构造可参见图 1-11。

周期性地安排着交替磁场，使电子束在其中周期地曲折前进，其运动轨迹为正弦曲线(如图 1-11 所示)。它们的差别是扭摆器所用磁铁的磁场强度 $B_0$ 大，磁场周期 $\lambda_u$ 大，但磁极的周期数 $N$ 小，而波荡器所用磁铁的磁场强度 $B_0$ 小，磁场周期 $\lambda_u$ 也小，但磁极的周期数 $N$

却大，可达几十甚至数百。扭摆器因磁场强度大，使电子偏离原有轨迹较大，与频移器中相似，可使临界波长变短。但由于有数个曲折，不同曲折所发辐射会叠加而增加强度，其强度与 $N$ 成正比，故在既需高能量又需高强度时选用扭摆器。而在波荡器中，电子只是多次地稍稍地偏离原有轨道，如湖面之涟漪，这就是波荡器名称之由来。扭摆器和波荡器中电子运动轨迹的差别示意于图 1-13。波荡器不能增加辐射的能量，但各波荡器所发辐射会发生干涉，使辐射强度与 $N^2$ 成正比，这大大增加辐射的强度，可至数个量级。也由于干涉，它得到由基波和高次谐波构成的断续光谱，这与弯转磁铁和扭摆器是完全不同的。




(a) $K \gg 1$ 多周期扭摆器　　(b) $K \sim 1$，$K < 1$ 波荡器

图 1-13　扭摆器和波荡器中电子运动轨迹示意图

改变磁场强度 $B_0$ 或磁极周期 $\lambda_u$ 的长度可改变波荡器所发辐射的波长。$B_0$ 可通过改变磁极间的间隙来改变。但 $\lambda_u$ 则因尺寸精度要求很高，很难用机械办法作平滑调节，故现今一般不制作可改变 $\lambda_u$ 的波荡器，而是制作几种不同 $\lambda_u$ 的波荡器以满足不同实验要求。如果要求的亮度不是最高的，可以用几个 $\lambda_u$ 不同的波荡器串联起来放在一个直线段中，这样输出的同步辐射包含各波荡器的波长，可按需选用。

早期波荡器使用的是电磁铁，体积较大，使磁周期 $\lambda_u$ 不能做小，后来稀土永磁材料有很大的发展，使紧凑型的波荡器成为可能。

波荡器出射的同步辐射在 $z$ 轴上是线偏振的，将两个波荡器沿轴线前后安置，后面的一个绕轴转 90°，使前后两个波荡器出射的光的线偏振夹角为 90°，同时如果出射光在位相上又相差 90°或 90°的奇数倍，则出射光可成为圆偏振光。

另外一种设想是将磁极安排成在空间的螺旋线上，使电子束遇到方向角一级一级转动的二极磁场，这样使振动的电矢量在转动，也可能产生圆偏振光输出。但由于束流真空室原来设计为垂直方向窄、水平方向宽，造成电子束也是这样，在垂直方向和水平方向有不同线度。结果不如原来想象的圆满。

波荡器的性能十分丰富而优越，因此在第三代和以后的同步辐射装置上，波荡器的重要性与日俱增。

## 三、注　入　器

1. 直线加速器

现在作为前级注入器的直线加速器通常使用盘荷波导来加速电子，其构造示意于图 1-14。盘荷波导加速管内排列着许多孔板，构成许多小腔。微波功率从输入耦合器输入，它在加速管内的相速度应与电子的速度符合，以使与微波保持一定相关系的电子能由指向运动方向的电场连续加速。剩余功率从输出耦合器送到吸收负载上吸收掉。电子还受到螺旋线

圈或四极磁铁的作用而被聚焦。

电子直线加速器的加工要求非常严格，尺寸、形状，焊接都要求准确到几个微米范围，工作时要求控制温度以避免因为温度变化使尺寸变得不合要求。

作为初级加速，除了直线加速器外，也有用跑道式回旋加速器(microtron)的。其原理可参看图 1-15。

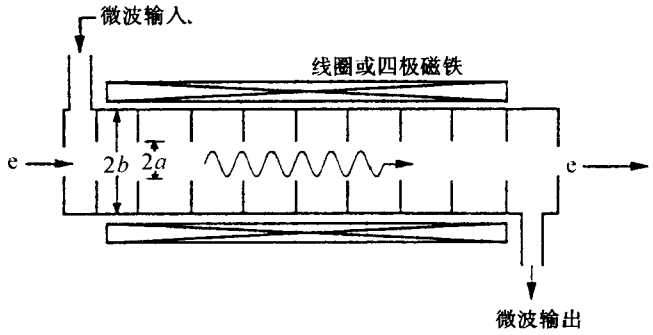



图 1-14　电子直线加速器构造示意图

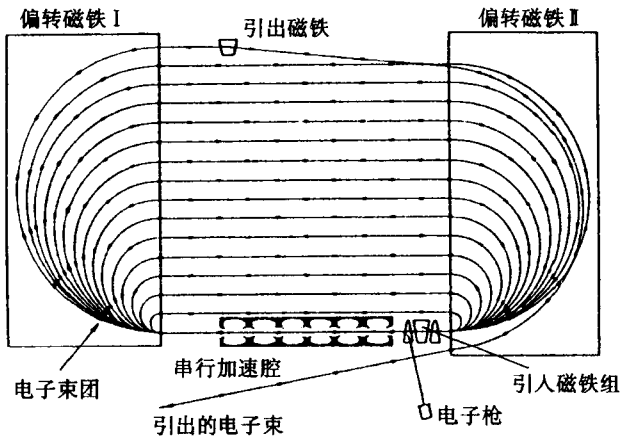



图 1-15　跑道式回旋加速器原理图

电子由电子枪发出并束团化后，在引入磁铁的作用下进入由数个高频谐振腔串连而成的加速腔串，电子束在其中加速后到达偏转磁铁 I，绕半周后出射，进入偏转磁铁 II 后又绕半周，出射到引入磁铁组，由它将电子束引导回到加速腔，再得到加速，能量又增大，又进入磁铁 I，因能量较大，以较大一些半径绕圈，在磁铁 II 中亦同，绕半周后又回到加速腔，再进行加速……依此循环，电子束能量愈来愈大，轨迹半径也愈来愈大，在达到额定能量后让电子束射到引出磁铁，在其作用下，电子束轨迹向内偏转，经磁铁 II 的磁场的作用，由磁铁 II 处出射，成为引出的电子束，经传输管道注入到下一个设备。回旋加速器一般提供的电子束能量为 100MeV 左右或以下。比 100MeV 大时使用回旋加速器往往不经济。

2. 增 强 器

增强器实际上是一个同步加速器；是一个把从直线加速器输出的能量为 80～200MeV 的电子束加速到储存环的额定能量然后将它们再注入储存环的装置。这种注入模式称为全能注入，其优点是储存环的各种磁场在精确调整后就固定了，不必经常调整。增强器的构造

见图 1-4，它也是由许多磁聚焦结构环状排列而成。在磁聚焦结构之间，安排一段作接受直线加速器送来的电子束流的注入段，一段作把达到额定能量的电子送入储存环的引出段，还安排一段安装加速腔。看来，其构造与电子储存环很相像，它们是有许多共性，但也有差别。主要差别是：①它们的目的不同，一个在使电子加速，提高能量，而另一个在使电子保持能量作稳定运转。因而两者对加速腔的要求是不同的，一个提供的能量是要能使电子加速，而另一个只要能补充损失的能量即可。②一个输出的是高能电子而另一个输出的是光。储存环为要输出满足不同要求的各种辐射，要安装各种插入件，磁聚焦结构之间的直线段一般较长，有的还很长，达到几十米，现代储存环中直线段总长度可达环长的 1/5 至 1/4。而对于加速器，不需安装插入件，为了提高加速效率，缩短加速时间，需要提高电子的回转速率，因此安排要紧凑，少留空档，以缩短回转一圈所需的时间，使能量增长快一些，注入时间短一些。一般，增强器的工作频率为 1～10Hz。取 1Hz 为例，其中 0.1s 为注入时间，0.45s 为磁场增长、电子束加速及电子束引出时间，0.45 秒为磁场回复时间，也就是每一秒往储存环送一次电子束流。若每次送入的电子束流相当于 1.17mA，则充满储存环多束团工作的定额电流，例如 400mA，需要 400/1.17s ≈ 5.7min。如果储存环要在单束团下工作，若每次送入的电子束相当于 0.24mA，而储存环定额电流为 5mA，则需时间为 21s。③由于增强器从电子注入到引出时间是以秒计的，较储存环中的电子束团的期望寿命(10 小时或更长)短很多，故增强器中电子轨道处的真空度要求较储存环的要求低，可以在 $10^{-7}$Torr(1Torr 相当于 $1.33\times10^{2}$Pa)，不需 $10^{-9}$～$10^{-10}$Torr。④储存环要求的自然水平发射度和垂直发射度都较加速器更低。通常电子束发射度在第一代兼用环中为几百 nmrad，在第二代专用环中为 40～150nmrad，在第三代储存环中为 10nmrad 以下。对于增强器来说其发射度可以比较大，是有区别的。因而，它们的磁聚焦结构也不同，在此常用 FODO 结而不用低发射度的 DBA 或 TBA 结构。

## 四、附 属 设 备

1. 真 空 系 统

直线加速器、增强器、储存环和连接它们的管道以及同步辐射的引出管道等都为真空设备，都有各自的真空要求。

前面已经谈到储存环要求的真空度最高，要求好于 $10^{-9}$～$10^{-10}$Torr，直线加速器的电子枪附近要求好于 $5\times10^{-8}$Torr，其余的地方大约为 $10^{-7}$Torr，离储存环愈近，真空度愈要好，以免影响储存环束流真空室中的真空度。前面已讲过吸收无用的同步辐射的光子吸收器会解吸放出气体，故在光子吸收器下安置有大抽速(～1000L/s)的钛升华泵(TSP)或非蒸散吸气剂泵(NEGP)把这些气体就地抽掉(吸附掉)以减少扩散到重要地点的几率。光致解吸大约占真空负载的 5/6，另外 1/6 是热解吸。因此，真空室、真空管道、真空连接器件等都要选光致解吸系数、热致解吸系数低的材料，要经得起大功率光照和热烘烤。比较好的材料是不锈钢合金材料和铝合金材料。北京的 BEPC(BSRF)选用铝合金为主。

整个系统中装有多种真空阀门，需要时可把系统分段隔开，以防止局部的真空泄漏而影响整个系统。这种阀门称为 RF(高频)阀门，不像一般的闸阀有金属截面的突变和不连续，这种突变在环行电子束团经过时会引起非常严重的干扰波动。

每段可隔开的真空段中至少配有一个真空放气阀、预抽阀和真空规组。在真空破坏后要

恢复真空时，先用一套活动的真空泵组（由分子泵、初级泵等组成）连上，在用分子泵抽到高真空，烘烤去气和复活吸气剂泵后才关闭预抽阀，再用原来配套的真空泵按规定程序抽到额定真空度。

由于钛升华泵和非蒸散吸气剂泵对惰性气体和 $CH_4$ 作用甚微，适当的配置钛溅射泵是需要的。钛溅射泵可抽各种气体，但其对氢气平衡压力高于 TSP 或 NEGP。钛溅射泵的放电电流提供该处真空度的信息，可用来监视真空度。

为了分析真空情况适当配置四极质谱仪作为残余气体分析仪是很有用的。

2. 电 源 设 备

同步辐射装置不仅耗电量大，而且要求电源不受其他负载的干扰。尤其是磁铁或谐振腔等设备对电源的要求较高。

储存环上的磁铁数目很多，种类也不少，大部分均为电磁铁类，因而与它们配套的激磁电源种类和数目也相当多。对于某储存环，为弯转二极磁铁提供主要激磁电流的电源，稳定度在 $\pm 3\times10^{-5}$。对于四极磁透镜和六极磁透镜，其电源稳定度要求分别为 $\pm 5\times10^{-5}$ 和 $\pm 3\times10^{-4}$。为了补偿磁铁间可能存在的差异和细调磁场还需用补充电源，它需能产生正向和反向电流以适应校正的需要和细调，稳定度要求为 $\pm 3\times10^{-4}$。

电源可用可控硅，也可用晶体管。斩波器表示用脉冲宽度调制（PWM）方法来控制电流的大小。

除去各种磁铁电源外，大功率高频电源也是很重要的。500MHz 高频大功率是由速调管提供的。速调管供电用 50kV，10A 直流电源。对于 2.2GeV 的储存环可考虑用 2 套 50kV 直流电源，两只输出为 250kW 的速调管，每个速调管供养两只高频谐振加速腔，共四个加速腔。

增强器所用的电源与储存环相似，但规模要小，数量也较少，而且只在注入期间使用。直线加速器情况也相仿，它只有少数的磁铁，高频也用速调管，但工作于 2856MHz，并且是以脉冲工作的，脉冲时间最长为 8μs，通常工作为 1.5μs，名义输出达 65MW，工作输出为 50MW，最大重复频率为 50Hz，通常工作为 1Hz。如果直线加速器不做其他工作，也只有在注入期间使用。电子束流从直线加速器传输到增强器，经增强器提高能量后，再输送到储存环，这些注入过程中要用到特殊的磁铁，它们是以脉冲工作的，要用到相应的脉冲电源。

## 第三节　同步辐射的重要物理参数与特性[8]

### 一、弯转磁铁的发射

1. 同步辐射的功率

同步辐射是由作圆周运动的电子发射的。磁场能使电子的运动发生偏转，在一个场强为 $B$ 的磁场中以近光速运动的电子的运动方程为

$$E = Be\rho \tag{1-3}$$

式中 $E$ 为电子的总能量，$e$ 为电子电荷，$\rho$ 为电子轨道半径。将其换成实用单位：

$$B[\mathrm{T}^*]\rho[\mathrm{m}] = 3.336E[\mathrm{GeV}] \tag{1-4}$$

对于一个速度 $v$ 比光速 $c$ 小得较多的、在圆形轨道上运动的电子，在向心加速度 $\mathrm{d}v/\mathrm{d}t$ 的作用下，在单位时间单位立体角内发射出的偶极辐射的功率 $\frac{\mathrm{d}P(\chi)}{\mathrm{d}\Omega}$ 由下式表达：

$$\frac{\mathrm{d}P(\chi)}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^2}\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\right)^2 \sin^2\chi \tag{1-5}$$

式中 $t$ 为时间，$\Omega$ 为立体角，$\chi$ 为加速度方向与辐射方向间夹角。将上式对 $\Omega$ 积分，得辐射功率：

$$P = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \frac{2}{3}\frac{e^2}{m^2c^3}\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)^2 \tag{1-6}$$

式中 $m$ 为电子的质量，$p$ 为动量。对速度接近光速的电子(1-6)式应改为：

$$P[10^{-7}\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}^{-1}\cdot\mathrm{electron}^{-1}] = \frac{2}{3}\frac{e^2}{m^2c^3}\gamma^2\left\{\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\right)^2 - \frac{1}{c^2}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)^2\right\} = \frac{2}{3}\frac{e^2c}{\rho^2}\gamma^4 \tag{1-7}$$

式中的 $\gamma$ 是电子的能量 ($1\mathrm{erg} = 10^{-7}\mathrm{J}$)，是以相当于一个电子的静止质量 $m$ 的能量为单位的，即

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = 1957E[\mathrm{GeV}] \tag{1-8}$$

可得

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{1-9}$$

而

$$\beta = \frac{v}{c} \tag{1-10}$$

2. 同步辐射的角分布与发射度

从(1-5)式可以看出，对 $v \ll c$ 的电子，辐射在空间的分布并不是均匀的，是 $\chi$ 角的正弦分布，其最大值在 $\chi = \pi/2$ 处，即 $v$ 的方向，圆形轨道的切线方向，它是以 $\mathrm{d}v/\mathrm{d}t$ 为轴的一个圆环，如图 1-16(a)。对于 $v$ 接近 $c$ 的电子，辐射的分布情况变了，可证明在 $\theta = 1/\gamma$ 时，($\theta$ 为辐射方向与速度方向间夹角，与 $\chi$ 互为余角)辐射强度已为零，辐射只集中在向前的一个极小的圆锥内，此圆锥的轴为圆形轨道的切线，它的半顶角 $\varphi = 1/\gamma$，如图 1-16(b)，是为电子的本征角发散(intrinsic angular divergence)。

图 1-16 中所画是对在理想平面平衡轨道上运动着的一个电子的。令单个电子发射的光子的位置分布和角发散的标准偏差为 $\sigma_R$、$\sigma_{R'}$，它们和光子波长有关，

$$\sigma_R\sigma_{R'} = \lambda/4\pi \tag{1-11}$$

称为同步辐射源的衍射限光子束发射度。实际上，电子是以束团形式在储存环中运动，束团中的电子并不全在理想的平衡轨道上，是有偏离的。设电子在与运动方向垂直的平面上的分布为高斯分布，在 $x$ 和 $y$ 两个轴向的标准偏差为 $\sigma_x$ 和 $\sigma_y$，则电子束的截面为 $2.35^2\sigma_x\sigma_y$(见图 1-17)，除了电子位置的偏离以外，电子运动的方向也会有偏离，设这种偏离为 $\sigma_{x'}$ 和 $\sigma_{y'}$。$\sigma_x$、$\sigma_y$、$\sigma_{x'}$ 和 $\sigma_{y'}$ 这四个量在电子轨道的不同处可以是不同的，不过它们间存在某种关系。定义电

* 方括号中列出的是括号前物理量的单位，以后公式中亦同。

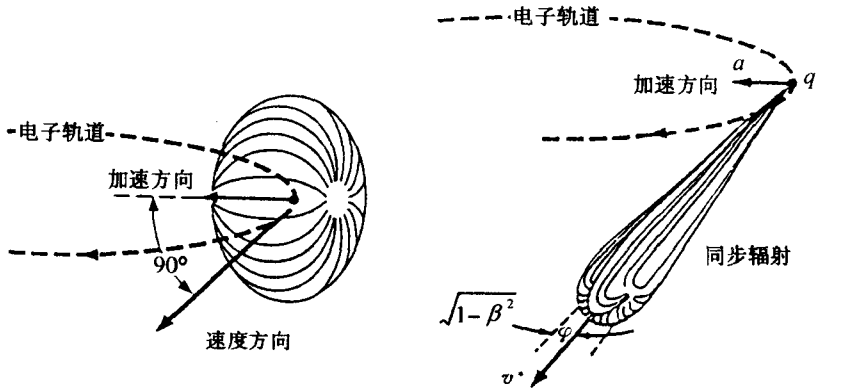



图 1-16　作圆周运动的电子的辐射角分布

子束的发射度(emittance)$\varepsilon_x$ 和 $\varepsilon_y$：

$$\varepsilon_x = \sigma_x \sigma_{x'}, \ \varepsilon_y = \sigma_y \sigma_{y'} \tag{1-12}$$

还能写成：

$$\varepsilon_x = \varepsilon/(1+\eta), \ \varepsilon_y = \eta\varepsilon/(1+\eta) \tag{1-13}$$

式中之 $\varepsilon$ 为电子储存环的自然发射度，$\eta$ 为电子束发射度的耦合度。

电子束流发出的同步辐射的角发散是电子束的角发散与单个电子辐射的角发散的卷积。令 $\Sigma_x$、$\Sigma_y$、$\Sigma_{x'}$、$\Sigma_{y'}$分别为两个平面内光子分布的尺度和角发散的标准偏差，则有：

$$\begin{aligned} \Sigma_x &= (\sigma_x^2 + \sigma_K^2)^{\frac{1}{2}}, \\ \Sigma_y &= (\sigma_y^2 + \sigma_K^2)^{\frac{1}{2}} \\ \Sigma_{x'} &= (\sigma_{x'}^2 + \sigma_{K'}^2)^{\frac{1}{2}}, \\ \Sigma_{y'} &= (\sigma_{y'}^2 + \sigma_{K'}^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{1-14}$$

发射度是说明同步辐射性质的一个重要指标，因为它既反映了辐射源的尺寸又反映了辐射的发散情况，因而与得到的辐射的亮度密切有关。人们追求着小的发射度，已由初期的数百 nmrad 降低到当今的 10nmrad 以下。同步辐射的发射度是小的，是一种近平行的光，这有利于科学和技术上的应用。

进一步的研究发现，辐射的角分布还与波长有关，波长短的辐射，随着 $\Psi$ 增加强度下降较快，随着波长的增加这种强度下降的趋势逐渐变缓，其分布范围越来越宽，图 1-18 是一个例子。

发射度与磁聚焦结构密切有关，前已介绍的 DBA、TBA 等结构就是用来获得低发射度同步辐射的磁聚焦结构。在增强器中，不需低发射度，磁聚焦结构一般采用结构简单、调整灵活的 FODO 聚焦，它也是由二极、四极及六极磁铁构成。

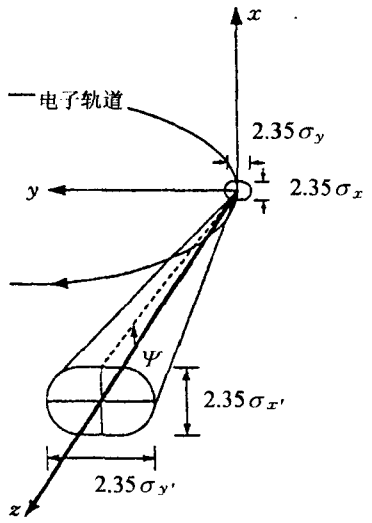



图 1-17 同步辐射源的尺寸和角发散示意图

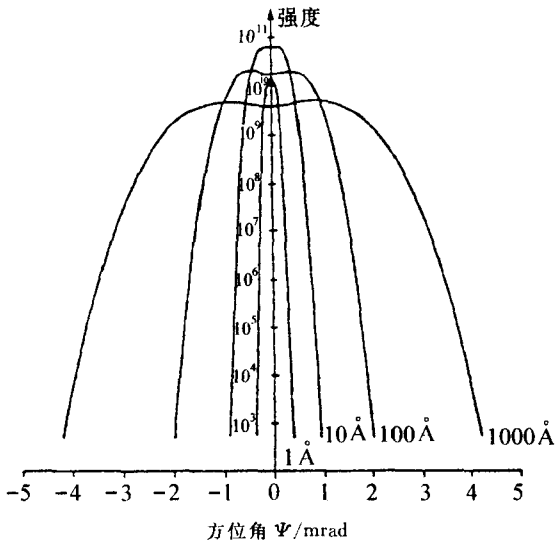


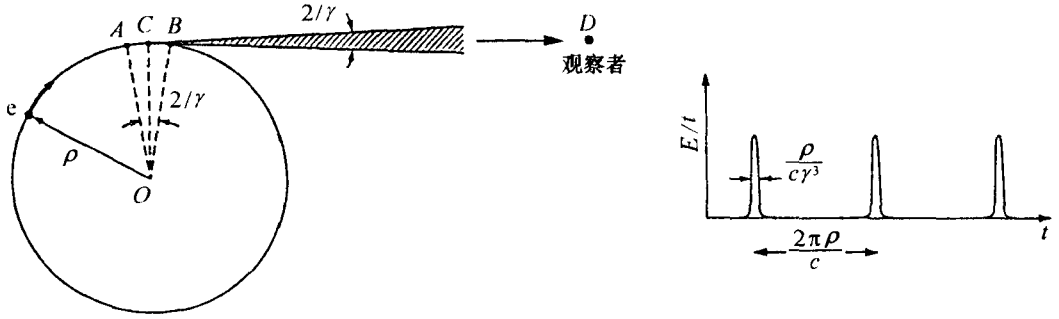

图 1-18 不同波长辐射的角分布图

3. 同步辐射的时间结构

一个电子在圆形轨道上运动，同时发出辐射。在某一固定点 $D$ 接受同步辐射，并不是每时每刻都能接受到辐射的。从观察点作电子轨道的切线，设切点为 $C$（图 1-19(a)），则只有电子在 $C$ 附近一个极小的范围内，如 $AB$ 弧段内发射的辐射才能被接收到，这是一个极短的辐射脉冲，可以算得这一极短的时间间隔 $\Delta t$

$$\Delta t = \rho/c\gamma^3 = 1/\omega_0\gamma^3 \tag{1-15}$$

当电子在其他弧段上运动时，在 $D$ 点无同步辐射。电子每转一圈，在 $D$ 点可以接收到一个辐射脉冲。电子每转一圈的时间是 $2\pi\rho/c$。图 1-19(b)表示的是这种时间结构。




(a) 绕圆运动的高速电子发射的同步辐射　　(b) 同步辐射的时间结构

图 1-19 同步辐射的发射和时间结构

对于实际的电子束团，$D$ 点接收到的辐射脉冲是一个电子束团中所有电子经过 $AB$ 弧段时所发射辐射的总和，电子束团是有一定长度的，因此辐射脉冲比单电子的要长。但每转一圈的时间不变，也即脉冲间隔未变。以上说的是单束团运转的情况。在实际的运转中，为了提高电流强度、辐射强度，一般都是多束团运转，就是在电子的储存环中装填了多个电子

束团。每个电子束团在经过 $AB$ 弧度时在 $D$ 点都可接收到辐射脉冲。因此脉冲间隔的时间缩短了。若电子束团数为 $N$，而且在电子储存环中是等距分布的，则脉冲间距变为 $2\pi\rho/Nc$。

4. 同步辐射的光谱

一个以近光速作回转运动的电子发出的辐射不是单一波长的，而是具有一定的频谱。它是由回转频率 $\omega_0 = c/\rho$ 为基频的高次谐波组成的，如图 1-20，$E(\omega)$是电场强度，$|E(\omega)|^2$ 与该种频率辐射的强度成正比。频谱中与极大值对应的频率 $\omega_\rho$ 可用下式表达：

$$\omega_\rho = 2\pi/\Delta t = 2\pi\gamma^3\omega_0 \tag{1-16}$$

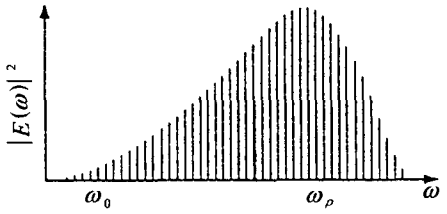


图 1-20　同步辐射光谱

这样由一个电子发出的频谱是不连续的。实际的电子束团中有许多电子，它们的速度即能量是略有差异的，因而它们所发辐射的频率也略有差异，将这无数电子所发辐射加起来就成为电子束团所发辐射的频谱。这实际上是一个连续谱，其覆盖范围很大，从红外一直延伸到硬 X 射线。

定义一个临界（特性）频率 $\omega_c$，在此频率的两侧具有相同的辐射功率：

$$\omega_c = 3\gamma^3\omega_0/2 \tag{1-17}$$

对应的临界（特性）波长 $\lambda_c$ 和临界（特性）能量 $E_c$ 分别为：

$$\lambda_c = 2\pi c/\omega_c = 4\pi\rho/3\gamma^3 \tag{1-18}$$

$$E_c = hc/\lambda_c \tag{1-19}$$

换算成实用单位，为：

$$\lambda_c[\text{Å}] = 5.59\frac{\rho[\text{m}]}{E^3[\text{GeV}]} = \frac{18.6}{E^2[\text{GeV}]B[\text{T}]} \tag{1-20}$$

$$E_c[\text{keV}] = \frac{12.4}{\lambda_c[\text{Å}]} = \frac{2.22E^3[\text{GeV}]}{\rho[\text{m}]} \tag{1-21}$$

5. 同步辐射的强度

在同步辐射的功率一节中介绍了一个电子发射的辐射的总功率 $P$（公式(1-6)）。现在习惯上不用功率而是用光子数目来表示辐射的强度。Schwinger 提出了一个电子在单位垂直角、单位时间内发射的电子的数目的公式。

$$\frac{\mathrm{d}^3N}{\mathrm{d}t\mathrm{d}\Psi\mathrm{d}\lambda}[\text{photons}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{rad}^{-1}(\text{vertical})\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{electron}^{-1}]$$

$$= \frac{9}{8\pi^2}\frac{e^2}{h}\frac{\gamma^5}{\rho^2}\left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^3\{1+(\gamma\Psi)^2\}^2\left\{K_{2/3}^2(\xi)+\frac{(\gamma\Psi)^2}{1+(\gamma\Psi)^2}K_{1/3}^2(\xi)\right\} \tag{1-22}$$

实际上常用来表达辐射强度的有三个量：

(i) 光谱通量(flux)——表达在一定流强下，在 0.1%的带宽及 1mrad 水平角范围内，在单位时间内发射的光子数(0.1%BW 为 0.1%Bandwidth 之缩写)：

$$\frac{\mathrm{d}^3N}{\mathrm{d}t\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\lambda/\lambda}[\text{ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mrad}^{-1}(\text{horizon})\cdot(0.1\%\text{BW})^{-1}] \tag{1-23}$$

(ii) 光谱光耀度(brightness)——表达在一定流强下，在 0.1%的带宽及 1mrad$^2$ 立体角

范围内，单位时间内发射的光子数：

$$\frac{d^3N}{dtd\Omega d\lambda/\lambda}[ph\cdot s^{-1}\cdot mrad^{-2}\cdot(0.1\%BW)^{-1}] \tag{1-24}$$

(iii) 光谱亮度(brilliance)——表达将光耀度除以辐射源的面积得到的，也就是在单位时间，单位立体角、单位光源面积和单位带宽内辐射出的光子数：

$$\frac{d^4N}{dtd\Omega dSd\lambda/\lambda}[ph\cdot s^{-1}\cdot mrad^{-2}\cdot mm^{-2}\cdot(0.1\%BW)^{-1}] \tag{1-25}$$

以上的强度的三种表达方式不是很统一的，有光子总通量的定义，其单位为[ph·s$^{-1}$·(0.1%BW)$^{-1}$]。对一定的流强，有时会注明是 1mA 或 100mA，有时会不说明的。还有时会把此地第三种 brilliarce 的定义称为 Brightness 的，在阅读像图 1-21 这样的光谱图时要注意纵坐标的单位。

图 1-21 中列出了若干同步辐射装置的光谱曲线，其横坐标是光子能量及波长，纵坐标

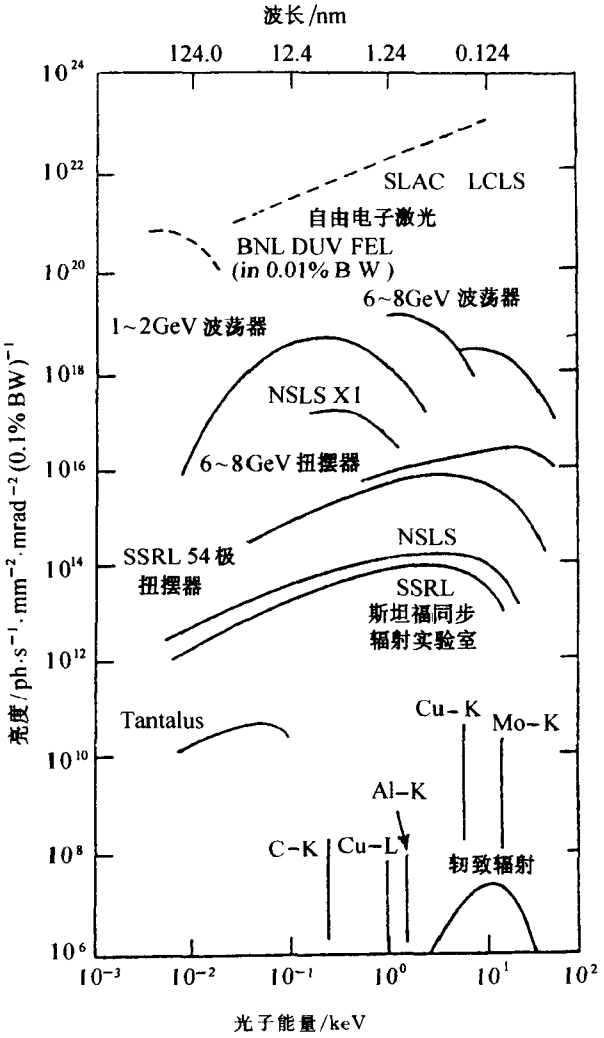
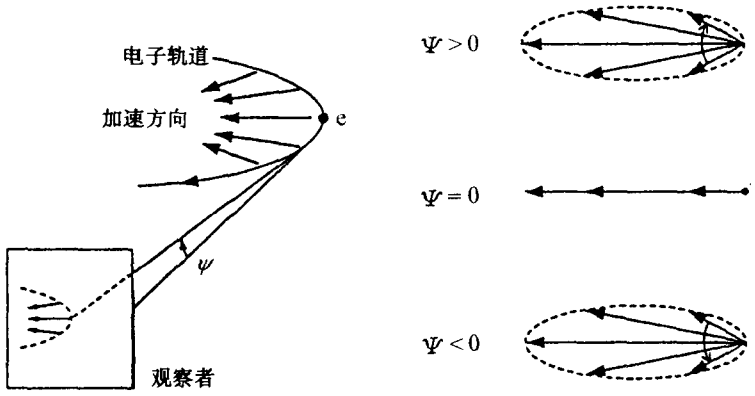



图 1-21 同步辐射亮度曲线

为对应的亮度。图上同时画出了实验室转靶X射线发生器产生的X射线的亮度。连续谱只有$10^7$，特征谱可到$10^{10}$，同步辐射起码也是$10^{13}$，高的可达$10^{19}$甚至$10^{20}$，也就是说光强度提高了万倍至几万亿倍，令人咋舌。

6. 同步辐射的偏振性

光的偏振性是由其电矢量的取向决定的。在圆形的平面轨道上运行的电子发出的辐射的电矢量总是在该轨道平面上指向圆心，如图1-22(a)。如果观察点在轨道平面内，$\Psi=0$，则看到的电矢量的变化是在一根线上，故观察到的辐射是线偏振的。如果观察点不在平面上，$\Psi>0$或$\Psi<0$，如图1-22(b)，则观察到的电矢量是在一个椭圆内变动，是为椭圆偏振光。一为左旋，一为右旋。




(a) 电子绕圈时电矢量的指向　　(b) 偏振光中的电矢量的指向

图1-22　同步辐射的偏振性

对于一般情况，电矢量不在轨道平面内，则可将其分解为平行于和垂直于轨道平面的两个分量。设与这两个分量对应的辐射强度为$I_P$和$I_N$。依这两个分量定义两个量：线偏振度$P_l$和圆偏振度$P_c$：

$$P_l=\frac{I_P-I_N}{I_P+I_N} \tag{1-26}$$

$$P_c=\pm\frac{\sqrt{I_PI_N}}{I_P+I_N}=\frac{I_R-I_L}{I_R+I_L} \tag{1-27}$$

正负号表示$\Psi>0$和$\Psi<0$，$I_R$、$I_L$分别为右圆偏振和左圆偏振波的强度。图1-23(a)～(c)中分别列出了$I_P$及$I_N$这两个分量，线偏振度及圆偏振度随$\Psi$角的变化情况。从图上可以看到，在$\Psi=0$时，电矢量全在水平方向，是全线偏振的，不含圆偏振成分。随着$\Psi$的增加，$I_P$及$P_l$均下降，而$I_N$及$P_c$则上升，到某一$\Psi$值，$I_N$达到峰值，但此值的绝对值并不大；圆偏振度$P_c$也趋于最大值，但其总强度并不高，说明偏离轨道平面的辐射强度逐渐减少。从图上还能看到，随着电子能量的增加，四个量的变化均变得更陡，也就是辐射集中在轨道平面中。

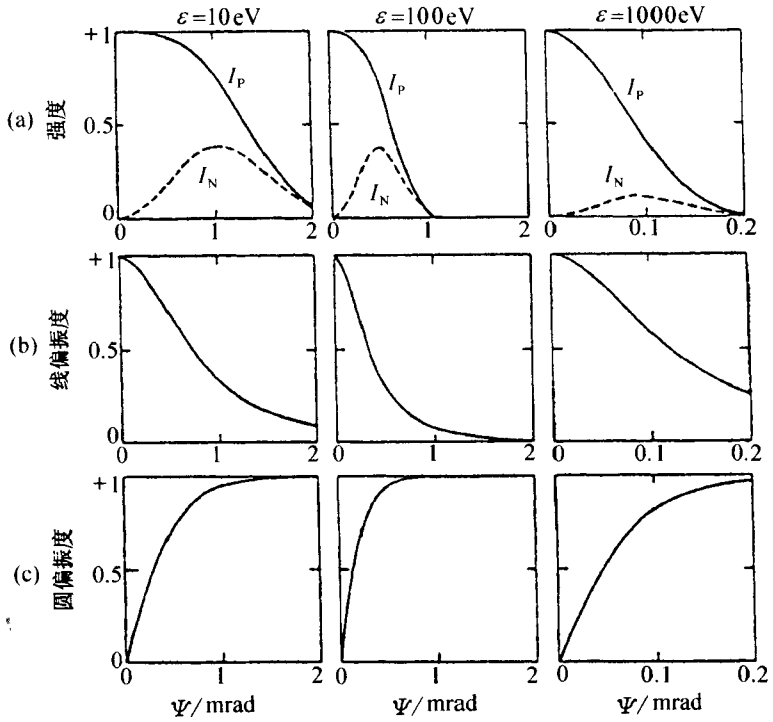



图 1-23 三种能量下，线、圆偏振强度及偏振度随 Ψ 的变化

## 二、插入件的发射

前节已介绍插入件是由一组周期排列的磁铁组成的，磁铁的两极在电子束轨道的上下。整个插入件是安装在储存环的两个磁聚焦结构间的长直线节中的。其目的是为了改变局部电子束的运转参数，使直线节中发射的同步辐射可以获得更高的能量、或更高的亮度、或有相干性、或兼而有之。

对于一平面插入件，磁场绕其轴线呈正弦变化，若其磁场振幅为 $B_0$，磁周期长度为 $\lambda_u$，磁周期数为 $N_u$，则其总长度为 $L_u = N_u\lambda_u$，在电流为 $i$ 时，其发射功率 $P_u$ 为：

$$P_u = \frac{\pi e}{3\epsilon_0} N_u i \gamma^2 \frac{K^2}{\lambda_u} \tag{1-28}$$

式中之 $K$ 称为偏转参数：

$$K = \gamma\theta_m = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi m_0 c} = 0.934 B_0[\mathrm{T}]\lambda_u[\mathrm{cm}] \tag{1-29}$$

式中之 $\theta_m$ 为在插入件中电子的实际轨道偏离储存环原电子轨道的最大偏转角。

采用实用单位，则(1-28)式变成为：

$$P_u[\mathrm{kW}] = 0.634 E^2[\mathrm{GeV}] B_0^2[\mathrm{T}] L_u[\mathrm{m}] i[\mathrm{A}] \tag{1-30}$$

(1-28)和(1-30)式的应用条件是 $K \geqslant 1$。

已经知道，插入件分为两类：扭摆器(包括频移器和多极扭摆器)和波荡器。

1. 扭 摆 器

扭摆器由较宽、较强的磁铁制造，磁铁对的数量不多，只有若干对。电子进入扭摆器后受到强磁场的作用，偏离原轨道，按小半径的轨道运动，在不同取向磁铁间来回作了几次扭摆，形成几个突起。因为扭摆器的磁场强度大，按(1-29)式，$K$ 就大，故 $\theta_m$ 也大，$\theta$ 一大，电子在突起处的运动半径就小，按(1-18)和(1-19)式，其临界波长就短，临界能量就高，整个光谱向短波长方向移动，得到了具有更大能量，更短波长的辐射。这些射线的发射角与弯转磁铁发射一样，是比较大的，远大于单电子发射的本征角发散 $1/\gamma$。虽然在突起各处均会发射同步辐射，但只有在突起顶部发射的同步辐射才能在储存环电子轨迹的切线方向看到。在每一个突起顶部所发同步辐射与弯铁所发的一样，可用相同的公式来描述。由于磁铁对不多，突起不多，且所发辐射的角分布范围较大，故不同突起所发辐射不会相干，它们的通量是几个突起所发辐射的简单叠加，约为弯铁的 $2N$ 倍。

2. 波 荡 器

波荡器是由几十至几百组磁铁形成的。磁铁周期较小，场强较低。电子在其中运动时也像扭摆器，电子要偏离原轨迹，但因周期短，场强小，这种偏离不大。这样的周期磁场的场强可用下式描述：

$$B_x(z) = B_0\cos(2\pi z/\lambda_u) \tag{1-31}$$

式中 $z$ 为波荡器轴向距离，$\lambda_u$ 为磁周期长度，$B_0$ 为磁场峰值。相应的，电子在这种周期场中的运动也符合正弦轨迹($x$, $y$, $z$ 方向见图 1-12)

$$y(z) = (\lambda_u/2\pi)(K/\gamma)\cos(2\pi z/\lambda_u) \tag{1-32}$$

对波荡器 $K\sim1$，故偏转角 $\theta = \dfrac{K}{\gamma} \approx \dfrac{1}{\gamma}$，是很小的，与电子的本征发散角相当，加上波荡器的磁周期数 $N_u$ 很大，因此从每一个波荡所发辐射之间会发生干涉。那些符合干涉条件的波会得到加强，在光谱中出现一系列峰。这些峰所处波长由下式表示：

$$\lambda_n = (\lambda_u/2n\gamma^2)(1 + K/2 + (r\theta)^2) \tag{1-33}$$

$n = 1$ 为基波，其他为其谐波。实际上，在向前方向中只存在奇数的谐波，偶数谐波强度为零。图 1-24 中为一实际的波荡器的光谱图，出现许多陡峰，与弯铁所发一条连续曲线的光谱是很不同的。

在 $K$ 和 $\theta$ 很小时，也即在 $K \ll 1$ 时，(1-33)式中的后两项可忽略，有

$$\lambda_1 = \lambda_u/2\gamma^2 \tag{1-34}$$

实际上只观察到单一的波长。可见从波荡器可以得到准单色的、相当平行的光。通过改变磁隙(即磁两极间的距离)可改变磁场 $B$，也即改变 $K$，从而可改变第一谐波的波长。

从(1-33)式还可看到，从不同的 $\theta$ 角去观察辐射，辐射的波长是不同的。

由于磁周期数 $N$ 是一有限量，故得到的干涉线是有一定宽度的。对磁周期为 $N$ 的第 $n$ 谐波的相对带宽：

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_n} \approx \frac{1}{nN} \tag{1-35}$$

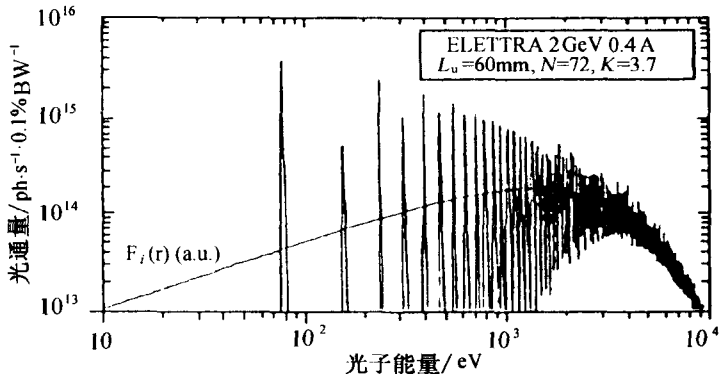



图 1-24 ELETTRA 的一个波荡器的实际光谱图

这称自然线宽，此值颇小。

经计算，第 $n$ 谐波的中央亮度 $I_n$ 为：

$$I_{n(\theta=0)} = 1.74 \times 10^{11} N^2 E^2[\mathrm{GeV}] I[\mathrm{mA}] F_n(K) \tag{1-36}$$

对奇次谐波的函数 $F_n(k)$画在图 1-25 中。

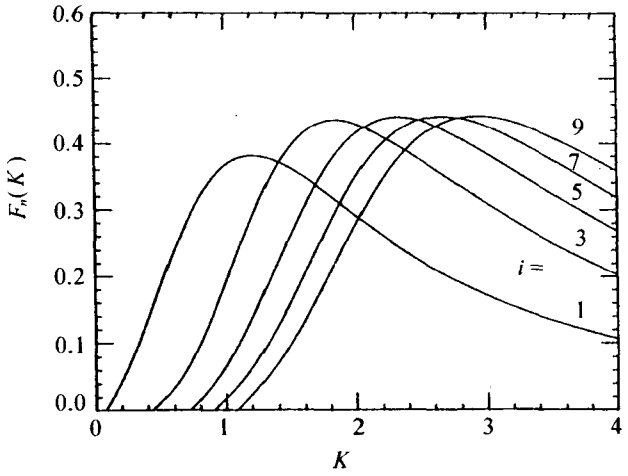



图 1-25 $F_n$ 函数

从此式可见 $I$ 是与 $N^2$ 成正比的。如此波荡器有 100 个磁周期，则亮度可增加 $10^4$ 倍，十分可观。其通量：

$$I_n = 1.43 \times 10^{11} NI(\mathrm{mA}) \frac{1 + 1/2K^2}{n} F_n(K) \tag{1-37}$$

它是与 $N$ 的一次方成正比的，因通量是将亮度对整个立体角积分得到的，而线宽是与 $N^{-1}$ 成正比的。

在第三代高能光源中，光通量很高，高次谐波的光强仍是很强，故在第三代高能光源中很少用扭摆器，即使要用更高能的辐射也用波荡器。

波荡器辐射的位置和角度标准偏差分别由下两式表示：

$$\sigma_R = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\lambda_u L_u},\ \sigma'_R = \sqrt{\frac{\lambda_u}{L_u}} \tag{1-38}$$

从式可看出，高次谐波的通量是成倍下降的，故一般只选基波使用。在平面波荡器中，辐射在波荡器轴方向是线偏振的，不在轴上为椭圆偏振。

## 参 考 文 献


[1] Blewett J P. *J Syn Rad*. 1998, **5**(3) : 139

[2] 冼鼎昌. 神奇的光——同步辐射. 长沙：湖南教育出版社，1994

[3] 桂伟燮，洪忠娣. 粒子加速器原理. 北京：原子能出版社，1984

[4] He D H. HESYEL Status. In: Winick H, Jin Y M, Yin Y, et al. ed: *Proceedings of the International conference on Synchrotron Radiation*. Hefei. China: Press of USTC, 1990, 79

[5] Fang S X. *Construction and Commissioning of the BEPC*.

[6] 陈佳洱. 加速器物理基础. 北京：原子能出版社，1993

[7] Brefeld W, Giirtler P. Synchrotion Radiation Sources. In: Ebashim S, Koch M, Rubenstein E ed. *Handbook on Synchrotion Radiation*, Vol 4, Chap 7. Amsterdam: Elsevier, 1991

[8] Saisho H, Gohshi Y. *Applcation of Synchrotion Radiation to Materials Analysis*, Chap 1. Amsterdam: Elsevier, 1996

# 第二章　同步辐射装置中的光路和光学元件

沈元华

在储存环中高速运动的电子团簇每当改变运动方向时(在弯转磁铁处或直线节中的插入件处)就会有强大的同步辐射发出。为了把这些同步辐射引入各相关实验站进行实验和应用,必须有各种特殊的光路,而在各光路中需有各种性能的光学元件,才能使辐射达到各种不同的实验需求。本章介绍各种典型的光路和光学元件的构造、原理、特性和功能。

## 第一节　同步辐射装置中的光路

光线从储存环发出到实验站中被使用的整个路程称为光路。我们已经知道,同步辐射是一种光通量很大、波长范围极广的光辐射,这种光辐射除了有强大的破坏作用外,一般是不能被直接使用的。在光路中,必须设置各种保护装置,使实验站中可能出现的种种问题尽可能少地影响储存环的正常工作。同时,各实验站对其光源的要求各不相同,如有的要求其总能量大,有的要求光频率高,有的要求单色性好,有的要求偏振度高,等等。因此,光路中还必须设置各种光学元件,对光束进行选择与加工,使其适合于各实验站的需要。

以储存环的屏蔽墙为界,光路可分为"前端区"和"光束线"两部分。前者的主要功能是真空保护、人身保护和光束的初步定位与准直;后者的主要功能是确定光束的性能。

### 一、前　端　区

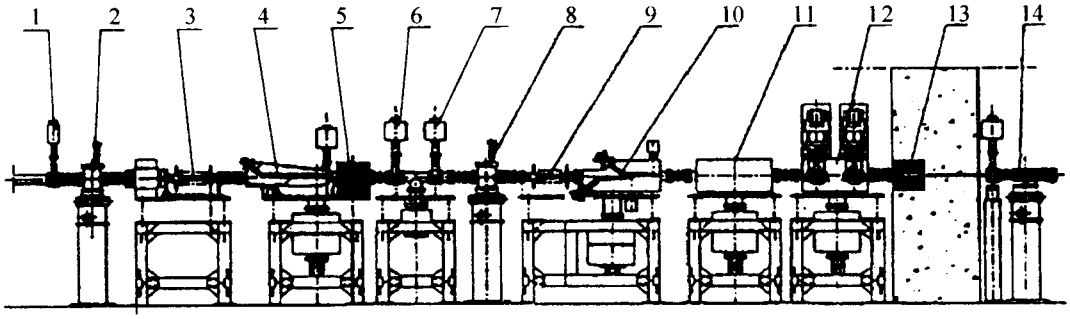
从储存环的光束出口到屏蔽墙的一段光路称为"前端区"(front end),它的作用主要是提供对储存环的真空保护、对实验工作人员的辐射安全保护以及对光束位置的初步确定与监控。

由于这些功能对于任何一种应用都是必要的,因此不同实验站的前端区设计没有原则上的区别。为了减少设计工作量,保证加工质量,便于更换和维修,节省造价,前端区往往采用标准化和模块化的设计。这是第三代同步辐射光源的通常做法。

典型的前端区布置如图 2-1 所示[1]。

整个前端区中,各阀门、光闸和挡光器等都由计算机进行逻辑控制。例如,正常情况下,光子挡光器首先关闭、最后打开;电子束注入期间有大量的韧致辐射产生,此时为了人身安全,由重金属构成的防辐射安全光闸必须关闭,但安全光闸无水冷,故此前须把光子挡光器

关闭；如果某实验站发生真空事故，则压力探头会立即送出触发信号，把电子束流打掉，真空快阀在小于 10ms 时间内落下，然后光子挡光器关闭，真空慢阀关闭，金属密封阀关闭。




1. 全金属环绝缘阀　2. 光束位置监控器(BPM)　3. 固定光栏　4. 挡光器(PS)　5. 准直器　6. 全金属真空慢阀　7. 全金属真空快阀　8. 光束位置监控器(BPM)　9. 固定光栏　10. 挡光器(PS)　11. 滤光器组　12. 安全光闸　13. 准直器　14. 窗

图 2-1　前端区布置概图[1]

在前端区各元件中，光束位置监控器(beam position monitor，BPM)和挡光器(photon shutter，PS)是两个很重要的元件，具体介绍如下。

1. 光束位置监控器(BPM)

目前常用的 BPM 有两种类型，一种叫碳素丝探针，另一种叫金刚石探测板。前者用于光束的精确定位及光束截面上光强分布的测定，后者用于光束位置的快速测定和反馈控制。

碳素丝探针构造如图 2-2 所示。

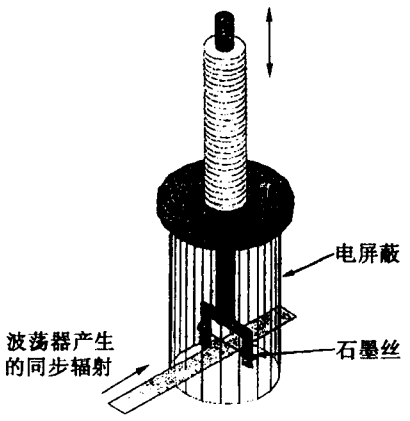



图 2-2　碳素丝 BPM

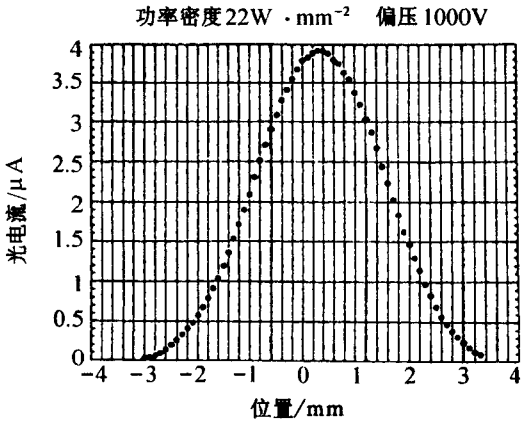



图 2-3　碳素丝测量结果

用作探针的石墨丝有优良的导电性能，对同步辐射功率的吸收很小，而且可耐受的温度很高(按气化温度估算，石墨丝上允许的功率密度大约为 100W · $mm^{-2}$)，因而可不必水冷。一个具体的实例是，利用一个长 40mm、宽 0.5mm、厚 0.1mm 的碳素丝对波荡器产生的功率密度为 22W · $mm^{-2}$的同步辐射进行扫描，在丝表面的功率密度大约为 0.9W · $mm^{-2}$。由该碳素丝上发出的光电流正比于功率密度，为微安量级，空间分辨率很高，如图 2-3 所示[2]。

让碳素丝在光束截面内相互垂直的两个方向分别进行扫描，就可以精确测定光束的位置及其光强的空间分布状况。在光路不同位置安放这种 BPM 可了解整个光路中的光束状态，如图 2-4 所示。这种 BPM 的缺点是由于要进行位置扫描，反应速度较慢。

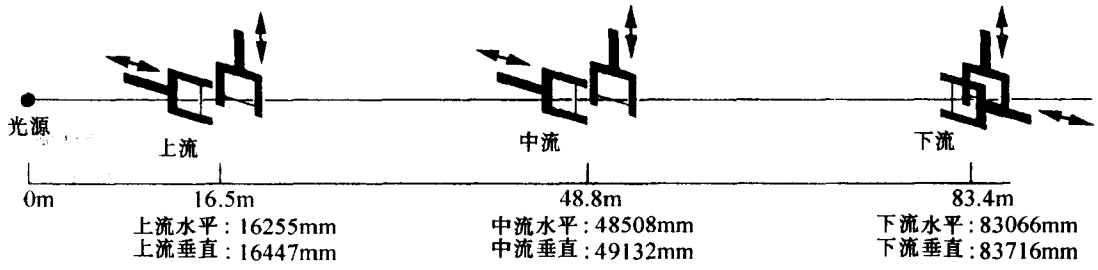



图 2-4 光路中的碳素丝 BPM

金刚石探测板是一种快速反应的光束位置监控器，如图 2-5 所示。

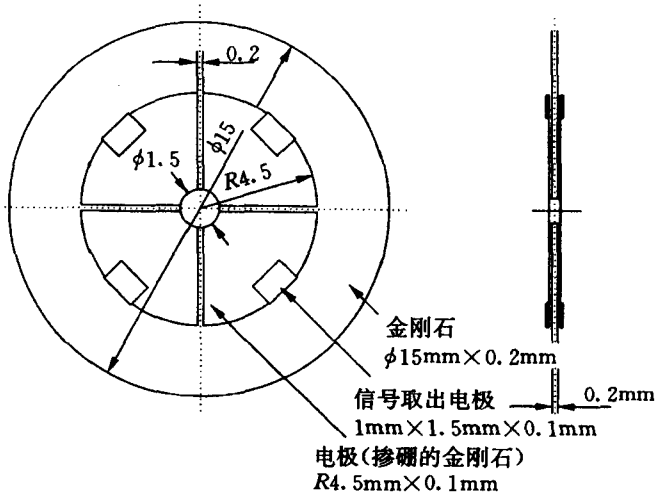



图 2-5 金刚石 BPM

这种 BPM 的一个实例由一块厚 0.2mm、直径 15mm 的金刚石板组成，中间开有直径 0.5mm 的圆孔，光束由此孔穿过。在板上的四个象限处分别贴有四块厚 0.1mm 的掺硼的金刚石(成为半导体)作为电极。当光束位于圆孔中心时，四个象限受到的辐射相同，各电极输出的信号也相同；一旦光束位置稍有偏差，则各电极的输出信号就不相同，因而可以立即感知光束位置的偏离，从而迅速作出反应，调整光束的位置到中心。

2. 光子挡光器(PS)

光子挡光器是全部热负载的承担者。它用来保护后续的所有挡光部件，如阀门、窗、光学反射镜等，使它们不受到高功率同步辐射的直接照射。由于挡光器要吸收全部热功率，因而必须要水冷，且其材料应有好的导热性和耐热性。常用的材料是一种特殊的合金铜(glid cop)或碳化硅(SiC)。当然，金刚石的导热性和耐热性更好，但价格昂贵。为了降低吸收面的功率密度，这种吸收块一般采用斜入射的方式。碳化硅的斜面角可为 30°～10°，而 glid cop 的斜面角需为 5°～1.5°。为了保证后续光学元件不致烧坏，挡光器的动作时间通常要求小于 100ms。

## 二、光　束　线

光线从储存环屏蔽墙中射出到进入各实验站的光路称为“光束线”(beam line)，由于各实验站对光源的要求不同，故光束线有各种不同的设计和功能。本节通过实际例子介绍三种典型的光束线：以 LIGA 站为例介绍白光束线；以 XAFS 站为例介绍硬 X 射线光束线；以生物显微站为例介绍软 X 射线光束线及 XUV 光束线。

1. “白光”系统光束线：以 LIGA 光束线为例[1]

在同步辐射系统中的“白光”，一般指的是波长范围相当宽的连续光波。这种白光系统，不要求对光束进行光谱分光，因而是最简单的一种光学系统。这种白光系统的光束线一般可用于衍射、形貌、散射、光刻、荧光及 LIGA 等实验站。

为了说明 LIGA 技术，先要介绍一下微电子机械系统。近年来，由于大规模集成电路的成功，人们开始进一步把微探测器、微处理器、微致动器等全部集成在一个很小的空间里，这种小系统就称为微电子机械系统(micro electro mechanical system，MEMS)。这种 MEMS 已成功地应用于人造卫星、计算机通信、医药、化学和生物仪器等。显然，它将是 21 世纪工业革命的重要组成部分。目前制备 MEMS 的常规方法，包括薄膜沉积、印制、刻蚀、扩散、离子注入和定型等一整套复杂的工艺。用这种方法，已制成了微齿轮、微马达、微型泵等实用器件。这种方法有两个缺点：一是可用的材料极少，二是其结构很薄(1～3μm)，因而很容易破碎。

另一种制备 MEMS 的方法是德国 Karlsrube 核研究中心在 1980 年初提出的，一般就叫做 LIGA，它是德文“Lithographic(光刻)Galvanoformung(电铸成型)Abformung(塑铸成型)”的缩写，其过程包括 X 射线深度光刻、电镀和模压。由于采用了 X 射线深度光刻，故其层厚为几微米而总厚度可达 500μm，因而牢固，不易破碎；由于采用了电镀和模压，因而几乎任何材料(包括金属、陶瓷和聚合物等)都可以用，且可大量生产而价格低廉。

LIGA 技术的关键是 X 射线深度光刻。同步辐射上的 LIGA 实验站就是为研究和改进这一技术而设置的。一种为 LIGA 站设计的光束线如图 2-6 所示。

图中，A 是一条高能束线(光子能量为 2～6keV)，它主要用于厚光致抗蚀剂(PMMA)的 X 射线深度光刻，其深度可达 500μm 以上。在扫描方式上，采用样品扫描而不用光束扫描，其好处是通光窗可以很小，易于保持超高真空；并且能保证样品与光束垂直，使光刻图形的边界十分陡峭。光束线 $A$ 中的两个铍窗的作用，除了真空隔离外，还兼有滤去光束低能部分的作用。这些低能部分不仅对深度光刻无效，而且会在图形转换过程中成为噪声而起破坏作用。在滤光室中，可以充入不同的吸收气体，从而按用户的不同需要而进一步改变光谱曲线的形状。这条束线的功率密度一般可大于 $100mW \cdot cm^{-2}$，刻蚀 500μm 的 PMMA 约需 17min。

另一条光束线 $B$，是低能光束线(光子能量为 0.88～3.1keV)。这条束线一般可用于亚微米的光刻及高对比度的掩模的制作。在这条束线中安装了一块掠入射反射镜，它的功能除了改变光线的方向使 $A$ 和 $B$ 在空间上分开得更大以外，还有滤去光束高能部分的作用(它的情况将在下一节详述)。

在 $A$ 和 $B$ 之间还留有一个位置 $C$，它是作为备用光束留待今后发展用的。

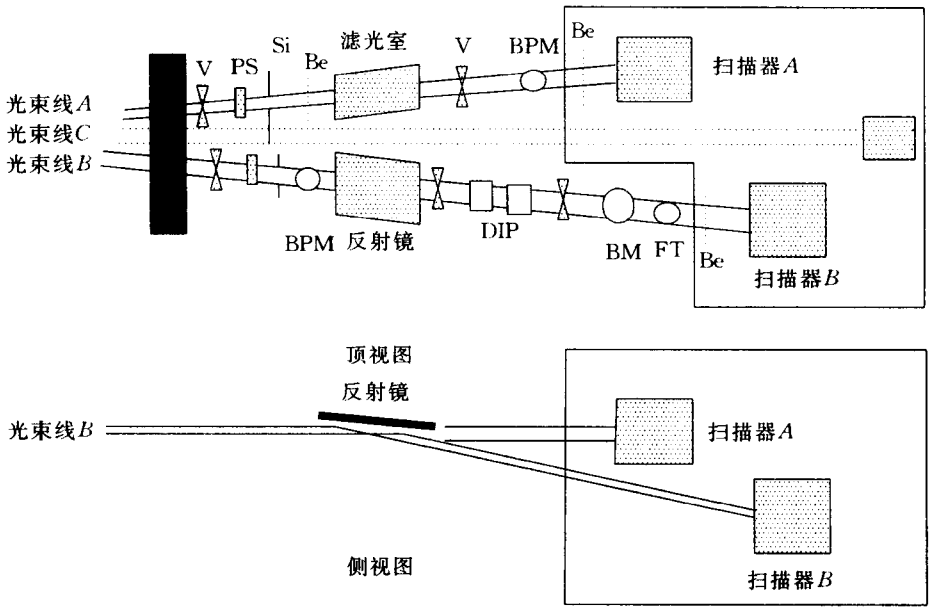
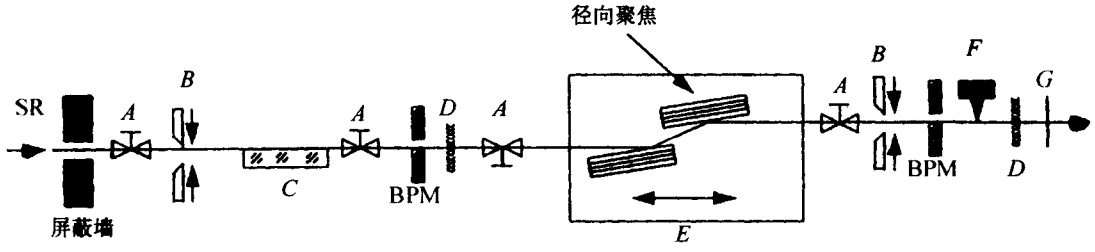



图 2-6 LIGA 光束线示意图[1]

2. 硬 X 射线光束线：以 XAFS 光束线为例[1]

硬 X 光或硬 X 射线一般是指波长在 1～$10^{-2}$nm 或光子能量在 $10^{3}$～$10^{5}$eV 数量级的电磁辐射。同步辐射中的硬 X 射线光束线能提供波长连续可调的高质量高强度硬 X 射线束，常可用于衍射、散射、荧光、医药学及 XAFS 等实验站。

"XAFS"是 X-ray absorption fine structure 的缩写，意为 X 射线吸收谱线的精细结构。物质对光的吸收光谱线的位置代表着物质微观状态的能量结构；光谱线的强度反映出物质内部电子电荷的空间分布；光谱线的宽度则对应于激发态的寿命。因此，研究物质的吸收光谱是研究材料物性的重要手段。可见光和红外光的吸收光谱主要反映的是物质原子外层电子的状态，而紫外光直至 X 射线的吸收光谱则主要反映物质原子内层电子的状态。由于同步辐射中的 X 射线非常强而且波长连续可调，因而可以研究 X 射线吸收谱线的精细结构，这就为材料物性的研究提供了强有力的手段。XAFS 实验站就是为此目的而建立的。一种典型的 XAFS 光束线如图 2-7 所示。




A. 阀门 B. 4D 光缝 C. 竖直聚焦镜 D. 铍窗 E. 径向聚焦双晶单色器
F. 光子挡光器 G. 铝窗

图 2-7 XAFS 光束线示意图[1]

其中，除了一些真空阀门、铍窗和光束位置监控器以外，主要是一个垂直方向的聚束镜 $C$ 和一个水平方向聚束的双晶单色器 $E$。它们把光束在空间上聚焦到 $0.5 \times 0.3\text{mm}^2$ 的小面积上，以满足 XAFS 测量的空间分辨要求。一般 XAFS 对能量分辨本领的要求为：

$$\Delta E/E = 2 \times 10^{-4}\text{（约 10keV 左右）}, \quad \Delta E/E = 5 \times 10^{-4}\text{（约 30keV 左右）}$$

这接近于硅单晶的内禀分辨本领：

$$\Delta E/E = 5 \times 10^{-5}\,(\text{Si}[220]), \quad \Delta E/E = 1.3 \times 10^{-4}\,(\text{Si}[111])$$

因此，采用硅的双晶单色器是合适的。

关于双晶单色器的原理将在本章第二节详述。

3. 软 X 射线和真空紫外光束线：以软 X 射线显微光束线为例[1]

软 X 射线和真空紫外光一般指波长为 $10^{-3}$～$10^{-1}\mu\text{m}$ 的电磁辐射，它们之间的波长分界线不太明确，大致在 $5 \times 10^{-2}\mu\text{m}$ 左右。

在这个波长区，以往由于没有好的光源，也没有好的光学元件，因此几乎是一个应用上的空白区。近年来，由于同步辐射光源的出现和多层膜 X 射线光学元件水平的提高，使这一区域的电磁波也开始得到了广泛的利用。同步辐射中的这类光束线目前常用于光电子发射谱、软 X 射线光学、生物光谱学及软 X 射线显微术的研究。

用软 X 射线显微镜来观察生物样品是特别优越的。因为软 X 射线的波长比可见光小两个数量级，因而其衍射所对应的分辨本领比可见光显微镜高两个数量级；它无须电子显微镜那样切片、抽空、脱水，因而能保持样品在活的状态下进行观察。特别是在波长为 2.3～4.3nm 的“水窗”范围，蛋白质、碳水化合物等与水的透射率相差近 10 倍，因而样品无须染色即可观察，是非常理想的用于生物显微镜的波段。此外，用软 X 射线作为光源拍摄全息照片，然后用可见光来再现，则可以看到放大了的栩栩如生的三维图像，是一种特殊的三维显微术。

一般情况下，软 X 射线显微镜和全息摄影使用的波长范围都在 1.2～6.0nm，因而同步辐射中的软 X 射线光束线往往设计为“一束两站”的形式，如图 2-8 所示。

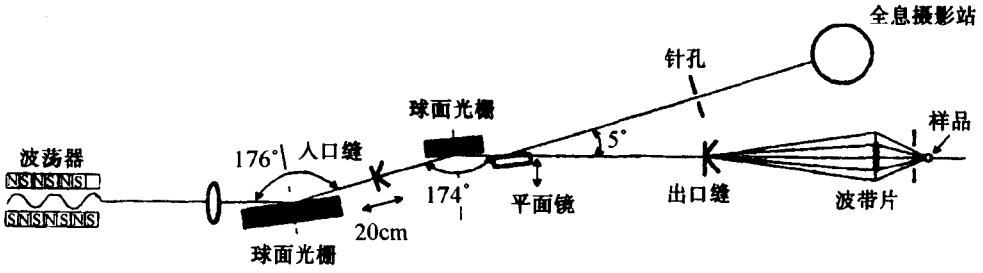



图 2-8　软 X 射线显微与全息摄影光束线[1]

其中的平面镜(plane mirror)是“两站”的分配者：插入此镜时，全息摄影站工作；退出此镜时，软 X 射线显微镜站工作。

全息摄影的能量分辨率要求为 $\Delta E/E = 1.25 \times 10^{-3}$，空间分辨率要求为 0.05～0.1μm。这样的要求可以用球面光栅(spherical grating)来满足。对于软 X 射线显微镜，由于它对空间分辨率的要求更高，故需进一步用波带片(zone plate)来聚焦。关于波带片的原理

和结构将在下一节详述。

为了进行空间扫描，这里不采取如 LIGA 光束线上所用的样品扫描方式而采用光斑扫描方式，其原因是这里的样品本身非常小，扫描范围当然也非常小，因而不必考虑垂直入射的问题和窗口大小的问题等，而显然，光斑扫描比样品扫描的移动要容易得多。

## 第二节 同步辐射装置中的光学元件

如上所述，为了把从储存环射出的光束改造成各实验站所需要的光束，必须在光束线中加入各种类型的光学元件。这些光学元件包括用来真空隔离的透光元件(窗)，用来改变光束方向的反光元件(镜)，用来会聚光束的聚光元件，用来使光束单色化的分光元件和改变光束偏振状态的偏光元件等。这些光学元件由于大多要求使用在真空紫外及 X 射线区，而且能量很大，因而与使用在可见区或红外区的常规光学元件很不相同。

首先，这些光学元件必须能经受强大的光能流的辐照，因而往往需要选择热导好、热涨小、耐温高的材料，并且需要较复杂的冷却装置。

光学元件在强大功率的光能流辐照下，会由于过热而出现弯曲、鼓胀及微观结构改变等变化，造成光学性能的下降。因此，选择合适的材料是很重要的。材料的热变形是与系数 $\alpha/\kappa$ 成正比的，其中 $\alpha$ 是热膨胀系数，$\kappa$ 是热传导系数。在同步辐射装置中，常用的材料为碳化硅、硅、铍、融石英、铝合金及铜合金等。它们在室温下的 $\alpha/\kappa$ 值如表 2-1 所示[3]。

**表 2-1 常用材料在室温下的 $\alpha/\kappa$ 值**

| 材　料 | 铝 | 铍 | 铜 (glid cop) | 熔石英 | 碳化硅 (烧结) | 硅 | 碳化硅 (CVD) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{\alpha}{\kappa}$/nm·W$^{-1}$ | 105.9 | 51.8 | 45.5 | 39.9 | 29.3 | 11.0 | 9.5 |

由表可见，用化学气相沉积(CVD)方法制备的碳化硅的热性能最好。然而，在同步辐射中最常用的光学材料是硅，这不仅因为它易加工、易抛光、纯度高、价格低，而且因为它的低温热学性能最好。在 125K 时，硅的 $\alpha/\kappa$ 值几乎等于零；在液氮温度下，$\alpha/\kappa = -0.4$nm·W$^{-1}$，绝对值比室温时约小两个数量级，如图 2-9 所示。

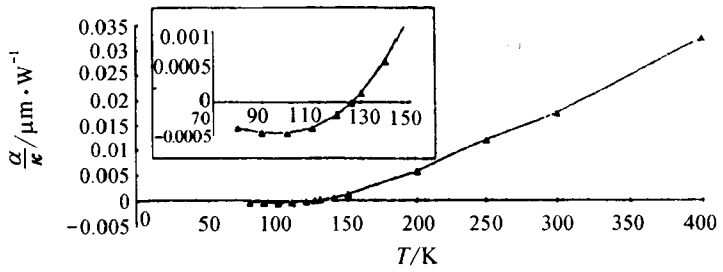



图 2-9 硅的低温热特性

在高热负载的情况下，采用多层膜是合适的。这是因为多层膜可以进行各种特殊的设

计，以减少膜中的吸收，提高耐热性，满足各种不同的需要[4]。

制冷技术是同步辐射光学元件的一项关键技术。冷却效率的优劣在很大程度上决定了光学元件能承受的光能量。用于冷却的液体（冷剂）除了水以外，常用液镓、液氮等。一般采用多孔、开槽、冷剂流动等方法来制冷。一种典型的冷却装置如图 2-10 所示[5]。

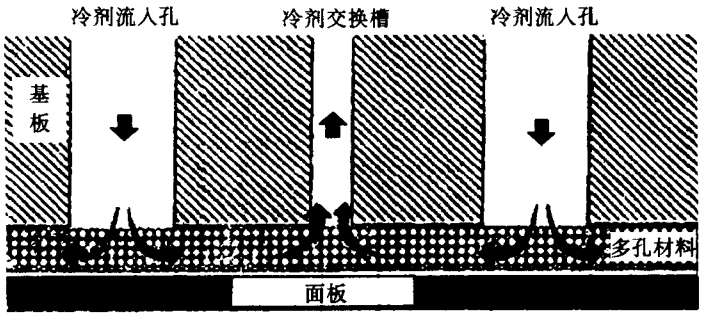



图 2-10　光学元件基板冷却装置

在从 VUV 到硬 X 射线区这个同步辐射常用波段中，材料的折射率是一个复数，可表示为：

$$N = 1 - \delta - i\beta = n - i\beta$$

其中，$\delta$ 和 $\beta$ 分别叫做缩减量和吸收率。它们很小，与材料的原子序数 $Z$ 和波长 $\lambda$ 有关（$Z$ 和 $\lambda$ 愈小，$\delta$ 和 $\beta$ 也愈小），在 $10^{-2}\sim10^{-5}$ 数量级之间。例如，对波长为 10nm 的软 X 射线，钨（$Z = 74$）的 $\delta$ 和 $\beta$ 约为 $10^{-2}$，碳（$Z = 6$）的 $\delta$ 和 $\beta$ 约为 $10^{-3}$；对波长为 1nm 的硬 X 射线，镍（$Z = 28$）的 $\delta$ 和 $\beta$ 约为 $10^{-4}$。在 VUV（真空紫外）光和 X 射线区的光学常数可以从不少已出版的书中查到，例如，Physics Data，No. 18-2 (ISSN 0344-8401)。

由透镜聚焦公式可知：$f = r/(1 - N^2) \approx r/\delta$，即焦距 $f$ 比曲率半径 $r$ 要大 $10^2\sim10^5$ 倍。这样的“透镜”当然很难作为一般的几何光学元件来使用。

由菲涅耳公式可知：正入射时，折射率为 $n$ 的材料表面在真空或空气中的反射率为 $R = [(1 - N)/(1 + N)]^2 \approx (\delta^2 + \beta^2)/4$，即 $R$ 在 $10^{-4}\sim10^{-10}$ 数量级之间。这样小的反射率当然也很难用作常规的反射镜。

因此，在同步辐射中常用的光学元件与常规光学元件有很大的区别。

下面分别对同步辐射中常用的各类光学元件作简要的介绍。

## 一、透光元件（窗）

如上所述，一切材料在 X 射线区都有吸收，因而不可能像可见光区或红外区那样用无吸收材料来做窗。但透射光而隔离不同气压空间的元件（窗）仍是不可缺少的。为此，只能选择有一定机械强度而吸收尽量少的材料。

由于吸收率 $\beta$ 随原子序数 $Z$ 的减少而减少，故要选择低吸收材料就要找 $Z$ 小的材料。固体材料的原子序数最小的是锂（Li，$Z = 3$），它的化学活性太大，无法使用；其次是铍（Be，$Z = 4$），它的化学性质较稳定，且可延展成薄片，故铍窗被大量使用在同步辐射的各种光路中，作为真空隔离用。它的缺点是有剧毒，且十分昂贵。原子序数较小的硼（B，$Z = 5$）和碳

(C，$Z=6$)都太脆，不能使用。但是，近年来能用人工合成的方法制备碳的一种同素异构体——金刚石的薄膜，这使得用金刚石窗来代替铍窗成为可能。虽然金刚石的原子序数比铍大，因而吸收率也大，但是金刚石的高强度使得它只要很薄(几百纳米)即可耐受1atm (1atm = 101.325Pa )而不破碎。因此，金刚石窗的实际透射率可大于铍窗。能耐受相同压强的8μm厚的铍窗和0.4μm厚的金刚石窗对于各元素特征谱线的透射率比较如图2-11所示。由图可见，金刚石窗的透射率远高于铍窗，特别是在波长较长的区域[6]。

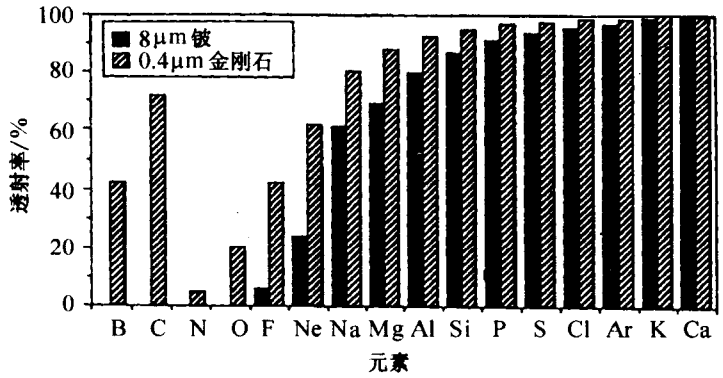



图 2-11 金刚石窗与铍窗透射率的比较[6]

用化学气相沉积的方法可以在硅片上生长金刚石膜，再用化学腐蚀的方法把硅衬底腐蚀掉，即可得到薄薄的金刚石窗。

## 二、反光元件(镜)

由几何光学可知，当光线以入射角$i_1$从某物质(折射率为$n_1$)入射到另一种物质(折射率为$n_2$)时，满足折射定律$n_1\sin i_1 = n_2\sin i_2$，其中$i_2$为第二种物质的折射角。当$i_2 = 90°$时，光线将全部反射而不进入第二种物质，这种情况叫做全反射。这时的入射角$i_1$称为临界角，记作$i_C$。即$i_C = \arcsin(n_2/n_1)$。当$i_1 > i_C$时，都会出现全反射现象。

由于如上所述，在X射线区物质的折射率$n<1$，故当光线由真空或空气($n_1=1$)斜入射到金属或其他材料时，只要入射角足够大(大于临界角$i_C$)，就可满足全反射条件而得到极高的反射率。临界角为$i_C = \arcsin n$。例如：

当$n = 0.9999$时，$i_C = 89.2°$，掠射角$\theta_C = 90° - i_C = 0.8°$；

当$n = 0.999$时，$i_C = 87.4°$，掠射角$\theta_C = 90° - i_C = 2.6°$；

当$n = 0.99$时，$i_C = 81.9°$，掠射角$\theta_C = 90° - i_C = 8.1°$。

由此可知，选择$n$小的材料(即$\delta$大的材料)可以得到较大的掠射角而制成掠入射反射镜。这种反射镜一般采用金属材料，它除了可以改变光束的方向以外，还可以起到滤去不必要光线的作用，因为不同波长的光对同一材料的$n$值不同，一般来说，波长越短，$n$越大，临界角越大，掠射角越小。因此，这种金属反射镜一般可以滤去光束中的短波部分(高能部分)。上一节所述LIGA系统中的低能束线(B)就用到了它的这个功能。一个镀铂的反射镜当掠入射角为3mrad时对各波长(能量)的反射率曲线如图2-12所示[7]。

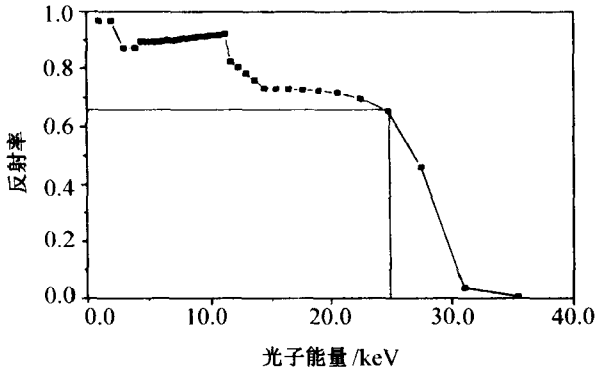



图 2-12　一个镀铂的反射镜当掠入射角为 3mrad 时
对各不同能量光子的反射率曲线

在接近正入射时，一个介质界面的反射率固然很小，但若有许多个平行反射面反射，且让它们实现干涉相长，则也可以得到较高的反射率。这就是多层膜反射镜。例如，用 $Z$ 值较大的材料“H”($\delta$ 和 $\beta$ 都较大，如钨、钼等)和 $Z$ 值较小的材料“L”($\delta$ 和 $\beta$ 都较小，如硅、碳等)组成多层膜，令其两层膜的总厚度(称为多层膜的周期)为波长的 1/2，则在每个周期上反射的光束都同相位，故可实现干涉相长。当层数足够多时，反射率可达到相当大的值(10%～60%)。为了使膜中的吸收尽量少，宜使 H 层($Z$ 大，吸收率大)尽量薄($d_H$ 尽量小)；为了使在 H 层和 L 层上的反射光相位尽量相同，则宜使 H 层和 L 层的厚度相等($d_H = d_L$)。这是相互矛盾的要求。实际上各层膜的厚度以多少为佳，与波长有关、与材料有关、与层数也有关，往往要用计算机模拟计算来确定。一般的结果是在层数较少时，$d_H \approx d_L$；而当层数越来越多时，$d_H/d_L$ 越来越小。

这种多层膜可以采用脉冲激光蒸发、电子束蒸发或磁控溅射沉积等方法来制备，其反射率取决于波长、材料、层数及制备工艺。目前，对于波长为 13nm 左右的软 X 射线，采用磁控溅射方法制备的 Mo/Si 多层膜，最高反射率可达 60%以上；但在波长较短的“水窗”附近，反射率难以达到 10%。

对于波长更短的硬 X 射线，由于制备厚度比原子还小的均匀薄膜是不可能的 ($d = \lambda/4$)，因而从原则上不能制备这种正入射多层膜反射镜。然而，多层膜在斜入射时，各反射光满足干涉相长的条件为：

$$n_H d_H \cos i_H = n_L d_L \cos i_L = \lambda/4$$

由于 $n_H \approx n_L \approx 1$，故 $\cos i_H \approx \cos i_L \approx \cos i = \lambda/4d$，即

$$d = \lambda/(4\cos i)$$

当 $i$ 很大时，$d \gg \lambda$，因而是可以实现的。这时的掠射角为

$$\theta_B = 90° - i = 90° - \arccos(\lambda/4d) = \arcsin(\lambda/4d)$$

这个 $\theta_B$ 角一般比金属的临界掠射角 $\theta_C$ 要大。因此，这种多层膜掠入射反射镜可以用到硬 X 射线区。当这角度较小时，($\theta_B/\theta_C$)的值正比于反射的能量密度而反比于反射镜所需的长度

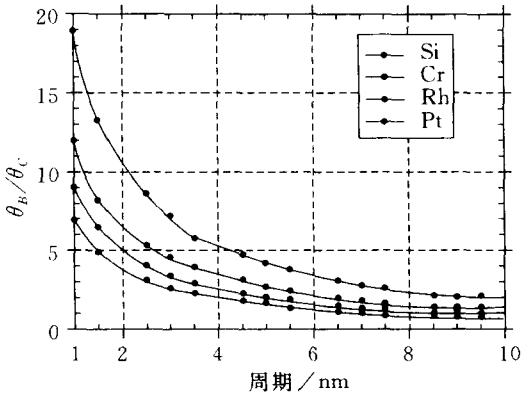



图 2-13 多层膜和金属膜的($\theta_B/\theta_C$)与多层膜周期的关系图[4]

和所产生的象差。图 2-13 是多层膜和金属膜的($\theta_B/\theta_C$)与多层膜周期的关系图[4]。由图可见，例如，当多层膜周期为 2nm 时，其反射的能量密度比金属膜大 4～9 倍，而长度和像差则是 1/4～1/9。

多层膜反射镜的作用，除了改变光束方向以外，还有滤光作用。因为满足各反射光同相位的条件是有限的，只对某些波长成立，所以这种反射镜可以起到减少后继光学元件热负载的作用。显然，多层膜反射镜是一种带通型的能量过滤器，它能滤去波长比中心波长更短或更长的光波；而金属反射镜是一种低通型的能量过滤器，它只能滤去波长比临界波长更短的光波。因此，利用多层膜反射镜作为能量过滤器，可以比金属反射镜的效率更高。例如，实践已证明，用周期为 $d = 3.1$nm 的 W/C 多层膜，其效率比镍镜高 20 倍(临界波长 0.4nm，即临界能量3.1keV)，比铂镜高 4 倍(临界波长 0.038nm，即临界能量 32.6keV)[4]。

如果把反射镜的基板做成球面或椭球面、抛物面等，则还可以聚焦、成像。这种反射镜的基板常常用单晶硅片制成。由于其表面的光洁度要求极高(散射与波长有关，波长越短，散射越严重，对表面光洁度的要求就越高)，一般不能用常规的磨砂、抛光等方法来制备曲面，而是把一个十分光滑平整的解理面弯曲过来。这种弯曲可由贴在基板后面的压电陶瓷(PZT)来完成。例如，欧洲同步辐射装置 ESRF 上的这种压电陶瓷反射镜，如图 2-14 所示。它由两层压电陶瓷板(PZT1 和 PZT2)及上下两层硅片组成。在 PZT 的上下表面和界面处都镀有金膜作为电极，向其提供电压，使一个 PZT 板膨胀，另一个 PZT 板收缩，从而形成球面弯曲。通过选择适当的电极数目和提供适当的电压，就能实现各种反射镜的表面面型(球面、椭球面、抛物面等)，并可用适当的反馈装置来调节压电陶瓷上的电压，使这种反射镜面型在不同的温度和其他条件下保持很高的精度。欧洲同步辐射装置 ESRF 上的这种压电反射镜的粗糙度达到 0.1nm 以下，而面型精度可高达 $\lambda/100$[8]。

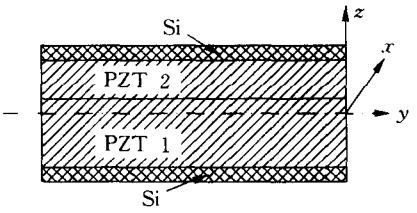



图 2-14 压电陶瓷反射镜剖面图

## 三、聚 光 元 件

如上所述，当反射镜的基板做成球面或椭球面、抛物面等时，可以用它作为聚光元件。但是，由于掠入射反射镜的像差太大，而正入射反射镜所能使用的波长范围有限，因此，必须寻找其他聚光元件以满足得到小的光斑、提高光束空间分辨本领的要求。目前常用的聚光元件有菲涅耳波带片和毛细管簇“X 射线透镜”等。

菲涅耳波带片利用光的衍射原理，在一块遮光板上开一些透光的环带，如图 2-15 所示，使经过透光部分射出的光都能基本上同相位到达某焦点。各环带的半径为

$$\rho_K = \sqrt{K\lambda f}$$

其中 $K$ 是级次，$\lambda$ 是波长，$f$ 是焦距。这种波带片在可见区也可以使用，但是因为它的能量利用率不如透镜，象差也比较大，故用得很少。在 X 射线区，没有透镜可用，特别在“水窗”区，多层膜正入射反射镜的反射率太低，因而波带片成了最好的聚光元件[9]。目前各国同步辐射装置中的 X 射线显微镜站都采用它作为聚光元件。制备这种波带片的技术较复杂，一般可采用电子束刻蚀或旋转钨丝镀膜法。

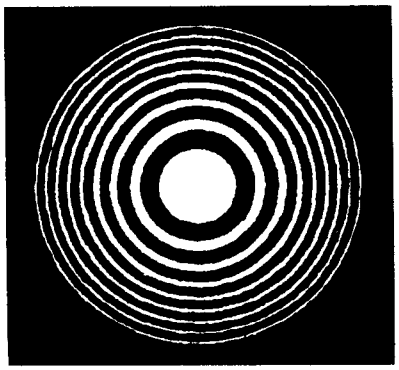


图 2-15　波带片

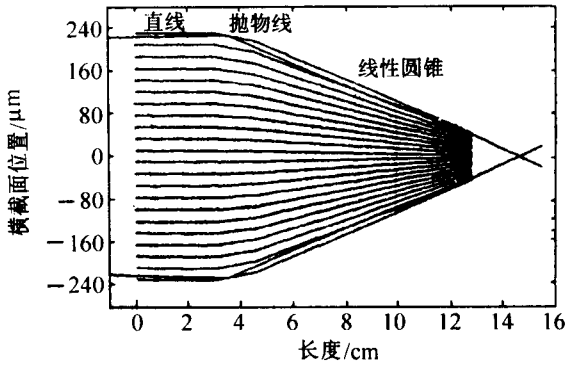



图 2-16　毛细管簇截面图[10]

毛细管簇“X 射线透镜”，是利用 X 射线掠入射时的全反射性质，让光线进入一簇毛细管中，X 射线在这些毛细管的管壁上全反射，犹如可见光在光纤壁上全反射一样，把毛细管簇制成一定的形状就可以实现聚光的目的，如图 2-16 所示。例如，一个由 336 根直径为 17μm 的玻璃毛细管组成的毛细管簇，可以使通过它的 X 射线光斑的面积缩小至约 1/20，而其功率密度则可提高 5 倍[10]。

以上三种聚光元件的性能比较如表 2-2 所示。

**表 2-2　聚光元件的性能比较**

| | 椭球反射镜 | 波带片 | 毛细管簇 |
|---|---|---|---|
| 空间分辨/nm | 1000～500(?) | 25～10 ($\lambda > 2$nm)<br>2000～30(8keV) | 50～10(?)<br>(实际上 > 100nm) |
| 效　(理论上) | > 90% | > 15%($\lambda > 2$nm)<br>> 90% (8keV) | > 90% |
| 率　(实际上) | 20%(多层膜)<br>60%(?) | 14%($\lambda > 2$nm)<br>33%(8keV) | 2%(聚焦很小)<br>60%(聚焦很大) |
| 相干性的保持程度 | 尚可 | 好 | 差 |
| 聚焦锐度 | 差 | 尚可 | 好 |
| 对入射光单色性的要求<br>(相对带宽) | 1%～10%(多层膜)<br>更宽(金属镜) | 0.1%～5%<br>(由波带数决定) | 很宽 |
| 工作距离 | 中等 | 大 | 小 |
| 对光调节 | 困难 | 容易 | 困难 |
| 其他 | 有漫散射<br>像差较大 | 有多级次，需选择<br>制备困难 | 有漫散射<br>发散角大 |

## 四、分光元件

所谓分光元件，指的是把同步辐射中所包含的各种波长连续分布的电磁波按波长分开，从而成为单色性较好的光而用于各种科学实验中。除了只是利用光能量的“白光”束线外，其他几乎所有光束线上都需要分光元件。

在X射线区，使用最广泛的分光元件是“双晶单色器”，如图2-6所示。由晶体的布拉格衍射理论可知，当晶面间距 $d$ 和衍射角 $\theta$、入射光波长 $\lambda$ 满足下述布拉格条件时，衍射光极大：

$$2d\sin\theta = K\lambda$$

其中 $K$ 为整数，是衍射级次。由此式可知，$d > \lambda$，即这种单色器能适用于波长比晶格间距更小的硬X射线区。满足上式的波长 $\lambda$ 随衍射角 $\theta$ 而变，这就是说，要改变波长时，光束的方向必然随之改变，这在实际工作中很不方便。为此，常采用两块相同的单晶组成“双晶单色器”，这两块单晶在转动时保持平行，从而保证了入射光与出射光的方向也保持平行；当然，由于连续两次在相同单晶上的衍射，单色性得以进一步提高。为了在分光的同时也起聚光的作用，可将其中一块晶体弯曲成球面或柱面，如上节XAFS光束线中所述。

前面所述的多层膜不仅是反射镜，同时也具有分光的性质。实际上，这种多层膜的各界面相当于单晶中的各晶面。只是它反射的波长范围更宽一些，因而其波长分辨本领比完美的单晶要差一些。然而，反射带宽一些并非总是坏事，在有些实验中，对分辨本领的要求并不高，却要求有较大的光通量，如荧光微探针等时间分辨的实验中，就是如此。这时，使用多层膜将比使用单晶更好。

特别是，多层膜的结构和膜料可以人为选定，从而人为地确定它的带宽，以满足特定的需要。例如，57个周期的波荡器所发出的光波的相对带宽为 $\Delta E/E = 0.01754$。我们可以选择铑(Rh)和碳(C)作为多层膜的膜料，当Rh层与C层厚度相等时，可计算出这种多层膜的相对带宽为 $\Delta E/E = 0.0175$。这样的匹配显然是十分有效的。

在双晶单色器中难以解决的高级次谐波(即 $K = 2$、3、4等对应的光波)问题，在多层膜中，很容易解决：只要令 $\gamma = d_H/(d_H + d_L) = K$，则 $K$ 级次的谐波消失。因此，用几个不同 $\gamma$ 值的多层膜叠加，则高级次谐波的能量可降低到基波能量的 $10^{-4}$ 以下。

此外，选择合适的膜料和特殊的设计，可以大大提高多层膜的耐热性。例如，在欧洲同步辐射装置ESRF的微束线上用的一个W/Si双多层膜单色器能耐受的辐射功率密度比Si〈111〉双晶单色器大两个数量级。

在波长较长的软X射线和VUV区，在多层膜上刻光栅可以大大提高分辨本领。当入射光波长既满足多层膜高反射条件又满足以下光栅方程时，就可形成由多光束干涉而产生的波长范围很窄的单色光：

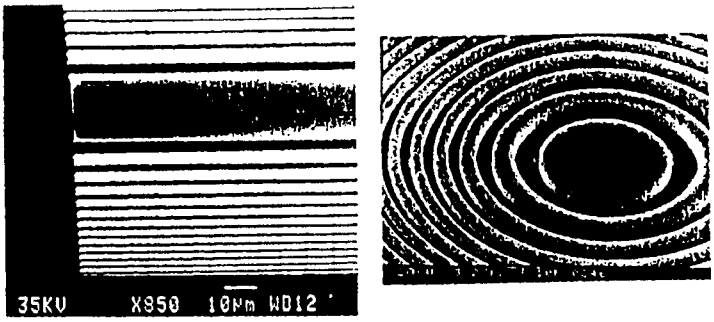
$$d(\sin\alpha + \sin\beta) = K\lambda$$

其中 $\alpha$ 和 $\beta$ 分别是光束的入射角和衍射角，$d$ 是光栅常数。

如果把这种光栅制成凹球面的，也可以既分光又聚光，如上节软X射线显微光束线

所述。

近年来，又发展了一种新的分光-聚光元件，叫做布拉格-菲涅耳透镜(Bragg-Fresnel lens，BFL)，它是在一块刻有环形槽的基板上镀以反射膜。槽的深度使凸出与凹入两部分反射光的光程差满足布拉格条件而槽的位置与形状则是按照菲涅耳波带片的形式来确定的。因此，它可使从光源发出而在凸面与凹面上反射的全部光线都几乎同相位地到达会聚处。这种 BFL 可以是一维的(直线形刻槽)，也可以是二维的(圆环形刻槽)，如图 2-17 所示。它们可以分别把平行光或球面波会聚于一条线或一个点。这种元件目前已成为 ESRF 中一种十分有效的分光-聚光元件[11]。




(a) 直线形　　(b) 圆环形

图 2-17　布拉格-菲涅耳透镜的照片[11]

## 五、偏 光 元 件

在许多与物质磁性有关的实验中，必须知道入射光的偏振态，例如，磁性布拉格散射和康普顿散射、X 射线磁圆二色性、与自旋有关的 X 射线吸收谱等。在这类实验站的光束线中，不仅需要分光元件，还需要偏光元件。

与可见光区类似，偏光元件主要是指偏振器(包括起偏器与检偏器)和相移器(1/4 波片与 1/2 波片等)。有了这两种器件，就可以对任何一束未知光线进行偏振态的分析；也可以把任何一种入射光改造成所需要的偏振光。

由于在 X 射线区既没有只吸收一种偏振态光的二向色性材料，也没有对两种偏振态的折射率有明显差别的双折射晶体，因此，在可见光区常用的人造偏振片和偏振棱镜都无法制造。

近年来发展的一种多层膜偏振器是利用布儒斯特角的效应。所谓布儒斯特角，是一个特定的角度，当 p 光(光矢量在入射面内的偏振光)以该角入射到折射率分别为 $n_1$ 和 $n_2$ 的两介质的界面时，反射率为零。布儒斯特角由式 $\theta = \arctan(n_1/n_2)$ 确定。由于在 X 射线区各种材料的折射率 $n$ 都接近于 1，因此其在空气或真空中的布儒斯特角 $\theta = \arctan(n) \approx 45°$。当一个多层高反射膜在接近 45°入射时，p 光的反射率由于布儒斯特效应而接近于零，而 s 光的反射率则可设计得很大。于是，这种多层高反射膜就可以成为一种反射式的偏振器。例如，一个由 21 层的钌(Ru)和碳(C)组成的多层膜的反射曲线如图 2-18 所示[12]。采用两个相同而相互平行的多层膜，就如同双晶单色器一样，可以实现光束不改变方向的偏振检查。例如，

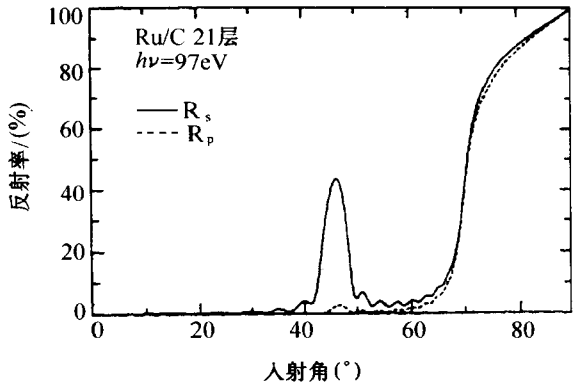



图 2-18 一个由 21 层的钌(Ru)和碳(C)组成的软 X 射线多层膜的反射曲线[12]

由 Ru 和 C 组成的这种双多层膜偏振器(double-multilayer polarizer, DMP)在 80～110eV 的范围内，偏振度均大于 94%，其中对 88eV 的光束，偏振度可达 99%[13]。

动力学的 X 射线衍射理论指出，在布拉格角附近，p 光与 s 光的衍射相位情况有很大的差别。这种情况称为“衍射双折射”(diffractive birefringence)。其中，利用低吸收完善晶体(如金刚石晶体)在布拉格角附近的透射光(前向衍射)的 s 光与 p 光的相位差 $\Phi$，可以制成透射型的各种相移元件，如 1/4 波片或 1/2 波片等[14]。实验表明，$\Phi$ 正比于光在晶体中的路程(称为有效厚度)，反比于方位角与布拉格角的差 $\Delta\theta$。因此，可以选择合适的晶体厚度和方位角，使 $\Phi = 90°$ 或 180°，此即构成 1/4 波片或 1/2 波片。例如，在欧洲同步辐射装置(ESRF)上采用的一种 0.77mm 厚的金刚石〈111〉板，它按不同的方位角可以成为 1/4 波片，也可以成为 1/2 波片。在前者的情况下，它可以把该同步辐射中 ID10 束线的水平直线偏振光转化为圆偏振光，转换效率达 99%；在后者的情况下，它可以把该光束转化为垂直方向的直线偏振光，转换效率为 97%[15]。

## 参 考 文 献

[1] Saicho H, Gohshi Y. *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, Chap5, 20～63. Amsterdam: Elsevier, 1996

[2] 夏绍建. *SSRF Report*-01, 2-121, 1996

[3] Susini J. Design Parameters for Hard X-ray Mirrors: The European Synchrotron Radiation Facility Case. *Optical Engineering*, 1995, **34**(2): 361～376

[4] Ziegler E. Multilayers for High Heat Load Synchrotron Applications, *Optical Engineering*, 1995, **34**(2): 445～452

[5] Rosenfeld J, North M. Porous Media Heat Exchangers for Cooling of Highpower Optical Components. *Optical Engeneering*, 1995, **34**(2): 335

[6] Peters M, Knowles J, Breen M, etc. Ultra-thin Diamond Films for X-ray Window Applications. *SPIE*, 1989, 1146: 217～224

[7] 夏绍建(SSRF Working Group). *SSRF Report*-01, 5-5～52, 1996

[8] Freund A. X-ray Optics at the European Synchrotron Radiation Facility. *SPIE*, 1995, 2515: 445～457

[9] Niemann B, Rudolph D, Schmahl G. The Gottingen X-ray Microscopes. *Nuclear Instruments and Methods*, 1983, 208: 367～371

[10] Bilderback D, Thiel D. Microbeam Generation with Capillary Optics. *Rev Sci*

*Instrum*, 1995,**66**(2):2059～2063

[11] Snigirev A. The Recent Development of Bragg-Freanel Optics. Experiment and Applications at the ESRF, *Rev Sci Instrum*, 1995,**66**(2):2053～2058

[12] Yamamoto M, Yanagshara M, Nomura H, etc. Soft X-ray Multilayer Phase Shifter. *Rev Sci Instrum*, 1992,**63**(1):1510～1512

[13] Yanagshara M, Maehara T, Nomura H, etc. Performance of a Wideband Multilayer Polarizer for Soft X-rays. *Rev Sci Instrum*, 1992,**63**(1):1516～1518

[14] Hirano K, Ishikawa T, Kikuta S. Development and Application of X-ray Phase Retarders. *Rev Sci Instrum*, 1995,**66**(2):1604～1609

[15] Giles C, Vettier C, Bergevin F, etc. X-ray Polarimetry with Phase Plates. *Rev Sci Instrum*, 1995,**66**(2):1518～1521

# 第三章　同步辐射装置的计算机控制

李宗葛

同步辐射装置是一个大系统，它包含许多功能不同的子系统，如电子直线加速器(linac)、输运线(transfer line)、增强器(booster)、注入器(injector)、储存环(memory ring)和束线站(beam line stations)等。在每个子系统中又分别使用许多不同设备，如射频设备、各种磁铁及其电源、真空泵和真空计、定时设备和各种束流测量设备等。因此装置中的成千上万个设备和部件的启动和关闭、这些设备和部件有关参数的测量和调整是无法用人工同时进行的；更何况电子束团在系统中以近于光速运动，只有用高速运转的计算机进行控制才有可能。不仅如此，这样一个庞大的系统只用一台计算机来控制也是不够的，必须用多台计算机组成一个控制系统才能完成系统的既定功能，使系统各部分协调地工作。

本章主要讨论同步辐射装置的计算机控制系统和同步辐射装置中电子束和光束线参数的测量和控制。本章实例主要源于参考文献[1～3]，虽然文献中所述装置的设计已屡有变动，但基本原理相差不大，仍可借鉴。

## 第一节　同步辐射装置的计算机控制系统

在本节中讨论与同步辐射装置控制系统有关的一些问题，包括同步辐射装置计算机控制系统的任务和功能，体系结构和软件结构等。在讨论中将以某一同步辐射装置(以后称某装置)的有关方案为例加以说明。由于这个装置尚在规划、预研之中，今后实际系统的组成与此方案相比必会有许多变化，但是原理是相似的。

### 一、同步辐射装置计算机控制系统的任务和功能

同步辐射装置计算机控制系统应当为操作人员提供各设备运行参数和调束手段；对各部分设备进行操纵和控制，使它们协调地运行；在光束线上提供满足用户要求的光束流。这些是同步辐射装置控制系统的总任务。具体来说一个控制系统至少应当具有以下一些功能和部件：

(i) 设备测控和状态显示(low level control)；

(ii) 加速器调束控制(high level control)；

(iii) 操作员控制台(console for operator)；

(iv) 定时系统(timing system)；

(5) 安全联锁保护系统(security and interlock system)；

(6) TV 显示和通信系统(television, display and communication system)。

在本小节中将对这些功能进行讨论，从而可以了解到要求什么样的计算机来实现这些功能。

1. 设备测控和状态显示

如前所述，同步辐射装置中使用大量设备和部件。对这些设备和部件必须进行经常的和及时的测量和控制，这是系统的最基本(低级)测控功能。例如，同步辐射装置对系统中的真空度有严格的要求(一般要求小于 $10^{-10}$Torr，1Torr = 133.322Pa)，因此必须经常监测系统中各部位的真空度(用真空计测量并送往计算机)，一旦局部真空度变坏，必须立即报警并采取隔离措施(如启动隔离阀切断局部真空)。

对于各种设备的控制一般分为两类。一类控制是启停控制，即各种设备的开和关，如真空泵的开和关，各种电源的开和关等，一般称之为开关量控制。第二类控制是控制和调节设备参数稳定在一定范围或按一定规律变化。如偏转磁铁在正常工作时其磁场强度(或流过磁铁线圈的电流)应当稳定不变。而在生成电子束流时，由于某装置采用全能量注入，在进入储存环时电子束必须具有近 3.5GeV 的能量，这是靠电子束在增强器中增能来达到的。在增强器中，300MeV 能量的电子束靠射频设备加速，为了维持圆周运动必须同时调节偏转磁铁的电流，使磁场随电子束能量同步增大，这是一种比较复杂的控制要求(一般称为 ramping)，也是同步辐射装置的控制系统必须完成的。一般人们把这后一种控制称为模拟量控制。

同步辐射装置计算机控制系统必须完成对大量设备的测控。表 3-1 中列出了某同步辐射装置中的计算机控制系统计划测控的各种设备参量的数量，其中模入/模出代表模拟输入量和模拟输出量，开入/开出代表开关输入量和开关输出量。从表中我们可以大致领略该计算机控制系统的规模：模入/模出量和开入/开出量总计共约两万个。

**表 3-1　计算机控制系统的通道数**

| | 模　入 | 模　出 | 开　入 | 开　出 | 小　计 |
|---|---|---|---|---|---|
| 电　源 | 731 | 731 | 2924 | 2924 | 7310 |
| 真　空 | 390 | 104 | 950 | | 1444 |
| 注　入 | 11 | 11 | 88 | 44 | 154 |
| 射　频 | 40 | 16 | 256 | 48 | 360 |
| 冷却水 | 1378 | | | | 1378 |
| 定　时 | | | 48 | 48 | 96 |
| 其　他 | 4 | 4 | 56 | 28 | 92 |
| 束流监视 | 653 | | 2268 | 1264 | 4185 |
| 光束线 | 400 | 400 | 1600 | 2400 | 4800 |
| 总　计 | 3607 | 1266 | 8190 | 6756 | 19819 |

各个设备的工作状态和有关参数(包括当前的和历史的)应当随时可以由操作人员进行调阅，显示在控制台计算机的屏幕上。这种显示应当是用户友好的，形象生动的波形，图形或数字信息的显示。有时候某些原始数据还要经过一定的处理才能以操作人员易于理解的形

式加以显示。

为了能达到上述要求，计算机控制系统应当对各种设备进行巡回检测(每秒采样 10 次左右)和动态监测，将测得的数据存入数据库，同时对致命故障和非致命故障进行及时报警处理。

2. 加速器调束控制

人们把对电子束的行为的调节和控制作为控制系统的高级控制任务来处理。它们主要包括以下一些任务：

对磁聚焦结构进行计算机控制(COMFORT)；

对电子束的闭合轨道(closed orbit)的畸变进行校正；

进行 Lattice 的计算和生成。

由于这些工作涉及加速器设计的有关理论，此处不再展开。其中电子束闭合轨道的校正将在第二节中予以讨论。

3. 操作员控制台

虽然对各个设备的测量是很频繁地进行的，数据也及时通过接口送到计算机。但是对这些数据的检查一般只在需要的时候由操作人员来进行。

操作人员使用的计算机称为控制台计算机。如前所述，操作人员应当能很方便地在控制台计算机的屏幕上调阅各个设备的状态和参数；在需要的时候也应能通过输入设备如鼠标或键盘输入命令或参数，使计算机执行有关命令或应用程序。为此，控制台计算机应当具有友好的人-机图形交互界面，以图形方式显示设备状态及参数，提供易于操作的工具，使操作人员有良好的工作环境。

同步辐射装置的控制系统需要有中央控制室和本地控制室。在中央控制室应能监测到直线加速器、输运线、储存环和光束线等的情况，并能调节和控制有关设备。在本地站控制台上也应可以监测和控制与该本地控制站有关的本地设备，这样才便于系统分调和停机检修。

4. 定 时 系 统

为了使同步辐射装置的各个子系统及有关计算机能同步工作，需要一个同步系统来指挥，这就是定时系统，它产生整个系统的时钟。一般来说，定时系统由专用硬件构成，产生统一的触发脉冲来触发各个子系统或部件(包括计算机)，使它们步调一致地工作。

5. 安全联锁保护系统

安全联锁保护系统是一套独立的能快速地对子系统或设备进行安全联锁保护的系统。

首先要有设备联锁保护系统。同步辐射装置中的各个设备谁先动作谁后动作是有一定顺序关系的。例如，只有当系统中的真空度达到给定的数值时才可以开动电子枪和其他需要超高真空的设备。所以为了确保系统安全，除了计算机的监测外，需要一个独立的、快速的、能覆盖所有设备相互间逻辑关系的联锁保护系统以保证在没有达到一定条件时决不轻易打开或关闭有关设备，并且当发生意外事故(如电网掉电)和发生设备重大事故时能及时采取紧急保护措施和自动报警。

除此之外，由于高能加速器中有高能粒子和高能辐射，特别是在同步辐射装置中有硬 X 射线从储存环中辐射并引出到束线站中。这些粒子和 X 射线对人体有较大的杀伤和破坏作用，因此整个控制系统中还应包含人身安全联锁保护系统，它应能确保操作人员的安全，不受辐射损伤。

如前所述，同步辐射装置采用的工作方式是注入一次（大约几十分钟），工作一段时间（大约十至几十小时）后再重新注入。在工作时间是不注入的。在注入期间，要开动几乎所有设备：直线加速器、增强器、输运线和储存环等。因此，在注入期间人应当回避，从现场撤出，远离上述设备，这就可以避免辐射的伤害。在注入之后，束流达到一定强度（几百毫安），可以工作。这时，只有储存环和束线站被使用，人可以重新进入现场。这就要求人身安全联锁保护系统保证在现场无人的情况下才允许启动注入设备工作。

在中央控制区及装置的各主要区段设置的 TV 显示设备应显示系统的运行状态和联锁情况，提供必要的信息，使各子系统区的工作人员都能了解装置的整体状态。

6. TV 显示和通信系统

事实上，整个同步辐射装置是很大的（例如某装置储存环的直径约为 100 多米）。光束线站和实验站一般均沿光束线引出方向建于储存环环体的周边，因此整个装置所占的物理空间是相当大的，某装置的储存环就像一个足球场。为了能对同步辐射装置内外的物理状况有充分的了解，可以在整个现场不同部位安装多个电视摄像机，并用有线电视传送到中央控制室中由人进行监视。另外，在同步辐射装置注入和工作过程中，除了计算机之间的通信（由计算机网络完成），人和计算机之间的通信（由人机接口，图形界面完成），人和人之间也应有良好的通信工具（如有线或无线电话等）进行方便的通信，才能很好地完成整个系统正常工作的各项任务。在系统不正常时，人与人的通信就更显得重要。因此，这种通信系统也是应当很好加以设计的。

安全联锁保护系统，TV 显示系统和电话通信系统严格说并不属于计算机控制系统，但它们是同步辐射装置控制系统的一部分，是使整个系统运行不可或缺的一部分。特别是当计算机控制系统有故障时，它们仍可以帮助操作人员继续进行工作。

## 二、同步辐射装置计算机控制系统的体系结构

经过多年的研究和几十台前后三代同步辐射装置的研制，国际同步辐射界对同步辐射装置计算机控制系统的体系结构已有基本共识。其中主要有：

(i) 该控制系统应当是分布式处理系统。因为如前一节所述，控制系统要完成许多任务，这些任务的性质和功能特点并不一样，应当用不同计算机分别加以处理。例如，中央服务器主要存放大量数据、网络管理软件和大量计算软件，应当有良好的数据库管理系统进行数据管理；操作员工作站（控制台计算机）主要向操作人员提供系统设备的状态信息并帮助查询有关数据，应当有很友好的图形界面和方便的操作手段；前端计算机则主要是进行数据采集、工况检查和及时报警等，应当有良好的实时性能。

(ii) 该控制系统应当是多级或多层系统。因为对上述任务或功能加以分析，可以确认它们是有层次的。例如，前端计算机采集大量原始数据（一般每秒 10 次），在每个前端计算机上应建立其本地数据库。然而这些数据来得太频繁，一般并不能立刻说明问题，也不可能全部长期保留。应当对这些数据加以处理，提炼出少量数据并把它们送往中央服务器的主数据库备用（这些数据应当得到较长期保留，称为历史数据）。因此，相对来说，前端计算机应在下层，而中央服务器应在上层。又比如，加速器的各主要部件的工作过程最好各由一台计算机来控制，这就是子系统或子进程或本地控制计算机；而在中央控制室中的控制台计算机应当

可以监视各个部件的工作，因此后者应在上层而前者应在下层。

(iii) 该控制系统应当是网络系统。因为这些计算机之间应当有良好的通信手段，从而可以随时得到所需数据或发出想要执行的命令。因此，应当使用性能恰当的网络来完成这些不同计算机之间的通信。

综上所述，同步辐射装置计算机控制系统应当是一个多级分布式处理系统，通常是三级计算机加两级网络或两级计算机加一级网络，而以前者居多。某装置的计算机控制系统就计划采用三级计算机加两级网络的体系结构。本节中将以某装置的计算机控制系统的设计为例进行讨论。图 3-1 中给出了一种可能的计算机控制系统的逻辑结构方案。在逻辑上系统从顶到底分为三级(见图 3-2)：

中央控制级；

子进程(或子系统)控制级；

前端控制级。

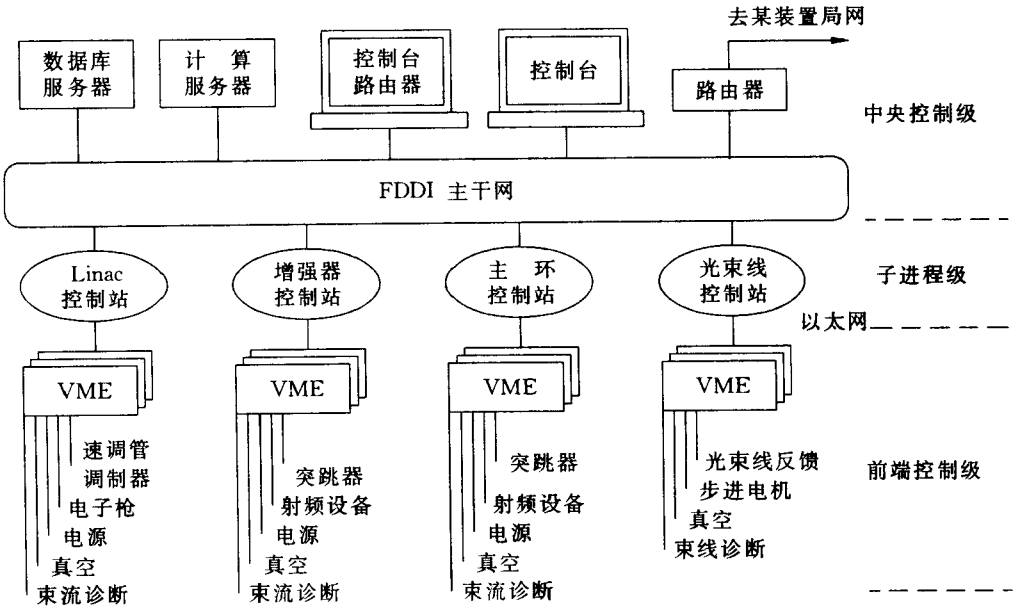



图 3-1 一种计算机控制系统体系结构的逻辑结构

中央控制级位于控制系统层次的顶层，设在中央控制室内，由一台主服务器(Host)和多台控制台计算机组成。主服务器上建立全局数据库，它提供共享文件、网络管理和一般计算资源，运行于客户机-服务器模式。控制台计算机是一组具有 X-终端的工作站，由操作员使用，可以监视任何一台设备的工作状态，查询有关设备的测量数据并可发出命令启动应用程序控制加速器设备。对这些计算机要求界面友好，使用窗口软件和图形软件，操作员只要用鼠标点几下就可以看到赏心悦目的结果。这些计算机通过一个局部网络彼此进行通信并同下一级计算机进行通信。

第二级是子进程(或子系统)控制级。按照子系统功能的不同，每个子系统建一个局部控制站(因此也叫本地控制站)，如直线加速器控制站、增强器控制站、输运线控制站、电子束线控制站等；另外，还有电源局控站、射频局控站、真空局控站和环上的束流诊断控制站等。每

个局部控制站使用一台或几台工作站或高档微机对本子系统设备的运行进行监控并通过网络与中央服务器交换信息。

第三级是前端控制级，由多台前端控制机组成，提供分布处理能力。每台前端控制机控制若干设备的启停、调整和测量。一般前端控制机使用高档单板工控机和实时操作系统，这样才能保证设备的实时测量和控制。前端控制机通过现场总线与其控制的设备相连。一般一块或几块前端控制机板及其所用存储器板和输入输出板等装在一个总线机箱中，放置在靠近其控制的设备附近。机箱与设备由电缆相连，另外还与一个局部网络相连，以便与第二级进行通信，传送数据和控制命令。

两级网络把三级控制计算机分别相连完成数据通信。这样的体系结构把实时活动局域化到尽可能靠近设备的地方。这种结构不仅在逻辑上是合理的，而且也是由通信技术和操作系统的当前性能所制约的。最后，这种结构还提供了减少传输到高层的数据量的可能性。

下面对各级系统的硬件作略微深入的讨论。

计算机的选择应当尽可能标准化。

中央控制级的控制台计算机一般选用具有 X-Window 和 OSF/Motif 的 SUN、HP 或 DEC 的工作站。当然，随着计算机技术的发展，总可以选用新型的机器，如 SUN 的 ULTRA、DEC 的 ALPHA 等 64 位机器，特别是中央控制级的主服务器应当选用这类机器或者其他小型计算机。对于 SSRF 来说因为尚在规划中，真正实施有可能选用性能更好、价格更低的计算机。

子进程(或子系统)控制级的计算机可以选用基于 UNIX 的具有 X-Window 的工作站，也可以选用基于 Windows-NT 的具有 Windows 图形用户接口的高档 Pentium 微机。

前端控制级的计算机(FEC)应当运行所有的实时任务，它们应能并行处理各种数据输入输出，把各种数据变换成对设备适当的格式，并把原始数据存放在 FEC 的局部存储器中。一般采用 VME 或 VXI 总线控制下的 Motorola 单板机或 PowerPC 微机和各种 VME I/O 模块，也可使用可编程序控制器(PLC)用作数字或慢速控制。

各种现场总线用于现场设备和高层 FEC 之间的数据通信。可选用的现场总线有：VME/VXI 总线，MIL-STD-1553B，RS-485 标准连接，GPIB 接口等。

在前端级，微机可以安装在设备中或者放置得靠近一组设备，被称为设备控制器，其可执行代码固定在设备控制器的 EPROM 中，数据通信在设备控制器和 FEC 之间通过现场总线进行。

对于网络通信系统来说，选择的趋势是以成熟的网络技术为宜。如高一级网络选用 100Mbps 的 FDDI，低一级网络采用 10Mbps 的以太网。当 ATM 技术成熟时可以再更新，因为网络的规模和范围均不大。

## 三、同步辐射装置计算机控制系统的软件结构

图 3-2 表示 SSRF 计算机控制系统的软件层次结构。图中各层之间的软件接口通过远程过程调用(RPC)协议来实现。它们被用于在控制系统的不同计算机上工作的进程之间。

在这样一个分布系统中，数据库作为系统所有重要信息的所在起着重要的作用。除此之外，还要开发一个网络环境下的实时多任务调度程序以管理运行于不同结点上的应用进程。

下面分别予以讨论。

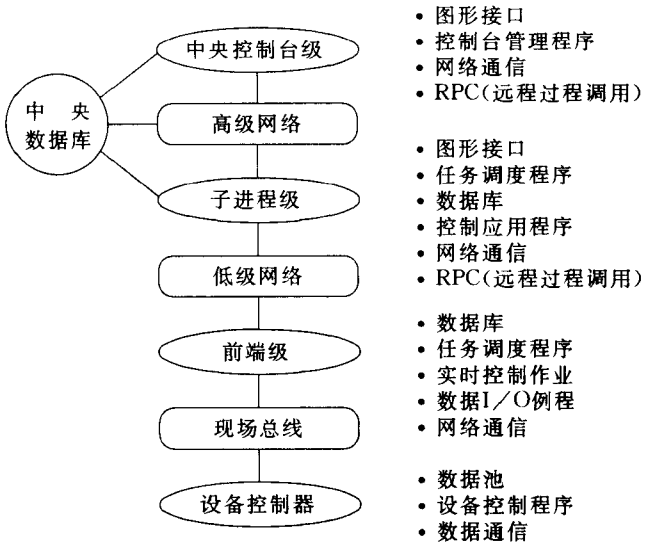



图 3-2 SSRF 计算机控制系统的软件结构

1. 操作系统和其他系统软件

由于各层计算机的功能不同，对不同层计算机应选择相应的操作系统和系统软件。

对于中央服务器一般选用 HP Server，DEC Alpha 计算机或者 SUN Ultra 计算机和 UNIX 操作系统。

对于控制台计算机一般选用具有 X-window 及 OSF/Motif 功能的 SUN，HP 或 DEC 工作站和 UNIX 操作系统以及 C++编译器。

对于子进程计算机可选用具有 X-window 及 OSF/Motif 功能的 SUN，HP 或 DEC 工作站和 UNIX 操作系统以及 C++编译器；也可选用具有 Windows 图形功能的高档微机(PC 586 以上)和 Windows-NT 操作系统以及 Visual C++编译器。一般讲后者可以达到与前者相似的功能而价格可以低很多。

对于前端计算机因为要与现场总线一起工作，应当采用 Motorola 单板机(MC680X0)或 POWER PC 和实时操作系统如 OS9 或 VXWorks(以后者为好)，C 语言编译器以及实时数据库管理软件。

2. 网络通信软件

在系统中有两个网络。在控制台计算机和服务器计算机同子进程计算机之间的局域网，其主干为高带宽的 FDDI(100Mbps)。在子进程计算机与前端计算机之间的局域网采用 Ethernet(10Mbps)。

网络将采用 TCP/IP 网络协议，并将提供网络文件系统 NFS、网络信息服务软件 NIS、远程文件共享 RFS，以及远程过程调用 RPC 等通信软件。如前所述，RPC 在整个系统中将起到重要的作用。

3. 数据库软件

在某装置的控制系统中，分布式关系数据库是一个重要的组成部分，它将具有客户机-

服务器方式，例如可采用商用的关系型数据库管理系统 Sybase。

为了使应用程序能从数据库系统中存取数据，应当提供标准的 SQL 接口工具。

使用 Sybase 的开放式客户机和 SQL 服务器，可以储存和分析许多有用的具有时间标记的数据，包括机器参数、历史数据、束流测量数据、报警数据、在线控制数据等。在前端机上还应有实时数据库管理软件。

4. 控制软件 EPICS

在过去十多年各同步辐射装置计算机控制系统的研制开发过程中不仅对同步辐射装置计算机控制系统的体系结构形成了共识，而且对同步辐射装置计算机控制系统的软件功能和模块也形成了共识。由美国阿贡(Argonne)实验室和洛斯阿拉莫斯(Los Alamos)实验室共同开发的一组软件工具和应用程序(称为 EPICS，即实验物理和工业控制系统之简称)已被世界上若干同步辐射实验室的计算机控制系统所采用。实际上，控制系统的应用开发人员可以利用这个软件包在 UNIX 工作站上方便地自动生成分布式数据库和对 I/O 通道进行存取，从而构成自己的控制系统。而且美国的 CEBAF 实验室新近又为 EPICS 开发了一个新的应用程序接口 CEDV，它是一个面向对象的用户函数库，使 EPICS 的使用和移植更为方便。这个软件可以免费从上述实验室得到，只要经过适当的培训和移植，就可以达到为我所用，因此某装置的计算机控制软件将采用这条技术路线来实现。

EPICS 包含一组核心软件和一组选件。核心软件为客户机和服务器的通道存取软件 CA、数据库扫描器和监视器以及数据库配置工具等。EPICS 大致可以分为三部分：

OPI——操作员接口，工作于 UNIX 工作站中，可以运行各种 EPICS 工具。

IOC——输入输出控制器，工作于基于 VME/VXI 的机箱(包括 MC680X0 处理器，各种 I/O 模块和 VME 模块)中，可以提供对其他 I/O 总线的存取，如 GPIB。

CA——通道存取，分为 CA Client 和 CA Server。它允许 IOC 和 OPI 通过局域网进行通信并提供一个 CA Client 和任意个 CA Server 之间的网络透明的通信。

表 3-2 表示 EPICS 的基本组成。图 3-3 表示基于 EPICS 的某装置软件配置。

**表 3-2　EPICS 的基本组成**

| OPI | | IOC | CA |
|---|---|---|---|
| MEDM | 显示管理，编辑 | DBIOC 的核心 | 客户机方面： |
| DM | 显示管理 | 数据库监视 | 搜索，获取，放置，增加事件 |
| ALH | 报警处理 | 数据库存取 | 状态，单元，精度，时间标记 |
| AR | IOC 数据存档 | 数据库扫描 | 控制限制，报警 |
| KM | 旋钮管理 | 记录器支持 | |
| DCT | 数据库配置工具 | 设备支持 | 服务器方面： |
| EDD | 显示编辑 | 设备驱动器 | 搜索，连接请求，连接管理 |
| SNC | 状态表示编译器 | | |

5. OOP 技术在同步辐射装置控制软件中的应用

20 世纪 90 年代以来，计算机软件设计有了新的技术发展，出现了面向对象的程序设计方法，即 OOP 技术。由于这种方法具有封装性、多态性和继承性，使得程序中的数据安全得

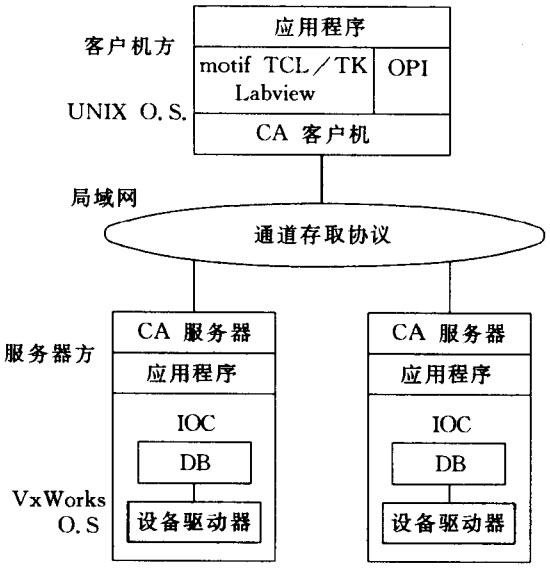



图 3-3 基于 EPICS 的某装置软件配置

到更好的保护，而且程序设计以对象为中心，具有极强的可扩展性，可以用组装的方式来生产软件，大大提高软件的生产率，因此它一出现就得到很快的推广。现在新的大型软件均使用这种方法开发。在一些同步辐射装置中已经开始采用 OOP 技术来设计设备控制模块，图形对象和基于 OOP 的数据库等软件。因此，在 SSRF 的控制软件中也应考虑到这一点，尽可能采用这一先进方法，提高软件的开发效率。

## 四、几 个 实 例

在本小节中简单介绍 4 个同步辐射装置的计算机控制系统的概况，以加深对同步辐射装置计算机控制系统的具体印象。

1. 美国 APS(Advanced Photon Source)[3,4]

该系统建于美国国立阿贡实验室(伊利诺斯州)，1990 年始建，1996 年投入使用。其加速器由一电子直线加速器、一正电子直线加速器、一正电子积累环、一增强同步器和一储存环组成，最大能量可达 7GeV，计划提供 34 条束线。

APS 的控制系统为分布式系统，包括操作员接口、网络和硬件接口。

操作员接口为基于 UNIX 的具有 X-Window 图形接口的工作站或 X-终端。

在主机和操作员工作站之间采用 FDDI 主干网，通过集线器和以太网与输入输出机箱(包括前端机)及其他硬件之间进行通信。

机箱(或 IO 控制器)提供直接控制和接口。

操作系统分别采用 UNIX 和 VxWorks，控制软件采用 EPICS。

该控制系统略图见图 3-4。

2. 法国 ESRF(European Synchrotron Radiation Facility)[3,5]

ESRF 是欧洲同步辐射装置，建于法国 Grenoble。其控制系统控制一个直线加速器、一

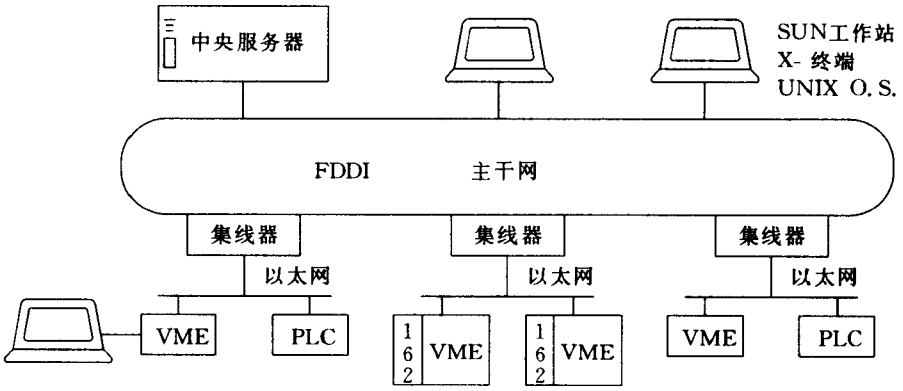



图 3-4　APS 控制系统略图

个注入同步器、一个 6GeV 储存环和四根束线。其束线控制采用与加速器控制相同的方案。

其硬件选择如下：

I/O 采用 G64 廉价接口，并用自制的现场总线与 G64 接口，VME 用于智能接口；

Ethernet 用于网络，网络主干为光纤，接到 VME 的是铜电缆；

HP9000/750 工作站用于文件服务器和进程服务器；

HP9000/720 工作站用于操作员接口。

其软件选择如下：

OS9 实时操作系统；

TCP/IP，UDP/IP 网络协议；

NFS/RPC 任务间通信；

UNIX 工作站操作系统；

Motif/X11 图形和窗口标准；

PHIGS 向量图形标准；

C 编程语言；

RTDB(机器上)，ndbm(束线上)用于配置数据库；

Oracle 用于存档机器参数的数据库。

该系统的输入输出共有 8800 个模入点、7700 个模出点、16000 位开入点和 12000 位开出点。在系统中共有 112 个 G64 机箱、52 个 VME 机箱、4 组以太光纤、6 台 HP9000/750 和 7 台 HP9000/720。

其软件的所有任务使用客户机-服务器技术用 C 语言实现。实际上软件开发分三个阶段：

(i) 在开发阶段实现：网络管理，静态数据库，设备服务器(OOP)和应用程序；

(ii) 在运行阶段加入：刷新程序，数据(动态状态)收集器和报警服务器；

(iii) 在稳定阶段加入：数据存档软件和存档数据库。

该控制系统略图见图 3-5，其中路由器用于连接不同网络。

3. 日本 Spring-8[3]

日本 Spring-8 是建于日本的同步辐射装置，其主环周长约 1500m，能量约为 8GeV，已

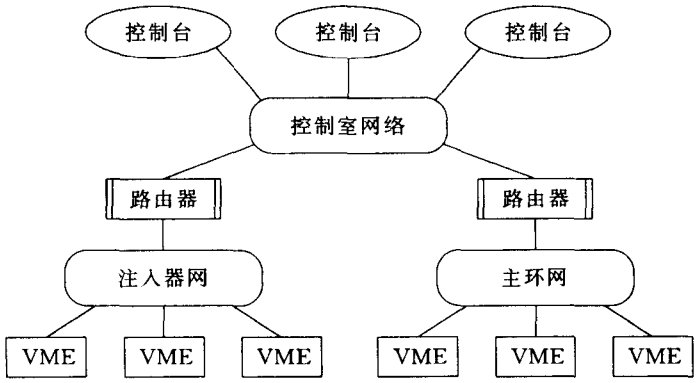



图 3-5 ESRF 控制系统略图

于 1997 年末开始试运行。

Spring-8 的控制系统采用三级计算机加两级网络系统。其中央控制机采用带 X-Window 和 Motif 的 UNIX 工作站，Linac 和主环及束线站均有本地控制站(LCS)。

其前端级采用 VME 总线计算机和 Lyner 实时操作系统。

其网络采用 FDDI 为主干网，用 Ethernet 连接控制台计算机。本地控制站通过 MAP 网实现低级通信。

该控制系统略图见图 3-6。

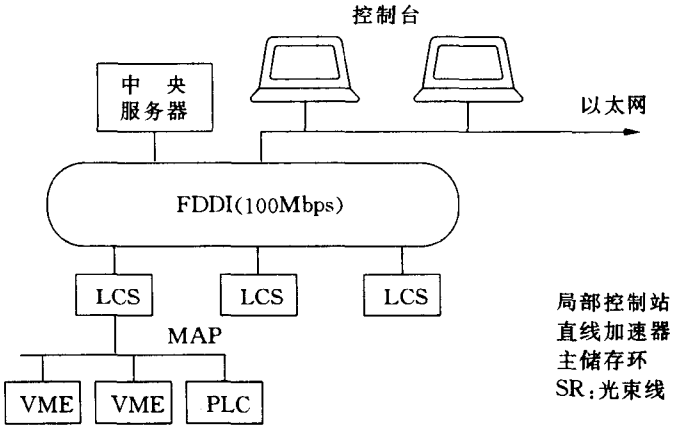



图 3-6 Spring-8 控制系统略图

4. 北京正负电子对撞机 BEPC(Beijing Electron and Portron Collider)[3,6]

该装置始建于 1984 年，建成于 1987 年，是一个高能物理实验装置，其电子能量可达 2.8GeV。除了进行高能物理实验外，该装置也可产生同步辐射，用于同步辐射的有关实验。

BEPC 的控制系统最初是一个集中式控制系统。20 世纪 90 年代进行了改建，现成为一个两级计算机加一级网络的分布式控制系统。

该控制系统硬件结构略图见图 3-7。

其中中央控制级采用具有 UNIX，X-Window 和 OSF/Motif 的 VAX4090 工作站和 X-终端作为服务器和控制台计算机。设备控制级采用了一台 VAX-4500A 和一台 Micro VAX-

Ⅱ工作站经 VCI 接口(KSC 2922-3922)与设备控制 CAMAC 机箱相接，直接进行设备 I/O 的控制和系统的在线控制。另外，采用了 PC 机对 Linac 和注入器等设备进行直控。

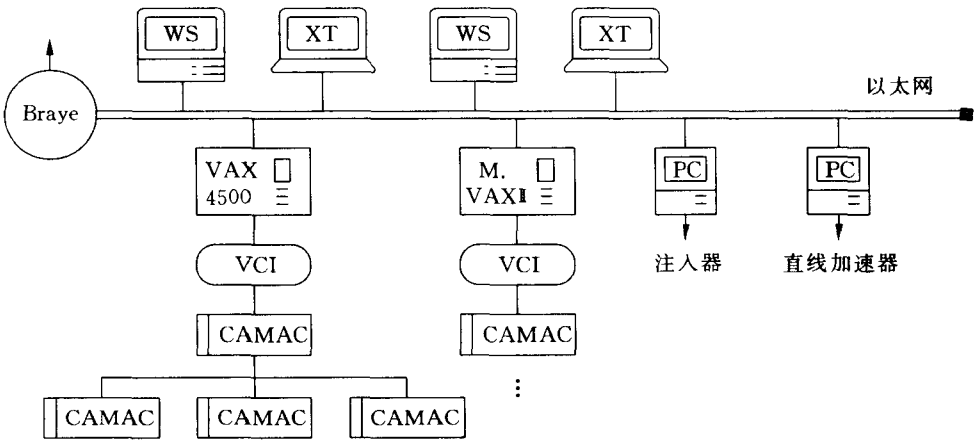



图 3-7　BEPC 控制系统硬件略图

其网络采用了 DEC 公司的以太网和 DEC Protocol 协议。

其软件结构略图见图 3-8。其中图 3-8(a)是软件总框图。上层为控制台管理软件，中间为网络通信软件，下层为在线控制软件。

其中央控制台的管理采用 12 个图形窗口以及旋钮窗口(客户机-服务器模式)。网络管理软件管理控制台与调度软件 AVTX 之间的通信及数据库的通信等。在线控制软件的结构见图 3-8(b)。其中 AVTX 为调度程序，负责各个作业的调度、与控制台管理软件通信等。应用程序包括电源、射频、真空等的控制与显示，BPM 的测量，轨道的显示等。数据库由数据库管理系统进行管理。输入输出管理程序负责所有设备的监测、控制并写入数据库。

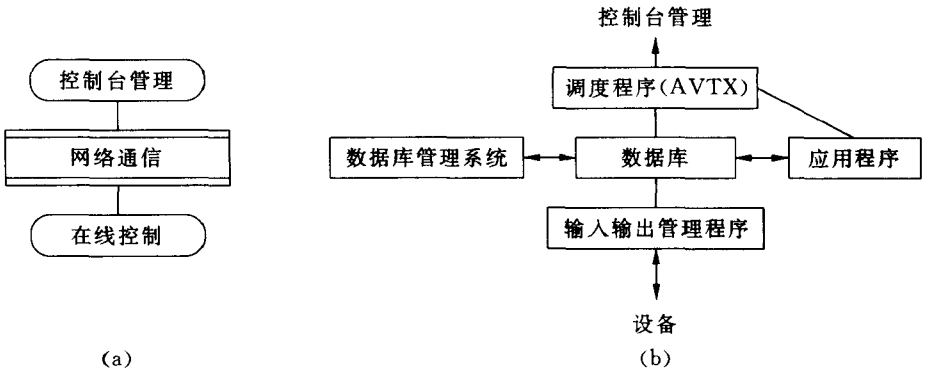



图 3-8　BEPC 控制系统软件略图

以上四个例子分别是美国、欧洲、日本和中国一流水平的同步辐射装置计算机控制系统，从中可以大致看出同步辐射装置计算机控制系统的规模与功能范围。其总体结构(多级分布式网络系统)是大致相同的，其中与某装置方案最接近的是日本的 Spring-8(该系统也是这些系统中最后设计和建成的)，这说明某装置方案有一定的先进性。如果能利用计算机硬软件更新快的特点恰当选用更强功能的计算机和有关软件，则某装置的实现也会是高水

平的。

## 第二节 同步辐射装置中电子束和光束线参数的测量和控制

同步辐射装置在运行过程中除了要用计算机控制系统对装置的各部分进行所需要的控制外，还必须对储存环中的电子束流以及从环中发射出的光束线进行频繁的测量和控制，以保证整个装置运行于良好状态。本节中我们分别讨论这两种测量和控制。

### 一、同步辐射装置的束流测量和诊断系统

同步辐射装置的束流测量系统由各种束流监视器和信号处理电子电路组成。束流测量系统在储存环注入、调整及运行过程中起着非常重要的作用。

对于第三代同步辐射加速器更是需要经常对有关的束流参数如位置、流强、截面、振荡频率等进行精确的测量，以便整个系统能高质量高效率地运行。

同步辐射装置束流测量系统的设计原则有以下几条：

- 尽可能采用统一的商品化的部件和插件，以降低成本和便于维护；
- 有足够大的测量动态范围和恰当的测量精度和测量速度；
- 测量设备对束流的干扰和束流监视器的耦合阻抗应当减到最小；
- 可以在中央和本地两级对测量子系统进行计算机和手动控制；
- 利用计算机网络进行中央和本地控制室之间的数据传输和资源共享。

SSRF 将尽量采用在世界上第三代同步光源实验室中获得成功的束流测量设备和测量技术。

表 3-3 列出了某装置中将采用的测量监视器和子系统及其主要功能。下面分别予以讨论。

**表 3-3 某装置储存环的各种监视器和功能一览**

| 监视器类型 | 数 量 | 功 能 |
|---|---|---|
| 束流位置监视器(BPM) | 220 | 束流位置测量 |
| 直流电流变压器(DCCT) | 1 | 平均束流强度测量 |
| 条形电极 | 3 | 自由振荡频率测量，束流横向振荡阻尼 |
| 荧光靶 | 8 | 注入束流位置及形状监测 |
| 壁电流监视器 | 1 | 束团电流测量 |
| 束流损失监视器 | | 电子束流损失测量 |
| 光束线监视器 | 1 | 光束线形状监测，横截面和束团长度测量 |
| 光束线导引系统 | | 稳定光束线位置和角度 |
| 束团反馈系统 | 2 | 克服每个耦合束团的不稳定性 |

1. 束流位置监视器

束流位置监视器(BPM)通常采用静电感应式的四钮扣型电极。因为这种形式的探头所

占纵向空间很小，其耦合阻抗较小，而且结构简单、造价低廉。

这种束流位置监视器的原理大致如下：

在储存环内横截面的水平方向和垂直方向上分别安装一对钮扣型（圆型）电极，如果束流位置在正中心，则两对电极均无感应电位差。如果束流在某个方向上位置偏离中心，则在该方向电极对上会感应出与位置偏离成正比的电位差（一级近似）。因此，根据测得的两个电位差即可判定束流的位置。

电极通过电极电容与束流耦合。为从电极引出其束流感应信号，电极与束流真空盒要有良好的绝缘及超高真空密封性能，并且便于与同轴电缆连接。一般采用商品化的超高真空密封穿墙同轴电缆用接插件将电极固定在真空盒上，电缆接头为SMA型或N型。电极信号通过同轴电缆及多路开关被依次切换到信号处理电子电路。钮扣直径约为15mm，可在大束流强度下减少束流拾取功率。为改善测量精度，每个BPM单元的机械形变和装配误差应当减到最小。

在某装置的储存环中将共安装220个BPM，其中200个BPM将被安装在靠近环的Q铁的位置上，另外20个安装在插入件的两端。BPM相对于对应Q铁的位置在安装之后进行测量，这些数据可被用于校正测量到的束流位置。BPM在安装到储存环之前必须对探头进行4个电极感应电压与束流位置的有关系数的标定。在储存环实际运行中，根据感应电压，通过这些系数以及前述的探头的准直数据即可求出各点的束流实际位置。

BPM的信号处理电子电路分成四个相同的子系统，它们位于环绕储存环的四个本地控制室内。在每个子系统中用一个前端计算机（FEC）控制测量程序。这些前端计算机连接到一台用作BPM服务器并且存放所测轨道数据的计算机上。

第三代同步辐射装置对BPM测量提出的要求是：分辨率0.02mm，精度0.03mm。为了达到0.02mm的分辨率和优于10μm的测量精度，BPM的信号处理电子线路应采用窄带型系统，如图3-9所示。它包括三级超外差式放大电路和一个同步检测电路。四路完全相同的信号处理电子电路可以并行处理同一个BPM的四个电极信号以提高测量速度。由于四路并行放大电路增益的不对称造成的测量误差，可通过向放大器输入一标准校正信号来修正。所有这些测量和误差修正都是通过专用的前端计算机（FEC）来完成的。

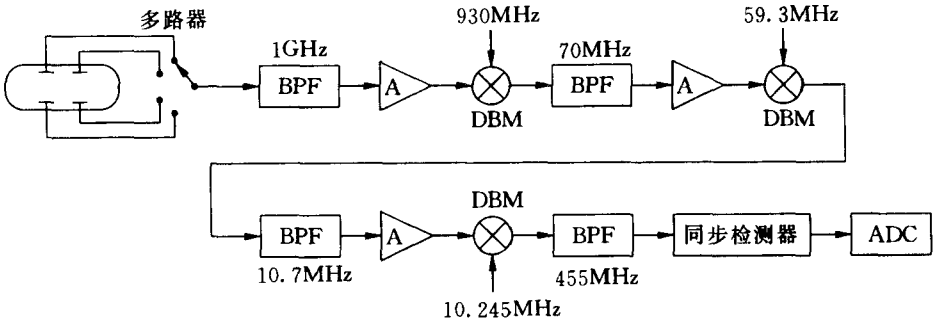



图3-9　BPM电子线路

2. 直流电流变压器

直流电流变压器（DCCT）提供了对束流平均流强的一种绝对测量手段，同时可以用来确定束流的寿命。DCCT已有商品化产品，其典型设计值是：流强范围0～500mA，线性0.001%，分辨率5μA，频率响应范围DC-50kHz。

DCCT 的原理如图 3-10 所示。DCCT 包括一对尺寸、磁特性完全相同的磁环，上面绕有多种绕组，其中激励绕组串联绕在两个环上，每环匝数相同、方向相反。低频振荡信号通过激励绕组对两个磁环作反向激励，使它们达到饱和。当无束流通过磁环时，整个探头处于零磁通状态，绕在两环上的感应绕组无信号输出；当有束流通过磁环时，将破坏探头原有的零磁通状态。可以证明，这时感应绕组输出信号中，激励信号的二次谐波分量正比于束流强度的平均值，因此可通过同步解调器将此二次谐波分量积分放大，然后送入反馈绕组，用以抵消由束流产生的磁通，使探头达到新的零磁通状态。通过测量反馈绕组的电流便可换算出束流平均强度。

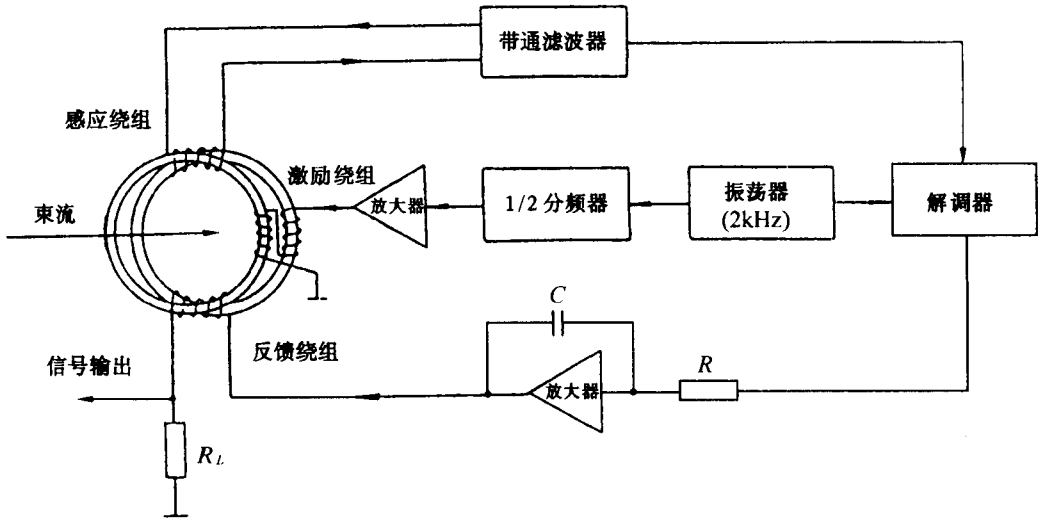



图 3-10 DCCT 工作原理

3. 条 型 电 极

条形电极(stripline electrodes)用来作为测量束流横向和纵向振荡频率的接收电极和激励电极，同时也用在束流振荡阻尼系统中。

条形电极与真空管壁形成的特性阻抗为 50Ω，两端通过超高真空穿墙子与 N 形电缆插座相连。从原理上讲，条形接收电极是一种束流位置探头，但比钮扣型电极有更高的测量灵敏度。该探头在水平和垂直两个方向上各有一对条形电极。电极下游的输出端接 50Ω 匹配负载，束流感应信号从电极上游的电缆插座引出。通过三个高频混合组件(如 ANZAC 公司的 H-9)可分别得到水平和垂直两个方向信号的差以及四路信号的和。差信号用来测量束流横向振荡频率及用在束流横向阻尼系统中，和信号则用来测量束流纵向振荡频率。

4. 荧 光 靶

荧光靶(PR)是观察注入束即束流进入储存环后第一圈的位置及形状的最简单但又是最有效的一种工具。这是一种阻挡型的探头，平时靶片不会挡住束流，工作时靶片通过气动执行器伸进束流轨道，靶片平面与束流横截面呈 45°夹角。高能电子轰击荧光靶片时产生可见光，用摄像机把光斑在靶片上的位置和形状转化为视频信号，送中央控制室显示。

在某装置中共使用八个荧光靶。它们由在中央控制室中控制的压缩气泵控制器或步进电机驱动。靶片上形成的束像的视频信号也在控制室中由视频监视器显示。

5. 壁电流监视器

壁电流监视器(wall current monitor)被广泛应用于带电粒子束的诊断。在某装置环中使用一个宽带壁电流监视器测量单个束团的强度并得到有关粒子在束中的时间分布的知识。

图 3-11 表示壁电流监视器的横截面。一个壁电流监视器基本上由一个沿着导电束管的阻隙组成。在管中运动的电子束沿着管的内表面感应出一个相反的像电流。当这个像电流通过壁电流监视器的隙阻时产生一个电压信号，绕着阻隙放置着一个环形铁氧体磁芯。在电子束和隙阻之间的陶瓷真空封接允许监视器部件放置在真空之外。监视器部件需要一个电气屏蔽罩覆盖以防止电磁噪声干扰测量。来自四个环绕隙的方位等间距放置的 SNA 型接收连接器的信号被混合叠加以消除对束流位置的依赖。叠加信号用宽带同轴电缆送到控制室。

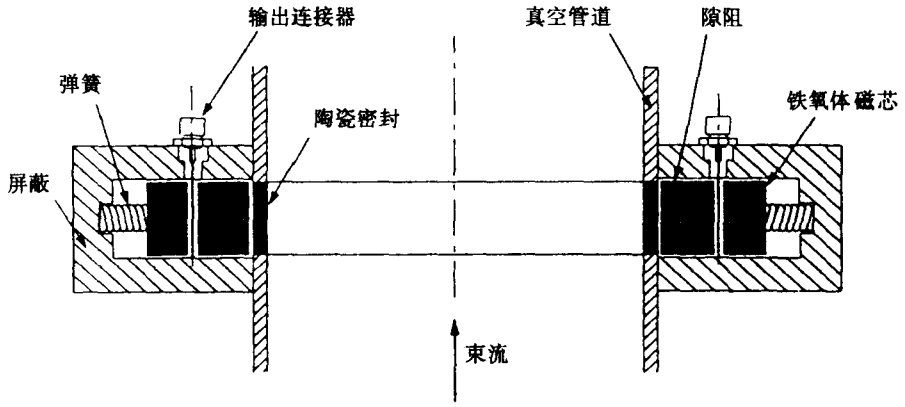



图 3-11　壁电流监视器原理图

6. 束流损失监视器

在某装置环中的若干位置将安装束流损失监视器(BLM)以检测和帮助定位由于注入过程中束流不稳定、真空变坏和离子陷阱等引起的任何可能的过分的束流损失。可以选用光电管(如 Hamamatsu 公司的 R5600 系列光电倍增管 PMT)作为束流损失监视器。R5600 系列的 PMT 具有放入 10mm 长和 15mm 直径的 T0-8 金属盒内的超小型尺寸，因此该探测器可以方便携带并放置在 SSRF 环的任何战略位置。PMT 甚至在高损失率下仍给出很宽的动态范围和线性响应。

## 二、同步辐射装置中电子束团的反馈控制系统

由计算可知，最危险的耦合束团模式的增长时间在纵向和横向上均比辐射阻尼时间快得多。所以，首先应当减少由于强的射频腔模式而产生的束流阻抗，以使得所要求的反馈阻尼率变得实际并使反馈系统的成本变得经济。

因为特定的不稳定模式的细节是未知的，因此要使用逐个束团的反馈系统。该系统将从每个振荡的束团检测到的信号反馈给同一个束团。为了在逐个束团反馈系统中反馈所有可能的耦合束团模式，电子电路必须有至少为束团频率一半的带宽，即

$$\Delta f \geqslant \frac{1}{2} f_B = \frac{1}{2} B f_0 = \frac{1}{2} \times 576 \times 0.868 = 250(\mathrm{MHz})$$

其中 $B = 576$ 是无隙的束团数。

反馈系统基本上由三部分组成：束流检取部分，信号处理部分和突跳器部分。图 3-12 是某装置储存环的逐个束团反馈系统的方框图，其中突跳器(kicker)是改变电场以改变电子束团位置的部件。

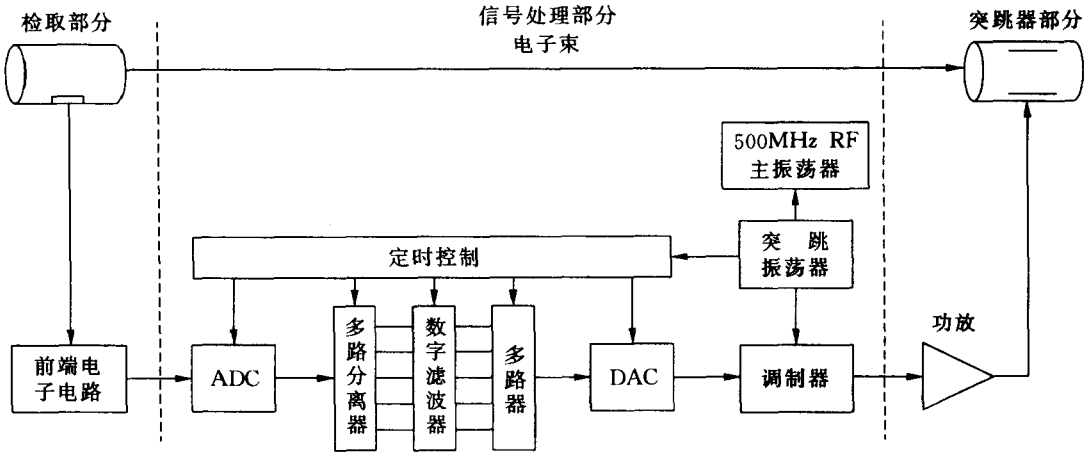



图 3-12 某装置储存环逐个束团反馈系统方框图

1. 束流振荡检测

(i) 纵向：纵向束团振荡检测的前端电子电路的方框图见图 3-13。相位振荡检测在一个双平衡混合器(DBM)中实现。束流产生的单脉冲信号被送到 DBM 的射频(RF)输入端。DBM 的 LO 输入端连到主振荡器，该主振荡器相位锁定于环的射频系统且频率为 2.5GHz(是射频频率的 5 倍)。检测频率的选择是在灵敏度和动态范围之间折中的结果。

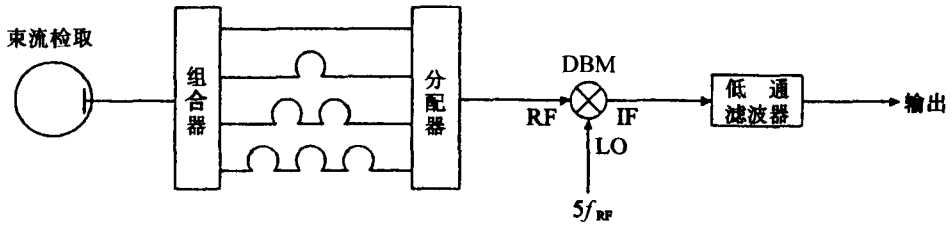



图 3-13 纵向反馈系统的前端电子学电路框图

(ii) 横向：图 3-14 是表示横向系统的前端信号处理电子电路的方框图。来自两个相反的检取电极的信号通过压控衰减器被加到一个宽带混合结。从闭轨检测器得到正比于 COD 的信号，该闭轨检测器微分地控制衰减器，使得 COD 在输出信号中消失。

2. 信 号 处 理

(1) 纵 向

对于信号处理电子电路，设计采用基于数字技术的 PEP Ⅱ 纵向逐个束团反馈，其束团频率从 238MHz 到 250MHz 变化。除了数字滤波器图 3-12 的所有部分工作于 500MHz 的时钟频率。该滤波器用一组数字信号处理器(DSP)实现，使用多路分离器和多路器它可以工作于较低的频率。反馈算法使用降低采样率的有限冲击响应匹配滤波器。降低采样率的概念

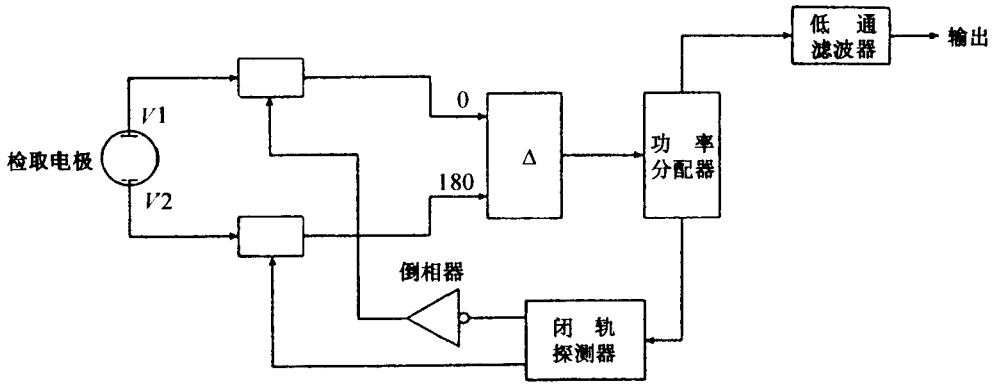



图 3-14　横向反馈系统的前端电子学电路框图

是由 PEP Ⅱ 反馈公司的 R&D 小组提出的。使用这种降低采样率技术，DSP 的总数可以大大降低。

(2) 横　　向

因为横向束团振荡频率大于采样频率的一半即 $f_0/2$，不能使用降低采样频率技术，这样将需要几千个 DSP，因此数字滤波方案是不适合的。KEKB 开发的由快速硬件逻辑电路组成的很简单的两分支有限冲击响应滤波器可被采用于某装置的横向逐个束团反馈系统的信号处理。

3. 突跳器和功率放大器

(1) 纵　　向

突跳器的结构具有 $M$ 个 1/4 波长漂移管由半波延迟线串联而成。突跳器中心工作频率为 1GHz。一个四串联 ($M=4$) 突跳器单元具有分流阻抗 $R=1600\Omega$。3dB 频带宽度应大于 $f_B/2=250\text{MHz}$。如果忽略辐射阻尼，每圈所要求的阻尼电压 $V$ 可用下列公式予以评估：

$$V_{K/\!/}=2\alpha_{FB}T_0\Delta E/\mathrm{e}$$

其中 $\alpha_{FB}$ 是所要求的反馈阻尼率，$T_0$ 是旋转周期，而 $\Delta E$ 是用电子伏特表示的能量误差。假设 $\alpha_{FB}=1/\tau_{FB}=1000\text{s}^{-1}$，而 $\Delta E/E=0.1\%$，则总的突跳电压为 $V_{K/\!/}=5069\text{V}/$ 圈。

500W 功率放大器已商品化。每个突跳器单元使用两个这种放大器可提供每单元 1780V，共需要三个突跳器单元。

(2) 横　　向

条型电极是最流行的横向突跳器。条型突跳器的横向分流阻抗由公式

$$R_{S\perp}=2Z_C\left(g_\perp\frac{l}{a}\frac{\sin kl}{kl}\right)^2$$

给出。其中 $Z_C=50\Omega$ 是条型电极的特性阻抗，$g_\perp\approx1$ 是电极覆盖因子，$a$ 是两个相反电极的半隙，$k=w/c$ 是在 1/2 束团频率 $f_B/2$ 内的波数，而 $l$ 是条型电极长度。从这个表达式可以看到对于较长的条型电极长度 $l$，分流阻抗是较大的。但是，$l$ 不能大于 1/4 波长(在 $f_B/2=250\text{MHz}$)，即 $l<0.3\text{m}$。假设 $l=0.3\text{m}$ 且 $a=30\text{mm}$，分流阻抗在低频时为 10kΩ，在 250MHz 频率时为 4kΩ。所要求的总突跳电压为：

$$V_{K\perp} = 2\alpha_{FB}T_0\frac{E}{e}\frac{\Delta x}{\sqrt{\beta_P\beta_K}}$$

其中 $E$ 是束流能量(eV)，$\Delta x$ 是最大振荡幅度，$\beta_P$ 和 $\beta_K$ 分别是检取位置和突跳位置的 $\beta$ 函数。假设 $\beta = 10\text{m}$，$\Delta x = 1\text{mm}$ 且 $\alpha_{FB} = 1000\text{s}^{-1}$，要求的横向突跳电压为 507V/圈，一个功率为 32W 的功率放大器就足够驱动突跳器了。

## 三、同步辐射装置中同步光束线的监测和控制

在环形加速器中储存的高能带电粒子辐射出的同步光是一种重要的束流诊断和束流测量的手段。由于电子束团在储存环内接近光速运动，同步光脉冲的长度和横截面几乎同电子束团相同。同步光的波长范围很宽，通常是用可见光对束流进行观测，但用 X 射线进行束团横向尺寸测量可得到更高的分辨率。

1. 同步光束线监测系统

束流从储存环弯转磁铁发出的同步光通过一个位于真空盒内的水冷铍镜的反射，从石英窗引出束流真空盒，到达测量站。所有光学元件和探头均置于测量站暗室的光学平台之上。这些光学元件包括各种透镜、反射镜、分光镜、滤光镜及光学支架，以适应各种测量的需要。其中，TV 摄像机用来监测光斑形状；二维光电二极管阵列用来测量束团的横向尺寸，分辨率可优于 20μm，如美国 EG&G 的 Reticon。条纹相机用来测量束团单次通过的长度，分辨率可达 2ps，如日本 Hamamatsu 公司的 C5680-11 型条纹相机；多次通过的平均束团长度可用快速微通道管和采样示波器系统来测量或用束线频谱的实时束团长度监视系统测量。

2. 光束位置反馈系统

在同步光的实际应用中，有些实验对光束的位置稳定性有很高的要求。如要求光斑在实验站的位置漂移小于几十微米甚至更低，而这种漂移通常可达几百微米以上。光束位置的漂移是由各种机械振动、储存环磁铁电源的不稳定性以及其他噪声引起的，解决的办法是在这些光束线上采用光束位置反馈系统。

同所有的闭环反馈系统类似，光束位置反馈系统包括三个主要部分：传感器即光束位置灵敏探头，调节电路和执行器即二极校正磁铁。位于光束线上的高分辨率光束位置灵敏探头(位置分辨率可达几微米)，将位置误差信号送至调节电路，在这里完成对信号的各种处理，如电压放大、相位校正、去耦(如果需要)、凸轨比计算、功率放大等，其输出信号用来控制校正磁铁电源。

整个系统的闭环带宽从 DC 到几十赫兹。通过改变系统的基准电压值，分别对发光点处电子束的位置和角度进行调整。

图 3-15 给出一个光束线自动控制系统略图。该系统使用四个校正磁铁以及水平和垂直平面上的两个光束线位置监视器。

高精度位置敏感的光束线监视器 $M1$ 和 $M2$ 可提供微米范围的位置测量精度。来自监视器的四个光电流用电流放大器和 $\Delta/\Sigma$ 电路变换成两个位置依赖信号。这两个光束线位置信号用于形成一个四校正器局部轨道隆起。闭轨道校正磁铁及其具有分离控制输入的电源用于光束线校正，因此光束线控制叠加于全局轨道校正之上。为确保在系统带宽上轨道隆起

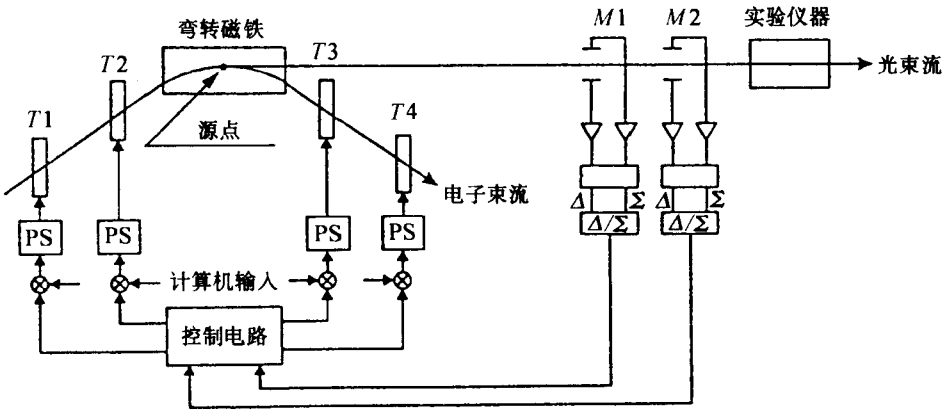



图 3-15　光束线自动导引系统略图

的局部性，四个磁铁和电源电路的频率响应应当相同。磁铁的铁芯应用低磁滞钢的薄片叠层制成。该系统能实现频率直到 20Hz 的电子束轨道的低幅度控制。

## 参 考 文 献

[1] 北京正负电子对撞机国家实验室."中国光源"可行性初步研究报告. 北京:1995

[2] Synchrotron Radiation Working Group. *Shanghai Synchrotron Radiation Facility—Concept Design Report*. Shanghai: 1996

[3] 赵藉九. 同步辐射装置控制系统内部报告. 上海:1995

[4] McDowell W, Knott M, Kraimer M. *Nuclear Instruments & Methods in Physics*, Research Section A, 1994, **352**(1～2):13

[5] Götz A, Klotz W-D, Herve C, et al. *Nuclear Instruments & Methods in Physics*, Research Section A, 1994, **352**(1～2):22

[6] Zhao J, Yan Y, Zhan M, et al. *Nuclear Instruments & Methods in Physics*, Research Section A, 1994, **352**(1～2):158

[7] Jan G J, Chen J S, Wang C J, et al. *Nuclear Instruments & Methods in Physics*, Research Section A, 1994, **352**(1～2):33

# 第 二 篇

## 同步辐射的实验方法

# 第四章　同步X射线散射

胡家璁

## 第一节　前　　言

当X射线穿透某一物质时，由于它和物质的相互作用，可以产生相当复杂的结果。其中主要有入射光子发生的各种吸收透射、汤姆逊散射、光电效应、俄歇效应和荧光效应等[1]。在本章中主要讨论X射线的散射，而散射主要有相干散射和非相干散射，汤姆逊散射和异常散射等属相干散射，而康普顿散射和由光电效应导致的荧光X射线散射则属于非相干散射。由点阵型晶体产生的相干散射即为衍射；而大量的物质体系，例如气体（从波义耳气体、非理想气体到气-液临界相）、溶液（从极稀溶液、半稀溶液、亚稀溶液、浓溶液到凝胶）、液晶（从近晶型、向列型到胆甾型）、非完善结晶（包括蕴晶、近晶、第一类和第二类晶格畸变不同的结晶等）、相分离体系（包括表面层、界面层与各种复杂形态的相分离体系、微相分离体系等）等都会产生各种X射线散射，例如广角散射（$2\theta \approx (10^\circ \sim 140^\circ)$）、小角散射（$2\theta \approx (0.2^\circ \sim 10^\circ)$）、极小角散射（$2\theta \approx (0.00057^\circ \sim 1^\circ)$）、共振与非共振磁散射、正常康普顿与磁康普顿散射、拉曼与共振拉曼散射以及核共振散射等[2]。迄今为止，X射线散射仍是确定物质体系中原子位置的唯一有效方法，但在常规的X射线散射测定中，散射强度与衍射强度相比，既弱又弥散，前者小于后者可达$10^6$量级；进而，由于常规X射线的入射强度尚不够高，所以就是对某些蛋白质晶体的衍射测定，亦感到强度仍不够，样品要求较多，测量时间较长，尤其对具有活性的生物大分子，其结构稳定的寿命并不长，这时，对前者散射的测定和对后者衍射的测量就难以实现，从而阻碍了人类对物质世界与生命世界更深入的认识。

20世纪80年代以来，由第二代与第三代同步辐射源所产生的高强度、低发散度、线偏振或圆偏振、宽频谱、脉冲性、小光斑X射线，促使X射线散射的研究大大地跨前了一步[3]。例如，同步辐射产生X射线的强度要比12kW阳极转靶的高$10^6 \sim 10^9$量级，原来条件不能做的散射研究，现在已提到议事日程上来了；目前，各同步辐射装置的X射线散射实时跟踪测量已短至毫秒，秒级时域测量已很普遍，有的已可快到50ps（皮秒），这使X射线结构的研究从静态进入了动态，从常速进入了高速[3]；对试样的数量要求也从常、微量的毫克减少到超微量的亚皮克（sub-pg）；对试样的尺度要求从毫米、厘米减少到微米、亚纳米（sub-nm），例如，掠入射研究已可薄至单层分子，甚至亚单原子[3]；多波反常散射可以“显影”或“隐影”材料中某些元素的散射；偏振X射线散射已对各种磁性材料开展了深入的结构研究等[4]。所有这些在原来常规X射线源上不能做到的事情，现在应用同步辐射源正逐步得以实现。

因此，世界各先进国家都在第二代与第三代同步辐射源上建立各种X射线散射的实验线站，开展着涉及物理学、化学、生物学、生命科学与医学以及各种材料科学等各个领域的广

泛研究[5]。

## 一、国际上建有X射线散射线站的同步辐射装置

中　国　北京正负电子对撞机(Beijing Eletron-Positron Collieder,BEPC,属第一代光源,1990运行);

上海同步辐射装置(Shanghai Synchrotron Radiation Facility,SSRF,属第三代光源,21世纪初运转)[6];

台湾新竹同步辐射研究中心(Synchrotron Radiation Research Center,SRRC,属第三代光源,1992运转)[7]

美　国　阿贡国家实验室(Advanced Photon Source,Argonne National Laboratory,APS,属第三代光源,1996运转)

布鲁克海文国家实验室(National Synchrotron Light Source,Brookhaven National Laboratory,NSLS,属第二代光源,20世纪80年代运转)

加里福尼亚大学洛伦兹-贝克莱实验室(Advanced Light Source,Lawrence-Berkeley Laboratory,University of California,ALS,属第三代光源,1993运转)

康乃尔大学高能同步辐射源(Cornell High-Energy Synchrotron Source,CHESS,20世纪90年代升级运转)

斯坦福大学同步辐射实验室(Stanford Synchrotron Radiation Laboratory SSRL,20世纪90年代升级运转)[7]

欧　洲　同步辐射装置(European Synchrotron Radiation Facility ESRF,属第三代光源,1992运转)[8]

英　国　同步辐射光源(Synchrotron Radiation Source,SERC,属第二代光源,1981运转)[9]

法　国　同步辐射实验室(Laboratoire pour l' Utilisation du Rayonnement Elctromagn-etique,LURE,属第三代光源,1985运转)[10]

德　国　同步辐射实验室(Hamburger Synchrotronstrahlungslabor,HASYLAB-DORIS,属第三代光源,20世纪90年代运转)[11]

意大利　同步辐射装置(Synchrotron Radiation Facility at Frascati,SRFF-ADONE,20世纪80年代升级运转)[12]

俄罗斯　科查托夫同步辐射装置(I. V. Kurchatov Institute of Atomic Energy,Synchrotron Radiation Facility,SIBERIA,20世纪90年代升级运转)[13]

日　本　光子工厂(Photon Factory,PF,属第二代光源,1982运转)[14]

超级光子源(Super Photon Ring-8,Spring-8,属第三代光源,1997运转)[15]

在上述所举同步辐射的X射线散射线站均属硬X射线,$\lambda = 0.25 \sim 2.5$Å(1Å = 0.1nm),对于软X射线散射线站在本章中未予介绍。

## 二、同步X射线散射线站的科学目标

一般而言,对通用型X射线散射线站,其建站目的是以大量的散射研究作为重点,并能

扩充与顾及其他有关的散射以及衍射；对于一些特殊的散射，亦可以专门设置线站。据此，建立线站可概括为四个方面，但亦可扩展用于其他的科学目的。

(i) 广角 X 射线散射(WAXS)，可以扩充或另行专设磁散射、漫散射、康普顿散射、拉曼散射、核共振散射等。

(ii) 小角 X 射线散射(SAXS)，以及极小角 X 射线散射。

(iii) 掠入射 X 射线散射(GIS)，包括共面散射与异面散射，固体与液体表面的散射等，以及反射率的测量和反射镜的临界角测量等。

(iv) 多波 X 射线异常散射(MWXS)，"显影"或"隐影"某元素，可扩充用于衍射吸收精细光谱(DAFS)与白光形貌术(WRT)。

简言之，前三者所需光源为单色光，$\lambda$ 在 0.25 ～ 2.5Å 或 4Å 之间，异常散射则需用某元素原子吸收边前后的不同单色光；而 DAFS 则需用某元素原子吸收边附近可进行能量扫描的 X 射线连续光；白色形貌术可用连续光。若散射实验单色要求不高时，则可增大带宽(从 $10^{-4}$增至 $10^{-3}$)，这样可以获得较强的光通量。

## 三、同步 X 射线散射线束的布置

线束按双晶单色器和双聚焦、或非聚焦反射镜体系可分为三种布局方案，但不论哪种布局都是为了获得白色光或不同波长的单色光、准直或聚焦、改变光线的位置作不同光路传播以及抑制谐波，光路所需的真空($10^{-6}$Torr，1Torr = 133.322Pa) 与狭缝的目的是为了降低吸收以及寄生散射，为了防止光学元件表面的辐射损伤，除了真空外亦可以充以 He 气以及水冷。

三种 X 射线散射的光路布局现依次图示于下：第一种，单色器与反射镜依次配置(图 4-1(a))；第二种，反射镜与单色器依次配置(图 4-1(b))；第三种，单色器配置于两块反射镜之间(图 4-1(c))。

图 4-1(a)是法国 LURE-DCI D 23 线站，其科学目的是用于材料科学与蛋白质结晶学，即可以进行漫散射和粉末衍射，亦可进行磁散射和尺寸小于 100$\mu$m 晶体结构的测定。为此双晶箭形水平聚焦单色器可以增加辐照的亮度，可比双晶平面单色器获得增益为 10(对 8keV 能量)，这有利于漫散射测定；而双反射镜则可起低通滤波器的功能，达到拒收谐波的作用。

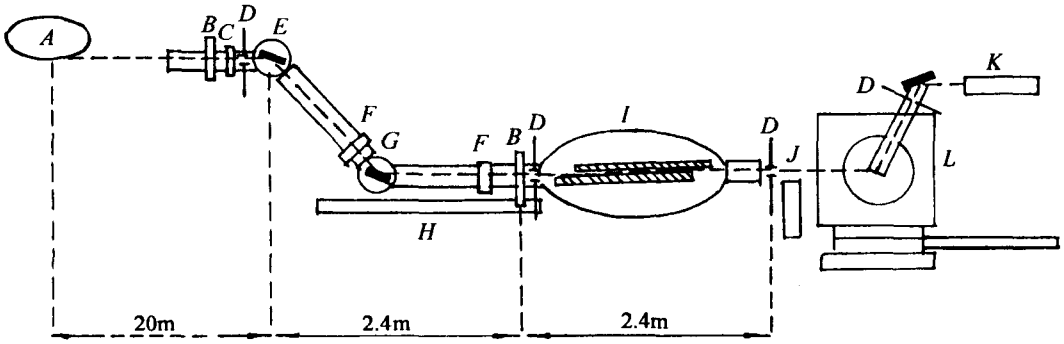
图 4-1(b)是日本 Spring-8 DSE 线站，其科学目的是用于各种漫散射，其中包括 Compton 散射、热漫散射、荧光散射和寄生散射等，并应将它们从混杂的散射中分辨出来，所以光源要求是高强度与高分辨，并能使试样在环境变化时(例如，温度、压力、磁场、气氛、辐照等)作出动态的在场测定。为此光源采用垂直波荡器，双反射镜为了截至高能辐射，双晶单色器则用于箭形聚焦。

图 4-1(c)是日本 Photon Factory BL3A 线站，其科学目的可用于衍射与散射实验，其光路中将箭形水平聚焦双晶单色器 $E$ 配置于抛物面型垂直准直反射镜 $D$ 与抛物面型垂直聚焦反射镜 $F$ 之间，目的为了通过调节三者可以获得白光、单色光、高准直白光或单色光、垂直聚焦的白光或单色光、水平聚焦的单色光以及针点形单色光等。

对于硬 X 射线散射，光子能量大于 3keV 直至 200keV，波长范围为近 0.06～4Å，通常

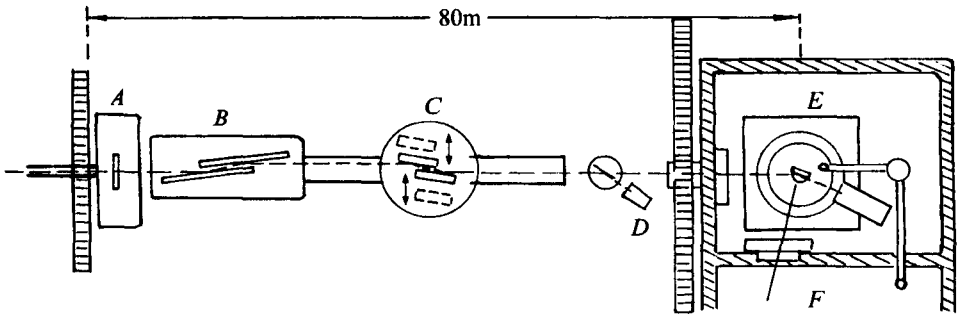
是应用弯转磁铁、超导弯转磁铁、扭摆器或多极扭摆器作为插入件来获得。

为了聚焦X射线，要使用弯曲柱面反射镜或弯曲环面反射镜，其目的是实现水平与垂直两个方向将X射线以同于光源的大小，聚焦在样品或探测器的位置处。这种反射镜的另一作用是吸收或滤掉不需要的高能量光子，以使单色器晶体上受到的辐射热降低。[4,19,20]



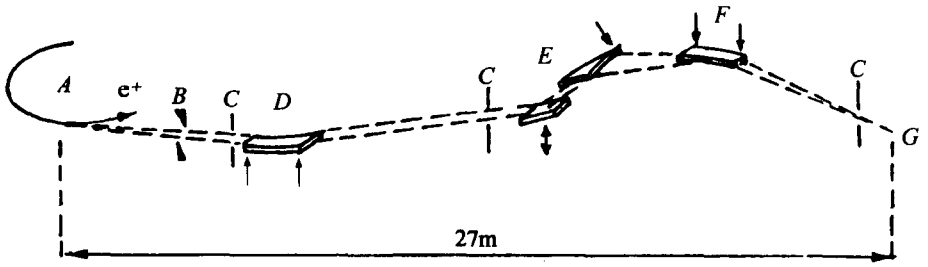

(a) 法国 LURE-DCI D 23 线站光路配置图[16]

*A*. DCI 储存环 *B*. 快门 *C*. 滤光器 *D*. 狭缝 *E*. 第一平面单色镜 *F*. 电离室 *G*. 第二弯曲单色镜 *H*. 平动导轨 *I*. 双重反射镜 *J*. 监视器 *K*. 探测器 *L*. 6-圆 Huber 测角器




(b) 日本 Spring-8 DSE 线站光路配置图[17]

*A*. 蔽光器和滤光器 *B*. 双重反射镜 *C*. 双晶单色器 *D*. 监视器 *E*. 多功能衍射仪 *F*. 附属设备，如冷却、射线辐照等




(c) 日本 PF-BL 3A 光路配置图[18]

*A*. 储存环 *B*. 线束位置监视器 *C*. 狭缝 *D*. 垂直准直反射镜 *E*. 双晶单色器，水平聚焦 *F*. 垂直聚焦反射镜 *G*. 三轴四圆衍射仪

图 4-1 X射线散射的三种光路配置

单色器是向某确定的出射方向给出在某能量范围内可变的单色X射线，可变能量的范围根据需要可作选择。

狭缝所起的作用是阻挡来自各种光路器件所产生的寄生散射，当然亦为限制光源尺寸而使用。

单色X射线的出射窗应与光源的高度相同，其目的是易于获得"白色"X射线。X射线的聚焦距出射窗为500mm，其位置略高于窗口，这种配置目的有二：首先，可以实现在样品位置1：1的聚焦；其次，样品的位置就偏离了高能射线的路径，这种射线是来自于储存环中损失的电子。

快门所起的作用是截断与开通光束线，当然亦可用以控制辐照的时间，这在高速测量中尤为需要。

光路安装机械位置的误差应小于10μm，建筑位置的稳定度应为0.3mm·$(10m)^{-1}$·$y^{-1}$，振动振幅小于1μm。

通常主线束的发射角约为30mrad，每条主线束再经多个带有矩形孔隙的不锈钢管（如长为200cm、直径为31cm即为PF的规格）分为多个分支线束。例如：PF的BL-10主线束就分为*A*、*B*、*C*三条支线束，它们分别用于通用散射、EXAFS与单晶衍射。而主线束与支线束之间则用Be窗隔开，Be膜的厚度约为0.2mm，Be窗亦用于封闭光路的真空，薄能透过X射线，厚能具有需要的机械强度与热传导。光路的真空可低于储存环（环真空为$10^{-10}$Torr），约为$10^{-6}$～$10^{-7}$Torr，为了保证反射镜等光学器件的洁净，这一真空度是必须的。

## 第二节　X射线散射的物理学基础

X射线是波长介于紫外线与γ射线之间的电磁波，波长约为0.01～100Å，当然它亦具有波粒二重性。硬X射线（$\lambda=0.05\sim1$Å）穿透力极强，常用于金属探伤与医用透视；软X射线（$\lambda>1$Å）中，$\lambda=0.5\sim2.0$Å的波段被用于无机晶体和小分子有机晶体的结晶结构的研究，因这一尺度恰在原子间与分子间的间距范围，$\lambda>2$Å以上至100Å则可用于研究生物大分子的晶体结构。若波长太短，例如$\lambda<0.5$Å，则晶格点阵的衍射集中于低角度区，不易分辨；若波长太长，例如$\lambda>2.5$Å，则X射线途经空气和试样时，吸收严重，不利测量。现在同步X射线源发展以后，由于其强度、准直、偏振、连续谱、小线束等突出的优点，$\lambda$在0.5～3.5Å之间亦被视为硬X射线区，并且$\lambda>4$Å的软X射线也可用于生物大分子的结构研究。

关于X射线的折射与反射在前文中已有介绍，而关于X射线的吸收则与其产生的光电效应、俄歇电子、荧光效应、康普顿散射、热效应、电离效应、化学效应等均有关联，就X射线散射而言，可分为相干散射与非相干散射，汤姆逊散射即为相干散射，康普顿散射是被吸收了一部能量所产生的散射，故属于非相干散射，由光电效应导致的荧光X射线散射亦为非相干散射，而异常吸收散射则仍属相干散射。由散射和吸收导致透射X射线强度的降低中，散射的比例是较小的。

## 一、汤姆逊散射[21]

汤姆逊散射来源于入射X射线的电磁场诱发辐照体原子中电子作强迫振动，其频率与入射电磁波的频率相同，电子振动获得的加速运动按经典电磁场理论就会辐射出与入射电磁场波长相同的电磁波，这种次级电子辐射将向四面八方散射出去，当辐照体中有大量电子受到同样频率的入射光子激发时，它们的次级辐射频率也都相同，但各个电子在辐照体中所处的位置是各不相同的，所以由它们所产生的具有同样频率的次级散射是存在相干性的，因此汤姆逊散射是X射线在晶体和非晶体中产生衍射和散射的物理基础，也是用来研究它们凝聚态结构的重要手段。

1. 一个电子的X射线散射

若入射X射线在点$O$(图4-2)被一个电子散射，则在空间任一点$P$处得到的次级散射强度$I_e$将与入射X射线的强度$I_0$、$OP$的距离$R$、散射方向$OP$与入射线在$O$点的电场$E_0$之间的夹角$\alpha$有关：

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \tag{4-1}$$

$$I_0 = E_0^2 \tag{4-2}$$

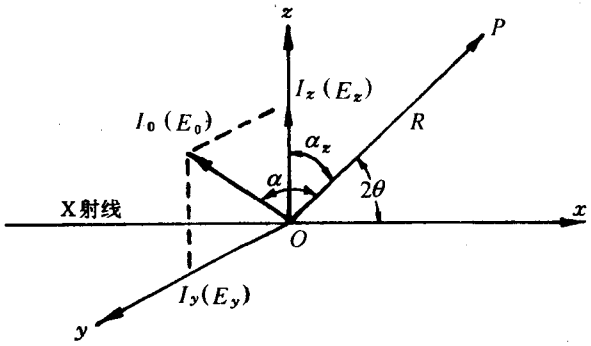



图4-2 一个电子的散射

式中$e$为电子电荷，$m$为电子质量，$c$为光速。若一束平面偏振的入射X射线，当其$E_0 // Oz$，且$OP$总可选择在$xOz$平面上，$\angle POx = 2\theta$，其$z$方向上的强度为$I_z$，则在$P$点的散射强度应为(此时，$\angle E_0OP = \alpha_z$)：

$$I_e(z) = I_z \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha_z = I_z \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \cos^2 2\theta \tag{4-3}$$

若$E_0 // Oy$，其$y$方向的强度设为$I_y$，则在$P$点的散射强度应为(此时，$\angle E_0OP = 90°$)：

$$I_e(y) = I_y \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \sin^2 90° = I_y \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4} \tag{4-4}$$

这种偏振的X射线在同步X射线光源中是可以实现的，所以上述方程可用于同步辐射偏振光源产生的散射。当然，若入射X射线为非偏振时，则可推得$P$点的散射强度应为：

$$I_e = \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4}(I_y + I_z \cos^2 2\theta) \tag{4-5}$$

因为

$$I_0 = I_y + I_z \tag{4-6}$$

所以

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{R^2 m^2 c^4}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{4-7}$$

因为 $e = 4.8 \times 10^{-10}$e.u.，$m = 9.1 \times 10^{-28}$g，$c = 3.0 \times 10^{10}$cm·s$^{-1}$，故由一个电子散射至 $R$ 距离处的X射线强度为：

$$I_e = 7.9 \times 10^{-26} \frac{I_0}{R^2}\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right) \tag{4-8}$$

式中括号部分为非偏振入射光因不同方位受不同偏振化所造成的偏振因子。上述理论同样适用于带电重粒子，如质子，但由于质子质量为电子的1840倍，故散射强度极小，可予忽略。

2. 一对电子的X射线散射

如图4-3所示的一对相距 $r$ 的两个电子 $O$ 与 $A$，它们经X射线照射后，沿 $2\theta$ 方向发生相干散射，则可推得在 $\alpha$ 角方向的两电子散射强度为：

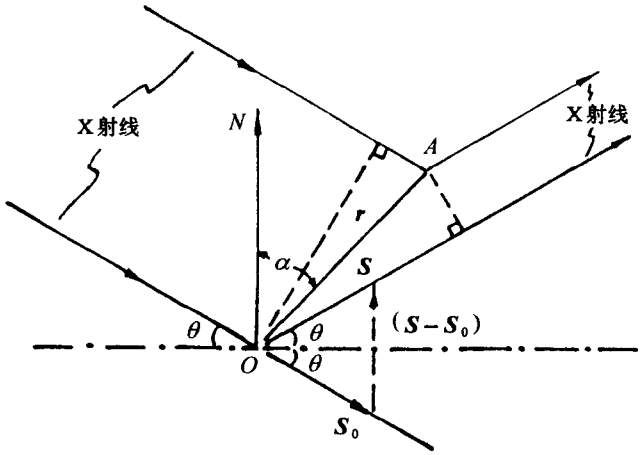



图4-3　一对电子的X射线散射

$$I_{2e}(\alpha) = 2f_e^2[1 + \cos(kr\cos\alpha)] \tag{4-9}$$

式中 $f_e$ 为电子的散射因子，一个电子的散射强度则为 $I_e = f_e^2$，

$$|\boldsymbol{k}| = \left|\frac{2\pi(\boldsymbol{S} - \boldsymbol{S}_0)}{\lambda}\right| = k = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{4-10}$$

这对电子在全空间的散射强度，即需考虑 $\alpha = 0 \sim \pi$ 的平均，则有

$$I_{2e} = 2I_e\left[1 + \frac{\sin kr}{kr}\right] \tag{4-11}$$

3. 一个原子的X射线散射

若入射X射线的 $\lambda$ 甚大于某个原子的直径 $d$，即 $\lambda \gg d$，则近似有原子序数为 $Z$ 的某原子的 $Z$ 个电子，可以集中于一点，这种原子的散射强度为：

$$I_a = Z^2 I_e = I_0 \frac{(Z_e)^4}{R^2 (Zm)^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \tag{4-12}$$

若 $\lambda \sim d$，则原子中 $Z$ 个电子散射 X 射线时就会出现相位差，其散射总强度将因受干涉而减弱，上式就修正为：

$$I_a = f_a^2 I_e \quad 或 \quad f_a^2 = I_a / I_e \tag{4-13}$$

$f_a$ 为原子散射因子，考虑原子中电子云构型形成的该原子电荷密度径向分布函数为 $U(r)$，按非汤姆逊静止点电荷模型，则可有

$$f = \frac{A_a}{A_e} = \int_0^\infty U(r) \frac{\sin kr}{kr} \mathrm{d}r \tag{4-14}$$

式中 $I_a = A_a^2$，$I_e = A_e^2$。$f$ 因子可以从量子力学和实验求得，在实用中 $f$ 可展开为 $\sin\theta \cdot \lambda^{-1}$ 的九参数多项式：

$$f = \sum_{i=1}^{4} a_i \exp\left[ - b_i \left( \frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \right] + c \tag{4-15}$$

各个原子的 $f$ 可在原子的散射因子表中查得。

4. 一个分子的 X 射线散射

若一个分子是由 $N$ 个原子所组成，各个原子的散射因子为 $f_i$，$i = 1, 2, \cdots, N$，而各对原子间的矢量为 $\boldsymbol{r}_{jk}$，$j$ 与 $k = 1, 2, \cdots, N$，则一个分子的散射强度为：

$$I_m = \sum_j^N f_j^2 + \sum_j^{j \neq} \sum_k^k f_j f_k \cos(k r_{jk}) \tag{4-16}$$

若该分子可在空间自由转动，如在气相中，则随着时间的平均所测得的散射强度为：

$$\langle I_m \rangle = \sum_j^N f_j^2 + \sum_j^{j \neq} \sum_k^k f_j f_k \frac{\sin k r_{jk}}{k r_{jk}} \tag{4-17}$$

式中 $|\boldsymbol{k}| = k$，$|\boldsymbol{r}_{jk}| = r_{jk}$，注意式中 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{r}_{jk}$ 脚标 $k$ 的区别。对于一个无规取向的分子体系，则按空间平均测得的散射强度和上述按时间平均所得的结果应相同。在上式的右侧第二项，可因取值 $\pm k$ 而导致正负项相消，所以一个分子的散射总强度应为：

$$\langle I_m \rangle = \sum_j^N f_j^2 = N \langle f_j^2 \rangle_N \tag{4-18}$$

式中 $\langle f_j^2 \rangle_N$ 为分子的数均散射因子：

$$\langle f_j^2 \rangle_N = \sum_j^N f_j^2 / N \tag{4-19}$$

这意味着一个分子的总散射强度仅和其每个原子的散射强度的总和有关，而和这些原子如何构造成的分子无关；另一方面，$\langle I_m \rangle$ 仍要随着散射方位 $\boldsymbol{k}$ 而变化其强度的分布，即随着 $\boldsymbol{k}$ 的变化，$\langle \cos k r_{jk} \rangle$ 中的正项增强散射，而负项则减弱散射，这种增强和减弱变化的规律则与分子的结构密切相关，即与 $r_{jk}$ 相关，所以通过散射强度的分布可用以了解分子的结构，这是非常有价值的信息，也是 X 射线法测定结构的基础。回顾前述的散射总强度与分子结构无

关，这说明上述的增强与减弱部分的强度恰好抵消，这显然是符合能量守恒定律的。

上述的对一个分子的散射的理论分析完全可以适用于大分子体系中的每种重复结构单位，即对小分子的理论结果可以在适当条件下推广到大分子体系。

5. 非晶体系的 X 射线散射

非晶体系普遍地存在于气体、液体与固体之中，其一般性的特点是若取体系中某一原子或分子为原点，则距原点不同距离存在着近程有序，远程无序的规律。设某非晶体在体积 $V$ 中含 $N$ 个原子，平均而言，每个原子所占体积为 $v = V/N$，在距原点 $O$ 为 $\boldsymbol{r}$ 处 $\mathrm{d}v$ 的小体积元中所含的原子数为 $\mathrm{d}P(\boldsymbol{r})$，$P(\boldsymbol{r})$ 为原子密度的径向分布函数，因此

$$\mathrm{d}P(\boldsymbol{r}) = P(\boldsymbol{r})\frac{\mathrm{d}v}{v} \tag{4-20}$$

若原子半径为 $R$，当 $|\boldsymbol{r}| < 2R$，则

$$P(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{4-21}$$

当 $|\boldsymbol{r}| \gg 2R$，则

$$P(\boldsymbol{r}) = 1 \tag{4-21}$$

在 $r > 2R$ 至 $\infty$ 之间，$P(\boldsymbol{r})$ 分布以 $P(\boldsymbol{r}) = 1$ 为渐近线呈振荡衰减并迅速趋于 1 的曲线，由此可推得该非晶系的散射强度为：

$$\langle I(k)\rangle = Nf_a^2\left[1 + \frac{1}{v}\int_0^\infty P(r)4\pi r^2\frac{\sin kr}{kr}\mathrm{d}r\right] \tag{4-22}$$

设 $\rho_a = \dfrac{1}{v} = \dfrac{N}{V}$，$\rho_a(r) = \dfrac{P(r)}{v}$，则上式可改写为：

$$\langle I(k)\rangle = Nf_a^2\left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2(\rho_a(r) - \rho_a)\frac{\sin kr}{kr}\mathrm{d}r + \int_0^\infty 4\pi r^2\rho_a\frac{\sin kr}{kr}\mathrm{d}r\right]$$

上式中最后一项代表该物系若各处密度均为 $\rho_a$ 时设想的散射强度，这种散射可出现在 $\theta < 3°$ 的小角度范围里，它常被入射线的透射所掩盖，一般不予测量，故通常测得的仅是上式中的前两项。

若体系是由不同的原子混合而成，则应改为：

$$\langle I'(k)\rangle = N\left[\langle f_j\rangle^2 + \langle f_j\rangle^2\frac{1}{v}\int_0^\infty 4\pi r^2(P(r) - 1)\frac{\sin kr}{kr}\mathrm{d}r\right] \tag{4-23}$$

式中 $\langle f_j^2\rangle = \dfrac{1}{N}\sum_j^N f_j^2$，$\langle f_j\rangle = \dfrac{1}{N}\sum_j^N f_j$，即取不同原子的数量平均。

若体系是由多原子的分子所构成，可类似地引入分子的分布系数。但应注意两点：第一，同分子与异分子中的 $\boldsymbol{r}_{jk}$ 难以分辨；第二，原子的电子云分布近似可视为球形，而一般而言，分子的电子云分布不总呈球形。对于这些问题均应作专门处理。

对于取向非晶体系，则 $P(\boldsymbol{r})$ 就反映了这种取向的分布，$P(\boldsymbol{r})$ 可以通过前述散射强度空间分布的有关傅里叶变换来求得。

6. 晶体的 X 射线散射

关于晶体的散射与衍射是一个内容极广的问题，在此仅对它们的散射要点作一简介。设一晶体含 $N$ 个晶胞，每个晶胞中的原子均有确定的空间位置，因此可以将一个晶胞作为晶

体散射的基本单元，单个晶胞的散射强度为：

$$I_u = F^2 I_e \tag{4-24}$$

$F$ 为该晶胞的散射因子，或称结构因子，其表式如下：

$$F = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i\phi_j} \tag{4-25}$$

$n$ 为晶胞中原子数，$\phi_j$ 为晶胞中第 $j$ 个原子的相位：

$$\phi_j = \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j, \quad j = 1 - n \tag{4-26}$$

对$(hkl)$晶面，

$$\boldsymbol{k} = 2\pi(h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) \tag{4-27}$$

式中 $\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{b}^*$，$\boldsymbol{c}^*$ 为倒易点阵晶格的各个单位矢。若第 $j$ 个原子在晶胞中的坐标为 $x_j$，$y_j$，$z_j$，而各坐标的单位矢为 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$，则

$$\boldsymbol{r}_j = x_j\boldsymbol{a} + y_j\boldsymbol{b} + z_j\boldsymbol{c} \tag{4-28}$$

由此即可得$(hkl)$晶面的散射因子为：

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{n} f_j e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j} = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \tag{4-29}$$

由此方程即可确定晶体中各$(hkl)$晶面的散射行为，这是 X 射线散射用于晶体结构分析的基础。

由晶体 X 射线散射所发生的布拉格反射[22]以及劳厄衍射[23]，将在本书有关章节介绍。

关于 X 射线对微小粒子的散射，例如粒子尺度在 1nm 至 200nm，则将在本章后文进行讨论，此处从略。

## 二、康普顿散射[24]

康普顿散射属于非相干散射或非弹性散射，其机制是来源于入射 X 射线冲击束缚力不强的电子，如轻原子中电子，或自由电子时，将它们撞向某一方向 $\phi$ 并获得部分能量 $\varepsilon$ 而成为反冲电子，因此而产生的新辐射线，其能量为 $E'$，低于入射线的能量 $E$，其相应辐射线的波长 $\lambda'$ 就长于入射线波长 $\lambda$，而这种散射线发生的波长变化 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ 是与新辐射线的散射方向 $\alpha$ 有关，这种散射即为康普顿散射或康普顿-吴有训散射。根据相对论，能量为：

$$E = h\nu = mc^2 \tag{4-30}$$

动量为：

$$p = mc = h\nu/c = h/\lambda \tag{4-31}$$

质量为：

$$m = m_0\left[\sqrt{1 - \left(\frac{v'}{c}\right)^2}\right]^{-1} \tag{4-32}$$

式中 $m_0$ 与 $m$ 分别为电子的“静止”质量与“运动”质量，$\nu$ 为光波的频率，$v$ 与 $c$ 为电子运动的速度与光速，其余符号同前。X 射线经康普顿散射前后，根据能量守恒应有：

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda'} + (m - m_0)c^2 = \frac{hc}{\lambda'} + m_0c^2\left[\frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} - 1\right] \tag{4-33}$$

根据动量守恒应有：

$$\frac{h}{\lambda}=\frac{h}{\lambda'}\cos\alpha+\frac{m_0c(v/c)}{\sqrt{1-(v/c)^2}}\cos\phi \quad (入射方向) \tag{4-34}$$

$$0=\frac{h}{\lambda'}\sin\alpha+\frac{m_0c(v/c)}{\sqrt{1-(v/c)^2}}\sin\phi \quad (入射垂向) \tag{4-35}$$

于是可得：
$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda=\frac{h}{m_0c}(1-\cos\alpha)=0.0243(1-\cos\alpha) \tag{4-36}$$

康普顿散射的$\lambda'$远比荧光X射线的次级辐射的波长为短，康普顿散射遍及各个方向，强度一般较低，$\Delta\lambda$与入射线$\lambda$无关，与散射原子的特征无关，只与散射角$\alpha$有关，即随$\alpha$从0°至180°而增大，对于含有轻元素C、H、O、N等组成的有机分子与高分子而言，这种波长各不相同的非相干效应产生的散射很强，在作它们的结构分析或物相分析时，必须作康普顿散射的校正，尤其是在大散射角$\alpha$。康普顿散射的校正如下：若某原子序数为$Z$的X射线散射总强度为：

$$I(k)=I_{co}(k)+I_{inc}(k) \tag{4-37}$$

式中$I_{co}(k)$为相干散射：

$$I_{co}(k)=I_e\left|\sum_{j=1}^{z}f_{jj}\right|^2 \tag{4-38}$$

而$I_{inc}(k)$为非相干散射，经量子力学计算可得：

$$I_{inc}(k)=I_e\left[Z-\sum_{j=1}^{z}|f_{jj}|^2-\sum_{j}^{j\neq}\sum_{k}^{k}|f_{jk}|^2\right]R=I_e[Z-F]R \tag{4-39}$$

式中$F$即为括号中的后两项，而

$$f_{jk}=\int\Psi_j^*\exp[i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}]\Psi_k d\upsilon \tag{4-40}$$

$f_{jj}$的形式与上式相同，仅将$k$换为$j$，$R$为布雷特-迪拉克反冲因子[25]：

$$R=\left(\frac{\gamma'}{\gamma}\right)^3=\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^3=\left[1+\frac{2h}{mc\lambda}\sin^2\theta\right] \tag{4-41}$$

所以通过原子的散射因子表与康普顿散射因子表即可从总散射强度中推算出应该扣除的康普顿散射的相对比例，留下的相干散射即可用于结构分析与相分析。同理，上述原则可推广到推算多种原子构成的物质体系。

## 三、荧光X射线散射[26]

若X射线的能量足够高，可以将被辐照的物质原子中内层的电子击出，则当原子外层的电子跃迁填充到空内层时，亦会发射出该辐照物原子的特征X射线，这种次级的特征辐射即为光致发光的荧光效应。据此，只要应用同步辐射连续光谱在被辐照物某原子$\lambda_{K\alpha}$或$\lambda_{L\alpha}$等附近扫描，即应产生荧光X射线辐射；同时应注意，次级荧光效应会干扰正常的测量，这

时所选用的同步辐射单色波应比被辐照物的 $\lambda_{K\alpha}$ 或 $\lambda_{L\alpha}$ 更长。

## 四、粒子体系的散射

1. 一个粒子的散射[27]

当单色的X射线辐照在尺寸 $D=10\sim10000$ Å 的粒子上时，由于该粒子和环境电子密度有差别，粒子内所有的电子就会产生相干的散射，而波长为 $\lambda$ 的散射线之间的相位差随着散射角的增加而增加，当散射角为 $\lambda\cdot D^{-1}$ 量级时，此处(若波长 $\lambda=1.54$ Å)的相干散射趋于相消。例如，$D=100$ Å，极限散射角 $\theta_1=0.45°$；$D=1000$ Å，$\theta_1=0.045°$，$D=10000$ Å，$\theta_1=0.0045°$。

Guinier 推得一个粒子的散射为：

$$I=I_e\sum_j\sum_k f_jf_k\cos(kr_{jk}) \tag{4-42}$$

因为

$$\cos(kr_{jk})=1-\frac{k^2}{2}(r_{jk})^2+\frac{k^4}{24}(r_{jk})^4+\cdots \tag{4-43}$$

故有

$$I=I_e\sum_j\sum_k f_jf_k\left\{1-\frac{k^2}{2}(r_{jk})^2+\cdots\right\} \tag{4-44}$$

若 $\sum_k f_k=n$，为电子总数，并可定义 $r_{jk}=r_j-r_k$，$r_j$ 与 $r_k$ 分别为 $j$ 与 $k$ 原子与粒子质心沿散射法向的距离，则定义：

$$R^2=\frac{\sum_k f_kr_k^2}{\sum_k f_k}=\frac{\sum_k f_kr_k^2}{n},\quad \text{即}\sum_k f_kr_k^2=nR^2 \tag{4-45}$$

从而有

$$\sum_j\sum_k f_jf_k(r_{jk})^2=2n^2R^2 \tag{4-46}$$

及

$$I=I_en^2(1-k^2R^2+\cdots)\approx I_en^2\exp\{-k^2R^2\} \tag{4-47}$$

由此得单个粒子的散射函数即为 $\Psi=\exp\{-k^2R^2\}$。

2. $M$ 个无动力学约束的粒子的散射

因这里的 $M$ 个粒子近似彼此独立，故各个粒子在空间取向是任意的，所以 $M$ 个粒子的 $R^2$ 值应对所有粒子所有方向取平均$\langle R^2\rangle$，即

$$I=I_eMn^2\langle\Psi\rangle=I_eMn^2\exp\{-k^2\langle R^2\rangle\} \tag{4-48}$$

若 $R_0$ 为这些任意形状粒子相对于质心的旋转半径，则 $R_0^2=3\langle R^2\rangle$，于是有

$$I=I_eMn^2\exp\{-k^2R_0^2/3\} \tag{4-49}$$

若为球形粒子，球半径为 $R_s$，则 $R_0^2=3R_s^2/5$，故对球形粒子有

$$I=I_eMn^2\exp\{-k^2R_s^2/5\} \tag{4-50}$$

对于球壳形粒子，外壳半径为 $R_{sh}$，内孔半径为 $cR_{sh}$，则 $R_0^2 = \frac{3}{5}R_{sh}\frac{1-c^5}{1-c^3}$；对于椭球形粒子，其半轴分别为 $a$、$a$ 与 $wa$，则 $R_0^2 = a^2(2+w^2)/5$；对于圆柱形粒子，高为 $2H$、半径为 $R_c$，则 $R_0^2 = \frac{R_c^2}{2} + \frac{H^2}{3}$；对于半径为 $R_d$ 薄片，则 $R_0^2 = R_d^2/2$；对于长为 $2H$ 的细纤，则 $R_0^2 = H^2/3$；对于长为 $2a$、阔为 $2b$、高为 $2c$ 的矩形粒子，则 $R_0^2 = \frac{a^2+b^2+c^2}{3}$；对于边长为 $2a$ 的立方体，则 $R_0^2 = a^2$，等等。

所以通过(4-48)和(4-49)式，从粒子的小角散射外推到零位的散射线斜率即可推算粒子的旋转半径，从散射线的形状则可推测粒子的形状。

当然，如果粒子系的空间排列致密，并呈一维、二维或三维周期性，则可以通过体系对不同方位角产生的小角度相干布拉格散射求得其等同周期。若粒子系并无规则的周期性，但粒子之间的散射仍可产生相干。一般而言，因为粒子的形状、大小以及相互之间内聚力均不恒定，所以对这种体系的统计处理极为复杂。若体系中所含为均一大小的球形粒子，每个粒子中电子数为 $n$、粒子数为 $M$，每个粒子的散射因子为 $\Phi$，则该体系的散射强度为[28]：

$$I = I_e M n^2 \Phi^2 \left\{1 + \int_0^\infty 4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]\frac{\sin kr}{kr}\mathrm{d}r\right\} \tag{4-51}$$

式中 $\rho_0$ 为体系的平均密度，$\rho(r)$ 为体系密度的径向分布，$\Phi$ 则为：

$$\Phi^2 = \frac{9}{2}\pi\left\{\frac{J_{3/2}(kR)^2}{(kR)^{3/2}}\right\}^2 = \left\{\frac{3(\sin kR - kR\cos kR)}{(kR)^3}\right\}^2 \tag{4-52}$$

此处 $R$ 为球半径，$J_{3/2}$ 为 3/2 阶贝塞尔函数：

$$J_{3/2}(Z) = \frac{\sqrt{2}}{\pi Z}\left\{\frac{\sin Z}{Z} - \cos Z\right\} \tag{4-53}$$

体系的堆砌越紧密，则球粒间干涉越厉害，从而导致散射强度下降；若体系粒子甚为稀疏，则近似为各单个粒子散射之和。关于不同大小与不同形状粒子间的散射干涉，亦有许多进一步的工作，在此就不作介绍了。

## 五、二相体系的散射

1. 理想二相体系[29]

理想二相体系系指各个相区内的电子密度近于均一，而二相的界面是突变的，但二相的结构可以极不规则。对这一体系可推得其散射强度为：

$$I = I_e V\langle\eta^2\rangle\int\gamma(r)\exp\{ikr\}\mathrm{d}r \tag{4-54}$$

式中 $\langle\eta^2\rangle$ 为均方电子密度涨落，对于理想二相体系：

$$\langle\eta^2\rangle = \phi_1\phi_2(\rho_1 - \rho_2)^2 \tag{4-55}$$

$\phi_1$、$\phi_2$、$\rho_1$、$\rho_2$ 分别为二相的体积分数与电子密度。$\gamma(r)$为电子密度涨落的空间相关函数，$\langle\rho\rangle$为平均电子密度，即

$$\gamma(r) = \langle\eta_1\eta_2\rangle/\langle\eta^2\rangle,\ \eta_1 = \rho_1(r) - \langle\rho\rangle,\ \eta_2 = \rho_2(r) - \langle\rho\rangle \tag{4-56}$$

对此体系，Porod 推得相关函数与二相间的比表面积 $S_R = S/V$ 成立下列关系，$S$ 为二相的界面面积，$V$ 为此体系的体积：

$$\gamma(r) = 1 - \frac{1}{\phi_1\phi_2}\frac{S_R r}{4} + O(r^{-2}) \tag{4-57}$$

因此可得：

$$I = I_e V(\rho_1 - \rho_2)^2\{2\pi S_R k^{-4} + O(k^{-6})\} \tag{4-58}$$

式中 $O(r^{-2})$与 $O(k^{-6})$为 $r^{-2}$与 $k^{-6}$函数的余项，近似有 $Ik^4$ 为常数，由此可求得 $S_R$。

若 $\gamma(r) = \exp\{-r/l_c\}$，$l_c$ 为相关长度，是二相区不均匀尺度的度量。且有：

$$\frac{1}{l_c} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} \tag{4-59}$$

$$l_1 = \frac{4\phi_1}{S_R},\quad l_2 = \frac{4\phi_2}{S_R},\quad \phi_1 + \phi_2 = 1 \tag{4-60}$$

$l_1$ 与 $l_2$ 为二相体系各相区的相关长度，$\phi_1$ 与 $\phi_2$ 分别为两相的体积分数。

2. 准二相体系[30]

准二相体系系指体系中的二相界面并非出现电子密度的跳跃，而是存在有电子密度从一相到另一相的过渡层，若 $\rho(r)$与 $\rho_q(r)$分别为理想二相体系和准二相体系的电子密度分布，而二相界面过渡层的电子密度分布函数为 $H(r)$，则应有：

$$\rho_q(r) = \rho(r) * H(r) = \int\rho(u)H(r-u)\mathrm{d}u \tag{4-61}$$

设准二相体系电子密度涨落为 $\eta_q(r)$，相关函数为 $\gamma_q(r)$，

$$\eta_q(r) = \rho_q(r) - \langle\rho_q\rangle \tag{4-62}$$

$$\gamma_q(r) = \langle\eta_q(r')\eta_q(r+r')\rangle/\langle\eta_q^2\rangle \tag{4-63}$$

由之可得 $\gamma_q(r)$与 $\gamma(r)$之间的关系为：

$$\gamma_q(r) = \frac{\langle\eta^2\rangle}{\langle\eta_q^2\rangle}\gamma(r) * \widetilde{H}^2(r) \tag{4-64}$$

$$\widetilde{H}^2(r) = \int H(u)H(r+u)\mathrm{d}u \tag{4-65}$$

于是推得准二相体系散射强度为：

$$I_q = I_e V\langle\eta_q^2\rangle\cdot F\{\gamma_q(r)\} = I_e V\langle\eta^2\rangle\cdot\Im\{\gamma(r)\}\cdot\Im\{\widetilde{H}^2(r)\} \tag{4-66}$$

式中 $F\{\gamma(r)\}$ 是与结构振幅平方有关的项，$\Im$ 则为傅里叶变换。若 $H(r)$ 呈高斯型变化，$\sigma$ 为界面层厚度参数，即

$$H(r) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2}\exp\{-r^2/2\sigma^2\} \tag{4-67}$$

则可推得

$$I_q = 2\pi I_e V(\rho_1 - \rho_2)^2 S_K k^{-4}\exp\{-k^2\sigma^2\} \tag{4-68}$$

从 $\ln[-k^4 I_q] - k^2$ 图的斜率即可求得界面过渡层的厚度参数 $\sigma$。当然 $H(r)$ 的型式可以假设为线型、指数型变化等各种情况，这需从多方面的分析才能得出合理的结论。

## 六、热漫散射[31]

任何物质，不论是单晶或非晶态，均会因其中原子或离子偏离其平衡位置的热振动而导致X射线的热漫散射，已知这种热漫散射在零角度的散射强度与该体系中电子密度的涨落 $Fl_e$ 成正比：

$$\lim_{k\to 0}\frac{I(k)}{N} = \frac{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2}{N} = Fl_e \tag{4-69}$$

$I(k)$ 为该体系的散射强度，$N$ 是体系的电子数，〈 〉指求平均。而对处于热力学平衡态的非晶体，

$$Fl_e = \rho_e k_B K T \tag{4-70}$$

式中 $\rho_e$ 为平均电子密度，$k_B$ 为 Boltzmann 常数，$K$ 为等温压缩系数，$T$ 为绝对温度。根据晶格振动导致密度涨落的纵声子振动热漫散射理论，可推得：

$$\frac{I(\boldsymbol{k})}{N} \approx \frac{\rho_e k_B T}{\rho_m V^2(\boldsymbol{e})}\exp\{\alpha k^2\} = Fl_e(\boldsymbol{k}=0)\exp\{\alpha k^2\} \tag{4-71}$$

式中 $\rho_m$ 为质量密度，$V(\boldsymbol{e})$ 为晶格振动纵向声子的群速度，$\boldsymbol{e}$ 为 $\boldsymbol{k}$ 方向上的单位矢量，$\alpha$ 为物质参数，从方程可知，$\ln\frac{I(\boldsymbol{k})}{N}$ 应与 $k^2$ 成正比，外推至 $\boldsymbol{k}=0$，即得 $Fl_e(\boldsymbol{k}=0)$。所以从适当选取范围的小角散射，当扣除了其他散射效应后，就可以获得该体系的零位热漫散射信息。而对 $\boldsymbol{k}\neq 0$ 的情况，则各种材料因 $\alpha$ 不同而变化。

一般而言，热漫散射对小晶面间距 $d_{hkl}$ 的晶面产生衍射的影响甚大；对含非晶相的物系，热漫散射将会影响非晶相分析的结果，尤其是在高温；热漫散射将导致“全倒易空间X射线散射守恒律”表现出近似性，这是由于原子热漫散射中得到的能量是来自于衍射或散射强度上失去的能量，从而减低了后者散射的总能量。

## 七、X射线拉曼散射[32]

非弹性X射线散射中的拉曼散射是研究散射电子体系动态结构因子 $S(\boldsymbol{q},\omega)$ 的方法之一，$hq$ 为跃迁动量矩，$h\omega$ 是跃迁能，$h$ 是普朗克常数。硬X射线产生的拉曼散射可研究由低原子序数的元素所组成物质的凝聚态局域结构；共振拉曼散射得出的有关共轭系、发色基等

局域结构的信息可以作为 XANES 与 EXAFS 研究的补充；X 射线拉曼磁散射可用以研究具有磁效应的 3d-金属的 L-吸收边与 4f-元素的 M-吸收边，所得结果可作为硬 X 射线磁圆二色研究的补充。

由于 X 射线拉曼散射极弱，所以需应用带有线偏振或圆偏振的、足够分辨率的(0.1～5meV)、高信噪比的高亮度同步辐射光源。

### 八、X 射线磁散射[33]

因为磁性材料的磁结构与其电子状态密切相关，故利用圆偏振和线偏振的硬 X 射线可以对其进行弹性非共振 X 射线磁散射、共振 X 射线布拉格磁散射以及前节提到的 X 射线拉曼磁散射等方面的研究。由于同步辐射源的高强度、准直、高分辨以及偏振性，故可以获得非共振磁散射中动量矩高分辨跃迁的信息，并能对轨道($L$)与自旋($S$)磁密度进行分离测定。特别是对稀土元素 $L$ 与 $S$ 成分的分离，同时亦可以对高低温、高磁场以及脉冲磁场等外加条件对材料磁性与电子状态关系进行研究。同步 X 射线磁散射所需样品极小，面积为 $mm^2$ 量级，厚度为 $\mu m$ 量级，因此可以对各种不同的细粉和薄层样品进行磁结构的精确分析。若同步辐射偏振入射 X 射线的光子能量在铁磁体、亚铁磁体和反铁磁体的近吸收边进行谐调，则会由于电子多极的跃迁观察到布拉格磁散射的共振增强。这种效应来自于自旋-轨道的作用、自旋的偏振以及未占轨道的交换分裂等。因此，研究磁散射与光子能量和偏振性的关系，可以了解磁结构与电子状态之间的关联。对于磁散射不对称偏振性的分析，还可以从不同的偏振依赖关系区分偶极跃迁和四极跃迁。

### 九、X 射线核共振散射[34]

因为同步辐射硬 X 射线的能带宽度极小，可以达到约 8meV，因而可以用于进行核共振 X 射线散射的研究，穆斯堡尔实验亦可归属于这一范畴，用以测定晶体中原子结构，利用时间相关的偏振核共振散射来了解自旋涨落的动力学，利用 X 射线核共振散射结合射频磁场了解软磁性材料中磁畴的动态行为；利用非穆斯堡尔实验，从核共振散射中相位与时间的依赖关系可以了解非晶固体和准晶合金等非周期性材料中原子三体相关的信息，以及有关能量为 $\mu eV$ 或 neV 的固态声子激发现象。

在 X 射线核共振散射研究中，所用的核散射单色器应能区别核散射与核外电子的散射，所用的检出器亦应具有高的能量分辨与时间分辨的功能，前者上节已提及，后者则在近 ns量级。

## 第三节 同步 X 射线实验线站与应用举例

利用同步辐射的硬 X 射线波段建立实验线站的装置世界各先进国家均争相发展，下举两例可以作为典型的代表，基本上概括了硬 X 射线波段，亦包括了散射以外的、可以开展研

究的各个方面，其他各国情况从略。

在硬 X 射线散射的实验线站上可以配置六圆衍射仪(如德国 Huber5020)，它在表面与界面的共面和异面测量中更为适用，当然亦可用于其他的散射；四圆衍射仪常用于磁散射、漫散射、结构相转变、粉末衍射等的研究之中；魏森堡像机则常用于大分子晶体学研究，亦可用于结构相转变；三轴测角仪亦被大分子晶体学研究所使用。广角散射的检出器可用闪烁计数器或成像板。焦斑大小为 1.5mm × 0.2mm，单色光能量 $E = 3.5 \sim 25$keV，白光能量 $E = 3 \sim 30$keV，分辨率 $\Delta E/E \approx 10^{-3} \sim 10^{-4}$，亮度为 $10^{14}$ph · $s^{-1}$ · $mm^{-2}$ · $mrad^{-2}$ · (0.1% BW)$^{-1}$。

对于小角散射应附有 Kratky 狭缝、真空光路，检出器可用闪烁计数器、二维位敏检出器、成像板、电子耦合检出器、多丝漂移室或快速 TV 显示器(30 · $s^{-1}$)等。焦斑 $\phi < 300\mu$m，$E = 6 \sim 12$keV，$\Delta E/E \sim 10^{-4}$，亮度 $10^{14}$ph · $s^{-1}$ · $mm^{-2}$ · $mrad^{-2}$ · (0.1%BW)$^{-1}$。

掠入射散射所用反射镜为 W/Si 多层晶体，晶格相对变化小于 $10^{-4}$，焦斑 5mm × 0.05mm，掠入射角 $\alpha$ 为几个 mrad。

## 一、同步 X 射线散射实验线站举例

1. 欧洲同步辐射装置(ESRF，法国，格伦诺布尔)[35]

| 线　　站* | 科　学　目　标 | 光　　源 |
|---|---|---|
| 1) 微聚焦 | 微区衍射、小角散射(高压) | 波荡器，$\lambda = 0.8 \sim 3$Å |
| 2) 材料科学 | 小分子结晶学、磁散射 | 多极扭摆器，$\lambda = 4 \sim 60$Å |
| 3) 生物学 | 劳厄和单色波模、高压能量色散 | 多极扭摆器，$\lambda = 4 \sim 60$Å |
| 4) 高通量 | 实时小角散射、单色蛋白质结晶 | 波荡器，$\lambda$ 在近 1Å 调谐 |
| 5) 高能 X 射线散射 | γ 射线衍射、小角散射、康普顿散射 | 多极扭摆器或波长移位器 |
| 6) 圆偏振 | EXAFS 与 SEXAFS 的二色性、光电发射、2.5keV 的显微镜 | 线性/螺旋波荡器，$E \leqslant 4$keV |
| 7) 表面衍射 | 表面结构研究、相变、相生长机制、液体表面衍射 | 波荡器 |
| 8) 色散 EXAFS | 时分结构研究 | 扭摆器或锥削波荡器 |
| 9) 波荡器开放线站 | | |
| 10) 弯转磁铁开放线站 | | |
| 11) 穆斯堡尔/高分辨非弹性散射 | 布拉格核散射、高分辨散射 (5 ～ 100meV)、0.5eV 非弹性散射、能量转移：电子和振动激发 | 波荡器，$E \sim 14$keV |
| 12) 不对称扭摆器线站 | 磁散射 | 不对称扭摆器 |
| 13) 表面科学 | SEXAFS 和驻波技术 | 波荡器 |
| 14) 高能散射 | 显微层折 X 射线照像、血管造影 | 扭摆器 |
| 15) 粉末衍射 | 结构测定 | 弯转磁铁、波荡器 |
| 16) 75m 长线站 | 形貌测定，劳厄散射 | 多极扭摆器 |
| 17) 异常散射 | 异常散射 | 波荡器 |
| 18) EXAFS | EXAFS | 弯转磁铁 |

* 1993 年建立的线站共 18 个，1994 年投入使用；1998 年拟增建至 30 个线站。

2. 汉堡同步辐射实验室(HASYLAB,德国,汉堡)[36]

| 线　站 | 科　学　目　标 | 光　　源 |
|---|---|---|
| RÖWI | 驻波、表面衍射、吸收、异常散射 | 32 极扭摆器，未聚焦 $E = 4 \sim 20$keV，环面镜，聚焦，$E = 4 \sim 12$keV，垂直衍射仪 |
| RÖFO | 异常散射(特别在低能光子区)、低能 XAS、小角散射 | $E = 1.6 \sim 10$keV (聚焦)，环面和平面镜，一个晶体单色器 |
| KWSI | 小角散射、生物分子结构 | 由水平弯曲晶体与垂直弯曲镜组成的双重聚焦，$E = 8$keV (聚焦) |
| KWSII | 小角散射、聚合物的 SAXS 与 WAXS | 同上 |
| KWSIII | 小角散射、异常散射、衬比度变化 | $E = 4.5 \sim 35$keV (未聚焦) |
| CEMO | 表面衍射、驻波、异常散射、吸收和反射、多线相位测定 | 环面镜，$E = 3 \sim 20$keV (聚焦)，垂直衍射仪 $E = 3 \sim 30$keV (未聚焦)，白光，$\Psi$-圆衍射仪 |
| PODI | 粉末衍射、织构、残余应力 | 环面镜，$E = 6 \sim 14$keV (聚焦) |
| 蛋白质结晶学 | 晶体结构、劳厄衍射、SAXS | 环面镜，$E = 2 \sim 20$keV (聚焦)，白色光 |
| EXAFSI | EXAFS(重点生物学研究) | 环面镜，$E = 5 \sim 20$keV (聚焦)，$E = 5 \sim 30$keV(未聚焦) |
| EXAFSII | 表面 EXAFS、荧光、光电发射、驻波 | 双环面镜(Ni，Au 交替)，$E = 2.7 \sim 12$keV (聚焦) |
| 四圆衍射仪 | 单晶结构分析 | 环面镜 $E = 5.4 \sim 41$keV (未聚焦)，$E = 5.4 \sim 11$keV (聚焦) |
| 三轴衍射仪 | 薄膜与液体的表面衍射与反射 | 合适的平面镜，$E = 5 \sim 50$keV，可测水平散射 |
| RÖMOI | 驻波、反射计、掠入射衍射、吸收 | $E = 5 \sim 80$keV |
| RÖMOII | 吸收、EXAFS | $E = 5 \sim 80$keV |
| DEXAFS | 能量色散 EXAFS | $E = 7 \sim 22$keV，弯曲晶体聚焦 |
| X 射线衍射 | 粉末衍射、单色与白色形貌、能量色散、劳厄衍射 | 白光 |
| X 射线干涉仪 | X 射线干涉 | $E = 5 \sim 80$keV |
| MAX80 | 能量色散散射(高压) | 白光 |
| EDS | 能量色散散射(高压)、高压下的散射、荧光分析 | 白光 |
| Mössbauer | 穆斯堡尔光谱、布拉格核散射 | $E = 8 \sim 30$keV |
| 双轴衍射仪 | 显微层析 X 射线照相、弹性与非弹性散射、异常色散、Bonse-Hart SAX | $E = 5.5 \sim 40$keV |
| HARWI-W2 | 血管造影、层析 X 射线照相、康普顿散射、高分辨背散射 | 20 极扭摆器，$E = 20 \sim 60$keV |
| HARWI-BW1 | 表面衍射、层析 X 射线照相、驻波、反射计、形貌、快速 EXAFS | 254 极波荡器，$E \approx 8$keV (三次谐波)，聚焦与未聚焦的白光 |
| HARWI-BW2 | 表面衍射、驻波、光电子发射、表面 EXAFS | 56 极扭摆器，$E = 3 \sim 12$keV (聚焦)，$E = 3 \sim 35$keV (未聚焦)，垂直衍射仪 |
| USAX-BW3 | 超小角散射、SAXS、异常散射 | 38 极扭摆器，聚焦，针孔准直，$E = 4 \sim 24$keV |
| 核共振衍射-BW4 | 穆斯堡尔光谱、布拉格核散射 | 38 极扭摆器，$E = 8 \sim 24$keV |
| 核共振衍射-BW5 | 核散射 | 扭摆器 |

（续表）

| 线　站 | 科 学 目 标 | 光　源 |
|---|---|---|
| 核共振衍射-BW6 | 生物晶体的劳厄衍射、结晶学 | 56 极扭摆器，$E = 5 \sim 20$keV（聚焦），聚焦白光 $E \leqslant 21$keV，未聚焦白光 $E \leqslant 40$keV |
| 核共振衍射-BW7 | 生物样品 SAXS（E = 12.5keV）、EXAFS、结晶学 | 56 极扭摆器，$E = 6 \sim 24$keV（聚焦） |
| 核共振衍射-K | 结晶学、SAXS（$E = 8$keV）、劳厄衍射 | $E = 6 \sim 14$keV（聚焦），白光 |
| 核共振衍射-L | 硬 X 射线衍射、非弹性散射、荧光分析、绝对能量测定 | $E = 6 \sim 200$keV |

注：本表仅列硬 X 射线所属线站，Vis-UV 与软 X 射线线站未列出。

## 二、同步 X 射线散射应用举例

关于同步 X 射线散射的应用已在前言及上节实验线站的科学目的部分中作了概述，在此仅举几例有关生物大分子的研究，其中涉及动态的及结构的精确测定等，而关于聚合物的同步 X 射线散射研究则将在专门章节中予以讨论。

1. DNA 溶液的结构及其在电场中的响应[37]

M H J Koch 等人在 DESY 的 HASYLAB-DORIS 利用双聚焦单色器-反射镜像机 X33 进行了 SR-SAXS 对 DNA 溶液结构与电场响应的研究。在极低离子强度的聚电解质溶液中存在有序相的观点提出已有 40 余年的历史了，但对 DNA 溶液体系除了进行过动态光散射与电场双折射的有关实验外，对此体系究竟是存在反常相还是疏松的聚集态仍未得到澄清。Koch 等人试图利用 SR-SAXS 对此问题作出新的探索。根据聚电解质溶液的 X 射线散射的理论预计，在溶液的稀浓度区，散射出现单峰的位置与浓度 $c^{1/3}$ 成正比，而在溶液的半稀浓度区，则此峰位应与 $c^{1/2}$ 成正比，在此区域分子间的间距应与分子的尺度属于同一量级，对于长为 $L$ 的杆形分子来说，上述两个浓度区的转折浓度为临界浓度 $c^*$，应满足 $c^* = 1/L^3$。在所有的聚电解质溶液中，DNA 分子与长杆形分子最为相近，所以 20 世纪 90 年代已用含 160 个碱基对的 DNA 作为解释 X 射线散射理论所要求的实际模型。蒙特卡罗方法对似杆形粒子的散射相位亦作了模拟计算，结果指出在 X 射线散射图中，除了主峰外应存在次级峰。但是过去使用的常规 X 射线源由于强度不够，测量结果的精度对上述理论的预计不足以给出结论。下面介绍 SR-SAXS 对此理论预计所得的结果。

样品为鸡红血球核蛋白体 DNA（含碱基对 150～160）及牛胸腺 DNA（含碱基对 $2 \times 10^3 \sim 22 \times 10^3$），溶于适当浓度的 NaCl 盐溶液中，进行 SR-SAXS 测定；电场响应所用样品同前，仅所用的渗析液为具有二色性的缓冲液。

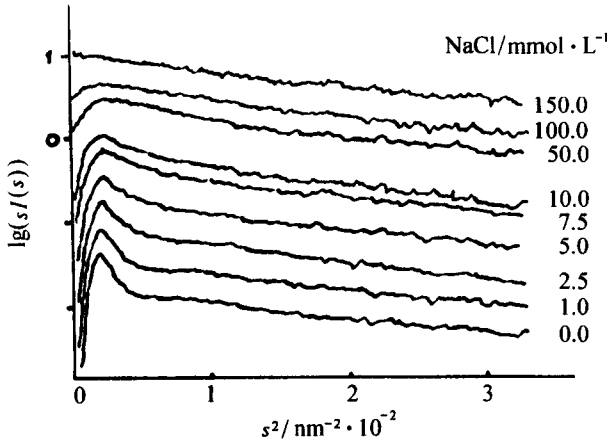
SR-SAXS 测量范围为 $s = 0.01 \sim 0.2\text{nm}^{-1}$，$s = 2\sin\theta/\lambda$，$\lambda = 1.5$Å，测量在恒温 7℃ 或 20℃进行，测量过程中随时要监察 DNA 是否受到辐照损害，选取数据要确保可靠性与光源的稳定性，数据处理涉及背景扣除、数据校正、旋转半径的计算及配对分布函数的获得，所有这些均由标准程序与专用程序来完成。

电场响应实验中所用样品池的电极间距为 2mm 或 4mm，电脉冲为 1ms 或 2ms，电压梯度为 0.5 ～ 5kV/cm，X 射线散射所用样品池的窗口为 20μm 厚的云母，对双折射测定则可

用 1mm 的石英窗，后者光源为 He/Ne 激光器（$\lambda = 625nm$），时间分辨率为 1ms。为了减小电泳效应，每次脉冲后的极化效应应予逆转。

对于细杆形的 DNA 分子来说，其分子的相关长度与旋转半径均随溶液的 NaCl 浓度而变化，一般而言，相关长度减小则旋转半径增大。对含 150 碱基对的 DNA 来说，在含 150mmol·$L^{-1}$ NaCl 的溶液中，测得 $\lg(sI(s))$-$s^2$ 的斜率，进而推得其旋转半径 $R_c = 1.0nm \pm 0.05nm$，相应的分子细杆直径 $d = 2.8nm$。随着溶液中所加 NaCl 浓度的减小，$\lg(sI(s))$-$s^2$ 图中出现明显的干涉（图 4-4）。这是由于散射强度 $I(s)$对全同粒子的溶液来说是由溶液的结构因子 $S(s)$与单个粒子的形状因子 $F^2(s)$所构成（$s = 2\sin\theta \cdot \lambda^{-1}$）：

$$I(s) = S(s) \cdot F^2(s) \tag{4-72}$$




（图中曲线为便于观察作了适当的垂直位移）

图 4-4 牛胸腺 DNA（5mg·$mL^{-1}$）在不同浓度盐液中的 $\lg(sI(s))$-$s^2$ 图

$S(s)$与粒子间距离、粒子的形状以及粒子的取向有关，由于在 150mmol/L NaCl 溶液中，一系列 DNA 浓度 $c = 1 \sim 5mg/mL$ 的 $I(s)/c$-$c$ 曲线与 $c$ 无关，故可认为这时的散射反映了形状因子的作用。$S(s)$可以直接从低浓盐液与 150mmol·$L^{-1}$盐液的散射强度之比而求得，或从 $\lg(sI(s))$-$s^2$ 图中曲线的高角度直线外推至零点而得。两种 DNA 在不同 NaCl 与 DNA 浓度按此所得 $S(s)$-$s$ 图分别见图 4-5 与图 4-6。从两图可以清楚看出，当盐液浓度极低时，曲线除出现明显的主峰外，同时还出现确定的次级峰，这说明 SR-SAXS 实验证实了前文理论的预计。同时，从散射主峰位置随 DNA 浓度的变化可知，是满足 $c^{0.44}$的线性关系，这和前文预示的半稀溶液区散射规律近似是符合的。当然，严格讲从 SR-SAXS 的结果指出，理论尚有待作进一步完善。

由电场响应的 X 射线散射结果可见，当 DNA 细杆的轴向与散射矢垂直时，散射强度会增加；反之，则减小。从脉冲电场导致强度增或减再趋于平衡的弛豫过程，得出该动态响应的弛豫时间 $t_{1/2} = 3ms \pm 1ms$。这样长的弛豫说明，尽管溶液在半稀浓度区，整个溶液是各向同性的，但 DNA 分子间仍有一定的相互吸引，从而导致溶液中 DNA 分子存在微畴，它们在电场作用下，这种微畴的取向与消取向所需的弛豫时间就较长。因此，利用动态跟踪的 SR-SAXS 测定，对半稀浓度的 DNA 溶液结构状态得到了更深一步的了解。

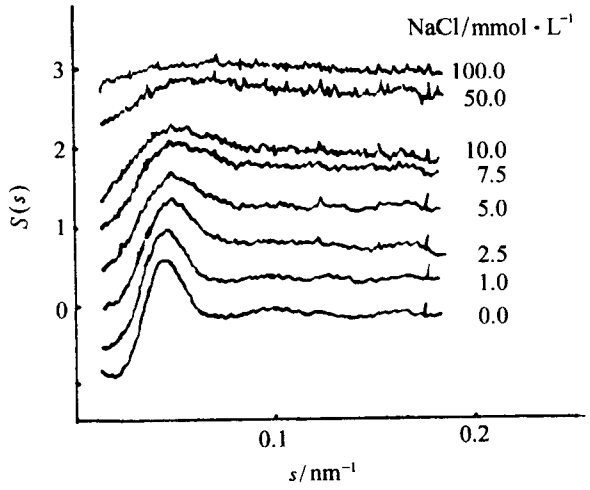
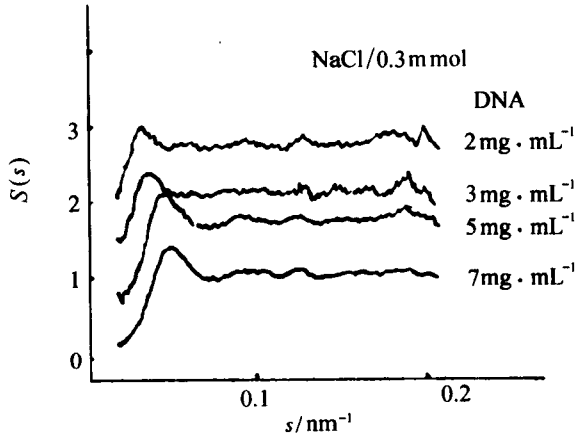



图 4-5　牛胸腺 DNA(5mg · mL$^{-1}$)在不同浓度盐液中的 $S(s)$-$s$ 图(说明同图 4-4)




(二色性缓冲液为 0.3mmol · L$^{-1}$ NaCl，0.2mmol · L$^{-1}$ TrisHCl，pH = 7.5，3μmol · L$^{-1}$ EDTA，0.5mmol · L$^{-1}$ PMSF；曲线亦作垂直位移)

图 4-6　鸡红血球核蛋白体 DNA 不同浓度的 $S(s)$-$s$ 图

2. 压力场中蛋白质分子在溶液中的响应[38]

众所周知，大多数蛋白质当压力增加至 1000bar (1bar = $10^5$Pa) 时会失活，但其中亦有一些当压力高至～2000bar 时蛋白质会再复活。这种特殊现象是蛋白质分子压力响应的奇迹，这对研究深海生物及深海人类活动均有很大的意义。然而蛋白质分子结构对于压力响应的研究极为有限，只是在近年才有人应用 IR 与 NMR 分别研究蛋白质的二级与局域三级结构，但也仅仅是这方面研究的起步。M. Kato 等人利用 SR-SAXS 研究了 4000bar 压力下溶液中蛋白质分子的等效球三级结构。

样品为蛋白溶菌酶，当压力高至 4000bar 时它并未失活。光源为日本光子工厂 PF-BL-10C 线站，在高压下每次测量时间为 600s，在此时域内，试样并未发现有辐照损伤。实验中使用的是圆柱形活塞的静力学高压样品池，池窗为合成金刚石(Ib 型)，窗厚为 1mm，直径

5mm，由手动液压泵传动流体来直接控制压力(Hikari Co.，max Press 10kbar)，压力的精确度用 Heise 压力计测定，精确度可达 1MPa，样品池能承受的压力按设计可达 7000bar。测量仪器可在相同条件下测量样品与参比物的 SR-SAXS，散射强度必须进行样品池与溶剂背景的校正，因为在高压下增加了光程与水的密度，并利用 Al 片(0.6mm 厚)直接校正了压力下水对 X 射线的吸收。所得校正后的散射强度作 Guinier 图，由图即可求得在 25℃时 1bar 与 4000bar 压力下溶菌酶的旋转半径 $R_g$，它们分别为 15.35Å ± 0.12Å 与 14.71Å ± 0.25Å (图 4-7)。这一工作证明了在溶液中蛋白质分子因受高压其 $R_g$ 产生了明确的收缩，关于由之而导致的生理效应，以及结构与生理效应的关联尚待在进一步研究中得以澄清。

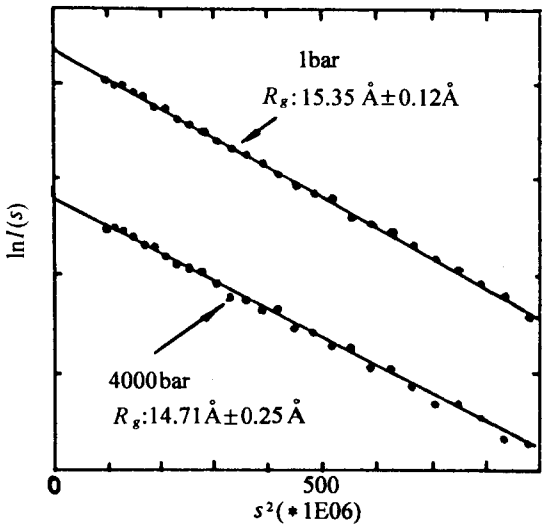



图 4-7 溶菌酶在 10mmol·$L^{-1}$ MES 缓冲液(pH = 5.7)中及在 1bar 与 4000bar 条件下的 Guinier 图

3. 钒酸盐对哈士蟆表皮肌纤收缩抑制的结构研究[39]

众所周知，ATP 在肌肉收缩时提供的能量是起着决定性的作用，每个 ATP 分子分裂为 ADP 与磷酸根($P_i$)而接在分子量为 50 万的肌球蛋白头端(M)，磷酸根可先于 ADP 而释放，钒酸根($V_i$)就与肌球蛋白的头端相接而形成稳定的 M-ADP-$V_i$ 络合物，其中 $V_i$ 取代了 $P_i$ 的位置。上述络合物的形成就抑制了表皮肌纤的收缩。为了研究其原因，就在 PF-15A 线站上研究中国雄性林蛙(哈士蟆)缝匠肌单根肌纤中 M-ADP-$V_i$ 的排列状态，肌纤在缓冲液中分离，并用 0.5%三硝基甲苯 X-100 处理 10min 以使肌纤膜能透过溶质，所选肌纤直径为 0.1mm～150μm。SR-WAXS 的测定应用二维成像板，每次测量时间为 30s。已知 M-ADP-$V_i$ 络合物仅在活性收缩时才形成，故在 1mmol·$L^{-1}$钒酸盐溶液中进行活性收缩，并在无 $Ca^{2+}$ 与有 $Ca^{2+}$ 条件下分别进行测定。结果指出，在此两种条件下所得赤道反射与新鲜松弛的肌纤赤道反射极为相近，这指出带有 ADP 与 $V_i$ 的大部分肌球蛋白的头端是留在粗肌丝的主链边；散射的第一层线主要是定域于 43$nm^{-1}$的肌球蛋白的第一层线上，这也说明其头部形成了绕粗肌丝的螺旋；而分子量为 4.2 万的肌动蛋白的层线极弱，说明细肌丝与肌球蛋白处于分离状态。所以由于 M-ADP-$V_i$ 对肌动蛋白弱的亲和力而与之分离导致了肌纤收缩的抑制。

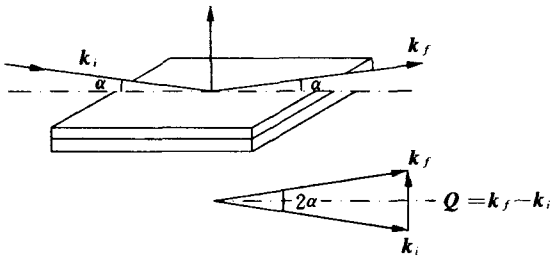
4. 纤维素晶体结构的测定[40]

纤维素是自然界最丰富的天然大分子之一，从植物学到纤维素工业的许多领域里它都起着重要的作用。通常它以四种不同形式的半晶大分子而存在，I 型由生物合成而来，Ⅱ型为再生纤维素，此两类型最为常见，其他则少见。但令人惊奇的是迄今为止，它们的精确结构尚未搞清，其主要原因是由于微小的大分子晶体产生的散射太弱，故而得到的衍射数据有限。S Raymond 等人利用 ESRF-BL2 线站的高强度 X 射线以及成像板检出器，对大晶胞(～76Å)与微晶粒 (0.14mm × 0.09mm × 0.005mm) 的Ⅱ型纤维素单晶，获得了几千个反射

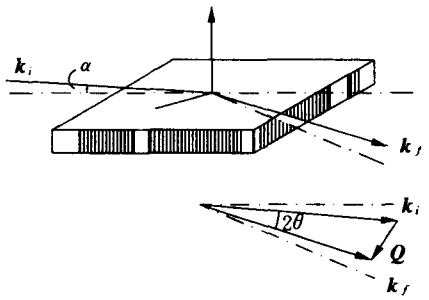
点，从而给出了Ⅱ型纤维素结晶中原子的精确位置。新的结晶模型指出：两条反平行的纤维素分子链位于二次螺旋轴上，新模型与老模型的主要区别在于新模型中所有的羟甲基构象是旁反式的，而在老模型中，认为由于氢键的形成，晶胞内中心链的羟甲基构象是反旁式的；进而，新模型中只有一种内分子氢键，而老模型认为对上述中心链来说，应有两种不同类型的内分子氢键 。新模型可以解释Ⅱ型纤维素与Ⅰ型在力学行为上的区别以及光谱研究的结果，更为精确的工作目前正在进行。

5. 二肉豆蔻酰磷脂酸(DMPA) Langmuir 浮置膜二维凝聚态的研究[41]

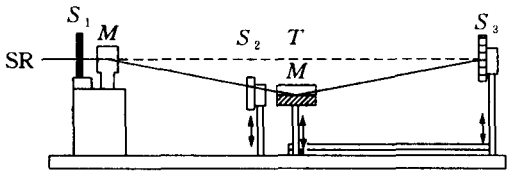
磷脂类单层膜结构的研究对了解生物膜的功能具有十分重要的意义，但通常由于单层膜太薄，一般的 X 射线衍射仪难以研究，尤其是当薄膜浮置在水面上时，测定更为困难。K Kjaer 等人利用 HASYLAB DORIS SR-X 射线源对二肉豆蔻酰磷脂酸的 Langmuir 浮置单层膜进行了纵向散射与横向散射的研究。纵向散射、横向散射以及总散射光路及 LB 膜槽等示于图 4-8。




(a) 纵向散射图(反射型)，$k_i$、$k_f$ 与 $Q$ 分别为入射、反射与垂直散射波矢，$\alpha$ 为入射角




(b) 横向散射图(共面衍射型)，$k_i$、$k_f$、$Q$、$\alpha$ 定义同(a)，$2\theta$ 为衍射角




(c) 散射光路总图，SR 为同步 X 射线源，$S_1$ 进口狭缝，$S_2$ 调光狭缝与检测器，$S_3$ 出口狭缝及检出器，$M$ 倾斜晶体单色器，$T$ LB 膜槽

图 4-8　散射图及其光路

对于纵向反射型而言，反射率 $R_F$ 符合菲涅耳定律：

$$R_F = (\alpha_i - \alpha')^2/(\alpha_i + \alpha')^2 \tag{4-73}$$

若垂直入射角 $\alpha_i$ 与出射角 $\alpha_f$ 相等，设 $\alpha_i = \alpha_f = \alpha$，而 $\alpha'$ 则是界面下折射线的方向角，根据斯涅耳定律，

$$\alpha'^2 = \alpha^2 - \alpha_c^2 \tag{4-74}$$

其中 $\alpha_c$ 是满足全反射时的临界角，

$$\alpha_c = \lambda(\rho_s r_e/\pi)^{1/2} \tag{4-75}$$

$\rho_s$ 是亚相的密度(如 LB 膜槽中的水液)，$r_e = 2.82 \times 10^{-15}$m 是电子的经典半径，在本实验

中 $\lambda = 0.138\text{nm}$，故 $\alpha_c = 0.136°$。当 $\alpha \gg \alpha_c$ 时，

$$R_F = (\alpha_c/2\alpha)^4 \tag{4-76}$$

上述是除 $\alpha \leqslant \alpha_c$ 条件下忽略吸收的近似公式。设 $\boldsymbol{k}_i$、$\boldsymbol{k}_f$ 与 $\boldsymbol{Q}$ 分别为入射、反射与垂直散射的波矢，则应成立：

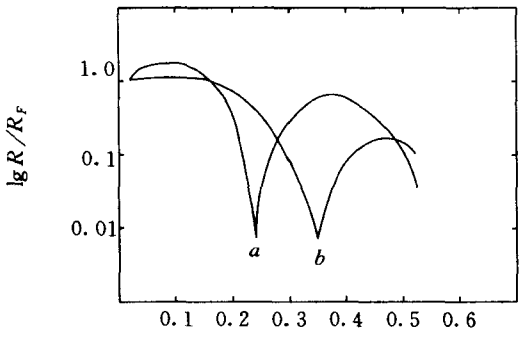
$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_f - \boldsymbol{k}_i, \qquad |\boldsymbol{k}_f| = |\boldsymbol{k}_i| = 2\pi/\lambda \tag{4-77}$$

若 Langmuir 浮置膜纵向电子密度分布为 $\rho(z)$，其分布曲线可以平滑地穿过界面，则对于一个截然分明的界面而言，其 Fresnell 归一化反射率是：

$$\frac{R(Q_Z)}{R_F(Q_Z)} = \left| \frac{1}{\rho_s} \int \exp(\mathrm{i}Q_Z z) \frac{\mathrm{d}\rho(z)}{\mathrm{d}z} \mathrm{d}z \right|^2 \tag{4-78}$$

对于在水相上浮置的单层 Langmuir 膜而言，膜分子在膜中头部与尾部的厚度分别为 $l_H$ 与 $l_T$，则可推导得出 $R(Q)/R_F(Q)$，出现一个极小的位置 $Q_{\min}$ 应与 $l_H$、$l_T$ 成立下述关系：

$$Q_{\min}(l_T + l_H/2) = 3\pi/2 \tag{4-79}$$




($10^{-2}$mol·L$^{-1}$ NaCl，$5 \times 10^{-5}$ mol·L$^{-1}$ EDTA)

SR-XRS 的菲涅耳反射率

$a.\ \pi > \pi_s$，$b.\ \pi < \pi_c$，$A = 87\text{Å} \pm 7\text{Å}^2$

($A$ 为 $\pi_c$ 时的分子面积)

图 4-9 DMPA 单层膜在水相上

对 DMPA 单层膜而言，所得结果如图 4-9。图中出现的极小是来源于膜分子头部大密度区与尾部-真空界面之间干涉的破坏，从图可见，按此法测得的单层浮置膜厚度相当精确，而且可以清楚地看出浮置膜分子从膜压 $\pi < \pi_c$（临界膜压）到 $\pi > \pi_s$（固化膜压），其浮置的厚度增加了 40%。

对于横向散射或共面衍射型而言，$\alpha_i = 0.85°\alpha_c$，所以入射线被亚相全反射，只有近 10nm 厚度可被照射，这样产生的散射极大地降低了亚相的背景散射。散射线取 $\alpha_f = 0° \sim 2°$，水平扫描的 $2\theta = 19°$，这样得到的散射波矢 $Q$ 近似是水平的，$Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$，所得散射结果反映了浮置 Langmuir 单层膜水平方向上的密度分布 $\rho(x, y)$，其散射强度为：

$$I(Q) \propto \left| \iint \exp\{\mathrm{i}(Q_x x + Q_y y)\} \rho(x, y) \mathrm{d}x\mathrm{d}y \right|^2 \tag{4-80}$$

对于 Langmuir 单层浮置膜来说，膜分子所形成的微区可以以完全无规则地作面取向，这类似于一种二维的粉末样。从这种二维粉末得到的衍射图可以获得三个信息：

(i) 从峰位 $\theta_p$ 测得衍射面的间距 $d$：

$$d = 2\pi/Q = \lambda/2\sin\theta_p \tag{4-81}$$

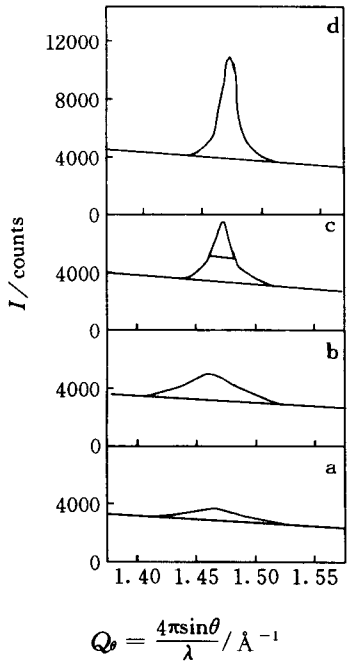
(ii) 衍射峰的积分强度 $J$ 正比于结构因子，即为

$$J \propto |F(Q)|^2 \equiv \left| \iint_{\text{unit cell}} \exp\{i(Q_x x + Q_y y)\}\rho(x, y)\mathrm{d}x\mathrm{d}y \right|^2 \tag{4-82}$$

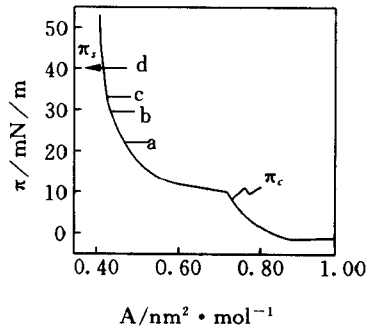
(iii) 经仪器线宽校正后的峰宽 $\Delta\varphi$ 可用以测定位置相关长度 $\xi$：

$$\xi = 1/\Delta\varphi \tag{4-83}$$

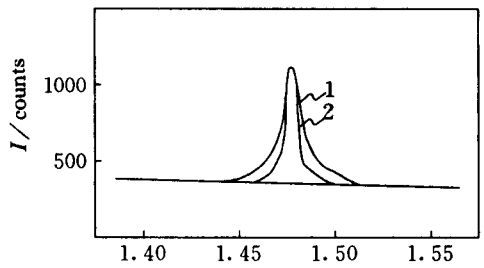
对 DMPA 的 Langmuir 单层膜随着膜压不断地改变，从图 4-10(b)可见，膜压 $\pi$ 从 0 增加到 50mN·m$^{-1}$，每浮置膜分子所占面积从 1.00mm$^2$ 降低到近 0.4nm$^2$，$\pi_c$ 是膜分子从分散的海岛状变为连成一片大陆状时的临界膜压，或者说 $\pi < \pi_c$ 时膜分子处于“气态”；$\pi_s > \pi > \pi_c$ 时，膜分子处于“液态”，$\pi_s$ 为膜分子从“液态”转向“固态”时的膜压；显见，当 $\pi > \pi_s$ 时，膜分子已处于“固态”，所以膜压 $\pi$ 急剧上升。图 4-10(a)中的 a、b、c、d 分别对应图 4-10(b)中的 a、b、c、d 位置处的散射结果。从峰位 $\theta_p$ 可得 $d = 0.416 \sim 0.423$nm；当 $\pi > \pi_s$，位置相关长度 $\xi$ 增加 10 倍，但不超过 $100d$，即小于显微可观察微区尺寸的百分之一；当 $\pi > \pi_s$ 不太多时，散射强度成倍地增加，说明 DMPA 分子可能有构象变化，或者发生了静态或动态无序性有所降低。从其他方法测得在“液态”情况下，亦可存在尺寸约为 10$\mu$m“海岛”尚未并入“液态”的大陆，而在“海岛”微区中，键的取向遍及全岛。




(a) DMPA 在水相上($10^{-2}$mol·L$^{-1}$ NaCl，$5 \times 10^{-5}$mol·L$^{-1}$ EDTA)的 Langmuir 膜的 SR-X 射线共面散射图，图中 a、b、c、d 对应于图(b) $\pi$-$A$ 曲线相应位置的结果




(b) DMPA Langmuir 膜的 $\pi$-$A$ 曲线




(c) 1 为 d 试样实测数据作 Lorentzians 卷积拟合线，2 为改进线宽校正后的曲线

图 4-10　DMPA 的 Langmuir 膜的 SR-X 射线散射

6. Li 和 Cu 的康普顿散射[42, 43]

在研究金属与合金的电子结构中，最为重要的问题是了解导电电子或了解电子的动量

矩的分布或它们的费米表面，因为几乎金属与合金的所有物性均由导电电子或价电子所决定。康普顿散射正是研究费米表面的有效方法，在加压的条件下，还有可能观察到金属与合金中电子的相变。但这一工作在过去因X射线源强度不够而极少研究，现在利用高强度SR-X射线就可以实现这类研究。

G. Oomi等人在PF-AR-NE1线站上，使用59.34keV的X射线($T_m$-K边)，散射线用固体检出器测量，样品为金属Li，其原子实的电子对康普顿效应贡献极小，高压装置为箝压型Bridgman压钻，两钻面分别为金刚石与碳化钨，钻面$\phi \sim 3$mm，Li被压入传压孔中，孔径$\phi \sim 5$mm，X射线垂直钻面散射，传压介质为非晶硼与环氧树脂比为65∶35的混合物。从观察强度$I_{obs}$扣去传压介质与钻面的空白强度$I_{dummy}$即得Li的康普顿散射$I_{Li}$。图4-11所示为Li的康普顿散射分布图$J(Q)$-$Q$。该图由$I_{Li}$而得，$Q$为电子动量矩。所得结果类似于金属Li，而这一实验是在高压条件下完成的，说明利用上述设备，可以在扣去空白强度的条件下，获得正确的结果。

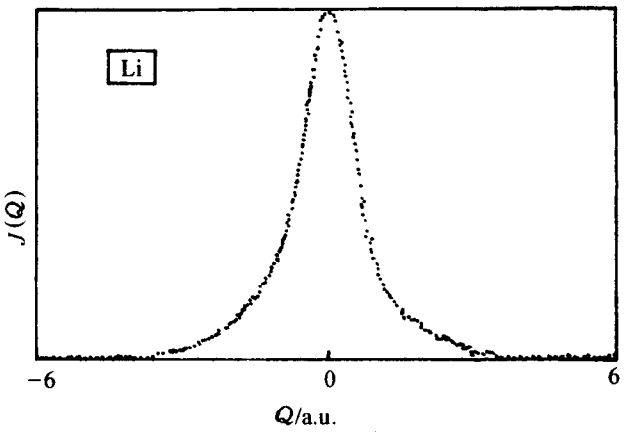



图4-11 Li在常压下的康普顿$J(Q)$-$Q$图

Y. Sakurai等人为了对3d-过渡金属的导带理论(涉及导带结构以及电子相关)和实验进行比较，亦应用上述线站测量了16个方向的Cu的康普顿散射分布，X射线的能量为59.38keV，动量矩分辨率为0.13a.u.。实验所得康普顿散射分布与电荷全自洽KKR理论预计的结果示于图4-12。从图看出，当动量矩$P_z \approx 0$附近实验值低于理论值；反之，在$P_z$尾端，理论值低于实验值，这种差异对所有方向均存在。其原因可能是由于位函数选择不当所致。图4-12为(1 1 0)晶面上动量矩密度的等高分布图，从图可得费米面的不对称性$k_f(1\,0\,0)/k_f(1\,1\,0) = 1.06$，沿(1 1 1)方向表面的中心处则可观察到布里渊区的接触面。

G. Stutz等人亦在上述线站上，研究了LiMg合金价电子三维动量矩密度的分布、费米表面以及第一布里渊区的边界等。

7. YIG、Fe-Ni、$DyFe_2$和$ErFe_2$的康普顿磁散射(MCS)[44~46]

MCS测定可以给出磁电子动量矩密度分布的信息，H. Kawata等人在PF-AR-NE1线站上，利用能量为26.02keV圆偏振X射线，所用光路如图4-13(a)所示，目的为了得到偏振、单色、聚焦、非色散的入射X射线，所加电磁场可使待测样品$Y_3Fe_2(FeO_4)_3$(即YIG)单晶产生反向磁化，应用离子室测量布拉格衍射，应用Ge-SSD测量康普顿散射。对铁磁材料

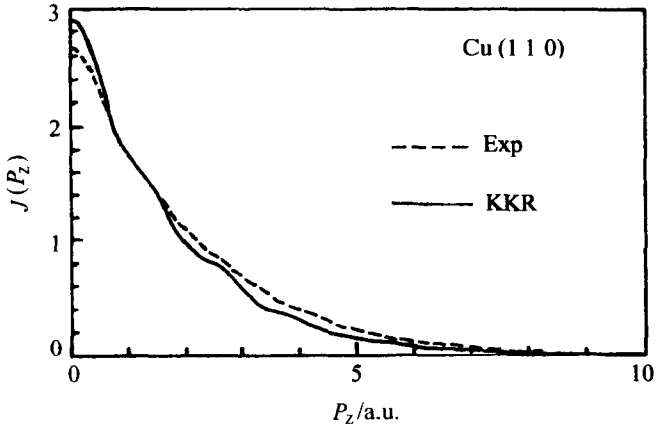



图 4-12　Cu 在(1 1 0)方向康普顿散射理论线(KKR)与实验线的比较图

而言,MCS 给出的是动量矩空间中自旋相关的电子密度;而对亚铁磁材料而言,其磁原子处于两种位置,它们的自旋方向彼此相反。所以通常的 MCS 给出的是总磁化信息,但若应用驻波场于亚铁磁性晶体以产生布拉格衍射,就可能得出磁电子中非对角元的动量矩密度。在此研究中,H. Kawata 等人测量了驻波场中 $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ 单晶产生的康普顿散射积分强度的磁效应(而非康普顿磁散射分布)。对此效应,W. Schiilke 和 S. Mourikis 曾作过理论分析,他们指出在驻波场中正常康普顿散射的积分强度 $I_1$ 与散射截面 $(\delta\sigma/\delta\Omega)_0$ 分别为:

$$I_1 = |D_0|^2 S_0 \{[(1 + R(\theta)^2)F_0 + 2R(\theta)\cos(T(\theta))F_g]/v\}V(\theta) \tag{4-84}$$

$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}\right)_0 = \left(\frac{\omega'}{\omega_0}\right) r_0^2 I_1 \tag{4-85}$$

$$V(\theta) = \frac{1}{\sin\theta_B}\left[\frac{1}{\mu_D(\theta) + \mu_C/\cos\varphi}\right] \tag{4-86}$$

$$\frac{D_g}{D_0} = R(\theta)\exp(-iT(\theta)) \tag{4-87}$$

式中 $D_0$ 与 $D_g$ 分别为入射与布拉格衍射 X 射线的复振幅,$S_0$ 为光束尺寸,$v$ 为单胞尺寸,$R(\theta)$为 $D_g/D_0$ 之实部,$T(\theta)$为 $D_0$ 与 $D_g$ 之相差,$F_0$ 与 $F_g$ 分别为入射方向与 $g$ 方向衍射的结构因子,故 $F_0$ 即为单胞中的电子数,$V(\theta)$为满足布拉格条件的有效体积,$\mu_D$ 与 $\mu_C$ 分别为沿晶体法向表面的动力学吸收系数与康普顿散射 X 射线吸收系数,$\theta_B$ 为布拉格角,$\varphi$ 为康普顿散射与散射面法向的交角,$\omega'$ 与 $\omega_0$ 分别为散射与入射 X 射线的能量,$r_0$ 为经典电子密度,$\theta$ 是布拉格条件下入射 X 射线相对晶面的掠入射角。其中 $R(\theta)$、$T(\theta)$与 $\mu_D(\theta)$可从动力学理论推得。当圆偏振 X 射线入射时,就存在康普顿磁散射,于是总散射截面为:

$$(\delta\sigma/\delta\Omega) = (\delta\sigma/\delta\Omega)_0 \pm (\delta\sigma/\delta\Omega)_{mag} \tag{4-88}$$

式中$(\delta\sigma/\delta\Omega)_{mag}$为康普顿磁散射的截面,±号的选取来自晶体样品总磁化的方向与入射 X 射线波矢的方向之同异。在无驻波场的通常情况下,磁散射截面$(\delta\sigma/\delta\Omega)_{mag}$与圆偏振度 $P_c$、磁电子数 $F_0^{mag}$、入射 X 射线强度 $|D_0|^2$ 及几何因子 $G$ 成正比。而在驻波场的条件下,则需考

虑有效磁电子数与有效 X 射线强度，于是有：

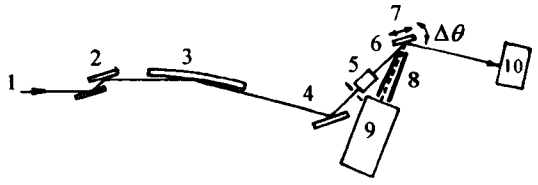
$$\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}\right)_{mag} = \left(\frac{\omega'}{\omega_0}\right) r_0^2 I_{mag} \tag{4-89}$$

$$I_{mag} = P_c G |D_0|^2 S_0 \{[(1 + R(\theta)^2) F_0^{mag} + 2R(\theta)\cos(T(\theta)) F_g^{mag}]/v\} V(\theta) \tag{4-90}$$

式中 $F_g^{mag}$ 为磁结构因子，最后得出驻波场中的磁效应($\Delta I/I$)为：

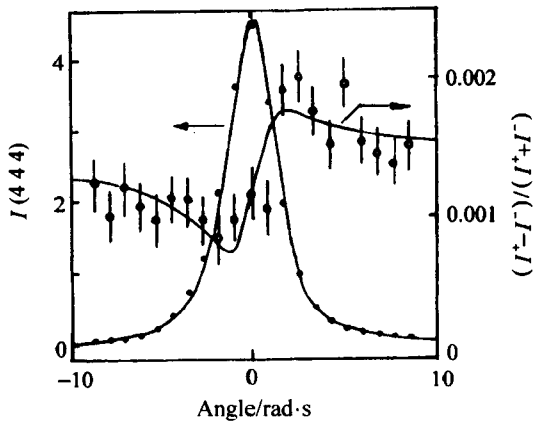
$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right) = 2\left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}\right)_{mag} \Big/ \left(\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}\right)_0 \tag{4-91}$$

图 4-13(b)所示即为(444)晶面的摇摆曲线与康普顿散射积分强度磁效应的角依赖的实验结果，考虑了晶体不完善性后，理论计算与实测符合极佳。图中 $I$(4 4 4)为(4 4 4)晶面的衍射强度，磁效应即为 $(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$，其中 $I^+$ 与 $I^-$ 分别为顺磁场与逆磁场方向测得的强度。




(a) 康普顿磁散射的实验配置

1. 圆偏振 X 射线
2. Sagittal 双晶单色仪(Si(1 1 1))
3. 弯面反射镜
4. 主单色仪(Si(2 2 0))
5. 离子室
6. YIG(4 4 4)
7. 磁场
8. 辐射屏蔽
9. SSD
10. 离子室




(b) $I$(4 4 4)的摇摆曲线及磁效应的角依赖关系

图 4-13 康普顿散射装置及摇摆曲线和磁效应的角关系

H. Sakurai 等人在此线站上利用能量为 59.38keV 的圆偏振 X 射线对 Fe-Ni 合金进行了 MCS 研究，包括纯 Fe、Ni 和含 Fe 31%、35%、50%、75%的 Fe-Ni 合金，散射角取 160°。同样所得价电子的总散射为正常散射加上或减去磁散射，按作者符号分别记为：

$$J_{maj}(P_z) = [J_{nor}(P_z) + J_{mag}(P_z)]/2 \tag{4-92}$$

$$J_{min}(P_z) = [J_{nor}(P_z) - J_{mag}(P_z)]/2 \tag{4-93}$$

由磁效应导致的不对称性定义为：

$$\Delta J_{hkl} = J_{hkl} - J_{av} \tag{4-94}$$

式中 $hkl$ 为密勒指数，而

$$J_{av} = (3J_{100} + 6J_{110} + 4J_{111})/13 \tag{4-95}$$

利用导带理论处理了 Fe-3d 电子波函数模型，结果指出理论预示了实验出现的不对称性，此不对称性来自 3d 电子的对称性；但理论未能预示实验散射出现的振荡，估计在理论中没有

考虑到3d电子的碰撞所致(实验与理论图参阅原文,此处略)。

P. K. Lawson等人在KEK-ARNE-1线站上,利用能量为47.1keV的圆偏振X射线,研究了稀土材料$DyFe_2$和$ErFe_2$,实验温区为50～360K,放置试样的电磁铁磁极间强度为0.5T,X射线的圆偏振率为0.6($hkl$),散射角为160°。MCS测定与理论预计可以将上述稀土材料中漫散射的动量矩与自旋动量矩进行分离。图4-14即为$DyFe_2$中从MCS分离得到的Fe-3d、Dy-4f和自由电子(类似于Lu-5d康普顿散射)的磁效应。通过与本体磁化数据的比较还可以推出有关轨道动量矩的信息。

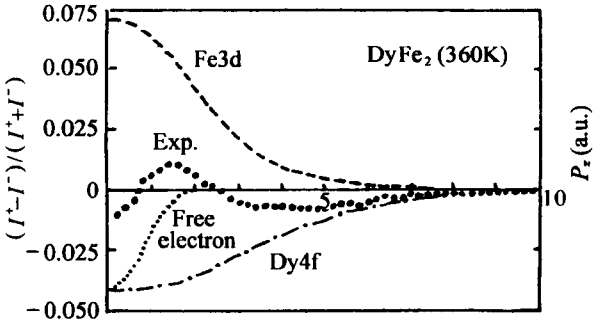
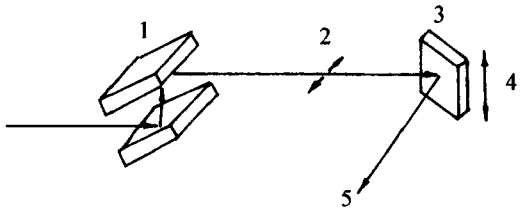



图4-14　$DyFe_2$在360K的磁效应随$P_z$(a.u.)的变化图

8. YIG的布拉格磁共振散射(MBS)[47]

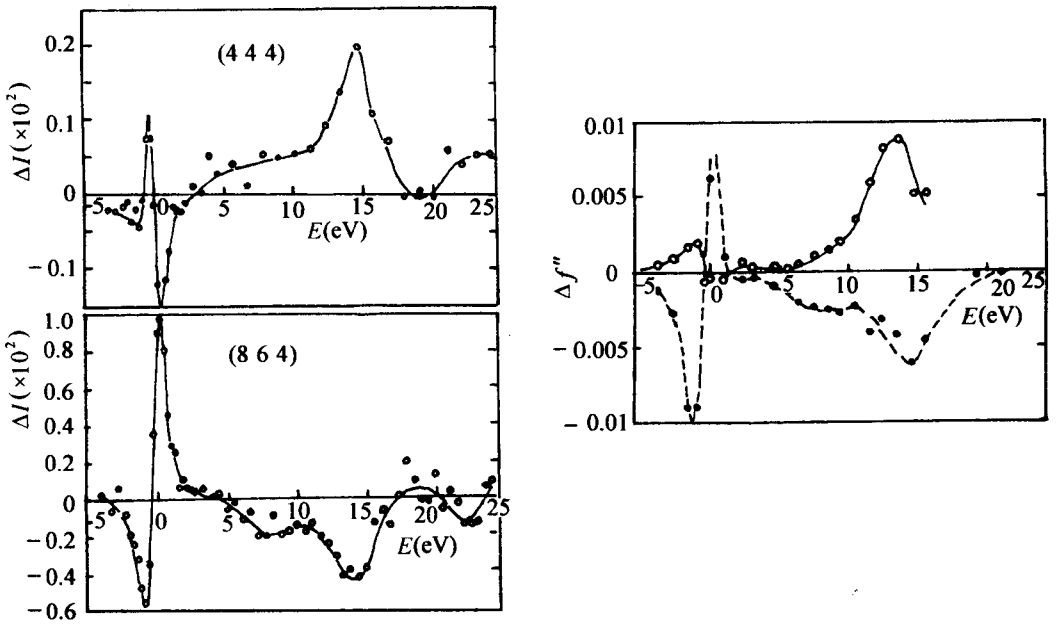
利用圆偏振X射线测量磁X射线吸收边结构(MXANES)可以给出自旋偏振未占电子态的情况。近年来,应用这种方法研究铁磁与亚铁磁材料已有迅速的发展。但是,在亚铁磁材料中,磁原子可处于两种不同的位置。例如,在$Y_3Fe_2(FeO_4)_3$(即YIG)中,磁原子$Fe^{3+}$可处于两种不同的位置:一个处于八面体位置,另一个处于四面体位置。这两种位置中磁矩的方向彼此相反,根据这一原因以及两者的化学环境的不同,可以预期两种位置的$Fe^{3+}$离子的K-吸收边的MXANES应有差别。1992年,H. Kawata等人应用驻波场中MXANES成功地研究了不同磁离子的定位问题。1993年,他们应用布拉格磁共振散射进一步研究了环境不同的同一种磁离子的定位问题,后一方法类似于磁DAFS,所以对不同衍射指数得出的布拉格磁共振散射亦可给出MXANES。实验光路见图4-15。Si(3 3 1)截波晶体用作单色器,对Fe-K吸收边Si(3 3 1)的布拉格角为45°,所以此单色器亦可用作偏振器。试样YIG置于电磁场之中,场的方向可变。布拉格磁共振散射相应于布拉格强度的双态之比,$(I^+-I^-)/(I^++I^-)$,其中$I^+$与$I^-$为与磁场同向与异向的强度。对(4 4 4)与(8 6 4)晶面衍射所




1. Si(311)截波单色器　2. 偏振入射X射线　3. YIG晶体　4. 电磁场　5. SSD

图4-15　磁共振布拉格散射的实验光路图

得的双态比见图 4-16，相应指数的结构因子为：$F(4\ 4\ 4) = -24f_Y + 16f_{Fe}^{O} - 24f_{Fe}^{T}$，$F(8\ 6\ 4) = -16f_Y - 16f_{Fe}^{T}$，式中 $f_Y$、$f_{Fe}^{O}$ 与 $f_{Fe}^{T}$ 分别为 Y、八面体的 Fe 与四面体的 Fe 的原子散射因子。图 4-16(a)所示结果仅为八面体 Fe 的结构因子作出的贡献，图 4-16(b)是用驻波场中 MXANES 作八面体 Fe 定位法得出的结果，由图可见两种方法得出的结果是相吻合的。




(a) 从布拉格磁共振散射得出的 YIG 中八面体 Fe 磁效应(即双态比)曲线，$\Delta I$-$E$ 图

(b) 相同试样在驻波场中的 MXANES，$\Delta f''$-$E$ 图

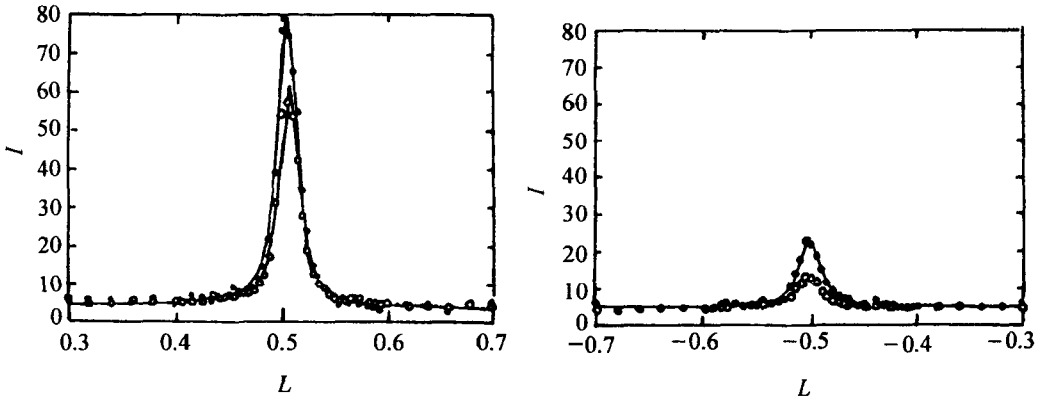
图 4-16 YIG 的磁共振散射和驻波场中的 $\Delta f''$-$E$ 图

9. $Fe_xTiS_2$、Cu 和 $\alpha$-$Cu_2Se$ 等的热漫散射[48~50]

Y. Kuroiwa 等人在 PF-BL-4C 线站上研究了嵌入型化合物 $Fe_xTiS_2$ 的 X 射线热漫散射，对嵌入型化合物的兴趣是来自于它们的物理及化学性质与被嵌入的主物质极为不同。过渡金属的二硫化合物具有层状结构，层间可以嵌入各种离子与分子，各层则以弱的范德瓦耳斯力相连结。在这类嵌入物中，$Fe_xTiS_2$ 可存在三种磁序相，这依赖于 Fe 含量的多少。当 $x \leqslant 0.2$ 时，在低于 $T_g \approx 40$K 为自旋玻璃相；当 $x \geqslant 0.4$，为铁磁相；若 $0.2 < x < 0.4$，则为玻璃簇集相。关于嵌入铁原子的结构状况，有报道认为 Fe 原子处于 $TiS_2$ 层间的八面体位置中，当 $x = 1/4$ 时，形成 $2a \times 2a$ 的共面超晶格；当 $x = 1/3$ 时，Fe 原子形成 $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ 的共面超晶格；而对低浓度 Fe 含量时，认为 Fe 原子仅作无规则随机分布。为了澄清低含量时 Fe 原子的排布情况，Y. Kuroiwa 对 $x \leqslant 0.2$ 的试样进行了研究。$Fe_xTiS_2$ 单晶是以碘作为迁移剂的化学蒸气迁移法制备，单晶大小约 1mm × 1mm × 0.1mm，试样中 Fe 含量经标定为 $x = 0.15$。所用仪器为配置有 HOPG 分析器的 Huber5020.4 四圆衍射仪，为了从热漫散射中得出 Fe 原子的贡献，使用了反常 X 射线散射技术(AXS)。

结果指出，热漫散射出现极大是在(1/2 0 1/2)、(0 1/2 1/2)、(1/2 1/2 1/2)以及相应等价的位置。在倒易空间里，似球形的热漫散射的强度分布具有三重对称性，类似于纯 $TiS_2$，而与 $x = 1/4$ 时观察到的超晶格散射分布完全不同。作者使用了四种波长，即 1.744Å、

1.750 Å、1.760 Å 和 1.800 Å，图 4-17 所示为 $\lambda = 1.744$ Å 与 1.800 Å 沿 $c^*$ 方向绕(1/2 0 1/2)和(1/2 0 −1/2)热漫散射的结果，$\lambda = 1.744$ Å 所得强度弱于 $\lambda = 1.800$ Å，即前者对 Fe 原子散射因子实部的贡献小于后者。从热漫散射出现三重对称性指出 Fe 原子近程有序性应为六重对称性，而热漫散射则来源于 $TiS_2$ 层状结构的畸变，由此即获知了 $x < 0.2$ 的嵌入物中 Fe 原子的排布以及 S 原子层的层间平均距。

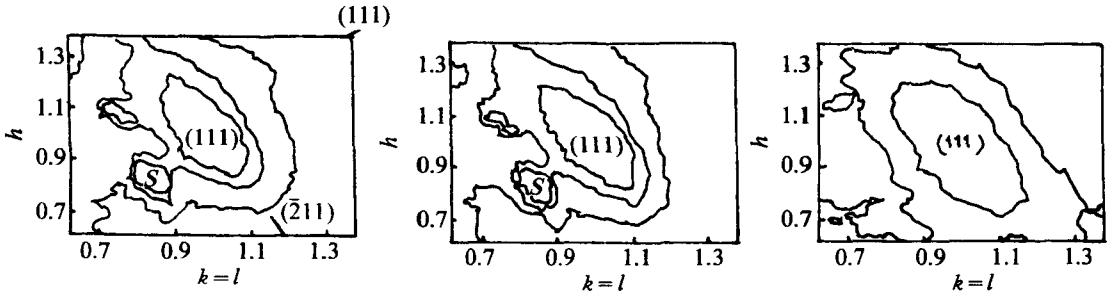



(a) (1/2, 0, 1/2)晶面　　(b) (1/2, 0, −1/2)晶面

(图中○：$\lambda = 1.744$ Å；●：$\lambda = 1.800$ Å)

图 4-17　$Fe_xTiS_2$ 嵌入型化合物的热漫散射

H. Maete 等人在上述线站上应用 Huber5020.4 四圆衍射仪，Si(1 1 1)双晶单色器，$\lambda = 1.5404$ Å，研究了淬火铜单晶Ⅱ的热漫散射，这是由于淬火纯铜的物理性质见诸报道的常常不一致并缺少重现性，而以往的一些研究难以得出淬火态中形成的小微畴的结果，作者利用 SR-X 射线热漫散射试图得出有关淬火铜单晶中小微畴缺陷的信息。将纯度为 99.9999%的市售(Nippon Kogyo Limited)单晶 Cu 棒电火切割为 5mm × 7mm × 0.2mm 尺寸的试样，试样表面与(1 1 1)晶面平行，试样在 $H_2$ 与 Ar 气氛中从 1040℃骤冷至 4℃淬火而得。试样在近(1 1 1)晶面反射处的热漫散射如图 4-18，在(2 2 2)晶面附近亦可观察到相似的情况，即在(1 1 1)倒易晶格附近，淬火 Cu 试样出现一个小而锐的次级峰(图 4-18 中的 $S$ 区)，它随着退火温度升至 400℃，完全消失。P. Ehrhart 等人认为此峰的产生是由于半径为 1 Å 的非定域的空穴导致的散射，这对了解淬火铜物性不稳定的原因提供了一个实验依据。




(a) 淬火试样　　(b) 200℃退火试样　　(c) 400℃退火试样

图 4-18　Cu(1 1 1)晶面反射附近的热温散射(图示 $S$ 区)

T. Sakuma 等人在 PF-BL-6B 线站上，配置了双轴测角仪，应用反常 X 射线散射(AXS)研究了 $\alpha$-$Cu_2Se$ 超离子相的热漫散射。对于固态电解质产生热漫散射背景的原因一直引起人们的注意，人们曾应用 X 射线散射与中子散射，基于可动原子在所有结晶学位置作随机分布的假定研究了 $\alpha$-AgI 固态电解质粉末样的热漫散射背景。近年对 $\alpha$-AgI 的热漫散射应用热振动相关效应的理论进行了探讨。T. Sakuma 等人应用粉末衍射以及从 Cu 与 Se 的 K-吸收边的 AXS 提出 $\alpha$-$Cu_2Se$ 的晶体超离子结构空间群为 $O_h^5$-$Fm3m$。而应用 SR-AXS 的目的是为了研究 $\alpha$-$Cu_2Se$ 的热漫散射，并基于 $\alpha$-$Cu_2Se$ 结构的原子热位移相关模型，对理论预计与实验结果进行比较。在 Cu 的 K-吸收边(8.979keV)以不同能量 $E$ 的 X 射线测得 AXS 的结果见图 4-19，即强度 $I$-波矢 $k$ 图，图 4-20 所示则为 $\Delta I_{Cu} = I(k, E_1 = 8.680\text{keV}) - I(k, E_2 = 8.955\text{keV})$-$k$ 图。

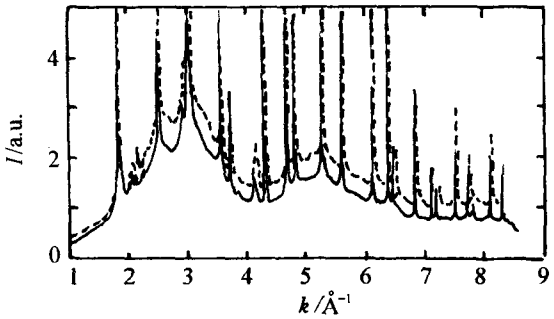



图 4-19 $\alpha$-$Cu_2Se$ 于 200℃空气中的 AXS(…… 8.680keV，—— 8.955keV)

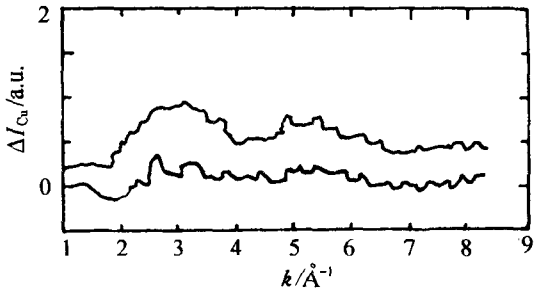


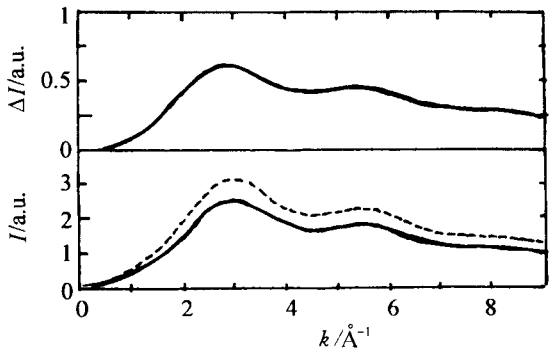

图 4-20 $\alpha$-$Cu_2Se$ 在 Cu 的 K 吸收边的 $\Delta I_{Cu}$-$k$ 图

$\alpha$-$Cu_2Se$ 在 Cu 的 K-吸收边 AXS 热漫散射的理论计算是基于 Cu 原子在 $32(f)_1$ 与 $32(f)_{\text{II}}$ 位置作随机分布而得。$\alpha$-$Cu_2Se$ 的德拜-沃勒温度因子 $B_{Se} = 2.30\text{Å}^2$，$B_{Cu}(\text{I}) = 4.50\text{Å}^2$，$B_{Cu}(\text{II}) = 10.9\text{Å}^2$，则由德拜衍射线求得。晶胞中 I 位与 II 位的总数为 64，I 位与 II 位数目之比为 1/2，原子数对 I 位数与 II 位数之比分别取 7/32 与 1/32。近程有序参数与相关效应均作考虑，$\alpha$-$Cu_2Se$ 热漫散射强度的能量依赖关系见图 4-21，从图 4-20 与图4-21可知，理论预计与实验结果符合得极好，包括数值与符号均相一致。这一事实说明 SR-AXS 可成为研究固态电解质结构的一种有效工具，即不仅德拜线而且热漫散射均可用于此类研究的目的。

10. Cu-Co 合金的反常小角 X 射线散射(ASAXS)[51]

人们为了了解材料的物性与微结构之间的关系以及其相变的动力学，常常需要测定材

料的平均微结构，其中重要的有材料中析出的沉积物的大小、数量及其分布。ASAXS是研究由相近原子序数的金属组成的合金中微结构的有效工具。例如，具有典型沉积物的Cu-Co合金是人们熟知的经典相分离二元合金体系，它呈现巨磁阻效应(GMR)。为了获知得到GMR最佳的热处理条件，对合金中微结构的演化过程，即沉积物的结构，如合金超晶格中层结构的厚度与周期等都是必不可少的重要信息。但是，由于Cu与Co的原子序数极为相近(Cu，29；Co，27)，常规的SAXS在Cu-K$\alpha$波长并不能提供优质的数据。而ASAXS恰能对此进行研究。




(上图为差谱；下图中…… 8.680keV，—— 8.955keV)

图4-21　$\alpha$-$Cu_2Se$中Cu的K-吸收边热漫散射强度的$\Delta I_{Cu}$-$k$的理论曲线

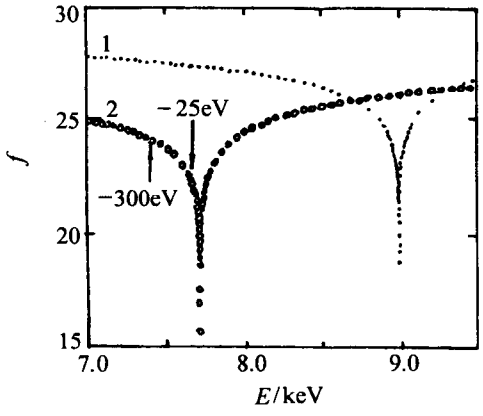


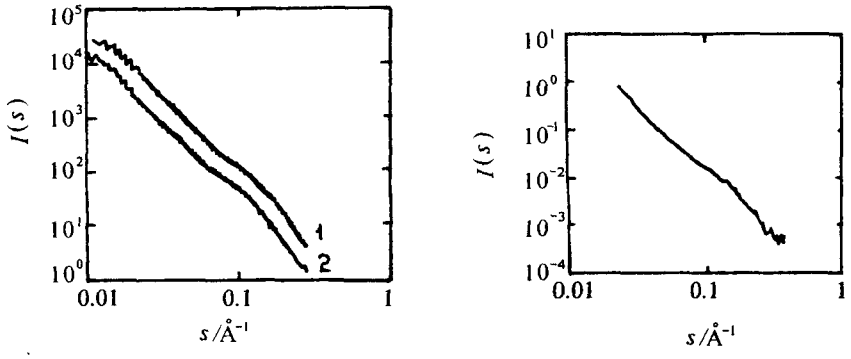

图4-22　Cu(1)与Co(2)的散射因子实部$f$-$E$曲线

H. Okuda等人在PF-BL-10C线站上应用ASAXS对Cu-Co合金的微结构进行了研究。SAXS实验的波长能量选在－300eV与－25eV，略低于Co的K-吸收边以利用反常色散效应来增加散射的反差。图4-22所示即为Cu-Co在K-吸收边附近的散射因子$f$，显见，当选择波长能量略高于Co-K-吸收边，Cu与Co散射因子之差骤增，因此，两者散射的反差同样增加，因为Cu与Co几乎是不相混溶的。

图4-23为液体淬火所得Cu-Co带的散射图，从图可知在低$s$区，散射呈单调下降，这与淬火时形成大沉积微结构有关，随$s$增加散射线呈现的肩部是由球形的Co沉积结构引起。图4-23(a)中$E$ = 7.6844keV(偏离Co-K吸收边－25eV)与$E$ = 7.4094keV(偏离Co-K-吸收边－300eV)的散射强度基本一致，除了强度基线不同，在$0.1 < s < 0.25$ Å$^{-1}$散射矢量区，$E$ = － 25eV强度要大2.95倍，从反常色散效应导致的材料基质与沉积物间的反差约为1.75，因此两者尚相接近，可认为仍属合理。对此同一样品，SANS的结果示于图4-23(b)，因为未加磁场进行实验，因此所得结果包括了磁散射与核散射分量，但从图4-23(a)与4-23(b)比较可知ASAXS与SANS结果甚相一致。而从ASAXS得出Co的微结构半径为20Å，从SANS所得为17.5Å，此结果说明平均磁畴的大小略大于化学微畴。

11. Ge的X射线拉曼共振散射(XRRS)[52]

X射线共振拉曼散射属非弹性散射，当入射X射线趋近某元素的吸收边时，其散射强度迅速增加。XRRS现象于1974年首先为C. J. Sparks所观察，随后于1976年P. Eisenberger等人用SR进行了XRRS实验，1979年P. Suortti应用微扰理论处理了散射截面问题，并将理论公式与荧光产率进行了比较。

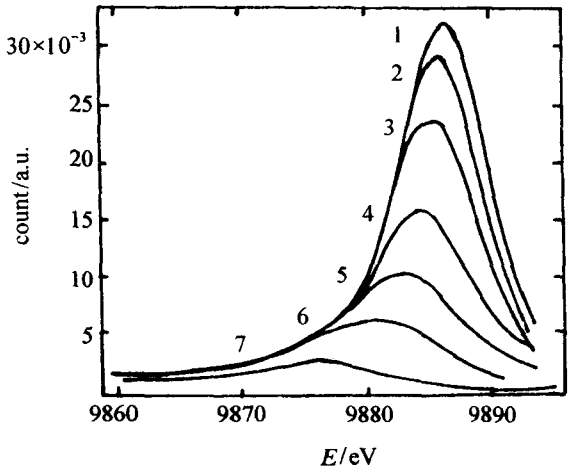



(a) Cu-Co 带在低于 Co-K 吸收边－25eV(1)与－300eV(2)的 ASAXS　　(b) 与图(a)相同试样的 SANS

图 4-23　液体淬火的 Cu-Co 带的散射图

H. Katoh 等人在 PF-BL-14B 线站上对 Ge-K 空穴态能量宽度、散射线形与峰位和入射线能量的关系进行了研究。为了获得高分辨的结果，在对称型 Si(1 1 1)双晶单色器的后面再配置一个 Si(2 2 0)沟槽晶体，则对于入射线能量为 11.1keV 的分辨率可达到 1eV，长与宽均为 100mm 的 Solar 狭缝配置在试样面法向的 45°处，这样就可获得 Ge 晶体(5 5 5)晶面的反射，检出器的能量分辨率为 6.5eV。

对不同入射线能量得出的结果示于图 4-24，图 4-25 所示为入射线能量与近吸收边峰位能量的关系。结果指出，散射峰位的能量从出现荧光值开始随着入射线能量的降低而线性下降。图 4-25 所示线性下降的起点可以作为吸收边的新定义。若谐振子密度为简单的阶梯函数，则通过将峰强拟合为洛伦兹函数，就可以测得 K-空穴的能量宽度，据此所得为～3.5eV。再按照二阶微扰处理，则可求得谐振子的密度。




1. ＋5eV　2. ＋3eV　3. ＋1eV　4. －1eV　5. －4eV　6. －5eV　7. －10eV

图 4-24　Ge 对不同入射线能量的 XRRS 图

12. $^{57}FeBO_3$ 的核共振散射(NRS)[53]

在快速磁扰动条件下研究 NRS 过程是人们感兴趣的课题。ns 调制的穆斯堡尔 γ 射线

已被实现用于研究 NRS 的动态过程。T. Mitsui 等人在 TRISTAN-NE3 线站上观察了 $FeBO_3$ 晶体当磁场迅速去除后 NRS 随时间的演化过程。

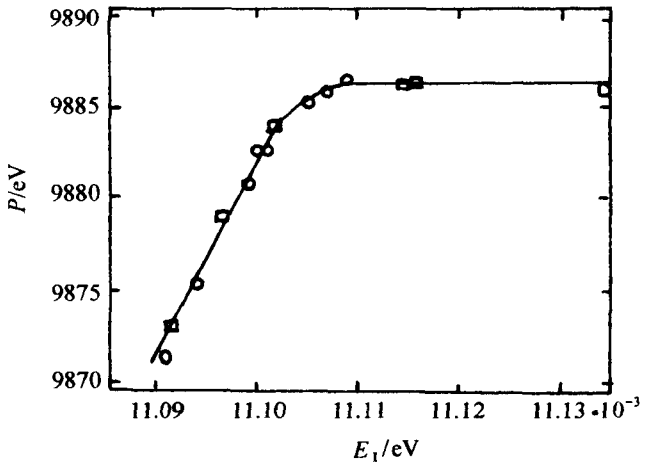
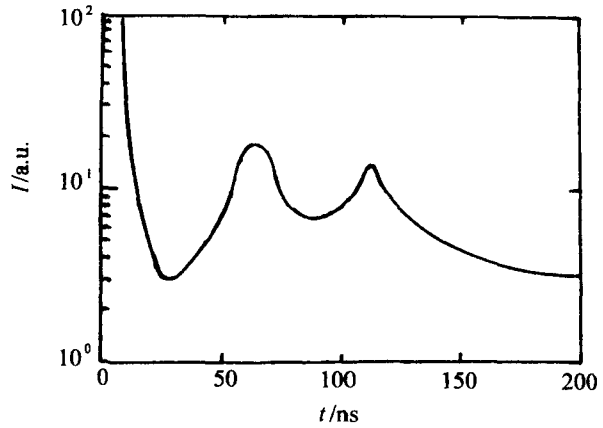



图 4-25　Ge 的 XRRS 的峰位能量 $P$ 与入射线能量 $E_I$ 之间的关系图

在 $^{57}FeBO_3$ 单晶中可产生共振的同位素 $^{57}Fe$ 的丰度为 95%，相当完善晶体小片的厚度约为 44.3μm，晶体小片的表面与(1 1 1)晶面共面。高质量 $FeBO_3$ 晶体(1 1 1)晶面的磁性状态可在 2～5ns，磁场强度为～5Oe 的磁脉冲所改变。磁场由直径为 10mm 的亥姆霍兹小线圈产生，磁场强度可达～11Oe，这是为了使 $FeBO_3$ 晶体获得磁饱和。由储存环空腔发生的射频分之为 1/6，并用之为触发脉冲的选时发生器（$f_P$ = 794.657kHz），脉冲下降的时间为 25ns，脉冲下降边被用于关闭磁场。即当 SR 脉冲入射后，随即关闭磁场，磁场方向与散射晶面法向相同，由 $FeBO_3$(7 7 7)晶面产生的 NRS 与 $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁以及 π-极化相关。当在 $FeBO_3$ 晶体后应用 Si(8 4 0)反射偏振检出器，则就能仅测出 σ-分量的偏振线。图 4-26 所示为 NRS 的时间演化过程，可以认为当 SR 脉冲于 $t = 0$ 入射后 25ns 后关闭磁场，σ-分量出现在 $t$ = 45ns，这说明约有 20ns 时间试样尚处于磁饱和状态，随后的曲线变化反映了试样滞




（X 射线产生核激发后 25ns 关闭磁场所得的结果，图示曲线为实测数据的包络线）

图 4-26　$^{57}FeBO_3$ 晶体(7 7 7)晶面的 NBD(nuclear Bragg diffraction)

后的磁结构从单一磁畴态转变为多重磁畴态，从图可知，大约在<10ns 时间里已可达到最混乱的磁结构状态。

## 参 考 文 献


[1] Alexander L E. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*. New York: Wiley-Interscience, 1969; Kakudo M, Kasai N. *X-ray Diffraction by Polymers*. Tokyo: Kodansha Ltd, 1972

[2] Jaeri-Riken Spring-8 Project Team. Spring-8 Project, *Scientific Program*, No. 1. Tokyo:1993

[3] Xu X-J. *IUCrXVI Collected Abstracts*, 01.01;01.02. Beijing:1993

[4] SSRF Working Group. *SSRF Report*-01, 5～49. China: 1996

[5] Terminello L J, Shinn N D, Ice G E et al. *Applications of Synchrotron Radiation Techniques to Materials Science*, 187, 293. Pittsburgh: Mat Res Soc, 1994

[6] BEPC. *BSRF Activity Report*. Beijing: BEPCNL, 1992; 见[4]

[7] Yen E. *Rev Sci Instrum*, 1992, **63**(1):1580;Moncton D E. *ibid*, 1557;Robinson A L, Perera R C C, Schlachter A S. *ibid*,1555; Gmur N, Hulbert S, Lazarz N et al. *ibid*,1563; Bilderback D H, Batterman B W, Bedzyk M J et al. *ibid*,1590; Cantwell K, Pianetta P. *ibid*,1609

[8] Haensel R. *ibid*,1571

[9] West J B. *ibid*,1597

[10] DCI. *ibid*,1596

[11] HASYLAB-DESY, Hamburg. *ibid*,1607

[12] Cimino R, Burattini E Mobilio S. *ibid*,1613

[13] Nesterikhin Yu Ye. *ibid*,1603

[14] Kobayakawa H, Matsushita T. *ibid*, 1559; PF KEK. *Photon Factory Activity Report*, Japan: KEK, 1994

[15] 见[2]

[16] Elkaim E, Lefebvre S, Kahn R et al. *Rev Sci Instrum*, 1992, **63**(1):988

[17] 见[2],42

[18] Sasaki S, Mori T, Mikuni A et al. *Rev Sci Instrum*, 1992, **63**(1):1047

[19] PF KEK. *Photon Factory Activity Report*. Japan: KEK, 1994. P-10

[20] 见[2],175

[21] MacGillavry C H, Rieck G D. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol Ⅲ, 217. Pordrecht, Holland: IuCr, 1983

[22] Bragg W L. *Proc Cambridge Phil Soc*, 1913, 17: 43

[23] von Laue M. Sitz, *Math Phys*; Klasse Bayer, *Akad Wiss*, 1912, 303; *Ann Physik*, 1913, **41**: 971

[24] Compton A H. *Phys Rev*, 1923, **21**: 715; **21**: 483; **22**: 409

[25] Dirac P A M. *Proc Roy Soc*, 1926, **A111**: 405; Breit G. *Phys Rev*, 1962, **27**: 362
[26] 见[1]
[27] Guinier A. *Ann Phys*, 1939, **12**: 161;
Guinier A, Fournet G. *Small Angle Scattering of X-rays*. New York: Wiley, 1955
[28] Zernik F, Prins J A. *Z Physik*, 1927, **41**: 184; Debye P, Menke H. Ergeb, *Tech Roentgenkunde*, 1931, **2**: 1
[29] Porod G. *Kolloid-Z*, 1951, **124**: 83; 1952, **125**: 51
[30] Ruland W. *Colloid Polym Sci*, 1977, **255**: 417; Vonk C G, Kortleve G. *Kolloid-Z* Z Polym, 1967, **220**: 19
[31] Debye P P. *Ann Phys Lpz*, 1914, **43**: 49; Debye P P. *Verb d Deutsch Phys Ges*, 1913, **15**: 678, 738, 857
[32] 见[2] 54
[33] 见[21] 228
[34] 见[21] 228
[35] 见[8] 1571
[36] 见[11] 1607
[37] Koch M H J, Sayers Z, Sicre P et al. *Macromol*, 1995, **28**: 4904
[38] Kato M, Fujisawa T, Inoko Y et al. *Photon Factory Activity Report*, 1994, **12**:213
[39] Takemori S, Yamaguchi M, Yagi N et al. *ibid*, 1994, **12**:292
[40] Raymond S, Heyraud A, Tran Qui D et al. *Macromol*, 1995, **28**: 2096; Raymod S, Heyraud A, Tran Qui D et al. *ESRF, Highlights*. 1994/1995, 39
[41] Kjaer K, Als-Nielsen J, Helm C A et al. *Thin Solid Films*, 1988, **159**: 17
[42] Oomi G, Kagayama T, Itoh F, et al. *Photon Factory Activity Report*, 1993, **11**: 414
[43] Sakurai Y, Tanaka Y, Ito M, et al. *ibid*, 1993, **11**: 417
[44] Kawata H, Iwazumi T, Chistyakov R R et al. *ibid*, 1993, **11**: 415
[45] Sakurai H, Itoh F, Sakai N et al. *ibid*, 1993, **11**: 413
[46] Lawson P K, McCarthy J, Cooper M J et al. *ibid*, 1993, **11**: 420
[47] Kawata H, Iwazumi T, Mori K et al. *ibid*, 1993, **11**: 362
[48] Kuroiwa Y, Nishimura M, Tamura I et al. *ibid*, 1993, **11**: 67
[49] Maeta H, Yamakawa K, Matsumoto N et al. *ibid*, 1993, **11**: 73
[50] Sakuma T, Suzuki F, Saitoh S et al. *ibid*, 1993, **11**: 129
[51] Okuda H, Matsubara E, Osamura K et al. *ibid*, 1993, **11**: 240
[52] Katoh H, Kuribayashi M, Kanamaru T et al. *ibid*, 1993, **11**: 311
[53] Mitsui T, Yoda Y, Izumi K et al. *ibid*, 1993, **11**: 424

# 第五章　同步X射线衍射

郑培菊　马礼敦

X射线衍射是德国科学家劳厄(M. V. Laue)于1912年证实的，他同时还证实了晶体具有周期性的结构[1]。他提出了著名的劳厄方程，定量联系了衍射线方向与晶体结构周期性间的关系，奠定了用X射线衍射研究物质微观结构的基础，他为此获得了1914年诺贝尔物理学奖。第二年，英国的布拉格父子(W. H. Bragg和W. L. Bragg)第一次用X射线衍射解出了氯化钠晶体的结构，从此开创了研究物质微观结构的新纪元，他们获得了1915年诺贝尔物理学奖。X射线单晶体衍射测定了大量矿物、无机物、有机物、金属有机络合物等的分子和晶体结构，彻底改变了经典的晶体学和矿物学等学科。发展出晶体化学、固体物理、X射线晶体学等多种新学科。到了20世纪50年代初，Watson和Crick根据M. Wilkens的DNA的X射线衍射图，提出了DNA的双链螺旋模型，非常圆满地解释了DNA的空间结构和遗传信息的传递复制，开创了用X射线单晶体衍射研究生物结构的新纪元，得了1953年诺贝尔奖。1957年和1959年，J. Kendrew和M. Perutz分别定出了肌红蛋白和血红蛋白的三级结构，建立了蛋白质晶体学，使X射线单晶体衍射法成为研究生物大分子三维结构的最有效，最重要的方法，使X射线单晶体衍射进入了一个全新的时代，提高到更高的水平，他们也得了诺贝尔奖。

在发展单晶衍射的同时还发展了多晶体衍射，也称粉末衍射。这是P. Debye和P. Scherrer在1915年首先发明的[2]，翌年，美国人A. W. Hull也独立地提出了这一方法[3]。由于这一方法使用的是微小晶粒的聚集体，使得许多无法或不易拿到单晶体的材料，如金属与合金等，也可以进行X射线衍射研究了。但是，多晶衍射使衍射线大量重叠，一般只有几十条衍射线，与单晶体衍射可得数千条衍射线相比是少得太多了，因此不能用它来解晶体结构，但是可用它来研究多晶聚集体的相结构及变化，测定晶粒的大小及取向、晶粒内存在的微应力、堆垛层错及反相畴等微结构，大大扩展了X射线衍射的应用领域，成为材料科学不可或缺的研究工具。德拜也是诺贝尔奖得主。

20世纪70年代，出现了同步辐射，与常规X射线源相比，有频谱宽、强度高、平行性好等许多优点，使X射线衍射技术，不管是单晶或多晶，都有了新的发展，出现了许多新技术，达到了又一新高度。使人们对物质结构的认识在深度和广度上又有了一个新的飞跃。

## 第一节　X射线衍射原理基础

### 一、晶体的周期性与对称性[4]

晶体是由具有一定结构的原子团(原子、分子、原子团等)在空间三维周期排列而成。设

在三维方向上的重复周期为 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$，则从原点到空间任一重复点的矢量 $\boldsymbol{R}$ 可表示为：

$$\boldsymbol{R} = m\boldsymbol{a} + n\boldsymbol{b} + p\boldsymbol{c} \tag{5-1}$$

式中 $m$、$n$、$p$ 为任意整数。周期性还可用空间无限的点阵(格子)来表示。而点阵可用一个平行六面体(单胞，在晶体中称晶胞)在三维方向上的无限重复得到。其重复矢量即为构成单胞的三个基矢 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$(图 5-1)。平行六面体是由 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 及它们的夹角 $\alpha$($\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 之夹角)、$\beta$($\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{a}$ 之夹角)、$\gamma$($\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 之夹角)规定的。$a$、$b$、$c$ 及 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 就称为点阵参数或晶胞参数。平行六面体可有 7 种不同的对称性，这与七个晶系对应。如在单位中加上面心或体心，则可得 14 种空间点阵形式，称为 14 种布拉威点阵(Bravais lattices)。点阵参数(单位形状)与晶系及 14 种布拉威点阵的关系列于表 5-1。

**表 5-1　晶系、点阵参数与布拉威点阵**

| 晶系 | 特性对称元素<br>(最低对称元素) | 点阵(晶胞)参数 | 点阵类型 | 点阵符号 |
|---|---|---|---|---|
| 立方 | 四个三次轴 | $a=b=c$　$\alpha=\beta=\gamma=90°$ | 简单 | $C$ |
| | | | 体心 | $B$ |
| | | | 面心 | $F$ |
| 六方 | 一个六次轴(或反轴) | $a=b\neq c$　$\alpha=\beta=90°$　$\gamma=120°$ | 简单 | $H$ |
| 四方 | 一个四次轴(或反轴) | $a=b\neq c$　$\alpha=\beta=\gamma=90°$ | 简单 | $T$ |
| | | | 体心 | $U$ |
| 三方 | 一个三次轴(或反轴) | $a=b=c$　$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$ | 简单 | $R$ |
| 正交 | 三个互相垂直的二次轴(或反轴) | $a\neq b\neq c$　$\alpha=\beta=\gamma=90°$ | 简单 | $O$ |
| | | | 体心 | $P$ |
| | | | 底心 | $Q$ |
| | | | 面心 | $S$ |
| 单斜 | 一个二次轴(或反轴) | $a\neq b\neq c$　$\alpha=\gamma=90°\neq\beta$ | 简单 | $M$ |
| | | | 侧心 | $N$ |
| 三斜 | 无 | $a\neq b\neq c$　$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$ | 简单 | $Z$ |

点阵除了可用一个单位来表达以外，还可用一组 $d$ 值来表达。一个三维的空间点阵可以看成是一些完全相同的平面点阵($hkl$)以间距 $d$ 平行排列而成。也就是说，一个空间点阵是一个面间距为 $d$ 的平面点阵族($hkl$)。而且既可看成是以 $d_1$ 间隔排列的平面点阵族($h_1k_1l_1$)，也可看成是以 $d_2$，$d_3$，…为间隔排列的平面点阵族($h_2k_2l_2$)，($h_3k_3l_3$)，…，此种表示法亦示意于图 5-1。因而，一个空间点阵可以用这一组 $d_1$，$d_2$，$d_3$，…来表示。不同的点阵，它们对应的 $d$ 值组是不会相同的。

$d$ 和点阵参数间存在着下列关系：

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2}[&H^2b^2c^2\sin^2\alpha + K^2a^2c^2\sin^2\beta + L^2a^2b^2\sin^2\gamma \\ &+ 2HKabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2KLa^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \\ &+ 2HLab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)]\end{aligned} \tag{5-2}$$

式中

$$v = abc(1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{1/2}$$

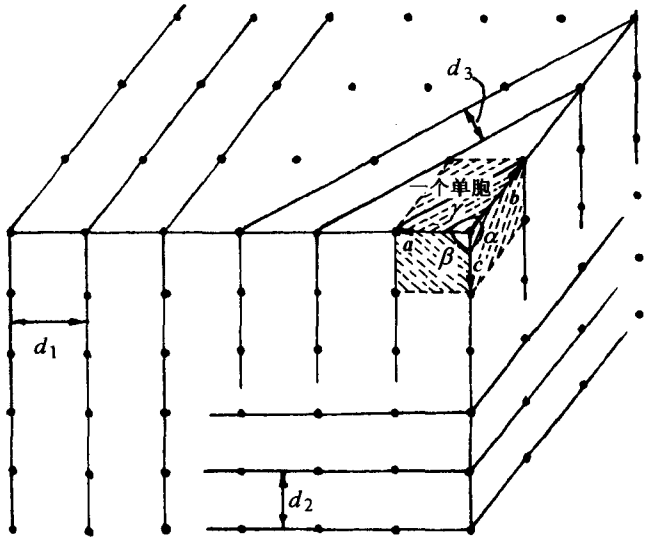



图 5-1 晶体的点阵结构

对不同晶系可简化为：

立方晶系：
$$\frac{1}{d^2}=\frac{H^2+K^2+L^2}{a^2}$$

四方晶系：
$$\frac{1}{d^2}=\frac{H^2+K^2}{a^2}+\frac{L^2}{c^2}$$

六方晶系：
$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{H^2+HK+K^2}{a^2}\right)+\frac{L^2}{c^2} \tag{5-3}$$

三方晶系：$\frac{1}{d^2}=\frac{(H^{2+}+K^2+L^2)\sin^2\alpha+2(HK+KL+HL)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)}$

正交晶系：
$$\frac{1}{d^2}=\frac{H^2}{a^2}+\frac{K^2}{b^2}+\frac{L^2}{c^2}$$

单斜晶系：
$$\frac{1}{d^2}=\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{H^2}{a^2}+\frac{K^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{L^2}{c^2}-\frac{2HL\cos\beta}{ac}\right)$$

晶体中原子的排列除了存在周期性外，还具有一定的对称性。存在对称中心、旋转轴、螺旋轴，反映面、滑移面和反轴等对称元素。由于要与晶体结构的周期性相容，旋转轴、螺旋轴和反轴只存在一次、二次、三次、四次和六次的轴次，没有五次轴。而滑移面和螺旋轴中的滑移量也要受点阵的制约。在晶体结构中可能存在的旋转轴、螺旋轴、反轴、反映面和滑移面见表 5-2 和表 5-3。

这些对称元素在晶体中可以单独存在，但更多的是按一定方式组合在一起，其可能形成的组合，或称微观对称类型共有 230 种，称为 230 个空间群。它们在宏观性质上反映为 32 种点群。空间群的符号有两种表示法：熊夫利斯符号和国际符号。例如以正交晶系的空间群 $D_{2h}^5$-$P_{2_1/m,2/m,2/a}$为例，$D_{2h}$是点群的熊夫利斯符号，$D_{2h}^5$是空间群的熊夫利斯符号；$P_{2_1/m,2/m,2/a}$是空

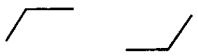
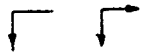
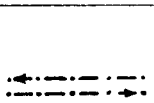
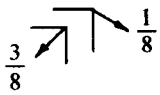
表 5-2　晶体中可能存在的各种对称轴

| 名　称 | 记　号 | 符　号 | 滑移量 | 名　称 | 记　号 | 符　号 | 滑移量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 一次旋转轴 | 1 | — | — | 四次螺旋轴 | $4_1$ |  | $\frac{1}{4}c$ |
| 一次反轴 | $\bar{1}$（即 $c$） | ∘（即对称中心） | — | | $4_2$ |  | $\frac{2}{4}c$ |
| 二次旋转轴 | 2 | ⬮（⊥于投影面） | — | | $4_3$ |  | $\frac{3}{4}c$ |
| | | ⟶（//于投影面） | — | 四次反轴 | $\bar{4}$ |  | — |
| 二次反轴 | $\bar{2}$（即 $m$） | ——（即镜面） | — | 六次旋转轴 | 6 |  | — |
| 二次螺旋轴 | $2_1$ | （⊥于投影面） | $\frac{1}{2}c$ | 六次螺旋轴 | $6_1$ |  | $\frac{1}{6}c$ |
| | | ⟶（//于投影面） | $\frac{1}{2}a$ 或 $\frac{1}{2}b$ | | $6_2$ |  | $\frac{2}{6}c$ |
| 三次旋转轴 | 3 | ▲ | — | | $6_3$ |  | $\frac{3}{6}c$ |
| 三次螺旋轴 | $3_1$ |  | $\frac{1}{3}c$ | | $6_4$ |  | $\frac{4}{6}c$ |
| | $3_2$ |  | $\frac{2}{3}c$ | | $6_5$ |  | $\frac{5}{6}c$ |
| 三次反轴 | $\bar{3}$ |  | — | 六次反轴 | $\bar{6}$ |  | — |
| 四次旋转轴 | 4 | ■ | — | | | | |

间群的国际符号。第一个大写英文字母 $P$ 表示点阵形式($P$ 表示素点阵)，后面表示晶体中三个特定方向上的对称性，在正交晶系中，第一位 $2_1$/m 表示平行于 $a$ 轴有 $2_1$ 螺旋轴，垂直于 $a$ 轴有反映面 $m$；第二位 $2/m$ 表示平行于 $b$ 轴有二次旋转轴，垂直于 $b$ 轴有反映面 $m$；第三位$2/a$表示平行于 $c$ 轴有二次旋转轴，垂直于 $c$ 轴有滑移面 $a$。各个晶系在三个位置上规定的方向示于表 5-4。

晶体的对称性是由晶体内原子的分布决定的，这说明晶胞中原子的位置不是任意分布的，它们的相互关系可从其对称性来反映。以空间群 $P_{2/m}$ 为例说明：它属单斜晶系，为素点阵，在平行于 $b$ 的方向存在二次轴，垂直于二次轴存在反映面，而二次轴和反映面的交点为对称中心。习惯上对有对称中心的晶体总是把晶胞原点取在对称中心上。这样，如在一个一般位置$(x, y, z)$上有一个原子，则为满足二次轴的要求，在 $(\bar{x}, y, \bar{z})$ 处必有另一个同种原子；为了满足反映面的要求，则在 $(x, \bar{y}, z)$ 及$(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ 必有另两个原子。这四个原子同时也满足了对称中心的要求。这四个原子满足了空间群中所有对称元素的要求，不会再产生坐标不同的原子，它们形成了一个封闭的群，称等效点系，只要知道其中的一个就知道必有另

**表 5-3 晶体中可能存在的各种对称面**

| 名 称 | 记 号 | 符 号 | | 滑 移 量 |
|---|---|---|---|---|
| | | ⊥投影面 | //投影面 | |
| 镜 面 | $m$ |  |  | — |
| 轴滑移面 | $a$ |  |  | $\frac{1}{2}a$ |
| | $b$ | |  | $\frac{1}{2}b$ |
| | $c$ |  | | $\frac{1}{2}c$ |
| 对角滑移面 | $n$ |  |  | $\frac{1}{2}(a+b)$<br>$\frac{1}{2}(a+c)$<br>$\frac{1}{2}(b+c)$<br>$\frac{1}{2}(a+b+c)$* |
| “金刚石”滑移面 | $d$ |  |  | $\frac{1}{4}(a\pm b)$<br>$\frac{1}{4}(a\pm c)$<br>$\frac{1}{4}(b\pm c)$<br>$\frac{1}{4}(a\pm b\pm c)$* |

* 仅存在于四方晶系和立方晶系。

**表 5-4 国际符号中三个位置代表的方向**

| 晶 系 | 三个位置所代表的方向 | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| 立方晶系 | $a$ | $a+b+c$ | $a+b$ |
| 六方晶系 | $c$ | $a$ | $2a+b$ |
| 四方晶系 | $c$ | $a$ | $a+b$ |
| 三方晶系 | $a+b+c$ | $a-b$ | — |
| 三方晶系(取六方晶胞) | $c$ | $a$ | — |
| 正交晶系 | $a$ | $b$ | $c$ |
| 单斜晶系 | $b$ | — | — |
| 三斜晶系 | — | — | — |

外三个。在上例中，对原子位置没任何约束，故称一般点系。若原子处于某个对称元素上，如上例中的2次轴上，则其坐标为(0，$y$，0)，就必然有另一个位于(0，$\bar{y}$，0)的原子。这两个原子能满足$P_{2/m}$中所有对称元素的要求，也构成一个等效点系，称特殊关系。其所含等效点数比一般等效点系少。在International Tables for Crystallography Vol. 1A[5]中列出了230个空间群的对称元素相对位置的投影图及等效点系的构成情况。

## 二、晶体衍射X射线的基本公式

1. X射线的散射公式

根据X射线衍射的运动学理论可以推得理想小晶体对X射线散射的公式为：

$$I_s = I_e F_s^2 f(\varphi) \tag{5-4}$$

式中$\boldsymbol{s}$表示散射(单位)矢量。一个电子的散射强度：

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{c^4 r^2 m^2}\left[\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right] \tag{5-5}$$

式中$I_0$为入射光强度，$e$、$m$为电子的电荷与质量，$c$为光速，$r$为散射点与观察点间的距离，$2\theta$为散射线与入射线间的夹角。以一个电子的散射能力($I_e$)为单位的一个晶胞在$\boldsymbol{s}$方向上的散射能力称结构因子$F_s$，

$$F_s = \sum_j^n f_j \exp 2\pi \mathrm{i} \frac{r_j(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0)}{\lambda} = |F|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha} \tag{5-6}$$

式中$f_j$为一个$j$种原子的原子散射因子，也是以同散射方向上一个电子的散射能力为单位的。$\boldsymbol{s}_0$为入射(单位)矢量，$|F|$及$\alpha$为$F_s$的振幅及相位。$f(\varphi)$为干涉函数，它决定了两散射线间的干涉程度，

$$f(\varphi_i) = \frac{\sin^2 M_1\varphi_1}{\sin^2\varphi_1}\frac{\sin^2 M_2\varphi_2}{\sin^2\varphi_2}\frac{\sin^2 M_3\varphi_3}{\sin^2\varphi_3} \tag{5-7}$$

式中$M_1$、$M_2$、$M_3$为小晶体在$a$、$b$、$c$方向上的晶胞数目，

$$\varphi_k = \frac{\pi}{\lambda}[\boldsymbol{a}_k \cdot (\boldsymbol{s}_{HKL} - \boldsymbol{s}_0)] \tag{5-8}$$

式中$\boldsymbol{a}_k$为构成晶胞的三个基矢量；$k$可取1、2、3，表示构成晶胞的$a$、$b$、$c$方向。

2. 理想小晶体的衍射公式

衍射方向即是散射强度$I_s$为极大的方向，这就要求在三个方向的$\frac{\sin^2 M_k\varphi_k}{\sin^2\varphi_k}$均为极大，也即要

$$\varphi_k = g_k\pi \tag{5-9}$$

其中$g_k$可为任意整数。此时$\frac{\sin^2 M_k\varphi_k}{\sin^2\varphi_k} = M_k^2$，则(5-4)式可变为：

$$I_{HKL} = I_e F_{HKL}^2 M^2 \tag{5-10}$$

$M^2 = M_1^2 M_2^2 M_3^2$ 为小晶体所含晶胞总数，$(HKL)$为衍射指标。将(5-6)式改写并展开：

$$F_s = F_{HKL} = \sum_l^n f_j \cos(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i\sum_l^n f_j \sin(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \tag{5-11}$$

式中 $x_j$、$y_j$、$z_j$ 为第 $j$ 个原子在晶胞中的分数坐标，即其绝对坐标与 $a$、$b$、$c$ 的比值。

对(5-8)式进行一些变换，可得到用来表达衍射方向的著名的布拉格方程：

$$2d_{hkl}\sin\theta_{HKL} = \lambda \tag{5-12}$$

$d_{hkl}$为反射晶面族$(hkl)$的面间距。此式的意义是当$(hkl)$面族中两个相邻面的反射线的光程差 $2d_{hkl}\sin\theta_{HKL}$为入射 X 射线波长 $\lambda$ 的整数$(n)$倍时该反射方向为一衍射方向，称为该$(hkl)$面族的 $n$ 级衍射或 n 级反射。$\theta_{HKL}$为$(HKL)$衍射与反射晶面$(hkl)$间的夹角，称衍射角。$(HKL)$为衍射指数。

$$2d_{HKL}\sin\theta_{HKL} = \lambda \tag{5-13}$$

此式的意义是把$(hkl)$面的 $n$ 级反射$(HKL)$衍射看成为设想的$(HKL)$面族的一级反射，有

$$H = nh, \quad K = nk, \quad L = nl \tag{5-14}$$

$$d_{HKL} = d_{hkl}/n \tag{5-15}$$

$d_{HKL}$为$(HKL)$设想面族的面间距。

3. 实际小晶体的衍射公式

由于实际小晶体中存在着镶嵌结构，初级和次级消光，会吸收入射与衍射线，原子的热振动等因素，它们都会影响衍射线强度，而且会使衍射强度不仅出现在 $2\theta_{HKL}$处，还在其左近一个$\pm\delta$的范围内出现。一个衍射峰的总强度应是从 $2\theta-\delta$ 至 $2\theta+\delta$ 内的积分强度。故(5-10)式被修正为累积能量 $E$：

$$E = KF^2LPDAV = I_0 \frac{e^4}{c^4m^2}\frac{1}{w}\frac{\lambda^3}{V_u^2}F^2\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2 2\theta}\right)e^{-2M_T}AV \tag{5-16}$$

式中 $w$ 为晶体的转动速度；$V_u$ 为晶胞的体积，$K$ 为式中所有常数的集中表示；$LP$ 称洛伦兹因子，包括了所有与 $\theta$ 有关的项；$D = e^{-2M_T}$ 为温度因子；$A$ 为吸收因子；$V$ 为晶体体积。

4. 多晶或粉末样品的衍射公式

粉末样品是由无数个小晶粒无规聚集而成，把在三维空间分布的衍射线集中为一维的衍射圆锥。衍射强度用单位长度上的积分强度 $I$ 来表达：

$$\begin{aligned} I_{HKL} &= KJ_{HKL}F_{HKL}^2LP_{HKL}T_{HKL}AV \\ &= I_0\frac{e^4}{c^4m^2}\frac{\lambda^3}{16\pi R}\frac{1}{V_u^2}J_{HKL}F_{HKL}^2\left(\frac{1+\cos^2 2\theta_{HKL}\cos^2 2\theta_m}{2\sin^2\theta_{HKL}\cos^2\theta_{HKL}}\right)e^{-2M_T}\frac{V}{2\mu_l} \end{aligned} \tag{5-17}$$

其中 $J_{HKL}$为$(HKL)$衍射的多重性因子，表示因对称性而重叠的衍射线数，$\mu_l$ 为样品的线吸收系数。此式适用于加装了衍射线单色器的情况，式中的 $\theta_m$ 为衍射线单色晶体的衍射角。

## 第二节　X射线衍射测定晶体结构

### 一、测定晶体结构的任务

已经知道晶体是由具有一定结构的原子团在三维空间重复排列而成的。因此，所谓测定晶体结构就是要确定原子团的重复周期及原子团的结构（原子团内各原子的相对位置），也就是要测定一个晶胞的结构。构成晶胞的三个矢量即为原子团在空间的基本重复周期，晶胞内总含有一个或一个以上的重复原子团，故晶胞内各原子相对位置的确定也就确定了原子团的结构。

### 二、X射线单晶体衍射[4]

1. X射线单晶体衍射测定晶体结构的依据

在前一节已经介绍了表达衍射线方向的布拉格公式(5-12)，即 $2d_{HKL}\sin\theta_{HKL}=\lambda$。从决定衍射线方向的 $\theta$ 角可得出 $d$，再依据公式(5-2)即可得出点阵参数 $a$、$b$、$c$、$\alpha$、$\beta$、$\gamma$，也即得到了晶体结构的重复周期，解决了一个问题。

前节还介绍了衍射强度的公式(5-10)和(5-11)，可见衍射线强度是与原子在晶胞中的位置有关的。我们知道原子中的电子并不集中在一点，而是分散在空间，故有 $f=\rho(x,\ y,\ z)\mathrm{d}V$，$\rho(x,\ y,\ z)$ 为在 $(x,\ y,\ z)$ 点的电子密度。由此，$F_{HKL}$ 可写成：

$$F_{HKL}=\int_V \rho(x,\ y,\ z)\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi(Hx+Ky+Lz)}\mathrm{d}V \tag{5-18}$$

对此式进行傅里叶变换并展开，则有

$$\rho(x,\ y,\ z)=\frac{1}{\mathrm{V}}\sum_H\sum_K\sum_L F_{HKL}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi(Hx+Ky+Lz)} \tag{5-19}$$

由此式看出，如知道了各 $F_{HKL}$ 就可计算出晶胞内各点的电子密度 $\rho(x,\ y,\ z)$，就可从 $\rho$ 值的极大处确定原子的位置，晶体结构也就解出了。

按(5-10)式，$F$ 似可从衍射线实测强度 $I$ 求得，但实际上能从 $I$ 求得的只是振幅 $|F|$ 而不是 $F$，按(5-6)式要知道相位 $\alpha$ 才能得到 $F$，也才能算得 $\rho$ 而解出晶体结构，因而，解出 $\alpha$ 就成为晶体结构分析的核心问题。

2. 解相位及初始结构的方法

解相位有两种比较成功的方法，现分别叙述如下。

(1) 派特逊函数法

又名重原子法，特别适用在晶胞中含有一二个重原子的结构。派特逊函数的定义为：

$$P(u,\ v,\ w)=\int\rho(x,\ y,\ z)\rho(x+u,\ y+v,\ z+w)V\mathrm{d}V \tag{5-20}$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{H}\sum_{K}\sum_{L}|F_{HKL}|^2\exp[-i2\pi(Hx+Ky+Lz)] \qquad (5\text{-}21)$$

将(5-21)式与(5-18)式比较可看出，用 $F_{HKL}$ 作傅里叶级数的系数，则所得为电子密度 $\rho(x, y, z)$，如用 $|F_{HKL}|^2$ 代替 $F_{HKL}$ 作傅里叶级数的系数，则所得即为派特逊函数 $P(u, v, w)$。从式(5-20)式可以看出 $P(u, v, w)$ 的物理意义是：设有一矢量 $\boldsymbol{P}(u, v, w)$，$u$、$v$、$w$ 为 $\boldsymbol{P}$ 在晶胞 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 三个边上的分量，$\boldsymbol{P}$ 所在处首尾两点的电子密度为 $\rho(x, y, z)$、$\rho(x+u\ y+v\ z+w)$，让 $\boldsymbol{P}$ 在整个晶胞内移动一周，移动中 $\boldsymbol{P}$ 首尾两点电子密度乘积之总和即为 $P(u, v, w)$。若 $\boldsymbol{P}(u, v, w)$ 首尾不落在原子上或其中只一头落在原子上，则首尾电子密度之乘积近于零。若首尾同时都落在原子上，则电子密度的乘积很大，因此会在 $P(u, v, w)$ 空间中对应于 $\boldsymbol{P}(u, v, w)$ 处形成一个峰，此峰与原点的方位与距离是与这两个原子在晶胞中的相对方位及距离对应的。此峰的高度是与这两个原子的原子序数的大小对应，因而从派特逊图可得出部分重原子的位置坐标。将这部分重原子的位置坐标代入(5-11)式，即可算出对应各 $(HKL)$ 的一套 $F'_{HKL}$，就将这一套 $F'_{HKL}$ 所包含的相位 $\alpha'_{HKL}$ 作为结构的 $\alpha_{HKL}$，让其和实验的 $|F_{HKL}|$ 相结合得一组 $F''_{HKL} = \alpha'_{HKL}|F_{HKL}|$，可依此计算 $\rho'(x, y, z)$，从中能进一步解出一些原子的位置。当然，由少数重原子位置算出的 $\alpha'_{HKL}$ 与真实的 $\alpha_{HKL}$ 间是有差别的，得出的原子位置可能是不全的，也不太准，但肯定是进了一步。可按此粗结构进一步计算 $F$，把所含相位再去和实验 $|F_{HKL}|$ 结合，再计算 $\rho$，进而得出更多原子的位置参数及修正已有原子的位置参数，这样反复循环多次即可得出一组正确的位相及正确的电子密度团，解出整个结构。

(2) 直 接 法

是对从实验得到的已指标化的结构振幅进行数学统计处理以定出相位的方法。此法诞生于 20 世纪 40 年代，初期由于只能用于含对称中心的晶体，且计算工作量大，故不被重视。到 60 年代有较大发展，随着计算机技术的发展，它也加快了发展，已突破了适用于有对称中心晶体的限制，已成为解小分子结构的最主要方法，为此，其两位创始人 L. Karle 和 H. Hauptman 荣获了 1985 年诺贝尔奖。

在直接法中要使用许多关系式，不能详述，现以只适用于含对称中心晶体的、最简单的不等式法为例来说明从结构振幅是可以得到相位的。对含中心对称的晶体，决定相位就是决定结构振幅的正负号，比较简单。

设定单位结构因子 $u_{HKL}$ 及单位散射因子 $n_j$：

$$u_{HKL} = \frac{F_{HKL}}{\sum_{1}^{N} f_j},\quad n_j = \frac{f_j}{\sum_{1}^{N} f_j} \qquad (5\text{-}22)$$

$N$ 是晶胞中所有的原子，由于 $F_{HKL}$ 最大是 $\sum_{1}^{N} f_j$，故必有 $u \leqslant 1$。

在数学中有柯西不等式：

$$\left|\sum_{j} a_j b_j\right|^2 \leqslant \left(\sum_{j}|a_j|^2\right)\left(\sum_{j}|b_j|^2\right) \qquad (5\text{-}23)$$

将 $n_j$，$u_{HKL}$ 代入(5-23)式，经过一定的变换，可得：

$$u_{2H2K2L} \geqslant 2u_{HKL}^2 - 1 \qquad (5\text{-}24)$$

可见，若有一对衍射，其中一个的衍射指标(2$H$ 2$K$ 2$L$)为另一个($HKL$)的2倍，且$|u_{2H2K2L}|$及$|u_{HKL}|$都很大，则$u_{2H2K2L}$必为正值。设$u_{HKL}$为0.5，则(5-24)式右侧为$-0.5$，故若$|u_{2H2K2L}|$比0.5大，则就只能为正值才能满足(5-24)式。若取负值就会比$-0.5$小，不符(5-24)式。

从直接法各关系式可得出部分衍射线的相位，以此去与$|F_{HKL}|$结合得出部分$F_{HKL}$，依此计算$\rho(xyz)$，也可得出部分原子不太准确的位置参数，有如派特逊法。进行反复循环，可得出完整的相位，从而解出结构。

除上述两种方法以外，还有一些其他的方法，在当今测定生物大分子结构越来越多，同步X射线衍射技术越来越发展的情况下，这些技术显得越来越重要。这些方法有：分子置换法、多对同晶置换法、多波长反常散射法、单对同晶与反常散射法、相角过滤法等。

所谓分子置换法是将与待测样有近似结构的样品的结构作为初始模型来计算派特逊函数或直接计算相位，由此定出未知结构的方法。分子置换法的思想是1957年W. Hoppe首先提出，20世纪60年代D. M. Blow等提出旋转函数与平移函数才使之实用化。目前已发展成为生物大分子晶体结构测定中成熟与常用的方法。

多对同晶置换法：此法用于无近似结构可依据的蛋白质。设法在待测分子中引入一些重金属原子，这些重原子数量不多，但对X射线的衍射能力强，因此可用派特逊法确定其位置，从而进一步计算位相及推得其它原子的位置。在多对同晶置换法中重原子的引入不应使原结构引起较大的变化，它们应是原先晶体的同晶体。

多波长反常散射法的依据原理是：当入射X射线的波长在金属原子的吸收限附近时，会产生明显的反常散射效应，从而可定出重金属原子的位置。何谓反常散射？若晶体中有一对称中心，则$F_{HKL}$和$F_{\bar{H}\bar{K}\bar{L}}$应相等，若它们不等，就称为反常散射，推广之，凡由对称性联系应相等的各$F_{HKL}$出现不相等的情况，均为反常散射。反常散射的值一般不大，但如使用样品中某一元素的吸收边附近的能量，反常散射会比较大。如用单色性好，强度大的同步辐射源，可使反常散射差值增大。又由于同步X射线波长可调，容易获得与各种原子的吸收限对应的X射线频率，这有利于反常散射法得到进一步更广泛的应用。

单对同晶与反常散射法是将同晶置换法与反常散射法结合起来定出晶体中重金属原子的位置的方法。

相角过滤法是近几年发展起来的一种新方法。是在正空间和倒易空间中反复进行噪声过滤，即通过相角选择来解决相角问题。此方法由美籍华裔学者B. C. Wang提出，根据他的计算，只要数据准确，即使反常散射或重原子占有率较小，结构仍可测定。因此从某种程度上讲，更主要的是获得一个好的衍生物，并尽可能改进数据质量。显然，采用同步辐射源，有利于数据质量的改进。

3. 差值电子密度图扩展结构

不论是用派特逊法或直接法求解结构，开始得到的常常是若干重原子或部分原子的位置，还有许多原子的位置不知道，需要用反复迭代的方法来修正相位和结构参数，扩展结构。其中差值电子密度图(又称差值傅里叶变换)是一种常用而有力的扩展结构的方法。所谓差值电子密度就是按下式计算电子密度：

$$\Delta\rho(x,\ y,\ z)=\frac{1}{v}\sum_{H}\sum_{K}\sum_{L}(|F_{HKL}|_o-|F_{HKL}|_c)e^{i\alpha_{HKL}}e^{-i2\pi(Hx+Ky+Lz)} \qquad (5\text{-}25)$$

式中$|F_{HKL}|_0$是从实验得到的结构振幅，$|F_{HKL}|_c$是依据已得到的部分原子的位置坐标算得的结构振幅。由$|F_{HKL}|_0$算得的电子密度应与整个结构的电子密度对应，其上的峰应与各原子位置对应。但重原子的峰有可能铺得较宽，从而掩盖了在其近旁的轻原子的峰，使与轻原子对应的峰不能显露。由于$|F_{HKL}|_c$是由重原子及部分原子的位置算得的结构振幅，由它算得的电子密度图应该只包括那些重原子及部分原子。按(5-25)式进行计算就是将由$|F_{HKL}|_c$算得的电子密度从由$|F_{HKL}|_0$算得的电子密度中减去，则所得电子密度图应与尚未定出的原子的位置相对应，由此可定出这些残留原子的位置，从而扩展了结构。由于与$|F_{HKL}|_0$相结合的$e^{i\alpha_{HKL}}$是依据部分原子位置算得的，$|F_{HKL}|_0 e^{i\alpha_{HKL}}$并非真实的$F_{HKL}$，故差值电子密度图也需跟着结构的扩展、原子坐标的精修而反复迭代修正。

4. 单晶体衍射测定晶体结构的步骤

(i) 挑选结晶完美的小晶体作为试样，最佳大小在0.1～0.3mm，安装到测角器上。如使用高强度的同步辐射则所用单晶可小一个数量级。

(ii) 按选择的实验方法收集衍射数据，即确定衍射点的角度及强度。一般可收集到数千衍射点，对于生物大分子可以达数万。

(iii) 据衍射几何对衍射图进行指标化(即确定各衍射线的$HKL$值)，同时求出晶体的晶胞参数，所属晶系。对全部衍射线的$HKL$进行分析，总结出系统消光规律(某种类型衍射不存在的现象，如不存在$H+K+L$为奇数的衍射)，据此推出所属的点阵型式及可能的空间群。至此，完成了晶体结构分析的第一阶段任务，即测出了晶体的周期性和对称性。

(iv) 对测得的各衍射点的强度进行各项校正，以得出各结构振幅$|F_{HKL}|_0$。

(v) 选择适当的求相位及解初结构的方法，从电子密度图解出初始结构。这样解出的结构是不完整的也是不够准确的，采取差值电子密度图扩展结构，直到得到完整的但还是不够精确的初始结构。

(vi) 结构精修。以实验测得的各$|F_{HKL}|_0$为标准，用最小二乘法精修初始结构。实际上，结构扩展与结构精修是交叉进行的。所得结构的质量以吻合因子$R$判断，常用的有下列两个：

$$R=\left[\frac{\sum_1^n(|F_0|_k-|F_c|_k)^2}{\sum_1^n|F_0|_k^2}\right]^{\frac{1}{2}},\quad R_w=\left[\frac{\sum_1^n w_k(|F_0|_k-|F_c|_k)^2}{\sum_1^n w_k|F_0|_k^2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{5-26}$$

下标0、$c$分别表示是实验值和计算值，$k$表示各衍射，$w_k$为$k$衍射的权重因子。

## 三、粉末衍射从头测定晶体结构[6]

1. 方法的发展过程

晶体的结构从来是靠单晶体衍射来测定的，因从单晶体衍射可以得到数千衍射线，正是对这大量衍射强度的分析才能得出结构参数，也才能使其精修以得准确的结果。粉末衍射会使衍射线大量重叠，一张粉末衍射谱一般只有几十条衍射线，比单晶衍射差了2个数量级，这样少的衍射数据是无法用前节介绍的方法来解晶体结构并将结构参数精修精确的。

如何解析粉末衍射谱一直是人们致力研究的问题。早期，主要研究对粉末图进行指标

化，同时求得晶胞参数及晶系的问题。这一问题经过三四十年的研究，在计算机技术发展以后才得以较好地解决，到20世纪80年代出现了几个相当好用的指标化程序，如ITO、TREOR及DICVOL等。这些方法都要求实验谱是高准确高分辨的。如各衍射线的位置测得不准，则指标化会失败。

20世纪60年代末，H. M. Rietveld[7]为用中子粉末衍射精修晶体结构，提出了全谱拟合的概念。这是一个完全不同于传统方法的新的数据处理方法，他用各$2\theta$值处的测量强度$Y_{(2\theta)}$代替传统的衍射线积分强度$I_{HKL}$，大大增加了由实验测得的强度的数量，从而从统计上保证了精修结果的准确性。但是不能用$Y_{(2\theta)}$来解出晶体结构。又经过了近20年的研究，人们终于找到了用粉末衍射数据来解出晶体结构的方法。其中一个用得比较多的方法是用全谱拟合的方法来将重叠的粉末衍射峰分开，可以得到数百个衍射峰的积分强度，将这些数据用于派特逊法或直接法是可以解出一个初结构的，但不太准确，尚需精修。除此以外，最大熵及一些其他方法也被用来分峰及解初结构。

至此，用粉末衍射数据来从头解出晶体结构是可能了，这一方法的实验基础是高分辨和高准确的粉末衍射谱。高分辨可以减少重叠得到较多的衍射线，高准确要求各衍射线的位置和强度值都要准。同步辐射由于高强度、低发射角，可以采取各种提高分辨率的措施，因而可得高分辨和高准确的粉末衍射谱。以衍射线半宽度来代表的分辨率，可从常规的零点几度提高到零点零零几度。因而同步X射线粉末衍射的发展大大促进了粉末衍射从头晶体结构测定的工作。目前已可用它测定晶胞大小为3000 Å$^3$以上，含有60余个独立原子的相当复杂的晶体的结构。

2. Rietveld全谱拟合法

(1) 全谱拟合的理论要点

(i) 每个衍射峰均有一定的形状和宽度，可用函数来模拟。设面积归一化的峰形函数为$G_k$，下标$k$表示某一$(HKL)$衍射。衍射峰上某一$(2\theta)_i$处(用下标$i$表示点的位置)的实测强度$Y_{ik}$表示为：

$$Y_{ik} = G_{ik}I_k \tag{5-27}$$

式中$I_k$为$k$衍射峰的积分强度(见(5-17)式)。

(ii) 整个衍射谱是各衍射峰的叠加。衍射谱上某$2\theta$处的实测强度$Y_i$表示为：

$$Y_i = Y_{ib} + \sum_k Y_{ik} \tag{5-28}$$

式中$Y_{ib}$为背景强度。

(iii) 根据一定的结构模型可按公式(5-28)计算衍射谱上各$2\theta$处的衍射强度$Y_{ic}$(下标0、$c$分别表示此值为实测值或计算值)。改变式(5-28)式中的各结构参数就可改变$Y_{ic}$，将$Y_{ic}$与各实测值$Y_{i0}$比较，用最小二乘方使下式中的$M$最小，此即为全谱拟合：

$$M = \sum_i W_i(Y_{i0} - Y_{ic})^2 \tag{5-29}$$

式中$W_i = 1/Y_i$为权重因子。

(iv) 全谱拟合的好坏，可用$R$因子判断，常用$R$因子有下列数种定义：

$$R_p = \sum_i |Y_{i0} - Y_{ic}| / \sum_i Y_{i0} \tag{5-30}$$

$$R_{wp} = \left[ \sum_i W_i (Y_{i0} - Y_{ic})^2 \Big/ \sum_i W_i Y_{i0}^2 \right]^{1/2} \tag{5-31}$$

$$R_B = R_I = \sum_i |I_{k0} - I_{kc}| / \sum_i I_{k0} \tag{5-32}$$

$$R_{exp} = \left[ (N - P) \Big/ \sum_i W_i Y_{i0}^2 \right]^{0.5} \tag{5-33}$$

$$\text{GofF} = \Sigma W_i (Y_{i0} - Y_{ic})^2 / (N - P) = (R_{wp}/R_{exp})^2 \tag{5-34}$$

式中 $N$ 为衍射谱上数据点的数目，$P$ 为拟合中的可变参数数目，GofF 为 Goodness of Fitting 之缩写。

(2) 峰形函数 $G_k$

选择正确的能和实验峰形吻合的峰形函数是 Rietveld 全谱拟合能否成功的一个关键。Rietveld 在首次处理中子粉末衍射谱时用的是高斯函数，这是一个对称的钟型函数，能很好地吻合中子粉末衍射峰。对 X 射线衍射，高斯函数与实际峰形相差颇大，洛伦兹函数及其修正形式曾被广泛使用。现在一般认为最适当的函数是 Pearson Ⅶ (P－7)函数和 Pseudo-Voigt(P－V)函数，P－V 函数实际上是高斯函数和洛伦兹函数的线性组合，可调整两者的比例($\eta$)，使之最好地拟合实际峰形。几种常用的峰形函数见表 5-5。

**表 5-5 归一化峰形函数***

| | |
|---|---|
| $G_{i,k} = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\sqrt{\pi} H_k} \exp\left[ \frac{-4\ln(2)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]$ | Gaussian(gF) |
| $G_{i,k} = \frac{2}{\pi H_k} \left[ 1 + \frac{4}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-1}$ | Lorentzian(LF) |
| $G_{i,k} = \frac{\sqrt{[4(2^{2/3} - 1)]}}{2H_k} \left[ 1 + \frac{4(2^{2/3} - 1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-1.5}$ | Intermediate Lorentzian(IL) |
| $G_{i,k} = \frac{2\sqrt{[4(\sqrt{2} - 1)]}}{\pi H_k} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2} - 1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-2}$ | Modified Lorentzian(ML) |
| $G_{i,k} = \frac{2\Gamma(m)\sqrt{(2^{1/m} - 1)}}{\sqrt{\pi}\,\Gamma(m - 0.5) H_k} \left[ 1 + \frac{4(2^{1/m} - 1)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m}$ | Pearson Ⅶ(PV) |
| $G_{i,k} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\beta_g} \mathrm{Re}\left\{ \Omega\left[ 0, \frac{\beta_c^2}{\beta_g^2 \pi} \right] \right\} \mathrm{Re}\left\{ \Omega\left[ \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_g} |2\theta_i - 2\theta_k|, \frac{\beta_c^2}{\beta_g^2 \pi} \right] \right\}$ | Voigt(VF) |
| $G_{i,k} = \eta L_{i,k} + (1 - \eta) g_{i,k}$ | pseudo-Voigt(PV) |

* $G_{i,k}$ 为衍射谱中第 $k$ 个衍射峰上第 $i$ 点处的强度；$2\theta$ 为布拉格角；$H_k$ 为衍射峰的最大强度一半处的峰全宽度；$\beta_c$ 和 $\beta_g$ 为 Voigt 函数中洛伦兹组分和高斯组分的积分宽度；$\eta$ 为 PV 函数中洛伦兹组分所占的分数；$\Omega$ 为复合误差函数；Re 为函数中的实数部分。

在X射线衍射中，峰形常常是不对称的，因此需对表5-5列出的各种对称函数加以不对称校正。Rietveld提出的校正函数为：

$$\{1 - P(2\theta_i - 2\theta_k)^2 s/\tan\theta_k\} \tag{5-35}$$

式中$P$为不对称参数。有人认为此项校正影响不大。还有人把峰分成左右两半，分别用不同的函数进行拟合，称对开拟合。

(3) 峰宽函数$H_k$

在所有的峰形函数中都包含两个变量：一为衍射峰的位置$\theta_k$；二为衍射峰的半高宽$H_k$，即衍射峰极大一半处的峰全宽度，英文缩写为FWHM。

一张衍射谱中各衍射峰的$H_k$并不是相同的，随$\theta$而变，一般$\theta$大，$H_k$也大，这种$H_k$与$\theta$的关系也可用函数来表达。对应不同的峰形函数，不同的实验者，常用不同的峰宽函数。Rietveld最早使用的是Cagliotti等提出的下式：

$$H_k^2 = U\tan^2\theta_k + V\tan\theta_k + W \tag{5-36}$$

式中$U$、$V$、$W$称为峰宽参数。

以后，有人认为(5-36)式仅适用于高斯函数，对洛伦兹函数可用另一种形式的峰宽函数

$$H_k = X\tan\theta_k + Y/\cos\theta_k \tag{5-37}$$

故在P－V函数中，对高斯和洛伦兹两部分可分别用不同的峰宽函数。

对于不对称的衍射峰，在做对开拟合时，用于左右两半的峰宽函数中的峰宽参数也将不同。

(4) 背景函数$Y_{ib}$

背景是衍射谱中必然包含的，它是由样品产生的荧光、探测器的噪声、样品的热漫散射、样品中的无序和非晶部分、非相干散射、空气和狭缝等造成的散射混合而成。如何正确测定背景强度，从实测强度中减去以得到正确的衍射强度，也是保证全谱拟合得以成功的一个重要因素。

背景随$2\theta$的变化还是要用函数来模拟，这种函数的形式也是很多的，如Hill和Madsen使用的：

$$Y_{ib} = \sum_m \beta_m (2\theta_i)^m \tag{5-38}$$

Larson和Von Dreele使用的是：

$$Y_{ib} = B_1 + \sum_j B_j \cos 2\theta_{(j-1)} \tag{5-39}$$

$j$从2～12，这是一个有12个拟合参数的傅里叶级数。

(5) 择优取向校正

由于在制取样品时难免会造成择优取向，因此实测强度在减去背景强度后尚需作择优取向校正。校正形式也有多种，Rietveld、Will和Dollase采用的形式分别为：

$$I_{corr} = I_{obs}\exp(-G\alpha^2) \tag{5-40}$$

$$I_{corr} = I_{obs}\exp G[(\pi/2) - \alpha]^2 \tag{5-41}$$

$$I_{corr} = I_{obs}(G^2\cos^2\alpha + \sin^2\alpha/G)^{-1.5} \tag{5-42}$$

式中 $G$ 为择优取向参数，$\alpha$ 为择优取向面与衍射面间的夹角。上列各式并不能校正严重的择优取向，首先应在实验时消除择优取向。

从上可见，在精修过程中，可变动精修的参数是很多的，概括起来可分为两类。

(i) 结构参数：其中包括晶胞参数、各原子的分数坐标、各原子位置的占有率、原子的各向同性(或各相异性)温度因子，还有定标因子等。

(ii) 峰形参数：其中包括峰形参数、半宽度参数、零位校正、不对称参数、择优取向参数、背景参数等。

当然并不是在每一次拟合中一定要同时改变那么多参数，视欲解决问题的不同而变。如作分峰时，$F$ 是一个待求参量，不需展开，故原子坐标、温度因子都没有了；而在作结构精修时，$F$ 就必须展开，因需精修的正是原子坐标及结构因子等参量了。

## 第三节 多晶体衍射表征多晶体材料

### 一、可从多晶体衍射图上得到的物理量

图 5-2 中是典型的粉末衍射图，从此可看出，不同物质的粉末衍射谱是不同的，这表现在衍射峰的位置、数量、强度是不同的，如再仔细比较，还可看出衍射线的线形也是不同的。这几个可从衍射图上得到的物理量是与多晶聚集体的许多因素有关的，如它的物相结构、晶粒的大小与取向、残存的微应力等。就是要利用衍射图上这些物理量来求得多晶体材料的内部结构。

### 二、利用衍射线的位置和衍射线数量可进行的工作[8]

1. 物相定性分析

由于不同的物相具有不同的晶体结构，它们在元素构成、原子团结构或重复周期上总会有这样那样的不同，所以它们的衍射谱是不同的，可以从一系列的衍射线的位置($2\theta$ 或对应的 $d$)及强度($I/I_1$)的不同来区别。因而可通过将待测物的粉末谱与已知物的粉末谱作 $d$ 和 $I/I_1$ 的对比匹配来作物相分析。由于实验条件对 $I/I_1$ 会有一点影响，而不影响 $d$，故 $d$ 的匹配是物相定性分析的主要依据，$I/I_1$ 的匹配是第二位的。由于混合物的衍射谱是组成物相的衍射谱的叠加，故可从图谱匹配确定各组成物相。近年还发展出数字粉末衍射谱全谱拟合物相定性分析法，但因缺乏大量参比物的数字粉末谱数据库，尚难推广应用。

2. 点阵常数的精密测定

从(5-2)式和(5-3)式可以看出，从粉末衍射求得的 $d$ 值可进而求取点阵常数。不同晶系有着不同数量的点阵常数，需有相应数量的衍射线才能解出。但这样求得的点阵常数的精度

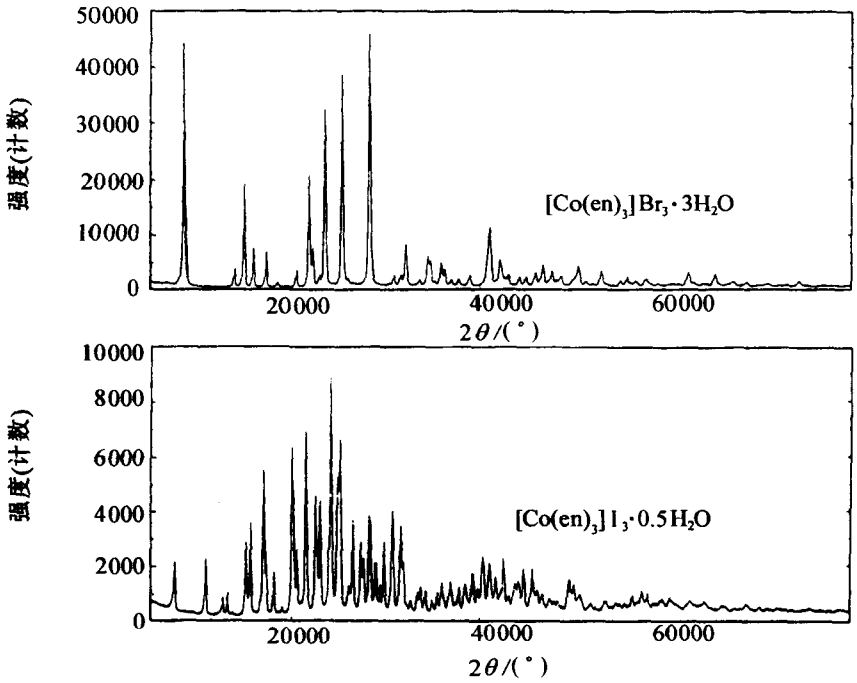



图 5-2　两张粉末衍射图

是不高的。经过误差分析可得(对立方晶系)：

$$\frac{\Delta a}{a}=\frac{\Delta d}{d}=-\Delta(2\theta)\mathrm{ctg}\theta \tag{5-43}$$

要得到精确的点阵常数需要：①衍射线位置 $2\theta$ 的测量误差要小。②要使用高 $2\theta$ 角的衍射线，因此时 $\mathrm{ctg}\theta$ 趋于零，从而发展出外延法；即使用高 $2\theta$ 角的衍射线求出点阵常数，然后将点阵常数对 $2\theta$ 角作图并外延到 $2\theta=90°$ 而求出精确的点阵常数。同步辐射由于可以得到高分辨高准确的粉末衍射谱，$2\theta$ 的测量准确度比实验室粉末衍射要高得多，测出的点阵常数当然也更准确。

## 三、利用衍射线强度可进行的工作

1. 物相定量分析

混合物衍射谱中与某一物相对应的各衍射线的强度是与该物相在混合物中的含量相关的，含量越高衍射线越强，因而可依据衍射线的强度求得混合物中各构成物相的重量百分比。有许多进行物相定量分析的方法，可参阅参考文献[9]。

2. 择优取向的测定

多晶聚集体是由无数小晶粒无规聚集成的，但在加工过程中，如挤压和拉伸会使晶粒的某个晶面或晶向与特定的加工方向相联系，如轧硅钢片时，其[001]方向常和压力方向平行，即和板面垂直。这种非无规排列就称择优取向，形成的构造称织构。这样，对应于无规样品的均匀衍射圆锥就变成为不均匀的了，因而可以通过各衍射圆锥上衍射强度的不均匀分布

来定量研究这种织构。

## 四、利用衍射线形可进行的研究

影响衍射线形的因素是很多的，可分为两类：一为仪器因素，如狭缝的宽窄、长短、入射光单色性的好坏及发散度等；二为样品因素，如晶粒的大小，晶粒残存的微应力或各种缺陷等微结构因素，因而通过线形分析可研究各种微结构因素。以上各种因素是通过相互卷积而得到在衍射谱上测得的最终线形的，作线形分析就要作反卷积，将各种因素的影响分离开来，这是一件比较麻烦的工作。对晶粒大小和微应力，不需对整个线形作完整的分析，从衍射线宽（可以是半高宽 FWHM 或积分宽）即可得出结果。P. Scherrer 早已推出 FWHM 与晶粒大小的关系式：

$$\beta = K\lambda/D\cos\theta_{HKL} \tag{5-44}$$

式中 $\theta_{HKL}$ 为所用衍射线（$HKL$）的衍射角，$D$ 为与（$HKL$）晶面垂直方向的晶粒厚度，$\beta$ 为衍射线的宽化度，$\lambda$ 为入射 X 射线波长，$K$ 为一与推导方法及 $\beta$ 的定义有关的常数，在 1 左右。

应变（$\varepsilon$）、应力（$\sigma$）与衍射线宽化度的关系式为：

$$\varepsilon = \beta/4\mathrm{tg}\theta, \quad \sigma = E\varepsilon = E\beta/4\mathrm{tg}\theta \tag{5-45}$$

式中 $E$ 为扬氏模量。

全谱拟合法能比传统法更好地进行此项工作，因在全谱拟合中包含了峰形函数与峰宽函数，其中包含的一些拟合参数正好与某些影响因素相关。M. Ahtee[10]和 R. J. Hill[11]提出了与洛伦兹峰宽函数 $H_L$ 及高斯峰宽函数 $H_G$ 中各项对应的仪器与结构因素。

$$H_L = \underset{\substack{\text{波长分布}\\\text{微应变}}}{X\mathrm{tg}\theta} + \underset{\substack{\text{晶粒大小}\\\text{层错}}}{Y/\cos\theta} + \underset{\text{光源}}{Z} \tag{5-46}$$

$$H_G = \sqrt{T\mathrm{ctg}^2\theta + u\mathrm{tg}^2\theta + v\mathrm{tg}\theta + W} \tag{5-47}$$

| | | |
|---|---|---|
| 样品透射 | 微应变 | 光源 |
| 平板样品 | | 接收狭缝 |
| 轴发散 | | |
| 准直误差 | | |

以上所述的各项利用多晶体衍射来对多晶体材料进行表征的工作，在一般情况下是可用常规的实验室粉末衍射仪来完成的。但是如果需得到更精确更深入的结果，需在特定条件下（如在某种反应器内、在高压下等），需对特别小区域（如几个微米或更小）进行多晶体衍射，对某个化学或物理过程进行快速的追踪分析，如研究某种相变化，则实验室设备就无能为力了，必须使用同步 X 射线衍射技术，充分利用同步 X 射线的高强度、高平行性、具有时间结构等特性才有可能。

## 第四节　同步 X 射线衍射的实验设备与基本方法

### 一、基本实验设备

同步 X 射线衍射装置的构造与实验室设备大同小异，也是由 X 射线光源、测角器、探测与记录系统及数据处理计算机系统四大部分构成。但每一部分的构造有不同，实验室设备专用性强，单晶体衍射和多晶体衍射一般不能在同一台设备上实现；不同的实验方法如劳厄法和转晶法也有不同的设备，而同步 X 射线衍射装置通用性较强，在一台装置上只要调换某些零部件即可实现不同的实验方法。

1. 硬 X 射线光束线

这是光源，在第二章中已对光束线作过详细介绍，图 5-3 是一种典型的硬 X 射线光束线构造示意图。双晶单色器可以由两块平晶构成，也可使第二块是弯曲的，有水平聚集作用，称为弧矢(sagittal)单色器。单色器前后分别装有准直镜和垂直聚焦镜。样品处的光斑大小可根据需要而设计。

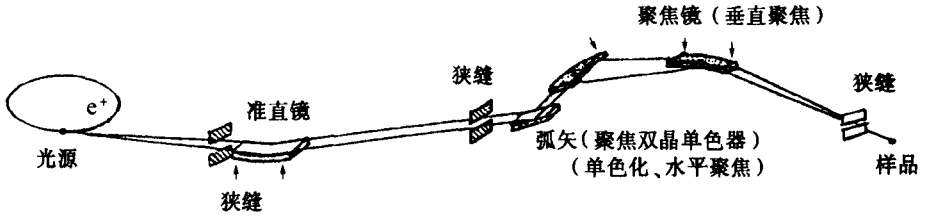



图 5-3　典型的硬 X 射线光束线示意图

2. 测　角　器

为了适合多种摄谱方法的需要，测角器一般选用多圆测角器，如四圆的或六圆的，图5-4为一典型的六圆测角器。$\varphi$ 圆——让晶体绕安装晶体的测角头的轴旋转，$\chi$ 圆——让测角头绕测角器的中心(即 $\varphi$、$\chi$、$\omega$、$2\theta$ 四个圆的轴线的交点)旋转，$\omega$ 圆——让 $\chi$ 圆绕垂直于入射线的 $\chi$ 圆的直径旋转，以上三圆的旋转可使晶体在空间作任意取向。探测器转动为 $2\theta$ 圆，与 $\omega$ 圆同轴。这四个圆的轴线应交于一点，入射 X 射线也通过此点，样品也应位于此点。六圆测角器中除上述四圆外在探测器壁上再加两圆、$\theta_A$ 圆和 $2\theta_A$ 圆，以安装晶体分析器及探测器。可按实验要求让需要转动的圆转动。测角器一般比较大，在样品台上可以安装各种附件，如在位装置，高压装置等。在探测器臂上也可安装各种类型的探测器，探测器可转动以在合适的位置作记录。

3. 探　测　器

除了配用与实验室衍射仪上相同的闪烁计数器作扫描记录以外，为了提高效率，缩短实验时间，满足特殊实验要求，目前也使用线形探测器和面形探测器。前者常用的有位敏探测器和二极管阵列探测器，主要用于粉末衍射的探测；后者最常用的是潜像板(image plate，

IP)及电荷偶合器件(charge couple device，CCD)，还有用于能量色散的固体探测器等。

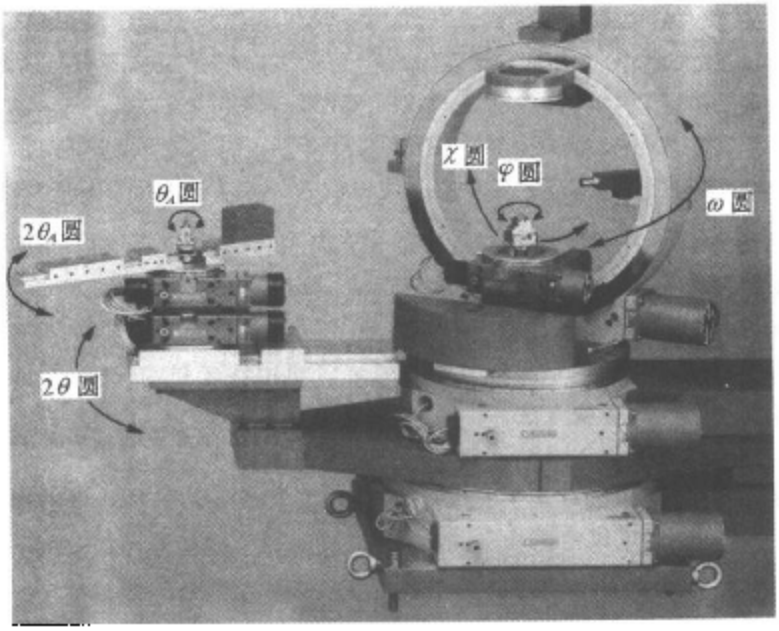



图 5-4 典型的六圆测角器

位敏探测器是一种弧形的正比计数器，以样品为圆心。用于扫描的比较短、可同时探测的 $2\theta$ 范围约为 5°至 10°；若用于宽角度同时记录，则可以覆盖 120°($2\theta$)。需要配用多道分析器，其分辨率由多道分析器的道数决定。计数管中心的阳极丝在接收到一个 X 光子后，信号从阳极丝的两头输出，由于两头长短不同，两个信号到达接收器的时间不同，从时间差即可得知此 X 光子所在的位置。

二极管阵列探测器是由许多光敏二极管排列成圆弧状，也以样品为圆心，也需使用多道分析器，其分辨率由二极管的大小决定。

固体探测器就是半导体探测器，入射 X 光子在 p-n 结中造成电子-空穴对而形成电流，能量越大的入射 X 光子能产生的电子-空穴对就越多。它有较好的能量分辨率，故除用于单色光衍射外还可用作白色光的能量色散探测器。要配合有多道分析器作记录。

潜像板是目前用得最多的一种面探测器。潜像板是一块在基板上涂有活性物质(掺 $Eu^{2+}$ 的 BaFBr)的板。在 X 射线射到像板上时，$Eu^{2+}$ 被氧化成 $Eu^{3+}$，同时产生一个自由电子，这一电子被色心所捕获，衍射图案就这样被储存在潜像板中。如何再得到衍射图呢？用 633nm 的 He-Ne 激光扫描已储像的潜像板，此激光会激发出磷光，磷光会在色心中将被捕获的电子激发出来，在将 $Eu^{3+}$ 还原为 $Eu^{2+}$ 的同时产生波长约为 400nm 的荧光，这可用光电倍增管测定，其强度正比例于被吸收的 X 光子的数目，从而得到储存的图像。潜像板上像元大小为 50～100μm。潜像板可以做成圆的、方的或长的各种形状，大的可以做到 30cm × 30cm。

电荷偶合装置是一种基于集成电路的装置，一种光敏元件的排列，光敏元件会把入射光转变为正比例的电荷，存储在一个金属氧化物半导体(MOS)电容器中，叫一个像元。然后按一定的工作方式放大、读出。CCD 可以直接探测 X 光，但更多的是与磷光板或闪烁板，与像增强器及光导纤维构成一组合探头。入射 X 光先打在磷光板上，产生可见光，经像增强器增

强，再经光纤维传导，偶合至 CCD 上。但 CCD 的面积较小，一般为 10mm × 10mm 或 20mm × 20mm，而磷光板面积较大，可以达 20cm × 20cm，故需经光导纤维使面积匹配。为了增加探测面积与分辨常可用 $n^2$ 个 CCD 构成阵列，各 CCD 平行输出，不影响读谱速度。一般认为 CCD 将取代 IP 成为今后的重要探测器。

除上述各种探测器外还有其他种类的探测器。

## 二、基本实验方法

1. 回　摆　法

以微小的单晶体作为样品，使用单色 X 射线入射，在垂直于入射线样品的后方放置 IP 作为探测器，摄谱时样品绕垂直于入射 X 射线的轴作几度的来回摆动。这只能得到一部分衍射数据，摄完一张谱后，需将晶体转过几度再摄另一张，要摄许多张才能得到一套完整的衍射数据。这一方法目前是获取生物大分子晶体衍射数据的常用方法。装置示意见图 5-5。

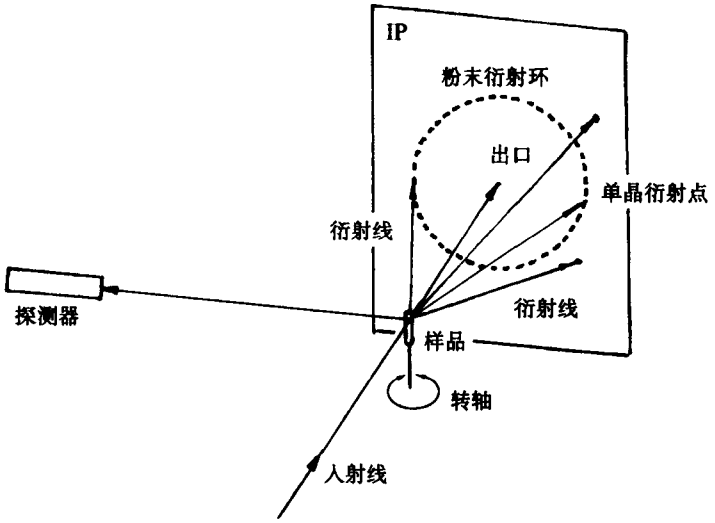



图 5-5　回摆、劳厄、粉末衍射示意图

2. Weissenberg 法

这也是收集单晶衍射数据的方法，也使用微小单晶及单色入射光。测角器是特殊的，不能用图 5-4 所示的通用测角器。其构造示意见图 5-6。单晶的一个晶轴与晶体转轴相一致，这样衍射线必落在以转轴为轴心的若干圆锥面上，记录底板以圆筒状围在晶体外面，在样品与记录底板之间有一层线屏，层线屏上有一狭缝，使狭缝位于某一圆锥面通过的位置，则位于其上的衍射线可通过狭缝到达记录底板，而其他的圆锥面被挡住。摄谱时晶体绕轴作大角度回摆，同时使底板筒作平行转轴的同步来回移动，则在不同时间穿过层线屏的衍射掉在底片的不同位置上，不会重叠。这是一种比较好的实验方法，曾有一段时间是实验室作单晶衍射的主要方法。在日本的同步辐射装置——光子工厂建有一大直径、使用 IP 的 Weissenberg 测角器，用来测定生物大分子结构(BL-6A)，有人认为此法较回摆法好。

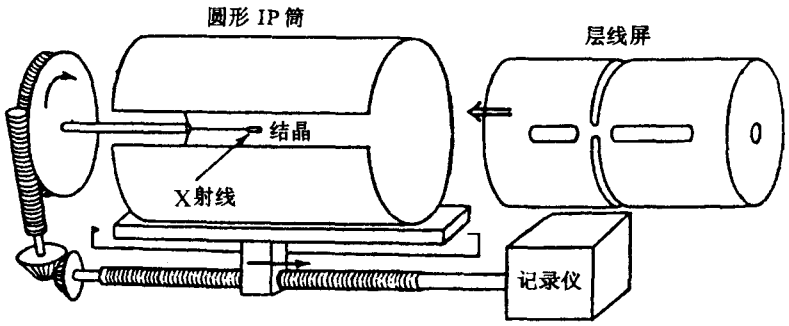



图 5-6 Weisenberg 测角器及示意图

3. 劳 厄 法

这也用于单晶衍射。测角器可用通用测角器，使用平板状探测器，垂直于入射线放在样品后面，见图 5-5。晶体不回摆。与前述两法的区别是入射光不用单色光，而用白色光。不同波长的入射光会同时产生衍射，信息较丰富，常用在快速摄谱，作动力学研究，已有在几十个皮秒时间内完成谱的摄取的报道。此法解谱虽比较困难，但也已解决，已出现成熟的解谱程序包。此装置也可用于粉末衍射，但入射光为单色光。如增加探测器与样品间的距离，也有作小角度衍射用的。

4. 粉 末 法

与前三种方法不同，此法使用的样品不是小单晶而是多晶或粉末样品。样品可是条状的，也可板状。可用通用测角器。入射光为单色光，样品可以静止不动，也可转动。可用闪烁计数器作扫描测量；也可用弯曲的宽角度位敏探测器或二极管阵列探测器作快速同时测量，还有用 IP 作探测的，可弯曲如位敏探测器，也可用平板型。若为平板状，则垂直于入射 X 射线，放在样品后面，只能记录 $2\theta$ 角不大的衍射线见图 5-5。若为条状样品，其轴总与入射线垂直，常使样品绕轴转动，以使衍射线强度均匀。

## 第五节 同步 X 射线特殊衍射技术与应用

鉴于同步 X 射线源较之常规 X 射线源有许多特点，因而发展出许多常规光源不能进行的实验技术，主要的有下面几种。

### 一、高分辨 X 射线衍射

所得衍射谱的分辨率始终是各种实验要考虑的一个重要因素，总是可以从具有较高分辨率的谱图中获得较多的信息和较准确的结果，因而总要设法获得较高分辨率的谱图。

影响谱图分辨率的因素是很多的。光束因素——主要是入射 X 射线的强度、硬度、色散，角发散度，光束的尺寸等；仪器因素——如使用何种衍射几何、所用狭缝的宽度、仪器调整得好不好、测角器半径等；样品因素——如所用样品的晶粒大小、缺陷与微应变、试样尺寸

及吸收等。由于同步辐射是近平行光，又是高亮度的，因而可以采用较严格的单色措施，如双晶单色器、分析晶体等，可以采用小狭缝、加大测角器半径等许多措施，也是因为高亮度，可以测得高 $\theta$ 角范围的弱衍射，从而大大提高其分辨率。

1. 单 晶 衍 射

单晶衍射主要用来测定晶体结构。已经知道，结构是从电子密度图上推出的，高 $\theta$ 角的衍射线越多，电子密度图的分辨率就越高，定出的结构细节就越丰富、越准。现在习惯上就以可收集到的衍射线的最小 $d$ 值作为分辨率的表达。图 5-7 上为不同分辨率的 4,5-二氨基-2-氯嘧啶电子密度图，可清楚看到分辨率与可测到衍射的最小 $d$ 值的关系。

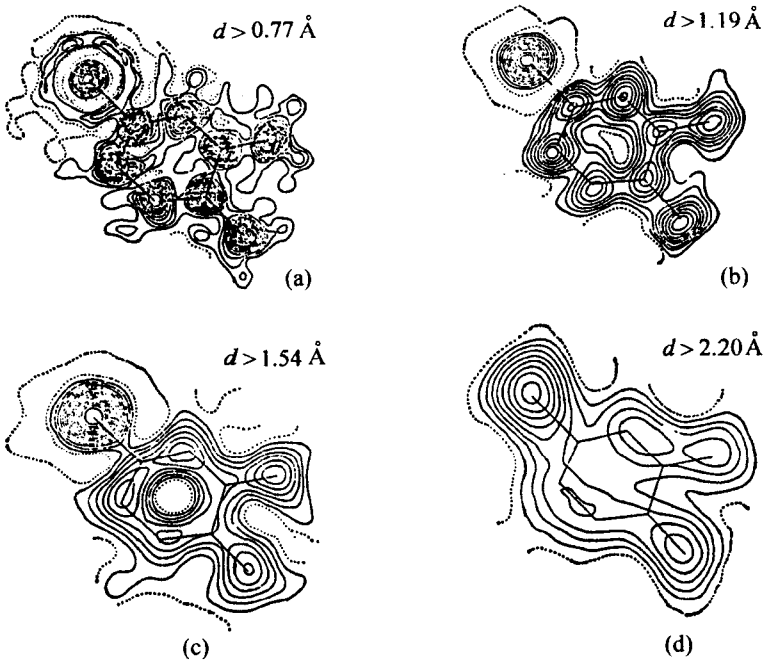



图 5-7　4，5-二氨基-2-氯嘧啶的电子密度投影图与数据多少的关系

生命科学当前的一个重要方向是结构生物学。结构生物学是通过生物大分子三维结构的测定在分子和原子水平上寻找结构与生物功能间的关系的。如从酶活性点的结构及其与反应物的相互作用来了解它催化生化反应的过程；寻找分子中怎样的结构才会被病毒感染，其间的结构匹配性是怎样的，从而设计出有特定结构的药物以阻止病毒与生物体的结合；人体内信号传递过程的结构基础等等。测定生物大分子结构的方法有多种，但最重要、应用最广泛的是 X 射线单晶体衍射。由于生物分子大，晶胞大，晶胞内所含原子就多，而构成原子却较轻，以碳、氢、氧为主，得到的单晶尺度也小，因而衍射能力低，衍射线比较弱，且随着 $\theta$ 角的增加，强度迅速降低，不易得到高 $\theta$ 的衍射线。对于生物大分子，若衍射数据的分辨率是 3 Å，则在电子密度图上只能分辨出蛋白质的条带结构，即蛋白链的走向；如数据分辨率达到 2 Å，则已有可能测出蛋白质的精确结构；但如要准确测出其分子间的共价键，则数据分辨率需达到1.5 Å，由此可见分辨率的重要。现在，若用实验室光源，其分辨率为几个埃，最高约 2 Å，只能用来测定较小的生物大分子结构。而如用同步 X 射线，分辨率可达1.5 Å，因而可以将大分子结构精确和精细的测出。

Rubredoxin 是一个由 50 个氨基酸构成的相当小的细菌蛋白质。已知它含有一个铁原子，与四个半胱氨酸中的 S 形成四面体配位结构。它在细胞中的功能并不很清楚，被认为在氧化还原中起作用，铁原子会在氧化还原中由于一个电子的得失而改变氧化态。先前的结构工作使用实验室 X 射线衍射设备，数据的分辨率在 1.5 Å。1992 年 Z. Dauter 等[12]利用德国的 DORIS 储存环上的 X31 光束线及影像板收集了此一样品的单晶衍射数据，得到了 1.0 Å 分辨率的数据。从此得到的结构在骨架和构像上与低分辨数据得到的结果是一致的。如 Fe-S 四面体簇(图 5-8)。从图上所列键长和键角的数据可以认为，穿过 Fe 存在一个 2 次轴(图上箭头位置)将 $S_9$、$S_6$ 与 $S_{42}$、$S_{39}$ 相联系，不存在其他的对称元素。骨架虽然相同，但残基的位置都有偏移。其平均移动量大约为 0.06 Å，但大的可达零点几个埃，甚至超过 1 Å，溶剂的结构也有明显的不同。E. T. Adman 等[13]1991 年得出的结果是晶胞中有 98 个水分子，但有 180 个可能的位置，各位置只有一定的占有率，还有一个硫酸根离子。Z. Dauter 的结果是，晶胞中有多达 102 个的水分子，它们只有 102 个位置，一一对应，每个位置的占有率均为 1，也还有一个硫酸根离子。

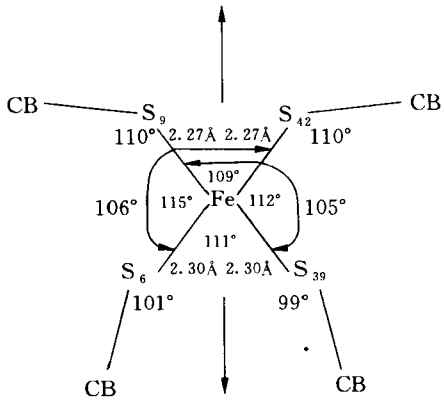



图 5-8 Rubredoxin 中的 Fe-S 四面体簇

使用同步辐射作单晶衍射测定结构，除了可提高分辨率以外还有一些好处：

(i) 可以大大缩短摄谱时间。Hajdu 等用实验室光源收集糖原磷酸化 b 酶 2.7 Å 分辨率的衍射数据(约 $10^4$ 个)总曝光时间是约一周，而以后用了同步 X 射线，只花了 25min 即收集到全部衍射数据。又如在制作某些重要的薄膜材料时，要用到具有挥发性的碱土金属络合物。显然对这些络合物的结构进行研究是必需的。由于它们具有挥发性，必须在短时间内完成衍射数据的收集，这只能使用同步辐射作光源。钙的 $\beta$-二酮四乙基戊胺络合物[$Ca(thd)_2(N_5C_8H_{23})$]与镁的 $\beta$-二酮 N，N，N′，N′-四甲基乙基二胺络合物的晶体衍射数据就是在 NSLS 的 X7B 线站上快速收集的。

(ii) 利用同步辐射波长可调的性质，可以利用多波长反常散射来解决单晶结构分析中最困难的相位问题，已用得越来越多。1995 年，在 NSLS 的 X4A 实验站上就发表了 12 个采用多波长反常散射法测定的新的大分子结构。多细胞组织体表面的细胞具有一种识别细胞类别的能力，如果碰到一个与本身相同的细胞，就会粘结在一起，起使组织长大或修复组织的作用。这种粘结被认为是通过处于表面的 Cadherin 家族的成员发生的。L. Shapiro 等[14]测定了 Murine N-Cadherin 的第一个 Cadherin 域(NCD1)的高分辨晶体结构。他们用的是 ESRF 的 TROIKA 波荡器发出的光束的 3 次谐波。出自波荡器的光是近于单色的，他们通过调整波荡器的磁铁间隙来调整光束线的能量。选择由不同波长得到的原子散射因子的差有较大的值时的波长。由于 Cadherin 中的阳离子是 $Ca^{2+}$，不适合于做反常散射，他们用 $Yb^{3+}$ 或 $UO_2$ 取代 $Ca^{2+}$，在 Yb 及 U 的 $L_3$ 吸收边的附近取四五个波长进行反常散射测定。$Yb^{3+}$ 取代得到两种不同空间群($P_{6_322}$ 及 $P_{321}$)的晶体，U 取代得到的晶体的空间群为 $P_{2_12_12}$。NCD1 分子的大小约为 45 Å × 25 Å × 25 Å，由首尾相连的 7 条 $\beta$ 条带 (A～G) 组成，其中

D、E、B 构成一个 $\beta$ 夹心片，A、G、F、C 构成另一 $\beta$ 片，在 C、D 之间用一个准 $\beta$ 螺旋连接，在 B 和 C 之间有一螺旋转弯。整个条带的两个终端一为氨基(N)，一为羧基(C)。NCDl 之间可有两种连接方式：①两个 NCD1 是平行排列的，通过远离主体的条带 A 及其头上的 N 基插入配对分子内而结合，形成所谓绞结二聚物。其中存在着一个在分子平面内的二次轴。②两个 NCD1 是反向的，它也具有二次轴对称，但此轴是垂直于分子平面的，两个 NCDl 是通过各自 C、D、F、G 条带上的残基与准 $\beta$ 螺旋间的相当复杂的相互作用而结合在一起的，形成所谓的粘结二聚物。他们的研究还认为铁离子也是一种结合连续的 Cadherin 域的结构元素。每一个 NCDl 用它的绞结和粘结接口和两个相邻的 NCDl 连接，就这样形成很长的条带。对应于 $P_{2_12_12}$ 及 $P_{6_322}$ 两种空间群的条带没有很大的区别。它们认为这种伸展到细胞外的条带正是粘结其他细胞的基本单元。

(iii) 由于同步辐射的高强度，有可能用微小晶体作样品。不仅生物大分子的晶体有时很小，许多无机小分子有时也是难以得到适当大小的单晶的。图 5-9 所示为以二甲基胺为模板所形成的$[C_2H_8N][Sb_4S_7]$的结构图[15]。用于结构测定的晶粒大小仅为 20$\mu$m × 30$\mu$m × 40$\mu$m，比常规所用晶粒在线度上要小一个数量级，体积要小 3 个数量级，故用常规设备无法收集到可用的衍射数据，图 5-9 所示结构是用在 NSLS 的 X3Al 线站采集的衍射数据解出的。结构图中大球表示 Sb 原子，连接大球的小球表示 S 原子，故两个 $Sb_4S_7$ 单链通过 S—S 键形成 18 圆环的双链，在环内有两个质子化的二甲基胺$[C_2H_8N]$。

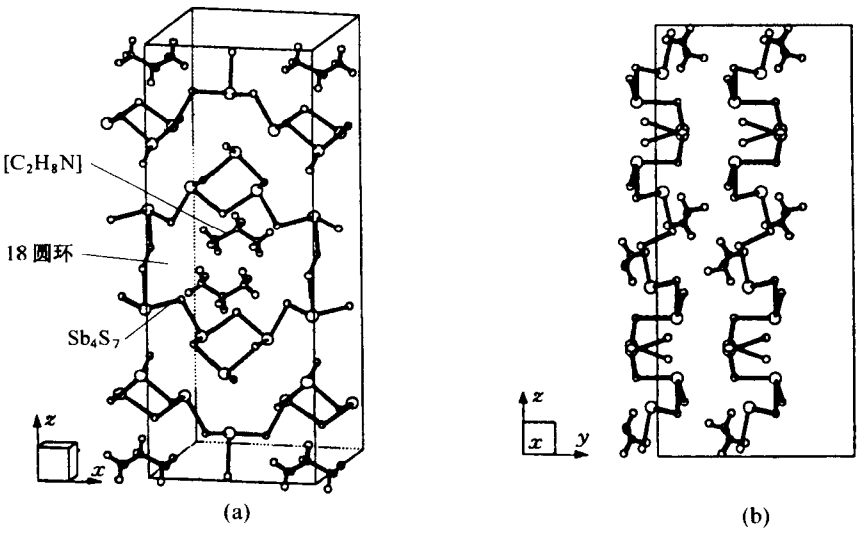



图 5-9　$[C_2H_8N][Sb_4S_7]$的晶体结构

(4) 由于同步辐射的高强度使弱衍射可以测出，这对于总结出正确的系统消光规律，避免得出错误的空间群有决定性作用，V. Schomaker 和 R. E. Marsh[16]有过专门的研究，Kassner 等[17]对弱衍射与晶体是否有对称中心的关系也有过研究。他们认为必须正确测定弱衍射的强度，在精修中应包括它们，即使因包括它们而使最终的 $R$ 值有所上升。有些空间群很易被搞错，如属单斜晶系的 $C_c$ 即为一个。据他们 1993 年的统计，在那些空间群已定为 $C_c$ 的结构中，约有 11%是定错的，有的需加对称中心，有的对称性更高，有的甚至晶系都不同。他们认为弱反射在决定有无对称中心中起决定性作用。

进入 20 世纪 90 年代以来，生物大分子结构的测定有了长足的发展。应用同步辐射来测定的优点十分明显，因而许多大分子结构的测定都应用同步辐射光源，如在著名的 *Science* 与 *Nature* 上发表的大分子结构就有 70%是采用同步辐射源收集数据。据欧洲同步辐射中心 1996 年的统计，有 45%的实验申请属于生命科学领域。许多第二代的同步辐射光源纷纷将一些原作它用的实验站改为生物大分子晶体结构测定的专用实验站。在美国 Brookhave 国家实验室的 NSLS(National Synchrotron Light Source)1995 年就有 X4A、X4C、X8C、X12B、X12C、X26C 等六个专用实验站收集蛋白质大分子结构的衍射数据。

2. 粉 末 衍 射

其分辨率是用衍射峰的最高强度一半处的峰的全宽度(FWHM)来表达的。对于实验室光源，其分辨率一般在 0.1°(2$\theta$)以上，在采取一系列提高分辨率的措施以后，其分辨率可达到 0.05° ～ 0.07°(2$\theta$)。对同步 X 射线，分辨率可提高到 0.05°(2$\theta$)以下，一般在 0.02° ～ 0.03°(2$\theta$)，现已有小于 0.01°(2$\theta$)的报道。图 5-10 为在欧洲同步辐射装置上建立的仪器峰宽只有 0.002°(2$\theta$)的高分辨粉末衍射装置。此装置的同步辐射光取自一弯转磁铁，水平范围为 4mrad。首先经一准直镜反射，使垂直发散角进一步减小。然后经过Si(3 1 1)赛吉特(sagital)双晶单色器，其第二块晶体是弯曲的，具有水平聚焦作用。如要提高入射线强度，缩短摄谱时间以作动力学研究，则可用 Si(1 1 1)或 Ge(1 1 1)代替 Si(3 1 1)，此时分辨率有所降低，但光通量提高不少。另外，也可在单色器后再加一块聚焦反射镜使其聚焦而增加强度，但也会降低分辨率。衍射仪是一台二圆衍射仪，可用平板样品也可用细条状样品，也可安装各种附件。可安装两个探测器，一作高分辨能量色散，另一作低分辨能量色散。还可安装晶体分析器及长的衍射线索拉光栏等来进一步提高分辨率的元件，也可装位敏探测器等。如进行动力学研究，可在几个 ms 的时间内得到一张低分辨衍射图。

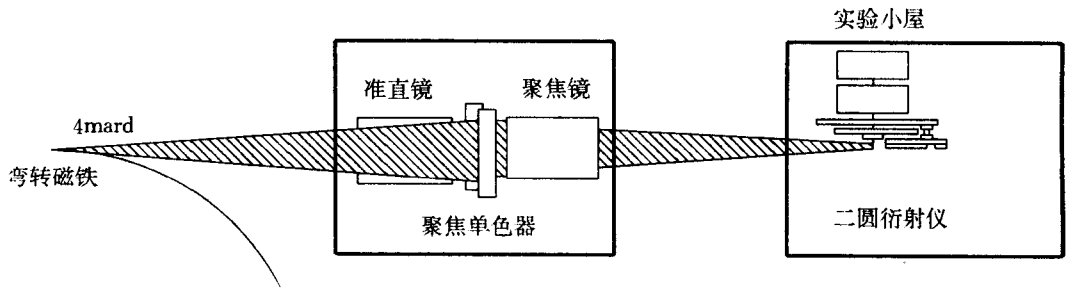



图 5-10 ESRF 的高分辨粉末衍射装置

粉末衍射由于将倒易空间从三维变成一维，使衍射线严重重叠，分辨率不好，因此过去极少用它来测定晶体结构。现在，粉末衍射分辨率的提高，使利用粉末衍射数据从头解出晶体结构成为可能，满足了对新材料研究的需要。进入 20 世纪 90 年代以来，此方面发展迅速，现已可解出不对称单元中含 62 个原子的相当复杂的结构，据说已可解到 100 多个原子。L. McCusker 等[18]对分子筛 Sigma-2 晶体结构的测定能很好地说明如何用粉末衍射来从头测定晶体结构。分子筛是一类重要的催化剂和吸附剂，对其骨架结构的掌握是了解其独特的化学和催化性能的基础。遗憾的是许多新合成的分子筛都是粉末，极难拿到单晶体。对它们的晶体结构测定的要求成为推动粉末衍射从头晶体结构测定的动力之一。他们利用美国布洛

克海文国家实验室中的同步辐射装置上的X13A实验站进行实验。单色晶体为Ge(111)，使用X射线波长为1.5468Å，光斑大小为1.5mm×4.0mm，衍射线分析晶体为LiF(400)，用硅标样作波长及零点校正。收集到的数据作归一化，扣背景及零位校正后，用二次微分得到各衍射峰的$2\theta$值。$2\theta<68°$范围内，有衍射峰约100个，取其中$I\geqslant 0.05I_{max}$的衍射峰作指标化，使用程序是Werner等编写的TREOR程序，得出一四方晶胞，$a=10.24$Å，$c=34.40$Å。据系统消光规律初步推得可能的空间群有$I_{4_1md}$，$I_{\bar{4}2d}$，$I_{4_1/amd}$三种。以后用Pawley的ALLHKL程序包进行分峰，使用Pseudo-Voigt峰形函数(PVF)。全谱拟合中的变量包括各可能衍射峰的积分强度、$2\theta$零位、峰宽函数、晶胞参数及PVF中的比例因子$\eta$等。图5-11中显示了实测谱、拟合谱及它们的差值。将这样分得的258个衍射峰及相应的积分强度输入Hall等编写的解单晶结构的程序XTAL。根据强度数据的统计，晶体应属于中心对称型，故空间群取$I_{4_1/amd}$。利用直接法解初始结构，完整得到了骨架的独立部分的全部原子位置。最后利用Baerlocher等编的XRS-82程序包用Rietveld全谱拟合法精修全部的结构参数，图谱的$2\theta$范围增扩至92.96°。由此进一步得到了位于分子筛大孔中的有机模板分子(1-aminoadamantane)中的各碳原子的位置，最后的拟合情况见图5-12。Sigma-2中的两种孔的结构见图5-13，大的一种近似圆形，直径约为7.5Å，具有平面对称性。小的一种似8字形，每个单位有四个大孔、八个小孔。

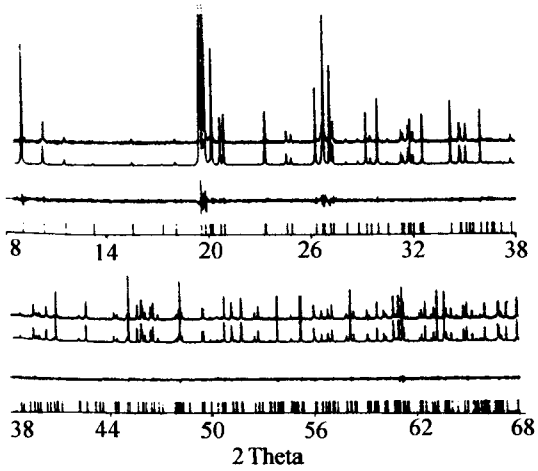



图5-11　Sigma-2分峰时的实验谱、拟合谱与差谱

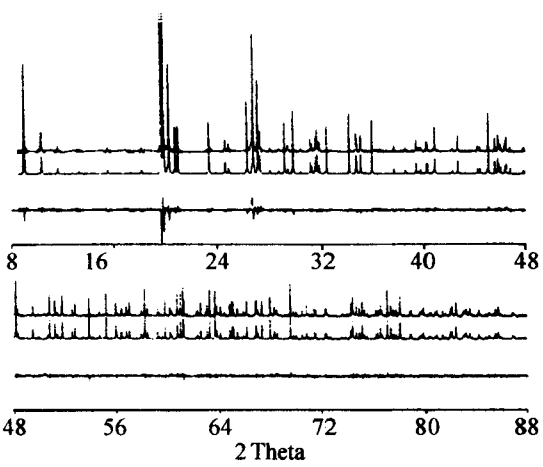



图5-12　Sigma-2结构精修时的实验谱、拟合谱与差谱

高分辨粉末衍射，在传统的研究聚集态相变及微结构中，可使结果更深入，更准确。羟基磷酸钙是构成人体骨骼的重要的无机化合物。其人工合成品因与人体的良好的相容性而被用于外科手术中。在用金属作人工骨骼时，需在其表面喷涂一层羟基磷酸钙，以作为金属与骨骼的接界面。喷涂方法不同，涂层的结构会有不同，性质也就不同。曾用常规X射线源研究过它的热镀层，得出两个结论：①羟基磷酸钙的涂层常是高择优取向的，其[001]轴垂直于底板；②衍射线加宽的主要原因是由热造成的点阵应力。同步辐射高分辨粉末衍射

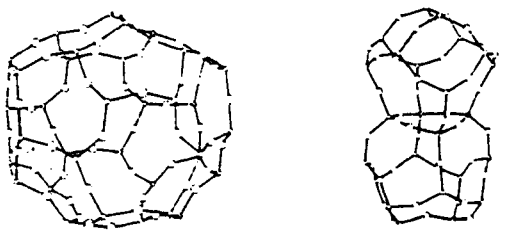


图5-13　分子筛Sigma-2中的两种几何结构

谱的分析除了确认前两个结论以外，还进一步发现了点阵应力的各向异性，$(hkl)$中 $l$ 指数大的各晶面有大的点阵应力，$l$ 值小，应力也小。极大点阵应力约为 0.3%。还得出晶粒大小对线宽影响不大，晶粒大小约在 1500 Å。

## 二、能量色散与时间分辨衍射

能量色散的特点是使用白色入射线，也就是使用一个能量范围内的、具有各种不同波长的入射 X 射线。白光衍射得到的是一张由满足布拉格方程的各种波长 X 射线产生的衍射线混合构成的衍射谱。这些衍射线是同时产生的，可以同时记录，故实验时间要比单色光扫描法少许多。一张能量色散的衍射谱会比一张单色光产生的衍射谱包含更多的信息，故可用较少数量的衍射谱收集到必要的数据，可节省实验工作量及实验时间。因而在时间分辨的实验中常用能量色散技术。

在常规衍射仪上也曾有过能量色散衍射的报道，但此种方法未能被广泛采用。这可能是因为实验室 X 射线发生器发生的连续 X 射线的强度不高，它要比特征谱强度低约 3 个数量级，不能在短时间内完成衍射谱的测量，与单色 X 射线衍射比较无优越性。同步 X 射线由于其没有特征谱，频谱范围中各种波长 X 射线的强度相差并不太多，比之实验室的连续谱，其强度要高 7 个数量级以上，比之单色 X 射线，其光通量也大许多数量级，因而它可以在很短的时间内完成一个谱的测量，因而能量色散衍射技术得到了发展，作为一种快速的摄谱方法常被用在动力学研究中。

从动力学角度来研究一个化学反应或物理过程总比静态研究能更深入的了解研究对象。常规 X 射线源也被用来进行动力学研究，但由于其光强低，要采集一个有一定信噪比的衍射谱需要相当长的时间，几十分钟甚至几个小时，再快也要若干分钟，对于较快速的反应，它就来不及跟踪。同步 X 射线由于其高强度、高分辨，可以在极短的时间内测得一个合格的衍射谱，如几秒、毫秒，甚至 ns、ps，因而是进行时间分辨研究最好的光源。

结构生物学要研究结构与生物功能间的关系。而生物功能是一个动态过程，某些中间态的存活时间只是几个 ms 或 ns，图 5-14 是说明一些过程与时间标度的关系图[19]。因而要真正了解生物功能与结构的关系就必须进行时间分辨的动力学研究。为此发展了能量色散的高速白光劳厄衍射法。它一幅图上得到的信息要远比用单色光的多得多，只要拍 3 幅不同角度的劳厄图即可得到解一个结构所必须的数据量；如用单色光振动法，如每幅图差 1°，则需 90 幅，实验量大得多了。对于足够强的光源，若使用潜像板或电荷偶合装置(CCD)等面型探测器，就可在极短时间内，如微秒，完成摄谱工作。有人将这种追踪快速反应得出的结构变化的联接誉为“分子电影”。这种结构随时间的变化称之为生物大分子的四维结构，被认为将是

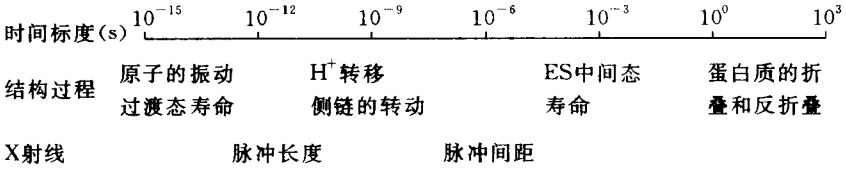



图 5-14 一些过程和时间标度的关系

21 世纪的主要实验方法。

图 5-15 是 ESRF 在 BL3 光束线上设计的一套利用单束团运行进行快速劳厄衍射的实验装置[27]。所以用单束团运行是因为这时到达样品的射线有最高的瞬时功率，而且脉冲间隔最长，有利于用机械快门来分隔脉冲；还有一个好处是由于样品受光照时间短，不会被损坏，ESRF 单束团运转时电流为 5 ~ 15mA，脉冲持续时间为 35 ~ 90ps，间隔为 2.83μs，到达样品表面的光子数为 $1 \times 10^9$ 个，能量范围为 7 ~ 40keV。白光劳厄法已被用来研究一些反应过程，如酶反应过程、血红蛋白结合和释放氧的过程、水解过程等等。图 5-16 是溶菌酶晶体的 50ps 的劳厄相，信噪比很好，图上可分辨出 1200 多有用的衍射点，分辨率达 2.2Å。

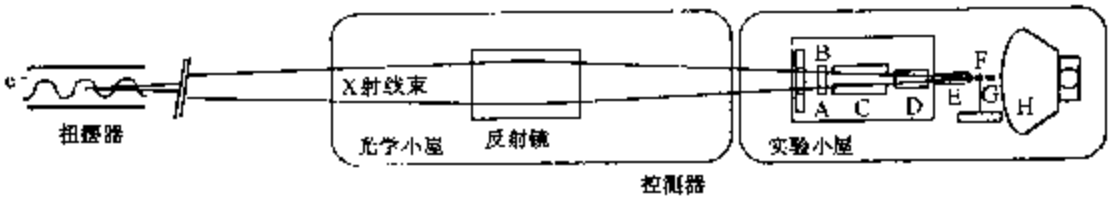



图 5-15　ESRF 的单束团劳厄装置

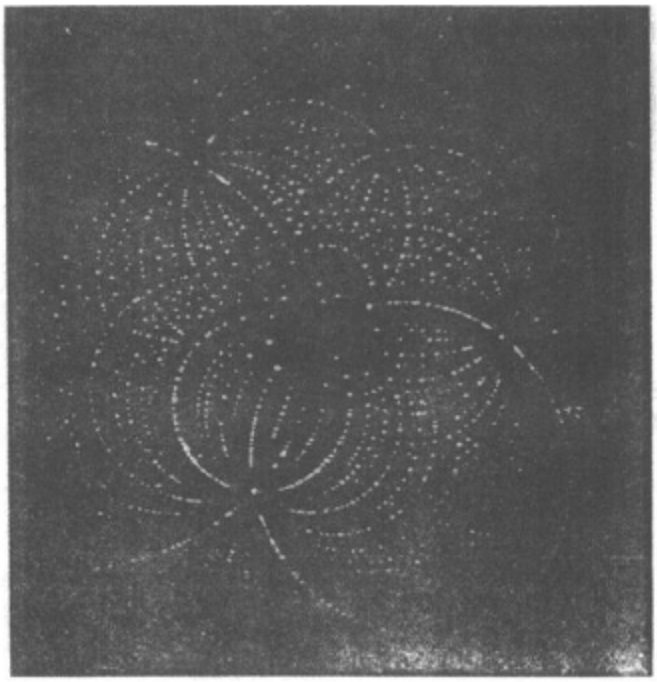


图 5-16　溶菌酶晶体的单束团劳厄图

V. Srajer 等[28]在上述 BL3 白光劳厄线站上，在室温(19.4℃)测定了肌红蛋白在结合和释放 CO 过程中的动态结构变化。他们首先用宽度为 7.5ns 的激光打断血红素铁与 CO 间的共价键，发生光解，在时间间隔分别为 4ns、1μs、7.5μs、50.5μs、330μs 及 1.9ms 时收集了 6 幅 1.8Å分辨率的数据。对 4ns 的谱图，用的是 150ps 的 X 射线脉冲，对其他各谱图，用 940ns 的脉冲中收集数据。他们从光解前及一定时间间隔后的样品的衍射图计算出它们的

电子密度差，这样就把基底血红蛋白减去了。从这些三维的电子密度差找到了解离后的CO的位置及随时间的变化过程。激光照射造成的CO解离度只有约42%。解离后的CO很快发生重新结合，大约经过100μs全部重新结合。激光照射也使血红素的铁原子向最靠近的组氨酸移动，最大位移量为0.32Å。此外，还能发现环绕血红素的一些残基的重排，特别是E和F螺旋的残基。最大的变化发生在4ns以内。将此研究结果与在溶液中同一反应的研究对比，可发现在晶体中解离出的CO的重新键合过程较在溶液中慢，因为晶体内相互作用较大。

能量色散时间分辨技术也已广泛应用在粉末衍射中，特别在相变过程、催化反应过程、陶瓷生成过程等的研究中。多晶衍射时间分辨实验方法除能量色散法外，还可以是单色光的快速扫描或一维的广角度探测器同时测量，如测量范围达120°的位敏探测器或二极管阵列探测器等，其时间间隔一般为秒、亚秒或毫秒。

A. T. Ashcroft 等[22]用安装在SRS 9.7上的能量色散粉末衍射实验装置(图5-17)在位研究了作为天然气重整生成合成气 ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$) 催化剂的稀土焦绿石 ($Eu_2Ir_2O_7$, $Ln_2Ru_2O_7$, Ln:Nd,Sm, Eu, Gd)在活化和使用过程中的变化。在位装置为一Linkham PR1500炉子，催化剂装在其中，可通过热的原料气，将固体Ge探测器安装在$2\theta$为9.8023°处作记录，每隔60s采集一衍射图。结果发现，催化剂的活化过程是升温过程中$Ln_2Ir_2O_7$分解得出活性铂族金属 ($Ln_2Ir_2O_7 \rightarrow Ln_2O_3 + 2Ir + 2O_2$) 负载在$Ln_2O_3$上的过程。部分反应过程的衍射图如图5-18所示，可清楚看到$Ln_2Ru_2O_7$分解产生Ln的过程。

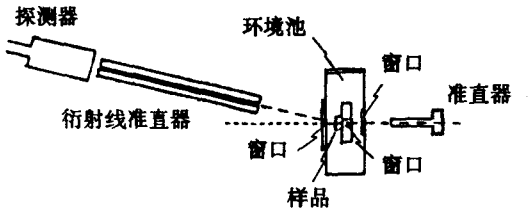



图5-17 连在位装置的能量色散XRD装置

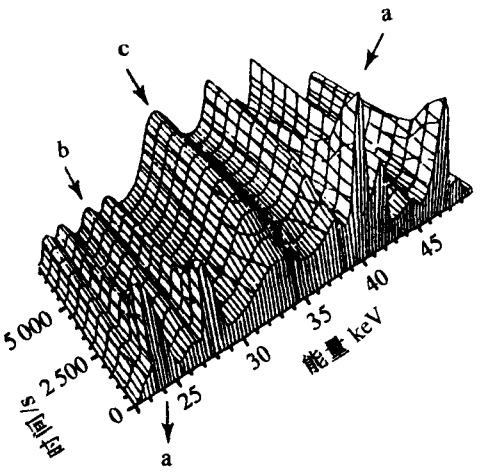



图5-18 稀土焦绿石在活化过程中的XRD图

## 三、显微衍射

X射线由于波长很短，一般物质对它的折射率很小，因此很难找到一种透镜或光栅可使其聚焦，故过去没能发展出成熟的X射线显微技术。近年，随着同步辐射的发展，出现了多种使X射线聚焦的技术，大致可分为三类：菲涅耳波带片，毛细管和弯曲单晶体或多层膜(参见第二章)。这几种技术的发展，使X射线显微技术得到了发展。

波带片的形状及聚焦情况示意于图 5-19。由于 X 射线的波长很短，故每条带的宽度还不到 1μm，内宽外窄。带的数目可从几条到几十条，一个波带片的直径不过几十微米，是相当小的。波带片形成的焦点大小约为其最外面圆带的宽度。除了圆形的二维波带片以外，还有平面线状的一维波带片，如图 5-20，此图还简单说明了溅射制作二种波带片的过程。近年来还发展出一种称为布拉格-菲涅耳透镜的三维波带片[23]。

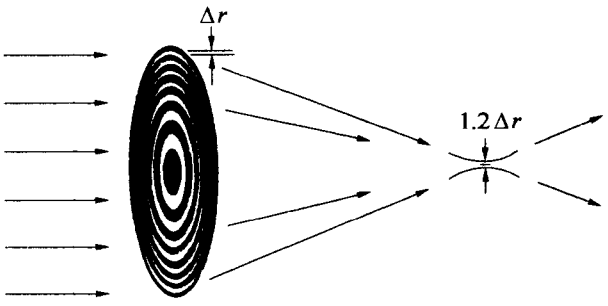



图 5-19　波带片的形状及聚焦示意图

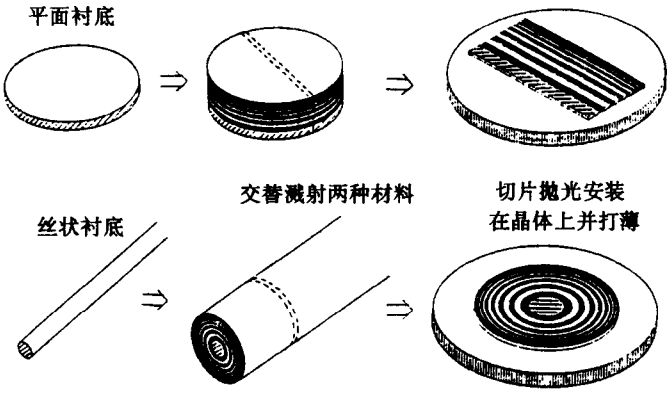



图 5-20　溅射法一维和二维波带片

毛细管聚焦使用的是一头粗、一头细的毛细管，除集束的还有单根的[24]，见图 5-21。对单根毛细管，已经制得焦点大小仅为 0.05μm 的微光束。最小束斑在出口处，可利用的距离不大于出口直径的 20 ～ 100 倍，对上述 0.05μm 的微光束，其工作距离仅为 1 ～ 5μm。康奈尔大学一根实际的毛细管的长度为 1.6m，入口直径 470μm，出口 110μm，制造材料为 B-Si 玻璃，其效率为：对 8keV 光子为 49%，对 13keV 为 50%，对 20keV 为 34%。集束构造的长度可以比较短，焦点不在出口处，可离出口几个厘米。但焦点尺寸要比单根的大。

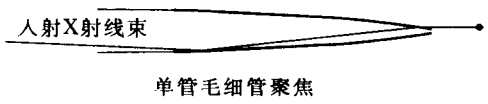



图 5-21　毛细管聚焦示意图

在第二代同步辐射源上已可提供高强度、低发射角的高能 X 射线。需要将它们聚焦成为一种微探针，以在复杂的环境中研究各种功能材料的结构和性质，从而利用弯曲的单晶及多层膜来聚焦 X 射线的技术得到了发展。单晶片弯曲以后，可在某个范围内使发散的入射光束中的不同方向的光同时满足布拉格方程并会聚或进一步发散。这种透镜可以是透射式的（劳厄透镜）或反射式的（布拉格透镜），劳厄镜不仅可使单色光聚焦，也可以使白色光聚焦。多层膜是人工制造的一维晶体，弯曲的多层膜反射镜在原理上是与布拉格透镜类似的。这种聚焦装置可按目的设计成各种式样，在实际使用中常常会把它们组合使用。图 5-22 是

几种组合情况[25]，图(a)是利用一块劳厄单晶进行的微聚焦装置(在垂直方向聚焦)，安装于ESRF的ID15光束线，光子能量90keV，光源垂直大小为30μm，垂直方向聚焦后为1.2μm。图(b)是安装在ESRF的BM5上的一根微光束线，是由一块劳厄晶体和一块布拉格晶体联合组成的，有时再加一块多层膜反射镜在垂直方向聚焦。它可调的能量范围为30～140keV，聚焦使垂直方向的焦点缩到4μm。

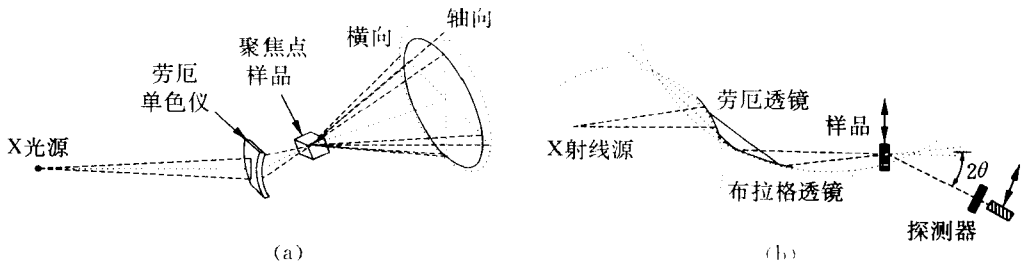
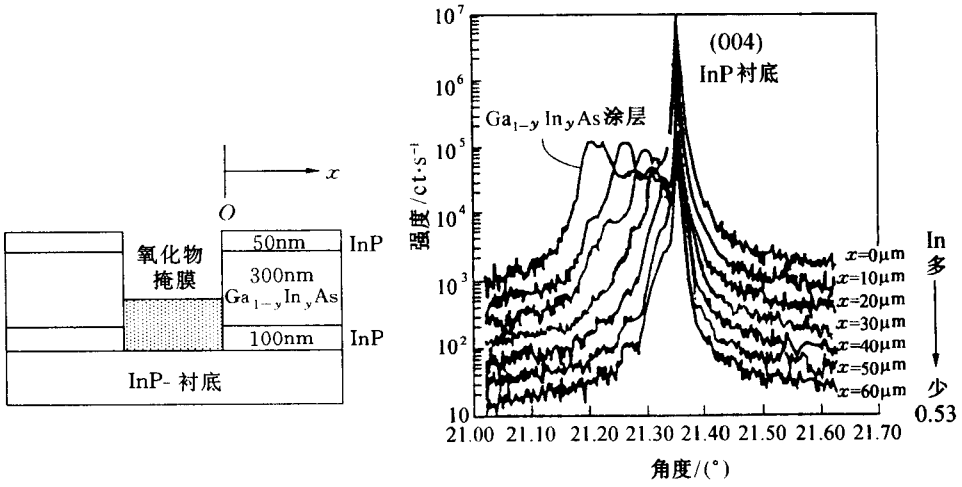



图5-22 劳厄透镜和布拉格透镜

现代微电子技术发展了制造高集成的电子器件和光电器件的技术，尺度在几个微米。为了检查其质量，就要对其进行考察和表征，分辨能力应在几个微米才能与器件尺寸相匹配，聚焦X射线的出现使用X射线对其表征成为可能。在InP基底上外延InP和$Ga_{1-y}In_yAs$的多层膜是一种制作光电器件的材料。基底上不需外延处是通过涂掩膜来遮盖的，图5-23(a)中间一块有点的即为氧化物掩膜。用金属有机物蒸气外延(MOVPE)和用金属有机物分子束外延(MOMBE)两种技术制作的同样的多层膜的性能有不同，用MOMBE制作的较好。性能的差别被认为是均匀性的差别。已经知道，若$Ga_{1-y}In_yAs$中$y$为0.53时，所得三元化合物的点阵与基底InP是完全匹配的，没有应力存在，外延时就是按此比例制作的。所得产品成分是这样的吗？A. Iberl[26]等利用ESRF的BL5光束线对其进行了显微衍射分析。样品为用MOVPE制得的多层膜，光束能量为11.6keV，光束尺寸被聚焦为2μm。将光斑沿掩膜




(a) 掩膜与外延示意图 (b) $Ga_{1-y}In_yAs$显微衍射图

图5-23 InP衬底上的外延及其显微衍射

与外延膜界线垂直的方向(图5-23(a)上的 $x$ 方向)移动,作显微衍射,所得结果如图5-23(b)。图中的一个尖峰位于 $2\theta = 21.36°$ 处,这与InP基底的(004)衍射峰对应。若三元化合物中In确为0.53,则点阵匹配,应该只有这一个峰。但图上出现了另一个峰,此峰随 $x$ 变小变强,与基底峰偏离也越大,在 $x \to 0$ 时,此峰位置移到 $21.22°(2\theta)$。峰向小角度移动,说明面间距在变大,也就是In的含量增加了,利用Vegardc定律算出在 $x \to 0$ 时,In的比例达到0.58,在 $x = 100\mu m$ 时,In含量才为0.53,这一不均匀层有 $100\mu m$ 之厚。对用MOMBE制作的多层膜进行了同样的分析,其不均匀层的厚度只有几个微米,确实它是比较均匀的。从此可见显微技术的作用。

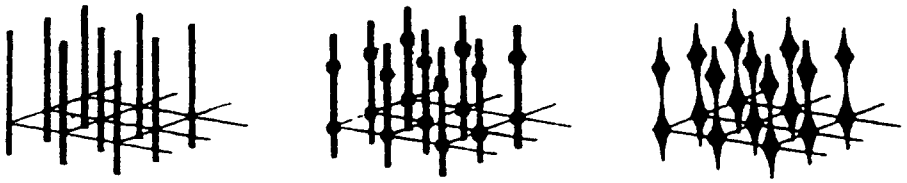
## 四、掠射和表面衍射[27]

这里讲的表面包括表面、界面和薄膜。对于单晶体,由于晶体的周期结构在表面中断,所以处于表面的原子的价键是不饱和的,原子间的相互作用就与晶体内部的原子间的作用有了不同,因而其排列也会发生变化,不同于晶体内部。表面结构的变化会影响到下一层,使其也发生一些变化,这种影响会逐层传递,当然越向下传递影响就越小,这种影响能传递的深度是不大的,一般只有几个埃,表面是相当薄的。表面下没有变化的部分称衬底。表面层结构的变化大致可分为二种类型:一是重构,二是弛豫。表面原子排列的二维周期性不同于衬底晶体周期性的现象称重构。如将衬底的平面结构作为对比基础,重构表面可表达为 $A(hkl)c(n \times m)$-$\alpha$,A为衬底元素符号,$(hkl)$ 为衬底理想晶面符号,$c$ 表示重构表面的晶胞带心,$n$、$m$ 为重构表面的晶胞边长 $a'$、$b'$ 相比于衬底晶胞边长 $a$、$b$ 的倍数,即 $a'/a = n$,$b'/b = m$,$\alpha$ 表示这两个平面点阵相对转过的角度,如 $Ag\{1\,1\,1\}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$-30°,表示衬底为Ag{1 1 1}晶面,表面重构晶胞2个边长均为Ag{1 1 1}面上晶胞边长的 $\sqrt{3}$ 倍,重构晶胞不带心,但相对于衬底晶胞转过了30°。弛豫是垂直于表面方向的原子间距的变化,这种距离的变化可以是增加的,也可以是减少的。如果在表面吸附了某种原子,这种原子形成了新的表面,它可能不同于原有的表面。由于受到吸附原子的影响,已经不同于衬底的、变化了的表面会再次发生变化。

表面层的结构发生了变化,它的衍射信号也就不同于体相结构的衍射信号,实际得到的衍射谱是这两者的叠加。因为表面层很薄,而且原子对X射线的散射截面是很小的,故其衍射信号是很弱的。实验室X射线源的强度是不够的,故在实验室主要是利用电子衍射来研究表面,如LEED或RHEED,但因电子不能深入物质内部,因此不能用来研究界面。同步辐射装置的发展,大大提高了可用X射线的强度,使X射线表面衍射成为可能。常用的实验方法是掠入射方法,使入射X射线以与样品表面近平行的方法入射(这样辐照面积大,透入样品的深度小),只有表面或近表面原子才会发生衍射,增强了表面衍射的强度。增加入射角可以改变X射线深入物质内部的厚度,因而有可能用X射线衍射来研究在表面以下的界面,如外延层或镀层与衬底接触的界面。由于两种材料的相互影响,使得接触面上的原子排列会不同于这两种材料中的任何一种。

将表面的衍射信号从混合衍射信号中分离出来,这主要是靠傅里叶滤波的方法。对于重构表面,其周期常是衬底周期的倍数,因而可以在衬底的衍射点之间出现新的衍射点。

如以衬底的坐标来标记，这些新的衍射点具有分数坐标，从此可得出表面的周期参数。由于表面具有的是二维周期性，其倒易空间不是由倒易点构成的，而是由长的倒易棒一根根平行排列构成的，如图 5-24(a)，加上衬底的体相倒易点阵，则成图 5-24(b)，实际上，由于各种相互作用的结果，倒易棒的形状如图 5-24(c)，称为 crystal truncation rods(缩写为 CTRS)。因而，衍射峰不仅是一个尖锐的峰，而且是有宽阔底部的峰，见图 5-25 的图中图。上部的尖峰由表面的长程周期性决定，下部的宽的底部是由重构表面中存在的局部密集的结构决定的。



(a) 二维层的倒易棒　(b) 理论的体相晶体的倒易点和二维层的倒易棒的组合　(c) 倒易点和倒易棒的实际组合情况(CTRS)

图 5-24　表面与衬底构成的倒易空间

实验可以这样进行，对某一($hkl$)衍射作 $\omega$ 或 $\theta$ 扫描，即通过转动样品晶体或探测器记录出一个衍射的完整的数据，从此可得出衍射的积分强度及完整的线形。J. Alvarez 等[28]用表面衍射研究过 Cu(1 0 0)表面的生长，生长温度是 100 C，生长速率为每层 30s，用 CCD 作探测器，每测量一次用时 1.5s。图 5-27 中插入的一张小图显示的是生长 80s 后的(1 0 0)衍射图，尖峰是与平面周期性有关，而宽肩峰与生长的岛有关。主图中的两条线是尖峰和宽肩峰的强度随时间变化的曲线，出现了强度的振荡，这说明生长过程是逐层生长的。而图 5-26

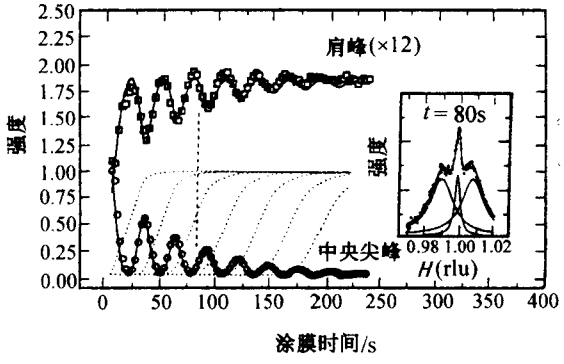



图 5-25　Cu(1 0 0)生长过程的表面衍射

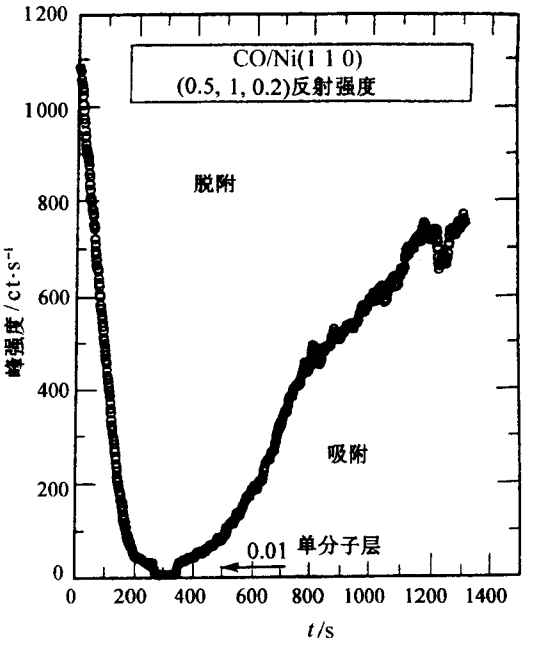



图 5-26　CO 在 Ni(1 1 0)表面上的吸附和脱附过程

是用表面衍射研究CO在Ni(1 1 0)上吸附的结果。测量的是(0.5，1，0.2)衍射，在脱附和吸附过程中，峰强度是随脱附和吸附进程变化的。由于使用了ESRF极强的X射线束，可以测到覆盖层只有0.12ML时的衍射强度。

常用外延、溅射、喷涂、化学涂等各种方法使表面改性，使形成的薄膜的性质能符合使用要求。这种薄膜就不一定是单晶了，有可能是多晶，甚至可以是非晶。下例是用掠出射方法对涂在石英片上的铂膜，钯膜和Pd/Pt/$SiO_2$膜的表面结构的研究结果[29]。掠入射方法对表面层结构很灵敏，但它在样品上的辐照面积很大，它不能测定一小块表面积的结构，而掠出射法再加上聚焦微束入射线，可测很小的面积。图5-27是掠出射装置的示意图。入射束与样品表面的夹角为$\omega$，$\alpha$为出射角，$\alpha$很小即为掠出射，用线性位置灵敏计算器(PSPC)记录不同$\alpha$处的衍射强度。上列三个样品实验的结果如图5-28，每图上的六条曲线对应着确定的六个$\omega$角，通过对这些曲线的处理与计算，得到这三种薄膜的一些结构参数：薄膜厚度，表面粗糙度及近表面的密度，结果列于表5-6。

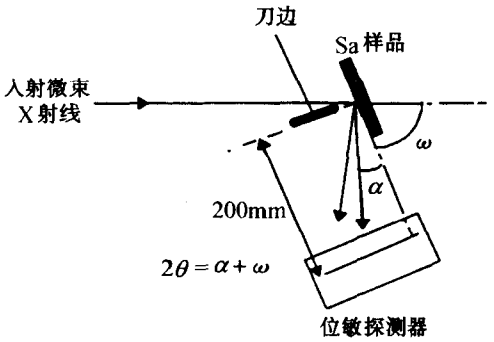



图5-27　掠出射几何示意图

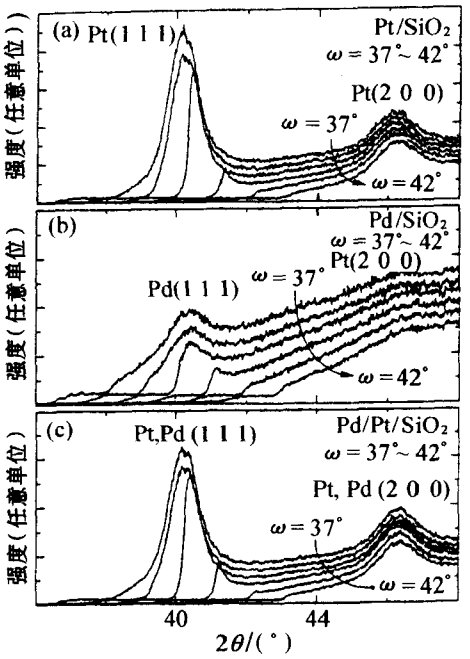



图5-28　不同入射角$\omega$时的X射线衍射图

**表5-6　三种薄膜的结构参数**

| 样　品 | 厚度(nm) | 粗糙度(rms)(nm) | 表面密度($g \cdot cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| (a) Pt/$SiO_2$ | 50 | 1 | 21.5 |
| (b) Pd/$SiO_2$ | 8 | 3 | 9.6 |
| (c) Pd/Pt/$SiO_2$ | 28 | 1.5 | 21.5 |

## 五、在位衍射与极端条件衍射

在许多研究中，特别对一些需在一定条件下存在或发生变化的过程，都需要在实际所处的环境及条件下作在位研究。对于某些化学反应曾采用冷冻来冻结在一定条件下的反应中间状况进行测量的方法，用这种方法得到的结果当然不如在位研究可靠。在实验室衍射设备中，也有某些可以提供一定条件的作在位研究的附件，如高温或低温衍射附件等，这些附件一般能抽真空并创造一定的气氛环境，但一般不能加压，也难造成较复杂的反应条件及控制物料进出。用上列装置得到的衍射数据一般质量比较差，这是因为实验室 X 射线强度比较低，在进出这些设备被大量吸收后可用的剩余强度就更低了，这些设备的散射还会降低信噪比。同步辐射由于强度高、发散度小、单色性好，经受得起复杂设备造成的强度减弱，透过容器后仍可得到颇强的衍射线，得到质量较高的衍射谱。

在位衍射装置一般是为适应某种物理或化学过程（如催化反应或电极反应）而设计的。S. N. Clark 等[30]用在位能量色散技术研究过钴茂化合物（$CoCp_2$，$Cp = \eta^5\text{-}C_5H_5$）嵌入层状二硫化物 $SnS_2$ 的动力学过程。这是一个液相在位反应，反应容器如图 5-29。将 $CoCp_2$ 的二甲氧基甲烷溶液加入 $SnS_2$ 中。搅拌而生成嵌入物。此容器装在英国 Daresbury SRS 9.7 能量色散粉末衍射装置上，入射同步 X 射线经一针孔准直器后以与样品表面近平行入射到样品表面，这样可以增加产生衍射线的样品表面积，可以克服样品表面不均匀的情况，在衍射线光路上装有一多狭缝准直器，探测器用能量分辨率较好的固体探测器。每谱的记录时间为 30s。图 5-30 为在不同时间测得的衍射图。能量是以 Sn Kα 的能量标度的。在此范围内可发现 $SnS_2$ 的（001）峰及嵌入物的（001）和（002）峰。可明显看出，在 150s 时即有嵌入物生成，在 1710s 以前反应完成，期间没有其他的中间物生成。从此可以求出有关的动力学常数。

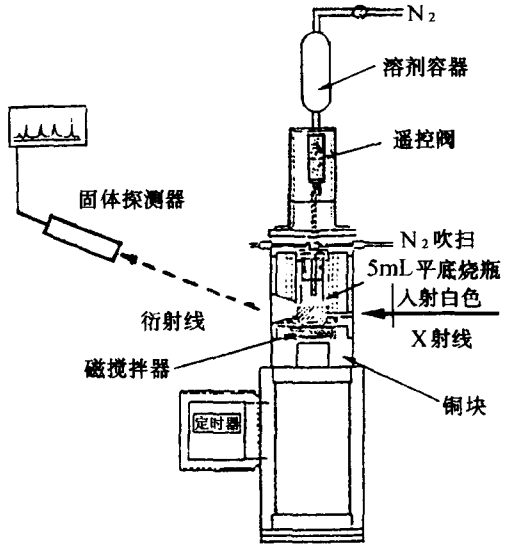



图 5-29 一种用于在位衍射的反应器

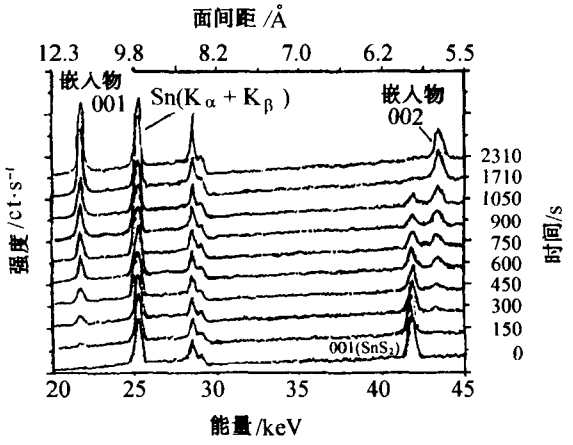



图 5-30 二茂钴嵌入 $SnS_2$ 反应过程的能量色散衍射图

使用高能硬 X 射线（60～300keV）来作在位研究较常用 X 射线（8～20keV）好，因为

在高能区，X 射线吸收截面与散射截面之比与在低能区不同，在低能区，吸收截面大于散射截面，而在高能区，倒过来，散射截面大于吸收截面，因而高能 X 射线在穿透器壁时，穿透力强，强度损失就小。与中子散射一样，特别适用于研究无序系统。硬 X 射线的另一特点是散射角小。用一个面探测器，如 CCD 或影像板，就几乎可把所有要收集的衍射数据都收集到。收集的数据多，截尾效应就小，可得到较好的正空间分辨率。较小的散射角也使偏振校正变得很小。再则，如使用能量敏感的探测器，则各种荧光散射都可除去，从而提高了谱图的信噪比。可见使用高能 X 射线做衍射的好处是很多的。1983 年，Egelstaff 首次提出使用高能 X 射线进行衍射的建议，但由于当时要得到高能 X 射线还很困难，难以实现。近年来，插入件的发展使用，在同步辐射装置上得到高能 X 射线已不是一种困难的事，它的应用正在逐渐发展。

地球物理和天体物理对高能 X 射线特别有兴趣。已经知道，在地球的核心，压力要达到几百吉帕，温度也很高；某些行星甚或是恒星，它们的核心被认为是由高压的氢和氦所构成。为了在这种极端条件下研究物质，必须造成高温高压的环境，这需要有容器。现在一般用金刚石或 WC 制造的高压砧作容器。图 5-31 中的装置就是一高压装置。其中可容纳的样品是极小的，因而要求入射光束既是很细小又是很强，且有强的穿透力，这只有同步辐射才能提供。在高压下轻的双原子分子($H_2$, $N_2$, $O_2$ 等)的金属化现象是很引人注意的，用 X 射线衍射研究了加压过程中它们发生的变化。氢在几千帕时冷凝成液氢，如压力加大到 5.2GPa，液氢结晶成分子固体，在低温和 150GPa 再次相变，氢分子取向有序化，具有了金属特性，如在室温 300GPa，则分子键会打开，变成似碱的单原子金属。图 5-32 是在欧洲同步辐射装置利用 44mm 周期波荡器产生的 10 次谐波，经布拉格-菲涅耳聚焦，用影像板记录得到的随压力变化的 $O_2$ 的衍射图，可见在 95GPa 时发生相变，$O_2$ 转变为具金属性的分子固体。

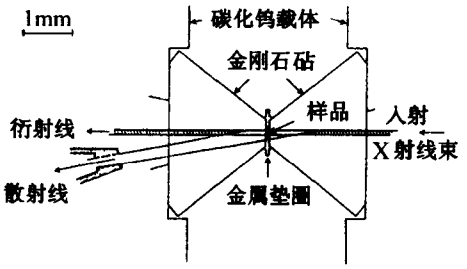



图 5-31　高压装置示意图

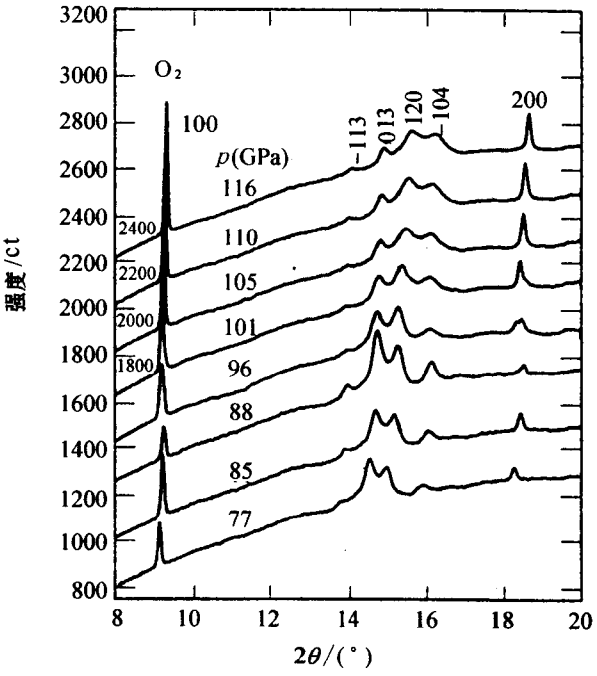



图 5-32　$O_2$ 在高压下的衍射

## 六、联合技术

为了对一个系统得到比较完整的认识，常常用不同的技术来测量这一系统，以从多方面来认识它。在实验室中，不同的技术要用不同的实验设备，是分开进行的。但是人们并不能保证两次实验中的样品是完全相同的，特别在作动态研究时，两次实验不可能完全控制在相同的时刻。在当前的同步 X 射线技术中发展了许多联合技术，就是对同一样品在同一时刻作两种或几种不同的实验测量，这样得到的数据当然是完全可比较的。这种联合技术最常见的是 X 射线衍射(XRD)与 X 射线吸收精细结构(XAFS 见下一章)的联合。XRD 研究物质的长程结构，而 XAFS 研究物质的短程结构及电子结构，两者的配合是十分有力的。除此以外，也有与热分析配合的。

图 5-33 绘出了两种 XRD 与 XAFS 的联合装置：图(a)是一种利用能量色散的联合装置；图(b)是一种能量扫描式的联合装置；在图(b)中弯曲的位敏探测器用来记录 XRD，而电离室和荧光探测器作透射和荧光 XAFS 的同时测量。

J. M. Thomas 和 G. N. Greaves[31]用图 5-33 中的能量色散 XAFS 和 XRD 同时记录装置研究了一种将天然气催化转变为水煤气 ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$) 的 Cu/ZnO 催化剂的制造过程。此种催化剂是由一种层状的绿铜锌矿 $[(Cu_{1-x}Zn_x)_5(OH)_6(CO_3)_2]$ 在空气中 450℃加热转变为混合的 Cu 和 Zn 的氧化物，然后还原而得。在焙烧过程中，XRD 图有大的变化，这是由于有水和 $CO_2$ 的失去，原来的层状结构完全崩溃所至，在 300℃时变为非晶态。但 Cu K 边的 XAFS 谱却没有变化，说明绿铜锌矿晶体结构虽被破坏但 Cu 的近邻结构并无变化。在还原过程中，Cu 的环境发生了变化，因为 CuO 变成了 Cu，XRD 及 EXAFS 图都有明显变化，得出了 Cu 的生成。

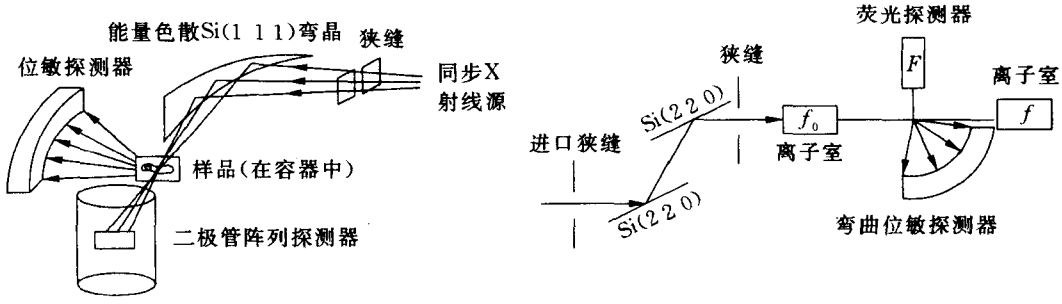



图 5-33 两种 XRD 与 XAFS 的联合装置

除了联合技术以外，还有一种复合光谱，所谓复合光谱即是在一张一次实验测量得到的谱中分解出两种平常要用两种实验技术得到的信息。目前发展较多的是所谓衍射反常散射精细结构 DAFS(diffraction anomalous fine structure)，它把 XRD 和 XAFS 结合在一个谱图上。先确定待测样品中被研究相的某一衍射峰的衍射极大的位置，并把探测器调到此位置。然后改变入射 X 射线的波长，波长的变化范围是该被研究相中某一感兴趣元素的 K 或 L 吸收边的两侧。在入射 X 射线波长改变时，衍射峰极大的位置要发生变化，探测器需随同扫描，以记录到在不同入射波长时该衍射极大的强度。由于入射 X 射线能量是在某个元素

的吸收边附近，此时该元素的原子散射因子除考虑正常部分外，还应考虑反常散射 $\Delta f = f' + if''$。要知道 $f''$是与吸收系数 $\mu$ 或 $\chi$ 有关的，因而该元素的 XAFS 信号就必然会在 DAFS 曲线上反映出来，从图 5-34 可看到这一点。DAFS 曲线上各点强度随入射线能量改变的关系式为：

$$I(h) = A \cdot LP \cdot D \cdot \lambda^3 \Big[ |F_T|^2 + \frac{(f_A'^2 + f_A''^2)}{f_A^{0}} |F_A|^2 + 2\frac{f_A'}{f_A^{0}} |F_T||F_A|\cos(\Delta\phi) + 2\frac{f_A''}{f_A^{0}} |F_T||F_A|\sin(\Delta\phi) \Big] \tag{5-48}$$

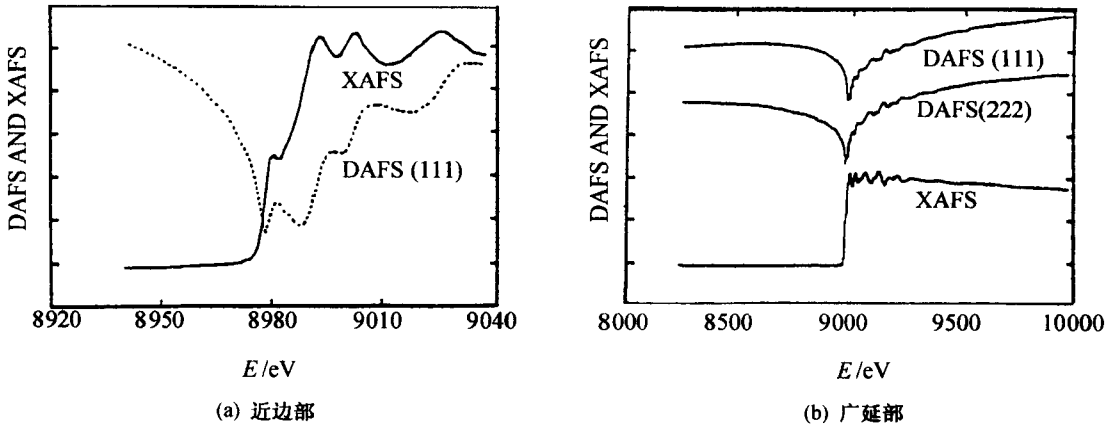



图 5-34　Cu(111)和 Cu(222)的 DAFS 曲线及 Cu K 边的 XAFS

式中包括了各种结构参数。因而，改变这些参数，使计算谱拟合实验谱，就可得出这些参数，了解晶体的长程结构。进而可以从谱上萃取出振动信号，按 XAFS 方法进行处理，从而得出吸收原子周围的近程结构。由 XPD 及由 XAFS 得到的结构数据应是相互制约的。图5-36即为 Cu(1 1 1)和 Cu(2 2 2)的 DAFS 曲线，图(a)为近边部，图(b)为广延部，其上同时列出了 Cu 的 K 边 XAFS 谱以资比较。可见 DAFS 中同时含有 XAFS 信号。

## 参 考 文 献

[1] Bragg W L. X 射线分析的发展. 杨润殷译. 北京：科学出版社，1988

[2] Debye P, Scherrer P. *Physikalische Zeitschrift*, 1915, **17**: 277; 1917, **18**: 291; 1918, **19**: 481

[3] Hull A W. *Phys Rev*, 1917, **10**: 661

[4] 周公度. 晶体结构测定. 北京：科学出版社，1986

[5] Hahn T. *International Tables for Crystallegraphy* Vol A. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1983

[6] 马礼敦. 物理学进展, 1996, **16**(2): 251; Le Bail A. Trends in Structure Determination by Powder Diffractometry. http://www. cristal. org/iniref/ecm18/ecm18. html.

[7] Reitveld H M. *Acta Cryst*, 1967, **22**:151;J *Appl Cryst*, 1969, **2**:65
[8] 王英华. X 光衍射技术基础. 北京:原子能出版社,1987
[9] 马礼敦. 多晶体 X 射线衍射方法通则. 见:刘忠敏编. 现代分析仪器分析方法通则及计量检定规程. 北京:科学技术文献出版社,1997. 166
[10] Ahtee M, Nurneda M, Souritti P, et al. *J Appl Cryst*, 1989, **22**:261
[11] Hill R J. *Adv X-ray Anal*, 1992, **35**:25
[12] Dauter Z, Sieker L C, Wilson K S. *Acta Cryst*, 1992, **B48**:42
[13] Adman E T, Sieker L C, Jensen L H. *J Mol Biol*, 1991, **217**:337
[14] Shapira L, Fannon A M, Kwong P D, et al. *Nature*, 1995, **374**:327
[15] Tan K. *NSLS Reports*, 1995,B-40
[16] Schomaker V, Marsh R E. *Acta Cryst*, 1979, **B35**:1983
[17] Kassner D, Baur W H, Joswig W, et al. *Acta Cryst*,1993, **B49**:646
[18] McCusker L. *J Appl Cryst*, 1988, **21**:305
[19] Moffat K. Review Biophys, *Biophys Chem*, 1989, **18**:309
[20] Bourgeois D, Ursby T, Wulff M, et al. *J Syn Rad*, 1996, **3**:65
[21] Srajer V, Moffat k. *Science*, 1996, **274**:1726
[22] Ashcroft A T, Cheetham A K, Jones R H, et al. *J Phys Chem*, 1993, **97**:3355
[23] Aristov V V, Basov Y A, Redkin S V, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 1987,**261**:72
[24] Bilderback D H, Thiel D J, Pahl R, et al. *J Syn Rad*, 1994, **1**:37
[25] Lienert U, Schulze S, Honkimale V, et al. *J Syn Rad*, 1998, **5**:226
[26] Iberl A, Schuster M, Gobel H, Meyer A, et al. *J Phys D (Appl Phys)*, 1995, **28**: A200
[27] Robinson I K, Tweet D J. *Rep Prog Phys*, 1992,**55**:599
[28] Alvarez J, Van der Vegt H A, Torelles X, et al. *Highlights 1994/1995*. Grenoble: European Synchrotron Radiation Facility, 1995, 33
[29] Nowa T, Lida A. *J Syn Rad*, 1998, **5**:903
[30] Clark S M, Evans J S O, O'Hare D, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, (7): 809
[31] Thomas J M, Greaves G N. *Catal Lett*, 1993, **20**:337

# 第六章　同步X射线吸收精细结构

马礼敦

X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure，XAFS)是一种同步辐射特有的结构分析方法。XAFS信号是由吸收原子周围的近程结构决定的，因而它提供的是小范围内原子簇结构的信息，包括电子结构与几何结构，许多材料的特征正是由这小范围内的原子簇结构决定的。也正因为它与长程有序无关，因而它不像X射线衍射，使用的样品必须是晶体，它可以用晶体，也可以是非晶体；它可以用固体，也可以是液体，甚至是气体；它可以用单一的物相，也可以是混合物等等。这一可用样品的广泛性决定了它适用范围特别广大。X射线吸收精细结构早在1920年就已发现，但对其本质的认识却颇费时日，这是由于吸收边前后不长的1千多电子伏特范围内的不同能量段的精细结构的产生机制有不同；又由于当时实验能力不强，做一次实验要花一周左右时间，故进展缓慢。经过了漫长的五六十年，到20世纪70年代才对吸收边前后各段精细结构的本质有了正确认识，并且得到了与结构参数的定量关系，再加上以同步辐射作为光源，使实验变得快捷，XAFS才发展成为一种可实用的结构分析方法。此后，倍受人们的青睐，发展迅速，成为一种广泛使用的方法。吸收边两侧的精细结构的理论发展，使其应用的深度和广度得到进一步发展。据统计，在世界各地的同步辐射装置上，各种形式的X射线吸收精细结构实验站曾占到全部实验站数的1/4～1/3。近年来，由于新技术的发展，此比例下降了，但其重要性并没有下降。它是众多的同步辐射实验技术中被产业部门使用最多的技术。它的研究领域及应用方面都有了拓展。

## 第一节　X射线吸收精细结构

### 一、X射线吸收光谱与精细结构[1]

X射线射到物质上就与物质发生作用。作用机制是多样的，可以是弹性散射、非弹性散射、光电吸收及转变为热能等。总之，在X射线穿过物质后，强度要减弱。对原子序数不太小的元素，减弱作用主要是光电吸收；对轻元素，散射作用就占了较大的比例。设入射光强度为$I_0$，透射光强度为$I$，它们的关系为：

$$I = I_0 e^{-\mu x} \tag{6-1}$$

式中$\mu$称为线吸收系数，$x$为X射线透过的样品厚度。初时用的虽是分辨率不高的光谱仪，

但人们发现 $\mu$ 在整个波段范围不是单调改变的，在某些位置会出现吸收突跃，称为吸收边，如图 6-1。量子论对此作了解释。入射 X 射线光子的能量等于被照射样品某内层电子的电离能时，会被大量吸收，使电子电离为光电子，故在其两侧吸收系数很不相同，产生突跃。对于原子中有不同主量子数的电子，能量有较大的不同，与它们对应的吸收边相距颇远。具有相同主量子数的电子，由于其他量子数的不同，能量也有差别，从而也形成独立的吸收边，但因能量差别不大，这些吸收边就靠得较近，如图 6-1 中的 $L_1$，$L_2$，$L_3$ 形成吸收边系。与发射谱类似，按主量子数命名为 K、L、…系。可见，吸收光谱与发射谱一样对元素具有特征性，可用作元素分析，但吸收边的能量要比相应的发射谱系略高。

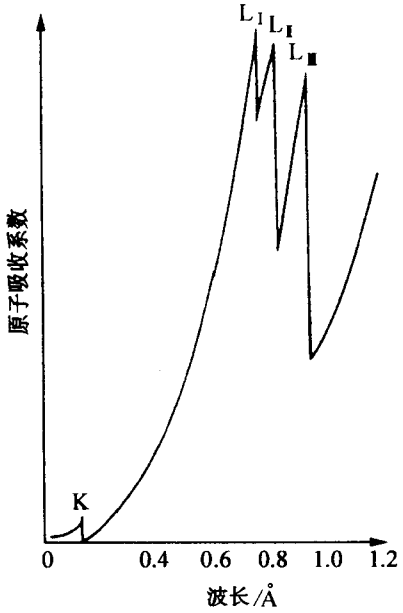



图 6-1 吸收系数随波长的变化[1]

两吸收边之间的单调下降曲线可用 Victoreen 公式描述如下：

$$\mu(E) = C\lambda^3 + D\lambda^4 \qquad (6\text{-}2)$$

式中 $C$、$D$ 为两个常数，对不同元素和不同的吸收边这两个常数值不同。

早在 19 世纪初，人们就发现吸收光谱并不像图 6-1 那样简单，在吸收边附近及其高能广延段存在着一些分立的峰或波状起伏，称精细结构，如图6-2。精细结构从吸收边前至高能侧延伸约 1000eV。依据形成机制及处理方法的不同，可将其分成两段：一为近边结构(X-ray absorption near edge structure，XANES，也有称为 near edge X-ray absorption fine structure，NEXAFS)；二为广延结构(extended X-ray absorption fine structure，EXAFS)。实际上 XANES 还可分为两部分：第一部分是自靠近吸收边的边前区到吸收边后约 8eV 处的一段，是为吸收边或边前结构，也称低能 XANES 段。其特点是存在一些分离的吸收峰、肩峰及吸收主峰。第二部分大致是从吸收边后约 8eV 至 50eV 的一段，就称 XANES，特点是连续的强振荡。EXAFS 是吸收边后约 50eV 至 1000eV 的一段。其特点是连续、缓慢的弱振荡。8eV 和 50eV 这两个分段的界限将依体系不同而变化。A. Bianconi 提出当光电子的波长大于原子间距时，就可算入 XANES 段。

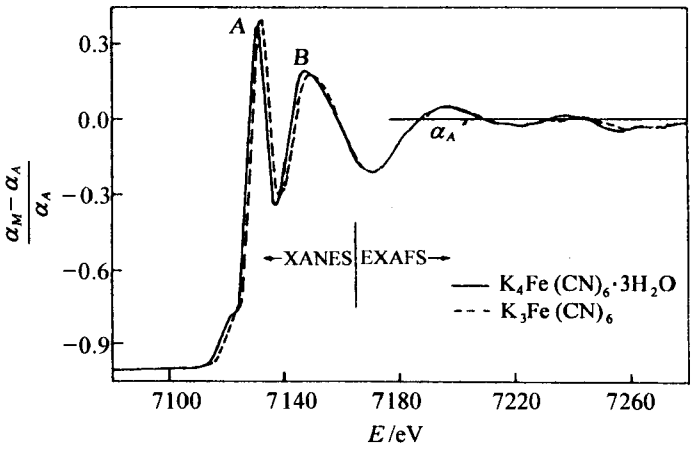



图 6-2 $K_3Fe(CN)_6$ 和 $K_4Fe(CN)_6$ 的 Fe K 边 XAFS

## 二、XAFS的发展历程[2]

精细结构现象是由Fricke和Hertz在1920年分别发现的，在吸收边后延伸几百电子伏特测得完全的XAFS谱是Ray和Kievet等在1929年实现的，但对XAFS各段产生的物理机制的认识却经历了漫长的50余年。

第一个对吸收边精细结构的解释是Kossel在1920年作出的，他指出这些峰是由激发光电子跃迁到一系列外层未占轨道造成的。而对广延部分的精细结构，是由Kronig首先解释的。但在吸收边与广延部分之间的几十电子伏特的近边区却未能在早期得到解释。以后首先发展的是广延部分的理论。

1931年Kronig第一个用量子力学解释凝聚态物质产生的EXAFS，认为这是因布里渊区边界上的能隙产生的，这由固体中的排列周期性，即长程有序决定的，这种理论被称为长程有序理论(long range order，LRO)。同一年Hanawalt发现EXAFS现象与温度有关，温度越低EXAFS的振幅越大。第二年，Kronig为了解释分子产生的EXAFS提出了另一种理论，认为EXAFS是由近邻原子对光电子的散射对光电子的终态波函数的调制造成的，这种理论被称为短程有序理论(short range order，SRO)。这样，存在了两种不同的EXAFS理论。以后，Peterson对SRO理论进行修正，提出在光电子的波函数的相移中要加入由吸收原子和散射原子的位能造成的相移。到了20世纪40年代，Kostarev把SRO理论应用到了凝聚态物质。1959年Sawada考虑到了激发光电子和原子芯空穴的寿命问题，引入了光电子的平均自由程。到了20世纪60年代初，Shmidt提出了另一个重要的影响因素，他指出，一个配位层内的各原子与中央吸收原子间的距离并非精确相同，存在着无序。这是由结构上的微小差异或热振动造成的，因而它们的散射波并非完全同相。他引入了一个类似于Debye-Waller因子的因子来修正由原子间距的不同而对EXAFS振幅的影响。至此，影响EXAFS振幅的各种因素均已提出了，SRO理论在原理上已完美，已经有用EXAFS测定原子间距离的例子。但是并非所有实验都很可靠，而有的很可靠的实验数据和理论值之间也还有不统一的地方，因而，LRO理论还存在着，不能完全排除。直到1970年，Sayers、Stern和Lytle基于单电子单散射理论推出了一个可接受的理论表式。以后，他们将此公式作傅里叶变换，得出傅里叶变换图上的峰的位置对应于配位近邻原子的位置，而峰的高度与近邻原子的种类及数量有关的结论，并且得到了实验的证实。从此改变了EXAFS理论中的混乱局面，指出了LRO理论错误之处，证明了SRO理论是正确的，把EXAFS发展到能定量测定结构参数的阶段，开创了用EXAFS来测定物质结构的新纪元。

对XANES的理论解释发展比较缓慢也比较晚。虽然在20世纪70年代中期已经正确的用吸收原子周围的一个原子簇内的多次散射来解释，但只是在EXAFS被正确解释、广泛使用后才得到比较集中的研究。到20世纪80年代才得以较快的发展。其理论处理要较EXAFS复杂，这也许也是对它的研究不那么广泛的原因之一。但经近20年来的发展，目前已获得广泛应用。XANES中蕴含着比EXAFS更多的信息，已日益被人们所重视。

## 第二节 XAFS的单电子理论解释与表式[3]

物质吸收入射的X射线，主要是物质中的电子吸收X射线。原子中的电子是与自由电子不同的，它受到原子核的束缚，化学环境对原子的影响，可以从这种束缚能中表现出来。在入射X光子能量与这种束缚能接近时，这种束缚的影响表现得特别明显，这正是人们感兴趣的，这就是XANES。当入射光电子能量较高时，这种相互作用所占的比重就下降了，显得不那么重要了，就不能很好地反映相互作用对电子结构的影响，但能很好反映径向几何结构，这是EXAFS段。

物质的原子是一个多电子体系。其中电子吸收入射X光子是一个在多电子体系中电子从初态向终态跃迁的问题。要解多电子体系的薛定谔方程是一个很复杂的问题，为了简化就采用了单电子近似的方法。所谓单电子近似，就是把一个多电子的波函数看成为单电子波函数的乘积，这会使处理过程大为简化。

### 一、低能XANES——边前区

低能XANES的特点是一些分立的吸收峰，因此也称分立部。其形成的原因是入射的X射线光子的能量比较小，还不足以使光电子电离，而是使光电子跃迁到外层的空轨道，由于电子轨道的能量范围较小，故形成尖锐的分立峰，这些峰的宽度是与对应的激发态的存活时间有关的，存活时间长，峰就宽。对不同类型的物质，其特点还有一些区别。

对于原子，如惰性气体，这些分立的峰是很陡峭的，称为Rydberg态。对于K边它是电子从1s至np的跃迁，而L边是$2p_{1/2}$、$2p_{3/2}$至nd(n = 3, 4, …)或ns(n = 4, 5, …)的跃迁。图6-3[4]中的虚线为气态Ar的L边实验吸收谱，两根带刺的直线标明$L_2$、$L_3$吸收边所在的位

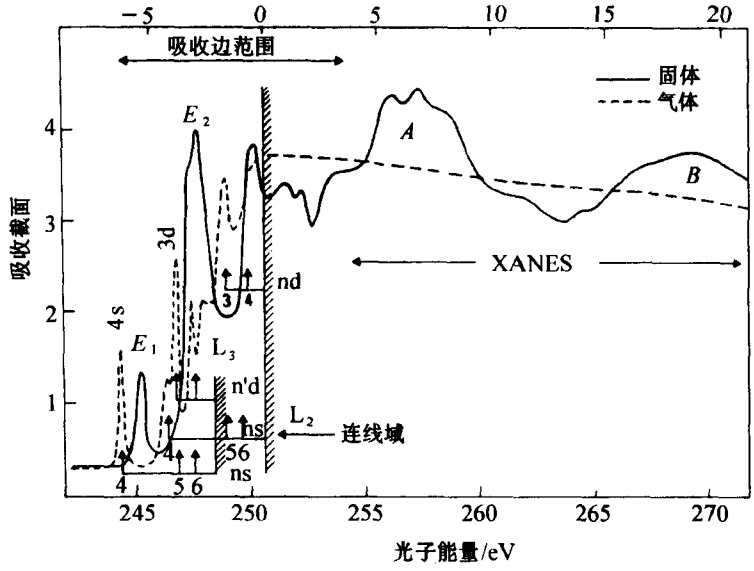



图6-3 气相(虚线)和固相(实线)Ar的$L_{2,3}$边的XANES谱

置，对应的能量即为 $E_0$。出自吸收边上的横线上的箭头，指明各 Rydberg 态所处的位置，可以与虚线上各峰位置很好吻合。原子的原子序数越大，激发态存活时间就越长，Rydberg 峰就越宽，会变得不明显。

对于分子，原子的外层价轨道转变成为分子轨道，而较重元素的内层轨道还留在原子轨道，因而分子的 XANES 在电离阈以下会出现两种结构，一为 Rydberg 态，另一为与分子轨道对应的束缚共振。束缚共振形成宽而矮的峰，数量也不多，Rydberg 态一般重叠在这些共振峰上。图 6-4[5]上示出了气态(实线)和固态(虚线)$SiF_4$ 的 Si K 边 XANES 谱。从实线上清楚看出各 Rydberg 态重叠在两个宽大的束缚分子态 $A$ 和 $B$ 上。两根带刺的短直线表明电离阈 $L_2$、$L_3$ 所在处。许多实验表明若分子轨道较弱，原子轨道保留较好，则 Rydberg 态较明显，若分子轨道强，则 Rydberg 态就很不明显了。

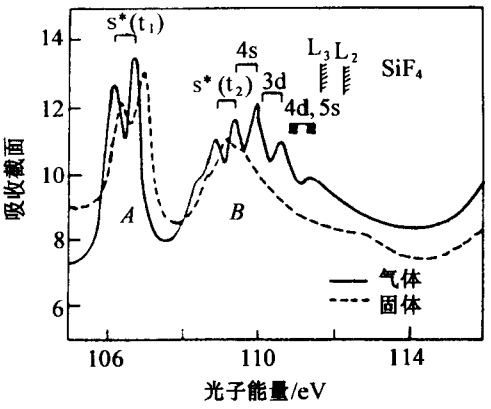



图 6-4　$SiF_4$ 气态(实线)和固态(虚线)的 $L_{2,3}$ 边的近边谱

对于晶体、绝缘体等凝聚态，由于相互间作用加强，其电子结构也与原子中的不同，故其低能 XANES 也与原子的不同。在图 6-3 中的实线是固态 Ar 的 XANES 谱，低能部只有 $E_1$、$E_2$ 两个峰，与气态 Ar(原子态，虚线)已有很大的不同。图 6-4 中，固态 $SiF_4$ 的低能 XANES 也与气体不同了。

## 二、XANES——近边区

1. 用单电子多次散射理论(MS)解释 XANES

XANES 段是在电离阈以后的一段，称为连续段。在此，光电子已经电离，随着入射 X 光子能量的增加，光电子的动能也是增加的，其吸收谱的变化似应是连续单调下降，遵从 Victoreen 公式。事实上并非如此简单，对不同类的物质会出现一些不同的结构特点。

对于原子，此段结构是最简单的，从图 6-3 上的 Ar(虚线)的实验曲线上可以清楚的看到在 $E_0$ 以后是一条近于直线的连续的曲线，服从 Victoreen 公式。

在分子中就不像在原子中那样简单，在连续段常会出现为数不多的宽矮的吸收共振，见图 6-5[6]。图中画出了 $CH_4$(虚线)和 $CF_4$(实线)的 C 的 K 边的吸收曲线($E_0$ 已经对齐)。在分立部有一个 Rydberg 态，即峰 $A$。在 XANES 段，$CH_4$ 并未显出任何结构特点，与原子吸收光谱类似，而 $CF_4$ 却显示出了 $B$、$C$ 两个结构特点，即在 13.2eV 和 22.2eV 附近出现了共振吸收极大，也是较宽较矮的。有这种结构特征的分子是很多的，如 $GeCl_4$、$SiCl_4$ 等，在 $SF_6$、$SiF_4$、$SiCl_4$、$BF_2$、$BF_3$ 等化合物的 $L_2$、$L_3$ 边的连续段也存在相似的强的吸收极大。这说明，这些光电子并非完全自由的，而是被定域束缚在某个空间范围内，一般此范围位于分子的外缘。

对此种束缚态曾有多种解释，如假设为电子间的库仑斥力、离心效应或交换作用等，这些假定一般能符合某些实验，但又不能符合另一些实验，因此在以后的研究中都未能被肯定。J. LDehmer 和 D. Dill[7]在 20 世纪 70 年代中期开始用多次散射(MS)$X_\alpha$ 方法来计算

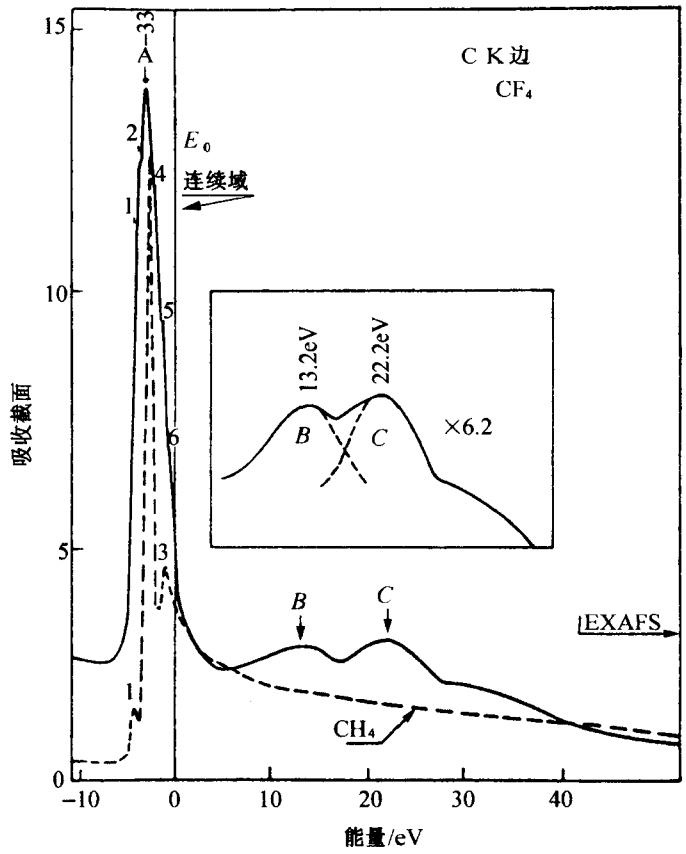



图 6-5 $CH_4$(虚线)和 $CF_4$(实线)的 K 边 XANES 谱

XANES 谱,获得了成功。这种分子外缘的定域束缚态可用原子间形成的分子轨道来解释。这种共振与电子被气相中的分子散射时形成的形状共振有相同的起源,也就是吸收曲线是受到散射体(在此为外层电子)的分布的调制,故也称为形状共振。形状共振对分子的几何结构的变化是很灵敏的。图6-6为 C. R. Natoli 等运用单电子 MS-$X_\alpha$ 计算的 $GeCl_4$ 的 XANES 谱[8]。假定 Ge 原子处于具有静的终态势能的分子中,未引入动力学过程和多体效应,在分立部分得到一个强峰,而在连续部分得到两个共振峰,如图 6-6 中的两条虚线所示。其中之实线为两条虚线的加和,而各小三角形,是实验测量点,理论与实验基本相符。

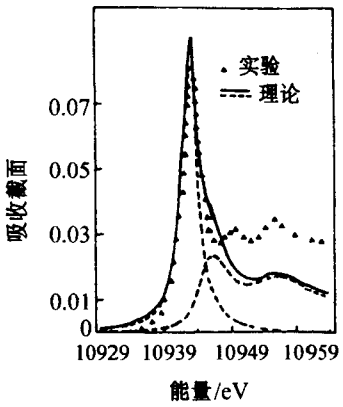
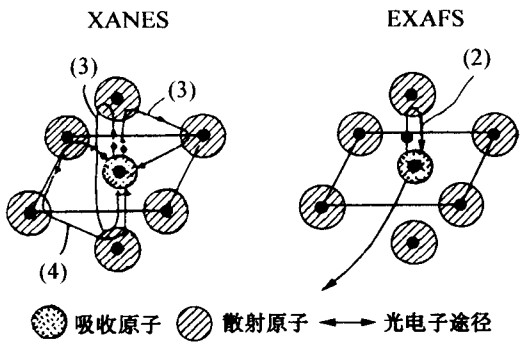



图 6-6 计算 $GeCl_4$ 的 K 边 XANES 谱

对金属、聚合物等凝聚体系,其谱的形状是比较复杂的,图 6-3 中的实线是固体 Ar 的实验曲线,可看出有两个大的吸收共振 $A$ 和 $B$,在它们的上面还重叠一些精细结构,与气态 Ar 已完全不同。对这些结构的解释经历了较长的研究过程。XANES 的单电子处理的方法有两种:一为哈特里或哈特里-福克半自洽方法,这是一种通用的量子力学方法;二为密度函数理论(density functional

theory)，它能够给出基态的准确的总能量和电荷密度。对这一理论的局域近似是所谓局域密度近似(local density approximation，LDA)。这一近似使用起来最简单方便，在用于各种晶体的能级结构的计算时，可得出很漂亮的结果。但是，这一方法不能严格的用于激发态，得不出激发态的绝对的激发能。不过如用它来计算相对于吸收边上某光谱特征点的相对能量，则是很好的。

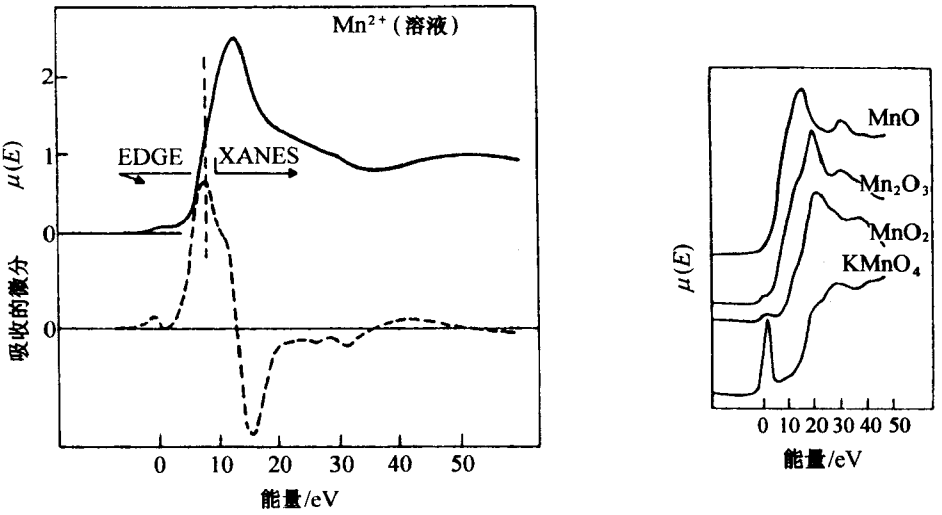
用各种近似方法得到的单电子薛定格方程该如何来解呢？也有两种方法。一种是能带理论方法。这主要用在具有长程有序的晶体，特别是金属，可以很好计算其近边谱的各种特点。另一种方法是所谓的原子簇多次散射理论。考虑一个围绕着吸收原子的、有一定大小的原子簇，光电子在其中进行多次散射(见图 6-7(a))后回到吸收原子与出射波发生干涉，这种干涉调制了服从 Victoreen 公式的单原子吸收曲线，形成了 XANES 的吸收共振。这种共振对原子簇中原子相对排列的变化非常敏感。实际计算中就是通过改变原子簇的大小、原子簇中各原子的相对位置来使计算谱很好拟合实验谱以得到原子簇立体结构的。此外，各种量子化学的半经验的分子轨道法也已被使用。




(a) 多次散射　　(b) 单散射的示意图

图 6-7　光电子的两种散射

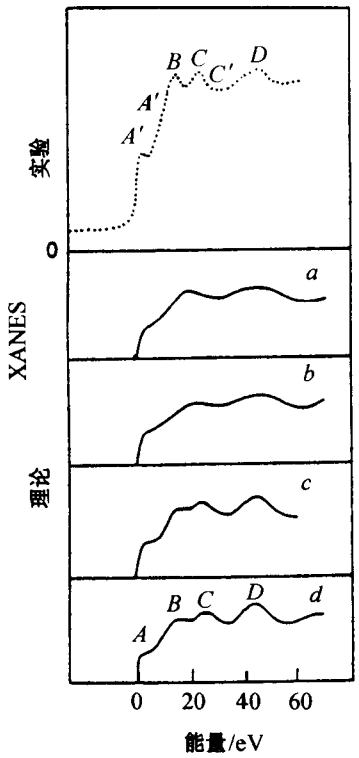
图 6-8(a)中的实线是溶液中 $Mn^{2+}$ 的 XANES 谱[9]，有一个明显的吸收峰。水溶液中的 $Mn^{2+}$ 是水化的，水化层由 6 个水分子的氧形成八面体配位，再外面是无序结构，故只有一个配位层，它决定了谱上的吸收特点。图 6-8(b)[9]是四种含 Mn 化合物的 XANES，MnO 和 $MnO_2$ 中的 Mn 均形成 $MnO_6$ 八面体配位，故其主峰形状均和图 6-8(a)中的 $Mn^{2+}$ 相似，但其他的精细结构要比溶液中的 $Mn^{2+}$ 复杂，而且各不相同，这是因为在晶体 MnO 和 $MnO_2$ 中除最近的 $MnO_6$ 配位外，还有各不相同的外层结构。$KMnO_4$ 中的 Mn 是四配位的，故其




(a)　水溶液中 $Mn^{2+}$ 的 K-XANES　　(b) 一些锰化合物中 Mn 的 K-XANES

图 6-8　$Mn^{2+}$ 及化合物中的 Mn 的 XANES 谱

XANES 谱与六配位的完全不同，有强的边前峰。可以认为 XANES 的主结构特点是由第一近邻层的结构决定的，而其他的精细结构是与其他各层的结构相关联的。图 6-9 中示出了 Cu 的实验谱(虚线)及取不同数量配位层时算得的 XANES 图。图(a)～(d)是分别用了一至四个配位层的计算谱，可见，起码得采用三个配位层才能算得与实验谱吻合良好的计算谱，也就是说用于 MS 计算的原子簇应该取得比较大才好。




*a*. 一层，*b*. 二层，*c*. 三层，*d*. 四层

图 6-9 Cu 的实验 K-XANES 谱及采用不同层数原子簇的 Cu 计算 K-XANES 谱

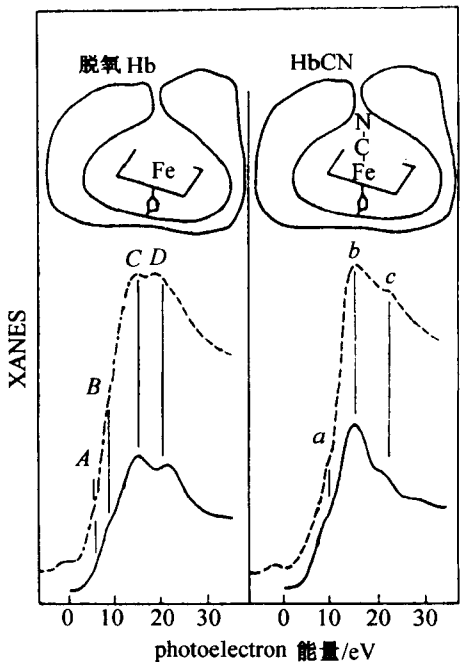



图 6-10 脱氧 Hb 及 HbCN 的结构，Fe 的实验(虚线)及计算(实线)K-XANES 谱

图 6-10[10, 11]中为脱氧 Hb 和与 CN 基结合的 Hb(HbCN)的结构示意图(上部)及其中 Fe 的 K 边 XANES 的实验谱(中部，虚线)和理论计算谱(下部，实线)。计算中使用了一个包括完整的卟啉平面的，含 30 个原子的簇(能量零点定在 1s→3d 的定域激发态)，可见理论计算与实验符合得很好，多次散射理论是成功的。在用多次散射理论作计算时选择的原子簇的大小主要是由光电子的平均自由程的大小及芯电子被 X 光子激发后形成的空穴的寿命长短决定的。

2. 吸收共振的位置与分子几何的关系

吸收共振的个数，位置和强度是与分子的几何对称性有关的，对于具有相同的对称性的分子，它们的 XANES 谱是相似的。通过对大量谱的观察已得到共振峰的能量位置与分子间的距离紧密相关。对于烃类同系物及四面体原子簇等简单分子已总结出下列关系式[12, 13]：

$$k_R R = C \tag{6-3}$$

式中之 $R$ 为原子间距，$k_R$ 为与 $R$ 对应的吸收共振所在处的光电子波矢，$C$ 为一常数。从(6-3)式可知，随着原子间距离的增加或减少，共振峰的位置向小 $k$ 值或大 $k$ 值移动。如在 $C_2H_2$ 中，C—C 间距为 1.2 Å，而在 $C_2H_4$ 中为 1.32 Å，测得与之对应的共振峰的能量差为 4eV。这一关系不仅从经验中总结得到，而且已用多次散射理论作出了证明。这一公式的适用条件是 $R$ 的变化范围为 20%，且散射相移的能量依赖关系是可忽略的。(6-3)式中的 $k$ 用下式求取：

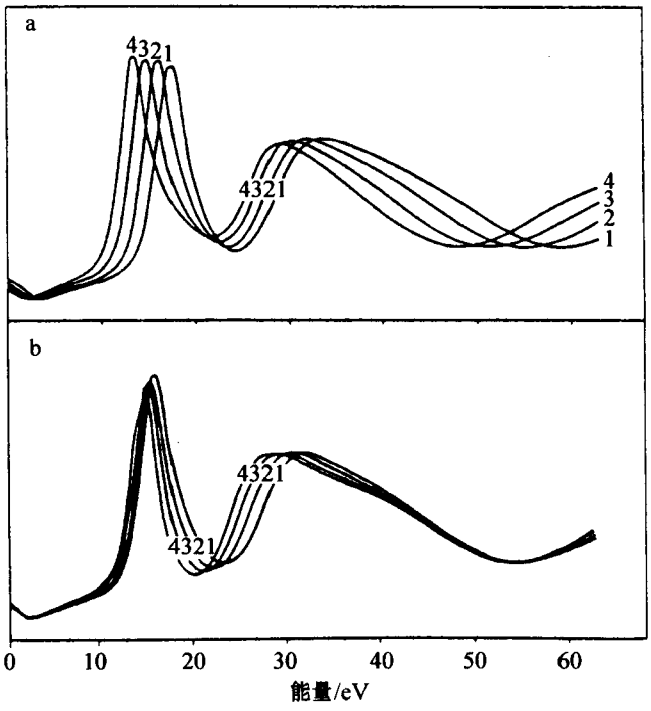
$$k = \frac{2m}{\hbar}(E_R - E_0 - \bar{v})^{1/2} \tag{6-4}$$

其中 $E_R$ 为共振吸收峰处的能量，$E_0$ 是芯电子的解离能，$\bar{v}$ 是平均间隙势能。要从实验测得 $\bar{v}$ 是不可能的。为了避开 $\bar{v}$，可通过吸收峰处的共振能 $E_R$ 和在吸收阈上的某一束缚激发态的能量位置 $E_b$ 的差 $\Delta E_R = (E_R - E_b)$ 来测定原子间距。有公式[14]：

$$(E_R - E_b)R^2 = C \tag{6-5}$$

当然(6-5)式中的常数与(6-3)式中的常数是不同的。V 掺杂(掺杂浓度 $10^{-3}$)$SiO_2$ 玻璃中 V—O 间距的测定是一个很好的例子。V 的 K 边 XANES 谱是与 $Na_2CrO_4$(已知 Cr 为四面体配位)的 Cr-XANES 谱相似的，可以推出 V 也是四面体配位。从谱上得到吸收共振及束缚态共振的位置 $E_R$ 及 $E_b$，挪用从其他四面体配位化合物得到的 C，依据(6-5)式求得 V—O 间距为 1.77 Å ± 0.05 Å。

铁氧化物 XANES 谱上吸收共振的计算是说明一个簇中几种不同原子之间的距离变化时对 XANES 谱影响的好例子。图 6-11[15]为 $Fe(CN)_6$ 簇中 Fe K 边 XANES 计算谱，其形




a. Fe—C 距离变化时　b. C—N 距离变化时计算 K-XANES 谱的变化

图 6-11　$Fe(CN)_6$ 簇

状、结构特点是与实验谱相符的。图(a)中为将 C—N 距离固定为 1.134 Å，Fe—C 距离从 1.852 Å 改变到 2.117 Å 时 XANES 谱的变化情况。可看到，随着 Fe—C 距离的增加，两个吸收特点均向低能侧移动，但两个吸收峰间的距离不变。图(b)中为将 Fe—C 距离固定不变，改变 C—N 距离的 XANES 谱(能量零点已对齐)。可清楚看出，随着 C—N 间距的增加，峰的位置也向低能侧移，但两个峰移动的距离不同，低能的峰移动较少，高能的峰移动较多，也即两峰间的能量距离是变化的。比较图(a)和图(b)可以得出：C—N 和 Fe—C 距离都会对吸收特点的位置发生影响，但两特点之间的距离却是由 C—N 距离决定的。

3. 角分辨 XANES

如使用偏振光进行 X 射线吸收实验，若样品是各相异性的，则改变入射光的电矢量方向 $\boldsymbol{E}$，如让 $\boldsymbol{E}$ 与样品表面平行或垂直，可得到很不相同的吸收谱，此即所谓的二色性。可从图 6-12 中所画自然脱水的溶胶-凝胶 $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ 的 V 的 K-XANES[16]看到。这一样品是由片状的 $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ 构成的，V 形成由六个 O 围成的四方双棱锥配位，其中四个氧成平面方形，V 与另一个氧形成较短的双键，位于平面法线的方向($z$)，在平面另一侧配位的是水中的一个 O，与 V 的间距较大，参考图 6-13。图 6-12 中最上面一条线是 $\boldsymbol{E}$ 与 $z$ 平行时的吸收谱，第二条线是 $\boldsymbol{E}$ 与 $z$ 垂直时的吸收谱，两者在近边区与连续区均有大的差异。在 $\boldsymbol{E} \parallel z$ 时近边区有很强的白线，而在 $\boldsymbol{E} \perp z$ 时主要特点在 25eV 左右。图 6-12 中最下面一条线是用非偏振光对同一样品所作的吸收谱，而其上面一条线是将上面两条偏振曲线按 $2b/3$ 和 $a/3$ 的权重相加而成的，与最下一条线十分相近，说明非偏振谱是偏振谱的权重组合。为了从此得出结构，就对前述结构模型进行 MS 计算，图 6-13[16]是用 MS 对两种结构模型进

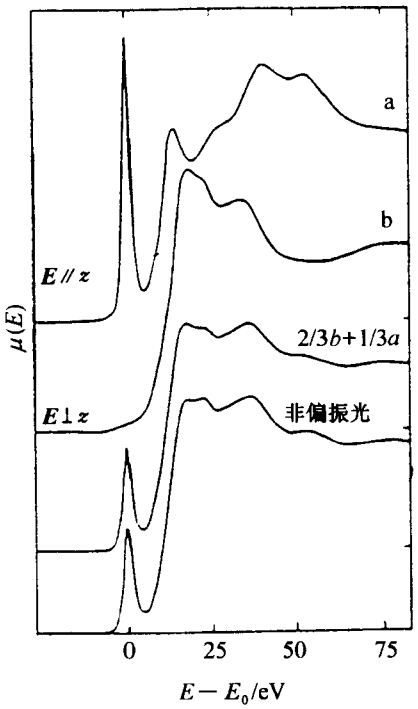
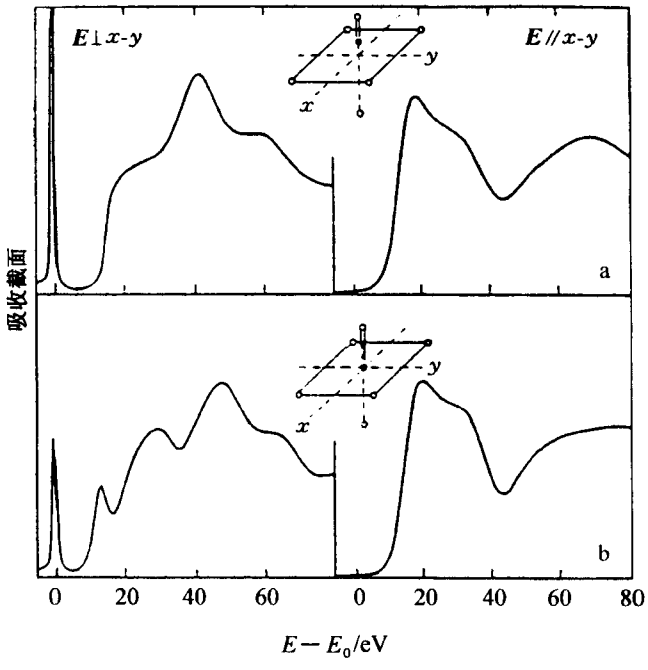



图 6-12 实验的自然脱水的溶胶-凝胶 $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ 的角分辨 V K-XANES 谱




a. V 偏离 O 原子平面 b. V 在 O 原子平面内

图 6-13 二种结构的理论计算角分辨 V K-XANES 谱

行计算的结果。图(b)中，V原子位于O构成的四边形的中心，图(a)中，V原子不在O原子平面内，而是偏离了0.5Å。从计算与比较可得：只有$E$沿着V＝O双键才有白线(在吸收边处的强吸收峰，称为白线)；在连续区中约40eV处的结构特点是由$z$方向上V与$H_2O$中O形成的较长的V—O键造成的，总的来看，V原子不在四个O形成的平面内时所得计算谱与实验谱似符合得更好。角分辨XANES在测定表面上化学吸附分子的取向时也是非常有用的。

从以上的讨论可知，XANES谱上的结构特点主要是由相邻原子的分布构造造成的，而与电子结构(价电子的分布)关系不大，而低能XANES却正是由电子结构决定的，与原子分布无关，这是两者不同之处。但是，但如使用终态全弛豫势能的单电子近似多次散射理论，则能解释这两个区中所有的主要的结构特征。

## 三、EXAFS——广延区[1,2]

EXAFS的理论是在单电子的基础上加上单散射形成的。吸收原子的内层电子在吸收了一个能量$E$足够大的X射线光子以后，克服其束缚能($E_0$)跃迁到自由态，成为一个具有动能$E_{动}=E-E_0$的光电子。光电子在向外传播的过程中会被近邻配位原子所散射，一部分被背散射回到吸收原子，它们只被散射了一次，见图6-7(b)。它们与出射波有相同的波长，但位相不同，因而会发生干涉，从而使$\mu$发生变化。这种干涉是随入射X光子的能量变化的，对单调的吸收谱进行了调制，就造成了精细结构。这种调制似正弦曲线，就称EXAFS。

1. EXAFS的实验与理论表式

EXAFS是出射光电子波与背散射光电子波在吸收原子处的干涉对吸收谱的调制，故在实验上用下式定义EXAFS $\chi(k)$：

$$\chi(k)=\frac{\mu(k)-\mu_0(k)}{\mu_0(k)} \tag{6-6}$$

式中$\mu(k)$为实测的吸收系数，$\mu_0(k)$为自由原子的吸收系数，也即不存在干涉现象的单调变化曲线；$\mu(k)-\mu_0(k)$即为因近邻原子背散射造成的干涉对$\mu_0(k)$的调制，也即叠加在$\mu_0(k)$上的波动，再用$\mu_0(k)$归一后成为$\chi(k)$。其中的$k$为光电子波矢，其与光电子能量的关系为：

$$k=\frac{2\pi}{\lambda}=\sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E-E_0)} \tag{6-7}$$

式中$m$为电子之质量，$\lambda$为光电子波之波长，$E$为入射X光子的能量，$E_0$为吸收边能量。$\hbar$为普朗克常量除以$2\pi$。

这种调制的幅度是与处于初态的电子吸收X光子后能否跃迁到终态相关联的。这与终态的态密度有关，态密度大，它就易跃迁；也与跃迁几率有关，也即这一跃迁是否容易发生。可表示为：

$$\chi(E) \propto N(E)T(E) \tag{6-8}$$

式中 $N(E)$为终态态密度，$T(E)$为跃迁几率，$T(E)$常用一个跃迁矩阵元来表示：

$$T(E) \propto \left| \int \Psi_i \frac{\partial}{\partial x} \Psi_f \mathrm{d}\tau \right|^2 \tag{6-9}$$

式中 $\Psi_i$、$\Psi_f$ 依次为光电子的初态和终态波函数。

跳过繁琐的数学推导，直接讨论与此种干涉有关的实验因素。干涉是由出射波与散射波间的位相差造成的，这不仅与光电子能量有关，还和吸收原子与散射原子间距离有关，而相互干涉的强度是与散射波的强度，也即散射原子的种类和数量有关。这就是用EXAFS来研究原子簇结构的依据。

由距中心吸收原子 $R_j$ 处的配位原子形成的调制波 $\chi_j(k)$可以用一个正弦函数来描述，其一般形式为：

$$\chi_j(k) = A_j(k)\sin\Phi_j(k) \tag{6-10}$$

这里 $A_j$ 为振幅，$\Phi_j$ 为位相，它们均是光电子波矢 $k$ 的函数，下标 $j$ 表示是第 $j$ 个配位原子层。由于吸收原子外围可有若干个处于不同 $R_j$ 的配位层，故总调制应为各层调制之加和：

$$\chi(k) = \sum_j \chi_j(k) = \sum_j A_j(k)\sin\Phi_j(k) \tag{6-11}$$

2. EXAFS 的相移和振幅

(1) 相移 $\Phi_j(k)$

$\Phi_j(k)$表述的是在散射波回到吸收原子时，与出射波之间的位相差。造成此种相移的原因有二：一为光电子在从吸收原子到散射原子，再回到吸收原子的过程中所经过的途程 $2R_j$ 造成的相移，此值为 $\frac{2R_j}{\lambda}2\pi = 2kR_j$；二为光电子穿过吸收原子势垒及被散射时造成的相移 $\phi_0(k)$及 $\phi_S(k)$。光电子在进出吸收原子时，要二次突破势垒，散射只有一次，故由此造成的相移为：

$$\phi_j(k) = 2\phi_0(k) + \phi_S(k) \tag{6-12}$$

实际上还有一个校正项$-l\pi$：

$$\phi'_j(k) = 2\phi_0(k) + \phi_S(k) - l\pi \tag{6-13}$$

对 K 和 $L_1$ 吸收，$l = 1$；对 $L_2$ 和 $L_3$ 吸收，$l = 2$ 或 0。因此，总相移为：

$$\Phi_j(k) = 2kR_j + \phi'_j(k) \tag{6-14}$$

当吸收原子或散射原子种类改变时都会使 $\phi'_j(k)$变化，原子间距离的变化会使 $2kR_j$ 变化，而入射 X 光子能量的改变却会使 $2kR_j$ 和 $\phi'_j(k)$同时变化，都影响干涉结果。相移 $\Phi_j(k)$决定了EXAFS的频率和周期。

(2) 振幅 $A_j(k)$

在追述 XAFS 的发展时已讲到 $A_j(k)$受到多种因素的影响：①它正比于散射体原子的

背散射振幅 $F_j(k)$。②正比于配位原子的数目 $N_j$。③反比于吸收与散射原子间的距离 $R_j$ 的平方。④与温度有关。热会使原子发生振动，改变了吸收原子与散射原子间的距离 $R_j$。$R_j$ 的无序会使振幅变小，设 $R_j$ 的均方偏离为 $\sigma$，则 $A_j(k)$ 被一个类似于 Debye-Walker 因子的 $e^{-2\sigma_j^2k^2}$ 所修正。⑤散射体和传播途程中的介质引起的非弹性散射造成的损失，由因子 $e^{-2R_j/\lambda(k)}$ 修正，其中的 $\lambda$ 为电子平均自由程。⑥光电子在吸收原子内有可能引起多次激发，这种非弹性散射也会使振幅减少，用 $S_i(k)$ 来表示，下标 $i$ 表示吸收原子。

综合以上各因素，$A_j(k)$ 的表示为：

$$A_j(k) = (N_j/kr_j^2)S_i(k)F_j(k)e^{-2\sigma_j^2k^2}e^{-2R_j/\lambda(k)} \tag{6-15}$$

将(6-14)、(6-15)两式代入(6-11)式，则(6-11)式可展开为：

$$\chi(k) = \sum_j (N_j/kR_j^2)S_i(k)F_j(k)e^{-2\sigma_j^2k^2}e^{-2R_j/\lambda(k)}\sin[2kR_j + \phi_j^l(k)] \tag{6-16}$$

这是目前被普遍接受的 EXAFS 的理论表示。

基于各种点阵动力学模型，$\sigma_j^2$ 是可计算的，它还可以用中子衍射测得的声子光谱得到。当然也可用德拜模型或爱因斯坦模型来近似。

3. 影响 EXAFS 振幅的几个因素

(1) 无序问题

所谓无序就是散射原子位置偏离 $R_j$ 的问题。在(6-16)式中是用 $e^{-2\sigma_j^2k^2}$ 来表示无序造成的振幅衰减。实际上原子的无序排列有两重含义：其一为原子的热振动，造成与平衡位置 $R_j$ 的偏离，称热无序；其二是处于同一层的近邻原子与中央吸收原子间的实际距离并不是严格一样的，存在着一定程度的差异，$R_j$ 只是它们的平均值，这种无序称静无序。因而(6-16)式中之 $\sigma$ 应由两项组成：

$$\sigma^2 = \sigma_{stat}^2 + \sigma_{vib}^2 \tag{6-17}$$

而 $\sigma_{stat}$ 及 $\sigma_{vib}$ 分别为静无序和热无序组分。故 $\chi(k)$ 表式中的无序因子 $\sigma$ 就分成两个：$e^{-2\sigma_{stat}^2k^2}$ 及 $e^{-2\sigma_{vib}^2k^2}$。前者是不随温度变化的，后者要随温度改变，可通过不同温度时的实验将它们分开。

(6-16)式是假设吸收原子与相邻原子间距离的差异是服从对称的高斯分布而且其热振动是简谐振动的情况下得到的。如果取消这两个假设，则(6-16)式应退回到更一般的形式：

$$\chi(k) = \sum_j N_j \frac{S_i(k)F_j(k)}{k}\int_0^\infty g(R_j)e^{-2R_j/\lambda_j(k)}\frac{\sin(2kR_j + \phi(k))}{R_j^2}dR; \tag{6-18}$$

式中的 $g(R)$ 称为对分布函数(pair distribution function)用来描述吸收原子与相邻原子形成的原子对的分布状况，即 $j$ 原子位于 $R_j$ 处的几率，它依赖于原子间位能，还依赖于热振动的频率和绝对温度。在不同体系中可有不同形式。

对原子间存在着较强键的化合物，无序程度不是很高，则静无序 $\sigma_{stat}$ 服从对称的高斯分布函数：

$$g(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{stat}}e^{-(R-R_0)^2/2\sigma_{stat}^2} \tag{6-19}$$

而热无序可以用简谐振动来近似：

$$\sigma_{vib}^2 = \frac{h^2}{8\pi^2\mu\nu}\coth\frac{h\nu}{2kT} = 4.106 \times \left[\frac{1}{\mu\bar{\nu}}\coth\left(\frac{x}{2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{6-20}$$

这里 $\mu$ 是约化质量(原子质量单位),$\nu$ 是振动频率,$k_B$ 为玻尔兹曼常量,coth 为双曲函数 $\left(\coth x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}\right)$,$x = 1.441\frac{\bar{v}}{T}$,$T$ 的单位是 K,$\sigma_{vib}$的单位为 Å。

对于非晶态熔体或溶液这些无序程度比较大的体系,其静无序就不能用对称形式的函数来表达,需用不对称的,动无序也不再是简谐振动。对不同的情况可以取各种不同的 $g(R)$,如:

$$g(R) = \begin{cases} \frac{1}{2\sigma^3}(R - R_0)e^{-(R-R_0)/\sigma} & R \geqslant R_0 \\ 0 & R < R_0 \end{cases} \tag{6-21}$$

对于大的热无序的非简谐振动,$g(R)$可用玻尔兹曼分布来近似:

$$g(R) = Ce^{-u(R)/kT} \tag{6-22}$$

$C$ 为归一化常数,$u(R)$为原子内位能。

对大无序的体系如不用合适的 $g(R)$,仍用一般的公式(6-16),则结果就不准,由于振幅的减小,会使配位数变小,也会使原子间距缩短(有偶见扩张的)。

(2) 多次散射

至此所讨论的 EXAFS 理论是所谓的单电子单散射理论,是不考虑那些经过两个或更多个原子多次散射以后再回到中心原子的多次散射波的。这是因为:多次散射波经过的途径较长,非弹性散射的机会大增,会减少振幅;还有,在光电子能量较低时,易被多次散射,而 EXAFS 处于较高的能量段,多次散射振幅小;再则,散射振幅还与散射角 $\beta$ 有关,$\beta$ 小,散射就大,多次散射途径一般为折线,$\beta$ 较大,故第二次散射振幅就小了。综合这些因素可知,多次散射的振幅远较单散射为小,故可忽略。但若中心原子与另两个近邻原子排列成直线或近直线时,此时因 $\beta$ 很小,中间原子强烈向前散射,增强了到达第三个原子的 X 射线强度,因而大大增强从第三个原子背散射回中心原子的散射振幅,多次散射的作用就不能被忽视了。低 $Z$ 元素的前散射特强,故若第一近邻层由低 $Z$ 元素构成,就应考虑多次散射的影响。

(3) 非弹性散射

所谓非弹性散射是指激发光电子在传播途径中有能量损失的散射,是由光电子与其他电子或任何其他介质发生有能量交换的碰撞造成的。它的能量与出射波不同,两者就不相干了,这就会降低 EXAFS 的信号。非弹性散射会伴有二次激发。按发生非弹性碰撞所处位置的不同分开讨论。

(i) 在中心吸收原子中的非弹性散射:吸收原子在吸收了一个 X 射线光子产生一个光电子后,留下了一个芯空穴及 $Z-1$ 个能量略有变化的电子。若生成的光电子保留有较大的能量,它就有可能使吸收原子内其他的电子激发,将它们激励到外层空轨道上,这称之为 Shake-up。若将它们激发成为自由电子,则称为 Shake-off。这一因子在公式(6-16)中是用 $S_i(k)$表示的。在低 $k$ 值时(光电子能量小),$S_i^2(k) \approx 1$,在 $k \geqslant 7$ Å$^{-1}$ 时,$S_0^2(k) \approx 0.6 \sim 0.8$。在公式(6-16)中只有这一项是与吸收原子有关的。

由于非弹性散射造成的激发一般均为外层电子，故对化学环境敏感，特别对 $Z < 10$ 的轻元素。

(ii) 散射原子的非弹性散射：这是因光电子使周围介质或散射原子激发而损失能量造成的非弹性散射。这一损失在公式中是用 $e^{-2r/\lambda(k)}$ 来近似的。在 $k < 5$ 时 Teo 提出 $\lambda(k)$ 的近似式为：

$$\lambda(k) = \frac{1}{\eta}\left[\left(\frac{\xi}{k}\right)^4 + k^n\right] \tag{6-23}$$

其中 $\eta$、$\xi$ 为常数，由表可查，$n$ 为 1 与 2 之间的一个数。

Powell 等指出 $\lambda(E)$ 在不同的能量范围与 $E$ 有不同的关系：在 $E > 500\text{eV}$ 时，$\lambda(E) \propto E$；在 $100 \leqslant E \leqslant 500\text{eV}$ 时，$\lambda(E) \propto E^{1/2}$；在 $E \leqslant 50\text{eV}$ 时，$\lambda(E) \propto E^{-2}$。在多数情况下可用下列公式表示：

$$\lambda(k) = k^n/\eta \tag{6-24}$$

## 第三节　实验装置与数据处理[17]

### 一、X 射线吸收谱实验装置

X 射线吸收谱仪的基本构造示意于图 6-14。由于背散射振幅很小，要得到足够大的信号必须使用强 X 射线源，一般均用同步辐射。从电子储存环发射出极强的同步辐射，先经凹面镜汇聚，然后经双晶单色器得到纯净的单色 X 射线。单色晶体常用硅或锗单晶。改变入射线与单色晶体的夹角，就可改变发射 X 射线的波长，转动单色器即得波长连续可变的单色 X 射线。电离室 1 部分吸收入射 X 射线(10%～20%)测得入射 X 射线强度 $I_0$，由电离室 2 测得透过样品后的 X 射线强度 $I$。

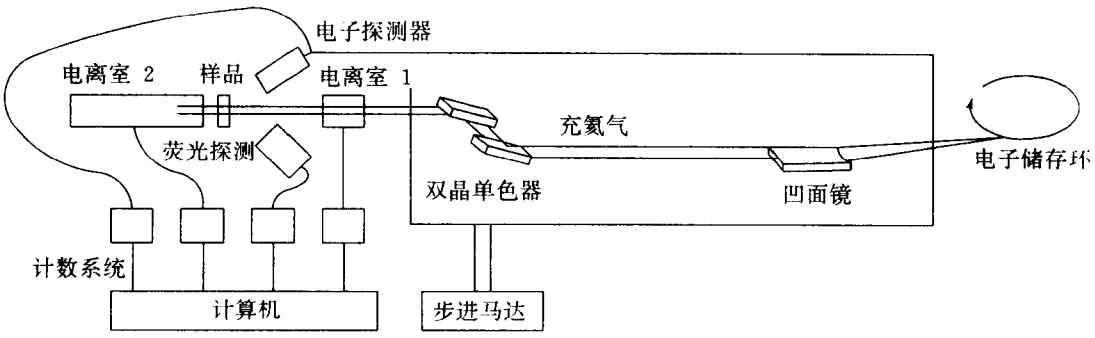



图 6-14　X 射线吸收谱仪的基本构造示意图

前述测量透射 X 射线强度的方法是最早的、最基本的、也是用得最多的。在芯电子吸收 X 射线光子被激发成为光电子以后，留下了一个芯空穴，这样的原子是不稳定的，外层电子将跃迁来填空。在填空过程中将伴随发生荧光 X 射线、俄歇电子等。光电子在传播中也会产

生二次电子等。这些伴生的射线或电子的强度均是与吸收成正比的，所以通过对它们的测量，同样可得到吸收光谱。荧光 EXAFS 是一种常用的方法，它特别适用于低浓度样品，它探测的浓度极限可比透射法低两个数量级。要知道荧光产额是不高的，之所以能提高灵敏度是因为荧光的波长是确定不变的，不因入射光波长的改变而改变，故可使用滤色片、单色器或具有能量分辨的固体探测器来降低本底，从而提高信噪比。为了增加收集到的荧光，常用多个探测器或用大面积的探测器。探测器可用电离室、闪烁计数器等，如用固体探测器则可不用单色器。高强度的入射光束是荧光法得以实现的基础。

电子测量法：可分为俄歇电子产额法及总电子产额法两类。俄歇电子与荧光一样也是在受激原子弛豫过程中产生的。由于俄歇电子的贯穿能力极弱，故测得的电子均发自样品表面，反映的是表面结构信息，成了研究表面结构的极有力的工具，发展成表面 EXAFS(简写为 SEXAFS)这一分支。测量俄歇电子装置比较复杂，需特殊探测器及高真空。总电子产额探测的包括光电子、俄歇电子及非弹散射电子等。它的优点是信号水平高，因为一个光子可产生数个电子，电子还可能使环境气体电离，得到更多的电子，电子数为荧光法中光子数的 $10^2 \sim 10^3$ 倍；样品厚度的均匀性影响不大；可用于表面测量也可用于非表面研究；仪器简单而便宜，可使用各种状态的样品等。缺点是要求样品导电，如样品为非导体，则需在表面涂铝或其他导体，样品上还要加一个小的偏压。

有一种低掠入射方法的荧光 XAFS。所谓低掠入射是将入射 X 射线以与样品表面近于平行的方式入射，此时入射线穿透样品的深度是极小的，只有表面原子才会被激发及发射荧光，故也是一种做 SEXAFS 测量的方法。将低掠入射表面探测法与俄歇电子法比较，它的一大优点是：探测的是硬 X 射线，可在一般条件下用一般探测器进行，不像俄歇电子必须在超高真空中，故较方便。

再一种技术是能量色散 XAFS，其装置示意于图 6-15。前面几种方法使用的都是连续可变的单色光源，能谱是在波长扫描过程中记录的，实验时间较长。能散法直接使用白色光源，用弯晶将白色光色散并聚焦在样品上，透过样品后再色散，然后用线性位敏探测器记录透射 X 射线的强度，在探测器不同位置记录不同能量的 X 射线，故可在一瞬间就记录到整个吸收谱，实验时间较扫描法短。它可用来追踪化学、生物反应或物理变化进行动力学实验。另一优点是电源不稳定及机械震动对它影响不大。图 6-16(a)是用波长扫描常规法测得的 Fe 箔的 EXAFS 谱，图 6-16(b)、(c)是用能散法分别耗时 100 × 35ms、1×35ms 测得的谱。比较它们，可见 35ms 的虽噪声较大，但主要特点基本与常规法一样。已有不少这种时间分辨的实验例子，将在第四节中介绍。

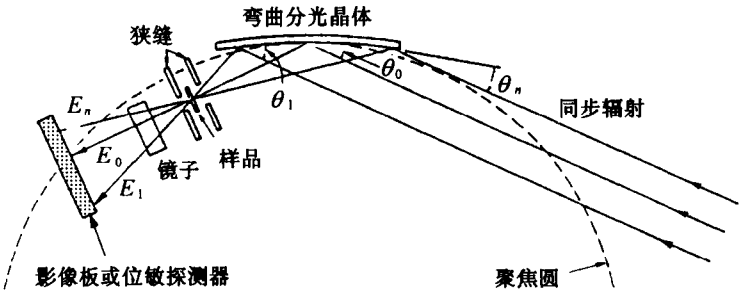



图 6-15 能量色散 XAFS 装置

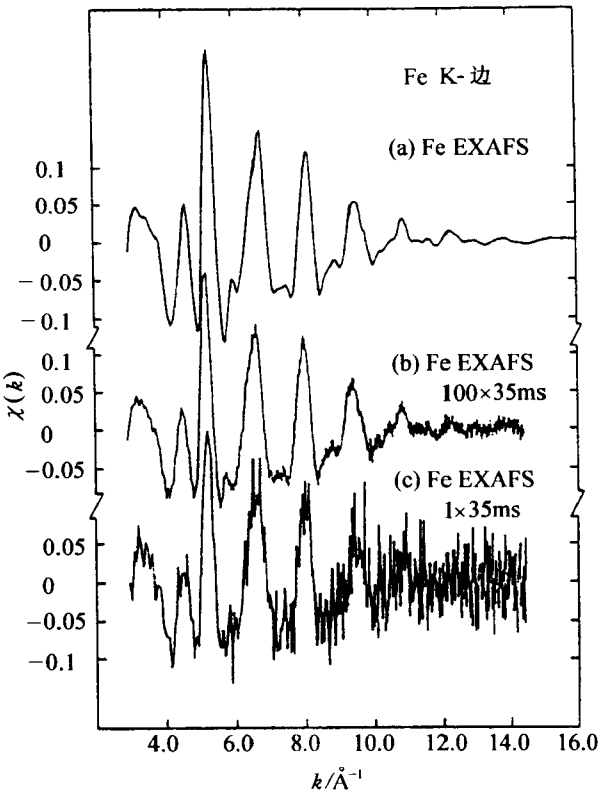



图 6-16　不同曝光时间测得的能量色散的 Fe 箔的 K 边 EXAFS

由于能散 XAFS 有入射光聚焦作用，可将光斑聚焦到 100μm 甚至更小，因而它在研究微小样品时特别有用，如用于高压实验。作高压实验时需要金刚石高压砧，故样品是很小的。它对样品厚度的不均匀特别灵敏，制样时要特别注意。

EXAFS 主要是使用同步辐射做光源，但以实验室 X 射线发生器作光源的 XAFS 谱仪也是存在的。一般以高强度旋转阳极 X 射线发生器为光源，虽然它的强度总不如同步辐射，数据质量不如用同步辐射的好，但却以光源稳定、任何时候都能工作、不需去申请排队等候安排实验时间而见长。对于浓度不太低的样品也可得到相当好的数据。图 6-17 是一种商品化的实验室 EXAFS 谱仪的示意图。它以弯晶分光，通过聚焦提高强度。为了得到不同波长的单色 X 射线，要改变入射线与弯晶的夹角，就必须让弯晶在聚焦圆上运动。用一个马达让弯晶作平移，改变光源与弯晶之间的距离。同时，还使弯晶转动以改变 $\theta$ 角。用另一个马达驱动狭缝、样品及探测器，使弯晶、光源及探测器的接受狭缝始终在一个半径确定的聚焦圆上并符合反射位置。图中画出了两个不同 $2\theta$ 时的分光弯晶、样品、探测器的位置、两个聚焦圆及聚集圆中心的运动轨迹。样品装在一滑动平台上，安放在探测器的接收狭缝前，可使样品滑出或插入光路。在样品滑出光路时可测 $I_0$，插入光路时测 $I$。此种谱仪结构复杂、价格昂贵。图 6-18 是一种将通常的转靶多晶衍射仪稍加改进以进行 EXAFS 实验的谱仪[18]。在原来的样品台上安装单色晶体，一般用平晶。在接收狭缝(RS)前安装样品，样品前可安装另一透过式正比计数器以测入射线强度 $I_0$。不用此前置探测器也可以，这是因 X 射线发生器十

分稳定，其稳定度优于±0.05%，因此可在安装样品及无样品时分别进行扫描以得到 $I$ 和 $I_0$。使用平晶单色器虽然分辨率较好，但因无聚焦作用，入射光的使用率不高、光强较低。可用一定曲率的弯晶代替平晶。但因为其曲率及与光源的距离在扫描过程中是不变的，不可能满足晶体转动时聚焦圆半径随着改变的要求，故在接收狭缝处不能始终得到聚焦的反射线，会散焦，不过因 EXAFS 能量范围不大，只有 1000eV 左右，晶体转动角度不大，故散焦不严重，而它可使强度有数量级的提高。要记住的是一块一定曲率的弯晶只能在一个不大的能量范围内，对少数几种元素使用，对不同的能量范围应设计使用不同曲率的弯晶。

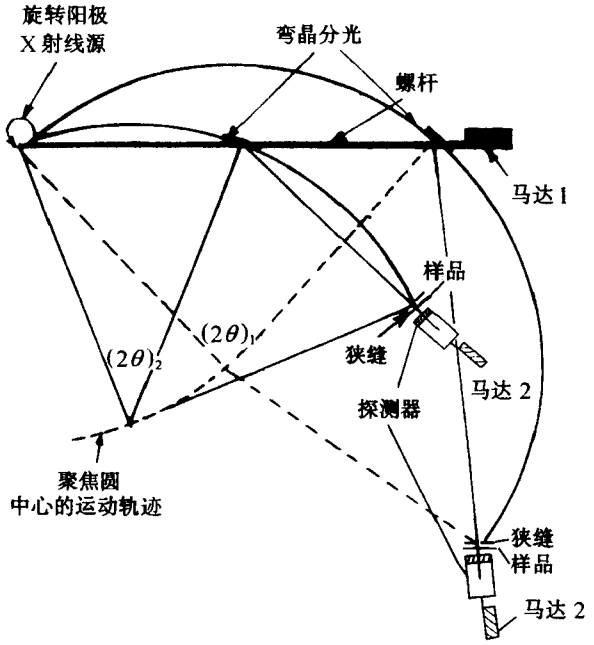



图 6-17 一种实验室 EXAFS 谱仪

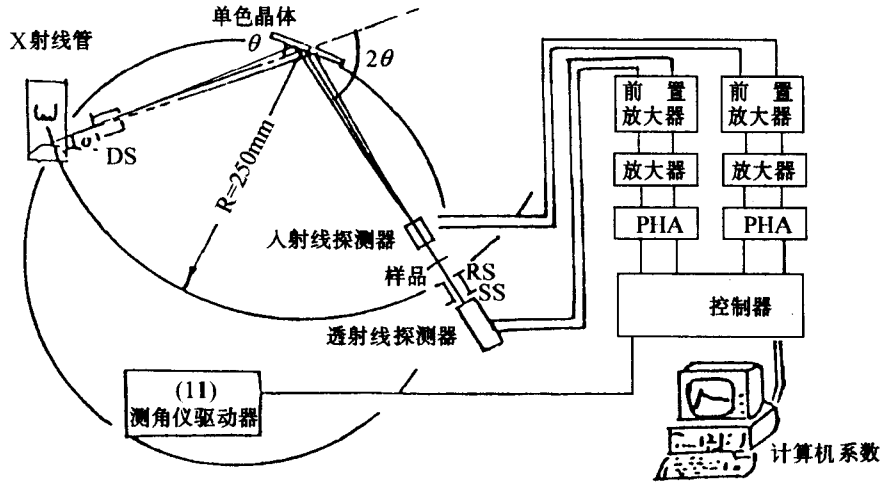



图 6-18 由粉末衍射仪改造成的 EXAFS 谱仪

## 二、EXAFS谱的数据处理[19, 20]

Stern、Sayer和Lytle三人在1975年发表的对EXAFS谱进行傅里叶变换以获取结构参数的方法是以后各种各样对EXAFS谱进行数据处理获取结构参数的基础。EXAFS的数据处理过程大致可分为两步。

1. $\chi(k)$的提取

这一步的任务是从实验数据得到$\chi(k)$。

(1) 总吸收系数$\mu(E)$及能量$E$的计算

实验中实际测量得到的物理量是入射X射线强度$I_0$，透射X射线强度$I$，及入射线与分光晶面的夹角$\theta$。另外，分光晶面的面间距$d$也是知道的。用下列公式进行计算：

总吸收系数：
$$\mu(E) = \ln(I_0/I) \tag{6-25}$$

入射X射线波长：
$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{6-26}$$

入射X射线能量：
$$E = hc/\lambda \tag{6-27}$$

这样就得到了$\mu(E)$-$E$图(图6-19(a))

(2) 本底吸收的校正

上述$\mu(E)$-$E$图是总吸收曲线。假设此图为某材料中Fe的K吸收边。实际上，吸收边处的吸收并非仅仅对应着铁原子的K电子跃迁造成的吸收，还包含铁原子中的其他电子的吸收及样品中除铁以外的其他原子中的各种电子的吸收。虽然，这些吸收并不大，但都叠加在铁的K吸收上，成为本底吸收。要研究铁的K吸收，就必须把本底吸收扣除掉。

现在一般使用的扣除本底的方法是用Victoreen公式拟合吸收边前的吸收曲线，然后将它延长到吸收边以后，作为本底吸收从总吸收中扣除。图6-19(a)中的点划线即为此延长线。减去本底吸收以后得到的$\mu(E)$-$E$图见图6-19(b)。这一方法的物理实质是：物质的总吸收系数的变化在吸收边前是单调平滑的变化。到了吸收边，其中某一种电子的吸收发生突跃。在吸收边以后，这种电子的吸收出现波动，即为EXAFS，而其他电子的吸收仍按原来的规律变化。因此，可用吸收边前的吸收曲线延长来当作以后能段的本底吸收。当然，这只是一种近似，因为吸收边后的背景吸收应不包括造成吸收边的电子的吸收，而边前的总吸收中是包括这一电子的。再则，探测器及电子学仪器能量响应的差别，谐波、弹性吸收等影响也都会有不同，而且测得的$I_0$只是实际$I_0$的一部分。

(3) $\mu_0(E)$的拟合与扣除

$\chi(k)$是按式$\chi(k) = \dfrac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$计算出来的，其中的$\mu_0$是自由原子的吸收，即没有近邻原子时的吸收。这是很难从实验直接测量得到的，也不易按理论准确计算出来。一般就取波动曲线的中值(一根无波动的、光滑的单调下降曲线)作为$\mu_0$，见图6-19(b)中的虚线。$\mu_0(E)$是用拟合的方法得到的。曾经有过多种拟合方法，如用一个多项式拟合整个吸收曲线，或用滑动窗口法等等。用一个多项式来拟合一长段曲线，常常会顾此失彼，出现一段拟合好、一段拟合不好的情况。现在最常用的方法是样条函数最小二乘方拟合法，就是将整个波

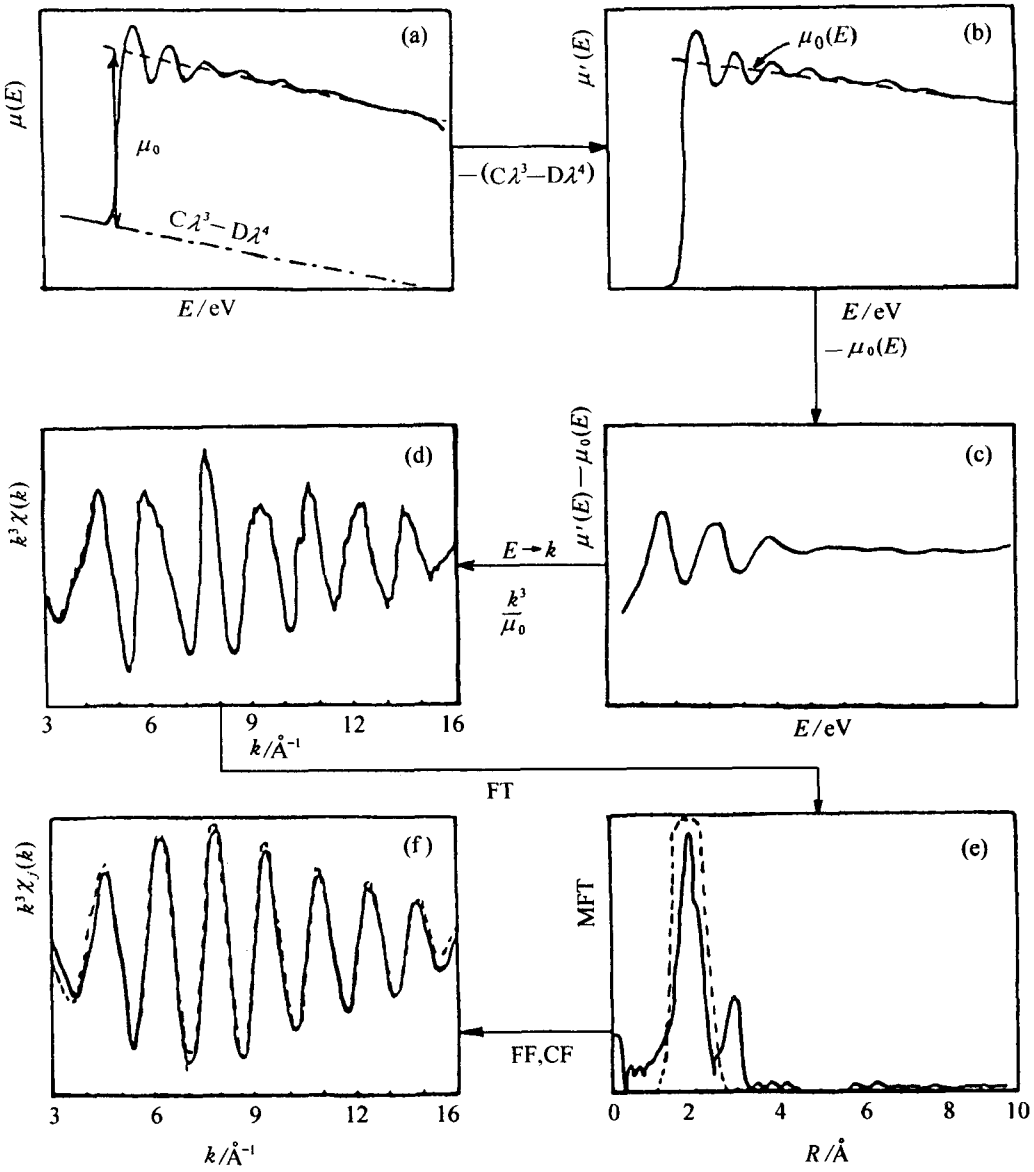



图 6-19 EXAFS 数据处理过程

段分成几个区段，分别用不同的多项式进行拟合，段的连接是要求函数本身及其导数在通过交接点时连续来达到的，它能够较好地适应 $\mu_0$ 的缓慢变化。在作样条函数拟合时，选择适当的分段数与多项式阶次是很重要的。分段太少或阶次太低就不易正确反映背景变化，背景扣除不完全，在以后作傅里叶变换时，会在小 $R$ 处出现干扰，甚至影响配位峰。但若分段太多或多项式阶次过高，则有可能部分 EXAFS 信号也被当作背景扣除掉，影响结果。在一般情况下，采用三次样条函数，将整个波段分为 3～5 段是合适的。在 $\mu_0$ 的变化与 EXAFS 的波动接近时，就会使问题变得十分复杂。

从 $\mu(E)$ 扣除 $\mu_0(E)$ 以后的曲线见图 6-19(c)。

(4) 归一化求 $\chi(E)$

从 $\mu(E)$减去 $\mu_0(E)$以后要再被 $\mu_0(E)$除才得到 $\chi(E)$。作为分母的 $\mu_0(E)$，常不用上节拟合得到的 $\mu_0(E)$，这是因为这样拟合得到的 $\mu_0(E)$在许多方面受到实验条件的影响，如探测器计数效率、样品的厚薄与均匀性、谐波、介质吸收等等。同一样品，实验条件改变，$\mu_0(E)$曲线的斜率可有明显变化，就证明了这一点。而真正的自由原子的 $\mu_0(E)$应不受实验条件的明显影响。$\mu_0(E)$中的实验条件影响是拟合时由 $\mu(E)$中转移过来的，它们是相同的，故在求 $\Delta\mu(E)=\mu-\mu_0$ 时可以消去，在 $\Delta\mu(E)$中应已无实验条件的影响，故如将拟合的 $\mu_0(E)$用作分母，就会把实验条件影响再次带入，当然不宜。实际工作中常用某一确定 $E'$ 处的吸收系数 $\mu_{E'}$ 作为 $\mu_0$，如吸收第一拐点处的吸收台阶高度 $\mu_{E'}$。这样，分母中的 $\mu_0$ 是不随 $E$ 变动的，可以消去样品厚度不同的影响。如在以后处理中要使用理论的振幅和相移，则 $\mu_0$ 又必须随能量变动，仅用不变的 $\mu_{E'}$ 是不行的。为此，又需用一个随能量变化的因子去乘台阶高度，现在常用的这一因子的形式是 $\mu_0^{th}(E)/\mu_0^{th}(E')$。$\mu_0^{th}(E)$是理论计算值，可用 McMaster[21]的计算数据，$\mu_0^{th}(E')$为拐点($E'$)处的理论值。于是

$$\chi(E)=\frac{\mu(E)-\mu_0(E)}{\mu_{E'}[\mu_0^{th}(E)/\mu_0^{th}(E')]} \tag{6-28}$$

对于同一组需比较的数据，对应于 $\mu_{E'}$ 的 $E'$ 的选择方法必需一致，$E'$ 需高于但接近吸收边。至此，得到了 $\chi(E)$。

(5) $E$-$k$ 转换

为作下一步运算，需把 $E$ 转换成波矢 $k$，应用(6-7)式即可。(6-4)式中的 $E_0$ 需从实验确定，应与 $\mu(E)$曲线上的吸收台阶相对应。但要从实验谱图上准确地唯一地决定这一数值却并不容易，因吸收台阶并不对应某一 $E$ 值，而是伸展在一个能量范围内。现常用的确定 $E_0$ 位置的方法是在靠近吸收边的区段内，人为的指定某一有显著特征的、不会引起混淆的点作为 $E_0$ 的位置，如吸收台阶的起点、拐点、第一吸收峰顶或台阶高度一半处对应的点等。要知道，$E_0$ 不同，所得 $k$ 就不同，从而相移、结果也均不同了。好在在起初阶段，$E_0$ 的准确值并不很重要，因为在以后的数据分析中，为了补偿或消除诸如成键、电子组态或原子电荷的影响，需要 $E_0$ 浮动可变，故初始所定 $E_0$ 的误差可在以后一并消除。但在处理一批有关样品时，应用相同方法选取 $E_0$，否则无法类比。

原先 $\mu$ 是按 $2\theta$ 等距离进行测量的，现变量 $2\theta$ 已经 $\lambda$、$E$ 变到 $k$，数据点间距已不再相等。需要用样条函数插值法求得各等 $k$ 间隔点的 $\chi(k)$值，以作下一步处理。

(6) 权　重

由于 EXAFS 的振幅随着 $k$ 的增加而衰减，这对以后的数据处理是不利的。为了补偿这一振幅衰减，常用 $k^n$ 去乘 $\chi(k)$。$k^n$ 是一个权重因子。随着 $k$ 的增加，权重是以指数方式增大。1979 年，Teo 和 Lee 对 $n$ 的选择提出了一个建议，在原子序数 $Z>57$、$36<Z<57$ 及 $Z<36$ 的情况下，分别选用 $n=1$、2、3。从理论公式来看，(6-16)式中有 $\frac{1}{k}$ 的因子，它当然使 $\chi(k)$减少，同时 $F(k)$在高 $k$ 处大致正比于 $\frac{1}{k^2}$，因而乘上 $k^3$，大致抵消了上述两个使振幅随 $k$ 增大而变小的因素，使 EXAFS 有较均匀的振幅。

经过上述许多变换、计算，得到了 $k^n\chi(k)$-$k$ 的曲线，见图 6-19(d)。

在实验数据中常常会出现一些非信号干扰，如在同步辐射中常会出现高频脉冲，英文叫

glitch，是一种假信号。在实验室 EXAFS 中，光源中会出现靶中杂质元素的特征辐射。这些干扰信号必须在扣除背景前后除去，否则会对结果带来不良影响。对于 glitch 比较容易解决，它虽然很高，但很窄，只要将其两侧的点用直线相连就可以了。如果要做得更好，则可用多项式拟合 glitch 两侧的曲线。对于实验室 EXAFS 中特征辐射的干扰比较麻烦，因其较宽，若用连线方法，常常会将 EXAFS 信号削去，影响结果。这种特征辐射在测 $I_0$ 和 $I$ 时都会出现。若干扰峰不太高且光源及整个探测系统稳定性能良好，则在计算 $\mu(E)$ 时会自然消去，因 $\mu(E) = \ln(I_0/I) = \ln(nI_0/nI)$，但在干扰峰较高及稳定性较差时总难以完全消去。

在作下一步傅里叶变换以前，需要选择适当的数据范围。一端是起点，是与 XANES 段分开之点，一般在 $E_0$ 之上 50eV 左右，已经知道此值是视研究系统而变的，与原子间距有关，需仔细确定。另一端是远一些好，因为数据范围长了，可以减少截断效应。当然，如已没有信号，则无谓的延长是没有意义的。一般说，在吸收边以上延伸 1000eV 就相当好了。但由于种种实验条件的限制及干扰，常常达不到这样的宽度。数据的质量和长度相比，质量是更重要的，应根据质量截断数据。

2. 结构参数的求取

(1) 傅里叶变换

要从 $\chi(k)$ 得到结构参数，进行傅里叶变换是必需的。

从(6-11)式 $\chi(k) = \sum_j \chi_j(k)$ 可以看出，$\chi(k)$ 是不同 $R_j$ 处各配位层对吸收所作影响的加和随 $k$ 的变化。实际上 $\chi$ 不仅是 $k$ 的函数，也是 $R_j$ 的函数。不同 $R_j$ 处的配位层对 EXAFS 的贡献是不同的。如果能把各 $R_j$ 配位层对 EXAFS 的贡献 $\rho(R_j)$(即确定 $R_j$ 对 $k$ 积分)求出来，作一 $\rho(R)$-$R$ 的图，则与各 $R_j$ 对应处必定有峰，而在其他 $R$ 处只有本底，一目了然。对峰的位置作一定校正后即可得出 $R_j$。峰的高度反映了调制的程度，也即散射波的强度，从此可求散射原子的种类与数量。此种 $\rho(R)$-$R$ 图称为径向结构函数图(radial structural function，RSF)或就称傅里叶变换图(FT)。傅里叶变换法具有频谱分析的功能，它是最好的将 $\chi(k)$ 从 $k$ 空间变换到 $R$ 空间的工具。应用下列公式进行傅里叶变换：

$$\rho(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k)k^n x(k)e^{-i2kR}dk \tag{6-29}$$

式中 $k_{\min}$ 和 $k_{\max}$ 决定于光谱的范围，而 $w(k)$ 为窗函数。按定义傅里叶变换应在 $-\infty$ 至 $\infty$ 的范围内进行，但实验能量范围总是有限的，如 $\chi(k)$ 在两端突然变为零，这会给傅里叶变换带来边瓣，造成干扰。有了窗函数使 $\chi(k)$ 在两端慢慢变为零，就可减少这种干扰。各种矩形函数均可用。常用的是 Hanning 函数，这是一种三角函数。实际上是把 Hanning 函数与矩形函数结合使用的，即在能量范围两端用 Hanning 函数而中间是一高度不变的矩形窗口，对原 $\chi(k)$ 没有影响。其形式为：

$$w(k) = \begin{cases} 0 & k < k_{\min} \\ \sin^2\left[\dfrac{\pi(k-k_{\min})}{2(k_2-k_{\min})}\right] & k_{\min} < k < k_2 \\ 1 & k_2 < k < k_3 \\ \cos^2\left[\dfrac{\pi(k-k_3)}{2(k_{\max}-k_3)}\right] & k_3 < k < k_{\max} \\ 0 & k > k_{\max} \end{cases} \tag{6-30}$$

其中 $k_2$、$k_3$ 为矩形窗口的范围，可由下式得出：

$$k_2 = k_{\min} + \frac{H(k_{\max} - k_{\min})}{2}$$

$$k_3 = k_{\max} - \frac{H(k_{\max} - k_{\min})}{2} \tag{6-31}$$

式中 $H$ 为 Hanning 分数（恒小于 1），表示 Hanning 函数和矩形函数的相对范围，傅里叶变换图见图 6-19(e)。

与 RSF 图上的峰对应的 $R'_j$ 与实际配位距离 $R_j$ 并不相等，需进行校正。配位峰的大小与配位数关系也不明确，需进行标定。利用某种与待测化合物有相同吸收原子与配位原子对，结构也相似的，并已知结构参数的化合物作参比样，则可得 $R$ 的校正值及求配位数的比例因子。利用此两值就可从 $\rho(R)$-$R$ 图上求得待测物的配位距离($R$)及配位数($N$)等结构参数。还有所谓的"光学"变换法、相校正变换法等多种方法可从 RSF 上求得结构参数。

用上述较简单的校正法从傅里叶变换图直接得到的结构信息较少，准确度也较低，现已很少使用。但发展了对傅里叶变换图进行直接拟合的方法。

图 6-19(e)中的纵坐标是傅里叶变换以后的模（简写为 MFT）。实际上，傅里叶变换后得到的是一个复数，其实部和虚部也包含了许多结构信息。虚部或实部的曲线形状对构成配位原子的原子类型十分敏感，经与理论模型或参比物的对比可以对配位原子的类型作出结论。

(2) 曲线拟合法求结构参数

所谓曲线拟合法就是利用某种理论公式，如计算 $\chi(k)$的(6-16)式或 $k^n\chi(k)$，计算出一张理论的 $\chi(k)_{th}$谱，去与实验的 $\chi(k)_0$ 比较，调整计算式中的各种需求的参数的值，利用最小二乘方，使计算谱与实验谱差值最小，即使 $\delta$ 最小：

$$\delta = \sum_i (\chi(k_i)_{th} - \chi(k_i)_0)^2 \tag{6-32}$$

由此得到最终结构参数的方法。

可以直接对测到的 $k^n\chi(k)$进行拟合以求结构参数。但它是吸收原子外各个配位层贡献的总和，因而拟合参数很多，计算工作量大，比较复杂。现在许多人并不直接对 $k^n\chi(k)$进行拟合，而是先对 $\rho(R)$上的各个峰分别进行傅里叶反变换，以得出只与一个配位层($R_j$)对应的 $k^n\chi_j(k)$，再对之拟合，这样参数就比较少，拟合就比较容易进行。

(3) 傅里叶反变换

利用下列公式对 $\rho(R)$图的一个峰进行傅里叶反变换，回到 $k$ 空间，所得为 $k^n\chi_j(k)$：

$$k^n\chi_j(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{R_1}^{R_2} w(R)\rho(R)e^{i2kR}dR \tag{6-33}$$

其中 $w(R)$也为窗函数，用来从 $\rho(R)$图上分隔出一个配位层的峰，见图 6-19(e)中的虚线。也用 Hanning 函数和矩形函数的组合。要注意的是如果 $\rho(R)$图上的两个邻近峰分离得不好，它们间虽有峰谷，但已有部分重叠，若将窗函数取在峰谷，将两峰分别进行反变换则所得 $k^n\chi_j(k)$会有畸变，使结果不准确，将这两个峰一起反变换效果会较好。窗函数不能取得太窄，窄了也会使线形畸变，使结果不准。反变换以后的 $k^n\chi_j(k)$见图 6-19(f)中的实线。与变换

以前的 $k^n\chi(k)$ 相比，曲线比较光滑，原有的高频振荡都被滤去了，故此步也称傅里叶滤波。

(4) 曲线拟合滤波后的 $\chi_j(k)$

要用(6-16)式来计算理论 $\chi_j(k)$ 需知道许多参数有 $N_j$、$R_j$、$\sigma_j$、$E_0$、$S_i$、$\lambda_j$、$f_j$、$\phi_j$ 等。前三个是我们需要求的结构参数，需在拟合过程中变化确定，$E_0$ 也是需要在拟合过程中改变和最终确定的；其他的参数就需要事先确定和输入，其中关键的是位相 $\phi_j$ 和背散射振幅 $f_j$，而 $S_i$、$\lambda_j$ 是对 $f_j$ 的修正。确定这些参数的方法有二，参比标样法和理论法。

所谓参比标样，就是与待测物有相同吸收和配位原子，结构接近并已知结构的化合物。参比物与待测物一样进行数据测定和处理。在进行曲线拟合时，由于其结构已知，故 $N_j$、$r_j$ 等可以输入，而把 $f_j$ 和 $\phi_j$ 作为未知数来变动，在得到最佳拟合时，就得到了 $f_j$ 和 $\phi_j$。已经知道 $f_j$ 和 $\phi_j$ 有化学可转移性，因而可把这样得到的 $f_j$ 和 $\phi_j$ 挪用到待测物。然后通过拟合求出未知物的 $N$、$r$ 及 $\sigma$ 等参数。在曲线拟合中，$f$、$\phi$ 是参数化的，Teo 建议使用简单的洛伦兹函数的加和来模拟 $f_j$，元素越重需用的洛伦兹个数就越多。以下是用二次函数来模拟相位、振幅的一个例子：

$$f_j(k) = \sum_i \frac{A_i}{1 + B_i^2(k - C_i)^2} \tag{6-34}$$

$$\phi(k) = \rho_0 + \rho_1 k + \rho_2 k^2 \tag{6-35}$$

不同作者提出过多种不同的、更复杂或更简单的函数形式。这些函数中的参数，如 $A_i$、$B_i$、$C_i$、$\rho_0$、$\rho_1$、$\rho_2$ 等是没有任何物理意义的，但它们紧密相关。通过对参比样的拟合求得这些参数，然后把它们挪用到待测物。由于在拟合过程中有可能发生多解，因而最好选择几种参比样，得到一组共同适用的参数，以避免错误。

在待测物拟合时也可用理论计算的 $f_j$ 和 $\phi_j$。这样的 $f_j$ 和 $\phi_j$ 是不包括 $S_i$、$\lambda_j$ 等因素的，故在用它们求得 $N$、$R$、$\sigma$ 之后，需作进一步的 $S$ 及 $\lambda$ 的校正。理论 $f_j$ 和 $\phi_j$ 最初是由 Teo 和 Lee 在平面波基础上算出的。他们以一定的间隔计算了周期表中部分元素的 $f_j$ 和 $\phi_j$，以图表形式发表。对于未进行计算的元素，可由其两侧相邻元素的计算值插值求得。Teo 和 Lee 的理论数据曾被广泛使用于 EXAFS 数据的分析，其准确度对 $R$、$\sigma$ 和 $N$ 分别可优于 0.5%、10%和 20%。以后，随着理论和计算技术的提高，发展了基于曲面波或球面波理论的更精确的 $f$ 和 $\phi$ 的计算方法，形成了完善的程序包，如 Rehr 完成的 FEFF[22]。这些程序不仅可计算 $f$ 和 $\phi$，还可计算 $\lambda$、$S_i$，使理论参数法更趋完美。计算谱(虚线)与实验谱(实线)的拟合情况示于图 6-19(f)。

前面的讨论是建立在一个配位层是由一种元素构成，一层中各原子与中心原子的距离基本上是相同的基础上的。但实际上，在一个配位层中各原子与中心原子的距离的偏差可以比较大，远大于实验误差，如达到 0.03nm；或者，对于同一配位距离存在着不只一种的原子，这些差别在傅里叶变换图上有时是无法分开的，这就必须对滤波后的 $k^n\chi_j(k)$ 进行多层拟合。对一个配位层的拟合参数有 $R_j$、$N_j$、$\sigma_j$ 及 $E_0$ 四个，如有两层，参数就要加倍，这会使拟合过程变得复杂。由于数据范围的限制，可自由变化的独立参数的量 $N_{idp}$ 不是可以任意增加的，$N_{idp}$ 可用下式计算：

$$N_{idp} \approx \frac{2\Delta k \Delta r}{\pi} \tag{6-36}$$

这里 $\Delta k$、$\Delta r$ 分别是所用数据的 $k$ 空间和 $R$ 空间的范围。对于一般的 EXAFS 实验范围，$N_{idp}$ 约为 6，不够于两层拟合，因而要找到限制独立参数的方法。一般是利用参数的相关来解决

问题的。可将四个拟合参数分成两组($R$, $E_0$)及($N$, $\sigma$)。这两组参量间相关不密切，而组内紧密相关。在作第一次拟合时，可以近似值先固定($R$, $E_0$)或($N$, $\sigma$)，通过拟合求得($N$, $\sigma$)或($R$, $E_0$)，然后固定求得的值，反过来拟合原来固定的值，这样经过几次反复拟合，当下一次所得值与前一次所得值基本相同，即算得到结果。

3. 误差的估算[19]

与任何的物理测量一样，误差可分为两类：随机误差与系统误差。

随机误差主要源于光子的计数统计、光束线位置和强度的波动、光源与样品的不均匀性、仪器的非线形响应、电子系统的噪声等。

系统误差来自数据采集和数据处理过程。在数据采集过程中，样品有裂纹、吸湿或受辐射损伤、谐波干扰、样品颗粒大小与厚度不匀等都会形成系统误差。在数据分析中影响因素更多，如参比样与待测物的结构相似性不够，造成散射振幅和相移的转移不够恰当，还有实验条件不能完全一样等。数据处理中本底扣除或$\mu_0$归一化的不当、窗函数的选择、傅里叶变换范围不是无穷大等也会造成误差。

计算误差的一般公式为：

$$\varepsilon_v^2 = \frac{1}{v}\sum_{i=1}^{N_{idp}} \frac{(\mathrm{Data}_i - \mathrm{Model}_i)^2}{\sigma_i^2} \tag{6-37}$$

式中$\mathrm{Data}_i$是指在$i$点的实验数据；$\mathrm{Model}_i$是按一定模型计算出来的$i$点的数据；$N_{idp}$为独立数据点的数目，由式(6-36)算得；$v = N_{idp} - p$，$p$是实际拟合的参数的个数；$\sigma_i^2$是$i$点的标准偏差，$\sigma_i^2$应包括统计的(随机的)和非统计的(系统的)两个方面，即$\sigma_i^2 = \sigma_{i\text{统计}}^2 + \sigma_{i\text{非统计}}^2$。噪声造成的随机误差可用一个样品多次扫描，从分别处理所得结果的差异估算出来。系统误差可通过参比样来估算，即找几种结构与待测物相近且已知结构的化合物，以与待测物相同的条件进行实验及数据处理，将所得结果与已知结果比较，求出差异，综合几种参比物的差异而得出。如欲求某一拟合参数的误差极限，可通过将其他拟合参数固定在最佳值，单独改变此一参数，使$\varepsilon_v^2$从最小值变到1，则该参数相应的变化范围即为其误差。

如$\varepsilon_v^2$为1或更小，则所用模型及所得结构是可接受的。以上公式也可用下列公式代替：

$$\varepsilon_v^2 = \left(\frac{N_{idp}}{v}\right)\left(\frac{1}{N}\right)\sum_{i=1}^{N} (\mathrm{Data}_i - \mathrm{Model}_i)^2/\sigma_i^2 \tag{6-38}$$

此式的意义是对全部$N$个数据点求和后再除以$N$，是用平均值来求的。

## 第四节　XAFS技术应用举例

EXAFS的应用领域是很广阔的，很难尽述，在此仅对以下几个方面举少数例子作扼要说明：

### 一、非晶态材料与溶液

研究非晶态材料结构的手段是不多的，因它没有长程有序，X射线衍射不能使用。过去

用得较多的是X射线散射，数据处理繁杂，所得为对所有原子平均的径向分布，不确定性较大。EXAFS可以按元素得到它们的近邻结构，是十分有力的工具，因此得到广泛的应用。

G. Calas[23]等曾用EXAFS对一系列含Ni硅酸盐或硅铝酸盐玻璃中Ni的近邻结构作过系统研究。镍的配位结构可有6、5、4三种。图6-20是几种硅酸盐及硅铝酸盐玻璃：DNi100、DNi4、NS3、NaNi、KNi及三种具有不同Ni配位数(6. 5. 4)的标准样品$CaNiSi_2O_6$、$KNiPO_4$及$NiCr_2O_4$的XANES图。从谱图上可看到一个边前峰*A*及形状共振*C*等特点。图6-20中的插入图是两种玻璃及三种标准样品的*A*峰的放大图，依次为$NiCr_2O_4$、KNi、$KNiPO_4$、DNi100、$CaNiSi_2O_6$。从图上可以清楚看出，Ni的配位数越高，*A*峰就越小，Ni配位数从6变到4，此峰强度变4倍。玻璃KNi($K_2O$-NiO-$3SiO_2$)的*A*峰与配位数为4的标准样品$NiCr_2O_4$相近，说明KNi中之Ni为4配位，而玻璃DNi100的*A*峰大小与配位数为5的标准样品$KNiPO_4$的相近，说明其中Ni配位数为5。还发现*A*的大小和*C*的大小随Ni的含量而变，其关系见图6-21。而图6-22(a)为KNi玻璃与NS3玻璃($Na_2O$-$2SiO_2$

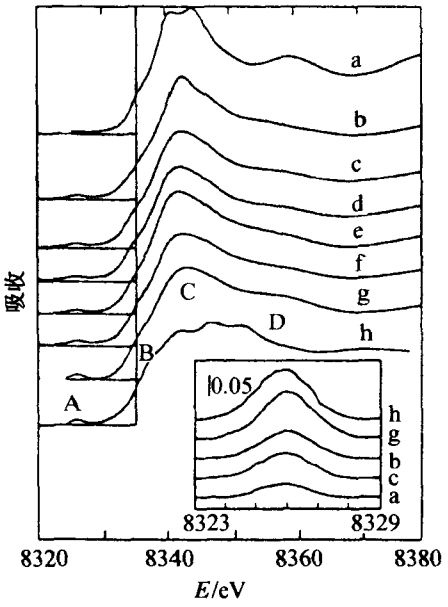



图6-20 几种硅(铝)酸盐玻璃中Ni的K边XANES图。插入图是部分硅(铝)酸盐玻璃边前峰A的放大图(a：$CaNiSi_2O_6$，b：$KNiPO_4$，c：DNi100，d：DNi4，e：NS3，f：NaNi，g：KNi，h：$NiCr_2O_4$)

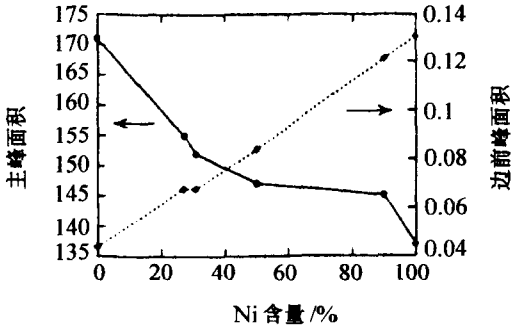



图6-21 图6-20中边前峰A及主峰C的面积随Ni含量的变化曲线

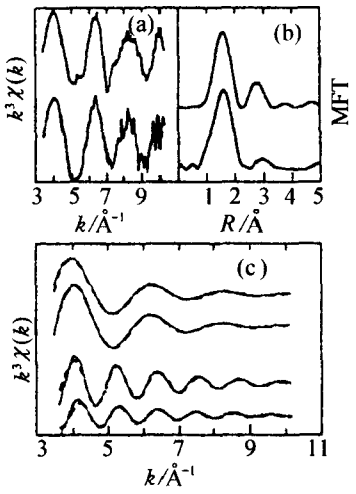



图6-22 (a)是Kni与NS3玻璃的$k^3\chi(k)$，(b)是(a)的傅里叶变换图，(c)是(b)中第一、第二配位峰的滤波及拟合图

含 2wt%Ni)的 $k^3\chi(k)$图，其傅里叶变换在图 6-22(b)中，图中的主峰对应的是氧配位层，滤波拟合图见图 6-22(c)的上部。得到的结构参数列于表 6-1 中，其中还列出了镍的配位数分别为 6、5、4 的三个标准样品的结构参数。从表中数据看出，KNi 中的 Ni 似为四配位，而 NS3 中的 Ni 是与 4.7 个 O 配位。意味着 Ni 有两种配位，4 配位和 5 配位，所得的 $R$ 及配位数皆为它们的权重平均值。$\sigma$ 都不大，说明无序不高。已经知道硅酸盐玻璃中的 Ni 与一般化合物中不同，不是 6 配位的镍，而是不常见的 5 配位。仔细观察图 6-22(b)可发现在近 3 Å 处似还有一个小的配位峰，经研究确定这是一个硅的配位峰。滤波拟合图在图 6-22(c)的下部，拟合得到的结构参数也列入表 6-1。一般认为在玻璃中只有近程有序，但从此可看到，某些玻璃存在着中程有序。比较图6-22(b)中的两条曲线，KNi 的第二配位峰较大，而 NS3 的颇小，对应的配位数为 4 与 1.3，为何会有如此差别？联系到第一配位层的结构，可以推论，只有 4 配位的 Ni 才有可能有第二配位层，而 5 配位的 Ni 因无序较大，不再有确定的第二配位层。在 NS3 中只有部分 Ni 取 4 配位，故其第二配位峰颇小。

**表 6-1　拟合得到的 Ni 的 K 边的结构参数**

| | 样品 | $d_{Ni-O}$/Å | $\Delta\sigma^2$/Å$^2$ | $N$ |
|---|---|---|---|---|
| 标准样品 | $CaNiSi_2O_6$ | 2.07 | 0.0003 | 5.8 |
| | $KNiPO_4$ | 2.01 | 0.0001 | 5.0 |
| | $NiCr_2O_4$ | 1.95 | — | 4.0 |
| 玻　璃 | NS3 | 1.99 | 0.001 | 4.7 |
| | KNi | 1.96 | 0.0006 | 3.8 |
| 第二配位层 | NS3 | 3.33 | 0.005 | 1.3 |
| | KNi | 3.19 | 0.001 | 4.0 |

他们还用 EXAFS 研究过含镍硼酸玻璃中镍的配位数与玻璃颜色的关系。样品($KB_1$、$KB_2$)含 $K_2O$ 分别为 10% 及 35%，含 Ni 均为 2wt%。两个样品的 RSF 见图 6-23，所得结构数据列入表 6-2。可见含 $K_2O$ 低的，峰位移向高 $R$，峰也高，其配位数为 6，玻璃呈绿色。而含 $K_2O$ 高的 Ni 为 4 配位，玻璃为紫色。对含 $K_2O$ 在 10%和 30%之间时，Ni 为 4 配位和 5 配位的混合，玻璃显棕色。仔细观察图 6-23，可见在低 $K_2O$ 含量样品的傅里叶图上还存在两个小的结构峰，说明它也存在着中程有序。

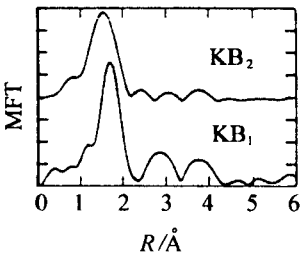



图 6-23　两种含镍硼酸玻璃的傅里叶变换图

**表 6-2　两种不同色玻璃的结构参数**

| 样品 | 含 $K_2O$(%) | $d_{Ni-O}$/Å | $N$ | $\Delta\sigma^2$/Å$^2$ | 颜色 |
|---|---|---|---|---|---|
| $KB_1$ | 10 | 2.05 | 5.7 | 0.001 | 绿 |
| $KB_2$ | 35 | 1.95 | 4.2 | 0.0002 | 紫 |

A. Munoz-Paez 等[24]用 EXAFS 研究了 0.1mol·L$^{-1}$的 $Cr^{3+}$、$Rh^{3+}$、$Ga^{3+}$和 $Zn^{2+}$水溶液中金属离子的水化结构。一般认为，金属离子在水溶液中会形成水化物，由于溶液流动性很大，除第一配位层外不会有距离更远的结构。他们的研究发现并非这么一回事，存在着第

二水化层。图6-24为上列四种溶液滤波以后的第一和第二配位层的$k^2\chi(k)$图。经拟合，第一配位层是由6(0.2)个水分子形成的八面体配位，其配位距离及德拜-瓦楞因子($\Delta\sigma^2$)分别在(1.95 — 2.06)Å ± 0.002Å及0.0032～0.010Å之间，而第二配位层也是由水分子组成，配位数为12±2，配位距离在(3.95 — 4.13)Å ± 0.04Å之间，$\Delta\sigma^2$分别为0.010($Rh^{3+}$)、0.011($Cr^{3+}$)、0.020($Ga^{3+}$)和0.038($Zn^{2+}$)。第二配位层的振幅是与$\Delta\sigma^2$的大小亦即水化物的稳定性有关的。$\Delta\sigma^2$小，水化物稳定，振幅就大。T. Miyanaga等在阿累尼乌斯理论的基础上，利用EXAFS谱定量研究了过渡金属离子水溶液中过渡金属离子水化物的DB因子$\sigma^2$与配体的交换反应速率常数$K_1$间的定量关系。他们引用的Mores位能为：

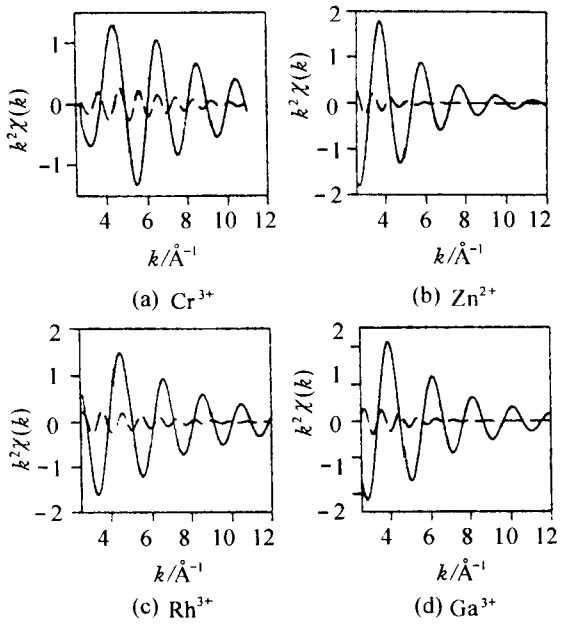



图 6-24 0.1mol·$L^{-1}$水溶液的第一配位层(实线)和第二水化层(虚线)

$$V(x) = D(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}) \quad (6\text{-}39)$$

式中$x$是原子间距离的相对位移，$D$是解离能，$\alpha$是位能宽度参数。依据EXAFS中DB因子的理论处理，用上列$V(x)$，可得：

$$\sigma^2 \propto a^2\hbar/(8\pi\alpha\sqrt{2D}) \quad (6\text{-}40)$$

式中$a$是点阵常数。将Arrhenius理论用于配体交换反应，可有：

$$K_1 = A\exp(-E_a/k_BT) \quad (6\text{-}41)$$

式中$E_a$是活化能，$A$是频率因子。设$E_a$可用$D$近似，设定$\alpha$是常数，则$\sigma^2/a^2$正比例于$1/\sqrt{D}$，则有：

$$(a^2/\sigma^2)^2 = C(\log A - \log K_1) \quad (6\text{-}42)$$

其中$C$为一与温度有关的常数。图6-25为作者从许多金属离子的水溶液的EXAFS求得的$R^2/\sigma^2$及相应的$K_1$作出的$(R^2/\sigma^2)$-$\log K_1$的图，$R$为吸收原子与最近邻原子间距，由此直线求得$C = 0.11$，$A = 10.0$。$A$是一个重要参数，表明与零活化能有关的配体交换反应速率的极大值。

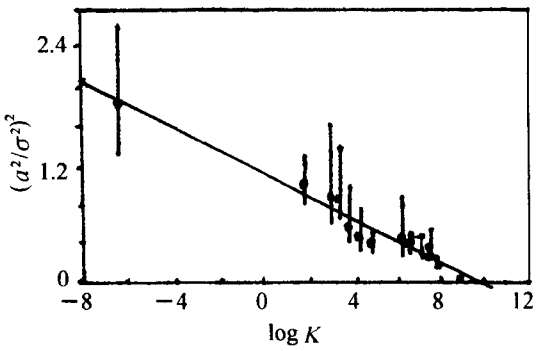



图 6-25 金属离子水溶液的$(R^2/\sigma^2)$-$\log K$图

## 二、催化剂与催化作用

催化剂是石油化工乃至整个化学工业中的重要材料，没有催化剂也就没有现代化工。对

催化剂及催化作用的研究是当前化工及材料科学中的一个重要领域。常用的催化剂是所谓的复相催化剂，是由一种或若干种催化物质高分散在载体上形成的。这些催化物质是以怎样的形态分散在载体上的呢？是单个原子、几个原子形成的原子簇还是微小的晶粒？它们与载体有无相互作用？在催化过程中它又怎样与反应分子相互作用起到催化作用？在起催化作用的过程中它本身又怎样变化？等等一系列的问题都要研究。X 射线粉末衍射、吸附和脱附法、红外光谱等各种方法都被用来作研究。由于催化剂是高分散多元混合物，活性组分常形成不大的原子簇，不存在长程有序，故 X 射线吸收光谱也许可认为是研究催化剂几何结构的最有力工具。利用 X 射线吸收光谱研究催化剂的报告在每两年一次的 X 射线吸收精细结构国际会议上都占很大比例。

经阳离子交换得到的各种分子筛催化剂是一类极重要的固体酸催化剂，广泛用于石油化工中。G. Sanker[25]等曾对用 $Co^{2+}$、$Zn^{2+}$ 取代的 AlPO 系列分子筛 APO-5、APO-36、APO-18 作过系列研究。三种分子筛的骨架结构见图 6-26。$Co^{2+}$ 和 $Zn^{2+}$ 的交换量为 2%。交换中 $Zn^{2+}$ 保持 +2 价不变，而 $Co^{2+}$ 的氧化价会发生变化。测量的是各种交换分子筛中 Co 和 Zn 的 K 边的 EXAFS。在 EXAFS 分析中以已知结构的两种尖晶石 $CoAl_2O_4$ 及 $ZnAl_2O_4$ 作为标准样品，还有磷酸钴和磷酸锌。在 AlPO 的合成中需使用有机模板分子。对保留有这些模板分子的交换后分子筛作 EXAFS 分析发现 $Co^{2+}$ 或 $Zn^{2+}$ 在三种分子筛中的结构，环境（键长和配位数）是近乎相同的，而且和标准样品 $CoAl_2O_4$ 及 $ZnAl_2O_4$ 中的相同（见表 6-3），这说明 AlPO 中的 $Co^{2+}$（高自旋）和 $Zn^{2+}$ 以尖晶石中的状态存在。如果把样品在氧中焙烧，烧去模板分子，则三种分子筛中的 Zn 和 Co 的环境就变得很不相同。从 EXAFS 得到的焙烧后样品的结构参数也列于表 6-3。焙烧中 $Co^{2+}$ 被氧化成 $Co^{3+}$ 如果 $Co^{2+}$ 被全部氧化成 $Co^{3+}$，则在三种分子筛中的配位距离应相同，而现在是不同的，如何解释？很难找到含高自旋 $Co^{3+}$ 的四面体配位的材料作标准样品，在分析中只能假定 $Co^{3+}$ 与 $Fe^{3+}$ 相近，以 $R_{Fe^{3+}-O}$ 作为 $R_{Co^{3+}-O}$ 的近似值，约 1.8 Å。以此为参考可以认为 CoAPO-18 中的 Co 是完全氧化为 +3 价的。而在 CoAPO-5 及 CoAPO-36 中可能是不完全氧化，是部分 $Co^{2+}$ 及部分 $Co^{3+}$ 的混合，或存在有不同配位环境的 $Co^{2+}$。若长时间加热，不会发生进一步的变化。同时进行的红外光谱，还有催化实验、吸附和脱附实验，都认为在 CoAPO-5 中主要存在的是路易斯酸，Brϕnsted 酸较少，故可以认为 CoAPO-5 中的 Co-O 距离是与路易斯酸中心相关的。CoAPO-36 中的 CO-O 的距离在前两者之间，有较 CoAPO-5 更大的 B 酸酸性。在这里，几种情况的配位数均小于 4。对 CoAPO-18，如在 2.04 Å 处加上一个水，则会拟合得更好，说明在 CoAPO-18 中，$Co^{3+}$ 的配位体是由 3 个在 1.83 Å 处的氧与一个 2.04 Å 处的 $H_2O$ 构成的畸变四面体，但对另两个样品不能用加水的办法使拟合得到改善，这说明在那些样品中，$Co^{3+}$ 有着不同的配位环境。由于 $Zn^{2+}$ 在焙烧过程中氧化价不变，电荷补偿是通过连接 Zn 和 P 的

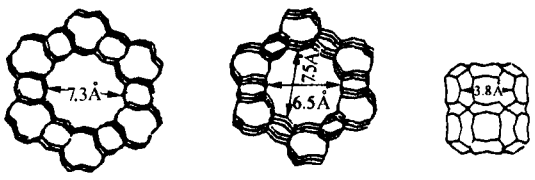


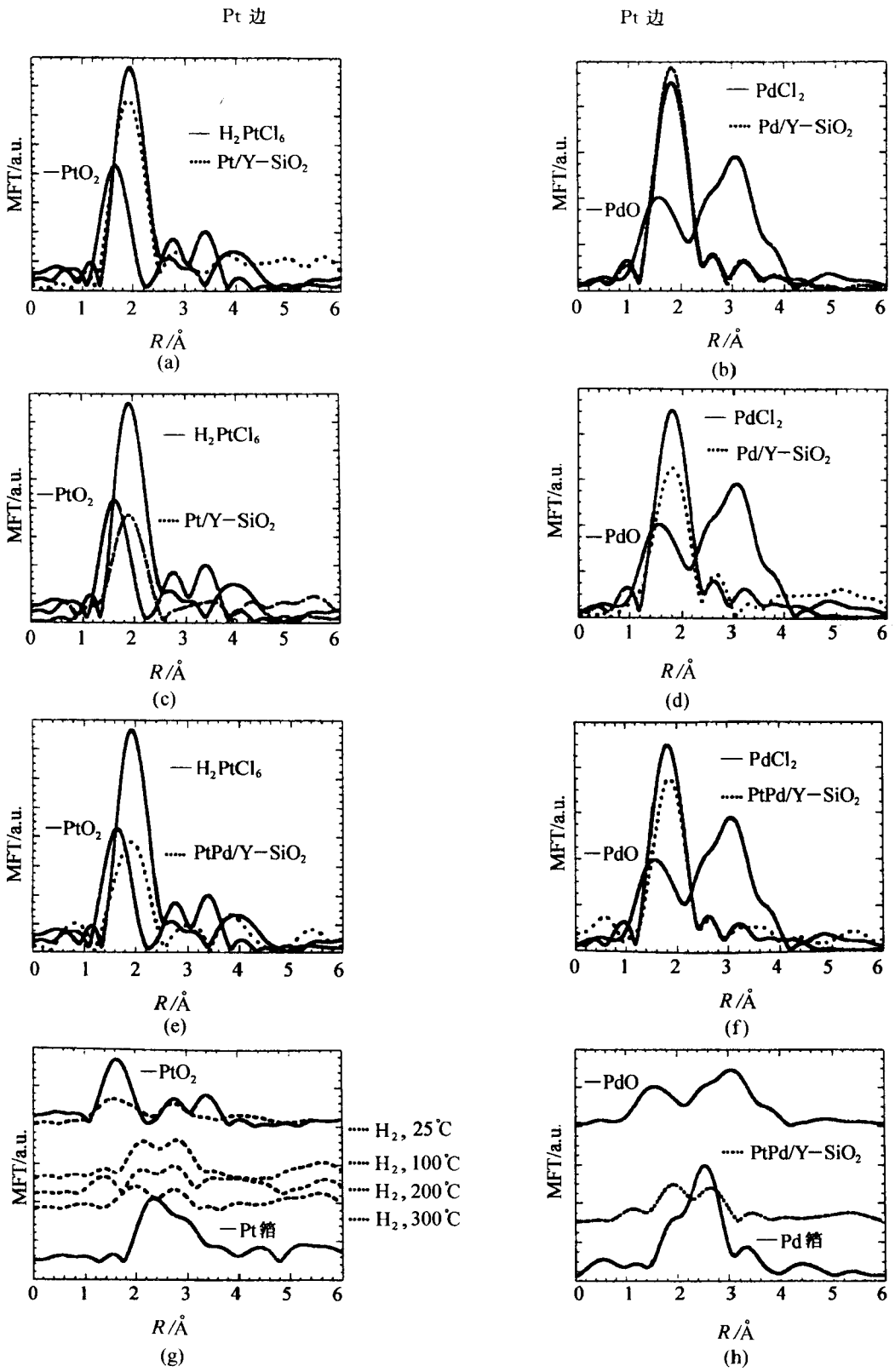

图 6-26　铝磷酸盐中的三种不同类型的骨架结构

表 6-3 催化剂和标准样品的结构参数

| 催化剂状态 | 催化剂代号 | 边 | $N$ | $R$/Å | $2\sigma^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 刚制备 | $CoAl_2O_4$ | Co | 4 | 1.94 | 0.008 |
| | CoAPO-5 | Co | 4.1 | 1.94 | 0.010 |
| | CoAPO-36 | Co | 3.87 | 1.94 | 0.0087 |
| | CoAPO-18 | Co | 3.80 | 1.92 | 0.0085 |
| | $ZnAl_2O_4$ | Zn | 4 | 1.94 | 0.0080 |
| | ZnAPO-36 | Zn | 4.2 | 1.92 | 0.010 |
| | ZnAPO-18 | Zn | 3.94 | 1.92 | 0.0085 |
| 氧气中焙烧后 | CoAPO-5 | Co | 3.6 | 1.92 | 0.0182 |
| | CoAPO-36 | Co | 2.9 | 1.87 | 0.012 |
| | CoAPO-18 | Co | 2.6 | 1.83 | 0.008 |
| | ZnAPO-36 | Zn | 3.8 | 1.90 | 0.0144 |
| | ZnAPO-18 | Zn | 3.6 | 1.89 | 0.0114 |
| 氢气中还原后 | CoAPO-5 | Co | 3.9 | 1.95 | 0.015 |
| | CoAPO-36 | Co | 3.8 | 1.92 | 0.017 |
| | CoAPO-18 | Co | 3.6 | 1.90 | 0.015 |

氧桥上加一个质子得到平衡的，故易生成 B 酸。虽然 ZnAPO-18 及 ZnAPO-36 中 N 及 R 均很接近，但从 IR 知道 ZnAPO-36 中的 OH 振动要比 ZnAPO-18 的弱许多，从表 6-3 中的数据看到 ZnAPO-36 的 DB 因子较大，说明其中有较大的静无序，这是与同时存在 L 酸中心相关的。将 Co 催化剂在氢气中还原，所得结构参数也列在表 6-3 中。可看到所有样品中的 R 及 N 均比焙烧后的大，说明 Co 的氧化态又发生了变化。而 CoAPO-5 的 DB 因子的变化与 ZnAPO-36、ZnAPO-18 的变化不同，后者是增加，前者是减少，这说明 CoAPO-5 中的 B 酸是弱的，从上可得出结论：阳离子的配位环境是与酸中心有关的，原始催化剂中 $Co^{2+}$ 的氧化是在还原中产生 B 酸的必要步骤。

D. Bazin 等[26]用 EXAFS 研究了 Pt-Pd/Y-$SiO_2$ 双金属催化剂在制备过程中的结构变化情况，是与 Pt、Pd 的单组成催化剂对比进行的。催化剂是用 $H_2PtCl_6$ 及 $PdCl_2$ 溶液对 Y-$SiO_2$ 浸渍，然后 100℃干燥 20h，再在 300℃焙烧，最后再用 $H_2$ 还原制得的。各种状态样品的 RSF 图见图 6-27。使用的标准样品有 $H_2PtCl_6$、$PtO_2$、Pt 箔、$PdCl_2$。从图 6-27(a)、(b)可以看到，浸渍干燥样品的 RSF 与 $PtO_2$ 或 PdO 是完全不同的，但与 $H_2PtCl_6$ 或 $PdCl_2$ 相比，除了高度较矮外，其他几乎是相同的，说明 Pt 与 Pd 的近邻结构仍与盐中相同，其第一配位体为 Cl，测得的键长 Pt—Cl 为 2.32Å，Pd—Cl 为 2.31Å，与盐中相同。以上样品经 300℃焙烧后的 RSF 图(图 6-27(c)、(d))与焙烧前比较除高度进一步降低外，峰位等还是相同的。经分析知，金属的配位原子是夹有一定数量氧原子的 Cl 原子层。对于双金属催化剂 PtPd/Y-$SiO_2$ 在浸渍干燥后两种金属分别与 Cl 配位，与单金属时一样，相互间没有作用。300℃焙烧后的 FT 图见图 6-27(e)、(f)，亦和单金属中一样。接下来用 H 活化，则 RSF 图[图 6-27g、h ]发生了大的变化，与原来的完全不同。催化剂中生成了极性键，形成一种 Pt-Pd 双金属原子簇。但如不是在 300℃焙烧，而是在 500℃焙烧，则情况与 300℃焙烧又不同了。两种金


Pt 边
Pt 边
MFT/a.u.
R/Å
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
—PtO2
— H2PtCl6
···· Pt/Y—SiO2
— PdCl2
···· Pd/Y—SiO2
—PdO
···· PtPd/Y—SiO2
···· H2, 25℃
···· H2, 100℃
···· H2, 200℃
···· H2, 300℃
—Pt箔
—Pd箔

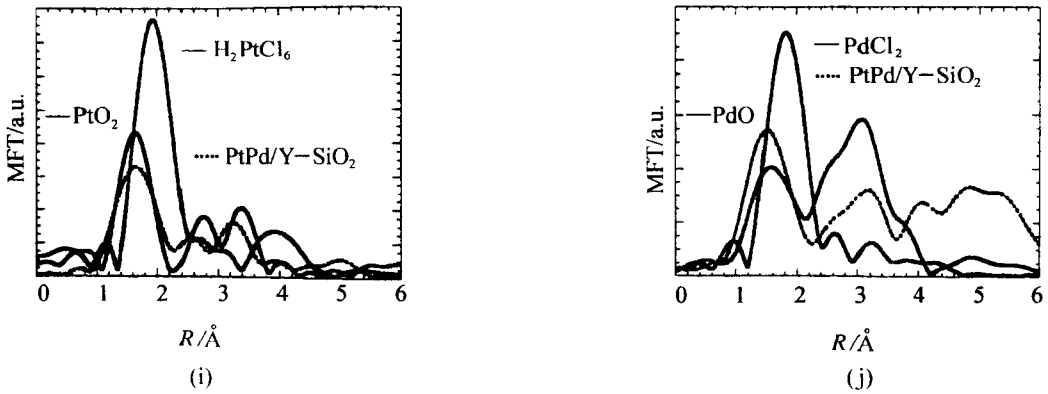



图 6-27 Pt/Y-$SiO_2$:(a)干燥后,(c)300℃焙烧后;Pd/Y-$SiO_2$:(b)干燥后,(d)300℃焙烧后;PtPd/Y-$SiO_2$:(e)Pt $L_3$ 边,(f)Pd K 边;还原后的 PtPd/Y-$SiO_2$:(g)Pt $L_3$ 边,(h)Pd K 边;PtPd/Y-$SiO_2$500℃焙烧后:(i)Pt $L_3$ 边,(j)Pd K 边

属形成的不再是以 Cl 为主、掺有 O 的配位,而完全是氧的配位,从图 6-27(i)、(j)可以看得很清楚,催化剂的峰位与 $PtO_2$ 及 PdO 相符,围绕 Pd 的 O 甚至比 PdO 中更多。它们会导致生成双金属簇。控制制备步骤、生成物的品种数量及簇的大小,是制得合格催化剂的关键步骤,EXAFS 是进行此类研究的极好的工具。

## 三、生物大分子结构研究

讲到生物分子结构的测定,很自然的想到 X 射线单晶衍射,但并非所有生物大分子都能得到适用于单晶分析用的单晶体,而且也存在着此种分子在晶体中的结构和功能与在溶液中的结构和功能有差异的可能性,因而诸如核磁共振、XAFS 等技术也被广泛用来研究生物分子结构。XAFS 技术主要用来研究含金属的生物大分子中金属及其近邻的局部结构。有一些好处,因它可在溶液中进行,其状态很接近它在生物体中的情形;它可省去培养单晶这一复杂的过程;许多生物分子的生物功能只与其局部结构有关,如许多酶的催化作用主要是在它们所含金属原子处发生的,EXAFS 测定的正是这些金属原子周围的局部结构,而 X 射线衍射需要把整个分子的结构都测出来,大量与催化作用不直接有关的部分也要测出来,这不免有些事倍功半;EXAFS 测量的灵敏度很高,曾有在 $10^{-6}mol \cdot L^{-1}$ 的浓度下进行的,用量可以大大减少。下面举几个例子以作说明。

胺氧化酶是一类将胺催化氧化变成醛、过氧化氢和 $NH_3$ 的酶。含 Cu 的胺氧化酶是较有代表性的。一种取自猪血糖的含铜氧化酶分子量达到 190000,由两个分子量相同的亚单位构成,Cu 正是催化活性中心。Scott 等比较了 BPAO 与 $Cu(Imid)_4(NO_3)_2$ 的 EXAFS,在 BPAO 中的 $Cu^{2+}$ 在相距约 0.200nm 处有三四个配位 N 或 O 原子。Knowles 等用更精确的曲面波理论,并且考虑了多重散射,得出更精确的结构。清楚的得出 Cu-O 间距是 0.190nm,而 Cu-N 间距是 0.200nm。此氮是来自于两配位的组氨酸咪唑。除此以外,还在 0.238nm 处存在一个 S 原子,他们推出的结构见图 6-28[27]。

从 EXAFS 得出的结果曾经纠正过单晶衍射得出的错误结果。metallothionein (MT)是

一类普遍存在的蛋白质，它有着存储金属（如Cu，Zn）及解毒两重功能。在其分子中常存在着不只一个、甚至不止一种的金属，已用EXAFS研究过的MT中的金属的成分有$Zn_7$、$Zn_5Cu_2$、$Zn_6Cu_3$、$Cd_7$、$Cd_5Zn_2$、$Ag_{17}$、$Hg_{18}$等。这些金属原子是只和MT中的胱氨酸的硫原子配位的。已证明，有的金属原子间会形成簇。把这些簇放到三维结构中可以部分了解它们是如何调整不同金属的不同含量及如何实现存储金属及解毒这两种功能的。二维核磁共振研究提出了一个$Cd_7$MT的结构，通常的结晶学方法也提出了$Cd_7$MT的结构，但两者有很大的差异，存在矛盾。以后对晶体学数据作过多次精修，所得Cd-S距离对端基S是0.32nm，对桥基S是0.27nm，与一般的0.25nm相去甚远，得到的金属的温度因子达到30左右，这个结果太特殊了，很难为人接受，这也与它们存储金属的作用是不相容的。对溶液和冻干体样品的EXAFS研究的结果是有4个间距为0.253 ± 0.002的S配位体，这与无机的金属硫盐中的金属硫间距没有明显差别，得到了满意的结果。

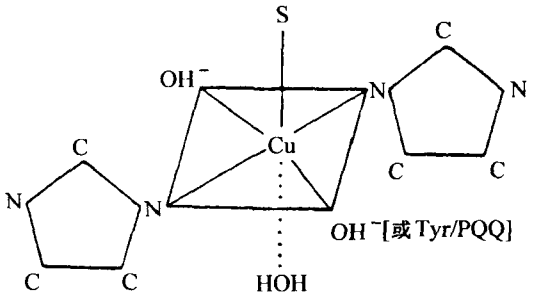


图6-28　一种胺氧化酶中Cu近邻结构的模型

EXAFS也被用来研究生物分子的功能过程。细胞色素氧化酶是呼吸过程中的一个双功能酶，它一有氧化酶的作用，能将$O_2$还原成$H_2O$，包括了一个4个$H^+$及4个$e^-$的过程，有如血红蛋白；二有过氧化酶的作用，能除去氧化还原过程中产生的不需要的过氧化物。其活性部分是由一个Fe和一个Cu构成的双核活性中心。在氧化还原的不同阶段上，其结构是不同的，这种结构与功能的变化过程示意于图6-29。在静止，没有发生作用时，$Fe^{3+}$-$Cu^{2+}$间距为0.375nm，其间有一个硫桥，$R_{Cu-S}$ = 0.218nm ± 0.003nm，比一般的Cu-S间距短些，$R_{Fe-S}$ = 0.260nm ± 0.003nm，Fe—S—Cu键角为103°，与典型的$sp^3$杂化相近，与胱氨酸(cysteine)中S的结构相符。Cu的作用与I型蓝铜蛋白星型花青苷相似，除$R$为0.218nm的Cu—S键外，还有一个长的S配位键（$R$ = 0.284nm ± 0.003nm）及两个N配位（$R$ = 0.197nm）。其中的Fe与met-血红蛋白相似，但用一个长的（$R$ = 0.260nm ± 0.03nm）Fe—S键代替了met-血红蛋白中在中轴点的Fe—O键。若上述起始态遇到$O_2$及电子，则$Fe^{3+}$、$Cu^{2+}$会还原为$Fe^{2+}$及$Cu^+$，S桥与铁断开，$Fe^{2+}$与$O_2$结合，成为$O_2$与CO结合的位置。再进一步，Fe和Cu会再次结合，其间形成一个过氧化桥，$Fe^{2+}$和$Cu^{1+}$又氧化回$Fe^{3+}$和$Cu^{2+}$，此后若得$H^+$和$e^-$，则$O^-$会和$H^+$生成水而脱去，酶回到起始状态，此为氧化酶的功能。但生成的$H_2O$也有可能与$Fe^{3+}$结合则生成所谓的脉动氧化酶。如遇过氧化氢氧化脱水，变成脉动过氧化酶。再以后如遇过氧化氢，则回脉动氧化酶，在其间循环。如果遇到$H^+$和$e^-$，则会回到最初的起始状态。

L. X. Chen等曾用能量色散XAFS时间分辨研究过血红蛋白中在电子转移时形成的中间物的结构。此种电子转移反应是由光引发的。电子从授体转移到受体上，这种转移会受到电子运动和核运动偶合的影响，还受周围分子的影响。形成的中间物的寿命只有几毫秒，故需用时间分辨技术。如用Zn或Mg取代血红蛋白中的$Fe^{3+}$卟啉(P)，受光的激发ZnP或MgP会产生三重态$^3$ZnP或$^3$MgP，此种三重态会将一个电子转移给远处的另一个$Fe^{3+}$P。他

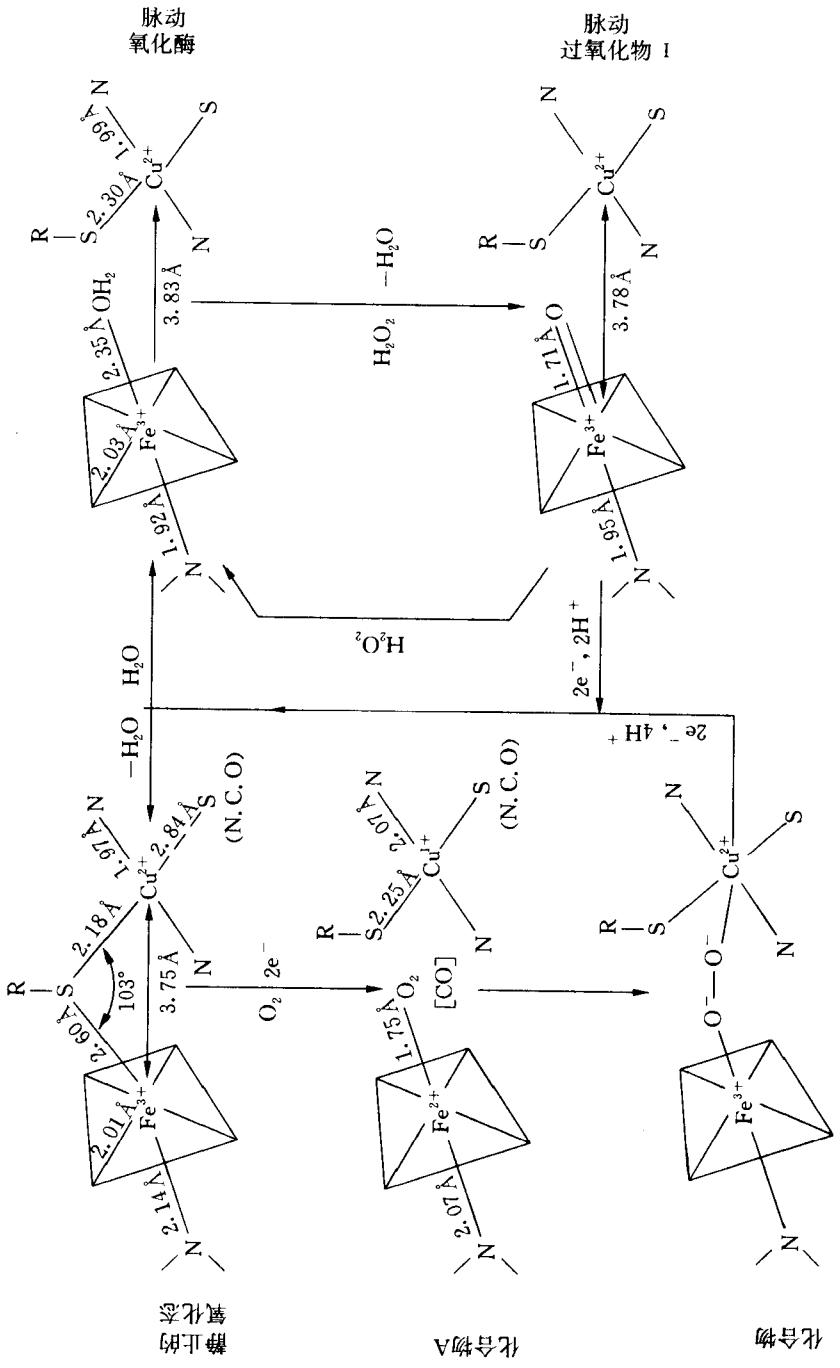
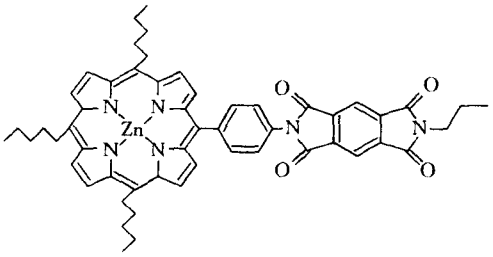
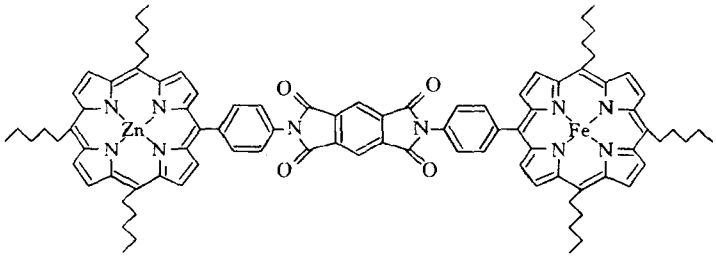



图 6-29 细胞色素氧化酶的氧化还原过程

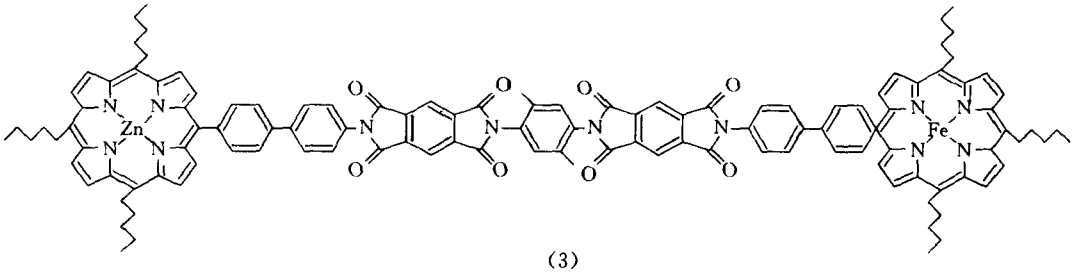
们合成了三个化合物，如图 6-30 所示。用了两种配体，吡啶(Py)及醋酸盐(OAc)。首先通过光的瞬时吸收测出三重态蜕变的时间常数及基态恢复的时间常数。所得数据列于表 6-4 中。可看出 Py 配位的化合物(2)的时间常数特小，只有 6ms，而其他的相差不远，在 15ms 至 20ms 之间。可用化合物(2)中有电子从$^3$ZnP-Py 转移到 $Fe^{3+}$P-Py 上，转变成 $ZnP^+$-Py 及 $Fe^{2+}$P-Py 来解释。(1)、(3)的 Py 配位化合物中无此反应是因为(1)中只有一个 ZnP，无另一个 $Fe^{3+}$P，故电子无转移去处。(3)中虽有另一 $Fe^{3+}$P，但因与$^3$ZnP 相距太远(45 Å)，没形成合适的电子偶合，故也不能发生电子转移反应。以后他们用时间分辨 XAFS 测了化合物(2)在光激发反应开始后 0～5ms、5～10ms 及 10～15ms 三个时间间隔的 XANES 谱，见图 6-31。用常规 XAFS 测量的化合物(2)，参比物铁酞菁($Fe^{2+}$Pc)及 20%$Fe^{2+}$Pc 和 80%(2)构成的混合物的 XANES 也列在图 6-31 中。$Fe^{2+}$Pc 中含有的是 2 价铁，其边前峰的特点是在约 6.5eV 处有一个较大的、较陡的峰。而只含 3 价铁的化合物(2)的边前峰的特点是在约 3eV 处有一个较小的峰。将 $Fe^{2+}$Pc 与(2)组合的谱与(2)的谱相比，在 6.5eV 原来低凹的地方鼓起来了，吸收边也向低能方向移动。将 0～5ms 的谱与化合物(2)的谱相比，两者甚为相近，可以认为在此时段反应还甚少。变化最大的是 5～10ms 的谱，将其与 0～5ms 相比可发



(1)



(2)



(3)

图 6-30　化合物(1)、(2)、(3)的分子结构

**表 6-4 ZnP 三重态蜕变及基态恢复的时间(在 77K)**

| 化合物 | 三重态蜕变 τ/ms @475nm | 基态恢复 τ/ms @560nm |
|---|---|---|
| ZnP(OAc 或 Py) | 20.3±0.1 | 16.7±0.1 |
| (1) + OAc 或 Py | 18.3±0.1 | 17.7±0.1 |
| (2) + OAc | 17.8±0.5 | 15.8±0.2 |
| (2) + Py | 5.6±0.1 | 7.9±0.2 |
| (3) + OAc | 15.9±0.1 | 14.2±0.5 |
| (3) + Py | 15.5±0.1 | 19.0±0.7 |

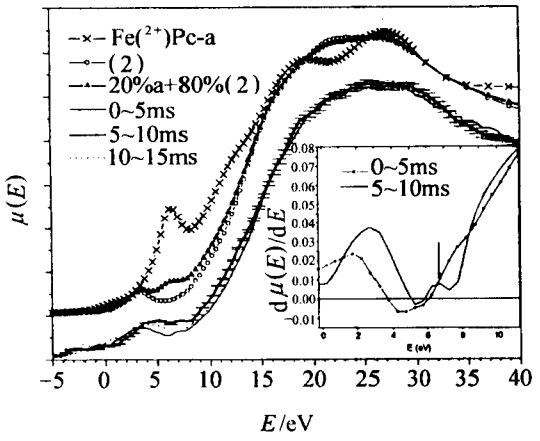



图 6-31 各样品的 Fe K 边 XANES 谱

现边前原来低凹处现在鼓起来了,吸收边也向低能移动。它们两者的差别与(2)和混合物的差别甚为相似。可以认为在反应 5～10ms 后的样品中已有了被还原的 $Fe^{2+}$,也即发生了电子转移,同时也还有未被还原的 $Fe^{3+}$。对于 $Fe^{2+}$,正电荷较 $Fe^{3+}$ 中少,激发其中电子所需的能量就较少,故吸收边会移向低能。6.5eV 处的边前峰是 $1s\rightarrow p_z$ 的跃迁,而 3eV 处的小峰是 1s→3d 的跃迁,此峰是偶极禁止的,但是四极允许的。2 价 Fe 是四方平面配位,属中心对称,1s→3d 跃迁是禁止的,在 3eV 处没有峰。而 3 价 Fe 是四方锥的非中心对称配位,此时 3d 与 4p 有一定程度的混合,故 1s→3d 的跃迁有一定程度的允许,在 3eV 处就出现了小峰。从此可见,XANES 的边前特点既可用来研究吸收原子的电子态,也可研究其配位状况。在血红蛋白中,电子转移反应既改变了铁的氧化价,也改变了它的配位结构。

## 四、表面与吸附结构

有许多材料,我们实际上用到的只是它的表面,人们也认识到材料的表面结构和性质又常和它的体相结构是不同的,因而材料的表面结构和表面性质成为一个重要的研究领域。发展了许多研究表面的方法,如光电子能谱、低能电子衍射、电子显微镜等。如要探知无长程有序表面的结构,EXAFS 也许是最好的方法。

表面 EXAFS 最早是用探测俄歇电子来达到的,但这需要在超高真空中进行,条件要求高,以后发展的掠入射荧光法不需真空,使用得越来越多,当然对于轻元素的探测还是需要真空的。

几乎可以说在任何一个实用表面都存在着吸附,因此了解表面吸附是研究表面结构和性能的重要内容,在催化作用中吸附更是催化过程的必经步骤,这可说明为什么研究表面吸附是众多科学家和技术工程人员感兴趣的问题。在研究吸附中,常用的同步辐射是线偏振的,要知道 EXAFS 信号的强弱是与形成该信号的配位原子的所在方位与入射 X 射线电矢量振动方向的相对关系有关的。若某一配位原子与中央吸收原子的连结线(且称其为配位键)与电矢量振动方向是平行的,则由此配位散射原子引起的 EXAFS 信号就强;若连线与电矢量方向垂直,则此配位原子引起的 EXAFS 信号就弱。若入射光束以与样品表面近平行

的方向入射，则电矢量是与样品表面近垂直的，与样品表面垂直的配位键会引起强振动；若入射光束以与样品表面近垂直的方向入射，则电矢量是与样品表面近平行的，与样品表面平行的配位键会引起强振动，常利用这一性质来研究分子在表面的吸附是站着的还是躺着的。S. Yagi[28]就用偏振光研究过 $CS_2$ 在 Cu(1 1 1)及 Cu(1 0 0)面上的吸附状态。用荧光法测量了S的K边，所得EXAFS及其傅里叶变换图见图6-32，若 $\theta$ 角为15°，即以与表面近平行方向入射，只有一个大的配位峰，经分析是为S-Cu配位。如 $\theta$ 角为90°，垂直入射，在RSF图上没有高峰，但却有三个矮的配位峰，分别与S-C、S-Cu及S-S对应。从以上可得出，$CS_2$ 分子应是平躺在Cu的表面，此时S—Cu键与表面近垂直，而S—C及S—S键是与表面近平行的。正因为如此，S-Cu配位峰在 $\theta = 15°$ 时很大，而在 $\theta = 90°$ 时要小许多，而S-S及S-C配位峰是 $\theta = 90°$ 时较大。$CS_2$ 吸附在Cu表面的什么位置上呢？是在由 $n$ 个原子圈成的小孔中，还是在两个原子之间的桥位，还是被一个Cu原子顶着的顶位呢？在不同的位置，在两种 $\theta$ 角入射情况下得到的配位数 $N^*$ 是不同的，他们以 $N^*(90°)/N^*(15°)$ 作为判据，从理论上算出各种可能吸附位的 $N^*(90°)/N^*(15°)$ 与实测值进行比较。发现，一个S是吸附在由多个Cu原子围成的孔中(对Cu(1 1 1)是三个Cu原子围成的孔，而对Cu(1 0 0)是由四个Cu原子围成的孔)，另一个S吸附在两个Cu原子之间的桥位上，这种不对称吸附结构可有最佳拟合。此时 $N^*(90°)/N^*(15°)$ 对Cu(1 1 1)是0.322，对Cu(1 0 0)是0.651，与实验值0.30 ± 0.03(对Cu(1 1 1))及0.64 ± 0.06(对Cu(1 0 0))吻合良好。在孔中的S与相邻Cu原子之间的距离为2.26Å，桥位的硫与相邻Cu原子间的距离为2.32Å，实测值没能将它们分开，而是得到一个在它们之间的平均值。推得的结构状况见图6-33。

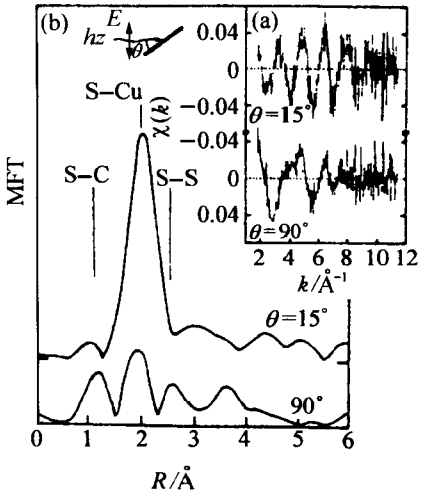



图6-32　(a) $CS_2$/Cu(1 1 1)的S K边EXAFS和(b) $k^2\chi(k)$ 的傅里叶变换图

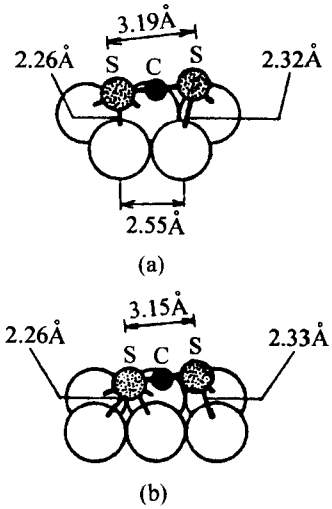



图6-33　(a) Cu(1 1 1)和(b)Cu(1 0 0)上吸附 $CS_2$ 的结构模型

已经知道磁性薄膜的磁性质是各向异性的，磁性多层膜的性质与其结构特征有关，像Fe/Cu/Fe这样的在两个铁磁耦合的膜的中间插入一个非磁性的Cu膜的结构是特别有趣的，因为Cu层厚度的变化会改变两个铁磁层间的耦合性质，会使它从铁磁性变为反铁磁性。M. K. McManus[29]用XAFS研究过此类多层膜的结构。他用分子束外延的方法制备了

一个在 Cu 中间插入一个 Cr 膜的多层膜，其结构为 Ag(0 0 1)/8.7Fe/3Cu/6Cr/3Cu/5Fe/10Au。元素符号前的数字表示膜厚是多少个原子层。Ag(0 0 1)是底板，最外面 10 层 Au 是使表面钝化。体相的立方体心的 Cr 是弱铁磁性，但如变成小的原子簇或薄膜，磁性会大大加强。他们测量了 Cr、Fe、Cu 三种元素的 XAFS，用的是掠入射荧光探测法。掠射角为 0.75 临界角。使用偏振的入射光，使电矢量与表面平行所得的三种元素的 XANES 分别列于图 6-34，EXAFS 谱及相应的傅里叶变换图列于图 6-35，均同时列入相应的块体标准样品的谱。从图上看出 Cr、Fe 二元素的 XANES 及 EXAFS 均与块体的相近，可推断结构似仍为立方体心，但从 EXAFS 得到的 $R_1$ 和 $R_2$ 进一步算出的晶胞参数却已不相等，虽然相差不大，只差百分之一二而已，但已说明结构已从立方体心转变为四方体心。对 Fe，$c$ 小于 $a$，而对 Cr，$c$ 大于 $a$。Cu 元素的 XANES 谱与块体时的已很不相同，到与 Fe、Cr 的有点相似。从 EXAFS 图上也看到此种相似，说明 Cu 已不是体相的立方面心结构，也成为四方体心结构了。之所以会造成这种结构畸变是因为薄膜生成时，其排列会受到衬底表面结构的影响。衬底表面成为一个模板，外延上去的材料要按衬底的点阵进行生长，但原子的体积是不易改变的，故在垂直于表面方向上的晶胞边长就要发生变化。界面上的应变使结构发生了变化，从而改变了多层膜的磁性质。

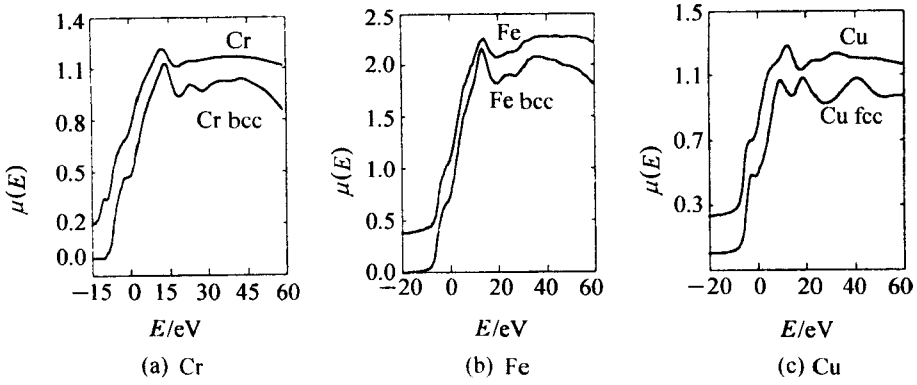



图 6-34 Cr、Fe 和 Cu 及它们的块体的 XANES 谱(bcc 表示立方体心，fcc 表示立方面心)

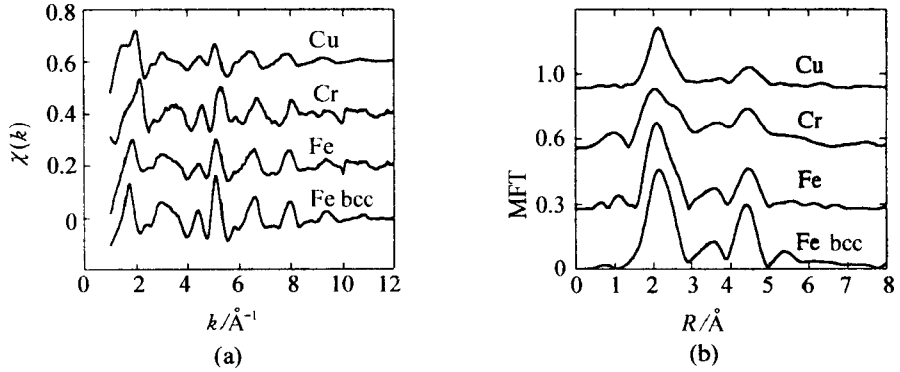
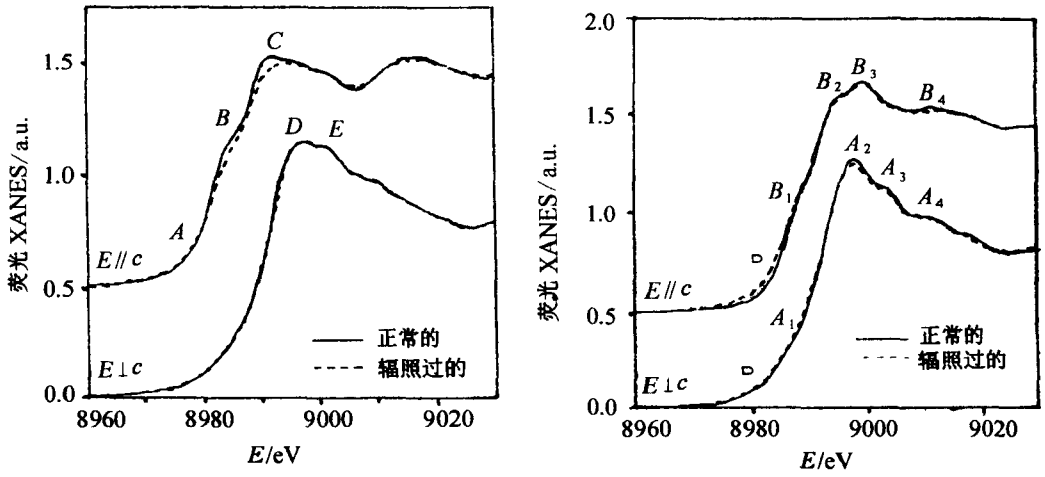



图 6-35 (a) Cu、Cr 和 Fe 和块体 Fe 的 EXAFS 谱及(b)它们的 FT 图

## 五、缺陷与杂质的结构

A. P. Menushenkov 等[30]用偏振的同步 X 射线 XAFS 研究了被 $He^+$ 轰击后的高温超导体 $Nd_{1.85}Ce_{0.5}CuO_4$(NCCO,电子型)与 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$(YBCO,空穴型)的结构缺陷及和性能的关系。两个样品均是做在 $SrTiO_3$(1 0 0)底板上的外延薄膜,厚度约为 100nm,$c$ 轴与底板平行。$He^+$ 轰击前它们的 $T_c$ 分别为 23K(NCCO)及 91K(YBCO),但辐照后 $T_c$ 大大降低,超导性被破坏。一般认为这些类型的超导体中与 $a$-$b$ 面平行的 $CuO_2$ 面是决定超导性的。作者用偏振的同步辐射光,使电矢量 $E \parallel c$ 或 $E \perp c$ 测量了 Cu 的 K 吸收边光谱,前者用来探测与 $c$ 轴平行的 Nd(Ce)-O(2)链或 Cu(1)-O(4)-Cu(2)链的变化,而后者用来探测 $CuO_2$ 面的结构变化。其实验 XANES 谱见图 6-36。对 NCCO,在 $E \perp c$ 时,不论是 XANES 或 EXAFS,在辐照前后都无明显的变化,说明在 $CuO_2$ 平面上没有明显的电子结构及配位结构的变化。而在 $E \parallel c$ 时情况就比较复杂,辐照后样品的 Cu-O(2)间距缩短了 0.008nm,不论是 Cu-Nd 或 Cu-O(2)配位,其热因子 $\sigma$ 均变大,说明辐照增加了无序程度。Cu-O(2)间距的变化同样可从图 6-36(a)中 XANES 中主峰 $C$ 的移动得出。XANES 中肩峰 $B$ 的变小说明 $Cu^+$ 有减少,这说明辐照后在 Cu-O-Nd(Ce)链中有了电荷分布的变化,可得出由它导致的位能变化会导致超导性的丧失。对 YBCO,不论是 $E \parallel c$ 或 $E \perp c$,在辐照前后 EXAFS 和 XANES 均有变化。在 $E \perp c$ 时,辐照前后的 Cu-O 配位的对称性及间距基本是相同的,但振幅减小,配位数从 10.0 变为 8.4,由此估算出 O 的浓度从 6.9 降低到 6.2。在 $E \parallel c$ 的 XANES 中,从肩峰 $B_1$ 的变化可得出 O(1)有缺位。两个结论是一致的,这对超导性能的影响也是公认的。对 $E \parallel c$ 的 EXAFS,从滤波图上存在的拍可以得出 O(4)是无序的,这导致 Cu(1)-O(4)-Cu(2)链上电荷密度的变化。从以上可看出不论在 NCCO 或 YBCO 中,即使在 $CuO_2$ 平面中,电子结构及配位结构均无变化,但 Nd(Ce)-O(2)链或 Cu(1)-O(4)-Cu(2)链中电荷密度的变化同样会导致超导性的改变。




(a) 没被 $He^+$ 辐射过及被辐射过的 NCCO 的 Cu K 边 XANES 谱

(b) 没被 $He^+$ 辐射过及被辐射过的 YBCO 的 Cu K 边 XANES 谱

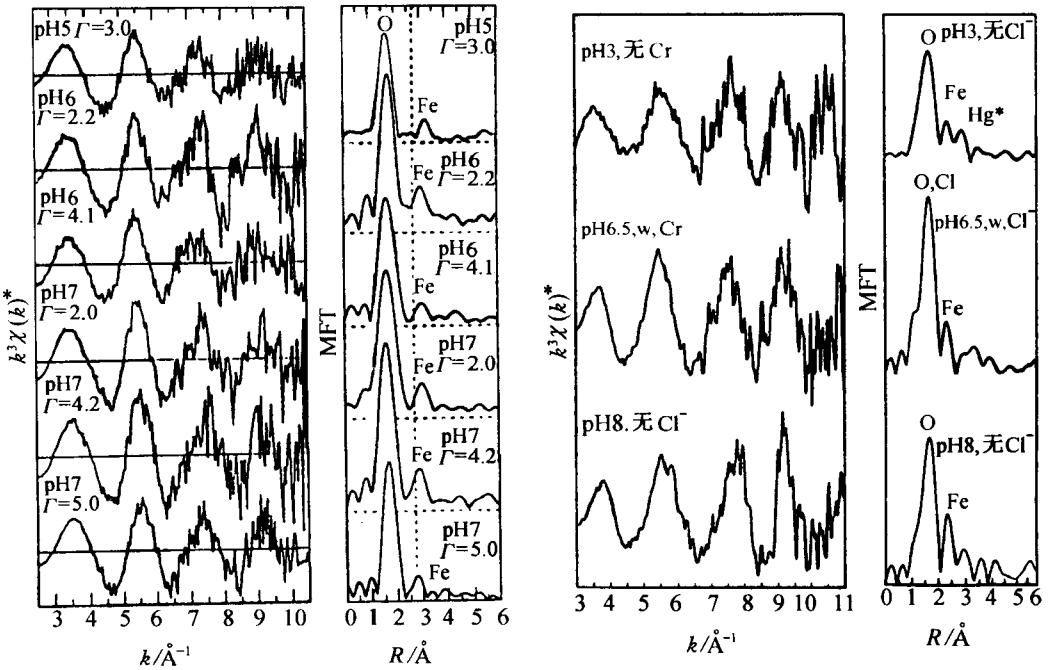
图 6-36　Cu K 边的 XANES 谱

S. Schuppler 等[31]用 XAFS 研究过 Si 掺杂的 GaAs 中 Si 形成的点缺陷的结构情况。在半导体中活性电子会因掺杂浓度的增加而失活，在 Si 掺 GaAs 中此一问题特别严重。Si 是两性的，它既可以占据 n 型的 Ga 的位置($Si_{Ga}$)也可占据 p 型的 As 的位置($Si_{As}$)，故电子失活是因受体 Si 原子捕获自由电子载流子造成的。用 NEXAFS 测定了占据 p 型 As 位置的 Si 原子的上限浓度，它只能造成一半的失活电子，又用 EXAFS 确定了另一半载流子失活的缺陷。将模型系统 $Si_xGe_{1-x}$($x=0.03$，0.20 和 0.50) 和高 Si 掺杂的 GaAs 系统进行比较，发现了一种中性的二聚体 $Si_{Ga}$-$Si_{As}$缺陷及另一种小的 $Si_n$ 原子簇。这两个点缺陷的相对浓度以及两个单点缺陷($Si_{Ga}$及 $Si_{As}$)是决定于总的掺入的 Si 量及生长中的 GaAs 表面的取向的。

## 六、环境和地球化学

人类生存对环境与地球造成影响，反过来又严重影响着人类的生存，人们对此点已有认识，因而对环境的研究也就越来越广泛和越来越深入。利用 XAFS 对环境进行研究的报告近年有明显的增加，主要是用来研究各种情况下的环境污染，包括核污染，特别是金属在环境中的存在形态、变化及输运。重金属的毒性是与其存在的化学结构形态有关的。J. R. Bargar[32]研究了重金属离子 $Pb^{2+}$和 $Hg^{2+}$在有无 $Cl^-$离子及不同 pH 条件下在氧化物(α-FeOOH)表面的吸附。用的是湿样品，在斯坦福同步辐射实验室 6-2 和 4-3 光束线上做的 EXAFS 实验见图 6-37(a)，可明显看到两个配位峰。对于溶液中含 $Cl^-$的 $Pb^{2+}$，第一层 O 配位的 $R$ 为 2.3 Å 左右，配位数在 2 至 3，为畸变的三角锥配位。第二配位层为 Fe，有两种配位距离。对高 pH 样品，$R$ 为 3.3 Å，表明 $Pb^{2+}$吸附在 FeO 八面体的棱上。而对应低 pH，$R$ 为 3.86 Å，表明 $Pb^{2+}$吸附在 FeO 八面体的角上。当 pH 在 5～7 之间时，可能出现一种 $R$，也可能两种 $R$ 都出现。对从不含 $Cl^-$的样品的研究得出，$R_{Pb-Fe}$只有 3.3 Å 一种，说明约 3.9 Å 的较大的 $R_{Pb-Fe}$是与 $Cl^-$有关的。但为何不能找到 $Cl^-$配位？对比作了 Pb(OH)Cl 的 EXAFS。Pb 在此也是三角锥配位，也不能检出 $Cl^-$的配位峰，是因 $Cl^-$的无序较大及溶剂水分子干扰所致。从以上可推出，除了形成 Pb-O-Fe 以外，还生成 Pb-Cl-Fe。对于 $Hg^{2+}$，见图 6-37(b)，不论有无 $Cl^-$，第一配位层 $R_{Hg-O}$均为 2.07，第二配位层的 $R_{Hg-Fe}$的在 2.83～2.95 之间，差别不大。在有 $Cl^-$时多了 $R_{Hg-Cl}$为 2.33 Å，但 $R_{Hg-Fe}$无大变化，说明 Cl 不是代替 O 插入 Hg-Fe 之间，而是形成 Cl-Hg-O-Fe 的结构。由于几种成键的配位数都小，说明配位是单齿的，弯曲的线形结构，Fe-O-Hg 之夹角接近 113°。从上可见 $Pb^{2+}$及 $Hg^{2+}$在氧化物表面的吸附结构不论有无 $Cl^-$都是不同的。G. Surret 等[33]用 EXAFS 等手段研究了来自于土壤、泥煤、污泥及南极等的多种腐殖质和棕黄酸(fulric acid)。腐殖质能集中重金属，减少其流动性，这主要是通过金属离子与腐殖质中的羧基及酚基上的氧络合达到的。这些含氧基团可能是水杨酸中的。腐殖酸中的 N 和 S 也可能起与金属离子结合的作用。发现，在高络合率时($10meq \cdot g^{-1}$)，各种样品的 EXAFS 谱相近，这说明这些不同来源的腐殖质所含的主要的功能团是羧基与酚基。一个金属离子一般均与二三个羧基或苯酚基团络合，成为腐殖分子间的连接桥。在低络合率时，某些键合位置是与金属离子的种类及腐殖质来源有关的，形成的不同络合离子的相对含量可通过参比谱的线性组合来测定。

含铬的污水污泥是电镀、抛光等工业造成的对环境的污染，在水泥中也含有铬。已经知道，6 价的铬(如 $CrO_4^{2-}$)毒性极大，而且极易溶于水，大的流动性增加了它为害的严重性。而

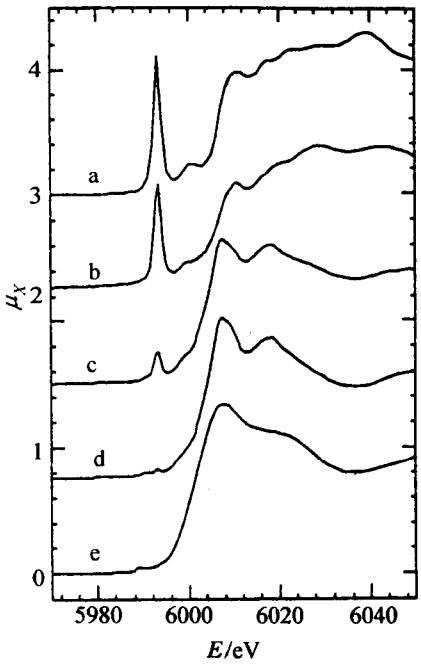



(a) Pb(II)样品的 EXAFS 及 FT 图　　(b) Hg(II)样品的 EXAFS 及 FT 图

(Γ 是吸附密度，单位为 μmole · m$^{-2}$)

图 6-37　$Pb^{2+}$、$Hg^{2+}$在氧化物表面的吸附

三价的铬($Cr^{3+}$)则毒性较小，而且它的化合物不易溶于水，不易迁移，危害较小。S. Bajt[21]用 XAFS 研究过污物中铬的存在形式及鉴别方法，不论是 EXAFS 或 XANES 都能很好的区别这两者，而且还能定量的测定两者的比例。Bajt 配了三个样品，一个矿渣(mix #1)，一个是水泥(mix #3)，再一个是矿渣、水泥及烟灰的混合物(mix #2)。另用了两个标准参比样，含有 6 价铬的 $K_2CrO_4$ 及含有 3 价铬的 CrOOH。表6-5 中列出了从 EXAFS 谱拟合得到的结构参数，从参比样的数据看出 $Cr^{6+}$-O 及 $Cr^{3+}$-O 的间距各为 0.165 及 0.198nm，差别相当大。前者是 4 配位，后者是 6 配位。mix #3 及 mix #1 的数据十分接近 $K_2CrO_4$ 及 CrOOH，说明水泥中的 Cr 以 $Cr^{6+}$存在，而矿渣中的 Cr 以 $Cr^{3+}$存在。对于 mix #2，得到了两个不同的键长与相应的配位数，两个键长与 $Cr^{6+}$—O 及 $Cr^{3+}$—O 的相符，从配位数的关系可估计 mix #2 是由 25% 的 $Cr^{6+}$及 75%的 $Cr^{3+}$组成。从上可知，水泥中的 Cr 是危险的 6 价 Cr，但如加入矿渣，则就会将其还原至 $Cr^{3+}$，变得较少毒性也不易迁移，图 6-38 是上述五个样品的 XANES 谱，谱的变化是很明显的。




a：$Cr^{6+}$参比样 $K_2CrO_4$，

b～d：三种分析样品，

e：$Cr^{3+}$参比样 CrOOH

图 6-38　Cr 的 K 边 XANES

表 6-5 含铬污物的 EXAFS 分析结果

| 样品 | $N(\pm 25\%)$ | $R(\pm 0.002)$nm |
|---|---|---|
| $K_2CrO_4$ | 4.90 | 0.165 |
| Mix#3 | 5.40 | 0.166 |
| Mix#2 | 1.31, 4.93 | 0.165, 0.198 |
| Mix#1 | 6.46 | 0.198 |
| CrOOH | 6.21 | 0.198 |

## 七、用 XANES 作不同价态元素的定量分析

已经知道边前区的峰或吸收边的位置是与吸收原子的外层空轨道或其氧化价有关的。表 6-6 中列出了 Mn、Fe、Co 氧化价变化时，吸收峰位置变化的情况，氧化价改变 1，吸收边位置约改变 3～4eV。不同价锰离子的 XANES 谱的吸收边位置及形状随氧化价变化的情况见图 6-8(b)。对一定氧化价的阳离子，其吸收边位置还受配位阴离子种类的影响，图 6-39 是 $Mn^{2+}$ 的不同阴离子化合物吸收峰位置的变化情况。S. Bajt 等[34]发现，对于 3d 元素的 K 边 XANES，在边前区总有一个小峰，这与电子从 1s 到 3d 的跃迁相对应，此峰的能量位置与吸收原子的价态有关，可以用来测定吸收原子的价态。他认为对应 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 的混合样，此小峰的位置与两者的相对量有关。先测出若干个已知 $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$ 比值的样品的 XANES 边前峰的位置 $E$(eV)，作 $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$-$E$ 的图，以为未知样品的校正曲线。他们用此方法分析了变质的磁铁矿、Matin 陨石中的硅酸盐和氧化物中包含的铁。长石中含有

表 6-6 吸收边位置随氧化价的变化

| 化合物 | 阳离子氧化价 | 主吸收峰位置/eV | 能量差/eV |
|---|---|---|---|
| MnO | 2 | 16.0 | |
| $Mn_3O_4$ | 2, 3 | 20.3 | 4.3 |
| $MnO_2$ | 4 | 23.6 | 3.3 |
| FeO | 2 | 16.1 | |
| $Fe_3O_4$ | 2, 3 | 19.3 | 3.2 |
| $Fe_2O_3$ | 3 | 21.9 | 2.6 |
| CoO | 2 | 16.7 | |
| $Co_3O_4$ | 2, 3 | 19.8 | 3.1 |

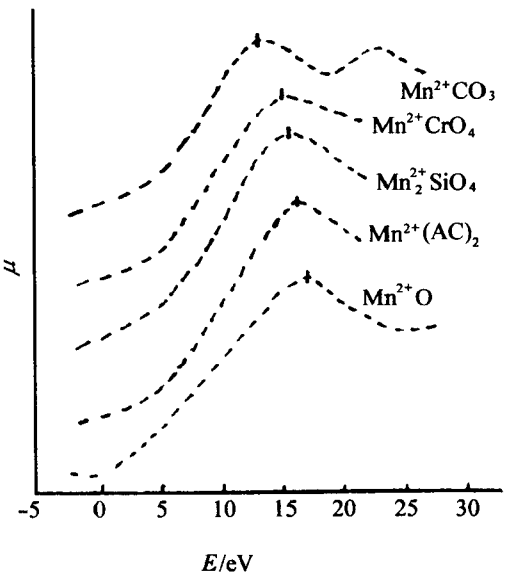



图 6-39 各种不同阴离子的 $Mn^+$ 化合物的 MnK 边 XANES 谱

的铁较镁铁矿中的铁有更多的是三价的。这一方法有很大的地质化学的重要性。在前段关于$Cr^{3+}$和$Cr^{6+}$的例子中，他认为图6-38中边前峰高度的变化与$Cr^{6+}$及$Cr^{3+}$的相对含量有明显的定量关系，可用来作定量测定。

硅酸盐玻璃中的Si一般都是四配位，但也有部分形成八面体六配位的。李迪恩等[35]发现XANES部分有两个峰是与这两种配位相联系的，这两种配位相对量的变化会使这两个峰的相对高度发生变化，因此他们就利用这两个峰的相对高度来测定这两种配位的相对含量。

## 第五节　XAFS的一些发展

本节将主要介绍EXAFS的一些近期发展及一些未包括在前面已介绍内容中的一些特殊技术与应用。

### 一、X射线发射光谱与非弹性散射[36, 37]

过去，X射线吸收精细结构指的是X射线吸收谱上的结构，即使是荧光XAFS或电子产率XAFS，也是通过对某种波长荧光辐射强度或电子流强度的测定来间接测定吸收的大小的，其主要用途是用来研究吸收原子周围的局域结构，包括几何结构与电子结构。而现在它包括的领域是所有因吸收而引起的精细结构，即除了吸收谱以外，还包括在继发的弛豫过程中所发生的各种发射光子或发射电子的二级现象，也即各种共振的或非共振的发射光谱或荧光光谱、非弹性散射、拉曼散射等各种光谱。这些光谱主要用来研究原子或分子的电子结构，也用来研究吸附、缺位及磁结构等。如共振荧光光谱，要测定各种荧光光子的能量，用来研究外层电子结构、原子内的多重耦合效应及原子间的杂化；从光谱中弹性和非弹性组元的多少推知该种元素是以离子型还是共价型存在；研究吸附层、界面及体相性质；利用偏振共振发射谱及它的各向异性可研究轨道组元、化学键取向和分子轨道的对称性等；再如用线偏振同步辐射作激发，则可依其角度分布来研究无序系统，如分子气体等。

### 二、联合在位测量与复合光谱

一种实验技术是从一个角度来研究和表征被研究对象的。为了完整的认识对象，常常同时用几种技术来进行研究。在用各种实验技术进行依次测量时，存在着样品发生变化或样品不能重复的可能性，不同技术得到的数据有时会不那么吻合，如要进行动态研究，则更难保证动态过程的完全重复，以及两次测量确是在过程的同一瞬间。因而，如何在同一样品上在同一时候同时进行几种技术的测量（联合在位测量）分别得到几个完全可比较的实验谱或在一个谱上得到两种或几种信息（复合光谱）的技术的发展，成为人们感兴趣的题目。经常与XAFS联合应用的实验技术有X射线粉末衍射（XPD）、X射线光电子能谱（XPS）及热分析技术（DTA，DSC）等。XAFS-XPD的联合装置在前一章中已有介绍，见图5-33。图6-40中所示的是一种XAFS-XPS联合装置。安装了多种探测器，可进行透射、荧光、总电子产额及

俄歇电子等多种测量。

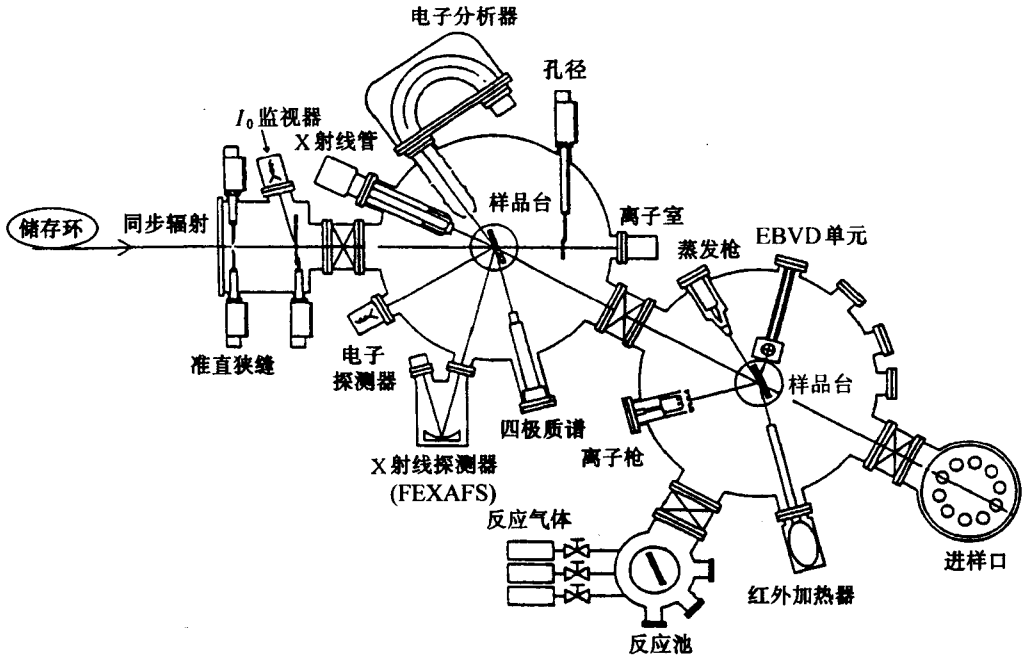
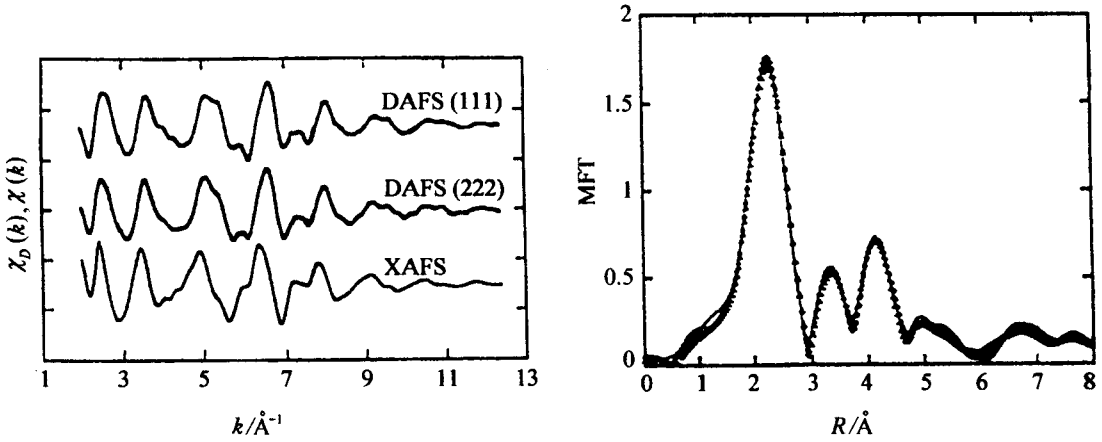



图 6-40 XAFS-XPS 联合装置图解

目前最受重视的复合光谱是衍射反常散射精细结构 DAFS(diffraction anomalous fine structure),它把 X 射线衍射和 XAFS 结合在一个谱上。这也已在 X 射线衍射章中作了介绍。在图 5-34 中列出了 Cu(1 1 1)及 Cu(2 2 2)的 DFAS 谱,同时作的 XAFS 谱也并列作对比。现将从图 5-34 处理得到的 $\chi_D(k)$及 $\chi(k)$及傅里叶变换得到的径向结构函数图列于图 6-41 中。从图 6-41(a)看到 $\chi_D(k)$和 $\chi(k)$的主要特点是一样的,但略有差异,说明 $\chi_D(k)$和




(a) 从图 5-34 的 DAFS 和 XAFS 谱得到的 $\chi_D(k)$及 $\chi$(k)

(b) 径向结构函数图

图 6-41 DAFS 谱与 XAFS 谱的比较

χ(k)间有一点位相差，但傅里叶变换后变得几乎是完全相同的了，可见从 DAFS 与 XAFS 得到的结果是相同的。

这种从一个谱上同时得到两种信息的实验方法还可有光声 EXAFS 及驻波 XAFS 等。图 6-42 中列出的是苯的非弹性散射谱[38]。使用的入射 X 射线的能量约为 7keV，图上的横坐标是入射与散射 X 射线光子的能量差，此能量差即为使电子激发的能量。谱上包括了康普顿散射谱与拉曼散射谱，可见在拉曼散射谱上重叠了碳的 K 边 XAFS 谱。用此方法可以用硬 X 射线研究低 $Z$ 元素的 XAFS。

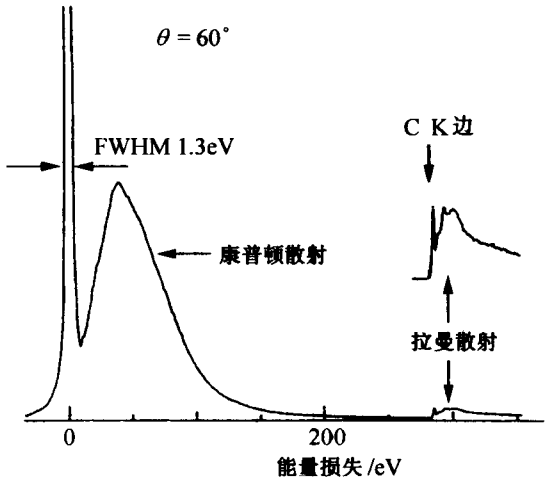



图 6-42　苯的非弹性散射谱

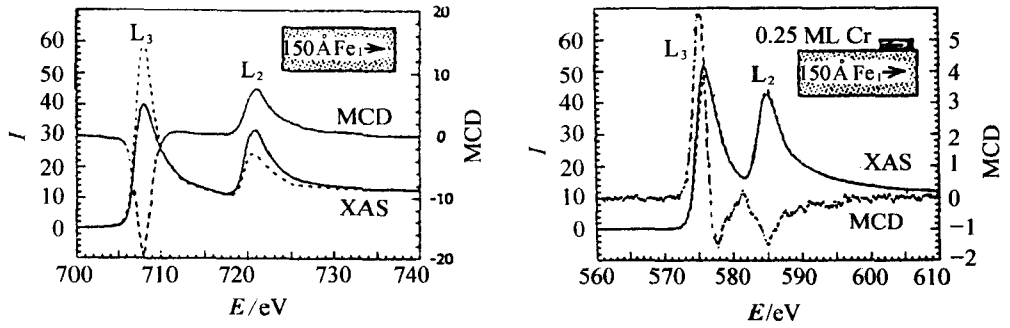
## 三、X 射线磁圆二色谱[39, 40]

这是一种从 XAFS 谱导出的谱，它主要是用来研究磁性物质的局部磁性的。同步辐射具有偏振性，在轨道平面上是线偏振的，在平面的上下是左右圆偏振的，在中间过渡区是不同程度的椭圆偏振。用适当的方法，如用一块中心位于轨道平面上的挡板或 1/4 玻片可以分离出右的或左的圆偏振光。在先进的同步辐射源上是用螺旋波荡器来产生圆偏振光的。让不同向旋转的圆偏振光依次通过一个样品，在样品的前后进行强度测量，可得到两个吸收谱 $\mu^+$ 和 $\mu^-$。相反旋转的圆偏振 X 射线与电子的自旋、轨道磁矩的相互作用是不相同的，故 $\mu^+$ 和 $\mu^-$ 是不等的。XMCD 由下式定义：

$$\mathrm{XMCD} = (\mu^+ - \mu^-)/(\mu^+ + \mu^-) \tag{6-43}$$

XMCD 和 XAFS 一样，也可分近边和扩展两部分。近边部分可用来研究近费米能级导带中的自旋密度分布，已占据态和未占据态的自旋偏振；扩展部分的处理方法和 EXAFS 一样，可以区别磁性的和非磁性的近邻配位体。图 6-43 是 Fe 箔和 Fe 箔上镀有 Cr 的左旋、右旋 XAS 谱及由此导出的 XMCD 图。从 XMCD 可以定量分出自旋磁矩与轨道磁矩，这是其他研究磁性的实验技术难以做到的。

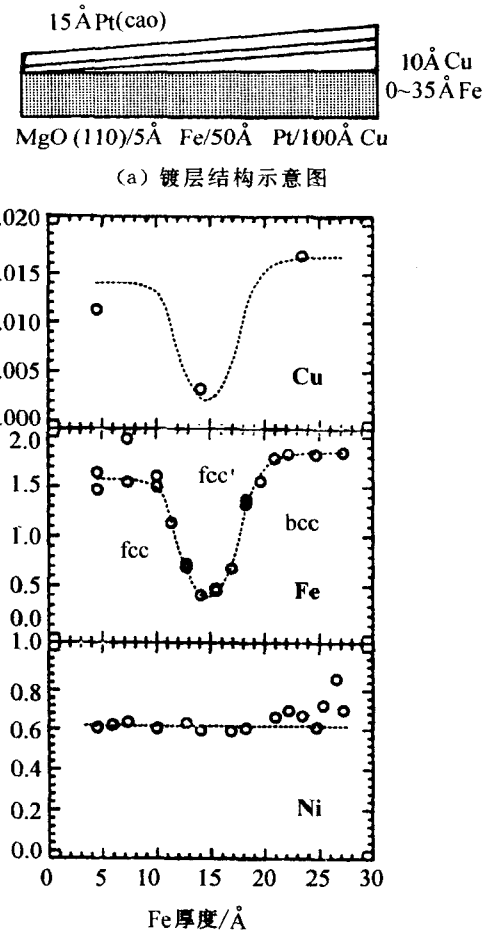
已经知道，读磁盘的磁头是与其巨大的磁阻有关的。通常的磁头构成为 $Ni_{80}Fe_{20}$/Cu/




(a) Fe 箔的 XMCD　　(b) Fe 箔上镀 Cr 的 XMCD

图 6-43　左、右旋 XAS 谱及 MCD 谱

$Ni_{80}Fe_{20}$，如在层间插入几个纳米厚的 Co，则可增强磁阻及传感信号。人们自然设想如用有更大磁矩的 Fe 代替 Co 就会得到更大的磁阻，进一步提高磁头质量。实验结果并非如此。Fe 对磁阻的影响是复杂的，在 Fe 层厚度为 15 Å 时，磁阻接近零。这是为什么？XMCD 是研究其中原因的最好工具，因可用它分别得到各组成层的磁矩[41]。测试的样品是在模板 MgO (110)/Fe (5 Å)/Pt(50 Å)/Cu(100 Å) 上溅射上 Ni(50 Å)/Fe(0～35 Å)/Cu (10 Å) 构成的，再覆以一个 15 Å 的 Pt 使表面钝化。其中 Fe 的厚度是变化的，也即 Fe 层是楔形的，如图 6-44(a) 所示。沿着 Fe 厚度改变的方向测 Ni、Fe、Cu 的圆偏振 XAFS，分别得出其 XMCD，再从此求得对应于不同 Fe 厚度处的各自的自旋磁矩 $m_s$，各 $m_s$ 对 Fe 厚度的关系图示于图 6-44(b)。从这些图可看出 Ni 的磁矩与 Fe 的厚度无关，大致为 0.64$\mu_B$。而 Fe 的磁矩随其厚度而变，在 Fe 厚 15 Å 时达到极小值，约为 0.3$\mu_B$。Cu 因其 d 能带与 Fe 杂化，故磁矩受到 Fe 的影响，其图与 Fe 的相似。通过 EXAFS 的研究，发现 Fe 磁矩的变化来源于其晶体学结构的变化，在 Fe 很薄时，其结构是模板 Ni 的结构，为 FCC，而在其厚度在 25 Å 以上时采取了 Fe 本身的 BCC 结构，而在中间厚度是复杂的过渡结构。




(a) 镀层结构示意图

(b) Cu、Fe、Ni 的 $m_s$ 与 Fe 厚度的关系

图 6-44　Fe 厚度和自旋磁矩 $m_s$ 的关系

## 四、极端条件下的XAFS

在高压或高温等极端条件下研究物质和材料的结构和性能是当前许多科学家进行研究的领域。高压高温均会改变原子间的距离，从而改变它们间相互作用的强度与深度。对那些含有不饱和键的物质，如$C_5H_4S$、$C_6H_6$等，高压会使它们发生聚合。氢键一般是不对称的，高压会使它变得对称；高压还会使$GeI_4$这类化合物中位于分子内键上的电子向分子间转移，使分子内的作用力与分子间的作用力的差别变小，甚至消失。Y. Soldo等[42]已在这方面做了一系列工作，他们的装置可在1600℃及2000bar（1bar = $10^5$Pa）的条件下作XAFS测量。他们用此装置研究了硒，发现在近熔点处的Se具有半导电性，是链状结构，有两个共价键，平均链长为$10^5$个原子。增加温度和压力至1300℃及150bar，结构没明显变化，仅$\chi(k)$的振幅变小，链长变短。进一步增加压力和温度，达到超临界状态时，链长缩短到10个原子，变成了金属态。这是一个重要的变化，Ⅳ、Ⅲ—Ⅴ、Ⅱ—Ⅵ各族半导体都有类似的现象，随着压力升高，共价键转变为金属键，半导体转为导体，配位数也从4变至6。在高温高压下发生相变是很普遍的现象，随着相变的发生，物质的各种光电磁性都可能发生大的变化。HgTe在常温常压下是闪锌矿结构，从Hg的$L_{\text{Ⅲ}}$边EXAFS得到其最近配位距离为2.795Å，配位数为4，与闪锌矿(ZnS)结构相符。升高压力，在1.3GPa以下，其EXAFS图仍与常温常压无异，能用闪锌矿型结构很好拟合。在压力超过1.3GPa后，EXAFS谱就不能用闪锌矿结构很好拟合，这意味着发生了相变，经研究可用朱砂矿(HgS)型结构很好拟合，配位的六个Te原子有三个不同的配位距离，其中最小的一个与ZnS中的接近。在压力大于8GPa时，又发生一次相变，EXAFS谱要用岩盐(NaCl)型结构才能很好拟合，6个配位Te均有相同的配位距离，此距离与HgS型结构中三个配位距离中的中间配位距离相近，这一过程说明HgS型结构是从4配位向6配位过渡的中间态。在压力大到12GPa以上时，又有相变，对这种样品的EXAFS，至今尚未有合适的结构类型可以拟合。对于高温高压相变，天体物理学家及地球物理学家都颇感兴趣，因为在我们地球的核心，在许多星球中都存在着高温高压环境。

## 五、时间分辨XAFS

由于同步辐射的高通量，有可能进行时间分辨实验。时间分辨EXAFS通常有两种实现方式：一种是快速扫描方式，全谱1000eV的扫描时间在1min左右，每一个测量点停留0.01～0.2s，常称QEXAFS；另一种是作能量色散，由于是同时记录，记录一个谱的时间要比QEXAFS更短。

CO在Pd/C催化剂上氧化时存在着一种反应温度的自波动现象，即反应温度在3℃～5℃的范围内自动振荡，振荡周期约为12min。这种现象在反应产物$CO_2$的分压，也即反应速率上同样有表现，见图6-45。早期研究认为这是与活性金属Pd的氧化还原相对应的。Ressler等[43]在180℃和230℃用HASYLAB实验室的DEXAFS实验站能散EXAFS测量了Pd/C催化剂中Pd的K吸收谱，每几秒钟就测一个谱。图6-46中列的是所测部分XANES谱。经过对这大量图的处理分析，他们发现：Pd是以微小的原子簇栽于C上的。XAFS谱并不在Pd和PdO之间作周期变化，说明自波动并不能用活性Pd的氧化还原来解释，但却发现图6-46上的

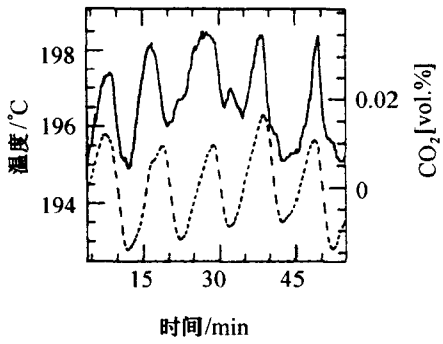
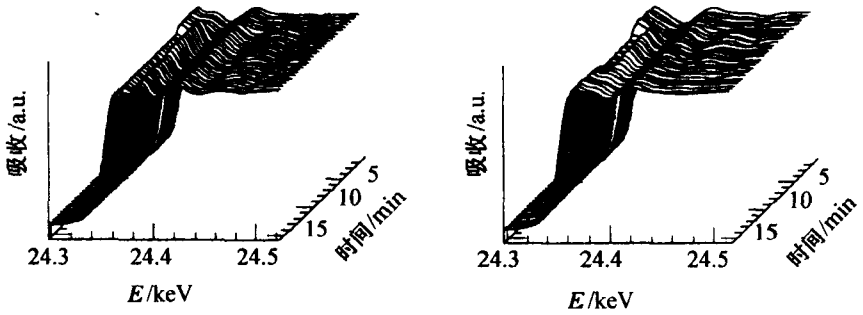



图 6-45 在 Pd/C 催化剂上 CO 氧化时温度(实线)和 $CO_2$ 分压(虚线)随时间的振荡

吸收边位置作着周期的往复移动，其周期与自波动周期是一致的。温度高时吸收边移向低能，温度低时吸收边移向高能，见图 6-47，这是与 Pd 原子簇表面的氧化还原相关的，对应着催化剂的失活和活化，这表明反应只在 Pd 原子簇的表面进行。EXAFS 的傅里叶变换图上的第一个 Pd-Pd 配位峰的高度与位置也作周期变化，见图 6-48。他们用 FEFF6 程序作了理论的吸收谱计算，发现氧的吸附对第一 Pd-Pd 峰的位置与强度的作用都不大，但线性吸附的 CO 会使该峰的强度有较大的增加，但峰位只稍稍变小，而桥式吸附的 CO 会使峰位有较大的变小，而峰高增加不如前者大。依据以上事实，他们提出的自波动现象的解释是：自波动现象是 Pd 原子簇表面的钝化和再活化过程的反映，设催化剂处于高温和高反应速率，则热的表面会吸附越来越多的氧，此时线性吸附的 CO 较多，桥吸附的 CO 较少，这样会阻止 CO 的进一步吸附，则转变速率和温度都要降低，但被吸附的 CO 和 $O_2$ 的反应又导致反应速度加快和温度的升高，同时也出现了桥吸附 CO 的增加，而线性吸附的 CO 减少，这又回到了高温和高反应速率的状态，完成了一次波动。




(a) 在 180℃ (b) 在 230℃

图 6-46 PdO/C 用 CO 还原时 Pd 的 K 边光谱

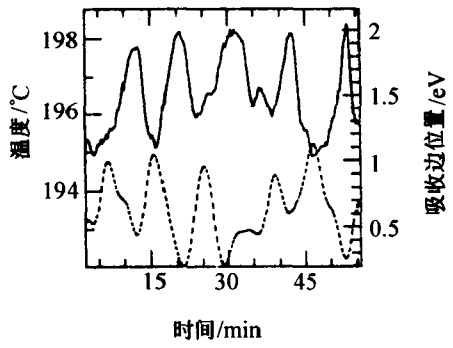



图 6-47 CO 氧化时 Pd K 边位置相对于 Pd 箔的 Pd K 边位置的变化(虚线)及温度的振荡(实线)

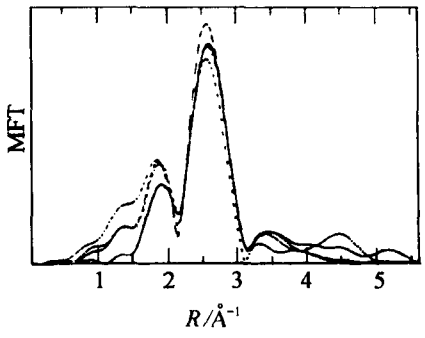



图 6-48 13 个 Pd 原子的理论 $\chi(k)$ 的 FT(实线)，有氧配位时(点划线)线性 CO 配位(虚线)和桥式 CO 配位(点线)

D. M. Mills 等用时间分辨XAFS技术研究了肌红蛋白(Mb)中的Fe和CO的结合物在用激光光解后重新复合的过程[44]。他们用的是康奈尔高能同步辐射光源(CHESS)。根据过去其他技术对这一反应的研究，他们选择在光解发生后的下列五个连续的时间间隔收集XAFS数据：0～307μs～563μs～1203μs～20480μs～42163μs。在图6-40中列出了这5个谱的XANES部分。在最后一个时间间隔20480～42163μs内所有被光解的Mb与CO可以认为均已重新复合，将它(图6-49中的连续实线)与其他光谱比较，可显示出在其他各谱中的变化。差别显示在边前峰(1s至3d束缚态的跃迁)的差异和边位置(与Fe原子的配位结构有关)的移动。这两个差别是随光解后时间的长短而变。a、b相隔时间短，差别大；c时相隔时间增加，差别减小，已接近完全复合；d时两线几乎完全复合，可说20480μs时已完全复合。

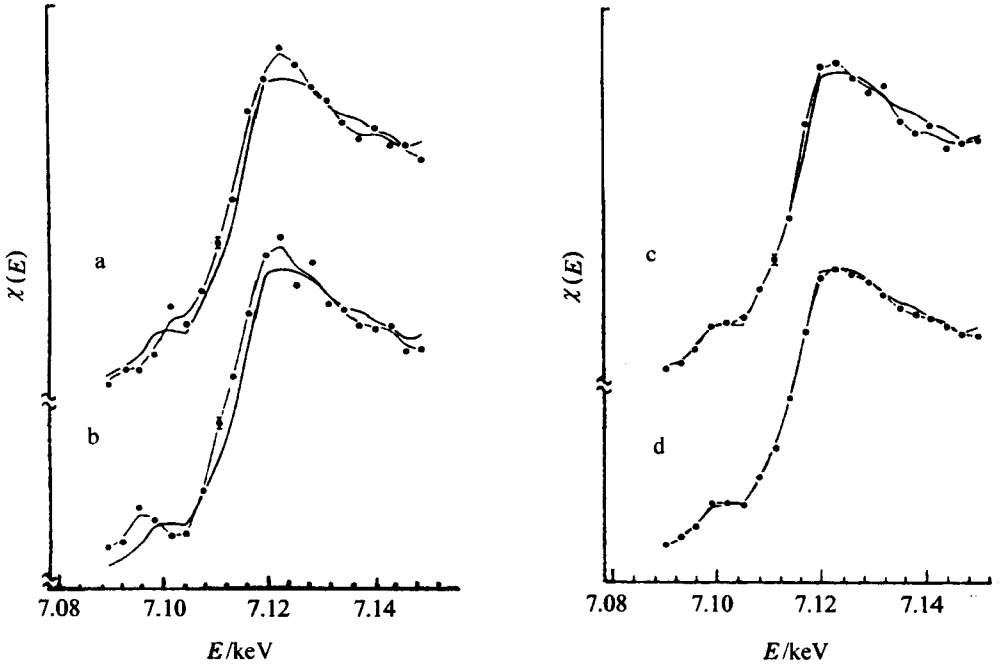



图6-49　肌红蛋白一氧化碳化合物在光解后四个不同时间间隔后的FeK边XANES谱

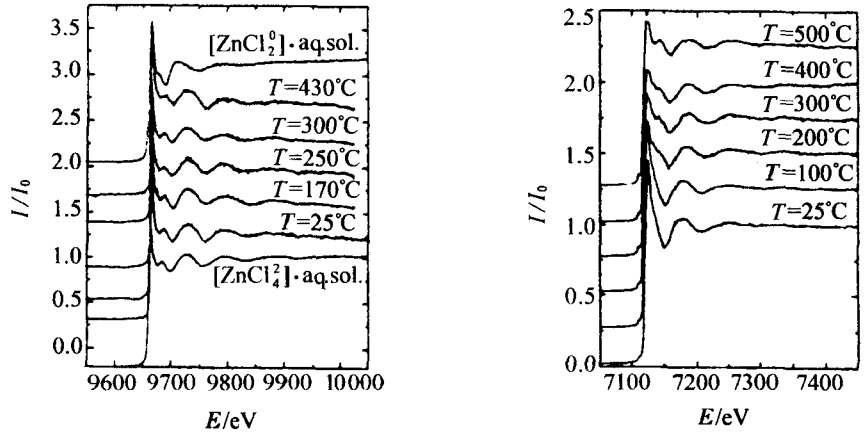
## 六、显微XAFS

利用聚焦的微束X射线来进行空间分辨的小范围内物质结构的研究，具有特殊的意义。

R. A. Mayanovic 等[45]就用微束XAFS研究了矿石中的单个流体包裹体中所含成分的结构组成。流体包裹体是一种微小的“石蛋”，主晶体形成一个薄壳，其中包含着一些流体及气泡。流体包裹体形成于矿石生成时，其包含物保存了地质作用及矿物演化的信息，是研究地质演变、矿物成因等的重要依据。对它进行研究是地矿界的研究热点。流体包裹体很小，大小一般只几微米或几十微米。过去一般是用各种方法对其所包含元素进行平均的或单个的分析，而XAFS则可对其结构进行分析，使研究更深入。

Mayanovic 用一椭球聚焦镜将入射X射线聚焦到30μm，测定了大小约为60μm、壳厚

约 5μm 的石英流体包裹体，其中含 Zn、Fe 及 Pb 等元素。作者测量了温度从 25℃升到 500℃间数个不同温度处的 Zn 和 Fe K 边吸收谱，见图 6-50。经过一系列数据处理得出，不论是什么温度，Zn 的配位体均是 Cl，配位数均近于 4。从图 6-50(a)中也可看出，各温度的吸收谱均与标准样品$[ZnCl_4]^{2-}$的水溶液的谱相近而与标准样品$[ZnCl_2]^0$的水溶液有明显差别。随温度从 25℃升到 430℃，其 $\sigma^2$ 从0.0043 Å²升到0.0089 Å²。这种随温度升高配位数不变的情况是与一般配位数要减少的情况不符的，作者估计这是与包裹体中极高的 Cl 浓度有关。另一情况是随温度升高，Zn-Cl 间距约有 2%的缩小，这不能用压力增加来解释，作者推测可能是因温度升高导致液相介电常量下降，从而增加了 Zn3d 轨道与 Cl3p 轨道的相互作用所致。Fe 的配位情况与 Zn 不同，在约 100℃以下，Fe 是被水化的，其 $R_{Fe-O}$ = 2.10 Å、$N$ = 6，但从近 200℃开始，Fe 的配位体变成 Cl。随着温度进一步升高，其近边部分还有变化，见图6-50(b)，这说明可能存在几种不同类型的 Fe-Cl 配合物。从数据分析得出，温度从 200℃升至 500℃，其 Fe-Cl 间距从 2.29 Å缩至 2.25 Å，但配位数从 3 升至 4。说明随温度升高，几种配合物的相对量是发生变化的，$R$ 及 $N$ 的变化均与相对量变化有关。




(a) 流体包裹体(温度从 25℃～430℃)及氯化锌($ZnCl$ 和 $ZnCl_4^{2-}$，室温)的 Zn K 边 XAFS 谱

(b) 流体包裹体的 Fe K 边 XAFS 谱(温度从 25℃～500℃)

图 6-50 流体包裹体中的 Zn 与 Fe 的吸收谱与温度的关系

## 七、NEXAFS 扫描透射 X 射线显微镜

STXM 是一种同步辐射特有的显微技术，由五部分构成：能量可调的单色光源、聚焦 X 射线的波带片、扫描样品台、X 射线探测器及计算机控制系统。关于波带片的介绍见第二章。美国 BNL 的 STXM 的光源是取自高亮度波荡器，用球形光栅使其单色化，波带片将 X 射线聚焦到直径为 50nm 或更小的光斑，探测器是流气计数器。每一点的记录时间可从 5ms 至 40ms。关于 STXM 的详细介绍请见第九章。

NEXAFS STXM 是近代发展的光谱显微术(spectromicroscopy)的一种。它的原理可大致叙述为：生物体中不同的元素，对一定能量的 X 射线的吸收是不同的；生物体中不同组织中的相同元素，由于其周边环境、化学键的差异，形成的 X 射线吸收光谱也有不同的特点，从 NEXAFS 谱上找到对两种组织的吸收率有大差异的那些点，用与这些点对应的能量的 X

射线对组织进行 X 射线显微照相，则这两种组织在照相上会有强烈的反差。图 6-51 为高聚物聚丙烯和苯乙烯与丙烯晴的共聚物的 NEXAFS 谱，看得出两者对光子能量为 285.5eV 左右的射线的吸收有极大的差异，故在用此波长 X 射线得到的显微照片上，苯乙烯有强吸收，是暗的，而聚丙烯近于透明[46]。

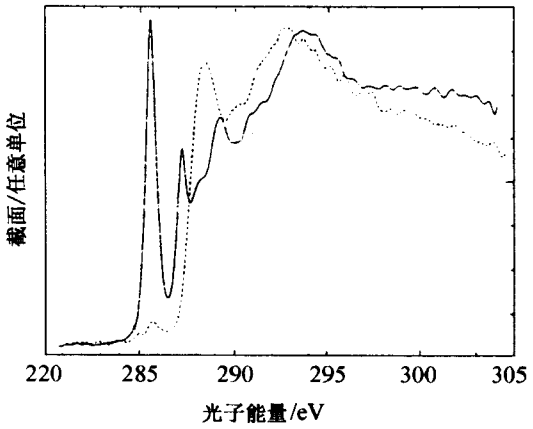



图 6-51　聚丙烯(虚线)和苯乙烯与丙烯晴共混物(实线)的 NEXAFS 图

利用 XAFS 与 STXM 的结合还可用来定量描绘生物组织中有机或无机组元的定量分布图[47]。在感兴趣的元素的吸收边(对有机组元则为碳的 K 边)的前后选两个能量，作出两个谱，然后按一定的公式计算出各点的质量厚度，据此即可作出分布图。C. J. Buckley 等曾用 NEXAFS STXM 研究了正常雌鼠及因切除卵巢使雌激素分泌减少，造成骨骼疏松的雌鼠的颈骨的结构差异。主要是测定 Ca、蛋白质(collagen)及有机基质的分布图。从 Ca 的 L 边及 C 的 K 边 NEXAFS 谱中选定进行 X 射线扫描成像的 X 射线能量为 342.5eV、350.6eV、359.4eV 及 281.8eV、292.4eV、293.05eV、302.4eV。将所得 STXM 图作一定的计算可得出正常鼠和骨质疏松鼠的颈骨中的有机基质，蛋白质及钙的分布图。从作出的图中看出存在着相当明显的区别：①骨质疏松鼠骨中的孔变大了；②在正常鼠中，蛋白质在骨中部较少，外部多，随半径而增加，意味着蛋白质是与新骨的生成有关的；③在骨质疏松鼠中，蛋白质的分布比较均匀，这意味着在骨表面生成新骨的能力降低。从图还得到许多其他的结论，不在此一一详述。但从此可看出这一技术的巨大威力，有些方面是其他的显微技术无法办到的。

## 参 考 文 献

[1] Azaroff L V. *X-Ray Spectroscopy*. NewYork: McGraw-Hill, 1974

[2] Teo B K, Joy D C. *EXAFS Spectroscopy Techniques and Application*. New York: Plenum, 1981

[3] Koningsberger D C, Prins R. *X-Ray Absorption, Principles, Applications Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. New York: John Wiley & Sons, 1987

[4] Haensel R, Keitel G, Kosuch N, et al. *J Phys Paris*, 1971, **32**:C4-236

[5] Brown F C, Bachrach R Z, Bianconi A. *Chem Phys Lett*, 1978, **54**:425
[6] Bianconi A. XANES Spectroscopy. In: Koningsberger D C, Prins R, ed. *X-Ray Absorption, Principles, Applications Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Chap. 11. New York: John Wiley & Sons, 1987
[7] Dehmer J L, Dill D. *J Chem Phys*, 1976, **65**:5327; *Phys Rev Lett*, 1975, **35**:213
[8] Natori C R, Misemer D K, Doniach S. *Phys Rev* A, 1980, **22**:1104
[9] Beili M, Scafati A, Bianconi A, et al. *Solid State Commun*, 1980, **35**:355
[10] Durham P J, Bianconi A, Congiu-Castellans A, et al. *EMBO J*, 1983, **2**:144
[11] Bianconi A, Burattini E, Congiu-Castellans A, et al. *FEBS Lett*, 1984, **178**:165
[12] Bianconi A. EXAFS for Inorganic Systems. In: Gardner C D, Hasnain S S. ed: *Daresbury Laboratory Report* DL/SCI/R17E. 1981, 13
[13] Bianconi A, Dell'Ariccia M, Gargano A, et al. In: *Biancoin A*, Incoccia L, Stipcich S, ed. *EXAFS and Near Edge Structure*, p. 57. Berlin: Springer-Verlag, 1983
[14] Dell'Ariccia M, Gargano A, Natoli C R, et al. *Frascati INFN Report*, LNF-84/51
[15] Bianconi A, Dell'ARiccia M, Durham P J, et al. *Phys Rev*, 1982, **B26**:6502
[16] Bianconi A, Garcia J, Benfatto M. XANES in Condensed Systems. In: *Topics in Current Chemistry*, Vol 145,53. Berlin Heidelberg: Springer-Veriag, 1988
[17] Suisho H, Gohshi Y. *Application of Synchrotron Radiation to Material Analysis*. Amsterdam: Elsevier, 1996
[18] 马礼敦、沈孝良、吕冈等. 复旦学报(自然科学版),1992, **31**:294
[19] Bunker G. Rrport on the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS. In: *Proceedings of the Sixth International Conference on XAFS*. York: 1990
[20] Kang Lu(吕冈)、Lidun Ma(马礼敦). *Analytica Chimica Acta*, 1988, **210**:143
[21] McMaster W H, et al. *Compilation of X-Ray Cross Sections*. Livermore California: Lawrence Radiation Laboratory, 1969
[22] Rehr J J, De Leon J M, Zabinsky S I, et al. *J Am Chem Soc*, 1991, **113**:5135
[23] Calas G, Brown G E, Farges F, et al. *NIM B*, 1995, **97**:155
[24] Munoz-Paez A, Diaz S, Perez P J, et al. *Physica B*, 1995, **208/209**:395
[25] Sanker G, Thomas J M, Chen J. *NIM B*, 1995, **97**:37
[26] Bazin D, Triconnet A, Moureaux P. *NIM B*, 1995, **97**:41
[27] Hasnain S S. Applications of EXAFS to Biochemisal System. In: *Currrent Chemistry* Vol 147. Berlin: Springer-Verlag, 1988
[28] Yagi S, Yokoyama T, Kitajima Y, et al. *Physica B*, 1995, **208/209**:447
[29] McManus M K, Crozie R E D, Jiang D T, et al. *JPF*, 1997, **7**:C2-683
[30] Menushenkov A P, Ignatov A Y, Chernov V A, et al. *NIM B*, 1995, **97**:151
[31] Schuppler S, Pfeiffer L N, West k w, et al. *BNL Activity Report*, **B129**. New York: NSLS, 1995
[32] Bargar J R, Persson I, Brown G E Jr. *JPF*, 1997, **7**:C2-825
[33] Surret G, Manceau A, Hazemann J L, et al. *JPF*, 1997, **7**:C2-799

[34] Bajt S, Lee J F, Clark S B, et al. *BNL Activity Report*, **B93**. New York: NSLS, 1995

[35] 李迪恩,Bancroft G M, Fleet M E,等. 玻璃材料中硅的配位结构研究. 见:姜晓明、修立松编. 同步辐射及其应用,第 122 页. 北京:北京科学出版社,1996

[36] Kotani A. *JPF*, 1997, **7**: C2-1

[37] Nardgren E J. *JPF*, 1997, **7**: C2-9

[38] Udagawa Y, Watanabe N, Hayashi H. *JPF*, 1997, **7**:C2-347

[39] Schutz G, Wagner W, Wilhelm W, et al. *Phys Rev Lett*, 1987, **58**:737

[40] Schutz G, Frahm R, Mantner P, et al. *Phys Rev Lett*, 1989, **42**:2620

[41] Stokr J, Nakajima R. *JPF*, 1997, **7**: C2-47

[42] Soldo Y, Hazemann J L, Aberdam D, et al. *JPF*, 1997, **7**:C2-983

[43] Ressler T, Hagelstein M, Hatje U, et al. *JPF*, 1997, **7**:C2-731

[44] Mills P M, Lewis A, Harootunian A, et al. *Science*, 1984, **223**:811

[45] Mayanovic R A, Anderson A J, Bajt S. *JPF*, 1997, **7**:C2-1029

[46] Zhang X, Ade H, Jacobson C, et al. *NIM A*, 1994,**347**:431

[47] Buckley C J, Khaleque N, Bellamy S J, et al. *JPF*, 1997, **7**:C2-83

注:NIM,即 Nuclear Instruments & Methods in Physics Research;
JPF,即 Journal de Physique Ⅳ (France)7.

# 第七章　同步 X 射线荧光分析

姚惠英

所谓荧光分析就是利用物质的分子或原子受外来光源辐照后，分子或原子受激发，当它们退激后发出荧光，荧光的波长与分子或原子的能级结构有关，因此测量荧光的波长和强度就可用来确定发出该荧光的元素种类及含量，确定样品组成。这种分析方法称为荧光分析。

处于外层轨道中的电子受原子核束缚比较松，产生的荧光波长比较长，约在几十纳米区，用紫外和软 X 射线就可激发。原子内层电子受原子核束缚比较紧，退激后发射的荧光波长短，处于 100 Å (Be $K_\alpha$) 至 0.1 Å (U $K_\alpha$) 的 X 射线波长范围。X 荧光分析具有灵敏度高、非破坏性、快速、设备简单等优点。已经广泛应用于生物医学、材料科学、地矿学、环境科学、法学以及工农业生产等各个领域。

按使用的激发源不同 X 荧光分析可分为：由电子枪产生的高能电子束激发的电子 X 荧光分析(EXE)；由离子加速器产生的高能离子束激发的带电粒子 X 荧光分析(PIXE)；同位素源激发的同位素 X 荧光分析；由 X 光管产生的 X 射线激发的 X 荧光分析(XRF)；同步辐射光源激发的 X 荧光分析(SXRF)。由于同步辐射光源的高亮度，高偏振，高准直及高洁净，可以得到连续可调的单色光，并且可以将束引入大气中进行分析等等优点，因此同步辐射光源激发 X 荧光分析将古老的 X 荧光分析手段提高到崭新的水平。本章首先介绍 X 荧光分析的理论基础，然后对同步辐射 X 荧光分析及其最新发展作较详细的讨论。

## 第一节　X 射线荧光分析基础知识简介

### 一、特征 X 射线的产生[1,2]

用外来的电磁辐射或带电粒子束轰击靶物质中的原子，如果其能量高于原子内层电子的束缚能，就有可能将内层电子击出，在内层留下空穴。这种处于激发状态的原子是不稳定的，外层电子要向内层跃迁。

图 7-1 为原子能级图。

$n$ 为主量子数，它可以为 1，2，3，4，…，表示电子分别属于 K，L，M，N，…壳层。

$l$ 为轨道量子数。

$j$ 为角量子数。

电子跃迁时必须服从一定的选择规则：

$\Delta n \neq 0$；$\Delta l = \pm 1$；$\Delta j = 0$ 或 $\pm 1$。

当电子从高能态向低能态跃迁时，以两种方式放出多余能量。一是产生辐射，其能量等于两能级之间的能量差。因为每一个元素的电子能级有其独特性，所以能态跃迁放射的 X 射线能量是该元素特有的，故称特征 X 射线。二是将多余能量传递给另一轨道电子，使该电子脱离原子束缚，发射出俄歇电子。轻元素原子中外层电子束缚比较松，发射俄歇电子的几率大；反之，重元素发射荧光的几率大。

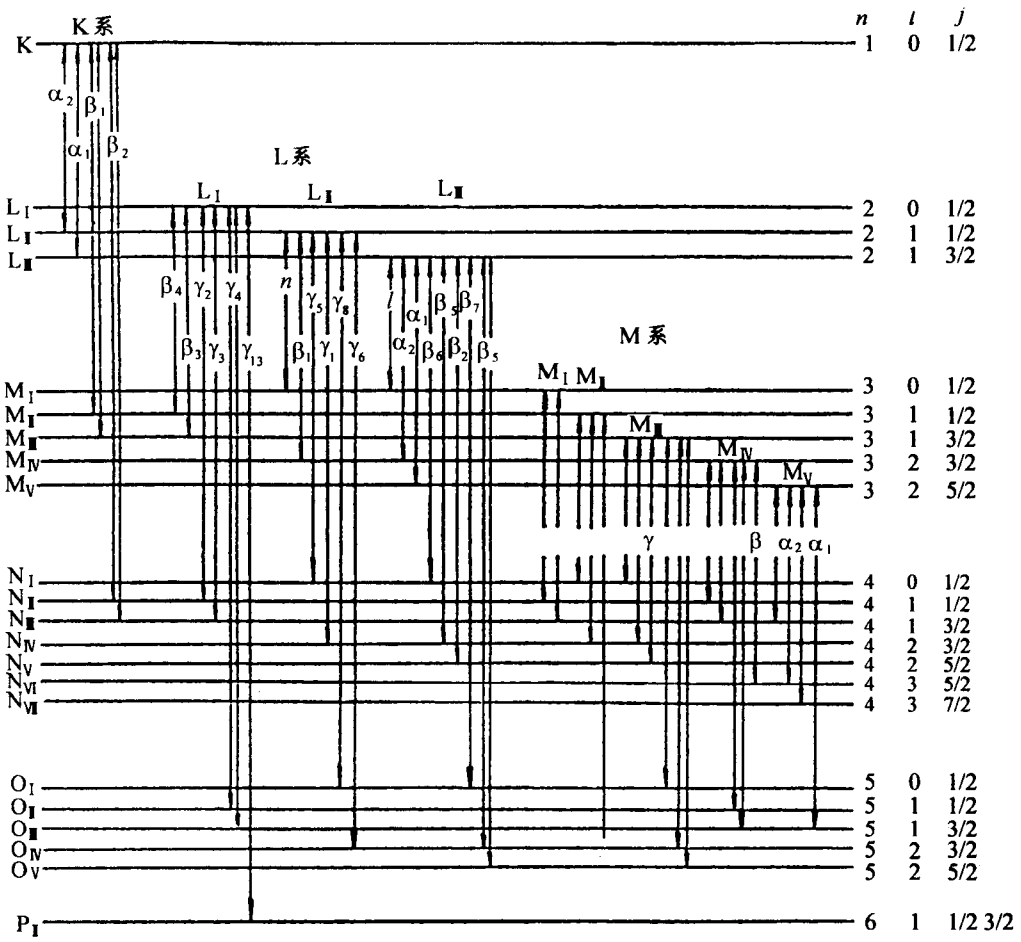



图 7-1　原子能级图

由于跃迁电子的量子态不同，因而可产生不同线系的特征 X 射线。电子跃迁的末态为 K，L，M，…，分别称为 $K_X$，$L_X$，$M_X$，…射线。而同一线系又有 α、β、γ 的不同谱线，那是由于初态不同。如电子的末态为 K 层，而初态为 L，M，N 时产生的 X 射线分别称为 $K_\alpha$，$K_\beta$。同一 $K_\alpha$ 又有 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 之分，这是由于轨道量子数不同，使特征 X 射线的能量有所差异。

以上是内层仅产生单一空穴后的电子跃迁。如果内层产生多空穴或受激的是离子，由于外层电子少，对内层的屏蔽作用减弱，电子的能量比原来只有一个空穴时高一些，所以发射 X 射线的能量又有所不同，一般只相差几至几十电子伏特，要用高分辨率的探测器才能分辨。这个现象是元素化学态分析的理论依据。

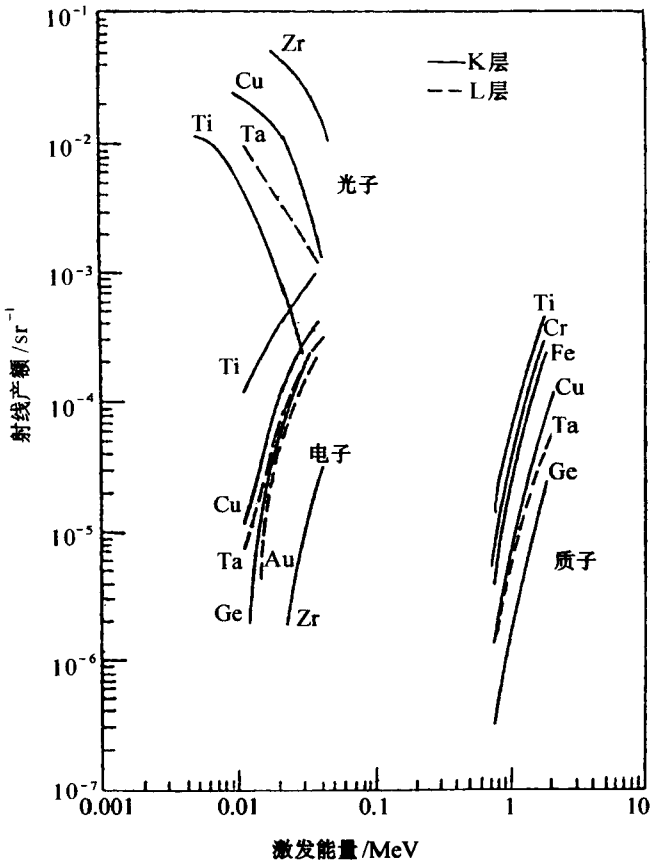



图 7-2 X 射线产额与激发方式、激发能量的关系

原子内层空穴的存在是产生特征 X 射线的前提。空穴生成的几率除与元素的种类有关外，不同激发方式产生内层空穴的效率各不相同，即原子内层电离截面不同。它不但与入射粒子种类有关，而且与入射粒子能量有关。激发源分为电子、其他带电粒子和光子三种类型，图 7-2 为激发效率曲线。可以看出，光子激发效率最高，比质子和电子高二三个数量级。而电子和质子相差不大。

带电粒子和靶原子的核外电子之间通过库仑力作用，核外电子获得一部分能量。如果传递给电子的能量足以使电子脱离原子核的束缚而成为自由电子，这称为电离。如果内壳层电子被电离，在该壳层留下空穴。对于不同元素各壳层电离截面 $\sigma_i$ 可表示为入射粒子能量和电子结合能的函数。

$$\sigma_i = Z_1^2 f\left(E_1 \Big/ \frac{m_1}{m_e} u_i\right) \Big/ u_i^2 \tag{7-1}$$

其中 $Z_1$、$E_1$ 和 $m_1$ 分别为入射粒子的原子序数、能量和质量，$m_e$ 为电子质量，$u_i$ 为原子 $i$ 壳层的电子结合能(电离能)。$\sigma_i$ 是入射粒子能量和靶原子中各壳层电子结合能的函数。只有当入射粒子能量 $E_1 > u_i$，电离截面 $\sigma_i$ 随着 $E_1$ 增大而增大。

光子与靶物质作用是在碰撞中把全部能量转移给原子中的某一束缚电子，使电子有可能脱离原子的束缚，从原子中发射出来，而光子本身消失，这过程称光电效应。发生光电效应时发射光电子的同时还伴随着原子发射特征 X 射线或俄歇电子。图 7-3 为光电效应过程示意图。

产生光电效应的几率用光电效应截面表示，可由量子力学计算得到。光电总截面：

$$\sigma_{ph} = \frac{5}{4}\sigma_K \tag{7-2}$$

$\sigma_K$ 为 K 壳层光电截面：

$$\sigma_K \propto Z^5/E_0 \tag{7-3}$$

这里 $Z$ 为原子序数，$E_0$ 为入射光子能量。

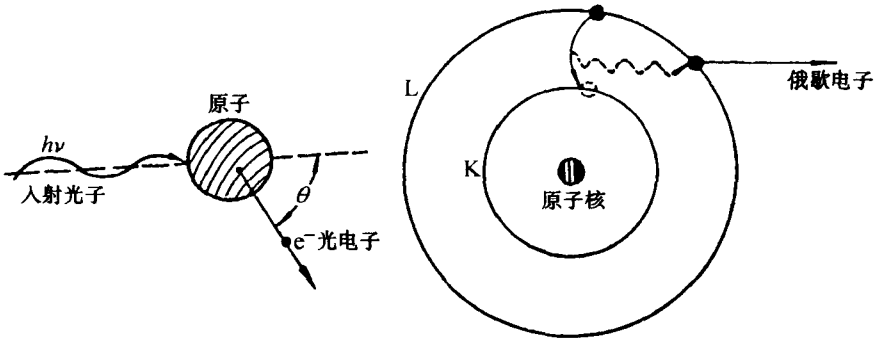



图 7-3　光电效应、特征X射线和俄歇电子的发射示意图

原子序数增大，光电截面迅速增加；随着入射光子能量增加，光电截面减小。

原则上，光电子可以从原子的各个电子壳层中被击出。但只要入射光子的能量超过K壳层电子结合能，实际上80%的光电效应发生在K层电子上，这是动量守恒所要求的。在光电效应过程中，除了入射光子和电子外，还需要原子核参与，因为当放出光电子后要由整个原子带走反冲能量。因此，电子被原子核束缚得越紧，就越容易使原子核参与光电效应过程，即产生光电效应几率越大。所以K壳层打出光电子几率最大，L层次之，M、N层再次之。

当入射光子能量正好等于或稍大于某元素的K吸收限，这时发生共振吸收，光电截面达到最大值。

## 二、特征X射线强度[1,3]

前面已讨论了不同激发方式其激发效率不一样，而产生的特征X射线强度不同。本节将讨论当原子内层产生空穴后发射X射线的强度与哪些因素有关。

在满足选择规则条件下特征X射线强度取决于电子跃迁几率的大小和处于激发态的电子数目。

1. 荧光产额

当原子中内壳层产生空穴后，跃迁形式是发射特征X射线还是俄歇电子，其几率是原子本身性质所决定。$w$ 表示发射X射线的几率，又称荧光产额。

K层荧光产额 $w_K$ 表示为：

$$w_K = N_{XK}/N_{VK} \tag{7-4}$$

$$N_{XK} = \sum (n_K)_i = n_{K\alpha_1} + n_{K\alpha_2} + n_{K\beta_1} + \cdots$$

这里 $N_{XK}$ 是电子跃迁到K层后发射的光子数，$N_{VK}$ 是K壳层的空穴数目。

荧光产额与元素的原子序数有关，与不同谱系的谱线有关。图7-4是K、L、M系的荧光产额与原子序数的关系。各元素各谱线的荧光产额都可从表中查到。

2. X射线各谱线之间的强度比

Scofield从理论上完成了对每一个元素各谱线之间的相对强度的计算。在许多有关X

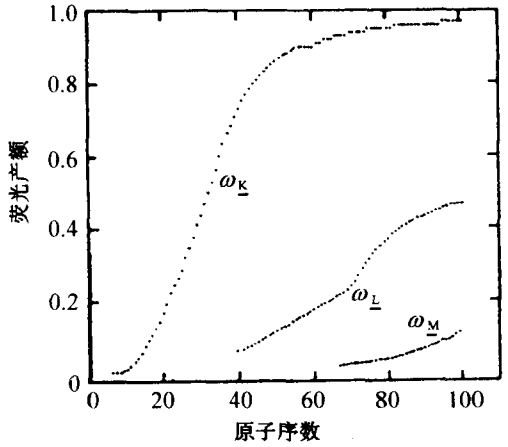



图 7-4 K、L 和 M 谱系的荧光产额

射线表中都可查到。对于 K 系计算结果与实验符合得比较好，而 L 层往往由于多空穴态存在使情况更加复杂，实际上常需要在具体的实验条件下用实验测定 L 系谱线的相对强度。

3. 基体增强效应

如果样品的基体元素所发射的特征 X 射线能量略高于待分析元素 K 或 L 层电子的结合能，这时基体元素的特征 X 射线也将激发待分析元素而诱发特征 X 射线，这样使得分析元素特征 X 射线的强度得到增强。

$$I = I_{pri} + I_{matrix} \tag{7-5}$$

这种情况发生在重元素基体中较轻元素的分析以及由几种元素组成的基体样品分析，各元素之间也同样会发生谱线增强效应。例如钢铁样品中微量杂质元素分析，基体效应是相当强的。表 7-1 是钢铁样品分析中几种元素的基体增强效应用百分数表示。

**表 7-1 铁基体中引起杂质元素的增强效应**

| 元 素 | K 吸收限/keV | 引起元素增强百分比/% | |
|---|---|---|---|
| | | Fe $K_\alpha$/6.403keV | Fe $K_\beta$/7.057keV |
| Mn | 6.537 | 0 | 7.8 |
| Cr | 5.988 | 41 | 4.7 |
| V | 5.463 | 24 | 2.8 |
| Ti | 4.964 | 14 | 1.6 |
| Sc | 4.496 | 8.6 | 0.95 |
| Ca | 4.038 | 4.9 | 0.54 |
| K | 3.607 | 2.7 | 0.30 |
| Cl | 2.826 | 0.83 | 0.09 |

基体增强效应与样品厚度成正比，当基体元素发射特征 X 射线能量正好是待测元素的共振吸收边时增强效应最大，所以 $Fe_{K\alpha}$ 线对 Cr 的增强效应达到 41%，因此这时必须考虑基体效应并加以校正。

## 三、X 射线荧光谱的本底来源[2~5]

入射的带电粒子或电磁辐射与物质相互作用，除了使物质中原子内层产生空穴外，同时还有其他效应产生，这就是 X 荧光谱的本底来源。现分别讨论如下。

用于荧光分析的激发电子的能量是 20～50keV，当电子束轰击靶物质时，除了产生空穴外，电子在原子核库仑场作用下，速度发生变化，伴随有能量减少，这部分能量以辐射方式发出，称韧致辐射。因韧致辐射引起的能量损失率表示为：

$$dE/dx \propto z^2Z^2NE/m^2 \tag{7-6}$$

式中的 $z$、$E$、$m$ 分别为入射粒子的电荷数、能量和质量，$Z$ 是靶物质的原子序数，$N$ 是单位体积中物质原子数。韧致辐射与入射粒子的质量平方成反比，电子的质量小，碰撞受阻时引起的韧致辐射的强度较大，由于碰撞受阻的情况是不确定的，故韧致辐射谱形是连续X射线谱。

离子激发常用质子激发为代表，用于荧光分析的质子是来自加速器产生的2～3MeV的高能质子。质子激发虽也存在韧致辐射本底，由于质子的质量是电子的1840倍，它的韧致辐射强度则是电子的 $1/1840^2$，所以质子激发产生的韧致辐射本底基本可以忽略。带电粒子激发方式本底的主要来源是入射离子轰击过程中产生的次级电子引起的韧致辐射。因为入射离子转移给靶物质中自由电子的最大能量为：

$$E_e = \frac{4m_e}{M_1}E \tag{7-7}$$

其中 $m_e$、$M_1$ 分别是电子和入射粒子质量。所以次级电子产生的韧致辐射的最大能量 $E_X = E_e$，此值较小，因而带电粒子的韧致辐射本底只在谱的低能端出现。

图7-5是电子激发和质子激发X荧光谱比较，可见前者本底很高；后者仅在低能部分有本底，高能部分本底非常小。

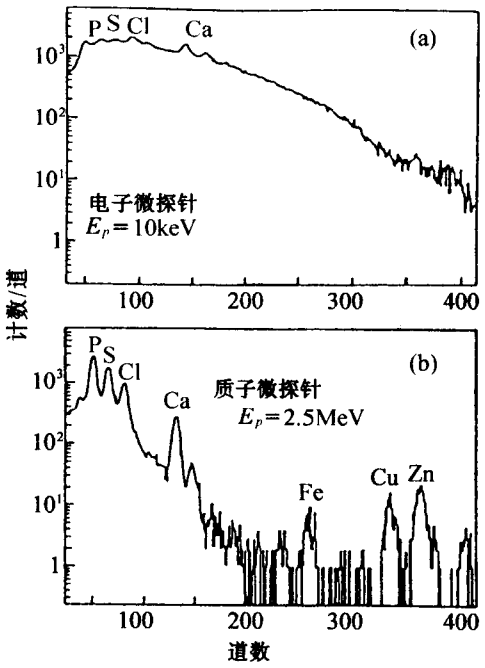



图7-5　电子微探针与微束PIXE能谱对比

光子与物质相互作用除了因光电效应产生特征X射线外，还与物质原子中的电子碰撞，产生相干和非相干散射，即汤姆逊和康普顿散射，这些散射光子不可避免地进入探测器而形成特征X射线能谱的本底。X射线与靶物质作用也产生次级电子而引起韧致辐射本底，但它与散射产生的本底强度比较要小得多。所以在XRF分析中，光子与原子外层电子的相干和非相干散射是产生本底的主要来源。

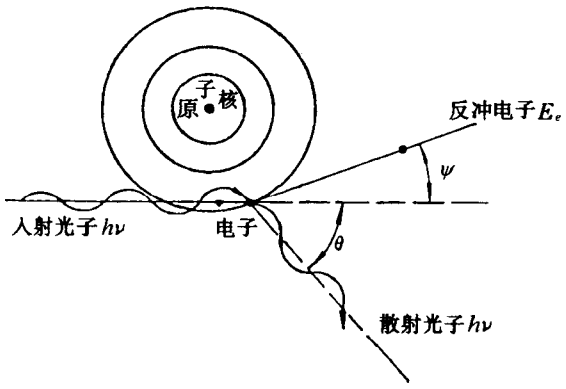



图7-6　康普顿效应示意图

图7-6所示，康普顿散射是光子与原子外层电子非弹性碰撞将损失一部分能量，并转移给电子，使它脱离原子而成为反冲电子，光子的能量和方向都发生改变。根据能量和动量守恒定律，散射光子能量可以用下式表示：

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)} \tag{7-8}$$

式中 $E_0$ 和 $E$ 分别是入射光子和散射光子能量。当散射角 $\theta = 0°$ 时，散射光子

能量 $E = E_0$，达到最大值，这时散射光子方向不变，即光子从电子近旁掠过而未受到散射，当散射角 $\theta = 180°$，入射光子与电子对心碰撞，沿相反方向散射回来，而反冲电子则沿入射光子方向飞出，这时散射光子能量最小：

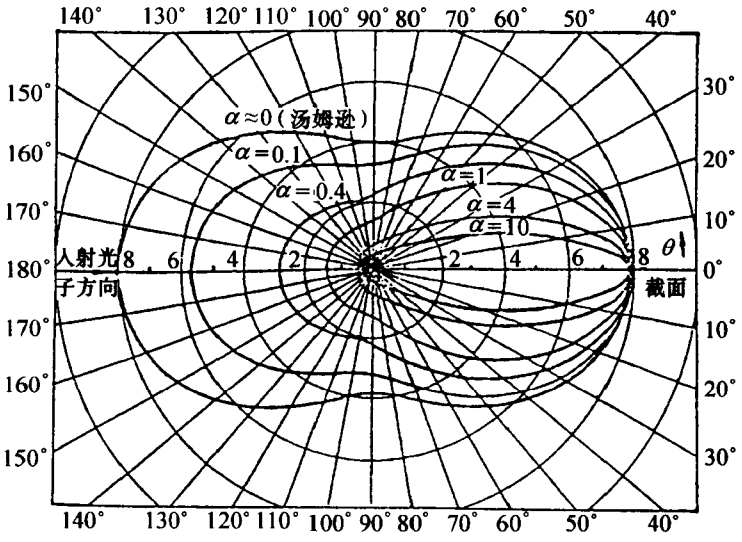
$$E = \frac{E_0}{1 + \dfrac{2E_0}{m_0c^2}} \tag{7-9}$$

康普顿散射截面公式可以由量子力学推导而得：

$$\sigma_C = \pi Z \gamma_0^2 \frac{m_0c^2}{h\nu}\left(\ln\frac{2h\nu}{m_0c^2} + \frac{1}{2}\right) \tag{7-10}$$

式中 $\gamma_0$ 为经典电子半径，$h\nu$ 为入射光子能量。当入射光子能量很低（$h\nu \ll m_0c^2$）时，就是汤姆逊散射截面。当入射光子能量较高（$h\nu \gg m_0c^2$）时，就是康普顿散射，此时 $\sigma_C$ 与 $Z$ 成正比，近似地与入射光子能量成反比。(7-10)式是康普顿散射的总截面，它是将微分散射截面对所有的散射角求积分而得到的。

康普顿微分散射截面 $d\sigma/d\Omega$ 表示一个能量为 $E_0$ 的入射光子被一个自由电子散射到平均散射角为 $\theta$ 的单位立体角的几率。图 7-7 给出几种不同入射能量下康普顿散射微分截面曲线。其中，$\alpha = E_0/m_0c^2$，当入射光子能量 $E_0$ 很小时，$\alpha \approx 0$，就是汤姆逊散射。当 $\alpha$ 增大则为康普顿散射。无论 $\alpha$ 大还是小，在 90°方向时散射截面最小；而在 0°和 180°方向散射最大。所以在 XRF 实验时，把探测器放在与入射光子成 90°的方向，以减少散射引起本底。




截面单位：$10^{-26}cm^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot e^{-1}$

图 7-7 康普顿散射光子的微分截面与 $\theta$ 的关系

图 7-8 为几种荧光分析本底谱比较。可以看出：PIXE(质子 X 荧光)谱的本底出现在低能端的韧致辐射；XRF 谱的本底出现高的散射峰，在它的低能部分拖有长尾巴；SXRF 谱的本底也来自散射本底，由于同步辐射光源的偏振性，其散射峰强度比 XRF 谱低一个数量级，

而且峰的低能部分不出现干扰元素分析的本底。

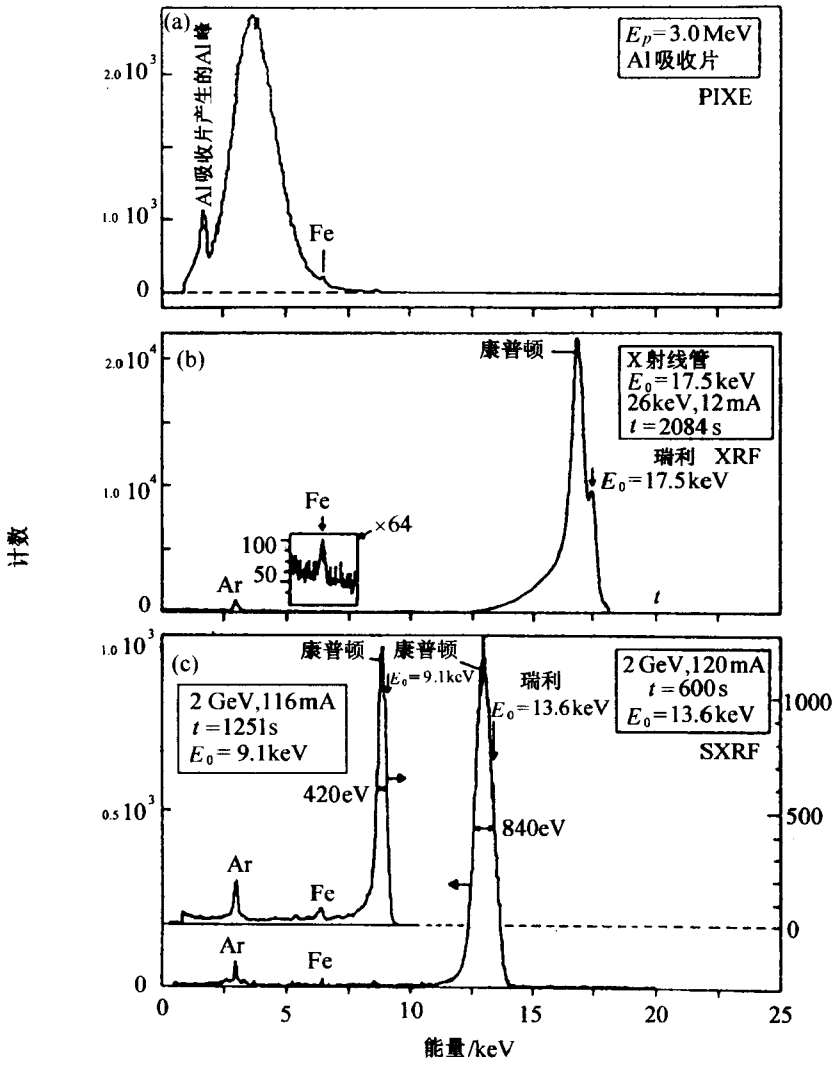



图 7-8　几种激发方式本底谱比较

## 第二节　同步辐射光源是 X 射线荧光分析最理想的激发源

荧光分析是用适当外来能量激发样品中的原子，对元素进行定性定量分析的一种非破坏性多元素同时分析方法。通常判断一种分析方法的优劣，一是考虑激发效率；二是考虑伴随本底；三是考虑主要由上两项决定的探测灵敏度（或称最低检测限）。下面就不同激发源的 X 荧光分析的几项指标加以比较[4~6]。

## 一、荧光产生截面比较

荧光截面包括内壳层电离截面和荧光产额。图 7-9 是电子、质子和光子对元素的激发荧光产生截面。样品为薄样，不考虑对入射射线和出射荧光的吸收。图的顶部是光子激发的荧光截面，连续曲线是 K 吸收限和 $L_3$ 吸收限的荧光截面，下面的 2keV、4keV、10keV、18keV 和 40keV 表示用不同能量光子激发的荧光截面。图的下部是电子和质子激发截面。电子能量是 20keV、50keV 和 100keV；质子能量是 2MeV、5MeV。从图中的曲线可以看出，电子和质子激发的荧光截面随着原子序数的增加而减小；而光子则相反。$Z \geqslant 10$ 的元素，光子激发比电子激发的荧光截面大 20～200 倍；比质子激发大 5～1000 倍。电子激发和质子激发的荧光截面相差不大。

光子激发源有同位素源、X 光管产生的 X 光子以及同步辐射光源。前两种激发源的 X 射线强度较小，如强度最大的转靶 X 光管产生的 X 射线亮度仅仅是后者的 $Y10^2 \sim 10^5$。

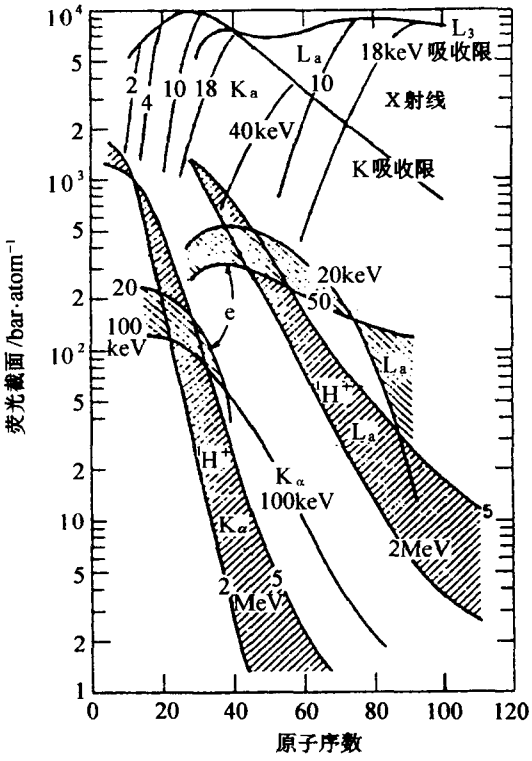



图 7-9 光子、质子和电子三种激发源激发的元素荧光产生截面

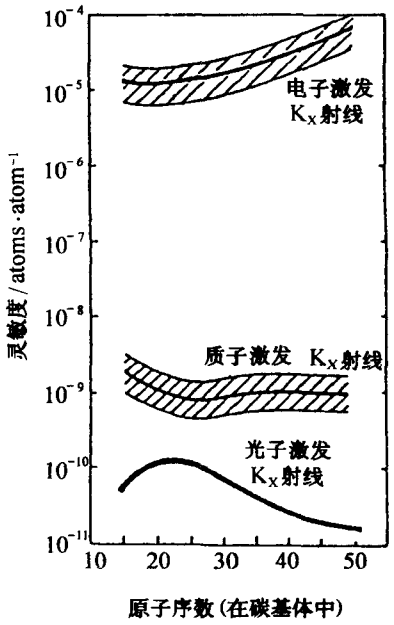



图 7-10 三种技术 X 荧光分析灵敏度比较

## 二、X 荧光分析灵敏度比较

分析灵敏度是衡量分析方法的重要指标。它主要由荧光截面和伴随本底所决定。图 7-10 是三种激发源的 X 荧光分析灵敏度理论值比较，可以看出光子最好，质子次之，电子最差。

前面已讨论过，电子激发和质子激发的荧光截面差不多大小。但由于电子的质量小，产生的韧致辐射本底比质子大二三个数量级。通常电子激发绝对灵敏度为 $10^{-2}$～$10^{-3}$g，相对灵敏度为 $10^{-3}$～$10^{-4}$。电子激发方式不能用于微量元素分析，只能给出常量或次常量元素含量。由于电子束较容易偏转和聚焦，所以扫描电镜的束斑已达 20Å。扫描电镜可用于常量或次常量分析并具有高的空间分辨率。

质子激发与电子激发比较，有较高的荧光产额和相对小得多的韧致辐射本底，所以 PIXE 的绝对分析灵敏度为 $10^{-16}$g，相对灵敏度为 $10^{-4}$%，可以用于微量元素分析，是目前常用的微量元素 X 荧光分析手段。

光子激发的荧光截面大，韧致辐射本底很小。本底的主要来源是光子的相干和非相干散射，这种本底可以采取措施加以抑制。同步辐射光源作为激发源的 X 荧光分析除了具有一般光子激发的优点外，由于同步辐射光的高度线偏振性，从而大大降低本底，所以 SXRF 的分析灵敏度可以达到 $10^{-7}$%量级。图 7-11 是头发样品的 PIXE、XRF 和 SXRF 谱比较。在低能部分，XRF、SXRF 比 PIXE 好；在高能端，SXRF 比 XRF 好，如 Pb L 线、Br 和 Sr 都清

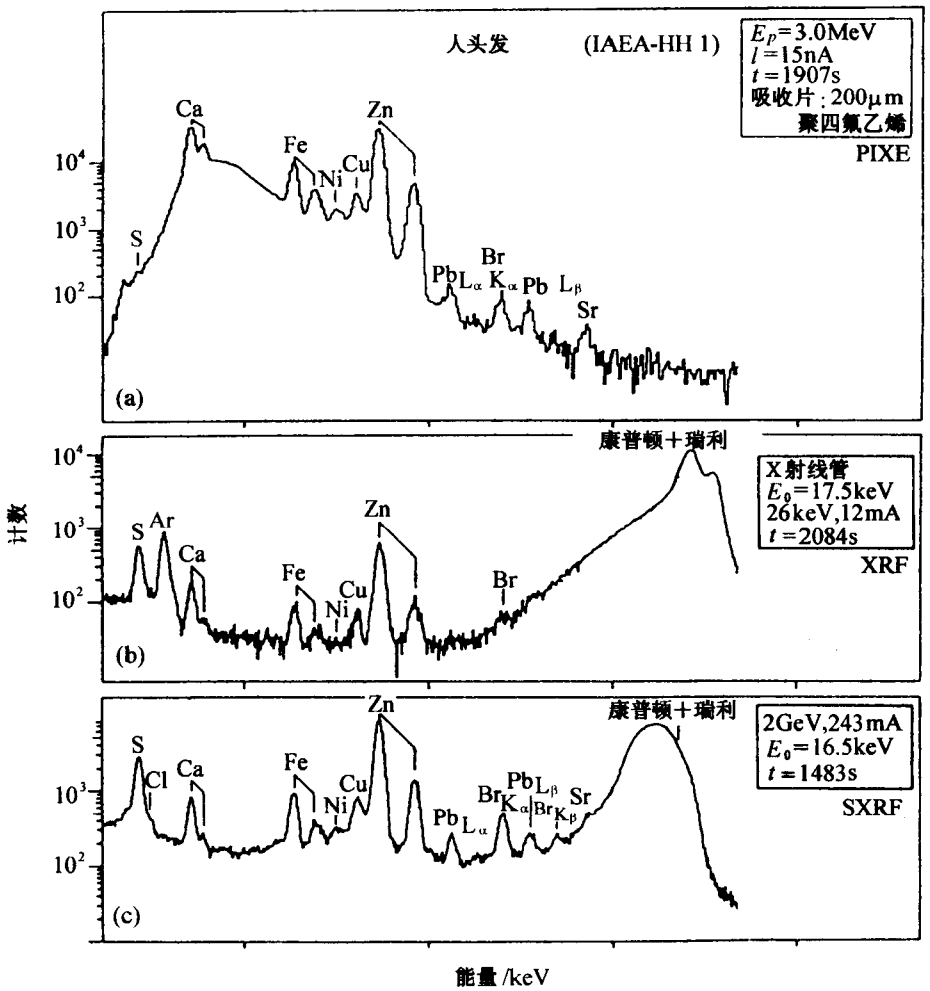



图 7-11　头发样品用不同激发方式的荧光分析谱

晰可见。X 光管产生的 X 光激发的 XRF 与 SXRF 比较，由于 X 光亮度弱、无线偏振，所以本底比较高，灵敏度差，对于含量低的样品测量时间长。

## 三、不同激发源对样品的损伤比较

荧光分析时入射粒子在靶上的能量沉积引起温度上升，使某些挥发性成份蒸发，化学键断裂。尤其是有机物质，导电、导热性能差，更容易由于局部温度升高而被损伤。如果不考虑散热，样品的升温速度可以用下式表示：

$$\frac{dT}{dt} = n\frac{dE}{dx}/c \tag{7-11}$$

这里 $n$ 为束流密度，$\frac{dE}{dx}$ 为单位质量厚度中的能量损失，$c$ 为样品的比热。

不同种类的入射粒子 $\frac{dE}{dx}$ 不同。质子最大；电子次之；光子穿透能力最强，当然能量损失最小。靶的温度升高与束流密度及 $\frac{dE}{dx}$ 成正比，为了减少样品的热损伤，可以减小束流密度及增加样品的散热条件，如将样品固定在导热性能好的衬底上，样品分析在通风条件比较好的环境下进行等等。但是减小束流密度，必须延长测量时间才能达到有统计意义的计数。

除了热损伤外，还有辐射损伤。样品受辐射损伤的主要形式是离子反冲能使原子位移。一个原子至少要获得 20eV 的能量才能位移，对于电子，只有能量大于 100keV 时才能使碳样品产生位移损伤；对于光子，没有足够的动量使原子位移，所以通常只有采用离子激发的情况下才会发生。

从以上讨论可知，光子激发的荧光分析对样品的损伤最小，这对于易受损伤的生物样品和某些珍贵的考古样品来说是非常重要的。带电粒子入射束对样品的损伤使 X 荧光分析的非破坏性特点减色不少，更主要的是，受损伤样品的定量分析结果是不可靠的。

## 四、单色 X 射线可对元素进行特征激发[4, 6, 7]

同步辐射光源的频谱宽，它从红外、可见光一直延伸到硬 X 射线，是目前波长覆盖最广的光源。除了引出不同波段的光束，用于科学研究外，其中 X 射线可以通过单色器得到所需波长的单色光子束。用单色 X 射线对样品进行特征激发，其效果是使用白光激发的 XRF 分析无法得到的。

(i) 用稍高于待测元素吸收边能量的光进行特征激发，其激发效率高出数个数量级，除外还可减少多余入射束能量在样品中的沉积，即减少样品的损伤，也可降低在样品中的散射本底，提高灵敏度。图 7-12 是电子、质子、同步辐射白光、同步辐射过滤光以及单色 X 射线激发的信噪比，图显示单色光信噪比最高，比白光激发高出二三个数量级。

(ii) 用单色光进行特征激发可以消除重叠谱线的干扰。例如当测量环境污染的样品时经常同时存在 As 和 Pb，$AsK_\alpha = 10.543keV$，而 Pb 的 $L_\alpha = 10.549keV$，这两个谱线无法分开。图 7-13(a)是用 16keV 的单色光激发测得的谱，As 和 Pb 同时出现。如果用 12.50keV 的单色光激发上述样品得到图 7-13(b)的谱，只有 $AsK_\alpha$ 出现。这是因为 Pb 的 $L_{III}$ 电子能级

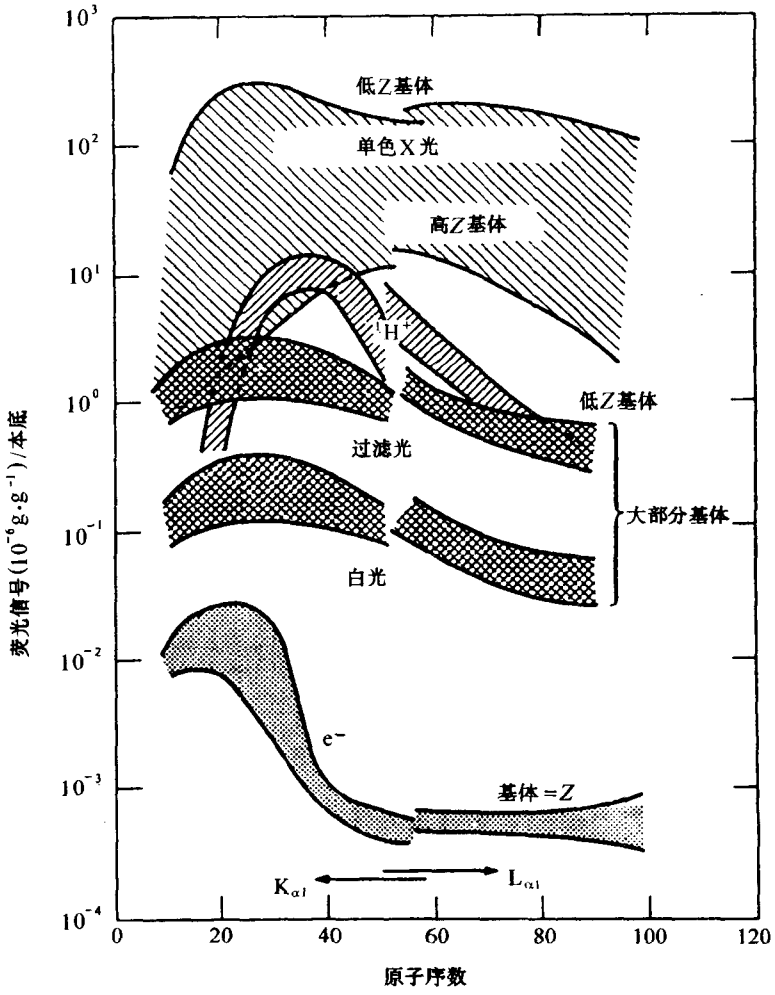
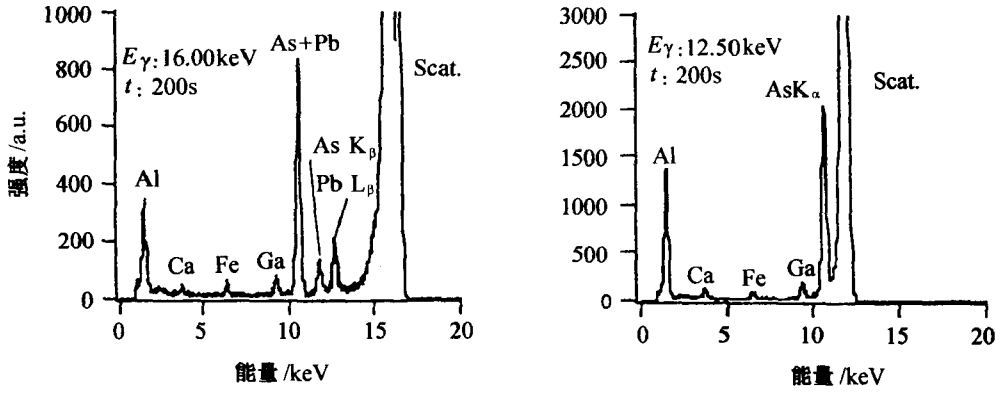



图 7-12　各类激发源产生的荧光信噪比

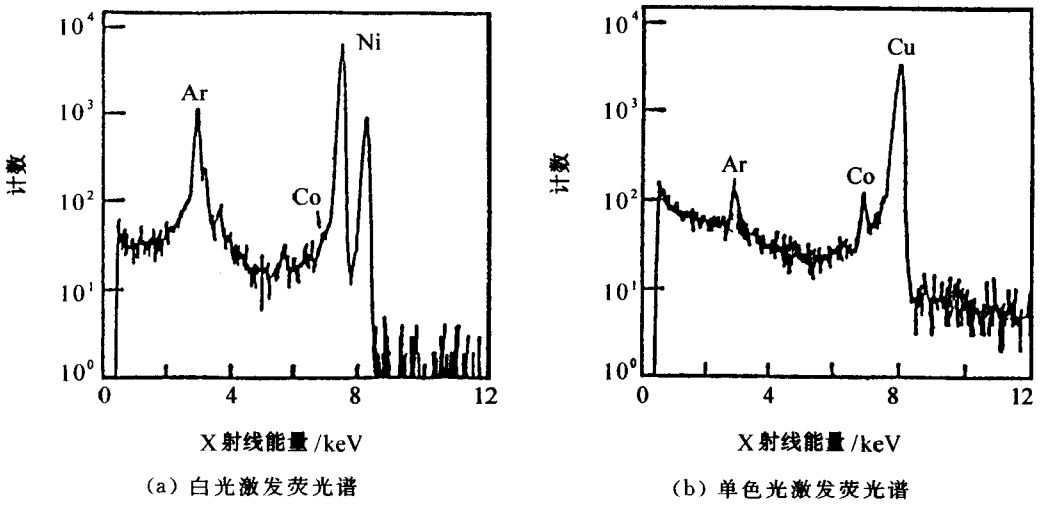



(a) Pb 和 As 同时激发　　(b) 只有 As 被激发

图 7-13　选择激发优点

的结合能是 13.038keV，而 AsK 吸收边能量是 11.862keV，As 原子得到共振激发而 Pb 得不到激发。达到对样品中 As 元素的精确定量分析。

(iii) 在平时分析工作中常遇到要求对基体中微量杂质元素的分析，而其性质又与基体非常相似的情况。例如 Ni 基体中微量 Co 的分析，图 7-14(a)是用白光测得的谱，只有 Ni 峰，而看不到 Co 元素峰，如果选用低于 Ni 吸收边(8.331keV)的能量 8.047keV(Cu $K_\alpha$)单色光激发样品，测得的谱只有 Co 和 Cu 峰，如图 7-14(b)所示，因为 8.04keV 能量可激发 Co 元素(Co 吸收边能量 7.709keV)而不能激发 Ni。




(a) 白光激发荧光谱　　(b) 单色光激发荧光谱

图 7-14　Ni 中微量 Co 的荧光分析谱

以上对各种激发方式的元素 X 荧光分析方法的讨论结果可用表 7-2 加以综合比较。

表 7-2　几种激发方法用于元素分析的性能比较

| 激发方法 | 激发源 | 本　底 | 对样品的损伤 | 灵敏度 | 束　斑 | 浓度测量精度 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| XRF | 连续＋特征 | 散射本底强 | 几乎无损伤 | $10^{-4}\%\sim10^{-3}\%$ | mm 以上 | 10% |
| EXE | 单能电子 | 韧致辐射强 | 损伤 | 0.1%～10% | 20Å～100Å | 6%～20% |
| PIXE | 单能离子 | 韧致辐射和散射 | 损伤大 | $10^{-5}\%\sim10^{-4}\%$ | 0.1μm～2μm | 5%～10% |
| SXRF | 白光＋单色光 | 散射本底小 | 损伤很小 | $10^{-7}\%\sim10^{-5}\%$ | 0.1μm～几微米 | 1%～5% |

## 五、同步辐射 X 荧光法可作微量元素化学态分析[8~10]

化学态是由于一种物质中不同元素原子外壳层电子相互作用形成的，它使参与过程的电子能级发生变化，这种变化称为化学位移，它随着原子序数增加而减小，不同化学态的化学位移值不一样，所以研究化学态就是研究和测量微小能量的变化。

同步辐射光源配以单色器可以引出连续可调的单色 X 射线作为激发光源，用荧光法测含量很低元素的 XAFS 谱。吸收谱是测元素化学态的主要方法，但它只能测常量元素的化学态，元素含量至少在 15%以上，否则少量待测元素吸收信号被大量基体吸收所淹没。而荧

光法是利用待测元素发生特征X射线的强度与吸收成正比关系，即 $\mu_X = \frac{I_f}{I}$（而透射法 $\mu_X = \ln \frac{I_0}{I}$）。可以测含量 $10^{-5}$g/g 的元素化学态信息和原子近邻的分子结构信息。图7-15及7-16是用XRF法测得的各种化合物的XRF和XANES谱，由于元素的氧化价态不同，XANES谱的形状不一样，所以测XANES谱可以得到元素化学态信息。在许多研究工作中，只知道元素的种类及其含量是远远不够的，无论是材料科学还是生命科学中，元素的价态不同，它的性能和生物学功能都不一样，非破坏性测量元素化学态是许多研究领域迫切需要解决的问题。所以同步辐射源激发的荧光分析不但可以非破坏地测痕量元素含量，同时还可测得该元素的化学态。尤其是同步辐射微探针，可以在位测量微区元素组成、含量及其化学态，这是其他方法所不及的。

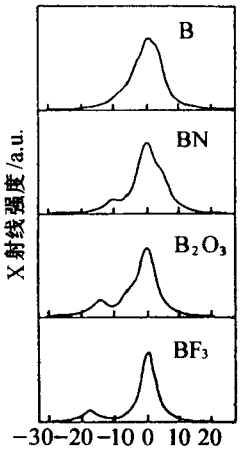



图7-15　硼化合物X射线谱比较

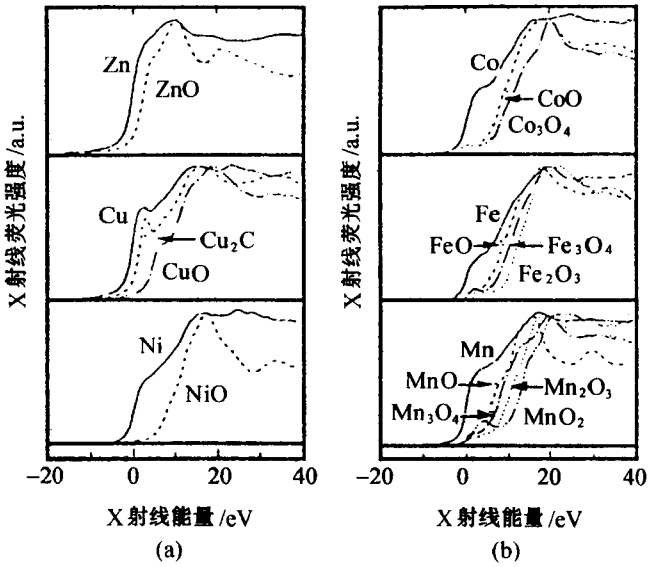



图7-16　荧光法测得各种氧化物XANES谱

## 第三节　同步辐射X射线荧光分析实验装置

### 一、SXRF对光束线的要求

若用白光作为XRF的激发源，只要从储存环的弯转磁铁或Wiggler上引出即可，若配上单色器即可得到单色X射线。由于荧光分析是元素分析的手段，元素特征X射线范围从Be $K_\alpha$(100Å)至U $K_\alpha$(0.1Å)，通常要求激发的能量稍稍大于待测元素的特征X射线能量，这时激发效率最高。可分析的元素范围常受储存环的大小和插入件的条件限制。下面就北京同步辐射荧光站束线数据加以介绍。

光束是从4W1位置单凸Wiggler磁铁上引出的高能光子，环中电子束能量2.2GeV，流强10～6mA，磁铁的磁感应强度1.8T)。在前端分出两束光，4W1A为白光，另一束4W1B经双晶单色器后得到连续可调的单色X光。提供的光子能量范围为3.5～22keV；光通量4W1A $>1\times10^{13}$ph·$s^{-1}$·$mrad^{-2}$；光斑40mm × 12.9mm。4W1B $>5\times10^{11}$ph·$s^{-1}$·$mrad^{-2}$；光斑24.8mm × 2.5mm；能量分辨率 $2\times10^{-4}$(10keV)。

高能光子经过超高真空束流管，穿过两个250μm厚的Be窗和一个25μm的Al窗后引入空气。由于硬X射线穿透力强，实验必须在有安全屏蔽的(Hutch)小屋内进行。前端区的安全光闸和引入空气前的光子光闸与小屋的门联锁，即当小屋的门打开时要保证两个光闸是处于关闭状态；反之，当小屋的门锁上时才有可能打开光闸，以保证实验人员的安全。

## 二、SXRF实验站

图7-17是荧光实验站示意图。

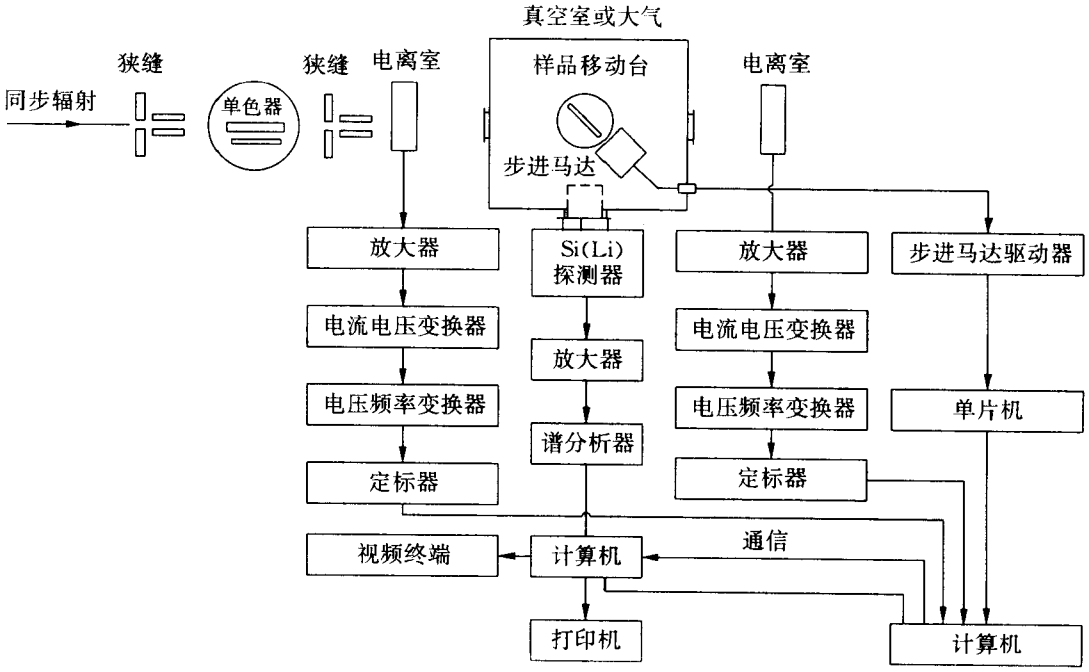



图7-17 荧光分析实验站示意图

(i) 狭缝：狭缝的功能是起限流和准直作用。它由金属钽制成的四张刀片组成，每两张刀片固定在同一平面上成一组，两组刀片处于相互垂直的位置。各刀片上连接有螺丝，可以调节刀口之间的距离，最小可调至20μm。光斑大小取决于实验要求，实验时束斑调至稍大于样品，切忌用大束斑分析小样品，这样会增加散射本底，使分析灵敏度下降。

(ii) 单色器：常用双晶单色器。白光通过双晶单色器可得到所需能量的光子以及连续可调的单色光。荧光分析对单色X射线能量分辨率要求不高，因此可以用一种廉价的多层膜镜引出有一定能量宽度的单色光。那就是在镜面上相间溅射或蒸发多层钨和碳，这种镜子的

作用如同晶体一样，对X射线产生衍射，而且也服从布拉格定律，碳钨之间的层距就是晶格距离，选择不同碳钨层厚度和不同的入射角，可以得到不同能量的单色X射线。因为多层膜不是晶体，所以得到的单色光有5%～10%的能量宽度分布。如果多层膜的衬镜是聚焦镜，对光还有聚焦作用。

(iii) 电离室：电离室用于同步辐射束流强度的检测，它的工作原理是：两个平行电极之间用绝缘体隔开并密封在充有一定气体的容器内，当光子通过时使气体电离，产生电子离子对，若在两电极上加高压，电子离子对分别向两极方向运动，在外电路有信号输出。所加的电压不同，电离室内离子对的漂移速度不同，复合几率也不同，当外加电压达到某一定值后，离子对的复合效应基本消失，总电离数保持不变，而且全部被电极所收集，这时的电极电压称为饱和电压。饱和电压下电极收集的信号只反映入射光强度的变化。电离室输出电流可表示为：

$$I = A\frac{E}{\varepsilon_0}ne \tag{7-12}$$

式中$A$为电离室对光强吸收的百分比，$E$为入射光子能量，$n$为单位时间入射光子数，$e$为电子电荷，$\varepsilon_0$为电离室工作气体初级电离的平均电离能。

电极收集的电流经放大器放大、电流电压变换和电压频率变换后送计数器计数，计数的大小反映光强大小的变化。

气体的选择和流量的稳定性对测量结果有很大影响，所以气体工作系统要保证长期稳定，通常气体经过微调阀后再通过稳压阀进行稳压控制。

(iv) 多维可调样品移动台：因为无法用电场或磁场使X射线束偏转，只能让样品移动达到对样品进行扫描分析的目的。样品台除在$x$、$y$、$z$三个方向可以移动外，还要求可以转动。北京同步辐射荧光站的样品台移动范围为几十毫米，步距为1μm/步；转动范围0°～270°，1min/步。多维样品台由计算机控制步进马达使之运动，操作在小屋外进行，用摄像机监察光束轰击样品的位置。

## 三、X射线谱仪[2, 3, 7]

1. 能量色散谱仪

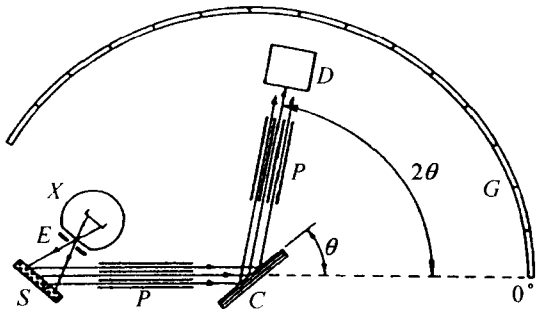
能量色散X射线谱仪是由锂漂移型硅探测器Si(Li)、前置放大器、主放大器、脉冲分析器、计数器以及其他辅助设备组成(见图7-17方框图)。一个特征X射线进入探测器会激发出许多电子-离子对，如果在探测器两端加上几百伏的反向偏压，电子和离子迅速向两极运动，在外回路中形成一个电脉冲，脉冲幅度与入射光子能量成正比，脉冲计数等于入射光子数。前置放大器把探测器输出的微弱脉冲初级放大，为了抵制噪声的干扰，常采用场效应晶体管构成低噪声电荷灵敏放大器，并在液氮冷却下工作以降低噪声的影响。经初步放大的信号进入主放大器进行放大，主放大器的功能是对信号进行线性放大，并有足够的增益，以保证把各种脉冲信号不失真地送入脉冲分析器。脉冲分析器的作用是对脉冲进行甄别和记录，脉冲分析器有许多道，每道有上下两个阈值，一定的脉冲高度表示一定的能量。当高度刚好在这两个阈值之间的脉冲到达时，产生一个逻辑脉冲，触发计数器进行计数。因此一次测量就可以把所有光子能量的全能谱记录下来。能量色散方法是X射线常用的探测方法，它简

便快速，适宜作快速扫描分析。Si(Li)探测器的能量分辨对 MnK$_\alpha$ 的 5.9keV 是 150eV 左右，比 NaI(Tl)闪烁探测器的能量分辨率高出一二个数量级。该方法的缺点是 Si(Li)探测器的性能随温度的变化比较大，通常要将它保持在液氮温度下工作。为此要用铍窗将探测器密封在真空中，这就限制了它对低能 X 射线的探测。如果铍窗厚度为 0.0254mm，能测定的最低原子序数元素为钠；铍窗厚度为 0.0076mm，最低只能测氟；只有将无窗 Si(Li)探测器置于特殊设备中，才可能测定碳的特征 X 射线（$E = 227$eV）。

Si(Li)探测器一般用于测量 20keV 以下的 X 射线，$Z < 45$ 的 K$_X$ 射线和重元素的 L$_X$ 射线都在此范围内。对于能量更高的 X 射线可使用 Ge(Li)或纯 Ge 探测器，但能量分辨率比 Si(Li)探测器差。

2. 波长色散谱仪

波长色散是通过分析晶体的衍射作用将各种波长的特征 X 射线分开。晶体衍射遵循布拉格定律：$n\lambda = 2d\sin\theta$。如图 7-18，当入射 X 射线与分析晶体的衍射面成 $\theta$ 角时，只有符合上式的波长为 $\lambda$ 的 X 射线才能被衍射加强，不符合的则相消，这样不同元素的特征 X 射线只能在不同 $\theta$ 角才能测得。所以波长色散法是靠转动分析晶体表面和探测器的取向，一点一点地扫描测量，从而获得一个全能谱。常用的探测器是正比计数管和闪烁计数器；分析晶体有 LiF(2 0 0)、LiF(2 2 0)和 Ge 晶体等。该方法优点是能量分辨率高，可以对 X 射线能量作精确测量。目前，对于 $E < 10$keV，其分辨率 $\Delta E/E = 10^{-2} \sim 10^{-3}$，即几十个电子伏特。缺点是采谱时间过长，不适合对样品的快速测量和扫描分析。




*X*——X 射线管，*E*——窄缝，*S*——样品，
*P*——Soller，窄缝 *C*——晶体，*D*——计数管，
$\theta$——布拉格角，$2\theta$——反射角，*G*——测角器刻度

图 7-18 波长色散谱仪原理图

近年来发展一种波长色散谱仪，它是由一般的波长色散用的分析晶体和位置灵敏正比计数器(position sensitive proportional counter)组成，如图 7-19 所示。这种谱仪不仅具有波

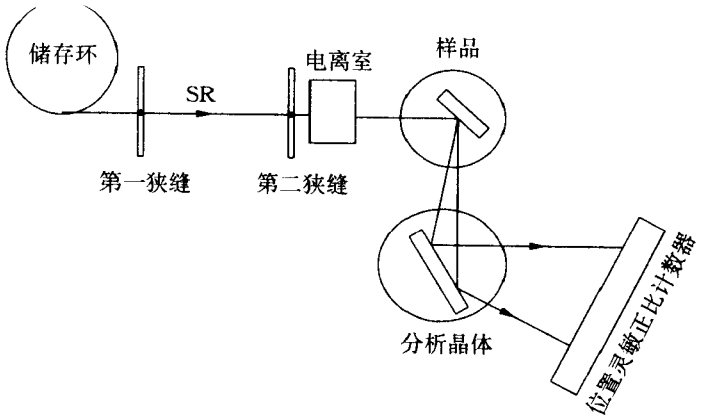



图 7-19 波长色散与位置灵敏探测方法示意图

长色散谱仪的高能量分辨能力，而且与能量色散谱仪一样同时获取并实时显示被测的全能谱。图7-20是用该谱仪测得材料中铜的荧光谱，从图可见铜的$L_3$峰的能量分辨率为2.6eV，因此这种谱仪足以分辨由于元素化学态不同产生的X射线的能量不同。

由于能量色散法设备简便，采谱的时间短，一次测量就可得到全谱，所以X射线探测一般使用能量色散方法。

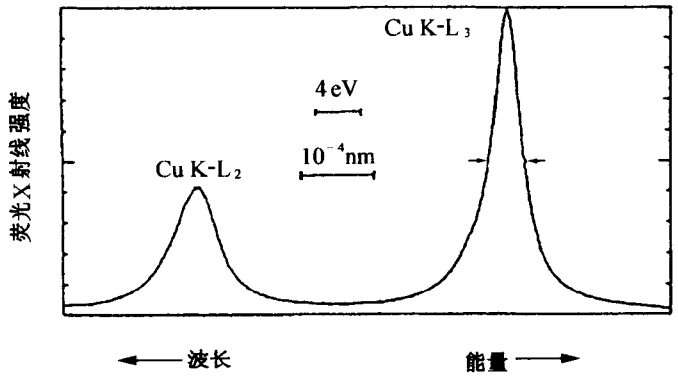



图7-20　波长色散谱仪测得铜X荧光谱

## 第四节　同步X射线荧光分析

### 一、谱的采集[7]

同步辐射X荧光分析谱的采集应注意下列事项。

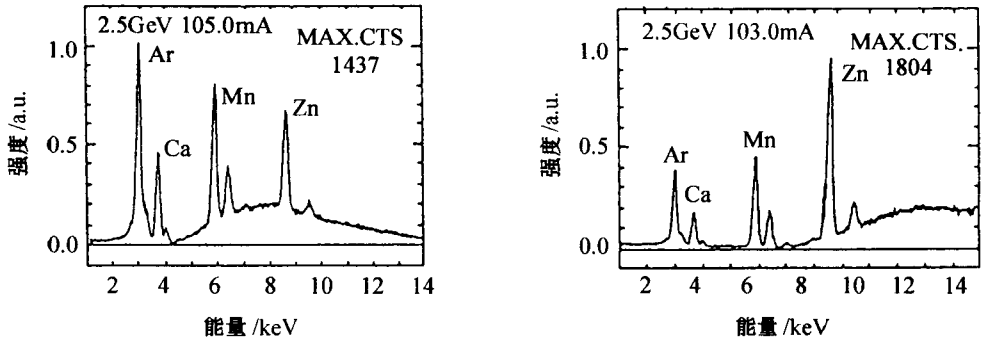
1. 吸收片的使用

例1：用白光激发的X荧光分析，由于白光中低能X射线对激发样品中的原子不起作用，只对增加谱的本底有贡献，所以在光路的出口处加铝吸收片（厚度约1mm），可以减少本底，并把散射峰向高能端推进。图7-21(a)是用白光测得的X荧光谱；图7-21(b)是其他条件不变，只在光路上加一厚度280μm的铝吸收片后测得的X荧光谱。由于散射峰的后移，元素Zn峰的信噪比大大提高。

例2：如果进行铁含量比较高的样品中少量锰元素分析，可以在探测器前加铬吸收片。因为铬的共振吸收能量为5.99keV，而Fe特征X射线能量是6.40keV。可以被铬吸收一部分，而锰的$K_X$ = 5.89keV不会被吸收，这样可以减少铁峰的干扰，并提高锰元素分析灵敏度。

例3：X荧光分析是多元素同时分析方法，一次采谱可以得到全能谱。在测量生物样品中微量元素时，由于这类样品中的P、S、Cl、K、Ca等元素含量比较高，通常是痕量元素的几百甚至几千倍。为了提高痕量元素的探测灵敏度，通常采取降低轻元素探测效率的方法，即在探测器前加厚度为几百微米的聚酯薄片。因为它可以吸收比钙轻的元素特征X射线，而对铁以后的元素无影响。然而，分析生物样品时一般对轻元素也感兴趣，可以在吸收片中

间开个小孔（直径＜0.5mm），其作用是让部分轻元素的特征X射线通过小孔进入探测器，这样既可以提高痕量元素探测灵敏度，又可记录下轻元素能谱。




(a) 白光SXRF谱　　(b) 加280μm厚的铝吸收片的SXRF谱

图7-21　有无吸收片的两种SXRF谱的比较

以上例子说明，吸收片的利用可以提高元素分析灵敏度，减少干扰元素的影响。

2. 激发光选择

用白光激发还是用单色光激发取决于不同的实验要求。白光的光通量大、频谱宽、灵敏分析范围广，有利于多元素同时分析，而且设备简单。缺点是白光产生的散射本底大，X射线在样品中能量沉积也多。单色X光的应用有利于选择性激发，这样不但提高该元素分析灵敏度，也降低谱的本底。

3. 谱的采集时间

定量分析时待测元素的净峰面积计数不能太小，否则因统计涨落大而引起误差。例如测得某元素的X射线净峰面积10000时，由计数引起的统计相对误差为1%，测量时间越长，计数误差越小，精度越高。当然测量时间越长本底计数也越大，所以不能片面追求延长测量时间来提高测量的精度。不同情况采用不同的方法，例如样品中与待测元素原子序数相邻的元素含量很高，可用吸收片作共振吸收（前面已讨论过）来改善测量精度。还有一种情况，待测元素含量很低、荧光截面小，而样品基体厚，产生的本底高，对于这类样品只能制成薄靶进行测量，以减少基体影响。所以采谱时间的选择取决于样品中元素含量和定量分析的精度要求。

4. 其　他

同步辐射源的高亮度，对于元素含量低的样品非常有利，可以缩短测量时间，提高灵敏度。但对于含量比较丰富的样品，如地质样品等，由于产生过多的X射线导致探测器和电子学系统产生漏记现象，还伴随有谱的叠加峰和逃逸峰出现。为此，除了加吸收片、减小限流狭缝外，还可以拉大探测器和样品的距离，减小探测器对样品的探测立体角，对前置放大器和主放大器应该采取抗堆积措施。

## 二、谱的分解[3]

由于荧光分析是多元素同时分析，有时一个谱中可能出现20多种元素的特征X射线

峰；一个轻元素的特征X射线可以有$K_{\alpha_1}$、$K_{\alpha_2}$、$K_{\beta_1}$、$K_{\beta_2}$；而重元素除了K线外，还有L、M等线系。谱中除相邻元素的$K_\beta$与后一个元素的$K_\alpha$重叠（如Cr的$K_\beta = 5.946$keV，Mn的$K_\alpha = 5.898$keV），重元素的L线与轻元素的K线重叠（如As的$K_\alpha = 10.543$keV，Pb的$L_\alpha = 10.549$keV）外，还有逃逸峰和叠加峰出现。所谓叠加峰就是当X射线强度大时，在探测器系统脉冲分辨时间内到达的两个脉冲信号作为一个脉冲输出，即产生叠加峰效应，在X射线能谱中出现其能量为两个单峰能量之和，叠加峰的计数与探测器系统能量分辨时间和单个X射线计数率有关。而逃逸峰则是入射到Si(Li)探测器的灵敏区内的特征X射线，当它的能量大于Si K层电子结合能，即可激发Si原子然后发射Si $K_x$射线，这时测得X射线能量比原来小1.740keV，它与探测系统的几何条件和特征X射线的能量有关。因此X射线荧光能谱是相当复杂的，要将复杂的谱分解开来，只能借助于计算机程序。

实验中测到的X射线能谱是各元素的高斯型的X射线峰的集合，还包括本底的贡献以及X射线峰之间相互叠加成分的贡献。所以计算机解谱是把描写本底成分的函数和描写X射线峰的高斯函数的组合对谱进行拟合。又由于探测系统的原因和元素峰的叠加，实际上谱的峰是偏离高斯分布，所以还必须加上非高斯修正项。

在计算机程序的数据库中存有实验测得各单个元素的特征X射线能量以及各谱线中的相对强度比。解谱时先输入实验条件：如激发方式、入射粒子能量、探测器性能、吸收片参数以及入射束、探测器和样品三者之间的几何位置等等。再输入能量校刻参数，将实验测得的X射线能谱进行拟合比较，并对逃逸峰和叠加峰进行修正，这样即可确定各个峰所对应的元素特征X射线。计算机解谱的另一个任务是对每一个实验谱的本底进行拟合，由于实验条件或样品条件不同，每个谱的本底形状也不同，要用不同数学函数对它们进行拟合，最后输出各元素特征X射线的净峰面积。可用于解谱的程序比较多，目前用得比较好的有加拿大Guelph大学物理系一个研究小组编制的GUPIX解谱程序，他们仍在不断研究充实和完善。国内用得比较多的是AXIL程序，它是由国际原子能机构与第三世界科学家联合开发的。用起来也很方便，只是数据库比较旧。它可以分解电子激发荧光谱、质子激发以及光子激发的X荧光谱。

AXIL程序对本底的拟合有三种方式：多项式、指数式和过滤器等。具体步骤是首先设置激发方式、实验条件和探测器特征，然后将人为设定的一些参数输入：如拟合范围、元素和本底形式，并设置拟合精度（一般设$< 0.1\%$）。当拟合完成后，自动停止，输出各元素的净峰面积。如果本底函数设置得合理，假设的元素正确，通常对于SXRF谱，经四五次拟合即可完成，费时20～30s。

上面的工作只完成了对样品的定性分析，如若要得到定量结果必须作进一步计算。

## 三、SXRF谱的归一化

测得的一批X荧光谱要具有可比较性或作定量分析，其测量条件必须统一，也就是说，除了样品中元素含量影响计数外，其他条件都不应该产生影响。在作SXRF能谱测量时，入射光子能量、样品、探测器的几何位置都容易固定，只有入射光子数$I_0$因同步辐射光源的束流强度的衰减而不能固定。所以SXRF谱的归一实质上就是测谱时入射光子数$I_0$的归一化。通常情况可用电离室的读数进行归一，特殊情况可按下述方法处理。

(i) 当束流强度变化非常小，样品测量时间很短，测谱所用时间相同，可以认为 $I_0$ 相同，即用测量时间作归一。

(ii) 如果两个谱在不同时间测得，第一个谱测量时电离室读数 $I_{01}$，测量 $t_1$ 秒，测第二个谱时电离室(电离室实验条件不变)读数 $I_{02}$，测量 $t_2$ 秒，$I_{01}t_1/I_{02}t_2 = k$，$k$ 为归一因子。将第二个谱中所有元素的净峰面积分别乘以 $k$，这样处理后的两个谱的元素净峰面积就可进行比较。因为这两个谱是用相同的光子数激发样品，元素的激发面积只与样品中元素含量有关。如果需要归一的是一批谱，每个谱的入射光子数分别为 $I_{01}t_1$、$I_{02}t_2$、$I_{03}t_3$、…、$I_{0n}t_n$，求出这些数的最小公约数为 $m$，用 $I_{01}t_1/m$ 值分别除以第一个谱的元素净峰面积，用 $I_{02}t_2/m$ 值除以第二个谱的元素净峰面积等等。这样一批谱得到归一化。

(iii) 样品测量需要很长时间。比如半小时甚至一小时，由于光源的衰减，无法用电离室读数表示 $I_0$(测量开始时的读数和结束时的读数相差很大)，这时可以用下列方法进行归一。每一个 SXRF 谱都有散射峰，它的面积正比于入射光子数，所以可用散射峰面积进行归一。如果散射峰附近有元素峰存在，就不能用散射峰归一，这时可以用氩峰面积进行归一。因为 SXRF 测量通常在大气中进行，由于空气中 Ar 的含量比较稳定，实验过程中光束、样品和探测器之间几何位置固定不变，也就是光束通过的路程中 Ar 原子数保持恒定，所以入射光子数与 Ar 峰面积成正比，因此可以用 Ar 峰面积进行谱的归一。图 7-22 是在空气中测量的一组神经细胞样品的 SXRF 谱，其中有 Ar 峰。

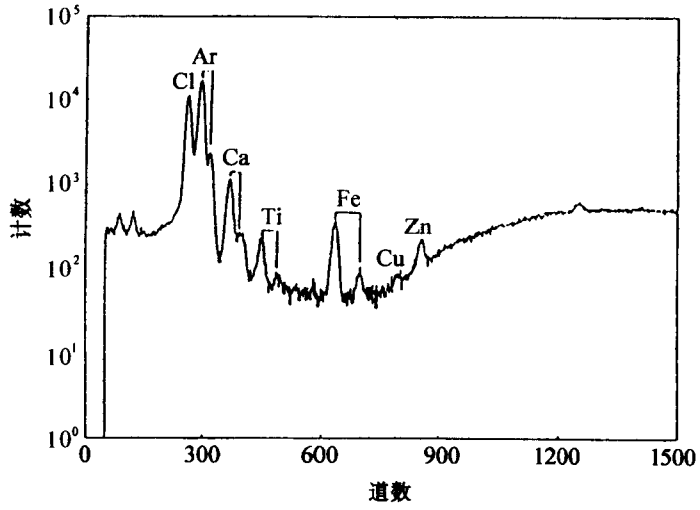



图 7-22 动物神经细胞 SXRF 谱

## 四、SXRF 定量分析方法[1, 2, 6, 7, 11]

假设从某样品的 X 射线能谱解出 $i$ 元素的净峰面积为 $N_i$，它在样品中的浓度为 $c_i$，它们之间的关系可表达为：

$$c_i = K_i N_i \tag{7-13}$$

其中 $K_i$ 为比例常数。$K$ 与元素种类、入射光子能量、样品组成、样品与探测器之间的几何位

置以及探测器的探测效率等有关。所以要得到定量结果，必须算得在测量 $N_i$ 的实验条件下各元素的 $K_i$ 值。有两种方法可用来求得 $K$ 值。一种是从实验数据和有关参数，根据特征X射线产生和探测过程的影响因素加以理论计算；另一种是标样法。

1. 理论计算法

从原理上来说同步辐射X荧光分析可以作为无标样绝对分析，也即是根据光电截面、荧光产额、样品的吸收以及实验条件如入射光强、光束能量和样品情况等，从理论上推算出该元素在样品中的含量。

在不考虑样品基体的荧光增强效应(即多次激发)的条件下，用单色光激发，$i$ 元素的荧光计数 $N_i$ 可表达为：

$$N_i = \frac{I_0 \Omega \varepsilon_i c_i Q(ip)}{4\pi \sin\varphi(\mu_p \csc\varphi + \mu_i \csc\psi)} \tag{7-14}$$

$$K_i = \frac{4\pi \sin\varphi(\mu_p \csc\varphi + \mu_i \csc\psi)}{I_0 \Omega \varepsilon_i Q(ip)} \tag{7-15}$$

其中 $\mu_p = \sum_{i=1}^{m} C_i \mu_{ip}$，$\mu_{ip}$ 是 $i$ 元素对入射光子的质量吸收系数，$m$ 是样品中元素个数；$\mu_i = \sum_{i=1}^{m} C_i \mu_{ji}$，$\mu_{ji}$ 是样品中 $j$ 元素对 $i$ 元素特征X射线的质量吸收系数；$I_0$ 为入射光子数，与电离室的计数有关；$\Omega$ 和 $\varepsilon_i$ 分别为探测器对样品所张的立体角和探测器对 $i$ 元素的探测效率；$Q(ip)$ 为 $i$ 元素的激发效率，它包括 $i$ 元素的光电吸收系数和荧光产额；$\varphi$ 为入射光子与样品表面的夹角；$\psi$ 为出射光子与样品表面的夹角；$\mu_p$ 为样品对入射光子的质量吸收系数；$\mu_i$ 为样品对 $i$ 元素特征X射线的质量吸收系数。

参数 $Q(ip)$、$\mu_p$、$\mu_i$ 可以查得；$\Omega$、$\varphi$、$\psi$、$I_0$、$N_i$ 可以由实验测得，代入上式就可以求得 $c_i$。

以上是最简单情况，如果考虑荧光增强效应，且仅算二次荧光：

$$N_i = N_{ip} + N_{is} \tag{7-16}$$

如图7-23所示，入射光子以 $\varphi$ 角进入样品后受到样品吸收而减弱，到达深度为 $x$ 处的 $dx$ 薄层中激发增强元素 $j$，然后 $j$ 元素发出特征X射线，其中有部分到达深度为 $y$ 的 $dy$ 薄层中激发元素 $i$，并发射二次荧光。这些二次荧光受样品吸收减弱后，有部分沿 $\psi$ 角方向的一小立体角 $\Omega$ 内穿出样品。总的 $i$ 元素二次荧光计数 $N_{is}$ 表示为：

$$N_{is} = \sum_j N_{ij} = \frac{C_i I_0 \Omega \varepsilon_i}{4\pi \sin\varphi(\mu_p \csc\varphi + \mu_i \csc\psi)} \times \frac{1}{2} \times \sum_j C_j Q(jp) Q(ij) \left[ \frac{l_n(1 + \mu_p \csc\varphi/\mu_j)}{\mu_p \csc\varphi} + \frac{l_n(1 + \mu_i \csc\psi/\mu_j)}{\mu_i \csc\psi} \right] \tag{7-17}$$

其中 $\sum_j$ 包括 $j$ 元素的各条分支谱线，对K系即为 $K_\alpha$ 和 $K_\beta$。

如果激发光是非单色光，$i$ 元素的荧光计数：

$$N_i = \sum_n [N_{ip}(n) + N_{is}(n)]$$

$$= \frac{C_i \Omega \varepsilon_i}{4\pi \sin\varphi} \sum_n \frac{l_n Q(ip_n)}{\mu_p(n) \csc\varphi + \mu_i \csc\psi} + \frac{C_i \Omega \varepsilon_i}{4\pi \sin\varphi} \times$$

$$\sum_n \sum_j \left\{ \frac{I_n Q(jp_n) Q(ij)}{\mu_p(n)\csc\varphi + \mu_i \csc\psi} \times \frac{1}{2}\left[ \frac{I_n(1+\mu_p(n)\csc\varphi/\mu_j)}{\mu_p(n)\csc\varphi} + \frac{I_n(1+\mu_i\csc\psi/\mu_j)}{\mu_i\csc\psi} \right] \right\} \tag{7-18}$$

式中 $I_n$ 为第 $n$ 种能量光子的入射数。

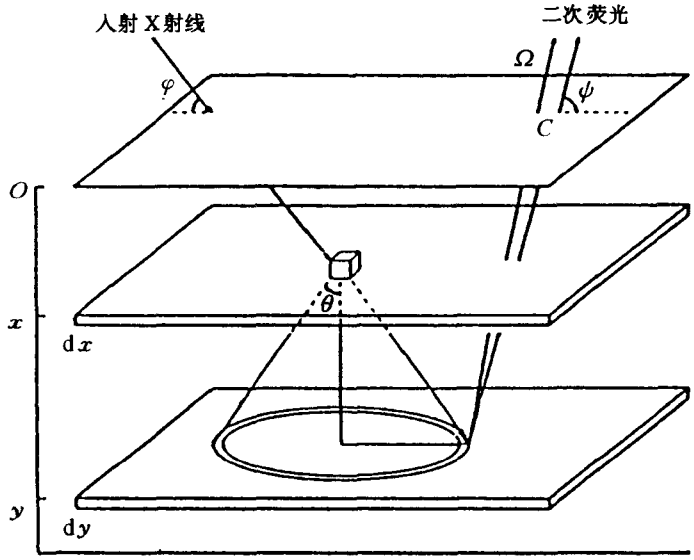



图 7-23 二次荧光示意图

但是实际工作中待测样品基体组成不很清楚，而 $\mu_p$ 和 $\mu_i$ 与基体组成有关；加之吸收系数本身准确性不高，因而计算误差较大，所以理论计算方法的应用有所限制。精度也难以提高。

2. 标 样 法

该方法是用实验方法测定 $K_i$。具体步骤是制备一系列与待测样品基体相近的标准样品，其中含有多种已知浓度的待测元素，且它们在样品中分布均匀。然后在相同的实验条件下，对待测样品和标准样品进行测量。测量标准样品中 $i$ 元素的计数 $N_i^s$ 可写成(根据(7-14)式)：

$$N_i^s = \{I_0^s \Omega_s \varepsilon_i^s c_i^s Q(ip)\} / \{4\pi \sin\varphi_s (\mu_p^s \csc\varphi_s + \mu_i^s \csc\psi_s)\}$$

如果待测样品和标准样品的实验条件相同即：

$$I_0 = I_0^s,\ \Omega = \Omega_s,\ \varepsilon_i = \varepsilon_i^s,\ \varphi = \varphi_s,\ \psi = \psi_s$$

$$N_i = c_i N_i^s (\mu_p^s \csc\varphi_s + \mu_i^s \csc\psi_s) / c_i^s (\mu_p \csc\varphi + \mu_i \csc\psi)$$

这样只引进质量吸收系数一种参数。如果标准样品和待测样品基体很相近时：

$$N_i = c_i N_i^s / c_i^s$$

$$c_i = c_i^s N_i / N_i^s \tag{7-19}$$

将所测得实验数据代入(7-19)式，即可算得到待测元素的浓度。该方法的定量精度取决于标

准样品的精度，该方法的误差约为1%～2%。

## 第五节　X射线荧光分析技术新进展

X荧光分析的应用遍及各个领域，取得了显著的研究成果。科学研究的深入和国民经济的发展不断提出一些新的问题，如非破坏性微区分析、超痕量元素含量分析以及元素分布图像分析等等。为此，近年来发展起来的同步辐射微探针技术、全反射X荧光分析技术以及图像分析技术应运而生。下面对这些技术分别加以介绍。

### 一、同步辐射微探针[8, 12]

1. 微米光束的获得

由于同步辐射光源强，通常毫米大小的束就可以用于荧光分析，这种光束可以通过调节狭缝大小获得。但试图减小狭缝大小得到微米束则行不通，这是由于限流的结果光子数目太少而没有实用价值。因此要得到微米束必须通过聚焦提高单位面积的光强度，聚焦后的光束才可用于微区分析。

X射线聚焦与带电粒子聚焦不同，带电粒子可以在磁场作用下聚集；而X射线只能运用光学方法达到聚焦的目的，同步辐射光亮度大，用于X荧光分析的硬X射线波长又短，所以用于聚焦的元件材料必须加以选择，尤其用在第三代同步辐射光源上更要重视材料的耐热和不变形。硬X射线的聚焦方法请看第二章。第三代同步辐射光源的高亮度更有利于建立性能优异的微探针。它的高亮度，对样品的低损伤是任何一种微探针所不及的，是非破坏性微区分析的有力手段，此外它可以测量活的、湿的样品中元素含量的动态变化。

2. 微区分析[13～15]

一般意义上的样品定量分析结果，是表示样品分析的平均值。它包含两方面的意思：一是由于分析误差的存在，要进行多次测量，取其平均结果；二是样品本身的不均匀性，一个“均匀”的样品，如果在不同的微米区域内比较各元素含量，是不可能相同的。也就是说，从微区观点看，不可能有均匀的样品，这就是人们对微区分析感兴趣的原因。在实际生活和科学研究中需要微区信息，例如，在生命过程中微量元素在细胞中的分布与功能；地球化学研究中包裹体、微细矿床研究；天体物理研究中宇宙飞尘的形成过程研究；催化剂中活性区域结构研究等等。

微区荧光分析的主要任务是微区元素定量分析，单细胞中元素定量分析就是一例。微量元素的生物学功能及其作用机制研究是目前国内外的热门课题。细胞一般只有几个至几十个微米大小，其中的元素含量仅$10^{-11}$～$10^{-13}$g，它很容易受损伤。不能用质子微探针对它进行元素定量分析，因为质子微探针测量需3～5h才能得到一个可用于定量分析的谱，此时细胞已变成棕黑色，损伤很严重。同步辐射微探针的光源亮度高、本底低、损伤小，非常适合对细胞中元素进行定量分析。图7-24是用北京同步辐射微探针测量单个动物肝细胞的SXRF谱，束斑直径80μm，肝细胞为50～60μm。应用该方法研究自由基对细胞损伤与元素

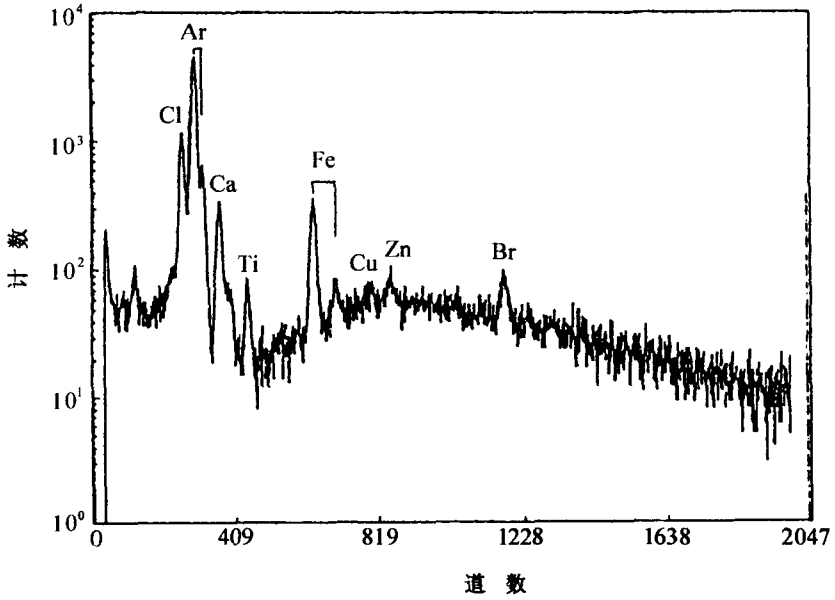



图 7-24 单个动物肝细胞的同步辐射 X 荧光能谱

关系，其结果见本章应用部分。

微区元素定量分析是非常困难的。各微区中不但待测元素含量有变化，而且各微区的质量亦不相同。所以相对而言测定元素含量的相对变化比较容易，而要得到定量结果还必须知道该测量点的样品质量。如果测谱时能同时得到该点厚度信息，则有可能进行微区定量分析。中国科学院高能物理研究所的一个小组发现，轻元素基体 SXRF 谱的康普顿散射峰大小与质量成正比，见图 7-25。塑料膜和生物样品元素组成相近，属于这样的轻元素基体。因此可以用同一个谱的康普顿散射峰校刻样品的质量厚度。其他更复杂的基体质量校刻至今仍没有什么好的办法。

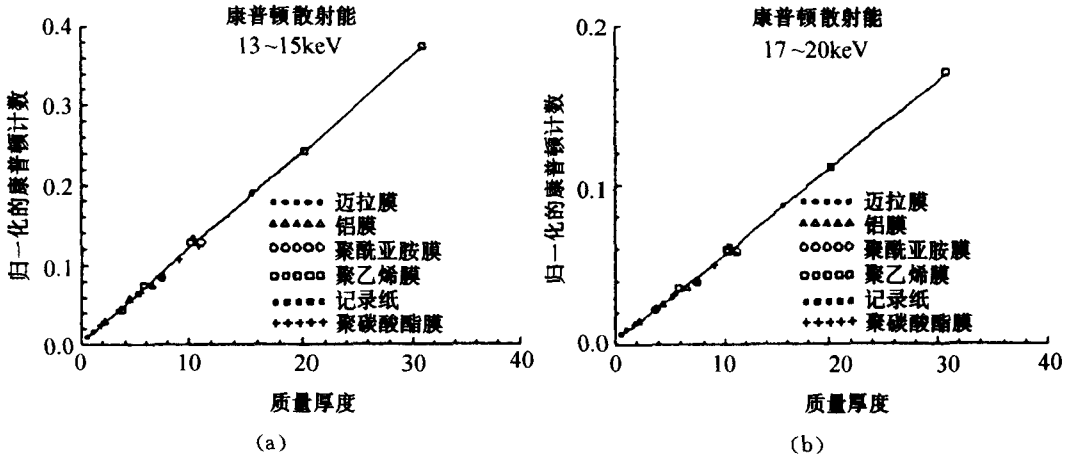



图 7-25 样品质量与康普顿散射强度的关系

## 二、全反射 X 荧光分析[7, 16]

全反射 X 荧光分析是入射光束对样品掠入射，当入射角小于临界角时，入射光子产生全反射，也就是入射 X 射线渗透入样品中最少，这样大大地减少了 X 射线在样品中产生的散射本底。同时入射光束掠过样品表面积比一般 X 荧光分析时大，即 X 射线利用率高，样品的吸收效率高。所以全反射 X 荧光分析比一般 X 荧光分析方法灵敏度高，是表面分析的理想手段。图 7-26 是全反射 X 荧光分析实验装置示意图。

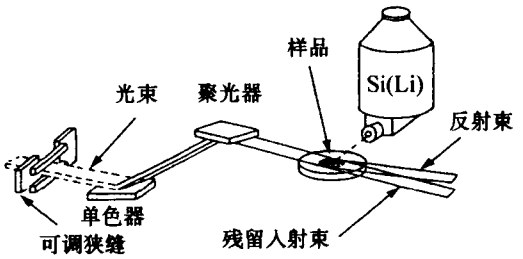



图 7-26　全反射 SXRF 试验装置

X 射线全反射临界角与反射面材料和入射光波长有关：

$$\varphi_c = (5.4 \times 10^2 Zd\lambda^2/A)^{\frac{1}{2}} \tag{7-20}$$

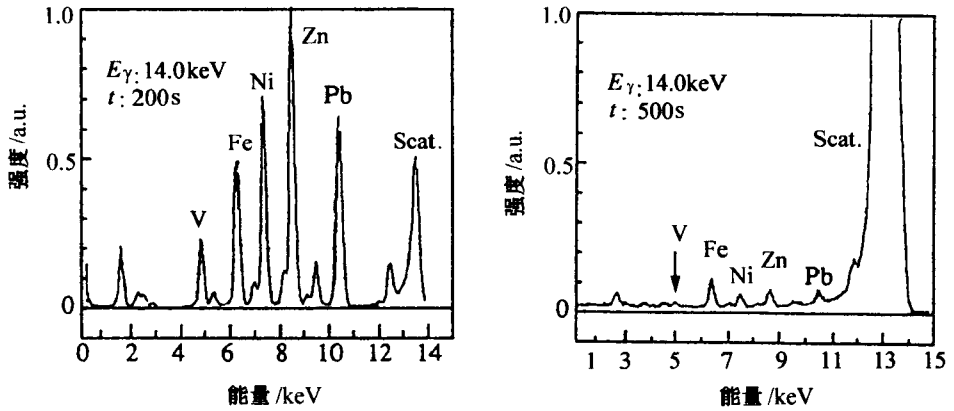
式中 $Z$、$A$、$d$ 分别表示反射体的原子序数、原子量和密度($g \cdot cm^{-3}$)，$\lambda$ 是入射光波长。

从图 7-27 可见全反射散射本底小、峰高，信噪比明显好于一般的 SXRF。

这两种方法的分析灵敏度见表 7-3。

**表 7-3　全反射 SXRF 和一般 SXRF 分析灵敏度比较**

| 元　素 | 全反射 SXRF/ng | 一般 SXRF/ng | 元　素 | 全反射 SXRF/ng | 一般 SXRF/ng |
|---|---|---|---|---|---|
| V | 0.03 | 0.07 | Ti | 0.04 | 0.07 |
| Fe | 0.02 | 0.07 | Mn | 0.02 | 0.06 |
| Ni | 0.01 | 0.05 | Cu | 0.01 | 0.06 |
| Zn | 0.01 | 0.04 | Ge | 0.005 | 0.03 |
| Pb | 0.02 | 0.04 | | | |




(a) 每种元素 100ng 在石英中，用全反射法测得

(b) 在滤纸上含每种元素 100ng，用一般 SXRF X 荧光法测得

图 7-27　全反射 SXRF 和一般 SXRF X 荧光能谱比较

全反射X荧光分析有一定的限制。第一，样品本身就是光滑的反射面，或者样品必须铺在光滑的反射面上；第二，对于定量分析，主要问题是光束扫过多大的样品面积不知道。通常是用内标法和参数计算法进行定量。

1. 内 标 法

在测样品前要求测量该系统的元素相对灵敏度因子，若选Ge元素为内标，$i$ 元素浓度 $c_i$ 与测得该元素峰面积计数 $N_i$ 有下列关系：

$$c_i = k_i N_i \tag{7-21}$$

内标元素

$$c_{Ge} = k_{Ge} N_{Ge} \tag{7-22}$$

上面两式相除得：

$$\frac{c_i}{c_{Ge}} = \frac{k_i}{k_{Ge}} \times \frac{N_i}{N_{Ge}} \tag{7-23}$$

设

$$\eta_i = \frac{k_i}{k_{Ge}}$$

所以

$$\frac{c_i}{c_{Ge}} = \eta_i \frac{N_i}{N_{Ge}}$$

$\eta_i$ 称为相对灵敏度因子，它与元素种类有关、与入射光子能量有关、与实验系统的几何条件有关。

如果用已知浓度的 $c_i$ 和 $c_{Ge}$ 混合测得 $N_i$ 和 $N_{Ge}$，就可求得该元素相对于内标Ge元素的相对灵敏度因子。相反，若已知该测量系统的 $\eta_i$，在未知样品中加入已知量的内标Ge，即 $c_{Ge}$ 为已知，在相同的实验条件下测得未知样品 $N_i$ 和 $N_{Ge}$，即可求得 $c_i$。

表7-4是标准参比样NIST SRM1643b(在水中的微量元素)，加入浓度为70ng·$g^{-1}$Ge元素作为内标，用15keV单色X射线激发，全反射X荧光分析方法分析结果与其标定值比较，可见符合得很好。

**表7-4 标准样品NIST SRM1643b用全反射荧光法分析结果与准确值比较**

| 元 素 | 测定值 /$10^{-7}$% | 准确值 /$10^{-7}$% | 元 素 | 测定值 /$10^{-7}$% | 准确值 /$10^{-7}$% |
|---|---|---|---|---|---|
| V | 49 | 45.2±0.4 | Co | 42 | 26±1 |
| Cr | 23 | 18.6±0.4 | Ni | 49 | 49±3 |
| Mn | 27 | 28±2 | Cu | 30 | 21.9±0.4 |
| Fe | 120 | 99±8 | Zn | 71 | 66±2 |

2. 参 数 法

有些样品不能加入内标进行定量分析，可以采用下述方法。

由7-5节的X荧光定量计算公式，$i$ 元素的浓度可写成：

$$c_i = \frac{N_i}{kQ_i} \tag{7-24}$$

式中 $Q_i$ 为 $i$ 元素的激发效率，它与元素性质有关；而 $k$ 只与实验条件有关。如果实验溶液是高浓度的盐类，样品干燥后在反射面上留下一层样品，它必然对 $i$ 元素产生的特征X射线有吸收作用，所以上式要引入吸收校刻：

$$c_i = \frac{N_i \exp(\alpha\lambda_i^3)}{kQ_i} \tag{7-25}$$

式中 $\lambda_i$ 是 $i$ 元素特征X射线波长，$\alpha$ 是与吸收有关的参数，可由实验测得。

设 $i = 1、2、3$，则

$$c_1 = \frac{N_1 \exp(\alpha\lambda_1^3)}{kQ_1} \tag{7-26}$$

$$c_2 = \frac{N_2 \exp(\alpha\lambda_2^3)}{kQ_2} \tag{7-27}$$

$$c_3 = \frac{N_3 \exp(\alpha\lambda_3^3)}{kQ_3} \tag{7-28}$$

在溶液中加入已知量的2和3元素，使2的浓度变为 $c_2 + c_2'$，3的浓度变为 $c_3 + c_3'$，1的浓度变为 $c_1'$，同时还导致与样品厚度有关的 $k$ 变为 $k'$，与吸收有关的 $N_i$ 变为 $N_i'$。上述关系式可写成：

$$c_1' = \frac{N_1' \exp(\alpha\lambda_1^3)}{k'Q_1} \tag{7-29}$$

$$c_2 + c_2' = \frac{N_2' \exp(\alpha\lambda_2^3)}{k'Q_2} \tag{7-30}$$

$$c_3 + c_3' = \frac{N_3' \exp(\alpha\lambda_3^3)}{k'Q_3} \tag{7-31}$$

这里 $N_i$ 和 $N_i'$ 可由实验测得，$Q_i$、$\lambda_i$ 对 $i$ 元素是常数，查表得到。由于全反射分析是超微量分析，微量的 $c_2'$ 和 $c_3'$ 对 $c_1$ 的影响很小。所以 $c_1' \approx c_1$。利用(7-26)式至(7-31)式可求得 $k$、$k'$ 以及 $\alpha$，并算得 $c_1$、$c_2$、$c_3$。

## 三、同步辐射X荧光图像分析[17, 18, 19]

X光拍照是X光显像的常用手段，大家熟悉的人体透视和拍片就是利用人体不同组织对X射线吸收的强弱不同，使照相底片感光的程度不同而显示出图像。本节介绍的X荧光图像是表现一种元素在样品中不同位置的相对含量，以颜色深浅或不同颜色表示出来，可以得到直观的元素分布图。样品中有多少种元素，就可得到多少幅图像。下面介绍两种不同的图像分析方法。

1. 扫描微探针

用同步辐射微米光束对样品进行逐点逐点的微区SXRF分析，一个样品一次扫描的

结果，就可以得到各种元素在样品中不同部位的相对含量，然后用作图的方法将一种元素含量在一幅图中表示出来。图像的清晰度取决于光束的大小和分析点之间的距离。元素含量大于 $10^{-7}$ 数量级就可以进行图像分析。该方法的缺点是要得到一幅比较好的图像耗时多。



(a) 光学照片　(b) 铬分布　(c) 铁分布　(d) 镍分布　(e) 锌分布

图 7-28　岩石样品元素分布图

图 7-28 表示的是一块 900μm × 900μm、厚 15μm 的岩石样品元素分布图。用能量 10keV，束斑大小 19μm × 12μm、步距 10μm 的光子束进行扫描。图(a)为用光学显微镜拍摄的照片；图(b)是铬分布；图(c)为铁分布；(d)图为镍分布；(e)图为锌分布。

如果用多种测量技术的结合可以得到更多信息。

图 7-29 是荧光、透视、衍射、散射、反射和折射等几种探测方法示意图。这种装置用于微区分析，样品可以在同一微区得到在位多种信息。

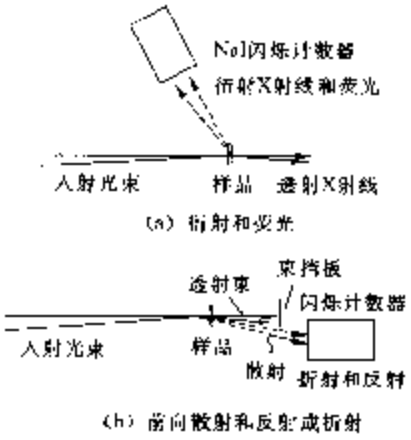
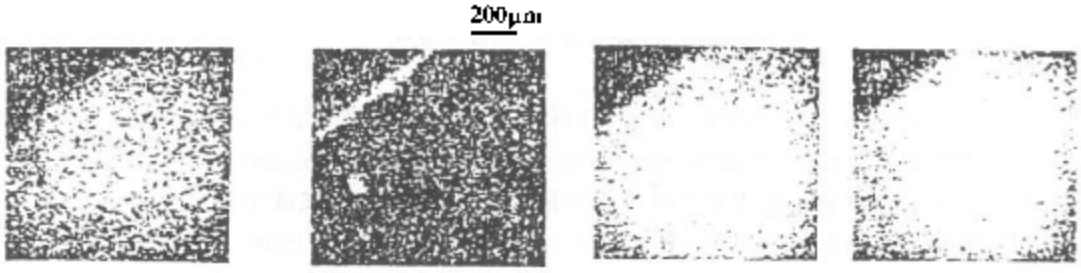



图 7-29　不同探测方法几何示意图

图 7-30 是用衍射和荧光方法测得的图像。样品是 GaAs 在 Si(100)衬底上的异外延系统，GaAs 层厚度是 2μm。图 7-30(a)是 GaAs(5 3 1)晶面衍射得到图像；图 7-30(b)是(5 3 1)晶面在 Si 衬底上衍射图；图 7-30(c)和图 7-30(d)分别是 Ga 和 As 元素分布图。如果只看图 7-30(a)图左上角的暗区，可能认为是由于 GaAs 外延层晶体生长的缺陷引起的。但从 As 和 Ga 元素分布图说明 GaAs 没有向那部位生长。图 7-30(b)左上角的亮线位置等同于 GaAs 层的界限，下面的亮点是对应于 GaAs 层的缺陷，它可能来自晶格的损伤引起。



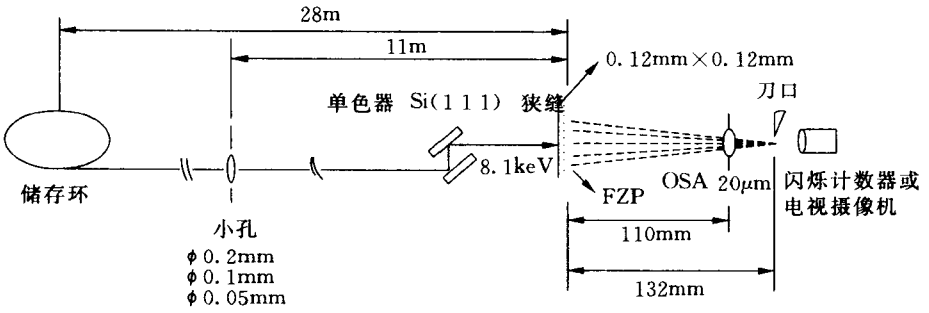

(a) 衍射图像 ($\lambda = 1.545$ Å，GaAs(5 3 1))　(b) 衍射图像 ($\lambda = 1.484$ Å，Si(5 3 1))　(c) Ga 元素分布图　(d) As 元素分布图

图 7-30　扫描 X 射线微探针图像

2. 波带片和CCD(charge coupled device)显像法

该系统的工作原理见图7-31及图7-32,以波带片作可聚焦元件,CCD探测器作为显像板,适当调节样品、波带片和显像板三者之间的相互距离,图像就可得到放大。该方法可以用于观察0.5mm的小样品其内部结构。

波带片过去主要用于软X射线聚焦,实际上波带片用于硬X射线聚焦的效率比软X射线高(软X射线为10%,硬X射线为25%～33%),本底小,且像差小,使图像更加真实。




OSA: order selecting aperture(级数选择孔径)

FZP: fresnel zone plate(菲涅耳波带片)

图7-31　波带片显像实验装置示意图

美国NSLS光源X-26C光束线上的硬X射线显像装置的具体指标为:波带片直径40μm,焦距5cm(对8keV X光),它上面金的条纹粗为1.6μm,用X射线光刻技术制作。距同步辐射源22m处放一个50μm的准直孔。探测器和波带片之间距离为1.5m。由于CCD探测器不适宜长期用于X射线显像,在波带片和探测器之间加一快闪烁晶体($CdWO_4$)和透镜,用于放大图像,并显示在CCD上。这种系统总的分辨率约0.4μm,显像区域50μm。CCD是一种很好的图像探测器,因为它对光强度的响应在广泛范围内呈线性关系,而暗计数为零。CCD探测器犹如把大的平行光束分成许多小的束,这些小束同时进入CCD的小片中,并得到记录(见图7-32),所以这种方法可以迅速得到一幅图像,一般只需要几十秒。

利用波带片的显像装置可以提供亚微米分辨和快速数据获得,将可应用于微区层面X射线显像(microtomography)。

如果样品转动不同角度,采得不同层面图像,经计算机数据处理即可得到一个三维微区立体图像。

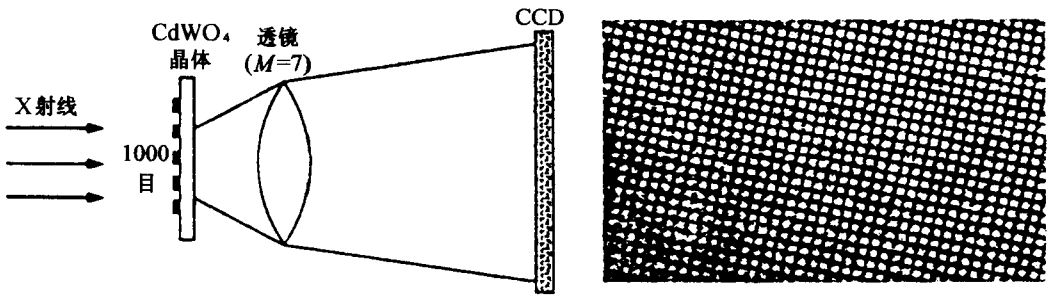



图7-32　闪烁体-透镜-CCD显像系统

## 第六节 同步X射线荧光分析应用

X荧光分析是一种应用非常广泛的元素测量技术，除了个别元素如氢氦等轻元素外几乎所有的元素都能分析。用同步辐射光源激发的X荧光分析(SXRF)，由于同步辐射固有的特点，与其他源激发的XRF比较，改善了最低探测限($10^{-4}\%\rightarrow10^{-7}\%$)，提高了分析精确度，更重要的是可以作元素化学态分析。同步辐射微探针可以作微区非破坏性、对样品无损伤的元素空间分布分析，使荧光分析提高到前所未有的水平。下面是它在几个常用领域应用举例。

### 一、SXRF在生物医学方面的应用[20,21]

众所周知，生物体主要是由C、H、O、N等轻元素组成的有机体，这些元素占总量的95%以上，其他含量比较多的元素有S、P、K、Na、Ca、Cl、Mg等。主要组成元素加上含量较多的元素总量占99.99%以上，而总含量只有约0.01%的微量元素却对生物体的遗传、发育、健康与疾病起着重要作用。SXRF的高灵敏度，非破坏性，多元素同时分析手段非常适合于微量元素的存在、含量以及化学状态的测量，进而研究健康与疾病的关系；它们的生物学功能；还可应用于疾病的诊断，如心血管造影，元素CT(computer tomograph)等等。

1. Zn、Fe元素在细胞中的含量及其生物学功能研究

各种组织细胞在代谢中产生自由基(如氧自由基和羟自由基)，这些自由基与体内不饱和脂肪酸作用产生脂质过氧化反应，这种反应的产物能损伤细胞膜，从而引起许多疾病，如肿瘤、心血管病、肝硬化等等。临床上用Zn治疗后病情能得到缓解，也就是Zn起到稳定生物膜的作用。有学者认为Fe、Cu等过渡金属离子在脂质过氧化反应中起催化作用；而Zn起抑制作用，但尚无直接的实验证据。为此研究人员设计了两个实验。

第一个实验选用活的动物肝细胞，将其分为三组：①将肝细胞放在有自由基存在的培养液中温育一定时间，使其损伤；②肝细胞先用保护剂保护后，再置于自由基中温育；③正常细胞。将三种细胞用SXRF方法分析，测定细胞中Zn、Fe、Cu元素含量；同时测定上述细胞中丙二醛含量(丙二醛含量作为细胞受损伤程度的生化指标)。

第二个实验材料为脑神经细胞。有人认为脑组织在缺氧过程中有氧自由基产生，使脑细胞受损伤。具体步骤是将动物活的脑细胞分成三组：第一组放在含有95%的氮气和5%的二氧化碳的混合气体中1h使之缺氧损伤；第二组经保护剂保护后再缺氧损伤；第三组是正常脑细胞。同样用SXRF方法测定所有样本的Fe、Cu、Zn含量。实验结果列入表7-5中。

从上表可以看出，无论是脑细胞还是肝细胞，受损伤后Fe/Zn值升高；加入保护剂保护后再进行损伤，Fe/Zn值接近于对照组，也就是受损伤程度下降或者不损伤。Zn保护细胞膜的作用机制可能是由于Zn与硫的配位体有高度亲和力，与膜蛋白的巯基形成稳定的化合

表 7-5　动物细胞在不同生理条件下 Fe/Zn 比值变化

| 细胞种类 | 损伤方法 | 保护方法 | Fe/Zn 比值 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 对照组 | 损伤组 | 保护后再损伤组 |
| 肝细胞 | 羟自由基 | $Zn^{2+}$ | 1.1 | 5.0 | 3.7 |
| | 羟自由基 | $Se^{4+}$ | 1.36 | 2.25 | 1.75 |
| 神经细胞 | 缺氧损伤 | 金属硫蛋白 | 1.23 | 2.46 | 1.67 |
| | 缺氧损伤 | 苯甲酸 | 1.78 | 2.11 | 2.02 |
| | 缺氧损伤 | MK-801 | 1.78 | 2.07 | 1.70 |

物，并且与 Fe 等过渡金属离子竞争与巯基结合。如果细胞膜受损伤，则 Zn 从膜上脱落，而 Fe 与其结合，这种化合物不稳定，破坏了细胞膜的结构和功能，因而引起许多疾病。所以 Fe、Zn 是与脂质过氧化作用密切相关且相对拮抗的一对元素，Fe 过多积累，Zn 从膜上脱落而减少，导致元素之间平衡失调，使脂质过氧化反应增强。

衰老也与自由基有关。实验选用不同年龄大白鼠的肝细胞，测其 Fe/Zn 值，结果列于表 7-6。

表 7-6　衰老与肝细胞中 Zn、Fe 的关系

| 年　龄 | Fe/Zn 值 | 年　龄 | Fe/Zn 值 |
|---|---|---|---|
| 三周龄 | 1.93 | 21 个月 | 4.35 |
| 六周龄 | 3.35 | | |

三周龄代表青年，六周令代表中年，而 21 个月的老鼠相当于 80 岁高龄的老人。实验证明，随着年龄增长，体内自由基增加，肝细胞中 Fe/Zn 值也增加。实验结果支持了自由基引起衰老的学说，保护剂可以抵制自由基的影响，延缓衰老。

2. 用同步辐射微探针研究元素引起的中毒及其途径

用微束 SXRF 法分析冶炼厂工人头发横截面的元素分布，发现 Pb 在头发的表面，而 Hg 元素在头发内部。说明 Pb 污染主要来源于冶炼厂的蒸气，而汞中毒是内源性的，即进入人体经代谢后排入头发。

同样用微束 SXRF 分析汞中毒的肾切片，从测量结果得到，在弯曲的肾小管中有较多的 Hg，此外含 Hg 多的部位 Zn 含量少。这就提示汞中毒的机理可能是由于它与多种酶作用而取代 Zn，使含 Zn 酶失去活性所致。

3. 元素化学态及其化合物分析研究[22, 23]

不仅不同元素的生物学功能不同，有时同一种元素化学价态不同，其生物学功能也不同。如 $Cr^{3+}$ 和 $Cr^{6+}$，前者有利于人体健康，而后者却是有毒的。实验证明，$Cr^{3+}$ 参与胰岛素的活性功能，缺 $Cr^{3+}$ 后胰岛素活性降低而引起糖尿病，还会使血脂和胆固醇含量增加，出现动脉粥样硬化。而 $Cr^{6+}$ 对人体有害，它干扰多种酶的活性，损伤肝和肾脏，可以诱发癌等恶性肿瘤。所以在生物医学的研究中只知道微量元素含量是远远不够的，必须研究其化学价态。但现有的非破坏性元素分析方法都不能用于化学价态分析，只有同步辐射光作为激发源的

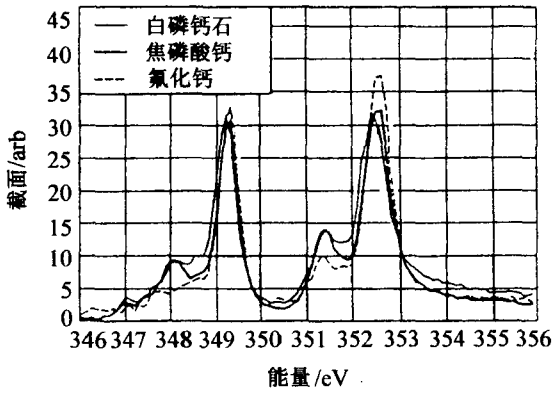



图 7-33 钙盐吸收谱

XRF 和 XAFS 可以测得元素化学价态，可见前面的图 7-15 及图 7-16。

图 7-33 是氟化钙、焦磷酸钙和磷酸钙三种化合物的吸收谱，可利用钙峰的形状、高度和位置变化研究钙原子周围的化学环境。研究这些化合物是因为，焦磷酸钙与关节炎有关，而磷酸钙在健康的和病骨中都存在。所以测量骨中焦磷酸钙和磷酸钙的含量，可以作为诊断骨关节炎的指标，并对病因研究提供依据。

## 二、SXRF 在地矿研究中的应用[11, 22, 24]

同步辐射 X 荧光分析很大部分工作是在地矿领域中的应用。因为它可以迅速测得很少量矿样中元素组成及品位，与其他方法相比，样品不需进行任何处理，而且还可测得较深层的元素含量信息。

1. 重元素分析

SXRF 所以在地矿方面得到广泛应用，还由于它能测定重元素，如稀土矿样分析。对稀土元素进行分析，通常测其 L 线，稀土 L 线的能量范围是 4.6～10.1keV，在此范围内干扰元素比较多，如 Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等元素的 K 线，再加上它自己的 $L_\alpha$、$L_\beta$、$L_\gamma$，所以稀土元素 L 线能谱非常复杂，在解谱过程中容易造成误解。如果用同步辐射高能 X 射线激发重元素，可以测它的 K 线，从而减少谱的复杂性。稀土元素 $K_X$ 射线在 33～63keV 范围，即使在复杂的地矿样品中也没有什么干扰。同步辐射微探针可测量 25μm 直径的矿粒，得到的稀土含量为几十个 $10^{-4}$%。

稀土元素在矿石中的浓度和分布，被地球科学家认为与地矿的产生、岩石形成有关，对地球化学研究起着重要作用。我国内蒙古蕴藏着世界最大的稀土矿，估计含稀土氧化物为 $3.5 \times 10^7$t。所以，我们中国研究稀土矿的来源、形成模式等，以便发现相似的矿床，是一件具有战略意义的事情。

对铂族矿石的研究也一样，铂是贵金属，研究其矿石的存在形式、行为和规律，可为寻找铂金矿床提供数据。

2. 地球外物质分析

SXRF 极适合于地球外物质分析，因为该方法灵敏度高，样品需要量少，又是非破坏性分析，这些对于极珍贵的样品分析是非常重要的。

陨石分析可用来研究陨石分类、起源以及演化过程，即揭示陨石的母源物质受撞击、经局部熔融后的变化过程。这对于研究太阳系中其他行星及天体物理和天体化学提供直接可靠的数据。

在平流层上收集的微陨石(<lng)，可以研究原始太阳系各星星的本性，如彗星和小行星等。这些小颗粒含有主要元素和微量元素，通过分析各颗粒的化学元素组成和含量，后再

用于研究其特性。如果是其他分析方法，除了样品含量不够外，还可能由于入射束在样品中的能量沉积而发热，一些易挥发元素不可避免地受损失，导致错误的研究结果。

3. 通过测定原油中微量元素含量研究原油成因

原油中微量元素与原油成因、运移和演化有着密切关系，原油中微量元素分布，赋存形态及其地球化学意义在石油勘探中有广阔的应用前景。

分析中国东部地区和西部地区油田的生油岩、原油和油田水中微量元素含量，经对结果统计分析得出：东部地区大部分原油中元素钒和镍比值小于1(V/Ni<1)；西部地区V/Ni>1，也有少数不符合这一规律。根据这些数据可把石油分为三种类型，第一类是高钒低镍，富含硫、锌和钙，为海相原油，它们主要来源于古海相源岩，母源以水生生物为主；第二类是低钒高镍，相对贫含硫、锌和钙的陆相原油，它们具有高等植物的物源；第三类是钒含量偏低、镍含量偏高、不富含锌，表明属于混合源油田，既有陆相物源的贡献，又有海相物源的贡献。这些研究结果为石油勘探、分类、品位、炼制加工等提供理论依据。

## 三、SXRF在环保方面的应用[22]

随着工业化进程的推进，新的污染源也会不断产生。所以工业化一方面带来人民物质生活的不断提高；另一方面也可能对人类的健康和生存带来威胁。因此，国内外都非常重视对环境污染的监测、控制和治理。

用于监测的环境样品主要是水和气溶胶样品。这类样品的特点是：可取的样品量少，待测元素浓度低，样品的个数多，要求分析速度快。SXRF方法非常适合于这类样品分析，因为该法相对灵敏度达$10^{-9}$%，所需样品只几个ng，测一个样品需时只几分钟。对于大量的同类型样品，如果采用适当设备，并配以计算机，可自动换样，自动获取数据，能够及时反馈分析结果，达到对环境污染监测，控制的目的。

图7-34是用欧洲同步辐射装置(ESRF)上，光斑为2μm的微探针测定两颗飞灰的Ca、Ti、Fe三种元素分布图。同时经衍射实验，如图7-35所示飞灰A是结晶；而飞灰B不是结晶。这些信息对研究飞灰来源是非常有用的。

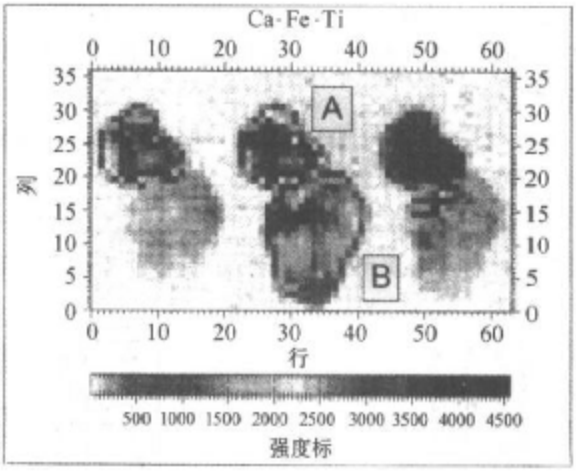
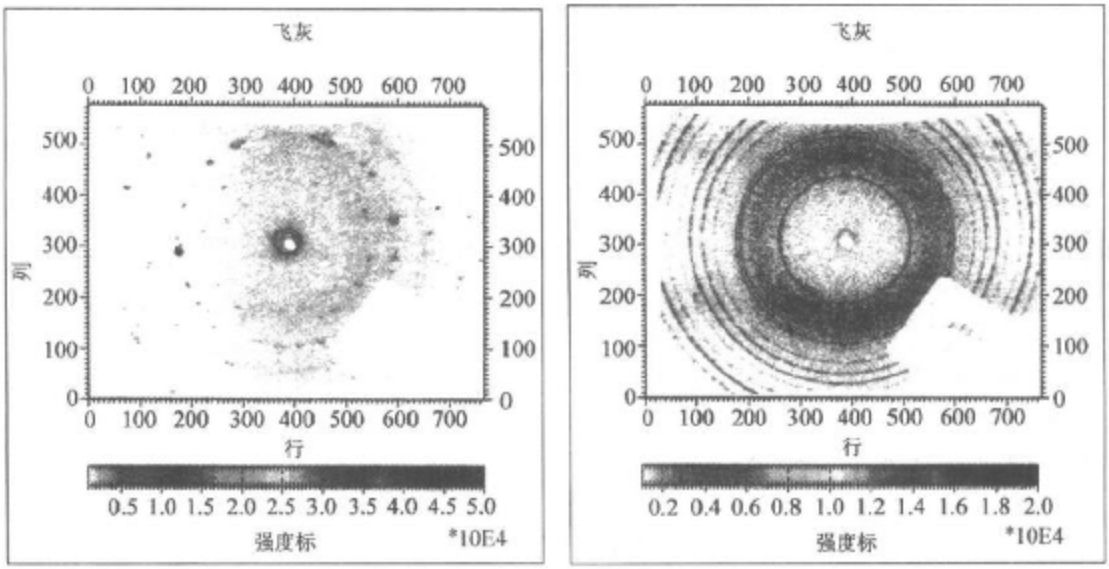



图7-34　两粒大气飞灰A、B中钙、铁、钛元素分布




(a) 飞灰 A 衍射图　　(b) 飞灰 B 衍射图

图 7-35 两粒大气飞灰 A、B 衍射图

## 四、SXRF 在考古中的应用[4]

对古代文物珍品的分析有特定的要求，对样品必须无损伤，因为它是无价之宝。青铜器和瓷器之类的文物用一般非破坏性方法分析即可。曾用 PIXE 方法对越王勾践剑进行元素组成及含量分析，研究古代人如何冶炼出至今仍锋利无比的宝剑。但对十易受损伤的字画类文物却不能用这种方法，必须用具有高灵敏度、对样品低损伤的 SXRF 分析方法。近年来由于古字画价格日趋昂贵，诱使一些不法之徒临摹古字画，有的达到以假乱真的程度，肉眼几乎难以分辨。用 SXRF 方法则可进行科学鉴定。具体做法是对纸质、墨迹、印章和颜料等所含元素种类及含量进行测定，并与已被确认的该古代画家的真迹进行比较分析，如果结果基本一致则为真品，否则为赝品。因为一个画家通常只用一缸印泥、不同时代制作的纸、墨、颜料等，其生产工艺不可能相同，所以对字画的元素分析可用于古代字画的真伪进行科学鉴别。图 7-36 是清代乾隆年间名画家钱载(1708—1793)，别号万松居士画中的两个印章，是用单色 X 射线激发的荧光谱，测量结果证明这两个印章是出于同一缸印泥，因为元素的种类和配比相同，所以推测这两幅画是出于一个画家之手。

用同步辐射单色光对古代铜币微元素定量分析，结果是：锡含量 14.009%；铁 0.022%；铜 85.969%。这些结果对研究古钱币制作过程及其真伪都是非常有用的第一手实验数据。



钱载　　万松居士

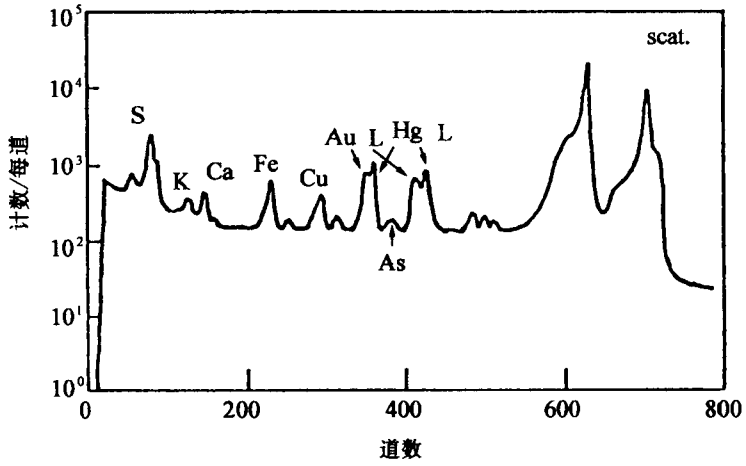



图 7-36　名画中印章及印泥的 X 荧光谱

从以上讨论得知：同步辐射 X 荧光分析是最理想的元素分析方法而被广泛地应用于各个领域，不但所有指标优于其他荧光分析方法，而且还能获得其他荧光法不能获得的信息。①可测活的湿的生物样品；②可进行元素含量低的($10^{-12}$～$10^{-13}$g)或稀的($10^{-7}$%)样品中元素含量分析和元素三维分布分析；③可作元素化学态分析；④如果有一个多探头靶室，可以在位做荧光、衍射和散射等多种测量而获得多种信息。

## 参 考 文 献

[1] Eugene P B. *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*, Second Edition, Chapter 2～4. New York: Plenum press, 1975

[2] 复旦大学、清华大学、北京大学合编．原子核物理实验方法，第二版，第二章．北京：原子能出版社，1986 年

[3] 赵国庆、任炽刚、杨福家．核分析技术，第六章．北京：原子能出版社，1989

[4] Winick H, Doniach S. *Synchrotron Radiotion Research*, Chapter 14. New York: Plenum Press 1980

[5] Bos J J, Vis R D, Verheul H. Experimental Comparison of Synchrotron Radiation with Other Modes of Excitation of X Rays for Trace Element Analysis. *Nucl Instrum and Methods*, 1984, **B3**: 232

[6] 邬显慷．基于加速器的光子激发 X 射线荧光分析方法和应用[博士学位论文]．上海：复旦大学物理二系，1991

[7] Saisho H, Gohshi Y. *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, Chapter 2. Amsterdam: Elsevier, 1996

[8] Saisho H, Gohshi Y. *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, Chapter 3. Amsterdam: Elsevier, 1996

[9] Chen J R, Chao E C T, Minkin J A, et al. The Uses of Synchrotron Radiation

Sources for Elemantal and Chemical Microanalysis. *Nucl Instrum and Methods*, 1990, **B49**:533

[10] Yasuji M, Masaharu O, Jun K, et al. Chemical state analysis of light elements by Undulator Radiation Excited X-ray Fluorescence. *Nucl Instrum and Methods*, 1993, **B75**:559

[11] Keith W J, Barry M. Trace Element Determinations with Synchrotron-Induced X-Ray Emission. *Analytical Chemistry*, 1989, **61**:341A

[12] Wu Y, Thompson A C, Underwood J H, et al. A Tunable X-ray Microprobe Using Synchrotron Radiation. *Nucl Instrum and Methods*, 1990, **A291**:46

[13] Yao H Y, Zhang J X, Wu X K, et al. Element Distributions and Quantitative Analysis of a Single Cell by Micro-PIXE and Synchrotron Radiation XRF, *Nucl Instrum and Methods*, 1993, **B75**:563

[14] 章净霞、吴本阶、姚惠英等．细胞水平元素同步辐射X荧光定量分析，中华核医学杂志，1996, **16**(3)：149

[15] 徐清、邵涵如．生物样品的同步辐射定量分析，中国科学院核分析技术开放研究实验室年报，1994，47

[16] Pianetta P, Takaura N, Brennan S, et al. Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy Using Synchrotron Radiation for Wafer Surface Trace Impurity Analysis. *Rev. Sci. Instrum*, 1995, **66**:1293

[17] Lai B, Yun W, Xiao Y, et al. Development of a Hard X-Ray Imaging Microscope, *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**:2287

[18] Suzuki Y, Uchida F. Dark-Field Imaging in Hard X-Ray Scanning Microscopy, *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**:1468

[19] Shinjiro H, Yohichi G, et al. Fluoresence X-ray Absorption Fine Structure Measurements Using a Synchrotron Radiation X-ray Microprobe. *Rev Sci Instrum*, 1991, **62**:2549

[20] Yao H Y, Jin C Z, Zhang J X, et al. Bio-PIXE and Bio-SXRF. *International Journal of PIXE*, 1996, **6**:367

[21] Buckley C J, Foster G F, Burge R E, et al. Elemental Imaging of Cartilage by Scanning X-Ray Microscopy. *Rev Sci Instrum*, 1992, **63**:588

[22] Sutton S R, Bajt S, Delaney J, et al. Synchrotron X-Ray Fluorescence Microprobe: Quantification and Mixed Valence State Samples Using Micro-XANES. *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**:1464

[23] Bucklay C J, Bellamy S J, Zhang X, et al. The NEXAFS of Biological Calcium Phosphates. *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**:1322

[24] Chen J R, Chao E C T, Back J M, et al. Rare Earth Element Concentrations in Geological and Synthetic Samples Using Synchrotron X-ray Fluoresence Analysis. *Nucl Instrum and Methods*, 1993, **B75**:576

# 第八章　同步辐射光电子能谱

丁训民

## 第一节　引　　言

在前面几章所讨论的同步辐射实验方法中，所用的光都是同步辐射连续谱中光子能量较高的那部分，即X射线部分。在这一章及后续几章中，我们将讨论应用真空紫外-软X射线部分的一些实验技术。对世界上大部分已经建成和正在建设的以大量应用插入件为标志的高亮度同步辐射装置来说，软X射线段是亮度最高的一段，因而随着光源从第二代演变到第三代，与真空紫外-软X射线相关的实验技术的发展极其迅速。光电子能谱就是其中的一个突出代表。

同步辐射光电子能谱的发展历程最早可以追溯到20世纪70年代初。1972年，《物理评论通信》上发表了Eastman和Grobman以同步辐射为光源对淀积在Si(1 1 1)上的金膜的价带电子结构进行光电子能谱研究的结果[1]，首次向人们展示了同步辐射光子能量可变的优点在光电子能谱中的巨大应用价值。在此之前，光电子能谱根据所用光子能量的不同，被人为地划分为紫外光电子能谱(UPS)和X射线光电子能谱(XPS)。在两者之间，从光子能量～50eV到～1250eV，光源的空白造成了光电子能谱的盲区。同步辐射光电子能谱的问世，不仅使UPS与XPS之间的鸿沟不复存在，而且由于光源的光子能量可以连续改变，使得基于光子能量扫描的光电子能谱工作模式变为可能，从而将光电子能谱的研究对象从只局限于被占有的电子态拓展到包括占有态和空态两者。与此同时，谱仪自身的发展更使同步辐射的这种优势发挥得淋漓尽致。在最早出现的光电子能谱仪中，作为被测信号的光电子来自样品表面被激发区域对探测装置(电子能量分析器)的入口所构成的较大立体角范围，测得的谱是发射的光电子数在整个立体角内积分的结果。但在发明了具有角度分辨能力的光电子能谱仪以后，每次测量时可以只采集在固定方位角下与样品表面法线构成选定角度的狭小锥体内的光电子。这意味着，在测得出射光电子能量的同时，有关其动量的信息也一起获得了。这样，利用我们在后面将要讨论的光电子发射前后必须满足的一些守恒关系，由测得的谱峰随光子能量和/或光电子发射角的变化，可以推知被测样品中电子的能量状态在波矢空间中特定方向上的变化特征，即能带的色散。迄今为止，除同步辐射光电子能谱外，还没有第二种方法可用来从实验上测定这种色散关系。此外，同步辐射特有的良好线偏振特性使得基于偏振的选择定则能在同步辐射光电子能谱中得到充分应用，而配有特殊分析装置的谱仪还能对出射电子的自旋状态进行分析。这样，在用同步辐射光电子能谱研究固体性质时，我们一共可以有八个可调节实验参量，即入射光子的能量、偏振态、入射角和方位角，出射电子的能量、自旋态、出射角和方位角。这些参量的不同组合，可以给出能从不同侧面反映所需研究性质的测量结

果。这对凝聚态物理、材料科学等领域的研究工作来说，无疑是极有价值的。

同步辐射光电子能谱的最主要特点之一是它可以提供对表面极端灵敏的信息。根据出射光电子动能的不同，进行实验测量时接收到的光电子通常来自最外面的一二个至十来个原子层。而利用同步辐射光子能量可变的优点，可将待测光电子的动能按需调节在以给出表面信息为主或体内信息为主的不同位置。对于表面研究来说，能通过调节实验参数来改变探测的表面灵敏度当然是莫大的优点。如在设计这样的实验时把偏振选择定则考虑进去，所获得的表面电子态信息中还可包含初态波函数的对称性，进而得知表面原子在与衬底原子键合时的几何形态。也就是说，通过同步辐射光电子能谱测量，我们甚至还能知道位于最外层的外来原子究竟是“直立”在单个衬底原子的上方，还是“镶嵌”在几个衬底原子的中间。可以毫不夸张地说，正是因为有了像同步辐射光电子能谱这样对表面有“特效”的研究工具的存在和发展，作为现代科学前沿之一的表面科学的研究才得以有声有色地开展起来。

建在波荡器光束线上的同步辐射光电子能谱仪的问世，意味着光电子能谱技术更是跃上了一个全新的台阶。光源亮度成千上万倍的提高，至少为谱仪的运作在两个方面发生革命性变化创造了条件。一是能量分辨率可以达到前所未有的新高度，二是光电子的采集范围可以缩小到样品表面线度为微米乃至亚微米的极小区域，进行微区扫描式的测量。特别是后一方面的发展，实际上已经突破了传统的能谱技术的框架，代之以能谱术与显微术的有机结合。近年来频频出现在有关专著上的新术语“谱学显微术”(spectromicroscopy)正是这一最新技术发展的产物。尽管谱学显微术目前还没有发展到完全成熟的阶段，但它在微电子学、材料科学乃至生命科学等领域的一些初步应用已显示了其自身作为一种全新技术的强大生命力。

在本章的以后各节中，我们将从光电发射的基本原理出发，对与同步辐射光电子能谱有关的概念、技术、应用和发展作一个综合介绍。

## 第二节 基本原理

### 一、光电发射的基本物理过程

我们知道，当一物体受到光子能量超过一定阈值的光照射时，会有电子从该物体的表面发射出来。这就是通常称作光电发射的一种物理现象，光电子能谱则是将这样一种物理现象用能谱的形式记录下来。在固体中，电子处于能量连续分布的价带和一系列能量分立的内壳层能级(又称芯能级)上。对于金属，电子在价带中可一直填充到费米能级 $E_F$ 为止，$E_F$ 以上则是空态。对于半导体和绝缘体，已被电子填满的价带与最低的可被电子占有的导带空态之间有一能隙，$E_F$ 一般位于能隙之中。原来处于 $E_F$ 以下的满态中的电子在受到激发时，可跃迁到 $E_F$ 以上的空态中。如果跃迁上去的电子能到达真空能级 $E_{vac}$ 或更高，则该电子就有可能挣脱固体的束缚成为真空中的自由电子。显然，这里的 $E_{vac}$ 与 $E_F$ 之差便是固体的功函数 $\varphi$。如果我们把 $E_F$ 与被激发电子初始能量状态间的能量差定义为该电子的结合能 $E_b$，则用光子能量为 $h\nu$ 的入射光激发产生的光电子的动能 $E_k$ 与结合能 $E_b$ 之间满足

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \tag{8-1}$$

通常，光电子能谱所测量的是，在 $h\nu$ 固定的情况下，出射光电子的数目随 $E_k$ 的变化。这样得到的表示光电子数随其动能变化的曲线叫做能量分布曲线，即 EDC。由于 $E_k$ 与 $E_b$ 间有着简单的线性关系，所以 EDC 一般就直接表示为光电子信号强度（单位时间内产生的光电子数）随结合能 $E_b$ 的变化。

就严格的物理图像而言，光电发射是一个电子的受激发和被发射关系密切地交织在一起的复杂过程，两者实际上是一步完成的。但按照这种“一步完成”的思想建立的模型比较抽象，不易掌握。作为一种近似，光电子发射的过程常被假设为是一个由三个阶段组成的过程：①单个电子的光激发；②通过在固体中的输运移向表面，在此过程中可能受到其他电子的非弹性散射；③越过表面势垒发射到真空中去。图 8-1 是这一“三段模型”的示意图。

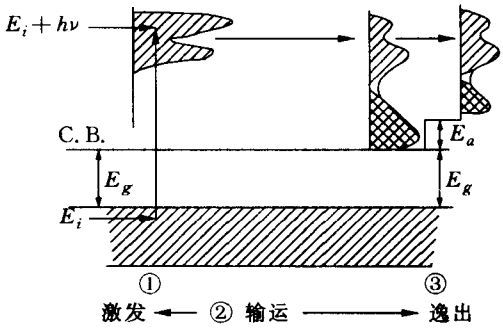



图 8-1　光电发射的三段模型示意图

三段模型是一种简化模型，并未得到从第一性原理出发的理论的证明。但它在许多情况下能满意地解释 EDC 的特征，因而自从 Spicer 首次提出以来[2]，得到了广泛的应用。它主要用来处理价带谱，但对于芯能级的发射，在物理概念上也是适用的。

按照三段模型，受到激发后没有遭到非弹性散射而逸出表面的光电子的能量分布 $I_p(E, \nu)$ 可表示为三个函数的乘积：

$$I_p(E, \nu) = P(E, \nu)T(E)D(E) \tag{8-2}$$

式中 $P(E, \nu)$ 是光激发电子的原始能量分布，$T(E)$ 称为传输函数，$D(E)$ 称为逃逸函数。这三个函数分别对应于激发、输运和逸出这三个阶段。

下面分别讨论这几个函数。设 $n(E, \nu)$ 是一个光子激发一个电子到达末态的几率，$\alpha(\nu)$ 是光吸收系数，则单位强度的光在距表面 $x \to (x + \mathrm{d}x)$ 的一薄层内激发的电子数是 $\alpha \mathrm{e}^{-\alpha(\nu)x} n(E, \nu)\mathrm{d}x$。这部分电子在传输了距离 $x$ 而到达表面时其数目要衰减。设 $\lambda_e(E)$ 是电子的逃逸深度，则衰减因子是 $\mathrm{e}^{-x/\lambda_e(E)}$。这样，在 $x \to (x + \mathrm{d}x)$ 薄层内光激发后发射到表面外的电子流是：

$$\mathrm{d}i(E, x) = \alpha \mathrm{e}^{-\alpha(\nu)x} n(E, \nu)\mathrm{d}x \mathrm{e}^{-x/\lambda_e(E)} D(E) \tag{8-3}$$

总的电子流为：

$$\begin{aligned} i(E, \nu) &= \int_0^\infty \mathrm{d}i(E, x) = \alpha(\nu)n(E, \nu)D(E)\int_0^\infty \mathrm{e}^{-(\alpha + 1/\lambda_e)x}\mathrm{d}x \\ &= n(E, \nu)D(E)\alpha(\nu)/[\alpha(\nu) + 1/\lambda_e] \end{aligned} \tag{8-4}$$

由此可以得到传输函数为：

$$T(E) = \alpha(\nu)/[\alpha(\nu) + 1/\lambda_e] \tag{8-5}$$

定义光吸收长度：

$$\lambda_{ph}(\nu) = 1/\alpha(\nu) \tag{8-6}$$

则 $T(E)$可写成：

$$T(E)=\frac{\lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\nu)}{1+\lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\nu)} \tag{8-7}$$

通常 $\lambda_e(E)\ll\lambda_{ph}(\nu)$，所以 $T(E)\to\lambda_e(E)/\lambda_{ph}(\nu)$。也就是说，在光激发的深度 $\lambda_{ph}(\nu)$内，只有离表面距离不超过 $\lambda_e(E)$的光激发电子可以无碰撞地输运到表面，而在 $\lambda_e(E)$以外的光激发电子对光发射电子流的贡献是很小的。

具有(8-7)式形式的 $T(E)$是随 $E$ 缓慢变化的函数，不会在 $I_p(E,\nu)$中引入有特征的结构。$D(E)$亦然。按照经典图像，它可以表示成如下形式的阶跃函数：

$$D(E)=\begin{cases}1 & (\text{当 } h\nu-E_b>\varphi\text{时})\\ 0 & (\text{当 } h\nu-E_b\leqslant\varphi\text{时})\end{cases}$$

这一图像当然过于简单。但是可以证明，即使采用更加接近真实情况的复杂模型，$D(E)$仍然是一个单调变化的函数。因此，在三段模型的框架内，EDC 的特征主要由第一阶段，即固体中的光激发决定。

## 二、光电离截面和电子逃逸深度

在半经典近似(即光以经典方式处理，电子用量子力学处理)下，将一个电子从波函数为 $\Psi_i$的初态激发到 $\Psi_f$ 的末态的几率正比于 $M_{fi}^2$。这里

$$M_{fi}=(e/2mc)\langle\Psi_f|\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}|\Psi_i\rangle \tag{8-8}$$

式中 $m$、$e$ 分别是电子的质量和电荷，$c$ 是光速，$\boldsymbol{A}$ 是电磁场的矢势，$\boldsymbol{p}$ 是电子的动量算符。通常假定 $\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0$，所以

$$M_{fi}=(e/mc)\langle\Psi_f|\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}|\Psi_i\rangle \tag{8-9}$$

对于光电发射，无论起因于体内还是表面，其截面均由(8-9)式形式的跃迁矩阵元决定。在这里应该指出，孤立原子和固体对矩阵元的贡献是有区别的。在一个孤立原子中，电子能级是分立的，其波函数可严格定义，故原子体系的光电发射相对说来是简捷明了的。当众多原子聚集成固体时，情况就不同了。尽管其内层芯能级无明显改变，对它们来说，考虑原子的矩阵元就足够了，但外层能级在形成固体的过程中受到了扰动，形成了能带，原子波函数以某种形式混合起来了。就这些价电子而言，特别是就晶体中的价电子而言，必须考虑一些固体中所特有的选择定则。不过在大多数情况下，原子体系的效应在固体中依然出现，固体选择定则是在这些效应基础上的一些附加限定。所以在这一小节中，我们首先讨论与原子光电离截面有关的一些问题，然后在下一小节中再讨论与固体中光电发射有关的一些选择定则。

原子光电离的早期工作主要是 Cooper 作的[3]。他采用中心势模型使初态电子的径向波函数 $P_{nl}(r)$满足方程

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E_{nl}-V(r)-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right)\right]P_{nl}(r)=0 \tag{8-10}$$

末态电子满足同一方程，只是其中的 $P_{nl}(r)$由 $P_{E,l\pm1}(r)$取代，$E_{nl}$由 $E$ 取代。式中的 $V(r)$通

常取 Herman-Skillman 势。这样可给出部分光电离截面为：

$$\sigma_{nl}(E)=\frac{4\pi^2\alpha a_0^2}{3c}(E-E_{nl})C\left(\frac{l}{2l+1}R^2_{E,l-1}+\frac{l+1}{2l+1}R^2_{E,l+1}\right) \tag{8-11}$$

其中

$$R_{E,l\pm1}=\int_0^\infty P_{nl}(r)rP_{E,l\pm1}(r)\mathrm{d}r \tag{8-12}$$

式中 $a_0$ 为玻尔半径，$\alpha$ 为精细结构常数，$C$ 是与归一化有关的常数。$\Delta l=\pm1$ 是这里首先需要满足的选择定则。一般说来，$R_{l-1}$ 比 $R_{l+1}$ 小得多，因而对 $\sigma_{nl}$ 的贡献主要来自 $R_{l+1}$。Cooper 研究了 Ne、Ar 和 Kr 的 p→d 跃迁的 $R_{l+1}$。对 Ar 和 Kr 来说，$R_{l+1}$ 随着光子能量增加要经历由负变正的过程，导致 $\sigma_{nl}$ 在 $R_{l+1}$ 通过零时达到极小值。而 Ne 的 $R_{l+1}$ 始终为正，不出现 $\sigma_{nl}$ 的极小值。在这里出现 $\sigma_{nl}$ 极小值的条件是初态波函数有节点(Ar 的 3p 和 Kr 的 4p 均有节点，而 Ne 的 2p 没有)。光电离截面的这种极小称为 Cooper 极小。尽管 Cooper 理论所采用的中心势模型并非能使理论和实验很好相符的精确模型，但 Cooper 极小在实验中还是很容易观察到。图 8-2 是实验测得的 Sb 4d 的光电离截面随光子能量的变化曲线[4]。在 $h\nu=160$eV 左右出现的谷就是因 4d 波函数有一个节点所造成的 Cooper 极小。

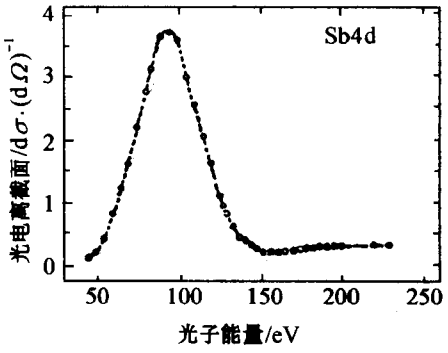



图 8-2　Sb 4d 的光电离截面随光子能量的变化

从图 8-2 还可看出，Sb 4d 能级的光电离截面在阈值处（≥ 50eV）非常小。这是由于称作延迟开始的原子效应在起作用。这一效应对于 $l\geqslant2$ 的高角动量初态，如 d 态和 f 态等是十分重要的。对于这些初态电子来说，等效势 $V_{eff}=V(r)+l(l+1)\hbar^2/2mr^2$ 中对截面起支配作用的是其第二项。这意味着在近阈值处末态波函数被排除于芯态区域之外，交叠很小。能量高了以后，末态波函数能跨越这一“中心势垒”，截面变大。延迟开始和 Cooper 极小合在一起导致图 8-2 中在～100eV 处出现了类似共振峰的结构。

延迟开始和 Cooper 极小均为单电子效应。此外，多电子效应同样也能在原子光电发射中起作用，表现为一个能级的截面受同时发生的原子中其他能级光激发的影响。这一效应的一个突出例子是组态相互作用，通过这种作用两个不同的激发过程可以到达同一末态。有关这方面的内容我们在后面讨论共振光电发射时还会作进一步介绍。

在第一节中提到，光电子能谱的探测深度与其动能有关。这是因为具有不同动能的电子在固体中有不同的非弹性散射平均自由程，即上一小节中提到的逃逸深度 $\lambda_e$，它的大小由非弹性散射的机理所决定。固体中的非弹性散射机理主要有：等离子体激发、单电子激发(由芯能级或价带到空态的电子激发)和声子激发等。其中对逃逸深度影响最大的是等离子体激发，其激元的能量 $\hbar\omega_p$ 约为几到十几电子伏特。它是由于电子激发高密度的价电子的集体振荡而引起能量损失，所以这种非弹性散射的几率较大。根据经典的碰撞理论，在 $E\gg\hbar\omega_p$ 时，由等离子激元损失所造成的平均自由程 $\lambda_e$ 随着电子能量的增大缓慢增加。在能量小于 $\hbar\omega_p$ 时，电子不能激发等离子激元，这时平均自由程随能量减小而急剧增大。对于单电子激发，也有类似的定性变化关系。图 8-3 给出的是由实验测得的各种金属中平均自由程与电子动能

的关系。对不同的金属，它们大体上有相同的 $\lambda_e$-$E$ 关系，实验的点子都接近于一条普适曲线。在能量为 40～100eV 的范围内，逃逸深度有最小值，为 0.4～0.5nm。在能量 100eV 以上，$\lambda_e$大致满足以下关系：

$$\lambda_e(E) \propto E^n \tag{8-13}$$

式中 $n$ 的值在 1/2～2/3 之间，大多数取 $n = 0.5$。对于半导体或绝缘体，它们的电子逃逸深度值比图 8-3 曲线所示的值要大一些。这可以归因于半导体或绝缘体中的自由电子数目比金属少得多，等离子激元的散射作用相对要弱一些。

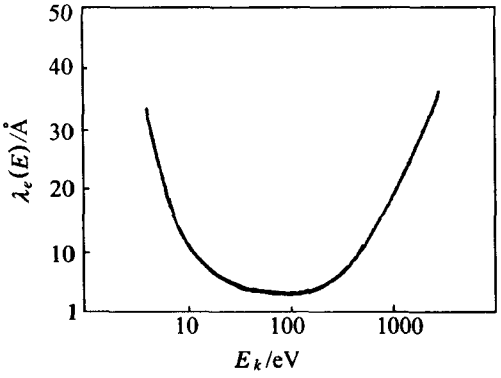



图 8-3 逃逸深度与电子动能的关系

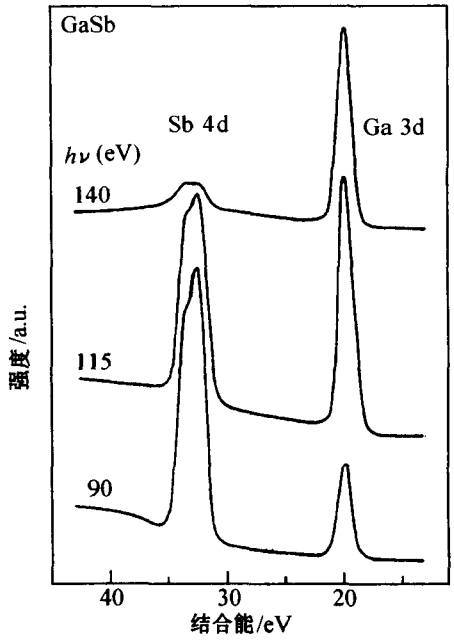



图 8-4 用不同光子能量的软 X 射线从 GaSb(110)面测得的芯能级谱

光电离截面随光子能量和电子逃逸深度随其动能的不同变化特点，在用光电子能谱研究化合物材料的表面性质时尤其需要加以考虑。图 8-4 是用光子能量分别为 90eV、115eV 和 140eV 的软 X 射线从 GaSb(110)表面测得的 Ga 3d 和 Sb 4d 芯能级光电子谱[5]。就逃逸深度而言，所有这些谱中的峰差不多全都落在对表面灵敏的区域，但光电离截面的变化就大相径庭了。从图 8-2 可以看出，Sb 4d 的光电离截面在这一光子能量段正好经历了从极大到 Cooper 极小的急剧变化。Ga 3d 却不然，实验测得的光电离截面在这一光子能量段变化极小。这就造成了如图所示的两者相对强度的大起大落。因此，对这样一种材料进行光电子能谱测量，要想获得最佳探测灵敏度和能量分辨率，就必须对不同元素的芯能级采用不同的光子能量。在常规光电子能谱的情况下是无法做到这一点的。

## 三、光电发射中的守恒量和选择定则

我们知道，光电发射能够发生的前提是所用光源的光子能量必须大到足以把原先位于

价带或芯能级上的电子激发到能量高于真空能级的末态。也就是说，在光电发射的过程中，必须满足形如(8-1)式的能量守恒要求。但就发生于固体的光电发射而言，在单电子模型下，光满足能量守恒还不够，动量也必须守恒。能量守恒的要求可写为：

$$E_f(\boldsymbol{k}) = E_i(\boldsymbol{k}) + h\nu \tag{8-14}$$

这里的 $E_i$ 和 $E_f$ 分别代表初态和末态能量。而光跃迁的波矢守恒定律意味着，在简约布里渊区中，只有垂直跃迁(或者称为直接跃迁)才是许可的，即末态电子的波矢 $\boldsymbol{k}_f$ 与初态电子的波矢 $\boldsymbol{k}_i$ 相同，$\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_f - \boldsymbol{k}_i = 0$。不过，光跃迁并非必须是直接的。一个电子从 $\boldsymbol{k}_i$ 的初态激发到 $\boldsymbol{k}_f$ 的末态也可以在有声子参与的情况下发生。这时 $\Delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_f - \boldsymbol{k}_i = \boldsymbol{q}$，$\boldsymbol{q}$ 为声子的波矢。但这种间接跃迁的几率比直接跃迁要小得多。

光激发电子一旦到了固体外面，就成了质量为 $m$ 的自由电子。这时它的能量 $E$ 与波矢 $\boldsymbol{K}$ 之间有着简单的抛物线关系：

$$E = \hbar^2 K^2/2m \tag{8-15}$$

如果我们将 $\boldsymbol{K}$ 分解成平行于表面分量 $\boldsymbol{K}_{/\!/}$ 和垂直于表面分量 $\boldsymbol{K}_{\perp}$：

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{K}_{/\!/} + \boldsymbol{K}_{\perp} \tag{8-16}$$

则因在平行于表面方向样品呈现二维周期排列，$\boldsymbol{K}_{/\!/}$ 与电子逸出表面前的波矢 $\boldsymbol{k}$ 在平行于表面方向的分量 $\boldsymbol{k}_{/\!/}$ 间应满足

$$\boldsymbol{K}_{/\!/} = \boldsymbol{k}_{/\!/} + \boldsymbol{G}_{/\!/} \tag{8-17}$$

式中的 $\boldsymbol{G}_{/\!/}$ 为任一倒格矢 $\boldsymbol{G}$ 平行于表面方向的分量。也就是说，在光电发射过程中，平行于表面方向的波矢守恒。这是能用角分辨光电子能谱确定能带色散关系的依据所在。

在许多光电发射的实验中，能谱的测量是在垂直于表面的方向进行的。在这种情况下，一些与初态和末态波函数的对称性有关的选择定则将会起作用。Hermanson 指出[6]，在光电子从单晶表面垂直出射或者其出射方向被限制在包含法线的镜面内的情况下，初态和引起光跃迁的偶极算符具有相同的对称性。换句话说，跃迁许可的条件是：当入射光平行于镜面偏振(只含 $\boldsymbol{A}_{/\!/}$)时，初态必须具有偶宇称；入射光垂直于镜面偏振(只含 $\boldsymbol{A}_{\perp}$)时，初态必须具有奇宇称。这样，通过改变入射光的偏振方向，我们就可以根据测得的谱判断初态的对称性，并进而搞清它的物理属性。在初态是表面态的情况下，根据其波函数的对称性可以知道与之对应的表面化学键空间取向的对称性，有助于探明表面态的来历。这一选择定则常称作 Hermanson 定则。

## 第三节　实验装置

### 一、光电子能谱仪的基本构成方式

任何一台用作光电子能谱测量的实验设备，即光电子能谱仪，必须包括如下基本组成部

分：光源、出射电子流的检测装置、样品架和样品处理装置，以及容纳上述部件的超高真空系统。

对于同步辐射光电子能谱仪来说，光源自然是经过光束线聚焦和分光后的单色真空紫外辐射或软X射线。在前面第二章中，已对如何通过光束线从同步辐射连续谱中引出单色光作了专门介绍，在此不再赘述。对于常规光电子能谱仪来说，所用光源分为紫外和软X射线两种。前者通过惰性气体放电产生，后者通过用高能电子轰击作为靶材料的金属阳极产生。在第二小节中我们将对它们作些具体介绍。出射电子流的检测分两步进行：首先是将电子按能量高低"排队"，其次是测定每一能量电子的数目。它们分别由电子能量分析器和电子倍增器来完成。这两种装置将在第三小节中介绍。在本小节中，我们将主要讨论与样品处理有关的一些基本要求。

光电子能谱对表面状况的高度灵敏使得测量环境和样品自身的清洁问题变得至关重要。这意味着，一方面，谱仪的分析室必须保持超高真空，其内的残余气体压强不能高于$10^{-8}$Pa数量级。对于一些表面特别容易受残余气体沾污的金属来说，实验测量甚至必须在$10^{-9}$Pa的氛围中进行。另一方面，样品的表面沾污必须能在真空室中就地去除。这通常用惰性气体(如氩)离子轰击来实现。如研究对象为单晶材料，轰击后还必须进行退火以消除损伤并使表面原子恢复有序排列。对于相当一部分材料来说，这种离子轰击加退火(IBA)处理是获得原子级清洁并且有序表面的唯一有效方法。但这一方法在用于处理半导体表面时，有可能引起近表面区杂质浓度改变从而影响能带弯曲。对于化合物材料来说，IBA往往还会改变表面的化学配比。另一种常用的获取清洁有序表面的方法是在超高真空中对样品进行解理，当然，这一方法只适用于被测材料的解理面，如Si、Ge等元素半导体的(111)面和GaAs等Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体的(110)面等。此外，符合化学配比的清洁有序表面还可通过外延生长的方法来制备。不过这种方法需用分子束外延(MBE)等比较昂贵的设备。

一般的光电子能谱仪上还常配备其他的表面分析和测量装置，以便同光电子能谱配合使用。例如：观测表面原子排列是否有序的低能电子衍射(LEED)装置、进行成分分析用的俄歇电子能谱(AES)、分析真空室中残余气体成分及进行热脱附谱(TDS)测量的四极质谱计(QMS)等。此外，淀积金属或其他材料的蒸发源和气体引入装置等也是光电子能谱仪上的常规配件。近年来，随着扫描隧道显微镜(STM)技术的日益成熟，在光电子能谱仪上配置STM也已不鲜见。

## 二、常规光电子能谱仪中的光源

1. 特征X射线源

常规XPS中所用的光源是高能电子轰击阳极靶后产生的特征X射线。这些特征线由构成靶的原子中的电子跃迁所决定，因而只取决于该种原子的能级排列，与轰击电子的能量无关。伴随特征线一起产生的，还有一个其分布与轰击电子能量有关的连续谱，即韧致辐射。但后者的强度要弱得多，一般情况下对XPS测量的实际影响不大。

不难想见，特征线的单色性越好(谱线越窄)，我们通过测量能获得的信息就越精确。因此，在选择靶材料时，线宽是一个主要考虑的因素。另一个需要考虑的因素是谱线的光子能量，它决定了能探测的芯能级的深度和探测的灵敏度。从这两个因素来看，Al $K_\alpha$和Mg $K_\alpha$

是适宜用于 XPS 的两种特征 X 射线源。它们的线宽分别为 0.85eV 和 0.70eV，光子能量分别为 1486.6eV 和 1253.6eV，对应的是这两种原子中 2p → 1s 跃迁。在商品化的 XPS 谱仪中，几乎无例外地以这两种特征 X 射线为光源。其他有些原子中的电子跃迁，虽然也能产生线宽和能量都令人满意的特征 X 射线，但无法实用。例如，Na K$_\alpha$ 的线宽为 0.42eV，能量为 1041.0eV，优于 Al K$_\alpha$ 和 Mg K$_\alpha$，但制造 Na 阳极是极困难的。

实际使用的 X 射线源（X 光枪）常做成双阳极结构。图 8-5 是这样一种 X 光枪的示意图。位于同一阳极杆（通常是 Cu）上但分别覆盖了 Al 和 Mg 膜的两个靶面，可用各自的灯丝发射的电子来轰击，所产生的 X 射线经过一金属箔（通常是 0.1mm 或更薄的 Al 箔）窗口射向样品。使用双阳极 X 光枪的好处是，可以通过比较用两种不同 X 射线激发的谱，识别出其中的俄歇电子。关于这一点我们在后面的第五节中还会具体讨论。

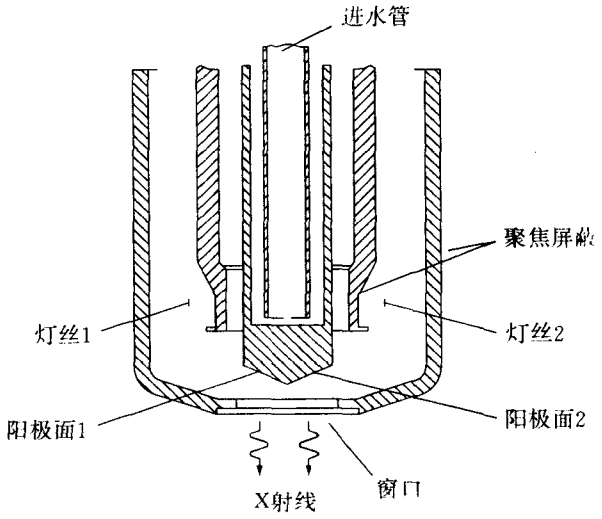



图 8-5　双阳极 X 光枪示意图

在 X 光枪产生的特征谱线中，除了由单重电离原子产生的主线外，还存在由多重电离原子产生的伴线。伴线与主线间有着确定的能量间隔，两者的强度比一般也是已知的，因而在通常情况下，由伴线产生的卫星峰不难识别和去除。但在被测材料中的原子有多种价态结构而由伴线产生的强峰又正好叠加在主线产生的弱峰上时，谱的解析就不那么容易了。在这种情况下，消除卫星峰影响的最有效方法是采用 X 光单色器。常见的 XPS 上的 X 射线单色器是罗兰圆单色器，它是利用球面弯曲的石英晶体对 X 射线的衍射作用起分光作用的。（参阅第二章中的有关章节。）

使用单色器不仅能去除伴线结构，还能减小主线的宽度从而使能量分辨率明显提高。但使用单色器时，反射到样品上的 X 射线的强度损失往往在一个数量级以上。其另一缺点是它所占据的空间比较大。

2. 紫 外 光 源

惰性气体放电是获得作常规 UPS 测量所需的紫外光的最常用方法。He 是用得最多的放电气体，Ne 也常被使用。与 X 射线的产生一样，紫外谱线的产生也是原子或离子中的电子从激发态跃迁到基态的结果。通常用紧跟在元素符号后面的一个罗马数字来表示原子的

电离程度，例如，He Ⅰ表示来自中性原子 He 的辐射，He Ⅱ表示来自单重电离原子 $He^+$ 的辐射。对 He 来说，最可能发生的跃迁是 2p → 1s 跃迁，给出 He Ⅰ的能量为 21.2eV，He Ⅱ的能量为40.8eV。由 Ne 放电产生的紫外谱线的能量比 He 低一些，分别是：Ne Ⅰ 16.8eV，Ne Ⅰ 26.8eV。与 X 射线相比，紫外谱线的宽度要小得多。因此在 UPS 测量中，影响能量分辨率的主要是能量分析器，而不是光源。

在由气体放电产生的紫外光中，对应于中性原子的谱线的强度比离子谱线的强度高得多。不过两者在能量上的较大差异使它们仍能各司其职。例如，He Ⅱ的强度即使在最理想情况下仍不到 He Ⅰ的一半，但它那 40.8eV 的光子能量能用于激发结合能十几电子伏特的浅芯能级。在这种情况下，UPS 远比 XPS 高的能量分辨率可充分发挥作用。

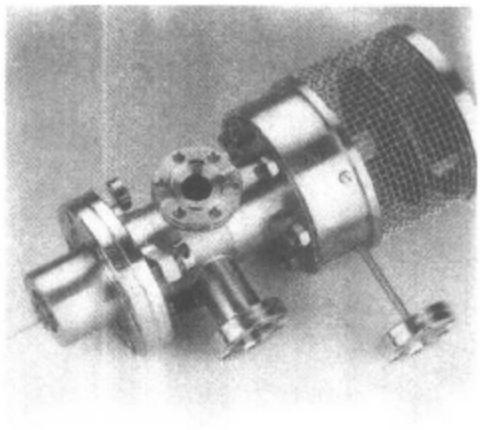


图 3-6 UPS 中用的紫外放电灯

紫外光源亦有伴线问题。对于 He Ⅰ，离 2p → 1s 跃迁产生的主线最近的伴线来自 3p → 1s 跃迁。不过该线强度仅为主线的 2%左右，对实际的 UPS 测量不产生影响。He Ⅱ的伴线强度为主线的 10%左右，与 Al $K_{\alpha}$和 Mg $K_{\alpha}$的差不多。但离 40.8eV 的主线最近的伴线位于 48.4eV，相隔较远，在用 He Ⅱ测芯态电子谱时一般不会造成识别上的困难。

图 8-6 是一种直流放电型紫外灯的照片。作为 UPS 的电源，这种气体放电灯结构上的最大特点是必须采用差分抽气。这是因为放电管中的气体压强一般需维持在 10～100Pa 范围，与样品所在的超高真空分析室的压差高达 9～10 个数量级，至少必须经过一级低真空泵和一级高真空泵的抽气过渡才能维持。

## 三、能量分析器和电子倍增器

电子能量分析器是谱仪的核心部件，它的作用是区分鉴别样品所发射的不同能量的光电子，并将它们传输到探测器去被接收，从而得到电子的能谱。能谱仪中的能量分析器如同光谱测量中的单色仪。谱仪对分析器的要求主要是高的能量分辨率和高的透过率（传输系数），而这两者往往是矛盾的，需要折衷考虑。常用的电子能量分析器都是静电偏转型的，以半球型分析器（HSA）、筒镜型分析器（CMA）和 127°扇型分析器等几种最为多见。下面以 HSA 为例，介绍一下静电偏转型电子能量分析器的工作原理。

HSA 由两个同心的金属半球面组成，其半径分别为 $r_1$ 和 $r_2$。在入口和出口处均装有金属狭缝。在两半球之间加静电场，内球的电位高于外球，两者的电势差是 $\Delta V$。如果电子从平均半径 $a=(r_1+r_2)/2$ 处垂直射入分析器，入射的速度大小为 $v$，能量为 $E_0=mv^2/2$，则很容易根据经典力学的分析知道，只有当 $E_0$ 与 $\Delta V$ 之间满足一定关系时，电子才能在分析器中沿半径为 $a$ 的圆周运动，从入口狭缝中心传输到出口狭缝的中心。能量大于 $E_0$ 的电子将偏向外半球，能量小于 $E_0$ 的电子将落到内半球上。$E_0$ 称为分析器的通过能量（通能）。改变 $\Delta V$，就可以改变通能。

电子能量分析器的能量分辨率用电子的能量 $E$ 与其半高峰宽 $\Delta E$ 之比 $E/\Delta E$ 来表征。

显而易见，对于 HSA 来说，球半径越大，出口狭缝越窄，则能量分辨率越好。

为了提高能量分析器收集电子的能力，通常在分析器的入口处放置一个减速透镜。它是一种圆筒型电子光学系统，其作用是将样品表面在一定立体角内发射的光电子会聚到分析器的入口，因而一定程度上提高了整个透镜-分析器的传输系数。同时，透镜的插入还能起加大能量分析器和样品表面之间距离的作用，使分析器的尺寸可以做得比较大以提高谱仪的性能，而样品室又可以有比较大的自由度。

与角积分光电子能谱仪希望接收一定立体角内发射的所有光电子相反，在角分辨光电子能谱仪中，我们要求能量分析器只接收来自特定方位角和出射角的光电子。为了进行这样的测量，能量分析器不仅入口要小，而且必须能作二维转动，因而需要一套比较复杂的能从真空室外转动分析器的装置，分析器自身不可能像角积分谱仪中那样做得很大。

从能量分析器射出的光电子信号比较弱，可以低达 $100ct \cdot s^{-1}$ 或更小，只有经过放大后才能被电子线路所检测。放大光电子信号通常采用的是无窗型沟道电子倍增器。它由内径极小、内壁涂以具有高的二次电子产额膜的半导电玻璃管做成，其入口端是一个锥形喇叭口。工作时，在玻璃管的入口处和尾端之间加上高压，一般是入口处（阴极）接地，尾端（阳极）加正电压。入射的光电子首先打到喇叭口上产生比入射电子数目更多的二次电子，这些电子受到管壁上电位的加速后向阳极的方向运动，在运动中又不断去撞击管壁而产生更多的二次电子，这样连续地进行倍增，最后在阳极端可以获得很高（例如 $10^8$）的增益。

为提高谱仪的探测灵敏度，近年来发展了几种新型探测器，其中以微通道板电子倍增器最为普遍。它实际上是一个由许多小的沟道电子倍增器所组成的一维或二维阵列，放置在电子能量分析器的出口处。将分析器的出口狭缝开大，或甚至不用狭缝，利用半球型能量分析器有很好的聚焦平面，能量略有差异的电子在分析器的出口处可以会聚在其焦平面上的不同位置处，因而进入微通道板电子倍增器的不同单元中。这实际上是一种多道分析的概念，每一通道对应于不同的能量。这样的做法，不仅增加了探测器的电子接收面积，有利于增强信号，而且在记录谱线的扫描过程中，每一通道内都有一个计数累加的作用，因而使信噪比得到提高。

## 第四节　价带光电子能谱

价带光电子能谱的研究对象是被价电子所占据的整个能量区域。根据所用测量技术的不同，它能给出有关占有态（包括表面态）的各种不同信息。如：态密度的分布、能带在波矢空间的色散、波函数的对称性等等。在这一节中，我们将具体讨论这些信息是如何与实验测量中的不同参量相对应从而从价带光电子能谱中提取出来的。

### 一、态密度和能量分布曲线

在光电子能谱的所有工作模式中，EDC 是最基本和用得最多的一种。由于光电发射既要满足能量守恒和直接跃迁的条件(8-14)式，又要满足末态 $E_f(\boldsymbol{k})$ 与逸出表面的电子的动能 $E_k$ 间的如下关系：

$$E_f(\boldsymbol{k}) - \varphi = E_k \tag{8-18}$$

所以实验测量到的是初态 $E(\boldsymbol{k})$和末态 $E_f(\boldsymbol{k})$复杂地卷积在一起的所谓联合状态密度能量分布(EDJDOS)：

$$N_0(E_k) \propto \int_k \frac{\mathrm{d}L_k}{|\nabla_k E(\boldsymbol{k}) \times \nabla_k E_f(\boldsymbol{k})|} \tag{8-19}$$

式中 $L_k$ 是由(8-14)式和(8-18)式分别定义的 $\boldsymbol{k}$ 空间中两个面的交线。显然，$N_0(E_k)$不同于真正的态密度(DOS)

$$N(E) \propto \int_k \frac{\mathrm{d}S_k}{|\nabla_k E(\boldsymbol{k})|} \tag{8-20}$$

(式中 $S_k$ 是 $\boldsymbol{k}$ 空间中能量为 $E$ 的面)，因此我们无法指望初态能带结构的每一个特征都能在 $N_0(E_k)$或者说最后的 EDC 中得到反映。然而，从(8-20)式我们可以看出，$N(E)$中的极大值出现于 $\nabla_k E(\boldsymbol{k}) = 0$。根据(8-19)式，相应的极大也会出现在 $N_0(E_k)$中。因此，虽然简单地把 $N_0(E_k)$说成就是 $N(E)$位移 $h\nu - \varphi$ 是不对的，但作为一级近似，说 $N(E)$中的极大会产生 $N_0(E_k)$中的结构还是对的。在这一程度上，EDC 能够反映占有态密度 $N(E)$的特征。

对于大多数固体材料来说，EDC 与 DOS 间的关系可大致按 $h\nu < 20\text{eV}$ 和 $h\nu > 30 \sim 50\text{eV}$ 分成特点不同的两段。当 $h\nu < 20\text{eV}$ 时，由于末态的细节是一个必须考虑的重要因素，满足直接跃迁的要求意味着在一定的 $h\nu$ 下只有来自价带中某一部分的跃迁才对 EDC 有贡献，因而当 $h\nu$ 改变时，谱峰结构和相对强度会发生显著变化。在这样的 EDJDOS 起支配作用的谱中包含了初态结构和末态结构两方面的信息，无法直接用来确定 DOS。但在这一能量范围内测量一系列 $h\nu$ 下的 EDC 谱，可用作对能带结构计算的细节校验和改进。通常称这一能量区域为 EDC 的能带结构区。当 $h\nu > 30 \sim 50\text{eV}$ 时，EDC 逐渐变成 DOS 的图像。这一变化可以这样来解释：电子的平均自由程在其动能为 40～100eV 时达到仅一二个晶格常数的极小值，末态动量垂直于表面方向的分量因而就具有与此平均自由程倒数相当的不确定性。与此同时，伴随着 $h\nu$ 的升高，末态密度大大增加。这就使得任一初态电子总能找到满足跃迁要求的末态。换句话说，末态不再具有能影响谱结构的调制作用，峰位不会随 $h\nu$ 的改变而变化。通常称这种情况为 EDC 进入了 X 射线区或 XPS 区。此时的 EDC 才能直接用以确定 DOS 的结构。

用同步辐射光电子能谱测量固体材料的价带 EDC、探明 DOS 的基本特征，对于建立与材料重要性质相关的微观模型具有直接的指导意义。

## 二、固体的能带色散及其确定方法

1. 层状材料的二维能带色散

在仅以 DOS 为研究对象时，EDC 测量通常采用角积分光电子谱(AIPES)，谱中不包含有关角度的信息。但如测量以角分辨方式进行，那么就可以得到在不同发射角下的 EDC。在这样的角分辨光电子谱(ARPES)中，信息含量就高多了，我们不仅可以从中得到 DOS 的特征结构，而且还能根据峰位与角度间的关系“勾画”(mapping)能带的形状。下面我们就简单介绍一下这种勾画是如何进行的。

图 8-7 是进行 ARPES 测量时样品位置与入射光束和出射光电子束间相互关系的示意图。图中 $x$-$y$ 平面为样品所在平面，$\varphi$ 为入射光束与样品法向(即 $z$ 轴)的夹角，$\theta$ 为出射光电子束与样品法向的夹角，即极角，$\psi$ 为出射平面与 $x$-$y$ 平面内某特定方向(通常就是选为 $x$ 轴的方向)间的夹角，即方位角。测量时，通过样品和分析器的二维转动，使 $\varphi$、$\theta$ 和 $\psi$ 根据要求选定。而一旦这些角度确定，光电子的波矢也就确定了，于是我们就可根据(8-15)、(8-16)和(8-17)式来确定初态电子的波矢沿选定的某一平行于表面方向的分量。从图 8-7 不难看出，在 $G_{//}=0$ 时，这一分量应为

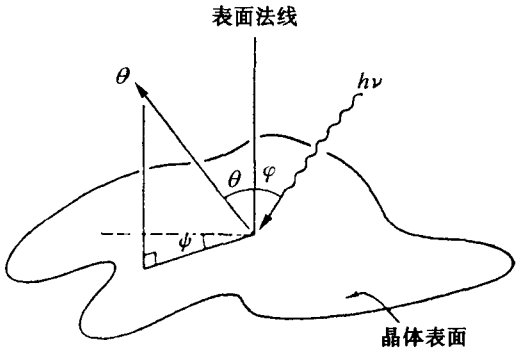



图 8-7　ARPES 测量中入射光、样品和出射光电子间的角度关系

$$k_{//}=K\sin\theta=\frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar}\sin\theta=\frac{\sqrt{2m(h\nu-E_i-\varphi)}}{\hbar}\sin\theta \tag{8-21}$$

式中 $E_i=|E_i|$，$\varphi$ 为样品功函数。将常数 $m$ 和 $\hbar$ 的值代入，并取 $E$ 的单位为 eV，则

$$k_{//}=0.512\sqrt{h\nu-E_i-\varphi}\,\sin\theta(\text{Å}^{-1}) \tag{8-22}$$

在光电子出射的方位角 $\psi$ 固定的情况下，根据 $\theta$ 改变时 $E_i$ 的变化，从(8-22)式就能得到 $E_i$ 在平行于表面的二维布里渊区中沿 $\psi$ 方向的色散关系。

GaSe、GaS、InSe 等层状化合物具有接近理想的二维能带结构，即 $E=E(\boldsymbol{k}_{//})$，因而用 ARPES 进行能带勾画最早是在此类材料上获得成功的。图 8-8(a)是从 GaSe 上测得的一组 ARPES 谱[7]。所用光子能量为 19eV。测量时，$\psi$ 选在沿该材料二维布里渊区 $\Gamma M\Gamma$ 的方向，因而从谱中结构的 $E_i$ 值随 $\theta$ 的变化，得到的是能带在该方向的走向，如图 8-8(b)所示。

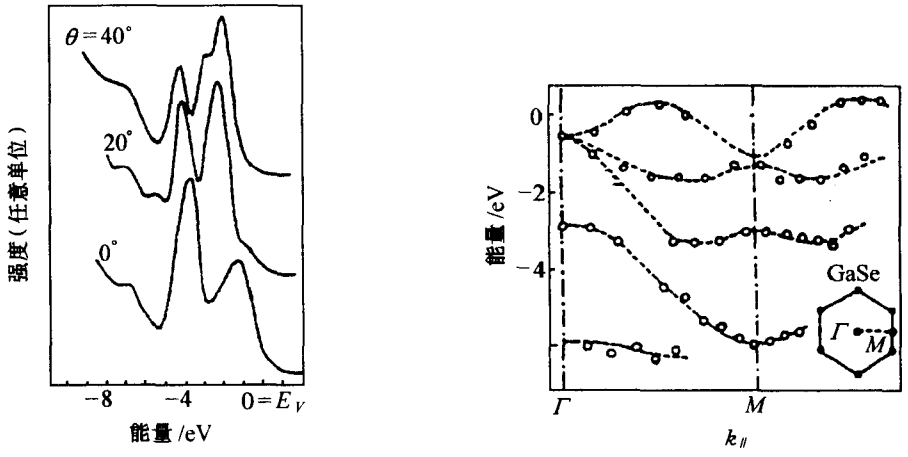



图 8-8　GaSe 沿 $\Gamma M\Gamma$ 方向的 ARPES 谱(a)和色散曲线(b)

2. 一般固体材料的三维能带色散

具有三维能带结构的一般固体材料的能带勾画比上述二维材料的复杂。这是因为在光电发射的过程中，波矢垂直于表面方向的分量不守恒，致使表面内外电子的波矢之间没有简单的对应关系。因此，要对一般固体材料进行能带勾画，首先必须从理论上作一些进一步的假设来解决这一问题。一种在实际运用中已被证明是可行的模型是对末态作近自由电子近似，即把末态写作

$$E_f(\boldsymbol{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_0 = \frac{\hbar^2(k_{/\!/}^2 + k_\perp^2)}{2m} - E_0 \tag{8-23}$$

式中的$-E_0$是晶体势的"muffin tin 底"相对于费米能级$E_F$的能量，可由计算得到。它也可用"muffin tin 底"相对于真空能级$E_{vac}$的能量，即内势$-V_0$替代($V_0 = E_0 + \varphi$)。将(8-21)式代入(8-23)式并计入能量守恒条件，我们有

$$E_k = E_k \sin^2\theta + \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m} - V_0 \tag{8-24}$$

即

$$k_\perp = \frac{\sqrt{2m(E_k\cos^2\theta + V_0)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m[(h\nu - E_i - \varphi)\cos^2\theta + V_0]}}{\hbar} \tag{8-25}$$

这样，只要适当选取$h\nu$和$\theta$，就可由(8-21)式和(8-25)式得到在三维$\boldsymbol{k}$空间中沿某一对称轴方向的$E_i$-$k$曲线。特别地，当$\theta = 0$时，

$$k_{/\!/} = 0 \tag{8-26}$$

$$k_\perp = \frac{\sqrt{2m(h\nu - E_i + E_0)}}{\hbar} = 0.512\sqrt{h\nu - E_i + E_0}(\text{Å}^{-1}) \tag{8-27}$$

沿$\boldsymbol{k}_\perp$方向的色散关系可简单地通过在一定范围内改变$h\nu$的值得到，因而进行三维能带勾画最常采用的方法是测量正出射谱。图 8-9 是在正出射条件下从解理的 GaAs(110)表面测得的一组 ARPES 谱[8]。图中标有 1～4 的各组谱峰的位置随$h\nu$的改变而改变，分别对应于 GaAs 的 1～4 支能带沿着垂直于(110)面的$\Gamma KX$方向的色散。位置不随$h\nu$改变的$X_3$、$X_5$和$\Sigma_1^{\min}$等峰来自$\Gamma KX$方向上具有高态密度的奇点。$A$和$A'$分别为 Ga 和 As 的俄歇峰。根据图 8-9 中的这些数据，用(8-27)式就能画出 GaAs 沿$\Gamma$-$K$-$X$对称轴的能带，如图 8-10 中用圆圈(。)所示。图中的虚线为用赝势法计算出来的$E_i$-$k_\perp$曲线。理论与实验的结果符合得相当好，证明直接跃迁到近自由电子末态是一个完全可用的假设。

上面所讨论的在正出射条件下进行的三维能带色散关系测量，是在$k_{/\!/} = 0$的条件下测得$E_i$-$k_\perp$曲线。在非正出射条件下进行色散测量则正好相反，通常是在测量过程中通过同时改变$h\nu$和$\theta$始终保持$k_\perp = G_\perp$而令$k_{/\!/}$改变。这里的$G_\perp$为垂直于表面方向的倒格矢长度。也就是说是在$k_\perp = 0$的条件下测量$E_i$-$k_{/\!/}$曲线。如$k_{/\!/}$恰好选在与$k_\perp$在体布里渊区里具有相同对称性的方向上(比方说，测量在(110)面上进行，$k_{/\!/}$选在[1 −1 0]方向，则由正出射与非正出射测量得到的实验数据应能画出相同的色散曲线。这一点可用于检验实验确定的色散曲线是否正确。图 8-10 中用方块(□)和叉(×)表示的数据点就是用非正出射测量得到的。如

$k_{//}$选在对称性不同于$k_{\perp}$的其他对称轴上，则有可能从测量得到体能带在$\boldsymbol{k}$空间中沿其他方向的走向。但在非正出射的ARPES谱中，来自体能带和表面态的峰都会因色散而位移，数据处理的复杂性增加了。因而就三维体能带勾画而言，非正出射ARPES测量远没有正出射ARPES测量用得多。

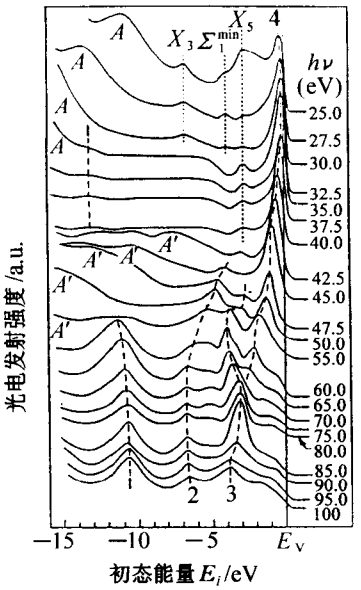



图 8-9　GaAs(110)的正出射ARPES谱

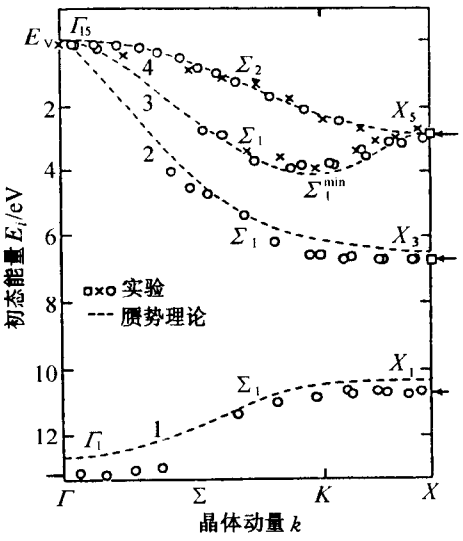



图 8-10　GaAs的体能带沿$\Gamma KX$方向的色散

## 三、偏振选择定则在价带光电子能谱中的应用

前面我们主要讨论了通过改变光子能量和测量角度从价带光电子能谱可得到哪些信息。在这一小节中，我们着重讨论入射光的偏振状态对谱的影响，结合实例介绍如何运用Hermanson定则获得有关表面化学键取向的信息。

在第二节中已经给出，在光电发射的第一阶段，光激发的几率$P_{fi}$正比于由(8-9)式定义的跃迁矩阵元$M_{fi}$的平方，即

$$P_{fi} \propto |\langle f|\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}|i\rangle|^2 \tag{8-28}$$

这意味着，当$\boldsymbol{A}$与$\langle f|\boldsymbol{p}|i\rangle$互相垂直时，从$i$到$f$的跃迁是禁戒的，光电子信号强度为零。

通常，我们可将末态看作近自由电子态，其波函数可用平面波来近似，即$|f\rangle \sim |\exp(i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\rangle$。这样$\langle f|\boldsymbol{p}|i\rangle$可写作

$$\langle f|\boldsymbol{p}|i\rangle = \int \mathrm{d}^3 r \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}\Psi_i(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{p}\int \mathrm{d}^3 r \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\Psi_i(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{p}\Psi_i(\boldsymbol{p}) \tag{8-29}$$

式中$\Psi_i(\boldsymbol{r})$为初态波函数，$\Psi_i(\boldsymbol{p})$则是其傅里叶变换。如将$\Psi_i(\boldsymbol{r})$写作$R_{nl}(\boldsymbol{r})Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r)$，则

$$\Psi_i(\boldsymbol{p}) = 4\pi(-\mathrm{i})^l Y_{lm}(\theta_p, \varphi_p)\int \mathrm{d}r r^2 J_l(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})R_{nl}(\boldsymbol{r}) \tag{8-30}$$

式中的 $J_l$ 为 $l$ 阶贝塞耳函数。此式表明 $\Psi_i(\boldsymbol{p})$ 具有与 $\Psi_i(\boldsymbol{r})$ 相同的角对称性。因而通过改变 $\boldsymbol{A}$ 相对于样品表面取向引起的 $P_{fi}$ 变化中包含了有关初态波函数对称性的信息：$P_{fi} \neq 0$ 的仅是那些波函数与 $\boldsymbol{A}$ 具有相同对称性的初态。特别是，当入射光为 $\boldsymbol{A}$ 垂直于入射面的 s 偏振光时，所有其波函数对入射面对称的初态的 $P_{fi}$ 均为零。

应用上述偏振选择定则，我们常能从有关电子结构对称性的信息中得到确定原子结构的重要线索。对于存在表面吸附的体系，有可能根据偏振光的光电子能谱准确地推断出吸附位置。下面我们以 Cl 在 Si(1 1 1)上的吸附为例，对这一方法作些具体说明。

Cl 在 Si(1 1 1)表面上有两种可能的吸附位置：一种是一度位或“共价”位，即 Cl 原子吸附在单个表面 Si 原子之上；另一种是三度位或“离子”位，即 Cl 原子吸附在互相邻接的三个表面 Si 原子中心的空隙。在一度位吸附方式下，对成键有贡献的主要是 Cl 的 $p_z$ 态和 Si 的悬键态，形成具有高度 $z$ 方向性的 $\sigma$ 键。其结果是杂化后的 Cl $p_z$ 态比 $p_x$ 和 $p_y$ 态能量低。三度位的情况正好相反，沿 Cl 原子侧向的 $p_x$ 和 $p_y$ 态比 $p_z$ 态对成键有更大贡献，因此 $p_z$ 态比 $p_x$ 和 $p_y$ 态能量高。图 8-11 是按照这两种不同吸附方式算得的 Cl/Si(1 1 1)体系的价带 DOS 曲线[9]。其中位于～5eV 的宽峰是来自 $p_x$ 和 $p_y$ 的贡献。在每条曲线的左上方分别画出了两种吸附方式的示意图。

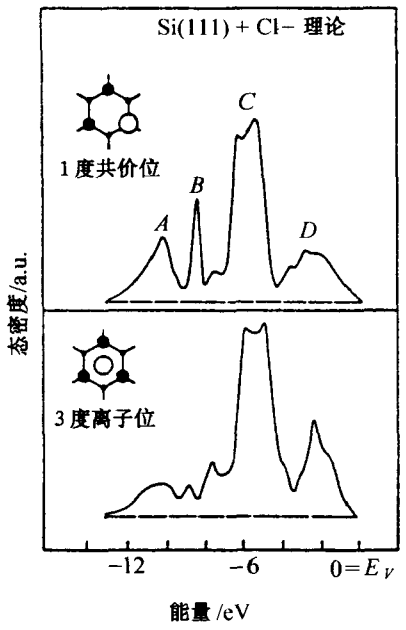



图 8-11 以一度位和三度位吸附时 Cl/Si(1 1 1)的理论 DOS 曲线

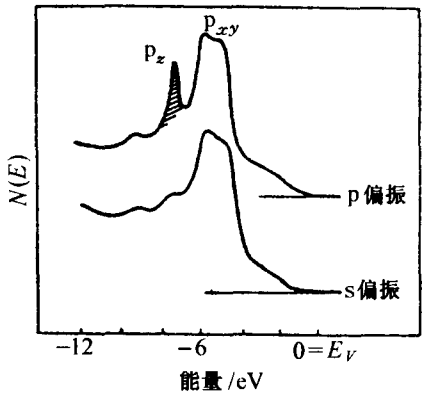



图 8-12 用不同偏振状态的光测得的 Cl/Si(1 1 1)的价带 EDC

图 8-12 是用偏振光测得的 Cl/Si(1 1 1)体系的光电子能谱[9]。从图中可以看出，结合能为～8eV 的窄峰仅在 p 偏振光激发下出现，而结合能为～5eV 的宽峰基本上不受入射光偏振状态改变的影响。8eV 峰的这一特征明白无误地显示了它的 $\sigma$ 键属性，而受偏振状态改变影响不大的 5eV 宽峰正符合 $p_x$ 态和 $p_y$ 态的特点。比较实验和理论结果，立刻就能看出一度位是 Cl 在 Si(1 1 1)上的正确吸附位置。

在一般化学吸附问题中，只要吸附物只有几种简单吸附位置可以选择，偏振光电子能谱

测量和计算的结合总能给出可用以判定吸附位置的有价值信息。

## 四、共振光电发射

1. 共振光电发射现象

在对某些过渡金属化合物进行同步辐射光电子能谱测量时，发现其价带 EDC 强度会随 $h\nu$ 在某一特定范围内的改变而明显变化：当 $h\nu$ 达到该过渡金属 3p 电子的激发阈值时，价带 EDC 强度异乎寻常地增大；一旦偏离此值，强度迅速降低。此即光电发射中的共振现象。作为这种现象的一个例子，图 8-13 给出了在不同 $h\nu$ 下测得的 $FeCl_2$ 的价带 EDC[10]。从图中可以看出，EDC 强度在 $h\nu \approx 57$eV 时达到极大，而这正是激发 Fe 的 3p 电子所需的能量。

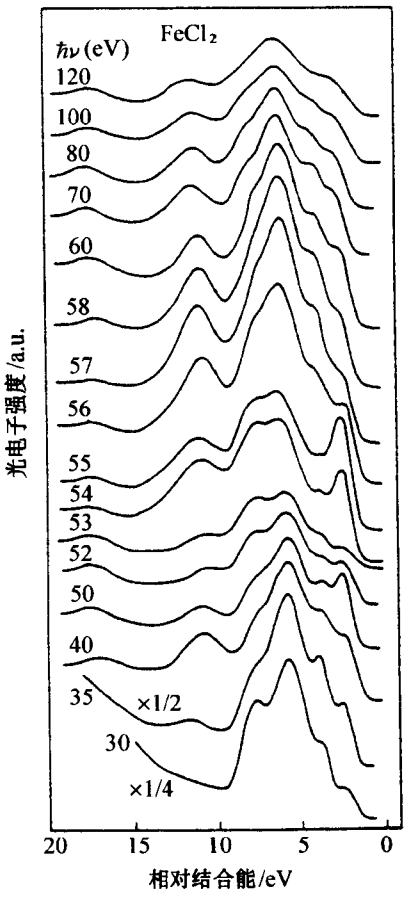



图 8-13　$FeCl_2$ 价带 EDC 的共振增强现象

共振光电发射是一种多电子效应，它反映了外壳层电子的光电发射截面在同一原子的内壳层电子同时被激发时所受的影响。在发生光电发射时，可以有两种不同的跃迁过程达到同一末态。对于过渡金属化合物来说，其价带 EDC 的主要结构系 3d 电子的光电离所产生。采用原子标记法，相应的跃迁可写作

$$3p^6 3d^N \rightarrow 3p^6 3d^{N-1}\varepsilon l \qquad (8\text{-}31)$$

这里的末态 $3p^6 3d^{N-1}\varepsilon l$ 是一个连续态，它也可以经过先光激发、后俄歇激发的如下跃迁过程达到：

$$3p^6 3d^N \rightarrow 3p^5 3d^{N+1} \rightarrow 3p^6 3d^{N-1}\varepsilon l \qquad (8\text{-}32)$$

如果后一种跃迁过程中的俄歇激发紧随着 3p 电子的光吸收而发生的话，这一跃迁看起来就像是由(8-31)式给出的单一过程。这种情况就是内壳层激发 3p → 3d 和外壳层激发 3d → $\varepsilon l$ 之间的共振。其结果是，3d 电子的电离截面在 $h\nu$ 高于 3p → 3d 激发阈值时大大增加。

2. 价带 EDC 中的卫星结构

共振光电发射还常表现为出现卫星结构。所谓卫星结构指的是伴随满足单电子跃迁图像的主结构出现的、本身无法用单电子图像解释的微弱结构。事实上，最早观察到的共振光电发射现象就是在金属 Ni 的价带 EDC 中所存在的卫星峰[11]。这个峰的结合能为 6eV，其强度在 3p → 3d 共振条件下达到极大，如图 8-14 所示。对金属 Ni 来说，处于基态的价态具有 $3p^6 3d^9 4s$ 组态。按(8-32)式给出的共振发射所满足的跃迁规律，末态应为 $3p^6 3d^8 4s\varepsilon l$。

Ni 的这一价带卫星结构系双空穴束缚态所致。末态组态中的价带部分 $3d^8 4s$ 形成了该

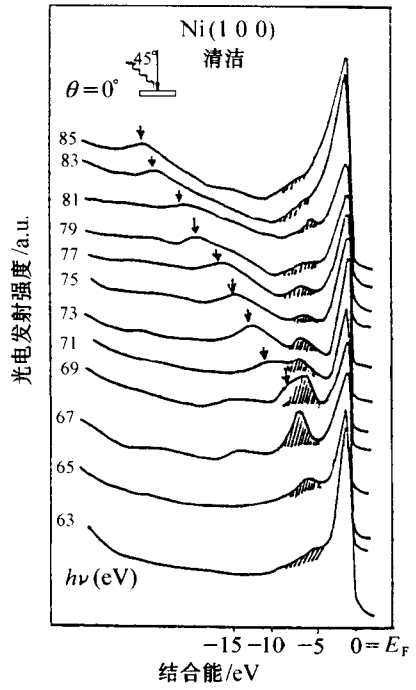



图 8-14 Ni(1 0 0)价带 EDC 中的卫星结构(打斜线部分)的共振增强

双空穴束缚态。迄今为止,仅在 Ni 和 Cu 中发现存在双空穴束缚态。定性地说,双空穴束缚态是一个基于自旋向上空穴和自旋向下空穴间相互作用的产物。在 Ni 的基态,自旋向上带是全满的,自旋向下带被填充到 80%。当一个电子从自旋向下带移走时,除了在能带中少掉一个电子外,不发生其他变化。这是因为此时的自旋向上带仍是全满的。但是如从自旋向上带中移走一个电子,情况就不同了。此时相当于产生了一个自旋向下空穴。由于自旋向下带本来就不是全满的,所以我们从一开始就有自旋向上空穴。这样,在体系中就同时存在自旋向上和自旋向下两种空穴。如自旋向下空穴在晶体中的运动慢得足以完全为自旋向上空穴所屏蔽,双空穴束缚态就形成了。对这一问题进行适当的量子力学处理可以给出出现卫星结构的能量位置。

3. 重费米子体系的共振光电子能谱

共振光电子能谱技术在研究重费米子体系的电子结构方面起着十分重要的作用。这一体系的化合物具有许多反常固体性质,而 f 电子则被认为是造成反常的原因。因此,搞清 f 电子的能量分布是研究重费米子体系反常固体性质的关键所在。实验上的困难在于无法直接得到 f 电子的信息。以这一体系中迄今研究得最多的 Ce 化合物为例。在真空紫外-软 X 射线区域,4f 电子的电离截面非常小,包含在价带 EDC 中的 4f 部分 EDC 信息无法提取出来。但如测量用多种不同 $h\nu$ 激发的价带 EDC,从共振与非共振谱的差谱中,则有可能观察到 4f 部分 EDC。

图 8-15 是在不同 $h\nu$ 下测得的 $CeCu_2Si_2$ 的 EDC。在 $h\nu = 60.7$eV 时,共振的电离截面达到极大。但从图可以看出,即使在这一激发能量下 4f 部分 EDC 仍无法辨识。在 $h\nu = 114.2$eV 的 EDC 中,3eV 以上部分的强度变得非常小,谱的形状类似于金属 Cu 的。$h\nu = 122.3$eV 的 EDC 代表了共振谱,4eV 以上部分的强度异乎寻常地增大。从 122.3eV 谱与 114.2eV 谱的差谱中,我们就能看到 4f 部分 EDC。它是一个具有三个特征峰结构的谱。这一结果为计算得到的 4f 谱所重复。与此有关的进一步讨论,有兴趣的读者可参看参考文献[12]。

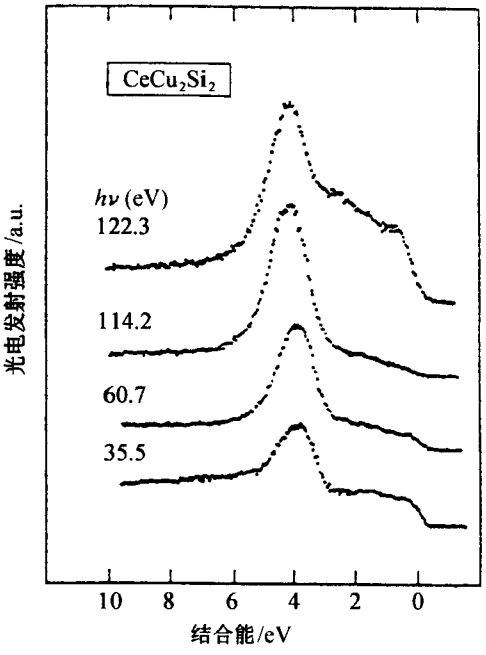



图 8-15 在不同激发能量下测得的 $CeCu_2Si_2$ 的 EDC

## 第五节　芯态光电子能谱

与上一节讨论的价带谱不同，芯能级谱由强度比较大的分立的锐峰组成，叠加在由非弹性散射引起的二次电子本底上面。峰的宽度只有零点几到几电子伏特，结合能范围可以从十几到几千电子伏特。这些峰的出现是原子芯态电子具有量子化的分立能级的证据。根据被激发芯能级结合能的不同，所用光源既可以是光子能量不到 100eV 的真空紫外辐射，也可以是几百到一二千电子伏特的软 X 射线，甚至是能量更高的硬 X 射线。

在进行芯态谱测量时，末态能量一般都比较高，可以看作是连续的自由电子态，波矢守恒条件不再是选择定则所要求的了。因此末态效应的影响不直接反映在能量分布曲线所代表的联合状态密度之中，而是作为另外一些效应出现。决定跃迁几率的主要是初态的波函数，只有能量守恒这一选择定则才是重要的。我们对芯态谱测量结果主要感兴趣的有两个方面：一是峰的位置如何移动和峰的形状如何变化，也就是每个峰中包含多少个不同的分量以及它们的强度如何随光电子出射角变化；二是如何从不同原子的芯能级谱的强度比得到表面组分比。下面我们就这些内容作些具体讨论。

### 一、结合能和化学位移

峰位问题即结合能问题。结合能定义为从原子中某一特定的芯态中移去一个电子后，体系初态与末态的总能量之差。在气体中，一般以真空能级作为能量的参考点。而在固体中，常以费米能级为参考点。因而，结合能也就是将某一芯能级中的一个电子移到真空能级或费米能级所需要的能量。有时又称为电离能。不同原子的各个芯能级有不同的结合能，并会随外层价电子分布状况的改变有小的移动，所以利用芯能级光电发射可以进行元素及其化学状态的识别。正是因为这个原因，常规的 XPS 通常也称为化学分析用的电子谱(ESCA)。

光电离过程的最终产物是被电离的分子或固体加上电离出来的电子。因此，在光电子能谱中观察到的结构并非与处于基态的中性体系相关，而是与处于激发态的电离体系相关。严格说来，计算结合能应以此为基础。这使理论上的处理变得比较复杂。在实际考虑光电子的结合能问题时，常简单地采用中性体系的轨道电子结构。这中间蕴含着一个假定：一个 k 轨道电子的电离能 $I_k$ 等于其自洽场(SCF)轨道能 $E_k^{SCF}$ 的负值：

$$I_k = -E_k^{SCF} \tag{8-33}$$

这个简单的关系通常称作 Koopmans 近似。它忽略了电离后的轨道重组和弛豫，也称为冻结轨道近似，是一种并非在所有场合都能应用的粗略模型。但在很多情况下，这一近似用起来还是相当不错的。这是因为，造成 $I_k$ 偏离 $-E_k^{SCF}$ 的两个主要因素，电子弛豫和电子关联作用，在一定程度上是互相抵消的。前者使 $I_k$ 比用中性轨道计算的能量来得低，后者则使其升高。

前面已经指出，我们对芯态光电子谱的主要兴趣之一在于一个原子芯能级的结合能会

因该原子周围的化学环境的差异而不同，表现为光电子峰的位置在单质和不同的化合物中会不一样，相互之间的能量差别可以有零点几到十几电子伏特。这种因化学环境不同而引起的原子芯能级结合能的变化称为化学位移效应。正是这一效应使芯态光电子能谱成了进行成分分析的一种重要的“指纹鉴定”技术。

引起化学位移的物理图像是简单明了的。电子在紧束缚芯态中的能量取决于原子核的吸引势及芯电子与其他壳层电子的库仑排斥势。化学环境的改变意味着该原子的价电荷重新排列，引起势的变化，从而影响芯能级的结合能。一般说来，如果原子在化合时失去价电子，则离子中芯电子受到的库仑排斥势减弱，引起结合能增大；反之，如原子化合时得到价电子，则芯电子受到的库仑排斥势增强，结合能减小。这样，知道了化学位移的起因，反过来就能根据化学位移的大小来判断化合物中价电子密度的分布状况，在化学结构的研究中发挥作用。

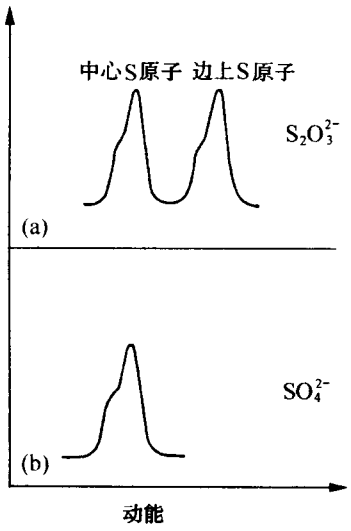



图 8-16 从硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)和硫酸钠($Na_2SO_4$)测得的 S 2p 谱

化学位移效应最早是在对硫代硫酸钠作常规 XPS 测量时无意中观察到的[13]：在测得的 S 2p 谱中，出现了在能量上完全分离的两个峰，如图 8-16(a)所示；与之相反，在硫酸钠的 XPS 谱中，只能测到一个峰。如图8-16(b)所示。根据上面的简单定性介绍，这一现象是不难解释的：在硫代硫酸根中包含两个不同类别的硫原子，一个处于中心位置，同时与三个氧原子和另一个硫原子成键，享有的价电子密度相对小一些，因而带正电；另外的那个则处于边侧位置，只与中心硫原子成键，很可能带负电。因此，对于一个几乎完全局域于原子核周围的 S 2p 电子来说，束缚于中心硫原子时的结合能会明显高于处在边侧的情况，导致两个峰的出现。谱中的两个峰有相同的强度说明两种硫原子的数目是相等的。

在能体现 Koopmans 定则和对体系中电荷分布作基本描述的最简单近似下，两组芯态光电子信号的电离能差(化学位移)可表示为

$$I_A - I_B = (E_B - E_A) + e(V_B - V_A) \tag{8-34}$$

这里的下标 A 和 B 用以区分同种元素的不等价原子。轨道能 $E_A$ 和 $E_B$ 严格相对于价态——原子的一种假想状态，通过把原子绝热地从所处化学环境移到自由空间得到。$V_A$ 和 $V_B$ 是原子在各自所处位置受到的静电势。值得注意的是，“非局域”项 $e(V_B - V_A)$ 通常与“局域”项 $E_B - E_A$ 符号相反，是影响化学位移的一个重要因素。

最能说明化学位移效应的是一个原子处在不同化合物中时其芯电子结合能的变化。这在气态物质的情况下尤为直观明了。例如，对各种含氮气体的 XPS 测量结果表明，N 1s 的结合能完全按照电负性的变化规律呈现如下从大到小的排列：

$$ONF_3 > NF_3 > NO_2 > NO > N_2 > NH_3$$

固体样品芯电子电离能的大小往往要受原子所在位置局域晶体势的影响，相对于气

体来说情况要复杂一些。例如，处于固体最外层的表面原子的芯电子就可能会有与体内芯电子不同的结合能。这种现象常称为表面化学位移。同步辐射光电子能谱优于常规XPS的高分辨率和高灵敏度使得对表面化学位移的探测成为可能。在解理的Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体(1 1 0)表面上测得Ⅲ族和Ⅴ族表面原子有不同的位移方向是这方面的一个成功实例[14]。

## 二、谱峰的退卷积

从上一节的讨论可以知道，当一种给定元素的原子以多于一种化学状态的形式存在于样品中时，它们可以有不同的结合能从而产生多个峰。这些峰并不总是离得很远可以很好分辨的，在多数情况下是互相重叠以致使峰形发生畸变(最主要的变化自然是峰的宽度明显变大)。这时要想准确定出各化学位移峰的位置，就必须还实验结果的"庐山真面目"，即把测得的宽峰还原成组成它的各个单峰。这种处理称为谱峰的解叠或退卷积。

显然，不管用何种方法来进行退卷积，首先需要知道的是一个典型的单峰应该具有什么样的峰形。理论和实验研究结果均表明，这样的一个峰中，既应含有洛伦兹分布的成分，又应含有高斯分布的成分。前者主要与谱峰自身的物理属性(如能级的展宽程度)有关，后者主要与谱仪的分辨率有关。通常，高斯宽度比洛伦兹宽度大得多，因而在大多数情况下，光用高斯线型往往也能得到满意的结果。

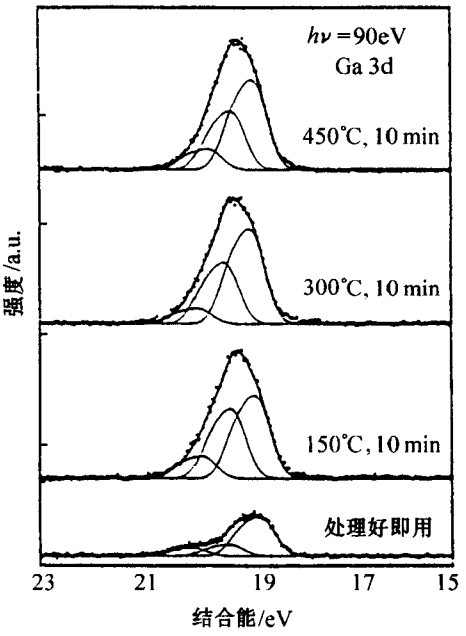



图 8-17　$S_2Cl_2$ 钝化的GaAs(1 0 0)表面的Ga 3d谱及其计算机拟合结果

退卷积有两种基本方法。第一种方法是根据谱峰包络线的大致起伏特征，在给定若干基本参数(如峰的个数和每个峰的宽度)后，由计算机经过迭代拟合出其他参数(如各峰的位置和面积)。商售的光电子能谱仪一般都配有现成的分解谱的软件。但在进行这样的解叠时，事先给定参数的合理与否往往会对解叠结果产生一定影响。例如，设定的谱峰数目多一个或少一个，计算机给出的峰位、强度等参数就可以完全变掉。因此，计算机拟合的结果是否可信，往往要结合所研究问题的基本物理和化学属性一起考虑。图8-17是用同步辐射光电子能谱从经过$S_2Cl_2$钝化处理的GaAs(100)表面测得的Ga 3d芯能级谱的原始谱图及其计算机拟合结果，所用光子能量为90eV。在这一光子能量下，Ga 3d有很大的光电离截面，光电子的动能也处在逃逸深度曲线(图8-3)的极小值处，因而有很高的表面探测灵敏度。从拟合曲线可以看出，谱中除了有一个代表与As成键的Ga 3d主峰外，另外还有两个移向高结合能方向的位移分量，与经$S_2Cl_2$钝化后的GaAs表面应存在两种不同的与硫成键原子的预期结果一致[15]。

第二种退卷积方法是直接从与实验测得的宽峰相关的基本问题着手，通过傅里叶变换“剥离”仪器分辨率对谱的“贡献”，还原出本征峰形。采用这种退卷积方法要求对所用谱仪的传输特性有比较清楚的了解。这方面的早期工作可参阅参考文献[16]。近年来，有人尝试用最大熵方法消除仪器分辨率对谱的影响，取得了一些很有意思的结果[17]。

在对芯态谱作退卷积处理时，常会在谱峰的高结合能一侧发现一些“多余”的小峰。这往往是光电发射过程中的多电子效应的产物：搬走一个几乎完全为价电子所屏蔽的芯电子所产生的扰动，足以引起价电子云的重组，结果会有一定的几率同时将价电子激发上去或逐出。这种现象称为“震上”(shake-up)或“震出”(shake-off)，其强弱与弛豫能有关。光电子在向表面输运的过程中，还会激发等离子振荡。这实际上是一种导致能量损失的非弹性散射，损失峰出现在动能比主峰位低等离子激元能量$\hbar\omega_p$整数倍处。总起来说，固体材料芯态光电子谱的非弹性“尾巴”一般呈现为把峰不对称抬高的宽本底，其极大值出现在距主峰 10 ～ 20 eV处。对于有机和聚合物材料来说，研究震上和震出现象有时还能得到关于化学结构的额外信息。

此外，芯态电子的光电发射还可以触发俄歇过程：内层电子激发后留下的空位，可以由外层电子来填充，获得由此产生的能量的另一个外层电子则可成为被激发到体外的俄歇电子。俄歇电子信号的存在有时会给正确识别芯态光电子信号带来困难。不过只要改变光子能量就能把它与光电子信号区分开来：光电子峰有固定结合能，其动能会随光子能量的改变而改变；俄歇电子峰有固定动能，不随光子能量改变。

## 三、固体样品的成分分析

1. 表面和体内成分一致的样品

对于一块无限厚的均匀样品来说，测得的光电子信号强度与基本的成分参数间可用下式联系起来：

$$I_j(\alpha) = \frac{K\alpha_j N_j}{S_j} \tag{8-35}$$

式中$I_j$是$j$种光电子的信号强度；$\alpha_j$是$j$种原子的发射率(用原子的光电截面近似)；$N_j$是单位体积中该种原子的数目；$K$是仪器的响应函数，与光电子的动能有关；$S_j$是光电子的总散射系数。在这里我们没有考虑采样范围内 X 射线的强度衰减。$S_j$可展开成：

$$S_j = \sum_M aS_j(M_1) + bS_j(M_2) + \cdots \tag{8-36}$$

这里的$S_j(M)$代表固体阵列中的具体散射机制，相应的系数($a$, $b$, …)代表各种机制在总散射系数中的权重。对于 XPS 的典型电子动能值，一般主要是单重电子-电子散射起作用，但其他散射机制也同样是重要的，下面会就此作些简单讨论。

电子散射作用表现为不同能量的电子有不同的逃逸深度，这在前面第二节中已经介绍过了。(8-35)式中的$K$同样是能量$E$的函数，在固定分析器通过能量(CAE)模式下大致按$E^{-1}$变化，在固定出射电子能量与分析器通过能量减速比(CRR)模式下大致按$E^{+1}$变化。光电子能谱中用得较多的是第一种模式。在这种情况下，$K$和$S_j$这两项也与$E^{-1}$相关

从而在一定程度上互相抵消，使得 $I_j$ 合理地与 $\alpha_j$ 联系起来。就光电子能谱的一般使用者而言，$\alpha_j$ 的数值可查找有关图表。因而在要求不高的情况下，体表一致的均匀样品的定量成分分析较为简单：测得每一元素最强芯能级峰的面积除以光电发射截面的大小就是该元素的相对化学计量比。在实际测量中，常用具有已知化学计量比的化合物作为标准样品来定出相关截面的数值。这样得到的定量分析结果一般可以有能与体材料化学分析结果相媲美的精度。

2. 表面成分不同于体内的样品

这是光电子能谱测量中碰到最多的一种情况。这种表面与体内成分的不同，既可以由样品暴露于大气造成的表面沾污、样品处理过程中产生的表面偏析等原因所引起，也可以由在清洁样品的表面人为地生长上一层异质薄膜得到。在这种情况下，衬底(体)的光电子信号强度 $I_b$ 和覆盖层(表面)的光电子信号强度 $I_s$ 可分别表示为：

$$I_b = I_0 e^{-d/\lambda} \tag{8-37}$$

$$I_s = I_\infty (1 - e^{-d/\lambda}) \tag{8-38}$$

式中 $I_0$ 为无表面覆盖层时的衬底信号强度，$I_\infty$ 为覆盖层“无限厚”时的表面信号强度，$d$ 为覆盖层的厚度，$\lambda$ 为电子逃逸深度。当 $d$ 从零增加到 $3\lambda$ 时，$I_b$ 将下降到 $I_0$ 的 5%，$I_s$ 将上升到 $I_\infty$ 的 95%。所以通常称 $3\lambda$ 为采样深度(注意采样深度与逃逸深度不是同一概念)。容易看出，当覆盖层均匀分布在衬底之上(各处的 $d$ 相同)时，$I_s/I_b$ 应随 $d$ 的增加呈指数上升。但实际体系常常没有这样简单。例如，考虑有载体支持的金属催化剂问题。在这样一个体系中，分立的金属小颗粒分散在载体材料的表面。显然，这时的金属信号强度将取决于颗粒直径和逃逸深度的相对大小，载体信号的强度也同样会受金属颗粒大小的影响。因此，研究 $I_s/I_b$ 在随标称厚度 $d$ 的增加而上升时对预期规律的偏离情况，可以得到有关表面覆盖层结构特征的信息。

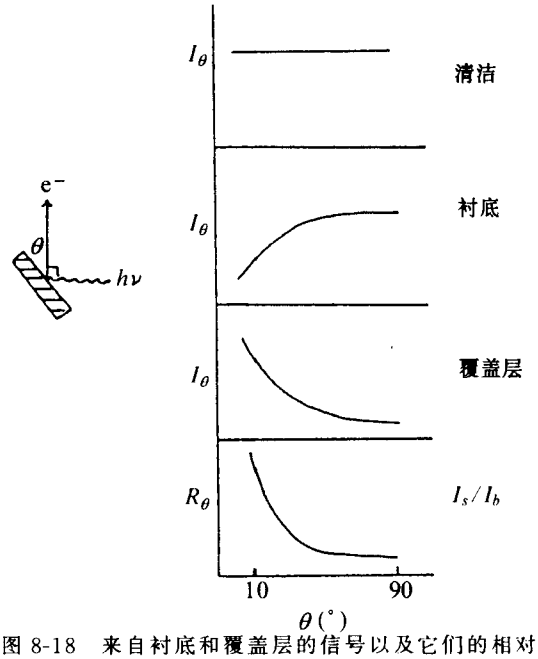



图 8-18　来自衬底和覆盖层的信号以及它们的相对强度在测量角度改变时的不同变化规律

在实际分析芯态谱时，有时很难根据一次测量结果判断出哪些是表面分量，哪些是体分量。在这种情况下，改变光电子采集方向与样品平面间的夹角是解决问题的有效方法。图 8-18 是来自衬底和覆盖层的信号以及它们的相对强度在测量角度改变时的不同变化规律。据此可知，芯态谱中的不同分量实际上是不难分辨其位置属性的。

# 第六节 同步辐射光电子能谱的特殊工作模式

## 一、几种工作模式的比较

前面两节所讨论的光电子能谱，不管是角积分方式的还是角分辨方式的，都是EDC类型的，即在光子能量 $h\nu$ 固定的条件下测量光电子的信号强度 $I$ 随其能量 $E$ 的分布。同步辐射光源 $h\nu$ 可调的特点，使这样的测量可在多种不同 $h\nu$ 下进行，从而既得到在一定 $h\nu$ 下 $I$ 随 $E$ 的变化，又能考察 $E$ 一定的光电子的信号强度随 $h\nu$ 的变化，勾画出 $I(E, \nu)$ 的较完整图像。占有态的态密度和能带结构等固体电子结构的最基本内容正是通过这种EDC测量得以研究清楚的。因此，EDC是光电子能谱中最基本和最重要的一种类型。但我们在以前的讨论中已经指出，EDC反映的是初态密度和末态密度的复杂卷积，即EDJDOS，用它来表征初态只是一种在一定条件下成立的近似。至于对末态的研究，EDC更不是一种有效的手段。在 $h\nu$ 连续可调的条件下，$I(E, \nu)$ 测量也可在对 $h\nu$ 扫描的方式下进行，演变出另外两种类型的光电子能谱，即恒定初态谱(CIS)和恒定末态谱(CFS)。在前者的测量过程中只改变末态，初态不变；而在后者的测量过程中只改变初态，末态不变。相比之下，在EDC的测量过程中则是初态和末态同时改变的。换句话说，EDC、CIS和CFS是通过沿 $E$-$k$ 平面上不同的路线进行光电子能谱测量，得到有关固体电子结构的互为补充的信息。它们在工作方式上的不同特点可归纳成表8-1。

**表8-1 光电子能谱的三种基本类型**

| 工作模式 | 测谱方式 | 单粒子激发方式：$h\nu = E_f - E_i$ |
|---|---|---|
| EDC | $N(E_f, h\nu$ 固定$)$ | $N(E_i + h\nu, h\nu$ 固定$)$ |
| CIS | $N(h\nu, E_f - h\nu$ 固定$)$ | $N(E_f - E_i, E_i$ 固定$)$ |
| CFS | $N(h\nu, E_f$ 固定$)$ | $N(E_f - E_i, E_f$ 固定$)$ |

在这一节里，我们将专门对CIS和CFS以及在后一种工作模式下可以测得的二次电子的部分产额谱(PYS)作些具体讨论。

## 二、恒定初态谱CIS

1. CIS的测量方法和谱结构

光电子能谱的CIS工作模式通过使 $I(E, \nu)$ 测量过程沿 $E$-$k$ 平面上 $E - h\nu$ 为常数的线进行而实现。满足这一条件意味着必须在测谱时对 $h\nu$ 和 $E_f$ 同步扫描。在实验上，同步辐射源的 $h\nu$ 的改变是计算机产生的脉冲信号驱动单色器步进马达运动的结果。因此，保持 $h\nu$ 和 $E_f$ 同步的可靠方法是通过适当的接口单元，令同一计算机同时产生驱动单色器的脉冲信号和驱动能量分析器的模拟信号，让分析器“窗口”能“看到”的光电子的动能 $E_{kin}$ 与 $h\nu$ 之差保

持恒定。这一差值根据测量所需的 $E_i$ 值设定，应满足光电子发射最基本的能量关系 $E_{kin} - h\nu = E_i - \varphi$。图 8-19 是 CIS 工作模式的示意图。

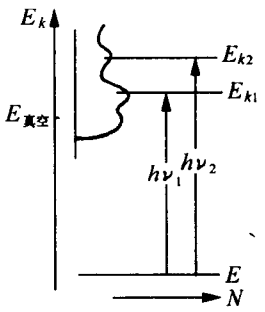



图 8-19　CIS 工作模式的示意图

出现在 CIS 谱中的一次光电子结构主要与末态密度相关。在这种工作模式下，谱峰只可能来自 $\nabla_k E_f(\boldsymbol{k}) = 0$ 类型的奇点，这当然就对应于末态密度中的峰。这里应当指出，如 $\nabla_k E$ 平行于 $\nabla_k E_f$，那么即使对于恒定的 $\nabla_k E$，EDJDOS 同样能发散，从原理上来说，这样一种条件有可能在谱中引入假结构。但实际上，由二次电子和单色器的光谱输出造成的假象对一次光电子谱的影响要比此严重得多。

CIS 谱中的二次电子结构问题比较复杂，我们留在第 3 节中专门讨论，这里先简单谈谈单色器光谱输出的影响问题。当我们用 EDC 模式测谱时，$h\nu$ 是固定参量，因而光源强度随 $h\nu$ 的改变对测得的谱不产生结构上的影响。但在 CIS 和 CFS 模式下，$h\nu$ 是扫描变量，由 $h\nu$ 改变引起的光强度变化自然对测得的光电子谱结构有直接影响。在一般情况下，这种影响来自以下几个方面：第一，同步辐射光源自身有一定的频谱分布，光强可随 $h\nu$ 增大或减小；第二，存储环的电流是一个随时间衰减的量，这样，取决于扫谱是以 $h\nu$ 增加还是减小的方式进行，光强可随 $h\nu$ 减小或增大；第三，单色器的光栅有一定的光频响应范围，不同 $h\nu$ 下的输出光强不同。这三个方面的影响加在一起足以在单色器的光谱输出中形成某种假结构。因此，进行 CIS 和 CFS 测量，测得的谱 $I(h\nu)$ 要对入射光强 $I_0(h\nu)$ 归一化。后者由接在单色器输出端的光电探测器测得并存入计算机。

与 EDC 测量时采用一组不同的 $h\nu$ 得到一族谱相仿，进行 CIS 测量时也可通过设定一组不同的 $E_i$ 得到一族谱。通常，这样测得的一族 CIS 谱中的结构可分为两类：一类是在以 $I(E_f - E_i)$-$E_f$ 方式画出的谱图族中具有固定峰位，所有的谱中在某一个或几个特定的 $E_f$ 处有峰出现；另一类是在以 $I(h\nu, E_i)$-$h\nu$ 方式画出的谱图族中具有固定峰位，所有的谱中在某一个或几个特定的 $h\nu$ 处都有峰出现。图 8-20 是以这两种不同方式画出的 KCl 的 CIS 谱图族[18]。显然，图中的 $A$、$B$ 两峰为具有固定 $E_f$ 的结构，$C$ 峰是具有固定 $h\nu$ 的结构。

$E_f$ 固定的峰是来自上面提到的 $\nabla_k E_f(\boldsymbol{k}) = 0$ 类型奇点的末态峰。正如从图 8-20(a)中可以看到的那样，这样的峰在 CIS 谱中占支配地位。因而就研究空态（导带）结构而言，CIS 是一种非常有效的方法。例如，对于 KCl，实验观察到的 $A$、$B$ 两峰对应的是由它的组成原子的 d 态构成的导带中的高态密度点。需要说明的是，对于具有强末态性质的材料来说，$\nabla_k E_f(\boldsymbol{k}) = 0$ 类型的末态结构在 EDC 中也有可能出现。图 8-20(a)的上方就是用 $h\nu = 40$eV 测得的 KCl 的 EDC。$A$、$B$ 两峰与在 CIS 中一样可见。但 EDC 中的末态结构是叠加在初态结构之上的，因而一般情况下需要对两者进行分离。CIS 则无此问题。

用 CIS 研究末态受到的最大限制是它只能探测能量高于真空能级的状态，否则光电子不可能逸出体外。例如，对于上面提到的 KCl，真空能级位于价带顶以上 8.6eV 处，而用 CIS 能探测的 $A$、$B$ 两峰则分别位于价带顶以上 9.7eV 和 12.6eV 处。对于能量介于费米能级和真空能级之间的末态，可用后面将要介绍的部分产额谱研究。

2. *角分辨和偏振光激发的 CIS*

从第四节的讨论可知，角分辨 EDC(AREDC)测量是探知价带在 $\boldsymbol{k}$ 空间走向的有效方

法。在此基础上进行角分辨CIS(ARCIS)测量，则能在已知价带结构的基础上得到导带结构的信息。

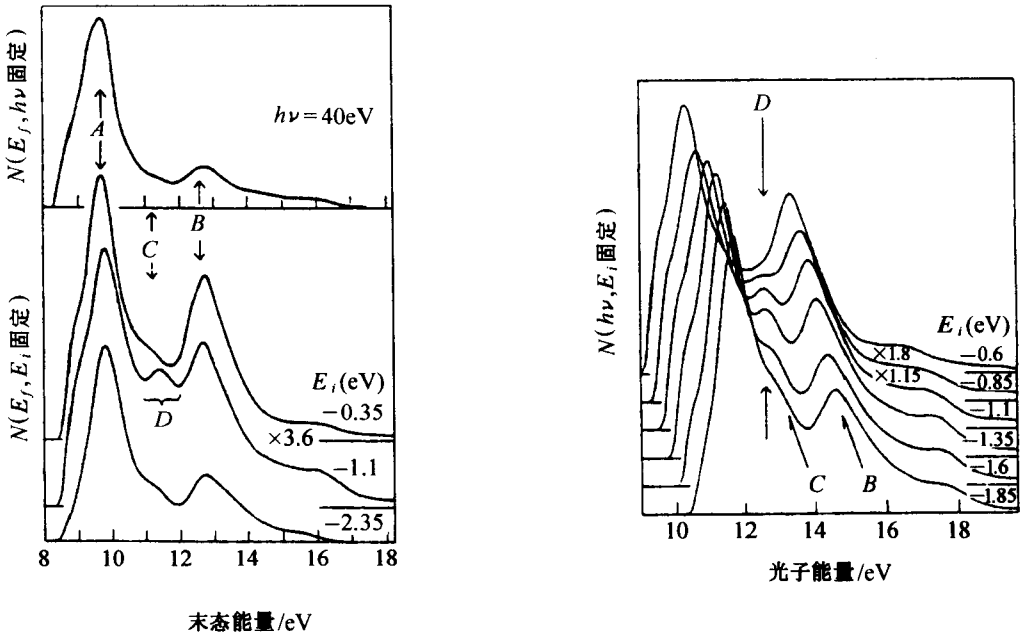



图 8-20 KCl 的 CIS 谱图

ARCIS 测量通常在正出射下进行。这一几何条件将 $E_i$ 限制在 $k$ 空间中沿表面法线方向过 $\Gamma$ 点的对称线上。因此只要知道了价带沿该方向的色散曲线，就能通过对 $E_i$ 值的选取

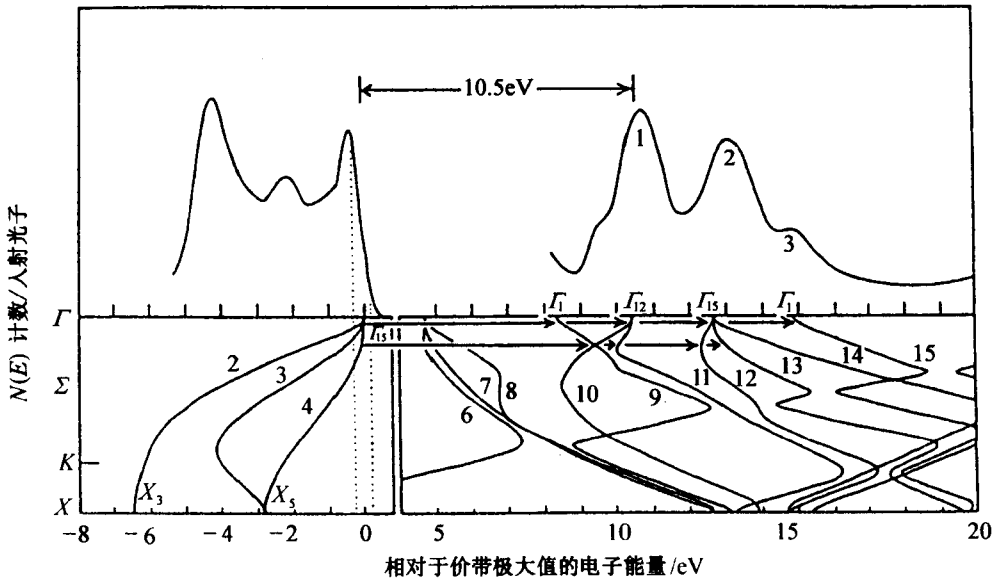



图 8-21 从 GaAs(1 1 0)面测得的 AREDC(上左，$h\nu$ = 10.5eV)、ARCIS(上右，$E_i$ = − 0.05eV) 以及理论计算的价带和导带沿 $\Gamma KX$ 方向的 $\Sigma$ 轴的结构(下)

将测量点选定在 $k$ 空间中的特定点上。而按照直接跃迁的要求，这样测得的 CIS 中的峰所对应的就是该 $k$ 空间点的导带态。图 8-21 是从 GaAs(110)面测得的 AREDC(上左，$h\nu$ = 10.5eV)、ARCIS(上右，$E_i$ = − 0.05eV) 以及理论计算的价带和导带沿 $\Gamma KX$ 方向的 $\Sigma$ 轴的结构(下)[19]。根据图中的价带结构，$E_i$ = − 0.05eV 意味着 ARCIS 测量被限制在 $\Gamma$ 点附近进行。谱中标有 1、2 和 3 的三个峰对应的是从价带中的 $\Gamma_{15}$ 分别到导带中的 $\Gamma_{12}$、$\Gamma_{15}$ 和 $\Gamma_1$ 的跃迁。实验测得的末态峰位分别为 10.6eV、12.8eV 和 14.9eV，与理论计算的这三个点的位置 10.4eV、12.6eV 和 14.9eV 符合极好。如减小 $E_i$，末态位置就移到第 2、3、4 支能带的其他点上，从而有可能根据正出射 ARCIS 的结构定出 $\Sigma$ 轴上的这些点的导带态[19]。

在用 ARCIS 确定导带结构时，入射光偏振状态对谱结构的影响是一个必须考虑的因素。我们在第四节中已经讨论过，对于任一初态，只有在满足偏振选择定则的条件下，跃迁才是许可的，因而用不同偏振光激发的 EDC 具有不同结构特点。同样，用不同偏振光激发的 CIS 也会有不同的结构特点。图 8-22 是在正出射条件下用 s 偏振光从 GaAs(1 1 0)测得的一对 AREDC(左，$h\nu$ = 17eV) 和一对 ARCIS(右，$E_i$ = − 3.05eV)，实线和虚线分别是入射光的势矢位于包含 GaAs(110)面法线的对称镜面内($A_{/\!/}$)和垂直于该镜面($A_\perp$)时的谱。图中用虚线画出的能带具有奇宇称。在 $A_{/\!/}$ 下，AREDC 中 − 3eV 处出现一个非常强的峰。根据偏振选择定则，这一跃迁发生在 $\Gamma KX$ 方向的 $\Sigma$ 线的非特殊点。这意味着该峰不是由价带中的结构引起的，而应归因于导带中的结构。图中用带箭头的直线标出了以该价带能量位置为初态、在满足直接跃迁条件下 ARCIS 可能探测到的导带能量位置。在用 $A_{/\!/}$ 实际测得的 ARCIS 谱中可观察到与这些能量相应的很强的峰，而在 $A_\perp$ 测得的谱中仅有一些微弱结构。这也证实了在角分辨光电子能谱实验中只有到具有偶宇称的末态的跃迁才能被观察到。

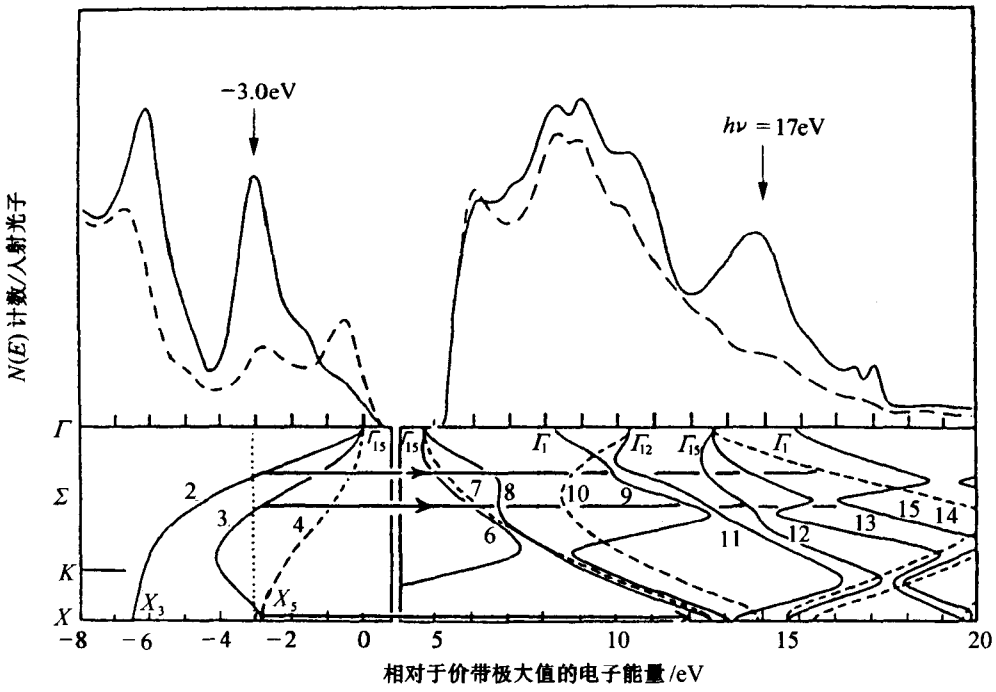



图 8-22　用偏振光从 GaAs(110)测得的 AREDC(左)和 ARCIS(右)

在对吸附体系的研究方面，偏振光激发的CIS所给出的对称性信息有助于判定吸附位置。图8-23是用偏振光从化学吸附Cl的Si(1 1 1)表面测得的CIS谱(实线)与对不同吸附方式下空态密度的理论计算曲线(虚线)的比较。我们在第四节中已介绍过用偏振光激发的EDC研究该体系的结果：Cl吸附在Si(111)表面的顶位上。这一结论在偏振光激发的CIS谱中得到了印证[9]。

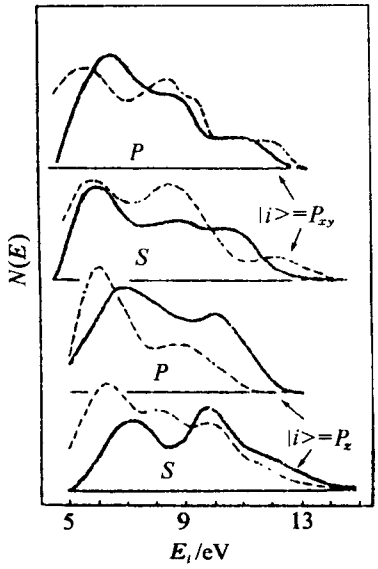



图8-23 用偏振光从化学吸附Cl的Si(1 1 1)测得的CIS谱与理论曲线的比较

3. CIS中的二次电子结构

一般说来，CIS中的二次电子本底不是平缓变化的。这是因为光吸收系数是光子能量$h\nu$的函数，在光吸收较强的$h\nu$处，最终产生的二次电子的强度相应地也较大。这样，当$h\nu$扫描到出现光吸收峰处，整个二次电子能量分布曲线强度的陡升会使CIS谱在该处出现相应的二次电子峰结构。尽管峰的强度会因所探测的末态能量的不同而有所改变，但在适当选定的$E_i$范围内，峰结构总是可以辨识的，这就是CIS谱图族中具有固定$h\nu$特征的峰的由来。图8-20(b)中的$D$峰就是这样一种由光激发电子经过一定的能量衰变过程的二次电子峰。

有两种衰变过程可导致CIS谱中出现二次电子峰：一种是俄歇衰变，另一种是直接复合。这两种过程可根据它们所激发的电子具有不同的末能量来区分。图8-24是两者的示意图。这里我们以芯能级作为光激发的初态。在俄歇衰变过程中，一个价电子掉入由光激发产生的芯能级空穴，所释放的能量将另一个价电子激发到相应的末态。如以价带顶VBM为能量零点，则这俄歇电子能达到的最高末能量就是芯能级的结合能$E_{芯}$。这一能量比VBM处的电子经过直接光激发所能达到的末能量低$h\nu - E_{芯}$，这里的$h\nu$为出现吸收峰时的光子能量。因此，在CIS谱中出现俄歇衰变峰的条件是：$h\nu > E_{芯}$。在直接复合过程中，光激发的电子直接与芯空穴复合，释放的能量就是$h\nu$，因而即使是VBM附近的价电子

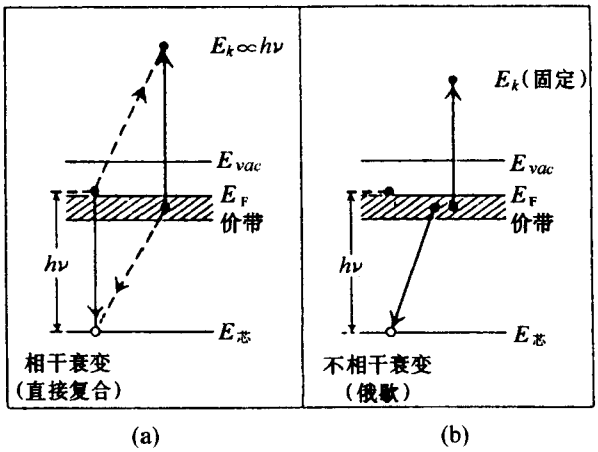



图8-24 直接复合和俄歇衰变过程示意图

受到激发后所产生的二次电子峰，也能在CIS谱中出现。换句话说，如果CIS谱中的二次电子峰是由直接复合产生的，那么即使将$E_i$设在非常靠近VBM处，峰仍能被观察到。直接复合要求初始的电子-空穴对必须非常靠近。这意味着这种复合过程的出现通常是与存在电子-空穴对的激子束缚态联系在一起的。前面提到的KCl的CIS谱中具有$h\nu=12.6$eV特征的$D$峰，就是因为在$E_f$为12.6eV的强类d导带$B$点存在一个激子态而产生的。用CIS探测Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体表面也能观察到由直接复合引起的二次电子峰结构。例如，测量清洁的GaAs(1 1 0)表面的CIS谱，可以得到存在与Ga的悬挂键相关的激子态的强有力证据。

尽管CIS二次电子本底与光吸收系数间存在上述谱峰对应关系，CIS自身固有的末态能量始终变化的特点使探测的表面灵敏度在测量过程中也一直在变。这使它与下一节中将要讲到的在CFS模式下可以测得的部分产额谱并不完全等价。

## 三、恒定末态谱CFS和部分产额谱PYS

1. CFS和初态研究

CFS需满足的条件是：$E_f$不随$h\nu$变化，因而就测量方法而言，它比CIS简单，只要$h\nu$单一参量扫描就可以了。图8-25是CFS工作模式的示意图。

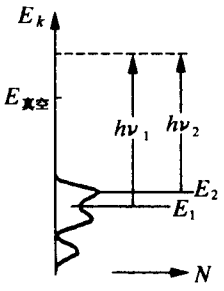


图8-25　CFS工作模式的示意图

在用于研究初态密度时，CFS模式优于常规的EDC模式之处在于：它消除了EDC模式固有的初态和末态的卷积问题。由于末态保持不变，所以CFS谱所反映的是不包含末态调制作用的初态能量分布。

用CFS研究初态电子结构的最大优点或许是可进行沿布里渊区特定对称线的分析。这样一种分析必须采用角分辨CFS(ARCFS)。为观察发生在布里渊区中沿平行于表面法线方向的任何给定线上的跃迁，我们必须在实验扫描过程中令平行于表面方向的波矢$k_{//}$始终保持不变。这一限制条件在测量ARCFS时自动得到满足。一组沿着具有给定$k_{//}$值的线的CFS谱可通过适当选取$E_f$和$\theta$获得。尽管ARCFS分析可沿着布里渊区中任何平行于表面法线方向的线进行，但通常这样的分析总是沿着对称线进行。这是因为能带中的突出结构总是与对称线相联系的，而且对结果的分析也较为容易。下面我们以W(0 0 1)为例，具体介绍一下如何用ARCFS进行这种类型的能带结构分析。

W是一种具有体心立方(bcc)结构的金属。图8-26的右上角是它的布里渊区的示意图，其[0 0 1]方向包含一条与过$\Gamma$点的$\Delta$轴平行的、过对称点$P$和$N$的$D$对称线。$D$线与$\Delta$轴间的距离为1.41 Å$^{-1}$。进行ARCFS测量时，只要将方位角选在[1 1 0]方向，再通过适当选取$E_f$和$\theta$，始终满足$k_{//}=1.41$ Å$^{-1}$，就可以实现沿$D$线的分析。图8-26的左上角就是这样测得的一张ARCFS谱[20]。图8-26的下方是理论计算的沿$D$线的能带结构。图中还示意地画出了能量分析器的窗口和用箭头表示的$h\nu$。因为分析器的窗口是固定的，所以随着扫描过程中$h\nu$的变大，标有3、2、1的三支能带上的电子将会相继被激发，形成CFS谱中的三个对应结构。参考理论计算的能带结构可以知道，与这一$E_f$对应的只有一个导带态。因此，按照固体的三维能带模型，这一能量窗口的设置使体布里渊区中只有一个点可与发生的

跃迁相对应，如在图 8-26 的能带图中所表明的那样。可以看出，实验测得的三重峰结构的峰位（垂直箭头所示处）与按照直接跃迁的要求在理论计算的能带图中确定的初态能量位置间符合非常好。如果在改变 $E_f$ 的同时改变 $\theta$ 以保持 $k_{//}$ 不变，进行一系列 ARCFS 测量，就能得到三支能带在 $P$ 点与 $N$ 点之间的走向，也就是这些能带沿 $D$ 线的色散。但这样用非垂直出射方法测量色散曲线在 AREDC 模型下是很难进行的。这一例子也再次肯定了用体能带和直接跃迁模型可以令人满意地解释光电子能谱中的主要特征结构。

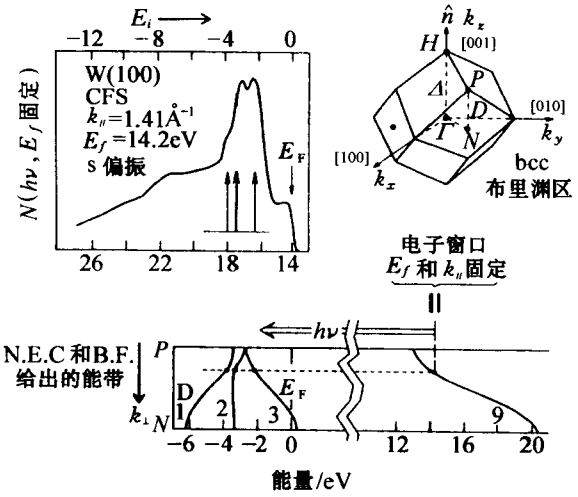



图 8-26 W(001)的 ARCFS 谱

2. 二次电子和 PYS

与 CIS 相仿，CFS 谱中同样是一次光电子和二次电子结构并存，$h\nu$ 扫描的工作模式决定了 CFS 中的二次电子同样是一种有结构变化的本底。因此，上一小节所介绍的用 CFS 研究初态电子结构的方法只有在能正确区分一次电子和二次电子结构的前提下才是可行的。

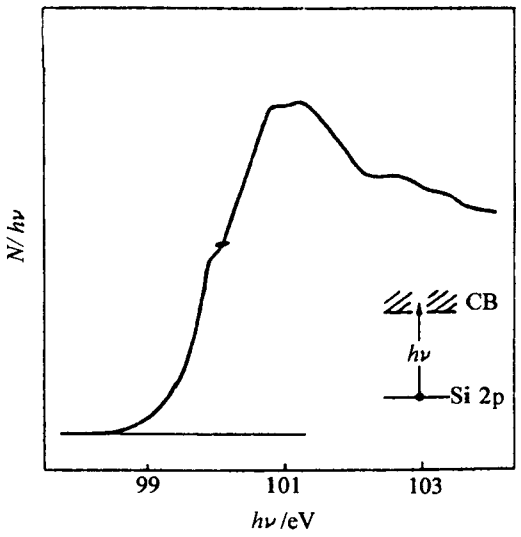



图 8-27 对应于 Si 的 $L_{2,3}$ 吸收边的 PYS 谱

从这个意义上说，二次电子问题是个令人头痛的问题。但在另一方面，CFS 模式下测得的二次电子，不管是由一次光电子直接经过非弹性散射产生的，还是由俄歇或直接复合等衰减过程产生的，都具有相同的能量。而在一个给定动能 $E_{kin}$ 处的二次电子的总数，正比于能量为 $h\nu$ 的光子直接或间接地产生能量高于 $E_{kin}$ 电子的几率。这一几率对应于能量为 $h\nu$ 的光子的光吸收系数。因此，CFS 的二次电子分布反映了光吸收系数。

用 CFS 模式测量光吸收系数代表了一种非常令人感兴趣的技术：在一次光电子随 $h\nu$ 无结构地平缓变化的末态能量范围内，光吸收系数可用非光学的方法来确定，

即无需进行光的探测。CFS 技术的这一应用方式通常称为部分产额谱(PYS)。由于 CFS 测量的动能窗口可选在限定能量范围内的不同位置，所以对部分产额的测量还可在二次电子具有不同动能而具有不同表面灵敏度的条件下进行。这进一步增加了 PYS 的实用性。

作为一个实例，图 8-27 给出了对应于 Si 的 $L_{2,3}$吸收边的 PYS 谱[21]。图的右下角插入的是与该吸收边对应的跃迁示意图。值得注意的是，在这个例中，我们用 2p 芯能级，而不是价带中的某个态，作为光激发的初态。这样，光吸收系数就是根据光跃迁的选择定则从该芯能级所能达到的末态的态密度图像。这种图像对用常规 CFS 和 EDC 得到的占有态密度图像具有互补性。芯能级 PYS 技术是除反光电子能谱外唯一能用来研究真空能级以下空态的现代光电子能谱技术。

讨论至此似乎还存在这样一个问题：为什么在可用更直接和方便的方法测量光吸收系数的情况下我们还要用 PYS？要回答这个问题，有必要了解一下光吸收系数通常是如何测量的。

在用光学方法确定光吸收系数 $\alpha(h\nu)$时，我们测量的是一定波长的光经样品吸收后的强度

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(h\nu)\cdot x} \tag{8-39}$$

式中 $I_0$ 是在空间 $x_0$ 点的光强，$x$ 是沿光传播方向的有效吸收距离。这样的光强测量不可能在吸收媒质内部进行，而只能在其外面，即真空或空气中进行。因此，这些测量必须经过对光在吸收样品和真空(或空气)界面的反射和散射的校正。再有，在我们感兴趣的芯能级激发的光子能量范围，即紫外和软 X 射线范围内，吸收系数通常是很大的($x \approx 10^5 \sim 10^6 cm^{-1}$)，以致只能用极薄的样品($x \approx 10^{-5} \sim 10^{-6} cm$)，制备如此薄能自我支撑或置于不吸收衬底上的样品是一件极困难的事。而想要在单晶材料上进行测量就更加困难了，因为能符合上述要求的薄膜通常不可能是单晶。采用 PYS 技术则可避免困难的样品制备问题，并且测量时不必对作光电子能谱测量的原有系统作任何改建。用 PYS 技术代替常规光吸收系数测量的更为重要的优点是，可通过改变所探测二次电子“窗口”值，使测得的值具有对体性质或表面性质灵敏的特点。

图 8-28 是 GaAs(110)的 PYS 谱[22]。一起画在图中的还有 GaAs 中的 Ga 吸收边谱(打点线)和计算出来的导带的体 DOS(短划线)。图中横坐标为 $h\nu$ 与 Ga $3d_{5/2}$相对于 VBM 的结合能 $E_B(d_{5/2})$之差。PYS 谱中位于 0.9eV 和 1.4eV 的一对尖峰是吸收边谱和体的导带 DOS 中所没有的，两峰的间距与 Ga $3d_{5/2}$-$3d_{3/2}$的自旋-轨道分裂值 0.49eV 一致。显然，这是一个与 Ga3d 芯能级到表面空态的跃迁有关的特征结构，末态位于禁带之中。由于芯能级 EDC 测量和理论计算都已表明解理的 GaAs(110)表面能带不发生弯曲，即不存在位于禁带之中的本征表面态，这一末态被确认是一个表面激子态，由存在于表面的

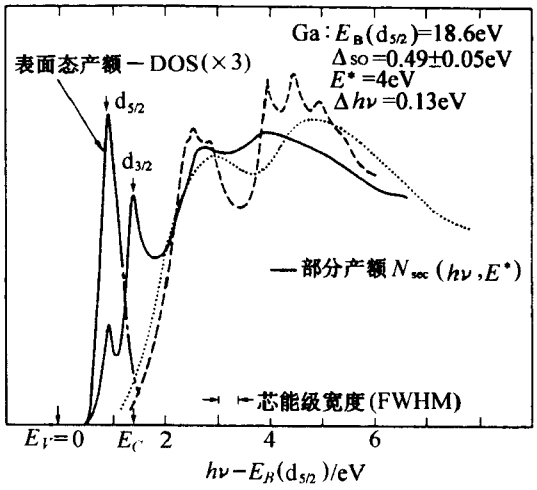



图 8-28　GaAs(1 1 0)的 PYS 谱

Ga 悬挂键引起。用 PYS 技术不仅在含 Ga 的 Ⅲ－Ⅴ 族化合物的解理表面探测到了这种与 Ga 悬键态相关的表面激子态，也证实了这种激子态在用分子束外延方法制备的 As 稳定的 GaAs(100)和 AlGaAs(100)表面的存在[23]。在后一种情况下，表面存在 Ga 悬键态这一事实为建立正确的表面再构模型提供了极有价值的线索。

## 第七节 自旋分辨的光电子能谱

### 一、电子的自旋极化及其测量

在进行光电子分析时，除了能量和动量这两个参量外，自旋极化也是一个可测量的量。电子的自旋极化率 $P$ 定义为：

$$P = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} \tag{8-40}$$

式中的 $n_\uparrow$ 和 $n_\downarrow$ 代表向上自旋(多数自旋)和向下自旋(少数自旋)的电子的数目。

通常用来进行自旋分析的有两种探测器：一种是 Mott 探测器，另一种是 LEED 探测器。

在 Mott 探测器中，加速到 30keV 以上的高能电子被垂直投射到金的薄膜上，测量背散射电子的强度。如果入射电子是自旋极化的，即向上自旋和向下自旋的电子的数目不平衡，则向入射束左右两边散射的电子束的强度就会因散射电子的自旋-轨道耦合和散射截面的总角动量相依性而不同。这一效应称为 Mott 散射。在 Mott 散射中，右向散射电子束的强度 $I_r$ 和左向散射电子束的强度 $I_l$ 与自旋极化率 $P$ 间的关系为：

$$P = \frac{1}{S}\frac{I_r - I_l}{I_r + I_l} \tag{8-41}$$

式中的 $S$ 为 Sherman 函数，是一个与电子能量相关的因子，其大小可由查表得到。用 Mott 探测器进行自旋分析前，出射光电子先要经过角度分辨和能量分析，然后加速到 100～300keV。图 8-29 是一个以同步辐射为光源，可进行自旋、角度和能量分辨的谱仪装置的示意图。图中的能量分析器是一个 90°静电偏转器。其作用除能量分析外，还使自旋取向相对于束流方向由平行或反平行变为垂直。

在 LEED 探测器中，光电子只需稍稍加速，清洁有序的金属单晶表面取代金膜成了入射电子的靶，自旋极化的信息来自衍射斑点强度的不对称。以 W(100)作靶，当衍射能量 $E_D = 104.5\text{eV}$ 时，一束 100%极化的入射电子可导致一对{20}族衍射束斑的强度有 27%的不对称。用 LEED 探测器进行自旋分析同样要求光电子先经过角度分辨、能量分析和束流的 90°偏转。

### 二、自旋和角度分辨的 EDC

在铁、镍等铁磁金属中，能带因交换作用而分裂成向上自旋(多数自旋)带和向下自旋

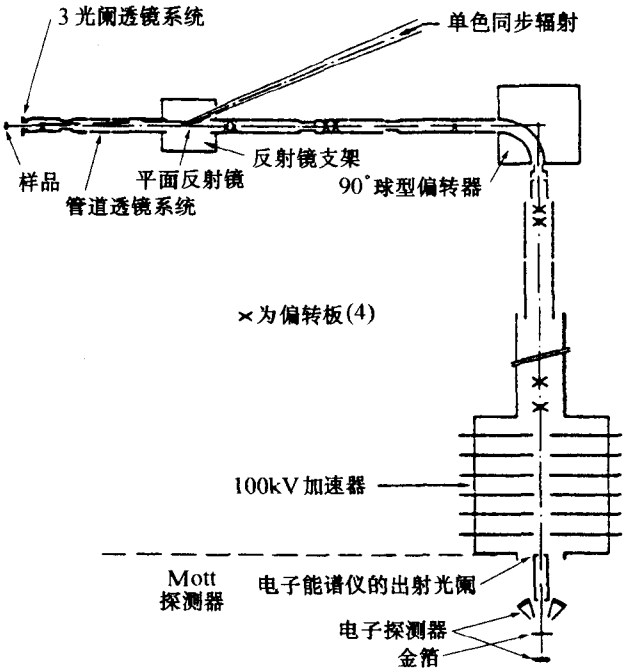



图 8-29　可进行自旋、角度和能量分辨的光电子谱仪装置示意图

(少数自旋)带。研究这种能带分裂现象最直接的方法是测量自旋和角度分辨的价带 EDC。在实验上，自旋分辨谱 $n_{\uparrow,\downarrow}(E)$是结合测量非自旋分辨谱 $n(E)$和自旋极化率 $P$ 随 $E$ 的变化 $P(E)$得到的。由(8-40)式可以导出它们之间的关系为：

$$n_{\uparrow,\downarrow}(E) = n(E)[1 \pm P(E)]/2 \tag{8-42}$$

在图 8-30 中，以从 Fe(1 0 0)表面测得的结果为例，逐一给出了 $n(E)$、$P(E)$和 $n_{\uparrow,\downarrow}(E)$，以及由 $n_{\uparrow}(E)$和 $n_{\downarrow}(E)$中的不同峰位得到的交换分裂值$\Delta_{ex}$[24]。所用实验装置见图8-29所示。

在自旋和角度分辨的价带 EDC 测量中，如改变 $h\nu$ 而保持其他实验条件不变，则可进而从 $n(E,\nu)$和 $P(E,\nu)$得到 $n_{\uparrow,\downarrow}(E,\nu)$，即自旋分裂能带的色散。图 8-31 所示的是根据从 Fe(100)上测得的 $n_{\uparrow,\downarrow}(E,\nu)$确定的 Fe 的自旋分裂能带在 $\Gamma\Delta H$ 方向上的色散。图中用粗线画出的标有 5 的能带是 Fe 在近费米能级处的重要能带 $\Delta_5$。图 8-30 中标有 ↑ 和 ↓ 的峰正是来自这一能带。该图中 $n_{\uparrow}(E)$上未加说明的那个峰则来自图 8-31 中标有 2 的能带 $\Delta_2$。在图8-30中可以测量得的约为 2.2eV 的 $\Delta$ 值与图 8-31 中 $\Delta_5$ 能带的交换分裂值 $\Delta_{ex}$完全一致。所有这些都与理论计算结果符合得很好。显示了自旋分辨的光电子能谱在研究铁磁材料所特有的能带结构方面能起的独特作用。

近年来，自旋和角度分辨的 EDC 测量还被用于研究淀积在贵金属单晶衬底上的亚单层-单层铁磁薄膜材料的二维能带结构特点。对于 Fe / Au(100)，多数和少数自旋态沿二维布里渊区不同对称方向的色散已经测得，并与自洽计算的结果符合得非常好。

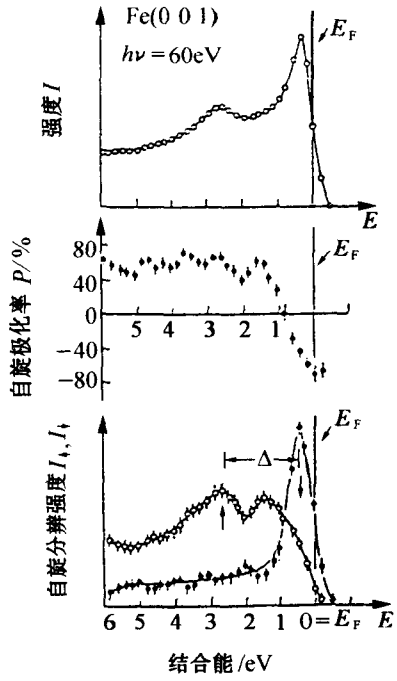



图 8-30 从 Fe(100)测得的非自旋分辨 EDC(上)、极化率谱 $P(E)$(中)和自旋分辨 EDC(下)

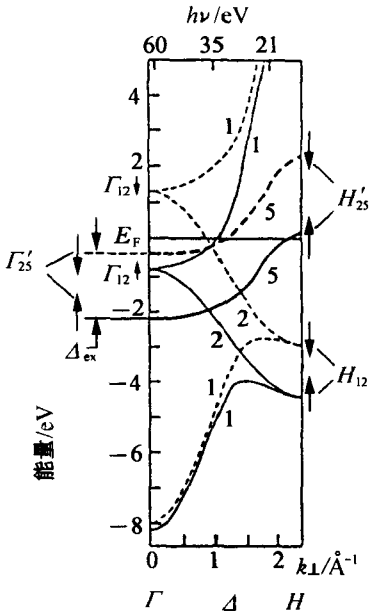



图 8-31 Fe 的自旋分辨能带在 $\Gamma\Delta H$ 方向的色散

## 三、非磁性固体的自旋极化光电发射

最后，我们简单介绍一下自旋分辨的光电发射测量在研究非磁性材料的自旋相关电子结构方面的应用。用圆偏振光对非磁性固体进行激发，会由于自旋-轨道相互作用的存在而产生自旋极化光电子。对这样产生的光电子进行自旋分析，提供了一种对能带结构进行细节研究和观察电子态杂化效应的方法。

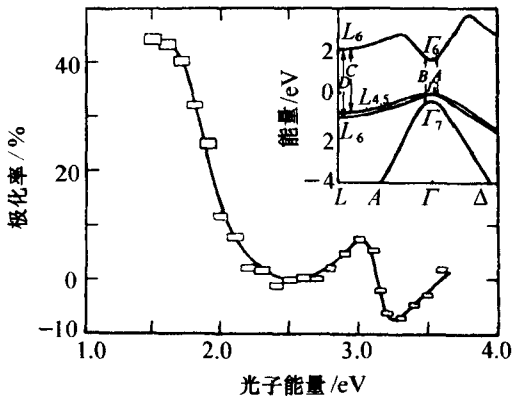



图 8-32 用圆偏振光从 NEA GaAs 表面测得的自旋极化率谱

GaAs 是最早被观察到自旋极化光电发射的非磁性半导体。在 p 型 GaAs 上交替地覆盖 Cs 和 O 可得到负电子亲和势(NEA)表面。当用光子能量与 GaAs 光电阈值相当的圆偏振 $\sigma^+$ 光照射 NEA 表面时，在从价带顶 $\Gamma_8$ 激发到导带底 $\Gamma_6$ 的电子中，具有正磁矩 ($s=-1/2$) 的是具有负磁矩的数目的 3 倍，产生 50%的净极化。但如所用圆偏振光的光子能量增加到能将(价带)$\Gamma_7$ 点的电子激发到(导带)$\Gamma_6$ 点时，$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ 跃迁和发生在上面能带的跃迁加在一起，会有等量的自旋向上和自旋向下电子被激发，使自旋极化

率 $P$ 接近零。继续增加光子能量，使近 $L$ 点的价带电子能对跃迁产生贡献，则 $P$ 又会进一步变化。图 8-32 是从 NEA GaAs 表面测得的自旋极化率谱[25]。右上方小方块内画的是 GaAs 在 $\Gamma$ 点和 $L$ 点附近的能带结构。从图中可以看出，实验测得的光电阈值处的 $P$ 仅为 45%，而不是理论预期的 50%。这是因为在光电发射过程中有可能发生自旋反转散射。

在上面的实验中如将所用圆偏振光从 $\sigma^+$ 改成 $\sigma^-$，则在 $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ 跃迁中具有正负磁矩的电子数正好相反，激发的是 $P$ 为负的极化电子。

在具有熟知电子结构的 GaAs 上所取得的测量结果与理论计算值的高度一致，充分显示了将自旋极化光电发射技术用于研究能带结构细节相对说来不是很清楚的固体材料时能起的重要作用。

## 第八节　空间分辨的光电子能谱——光电子显微术

### 一、进行空间分辨测量的意义和困难所在

前面各节已经介绍了光电子能谱的种种应用。这一技术自身在研究材料的物理和化学性质方面所具有的独特优势加上同步辐射的高亮度和光子能量连续可调等优点，使同步辐射光电子能谱成为可用于众多学科领域的一种强有力工具。特别是它在用于研究表面电子结构方面所获得的巨大成功，更非任何其他实验技术所可及。这种成功在相当大的程度上是因为光电子的逃逸深度可以小到只有几个埃，从而使来自不同原子层的贡献可以容易地分辨出来。

然而，与光电子能谱在垂直于表面方向能分辨来自不同原子层贡献的高超"本领"相比，它在平行于表面方向的"表现"却大为逊色：大至数百微米乃至毫米数量级的光束斑使光电子能谱只能给出在这一尺度范围内经过平均以后的信号。换句话说，就通常所说的光电子能谱而言，即使是以同步辐射为光源的，在平行于表面方向的空间分辨率也只能达到几百微米。对于许多在基础研究和技术应用上有重要价值的体系来说，这样的空间分辨率显然是远远不能满足要求的。例如，在室温下，典型半导体的德拜长度为几十到几千纳米，因而这一类固体材料表面的电势可在相同线度范围内发生起伏变化；现代微电子技术的发展已将器件制作中的线宽要求推进到了亚微米领域，对这类器件的表面和界面的真正有价值的光电子能谱研究，必须具有亚微米的空间分辨率；对于催化和抗腐蚀研究来说，至关重要的是区分材料表面失效与未失效微区在化学构成、电子态等方面的差异……因此，发展一种既有高的空间分辨率又有高的能量分辨率、能对表面电子和化学状态进行微区搜索方式测量的光电子能谱系统无疑是随着技术的进步而提出的必然要求。这样一种系统应能用以分析微区范围内的元素成分、芯能级化学位移、价带特征等，微区的线度应尽可能小，比方说，最好能小到接近或等于所用光源波长的衍射极限。当然，整个系统还必须完全满足在超高真空中工作的要求。

建立这样一种空间分辨的光电子能谱系统的困难主要来自两个方面：一是在采样面积缩小若干数量级后，为使激发出来的光电子仍能达到可供采集计数的强度，光源亮度应相应地有多个数量级的提高；二是将软 X 射线聚焦成微米乃至亚微米直径的微束本身就是一个技术上的巨大挑战。在 20 世纪最后 10 年中，从波荡器光束线输出的软 X 射线亮度突飞猛

进式的提高，特别是第三代光源的问世，使第一个难题基本上得到了解决。与此同时，软 X 射线微束技术也实现了从概念探讨到实际装置的突破，基于多种不同光学原理的微束装置相继在世界各地的同步辐射实验室中问世，其中具有代表性的装置在保持能量分辨率优于 0.25eV 的前提下获得了 0.1μm 的空间分辨率。

## 二、两种工作方式：成像和扫描

空间分辨的光电子能谱仪，或者叫光电子显微装置，有两种不同的构成和工作方式：一种是成像光电子显微，另一种是扫描光电子显微。在前一种工作方式下，光源与样品的位置相对固定，通过对从样品表面出射的具有确定能量光电子的成像处理得到特定元素的二维分布图像。这种工作方式的空间分辨主要靠成像系统来实现，对光源束斑大小的要求相对低一些，能达到 100μm 左右即可。后一种工作方式通过光源与样品间的相对运动即扫描进行逐点测量，空间分辨率的高低完全取决于束斑的大小。在后一种工作方式下，我们不仅能得到元素分布的显微像，而且能在感兴趣的微区进行谱的测量，因而更受关注，近年来发展相当快。下面分别对这两种光电子显微术作些具体介绍。

1. 成像光电子显微术

成像光电子显微术所用的电子成像技术包括静电成像和磁场成像两种。前者的基础是现已相当成熟的电子显微镜技术。以紫外光为源、用静电透镜对电子成像的光电子显微镜已能对样品表面的功函数和二次电子产额变化进行实时观察。这种装置接到同步辐射光束线上已获得亚微米量级的空间分辨率[26]。

图 8-33 是一台建在同步辐射光束线上的磁场成像的光电子显微镜的示意图[27]。在该系统中，样品处于由一个超导螺线管产生的强磁场中，受到光激发从样品表面出射的光电子因洛仑兹力的作用而沿着磁力线螺旋运动最终到达成像屏。成像屏前有一阻挡栅型电子能量分析器，使其工作在微分模式可对光电子能量进行分辨。由于从样品表面到成像屏磁力线呈发散状，所以样品上不同区域发射出的光电子的运动轨迹不同，最终到达成像屏上的位置也不同，从而得到所探测元素的显微像。从理论上来说，用磁场成像的空间分辨率比采用其他方式要低一些，但这种光电子显微镜的一个重要优点在于它的高收集效率。这一点对分析

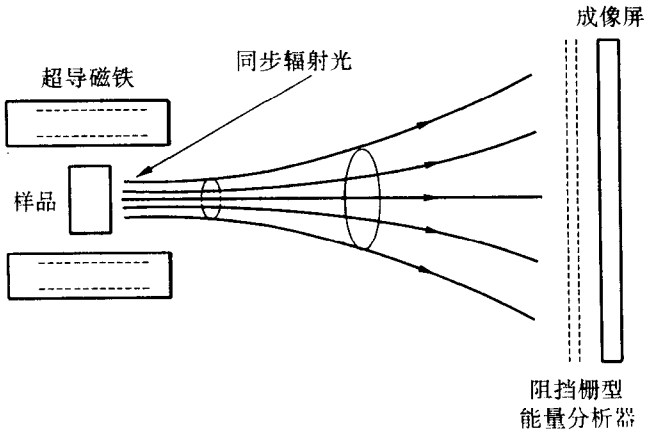



图 8-33 磁场成像的光电子显微镜示意图

辐射敏感样品极其有用。

2. 扫描光电子显微术

将软 X 射线聚焦到微米-亚微米线度有几种可供考虑的方案。它们是：掠入射反射镜、多层膜正入射反射镜和波带片。

用于软 X 射线聚焦的掠入射系统的核心光学元件是一个截自椭球面的反射镜。从前级光阑出来的光束从椭球面开口大的一侧沿轴向以掠入角(一般不大于 2°)入射，经反射会聚后在另一侧形成可对样品进行扫描的微束，如图 8-34 所示(图中标为 $E$ 的元件即椭球面反射镜)。这种光学系统的最大优点在于它可在低于反射截止能量的任何光子能量下工作而无需变更反射镜元件。能对光子能量进行扫描使这种系统特别适用于微区 CIS 和 CFS 测量。基于这种光学系统的扫描光电子谱仪已能取得 20～1300eV 能量范围内 2～3μm 的空间分辨率[28]。分辨率的进一步提高受制于非球面反射镜制作上的困难。

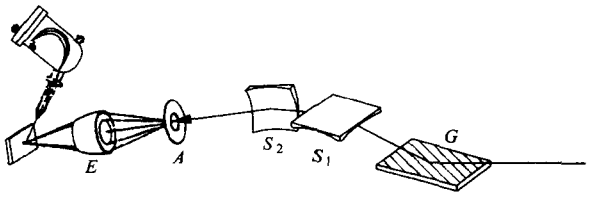



图 8-34　采用掠入射光学系统的扫描光电子显微镜的示意图

就这一点而言，采用球面镜的正入射光学系统更具吸引力。目前已在多个同步辐射实验室的波荡器光束线上成功地用于产生亚微米束斑的软 X 射线微束的正入射系统称为 Schwarzschild 物镜。这种光学系统是一个面对面紧挨着同轴放置的凸面镜和凹面镜的组合。两者均涂有多层膜。从前级针孔出射的光束以正入射的方式射到凸面镜上，经凸、凹面镜组合的反射会聚后形成微束探针，如图 8-35 所示[29]。Schwarzschild 物镜系统的高数值孔径(可达 0.4)使它成为现有软 X 射线微束装置中空间分辨率最高的一种(0.1μm)。但由于反射镜上涂覆的多层膜只对特定波长的正入射光束有强反射作用，所以需配置一组工作波长不同的多层膜镜。即使这样，这种光学系统仍不能用于光子能量太高的场合。这是它的一个很大缺点。

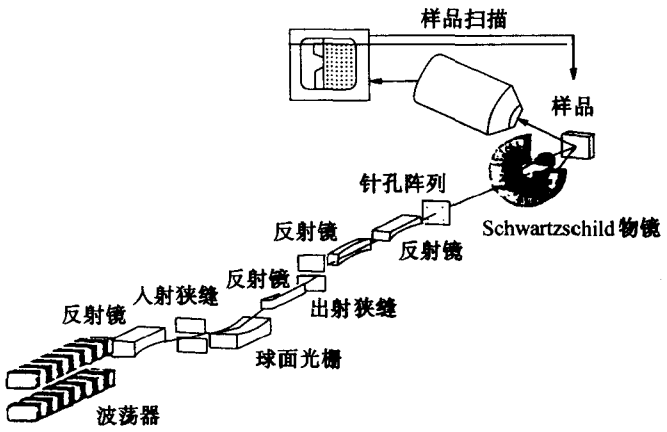



图 8-35　采用多层膜反射镜的扫描光电子显微镜的示意图

与上述两种采用反射光学系统的微束装置不同，波带片是一种基于衍射效应的透射式聚焦元件。因而从理论上来说，它的空间分辨率可以做得很高。有人估算，采用这种光学元件

与经过改进的高亮度波荡器光束线的结合可望在 eV 的能量分辨率下获得几十纳米的空间分辨率。从能适用的光子能量范围来说，波带片也比多层膜反射镜大。但在实际使用波带片时，为了挡住不需要级次的衍射光，必须在其后面放置一个级次选择光阑，这使样品的可动工作距离仅为 1~2mm，给能谱仪的安装带来很大困难。这是其致命弱点。另外，就能探测的光电子发射立体角而言，波带片系统也比正入射的 Schwartzschild 物镜系统或掠入射的椭球面反射镜系统小得多。对这类扫描光电子显微镜的构造细节感兴趣的读者可参看参考文献[30]。

## 三、应 用 实 例

尽管光电子显微术是波荡器光束线问世后才发展起来的一种新技术，但它的初步应用却已遍及凝聚态物理、微电子学、材料科学乃至生命科学等众多学科领域。下面就来看几个具体例子。

1. 显微成分分析

以显微的方式进行样品表面的化学成分分析，几乎是所有光电子显微镜建立后首先得到的应用。从第五节的讨论可以知道，化学位移现象的存在使芯态光电子谱不仅能回答"有何种元素存在"，而且还能回答"以何种形式存在"。光电子显微术则能更进一步回答出"何种元素以何种形式存在于何处"。对于一个元素非均匀分布或局部发生化学变化的表面来说，这样的回答常常是必需的。

图 8-36 是用扫描光电子显微镜从天然氧化层部分脱附的 Si 表面测得的显微元素像和芯能级谱[35]。图中左边的显微像是将分析器的能量对准 $SiO_2$ 中的 Si 2p 峰位（结合能 ~104eV）摄得的，所以有氧化层覆盖的区域因信号强而成为亮区，无氧化层覆盖的区域则成为暗区。图右边所示的从亮区和暗区分别测得的显微谱再清楚不过地显示出了两个区域中的 Si 在化学形态上的差异。这一例子有力地说明，扫描光电子显微术的两种工作模式——将分析器对准特定光电子能量，然后对样品进行扫描摄取信号强度的分布像和对样品表面的选定微区测谱都能有效地给出表面化学组成的显微信息。甚至对生物样品，运用扫描光电子显微术也已成功地在神经细胞的小至 1μm × 1μm 的不同微区测到了 Ca、K、Na 相对强度的显著变化[36]。

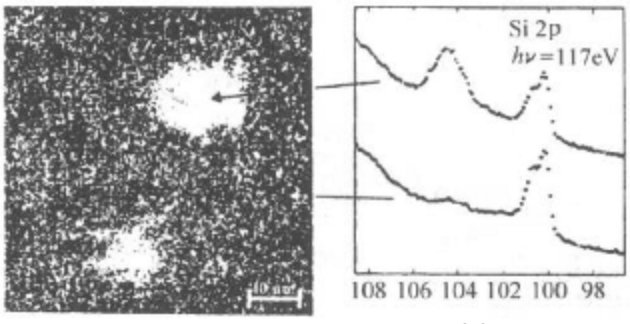



图 8-36 天然氧化层部分脱附的 Si 表面的显微元素像（左）和芯能级谱（右）

2. 显微电子结构分析

表面电子态的起因以及它在界面形成过程中所起的作用是凝聚态物理研究中的一个重

要问题。光电子能谱一直在这一问题的研究中起着主导作用。这是因为光电子能谱提供的是表面态产生和界面电子结构演变过程的实时图像，对于建立正确的微观模型极有价值。空间分辨的光电子能谱测量则更进一步为确定各种局域因素（如缺陷）对电子态的贡献提供了直接依据。以Ⅲ－Ⅴ族半导体为例。大量的理论和实验研究都已证实，在超高真空解理的GaAs(1 1 0)表面不存在位于禁带之中的本征表面态。但解理质量不高的表面却会因台阶等缺陷的存在而产生非本征表面态，表现为表面费米能级相对于价带顶的位置不再与体内一致，即能带发生弯曲。以往的光电子能谱虽已对此作了定论，但台阶的实际影响到底有多大没有定量数据。这一问题现在从扫描光电子能谱得到了初步解答。图 8-37 是从一解理的GaAs 表面的不同微区测得的 Ga 3*d* 谱，用虚线绘出的测自无台阶的平整处，用点划线绘出的测自台阶处[32]。两者能量上的明显差异说明非本征表面态是严格局域的，能带弯曲只发生在有缺陷处。如在这样的表面上淀积各种亚单层厚的金属后再测量微区芯能级谱，就能比较在有无台阶的不同区域形成的肖特基势垒高度的差异，有希望为最终解决肖特基势垒形成机理这一争论了半个多世纪的学术问题作出实质性贡献。

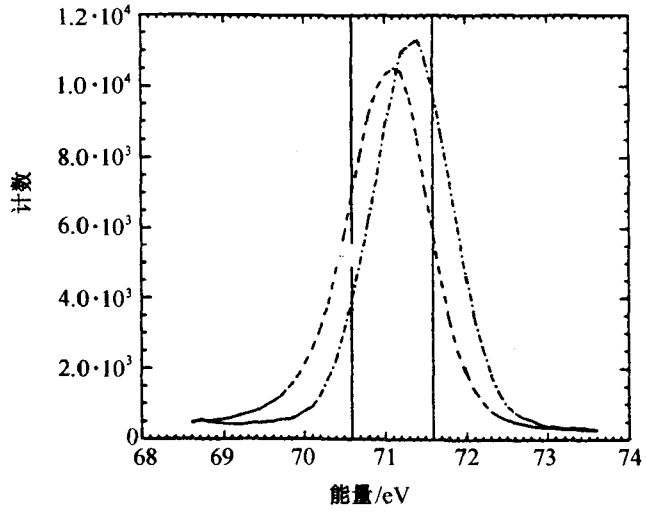



图 8-37　从解理的 GaAs 表面的不同微区测得的 Ga3*d* 谱

对半导体异质结形成过程进行的扫描光电子显微研究揭示了异质结能带排列同样有明显的横向空间变化。对于在解理的 GaSe 表面淀积 Ge 形成的 GaSe-Ge 异质结，从界面不同微区测得的价带不连续值的差异可高达 0.4eV[33]。

## 四、结　束　语

光电子显微术刚刚经历了从概念到雏形仪器的突破，发展的路还很长。现已建立的为数不多的光电子显微镜在用于测微区谱时，仅限于以光电子能谱最基本的模式——角积分 EDC 模式工作。至于如何在角分辨、自旋分辨或者采用偏振光的条件下实现光电子显微，还有待于进一步的开拓创新。

## 参 考 文 献


[1] Eastman D E, Grobman W D. *Phys Rev Lett*, 1972, **28**: 1378

[2] Spicer W E. Phys Rev, 1958, 112: 114; Berglund C N, Spicer W E. *Phys Rev*, 1964, **136**: 1030

[3] Cooper J W. Phys Rev, 1962, 128: 681; *Phys Rev Lett*, 1964, **13**: 762

[4] Johansson L Z, Lindau I, Hecht M, et al. *Phys Rev*, 1979, **B20**: 4126

[5] Lindau I, Spicer W E. In: Winick H, Doniach S eds. *Synchrotron Radiation Research*, Chap. 6. New York: Plenum Press, 1980

[6] Hermanson J. *Solid State Commun*, 1977, **22**: 9

[7] Larsen R K, Margaritondo G, Rowe J E, et al. *Phys Lett*, 1976, **A58**: 632

[8] Chiang T C, Knapp J A, Aono M, et al. *Phys Rev*, 1980, **B21**: 3513

[9] Rowe J E, Margaritondo G, Christman S B. *Phys Rev*, 1977, **B16**: 1581

[10] Kakizaki A, Sugeno K, Ishii T, et al. *Phys Rev*, 1983, **B28**: 1026

[11] Guillot C, Balluy Y, Peigne J, et al. *Phys Rev Lett*, 1977, **39**: 1632

[12] Soda K, Mori T, Onuki Y, et al. *J Phys Soc Jpn*, 1988, **57**: 1699

[13] Siegbahn K, Nordling C, Fahlman A, et al. *Nova Acta Regiae Sci Ups*, 1967, Ser. **IV**: 20

[14] Eastman D E, Chiang T C, Heimann P, et al. *Phys Rev Lett*, 1980, **45**: 656

[15] Ding X M, Yuan Z L, Hu H T, et al. *Nucl Instr & Meth*, 1997, **B133**: 90

[16] Beatham N R, Orchard A F. *J Electron Spectrosc*, 1976, **9**: 129

[17] Pratt A R, McIntyre N S, Splinter S T, et al. *Surf Sci*, 1998, **396**: 266

[18] Lapeyre G J, Anderson J, Gobby P L, et al. *Phys Rev Lett*, 1974, **33**: 1290

[19] Knapp J A, Lapeyre G J. Il *Nuovo Cimento*, 1977, **39B**: 693

[20] Lapeyre G J, Smith R J, Anderson J. *J Vac Sci Technol*, 1977, **14**: 384

[21] Margaritondo G, Franciosi A, Stoffel N G, et al. *Solid State Commun*, 1980, **36**: 297

[22] Eastman D E, Freeouf J L. *Phys Rev Lett*, 1974, **33**: 1601

[23] Ding X M, Miyahara T, Okumura H, et al. *Surf Sci*, 1991, **242**: 284

[24] Kisker E, Schröder K, Gudat W, et al. *Phys Rev*, 1985, **B31**: 329

[25] Pierce D T, Meier F, Zurcher P, et al. *Phys Lett*, 1975, **51A**: 465

[26] Tonner B P, Harp G R. *Rev Sci Instr*, 1988, **59**: 853

[27] Pianetta P, Lindau I, King P L, et al. *Rev Sci Instr*, 1989, **60**: 1686

[28] Johansson U, Nyholm R, Törnevik C, et al. *Rev Sci Instr*, 1995, **66**: 1398

[29] Ray-Chauri A K. *J Vac Sci Technol*, 1993, **A11**: 2324

[30] Ko C-H, Kirz J, Ade H, et al. *Rev Sci Instr*, 1995, **66**: 1416

[31] DeStasio G, Cerrina F, Tonner B P, et al. *Life Chem Rep*, 1994, **11**: 79

[32] Ray-Chauri A K, Cerrina F. *Nucl Instr & Meth*, 1994, **B87**: 104

[33] Gozzo F, Berger H, Collins I R, et al. *Phys Rev*, 1995, **B51**: 5024

# 第九章　软 X 射线显微术

金承志

## 第一节　软 X 射线显微术概述[1~4]

显微技术的每一个进步，都为生物结构功能关系及物质本性的研究开辟出一个新领域。16 世纪初发明了光学显微镜，从此看到了先前无人知晓的细胞。细胞是生物的结构与功能单位。在以分子生物学为主流的当今生物学研究中，现代光学显微镜仍然是生物学家手边的一种基本工具。20 世纪初，X 射线结晶学的进展，揭示了物质在原子层次上的结构图像。往后的几十年内，电子显微镜让生物学家直接看到了病毒及细胞的许多精细结构。本章讨论一种既不用可见光或紫外光，也不用电子束的软 X 射线显微镜。表 9-1 比较电子显微镜、光学

**表 9-1　三种显微方法的比较**

| 项　　目 | 电子显微镜 | 软 X 射线显微镜 | 光学显微镜 |
|---|---|---|---|
| 染色 | 需要 | 不需要 | 需要/不需要 |
| 厚样品 | 不可能 | 可能 | 可能 |
| 含水样品 | 几乎不可能 | 可能 | 可能 |
| 活样品 | 不可能 | 可能 | 可能 |
| 对原子序数的依赖性 | 不灵敏 | 有关 | 不灵敏 |
| 分辨率极限 | 0.1nm | ≤ 10nm | 150nm(激光共聚焦显微镜) |
| 辐射损伤 | 剧烈 | 严重 | 轻微 |
| 标记方法 | 少 | 元素分析、免疫金法、生物素-抗生物素蛋白-镧系元素标记 | 荧光分子探针标记 |
| 波谱术 | EDAX | XANES | 吸收、荧光光谱、拉曼光谱 |
| 检测方法 | 吸收，光子发射 | 吸收、相衬、散射、荧光 | 吸收、相衬、散射、荧光、偏振 |
| 焦深 | 很小 | 小 | 不小 |
| 观察部位 | 超薄切片 | 比较厚的样品内部 | 薄样品内部 |
| 三维成像 | 投影法 | 投影、全息、断层术 | 全息术 |

显微镜及软 X 射线显微镜的特点。软 X 射线显微术用波长 $\lambda = 0.1 \sim 10$nm 的电磁波，即软 X 射线成像。当物体置于 X 射线的传播路径上时，X 射线与物质相互作用而被吸收与散射，X 射线的振幅与相位发生改变。X 射线显微术可以利用这种振幅与相位的变化，建立物体的显微图像。目前，大多数研究结构问题的 X 射线显微图像均依赖于结构的吸收差异。X 射线与生物样品的相互作用以光电吸收为主。表 9-2 列出三种波长不同的 X 射线的线性吸收系

数。由于生物样品对X射线的吸收作用截面远小于电子的散射截面，因此不同于透射式电子显微镜，软X射线显微镜可以处理比电镜样品厚得多的材料（如10μm那么厚），且不必将样品置于脱水及高真空环境之中。所以软X射线显微术可以为完整的活细胞或含水样品建立显微图像。经过百年的研究，软X射线显微镜现在刚开始提供有关细胞的新知识，填补介于光学显微镜与电子显微镜领域之间的空白。软X射线显微镜可以为厚达10μm的含水细胞实现30nm分辨率的显微成像，分辨率可望还会有进一步的改进。除单脉冲闪光曝光法以外，研究活的样品并非易事。用经过化学固定的样品可以得到高分辨率的图像，样品经快速冷冻后，可以避免重大的辐射损伤。最近的实验结果表明，软X射线显微术分别与免疫金标记法、生物素-抗生物素蛋白-镧系元素荧光标记法及软X射线近边碳吸收谱相结合，可以获得含水细胞的空间分辨的生物化学信息。目前，大多数软X射线显微镜在同步辐射装置上运行。

**表9-2 三个不同波长的X射线的线性吸收系数与透射率**

| 物性 / 波长 / 材料 | 线性吸收系数/$\mu m^{-1}$ | | | 透射率/%（材料厚度100nm） | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3.27nm | 18.2nm | 23.6nm | 3.27nm | 18.2nm | 23.6nm |
| 碳 | 6.3 | 12 | 21 | 53 | 30 | 12 |
| 水 | 0.25 | 13 | 18 | 98 | 27 | 17 |
| 蛋白 | 2.2 | 11 | 17 | 80 | 33 | 18 |
| 四氮化三硅 | 4.0 | 16 | 25 | 67 | 20 | 8.2 |

生物材料在自然状态下主要由水、蛋白质及其他含碳化合物等组成，见表9-3。大多数低原子序数的元素在软X射线的能量范围内均有一个K吸收边。由氧的K吸收边及碳的K吸收边可知，在软X射线波段的2.3nm至4.4nm区间，氧（主要来自水）的吸收截面远小于碳（主要来自蛋白等细胞组分）的吸收截面。这个对水透明的波长区间被称为“水窗”。以“水窗”波长的X射线照射生物样品时，这种X射线几乎不被氧（水）吸收，所得吸收影像是由含碳物质造成的，利用生物样品结构特征与水环境之间的这种自然衬度机制，可不必对样品作染色处理。图9-1表示厚度为1μm的蛋白薄层及水薄层对水窗区X射线的吸收。X射线的吸收为亮视野显微术提供显微图像中的吸收衬度机制，另一方面吸收又导致样品的辐射破坏作用并且限制可成像的样品厚度。

**表9-3 一个细菌细胞的化学组成**

| | 占细胞总质量的百分比% | 分子的种数 |
|---|---|---|
| 水 | 70 | 1 |
| 无机离子 | 1 | 20 |
| 糖及其前体 | 3 | 200 |
| 氨基酸及其前体 | 0.4 | 100 |
| 核苷酸及其前体 | 0.4 | 200 |
| 脂及其前体 | 2 | 50 |
| 生物大分子（蛋白、核酸、多糖） | 22 | 3000 |
| 其他小分子 | 0.2 | 200 |

图9-2表示一个软X射线显微系统的模式图，包括X射线源、样品上游光学系统、样品及样品室、样品下游光学系统及检测器。图中标出成像系统效率及总效率各自所涉及的部

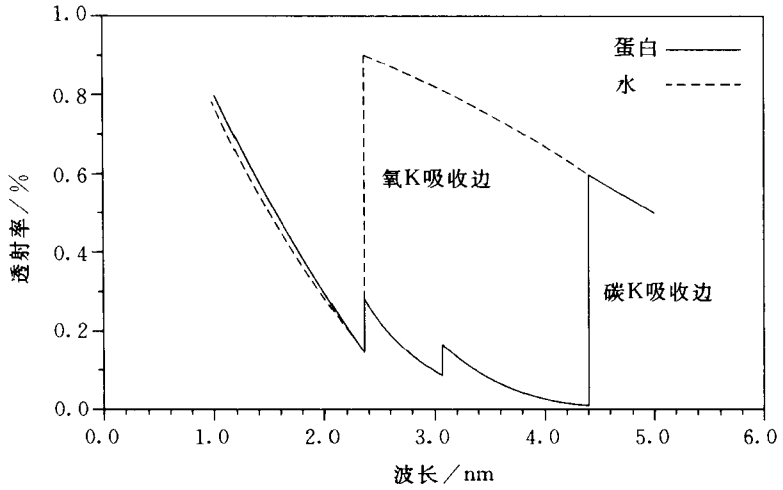



图 9-1　在水窗区 1μm 厚的蛋白及水的吸收

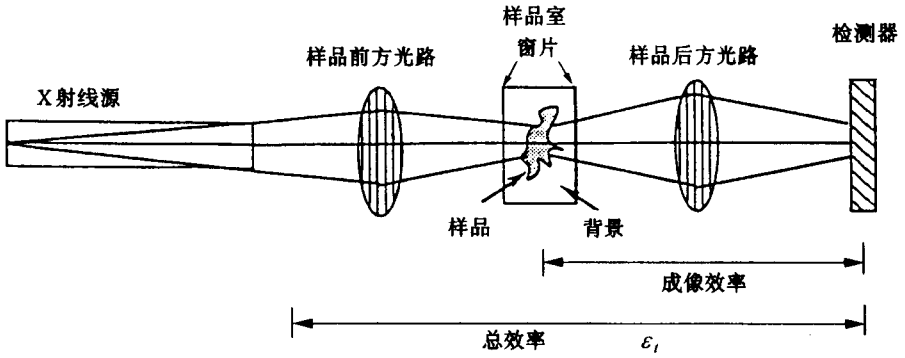



图 9-2　软X射线扫描、成像及全息显微系统的模式图

分。能量与剂量决定于聚光器光路、样品室窗片、背景材料的性质及厚度、成像光路及检测器。总效率 $\varepsilon_t$ 与系统全部元件相关，而成像效率仅涉及样品及其下游部分。辐射剂量主要由成像效率决定。假设图像噪声仅是散粒噪声，R. A. London 等给出一组公式(表 9-4)，指出在显微图像的信噪比已经给定的条件下，每个分辨单元所要求的被检测的光子数，经过样品的注量，样品吸收的剂量以及要求辐射提供的能量。这里假设一个样品的最小的可分辨特征

**表 9-4　X射线显微术要求的辐射源能量及样品剂量公式**

| 物　理　量 | 显　微　术* | 全　息　术 |
|---|---|---|
| 要求每个分辨单元提供的可检测光子数 | $N = R^2 \dfrac{T_{obj} + T_{back}}{(T_{obj} - T_{back})^2}$ | $N = R^2$ |
| 注量 | $F = Nh\nu/(\varepsilon_t A_{re})$ | $F = Nh\nu/(\varepsilon_t \delta_s)$ |
| 要求的能量 | $E = FA$ | |
| 吸收剂量 | $D = FK_a \varepsilon_t/\varepsilon_i$ | |

* $R$ 为图像中的信噪比，$T_{obj}$ 及 $T_{back}$ 为物体及背景的透射率，$\varepsilon_t$ 及 $\varepsilon_i$ 为总效率及成像效率，$A_{re}$ 为分辨单元的面积，$\sigma_s$ 为分辨单元的散射截面，$A$ 为样品面积，$K_a$ 为单位质量的不透明度。

近似为浸于介质中的球体。其中假设样品窗的透射率为60%，背景厚度为2μm。计算中考虑到背景吸收与波长及材料有关，分辨单元取为直径30nm的球体，信噪比为5%。

图9-3表示在水窗2.3～4.4nm区三种成像方式对辐射源能量的要求。由图可见在水窗内所需能量降至最低。对于软X射线全息术，最适区刚超出水窗的长波边界，这是由于K吸收边附近碳的散射。据表9-5中假定的效率，扫描显微术所要求的辐射源能量小于其他两种形式。这是因为扫描术中没有成像光路，又用了高效率检测器如正比计数器。

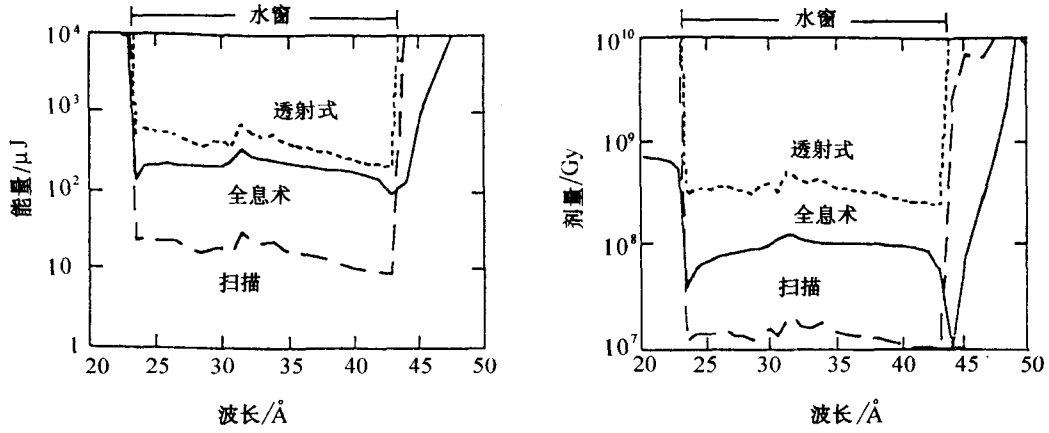



图9-3 透射式显微术、扫描显微术及全息术在水窗区所需的辐射源的能量以及样品接受的剂量

**表9-5 三种成像形式中效率的估计值**

| 类 型 | 上游光路 | 下游光路 | 检测器 |
|---|---|---|---|
| 全息术 | 0.05 | (1) | 0.2 |
| 扫描术 | 0.1 | (1) | 0.5 |
| 透射式 | 0.1 | 0.1 | 0.2 |

表9-6用以比较成像条件下生物样品的几种辐射损伤所对应的剂量。吸收剂量系指单位质量的物质所吸收的电离辐射的能量，其单位为戈瑞(Gy)。$1Gy = 1J \cdot kg^{-1} = 10^4 erg \cdot g^{-1} =$ 100rad。显然高分辨的X射线成像会引起样品严重破坏。它们可使任何活细胞失活，引起化学破坏、键断裂并可能加热样品乃至蒸发样品。若出现蒸发现象，则流体动力学运动会破坏样品。为了了解这种剂量效应对图像质量的影响，必须比较成像与破坏作用的时标。

**表9-6 损伤剂量**

| 过 程 | 剂量/Gy | 过 程 | 剂量/Gy |
|---|---|---|---|
| 细菌失活 | $10^4$ | 蒸发水 | $2 \times 10^6$ |
| 化学的破坏 | $10^5$～$10^7$ | $1eV \cdot atom^{-1}$ | $10^7$ |
| $\Delta T = 100K$ | $4 \times 10^5$ | 蒸发一切 | $10^7$ |

如果在成像过程中样品发生运动，并且运动距离与分辨单元的大小相当，那么就会使图

像模糊而降低分辨率。有几种自然过程会引起运动。一个正常活细胞可能有30nm·(ms)$^{-1}$的运动。当然，活细胞内还有较大尺度范围的布朗运动。若给定分辨率，则自然运动的时标决定最短的曝光时间。若曝光时间过长，运动将降低分辨率。固定与/或干燥能减慢甚至停止运动。然而这种样品制备过程可能使结构发生变化，失去了软X射线显微术为活细胞建立显微图像这个特点。

除自然过程外，还有几个时间过程与样品接受的X射线剂量有关，其中有热膨胀及辐射化学过程。软X射线辐射通常引起高能光子发射及俄歇电子，它们把能量转移给一些次级电子，这些次级电子在有机化合物的20nm范围内消耗能量。这些辐射化学反应接着破坏细胞的功能，在10Gy左右剂量条件下引起增殖性死亡，而更高的剂量导致生理性死亡。然而，对于X射线显微术而言，重要的问题不是成像过程中是否引起细胞死亡，关键是图像是否真实地反映了细胞的结构。因此主要关心次级后果，诸如质量流失或可能发生的形态改变。对蚕豆染色体的软X射线显微术的研究表明，在剂量为$10^6$Gy的条件下，发生质量流失及形态改变的时标大于1ms，所以在毫秒或更短的时标条件下可获得辐射敏感样品的真实结构图像。冷冻处理及运用巯基试剂，可在非闪光成像中进一步减小辐射损伤的后果。据特征剂量与时标，可划分三种成像体制。第一种为低剂量体系，剂量小于$10^6$Gy，温升小而水不致蒸发。因此没有流体动力学运动，也不必要求超短曝光(<1ns)。适当的短时间(<1ms至1μs)曝光仍是需要的，这样可避免自然运动引起的图像失真以及由X射线引起的化学扩散导致的图像改变。在低剂量体制下可能建立低分辨(~60nm)图像。第二个成像体制是高剂量、长曝光时间。剂量$>2\times10^6$Gy，曝光时间>10ms，在此条件下经传导致冷可能避免发热。这种体制看来适用于同步辐射X射线源，但若曝光时间长，便会有自然运动及化学扩散问题。第三种成像体制是高剂量、短曝光。剂量$>2\times10^6$Gy曝光时间<30ps。这个体制适合于活细胞成像，它赶在流体动力学运动及样品被破坏之前，提前摄取图像。在短曝光条件下，比较容易避免自然运动及化学扩散的干扰。适用于这种成像体制的光源有X射线激光器及其他高亮度短脉冲光源。

在了解现代的软X射线显微术的三种成像体制以后，让我们再简要地回顾一下软X射线显微术的百年发展史。

建造软X射线显微镜的设想始于1895年。那年维尔茨堡大学的威廉·伦琴发现了X射线。X射线穿透固体的能力强烈地吸引研究人员将其用于发展显微技术。他们很快发现X射线不能像可见光那样折射与反射。因此就将样品直接贴近X射线感光片，穿过样品的X射线会使底片感光。这样收集到了第一批图像，然后再用光学显微镜观察底片上图像的细节。这种形式的X射线显微术被称为接触式X射线显微成像。由于当时底片的感光颗粒太大，况且又以光学显微镜为读图工具，因此那时的接触式X射线显微成像还不及更不用说超过光学显微镜的分辨率。

1923年亚瑟·H·康普顿证明，如果X射线以一小掠射角入射，那么X射线就能有效地从高光洁度的表面上反射，若表面形状合适，就可让X射线聚焦并获得类似于常规光学系统中的那类放大图像。20世纪40年代，斯坦福大学的Paul H. Kirkpatrick研究小组根据这个原理制造了一台X射线显微镜，但仍未能达到光学显微镜的分辨率。其主要困难在于系统的像差和对表面光洁度的苛求。

在X射线显微镜技术停滞不前的那段时间内，电镜技术迅速发展，电子显微镜已经成

为今日生物学家的标准工具。近20年来，X射线显微术的研究又重新活跃起来，这是由于以下几项重要技术进展的推动：①高亮度的同步辐射X射线源，其亮度成亿倍地超过普通X射线管，另外还有X射线激光器等等。这类高亮度的X射线源能以宽度为1ns或更窄的X射线脉冲供显微成像实验，从而为时间分辨的实验提供了有利条件。由于X射线激光的相干性，使它更适用于软X射线全息显微术。②各种探测X射线的高速电子探测器以及高分辨的光刻胶。③用菲涅耳波带片实现亚光学精度的X射线聚焦。在上述技术的基础上，软X射线显微术的四种基本类型的分辨率都超过了光学显微镜的分辨率，并已跨上了10nm量级的分辨率水准。这四种基本类型是软X射线接触显微成像术(soft X ray contact microscopy，SXCM)、透射式X射线显微术(Transmission X Ray Microscopy，TXM)、扫描透射式X射线显微术(scanning transmission X ray microscopy，STXM)以及软X射线全息显微术(soft X ray holographic microscopy)。它们分别是本章第三至六节的主题。

## 第二节 活细胞的原位高分辨的结构研究与软X射线显微术[5]

比较试管中的与活的生物系统的一群生物分子混合物，它们之间的主要区别在于生命系统中分子的组织方式，生命的秘密之一就在于大分子的组织。由于这个缘故，生物学家总是关心活系统中的结构、大分子组装体以及分子和离子的分布位置。

大多数高等真核生物由各种细胞按一定配置而组成。细胞本身的大小约为1μm直到数厘米，通常用光学显微镜或裸眼就可以看到这类安排的细节。这样见到的是活的含水样品。真核细胞结构的下一个层次是细胞器，其大小近似原核细胞，约为1μm至10μm。这些结构同样也可用光学显微镜观察，且常处于活的状态。借助改变成像焦平面在物体中的位置，可重建样品的三维图像，激光共聚焦显微镜在这方面具有很强的能力。倘若样品的自然衬度很低，则可用各种染色剂(包括活体染色剂)、荧光分子探针或特殊成像方法(如相衬术、微分干涉相衬法)，加以改善。

细胞内的病毒及大分子组装体的大小约在100nm数量级。生物大分子组装体的结构细节，一般运用电镜或X射线衍射法研究。有时把两种方法结合起来。但是，电镜样品必须脱水并作染色处理，而且须放在真空环境下进行观察。分析生物大分子组装体结构时，要求系统的分辨率优于50nm。例如，胶原结构中有63nm的重复距离，肌肉结构中有43nm及14nm的周期性间隔。膜的厚度约4nm至10nm。膜是细胞的一个关键性结构层次。如果一个新的显微技术，具有一种新的检测膜结构的能力，那么它将会显得十分突出与重要。

有一种观点认为，在10～200nm范围内几乎没有什么重要的生物学结构问题。其实并不尽然。例如，最近几年分子细胞生物学的研究结果表明，细胞骨架决定细胞形态、执行细胞的运动功能、并且参与细胞分裂及细胞的信号转导。细胞骨架是一种动态的蛋白分子组装体。这个体系的结构特征恰好落在10～200nm范围之内。又如细胞核内DNA分子包装的高级结构，亦归属于这个区间。上述两大分子组装体系的结构数据，大多数来自电镜或X射线衍射实验，电镜样品常为超薄切片并处于脱水条件之下，其中一些实验结果显然不能与活细胞的特征兼容。至于这两个体系在活细胞原位10nm分辨条件下的情况，更是知之甚少。

需要指出的一点是，许多生物学结构问题的研究，主要被检测效率所限制，而不是受制于分辨率。虽然许多系统的特定结构的物理尺寸低于成像系统的衍射极限，但若有适当的检测方法，还是可以研究并取得成功的。激光共聚焦显微镜实验中有不少这方面的成功例证。这主要得益于众多的生物大分子的荧光分子探针。回顾软X射线显微术中的情形，现在看来样品的自然吸收衬度或相位衬度显然是不够的，它们几乎没有生物化学的专一性。欲将软X射线显微术与分子细胞生物学研究直接连系起来，衬度与生物化学之间的联系是很重要的。所以，发展适于活细胞和含水细胞的X射线显微术的各种分子探针，系推进此项显微技术的关键之一。

图9-4表示细胞及细胞内各种结构大小，并对照电磁波各波段名称及其波长范围。表9-1比较了软X射线显微镜、光学显微镜及电子显微镜的性能。综上所述，可以认为，对于研究活细胞原位(in situ)生物大分子及其组装体的行为而言，具有10nm数量级或优于10nm分辨率的软X射线显微镜成像系统，若不是唯一的，至少也是最有前途的一条实验途径。

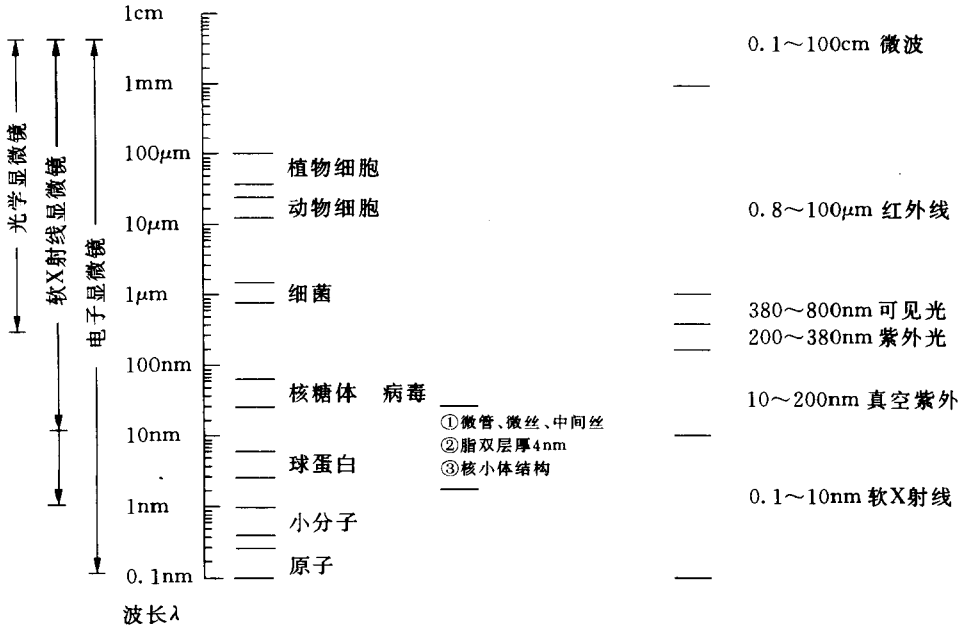



图9-4　细胞结构的大小、电磁波的波长及三种显微术的工作范围

## 第三节　软X射线接触显微成像[1, 6, 7]

### 一、SXCM 简史

前文已经提到早年发现X射线之后不久，便试图用X射线研究样品的精细结构，Burch(1896)及Ranwez(1896)将物体贴在X射线感光板上，用X射线照射物体，使物体后面的感

光板曝光，经显影后再放大照片，他们用这个方法观察了植物样品。Heycock 与 Neville (1898)以此技术观察合金。第一位全面研究这一技术的是 Goby(1913)。他关心的主要是植物、昆虫与有孔虫类。在他发表的图像中，放大倍数已达 25 倍。Goby 的开创性工作，在生物学方面由 Dauviller(1927)及 Lamarque(1936)继续。在冶金学领域 Glocker 与 Schaaber (1939)及 Trillar(1940)进一步发展了这门技术。Dauviller 主要关心病理学及组织学。他的一些 X 射线照片的放大倍数已超过 600 倍，他发现 X 射线显微照片中的反差随 X 射线波长增加而有所改善。Lamarque(1936)将这一技术推广到组织学研究中去。为了使薄样品(厚度 4μm)的 X 射线显微照片具有良好的反差，Lamarque 和 Tarchin 做了一只特殊的 X 射线管，甚软 X 射线从锂窗射出，他们将重金属盐引入样品，以求加强反差。他们获得了当时的很高的分辨率。1945 年以后，X 射线显微照片在冶金学中的应用也日趋广泛，但同在生物学研究中的应用相比，尚显得发展缓慢。20 世纪 50 年代后叶，Combee 与 Recourt(1957)获得了分辨率为 0.5μm 的 X 射线显微图像。Engstrom 成功地用软 X 射线显微成像的办法测量了生物显微结构的质量，灵敏度达 $10^{-12}$g 数量级，误差为 10%。由图 9-5 可知，软 X 射线接触显微成像实验需要一个合适的 X 射线源、用于记录图像的感光颗粒尽可能细的 X 射线感光胶、以及供放大并续出图像的高分辨显微放大系统。X 射线在感光胶上成像的分辨率决定于感光颗粒的大小与阴影的清晰程度，后者主要与半影宽度有关。半影宽度受制于 X 射线束的发散程度及样品与感光层的距离。菲涅耳衍射及实验系统的机械不稳定性对图像的分辨率有一定的影响，这类影响有时称为运动模糊(kinetic blurring)。X 射线显微照片上的特征性结构的可识别程度依赖图像的衬度，因而决定于样品中各种原子组合对 X 射线的吸收差异，而吸收与 X 射线波长有关。

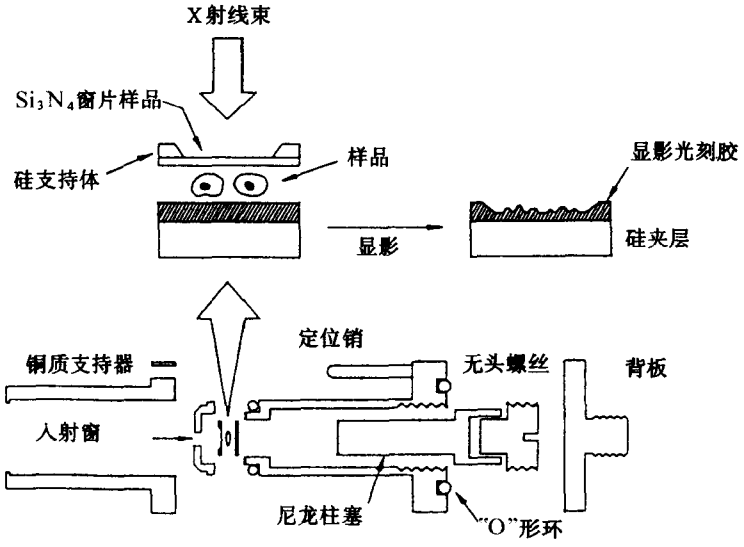



图 9-5 软 X 射线接触显微成像(SXCM)的原理

## 二、SXCM 与软 X 射线吸收

给定波长 X 射线被吸收的程度决定于吸收元素原子序数 Z 的高次幂以及射束路径上

该元素的数量。对于一给定元素，吸收随波长的高次幂变化，在特征吸收边处出现转折，吸收边的位置对应于该元素中电子的激发能。因此，X射线显微图像的衬度可以借助改变X射线的波长而得以调节。

一束准直的X射线通过某一给定元素的厚度为 $t$ 的吸收层，令入射强度为 $I_0$，出射强度为 $I$，则有

$$I = I_0 e^{-\mu} \tag{9-1}$$

$\mu$ 是一常数，与元素的原子序数及X射线的波长有关，$\mu$ 的量纲为 $cm^{-1}$。$\mu$ 称为线性吸收系数。上式表明通过连续的多个厚度为 $dt$ 的这种元素的薄层后，每一层使X射线的强度损失一恒定的百分数，即

$$dI/I = -\mu dt \tag{9-2}$$

线性吸收系数的数值决定于射束路径上原子的个数，即与元素的聚集状态有关。$\mu/\rho$ 是一个更实用的物理量，它与物理状态无关，其中 $\rho$ 是介质的密度。$(\mu/\rho)$ 称之谓质量吸收系数，其量纲为 $cm^2 \cdot g^{-1}$。由上述两式，可得

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)m} \tag{9-3}$$

$m$ 系介质在射束路径上与射束方向垂直的单位面积的质量。类似地，$\mu$ 被每立方厘米中原子的个数除，得每个原子的吸收系数 $\mu_a$。

$$\mu_a = (\mu/\rho)(A/N) \tag{9-4}$$

上式中 $A$ 为原子量，$N$ 为阿伏伽德罗常数。吸收主要与原子的内电子壳层有关，所以 $\mu_a$ 与吸收元素的物理状态及化学组成几乎完全无关。

介质对X射线的吸收作用及散射，使X射线束强度减弱。被介质吸收的能量会以荧光辐射形式或光电子形式再辐射。散射包括相干的布拉格衍射及非相干的改变波长的康普顿散射。故实验测得的质量衰减系数由两部分组成

$$\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho \tag{9-5}$$

$\tau/\rho$ 代表光电子发射及荧光辐射对吸收的贡献，$\sigma/\rho$ 为质量散射系数。$\tau/\rho$ 的数值随波长 $\lambda$ 及原子序数而显著变化，它们之间的近似关系(除特征吸收边以外)为：

$$\tau/\rho = k\lambda^m Z^n \tag{9-6}$$

在波长1～10Å范围内，$m$、$n$ 约等于3，在 $\lambda$、$Z$ 很窄的范围内，$k$ 才为常数。在软X射线接触显微成像的工作波长区间，大部分元素的 $\tau/\rho$ 值在 $10^2 \sim 10^3$ 数量级。质量散射系数 $\sigma/\rho$ 依赖 $Z/A$，而 $Z/A$ 在周期表中几乎不变，$\sigma/\rho$ 值随波长增加得相当慢，全部元素的质量散射系数均小于0.25。因此，在软X射线接触显微成像的情况下，质量散射系数可以忽略。

介质从X射线束吸收的能量一部分消耗于光电子发射，光电子电离吸收介质中的其他原子或从吸收体中逃逸出去，如果光电子进入软X射线接触显微成像的感光层中，会引起图像模糊。被样品吸收的另一部分X射线能量，消耗于荧光辐射，它由吸收体朝各个方向辐射开去。接触法中样品与光刻胶靠得很近，这种次级荧光辐射对清晰成像的干扰更显突出。幸好由于荧光强度取决于介质所吸收的能量，所以在软X射线接触显微成像的薄样品条件下，荧光强度甚小。

吸收系数随波长增加而有规律地升高，这个过程被尖锐的吸收边所间断。这些吸收边出现于对应K、L、M等特征发射谱线的波长附近。这是因为吸收机理与发射机理密切相关的缘故。图9-6表示原子序数差别很大的两个元素铂（$Z=78$）与铜（$Z=29$）的吸收台阶的相对幅度等一般性质。随原子序数$Z$的增加，犹如发射谱线那样，特征吸收边移向短波侧，且高度降低。辐射量子的能量$E_q$与频率$\nu$成正比

$$E_q = h\nu \tag{9-7}$$

其中$h$是普朗克常量。量子能量越大，它不被吸收而穿过物质的机会越大。吸收导致能量转移给原子中的一个电子，给定能量的一个量子可引起一个电子的能量跃迁$E_e$，$E_e \leqslant E_q = h\nu$。当频率提高（波长变短）到某一值，使辐射量子正好有足够的能量满足发射原子中内壳层的电子，这样超额能量转移给吸收体，并伴以质量吸收系数的一个跃升。由于越在内层的电子，发射所需的能量越大，所以K吸收边的落差（按百分数度量）大于L吸收边及M吸收边。但是，由于质量吸收系数随波长迅速升高，K吸收边落差的绝对值小于L吸收边。另外，由于L、M及更外层有多重能级，而K系单值的，所以除K吸收边外，其余吸收边都有多个子台阶。进一步的细致分析可以揭示出更精细的结构，这些结构决定于元素的化学组合状态。大部分元素的临界吸收波长的数据，可从有关表格查得。临界吸收波长总是略小于对应的一组发射谱线中最硬的那个波长。K吸收边的波长必小于给定元素的$K_\alpha$或$K_\beta$的任何一个波长。所以一个元素总是它自身特征辐射的弱吸收体。因为特征辐射位于该元素吸收边的长波侧，那里吸收系数比较低。

## 三、软X射线接触显微成像条件的优化

1. 波长与样品厚度

软X射线接触显微成像的最佳波长应当这样选择，使目标元素（化合物）及其背景之间出现最大的衬度。X射线源的特性及感光层的性质都与波长选择密切相关。

在一般的软X射线接触显微成像实验中，感光片上记录的图像的视觉效果决定于投射其上的X射线的局域强度以及感光材料对辐射波长的响应。当然，这个局域强度与样品的局域吸收有关。在X射线源、感光层及波长都已给定的条件下，假定感光层的响应与入射的X射线强度成正比。若样品中有两个质量吸收系数分别为$(\mu/\rho)_1$，$(\mu/\rho)_2$的吸收区，它们的面密度分别为$m_1$和$m_2$（$g\cdot cm^{-2}$），由(9-3)式可知，这两个区域的透射光束强度比为

$$I_2/I_1 = e^{-[(\mu/\rho)_2 m_2 - (\mu/\rho)_1 m_1]} \tag{9-8}$$

而视觉效果决定于

$$(I_1 - I_2)/I_1 = \Delta I/I_1 \tag{9-9}$$

当$m_1$及$m_2$给定时，衬度由对应的质量吸收系数决定。在图9-6中可见，除吸收边处突然下降外，质量吸收系数随波长迅速增长。据(9-8)式等号右边诸项可见，借助选择波长，几乎可以获得各种衬度。对衬度的要求是同甄别目标时所需要的精确程度相联系的。在软X射线接触显微成像的定性实验中，衬度差别0.2已足够了，有时0.1即可。选择波长时，应要求在选定的波长条件下，两个组分的吸收系数之差别正好足以产生易被检测的衬度。

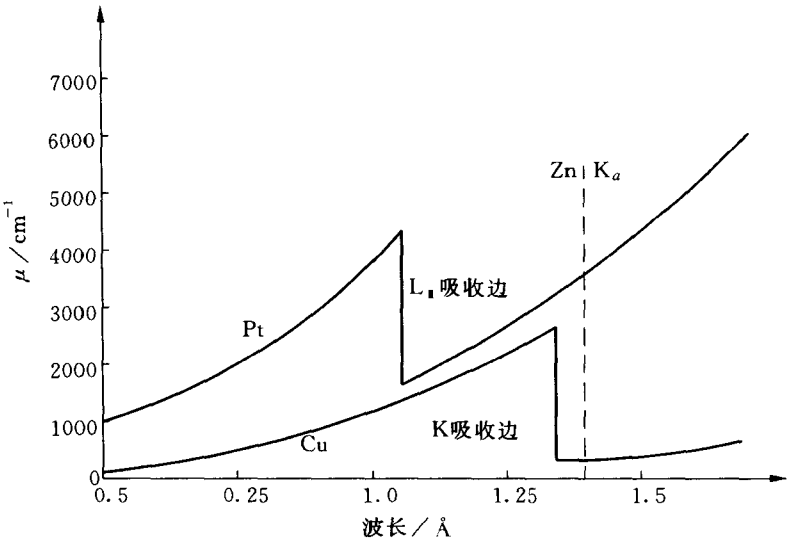



图 9-6　在 Cu-K 及 Pt-L$_3$ 吸收边附近，铜及铂的吸收系数随波长而改变

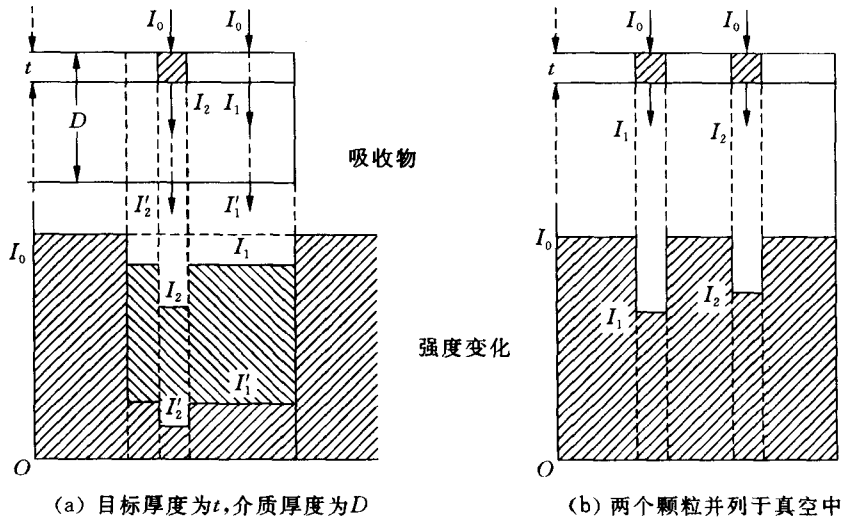
假设有一个具有均匀厚度 $t$ 的特征结构，这个物体包埋在厚度为 $D$ 的介质中(图 9-7 (a))。由(9-8)式，透过这个特征结构的 X 射线束的强度为 $I_2$，透过相同厚度介质的 X 射线束的强度为 $I_1$，

$$I_2/I_1 = e^{-(\mu_2-\mu_1)t} \tag{9-10}$$

如果吸收甚小，可作一阶近似

$$(\mu_2 - \mu_1)t = 1 - (I_2/I_1) = \Delta I/I_1 \tag{9-11}$$

若等式左边数值为 0.2 或更小一些，相当于强度比为 0.82 或更大一些，衬度差为 0.18 或更小一些。由于这是适于观察的 $\Delta I/I_1$ 的大致范围，(9-11)式可用于快速估计所需要的最小波




(a) 目标厚度为$t$，介质厚度为$D$　　(b) 两个颗粒并列于真空中

图 9-7　X 射线的相对吸收

长。计算中采用了线性吸收系数而不是 $\mu/\rho$。(9-11)式给出的差示衬度随包含物的厚度 $t$ 成正比例增加。对于给定 $t$，介质总厚度 $D$ 并不重要，因为 $I_2/I_1$ 不随其余部分介质厚度 $(D-t)$ 的吸收而改变。两射束受到的影响相同，$I_2'/I_1' = I_2/I_1$，差示衬度 $\Delta I/I_1$ 不变。多余材料的作用只是减弱射束，从而需要更长的曝光时间。另外，不论第二组分集中于局部或沿深度方向分散着，只要参考射束通过的纯介质的总厚度是相同的，便会产生相同的衬度。

没有包埋介质的情况。若有两个成分各异的颗粒位于自由空间。假设此两物体厚度相同并且完全分开，所以 X 射线束通过它们以后不再受到进一步的吸收作用。令参考射束的强度为未经吸收的入射辐射强度 $I_0$，由(9-1)式，透射射束的强度差为

$$I_2 - I_1 = I_0(e^{-\mu_2 t} - e^{-\mu_1 t}) \tag{9-12}$$

这个差值确定衬度大小。衬度先随厚度增加而增大，以后又再下降。衬度达最大值时的厚度为 $t_x$：

$$t_x = \frac{\ln(\mu_1/\mu_2)}{\mu_1 - \mu_2} \tag{9-13}$$

在生物样品中，主要的化学组成基本恒定，吸收差异主要取决于密度的微小变化，因此有 $\mu_1/\mu_2$，在极限情况下有

$$t_x = 1/\mu \tag{9-14}$$

因此最优衬度

$$I_1/I_0 = I_2/I_0 = 1/e \tag{9-15}$$

可以从线性吸收系数求出对应的最佳厚度。

当两个包含物被包埋在吸收系数为 $\mu_m$ 的介质中时，获得最佳衬度(不是指包含物与介质之间)的条件为：

$$t_x' = \frac{\ln\{(\mu_1 - \mu_m)/(\mu_2 - \mu_m)\}}{\mu_1 - \mu_2} \approx \frac{1}{\mu_1 - \mu_m} \tag{9-16}$$

可见最优厚度与介质的吸收系数有关。

如果样品厚度是给定的，对于某一特定波长，可求得最佳衬度。由(9-6)式，$\tau/\rho = k\lambda^m Z^n$，令 $\tau = \mu = 1/t$，则

$$\lambda = (k\, Z^n \rho t)^{-1/m} \tag{9-17}$$

当考虑混合物或化合物时，必须用质量吸收系数的综合值

$$(\mu/\rho)_c = \sum_{k=1}^{n} a_k(\mu/\rho)_k/100 \tag{9-18}$$

其中 $n$ 是元素的个数，$(\mu/\rho)_k$ 是第 $k$ 个元素的质量吸收系数，$a_k$ 是重量百分数。若 $m_k$ 为第 $k$ 个元素的单位面积的质量，则

$$I_1 = I_0\exp\Big(-\sum_{k=1}^{n}(\mu/\rho)_k m_k\Big) \tag{9-19}$$

2. 软 X 射线接触显微成像中的几何模糊(geometric blurring)问题

在软 X 射线接触显微成像过程中，由于半影现象造成几何模糊效应。除记录介质中的

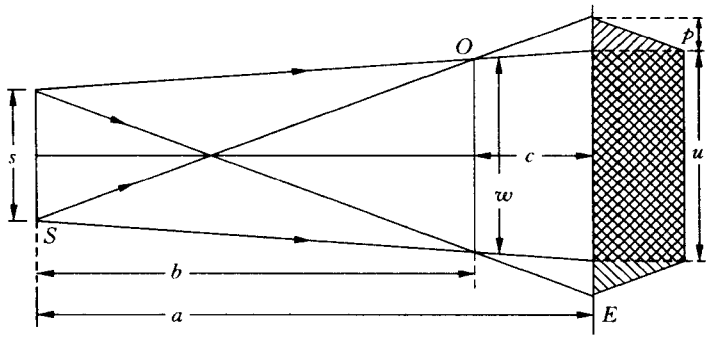
感光颗粒大小之外，几何模糊是限制分辨率的最重要的一个因素。

假设 X 射线源 $S$ 的宽度为 $s$，物体 $O$ 的宽度为 $w$，成像在感光介质 $E$ 上，$E$ 与 $S$ 的距离为 $a$（见图 9-8），接触法中样品必须尽可能贴近记录介质。为方便阅读，图 9-8 中 $O$ 与 $E$ 之间距离 $c$ 画得夸张一些。本影宽度 $u$，半影宽度 $p$，在此宽度中照度以线性方式升高到背景的强度。由图可知

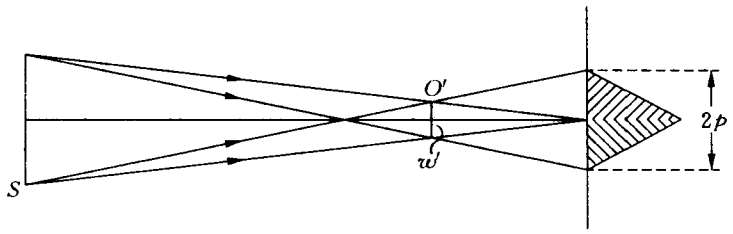
$$u = \frac{aw - cs}{a - c} \tag{9-20}$$

$$p = \frac{cs}{a - c} \tag{9-21}$$

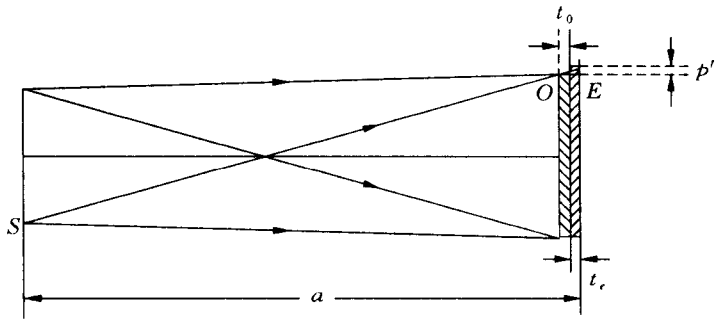
若 $s/a \geqslant w/c$，即在 $E$ 上源的张角大于物体的，则本影为零。如果源太大，物体的细节 $w$ 太小，便会出现上述情况。物体外缘不可能完美地绝对清晰，(9-21)式中 $c$ 及 $s$ 不会等于零，所




(a) 物体 $O$ 大于源 $S$




(b) 临界宽度 $w'$ 的物体，产生零宽度本影




(c) 厚度为 $t_0$ 的物体与厚度为 $t_e$ 的感光层接触

图 9-8　本影（宽度 $u$）及半影（宽度 $p$）的形成

以半影宽度不会消失。显然若令物体移近 $E$，而使 X 射线源离得更远，从而可以减小半阴宽度。但是源的远离又会使强度按平方律下降。物体移近感光层也只能做到与感光层接触为止，见图 9-8。实际上物体与感光层分别有一厚度 $t_0$ 及 $t_e$。因此物体的近源侧表面上的一个特征若结像于感光层的背面，这时半影宽度为：

$$p' = \frac{(t_0 + t_e)s}{a - (t_0 + t_e)} \approx \frac{(t_0 + t_e)s}{a} \tag{9-22}$$

在软 X 射线接触显微成像术中可用半影宽度量度图像分辨率。若设 $p'$ 等于欲分辨的物体的最小尺寸 $w_m$，则有

$$s/a = w_m/(t_0 + t_e) \tag{9-23}$$

例如，样品厚 10μm，直接与厚度为 15μm 的感光层接触，欲得 0.5μm 的分辨率，则 $s/a$ 应小于 1/50(约 1°)。若源宽 2mm，则距离 $a$ 应为 10cm。

前述为减小半影宽度而增大源距又降低了强度的矛盾，可在以同步辐射或 X 射线激光器为光源的实验中得以解决。以同步辐射为例，软 X 射线的亮度高达 $10^{19}\text{ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{mrad}^{-2}\cdot(0.1\%\text{BW})^{-1}$ 以上，而且光束具有高度的准直性。在每一瞬间同步辐射的发射呈一个很窄的锥状，锥的张角 $\Psi$ 与电子的能量 $E$ 成反比：

$$\Psi(\text{mrad}) = 0.511/E(\text{GeV}) \tag{9-24}$$

若 $E = 2.2\text{GeV}$，则

$$\Psi = 0.23\text{mrad}$$

因此在以同步辐射为光源的软 X 射线接触显微成像实验中，照射样品的 X 射线束亮度很大而同时射束的扩散角又很小，可以有效地减小成像中的几何模糊效应。

3. SXCM 中的光刻胶

软 X 射线接触显微成像术的图像质量在很大程度上依赖于恰当地选择感光材料以及正确的后期处理。由于样品紧贴在感光层上，经 X 射线曝光后显影成像，图像放大倍数为 1(见图 9-9)，成像过程中不需要 X 射线光学元件(见图 9-10)。前文曾提到这项技术一直可以追溯到 1913 年，但是直至 20 世纪 70 年代后期情况才出现了根本的变化。高亮度的同步辐射光源及高分辨的光刻胶代替了传统的 X 射线管及 X 射线照相底片。光刻胶是一种塑料，如常用的 X 射线光刻胶聚甲基丙烯酸甲脂(polymethylmethacrylate 简称 PMMA)，化学式为 $[-CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-]_n$，样品贴在光刻胶上经 X 射线照射，光子透过样品射入光刻胶，激发次级电子而破坏聚合物中的化学键。移走样品后，光刻胶可以用“显影”溶剂甲基异丁基酮 $[CH_3COC_4H_9]$ 及异丙醇将被辐射破坏的分子量较小的那部分 PMMA 溶解。获得与光刻胶层面垂直方向上凹凸起伏的图形复制片。其蚀刻深度与曝光程度成比例，它代表样品的吸收沿光刻胶垂直方向的积分。然后光刻胶用电子显微镜或原子力显微镜进行观察，从而获得原始的生物样品的放大图像。与照相胶片比较，光刻胶的灵敏度约低 4 个数量级，但是分辨率约提高 2 个数量级。这类比较新型的软 X 射线接触显微成像术的终极分辨率决定于光刻胶中次级电子的平均自由路程以及光刻胶本身的结构。理论上最终分辨率可达 5nm。在生物学研究方面，曾有优于 10nm 分辨率的报告，但比较典型的分辨率为 70nm。

## 四、活细胞成像中的几个问题

1. X 射线能量密度与 SXCM 的高分辨率

各种 X 射线显微术中，其图像的分辨率均受散粒噪声的限制。在接触、扫描及透射式 X 射线显微术中，X 射线图像是通过测量样品的透射率而建立起来的。若有一个检测器，其检测效率为 $\eta_D$，样品中目标区的透射率为 $T_2$，背景区域的透射率为 $T_1$，为了将目标区与背景分开，从这两个区域中检测到的光子数的差值应大于光子数的统计涨落。若我们可以允许有百分之几的观察误差，则要求

$$T_1\eta_D N - T_2\eta_D N > 2\sqrt{T_1\eta_D N} + 2\sqrt{T_2\eta_D N} \tag{9-25}$$

$N$ 是每个分辨单元样品上的平均光子数，故要求检测的光子数为：

$$T_1\eta_D N = 4/\left(1 - \sqrt{T_2/T_1}\right)^2 \tag{9-26}$$

在 X 射线显微术中，当分辨单元的直径为 $\delta$ 时，分辨单元的厚度约为 $\delta$。当 $\delta$ 足够小时

$$T_2/T_1 \approx 1 - \mu\delta \tag{9-27}$$

$\mu$ 是样品的吸收系数，因此，要求投射在样品上的 X 射线的能量密度为 $E_X$

$$E_X = Nh\nu/\delta^2 \approx 16h\nu/\delta^4\mu^2 T_1\eta_D \tag{9-28}$$

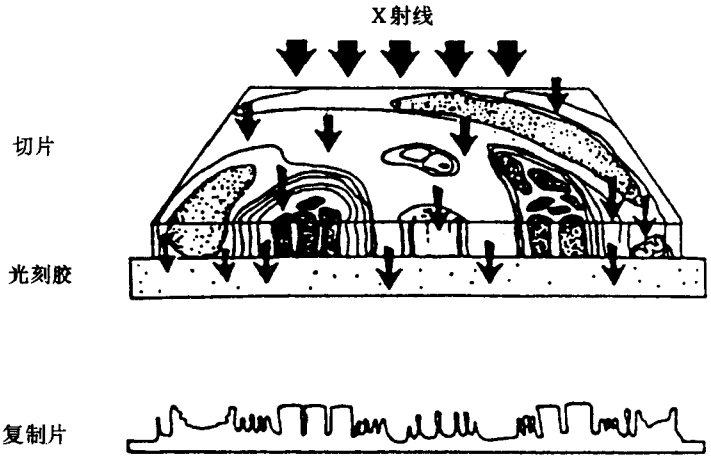



图 9-9　模式图表示神经的纤维束切片置于光刻胶薄层上。入射 X 射线被切片中密度较高的结构区较强地吸收而切片中低密度部分让更多的 X 射线光子通过，使切片下面的光刻胶有更大深度的曝光。光刻胶经显影处理后，呈现出与样品结构形态对应的复型图。其中突起较高的部分与样品中吸收较强的区域对应，凹下较深的部位对应着样品中 X 射线透射率较高的结构

（引自 Panessa-Warren and Warren. Annals of the New York Academy of Science, 1980, 342:350～367）

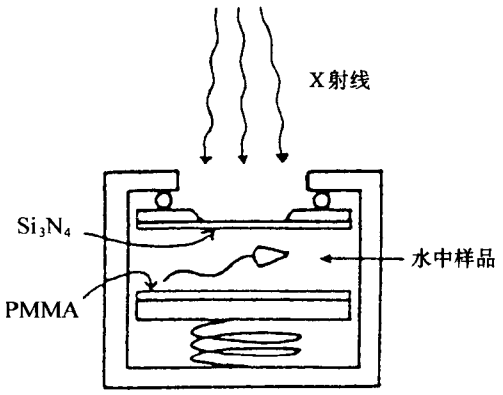



图 9-10 厚 0.1μm 的 $Si_3N_4$ 薄膜作 X 射线窗片，样品室内部为 1atm (1atm = 101.325kPa) 的样品环境，室外为真空。$Si_3N_4$ 薄膜能维持上述室内外之间的压强差。PMMA 薄层的厚度为 0.5μm，置于一硅薄片上。$Si_3N_4$ 薄膜与光刻胶之间的距离为 3μm

(引自 Tomie T, et al. Science, 1991, 252:691～693)

$h\nu$ 是光子能量，对于透射式及接触型软 X 射线显微术，$\eta_D$ 约为 10%，扫描型的 $\eta_D$ 约为百分之几十。若观察生物样品要求 50nm 的分辨率，用 3nm 波长的 X 射线，当 $\eta_D = 10\%$，$T_1 = 100\%$ 时，X 射线曝光的能量密度为 25mJ·cm$^{-2}$。由上式可见，对 X 射线能量密度的要求随分辨率倒数的 4 次方增加。

当一个样品暴露在能量面密度为 100mJ·cm$^{-2}$的 X 射线下时，样品吸收的能量为 500J·g$^{-1}$，它相当于 $5 \times 10^5$Gy。生物损伤的阈值约为几个 Gy。因此观察生物样品时若要求分辨率为 30nm，样品接收的 X 射线为损伤阈值 $10^5$ 倍，这时活的样品已没有存活的可能。若以结构破坏而言，可以允许大一些的剂量。如 $10^3$Gy 至 $10^4$Gy，即使这个破坏阈值，也比高分辨成像所要求的 X 射线剂量小许多。所以获得活的生物样品的图像，闪光曝光是必不可少的。由于生物样品中的一些结构的破坏改变需一定的时间，使用极快的闪光曝光，在结构破坏之前就将它记录下来。若仅考虑细胞的运动，毫秒数量级的脉冲宽度便足够了。但是如果考虑样品因受 X 射线照射加热而使样品膨胀，若要求分辨率 30nm，则闪光脉冲宽度应为几十个皮秒。

2. SXCM 中的细胞样品室

X 射线是在真空环境中产生的，我们需要一片很薄的 X 射线窗将样品保持在大气压强条件下。氮化硅 $Si_3N_4$ 是做 X 射线窗口的最好材料之一。200μm × 200μm × 0.1μm 的 $Si_3N_4$ 膜可支持 1 个大气压强差，它对“水窗”波长范围的 X 射线的透射率为 60%左右。为求得合适的透射率，样品室内的水层厚度应小于 5μm。

## 五、SXCM 图像的读出

综上所述，软 X 射线接触显微术能够以高分辨率为活的生物样品成像，图像记录在对 X 射线敏感的光刻胶上，胶的表面呈现为高低起伏的“地形图”。“地形图”上的深度与对应的样品区的 X 射线透射率呈正相关。反之“地形图”上越高的部位表示对应样品区有强烈的 X

射线吸收。由于光刻胶上的成像放大倍数为1，且理论分辨率极限约为5～10nm，因此"地形图"上的这些高低起伏细节必须用高分辨率的放大系统加以放大、显示与记录。这类放大系统包括激光共聚焦光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜及原子力显微镜。

若欲用透射式电子显微镜观察光刻胶上的X射线显微图像，须将光刻胶置于$Si_3N_4$薄窗片上，窗片厚度约100nm，允许一定的电子透过率。样品紧贴在这个光刻胶的上表面，经软X射线曝光及显影后，可直接供透射电镜观察，图像直观且易于辨认比较。另一种样品制备技术称为"复型复制法"，光刻胶薄层位于盖片上，经加样、曝光及显影后，在同光刻胶表面成一倾角的方向上真空喷镀金于成像表面上，然后在与表面垂直的方向上喷镀一层碳。形成碳-金-光刻胶三层体复型。将此三层体从盖玻片上取下，置于电镜样品栅网上，溶去光刻胶，获得碳-金双层体光刻胶表面复型，供透射电镜或扫描电子显微镜观察与记录图像。透射电子显微镜的分辨率一般为0.1～2nm，扫描电子显微镜的分辨约为10nm，它们可以满足10nm分辨率水准的观察要求。但是，如果用第一种方法制得的未金属化的光刻胶样品直接置于电镜中观察，由于电镜中电子束对样品的轰击，使样品受到损伤而出现人为产物。第二种方法用了金属化的光刻胶表面复型，虽然可以降低因电子轰击引起的损伤作用，但由于在金属化的处理过程中，每个光刻胶样品只能做一个金属化的表面复型，倘若这个光刻胶样品显影不足，就无法做进一步显影加以弥补。运用原子力显微镜放大、观察并记录光刻胶表面的X射线图像，可以避免上述两个电镜技术中的缺点。

原子力显微镜的基本工作原理是相当简明的(见图9-11)。人们早就知道利用针尖探针可以研究样品上局域的物理性质，如以探针扫描样品表面，便能获得这个表面给定物理性质的测绘图。1981年扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope，STM)的报告发表，扫描探针显微镜的思想取得了重大突破。STM能以原子分辨率成像。STM的成功激起一场发展扫描探针显微镜的高潮，以致出现SXM这样一个缩写。其中X代表诸如隧道(tunnel)、力、近场光学(near field optical)及热等等。在SXM家族中最突出的成员是1986年由Binnig，Quate和Gerker引入的扫描力显微镜(scanning force microscope，SFM)，亦称原子力显微镜(atomic force microscope，AFM)。实验与理论分析指出，两个物体之间的距离如果非常接近时，它们之间会出现一系列的各种相互作用，这些作用依赖于这两个物体的性质。例如范德瓦耳斯力总是存在的，它可感于几十纳米距离范围之内，金属粘附力(metallic adhension)仅在两个表面相距不到几个埃时才作用。在原子力显微镜中，这两个物体之一就是样品，另一个是探针针头。这个探针被装在一个弹簧系统上，这个弹簧系统常常取为方形或三角形的横梁形式。在扫描装置驱动下，令针尖对样品表面扫描。在针尖与样品表面距离甚近的条件下，根据两者原子之间的作用力，弹簧系统发生偏转，这种偏转可以被作为针尖侧向位移的函数而显示出来。借助一定的反馈控制系统，探针针尖可以跟踪恒力轨迹。利用范德瓦耳斯力及接触拒斥力，可显示样品表面的拓扑图。所以，由AFM横梁上的探针针尖对SXCM光刻胶表面高低起伏的"地形图"进行扫描，由于光刻胶表面原子与探针针尖原子间的作用力引起横梁偏转，当偏转信号与被扫表面特征高度成比例时，便可获得光刻胶表面的高分辨率的三维拓扑图。Tomie等人于1991年首先报导了用AFM考察SXCM记录在光刻胶上的细胞显微图像。用原子力显微镜读出SXCM光刻胶上的显微图像是SXCM技术的一大进步。

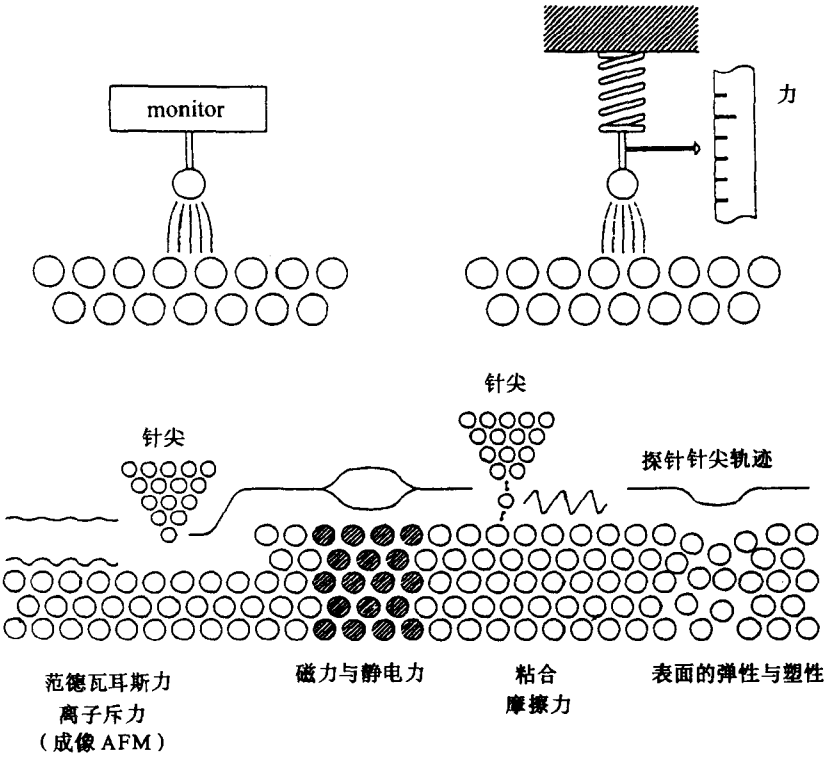



图 9-11 原子力显微镜的原理。原子力显微镜中响应的性质是样品与探针针尖之间相互作用力。针尖可以跟踪恒力轨迹，范德瓦尔斯力及接触拒斥力一般揭示样品的拓扑图。磁力及静电力导致附加的吸引或排斥，吸附与结合力在摩擦中发生作用，会引起针尖的原子尺度的粘滑行为，样品的弹性与塑性性质可用压痕实验研究

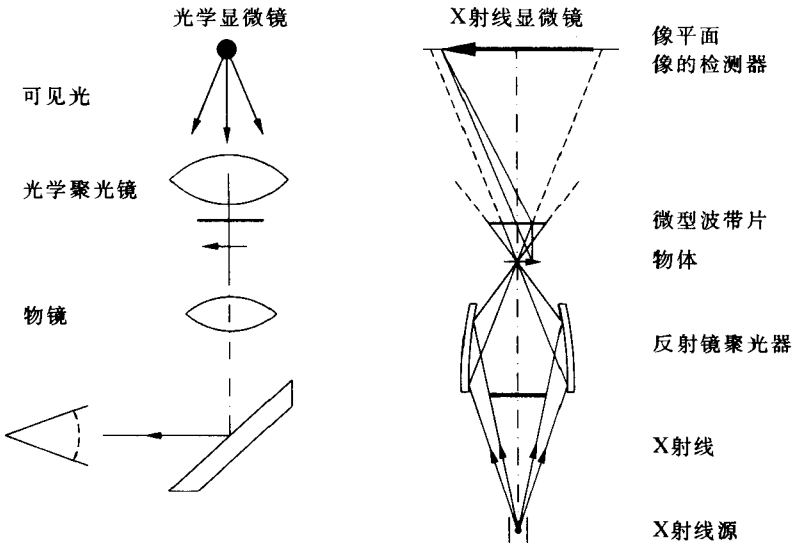
## 第四节 透射式 X 射线显微镜[8~13]

### 一、Göttingen 透射式 X 射线显微镜

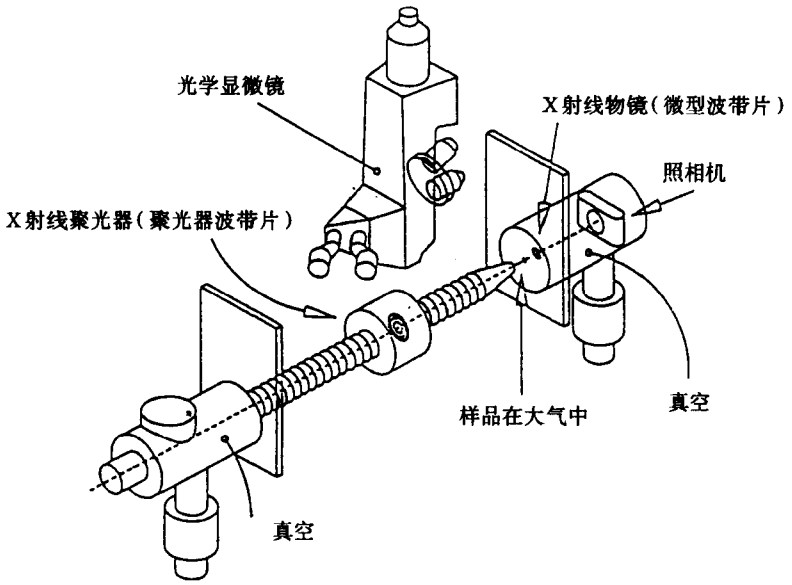
透射式 X 射线显微镜模拟透射式光学显微镜，与光镜中的聚光镜及物镜相对应，在软 X 射线显微镜中，用聚光镜波带片会聚 X 射线，以此照明物体，通过物镜波带片形成物体对 X 射线吸收分布的放大图像或相衬图像。波带片有聚光作用，它的聚光规律与透镜的成像规律相似，见(9-31)式。X 射线显微镜中的聚光镜波带片也可以用 X 射线反射镜聚光代替。见图 9-12。大部分透射式软 X 射线显微镜都利用同步辐射 X 射线，尤其是波荡器辐射。这种辐射的亮度高，射束的准直性好，并且波长可调。图 9-12(b)表示 Göttingen 软 X 射线成像显微镜的装置原理图。

多色 X 射线通过一片薄窗进入显微镜。薄窗片是厚 0.5μm 的聚酰亚胺，窗片的两面均覆有厚 25nm 的铬层，铬镀层用于阻止可见光进入显微镜。这块窗片把束线的超高真空与显

微镜中适度真空隔开。然后X射线投射至聚光器波带片上，聚光器波带片的直径为9mm，辐射来自相距15m处的源点，聚光器波带片的直径与此同步辐射光束的垂直宽度匹配。聚光器波带片的焦距 $f = 201\text{mm}(\lambda = 2.4\text{nm})$。光源经会聚缩小后成像于像距204mm处，缩减因子为73。样品室物平面视场直径20μm，位于距聚光器波带片204mm处，所以在物平面视场中选得辐射源点的单色像。聚光器波带片与物平面视场一起构成一个线性单色器，其光谱分辨率 $\lambda/\Delta\lambda \approx 250$。聚光器波带片中央不透光，阻断零级辐射，从而防止图像衬度降低。微型波带片（$f = 1.3\text{mm}$，$\lambda = 2.4\text{nm}$，$\phi = 55.6\mu\text{m}$）形成一个放大的像，它可以由照相记录




(a) 透射式X射线显微镜的原理




(b) 主要部分的安排

图 9-12　Göttingen 透射式X射线显微镜

或投射至 X 射线显微图像的检测器上，以便直接观察图像。

目前，软 X 射线成像显微镜中流行的成像元件是菲涅耳波带片。相当长的一段时间内，波带片有点像一个有趣的物理玩具，用于显示菲涅耳衍射。它可以作为一个简单的模型帮助理解全息图。近年来发现它还可用于 X 射线显微镜，波带片变得显要起来了。下面一节叙述波带片的一些基本特性。

## 二、波带片特性简述

我们知道，远紫外以及 X 射线波段的电磁波与物质之间的相互作用十分微弱，很难仅一次便完成射束的有效反射。利用多元件结构的多次反射或衍射，可以提高效率。倘若来自全部子元件的小振幅以相同的相位相干地叠加，则可增加效率$\propto N^2$，$N$ 系子元件的个数。然而，为此必须以很高精度制造并装配这些子元件，且应放在相干光条件下工作，来自结构各部分的光程差必须小于波长，否则振幅会以随机相位叠加，这时效率增加$\propto N$。

现在考虑一个衍射结构，这个衍射结构把来自 $O$ 点发散的射线变换为聚焦至 I 点的会聚射线。这个结构代表一个成像系统，它把物点 $O$ 成像于像点 I 。有一种全息方法，通过记录上述会聚与发散球面波之间的干涉图，可产生一组共聚焦的椭球体，如图 9-13。图中每一条线代表干涉图中驻波图形的一个波节。可以把每一个波节看作一个反射镜，它产生完美的图像。当从一个反射镜转移到另一个反射镜时，源像之间的光程增加一个波长，这表示全部反射镜的贡献是同相位相加的。实际应用时不必制造全套椭球体，只要做一小段就可以了。例如图 9-13 中的单表面反射镜。在正入射时它的反射率很小。当以小掠射角入射时，反射率大一些，但是它的接收孔径很小，因此只能为很小的视野成像。多层结构增强反射率。多层光栅具有高光谱分辨率。在与椭球垂直的切面上可获得一组圆环，它由一个不透明的平面屏片上画出的一组同心透明环构成。这就是菲涅耳波带片的结构。当物体移至无穷远时，每个透明环区对焦点 $F$ 的贡献是同相位的。由图 9-14 可见，

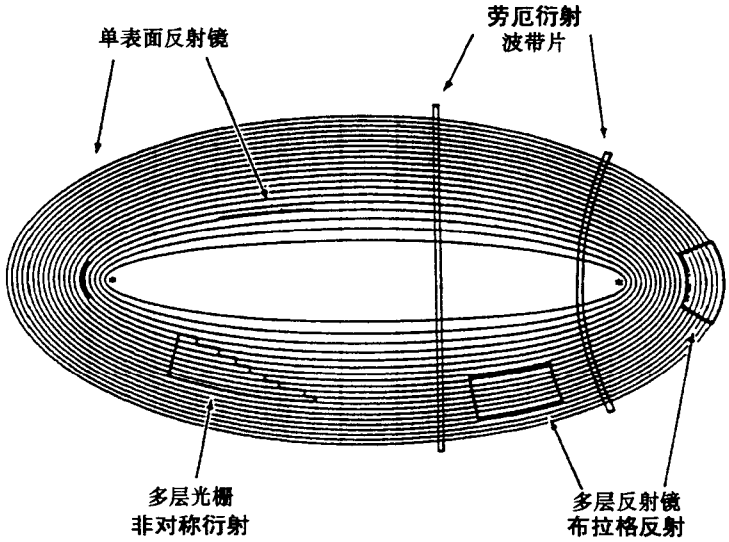



图 9-13 一组共焦椭球体的截面，这组椭球体将发自一个焦点的光线衍射成一个会聚至另一焦点的球面波。（这个体系是绕轴旋转对称的）

$$S_n = f + n\lambda \tag{9-29}$$

第 $n$ 个环区的半径 $r_n$ 为：

$$r_n^2 = 2nf\lambda + n^2\lambda^2 \tag{9-30}$$

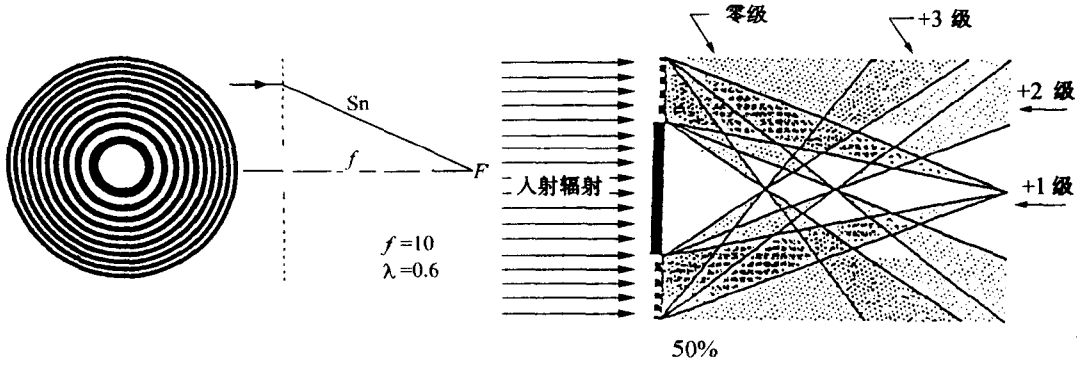
$n$ 指波带片的“周期”数或透明环个数，相邻的透明环之间有 360°的相移。图中每一暗环以及每一亮环被称为一个菲涅耳波带，而相邻两波带之间有 180°的相移。(9-30)式代表围绕焦点 $F$ 的一组共焦抛物线与屏面的交线。图 9-14 为这种波带片的模式图。实用波带片的焦距远大于波长 $\lambda$。如果(9-30)式中的第二项很小，只要 $n^2 < 2f/\lambda$ 且 $f\lambda$ 维持为常数，则在一段波长范围内，波带片类似薄透镜，能以各种放大倍数成像。若物距 $a$，像距 $b$，焦距为 $f$，则有下式：

$$1/a + 1/b = 1/f \tag{9-31}$$

与可见光区的普通透镜相比，波带片成像要求有比较严格的辐射的单色性。若要求波带片最外围波带区的最大相位误差小于 180°，则允许的光谱带宽为：

$$\Delta\lambda/\lambda < 1/2N \tag{9-32}$$

其中 $N$ 是波带数。




一个非阻挡的波带片　　中心阻挡波带片

(a)　　(b)

图 9-14　波带片原理图

波带片还有另外一些不同于薄透镜的特点，例如当相邻透光圆环的相位差为 $\pm 2\lambda$，$\pm 3\lambda$，$\pm 4\lambda$，…时，波带片各环在像点上的贡献也是同相位相加的。这些高次图像对应于焦距 $\pm f/1$，$f/3$，$\pm f/4$，…负号对应于负透镜在相应位置上的虚像。还有零级振幅，它未经衍射而通过波带片。

在相干辐射条件，衍射级次选为 1，波带片的横向分辨率约为其最窄波带的宽度：

$$\mathrm{FWHM} = \mathrm{d}r/m \tag{9-33}$$

其中 $\mathrm{d}r$ 是波带片最外缘最细环的宽度；$m$ 为衍射级次；FWHM 为最大值之一半处的全宽(full width at half maximum)，理想波带片的正负衍射级次的相对强度分别为：

$$I_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \tag{9-34}$$

$$I_m = \left(\frac{1}{m\pi}\right)^2 \quad m = \pm 1, \pm 3, \cdots \tag{9-35}$$

$I_0$ 属非衍射零级，$I_m$ 属衍射辐射。

波带片的横向分辨率常近似等于最细环的宽度，因此横向分辨率是由波带片的制造技术决定的。波带片的纵向分辨率依赖于波长。令波带片的横向分辨率为 $\delta x_{\min}$，犹如通常在成像系统中那样，纵向分辨率 $\delta L$ 与横向分辨率具有下述关系：

$$\frac{\delta L}{\lambda} = \left(\frac{\delta x_{\min}}{\lambda}\right)^2 \tag{9-36}$$

上式表明，若以波长为单位，纵向分辨率约为横向分辨率的平方。例如，若横向分辨率为 $4\lambda$，则纵向分辨率约为 $16\lambda$。波带片的这种比较低的深度分辨能力是 X 射线显微镜成像技术中需要改进的问题之一。

## 三、相衬 X 射线显微镜实验

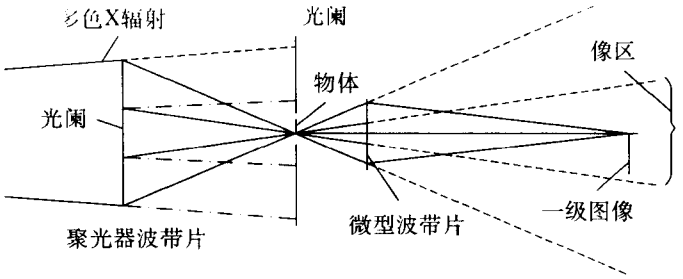
Frita Zernike 在光学显微镜中引入了相衬方法，用于为相位物体成像。相位物体系指这样一类物体，尤其是指自然界中的一些材料，它们并不明显地吸收光，但当光透过它们时，却会发生相位改变。就可见光的情况而言，普通窗玻璃便是一例。虽然玻璃透明，但其厚度往往不均匀。若入射为平面波，则通过这块玻片后就不再是平面波了。由于相位不同而振幅相同的波可以用具同一模的复振幅表示，故这类相位物体之透光行为可以用具恒定模的复透射函数 $f(x, y)$ 描述。虽然 X 射线波长范围内不存在纯的相位物体，但是相衬方法仍很有用，因为在这个波长范围内相移是软 X 射线与物质相互作用的主要过程。以蛋白或核酸样品为例，实验表明，在整个工作波长范围内以吸收为基础的 X 射线显微图像的衬度低于相衬图像的衬度。就生物样品来说，尤其在实验观察阶段仍需保持样品成活的情况下，衬度并不总是最重要的因素。样品所遭受到的辐射剂量却更显得重要。实验表明，在给定信噪比的条件下，在相衬图像成像过程中，样品受到的辐射剂量小于以吸收为基础（振幅衬度）成像时的辐射剂量。

下文介绍在 BESSY 储存环上完成的相衬 X 射线显微镜实验。相衬 X 射线显微镜的光路见图 9-15。聚光器波带片是一个储相位波带片 KZP7。有关参数如下：焦距 $f_{2.4\text{nm}} = 201.4\text{mm}$，波带数 $N = 4.2 \times 10^4$，直径 $= 9\text{mm}$。聚光器与一直径约为 $20\mu\text{m}$ 的单色器小孔构成一个线性单色器。在聚光器的前方（近光源一侧）装有一个环形孔径光阑。聚光器波带片中央有一个 4mm 直径的中央光阑。由此用于相衬成像的环的面积约为波带片有效面积的 40%。因此，在相衬方式中成像物体上受到的光子密度是振幅衬度方式中的 40%。

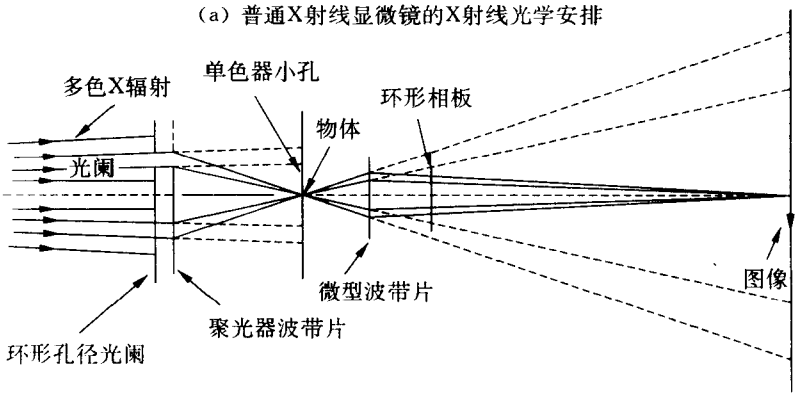
相衬物镜由一个微型波带片及位于此波带片背焦面附近的一个环形铜质相板组成。用于负相衬的物镜具有下列参数：物镜 MZP53，直径 $D = 55\mu\text{m}$，焦距 $f_{2.4\text{nm}} = 1221\mu\text{m}$，波带数 $n = 258$，最外缘波带宽度 $\mathrm{d}r_n = 53\text{nm}$，$\lambda = 2.4\text{nm}$ 时的绝对衍射效率 $E_a = 11\%$。环形相板：内径 $D_i = 33.8\mu\text{m}$，外径 $D_0 = 46.1\mu\text{m}$，铜层厚 $t = 460\text{nm}$。物镜 MZP30：直径 $D = 56\mu\text{m}$，焦距 $f_{2.4\text{nm}} = 701\mu\text{m}$，波带数 $n = 465$，最外缘波带宽度 $\mathrm{d}r_n = 30\text{nm}$，绝对衍射效率 $E_a = 5.9\%$，在 $\lambda = 2.4\text{nm}$ 时。环形相板：内径 $D_i = 19.4\mu\text{m}$，外径 $D_a = 26.5\mu\text{m}$，铜层厚度 $t = 460\text{nm}$。

相板的宽度与聚光器波带片前方的环形孔径匹配，所以物体的直接辐射通过环形相板。460nm 厚的铜质相板对 2.4nm 辐射的透射率是 7%，所以物体的直接辐射显著地被衰减了。

一般，相板的厚度是这样设计的，它使物体的直接辐射相移 $\pi/2$（正相衬）或 $3\pi/2$（负相衬）。




（a）普通X射线显微镜的X射线光学安排




（b）相衬 X 射线显微镜光路图

图 9-15　相衬 X 射线显微镜与普通透射式 X 射线显微镜的比较

假设物平面上有一个微小的物体，它使一部分入射辐射发生很小的相位超前 $\delta$，可以认为，这种具有很小相位超前的调制波系由未经扰动的入射波与一个新的相位超前 $\pi/2$ 的衍射波叠加的结果。与入射辐射相比较，这种衍射具有不同的空间结构，它在相板平面上分布宽广且呈复杂的衍射模式，所以大部分衍射波未和环形相板相遇。未经扰动的入射波在相板平面上只通过环形相板，相板令它发生 $\pi/2$ 的相位超前。这样环形相板使未经扰动的入射波与衍射波具有相同的位相。它们最终在图像的对应像点上发生叠加而使强度增加。

## 四、振幅衬度与相位衬度

当一物体置于电磁波的传播路径上，电磁波会发生振幅与相位的变化。由物体引起的 X 射线振幅改变导致像中的振幅衬度。在相衬显微镜中，以相干照明成像时，导致相位衬度。计算表明，在软 X 射线条件下，相位衬度超过振幅衬度。

物体对入射电磁波的这种作用可以用复折射率描述：

$$\tilde{n} = 1 - \delta - i\beta \tag{9-37}$$

上式中的实部及虚部可以与线性吸收系数 $\mu$ 及单位长度的相移 $\eta$ 联系起来

$$\mu = (4\pi/\lambda)\beta \tag{9-38}$$

$$\eta = (2\pi/\lambda)\delta \tag{9-39}$$

其中 $\lambda$ 是辐射的波长。$\delta$ 及 $\beta$ 可从原子散射因子 $f = f_1 + if_2$ 计算求得

$$\delta = (r_0\lambda^2/2\pi)N_A f_1$$

$$\beta = (r_0\lambda^2/2\pi)N_A f_2 \tag{9-40}$$

其中 $r_0$ 是经典电子半径，$N_A$ 是单位体积中原子的个数。若有一片厚度为 $t$ 的吸收物，其总的振幅透射率为 $\tilde{T}$：

$$\tilde{T} = e^{-i(2\pi/\lambda)\tilde{n}t} = e^{-i(2\pi/\lambda)t}T \tag{9-41}$$

其中

$$T = e^{-(2\pi/\lambda)\beta t}e^{i(2\pi/\lambda)\delta t} \tag{9-42}$$

可见它是两项的乘积，分别描述入射波在吸收物中振幅的吸收以及相对真空中传播的相移。

若有一均匀的物体 2，投射其上的平面波的复振幅为 $A_0$，透过物体，导致振幅变为 $A_2$。另一个小颗粒插入上述均匀介质中，小颗粒由另外一种材料组成。导致物体后方出现另外一种振幅分布，它由振幅 $A_2$ 及衍射波振幅 $A_d$ 给出。

$$A_1 = A_0e^{-(\mu_1/2)t}e^{i\eta_1 t} \tag{9-43}$$

没有颗粒时

$$A_2 = A_0e^{-(\mu_2/2)t}e^{i\eta_2 t} \tag{9-44}$$

这三个振幅之间的关系为

$$A_1 = A_2 + A_d \tag{9-45}$$

振幅 $A_0$、$A_1$、$A_2$ 与 $A_d$ 以及它们的相应的强度和光子数归之于物平面上的一块区域 $F$。像平面中的表达式 $A_1'$ 归于面积 $V^2F$，其中 $V$ 是放大倍数。振幅为 $A_2$ 的平面波会聚在一块相板上。相板的厚度为 $t_p$，振幅透射率为

$$T_p = e^{-(\mu_p/2)t_p}e^{i\eta_p t_p} \tag{9-46}$$

在像平面，振幅为：

$$A_2' = A_2T_p \tag{9-47}$$

在背焦面(像方焦平面)，振幅为 $A_d$ 的衍射波覆盖的面积远大于相板的面积，故 $A_1'$ 可以写成：

$$A_1' = A_2' + A_d' = A_2' + A_d = A_2' + (A_1 - A_2) \tag{9-48}$$

因为 $A_d = A_1 - A_2$，因此

$$A_1' = A_0(e^{-(\mu_2/2)t}e^{i\eta_2 t}e^{-(\mu_p/2)t_p}e^{i\eta_p t_p} + e^{-(\mu_1/2)t}e^{i\eta_1 t} - e^{-(\mu_2/2)t}e^{i\eta_2 t}) \tag{9-49}$$

小颗粒的图像的强度由下式给出：

$$I_1' = A_1'A_1^{*\prime} = A_0A_0^*\{e^{-\mu_2 t}(e^{-\mu_p t_p} + 1) + e^{-\mu_1 t} + 2e^{-(\mu_1/2)t}e^{-(\mu_2/2)t}e^{-(\mu_p/2)t_p}\cos[(\eta_1 - \eta_2)t - \eta_p t_p] - 2e^{-(\mu_1/2)t}e^{-(\mu_2/2)t}\cos[(\eta_1 - \eta_2)t] - 2e^{-\mu_2 t}e^{-(\mu_p/2)t_p}\cos(\eta_p t_p)\} \tag{9-50}$$

周围的图像的强度为：

$$I_2' = A_2'A_2^{*\prime} = A_0A_0^*e^{-\mu_2 t}e^{-\mu_p t_p} \tag{9-51}$$

图像的衬度 $K$ 可按下式计算：

$$K = (I_1' - I_2')/(I_1' + I_2') \tag{9-52}$$

正的相位衬度：相板令入射辐射的相位超前。

负的相位衬度：相板令入射辐射的相位迟后。

正的图像衬度：图像细节比周围亮。

负的图像衬度：图像细节比周围暗。

X射线折射率 $n - 1 = -10^{-7}$，$n < 1$，$\lambda/4$ 相板使相位超前，产生正的相位衬度。$3\lambda/4$ 相板可以获得负的相位衬度。实际上用于X射线的相板均伴有对X射线的吸收。由于 $\frac{3}{4}\lambda$ 相移需要更厚的相板，因此负相位衬度条件下比正相位衬度情况下有更大的吸收。

## 五、辐射剂量和基于相位衬度的X射线显微图像

对于生物样品的X射线显微镜实验，不仅图像衬度是很重要的，在给定信噪比条件下检测一个目标所必需的辐射剂量多大，甚至更见重要。

剂量由体积 $tF$ 所吸收的能量与目标的质量 $\rho tF$ 之比给出，其中 $\rho$ 是密度。为确定剂量，第一步是计算 $N_0$，它是在给定信噪比条件下产生一幅图像所必需的在 $F$ 中单位面积的光子数。如前文所述，欲对一个具有参数 $\mu_1$、$\eta_1$、$t$ 及 $F$ 的小颗粒成像，例如一蛋白颗粒，它出射 $N_1$ 个可检测的光子，这个小颗粒又被参数为 $\mu_2$，$\eta_2$，及 $t$ 的材料包围，例如水，它出射 $N_2$ 个可检测的光子。计算中假设在像平面上检测器的检测量子效率为100%，并且波带片的衍射效率亦为100%。

一般，被检测的光子数由下式给出：

$$N' = kI'$$

其中 $k$ 是比例常数。信噪比($S/N$)由下式给出：

$$\frac{S}{N} = \frac{N_1 - N_2}{\sqrt{N_1 + N_2}} = \frac{kI_1' - kI_2'}{\sqrt{kI_1' + kI_2'}} \tag{9-53}$$

$$\left(\frac{S}{N}\right)^2 = k\frac{(I_1' - I_2')^2}{I_1' + I_2'} = \frac{N_2'}{I_2'}\frac{(I_1' - I_2')^2}{I_1' + I_2'} \tag{9-54}$$

然而，由于

$$N_2' = N_0 e^{-\mu_2 t} e^{-\mu_\rho t_\rho} \tag{9-55}$$

故有

$$N_0 = \left(\frac{S}{N}\right)^2 e^{\mu_2 t} e^{\mu_\rho t_\rho} \frac{I_2'(I_1' + I_2')}{(I_1' - I_2')^2} \tag{9-56}$$

被小颗粒吸收的能量为：

$$E = (N_0 - N_1)\frac{hc}{\lambda} = N_0(1 - e^{-\mu_1 t})\frac{hc}{\lambda} \tag{9-57}$$

剂量 $D$ 为：

$$D = \frac{E}{\rho tF} = \left(\frac{S}{N}\right)^2 \frac{hc}{\lambda \rho tF} e^{\mu_2 t} e^{\mu_\rho t_\rho}(1 - e^{-\mu_1 t})\frac{I_2'(I_1' + I_2')}{(I_1' - I_2')^2} \tag{9-58}$$

根据上述公式，计算水中一个 50nm 的蛋白结构及一个 50nm 的核酸结构的图像衬度与剂量，计算中令信噪比为 3，$t_p = 0$。图 9-16 表示一蛋白结构在水中的总衬度，以镍相板获得负的相位衬度。与振幅衬度相比，以负相位衬度为基础的总衬度在几乎全部波长范围内，都比振幅衬度更高一些。图 9-17 表示水中一个核酸结构，基于正的相位衬度的总衬度在几乎全部波长范围内，都大于振幅衬度。图 9-18 表示欲对水中一个 50nm 蛋白结构成像，比较以负相位衬度为基础的相衬方法及振幅衬度方法两者所需施加至目标上的辐射剂量。图 9-19 表示水中核酸结构的有关情形。由图 9-18 及图 9-19 可见，对于大部分波长而言，相衬方法中的剂量比振幅衬度方法中所需剂量低许多。尤其值得注意的是在短波区剂量维持基本恒定。这表明相位衬度将能使 X 射线显微术扩展至比 2.2nm 更短的波长范围。

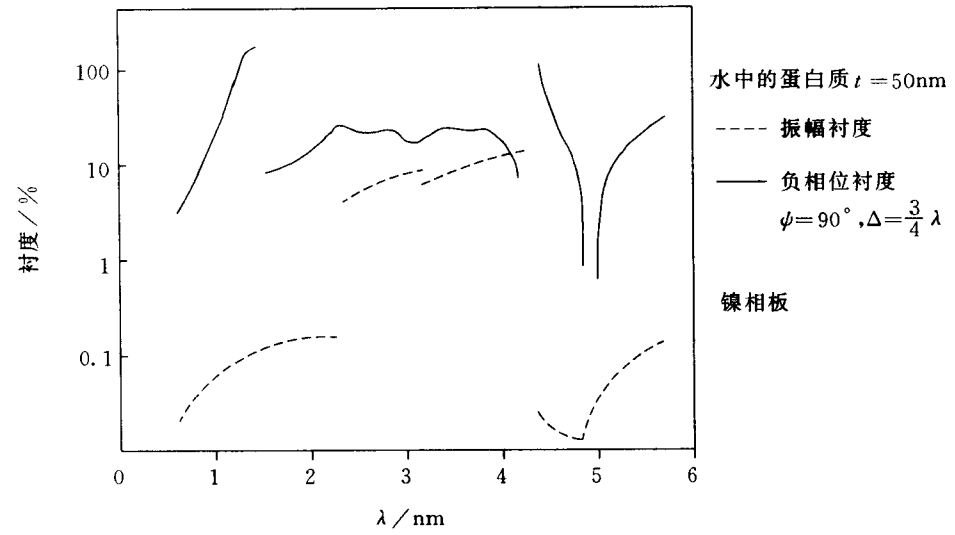



图 9-16 水中的一个蛋白结构，振幅衬度和以负相衬为基础的总衬度与波长的关系

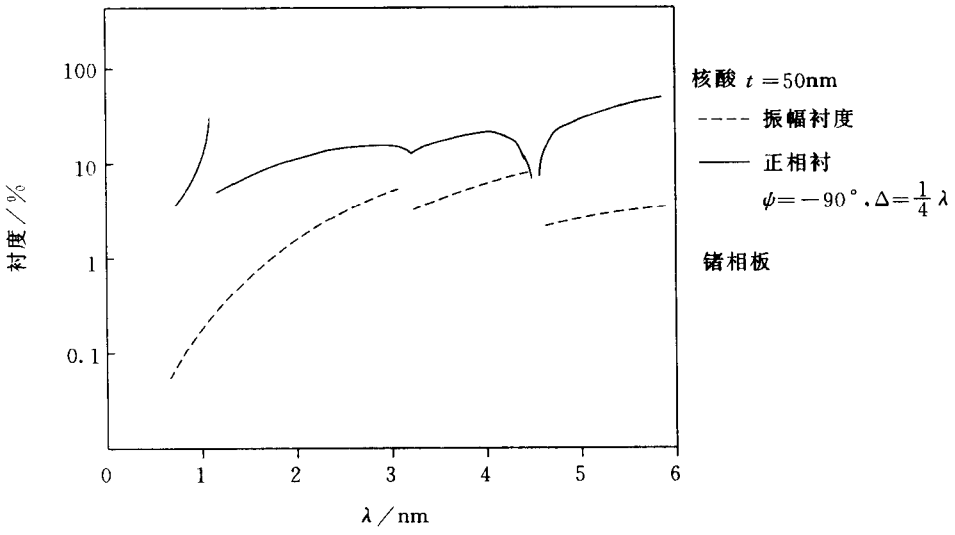



图 9-17 水中的一个核酸结构的振幅衬度和以正相衬为基础的总衬度与波长的关系

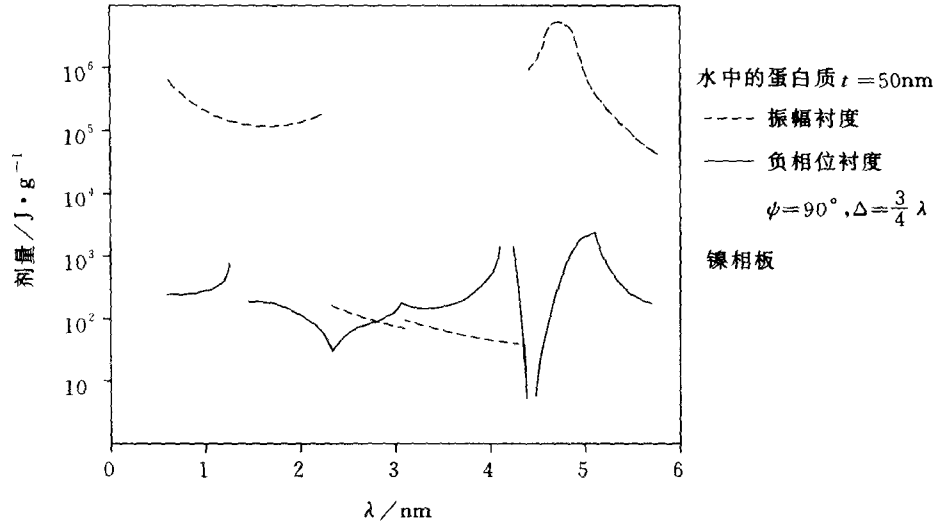



图 9-18　据图 9-16，为水中一蛋白结构成像所必须的剂量，信噪比为 3

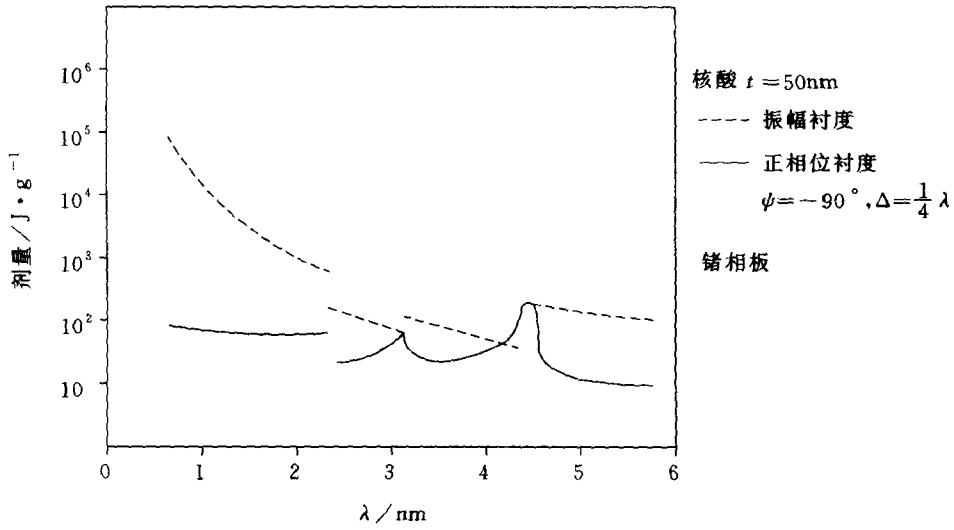



图 9-19　据图 9-17，水中一核酸结构成像所必需的剂量

## 六、透射式X射线显微镜的图像显示

透射式X射线显微镜具有实时成像能力，这是SXCM及STXM所不及的。虽然TXM的图像可以用对X射线敏感的感光胶片记录，也能用微通道板(microchannel plate，MCP)处理，但为获得实时的记录及显示效果，必须采用具有实时检测能力的装置。X射线CCD视频摄像技术是目前较好的一种选择。

法国Grenoble Cedex欧洲同步辐射设施(European Synchrotron Radiation Facility，ESRF)的Andreas K及Christian R发展了一种高空间分辨能力的X射线CCD视频摄像

技术。

由 A. Koch 等研制的 X 射线显微图像检测系统包括下列主要器件：①一个荧光屏，它把 X 射线图像转变为可见光图像，荧屏厚度为 5μm 且有很好的空间分辨率；②一个可见光物镜；③一台 CCD 视频摄像机。图 9-20 表示这个装置的原理图。摄像机借助 12μm 厚的覆铝聚脂膜防止环境周围光线的干扰，这种薄膜对 X 射线（直至 2keV）是透明的。而对可见光却不透明，在防辐射硬铅玻璃板上淀积一荧光屏（$Gd_2O_2S:Tb$）。铅玻璃板保护其后面各部件免遭 X 射线的损伤作用。来自 TXM 的 X 射线显微图像投射在荧屏上，荧屏上的可见光图像经物镜放大后再投射至 CCD 上。摄像机由一台微型计算机及帧接收机控制，并辅以简单的常规图像处理。

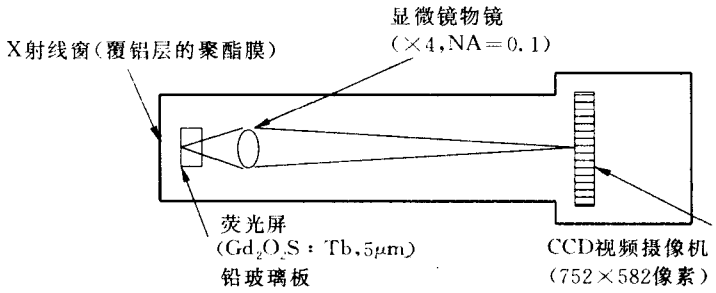



图 9-20 X 射线视频摄像机原理图

（引自 Andreas Koch and Christian Riekel. Rev Sci Instrum, 1996,67(5):1737～1740）

这个摄像系统的 X 射线能量的最佳工作范围是 5～15keV，相应的最佳量子检测效率（detective quantum efficiency, DQE）达 10%。DQE 描述由检测器引入的噪声的大小，其定义为：

$$\mathrm{DQE}=\frac{\mathrm{SNR}_{out}^2}{\mathrm{SNR}_{in}^2} \tag{9-59}$$

系统的 DQE 主要受制于荧光膜对 X 射线的吸收。系统的空间分辨率可用线扩展函数描述。实验测得的线扩展函数的 FWHM 为 10μm，在粉末淀积荧屏的条件下，线扩展函数的宽度与 X 射线-可见光变换荧光层的厚度成正比。处理弱信号（很暗的图像）时，可以用帧累加的方式进行。如果 CCD 的像素大小为 30μm，光学放大倍数 $M=30$，则分辨率约 1μm。若 $M=0.3$，则分辨率应为 100μm。像素较大有利于光收集，从而有利于提高 DQE。当空间分辨率在 30μm 以上时，可以考虑在光学系统中引入光纤及影像增强器，以助提高 DQE。

DQE 与分辨率之间的关系主要受下列几个参数影响：X 射线光子的能量（$E$）、荧光屏的厚度（$t$）、荧屏荧光材料的原子序数（$Z$）、发射的可见光的波长（$\lambda$）、光学系统的放大倍数（$M$）以及 CCD 象素大小（$P$）。若仅是散粒噪声限制检测器运作，则 DQE 可有下述近似关系：

$$\mathrm{DQE}\approx\frac{\eta_{abs}}{1+\dfrac{1+1/\eta_{v/e}}{\eta_{col}\eta_{x/v}}}\approx\frac{\eta_{abs}}{1+\dfrac{10^3}{E}(1+3\times10^4R)^2}\approx\eta_{abs}\propto\frac{Z^3}{E^3}R \tag{9-60}$$

（$R<10\mu\mathrm{m}$，$E>5\mathrm{keV}$）

其中 $\eta_{abs}=\eta_{abs}(E, Z, t)$ 表示荧屏对 X 射线的吸收效率，$\eta_{X/\nu}=\eta_{X/\nu}(E, \lambda)$ 为荧屏将 X 射线变换为可见光的转换效率，$\eta_{col}=\eta_{col}(M_p)$ 为光学系统的光采集效率，$\eta_{\nu/e}=\eta_{\nu/e}(\lambda)$ 为 CCD 的量子效率。上式简化中进一步假定荧屏分辨率 $R$ 等于其厚度 $t$，$\lambda=550\text{nm}$，光学系统的相对孔径等于 1，CCD 的像素大小为 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$。

若光子能量范围为 5～20keV，系统分辨率极限值 1μm，DQE = 1% ～ 10%。在强度或曝光时间足够的条件下，这样的 DQE 已比得上 X 射线胶片。问题是这种粉末淀积法的荧屏分辨率为 5～10μm，为获得比这个数值更小的分辨率，可能需用蒸发或外延的方法。

## 第五节　扫描透射式 X 射线显微镜[14~16, 19]

### 一、简　史

早年提出扫描 X 射线显微镜方案，其主要目的是想避免 X 射线光学系统的许多困难。1953 年 H. H. Pattee 首先发表这个设想。20 世纪 70 年代 P. Horowitz 与 J. A. Howell 建成第一台扫描 X 射线显微镜，并且首次在系统中引入了同步辐射光源。

从第三节及第四节中可见，软 X 射线接触显微成像及波带片显微成像术都要求物平面视野各点同时接受 X 射线照射。在扫描显微成像方案中，物平面视野各点按照一定格式依次逐个接受 X 射线微束照射。从各点出射的 X 射线直接投射到 X 射线接收器，如高效正比计数器。由正比计数器输出的电信号经电子装置处理后输入显示系统。显示屏上的光点扫描与物平面上的 X 射线微束扫描是同步的。这样便可以在显示屏上展现物平面视野中与出射 X 射线强度相关的物理量的二维分布图像。显然，物平面上 X 射线微束扫描的尺度与显示屏图像光栅扫描尺度之间的比例关系，确定显微成像的放大倍数。这个比例关系可由电子学方法控制。上述图像信号也可以按帧存入计算机的图像存储器。当需要重现一幅图像或对这幅图像作较长时间的观察时，可读出图像存储器中的信号，供显示系统重现图像，而物体不必为再现图像而接受 X 射线微束的重复扫描。

### 二、STXM 装 置

图 9-21 系扫描透射式 X 射线显微镜的示意图。从同步辐射 X 射线源引出的射束，经单色仪分光，获得波长与现场波带片匹配的单色 X 射线束。射束经准直小孔投射到聚焦波带片上。准直小孔用于准直射束，同时这个小孔亦作为供波带片聚焦的“光源”。聚焦所得的小孔像位于真空室薄窗片的大气环境一侧，所以样品可以放在真空室的外边。波带片以准直小孔为光源，将准直的 X 射线束聚焦成衍射所允许的尽可能小的束斑，为消除非衍射辐射（零阶），在波带片与样品之间再插入一个准直小孔，即级次选择光阑，用于级次选择，如图 9-21 所示。

由波带片聚焦形成的 X 射线微束斑落在供扫描成像的物体上。如果令束斑静止，则令样品相对于这个极为微小的束斑作机械扫描运动。样品被置于一个二维机械扫描台上，扫描

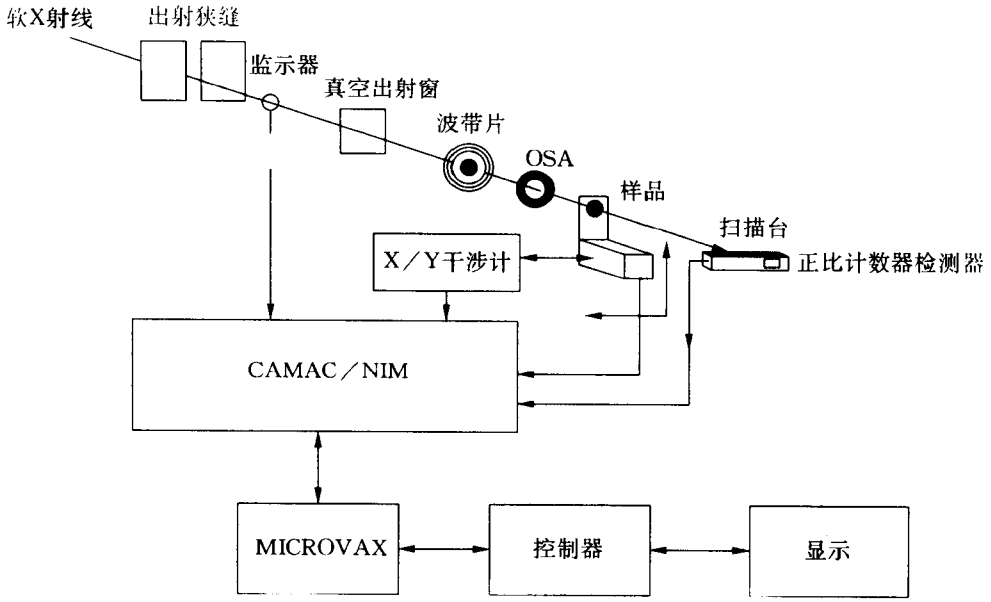



图 9-21 扫描透射式 X 射线显微镜的原理图

台由压电电机驱动，最小步距可达 5nm。从样品出射的 X 射线直接投射至正比计数器，正比计数器的探测效率在 50%以上。探测器输出信号数据的采集必须与样品扫描同步控制。在扫描透射式 X 射线显微镜中，不要求探测器具有空间分辨能力。另外，再用一个探测器获取入射 X 射线束的强度信号，这个探测器可以是光敏二极管。入射光束强度信号的数据可参与同出射光束强度信号的比较与运算，从而将物体对 X 射线的吸收（吸光度）映射至图像灰度。另一方面，如需建立高分辨图像，成像时间增加，入射 X 射线的强度会随时间而有显著变化。利用入射光束的强度信号作参比，可有效地稳定图像信号。这一点对于图像的定量分析尤为重要。

显而易见，上述装置中波带片是整个系统的关键元件。因为扫描透射式 X 射线显微镜的成像分辨率依赖于由波带片聚焦在物平面上的 X 射线束斑的大小。按照瑞利判据，波带片成像的衍射极限分辨率为：

$$\delta_1 = 1.22\Delta r \tag{9-61}$$

式中 $\Delta r$ 是波带片最外围的一个环的宽度，所以波带片成像的分辨率由其最外层环的宽度决定。据 1995 年发表的数据，在 NSLS 的软 X 射线透射扫描显微镜上实现了 50nm 的空间分辨率。

## 三、成像的时间及对 X 射线源的要求

欲使扫描透射式 X 射线显微镜的图像具有高空间分辨率及高信噪比，并较快地完成扫描成像过程，必须要求一个高光谱亮度（spectral brlliance）的 X 射线源。为让波带片将 X 射线束聚焦成一个接近理论极限的最小束斑，X 射线必须分别满足空间及时间上的相干要求：

$$s^2\theta_{zp}^2 \leqslant \lambda^2 \tag{9-62}$$

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} \approx N \tag{9-63}$$

式中 $s$ 系 X 射线源的大小，$\theta_{zp}$是波带片对源的张角，$N$ 是波带片的波带数，$\lambda$ 是波长。

令成像时间为 $\tau$。$\tau$ 是下列各物理量的函数：要求检测的光子总数 $\rho$，源的光谱亮度 $B$，$k = s^2\theta^2$ 以及光学系统的效率 $\varepsilon$。成像时间与这些物理量之间具有下列关系：

$$\tau = \rho/(k \times \varepsilon \times B) \tag{9-64}$$

扫描显微镜装置的总效率可以用计数器检测到的光子数所占原初的输入系统光子总数的份额来度量。表 9-7 列出各光学元件效率或通过率的典型值。波带片在波长为 3.5nm 时的相干接收度(coherent acceptance)近似等于：

$$k_{zp} = 10^{-5}\text{mm}^2\cdot\text{mrad}^2$$

要求的光子数决定于像素的个数以及信噪比。在给定的光源亮度范围内，采集一幅由 256 × 256 个像素组成的图像所需要的图像形成时间列于表 9-8。表 9-8 只提供了一个有关成像时间的大致情况，因为样品类型及对信噪比的要求都明显地影响成像时间。从表 9-10 可以看出，实用的 X 射线扫描成像要求连续源的亮度至少应大于 $10^{16}\text{ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{mrad}^{-2}(0.1\%\text{BW})^{-1}$。这样高的亮度要求，只有第三代同步辐射光源才能实现。

**表 9-7　用于波带片扫描显微镜的软 X 射线光学装置的效率/通过率**

| 光学元件 | 效率/通过率 ($\lambda$ = 3.3nm) | 光学元件 | 效率/通过率 ($\lambda$ = 3.3nm) |
|---|---|---|---|
| 单色仪 | 0.15 | 波带片 | 0.04 |
| 中继光学元件 | 0.4 | 样　品 | 0.2 |
| 膜 | 0.08 | 总的通过率 | $4 \times 10^{-5}$ |

**表 9-8　各种光源亮度条件下，光子噪声为 10%及 1%时，软 X 射线透射扫描显微镜的成像时间**

| 平均亮度/ $\text{ph}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{mrad}^{-2}\cdot(0.1\%\text{B W})^{-1}$ | 成像时间 (光子噪声 10%) | 成像时间 (光子噪声 1%) |
|---|---|---|
| $10^{13}$ | 23min | 38h |
| $10^{14}$ | 2.3min | 3.8h |
| $10^{15}$ | 14s | 23min |
| $10^{16}$ | — | 2.3min |
| $10^{17}$ | — | 14s |
| $10^{18}$ | — | — |

注：表 9-7 和表 9-8 均引自下列文献：Chris Buckley. Scanning X-ray Microscopy at the NSLS. In: K. Shinohara et al eds. X-ray Microscopy in Biology and Medicine 129～136. Tohyo, Springer-Verlag Berlins: Japan Sci Soc Press, 1990

### 四、酶原颗粒的 STXM 实验

扫描透射式 X 射线显微镜的一个主要优点是样品接受的辐射剂量比较小，因此细胞的辐射损伤亦较低。这样就有利于连续追踪细胞活动并获得相应的 X 射线显微图像。1987 年 NSLS 在扫描透射式 X 射线显微镜上做了有关胰腺细胞的一个实验。胰腺细胞制造多种消化酶如胰蛋白酶、核糖核酸酶等。胰腺细胞内有一种酶原(zymogen)颗粒。酶原颗粒大小约 1μm，由膜包围着，位于胰腺泡的浆液性腺细胞中。酶原是酶的无活性前体，它经有限的蛋白水解作用后，转变成具有催化活性的酶。电子显微镜的实验结果显示，这种酶原颗粒内部均匀而无结构，颗粒内部装着酶原。流行的观点认为酶原颗粒在细胞内可朝质膜运动并与膜融合，然后膜上开小孔，将酶释放至胞外。Rothman 等人由其他实验证据推断，这些酶原颗粒内部是有结构的而非均匀，并且它在胞内时就已经把颗粒内的酶及相关结构释放到了颗粒之外，然后这些酶分子再各自通过细胞膜向外释放。Rothman 等研究小组的成员在 NSLS 的扫描透射式 X 射线显微镜上获得了含水环境下的这种酶原颗粒的 X 射线显微图像，他们的实验研究表明：

(i) 在软 X 射线透射扫描显微镜上可以获得含水自然状态下生物样品的图像。实验中用波长 3.2nm 的软 X 射线，成像时间约 1min，分辨率为 75nm。

(ii) 一个酶原颗粒中的蛋白含量约 $10^{-15}$g 量级，对 X 射线的吸收主要是 C 原子的贡献，在如此微量吸收物的条件下仍可获得足以成像的 X 线衬度。

(iii) 酶原颗粒的 X 射线显微图像表明，颗粒内部是不均匀的。浓集着的物质主要分布在周缘，颗粒中央是透明的，从而证实了有关推断，且有别于电子显微镜实验的结果。

## 第六节 软 X 射线全息显微术[17, 18, 20]

### 一、全息术的基本原理

目前大部分 X 射线成像实验采用接触法(SXCM)或模拟光学显微镜的 X 射线显微术(TXM 及 STXM)。其实，还可以有另外一种选择，像结晶学中那样，利用衍射场获取样品的信息。为此需要建立一种方法，以便测定记录这种衍射波的相位。这要从全息术说起。1948 年伦敦大学 D. Gabor 首先提出了全息术设想，并用实验证实了他的基本思想。为此他被授予 1977 年物理学诺贝尔奖，由于他的工作，改进了电镜图像的质量。在 20 世纪 40 年代，电镜的结果令人失望。虽然电镜的分辨率比最好的光镜好上百倍，但电镜远未达到分辨率极限值。电镜中高速运动的电子的德布罗意波长约为 1/20 Å，因此应当可以分辨原子，但那时电镜的实际分辨率极限仅为 12 Å。主要原因是电镜的像差。为解决这个问题 Gabor 设想了一种他称之谓“波前重建(wavefront reconstruction)”的技术。他推论若在电镜图像中能记录相位与强度，那么就有可能在一个光学系统中，校正电子光路的像差。Gabor 的原始实验是用可见光做的。实验原理如图 9-22。先看单个物点 $B$。由 $B$ 散射的波前与一相干背景的波

前或发自相干参考源 $A$ 的波前发生干涉。假如把干涉图像以正片形式摄影记录下来，经过处理，只有那些干涉最大值的位置是透光的。然后再用参考源照射这张相片，它发出的波前仍与参考源同位相。但是作为干涉最大值，它们也与发自 $B$ 的波前一致，就好像 $B$ 仍在那里一样。因此可以说 $B$ 的波前已被“重建”。Gabor 称这张照片为全息图(hologram)，这个词源于希腊字“holo”，意为完整的，表示全息图含有物体的全部信息，振幅与相位。Gabor 的实验结果虽然证实了他的基本思想，但由于当时他用高压汞灯作光源，光的相干长度仅为 0.1mm 左右，并且需通过一直径 3$\mu$m 的小孔，照明甚弱。由于这些原因及其他因素，Gabor 的设想未能成功地应用于电镜技术中。正如 Gabor 所说，当时全息术进入了长长的冬眠。1962 年 E. Leith 与 J. Upatnieks 发现 Gabor 的波前重建过程与 Leith 等的“侧视”雷达理论相似。Leith 采用“偏斜(skew)”参考照明及激光(Leith and Upatnieks, 1963, 1964)，使光学全息图实验获得新生。

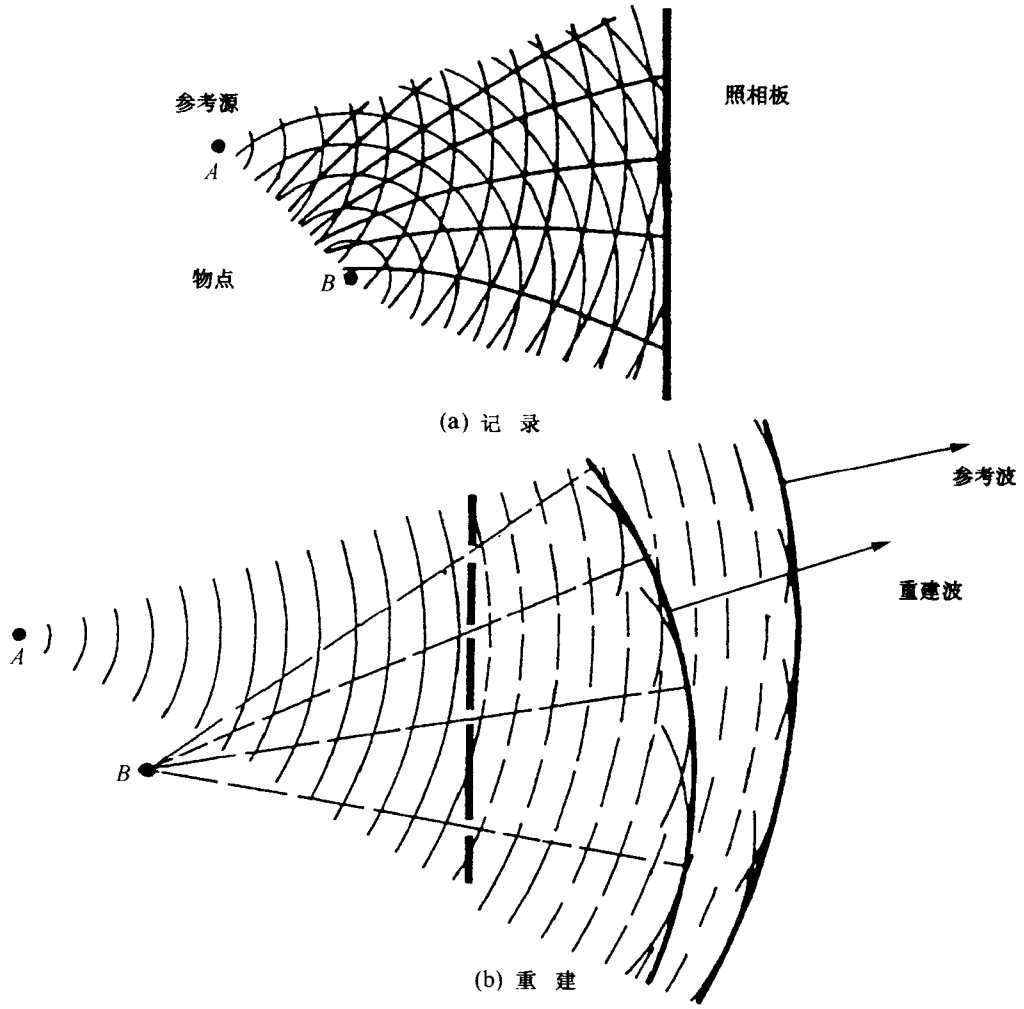



图 9-22　Gabor 的波前重建模式图

现令全息照相感光板平面 $D$ 上有一个点 $(x, y)$，强光源发出的一列单色平面波为 $E_{0B}\cos\omega t$，$E_{0B}$ 为单色平面波的振幅，将这一单色平面波分为参考光波和物光波两部分，到达

感光板平面 $D$ 的平面参考波 $E_B$ 可用下式表示：

$$E_B(x, y) = E_{0B}\cos[\omega t + \phi(x, y)]$$

这里位相角 $\phi$ 是位置$(x, y)$的函数，而平面 $D$ 处参考波的振幅 $E_{0B}$是常数。另一束从物体反射到平面 $D$ 的光波可表示为：

$$E_0(x, y) = E_{00}(x, y)\cos[\omega t + \phi_0(x, y)]$$

这里 $E_{00}(x, y)$为物体光波到达平面 $D$ 上某点的振幅，$\phi_0(x, y)$为相应点物体光波的相位角，它们都是和一个不规则波前的位置有关的新的复杂的函数。$E_B(x, y)$和 $E_0(x, y)$两束光波符合相干条件，在平面 $D$ 处叠加后，由于干涉而形成一个光强分布，该分布可由感光板上的照相乳胶记录下来。除一个常数外，最终的光强 $I(x, y)$或 $E^2(x, y)$可直接写为两干涉光波的叠加：

$$E^2(x, y) = E_{0B}^2 + E_{00}^2(x, y) + 2E_{0B}E_{00}(x, y)\cos[\phi(x, y) - \phi_0(x, y)] \quad (9\text{-}65)$$

当再现时，再用单色光 $E_R(x, y)$照射全息照片。假使所用的再现波与参考波一样，入射在全息片上的角度也一样，那么我们可以把 $E_R(x, y)$写为：

$$E_R(x, y) = E_{0R}\cos[\omega t + \phi(x, y)] \quad (9\text{-}66)$$

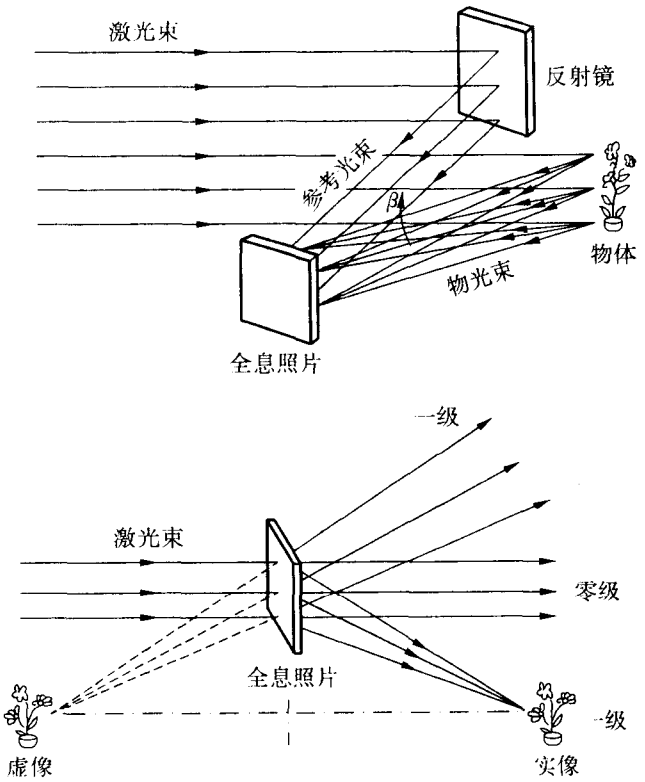



图 9-23 全息照片的记录与再现

最终的波(除一个常数以外)可由(9-65)及(9-66)式求得：

$$E_F(x,y)=E^2(x,y)E_R(x,y)=E_{0R}(E_{0B}^2+E_{00}^2)\cos(\omega t+\phi)+E_{0R}E_{0B}E_{00}\cos(\omega t+2\phi-\phi_0)+E_{0R}E_{0B}E_{00}\cos(\omega t+\phi_0) \tag{9-67}$$

上式中的三项解释如下：

(i) 第一项可以改写为$(E_{0B}^2+E_{00}^2)E_R(x,y)$，它描述对再现波振幅的调制。它不包含与物体光波位相($\phi_0$)有关的信息，这里不予讨论。

(ii) 第二项具有与物波相同的振幅$E_{00}$，它的相位不仅涉及$2\phi(x,y)$，而且还具有与物波相反的相位($-\phi_0$)。它形成一个像，其特点是最接近观察者的点在像中离观察者最远，它是实像。

(iii) 第三项明确具有物体光波$E_0(x,y)$的形式，整个复杂的物体光波已经重建起来。如果注视被照明的全息照片，将看见"物体"(虚像)仿佛确实在那里。这个再现的虚像与实际物体完全一样，也是三维的(见图9-23)。

## 二、低分辨率的软X射线全息显微术是可以实现的

自20世纪50年代起已开始用X射线管及感光底片做X射线全息图实验，希望用X射线记录全息图，再用可见光重建物体图像。从而试图取得一种三维显微镜的效果，由于X射线的波长比可见光波长短得多，它应具有超过光镜的分辨率且不用透镜。但那时很难实现这个愿望。直至20世纪70年代中叶，X射线全息术仍处于"冬眠"中。主要困难在于当时以X射线管作X射线源，它的相干性很差，感光片的分辨率又很低。在那个时期，没有一个实验获得优于光镜分辨率的结果。现代软X射线的高相干性波荡器光源、高分辨率光刻胶及数字图像处理系统为软X射线全息显微术开辟了全新的前景。

乍看起来，由于介质中X射线的吸收与散射概率之比约为$10^4$，似乎难以用软X射线衍射或X射线全息术去观察物体的重要结构。

假定一个原子比软X射线的波长小，非偏振辐射的相干散射是各向同性的，一个原子中的所有电子之间呈相干散射，单独一个原子的相干散射的总截面为：

$$\sigma_s=\frac{8\pi}{3}r_e^2(f_1^2+f_2^2) \tag{9-68}$$

式中$r_e$是电子的经典半径。吸收截面由下式给出：

$$\sigma_a=2r_e\lambda f_2 \tag{9-69}$$

50～10000eV X射线与1～92号元素相互作用的$(f_1+if_2)$的数值可由Henke表查得。利用这些原子系数，根据加权和，可计算一个分子的作用截面：

$$\overline{nf}_1=\sum_Z n_Z f_{1Z} \tag{9-70}$$

$$\overline{nf}_2=\sum_Z n_Z f_{2Z} \tag{9-71}$$

$n$ 是单位体积中的原子数，$Z$ 表示原子种类。若蛋白样品的平均组成为 $H_{48.5}C_{32.9}N_{8.9}O_{8.9}S_{0.6}$ 而其密度为 $\rho=1.35g\cdot cm^{-1}$，$A_1'=388e^-\cdot nm^{-3}$，$\bar{n}\bar{f}_2=116e^-\cdot nm^{-3}$，在波长 $\lambda=2.57nm$ 时，相干散射截面与吸收截面的比为：

$$\sigma_s/\sigma_a=(4\pi/3)\frac{r_e}{\lambda}(f_1^2+f_2^2)/f_2 \tag{9-72}$$

由于 $\lambda=2.57nm$，$r_e\ll\lambda$，可见在发生一次散射事件以前已经可能有 $10^4\sim10^5$ 次 X 射线吸收事件。因此不可能用这种 X 射线束作原子分辨成像。那么，若不求原子分辨率而退一步考虑，较低分辨率的软 X 射线全息显微术是否存在可能性呢？

根据瑞利分辨率判据，当物体通过一个理想的圆孔透镜成像，这个物体可以被看成由一系列分辨单元组成。这些分辨单元呈横向等距 $\delta_t$ 及纵向等距 $\delta_l$。每个分辨单元系半轴为 $\delta_t/2$，$\delta_t/2$ 及 $\delta_l/2$ 的椭球体。分辨单元的体积为 $V_{coh}=(\pi/6)\delta_t^2\delta_l\approx2\delta_t^4/\lambda$。从这个分辨单元中心散射的射线与从横向或纵向边沿散射的射线之间有光程差 $1.22\left(\frac{\lambda}{4}\right)$。

现考察一个分辨单元，内含许多原子，如有 $M$ 个随机间隔着的原子，分辨单元的程差 $(1.22/4)\lambda$ 相应于 $0.61\pi$ 相位差，它已很接近 $\pi/2$ 相位差，在瑞利 1/4 波长判据中这个相位差可以忽略。所以可近似地认为分辨单元中全部原子的散射是同相位的。因此，一个分辨单元散射波的强度随 $M^2$ 变化。现在可以估计一个分辨单元进入透射镜孔径的相干散射的截面 $\Sigma_s$：

$$\Sigma_s=M^2\int_{孔径}\frac{d\sigma_s}{d\Omega}d\Omega=\sigma_s\frac{\pi^2}{24}n^2\delta_t^6 \tag{9-73}$$

这个分辨单元的吸收截面就是一个原子的吸收截面乘 $\sigma_t^2\sigma_l$ 体积中的原子个数

$$\Sigma_a=\sigma_a\bar{n}\sigma_t^2\sigma_l \tag{9-74}$$

因此一个分辨单元的散射截面与吸收截面之比为

$$\frac{\Sigma_s}{\Sigma_a}=\frac{0.61\pi}{36}r_e\frac{\bar{f}_1^2+\bar{f}_2^2}{\bar{f}_2}\bar{n}\delta_t^2 \tag{9-75}$$

对于厚度大于 $\delta_l$ 的生物样品，若以软 X 射线成像，且 $\delta_l=20nm$，则 $\Sigma_s/\Sigma_a\approx1$。前面曾指出 $\sigma_s/\sigma_a\approx10^4\sim10^5$，在此条件下看来不可能实现单原子分辨率的 X 射线全息显微术。然而由 $\Sigma_s/\Sigma_a\approx1$，它提示在低分辨率条件下，辅以合理的 X 射线曝光剂量，X 射线全息显微术是可行的。模型计算表明，对于含水生物样品，在软 X 射线 $10^7\sim10^{10}rad$ 范围内，可获得分辨率为 20～30nm 的 X 射线全息图记录。

## 三、软 X 射线全息显微术实验系统

目前，X 射线显微术有两种全息几何学。在 Gabor 几何学中(见图 9-24)，一列相干波照射样品，由于样品结构的衍射而得到近似的球面波。这个球面波与平面参考波发生干涉，在检测平面上形成波带片式的干涉条纹。因此 Gabor 全息图的分辨率是可记录的最细条纹宽度的 1.22 倍。所以，Gabor 全息术需要高分辨率的检测器，如 X 射线光刻胶。在傅里叶变换

几何学中(图 9-25),样品的散射波与发自样品附近的参考源的球面波发生干涉,呈二维杨氏条纹。参考源可以是波带片的焦点,也可以是位于样品附近的强散射物体。在样品下游相距足够远的位置上,条纹图像被放大并用二维检测器(如 CCD 摄像器)记录。空间分辨率由X射线源的大小决定。在重建图像平面中,虚像是实像相对于源的镜像。傅里叶变换X射线全息显微术的第一个实验结果可参阅 I. McNulty 等人的报告。

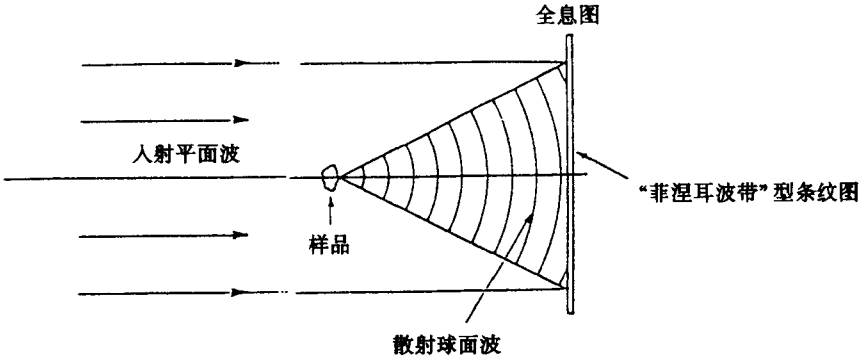



图 9-24　Gabor(在线)全息几何学

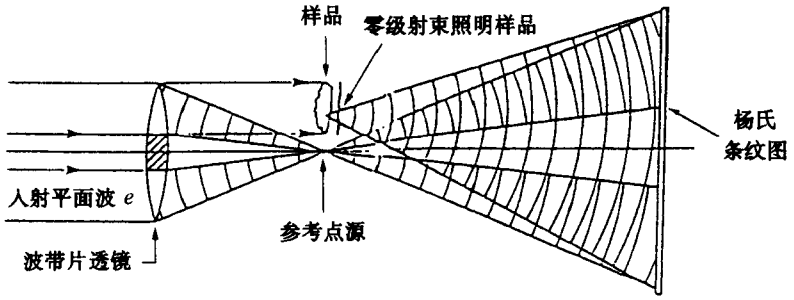



图 9-25　傅里叶变换全息几何学

Gabor X射线全息显微术实验的光学配置及参数如图 9-26 所示。小型波荡器光束线用于提供波长为 2.5nm 的时间与空间相干的X射线束。相干通量为 $10^8$ph·$s^{-1}$,在此条件下可在 1hr 内记录一组全息图,由图 9-27 可见,各片之间相距 400μm。全息图记录在 200μm 厚的光刻胶层上。光刻胶覆于 120nm 厚的氮化硅窗片上。光刻胶系 PMMA 或 80%甲基丙烯酸甲脂($C_3H_5CO_2CH_3$)与 20%异丁烯酸的共聚物。这些都是正光刻胶,其上被曝光过的部分较快地被溶剂(显影)消解掉。X射线曝光后,光刻胶被置于显影液中。显影液为甲基异丁基酮(MIBK $CH_3COC_4H_9$)的异丙醇稀释液。经显影后,由样品散射波(近似球面波)与平面波相干叠加所得之干涉条纹,在光刻胶表面呈现为凸模状。为求良好的衬度,可在这块经过显影处理的光刻胶上以斜射方式喷以金-钯,然后再用透射电镜放大成像,且令放大倍数等于重建波长与记录波长之比,并对光学系统作相应的几何标定。从而能在可见光激光重建图像中充分实现全息图的分辨率。另一种方法是利用被电镜放大的全息图负片,经显微密度计扫描,对全息图进行数字量化处理,利用计算机,用数值方法模拟再现波的衍射和传播,实现数字再现过程。以这种方式处理酶原颗粒的X射线全息图,重建的酶原颗粒显微图像的分辨率约为 40nm。

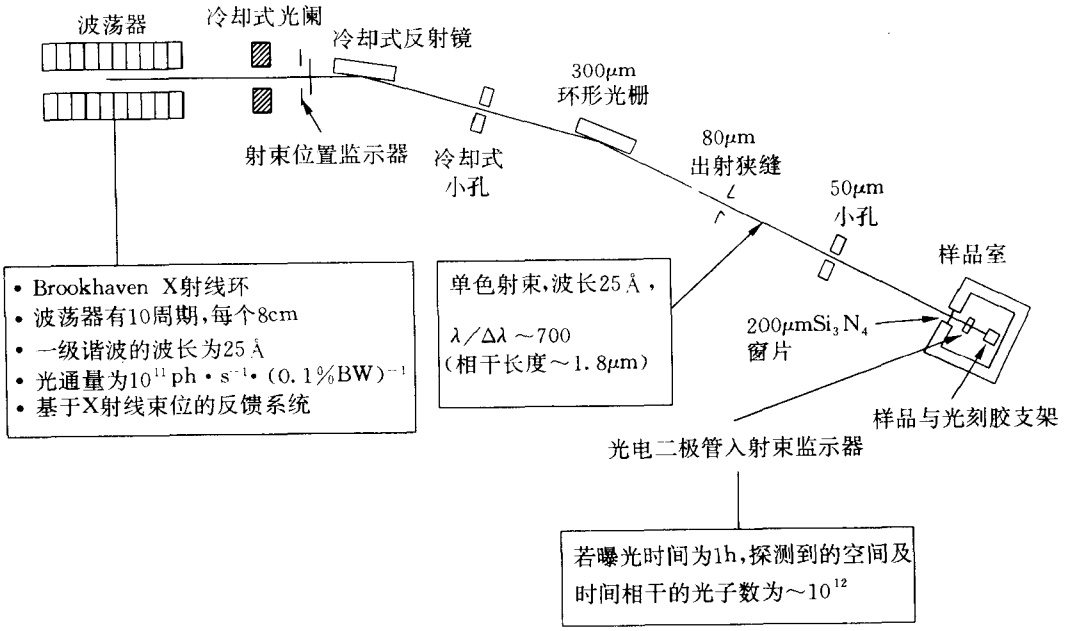



图 9-26 记录 Gabor X 射线全息图的光学布置
(NSLS Brookhaven 国家实验室)

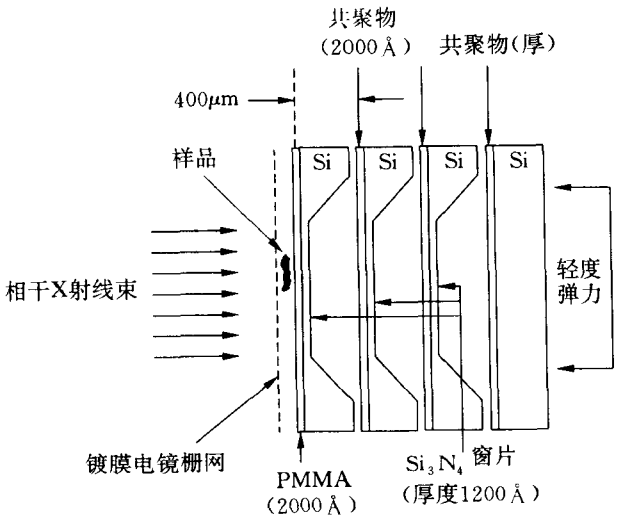



图 9-27 同时记录几张全息图及一张 SXCM 图的装置示意图

Gabor 全息术与软 X 射线扫描显微镜不同，它不必在靠近级次抑制孔经光阑附近作物体的机械扫描，因此可在短工作距离的条件下记录全息图；这相当于用一个短焦距波带片，有利于降低对空间相干性(较小的直径)及时间相干性(较少的波带数)的要求。另外，如果采用有几种空间相干模式的源，Gabor 全息图的图像分辨率的衍射极限决定于照明的相干宽度，但其视场等于整个照明区。最后，在 Gabor 全息术中，图像分辨率不是由高纵横比微加工的精度所决定，而是由显影后光刻胶上图形的读出质量所决定。透射电子显微镜及原子力

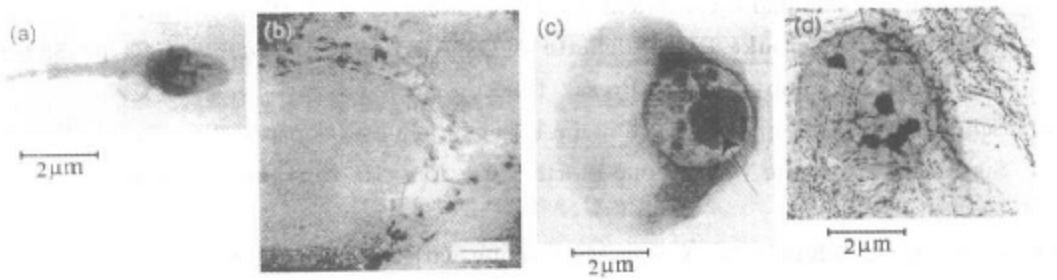
显微镜能以10nm分辨率测定光刻胶上的特征。

全息术的另一个优点是取得全息图以后，可以很有效地调控图像。例如，在成像或扫描显微镜中，为了获得相位衬度，须配置特殊的光学元件及检测器。全息图原本就包含着振幅与相位信息，它可用特殊的光学重建或数值重建技术加以复原。在X射线显微镜中，须先对三维试样作光学调焦，全息成像可在重建过程中聚焦。在Gabor全息术中，样品与记录面之间的距离可作大的改变而对重建图像质量的影响却很小。因此软X射线全息显微术适合闪光成像实验，这对于活的含水样品尤显重要，它一方面可以"冻结"热运动及生物学运动，另一方面，可在辐射引起样品结构变化(20—100nm分辨率层次上)之前，于一极短时间内超前采集图像。

Gabor全息术对样品有一定的要求，样品区应有约90%的空白，以便让参考波通过。所以，稀疏地分布着微米级物体的区域适合Gabor全息实验。另一个问题是"孪生像"噪声的干扰。Gabor全息术的运作过程表明，目前尚无法做到实时观察。样品在Gabor全息实验中受到的X射线辐射剂量约比扫描显微镜实验中高100倍，最后一个问题是Gabor全息术记录全息图的有机光刻胶不适合波长短于1.5nm的光子，因为次级电子范围扩大将损害分辨率。

## 第七节　细胞的X射线显微图例[4]和结语

经历百年探索与研究，最近几年X射线显微镜才接近30nm的分辨率。与其配套的原位分析技术，如标记技术、光谱分析、元素测绘和断层术，也都处在萌芽状态。




(a) 含水且未经化学固定的人精子，用透射式X射线显微镜(丹麦Aarhus, Astral适存环)成像，可见间丁头部和基部的特殊小泡，$\lambda = 2.4$nm，标尺长度2μm。

(b) PtK$_2$袋鼠肾癌细胞，冷冻含水，以Gottingen冷冻透射式X射线显微镜成像，注意细胞核周围的线粒体，$\lambda = 2.4$nm，标尺长度2μm。

(c) 被疟原虫感染的红细胞，细胞经戊二醛固定并以蛋白酶K处理，显示扩大的酶切消化液泡(箭头)以透射式X射线显微镜(Lawrence Berkeley National Laboratory, USA)成像，标尺长度2μm。

(d) 空气干燥的人体纤维母细胞，用20nm免疫金标记微管蛋白，以STXM (Brookhaven National Laboratory, USA)成像，图像由高视野像和暗视野像叠加而成。透过细胞棒状可见微管，表示X射线显微镜透过较厚结构的成像能力，$\lambda = 3.2$nm，标尺长度3μm。

图9-28　几种细胞的X射线显微镜成像

与光学显微镜比较，X射线显微镜提供更加优越的分辨率。然而，即使其分辨率达到10nm水平，它也不能与电镜的相提并论。但是X射线显微镜能为10μm厚的冷冻含水样品

成像，见图 9-28。在 X 射线谱分析中可配合 0.2eV 的内能宽度，相比之下，电子能量损失谱仪的能量分辨率为 0.5—1eV，并且还须对付多次非弹性散射背景信号。

软 X 射线显微镜现在刚开始以更高的分辨率提供含水细胞的信息，以填充光学显微镜与电子显微镜领域之间的知识空缺。

## 参 考 文 献


[1] Cosslett V E, Nixon W C. *X-Ray Microscopy*. Cambridge: Cambridge University, 1960

[2] Kirz J, Rarback H. Soft X-Ray Microscopes. *Rev Sci Instrum*, 1985, **56**(1): 1～13

[3] London R A, Trebes J E, Jacobsen C J. The Role of X-Ray Induced Damage in Biological Micro-Imaging. *SPIE*, 1992, **1741**: 333～340

[4] Jacobsen C. Soft X-ray Microscopy. *Trends in Cell Biology*, 1999, **9**: 44～47

[5] Bruce A, Dennis B, Julian L, et al. *Molecular Biology of the Cell*, 3rd ed, p. 140. New York & London: Garland Publishing Inc, 1994

[6] Julian F, Robin C, Colin W. Soft X-Ray Contact Microscopy Using Laser Generated Plasma Source. *SPIE*, 1992, **1741**: 142～149

[7] Heinzelmann H, Meyer E, Rudin H, et al. Force Microscopy. In: R. J. Behm et al eds. *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, 443～467. Netherlands: Kluwel Academic Publishers, 1990

[8] Guttmann P, Schneider G, Thieme J, et al. X-Ray Microscopy Studies with the Göttingen X-Ray Microscopes. *SPIE*, 1992, **1741**: 53～61

[9] Rudolph D, Schmahl G, Niemann B. Amplitude and Phase Contrast in X-Ray Microscopy. In: Duke P J, Michette A G, eds. *Modern Microscopies*, p. 59～67. New York, London: Plenum Press, 1990

[10] Schmahl G, Rudolph D, Guthmann P, et al. Phase Contrast Studies of Biological Specimens with the Microscope at BESSY. *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**(2): 1282～1286

[11] Rudolph D, Schmahl G. X-Ray Microscopy with Amplitued and Phase Cintrast. In: Shinohara K, et al eds. *X-Ray Microscopy in Biology and Medicine*, 109～118. Tokyo: Japan Sci Soc / Berlin: Springer-Verlag, 1990

[12] Richard S A. CCD Camera for Video Microscopy. In: *Optical Microscopy for Biology*, p. 207～218. Wiley-Liss Inc, 1990

[13] Andreas K, Christian R. X-Ray Video Camera with 10μm Spatial Resolution. *Rev Sci Instrum*, 1996, **67**(5): 1737～1740

[14] Rothman S S, Gonez K L, Loo B W Jr. Following Protein Transport. In: Mechette A, Morrison G, Buckley C eds. *X-Ray Microscopy* Ⅲ, p. 373～383. Berlin: Springer-Verlag, 1992

[15] Williams S, Jacobsen C, Kirz J, et al. Instrumentation Developments in Scanning

Soft X-Ray Microscopy at the NSLS. *Rev Sci Instrum*, 1995,**66**(2):1271～1275

[16] Buckley C J, Farback H. Scanning X-Ray Microscopy. In: Duke P J, Michette A F eds. *Modern Microscopies*, p. 69～85. New York, London: Plenum Press, 1990

[17] Howells M R, Jacobsen C, King J, et al. Progress and Prospect in Soft X-Ray Holography Microscopy. In: Duke J, Michette A F, eds. *Modern Microscopies*, p. 119～132. New York, London: Plenum Press, 1990

[18] 姚启钧. 光学教程,第 534～543 页. 北京:高等教育出版社,1989

[19] 徐向东,傅绍军. X 射线微束化技术. 科学,1998,**50**(4):24～27

[20] 谢行恕. 软 X 射线显微成像. 科学,1998,**50**(5):22～25

# 第十章　同步辐射红外光谱

陈良尧

## 第一节　同步辐射红外光源的产生及其特点

### 一、同步辐射红外光源的优点

在采用各种光学方法对众多固体材料(包括体材料和薄膜材料,如金属、半导体、绝缘体、超导体、磁性、超晶格、有机材料等)的光学性质进行研究时,首先要考虑的一个因素是对光谱范围的选择。虽然研究人员很希望能在宽广的光谱范围内从事研究,从而从研究对象那里尽可能多地获得丰富的光学信息。这一方面可加深对导致材料各种光学性质的内部电子态结构的理解和认识,另一方面可使得已被发现和认识的这些材料的光学性质在许多领域获得实际应用。目前,在光电子领域里众多的应用成果,尤其是与人们的生活密切有关的许多光电子产品获得广泛的应用,都无不与上述多半是基础性的研究有关,并且是上述长期研究积累的结果。然而,苛刻或者是昂贵的实验条件往往在许多场合限制了研究工作的开展。比如,在实验上较为容易进行研究的光谱区是在可见光范围,这是因为在这段光谱区,实验上所需要的高功率光源、高灵敏度光子探测器和光学元器件等条件都能较为容易地被满足。而一旦超出了这个范围,所要求的实验技术和条件要么是欠成熟,要么就是过于昂贵、特殊和复杂,不易被普通的光学实验室采用。且不说是在短波段,如在紫外、远紫外到X光波段区会遇到的问题和困难,就说是在光谱区另一头的长波红外区,除了红外探测器所固有的低探测效率的问题外,要在普通的实验室里获得高稳定和高亮度的红外光源就不是十分容易解决的问题。而出自对民用和军事用途的重要性和迫切性的考虑,人们对众多材料的红外光学性质的研究及其应用的兴趣越来越浓厚。

自从有了同步辐射光源以后,这种情况开始有了根本的改变。这是由于在红外区,探测器输出的噪声 $N$ 为[1]:

$$\%N = \frac{100\sqrt{A}}{D^{*}\phi(\nu)\Delta\nu\varepsilon\xi\sqrt{t}} \tag{10-1}$$

式中 $A$ 和 $D^{*}$ 分别是探测器的面积和比探测率,$\phi(\nu)$ 和 $\nu$ 分别是光源的亮度和探测器频率相应带宽,$\varepsilon$、$\xi$ 和 $t$ 分别是光子收集率、光电转换效率和时间。因此,当采用同步辐射光源后,其红外辐射的亮度在宽广的红外区比普通的黑体热辐射光源要亮1000倍[2],使得实验数据信噪比的质量也被改善了1000倍。比如,对于一个1200K温度的黑体辐射光源,即使采用

最优良的室温(300K)热探测器，所能达到的数据信噪比也仅为每秒钟 4∶1；而采用同步辐射光源后，红外光源的亮度被提高了 1000 倍，信噪比也将被提高到每秒钟 4000∶1。图 10-1 显示了这两种光源亮度随波长变化的对比结果[3,4]。由于信噪比的平方与实验测量的次数或时间成反比，如用上述黑体辐射光源来做红外光学实验，一 s 采集一次数据，则需要采集 $1\times10^6$s，或者是要花 11.5 天的时间，并对所采得的数据取平均，才不过是达到了采用同步辐射光源后在同等条件下 1s 内获得的数据质量。由此可见，同步辐射光源所具有的独特优点。

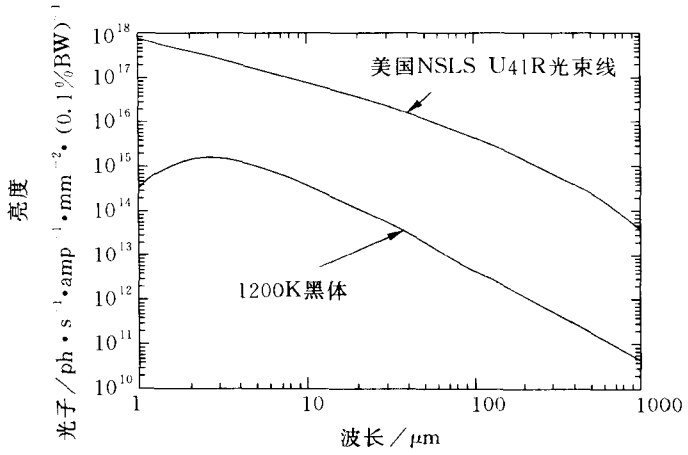



图 10-1　同步辐射红外光源和普通的黑体热辐射红外光源亮度随波长变化的对比结果

## 二、红外光束强度随出射角和波长的分布关系

虽然同步辐射红外光源具有高亮度的优点，但要高效率地把它的强度从同步辐射环中引出来，在实验上仍需要作专门的设计和考虑，这就是红外光束的出射强度非常依赖于光束出射角和波长。经理论推算，给出了一个与辐射环平面垂直的光束出射角 $\theta$(rad)和波长 $\lambda$ 的简洁关系，该出射角以相对于环内电子束的运行方向来计算，而在此方向上与某特定波长相对应的 90%的光子数将被集中在这一角度内出射[3]，即

$$\theta = 1.66188(\lambda/\rho)^{1/3} \tag{10-2}$$

式中 $\rho$ 是同步辐射环的半径。对于环半径分别为 2m、5m 和 50m 的同步辐射加速器，按(10-2)式计算的光束出射角 $\theta$(弧度)和波长 $\lambda$ 的关系显示在图 10-2 中。从图中可看到，对于在1～1000μm范围的红外波长区，最佳红外光子的出射角约落在偏离电子束运行方向几个毫弧度(高能端)到上百毫弧度(低能端)的范围内。图 10-3 显示了一个实际工作的红外光束线的引出装置。

## 三、弯转磁铁边红外辐射光谱的特点

一种利用弯转磁场的边缘辐射的结构将能更有效地提高红外辐射光源的亮度[4～7]，如

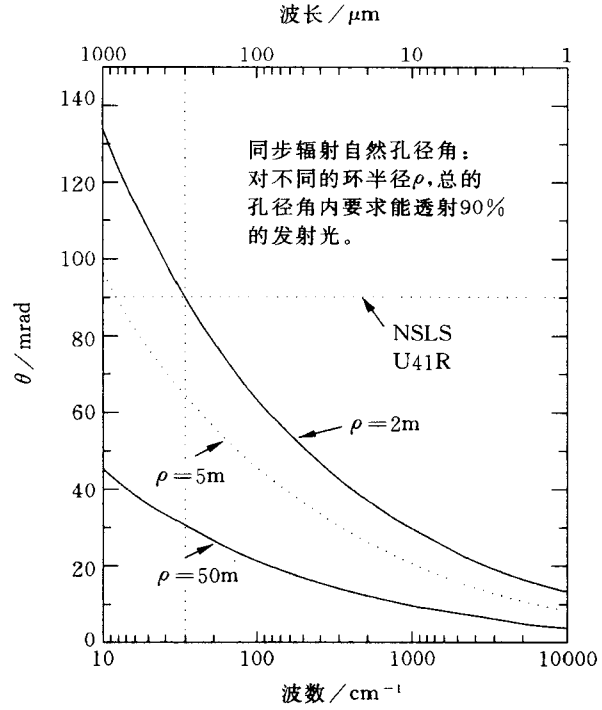



图 10-2 对于环半径分别为 2m、5m 和 50m 的同步辐射加速器，其光束出射角 $\theta$ 和波长 $\lambda$ 的关系

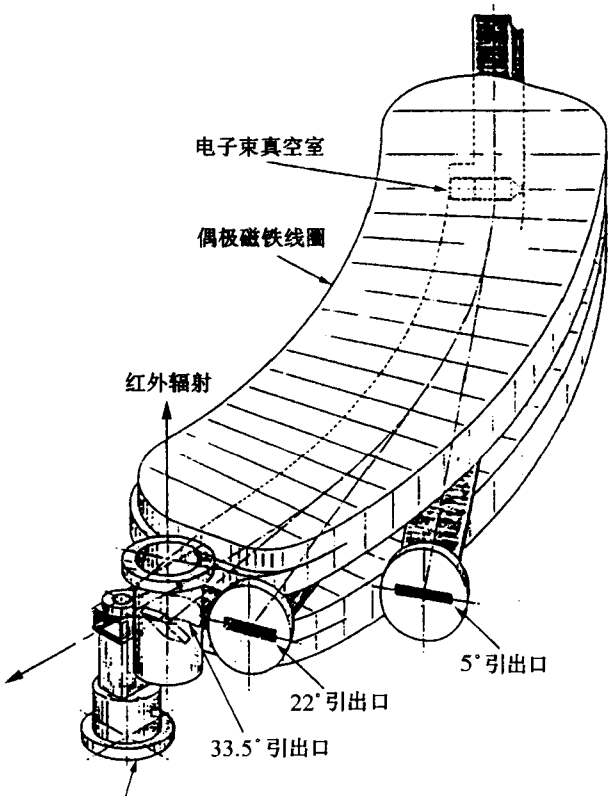
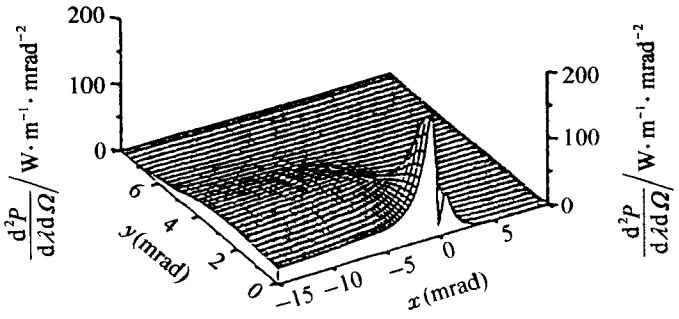
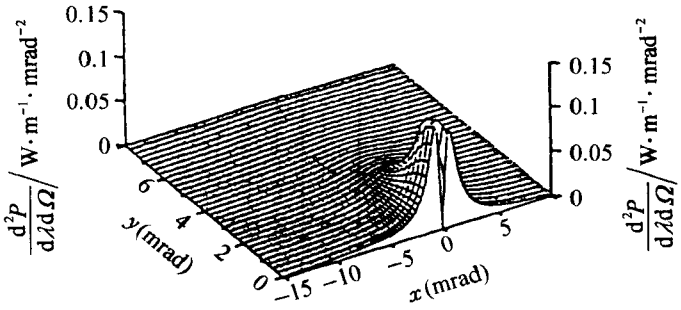



图 10-3 偶极磁铁的真空室与第一面反射镜安装示意图

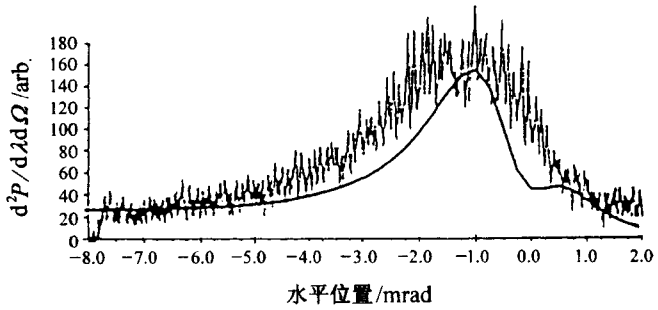



(a) $\lambda=1\mu m$

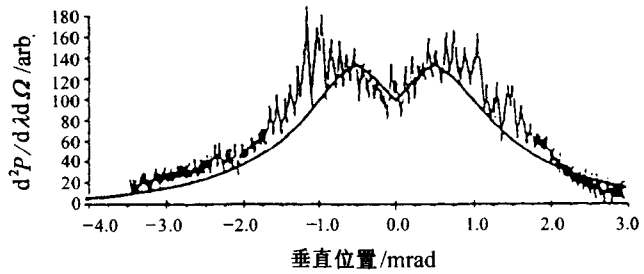



(b) $\lambda=1000\mu m$

图 10-4　计算出的一个 Aladdin 弯转磁铁入口位置边缘辐射，在同步辐射环的水平和垂直方向红外辐射强度随出射角的分布图，计算中忽略了电子束辐射




(a) 水平扫描 $y=0$




(b) 垂直扫描 $x=0$

图 10-5　在弯转磁铁半径 $R=2.46m$、波长 $\lambda=1\mu m$ 时红外辐射分布的计算和测量比较

可在图 10-3 中的很小角度出口位置引出。人们通过研究发现，当同步辐射环内的电子进入或离开弯转磁铁磁场区时，在磁场从无到有或从有到无的边缘区，还发生另一种特性的辐射。在这样一种结构中，电子被加速所辐射出低能量的红外光子将绝大部分集中在电子束边缘几个毫弧度的范围内，并具有极高的亮度。图 10-4 和图 10-5 分别显示了这方面计算和实验研究获得的结果，这是针对了波长为 1μm 和 1000μm 两个波长端的情况，显示了在同步辐射环的水平和垂直方向红外辐射强度随出射角的关系[7]。在上述计算和实验中，所采用的条件分别为：弯转磁铁的圆弧半径 2.083m，临界波长 2.27nm，电子束能量 800eV，束流 200mA。图 10-5 中显示了近束边输出与普通红外光束输出的在亮度方面的计算比较结果，可以看到，在 1～1000μm 波长范围内，近束边输出的红外光的亮度比 40mrad × 20mrad 和 100mrad × 90mrad 窗口面积的输出都要高出许多倍。由于边缘辐射的光束近乎在电子束的切线运行方向，因此，在实验上要作特殊的设计来将这十分靠近电子束边缘的高亮度红外光引出来。在这里需要指出的是，近束边红外光束之所以有很高的亮度是由于红外光子的辐射都集中在靠近电子束流边很小的区域内，而如以总的光通量来计算，则在波长为 100～10000μm 范围内的总光通量要比低波长区的光通量高。因此，近束边的红外光束特别适合于小尺寸或微区样品研究，或是适合于在长波红外区的光谱学研究。

## 四、红外光束的引出及其与真空系统的隔离

在应用同步辐射光源时，与其他高能量光源如 X 射线的应用相比，红外光源的应用有一个明显的优点是，就其本身而言不需要高真空或超高真空条件，这就显著地降低了对实验设备的要求和条件，因而也降低了成本。但是，能辐射出光子的高速电子必须在超高真空条件下才能正常运行，因此，需要解决在将红外光束引出的同时又实现外部的实验装置与同步辐射环系统之间的真空隔离问题。

由于在辐射中，还包含有高能量的 X 射线成分。与其他高能量光源如 X 射线的应用条件不同之处是一片普通很薄的金（或铜）的反射膜就能反射 95%以上的红外光子，同时又能吸收或让高能 X 射线穿过而不影响系统的正常工作。具体设计可让表面镀金的反射镜与辐射光子束的运行方向成 45°角。反射镜需用水冷却，以避免在吸收或让高能 X 射线穿过时发热产生的影响。当红外光束被第一面反射镜引出到偏离电子束运行的方向后，就能很方便地用由更多的反射镜组成的光学系统将光束引到外部的实验装置上。

所选择的同步辐射环系统的真空隔离窗口必须具备这样的条件：窗口不仅在一个很宽的红外光谱区能够是透明的，而同时又能承受住很高的系统内外压力差。目前，在许多应用中的首选设计是采用天然金刚石薄片窗口[8]，具有抗高压、耐腐蚀和长寿命的特点，当然价格也会昂贵些。

## 五、红外光子能量和波长选择器

为了把不同能量或波长的红外光子分拣出来，需要用到单色仪。最早期使用的单色仪有棱镜（色散型）单色仪和其后被广泛应用的光栅（衍射型）单色仪。虽然这两种被广泛应用于可见光谱区研究的单色仪都具有结构简单、使用方便和价格低廉的优点，但都需要通过狭缝

来对光子能量作选取，并且光子能量或波长的分辨率依赖于狭缝的宽度，即为了提高波长分辨率，必须减小狭缝宽度，但与此同时信号强度也将被急剧减弱，这是棱镜和光栅单色仪最大的缺点。在可见光区，由于通常能较为容易地获得较强的光信号，由单色仪狭缝宽度所决定的波长分辨率和信号强度之间的矛盾在一般的研究场合还不显得十分突出，但在红外区，这一矛盾将十分突出，并影响到数据的采集和信噪比质量。比如，假设光子总数是按能量均匀分布在 100～10000cm$^{-1}$（波数为波长的倒数），即波长为 1～100μm 的范围内，光子能量的分拣系统要达到 1cm$^{-1}$的能量分辨率，即使不考虑其他光学元器件所造成的能量损失，也至多仅有 0.01%的光子能被探测器接收到。显然，这样低效率的光子检测系统是十分不利于红外光谱学研究的。

随着实验技术的进步和微机的推广使用，目前在红外光谱区已普遍采用了被称为傅里叶变换的红外单色仪，可较好地解决上述矛盾，使得光谱系统具有较高的信号探测灵敏度，从而明显提高了数据的信噪比质量。这种单色仪主要是基于迈克尔逊干涉仪的原理来实现其工作的。由物理光学的原理可知，通过分束器后，经迈克尔逊干涉仪的定镜 1 和动镜 2 反射的单一波长的两束光的电场强度 $E_1$ 和 $E_2$ 分别为：

$$E_1 = E_0 e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_1)},\quad E_2 = E_0 e^{i(\omega t - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_2)} \tag{10-3}$$

式中 $E_0$ 为电场振幅，$\omega$ 为光子频率，$t$ 是时间，$\boldsymbol{k}$ 为波矢（$|\boldsymbol{k}| = 2\pi/\lambda$），$\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 分别为光束 1 和 2 的光程。两束光叠加后的光强 $I$ 为：

$$I \propto |E_1 + E_2|^2 = I_0(1 + \cos 2\pi\sigma\delta r) \tag{10-4}$$

式中波数 $\sigma = 1/\lambda$，$\delta$r 为这两束光的光程差。如果波长是连续分布的，则可得到总的光强为：

$$I(\delta r) = \int_0^{\infty} I_0(\sigma)(1 + \cos(2\pi\sigma\delta r))\mathrm{d}\sigma \tag{10-5}$$

由于在测量中，对某特定波长，人们仅对信号随光程差变化的部分及其相对强度感兴趣，并且光强是 δr 的偶函数。于是，(10-5)式可被改写成：

$$I(\delta r) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\sigma)\cos(2\pi\sigma\delta r)\mathrm{d}\sigma \tag{10-6}$$

如果对(10-6)式作傅里叶变换，便可得到光强随波数即频率的变化关系：

$$I(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\delta r)\cos(2\pi\sigma\delta r)\mathrm{d}\delta r \tag{10-7}$$

因此，在实验系统中，只要通过动镜的移动来测量随光程差变化的 $I_0(\delta r)$的值，再按(10-7)式作变换，就可得到光强随光子能量的分布。系统所能达到的最高分辨率 $\Delta\sigma$ 与系统的最大测量光程差 $\delta r_{max}$有关：

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2\delta r_{max}} \tag{10-8}$$

如果 $\delta r_{max}$为 5cm，则系统的分辨率可达到 0.1cm$^{-1}$，或为 0.0124meV，并且在整个光谱范围内都具有相同的分辨率。从(10-7)式可看到，由于傅里叶光谱仪测量的是总光强随光程差的变化关系，使得信噪比得到了极大提高。因此，傅里叶光谱仪已越来越普遍地在红外光谱学

研究领域获得推广和应用。美国、日本、法国和我国均有厂商生产傅里叶光谱仪，可用于红外光谱学的研究。

### 六、红外光子探测器

在红外光谱区，可选用的光子探测器主要有热探测器和半导体光电探测器等，前者如热释电和热电偶探测器等，主要是利用了一些材料具有的热敏特性，能将吸收的红外辐射热转变为电信号，并且其工作区可覆盖从近红外到远红外的宽广区域，还可工作于室温条件。半导体光电探测器主要利用了光生载流子的原理，将吸收的光子转变为电信号，并有光电二极管和光导电池等结构。虽然半导体光电探测器的探测效率要比热探测器高得多，并且响应时间快，但这类器件的特点是，只有当红外光子的能量大于半导体材料的禁带宽度时，才有可能吸收光子而产生大量的光生载流子。因此，受半导体材料禁带宽度的限制，大多数半导体光电探测器只能工作于近红外和中红外光谱区，以及为提高信噪比，必须在液氮等低温条件下工作。可制作红外探测器的半导体材料主要有 InGaAs(0.7～1.7μm)、Ge(0.8～1.8μm)、PbS(1.0～3.6μm)、InAs(1.0～3.1μm)、InSb(1.0～5.5μm)、HgCdTe(2.0～16μm，取决于 Hg 的组分)、PbSe(1.5～5.8μm)等，因此用户可根据具体的实验条件和要求来选择合适的红外探测器。

## 第二节 同步辐射光源在固体红外光学性质研究等领域的应用

### 一、光 学 常 数

对许多固体材料光学性质及其微观机理的研究都是通过对材料的光学常数进行测量来实现的。根据材料的种类和特点，光学常数与被研究物理量之间的关系既可用经典模型，也可用量子模型来描述，在许多情况下，会得到令人满意的结果。根据经典模型，光子是一种电磁波。固体材料中的带电粒子在电磁场 $E$ 的作用下，其位移 $r$ 随时间 $t$ 变化的运动方式可用以下方程式来描写[9]：

$$m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t^2}+m\Gamma\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t}+m\omega_0^2\boldsymbol{r}=-e\boldsymbol{E} \tag{10-9}$$

式中 $m$ 和 $e$ 分别是带电粒子的质量和电荷；$m\Gamma\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t}$ 表示了带电粒子所受到的阻尼，主要由各种散射因素引起，并将伴有能量的损失；$m\omega_0^2\boldsymbol{r}$ 表示了按胡克定律带电粒子所受到的束缚力。上式也称为洛伦兹弹性振子模型。将具有公式(10-3)形式的电场代入，可解出该带电粒子的位移：

$$\boldsymbol{r}=\frac{-e\boldsymbol{E}/m}{(\omega_0^2-\omega^2)-\mathrm{i}\Gamma\omega} \tag{10-10}$$

由带电粒子位移引起的感应极化 $\boldsymbol{p}$ 为：

$$\boldsymbol{p} = -e\boldsymbol{r} = \chi \boldsymbol{E} \tag{10-11}$$

便得到极化率 $\chi$ 为：

$$\chi = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - \mathrm{i}\Gamma\omega} \tag{10-12}$$

而在理想状态，具有 $N$ 个带电粒子的体系对电磁场的反应以介电函数 $\varepsilon$ 的形式来表示：

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N\chi = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m}\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - \mathrm{i}\Gamma\omega} \tag{10-13}$$

显然，当材料对光子有吸收作用时，即 $\Gamma \neq 0$ 时，$\varepsilon$ 将为复数，$\varepsilon = \varepsilon_1 + \mathrm{i}\varepsilon_2$，它的实虚部可分别表示为：

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m}\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \tag{10-14}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{4\pi Ne^2}{m}\frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2} \tag{10-15}$$

因此，当带电粒子在某个频率 $\omega_0$ 处发生共振时，在介电函数虚部的谱中将出现明显的共振峰，其峰高为 $4\pi Ne^2/m\Gamma\omega_0$，峰的半宽为 $\Gamma$。由于色散关系，介电函数的实部也会出现相应的共振峰的结构，如图 10-6 所示。如果体系存在许多个这样的共振频率，例如有 $N_j$ 个带电粒子在相应的频率 $\omega_j$ 处发生共振，则体系总的介电函数可表示为：

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m}\sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - \mathrm{i}\Gamma_j\omega}, \quad \sum_j N_j = N \tag{10-16}$$

介电函数与光学常数折射率 $N(N = n + \mathrm{i}k)$ 的关系为：

$$\varepsilon = N^2, \ \varepsilon_1 = n^2 - k^2, \ \varepsilon_2 = 2nk \tag{10-17}$$

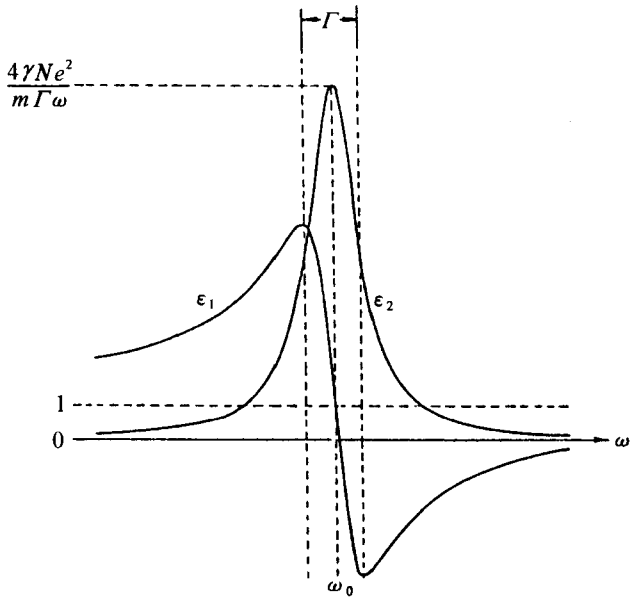



图 10-6　介电函数的实部 $\varepsilon_1$ 和虚部 $\varepsilon_2$ 对频率的依赖关系

进而可得到材料的光吸收系数 $\alpha$ 和反射率 $R$ 的表达式为：

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda},\ R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{10-18}$$

对于光吸收物质，电磁场与体系相互作用后的能量损失函数 $\mathrm{Im}(-1/\varepsilon)$ 可表达为：

$$\mathrm{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \tag{10-19}$$

当介电函数的实部为零和虚部较小时，在能量损失谱中将出现明显的峰，常对应于材料中等离子振荡发生的条件。

由此可见，通过对材料的光学常数随光子频率或波长变化关系的定量测量，便会对材料所体现出的光学性质的物理机理产生深刻的认识、理解和判断。

在红外区，较为容易观察到的是具有不同质量的离子在电磁辐射场作用下引起的振动，会在其固有共振频率 $\omega_0$ 附近产生明显的共振能量吸收峰，这是由离子的极化造成的。离子的质量较大，其振动频率也较低，其振动吸收峰多发生在红外区。因此，通过红外介电函数谱的测量和分析，可研究固体材料中离子振动（包括晶格振动或声子）的各种振动模式，这对材料的光学性质有很大的影响。

还有，对于许多窄禁带半导体材料，$\hbar\omega_0$ 相当于对电子的束缚能，或等价于禁带或不同能带间的宽度。因此，当光子能量等于 $\hbar\omega_0$ 时，也会发生相应的吸收共振峰。由于 $\hbar\omega_0$ 的值很低，这些峰只能在红外介电函数光谱中才能被观测到，从中所获得的光谱学信息对于研究窄禁带半导体材料的能带结构及其在红外区的光学性质会很有帮助。

对于金属材料来说，在红外区也可表现出丰富的光谱信息。以最简单的自由电子模型为基础，其电子的束缚能可被近似认为是零，因此，(10-14)和(10-15)式可简化为：

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2},\ \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3 + \Gamma^2 \omega} \tag{10-20}$$

式中 $\omega_p$ 为等离子振荡频率，$\omega_p^2 = 4\pi N e^2 m^{-1}$。如果把芯带电子对极化的贡献因素考虑进去，再假设电子受到的散射很小，即 $\Gamma \ll \omega$，则上式还可进一步近似为：

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},\ \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega^3} \tag{10-21}$$

因此，通过红外介电函数光谱实虚部的测量，可直接获得材料的等离子振荡频率、电子的光频有效质量、散射频率及电子密度等物理量。这些参数不仅可被用来研究许多金属材料的红外物理光学性质，而且可用于材料质量和工艺品质因素的评估。

从量子力学的原理出发，所获得的光学常数也具有与(10-16)式类似的形式：

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_m \frac{f_{mo}}{(\omega_{mo}^2 - \omega^2) - \mathrm{i}\Gamma_m \omega} \tag{10-22}$$

式中 $\omega_{mo}$ 和 $f_{mo}$ 分别是电子从基态 $o$ 到某激发态 $m$ 的跃迁频率和强度，$\Gamma_m$ 是与某激发态所对应的洛伦兹展宽频率。因此，当入射光子能量等于电子的基态与某一激发态之间的能量并具有较高的跃迁强度时，就能在光谱中观察到明显的吸收峰。

此外，在红外区，很多磁性材料还表现出令人感兴趣的奇特的磁光特性。在电磁场和磁场的共同作用下，通过对材料 Kerr 和 Faraday 光谱的测量，可得到红外区介电函数张量的非对角元。这不仅具有物理上研究的积极意义，而且在现代信息领域具有重要的应用价值。例如，对于含稀土元素的 CeSb 晶体进行研究，第一次发现在近红外区约 0.45eV 光子能量附近，由于 f 电子的贡献，在低温下其磁光 Kerr 旋转角可达到 90°[10]。这一发现，具有重要的理论和应用研究价值。

## 二、实 验 方 法

如上所述，虽然在可见光区的许多成功的实验光谱方法均可以被用于红外区的研究，但由于受到光源强度、光学元件、探测器等因素的限制，只是很有限的几种方法能在红外光谱的研究中被获得实际应用。而当具备了高亮度同步辐射红外光源的条件后，一些较为先进的实验光谱方法在红外区的推广和使用也将成为可能，所遇到的一些实验上的困难也易于被克服。

在红外区最常用的实验光谱法仍然是对光子总能量的测量，即光子与体系相互作用后，测量其反射和透射光谱，通过一次测量，就可得到被研究样品的反射率和透射率。其优点是实验方法较为简单，所用的光学元件较少。但从上的分析可知，反射率和吸收系数仅间接地与影响材料光学性质的物理量发生关系，通常还需要结合其他第二次数据分析方法，才能得到更进一步的信息。如根据光谱中实虚部之间存在的 Kramers-Kronig 色散关系（简称 K-K 关系），来获得完整的光学常数值。然而，严格的 K-K 关系分析法需要全光谱区实验信息的输入，这与许多实验仅在有限光子能量区开展的实际有矛盾。因此，用这种方法获得的二次实验数据会依计算分析近似的程度而发生偏差。这是简单的光子总能量测量法的局限性。

另一类十分有用的方法是将偏振光子与体系发生相互作用，然后测量光子偏振态的改变，进而获得各种光学常数的信息。通常，由垂直入射面和平行入射面偏振的电磁场矢量构成了一个总的椭圆偏振的电场。因此，这一类最常用的方法被称为椭圆偏振法，专门用来测量椭圆偏振电场中的两垂直和平行分量电场的振幅比 $\rho_0$ 和相位差 $\Delta$，便可直接测量得到材料的介电函数谱[11]：

$$\varepsilon = \varepsilon_a\left[\sin^2\phi + \sin^2\phi\tan^2\phi\left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2\right] \tag{10-23}$$

式中 $\rho = \rho_0 e^{i\Delta}$，$\varepsilon_a$ 是与被测材料相接触的气氛的介电常数，$\phi$ 是入射角。在可见光区已有多种直接测量 $\rho_0$ 和 $\Delta$ 椭偏参数的有效方法，如偏振面振动调制法和旋转起偏器或检偏器等方法，都很有用，能以很高的精度获得完整的椭偏参数[11~13]。在红外区，也开始了若干种实验方法的尝试和研究[14]。

图 10-7 和图 10-8 是复旦大学物理系设计的一种椭圆偏振光谱仪的原理示意图和实验装置结构图。在该实验系统中，用到了三个偏振器。第一个偏振器的光轴固定，其幅角与入射面垂直，以达到消除光源中残余偏振性的目的。另外的起偏器和检偏器光轴的初始位置也与入射面垂直，在工作中将以 2∶1 的比例由步进马达控制旋转。如果把检偏器的旋转角 $A$ 定为 $\omega_0 t$，则在最后被探测器检测到的光强 $I$ 中将包含有五个信号分量，即一个直流分量和四个整数倍基频的交流分量：

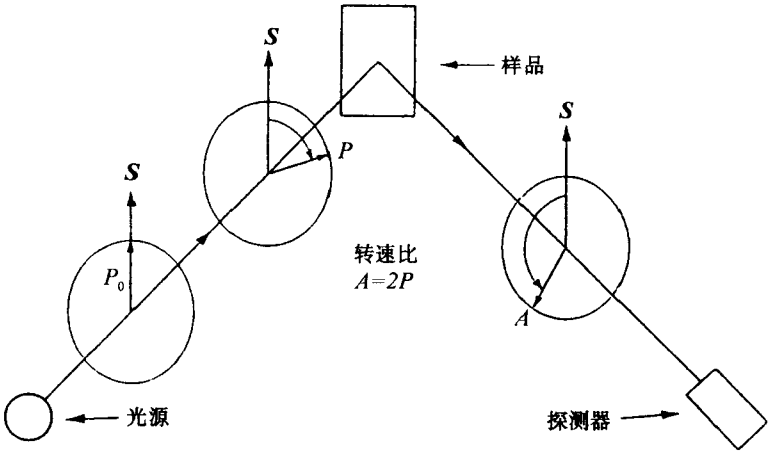
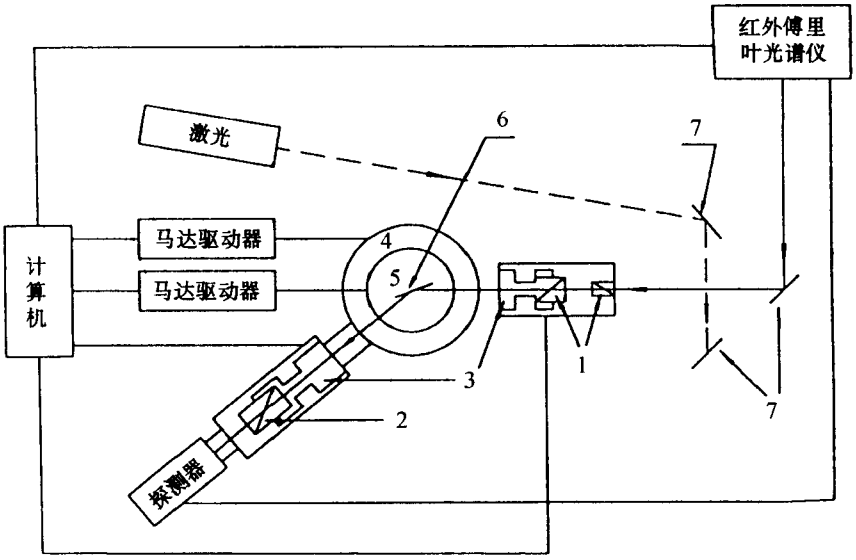



图 10-7 椭圆偏振光谱仪的光学原理示意图(图中偏振器 $P_0$ 被固定,而偏振器 $P$ 和 $A$ 以 2∶1 的比率旋转)




1. 起偏器 2. 检偏器 3. 步进马达 4. 探测臂转台 5. 样品转台 6. 样品架 7. 平面镜

图 10-8 工作在红外区的椭偏光谱仪的系统装置结构图

$$I = I_0 + I_1\cos\omega_0 t + I_2\cos 2\omega_0 t + I_3\cos 3\omega_0 t + I_4\cos 4\omega_0 t \tag{10-24}$$

其中

$$\begin{aligned} I_0 &= \eta\frac{1}{4}(7 + 3\rho_0^2 + 2\rho_0\cos\Delta) \\ I_1 &= \eta(3 + \rho_0\cos\Delta) \\ I_2 &= \eta(2 - \rho_0^2) \\ I_3 &= \eta(1 - \rho_0\cos\Delta) \\ I_4 &= \eta\frac{1}{4}(1 + \rho_0^2 - 2\rho_0\cos\Delta) \end{aligned} \tag{10-25}$$

因此,由上式可得到:

$$\rho_0 = \left[\frac{2(I_1 + I_3 - 2I_2)}{I_1 + I_3}\right]^{1/2}$$
$$\cos\Delta = \frac{I_1 - 3I_3}{[2(I_1 + I_3)(I_1 + I_3 - 2I_2)]^{1/2}} \tag{10-26}$$

或者

$$\rho_0 = \left[\frac{9(I_1 + I_3 - 2I_2)}{2(2I_1 + I_2 + 4I_4)}\right]^{1/2}$$
$$\cos\Delta = \frac{3(I_1 + I_3) - 4(I_2 + 4I_4)}{[8(I_1 + I_3)(I_1 + I_3 - 2I_2)]^{1/2}} \tag{10-27}$$

由此可见，仅通过测量光强的交流分量，就能得到两组自洽的椭圆偏振参数。这是这种方法的优点。这一方面避免了测量直流成分的许多麻烦（如需扣除背景和探测器的暗电流等因素的影响），另一方面增加了系统测量的可靠性。

光强中各分量可通过傅里叶数值分析的方法得到。具体做法是先对光强随起偏器和检偏器旋转角的变化作数值测量，然后按傅里叶数值分析便可得到：

$$I_k = \frac{2}{n}\sum_i^n I_i\cos(kA_i) \quad k = 1, 2, 3, 4 \tag{10-28}$$

这种方法的优点是能较容易地在很宽的光谱范围内获得各种固体材料的椭圆偏振参数，从而由(10-23)式计算得到介电函数谱。图 10-9 和图 10-10 分别显示了用该红外椭圆偏振实验系统测量得到的 Au 和 Ni 的复介电函数谱。

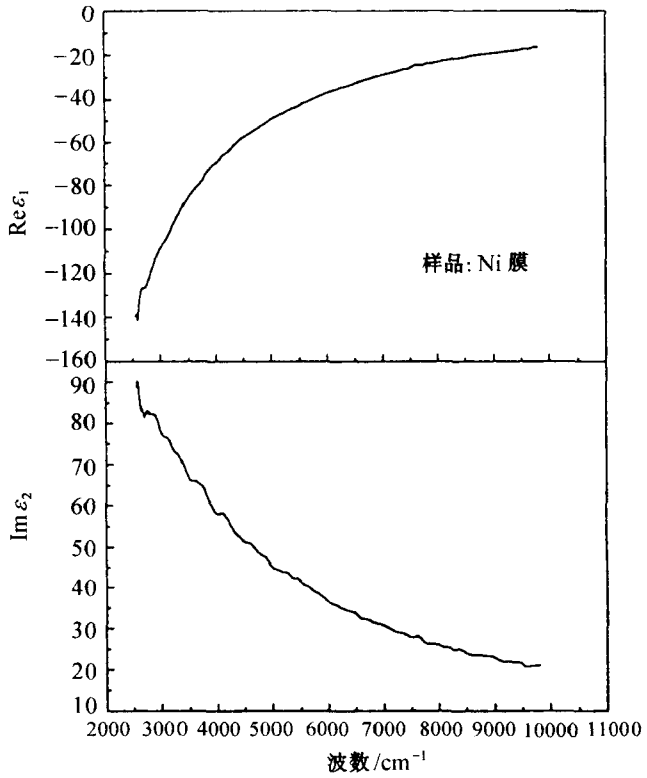



图 10-9　室温下所测得的 Ni 薄膜的复介电函数谱

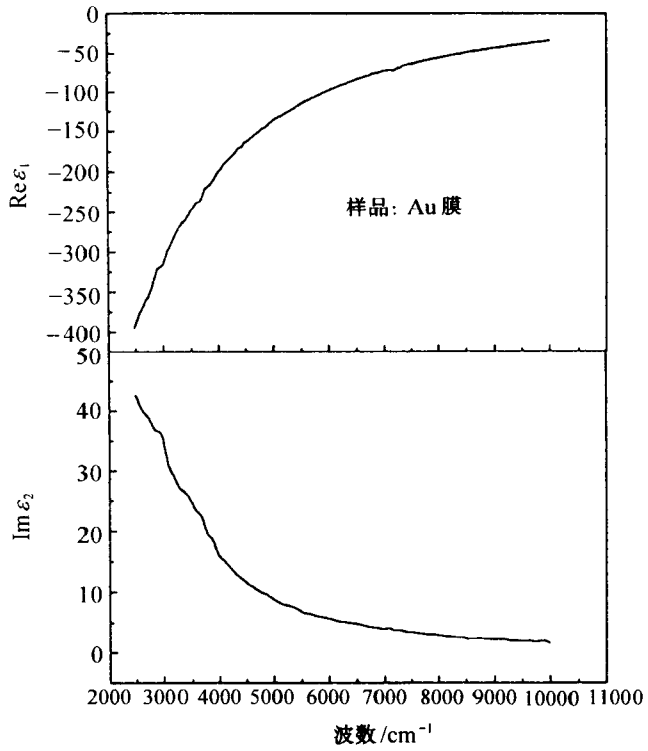



图 10-10 室温下所测得的 Au 薄膜的复介电函数谱

在红外区的应用时，可用棱镜或光栅单色仪分光，但如上所述，为获得较高的信噪比质量，更有利的是采用傅里叶单色仪。在近红外区，可用 $MgF_2$ 晶体作偏振器，在中远红外区，可采用线栅偏振器，或利用布儒斯特角原理制成晶体偏振器[16]。

图 10-11 是在美国 Brookhaven 国家实验室的同步辐射加速器 U4IR 光束线上使用的椭偏仪结构示意图[17]，并采用了线栅偏振器作为起偏器和检偏器。图 10-12 是应用该椭偏仪对 $La_{1.82}Sr_{0.18}CuO_4$ 高温超导体材料进行测量研究后所获得的红外介电函数谱，从中可清楚看到在约 250cm$^{-1}$附近由声子振动引起的共振峰。

## 三、同步辐射红外光源的多种应用领域

高亮度的同步辐射红外光源在许多研究领域可获得重要应用，这包括：

(i) 固体表面声子和分子的振动模研究，以及电化学中吸附衬底的振动模结构研究，光谱波长范围约在 5～1000cm$^{-1}$之间。

(ii) 镶嵌在网络结构中的团簇物质的光学性质研究，光谱波长范围约在 8～200cm$^{-1}$之间。

(iii) 分子的吸收和标准光谱研究，光谱波长范围约在 7～5000cm$^{-1}$之间。

(iv) 蛋白质中的分子振动模光学性质研究，光谱波长范围约在 10～300cm$^{-1}$之间。

(v) 液相中的分子振动模光学性质研究，光谱波长范围约在 8～100cm$^{-1}$之间。

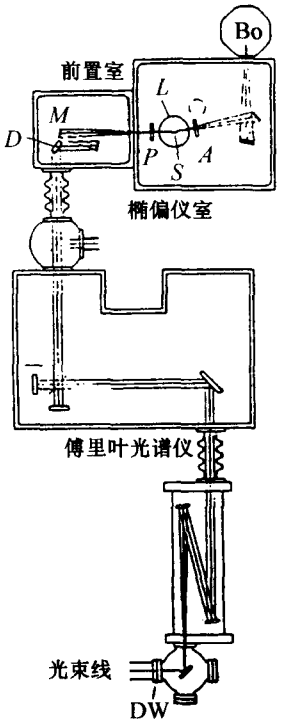



图 10-11　美国 Brookhaven 国家实验室的同步辐射加速器 U4IR 光束线上使用的椭偏仪结构示意图。图中字母标记分别为：石英窗口（DW），偏振器旋转器（$D$），球面镜（$f = 400$nm）（$M$），偏振器（$P$），带窗口的致冷器盖（$L$），样品（$S$），检偏器（$A$）和 Si 测热计（Bo）

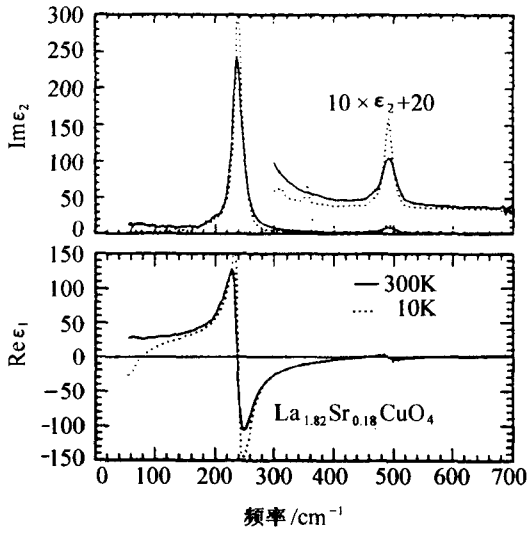



图 10-12　对 $La_{1.82}Sr_{0.18}CuO_4$ 高温超导体材料分别在 300K（实线）和 10K（虚线）下进行测量研究后所获得的红外介电函数谱实部（下）和虚部（上），上部的虚部图中还给出了对 $\varepsilon_2(\omega)$ 的垂直幅值作 10 倍放大并加上补偿值 20 后的结果

（vi）多种固体材料，包括超导体、半导体、金属、磁性和薄膜等材料的吸收和发射光学性质研究，光谱波长范围约在 10～10000cm$^{-1}$之间。

当金的表面吸附了水汽后，其光谱特性也会发生明显的变化。图 10-13 显示了不同剂量的水分子被覆盖在多晶体的金样品表面时所发生的红外光谱特性变化的情况[4]。实验中采用了同步辐射红外光源。对实验数据进行仔细分析研究后，在 236cm$^{-1}$（波数）处随水分子覆盖层增厚而显著增强的峰是由于水分子层甚至是冰层多次重复覆盖的结果，而在约 290cm$^{-1}$处的弱峰，其强度并不随水层的增厚而增加，则是来自初始水分子覆盖层的贡献。

图 10-14 是利用了同步辐射红外光源高亮度的优点设计的红外显微实验系统，可对许多实验样品在红外辐照下所发生的结构微小变化进行仔细观察和研究[3]。

此外，不仅亮度，而且在短期和长期的光强稳定性方面，同步辐射红外光源都要优于传统的黑体辐射光源，并具有很强的极化效应，因此，它还能被应用于实时的测量研究，这在催化、防锈蚀、燃料电池、环境采样和保护，以及固液界面结构等一系列研究领域都能获得广泛的应用。

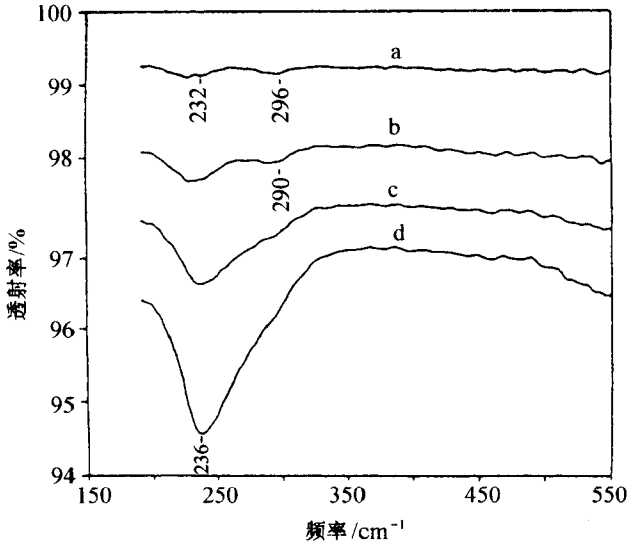



图 10-13 不同剂量(分别为(a)0.3、(b)1.0、(c)1.8 和(d)2.7 Langmuirs)的水分子被覆盖在多晶体的 119K 温度下金样品表面时所发生的红外光谱特性变化的结果

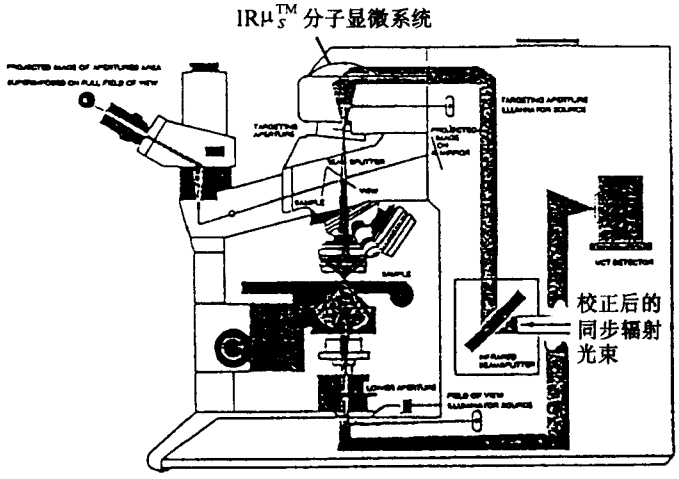



图 10-14 利用了同步辐射红外光源高亮度的优点设计的红外显微实验系统示意图,图中显示出校正后的同步辐射光束在该系统的进入点

## 参 考 文 献

[1] Griffiths P R, de Haseth J A. *Fourier Trandsform IR Spectrometers*. New York: Wiley-Interscience, 1986

[2] Duncan W D, Williams G P. *Appl Optics*, 1983, **22**: 2914

[3] Hirschmugl C J, Williams G P. Infrared Synchrotron Radiation Programs at the NSLS. *SRN*, 1995, **8**: 10

[4] Melendres C A. Synchrotron Infrared Spectronscopy of Electrode Surfaces and Interfaces. *SRN*, 1998,**11**:39

[5] Carr G L, Hanfland M, Williams G P. *Rev Sci Instrum*, 1995,**66**:1643

[6] Titov A, Yarov A. *Nucl Instr and Meth*, 1991, **A 308**:117

[7] Bosch R A, May T E, Reininger R, et al. Infrared Radiation From Bending Magnet Edges in an Electron Storage Ring. *Rev Sci Instrum*, 1996,**67**:3346

[8] Roy P, Mathis Y-L, Lupi S, et al. The Infrared Beamline at LURE. *SRN*, 1995, **8**:24

[9] Wooten F. *Optical Properties of Solids*. NY: Academic, 1972

[10] Pittini R, Schoenes J, Vogt O, et al. Discovery of 90 Degree Magneto-Optical Polar Kerr Rotation in CeSb. *Phys Rev Lett*, 1996,**77**:944

[11] Aspnes D E. In: Seraphin B O ed. *Optical properties of Solids-New Development*, Chap 15,p. 799 Amsterdam: Elsevier, 1976

[12] Aspnes D E. High Precision Scanning Ellipsometer. *Appl Opt*, 1975,**14**:220

[13] Jellison G E Jr, Modine F A. *Appl Opt* 1990,**29**:959

[14] Chen L Y, Feng X W, Su Y, et al. Improved Roatation Analyzer-Polarizer Type of Scanning Ellipsometer. *Thin Solid Films*, 1993,**234**:385

[15] Roseler A. IR Spectroscopic Ellipsometry: Instrumentation and Reuslts. *Thin Solid Films*, 1993,**234**:307

[16] Luttmann M, Stehle J-L, Defranoux C, et al. High Accuracy IR Ellipsometer Working with a Ge Brewster Angle Reflection Polarizer and Grid Analyzer. *Thin Solid Films*, 1998,**313**:631

[17] Henn R, Bernhard C, Wittlin A, et al. Far infrared Ellipsometer Using Synchrotron Radiation: The Out-of-Plane Response of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Thin Solid Films*, 1998, **313**:642

注：SRN：Synchrotron Radiation News.

# 第十一章　软X射线磁圆二色

戴　宁

X射线磁圆二色(XMCD)所研究的是物质对两种圆偏振光的吸收谱之差，即左旋和右旋圆偏振光吸收谱的非对称度。虽然很早就确立了磁圆二色(MCD)概念，因缺乏高强度、高偏振度、波长连续可变的光源，在相当长的时间内这项研究在X射线波段一直无法开展。同步辐射向人们提供了满足这些要求的高质量X射线源，使XMCD实验研究得以迅速开展起来。第三代同步辐射光源问世以后，光源的强度、发散角、分辨率、圆偏振度等指标相比第二代光源都有数量级的提高，实验条件的改进使XMCD研究在广度和深度都上了一个新的台阶。

通过X射线同原子的相互作用吸收(散射)截面，X射线吸收谱或光电子谱提供了材料中局域或整体的磁信息。不同偏振方向的X射线吸收谱强度非对称反映了磁矩的来源、方向、大小，并能分辨出这些信息同材料中某种特定元素的联系。由于原子对软X射线光子的散射截面特别大，软X射线光谱范围的磁圆二色特别受人关注。在过去的10年中，软X射线磁圆二色被广泛地用于研究物质，特别是磁性材料的磁性。众所周知，磁性功能材料具有巨大的应用背景，如磁记录用的磁头材料，用于信息存储的高密度磁光盘和巨磁阻材料等，其中有些已经实用化。这样大的应用背景和物理上的兴趣极大地刺激了研究这类材料的投入强度，包括薄膜和多层膜材料的生长、物理机制的研究和相关元器件的开发。受到特别关注的是进一步提高磁光盘的信息存储密度，增强材料的巨磁阻效应等。

X射线磁圆二色是一种新的实验手段，产生至今不过10年左右时间。XMCD研究大致可以分为两个阶段。第一个阶段主要是利用同步辐射光源进行一些初步的探索；第二阶段的工作是研究工作的细致和深入化，并产生了新的实验思想和方法。目前研究的热点大致集中在以下几个方面：①对应于过渡金属2p-3d跃迁的$L_{2,3}$吸收边和对应于稀土金属3d-4f跃迁的$M_{3,4}$吸收边；②研究过渡金属薄膜和亚单层膜的磁性及层间的磁相互耦合；③研究多层膜和磁合金材料中某种特定元素的特征磁滞回线及其他磁性质；④研究多层膜和具有复杂晶体结构化合物的磁有序。此外，利用XMCD还对生物大分子进行了研究。新的实验思想和手段包括：光电子发射磁圆二色、磁线二色、横向磁圆二色等。

在本章中，我们将首先对光吸收XMCD、光电子发射XMCD的基本原理作比较详细的介绍。第二节描述XMCD的实验方法，包括主要的实验仪器和条件。由于近年来XMCD实验水平提高很快，我们将有选择地介绍近几年来实验方法上的进展和趋势。第三节列举部分XMCD的应用实例，主要介绍这10年来XMCD研究的一些比较有代表性的论文。最后一节介绍国外软X射线磁圆二色工作站的大致情况。

# 第一节　X射线磁圆二色的基本原理

磁光克尔(Kerr)效应和法拉第(Faraday)效应实际上是红外和可见光范围的磁二色，克尔效应和法拉第效应研究的是原子外层价电子的行为。同步辐射源的应用使得磁圆二色的研究得以拓宽到真空紫外和软X射线。这时，吸收光子的是原子的内层电子，其末态是价电子或自由电子态。

一般认为光吸收过程涉及到一个光子和一个电子。在原子体系中，一个电子的能级是由原子核和原子中其他电子同这个电子的相互作用决定的。如果这个电子是价电子，则相互作用还应当包括其相邻原子的原子核和电子。严格地讲，吸收了一个光子以后原子中其他电子会作一定程度的重新分布。因此，吸收过程只是一个光子和一个从低能级激发到高能级的电子的说法只是一种近似，这实际上是将电子跃迁后留下的未被占据的态当作一个空穴来考虑。光吸收X射线磁圆二色反映的是电子从芯态到价态的跃迁；在光电子发射磁圆二色时，电子的末态是同原来的原子体系不存在相互作用的自由电子态(即光电子)。

铁磁材料和处在磁场中的其他磁性材料存在着一个宏观上的磁化。从量子力学观点来看，交换相互作用(包括库仑作用)产生了一个自旋量子化的择优取向，使原来简并、满壳的基态分裂为 $m_j$ 个子能级(这里 $m_j$ 为总角动量磁量子数)，也就是说自旋向上的态同对应的自旋向下的态不再处于同一能量位置。根据统计规律，这时自旋向上和自旋向下的电子数密度不再相等。每个能级的X射线吸收峰强度同光子的自旋方向有关，这意味着宏观上磁化的材料对右螺旋和左螺旋光子的吸收强度不相等，这就导致了磁圆二色效应。根据探测对象的不同，软X射线磁圆二色(XMCD)分为光吸收和光电子发射两种。在物理本质上，光吸收XMCD效应或光电子XMCD都是由内层电子同d态或f态价电子之间的交换相互作用和自旋-轨道相互作用所引起的，但这两种相互作用对XMCD效应所起的作用不同。

## 一、X射线吸收磁圆二色

X射线的吸收、反射同固体中可见光或红外光的吸收、反射除了光子能量上的差别外还有其他的一些不同。我们通常所说的X射线吸收边对应的是原子内层的K、L或M电子吸收了X光子后跃迁到价态或自由电子态(即电离)的跃迁。因同一壳层内的电子可处于不同的态，如L壳层内的2s、2p态，光谱学上吸收边往往用这些代表内层电子的字母加下标来表示，如 $L_2$、$L_3$ 等，有时将它们写成 $L_{2,3}$。显然质子数大的原子对应的吸收边能量也大。

使X光子湮设的机制实际上就是光电效应(不一定产生自由电子)。在X射线光子能量的范围内，除了光电效应以外，康普顿散射及相干散射(又称瑞利散射)也是两种重要的机制，但一般对低能X光子(真空紫外和软X射线)康普顿散射及相干散射可以忽略。当光子能量更大时，光电效应就逐步变得不重要了。目前研究的X射线吸收和反射谱结构都是由光电效应在起作用。X射线同物质的相互作用属于第二类，即全或无相互作用(另一类为多次小相互作用)[1]。假定有一束强度为 $I$ 的X光子束流，进入物质后因受到“全或无相互作

用”，经过 $dx$ 的距离后强度将减弱。显然，减弱的量 $-dI$ 应正比于通过的距离 $dx$ 和光子束流 $I$ 本身。这样，X 射线在物质中的穿透过程可由

$$-dI = \alpha I dx \tag{11-1}$$

描述，其中 $\alpha$ 是比例系数，一般被称为吸收系数。上式通过积分后得到

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \tag{11-2}$$

材料的磁性主要来自过渡金属元素的 3d 态和稀有元素的 4f 态电子。过渡金属的 3d 态同 $2p_{3/2}$、$2p_{1/2}$态以及稀土元素的 4f 态同 $3d_{5/2}$、$3d_{3/2}$态之间存在很强的偶极跃迁，芯态的光吸收截面很大。这些跃迁的能量在软 X 射线的范围，因此软 X 射线吸收光谱具有很高的灵敏度，是研究芯态-价态相互作用的很有效的手段。磁非对称性是由交换相互作用和自旋-轨道相互作用所共同决定的。对应于软 X 射线吸收的芯态电子自旋-轨道相互作用很强，所以 XMCD 效应也特别强。例如，3d 过渡金属芯态(2p 或 3p 态)的光吸收在软 X 射线范围，自旋-轨道相互作用很大，因此有很强的磁光效应；价态(3d 态)的离化能对应于可见光能量范围，其自旋-轨道相互作用很小，所以磁光效应和 XMCD 效应都很小。这是软 X 射线能量范围的磁圆二色受到特别关注的主要原因。

下面以 4f 稀土金属为例，用简单的统计方法推导磁圆二色效应的数学表达式。

稀土元素的 4f 态未被电子填满，原子的基态可以由 $3d^{10}4f^n(J)$描述。当吸收了一个软 X 光子以后其中的一个电子从满壳的 3d 态跃迁到 4f 态，这时末态原子的电子构形为 $3d^9 4f^{n+1}(J')$。忽略微弱的晶体场效应，在零磁场条件下不同磁量子数 $m_j$ 对应的能级是简并的，即对应于某个总角动量 $J$ 的能级是 $2J+1$ 度简并的。根据量子力学导出的光跃迁选择定则，允许跃迁对应于 $J - J' = 0, \pm 1$。注意，一般满足这些条件的末态有数百个。在强度为 $H$ 的外加磁场下，$2J+1$ 个能级的简并被消除，每个能级的移动为 $g|\mu_B|m_j H$。在绝对零度时，$2J+1$ 个子能级中只有能量最低的 $m_j = -J$ 能级被电子所占据。由于这些不同 $m_j$ 的能级靠得很近，原子在宏观上显示一个平均的 $m_j$。为了计算绝对零度以上的$\langle m_j \rangle$，假定初态低能级之间的间隔大于 $k_B T$，则统计分配函数 $Z$ 可以表示为：

$$Z = \sum_{m_j} \exp\left(\frac{-g|\mu_B|m_j H}{k_B T}\right) = \frac{\sinh\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\frac{g|\mu_B|m_j H}{k_B T}\right]}{\sinh\left(\frac{g|\mu_B|m_j H}{2k_B T}\right)} \tag{11-3}$$

则

$$\begin{aligned}\langle m_j \rangle &= Z^{-1}\sum\nolimits_{m_j} m_j \exp\left(\frac{-g|\mu_B|m_j H}{k_B T}\right) \\ &= -\left(J+\frac{1}{2}\right)\coth\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\frac{g|\mu_B|H}{k_B T}\right] + \frac{1}{2}\coth\left(\frac{g|\mu_B|H}{k_B T}\right) \\ &= -JB_J\left(\frac{Jg|\mu_B|H}{k_B T}\right)\end{aligned} \tag{11-4}$$

这里 $B_J$ 是布里渊函数。

假定跃迁的初态为 $|\alpha J m_j\rangle$，末态为 $|\alpha' J' m_j'\rangle$，根据 Wigner-Eckart 理论[2]，偶极跃迁正比于 $3j$ 符号同约化偶极跃迁矩阵元之积：

$$S_{\alpha Jm_j,\alpha'J'm_j'} = A^2_{JJ'}|\langle \alpha J \| C^{(1)} \| \alpha' J\rangle|^2$$
$$= \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ m_j & m & -m_j' \end{pmatrix} \times |\langle \alpha J \| C^{(1)} \| \alpha' J\rangle|^2 \tag{11-5}$$

这里 $m=0$ 表示光偏振方向为 $z$ 方向，$m=-1$ 和 $m=+1$ 分别代表左、右圆偏振光。允许跃迁对应于非零的 $S_{\alpha Jm_j,\alpha'J'm'_j}$。根据 $3j$ 符号的性质，这要求 $m_j=m_j'$、$\Delta J=0,\pm 1$。尽管引入外磁场后原来的简并被消除，但这些能级的间隔很小，光谱上能够反映的是能级分布的平均。$3j$ 符号正比于 $m_j^2$，我们可以对其求热平均，即

$$\langle m_j^2\rangle = Z^{-1}\sum_{m_j} m_j^2 \exp\left(-\frac{g|\mu_B|m_jH}{k_BT}\right) = J(J+1) + \langle m_j^2\rangle \coth\left(\frac{g|\mu_B|H}{2k_BT}\right) \tag{11-6}$$

$$\langle A^2_{J,J+1}\rangle = \frac{(J+1)^2 - \langle m_j^2\rangle}{(2J+1)(J+1)(2J+3)} \tag{11-7a}$$

$$\langle A^2_{J,J}\rangle = \frac{\langle m_j^2\rangle}{(2J+1)J(J+1)} \tag{11-7b}$$

$$\langle A^2_{J,J-1}\rangle = \frac{J^2 - \langle m_j^2\rangle}{(2J+1)(2J-1)J} \tag{11-7c}$$

显然，对应于左、右旋圆偏振光的跃迁系数$\langle A^2_{J,J-1}\rangle$和$\langle A^2_{J,J+1}\rangle$并不相等，这就是软X射线的磁圆二色。

值得指出的是，以上原子理论描述的正确性因理论同实验结果符合得很好而得到了充分的证明。在磁性元素的软X射线吸收边附近存在丰富的精细结构。这些精细结构起源于高度局域的3d(过渡金属)或4f态(稀土金属)同非局域的导带、价带之间的相互作用。原子理论的计算甚至同实验观察到的精细结构也符合得相当好。

## 二、光电子发射X射线磁圆二色

在前面描述的光吸收磁圆二色中，实验测量的是两种圆偏振光的吸收光谱之差，即探测的对象是X射线光子。近年来，同光吸收XMCD相关的又出现了一种通过测量内层电子的光电子能谱来研究磁圆二色的方法。20世纪80年代初，Schrönhense在实验上证实用平面偏振光可以产生依赖于出射角的光电子偏振现象[3,4]：

$$\boldsymbol{P}(\theta) = \frac{4\xi\sin\theta\cos\theta}{1+\beta\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)}\boldsymbol{s} \tag{11-8}$$

其中 $\boldsymbol{s}$ 为 $\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{e}$ 方向的单位向量($\boldsymbol{k}$ 为光电子的动量，$\boldsymbol{e}$ 为入射光的偏振方向)，$\theta$ 为 $\boldsymbol{k}$、$\boldsymbol{e}$ 之间的夹角，$\xi$ 和 $\beta$ 均为常数，其中 $\beta$ 同体系的非对称性有关。这说明 $\boldsymbol{e}$ 方向的偏振光可以产生 $\boldsymbol{k}$ 方向出射的 $\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{e}$ 方向偏振的光电子。$\boldsymbol{e}$、$\boldsymbol{k}$、$\boldsymbol{s}$、$\boldsymbol{P}$ 矢量的几何关系见图11-1。20世纪90年代初Baumgarten等人发现了铁的内层光电子X射线磁圆二色现象[5]。之后不久，Roth等人发现用线偏振光也能产生芯态的光电子磁二色谱，即所谓的芯态光电子线性X射线磁二色(linear magnetic X-ray dichroism in core-level photoemission)[6]。

除了探测对象不同以外，光吸收 XMCD 和光电子 XMCD 之间的另一个重要区别是前者电子的末态是局域的 d 态（过渡金属）或 f 态（稀土金属），而后者电子的末态是自由电子态（连续态），即光电子已脱离原子（一般末态自由电子的动能在 100eV 数量级）。脱离了原子以后的光电子同原来的原子体系不存在相互作用，也不受局域在材料内部的磁场的影响。这样，末态原子的 3p 态可以看成一个空穴态，使理论分析变得很简单。虽然末态电子为自由电子（光电子）态，其自旋极化不影响光子吸收的物理过程，但是跃迁矩阵元本身就足以使光电子发射依赖于样品的磁化方向。由于 d 态和 f 态电子的高度局域性，这些态在原子和固体材料状态下没有太大的差别。

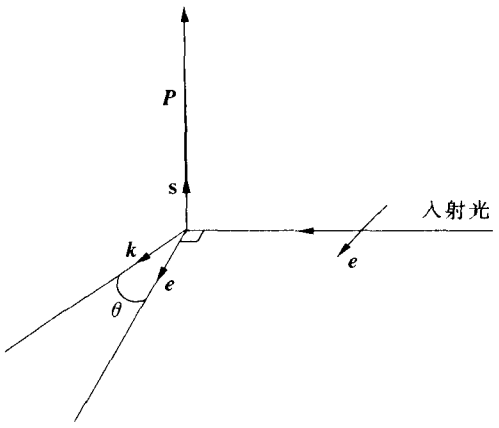



图 11-1 $e$、$k$、$s$ 和 $p$ 矢量的几何关系

以过渡金属 2p 芯态的光电子发射为例来讨论光电子发射 XMCD。过渡金属原子的初态和末态分别为 $p^6d^n$ 和 $p^5d^n$ 态（因一个电子已离化）。同凝聚态物理中所采用的方法相类似，末态可以看成 $d^n$ 态价电子和一个空穴。由于芯态（$p^6$ 或 $p^5$）同价态（$d^n$）的交换相互作用使得原来简并的末态发生分裂，这些分裂的子能级沿交换相互作用的择优方向量子化。这些能级在空间上不再是各向同性的，于是入射光场同电子态的相互作用同光子自旋方向有关。光的螺旋性（helicity）对物质的激发确立了另一个择优方向：电子轨道角动量量子化方向。自旋和轨道运动的耦合是通过自旋-轨道相互作用来实现的，即在一个特定的量子化方向上，自旋-轨道的“一致”和“不一致”将使光激发几率产生偏差，导致磁圆二色效应。图 11-2 描绘了以上所阐述的由交换相互作用、自旋-轨道相互作用共同导致磁圆二色效应的过程。一般过渡金属 2p 和 3p 吸收边的光电子 XMCD 效应，即光电子能谱的偏振非对称度为百分之几，而 4f 稀土金属的 XMCD 效应可达 10%～30%。

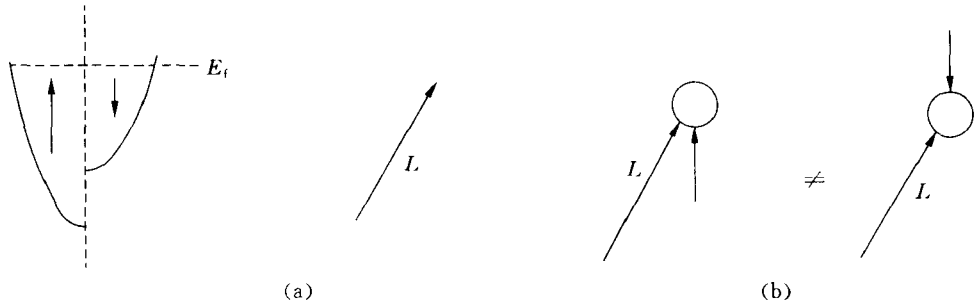



图 11-2 交换相互作用，自旋-轨道相互作用导致磁圆二色的过程

早先理论上对光吸收 XMCD 和光电子 XMCD 的处理采用巡游电子（itinerant-electron）模型。然而磁性原子的 d 态（过渡金属）和 f 态电子（稀土金属）具有高度的局域性，这种将处理一般金属中电子的手段照搬过来的做法显然不太合理。Van der Laan 提出了一个考虑到多粒子局域相互作用的原子模型，从而对 XMCD 效应作了较好的解释[7]。

类似于光吸收 XMCD，非零的光电子 XMCD 似乎也应当满足 $\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{M}=0$（$\boldsymbol{q}$ 为光子动量的单位向量，$\boldsymbol{M}$ 是磁化强度的单位向量）[5, 8~10]，即交换场选择的量子化方向不能同光子的螺旋方向正交。但事实上在 $\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{M}=0$ 的条件下也能导致非零的 XMCD[11, 12]。Schneider 等人研究以后认为光吸收 XMCD 和光电子 XMCD 过程虽然在原理上很相似，但后者测量的是某一方向的光电子，而前者测量的则是所有空间方向上的光。因此，对光电子 XMCD 不能完全照搬光吸收的处理方法。根据 Schneider 等人的独立电子模型，光电子 XMCD 的最大非对称性可以表示为[11]：

$$A^{-1}(\mu,\ l)=\mathrm{sgn}(\mu)\frac{4(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{M})-6(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{z})(\boldsymbol{z}\cdot\boldsymbol{M})}{2+3\sin^2\theta} \tag{11-9}$$

其中 $\mu=\pm 1/2$ 为方位角量子数，$\boldsymbol{z}$ 为光电子发射方向的单位向量。右边分子中第二项的出现正是由于考虑了光电子发射的角度。

相对而言，光吸收 XMCD 实验上比较容易。由于测量的是各个方向的综合贡献，其反映的信息比角度分辨的光电子 XMCD 要少一些。一般情况下(11-9)式右边分子中的两项为同数量级。第二项在 $\boldsymbol{q}$ 平行于 $\boldsymbol{M}$ 的掠入射情况下比较小，但在 $\boldsymbol{q}$ 同 $\boldsymbol{M}$ 正交时显得特别重要。虽然因电子有限寿命和背景散射的影响理论计算和实验结果无法进行定量比较，但如 XMCD 结构的符号，峰值位置等可以用上式括号中的第二项来定性地解释。值得指出的是，在第一项和第二项同时存在的情况下，解释 XMCD 结构的符号和大小必须非常谨慎。例如，在掠入射条件下虽然第一项较大，且为正值，但这时第二项也为正值。它们相减会导致较弱的信号，但这时并不意味着 XMCD 效应很小。

根据 XMCD 谱就可以通过所谓的求和规则(sum rule)求得指定元素的局域自旋磁矩、轨道磁矩和总磁矩。有关磁光求和规则的理论可参阅参考文献[13, 14]。

## 三、指定元素的磁性

前面提到，XMCD 可用于研究化合物和合金材料中指定元素的磁性。XMCD 的这个特点是别的研究手段所不具备的。显然，因为每种元素都有内层电子跃迁的特征峰，选择特定的能量范围就可以分辨不同的元素。但是，这种鉴别方法有时会碰到困难。比如通过测量元素分辨的自旋磁矩取向来研究 Ni 和 Co 薄膜的磁性时，因 Ni 和 Co 之间存在很强的交换耦合，它们的磁滞回线几乎完全相等[15]。好在磁圆二色实验所涉及到的光子螺旋、电子自旋和轨道磁矩、晶体场等都是一些矢量，可以适当地选择这些矢量之间的方向关系。实验证明让光的螺旋方向同磁化方向垂直就能克服上述困难。这种方法称为横向 X 射线磁圆二色。为了获得最大的测量灵敏度传统上多采用纵向 X 射线磁圆二色，即光的螺旋方向平行或反平行于材料磁化方向。

对 XMCD 的贡献主要来自自旋和轨道相互作用。在 3d 过渡金属中，自旋-轨道作用对基态能量 $E$ 的修正正比于轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和磁化方向，即自旋磁矩量子化方向单位向量 $\boldsymbol{S}$ 的标积[16]：

$$E\propto-\xi\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{11-10}$$

这里 $\xi$ 是自旋-轨道耦合参数。上式表示自旋-轨道耦合的作用是使轨道磁矩同磁化方向平

行或反平行。当不存在宏观磁化时，轨道磁矩的量子化方向由晶体场决定，一般应在晶体的高对称轴方向。这个方向往往也是材料最容易磁化的方向，即磁化方向同轨道磁矩方向平行时磁化所需的能量最低。当材料被磁化，并且磁化方向不在晶体的高对称轴方向时，原来的对称性受到破坏，$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的方向不再平行。由(11-10)式所描述的自旋-轨道相互作用将使轨道磁矩的方向从原来的晶体高对称轴方向偏向磁化方向。轨道运动垂直于 $\boldsymbol{S}$ 的非零分量 $L_{\perp}$ 将导致非零的 XMCD。假定光子的螺旋方向为 $\boldsymbol{P}$，轨道角动量在 $\boldsymbol{P}$ 方向的投影可以表示为[13]：

$$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{P} = -4n_b\Delta A/3A, \tag{11-11}$$

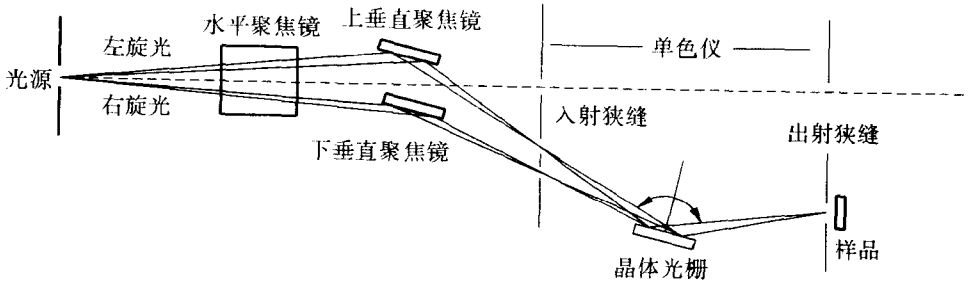
这里 $\Delta A$ 和 $A$ 分别是对应于两种圆偏振光吸收光谱的积分面积之差和积分面积之和。Dürr 等研究了光子螺旋方向垂直于材料磁化方向时 Co/Ni/Cu 结构的 XMCD，即横向 X 射线磁圆二色效应[17]。当 $\boldsymbol{P}\perp\boldsymbol{S}$ 时，$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{P}=L_{\perp}$。通过 XMCD 实验可以测得(11-11)式右边的量，从而得到 Co 和 Ni 的 $L_{\perp}$。根据测到的 $L_{\perp}$ 的大小和符号可以推算出 Co 和 Ni 最容易磁化的方向。实验结果表明，由于 Cu 衬底晶格常数比 Ni 大，Ni 的晶格沿表面方向变大使 Ni 的容易磁化方向同表面垂直。但 Co 最容易磁化的方向始终沿样品平面。Co 和 Ni 之间很强的交换相互作用使得当 Co 层的厚度超过三个原子层后，Ni 膜中的磁矩被强迫转向同样品表面平行。

## 第二节 实验原理和主要实验条件

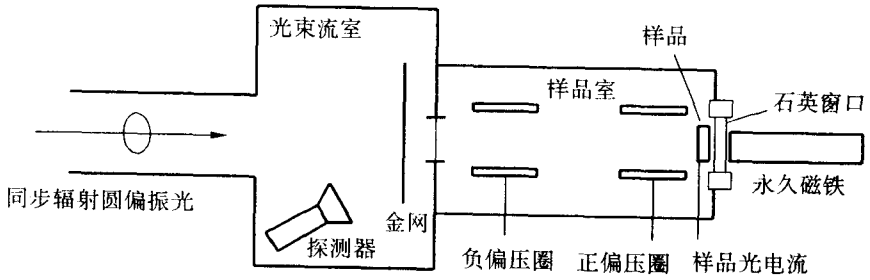
### 一、实 验 原 理

目前世界上投入运行并可以进行磁圆二色研究的同步辐射光源(工作站)很多，尽管实验设备和实验方法的差别有时会很大，但原理上大同小异。

图 11-3(a)、(b)给出了有代表性的软 X 射线实验原理图。来自同步辐射的光首先经一个水平聚焦镜和上下两个垂直聚焦镜会聚在单色仪的入射狭缝上。和一般的聚焦不同的是，这里水平和垂直两个方向的聚焦是相互独立的。这样，在调节垂直(水平)聚焦镜的位置和角度时不会影响水平(垂直)方向的聚焦。经过单色仪后的单色光进入光束流室和样品室(图 11-3(b)的左半部和右半部)。光束流室处于 $10^{-10}$Torr 的超高真空之下。腔内金网对光束的透过率在 90%左右，探测器通过测量金网上的光电子流监测入射光的光强。在样品室内有两个偏压环，轴线同入射光束重合。两环分别接正、负高压。正高压环靠近样品，其作用是吸收从样品表面打出的电子(即防止样品俘获被打出的电子)。负高压环靠近铝膜窗口，用于防止铝膜上产生的光电子被样品吸收。样品靠近石英窗口，处于大气环境的窗口外装备有永久磁铁。永久磁体可在样品上产生一强度为 2000G ($1G = 10^{-4}T$) 的磁场。使材料的磁畴按一定的择优方向排列(磁化)。左、右旋偏振光是通过选用图 11-3 中上下垂直聚焦镜或等价地改变图11-4中永久磁铁的磁场方向来实现的。分别测量左、右旋偏振光，或等价地测量两个相反方向磁场下的吸收谱，然后取两条光谱之差。就得到了差分光谱(即磁圆二色谱)。非零的磁圆二色谱反应了材料内部的磁非对称，未磁化的材料磁圆二色谱应当为零。




(a) 光束线




(b) 实验站

图 11-3　软 X 射线磁圆二色实验装置

## 二、主要实验条件和要求

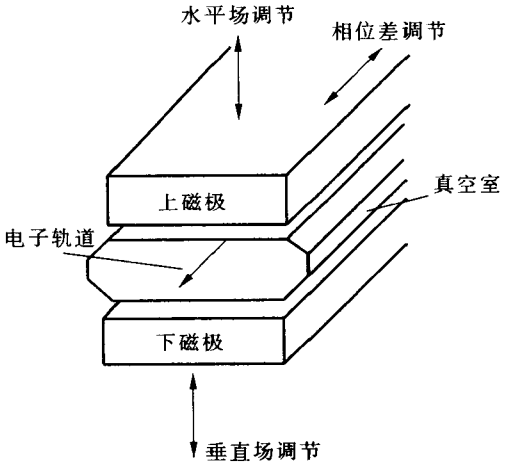
同步辐射光源具有高强度、高准直性、高圆偏振度、波长连续可变等特点，可以满足磁圆二色研究的需要。软 X 射线光的光子能量在 10eV 到 1000eV 之间，实验所需要的光学元器件，如光栅单色仪、光学透镜、反射镜同可见光时有很大的不同。例如，软 X 射线能量范围内不存在透明材料，从而不可能采用传统的光学透镜来聚焦。每次调整垂直聚焦镜后入射狭缝的位置也要作相应的调整，使入射光强达到最大。光栅的角度、出射狭缝和入射狭缝之间的计算关系也要作相应的调整。

1. 圆 偏 振 光

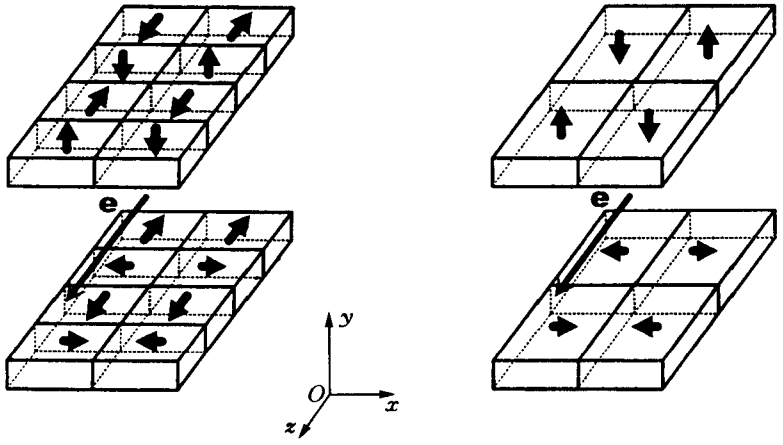
从同步辐射环引出的光经过单色仪分光以后变成波长连续可变的单色光。软 X 射线的波长在 100～1000 Å 之间，长波部分可以采用密度较高的传统槽纹光栅，而短波范围一般采用晶体，即利用晶体晶格的散射获得色散光谱。Si 是最常用的晶体光栅。

除了单色性好以外，对磁圆二色研究来说更重要的是高纯度的圆偏振光(许多文献上称两种螺旋方向的光子)。在图 11-3 中，紧靠近电子加速圈平面(图中水平虚线)的上下出射的光是理想的两种圆偏振的光，通过水平和垂直聚焦镜可以对光的圆偏振方向进行选择，让不同螺旋方向的光通过样品。但这样选择圆偏振光有偏振度和光强不可兼得的矛盾[18]。离开回旋平面越远光的偏振度越好，但同时光强下降得也很快。第三代同步辐射源不同于第二代的主要标志是大量插入件的使用。在当今第三代同步辐射装置上出现了各种类型的波荡器(undulator)[19]，采用特殊设计的波荡器可以获得高强度高圆偏振度的同步辐射光。

一般的波荡器和扭摆器的构造见第一章。




(a) 构造示意图




(b) 上、下磁极组中磁极的排列

图 11-4 螺旋波荡器

位于法国的欧洲同步辐射装置采用的螺旋波荡器如图 11-4(a)、(b)所示[20]。螺旋波荡器的主要构件是上下两个磁极组,每个磁极组由按一定方式排列的磁极构成。类似于一般的波荡器,下磁极组产生一个垂直方向的磁场,上磁极组产生一空间周期同下磁体相同、但沿水平方向的场。上磁极组可以前后移动,以调节上下磁极组场分布的相位偏差:在正负 π 之间调节两个磁极组产生磁场极大值的相位差就可以获得高强度、高偏振度的左、右圆偏振和线偏振光。

2. 低温和强磁场

图 11-3(b)中,样品上的磁化场由永久磁铁产生。由于永久磁铁的磁场强度很有限,这种装置只能用于磁性比较强的铁磁或铁氧磁性(ferrimagnetic)材料。研究磁性较弱的顺磁材料或反铁磁材料要求磁场强度在 3T 以上。例如,一般顺磁材料在 10T 磁场下的塞曼分裂只有 1meV。因此,许多材料的物理和结构性质只有在低温强磁场下才能表现出来。为了研究样品在低温强磁场下的 XMCD 性质必须采用超导磁体和低温真空杜瓦瓶。建立这种实验装

置的难度比较大，主要的困难表现在以下两个方面：①鉴于目前尚没有发现禁带宽度大于12eV的材料（即LiF，目前已知的禁带宽度最大的材料），在软X射线和真空紫外光子能量范围（10～1000eV）找不到窗口材料；②为了获得超高真空工作环境，要求低温强磁场系统可以烘烤。

日本光子工厂设计的一种低温强磁场系统（见图11-5）[21]，其主要结构由内壁、外壁、液氮池、液氦池和超导磁体构成（见图11-5(a)）。内壁是一真空腔，它将液氮池、液氦池同超高真空工作环境分开，这样即保证了工作状态的稳定，又能够对与工作室相连的外壁进行烘烤。超导线圈直接浸在液氦中，这样做对线圈的散热和减小线圈电阻，从而减小发热有很大的好处。图11-5(b)中$A$、$B$为入射光入口，$C$、$D$是光电倍增管，分别用于探测反射光和透射光。两个分开的超导线圈在样品上产生的磁场可达5.8T。计算和测量表明这种系统在以样品为中心半径5cm范围内的磁场均匀度优于0.36%。因超导线圈的材料采用NbTi，可以很容易地变换电流方向从而改变磁场方向。超导线圈的半径和外壁入光口的设计既考虑到了透射、反射两种测量的要求，同时也能满足Faraday和Voigt构型的实验条件。

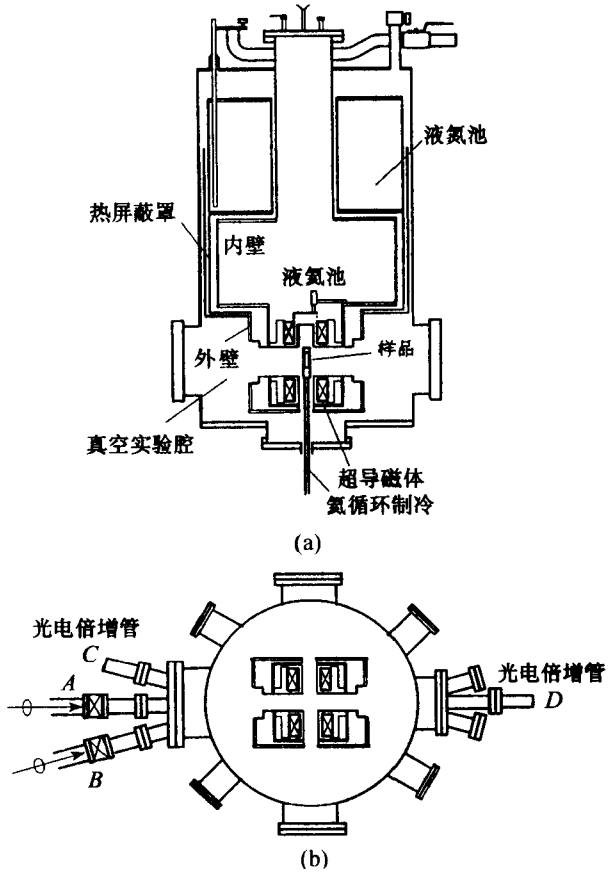
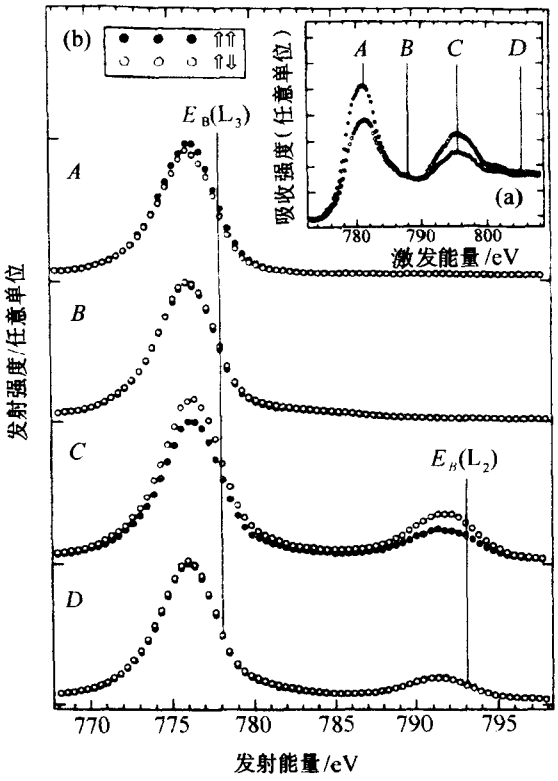



图11-5　日本光子工厂的低温强磁场系统

3. 透射谱测量

物质对软X射线的吸收极强，因此一般不能像红外或可见光波段的光吸收实验一样直接测量透射光谱。克服这一困难的方法通常是测量总的电子产生率（total electron yield，TEY），即X射线激发的俄歇电子谱，总电子产生率一般能较准确地反映X射线吸收光谱。Strange等人在1991年提出了用X射线激发物质发射X射线（X-ray emission，XE）或称为X射线荧光谱来测量X射线吸收光谱（XAS）的方法[22]，并为后来的实验所实现[23]。然而，XE虽有不受外加磁场影响以及对体材料效应比较敏感等特点，这种方法得到的光谱在一般情况下并不能真正反映XAS[24, 25]。XE和XAS不一致是因为它们的物理过程不同。实验上发现通过XE测到的XMCD谱往往依赖于激发光子的能量。比如，不同能量光的激发可能导致XMCD结构符号的改变和结构强度的反常增强，甚至产生多余的结构，因此在进行实验和理论分析时要特别小心。图11-6[25]右上角插图(a)中给出了通过测量TEY得到的XAS谱。图11-6(b)给出了不同能量的激发光激发的XE谱，激发光的能量位置在图(a)中用$A$、$B$、$C$、$D$标出。图中的实心和空心符号分别对应于光子自旋平行和反平行于材料的磁化方向时测得的XAS和XE谱。显然，XE谱同TEY对应的X射线吸收谱偏差还是很大的。




(a) TEY 谱 (b) XE 谱

图 11-6 400Å Co 膜的光吸收谱

值得一提的是，一般认为外加磁场会影响 TEY 而不会影响 XE 过程(磁场干扰电子而不干扰光子)。但受到激发的原子 99%由俄歇过程回到基态而荧光发射占 1%这样一个比例不会改变，磁场对 XE 过程的影响很小意味着不可能对 TEY 谱有很大的影响。

软 X 射线常用的探测器有半导体探测器、光电倍增管和计数器等。探测器的选择视测量的波长范围而定。

## 三、提高测量灵敏度的有效途径——调制光谱技术

在测量过程中仪器灵敏度和光强的漂移，以及改变图 11-3(a)中上下垂直聚焦镜或图 11-3(b)中永久磁铁的方向等带来的系统误差等都会使测量的灵敏度受到限制。这种独立地测量左、右圆偏振光对应的光谱，然后取差的方法一般只能测到 $10^{-2}$数量级的 XMCD 效应。这样的灵敏度在不在乎精细结构的情况下仅适用于铁磁性材料，对反铁磁、顺磁材料却显得无能为力。提高灵敏度的一种很有效的手段是利用相敏技术直接测量对应于一定光子能量的两种圆偏振的差分(微分)信号。这需要在测量过程中周期性地改变圆偏振的方向。尽管一般调制光谱要求调制频率为数百到数千赫兹，现代锁相技术已能较好地处理低到数赫兹的调制信号。但是，即使是以每秒数次的频率变换上下垂直聚焦镜或永久磁铁的方向也有相当的难度。

日本光子工厂采用的方法是利用调制器周期地改变光的圆偏振方向，从而利用锁相技

术来测量磁圆二色谱[21]。图 11-7 给出了实验原理概图。同步辐射经由 $M_0$、$M_1$、$G$、$M_2$ 构成的单色仪系统输出的是线偏振光。$CaF_2$ 或 LiF 弹光调制器将线偏振光转变成圆偏振光。调制器驱动器将一个参考信号给锁相放大器，锁相将光电倍增管输出的对应于调制频率的信号放大。这种动态测量方法较静态灵敏度和信噪比要高得多。

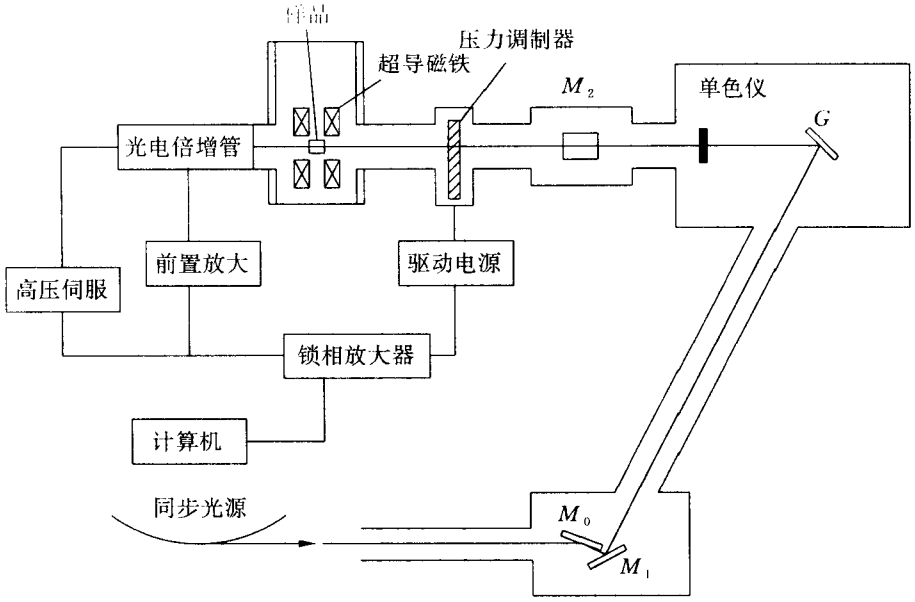



图 11-7　用锁相技术来测量磁圆二色谱的实验原理概图

## 第三节　软 X 射线磁圆二色在科学研究中的应用

在软 X 射线光谱范围内(10～1000eV)，物质对光线的吸收很强。这些吸收对应于原子内层电子(芯态)到价态或自由态(离开原子成为自由电子)的跃迁。通过物质对左右两种圆偏振光的非对称吸收可以研究物质的磁性。由于原子的芯态是高度局域态，在形成了固体以后依然保持了原子状态下的特性。鉴于每种元素都有本身的特征谱线，利用软 X 射线磁圆二色可以研究合金或化合物中某种指定元素的性质。早先 X 射线磁圆二色研究的是内层电子从芯态跃迁到价态时对光子的吸收，根据实验得到的 X 射线磁圆二色谱和求和规则(sum rules)可以获得局域的自旋、轨道磁矩、与自旋和轨道角动量相关的价态空穴密度等。近年来，又出现了通过测量 X 射线光电子来研究磁圆二色的方法。以下我们介绍软 X 射线磁圆二色的一些应用实例。

### 一、X 射线吸收磁圆二色

1. Fe 的 K 吸收边 XMCD 谱

K 吸收边是 K 层电子态到最外层连续谱 $p_{1/2}$、$p_{3/2}$的跃迁。自旋轨道相互作用使原来简并

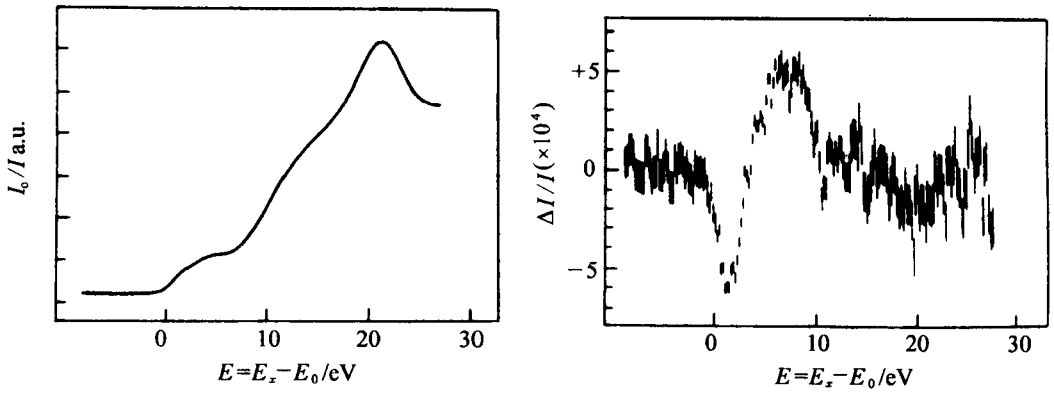
的 $p_{1/2}$、$p_{3/2}$态发生分裂，导致 1s 态到这两个能级之间的跃迁矩阵元不再相等。由此引起的 X 射线激发光电子的偏振度达到 $10^{-2}$(在光偏振方向)。这样，原来自旋不相关的总吸收系数上还要再加上一项自旋相关项，其大小取决于光电子的偏振度及末态中平行和反平行于 d 电子自旋方向(即材料磁化方向)的电子自旋密度之差。假定光电子获得的偏振度为 $P_c$，平行和反平行于 d 电子自旋方向的电子自旋密度之差为 $\Delta\rho = \rho_{\uparrow\uparrow} - \rho_{\uparrow\downarrow}$，则总的跃迁几率应为：

$$w = w_o + w_c \sim |M_{f1s}(E_x)|^2[\rho(E) + P_c\Delta\rho(E)] \tag{11-12}$$

这里 $M_{f1s}(E_x)$为对应于光子能量为 $E_x$，从初态 1s 到末态 f 的跃迁矩阵元，$\rho = \rho_{\uparrow\uparrow} + \rho_{\uparrow\downarrow}$ 为总自旋密度。由实验测得 $w_o/w_c$，并通过其他实验或理论计算得到 $P_c$ 就可以估算归一化的自旋密度差 $\Delta\rho/\rho$ 对 $E$ 的依赖关系。图 11-8 给出了 Fe 的 K 吸收边吸收谱和 XMCD 谱[26]。实验上测量的是透射光强 $I_{\uparrow\uparrow}$和 $I_{\uparrow\downarrow}$的非对称度 $(I_{\uparrow\uparrow} - I_{\uparrow\downarrow})/(I_{\uparrow\uparrow} + I_{\uparrow\downarrow})$，这在样品厚度 $d$ 很薄的条件下等于 $-P_c w_c d$($P_c$ 是光子的偏振度)。根据同自旋相关的透射 $\Delta I/I$ 和吸收 $I_0/I$($\Delta I = I_{\uparrow\uparrow} - I_{\uparrow\downarrow}$，$I = I_{\uparrow\uparrow} + I_{\uparrow\downarrow}$，$I_0$ 为入射光强)，可以写出

$$\frac{w_c}{w_o} = \frac{\Delta I/I}{P_c \ln(I/I_0)} \tag{11-13}$$

这里的 $P_c$ 是入射光子的偏振度[29]。




(a) XAS 谱　　(b) XMCD 谱

图 11-8　Fe K 边

以上所描述的是一种简单的测量费米能级附近平行、反平行于磁化方向自旋密度差的方法。由于初态(1s 态)自旋密度为零，也不存在自旋-轨道耦合，因此实验测到的 XMCD 结构仅依赖于末态，这使得理论分析和解释很简单。

2. Co-Rh 合金中 Rh 的 $M_{2,3}$吸收边对应的磁圆二色效应

Rh 为 4d 过渡金属。早先 XMCD 研究得比较多的是 3d 过渡金属的 $K_1$、$L_{2,3}$吸收边，5d 过渡金属以及稀土金属的 $L_{2,3}$边。3d 和 5d 元素的 $L_{2,3}$边对应的是有很高 X 射线吸收信号/背景比的类 d 态价电子，所以实验比较容易做。而 4d 元素吸收边的能量在 2keV 到 3keV 之间。对大多数晶体单色仪来说，这一能量范围所对应的入射角已很接近布儒斯特角(45°)[27]。也就是说，这时单色仪输出的仅是线偏振 X 光。例如，在 Rh 的 $L_2$ 吸收边(3146eV)，100%圆偏振的入射光经过 Si(111)晶体单色仪以后偏振度仅剩下 8%。Rh 的

$M_{2,3}$吸收边对应的能量范围在 300eV 到 600eV 之间。尽管信号/背景强度比不太好(一般 4d 过渡金属 $M_{2,3}$边的 XMCD 信号是 3d 过渡金属 $L_{2,3}$的 1/25),在当时的实验条件下测量 $M_{2,3}$吸收边的 XMCD 谱要比 $L_{2,3}$边容易一些。

图 11-9 给出了 $Co_{0.77}Rh_{0.23}$合金对应于 Co $L_{2,3}$、Rh $M_{2,3}$吸收边的 X 射线吸收光谱和对应的 XMCD 谱[28]。测量过程中入射光同样品表面法线方向成 65°角。这样,光的偏振方向同样品的磁化方向分别成 25°和 155°角。图中的 XMCD 谱是对应于这两个入射角测到的吸收谱之差,非零的结构对应于吸收边的 XMCD 结构。改变组分,发现 $Co_{0.49}Rh_{0.51}$的 XMCD 信号明显减小。在另一个相类似的材料 $Co_{0.75}Ru_{0.25}$上却没有观察到 Ru 元素 $M_{2,3}$吸收边的 XMCD 峰。研究表明 XMCD 效应同材料的饱和磁化强度以及剩余磁化强度的大小有关。比如 $Co_{0.75}Ru_{0.25}$有较小的饱和磁化强度,剩余磁化强度为 52%,$Co_{0.49}Rh_{0.51}$的剩余磁化强度仅为 40%,而 $Co_{0.77}Rh_{0.23}$达到 66%。

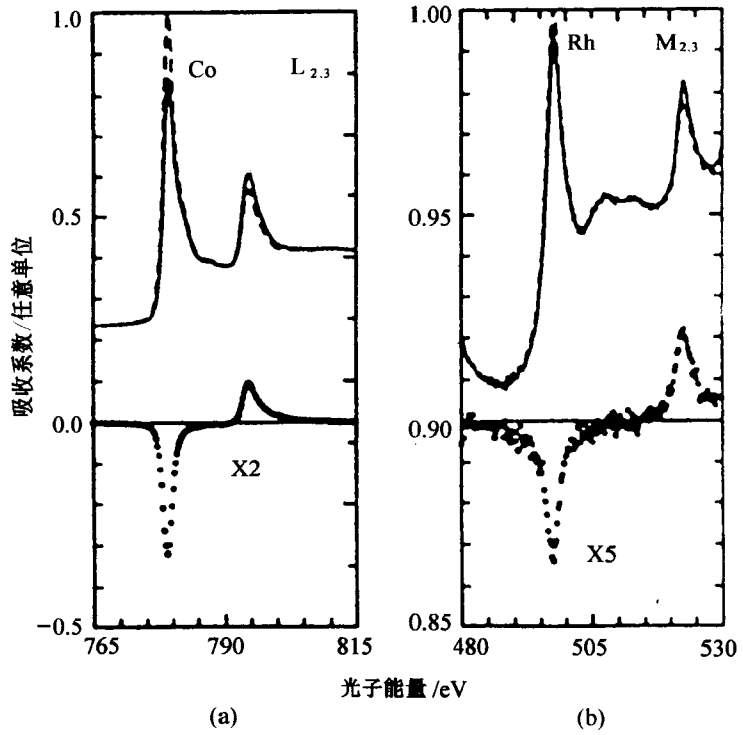



图 11-9　$Co_{0.77}Rh_{0.23}$合金中 Co $L_{2,3}$、Rh $M_{2,3}$吸收边的 X 射线吸收光谱和对应的 XMCD 谱

3. Pd/Fe 多层结构中 Pd $L_{2,3}$吸收边的磁圆二色效应

过渡金属(Fe, Co, Ni)同 Pd 形成的合金有很多特点。这些磁特性是同 3d-4d 杂化以及 3d-4d 交换相互作用相关联的。在同磁性元素形成的合金中非磁性的 Pd 元素将会发生磁有序相变。这种情况甚至在磁性元素的浓度很低(小于 1%)时也会发生。在低温下,$Pd_{1-x}Fe_x$合金中 Pd 的磁矩可达到 $0.9\mu_B$($\mu_B$ 为玻尔磁子)。Pd 同过渡金属形成的多层结构更具特色,有时不同过渡金属的结构之间磁特性的差别也很大。比如当 Co 层的厚度很小时,Pd/Co 多层结构中存在很大的垂直于表面方向的磁非对称性。当 Co 层的厚度增加到 8Å 时,磁非对

称轴突然从垂直变到平行于表面的方向，而在 Pd/Fe 多层结构中磁非对称轴的方向永远平行于多层结构平面。

Vogel 等人在欧洲同步辐射中心 ESRF(European Synchrotron Radiation Facility)第六号工作站(ZD12A)研究了 Pd/Fe 多层结构的 XMCD。所研究的样品具有不同的 Pd 和 Fe 层厚：Pd(2ML)/Fe(8ML)、Pd(4ML)/Fe(8ML)、Pd(8ML)/Fe(8ML)和 Pd(14ML)/Fe(11ML)，ML 表示单原子层。变换层厚的目的是为了考察 Pd 元素磁性的来源，以区别体内和界面的贡献。例如，可以将 14ML 近似地看成体材料，而 2ML 看成界面。这样，4ML 的 Pd 谱为界面和体材料的平均，8ML 则为界面和三倍体材料的平均。

图 11-10 给出了上述样品的 XMCD 谱[29]。为方便起见，图(b)中已将所有样品 $L_2$ 峰的强度归一化并将极大值移到了同一位置。很容易看出在 $L_2$ 主峰高能边 4eV 处有一小峰。估计这个小峰来源于 $4d^8$ 态。从图(a)中可以直接得出以下两点：①随着 Pd 层厚的增加每个 Pd 原子的磁矩趋于减小，这说明对 XMCD 结构的贡献来自界面上的 Pd 原子；②$L_3$ 和 $L_2$ 吸收边的 XMCD 结构有近似相等的峰强绝对值，但符号相反，这说明轨道磁矩很小，因为峰强正比于自旋和轨道磁矩的和，而轨道磁矩对 $L_3$ 和 $L_2$ 峰的贡献有着相同的符号。利用求和规则可以从这些实验数据中进一步算出 Pd 元素的轨道、自旋和总磁矩。这些数据被列在表 11-1 中[29]。随着 Pd 层厚度的增加在平均磁矩很快减小的同时，界面上 Pd 原子的排列也渐渐偏离体材料状态下的面心立方结构(fcc)。

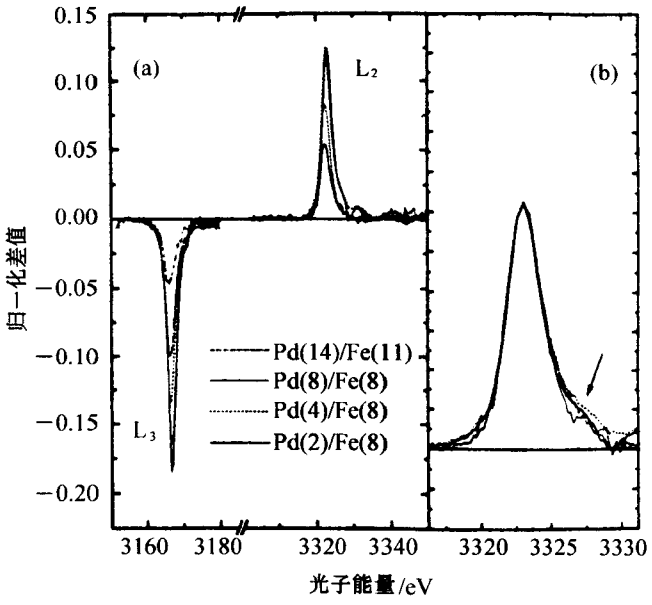



图 11-10 Pd(2ML)/Fe(8ML)、Pd(4ML)/Fe(8ML)、Pd(8ML)/Fe(8ML)和 Pd(14ML)/Fe(11ML)的 XMCD 谱

4. 磁性氧化物材料的磁特性

Mn 氧化物 $R_{1-x}A_xMnO_3$(R = La，Pr 等；A = Ca，Sr，Ba)因其在室温下表现巨磁阻效应而深受关注。在大量的理论和实验研究中，这类材料局部结构特性的研究并不太多，且报道的结果之间出入很大。例如，Tyson 等在研究了 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 的广延 X 射线精细结

构(EXAFS)谱后发现材料在低于铁磁序转变温度 $T_c$ 时显示单点的 Mn—O 键长分布，而高于 $T_c$ 时呈多点 Mn—O 键长分布[30]。但 Booth 等人研究后发现 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.25$, 0.33, 0.50) 中 Mn 的 K 吸收边 EXAFS 谱随温度没有什么变化[31]。

**表 11-1　根据磁圆二色实验数据，用求和规则算出的 Pb/Fe 多层结构中 Pb 原子的轨道磁矩 $\langle L_z\rangle$、自旋 $\langle S_z\rangle$、总磁矩(第一列括号内的整数代表 Pb 或 Fe 的单原子层数)**

| | $\langle L_z\rangle/\mu_B$ | $\langle S_z\rangle/\mu_B$ | 总磁矩 $/\mu_B$ | $\langle L_z\rangle/\langle S_z\rangle$ |
|---|---|---|---|---|
| Pd(2)/Fe(8) | 0.04 ± 0.01 | 0.17 ± 0.04 | 0.38 ± 0.08 | 0.25 ± 0.02 |
| Pd(4)/Fe(8) | 0.02 | 0.15 ± 0.03 | 0.32 ± 0.06 | 0.13 |
| Pd(8)/Fe(8) | 0.02 | 0.12 ± 0.03 | 0.27 ± 0.06 | 0.16 |
| Pd(14)/Fe(10) | 0.01 | 0.07 ± 0.02 | 0.15 ± 0.04 | 0.09 |

一般用两种近似来描述这类材料的电子特性。一种是离子模型，即认为材料中 $Mn^{3+}$ 和 $Mn^{4+}$ 离子是混杂在一起的，电荷固定在每个离子格点，或由于电子的跳跃在不同的离子格点之间转移。另一种是巡游电子模型，认为材料由 $Mn^{4+}$ 离子构成，电子可以在不同的离子周围运动，也就是只考虑一种离子。显然，对材料电子结构认识的关键在于 Mn 原子的电子态。Subías 等人用 X 射线吸收近边光谱(X-ray absorption nearedge structure, XANES)和 XMCD 研究了 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 中 Mn 离子的电子态[32]。结果表明，Mn 离子表现为单一的存在状态，即随组分、温度的变化，Mn 离子并不会从 $Mn^{3+}$ 变为 $Mn^{4+}$ 态(或反过来)。这就澄清了过去理论和实验的许多疑点。

## 二、光电子发射磁圆二色

由于物质对软 X 射线波长范围光子的吸收极强，光电子 XMCD 可以用于表面、界面和薄膜材料的分析和研究。因光子的穿透深度随波长的变化很快，通过改变波长可以获得物质磁性随深度分布的信息。物质的磁性主要由物质的 d 态或 f 态电子所决定。这些电子态具有高度的局域性，反映的是指定元素的信息。鉴于一般的磁性材料均为化合物或多层结构，XMCD 在对化合物中指定元素进行研究时显出了其独有的优越性。在研究铁磁和亚铁磁材料时只要反转材料的磁化方向即可以获得光电子 XMCD，这使得实验操作极为方便。对二元反铁磁材料，只要样品的光照区为单磁畴区，并同光子的动量方向平行就可以通过改变光的螺旋方向测量到 XMCD。实验上单磁畴条件可以通过在存在外加磁场的条件下将样品冷却到奈尔温度以下(然后移去外加磁场)来实现。值得指出的是，虽然用光电子手段对材料的特性，特别是磁性的研究比较多采用的是自旋分辨的光电子谱方法(研究光电子的自旋取向)，相比之下光电子 XMCD 仍有不少优势。其中最突出的是信噪比，光电子 XMCD 的信号强度一般比自旋分辨的光电子谱强二三个数量级。

1. Fe 的 3p 芯态光电子发射磁圆二色

1990 年 Baumgarten 等人用德国 BESSY 的同步辐射源研究了铁的 2p 和 3p 芯态非自旋分辨光电子谱的 XMCD 效应[35]。这是最早利用同步辐射高强度、高偏振度，结合光线的掠入射单色仪研究光电子 XMCD 效应的工作。类似的手段以前只在光子能量小于 35eV 的

正入射条件下采用过。在正入射条件下单色仪和其他光学元件不容易影响同步辐射的偏振度，因此实验上要方便得多。虽然可以选择同步加速器电子环的上下平面获得左、右旋圆偏振光，但这样做因涉及到调整单色仪及其他光学元件的几何位置而容易引入实验误差，所以等价地采用改变样品磁化方向的方法。

图 11-11 中给出了 Fe(1 1 0)光电子谱的测量结果。图(a)中的实线对应于样品两个磁化方向的综合强度，空心点(虚线)和实心点(实线)分别对应于光子自旋平行和反平行于样品的磁化方向时光电子的强度分布。图(b)为平行和反平行两种情况下光电子归一化的强度不对称 $(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$，即 XMCD 效应。对 XMCD 效应可以用图 11-12 来形象地描绘。图中，自旋-轨道相互作用使 2p 电子态分裂成间隔为 13eV 的 $2p_{1/2}$和 $2p_{3/2}$态，它们分别由 2 和 4 个电子所占据[33]。末态为自由电子态，根据光同这些电子的相互作用原理，如果某种螺旋方向的光子倾向于激发 $2p_{1/2}$中自旋向下以及 $2p_{3/2}$中自旋向上的电子态，螺旋方向相反的光子则将择优地激发 $2p_{1/2}$中自旋向上和 $2p_{3/2}$中自旋向下的电子态。在材料未被磁化的情况下两种螺旋方向的光子所激发的光电子强度应当相等，即不存在不对称性，但光电子沿光子的自旋方向是高度极化的。在不考虑末态自旋-轨道相互作用的情况下，$2p_{1/2}$态的偏振度为+100%，而 $2p_{3/2}$的偏振度则为−50%[34](这在图中由曲线下面箭头的大小来表示)。

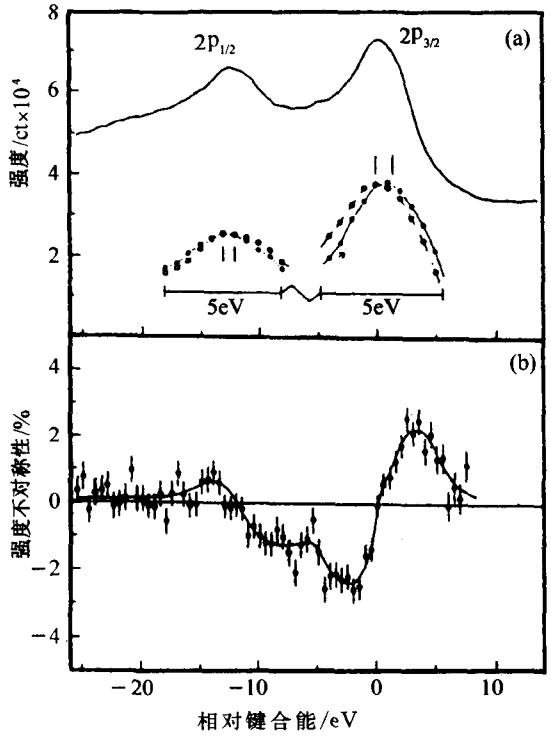



图 11-11 铁(110)光电子谱的测量结果

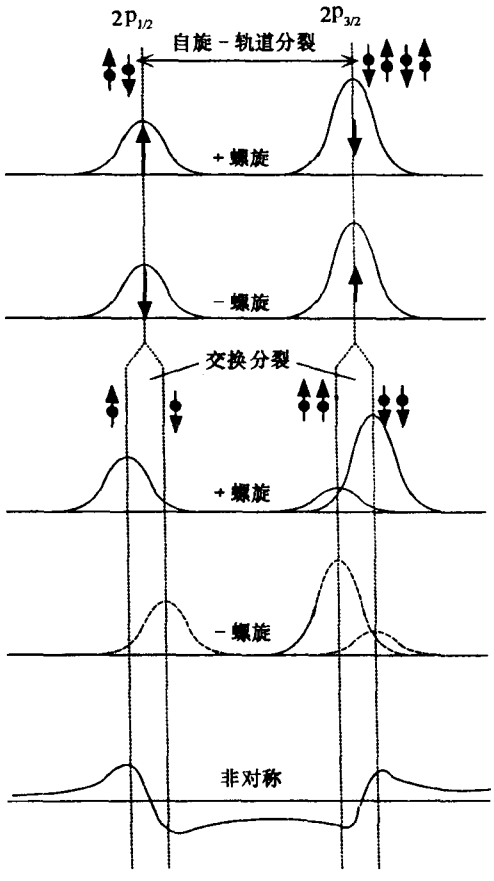



图 11-12 XMCD 反应产生的过程

引入交换相互作用，并假定交换相互作用的大小比芯态电子的自旋-轨道相互作用要小得多（典型的铁磁材料特性），2p 态将进一步分裂成磁矩平行（自旋反平行）和磁矩反平行（自旋平行）于材料磁化方向的态，即一般文献上称为多数态（majority state）和少数态（minority state）。这样，螺旋方向为正的圆偏振光将择优地激发 $2p_{1/2}$ 的多数态电子以及 $2p_{3/2}$ 的少数态电子。这样的几何关系对应于光线的掠入射并且光子的动量方向平行于样品的磁化方向。显然，如果改变光的螺旋方向，则正好交换原来的多数和少数态的能量位置（见图 11-12）。XMCD 即为所测到的对应于左、右螺旋方向的光子所激发光电子的归一化强度非对称度 $(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$。实验上也可以等价地采用反转样品磁化方向的方法来获得 XMCD 谱。目前定量比较理论计算和实验结果还有一定的困难，因为理论上尚无法处理因电子的有限寿命以及背景散射对 XMCD 谱的影响。这些因素一般将使 XMCD 减小，有时可以减小好几倍。

2. 铁 3p 芯态的角度分辨光电子磁线二色（linear magnetic dichroism in the angular distribution (LMDAD) of photoelectrons）

C. Roth 等人利用同步辐射光源的线偏振光研究了 Fe 3p 内层电子角度分辨的光电子磁线二色谱（LMDAD）[6]。适当选择光子动量、光偏振和磁化方向之间的方向关系，可以测到很大的角度分辨的光电子 LMDAD 效应。采用线偏振光不仅免去了改变光子螺旋方向而带来的麻烦，同时也使光源的光强得到充分利用。用线偏振光研究磁线二色效应使我们自然地联想到著名的磁光法拉第效应和克尔效应。法拉第效应和克尔效应起因于光吸收或散射激发电子跃迁过程中自旋-轨道相互作用和交换相互作用的综合效果。LMDAD 的物理本质与之很相似。Ch. Roth 等人的研究工作揭示了自旋-轨道相互作用对 XMCD 效应的影响，证明 Fe 的 3p 芯态因交换相互作用而导致量子化的能级。这项工作在德国 BESSY 的同步辐射实验室完成。

实验的基本原理如图 11-13 所示。实验中可以任意地改变光束的偏振方向而无需重新调整光学元件的几何位置，这给实验带来了极大的方便，也消除了会给实验带来的误差。同步辐射光经聚焦球光栅单色仪后，输出的光子能量可以在 20eV 到 90eV 之间调节。被测样品是生长在 Au(0 0 1)和Ag(0 0 1)面的Fe(0 0 1)膜。入射光采用 16°掠入射（同 Fe 表面成 16°夹角），并相对于 Fe 的[1 0 0]晶向）成 5°方位角。光电子探测器放在 $z$ 轴上，即垂直于表面的方向，测量张角为 8°。当存在自旋-轨道相互作用时，$p$ 方向偏振的光导致电子自旋极化，极化方向 $\boldsymbol{P}$ 平行于 $\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{p}$（见图 11-13）和（11-8）式，这里 $\boldsymbol{E}$ 是光子的偏振方向，$\boldsymbol{p}$ 是光电子动量的方向）。图 11-14 给出了非自旋分辨光电子能谱的测量结果，显然，当材料的磁化方向转了 180°以后，$p$ 方向偏振的光所激发的光电子能谱并不对称，而 $s$ 方向偏振的光激发的是对称的

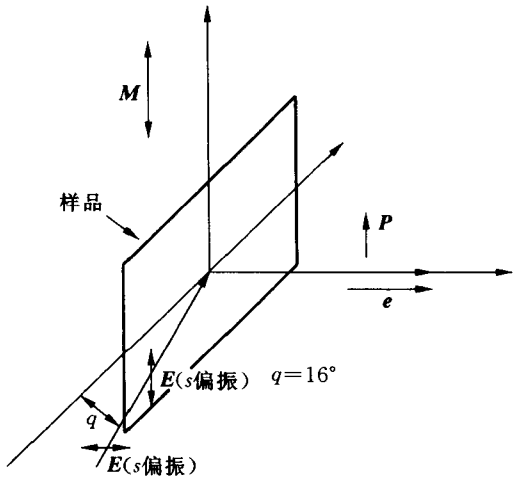
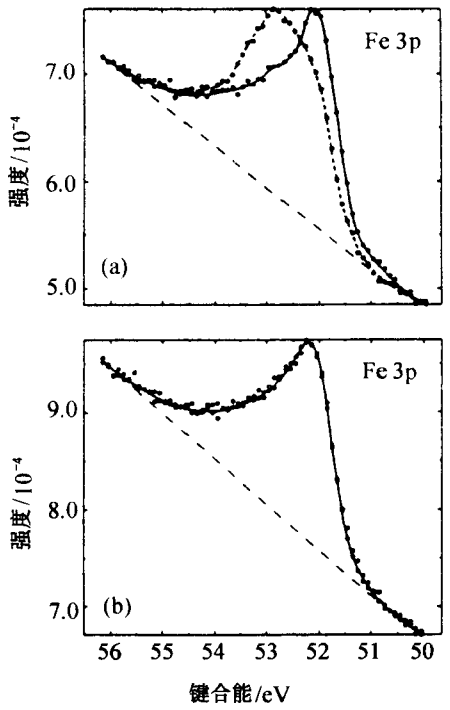



图 11-13　LMDAD 实验原理图




(a) $p$ 偏振光 (b) $s$ 偏振光
(●磁场向上、○磁场向下)

图 11-14 Fe 3p 非自旋分辨的光电子能谱

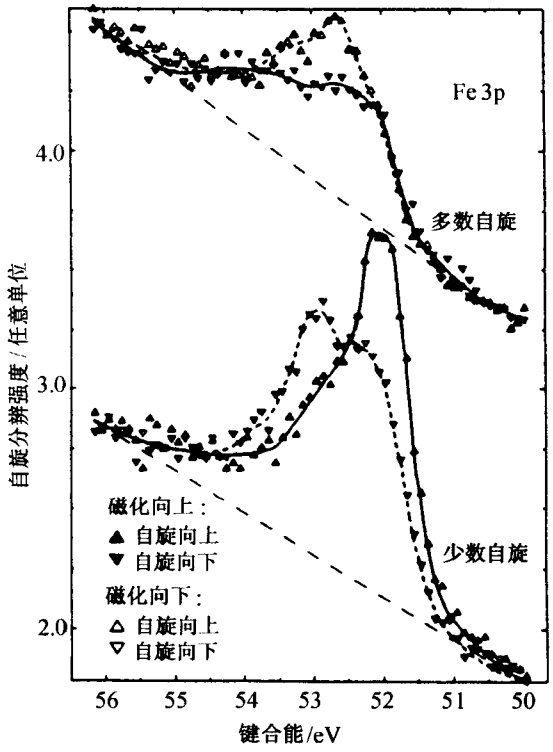



图 11-15 Fe 3p 自旋分辨的光电子能谱

光电子能谱。这一点从图 11-13 和(11-8)式可以很容易看出。

图 11-15 给出了对应于图 11-14 的自旋分辨光电子能谱。图 11-15 给出的结果直接说明了两点:①光电子能谱不仅依赖于样品的磁化方向,同时依赖于电子的自旋;②多数自旋(majority spin)光电子的强度比少数自旋(minority spin)要小得多(注意电子的自旋同自旋磁矩的方向相反)。因存在自旋-轨道相互作用,当光的掠入射角在 0°～90°之间并且光线为 $p$ 偏振时,光电子的自旋在平行或反平行于 $\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{p}$ 的方向是量子化的[3, 35~38]。在这里的实验坐标系里,掠入射角为 16°,电子的自旋应当在 $y$ 方向。如果将图中(不算图中的虚直线)对应于自旋方向相同,磁化方向相反的曲线相加后取平均,则得到图 11-16。磁化起源于交换相互作用,取平均去掉了磁化也即去掉了交换相互作用的贡献。因此图11-16中自旋分辨光电子能谱的非对称性唯一地起因于自旋-轨道相互作用。显然,测量非磁化的铁(方向向上和向下的磁畴数相等)应

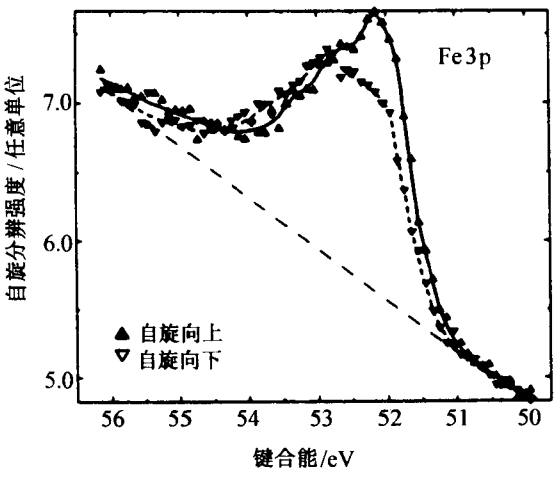



图 11-16 图 11-15 中自旋方向相同,磁化方向相反的曲线相加后取平均

当得到类似于图11-16的结果。图中的两个极大值对应于 $3p_{1/2}$、$3p_{3/2}$态，它们之间的能量间隔(0.7eV)由自旋-轨道相互作用所引起。这个实验是人们首次直接测量到芯态电子的自旋-轨道相互作用能量。

对图 11-14 中的非自旋分辨光电子谱可以作如下的解释。末态可以看成一个空穴态，空穴同 3d 价电子之间的交换相互作用将使光电子发生自旋极化。因此，自旋-轨道相互作用同交换相互作用共同导致了光电子谱的非对称。具体地说，交换相互作用产生了 3p 态的极化量子化方向，这个方向同材料的磁化方向平行或反平行；自旋-轨道相互作用则使光电子量子化方向与这个方向共线。它们之间由于符号相同或相反将使这两种相互作用相加或相消。也就是说，起源于交换相互作用的极化因自旋-轨道作用而增强或减弱取决于它们之间的这种平行和反平行关系。显然，在样品的磁化方向反转而其他条件不变的情况下交换和自旋-轨道相互作用的关系会变化，从而发生如图所示的非对称，即光电子谱对磁化方向的依赖关系。这里所测到的线性磁圆二色的最大光电子强度不对称度为 5%(对应的束缚能为 52eV)。考虑到非弹性散射机制的存在，估计实际数值比 5%要大得多。采用更高能量的激发光可以有效地抑制非弹性散射。比如用 250eV 的软 X 射线激发估计非对称度可以达到 20%。

3. Fe 和 Co 的 3p 精细结构

结合理论计算的拟合，G. Rossi 等人利用线偏振的同步辐射光研究了 Fe 和 Co 3p 态的精细结构。前面提到，光电子是动能为 100eV 数量级的自由电子，同原子体系不存在相互作用，因此末态可以看成一个空穴。这个空穴同价电子(3d 态)的交换相互作用将导致空穴总角动量沿交换相互作用量子化轴(材料磁化方向)方向量子化，使不同总角动量磁量子数 $m_j$ 子能级的简并消除。在理论上，这些极化的空穴量子态可以由所谓的状态多极子(state multipoles)来描述[39]。$p$ 偏振的软 X 射线所激发光电子的能量和强度是这些空穴子能级的联合贡献。一般自旋-轨道相互作用能量($3p_{1/2}$和 $3p_{3/2}$态之间的能量间隔)数量级为 1eV，比这些退简并的子能级间隔大得多。这样，末态空穴有六个子能级，分别对应于 $3p_{1/2}$的 $m_j=\pm 1/2$，$3p_{3/2}$的 $m_j=\pm 1/2$ 和 $m_j=\pm 3/2$。理论推导的光电子磁线二色非对称度可以表示为[40,41]：

$$A_j^{\mathrm{LMDAD}}=\frac{I_j(\boldsymbol{M})-I_j(-\boldsymbol{M})}{I_j(\boldsymbol{M})-I_j(-\boldsymbol{M})}=\frac{3i\rho_{10}^{n}(j,m_j)C_{221}^{\prime}\sin\theta\cos\theta}{\left[\rho_{00}^{n}(j,m_j)+\frac{1}{2}\rho_{20}^{n}(j,m_j)\right]\left[1+\beta P_2(\cos\theta)\right]} \tag{11-14}$$

以上 $P_2(\cos\theta)$为二阶勒让德多项式。角度非对称参数 $\beta$ 和另一参数 $C_{221}^{\prime}$可以通过理论计算得到[41~44]。$\rho_{00}^{n}(j,m_j)$、$\rho_{10}^{n}(j,m_j)$、$\rho_{20}^{n}(j,m_j)$对 $j$ 和 $m_j$ 的依赖关系由表 11-2 给出。

**表 11-2　$np_{1/2}$和 $np_{3/2}$磁子能级的状态多极子 $\rho_{N0}^{n}$**

| | $j=1/2$ | | $j=3/2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $M_j$ | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{3}{2}$ |

（续表）

| | $j=1/2$ | | $j=3/2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\rho_{00}^{n}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| $\rho_{10}^{n}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}$ | $-\frac{1}{\sqrt{2}}$ | $\frac{3}{2\sqrt{5}}$ | $\frac{1}{2\sqrt{5}}$ | $-\frac{1}{2\sqrt{5}}$ | $-\frac{3}{2\sqrt{5}}$ |
| $\rho_{20}^{n}$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ |
| $\rho_{30}^{n}$ | 0 | 0 | $\frac{1}{2\sqrt{5}}$ | $-\frac{3}{2\sqrt{5}}$ | $\frac{3}{2\sqrt{5}}$ | $-\frac{1}{2\sqrt{5}}$ |

图 11-17、图 11-18 给出了 Fe 和 Co 的 3p 态光电子强度谱和规一化的非对称度(LMDAD)。图中标出的 170eV 为激发光子的能量。细实线是根据实验测量的结果由理论计算拟合得到的 3p 空穴 6 个子能级的强度谱和非对称度。图 11-21 中，$j=3/2$ 的 $m_j=3/2$ 和 $m_j=-3/2$ 子能级峰的强度比为 1.73，大致是 Fe 的 d 带多数和少数电子数之比。Co 的对应值为 1.25。显然，理论计算所给出的六个空穴子能级谱叠加后的总强度和非对称度同实验结果符合得很好。

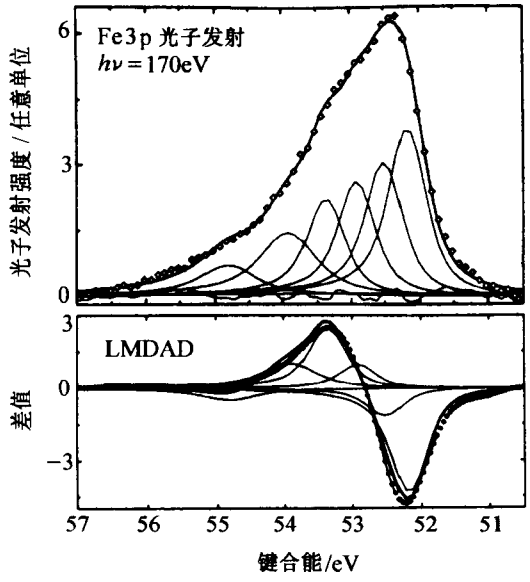



图 11-17 Fe 的 3p 态光电子强度谱和 LMDAD 谱

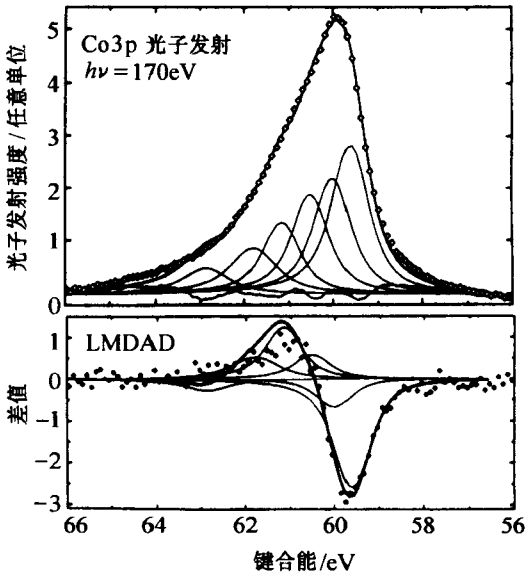



图 11-18 Co 的 3p 态光电子强度和 LMDAD 谱

4. 光电子磁线二色用于研究 Cr/Fe(100)和 Fe/Cr/Fe(100)多层膜的界面

前面所举的是体材料研究的实例，近年来这方面的工作也开始涉及到磁性材料的界面

等其他实验手段难以胜任的方面，比如 Fe 和 Cr 的多层膜。Cr/Fe 多层膜体系因具有非各向同性的电子结构而表现出许多有趣的特性。其中最引人注目的是它的巨磁阻效应(giant magneto-resistance effect)[45]。直接刺激对材料巨磁阻特性研究的是这类材料在信息存储、读取和记忆元件制备方面的巨大实用前景。巨磁阻效应依赖于材料的许多性质，包括薄层厚度这类几何参数。例如，改变 Cr/Fe 多层结构中分割相邻 Fe 膜的 Cr 层厚度就会大大改变巨磁阻特性。尽管理论和实验上都做了大量的工作来研究多层结构的巨磁阻现象，但到目前为止依然有很多问题没有搞清楚，有的理论和实验、理论同理论甚至实验同实验之间的结果或结论相差很大，甚至相反。

Panaccione 等人测量了不同 Cr 层厚度 Cr/Fe(1 0 0)结构的 LMDAD[46]，发现光电子强度非对称度曲线上对应于 Fe 和 Cr 3p 峰的正负关系正好相反，即 Fe 的 3p 结构在低能边是峰，高能边为谷，而 Cr 的 3p 结构则是低能边为谷，高能边为峰(见图 11-19)。这说明 Fe 和 Cr 的磁化方向相反，它们之间是反 Fe 磁型耦合。随着 Cr 层厚度从 0.7 个单原子层(ML)增加到 2.5 或 3.5 个单原子层，发现 Fe 和 Cr 3p 峰的能量位置发生了小的移动，并且峰宽变小。这可从图 11-20 中很清楚地看出。峰的宽度反映了 $m_j = 3/2$ 和 $m_j = -3/2$ 两个子能级之间的间隔。合理地假定自旋-轨道相互作用是个常数，并且 $m_j = 3/2$ 和 $m_j = -3/2$ 子能级的间隔随交换作用的强度线性增加，可以推断图中峰宽的改变正比于表面磁矩的变化。Fe/Cr/Fe(100)结构 Fe 的峰宽随 Cr 层厚度的增加也表现出类似的行为。对 Fe(1.2ML)/Cr(12ML)/Fe(100)三层结构的测量结果显示，无论是 1.2ML 的 Fe 层还是 12ML 的 Cr 层，3p LMDAD 谱吸收峰的正负关系同 Cr/Fe(1 0 0)二层结构对应吸收峰的正好相反。显然这是由于 Fe 膜的影响，说明决定磁化方向的驱动力来自 Fe。

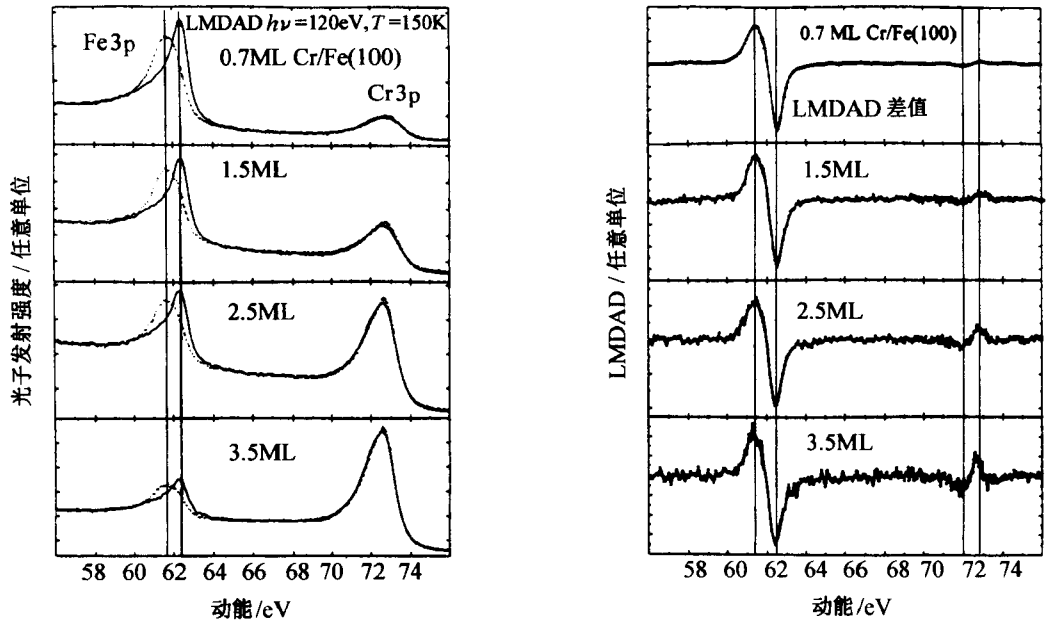
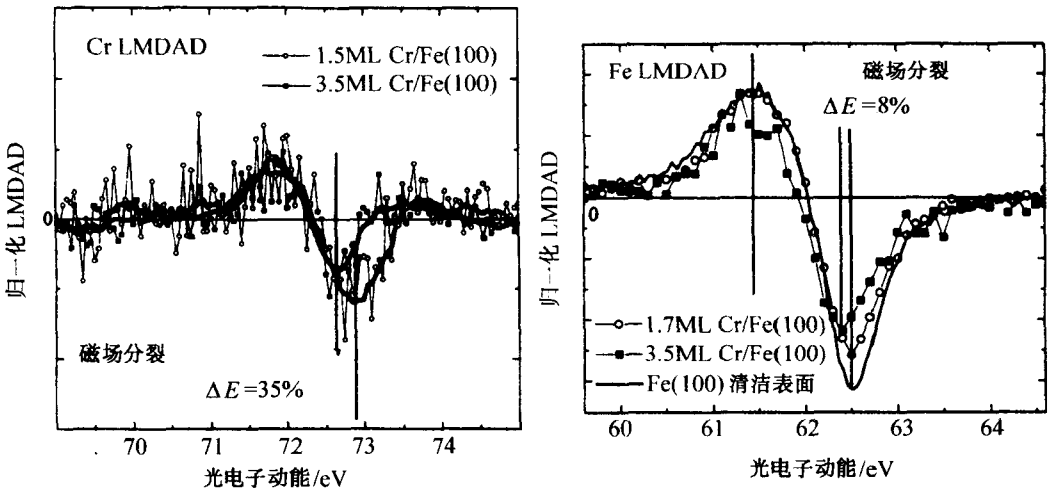



图 11-19　Cr/Fe(1 0 0)结构的 LMDAD 谱(其中 Cr 层厚度为 0.7ML、1.5ML、2.5ML 和 3.5ML，图中的直线标示极大值的能量位置)




(a) Cr 3p 峰 LMDAD 谱的比较　　(b) Fe 3p 峰 LMDAD 谱的比较

图 11-20　Cr 层厚度对 3p 峰的位置和宽度的影响

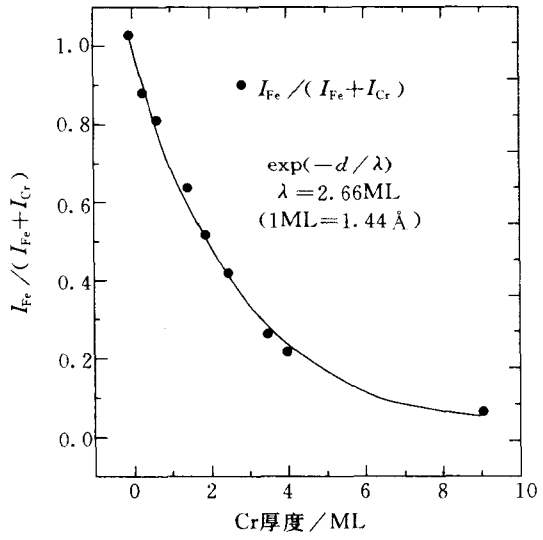



图 11-21　Fe 的 3p 信号强度随 Cr/Fe(1 0 0) 结构中 Cr 膜厚度增加而指数衰减

图 11-21 给出了 Cr/Fe(100)结构随 Cr 膜厚度的增加 Fe 的 3p 信号强度变化。很明显，这是一个指数关系。考虑到透过 Cr 膜的光强随 Cr 的厚度增加指数衰减，可以推断生长过程中 Cr 和 Fe 的互扩散很小。另一方面，Fe 覆盖层很小的磁有序表明 Cr 的表面可能是台阶型的。

以上给出了一些 X 射线磁圆(线)二色用于磁性材料研究的例子。这个研究领域近年来发展特别快，发表论文数也越来越多，研究的范围也越来越广，并揭示了很多新的现象。例如，Fecher 等人研究了 $C_{60}$ 的光电子发射 XMCD，发现了正入射条件下材料的磁圆二色效应，而这样的几何条件下电子跃迁是禁戒的[47]。除了以上所介绍的以外，有兴趣的读者可以查阅参考文献[48～56]。

## 第四节　同步辐射 X 射线磁圆二色工作站

尽管 X 射线磁圆二色研究到 20 世纪 80 年代中期才开展起来，目前国外第一、第二、第三代同步辐射光源都有开展这方面研究的工作站。因 X 射线吸收光谱(XAS)、广延 X 射线

吸收精细结构(EXAFS)、X射线光电子能谱(XP)同磁圆二色的实验装置很相似，一般可以共用工作站。下面分别介绍一些开展X射线磁圆二色研究的工作站的情况。

## 一、美　国

1. 斯坦福同步辐射实验室(Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL)

SSRL属于第一代同步辐射光源，现共有25个工作站，其中一半以上正用于光电子能谱及吸收光谱的研究。这些都可直接用于开展磁圆二色研究。以下是1～2和7～3光束线工作站的一些基本设备。

(1) 工作站1—2(experimental station 1—2)：

水平角度范围：4.0 mrad

反射镜：$M_0$-4.0°掠入射，平面镜

$M_1$-4.7°掠入射，椭圆镜

$M_2$-2.0°掠入射，toroid

出射狭缝在样品上像的比例为1∶1

单色仪：6M toroidal 光栅

狭缝：狭缝宽度可调范围$>10\mu m$

出射狭缝移动范围为±20cm

光栅：三个，可原位调换：

| 条纹密度 | 能量范围 | 分辨率 |
|---|---|---|
| $2400mm^{-1}$ | 70～180eV | ＞0.5Å |
| $823mm^{-1}$ | 25～70eV | ＞1Å |
| $288mm^{-1}$ | 8～25eV | ＞2Å |

光强测量：带有金属网眼的channeltron光电子放大器

光斑：0.01mm × 0.5mm

过滤器：Al, Sn

计算机：micro VAX Ⅲ

(2) 工作站7—3(experimental station 7—3)：

单色仪：Si(1 1 1)、Si(2 2 0)、Si(4 0 0)平面晶体

能量范围：2400～35000eV

水平角度范围：1.0mrad

光斑大小：2mm × 20mm

吸收：546micron Be

2.7m He

12.5micron C

扭摆器：18.0kG，4周期

计算机：micro VAX Ⅲ

其他仪器：Oxford Instrument CF1208连续液氦注入低温系统，13元Ge探测器等。

2. 布鲁克海文国家实验室(Brookhaven National Laboratory)

布鲁克海文国家实验室在国际上享有比较高的知名度,其拥有的同步辐射源被称为国家同步光源(NSLS),属于第二代。NSLS 是开展磁圆二色研究比较早的实验室。实验室的 U4B 工作站主要用于软 X 射线磁圆二色、X 射线吸收光谱、软 X 射线共振磁散射(soft Xray resonant magnetic scattering)等研究。这个线站提供高分辨率,高光通量的圆偏振软 X 射线,其圆偏振度达到 95%以上。以下是工作站的部分参数指标:

| 能量范围/eV | 光栅/$mm^{-1}$ | 分辨率($\lambda/\Delta\lambda$) | 光通量 /ph·$s^{-1}$·$mm^{-2}$·0.1%$BW^{-1}$ | 光斑大小 /mm | 总角度范围 |
|---|---|---|---|---|---|
| 80～200 | 300 | 1000～10000 | | | |
| 200～600 | 600 | 1000～10000 | $4\times10^{11}$ | 7(水平)(聚焦) | 15mrad(水平)×1.5 mrad(垂直) |
| 400～1200 | 1200 | 1000～10000 | $0.5\times10^{10}$～$5\times10^{10}$ | 3(垂直)(不聚焦) | |

其他工作站如 X1B 等主要用于软 X 射线吸收光谱研究,同时也可以用于软 X 射线磁圆二色研究。

## 二、欧　洲

1. 欧洲同步辐射装置(European Synchrotron Radiation Facility, ESRF)

这个同步辐射装置建在法国的 Greenoble,为欧洲条件最好的同步辐射研究基地之一,属于第三代。第六号线站实际上有两条线,编号分别为 ID12A 和 ID12B,主要用来进行偏振分辨的光谱研究(如 X 射线磁圆二色)。以下是这个线站的光源数据和其他实验条件和参数:

| 光源: | HELICS I | HELICS II |
|---|---|---|
| $K_h$ | 2.7 | 0.8 |
| $K_v$ | 2.0 | 1.2 |
| $K_{max}$ | 3.4 | 1.5 |
| 磁极周期 | 85mm | 52mm |
| 光束发散角 | 123μrad × 92μrad | 75.5μrad × 46μrad |
| 光斑大小(在 26.6m 针孔处) | 2.2mm × 2.2mm | 1.0mm × 1.0mm |
| 能量范围 | 0.5～1.6keV | 3.0～22.0keV |
| 光子束速流密度 | $3.4\times10^{13}s^{-1}\cdot mrad^{-2}\cdot(0.1\%BW)^{-1}$ | $1.0\times10^{14}s^{-1}\cdot mrad^{-2}\cdot(0.1\%BW)^{-1}$ |
| 功率(kW) | 0.345/beam | 0.35/beam |
| 功率密度(在 26.6m) | $7.5W\cdot mm^{-2}$ | $18.5W\cdot mm^{-2}$ |
| 光学 | | |
| 光学元件 | 双晶单色仪,输出狭缝固定 | |
| 聚焦类型 | 垂直和水平聚焦镜 | |
| 在样品上的光斑大小 | 约 0.7mm × 0.07mm(水平 × 垂直) | |
| 能量分辨率 | 约 $10^{-4}$ | |

在样品上的光通量　　约 $10^{11}s^{-1}\cdot 0.1$Å

探测器：光电二极管用于测量荧光和总电子产生率(透射实验)

其他：7T 磁场，1.5K 低温及 UHV 条件

2. Electtra 同步辐射光源(Electtra Synchrotron Light Source，ESLS)

20 世纪 80 年代兴建并于 1993 年建成的意大利 Electtra 同步辐射光源也是欧洲最先进的第三代同步辐射源之一。这个同步辐射源磁圆二色工作站的最大特点是可以以 100Hz 的频率改变光子螺旋方向。光子螺旋方向的快速改变是通过周期性地改变电磁插入件水平磁场的方向实现的。因变换过程中不涉及到任何机械运动，光的螺旋变化很稳定。

这个光源的 4.2R 工作站是专为 X 射线吸收、透射以及角分辨的光电子谱实验所设计的，光谱覆盖 10～1200eV 的软 X 射线范围。以下是这个线站的基本参数。

光源：

| | |
|---|---|
| 插入件 | 电磁椭圆扭摆器 |
| 周期 | 212mm |
| 极数 | 30 |
| 缝宽 | 18mm |
| 最大磁场 | 垂直方向 0.5T，水平方向 0.1T |
| 能量 | 1.33keV |
| 总出射功率 | 810W |
| 可调范围 | 5～1500eV |

其他主要实验条件：

与样品准备腔分开的超高真空实验腔，真空条件下传输样品。电子能量分析器(能量分辨率 $<$ 40meV)。

## 参 考 文 献


[1] 杨福家. 原子物理学(第 2 版). 北京：高等教育出版社，1990

[2] Rose M E. *Elementary Theory of Angular Momentum*. New York: John Wiley, 1957

[3] Schönhense G. *Phys Rev Lett*, 1980, **44**:640

[4] Lee C M. *Phys Rev*, 1974, **A 10**:1598

[5] Baumgarten L, Schneider C M, Petersen H, et al. *Phys Rev Lett*, 1990, **65**:492

[6] Roth Ch, Hillebrecht F U, Rose H B, et al. *Phys Rev Lett*, 1993, **70**:3479

[7] van der Laan G. *Phys Rev Lett*, 1997, **66**:2527

[8] Brouder C, Hikam M. *Phys Rev*, 1991, **B 43**:3809

[9] van der Laan G. *Phys Rev Lett*, 1991, **66**:2527

[10] Carra P, Altarelli M. *Phys Rev Lett*, 1990, **64**:1286

[11] Schneider C M, Venus D, Kirschner J. *Phys Rev*, 1992, **B 45**:5041

[12] Petersen H. *Nucl Instrum Methods*, 1986, **A 246**:260

[13] Thole B T, Carra P, Sette F, et al. *Phys Rev Lett*, 1992, **68**:1943

[14] Carra P, Thole B T, Altarelli M, et al. *Phys Rev Lett*, 1993, **70**:694

[15] Chakarian V, Idzerda Y U, Lin H-J, et al. *Phys Rev*, 1996, **B 53**:11313
[16] Dürr H A, van der Laan G. *Phys Rev*, 1996, **B 54**:R760
[17] Dürr H A, et al. *Science*, 1997,**277**:213
[18] Brown G S, Moncton D E. *Handbook on Synchrotron Radiation*. North-Holland: Elsevier, 1991
[19] Schlueter R D. Wiggler and Undulator Insertion Devices. In: Winick H, ed. *Synchrotron Radiation Sources*. Singapore: World Scientific, 1994
[20] Elleaume P. *Nucl Inst Meth*, 1990, **A 291**:371
[21] Koide T, Shidara T, Fukutani H. *Rev Sci Instrum*, 1992,**63**:1462
[22] Strange P, Durham P J, Gyorffy B L. *Phys Rev Lett*, 1991,**67**:3590
[23] Hague C F, Mariot J-M, Strange P, et al. *Phys Rev*, 1993, **B 48**:3560
[24] de Groot F M F, Arrio M A, Sainctavit Ph, et al. *Solid State Commun*, 1994,**92**: 991
[25] Duda L -C, Stöhr J, Mancini D C, et al. *Phys Rev*, 1994, **B 50**:16758
[26] Schütz G, Wagner W, Wilhelm W, et al. *Phys Rev Lett*, 1987,**58**:737
[27] Cullity B D. *Elements of X-ray Diffraction*, p. 106. Reading: Addison-Wesley, 1956
[28] Harp G R, Parkin S S P, O'Brien W L, et al. *J Appl Phys*, 1994,**76**:6471
[29] Vogel J, Fontaine A, Cros V, et al. *Phys Rev*, 1997, **B 55**:3663
[30] Tyson T A, de Leon J M, Conradson S D, et al. *Phys Rev*, 1996, **B 53**:13985
[31] Booth C H, Bridges F, Snyder G J, et al. *Phys Rev*, 1996, **B 54**:R15606
[32] Subías G, Garcia J, Proietti M.G, et al. *Phys Rev*, 1997, **B 56**:8183
[33] Kessler J. *Polarized Electrons*, Berlin: Springer-Verlag, 1995
[34] Schönhense G, Eyers A, Friessu, et al. *Phys Rev Lett*, 1985,**54**:547
[35] Irmer N, David R, Schmiedeskamp B, et al. *Phys Rev*, 1992, **B 45**:3849
[36] Tamura E, Feder R. *Europhys Lett*, 1991,**16**:695
[37] Cherepkov N A. *J Phys*, 1979, **B 12**:1279
[38] Huang K -N, Johnson W R, Cheng K T, et al. *Phys Rev Lett*, 1979,**43**:1658
[39] Cherepkov N A. *Phys Rev*, 1994, **B 50**:13813
[40] Cherepkov N A, Kuznetsov V V. *J Phys B*, 1989,**22**:L405
[41] Cherepkov N A. *Adv At Mol Phys*, 1983,**19**:395
[42] Rossi G, Sirott F, Cherepkov N A, et al. *Solid State Commun*, 1994,**90**:557
[43] Farnoux FC. *J de Physique*, 1970,**31**:C4-203
[44] Farnoux FC, Ben Amar M. *J Electr Spectr And Related Phenomena*, 1986,**41**:67
[45] Baibich M N, Broto J M, Fert A, et al. *Phys Rev Lett*, 1988,**61**:2472
[46] Panaccione G, Sirotti F, Narducci E, et al. *Phys Rev*, 1997, **B 55**:389
[47] Fecher G H, Grunewald Ch, Merkel M, et al. *Thin Solid Films*, 1997,**303**:58
[48] Tjeng L H. *SPIE*, 1991,**1548**:160
[49] Tjeng L H. *Magn Magn Mater*, 1992,**109**:288
[50] Tobin J G, Waddill G D, Pappas D P. *Phys Rev Lett*, 1992,**68**:3642

[51] Chen C T, Idzerda Y U, Lin H-J, et al. *Phys Rev*, 1993, **B 48**:642
[52] Idzerda Y U, Tjeng L H, Lin H-J, et al. *Phys Rev*, 1993, **B 48**:4144
[53] Idzerda Y U, Tjeng L H, Lin H-J, et al. *Surf Sci*, 1993,**287/288**:741
[54] Tischer M, Arvanitis D, Yokoyama T, et al. *Surf Sci*, 1994,**307/309**:1096
[55] O'Brien W L, Tonner B P. *Phys Rev*, 1994, **B 49**:15370
[56] Idzerda Y U, Chen C-T, Cheng S-F, et al. *Appl Phys Lett*, 1994,**64**:3503

# 第 三 篇

## 同步辐射在一些学科领域中的应用

# 第十二章　同步辐射在生命科学中的应用

张志鸿

所有生命活动的物质基础是蛋白质、核酸、脂质等生物大分子，因而为要揭开各种生命过程的本质，一个最根本的前提是要了解这些大分子在三维水平上的结构以及这种结构又如何和其生物学功能相联系的。近年来，此项研究的进展十分迅速，并由此形成了一个新的前沿领域——结构生物学，它的内涵包括：基于对生物大分子三维结构的测定，研究生命科学各前沿领域中分子层次上空间结构和生物功能的关系，进而揭示生命活动的规律和本质。

目前，测定生物大分子原子水平上三维立体结构的最主要方法是X射线晶体结构分析法。虽然研究时常用实验室中的常规X射线源，但自从同步辐射光源诞生后，由于其独特的性能，已越来越显示出在生物大分子等晶体结构分析中的不可替代的地位。特别是对于各种酶复合体、基因转录启动因子复合体、病毒粒子等超分子复合体，只有借助于同步辐射X射线才能进行结构分析。几年来，这方面的研究已使我们能从原子水平上对病毒感染的机制有所了解。对光合反应中心复合体的结构分析则使我们了解了光合作用原初过程中电子的传递途径。此外，现在对基因转录与调控、细胞内蛋白质合成及分解、细胞免疫中的分子识别等过程中大分子结构和功能的关系也有了崭新的认识。

正像20世纪50年代“分子生物学”的诞生导致了当前生物技术产业的兴起一样，结构生物学的发展必将在21世纪特别是对医药产业有革命性的推动作用。许多科学家确信，将来最有前途、发展最快的药物工业将是基于生物大分子结构而设计的新一代药物，此即“合理的药物设计”或“基于结构的药物设计”。目前，国际上临床试用的治疗艾滋病的蛋白酶抑制剂药物即是依据这一原理设计的。此外，以蛋白质分子结构和功能研究为基础而发展起来的蛋白质工程则对生物技术、医药、新型材料等工业会有极大的推动和革新作用，并由此诞生许多新型工业。

同步辐射光源结合劳厄技术，能在微秒或更短的时间内进行时间分辨的三维结构研究，由此将传统的静态结构提高到动态结构的新高度。于是，能将酶反应等生命过程中蛋白质分子的三维结构随时间的变化以“电影”方式展现出来，此即生物大分子的四维结构。目前已捕捉到了几种酶分子对其底物的水解过程以及血红蛋白在结合和释放氧过程中的结构变化。

同步辐射光源除了用于晶体结构分析外，对于溶液状态的生物大分子也能在确定分子中重要金属离子的周围环境、蛋白质的折叠动力学等重要研究领域中显示出其不可缺少的作用。而利用同步辐射中的软X射线波段开发的“软X射线显微术”，则使我们能在活的状态观测和拍摄细胞中重要分子的分布图像。

# 第一节 生物大分子的三维结构分析

## 一、同步辐射和结构生物学

生物大分子"结构-功能"关系的阐明是了解各种生命现象本质的最根本、最基础的前提。三维水平上研究蛋白质、核酸、脂质等生物大分子的空间静态及动态结构，并在此基础上搞清空间结构和生物功能之间的关系已是当前生命科学中最活跃的前沿领域之一。近年来，*Nature*、*Science* 等国际著名杂志几乎每期都刊载有新蛋白质分子立体结构的论文，1994 年起 *Nature* 开始发行了另一种与之独立的月刊 *Nature Structural Biology*，看来结构生物学的时代已经开始。

20 世纪 90 年代，对生物大分子(特别是蛋白质)的三维结构测定呈高速度发展。以存入国际蛋白质数据库(PDB)的数目为例，1973—1979 年登录的生物大分子三维结构总数为 167 个，到 2000 年 8 月 29 日统计，总数已达 13049，其中约 90%是蛋白质的结构。以每年存入的数目计，20 世纪 70 年代平均每年大约 20 个，1998 年 1 年逾 2 000，即每天都有五六个新结构被解出。

目前，测定生物大分子原子水平上立体结构的最主要方法是 X 射线晶体结构分析法及二维、多维核磁共振(NMR)法。用 NMR 法的主要优点是蛋白质分子无需结晶，溶液状态更接近于生物体系，但目前它能测定的最大相对分子量为 3 万至 4 万。用 X 射线晶体结构分析法则已能测定分子量为几百万的分子，因此，该法是目前最主要、最有效的方法，其中用同步辐射光源更有其卓越之处，主要是因为：

(i) 同步辐射产生的高强度 X 射线使在晶体因 X 射线损伤前的短时间内即能收集到实验数据。例如，Hajdu 等[1]用一般实验室 X 射线，为收集到糖原磷酸化酶 b 2.7 Å 分辨率的衍射数据(约 10 万个)，总曝光时间约 1 星期；而用同步辐射 X 射线，只用了 25min 的时间。对于蛋白质晶体，X 射线损伤的限速过程是照射产生的 OH 自由基的扩散。常温下，该扩散的时间尺度为数小时，因而，用同步辐射 X 射线测定时，在此时间范围内即可收集到全部数据而减少晶体的损伤。

(ii) 蛋白质等晶体培养目前还找不到内在的规律性，难以得到供实验室 X 射线源作高分辨率测量用的大晶体，对同步辐射 X 射线，则用微量、尺度上比常规法小几个数量级的晶体即可。例如，对 20kD 左右大小的蛋白质分子，用一般实验室 X 射线源时，晶体必须大于 0.3mm × 0.3mm × 0.3mm；若用 2.5GeV 同步辐射装置产生的单色 X 射线，其强度和实验室中 Cu-$K_\alpha$ 线相比提高大约 1000 倍，此时晶体大小为 0.03mm × 0.03mm × 0.03mm 即可。如一种重要的膜蛋白-细菌视紫红质(bR)，因其晶体很小，长期来人们一直用电子晶体学方法研究其空间结构。20 多年来的努力，分辨率已从 7 Å 提高到和膜平行方向 3.5 Å、垂直方向 4.3 Å，但还未达到原子分辨率水平。1997 年在 ESRF 上成功地用 (20 ～ 40)μm × (20 ～ 40)μm × 5μm 的六方片状晶体上获得了 2.5 Å 的分辨率。

(iii) 一般，用实验室 X 射线源测定时，对于结晶困难的蛋白质，特别是膜蛋白，以及分

子量超过几十万(有的达几百万)的超分子复合体而言,X 射线干涉距离非常大,造成衍射斑点不尖锐、空间分辨率不够,同时衍射斑点强度和复合体总分子量成反比,故衍射数据的收集很困难。同步辐射 X 射线源由于其超高亮度及高平行性(衍射斑点不会重叠),对这些大晶胞(200 Å 以上,目前已适用于 1 000 Å 以上)、小晶体的样品测量能大大改善。

(iv) 利用可任意改变同步辐射波长的特性,能开发"多波长反常散射(MAD)"技术,直接确定常规 X 射线晶体结构分析中甚麻烦的相位参数,特别是用硒替代甲硫氨酸中的硫以及应用溴化尿嘧啶等标记,可方便地分别用于蛋白质和核酸结构中相位参数的测定。

(v) 同步辐射光源结合劳厄技术能在微秒的时间尺度进行时间分辨的三维结构研究,由此将传统的静态结构分析提高到动态结构的新高度,这是目前用其他方法不能达到的。

近几年,在其他的具体方法学上也有很大的进展,特别是发展了"低温结晶学",在低温(如 −170 C)下辐照样品,这样一方面进一步减弱辐射损伤,另一方面大大降低背景特征。另外,基因克隆、表达及蛋白质纯化、结晶技术的改进和发展,使得晶体样品的制备已不像以前那样困难。而自动 CCD 探测器的发展、数据处理中计算机硬件和软件的完备等更使测量变得容易。

正是由于同步辐射光源的众多优越性,它在生命科学,特别是在结构生物学中的应用越来越受到重视,从已发表的新晶体结构统计,1990 年中应用同步辐射光源的占 18%,到 1996 年其比例已增至 44%,近年则更高。在这方面,国际上经常召开专门会议。例如,从 1986 年起,每两年举行一次"International Conference on Biophysics and Synchrotron Radiation"会议,每次都出版专集。北美地区,1990 年专门成立了"结构生物学同步辐射用户组织(BioSync)"。目前,国际上大凡第二代以上的同步辐射装置,都有多个供生物大分子晶体结构测定的专用实验站。

根据 X 射线衍射解三维结构的大致的整个过程是:蛋白质等单晶经 X 射线照射,用成像板、CCD 或底片等收集衍射数据。为解结构,除了衍射强度外还需相位参数,此时常用分子置换法、重原子同晶置换法、多波长反常散射法、相位过滤法或直接法等确定相位,于是从衍射强度及相位即可得出结构因子,再经傅里叶变换得到电子密度图,最后根据氨基酸残基、肽链与电子密度的拟合给出三维结构模型。分辨率取决于衍射数据的量和质,要分辨出原子间共价键,分辨率至少要 1.5 Å,但在 2 Å 分辨率时已有可能知道蛋白质的精确结构,在 3 Å 分辨率时蛋白质的整个共价结构在电子密度图上以连续的条带显现。

## 二、蛋白质的基本结构

各类生物大分子中,在结构研究方面,数量最多、内容最丰富的为蛋白质。通常,蛋白质结构分五个水平:一级结构是指多肽链中的氨基酸序列;二级结构为连接这些氨基酸的一些有规则的局部构象,特别是 α 螺旋、β 折叠、β 回折;超二级结构能用以反映二级结构单元组成的紧密集合体,它经常用来描述存在于许多不同蛋白质中的稳定排列,有时在同一蛋白质中也出现多次;三级结构描述多肽链的整体拓扑学;四级结构则反映不同亚基之间的三维排列。图 12-1 是这些结构层次的模式图[2]。决定及稳定蛋白质三维结构的主要作用力除了酰胺键、二硫键等共价连接外,还有另外四种相互作用:荷电、极性基团之间的静电相互作用,范德瓦耳斯力,疏水相互作用,氢键。

目前，研究得最多的两大类蛋白质是：水溶性的球蛋白及位于脂质膜环境中的膜蛋白，这也是生命体系中最主要的两种形式。图 12-2 为一例水溶性球蛋白——磷酸丙糖异构酶的三维结构模型[3]，由八个平行的β链形成的内圈和周围八个α螺旋形成的外圈组成。

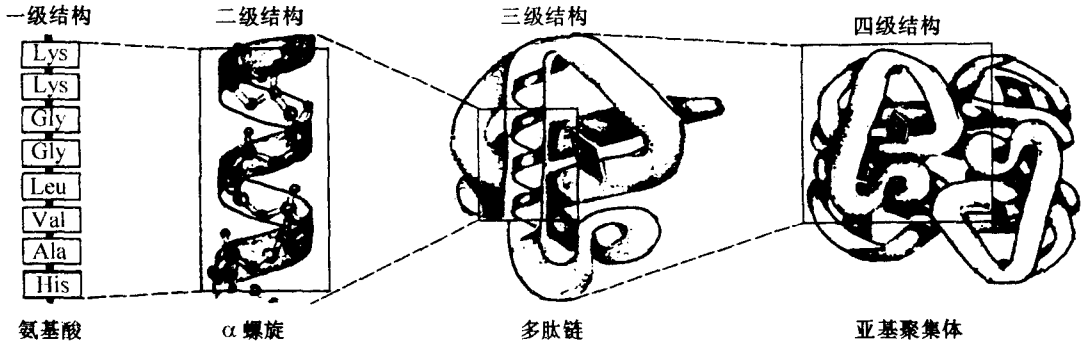



图 12-1 蛋白质结构层次的模式

一级结构是指多肽链中的氨基酸序列，氨基酸间由共价肽键（包括二硫键）相连。形成的多肽链可卷曲成α螺旋，此即一种二级结构。这种螺旋是已折叠多肽链三级结构的一部分，而三级结构又是构成多聚体蛋白质四级结构的亚基（图中的蛋白质是血红蛋白）（引自文献[2]）

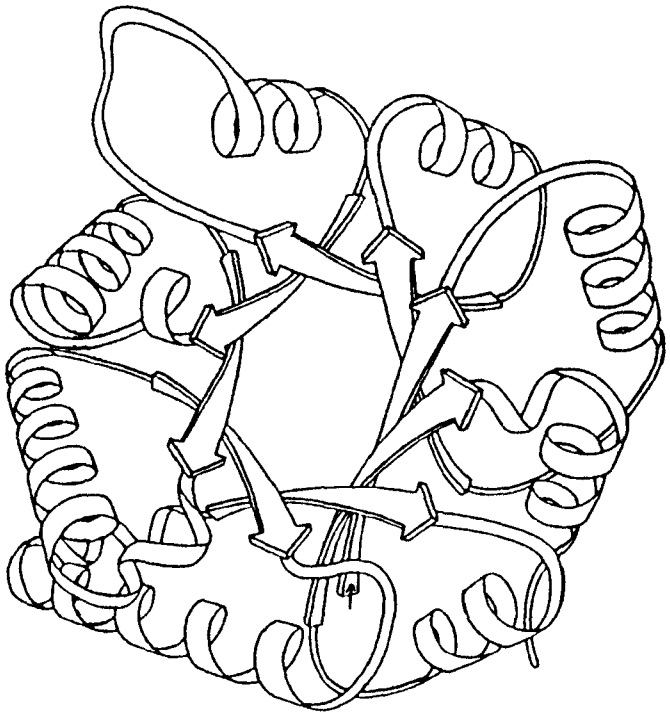


图 12-2 磷酸丙糖异构酶的三维结构模型

图中箭头示出八条平行的β链组成的内圈，其周围是八个α螺旋（引自文献[3]）

图 12-3 为细菌视紫红质的模型[4]，其 247 个氨基酸的肽链贯穿双分子层膜七次，在膜内形成七个α螺旋。

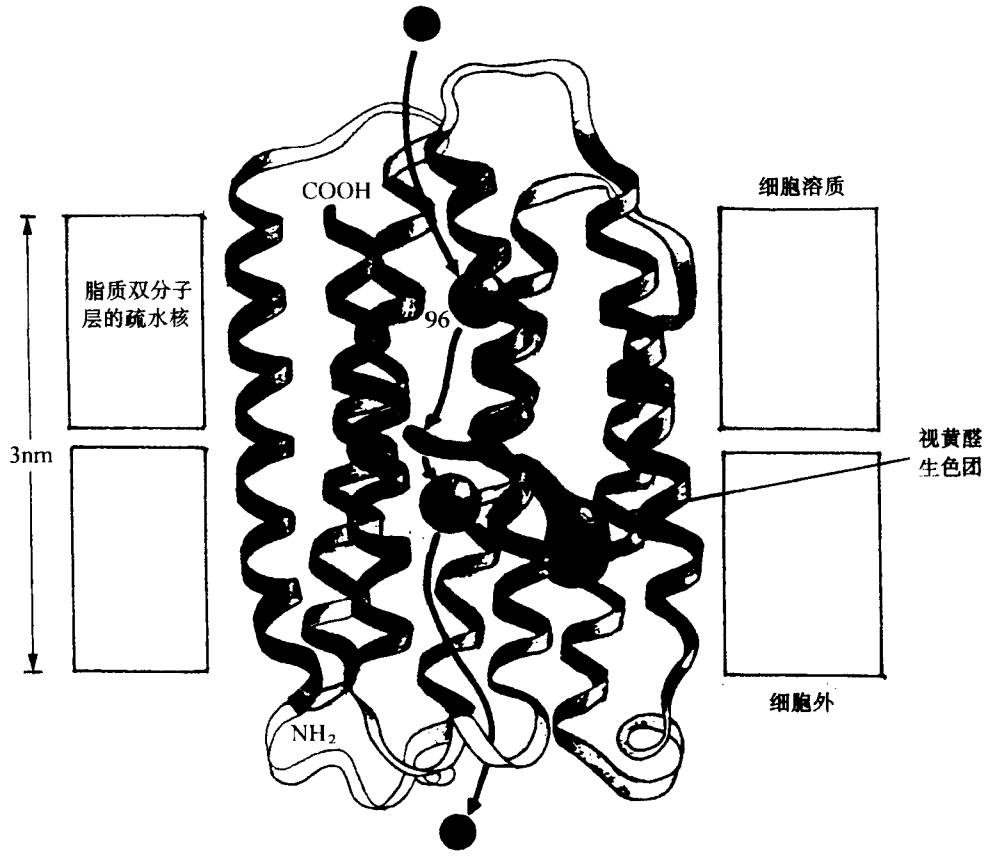



图 12-3　细菌视紫红质分子的三维结构

多肽链以 α 螺旋结构跨膜七次。图示视黄醛生色团的位置以及光驱动质子泵过程中质子运动的可能途径（引自文献[4]）

功能性蛋白质分子除了有其特定的三维结构外，还带着在各个水平上结构的运动性，特别是在受体蛋白和其配体相互作用、酶和底物反应过程、DNA 和蛋白质相互作用、病毒组装之时。因而，蛋白质结构的动态特性具有非常重要的生物学意义。

## 三、蛋白质的三维结构与生物学功能

细胞中几乎所有发生的事件都有一种或几种蛋白质参与，一个最明显的理由是遗传信息最后都以蛋白质形式表达出来。结构生物学研究的最主要内容就是蛋白质这些独特功能和三维结构的关系。近几年，由于蛋白质三维结构测量和解析技术的迅速发展，特别是同步辐射光源的应用，许多有重要生物学意义的蛋白质结构已被解出，这为研究生物大分子“结构-功能”关系打下非常好的基础。以下是几例（大多应用同步辐射 X 射线）在这方面已取得的突破性成果。

1. 光合作用原初机制

植物光合作用原初机制的阐明一向是人们梦寐以求的，长期来进展不大。1985 年德国

马克思·普朗克生物化学研究所的 J. Deisenhofer, R. Huber 和 H. Michel 报道了紫色光合细菌 *Rhodopseudomonas viridis* 光合膜中光合反应中心复合体的晶体结构[5]。当时引起很大轰动，因为这是第一个真正原子水平上的膜蛋白结构，同时提供了光合作用原初过程的精确结构基础，为此他们荣获 1988 年诺贝尔化学奖。图 12-4 显示其三维结构模型。结构的分辨率初为 3 Å，后精化为 2.3 Å。该反应中心由 4 个蛋白质亚基(H, M, L, C)和 14 个非蛋白质辅基(光合色素等)构成，复合体分子量为 14.5 万。非常特征性的结构是 11 条埋在膜中的 α 螺旋，其中 L、M 二亚基各五条，另一条来自 H 亚基。光照引起复合体中的特殊细菌叶绿素分子电荷分离，电子在一系列光合色素中传递，最终在膜两侧形成质子电化学梯度，该能量形成以后转变为 ATP 等细菌代谢的能源。此一成果迅速地被用到高等植物的光合作用原初机制的研究，并很快在教科书中得到反映。近几年，陆续有关于其他类细菌及植物的光系统 Ⅰ、Ⅱ(PS Ⅰ、PS Ⅱ)及集光复合体(LHC)的晶体结构报道，使我们对光合作用原初机制的了解有了突飞的进展。

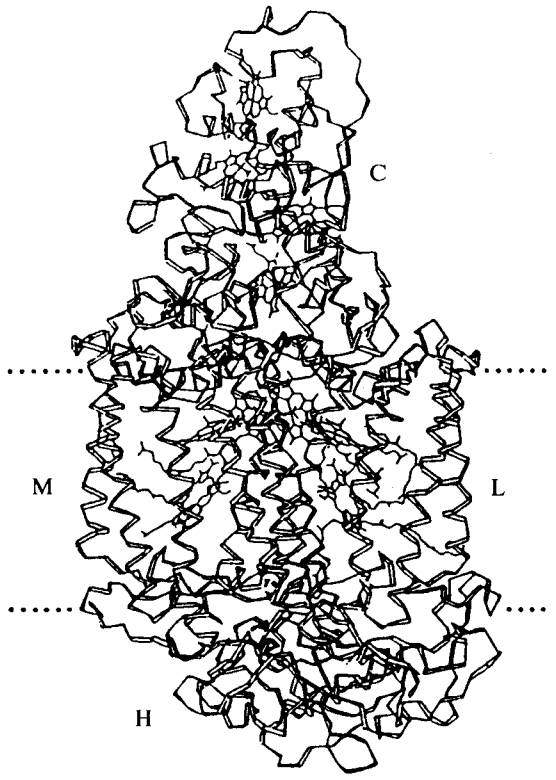



图 12-4 紫色光合细菌 *Rhodopseudomonas viridis* 光合膜中光合反应中心复合体
点线为膜的两表面，H、M、L、C(细胞色素)为四个蛋白质亚基(引自文献[5])

2. 能 量 转 换

类似于光合膜，细胞线粒体内膜也是一种非常重要的能量转换膜，它是氧化磷酸化过程的主要场所。能量转换的一个关键是跨膜质子电化学梯度的建立，这都是由膜蛋白介导完成的，由于膜蛋白结晶困难，长期来对此过程的分子机制了解甚少。最近，日本大阪大学的学者，成功地结晶了牛心细胞色素 C 氧化酶[6](膜上呼吸链复合体 Ⅳ)，得到了 2.8 Å 分辨率的结构模型。该酶存在于线粒体内膜，分子量为 200kD，由 13 个亚基组成，它是生物氧化过程中最后阶段的酶。此酶在活性中心处的 $Cu_A$ 位点从细胞色素 C 接受电子，再通过血红素 a 转运至血红素 $a_3$ 和 $Cu_B$ 位点，同时 $O_2$ 被还原成 $H_2O$，此一过程偶联着质子的跨膜运输。日本学者从酶的几种状态(氧化态、还原态、CO 结合态)的晶体结构比较，提出了质子泵的机理，确认了 $H_2O$ 和 $O_2$ 的释放通道。1998 年他们又进一步用日本“光子工厂”1.0 Å 的同步辐射得到 2.30 Å 的分辨率，认为质子泵位点不在 $a_3$-$Cu_B$ 位点处，从精细结构分析上确认位于亚基 Ⅰ 和 Ⅱ 界面上的天冬氨酸应是质子泵位点，提出了所谓质子泵过程中的“间接偶联机制”。同年，另一个重要进展是在 ESRF 站上也解出了另一呼吸链复合体 Ⅲ 的完整的原子分辨率结构。该复合体在线粒体内膜上以二聚体形式存在，每一单体由 11 个不同的亚基组成，分子量大约 240kD，对单体和二聚体样品获

得的分辨率分别为 3.0Å 和 2.8Å，由此提出了新的电子传递机制。

细胞如何利用跨膜质子电化学梯度合成 ATP 也是一个研究热点，此时关系到能量转换膜上的另一种重要蛋白质复合体——ATP 合酶，或称 $F_0F_1ATP_{ase}$，它由在膜内的起质子通道的 $F_0$ 部分和暴露于水相的催化部分 $F_1$ 组成。当质子通过 $F_0$ 驱动 $F_1$ 时，原以跨膜质子电化学梯度形式储存的渗透能即转换为化学能——合成 ATP。虽然曾提出了几种假设试图说明该蛋白质复合体在合成 ATP 过程中的具体分子机理，但都缺乏有力的实验依据。1994 年 J. P. Albrahams 和 John E. Walker 等[7]报道了牛心线粒体 $F_1$ 部分 2.8Å 分辨率的晶体结构模型。$F_1$ 的直径为 90～100Å，包含有对底物 ADP、无机磷的催化结合位点，每合成一个 ATP 需有三个质子通过。晶体结构表明，在催化循环中，$F_1$ 上的三个 β 亚基不是对称的，而是分别处于不同的构象状态。这表明，当质子流通过时，和 $F_1$ 上的 $\alpha_3\beta_3$ 接触的 γ 亚基在作旋转，此情况和细菌鞭毛受跨膜质子流驱动时旋转特性相似。由于该项研究成果使 Walker 分享了 1997 年诺贝尔化学奖。

3. 信 号 转 导

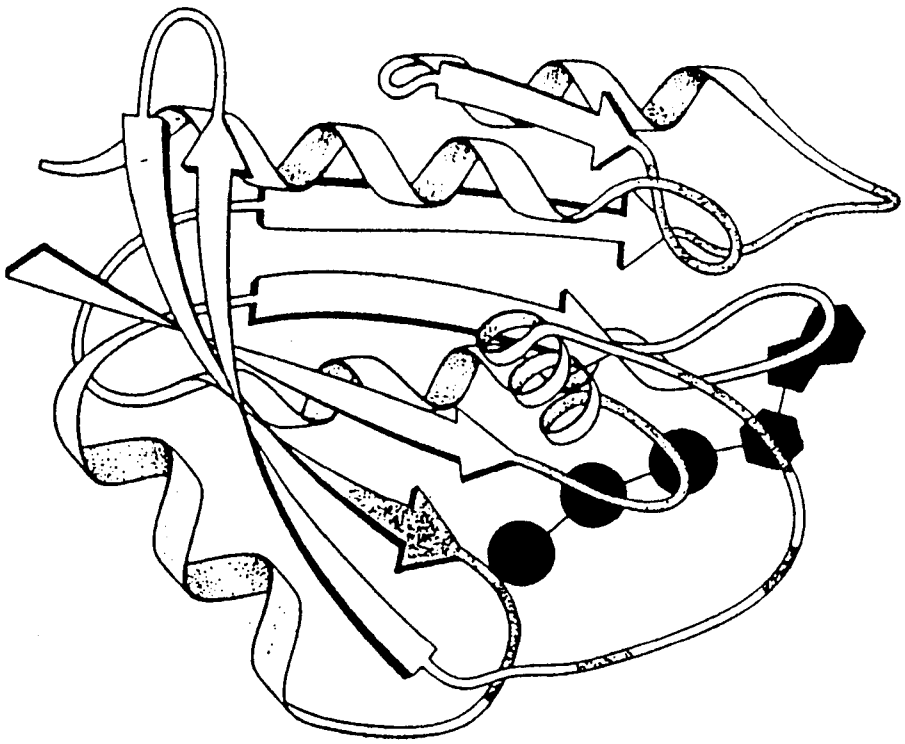
细胞对外界信号的响应对维系生命和外界的联系及细胞的增殖、分化乃至癌变都是至关重要的。现已明了，外界信号大多是通过细胞质膜上特殊蛋白质及其他多种蛋白质的接联反应最终传至细胞内的细胞核等靶区。其中，研究最多的是位于质膜内表面的一种 G 蛋白，它在信号受体蛋白和效应器（酶、离子通道等）之间起中介体作用。在结构上，一个特别重要之点是，G 蛋白和 GTP 结合时呈活化状态，此时 G 蛋白表现出 $GTP_{ase}$ 的作用；而和 GDP 结合时为钝化态。因而，该蛋白质又称“分子开关”。此过程的分子机制直到解出 Ras 蛋白的晶体结构才得以知晓[8]。Ras 蛋白是一种分子量为 21kD 的小 G 蛋白，在三维结构上，它含五个 α 螺旋和六个 β 折叠，α 螺旋和 β 折叠之间有 10 个亲水环相联（图 12-5），从中也知道和核苷酸结合位点的结构、“开关”结构、易发生癌变的关键氨基酸附近的结构等许多信息。Ras 蛋白相当于异三聚体 G 蛋白中 α 亚基的一个结构域，人们更关心于整个 G 蛋白的结构。1996 年，D. G. Lambright 等[9]报道了异三聚体 G 蛋白 2.0Å 分辨率的晶体结构，该结构模型特别显示了 α 亚基中三个“开关”区在活化和钝化状态时的不同构象，α、β、γ 三个亚基结构联系，另外一个新发现是 β 亚基的形状似七个叶片的螺旋桨。这些丰富的结构信息对进一步阐明信号转导中的具体分子机制甚为重要。

1997 年，John J. G. Tesmer 等[10]报道了异三聚体 G 蛋白 α 亚基和在膜上它的下游效应器——腺苷酸环化酶复合物的 2.3Å 分辨率晶体结构，这是在美国康奈尔（Cornell）大学高能同步辐射源（CHESS）上测定得到的。该结果是第一个有关两个信号蛋白分子在质膜上相互“交谈”的三维结构图像，从结构分析中他们提出了体 G 蛋白 α 亚基激活腺苷酸环化酶的分子机制。

此外，最近对另一种重要的信号转导分子——哺乳类 PI-PLC 蛋白质也已得到 2.4Å 分辨率的晶体结构模型，从结构分析中明了该蛋白质四个结构域之间的相互关系和膜是如何相互作用的等不少新的信息。

4. 基 因 转 录

真核生物基因转录一向是分子生物学研究的热点，它涉及 DNA-蛋白质的相互作用，同时往往数种乃至十几种蛋白质同时起作用，因此在以前要分析这种超分子复合体的晶体结构是不能想象的。近几年陆续有研究成果的报道[11]。1992 年，最早出现了和 DNA 核心启动



图示它含 5 个 α 螺旋和 6 个 β 折叠，α 螺旋和 β 折叠之间有 10 个亲水环

图 12-5 Ras 蛋白的三维晶体结构

子上 TATA box 特异结合的蛋白质(TBP)的晶体结构报道。1993 年，则得到了 TBP/TATA box 复合体的晶体结构。1995 年，进一步成功地获得了 RNA 聚合酶Ⅱ转录因子ⅡB(TFⅡB)/TBP/TATA box 三种组分复合体的晶体结构。1996 年，报道了 TFⅡA/TBP/TATA box 复合体、TFⅡA/TFⅡB/TBP/TATA box 复合体的晶体结构。这些结果使我们对基因转录时，各必需组分结构之间的相互拓扑学位置、相互作用的机理，特别是蛋白质如何启动 DNA 转录等方面有了崭新的认识。例如，根据复合体的晶体结构了解到，TBP 似"分子鞍"和 DNA 上小沟处 TATA box 结合，引起该处 DNA 弯曲而初步解旋，这有利于其他转录因子及 RNA 聚合酶Ⅱ的结合：TFⅡA 和 TFⅡB 这两个转录因子分别位于 DNA 两侧，因而它们无直接的相互作用；TFⅡB 和 TATA box 的上游及下游区都有作用，而 TFⅡA 只位于 TBP/TATA 复合体的上游区等。

5. 离 子 通 道

生物膜上存在 $K^+$、$Na^+$、$Ca^{2+}$、$Cl^-$ 等多种离子通道，它们在细胞的兴奋性、信号传递、物质转运、维持细胞渗透压及离子平衡等重要生物学功能方面起到关键性作用。20 世纪 50 年代初 Hodgkin 和 Huxley 提出，神经细胞电信号的产生和膜对离子选择性通透特性有关。此后，人们一直试图找寻答案，细胞膜是如何选择性转运离子的，以及离子的运动又是如何受调控的。在 20 世纪 80 年代末 90 年代初，Neher 和 Sakman 用新开发的"膜片钳"技术首次测量了通过膜上单个离子通道电流特性，于是人们才真正认识到"离子通道"膜蛋白的存在。

但对离子通道的具体结构还不清楚。1998 年，MacKinnon 等在 *Science* 上发表了令人振奋的研究论文，它们在康奈尔大学高能同步辐射源（CHESS）上阐明了来源于 *Streptomyces lividans* 细菌质膜上的 $K^+$ 离子通道（KcsA $K^+$ 通道）3.2 Å 分辨率的结构，这是迄今成功结晶并解出原子分辨率的第一个离子通道。该晶体结构证实了一些以前对 $K^+$ 离子通道的猜想，特别是对结构中通透离子的空道区域（Pore 区，又称 P 区）的详细结构解析，第一次回答了通道的离子选择性通透机理。$K^+$、$Na^+$ 的离子半径分别为 1.33 Å 和 0.95 Å，在 P 区（直径 3 Å）$K^+$ 正好和其周围通道蛋白上四个肽键羰基上的氧原子配位，而较小的 $Na^+$ 却不能适配，由此解释了 $K^+$ 离子通道对 $K^+$ 通透率 $10^4$ 倍于 $Na^+$ 的道理。

6. 其他重要的超分子复合体

T 淋巴细胞如何识别外来抗原在细胞免疫机制中具有十分重要的意义。外来抗原靠其他细胞被处理成小肽，后者再返至细胞表面，和“主要组织相容性复合体（MHC）”结合，而后再被 T 淋巴细胞膜上的受体（TCR）所识别而结合。在此领域中，1996 年有了突破性进展[12]：首次获得了 2.5 Å 分辨率的 TCR 胞外部分的晶体结构，并也得到了它和外源小肽/MHC 复合体结合时的共结晶的三维结构。这一新结果确认了许多以前有关此大复合体相互作用的一些推测，同时对受体如何定位在 MHC 分子上也有了新的发现，这有助于人们设计分子用于帮助此结合过程，因而在某些疾病的治疗上很有意义。另外，人们已知，细胞表面糖蛋白 CD8 在稳定 TCR 和 MHC 的相互作用中起着重要作用。最近，高福等[13]成功地测定了 CD4 和 MHC 的共结晶的晶体结构（2.7 Å 分辨率），这又是一项重要的进展。类似的例子还有 1998 年报道的 HIV-1 包膜上糖蛋白 gp120 和宿主 T 淋巴细胞质膜上相应受体 CD4 共结晶的晶体结构。

分子伴侣是又一类引人注目的蛋白质超分子复合体，它在细胞内蛋白质合成、折叠、组装等过程中起着非常关键的作用。如 *E. coli* 中，许多新生肽需在分子伴侣 GroEL 和 GroES 围成的空腔中进行 ATP 依存性折叠。这两种分子伴侣的晶体结构在 1996 年已分别被解出[14]，从中可知道供新生肽折叠的空腔其表面的结构、GroEL 和 GroES 相互作用时的构象变化、ATP 如何参与等，这些都给我们深入了解细胞内蛋白质折叠和组装的具体机制提供了结构基础，目前 GroEL/GroES 共结晶的研究正在进行中。与此相反的过程是，在细胞内有一条非溶酶体途径能去除某些已突变或合成后受损的蛋白质，此场所叫 Proteasome，它也是多亚基组成的超分子复合体，其中 20S Proteasome 晶体结构有报道[15]，它有 12～15 种多肽亚基，分子量为 700kD。在细胞内进行蛋白质降解时，它以更大的（26S）复合体形式存在，水解时依赖于 ATP。晶体结构研究表明，Proteasome 空间结构类似于 GroEL，待分解的蛋白质也是定位于空腔内。这种蛋白质的折叠和分解场所结构的类似颇引人深思。

## 第二节　药物的分子设计

### 一、基本原理

对生物大分子“结构-功能”关系的了解，给新型药物的设计和开发带来了崭新的思路。

许多科学家预言，“合理的药物设计(rational drug design)”或“基于结构的药物设计(structure-based drug design)”将属下世纪最为活跃的研究课题之列。它是一个多学科的综合过程，要涉及到分子生物学、生物物理学、生物化学、药理学、有机化学、X 射线晶体学等诸领域的交叉。药物在生物体内的靶大多数是参与重要生命过程的蛋白质分子。因而，药物设计的一个重要概念是：它能高亲和地、似特定的靶蛋白一样精确地和配体相结合。这就需要知道靶蛋白的高分辨率三维结构。

## 二、设 计 实 例

锥体虫是一种单细胞原生生物，能引起人和家畜的睡眠病。这种寄生虫在非洲等地感染率较高，患病后至今还无药可救。人及动物机体的免疫系统和该细胞表面的一种糖蛋白相互作用。由于这种蛋白质经常发生变化，因此锥体虫能避免宿主的免疫反应。正是由于这一道理，至今尚不能生产针对性的疫苗。该细胞体内有一种锥虫硫酮还原酶，它是锥体虫代谢所必需的，由于不存在于正常的宿主细胞内，因此可将它作为新药设计的靶子。在设计药物分子前的第一步是进行在有天然底物存在时酶的晶体三维结构分析。因酶蛋白晶体很小，只能用同步辐射 X 射线测定。这项工作前几年已完成。之所以必须有底物存在，是因为此时从底物分子在晶体三维结构中的位置可知道酶分子的“活性位点”。据此，目前正在试图设计和酶活性中心精密结合的抑制剂分子。一旦酶活性受抑制，锥体虫便将死亡，即达到治疗目的。人免疫缺陷病毒(HIV)基因组在宿主细胞内编码一种蛋白酶，它在病毒复制循环中是必不可少的因子。假如能有药物抑制 HIV 蛋白酶，则无疑在临床治疗 AIDS 病方面将会大有前途。近几年已测定了 1 型 HIV(HIV-1)蛋白酶的晶体结构(1989 年)，它属天冬氨酸蛋白酶族，是由两个 99 氨基酸肽链构成的二聚体，二聚体呈完全的 $c_2$ 轴对称，在每个单体上有一个天冬氨酸活性位点。目前已阐明了数种抑制剂和 HIV-1 蛋白酶复合体的晶体结构，明确了二聚体中活性位点的空间结构。如果我们设计出一种二重对称的抑制剂，其对称轴和蛋白酶二聚体的相一致，则将会有很好的抑制效应。此外，由于对称的抑制剂与天然的多肽底物相似性差，不会抑制宿主细胞中的其他天冬氨酸蛋白酶，即副作用小。根据这种概念设计的第一个对称性抑制剂称为 A-74704(图12-6)，它抑制 HIV-1 蛋白酶的 $K_i$ 为4.5nM，而在 10μmol·$L^{-1}$浓度时对凝乳酶、胃蛋白酶等其他天冬氨酸蛋白酶无抑制作用[16]。据报道，在对 AIDS 病的临床治疗上这类蛋白酶抑制剂已投入试用。

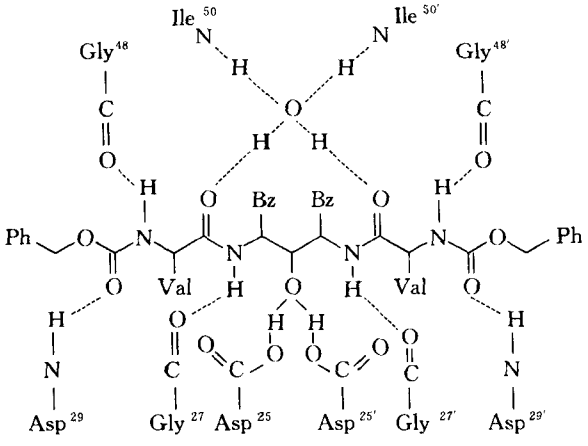



图 12-6 对称性抑制剂 A-74704 和 HIV-1 蛋白酶之间的氢键模式
Bz—苯甲基，Ph—苯基(引自文献[16])

小 RNA 病毒(Picornavirus)是一种正链 RNA 动物病毒。其中的鼻病毒(Rhiinovirus)能引起人们常见的感

冒。这种病毒的分子量很大(850万),蛋白壳体为二十面体对称结构,由60个原体组成。每个原体则由VP1、VP2、VP3三个表面蛋白质亚基及一个和RNA核心紧密结合的VP4蛋白质亚基构成。1985年,用同步辐射X射线成功地测定了称为鼻病毒14的超分子复合体的三维结构。这是第一个在2.8Å分辨率水平上被阐明结构的动物病毒。结构显示,在病毒分子表面围绕着五重轴的位置上存在着内凹的"峡谷"结构:深25Å,宽12～30Å。由此,提出了所谓的"峡谷假设",即在宿主细胞膜上鼻病毒的受体蛋白(如人红细胞膜上的血型糖蛋白)特异性地伸入到峡谷内部,导致病毒-宿主细胞的进一步相互作用。而体内的抗体分子,其$F_{ab}$结构域不能进入峡谷,只能和位于表面的谷脊作用。为逃避机体内免疫系统的攻击,病毒表面的抗原特性经常发生变异,使$F_{ab}$不能有效结合。然而,各种变异的病毒(已知人鼻病毒有100种以上的亚型)却都能特异性地感染宿主细胞,其原因就在于各种变异病毒的峡谷结构很保守。这种结构信息给设计广谱感冒药物带来了新的思路:设计能精确地和峡谷的谷底结合的分子。这样的药物分子能"堵塞"和替代病毒和细胞表面受体间的结合效应。这是一种新的抗感冒病毒药物的研究方向。如依据峡谷保守性结构域制备疫苗,则进一步的研究能产生对各亚型感冒病毒有广谱性的抗体。

## 第三节　生命过程的分子动态"电影"

### 一、基本原理

所有蛋白质在行使其生物学功能时都会发生结构变化。如酶改变结构作为起催化机制的一个部分;抗体结合抗原后改变构象;配体结合在细胞膜上的相应受体蛋白时也必然引起后者的构象改变,并由此产生信号的跨膜传递;而病毒靠其表面蛋白质的构象变化才能进入细胞。因此,测量及了解蛋白质构象变化的动力学一直是人们所追求的,然而这又是非常困难的课题。

蛋白质晶体中蛋白质分子的体积占30%～60%,其余为液相溶剂分子。因此,许多蛋白质在晶体状态仍有柔性,即能发生一定的构象变化,也即晶体中蛋白质分子仍具有其在体内的功能,包括结合底物的专一性和催化活性。此时若使酶的底物分子在三维晶格网络的通道中扩散,则用同步辐射白光劳厄衍射法,即能快速追踪时间分辨率的酶等蛋白质生物大分子和其底物反应过程中的动态结构变化。根据发展的趋势,它必将成为21世纪结构生物学的主要目标。

广义的动态有两层含义:一是生物大分子不是刚性的,而是有其特征性的柔性,其原因是因为生理温度时,稳定生物大分子三维结构的次级相互作用能量和热能相当,因而这些分子的结构经受连续的热涨落,蛋白质分子的每一种状态都相应于许多热涨落下非常近似结构的平均平衡态;二是当蛋白质等和其底物或配体作用时,要经历一系列构象的变化,因此我们必须要在第四维坐标-时间坐标上跟踪,此即生物大分子的四维结构。

测量装置中有几个特殊系统[17],包括:①光学监控系统——通常采用白光微光谱光度计作为监控系统,即在蛋白质晶体上除X射线及启动反应的激光束外,另外再在第三个方

向上照射一束单色光(或白光)以监控晶体中蛋白质分子的吸收光谱变化。根据光谱特性参数(如特定波长处的消光系数)即可了解酶等蛋白质分子是否和其底物起反应,这种反应在晶体中是否各处都一样,晶体是否受损,从而控制诱发反应的激光强度,使其既可均匀地启动反应,并且也能获得反应中间产物形成动力学的信息。②反应触发系统——为启动反应,对于活性较低的酶,通过扩散法将底物快速引入晶体能达到均匀启动催化的目的,此时扩散及底物结合的速度是限制因子。如果相对于催化反应,扩散速率较低,则在晶体中反应中间体的浓度不会高。这时,用光化学方法能克服扩散的屏障使反应得到快速启动。这是目前常用的方法。具体做法是,先将光不稳定性的保护基团引入到酶使其失活,再将反应底物扩散到失活状态下的酶晶体。根据不同对象,有时把光不稳定性的保护基团引入到底物而不是酶。测定时用脉冲激光将该保护基团释放,暴露出酶的活性组分(或保护基团从底物中去除),于是启动了酶和底物的反应。此外,根据情况,pH 跃变、温度跃变、机械诱导等也可用来触发动力学反应。不管哪种方法,快速、均匀地启动晶体中酶等蛋白质和其底物的反应是劳厄衍射法的一个关键技术。

## 二、实例和进展

目前国际上的同步辐射源几乎都有白光劳厄装置,并得到许多有意义的结果。1984 年,Moffat, Helliwell 等首次用同步辐射光源显示了蛋白质晶体的劳厄照相;1987 年 Hajdu 等报告了糖原磷酸化酶 b 的劳厄照相,成功地追踪了酶和底物反应过程中酶分子结构的动态变化;1990 年,Schlichting 等用德国汉堡的 DESY/HASYLAB 同步辐射源,比较了 H-ras 癌基因产物 p21 在和 GTP 分子反应后 4min 及 14min 的劳厄照相,捕捉到了 p21 对 GTP 水解的图样;1991 年,Sweet 等则在美国布鲁克海文国家实验室中 NSLS 同步辐射源的两个线站上,用劳厄衍射法获得了胰蛋白酶水解时的分子结构变化。1994 年 7 月,美国洛斯·阿尔莫斯(Los Alamos)国家实验室和芝加哥大学的科学家成功地拍摄到了几幅肌红蛋白(Mb)在结合和释放 CO 过程中三维结构的动态变化,用 CO 代替 $O_2$ 的理由是其高的光解量子效率,即 CO 较容易从 Mb 中光解,而且和 Mb 的重结合又较慢。研究中观测到以前从未见到的现象:靶分子(CO)如何在结合的键断裂后从肌红蛋白中脱离出来,而蛋白质分子又如何再重新排列。这是首次有关通常发生于毫微秒时间尺度分子事件的报道。他们所用的一个手段是将样品温度降到 77K,此时酶反应速率降低 $10^{10}$ 倍。但他们也认为在降低反应速率后,系统可能处于异常状态,最好是在生理温度条件进行测定。此时,就得借助于用同步辐射 X 射线的劳厄衍射法。1996 年,Moffat 等在 ESRF 的白光线站(BL3),用同步辐射 X 射线的劳厄衍射法测定了室温时(19.4℃)结合和释放 CO 过程中肌红蛋白的结构动态变化[18]。他们首先用宽度 7.5ns 的激光束打断血红素铁和 CO 之间的共价键,然后用 150ps 的 X 射线脉冲或 940ns 脉冲串收集光解后肌红蛋白质时的衍射数据。从光解及未光解的晶体衍射图计算出电子密度差,此电子密度差值的三维图形即直接表明了配体解离后各个时间间隔中的原子位置的改变。实验中共得到了 6 个时间延迟(4ns、1μs、7.5μs、50.5μs、350μs、1.9ms)的 1.8 Å 分辨率结果,分析显示即使光解后 4ns 仍可发现结构上的差异,如从配位处解离出的 CO 的位置及其附近处一些原子位置的改变,此时 CO 旋转了 90°,甚至观察到肌红蛋白中 F 螺旋的~0.05nm 位置的移动。此一状态寿命约 350ns,其功能推测为

免使CO返回到和Mb中Fe的结合态。此项研究最诱人的结果是使我们能"看到了"蛋白质构象的弛豫过程。将这些不同时间的"快照"连起来，即在我们眼前呈现出CO如何从和Fe的结合处移开，尔后又如何重新结合的"电影"。

## 第四节　生命科学其他研究领域中的应用

### 一、蛋白质工程

又称第二代遗传工程，其主要内容是以蛋白质的"结构-功能"关系为基础，通过有控制的基因修饰和基因合成，对现有蛋白质分子加以定向改造、设计、构建并最终生产出性能优异的新品种。因而，它不但直接有关生物高技术领域的发展和开拓，而且这种崭新的研究手段对一些基本生命过程的本质了解也将有重要意义。

迄今，通过蛋白质工程研制的新型蛋白质包括：①具有耐热、耐酸碱、抗氧化等用于基因工程、医药及工业化生产的新型酶。例如，在对大肠杆菌T4溶菌酶分子三维结构研究的基础上，将Ile(3)改成Cys(3)，并与Cys(97)形成二硫键，则对酶的活性无大的影响，但大大提高了对热的稳定性；又如，枯草杆菌蛋白酶对化学氧化剂很敏感，通过定位突变，使第222位上的Met氨基酸变为Ala、Ser、Leu，则可显著提高酶的抗氧化能力。很多基因工程中的工具酶若将其对热的耐受性提高，仅此一项将会对生物技术工业带来甚大的经济效益。②高效抗体。在对抗原-抗体结合结构域的研究基础上，设计出人源化抗体、催化抗体等新型高效抗体。③新型的分子电子组件及医学生物材料。"蛋白质计算机"现已是又一个研究热点，其一个最重要的基础是一些蛋白质分子，如细菌嗜紫红质，有着能作为计算机快速储存和读出的特性，用蛋白质工程技术在对这些蛋白质分子作些改造，使之更稳定、适于组合成电路，则前景非常诱人。另外，通过改造生物大分子，使之与机体相容，则是寻求新型医用材料的新途径。④突破自然界20种氨基酸限制，从头设计出所谓"超蛋白质"。所有这些具广泛应用前景的研究其前提是要了解蛋白质的三维结构，这很大程度上依赖于新一代同步辐射光源。

### 二、生物大分子的X射线吸收波谱学

虽然目前不断有新的生物大分子被结晶并得到其三维结构，但至今在结晶的环节上不成功的例子还很多。对于在生命活动中起重要作用的许多金属酶而言，X射线吸收波谱学(XAS)是另一种能给我们提供非晶体状态下酶分子中金属位点附近某些结构信息。因为这些金属位点往往是酶分子的活性中心的一部分，所以这种信息非常有用。此时经常使用EXAFS法，它能给出金属位点近邻原子的诸如距离、种类、个数等信息。一个例子是对固氮酶的研究。它含一个FeMo辅因子，起着和底物$N_2$反应的作用。从EXAFS分析可得到Mo-Fe、Mo-S、Mo-O、Fe-S、Fe-Fe等间距，由此给我们勾画出FeMo周围近程处的高分辨的原子配置，对该酶固氮化学机制的了解很有帮助。

同步辐射同样可用来研究生物大分子的电子结构。用X射线吸收近边结构(XANES)

分析法能知道金属位点周围配位场的对称性(一定的对称性往往和金属位点的反应性密切相关)、配位的键角、金属离子的有效价数等。因而该法能有助于对金属酶的结构和功能特性的分析。如对半乳糖氧化酶的XANES测量明确其中的Cu价态是Ⅱ而非Ⅲ、若用同步辐射时间分辨XAS,则能使我们"看到"金属酶活性位点周围结构的"动态电影"。

## 三、蛋白质折叠

研究蛋白质是如何从氨基酸序列折叠成其特定天然三维结构的一直是人们关心的热点课题。以大肠杆菌合成一个由100个氨基酸残基组成的生物活性蛋白质为例,37℃时在细胞内合成仅需5s,若按随机方式尝试所有可能构象进行的话,此一折叠过程要经历至少$10^{50}$年! 因而,蛋白质的折叠不可能是完全随机的。虽然折叠的原则还不清楚,但目前对几种蛋白质折叠的研究已知道,折叠过程要经过几个中间体最后形成热力学上最稳定的构象。

用同步辐射的小角X射线散射(SAXS)可在相当短时间内获取溶液状态中蛋白质分子的结构信息:构象的改变、分子量、复合体的形成、形状等。蛋白质折叠从无序的氨基酸聚合物经历排斥溶剂而形成一个紧密的球状体的过程,因此蛋白质分子的紧密度(compactness)能用来表征蛋白质的折叠特性。此时,用SAXS法测得的回转半径$R_g$可追踪折叠过程中蛋白质分子紧密度的改变。

在各种表示散射特性的图示法中,Kratky图最为常用。令$Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$,作$I(Q) \times Q^2$-$Q$关系图,即为Kratky图。其中$\lambda$为X射线波长,$I$为强度,$2\theta$为散射角。图12-7[19]显示了有相同$R_g$(32Å)的三种结构模式的Kratky图。曲线1为球形分子——表征已折叠的蛋白质,曲线2和曲线3相应于未折叠状态。蠕虫样链代表着无链间相互作用的真实无规线团结构。可见,对于已折叠的球状蛋白质,Kratky图中有一个峰,它的位置和$R_g$有关。因此,研究蛋白质折叠中,Kratky图中的峰可用来表征一个紧密球的结构,峰的消失表明蛋白质紧密性的丧失。

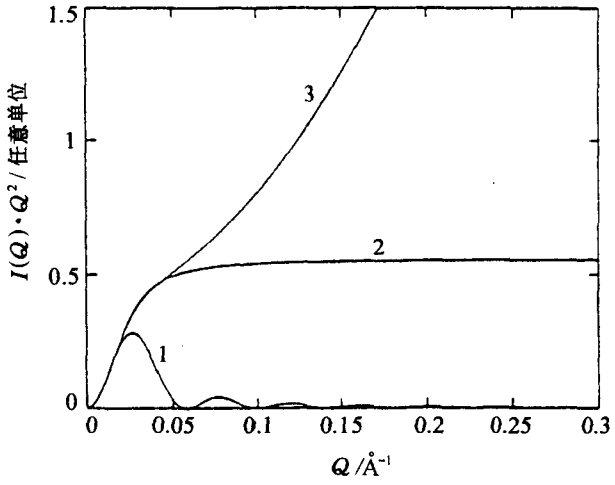



图12-7 蛋白质呈球状(曲线1)、高斯链(曲线2)、蠕虫样链(曲线3)时X射线散射的Kratky图(引自文献[19])

用时间分辨SAXS则能观察到蛋白质折叠的过程。此时需有停留(stopped flow)装置

将处于未折叠态的蛋白质溶液和另一种用来触发蛋白质折叠的溶液作快速混合。然后，收集混合以后不同时间的SAXS数据进行分析。目前这种停留技术的时间分辨率为～20ms。在对肌红蛋白的研究中，观察到从未折叠态（$R_g = 32\text{Å} \pm 3\text{Å}$）到终态（$R_g = 20\text{Å} \pm 2\text{Å}$）的转换相当快（$\tau_{1/2} \approx 1\text{s}$）。

往往功能性的酶在溶液状态是呈二聚体或三聚体甚至四聚体的形式。此时，用SAXS方法很容易确认。以亚硝酸还原酶为例，以前用分子测定法曾认为溶液中它是以二聚体形式存在的，但晶体结构分析却表明为三聚体结构。现用SAXS分别作二聚体、三聚体、四聚体的数据拟合，表明溶液中它也是三聚体。

## 四、生物膜结构

许多生命活动中重要的功能性蛋白质都是膜蛋白。它们在行使物质转运、能量转换、信息转导等功能时都是在双分子层脂质膜结构的舞台上进行的，因此对生物膜结构的研究一直受到人们很大的关注。双分子层脂质膜结构存在多种相，经常涉及的是凝胶相（$L_\beta$、$L_{\beta'}$）、液晶相（$L_\alpha$）、波纹相（$P_{\beta'}$）、六角形Ⅱ相（Ⅱ）等。用高分辨同步辐射X射线衍射，不仅能研究膜的相变，同时可发现膜中更复杂的结构形式以及局部区域中的结构改变。因为脂质双分子层厚度、人工多层膜的膜间距、膜内蛋白质分子的大小及其分子间的距离一般在30～300Å，因而X射线衍射时满足布拉格公式的散射角很小，研究中经常使用SAXS方法。目前，除了改变温度来研究脂质膜的相变外，还用时间分辨技术追踪相变的过程，从中寻找新的相结构。

## 五、活细胞的软X射线显微术

和其他显微镜相比，软X射线显微术有许多优点。它能提供比光学显微镜约高10倍的分辨率，因而可在10～300nm范围研究样品的显微结构，此时能清晰地看到染色体中的核小体；比电子显微镜高的穿透力，因而能观察厚度至10μm的样品，如可对全细胞、核、染色体等进行研究；更为重要的是软X射线波段存在2.34（O的K吸收边）～4.38nm（C的K吸收边）范围的“水窗”，对此范围能量的X射线，水的吸收弱，而有机分子的吸收强烈，使它特别适用于有水的活生物样品。在作一般显微镜观察时，必须先要固定样品，这往往会带来伪像。有些生物结构（染色体的亚结构等）对其离子环境的改变非常敏感，因此样品处于不用固定的含水环境是最为理想的。

透射式X射线显微镜（TXM）经常被用来研究许多生物样品。如疟疾原虫感染的血细胞可不用切片而很易观察。染色体，包括染色质亚单位和染色体亚结构可在含水状态的活细胞中原位被研究。对于厚度为0.1～10μm的样品，X射线的剂量比电子显微镜的小。当然，用TXM时仍有$10^5$～$10^8$Gy的剂量，辐射损伤的问题仍得考虑。有报道，若对样品冷冻处理，则引起结构损伤的照射剂量可提高10000倍[20]。

TXM也可在相差模式下进行。由于生物活组织中轻元素的X射线相移截面约1000倍，大于X射线的吸收截面，因而在相差模式可大大提高对未染色或低剂量下生物样品结构的清晰度，这在研究巨噬细胞时已得到证实。

扫描X射线显微镜(STXM),由于在样品和探测器之间无光学元件,因而可降低辐射剂量。目前,不少生物样品已用这种方法成像[21],如未染色的肌原纤维、皮肤成纤维细胞等。用STXM的一个特别好处是光束的能量可以改变,因此可利用X射线近边吸收谱来研究原子的化学环境。如已报道用钙离子L吸收边研究了人头盖骨、膝关节软骨、腱等处钙离子的定量分布。在C的K吸收边范围,DNA分子中C=C键吸收峰为4.343nm,而牛血清白蛋白中该吸收峰为4.328nm,利用这一差异有报道已成功地研究了蛋白质、DNA在染色体、精子等样品中的定量分布[22]。随着研究的进展,人们最为期待的是能在软X射线显微镜下观察到活细胞内的运动图像。

## 参考文献


[1] Hajdu J and Andersson I. Fast Crystallography and Time-Resolved Structures. *Ann Rev Biophys Biomol Struct*, 1993,**22**:467

[2] Lehninger A L, Nelson D L, Cox M M. *Principles of Biochemistry* (2nd edition), p.161. New York: Worth Publishers, 1993

[3] Richardson J S, Richardson DC, Tweedy N B, et al. Looking at Proteins: Representations, Folding, Packing, and Design. *Biophys J*, 1992,**63**:1186

[4] Alberts B, Bray D, Lewis J, et al. *Molecular Biology of the Cell* (3rd edition), p.496. New York: Garland Publishing, Inc, 1994

[5] Deisenhofer J, Epp O, Miki K, et al. The Structure of the Protein Subunits in the Photosynthetic Reaction Centre of Rhodopseudomonas viridis at 3 Å Resolution. *Nature*, 1985,**318**:618

[6] Tsukihara T, Aoyama H, Yamashita E, et al. The Whole Structure of the 13-Subunit Oxidized Cytochrome C Oxidase at 2.8 Å. *Science*, 1996,**272**:1136

[7] Abrahams J P, Leslie AGW, Lutter R, et al. Structure at 2.8 Å Resolution of $F_1$-ATPase from Bovine Heart Mitochondria. *Nature*, 1994,**370**:621

[8] Linder M E and Gilman A G. G proteins. *Scientific American*, 1992,**267**:36

[9] Lambright D G, Sondek J, Bohm A, et al. The 2.0 Å Crystal Structure of a Heterotrimeric G Protein. *Nature*, 1996,**379**:311

[10] Tesmer J J G, Sunahara R K, Gilman A G, et al. Crystal Structure of the Catalytic Domains of Adenylyl Cyclase in a Complex with $G_{s\alpha}$ · GTPγS. *Science*, 1997,**278**:1907

[11] Geiger J H, Hahn S, Lee S, et al. Crystal Structure of the Yeast TF ⅡA/TBP/DNA Complex. *Science*, 1996,**272**:830

[12] Garcia K C, Degano M, Stanfield R L, et al. An $\alpha\beta$ T Cell Receptor Structure at 2.5 Å and Its Orientation in the TCR-MHC Complex. *Science*,1996,**274**:209

[13] Gao G F, Tormo J, Gerth U C, et al. Crystal Structure of the Complex Between Human CD8αα and HLA-A2. *Nature*,1997,**387**:630

[14] Mande S C, Mehra V, Bloom B R, et al. Structure of the Heat Shock Protein

Chaperone-10 of Mycobacterium Leprae. *Science*, 1996,**271**:203

[15] Baumeister W P. The Thermoplasma Proteasome and Its Implications for the Structure and Function of Eukaryotic Proteasomes. *Prog Biophys Molec Biol*, 1996, **65**:3

[16] Whittle P J and Blundell T L. Protein Structure-Based Drug Design. *Ann Rev Biophys Biomol Struct*, 1994,**23**:349

[17] Rossi G L, Mozzarelli A, Peracchi A, et al. Time Course of Chemical and Structural Events in Protein Crystals Measured by Microspectrophotometry. *Phil Trans R Soc Lond A*, 1992, **340**:191

[18] Srajer V, Teng Fy, Ursby T, et al. Photolysis of the Carbon Monoxide Complex of Myoglobin: Nanosecond Time-Resolved Crystallography. *Science*, 1996,**274**:1726

[19] Kataoka M, Flanagan JM, Tokdnaga F, et al. Use of X-ray Solution Scattering for a Protein Folding Study. In: Chance B, Deisenhofer J, Ebashi S, et al. eds. *Synchrotron Radiation in the Biosciences*, p. 187. New York: Clarendon Press, 1994

[20] Schneider G, Niemann B, Guttmann P, et al. Cryo X-ray Microscopy. *Synchrotron Radiat News*, 1995,**8**:19

[21] Kirz J, Jacobsen C, Lindaas S, et al. Soft X-ray Microscopy at the National Synchrotron Light Source. In: Chance B, Deisenhofer J, Ebashi S, et al. eds. *Synchrotron Radiation in the Biosciences*, p. 563. New York: Clarendon Press, 1994

[22] Williams S. Instrumentation Developments in Scanning Soft X-ray Microscopy at the NSLS. *Rev Sci Instrum*, 1995,**66**:1271

# 第十三章　同步辐射在医学研究中的应用

裘元勋

与常规的医用X射线机提供的连续谱X射线束相比较，同步辐射(SR)在医学临床应用中的主要优势为SR可在宽能区内给出极高通量的单色准直X射线束。从20世纪80年代中期开始，美、前苏联、日、德等国先后在各自的SR实验装置中建立了医学应用实验站，基于同步辐射的经静脉注入造影剂冠状动脉血管造影系统的研究成为各国一致的首选项目，目前已进入临床应用阶段；随后开展的支气管造影、乳腺癌诊断、单色X射线计算机层析成像(CT)、肿瘤放射治疗等也取得了初步进展，显示了同步辐射辐射在基础医学研究和临床应用方面的诱人前景。我国拟建造的上海同步辐射光源装置(SSRF)也已将医学应用实验站列入首批建设的光束线站，能量达到3.5GeV的SSRF在硬X射线方面的优势将特别有利于迅速开展具有我们自己特色的包括冠状动脉血管造影在内的多种医学应用研究。本章将重点介绍基于同步辐射的冠状动脉心血管造影实验站。

## 第一节　基于同步辐射的医学应用研究项目

心、脑血管疾病和恶性肿瘤已经成为威胁现代人类健康的主要危险，国内外的统计都表

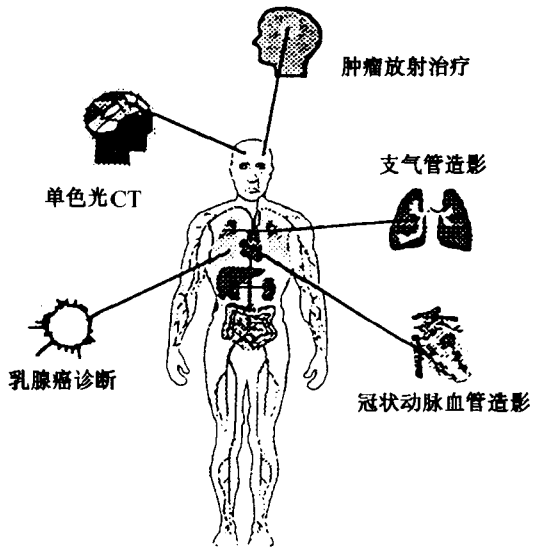



图13-1　利用同步辐射装置开展的医学应用研究领域近况[1]

明，在自然人群的死亡率中，三者总和已占 70%以上。对这些疾病的早期诊断和早期治疗一直是医学应用研究的难点和重点，而性能独特的同步辐射将为这些研究提供全新的手段。图 13-1 和表 13-1 给出了目前基于同步辐射的医学应用研究概貌[1]。

**表 13-1　基于同步辐射的医学研究课题**

| 研 究 项 目 | 影像或治疗类别 | 成像组织 | 研究现状 |
|---|---|---|---|
| 冠状动脉血管造影 | 投射图像 | 心脏冠状动脉 | 人体试验 |
| 支气管造影 | 投射图像 | 肺　部 | 人体试验 |
| 计算机层析成像 | CT 图像 | 头部和颈部 | 动物实验 |
| 乳腺癌诊断 | 投射图像 | 乳房肿瘤 | 活体组织检测 |
| 放射治疗 | 微束放射治疗 | 脑部肿瘤 | 动物实验 |

## 一、经静脉冠状动脉造影

从肘静脉或颈外静脉注入碘造影剂，经过十余秒造影剂到达心脏，虽然浓度已稀释到了 1/20 以下，但利用同步辐射的高 X 射线通量以及碘的 K 边缘吸收的突变，浓度仅为 0.5% 的碘溶液仍然能得到较好的显影。其基本原理是用单色器将 SR 在碘的 K 吸收限能量 33.17keV 的两侧同时分离出两束单色 X 谱线，分别拍出不含碘的人体组织影像和带有碘特征吸收的影像，如将两幅图像数字化相减，便可获得清晰的被造影剂充盈的冠状动脉血管图像，这种经静脉冠状动脉造影(intravenous coronary angiography)比目前常用的经动脉注入造影剂的 X 射线冠状动脉血管数字减影方法更安全可靠，对于实现冠心病的早期诊断和治疗将具有突破性的意义。我们将在后面的章节中详细介绍这一应用。

## 二、同步辐射支气管造影

上述的 K 吸收限双色减影冠状动脉血管造影方法可推广到支气管造影(boronchography)[2]，用来诊断早期肺癌，病人吸入的造影剂含有 Xe 气，其 K 吸收限能量为 34.56keV，如利用已有的冠状动脉血管造影系统只需调整单色器就可满足要求。俄罗斯 VEPP-3 储存环的模型实验表明，双色减影支气管造影可显示尺寸小于 0.5cm 的异常组织，非常有利于对近年来发病率急剧上升的肺肿瘤的早期检测，显著提高 5 年生存率。因为常规造影法尚不能探测小于 1cm 的肺肿瘤。

## 三、单色 X 射线 CT

利用同步辐射可获得高强度和高准直的单色 X 光束，以单色 X 光替代常规 CT 中的连续谱 X 光源，能带宽度由约 50%改进到约 0.2%，因而可以获取更为清晰、逼真的 CT 图像。常规 CT 成像在肿瘤早期诊断中已发挥了重要作用。目前已可探测到大小为几毫米的肿瘤，图像清晰，分辨率可达 14～27 个线对(每厘米黑白条纹数)，但尚存在两大缺陷：一是连续 X 谱线的硬化效应(因为不同波长的光子在人体组织中的衰减不同而使谱线中的高能成分随穿透深度而相对增强)导致在骨骼与软组织交界处形成伪影；二是 X 光源的准直性不高(由光源的发

散度与非点光源的几何尺寸共同构成)而引入的重影不易完全校正。而采用单色X光CT则因不存在谱线硬化问题,保证了逆向求解的唯一性,单色光强度在穿透组织时的吸收衰减仅与组织密度有关,因此可通过软件确切地从衰减量计算出组织密度来消除常规CT重建图像过程中的伪像成分。此外,在实际应用中,常规X光源中低能部分的X射线对软组织的密度分辨率大(肿瘤属软组织)而高能部分硬X射线因无法滤除,从而增加了背景照度,影响密度分辨率的提高。理论计算表明,若采用单色X光源可使密度分辨率提高二三倍,这将更有利于检出肿瘤组织中的微细血管丛的存在,从而有可能判别其良性或恶性。CT所需的单色X光可由扇形的SR直接衍射分光,也可用点状的SR在不同元素靶上激发所需的单色荧光。

上述的K吸收限双色减影造影同样可用于脑血管和颈部血管的CT造影,采用造影剂碘或Gd(特征能量50.23keV),可以获得清晰的反映脑血管和颈部血管的变形和缺血状况的影像以及进行脑瘤成像。美国的布鲁克海文实验室BNL(Brookhaven National Lab)还提出了[3]双光子吸收成像DPA(dual photon absorptiometry)的概念即所谓DPA-MECT(multiple-energy computer tomography),其中采用能量差别较大的40keV和100keV两束单色光分别获取相应于H、C、N、O等轻元素及P、S、Cl、K、Ca等中等元素吸收情况的单色CT图像,有可能从元素浓度的异常提取关于脑部疾病的先兆。他们的长期目标还包括原位CT定位以及SR放射治疗。许多人相信,基于同步辐射的单色X射线CT技术近年内将会有所突破而先于冠状动脉血管造影应用于临床。

## 四、乳腺癌诊断

不同组织(如:癌、良性肿瘤、囊肿、结核球等)所含元素成分和结构均有较大差异,因此,对不同波长的X射线应有特征化的选择性吸收,从理论上讲,只要知道某种组织或病灶含有某种特定的元素异常(如Ca、P等)总可找到相应波长X射线的特征吸收峰或峰群,反之亦然。与常规连续X射线束拍片不同,用SR对病灶部位进行单能X射线的能量扫描,可求得真实的ct值(ct代表不同密度的组织对X射线的吸收系数,以水定为1000,空气近于1),而对不同部位的肿瘤可以找出特征化的单色X射线作为诊断工具。如对乳腺癌组织的诊断(mammography)实验表明,单色X光在16～24keV扫描成像可在较小的剂量下获得更高分辨率的图像,并观测到某些特征能量区。意大利Triste的ELTTRA正在建设一条专用于乳腺癌诊断的光束线[4]。日本光子工厂也正在研究利用相衬成像技术提高诊断乳腺癌的分辨率。当前肺部、脑部肿瘤临床诊断也十分需要这方面的研究成果。开展这方面的项目只需要硬X射线波段的面光源,其他设备相对简单,在原理和成像器件方面尚有很大的发展余地,我国医学界在癌症诊断研究中长期积累的经验、成果和充足的医疗资源,已为开展基于同步辐射的选择性X光影像诊断打下了坚实的基础。

## 五、肿瘤的微束放射治疗MRT

美国的一组科学家发现,利用SR高强度、高准直性的50～100keV高能X微束光刀(束高数毫米、束径50～200μm,间距0.5～1mm的平行光)进行密集切割后的动物脑胚胎可再生修复,而经受两个正交方向切割的区域,则不能再生修复,提示MRT可能是一种对

正常组织损伤很小的治疗脑肿瘤的新方法[5]，同步光的单色性和准直性特别有利于剂量控制和立体辐照并可到达深部肿瘤。从透射率考虑，这一方法特别适用于儿童脑瘤的治疗。

### 六、光子活化放射治疗

另一方向的研究显示，将抗肿瘤药物络合在某些具有生物活性且与癌细胞具有亲善性的物质（如血卟啉等）上，则藉助某特定波长的X射线对靶元素（如DNA分子中的重要元素磷）具有的光催化作用（X射线激发的大量俄歇电子的电离作用）可促使肿瘤细胞在光动力作用下诱导凋亡。这不仅有可能在治疗肿瘤攻克癌症上取得重要进展，而且对进行生物、遗传、光化学方面的基础研究也是一个很有意义的探索方向。

### 七、同步辐射相衬成像

迄今为止，利用X射线获取人体组织医学影像的基本原理仍与100多年前伦琴拍摄他妻子手部的X片时一样，即利用X光穿透人体时其强度因不同组织和不同厚度的吸收差异所产生的变化，故也可称为吸收衬度成像（absorption-contrast imaging）。这种方法对密度或厚度有显著差别的器官组织成像特别成功，其最大的弱点则是对人体软组织的分辨能力较差。从微观上讲，常规的X光成像只利用了光波在穿透物质时其振幅的改变，而近年提出的相衬医学成像方法则着眼于进一步利用光波的相位变化。研究表明，当光波穿透物质时，其相位随密度变化的衬度比相应的吸收变化的衬度要高的多，因此，利用相衬信息有可能获取更清晰的人体医学图像。近年来，利用同步辐射，各国许多实验室正在积极开展X射线波段不同相衬成像方法的基础研究，并已经取得了一些令人鼓舞的进展[6~8]。

综上所述，在人类面临的三大病症的诊断及治疗两个方面，同步辐射都显示出其独特的魅力。上述的几个方面的研究对光束线的基本要求往往有一定的兼容性。SSRF存储环的能量已提升至3.5GeV，并将插入磁场强度达2～4.2T的多极和超导扭摆器，可在医学研究感兴趣的10～50keV能区获取通量为$10^{10}$～$10^{12}$ph·$s^{-1}$·$mm^{-2}$的高强硬X射线束，这就为我们今后迅速开展多项医学应用研究提供了根本保证。

## 第二节　冠状动脉血管造影的医学背景

随着现代社会和经济的飞速发展，全世界范围内，特别是在城市地区，心血管疾病（这里泛指发生在心脏和血管的疾病）已经和癌症一起成为危害人类生命健康的主要威胁。在大多数欧美国家，因心血管疾病导致的死亡率已经超过癌症而占首位（约占人口总死亡率的50%）。在上海地区，近年来心血管疾病死亡率也已上升至占35%～40%。心血管疾病中最具威胁性并常导致猝死的是冠心病，即冠状动脉粥样硬化性心脏病。当急性心肌梗塞发作时，病人的冠状动脉发生大面积阻塞，心脏常常因严重缺血而坏死。例如，德国每年有近20万人发生心肌梗塞，其中约8万人无法生还。事实上，许多患者的冠状动脉由于长期的粥样

硬化病变已经逐渐变得非常狭窄，但由于心脏的代偿功能，往往直到血管截面的75%～80%闭塞才出现心绞痛等症状，此时再找医生常常为时已晚，不得不求助于有相当风险的疏通或搭桥(bypass)等手术。因此，心血管疾病特别是冠心病急性心肌梗塞的早期诊断和防治已经成为一个非常重要而紧迫的医学课题。目前检验冠状动脉是否有狭窄或阻塞部分的最有效方法是选择性冠状动脉造影(selective coronary angiography)，即利用X射线对已注入造影剂的冠状动脉血管选择性成像。造影剂中含有对X射线有较高吸收系数的元素(目前普遍使用碘)，能使冠脉清晰显示。在临床应用中除尽可能加大碘浓度(约370mg·mL$^{-1}$)外还需要采用特殊导管技术(直径1.8～2.3mm的导管 pigtail catheter)将造影剂经股动脉以及胸部锁骨动脉，从主动脉根部直接注入冠状动脉并立即作X射线拍片。图13-2是现代冠状动脉造影原理示意。由于骨骼和肌肉等软组织对X射线也有吸收，为了获得高反差的图像，采用了数字化减影造影术(digital subtraction angiography，DSA)，以时间模式对数字化的图像作减影处理。

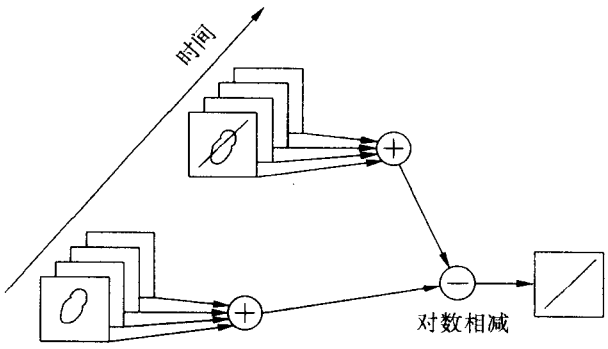



图13-2 时间模式数字化减影冠状动脉造影(DSA time mode)原理

具体做法是：在未注入造影剂前先获取一系列心血管影像，然后将它们的平均值(相当于mask)作为背景从注射造影剂后拍得的影像中扣除(对数相减)，因而显著地增强了含碘图像的对比度，图像质量很好，直径细小至1mm的心血管亦清楚可见。因此，到目前为止，DSA技术已经成为诊断冠心病的最权威方法。但是，这一方法并不适用于常规的临床诊断。这是因为上述的将碘造影剂由导管经动脉直接注入到冠状动脉的复杂操作过程对病人的心脏而言是一种危险的侵入性方法，有很大的不安全性。例如，美国和德国的统计数字表明，在冠状动脉造影检查过程中引起病人各类并发症和后遗症的几率为1%～4%，而当场猝死率约0.1%～0.3%。因而，这一方法目前仅应用于对急性发作或已有明显心肌梗塞症状的病人诊断而不适合用来作为一种常规的检查冠状动脉手段。为此，人们早就提出了采用更安全的经静脉注入造影剂进行冠状动脉造影的设想，以满足对大量的有潜在冠心病威胁的健康人的普查。然而，实现静脉注射方法将面临一系列的技术困难。首先，由于静脉注射的碘造影剂到达心脏部位时将大大稀释，其碘浓度约是动脉直接注射时的1/20～1/40(随静脉注射部位和注射速率而异)，用常规的X射线光源成像不可能获得起码的信噪比(SNR)。静脉注射的另一个不利之处是影像的重叠问题。这是因为造影剂到达冠状动脉时，在其先前必须通过的肺静脉、左心室、左心房以及主动脉中存留的造影剂并未立即消散。此外，从原则上讲，目前冠状动脉造影方法中所采用的时间模式DSA技术所得的图像分辨率将受心脏跳动

的影响，这是因为相减的两幅影像并非同时获取，不能完全重合。很明显，这一弱点对于SNR很小的静脉注射法更显得严重。因此，即便X射线光源足够强，若采用时间模式减影的DSA技术，也无法真正实现静脉注射冠状动脉造影方法。

## 第三节　双色减影冠状动脉造影

冠状动脉双色减影造影法(dichromography)中采用了另一种称为能量模式减影的DSA技术，其中需要采用单色化的X射线束。作为这一方法的物理基础，图13-3给出碘元素以及人体骨骼和肌肉等软组织在碘的K吸收限33.17keV附近其吸收系数随X光能量的变化关系。由图可见，碘的吸收系数在33.17keV附近有很大的突变(由6.55cm$^2$·g$^{-1}$增加到35.9cm$^2$·g$^{-1}$，变化约6倍)，而骨骼和软组织的吸收系数(分别为0.65cm$^2$g$^{-1}$和0.33cm$^2$g$^{-1}$)则仅有很微小的变化，因而若采取能量相近(能差小于300eV)但分别位于33.17keV两侧的两束单色X光(能量分别为$E_1$，$E_2$，见图13-3)"同时"各取一张影像，然后以低能量X射线束的图像为mask作数字化对数相减处理，则将得到碘分布的图像。

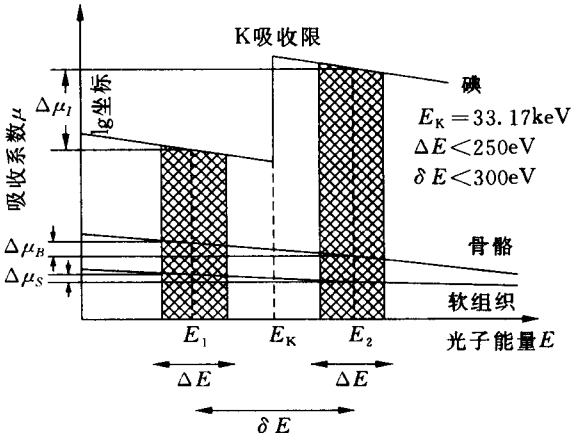



图13-3　碘的KX射线吸收限33.17keV附近吸收系数随X射线能量的变化[9]

若设$N_0(E_i)$和$N(E_i)$分别表示能量为$E_i(i=1,2)$的X射线束入射及透射强度，$\mu_I(E_i)$、$\mu_B(E_i)$、$\mu_S(E_i)$分别表示相应能量下碘、骨骼和软组织的质量吸收系数(cm$^2$·g$^{-1}$)，$d_I$、$d_B$、$d_S$分别表示三者的质量厚度(浓度)(g·cm$^{-2}$)。我们由X射线束的指数吸收规律，得到对低能束$E_1$和高能束$E_2$的吸收方程：

$$N(E_1)=N_0(E_1)\exp\{-\mu_I(E_1)d_I-\mu_B(E_1)d_B-\mu_S(E_1)d_S\} \tag{13-1}$$

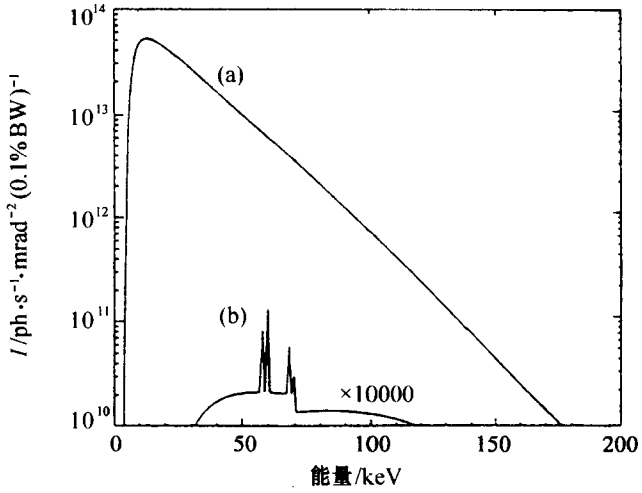
$$N(E_2)=N_0(E_2)\exp\{-\mu_I(E_2)d_I-\mu_B(E_2)d_B-\mu_S(E_2)d_S\} \tag{13-2}$$

如果使两束入射X射线有相同光强即$N_0(E_1)=N_0(E_2)$(归一化)，并忽略骨骼和软组织的吸收系数$\mu_B$和$\mu_S$随能量的微小变化，则可得

$$\lg\{N(E_2)/N(E_1)\}=\{\mu_I(E_1)-\mu_I(E_2)\}d_I=\Delta\mu_I\cdot d_I \tag{13-3}$$

这表明减影所得的图像亮度将仅依赖于碘的浓度，(13-3)式正是减影技术的物理依据。由于能量模式DSA中使用了单色光，而且相减的两幅图像是同时获取的，因而不仅可得到更高反差的心血管图像，而且避免了上述的时间模式减影DSA中因心脏运动造成的减影图像模糊，有望观测到冠状动脉远端直径小于1mm的心血管的造影。假如以10mL·s$^{-1}$的速率将

370mg·mL$^{-1}$造影剂注入静脉，到达心血管时的碘浓度已稀释为 10mg·mL$^{-1}$，对于直径 1mm 的心血管，可计算出其质量厚度 $d_I$ 为 1mg·cm$^{-2}$。而从(13-3)式可估算出在一定SNR下减影图像对碘的最低检测限＜1mg·cm$^{-2}$时入射单色 X 光束的强度(理想的情况下，必须大于 $10^{11}$ph·s$^{-1}$·mm$^{-2}$)。双色减影冠状动脉造影法其实早在 1953 年就已提出，但是却一直没有成功，其主要原因就是没有任何一种常规的 X 光源(包括目前电子束流达 1000mA 的大功率旋转靶 X 光机)能提供足够的 X 光通量以获得能量为 33keV 左右的单色 X 光。直到 20 世纪 70 年代，当高亮度、宽能谱的同步辐射光源出现后，才重新给这一方法带来了希望。图 13-4 给出了美国布鲁克海文国家实验室的 NSLS 同步辐射源采用超导扭摆器的光束线(位于 X17B2 的 SMERF 医学站)硬 X 射线光谱强度与一台工作于 150kV 和 500mA 的钨旋转靶 X 光机的发射光谱强度的比较。从图上可以看出，在 33keV 能区附近，同步辐射光源可提供的光强比钨旋转靶 X 光机高了 7 个量级(单位立体角)，且其连续光谱延伸到了很高的能区。此外，同步辐射的高度准直性，为进行 X 射线的分光、辐照、多投射角度成像以及探测等安排提供了方便的几何条件。虽然说同步辐射光源的出现使能量模式减影 DSA 方法的研究得以起步，但是从技术上真正解决如何利用线状双束单能 X 射线获得清晰的二维心脏图像，大约也花了 15 年时间。




(a) NSLS X17B2 光束线(超导扭摆器 $B$ = 4T，250mA)

(b) 钨旋转靶大功率 X 光机(150V，500mA)

图 13-4 X 射线光谱强度的比较[1]

## 第四节 同步辐射冠状动脉心血管造影系统

从 1979 年提出同步辐射冠状动脉血管造影原理[10]至 1986 年在美国斯坦福同步辐射实验室(SSRL)首次成功进行人体经静脉注射造影剂的双色减影冠状动脉造影，经过各国科学家近二十年的努力，这一方法已经由基础技术研究逐步进入医学临床应用研究。目前，在

全世界的大型同步辐射装置中约有八条基于同步辐射的医学应用专用光束线已经建成或正在建造之中。最早建立基于同步辐射的心血管造影装置的是 1979 年美国 SSRL 和前苏联在 Novosibirsk 的核物理所(VEPP 储存环);1981 年德国在汉堡 HASYLAB 开始建造 NIKOS 系统;1983 年日本筑波 KEK 的光子工厂(PF-photon factory)也开始此项研究,他们采用面光源成像技术路线,目前日本有多条同步辐射医学应用束线(包括日本高能研究所 KEK 的高能加速器 TRISTAN 主环的注入器 AR-accumulation ring 和 1997 年刚建成的 Spring-8);1989 年 SSRL 的装置搬到布鲁克海文国家实验室的 NSLS;1994 年在法国 Grenoble,欧洲同步辐射装置 ESRF 开始医学站的建设。这些光束线站开展的项目虽然各有侧重,但均无一例外的将心血管造影实验站作为首选的项目。未来上海同步辐射光源也已将医学应用束线站列入首批建设的项目。人们期待利用同步辐射在实现安全的静脉注射冠状动脉造影以及其他医学研究方面有所突破。表 13-2 列出了各国主要心血管造影实验站的关键参数。可以看到,尽管加速器的能量各不相同,但最终目标均为获取特征能量为 15～20keV 左右的高强度 X 射线束,而在成像模式方面,除日本采用二维的面光束外,其余的系统都直接利用扇形束而采用线扫描模式。图 13-5 描绘了基于同步辐射双色减影原理的冠状动脉血管造影系统总体布局示意图。虽然两种不同模式的成像装置有不同要求的单色器结构和探测设备,但是它们大体上都包括六个部分:

**表 13-2　各国主要同步辐射冠状动脉血管造影实验系统关键参数**

| 国　别 | 美　国 | 德　国 | 日 本 国 | 欧洲共同体 |
|---|---|---|---|---|
| 地　点 | BNL, New York | DESY, Hamburg | KEK, Tsukuba | Grenoble, France |
| 实 验 室 | NSLS | HASYLAB | PF　AR | ESRF |
| 系统名称 | SMERF | NIKOS | | |
| 电子束能量 | 2.584GeV | 4.5GeV | 2.5GeV　6.5GeV | 6GeV |
| 电子束流强 | 250mA | 100mA | 300mA　25mA | |
| 扭摆器磁场 | 3～4T | 1.26T | 5T　— | 1.4T |
| X 光谱特征能量 | 12.5～16.6keV | 17keV | 20keV　20keV | 33.5keV |
| 成像模式 | 线扫描 | 线扫描 | 面光束 | 线扫描 |

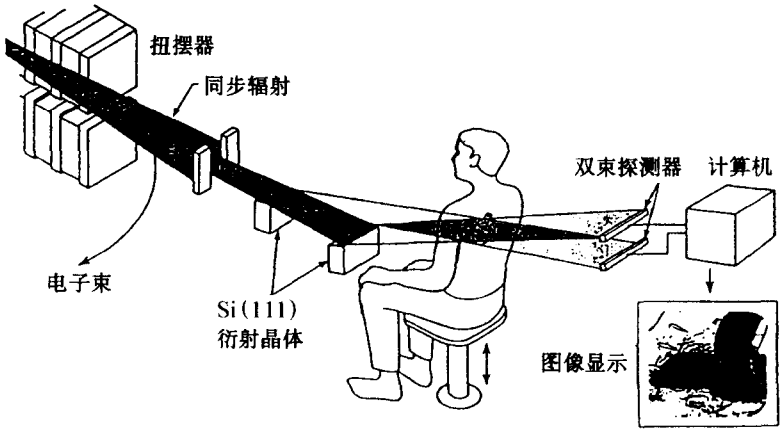



图 13-5　基于同步辐射的冠状动脉心血管造影系统示意图

(i) 在电子储存环中安装能提供高亮度硬 X 射线的插入件，一般为多极超导扭摆器。

(ii) 可形成线状或面状的单能硬 X 射线束的单色器系统。

(iii) 硬 X 射线成像探测系统。

(iv) 获取和处理心血管图像的计算机系统以及计算机控制系统。

(v) 病人接受辐照的座椅。要求能多方位定位并可在垂直方向作快速移动(线扫描模式)。

(vi) 防止病人、医生和工作人员超剂量的安全系统。

我们结合美国布鲁克海文 NSLS 的 SMERF 系统(synchrotron medical reaserch facility)和德国汉堡 HASYLAB 的 NIKOS 系统(non-invasive koronaran angiographie mit synchrotrrahlung)对各部分作详细的介绍如下。

## 一、扭 摆 器

为了提供心血管造影必需的高强度、能量为 33keV 左右的硬 X 射线(波长约 0.374 Å)，通常必须安装多极扭摆器(目前均为立式结构)，其引出的同步辐射光谱特征能量 $E_c$ 应在 15～20keV。$E_c$ 由同步辐射加速器中电子束的能量 $E$ 和扭摆器的磁场强度 $B$ 决定：

$$E_c(\mathrm{keV}) = 0.665 \cdot E(\mathrm{GeV})^2 \cdot B(\mathrm{T}) \tag{13-4}$$

HASYLAB 的储存环 DORIS 通常运行能量为 4.5GeV，医学应用实验站设置在 W2 光束线，其扭摆器 HARWI 有 20 个磁极，磁极材料由软磁铁和永久磁体 $Co_{17}Sm_2$ 混合构成，最小磁隙为 30mm 时磁感应强度可达 $B = 1.26$T。相应的 $E_c = 17$keV，可满足心血管造影要求。而美国布鲁克海文国家实验室的同步辐射装置 NSLS(National Synchrotron Light Source)其电子束能量为2.584GeV，为了获得必需的 X 射线特征能量，采用了较复杂的超导多极扭摆器，其最大磁感应强度可达到 5T，相应的 $E_c = 20$keV (参看图 13-4)。需要指出的是扭摆器给出的同步光为连续光谱，其中既包括了大量对碘造影无用的低能成分，又包含有可能对图像产生干扰的高能射线，特别是谐波成分(主要是三次谐波 $E_3 = 99.51$keV)。谐波成分之所以有害是因为单色器无法将其与 33.17keV 的主线区分开，而高能的谐波对碘却没有选择性吸收。如考虑三次谐波的穿透，上述(13-1)和(13-2)式应改写为：

$$\begin{aligned} N(E_1) &= N_0(E_1)\exp\{-\mu_I(E_1)d_I - \mu_B(E_1)d_B - \mu_S(E_1)d_S\} \\ &\quad + N_0(E_3)\exp\{-\mu_I(E_3)d_I - \mu_B(E_3)d_B - \mu_S(E_3)d_S\} \\ N(E_2) &= N_0(E_2)\exp\{-\mu_I(E_2)d_I - \mu_B(E_2)d_B - \mu_S(E_2)d_S\} \\ &\quad + N_0(E_3)\exp\{-\mu_I(E_3)d_I - \mu_B(E_3)d_B - \mu_S(E_3)d_S\} \end{aligned}$$

若保持前面同样的假设，对于三次谐波可得到

$$\begin{aligned} N(E_2)/N(E_1) = \exp\{[\mu_I(E_1) - \mu_I(E_2)]d_I\}\{1 + [N_0(E_3)/N_0(E_2)] \\ \times ([\mu_I(E_2) - \mu_I(E_1)]d_I)\exp[([\mu_S(E_1) - \mu_S(E_3)]d_S) \\ + ([\mu_B(E_1) - \mu_B(E_3)]d_B)]\} \end{aligned} \tag{13-5}$$

上式表明三次谐波引起的影像成分在对数减影中不能消去，必须尽可能降低 $N_0(E_3)/N_0(E_2)$的比值。为此，一方面需要用轻材料制造的吸收体进行低能过滤，以减少单色器的热负荷。如图 13-6 显示了从 DORIS 的 HARWI 扭摆器引出的同步辐射光的光谱在插入 0.2mm C，1mm Be 和 1mm Al 的吸收体后的变化（若再加上准直器，光束的功率可从约 4kW 衰减到 0.6kW）。另一方面，为了抑制谐波，在保证足够的光通量（为了得到具有较好 SNR 的图像，X 射线通量应不小于 $3\times10^{11}ph\cdot s^{-1}\cdot mm^{-2}$）的前提下，扭摆器的磁感应强度 $B$ 也不能太高。通常调整到 99keV 与 33keV 的强度比 $N_0(E_3)/N_0(E_2)$不大于 1%。从成像的角度看，还必须考虑到从扭摆器引出的 X 射线束为发散角很小的扇形光，它与常规的 X 射线机发出的点状光源完全不同。如 HASYLAB X 射线束的垂直发散度仅为 0.18mrad，水平发散角 $\alpha$ 与 $B$、$E$ 和扭摆器的周期长度 $\delta$ 有关：

$$\alpha = 0.955B\delta/E \tag{13-6}$$

按上述 $B$、$E$ 数值及周期长度 $\delta$ = 24cm 计算，$\alpha$ = 6.4mrad。很明显，扭摆器引出的高强度的扇形线光源并不能直接用来作 X 射线成像，为了获取心脏的图像我们要求二维光束，到达病人胸前至少应有 120mm × 120mm 的大小。利用 SR 较大的水平发散角（如 ±3.2mrad），只要将单色器安放在离扭摆器足够远的位置（几十米以上），就能得到需要的水平宽度（要求强度均匀）。而在发散角很小（如 ±0.09mrad）的垂直方向则有两种方案可解决这一矛盾，一是保持线光源而设法使线束（或病人）在垂直方向快速扫描成像；另一种办法是设法将线光源展宽为面光源。由此而发展出同步辐射冠状动脉血管造影技术两种不同的成像模式：线扫描成像和面光源成像，它们各有特色并对单色器、探测器有不同的要求。

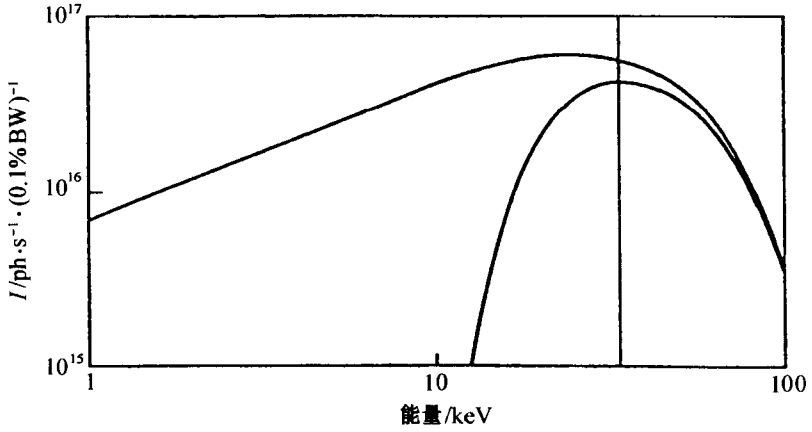



图 13-6　扭摆器 HARWI（4.5GeV，100mA，$B$ = 1.26T）输出光谱经吸收体后的变化

## 二、单　色　器

如果说设置一台高质量、性能稳定且易于维修的扭摆器是开展同步辐射医学应用的前提，那么单色器的设计和建造是实现特定具体目标的关键设备。如上所说，在冠状动脉造影应用中，能量减影模式 DSA 技术需要单色器能从白光中分出两束准单色 X 射线，能量分别位于 33.17keV 的两侧。目前大多数系统单色仪中均安装了单晶 Si（或单晶 Ge），利用布拉

格公式：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{13-7}$$

式中 $d$ 为晶格常数，$\lambda = 0.374$ Å 为碘的 K 边缘，如 Si(1 1 1)晶面可得掠射角 $\theta = 3.42°$。这表明在相对于入射白光为 $2\theta = 6.84°$ 的方向将获得 33.17keV(级数 $n = 1$) 的单色光。

1. 线光源模式

最初均采用两块平面状单晶，以反射方式分光，但实验表明，由于反射效率低，无论是在 NSLS 或 DESY(均属第二代同步辐射光源)都满足不了获取高质量图像所需的光强。为此，在 20 世纪 90 年代初，专门发展了一种新型的采用弯曲晶体、以透射方式分光劳厄透射的双色单色器，由于弯晶的聚焦作用使光强提高了近 10 倍，解决了强度不足的困难[11]。一块厚度很小(0.5～0.7mm)的弯曲 Si 单晶，可近似为一系列晶层的叠加，它们布拉格平面的取向随晶体弯曲率而逐渐变化，用叠层模型近似，认为每层晶体的反射是独立的，其反射可用动力学理论计算，将各层贡献叠加就可得到总的反射率。图 13-7 描绘了弯晶对一束无限细小的多色光束的分光和聚焦原理。弯晶切割是非对称的，其法线与布拉格面的角度为 $\chi$，光线从凸面射入时将"看"到布拉格面取向及晶面间隙的变化。因此，一定能带宽度 $\delta E$ 的单色光将从白光中分出并同时得到会聚。$\delta E/E$ 的计算公式如下：

$$\begin{aligned}\delta E/E &= \cot\theta\delta\theta \\ &= \cot\theta(T/\rho)[\tan(\chi+\theta) + 1/2(1+\nu)\sin2\chi - \tan\theta(\cos^2\chi - \nu\sin^2\chi)]\end{aligned} \tag{13-8}$$

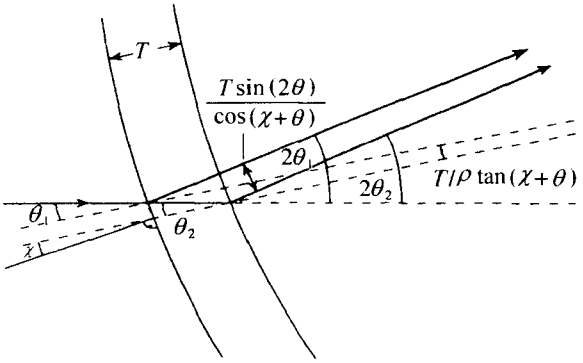



图 13-7 劳厄弯晶对无限细小多能光束的聚焦[11]

其中 $\theta$ 是布拉格角，$\chi$ 是表面法线与布拉格平面夹角，$T$ 是晶体厚度，$\rho$ 是弯晶的曲率半径，$\nu$ 是泊松比即横向形变系数。而对于有一定张角的入射光束，因其入射角在束宽范围内的变化会导致附加的能量梯度 $\Delta E/E$：

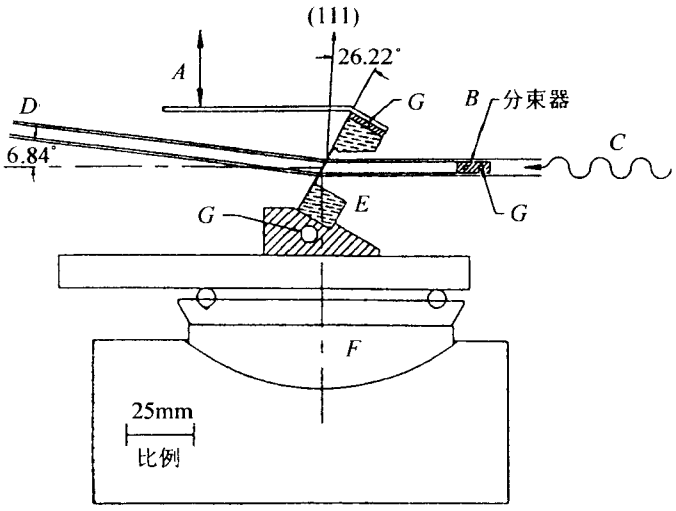
$$\Delta E/E = h\cot\theta[1/\rho\cos(\chi+\theta) + 1/F_1] \tag{13-9}$$

式中 $h$ 为束高，$F_1$ 是光源的距离。出射光束将在 $F_2$ 处聚焦：

$$F_2 = F_1\rho\cos(\chi-\theta)/[2F_1 + \rho\cos(\chi+\theta)] \tag{13-10}$$

图 13-8 给出了目前在美国 NSLS 采用的弯晶双色单色器的示意图[12]。因为只用了一块弯

晶，为了获得双束，先用一个分束器将入射白光分割为上下两束，让它们射入到弯晶的不同部位，利用精密的微动装置调整与晶体相连的弹簧片，可控制晶体弯曲度，直到将两束光在一定距离 $F_2$ 外重合。单色器采用 Si 单晶加工，以(111)面非对称切割，$\chi = 26.22°$；再用特殊工艺获得中心厚度仅为 $T = 0.7$mm 的弯晶部分(高 15mm，宽 125mm)。晶体的上下部分很厚，一方面可保持水平方向的刚度，另一方面便于和水冷系统具有良好接触。对于 SMERF 光束线，单色器离光源 32.026m，当弯晶的曲率半径为 13.810m 时，两束光在 $F_2 = 5.360$m 处重合，这也正是病人最理想的照射位置。所得的两束 X 光的能量差为 260eV，带宽为 140eV。实验结果与理论计算很一致。采用透射几何的劳厄弯晶单色器的另一个好处是晶体的热负载比工作于反射模式的布拉格平面晶体有很大的降低。德国的 NIKOS 系统采用了两块弯晶的方案[13]，以略有不同的布拉格角获取两束单色光，以 Si(111) $\chi$ 角 $= 35.26°$ 作非对称切割，劳厄晶体厚 0.5mm(高 12mm，宽 113mm)。当曲率半径为 10.3m 时，可将两束光聚焦于离单色器 3.8m 处。光束的宽度为 120mm，高度 0.5mm。光通量达到了 $3.3 \times 10^{11}$ph·mm$^{-2}$·s$^{-1}$(储存环电子流 90mA，能量 4.5GeV)，满足了造影所需的光强要求。




*A*-弯曲晶体用弹簧片的位移　*B*-白光分割器　*C*-入射白光束　*D*-衍射单色光
*E*-劳厄晶体　*F*-Theta 角调节台　*G*-水冷管

图 13-8　劳厄弯晶单色器[12]

2. 面光源模式

在线扫描模式成像时，为了得到整个心脏的图像必须将 X 光束在垂直方向作快速扫描。由于难以进行 X 射线束扫描，实际扫描造影过程是以快速升降移动病人而实现的(病人的心脏定位于两束单色光的会聚处)。如果采用面光源成像模式，则病人就不必移动而如同作常规 X 光机拍片一样。将入射的扭摆器线状同步白光单色化的同时在垂直方向使其扩展到 120～150mm，这就是用于产生面光源的单色器的任务。图 13-9 给出了利用 Si 单晶(311)布拉格晶面的非对称切割平面，将掠射白光扩束和单色化的示意。图中切割角 $\alpha = 90° - \chi$，$l_1$ 和 $l_2$ 分别为入射和出射束束高，在布拉格衍射角其放大倍数 $M$ 为：

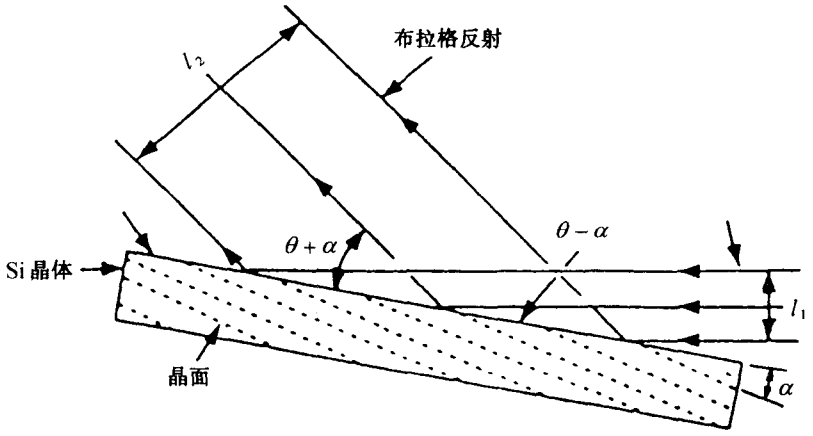
$$M = l_2/l_1 = \sin(\theta + \alpha)/\sin(\theta - \alpha) \tag{13-11}$$

式中 $\theta = 6.5°$ 为(311)面对 33.17keV X 光的布拉格衍射角。

表 13-3 列出了当入射束高 $l_1$ 为 8mm 时，不同 $\alpha$ 值相应的 $M$ 值和满足掠射所需的晶体长度尺寸。为了使束高达到 120～150mm 一般需要长达几十厘米、表面抛光的 Si 单晶，并水平地安装在特制的精密定角仪上。面光束的能量单色性可由下式表示：

$$\Delta E = (\cot\theta)\sqrt{\omega_S^2 M + (\Delta\theta_d)^2} \tag{13-12}$$

式中 $\omega_S$ 是晶体衍射角的自然宽度，$\Delta\theta_d$ 是入射束的分布导致的角度展宽。一般要求 $\Delta E$～150eV，这对于 150mm × 150mm 大小的面束而言并非易事。




α-晶面与表面的夹角　θ-布拉格角

图 13-9　不对称切割 Si(3 1 1)面扩束示意

**表 13-3　不同 $\alpha$ 值相应的 $M$ 值及晶体长度**

| 切割角 α° | 放大倍数 $M$ | 晶体长度 $l_1/\sin(\theta-\alpha)$ | 光束高度 $M\,l_1$ |
|---|---|---|---|
| 4° | 4.18 | 183mm | 33.4mm |
| 5° | 7.62 | 306mm | 60.9mm |
| 6° | 24.8 | 917mm | 198.4mm |

面光源单色器的整个装置比起线扫描中的劳厄弯晶单色器相对简单，而且影像的探测和获取除能量切换外可以完全照搬常规连续谱 X 射线 DSA 方法中的设备，并有可能观测对临床诊断极有价值的心脏血流动态过程。但是，这要求在 120～150mm 见方的范围内达到 $10^{11}$ph · mm$^{-2}$ · s$^{-1}$的硬 X 射线通量。目前，只有高亮度的第三代同步辐射光源或少数寄生于高能加速器的同步辐射装置才能提供这样强度的光束。面光源成像中另一个重要技术问题是由于宽束穿透时产生的多次散射对成像的影响。此外，面光束的能量切换问题至今尚未很好解决。目前，只有日本在 KEK 的 AR 环、光子工厂以及刚建成的第三代同步辐射光源 Spring-8(8GeV)中采取面束成像的模式[14]。图 13-10 是日本光子工厂用于动物实验的二维光束单色器及相应的成像装置，其中采用碘过滤器作能量

切换[15]。

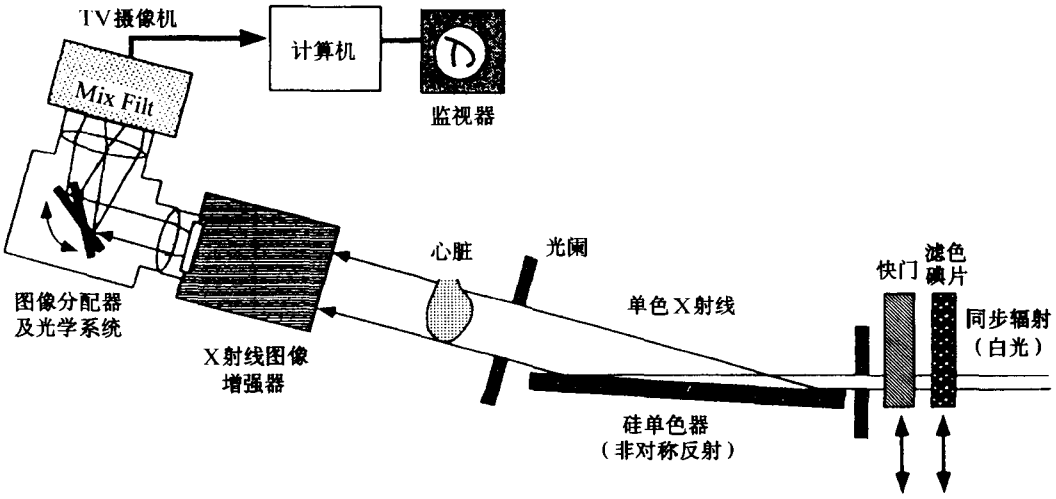



图 13-10　日本光子工厂用于动物实验的面光源造影系统采用碘滤光片作能量切换[15]

## 三、探测成像系统

1. 线光源扫描成像

用两个条状位置灵敏 X 射线探测器，分别同时记录透射心脏的两束单色光，利用计算机可在“快速”扫描过程中将两种能量依次获得的一系列条形影像叠加而构成完整的透射图像并作减影处理。这里所说的“快速”是指快于心脏的跳动周期（一般指一个慢周期约250ms）。探测器放置在离病人（位于 $F_2$）足够远处，在那儿两束光已分离开数毫米以上。探测器应对 33keV 硬 X 射线有高的探测效率、空间分辨率以及动态范围。线状排列的每个探测

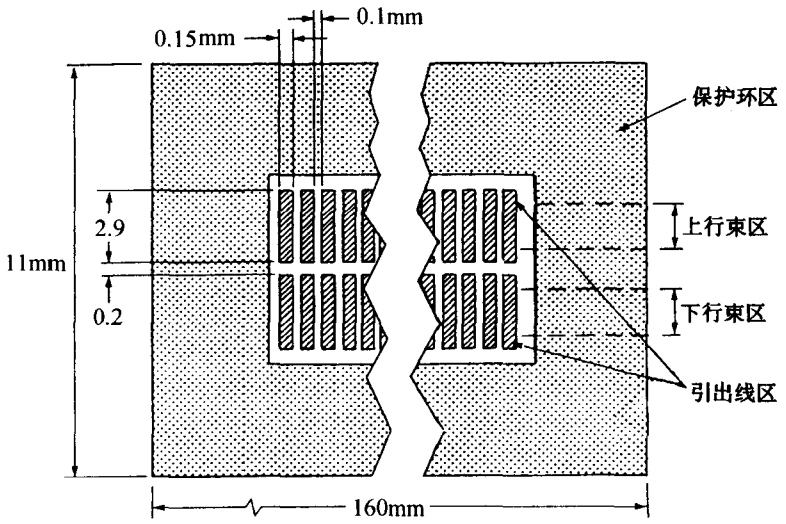



图 13-11　NSLS 使用的拥有 2 × 600 单元的 Si(Li)半导体探测器[16]

单元对应一个像素，它的工作介质可以是固体或气体。图 13-11 是 NSLS 使用的线状 X 射线半导体探测器[16]，探测器位置离病人 3.7m，此时两束光已分离 3.5mm，上下两排各 600 个探测单元共有 1200 道信号输出；为保证各单元性能的一致，探测器介质是一整块厚 5mm 的锂漂逸硅单晶(Si(Li))，相邻单元中心距 0.25mm(水平 pixel size)而垂直分辨率约 0.5mm(依赖于光束会聚于病人心脏时的高度以及线扫描时数据获取的时间)。为了减少漏电流，探测器冷却至－20℃并加上保护环。探测器的灵敏区为 150mm × 11mm，对 33keV X 射线探测效率 70%(对 99keV 为小于 5%)，信号由双股电缆输出到电子学系统。电子线路测量的是各个单元探测到的光子积分电流而不是个别光子，因为入射的是单色光，故而积分电流正比于 X 射线通量。每一道信号经两级运算放大器(其增益可由程序控制以 2 的倍数改变 8 步)送入一个电压-频率转换器(VFC)后，按地址储存在缓冲器中，每隔 4.17ms(与病人移动扫描及同步光曝光时间配合)1200 单元按址快速读出一遍，按能量及时序分别存入计算机供最终重建图像。这一探测器的线性好于 0.01%，动态范围达到了 $D = 40\,000:1$。德国 NIKOS 系统采用了自制的快速、低噪声双线多格电离室[17](图 13-12)，探测介质是 90%惰性气体(Xe 或 Kr)和 10% $CO_2$ 的混合物(充气压 10～20bar，1bar = $10^5$Pa)。上下两排电离室有一个共用的阴极板(加上电压－3000V)，各自有一个 Frisch 屏蔽栅(－1800V)以及 336 条 Cu 阳极(0V 每条厚 17μm、宽 0.3mm、长 55mm，中心间隔 0.4mm，指向光束方向)。入射窗口厚 0.5mm，用嵌入 polyimide 的碳纤维制成。探测器前方用中心相距 3.65mm、高 2.65mm 的两个准直孔限定灵敏面积。Frisch 栅极由 110 根直径 30μm 的金属丝构成，与收集阳极成 90°并相距 1mm，可屏蔽(87%)缓慢的离子运动，但不影响电子的漂移。水平像素 0.4mm(pixel size)，33keV X 射线的探测效率约 80%，动态范围达到 > 40000∶1。每一条收集极的电流积分均输出到寄存器并用 16 位 ADC 数字化，每排探测器的读出时间 $t$ 为 0.71ms(按 0.5mm 束宽，获取一幅 120mm 高的图像需要于 250ms 内读出 240 线，$t$ 应小于 1ms)。扫描一次心血管图像的时间是 250ms。

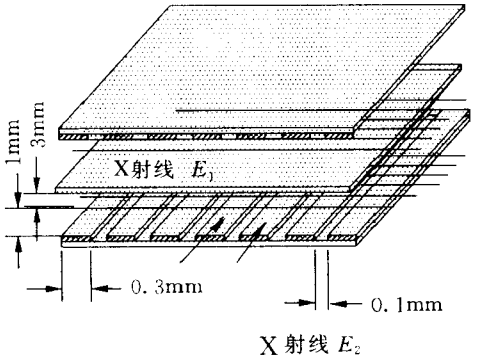



图 13-12 德国 NIKOS 系统的双线多格电离室[17]
(包括 2 × 336 个单元)

2. 面光束二维成像

因为是面光源，原则上可采用常规 X 光机临床使用的 X 影像显示和记录系统。一般包括 X 光影像增强器(Ⅱ)和商用 TV 摄像机或专用 CCD 数字化摄像机。所获得的图像可直接送入计算机显示及处理。如果进行快速摄影，能直接观测得到心脏中血流充盈、流散等动态过程，实现所谓电影式的冠状动脉血管造影(cine-coronary angiography)。日本 KEK 的 AR 同步光源的冠状动脉血管造影站采用了(参看图 13-10)东芝的 TOSHIBA RTP9211G 像增强器(image intensifier)和 SONY XG-77CCD 摄像机，空间分辨率达 170μm，高于 X 射线探测器，但其动态范围为 60dB ($D = 700:1$) 则远低于 X 射线探测

器。目前，这一系统仅用高于 33.17keV 的单色 X 射线造影，已获得动态实时显示冠状动脉造影的良好效果，1996 年夏成功地进行了实际病人的临床诊断实验。但为了实现 K 吸收限减影原理还需要解决好面光束能量切换的难题。已经提出的方案有：快速转动（或振动）单色器（用改变 $\Delta\theta$ 来改变衍射波长）、放置两块分光晶体并行处理两束光以及插入碘滤光片等。图 13-13 说明了利用滤光片获得减影图像的原理[15]。很明显，面光源成像水平将随着高亮度第三代同步辐射光源及数字化摄像技术的发展而迅速提高，其可观测心脏动态过程的重要优势也将日益显示。

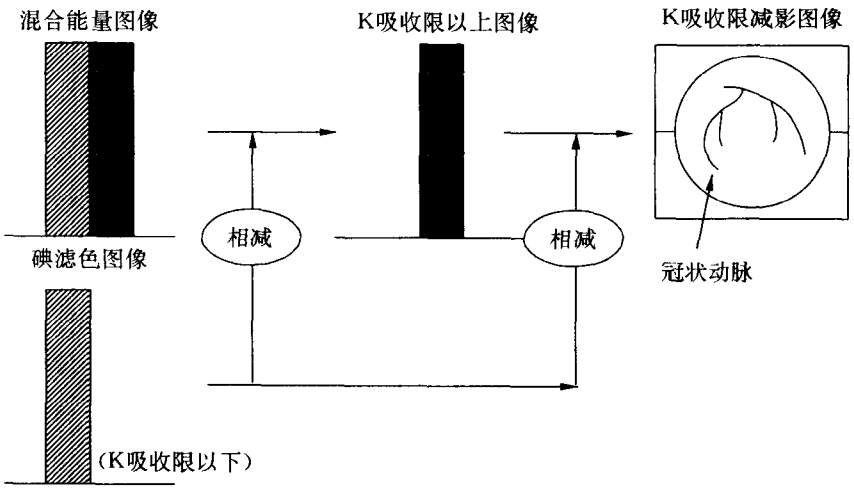



图 13-13　利用碘过滤片获得减影图像的原理[15]

## 四、计算机系统

不论采用哪种成像模式，一般包括两个计算机系统，分别司职图像的获取、处理和显示以及系统各部件的控制，两个计算机系统由一个工作站统一协调并与中心网联网。如：在 NSLS，系统控制由 PC 机通过 CAMAC 完成，而图像处理由 UNIX 工作站实现。NIKOS 系统则包括一个 VAX3500 工作站，一台图像获取用微机以及通过 CAMAC 系统控制各部分的 PDP11/73 机。工作站与 DESY 的 IBM ES 9000/720VF 联网。通常图像获取、转换、存储和传送需开发专用的工作软件，并要协调同步光的开闭、病人座椅扫描移动以及各种联锁机构。而图像处理部分除少数特殊问题外可引用常规 DSA 技术中已成熟的软件模块以及目前迅速发展的多媒体软件。事实上，图像处理的好坏将最终决定获得的图像质量并进而影响到可提取的有关病人心血管疾病的信息。图 13-14 显示的是美国 NSLS 系统获取的一张心血管造影图像（扭摆器的 $B = 3T$，水平分辨率 0.25mm）[18]。可以看到，从未经处理的减影图像中根本无法辨认心血管；而经过特殊的图像处理后，包括探测器失效单元的修正（该道数据用相邻道的数据平均后插入）以及中值过滤器等，图像中碘的对比度大大增强，冠状动脉血管已经显现。图 13-15 给出了日本光子工厂采用面光源成像时用分光法与机械能量切换同步获取图像的控制过程示意图[19]。

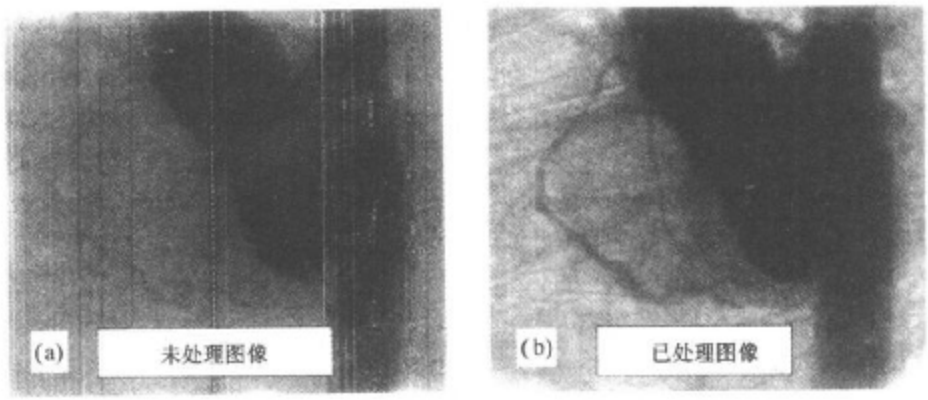
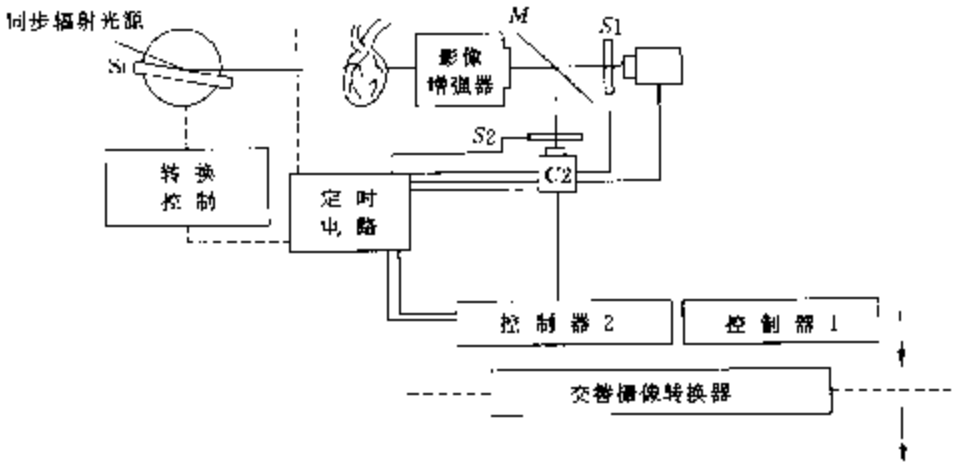



图 13-14 美国 NSLS 的 SMERF 系统获取的心血管造影图像[14]




S1:光学快门 1 S2:光学快门 2 C1:CCD 摄像机 1 C2:CCD 摄像机 2 M:光束分路器

图 13-15 日本光子工厂采用面光源成像模式的能量切换和分光记录控制示意[13]

## 五、病人辐照座椅控制系统

对于线扫描模式,病人座椅必须具有一个能在垂直方向作快速移动的装置。很明显,移动的速度即扫描速度必须快到使图像获取时间小于心脏跳动的一个整周期 250ms。因此,若心脏高度为 120mm,则座椅须有大于 50cm·s$^{-1}$的速度。在 NIKOS 系统中配置的是一个由计算机控制的液压系统,可承重 300kg,均匀移动速度达到 50cm·s$^{-1}$,这是指在中心区 20cm 范围内(精度为±1%),加速和减速过程另有 20cm 升降余量。为了调整心脏和入射光相对位置,寻找最佳投射角,座椅能在水平和垂直方向移动,并可沿垂直轴作±180°旋转,沿水平轴作±20°倾斜。当座椅上下快速移动时,利用精密的光学元件触发探测器的读出系统,按序获取一系列双色线状影像。触发信号的空间距离可选,目前是 0.4mm,这就决定了图像垂直方向像素的尺寸。座椅启动的时刻(光闸也同时打开)取决于造影剂从肘静脉注入后到达心脏冠状动脉的时间(约在静脉注入后 6~24s,需要事先测定)。每次打开光闸后一般作 2

次扫描(升降各一次),相邻两次扫描的间隔时间为1～2s(取决于扫描和座椅速度)。在NSLS的SMERF,拥有最早实现同步辐射冠状动脉血管造影的一个类似的座椅系统目前正在改建,扫描速度将由12cm·s$^{-1}$提高到50cm·s$^{-1}$。这个系统中的座椅在成像过程中保持周期性的上下移动,光闸在造影剂到位后打开并与病人实际的心电图信号同步,而探测器的读出时间将由4.17ms减少到2ms。图13-16描绘了NSLS整个图像获取过程中包括座椅、造影剂注入、光闸及心电图信号(ECG)等各部分的时间关系,全部由计算机控制[29]。

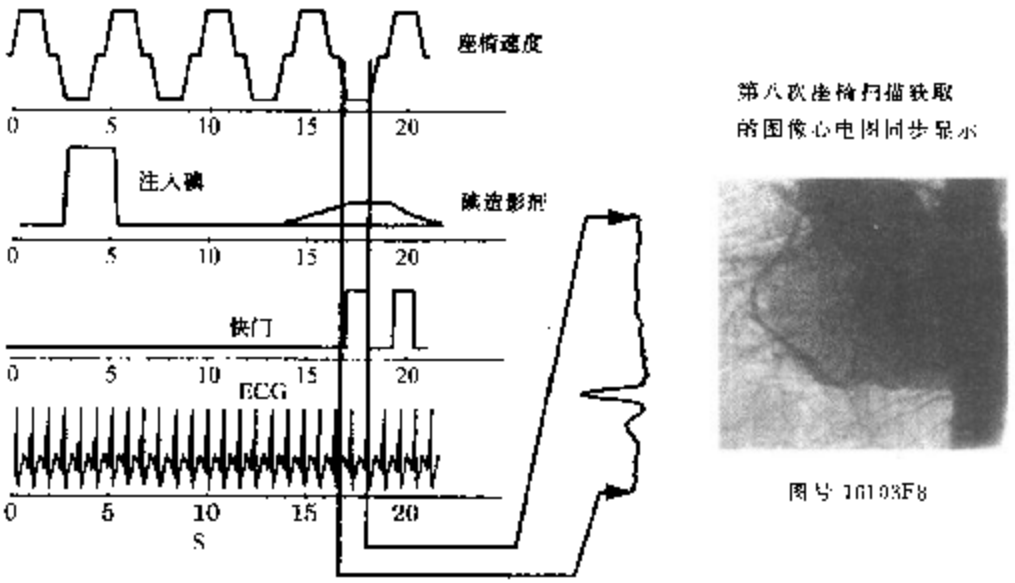



图13-16　NSLS座椅扫描系统获取图像过程的时间顺序关系[29]

## 六、安全系统

在我们应用同步辐射的各种优异特性的同时,必须牢牢记住:同步辐射是超高强度的电磁辐射,实际操作中的任何疏忽均有可能导致严重后果(包括病人、工作人员和仪器)。这一点,对于被辐照的对象为人体的医学应用而言,将显得更为突出。因此,整个心血管造影系统中必须配备完善的安全保障体系,以确保病人和工作人员的健康。除了与其他同步辐射应用共同的安全措施外,作为医学应用,重点在于对病人照射剂量的监测。美国的NSLS设置了专门的APPI系统(angiography personnel protection interlock),用来监督病人座椅速度、光闸状态,打开时间长短、照射室入口门的联锁及病人接收剂量(用经热释光TLD校剂过的电离室测量)等。任何一项出现异常就立即切断快速光阀(快于50ms)。在德国的NIKOS系统也建立了类似的安全系统,除严格的屏蔽病人所在的照射室外,对座椅速度可能发生的变慢以及单色器的漂移均进行监测,一系列的快速光闸可在发生异常时迅速关闭(<<9ms)。由于在防护方面仔细的考虑和监督,目前,病人进行一次同步辐射心血管造影的总剂量与常规DSA造影相当,约300～350mSv皮肤剂量(包括从背向散射的贡献),而病人体内的有效剂量仅为上述数量的1/50～1/100(与部位和性别有关,可计算)。表13-4给出了NIKOSⅡ系统进行双色线扫描造影成像的全部主要参数[29]。

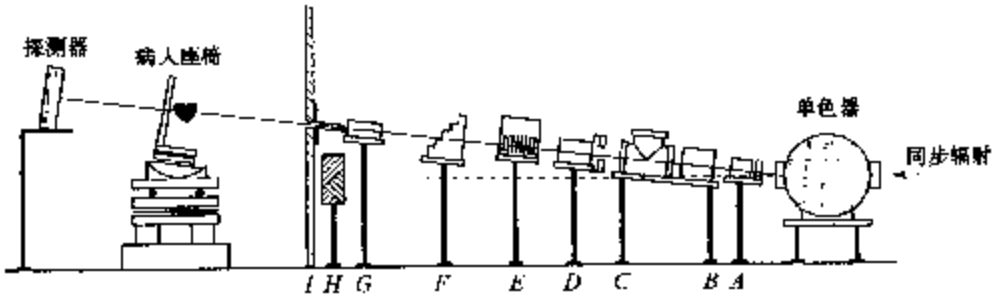
表 13-4 德国 NIKOS Ⅲ同步辐射线扫描双色减影系统主要参数[20]

| | |
|---|---|
| 造影剂 | 370mg·mL$^{-1}$碘 |
| 冠状动脉内碘的浓度 | 8～20mg·mL$^{-1}$ |
| 在 1mm 直径的冠状动脉的碘的质量密度 | 0.8～2.0mg·cm$^{-2}$ |
| 碘的 K 吸收限 | 33.17keV |
| 软组织中的吸收长度 | 2.1cm |
| 单色束的带宽 | ≤250eV |
| 1mm 的冠状动脉的信号 | 3% |
| 信噪比(SNR) | ≥3 |
| 统计噪声 | ≤1% |
| 电子学噪声 | ≤0.3% |
| 探测器的动态范围 | ≥40000∶1 |
| 每行曝光时间 | ≤1ms |
| 每个图像曝光时间 | ≤250ms |
| 垂直扫描速度 | 50cm·s$^{-1}$ |
| 空间分辨率 | ≤0.5mm |
| 到达病人胸前的光子强度 | $3\times10^{11}$ph·s$^{-1}$·mm$^{-2}$ |
| 每获取一幅减影图像的皮肤辐照剂量 | ≤50mSv |
| 每获取一幅减影图像的有效剂量(男性) | ≤0.5mSv |

## 第五节 同步辐射冠状动脉血管造影医学临床应用现状和前景

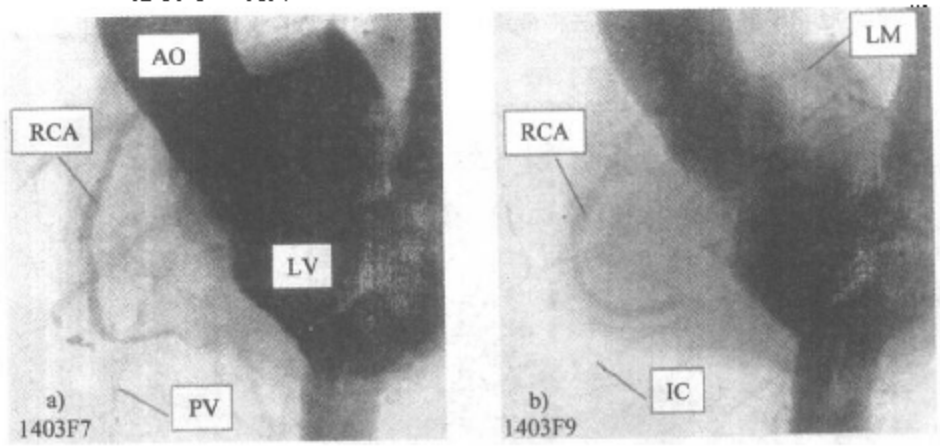
静脉注射冠脉造影术在应用于人体心脏之前经过了长期的模拟样品(phantom)和动物实验,逐步确定了许多造影过程必要的参数(见表 13-4),发展了安全、可行,具有足够碘灵敏度并能基本克服心脏跳动影响的图像获取方法以及定量处理减影图像等一系列技术。1986 年 SSRL 首次完成对人体心脏的双色减影造影,尽管当时的光强尚有限制,但实验非常成功,病人冠状动脉的三个主干均清晰可见。在 1989 年搬迁到布鲁克海文的 NSLS 新光源之前总共做了 7 个病人,积累了重要的经验(如造影剂注射速率、选择最佳投射角和获取延迟图像以解决影像重叠问题等)。NSLS 的 SMERF 束线于 1990 年获得首位病人的心血管造影,至今已作了 16 个病人。在这期间,由于成功的研制了劳厄透射式弯晶单色器,一举解决了长期存在的光强不足的困难,探测器的空间分辨率也达到了 0.25mm。一些病人冠状动脉远端细小的血管也可显现。1997 年 SMERF 系统开始更换新的超导扭摆器,并更新了大部分硬件,使光束线能兼用于其他医学应用项目的需要,将开始集中开展临床研究。图

13-17 给出了美国 NSLS 的 SMERF 冠状动脉造影的总体安排示意图[18]，图 13-18 是医学应用线站获取的一位 66 岁女性病人的造影图像[24]。两幅图像获取的时间相隔 4.4s，分别显示出冠状动脉的右支 RCA 和左支 LM。




*A*：电离室和狭校正器　*B*：快速安全闸　*C*：光闸　*D*：带准直孔的监督用双束电离室　*E*：束流衰减器　*F*：塑料台阶光楔　*G*：剂量监督电离室　*H*：初级辐射后挡板　*I*：带防散射准直孔屏蔽墙

图 13-17　美国 NSLS 的 SMERF 冠状动脉造影的总体安排[15]




(a)　　(b)

(a) 可看到冠状动脉的右支 RCA、左心室 LV 和主动脉 AO、肺静脉 PV 等，(b) 在 4.4s 后获取的图像，冠状动脉的右支 RCA、左支 LM 和较细的冠状动脉 IC 均可见[24]

图 13-18　美国布鲁克海文 NSLS SMERF 站获取的 66 岁女性冠状动脉血管造影，透射角为 1.4×30 度

德国汉堡的 NIKOS 系统于 1981 年开始建设，1990 年开始病人实验，到 1995 年总共作了 30 个病人，并在此基础上不断改进系统硬件和软件。目前的系统已是第四代 NIKOS Ⅳ，由于安装了新的 2×336 单元多格电离室，空间分辨率为 0.4mm，等效光子噪声从 80 个降低为 7～11 个，图像的质量显著改善。目前正与汉堡大学医学院合作进行从 1997 年开始的测量 300 个病人的计划[27]。图 13-19 给出了用 NIKOS Ⅱ 系统获取的心脏造影结果[28]。由图可见，从原始的双色图像中很难得到任何有用的信息，但经过减影处理后，患者的主动脉(A)、肺静脉(PV)以及冠状动脉的右支(RCA)已清晰可见。日本光子工厂早在 1983 年就开展了这项研究，他们一开始就采用了不同于美、德的面光束成像技术，并一直致力于发展扩束单色器以及能量切换技术。在进行了大量动物实验之后，1996 年成功地完成了四位病人

的造影实验。尽管还没有采用减色方法，但利用清晰的TV摄像技术和计算机快速图像处理能力，展示出了病人心脏实时的动态过程，取得了良好的效果。预期在新建的Spring-8高亮度第三代同步辐射光源上会有更好的进展。需要强调指出的是，到目前为止，各国所有成功的临床实验，均离不开医生的支持合作。这些有丰富心血管疾病临床经验和熟悉DSA技术的医生、专家，不仅为实验找到了志愿的合适病人——他们均为冠心病患者或已有严重症状或已作过搭桥等外科手术，且一般都有常规DSA造影图像的病理记录可供比较，这对于检验同步辐射造影方法十分有利；而且，也正是医生与物理学家的密切合作，才使同步辐射造影装置有的放矢地不断改进，逐步地适应了实际临床应用研究的需要。另一方面，近年来，虽然双色造影原理并没有原则上的改变，但从技术上讲，在上述的构成系统的六个方面都有巨大的进步，如：更高亮度的同步辐射光源、更符合双色造影需要的扭摆器、性能优异的单色器、高分辨探测器及高清晰(HD)摄像系统和高速图像获取、处理及实时显示、探索冠状动脉血管的三维立体投影等。此外，适合于普及使用的、专用于心血管造影及其他医学应用(如：选择性单色X射线造影、单色X光CT，微束X射线光刀等)的小型、紧凑的同步辐射加速器也正在设计研制之中。可以预期，经过对更多数量的病人的实验和实验方法的不断完善，基于同步辐射的安全冠状动脉血管造影方法将最终以其独特的优势在医疗临床应用中获得认可而造福于人类。

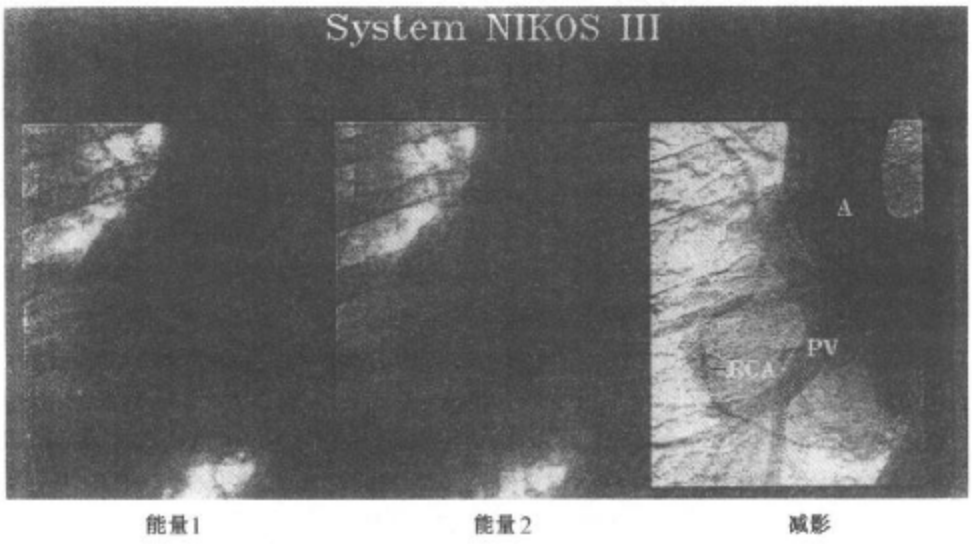



图 13.19 NIKOS系统获取的典型单色X光图像和减影处理后的冠状动脉血管造影[2]

## 参 考 文 献

[1] Thomlinson W. Synchrotron Radiation Applications in Medical Research. In: Ando M, Uyama C, eds. *Medical Applications of Synchrotron Radiation*, p. 2. Tokyo: Springer-Verlag, 1998

[2] Rubenstein E, Giacomini J C, Gordon II J, et al. Xenon K-edge Dichromographic Bronchography SR-Based Medical Imaging. *Nucl Instr and Meth*, 1995, **A364**: 360

[3] Dilmanian F A, Wu X Y, Pannsons E C, et al. Single and Dual-Energy CT with Monochromatic Synchrotron X-ray. *Phys Med Bio*, 1997, **42**: 371

[4] Arfelli F, Barbiellini G, Bernstorff S, et al. Digital Mammography with Synchrotron Radiation. *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**: 1325

[5] Slatkin D N, Spanne P, Dilmanian F A, et al. Microbeam Radiation Therapy. *Med Phy*, 1992, **19**: 1395

[6] Wilkins S W, Gureyer T E, Gao D, et al. Phase-Contrast Imaging Using Polychromatic Hard X-rays. *Nature*, 1996, **384**: 335

[7] Michiel M Di, Olivo A, Tromba G, et al. Phase-Contrast Imaging in the Field of Mammography. In: Ando M, Uyama C, eds. *Medical Applications of Synchrotron Radiation*, p. 78. Tokyo: Springer-Verlag, 1998

[8] Momose A, Takeda T, Itai Y, et al. Perspective for Medical Applications of Phase-Contrast X-Ray Imaging. In: Ando M, Uyama C, eds. *Medical Applications of Synchrotron Radiation*, p. 54. Tokyo: Springer-Verlag, 1998

[9] Dix W-R, Engelke K, Graeff W, et al. Coronary Angiography Using Synchrotron Radiation: Studies on Human Subjects with the System NIKOS Ⅱ. *Nucl Instr and Meth*, 1992, **A314**: 307

[10] Rubenstein E, Giacomini J C, Gordon H J, et al. Synchrotron Radiation and its Application to Digital Subtraction Angiography. SPIE Proc Conf on Digital Radiogr, 1981, 314: 42; SR Coronary Angiography with a Dual-Beam Dual-Detector Imaging System. *Nucl Instr and Meth*. 1990, **A291**: 80

[11] Suortti P, Thomlinson W. A Bent Laue Crystal Monochromator for Coronary Angiography. *Nucl Instr and Meth*, 1988, **A269**: 639

[12] Suortti P, Thomlinson W, Chapman D, et al. A Single Crystal Bent Laue Monochromator for Coronary Angiogaphy. Nucl Instr and Meth, 1993, A336: 304

[13] Illing G, Heuer J, Reime B, et al. Double Beam Bent Laue Monochromator for Coronary Angiography. *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**: 1379

[14] Akisada M, Ando M, Hyodo S, et al. An Attempt at Coronary Angiography with a Large Size Monochromatic SR Beam. *Nucl Instr and Meth*, 1987, **A246**: 713

[15] Umetani K, Ueki H, Ueda K, et al. Two-Dimensional Rel-Time Imaging System for Subtraction Angiography using an Iodine Filter. *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**(2): 1325

[16] Thompson A C, Lawender W M, Chapman D, et al. A 1200 Element Detector System for Synchrotron-Based Coronary Angiography. *Nucl Instr and Meth*, 1994, **A347**: 545

[17] Menk R H, Dix W-R, Graeff W, et al. A Dual Line Multicell Ionization Chamber for Transvenous Coronary Angiography with Synchrotron Radiation. *Rev Sci Instrum*, 1995, **66**(2): 2327

[18] Thomlinson W. Transvenous Coronary Angiogrphy in Humans with SR. In: Burattini E, Balerna A, eds. *Proceedings of the International School of Physics*

*"Enrico Fermi"*, p. 127 Course CXXXVIII, Amsterdam: ISO Press, 1996

[19] Hyodo K, Nishimura K, and Ando M. Coronary Angiography Project at the Photon Factory using a Large Monochromatic beam. In Ebashi S, Koch M, Rubenstein E, eds. *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 4, p. 55. Amsterdam: Elsevier Scienc, 1991

[20] Dix W-R. Intravenous Coronary Angiography with Synchrotron Radiation. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 1995, **63**: 159

[21] Dill T, Dix W-R, Hamm C W, et al. Intravenous Coronary Angiography: Experience in 276 Patients. *Synchrotron Radiation News*, 1998, **11**(2): 12

[22] Besch H-J, Dix W-R, Groβmann U, et al. First Results of Patients Studies with NIKOS Ⅲ. *Nucl Instr and Meth*, 1995, **A360**: 277

# 第十四章　同步辐射在聚合物科学中的应用

胡家璁

## 第一节　聚合物结构简述[1]

聚合物是由成千上万个原子靠主价键(主要是共价键)结合起来的大分子化合物,因此它的结构与小分子的结构有相同之处更有不同之处。聚合物的结构可以分为微观结构、一级结构(或可称为化学结构)、二级结构(或称单链凝聚态结构)、三级结构(即多链的凝聚态结构)和高级结构(即各种由多链形成的凝聚态结构进一步聚集成复杂的织构态结构)。

聚合物的微观结构可以涉及电子基态结构(与分子链构型、构象相关)、激态结构、π共轭系、p-π共轭系、氢键体系、过渡态体系、无序体系、多体相关体系以及生命体系的电子结构等,这种结构无论是对非功能聚合物、功能聚合物以至生命大分子均属基本的结构。

聚合物的一级结构指聚合链的化学结构,即为链的近程结构,涉及不仅是化学组成,亦涉及结构单元的键结方式、立体构型、序列结构以及分子链的线型、支型、平面网型和立体网型等。一级结构决定了聚合物是均聚物、共聚物抑元素型聚合物,亦决定了它们是线型聚合物、支化聚合物抑交联聚合物。

聚合物的二级结构为链的远程结构,系指分子链的尺寸(这涉及分子的大小及其分布,如分子量、分子量分布等)和分子链的构象(单个分子链的排列与形态或单分子链的凝聚态),例如分子链可以采取伸展型、无规型、折叠型和螺旋型构象等,在生物蛋白质分子中,上述四种构象几乎都会同时在一条分子链的不同部位出现。

聚合物的三级结构系指由许多聚合物分子凝聚起来的结构,例如在聚合物溶液、熔体与非晶态的高弹体与玻璃体中,分子链是以无规线圈的构象形成微胞型的凝聚结构或贯穿缠结型的凝聚结构;在晶态聚合物中,分子链可以形成伸展链凝聚的晶体,或折叠链凝聚的片晶,或线团链作有序堆砌的晶体等,情况十分多样和复杂;在聚合物中,晶粒和晶粒之间可以为非晶态、晶态和非晶态之间通常存在的过渡态等;聚合物的液晶则可存在向列型、近列型和胆甾醇型以至各种可能的过渡型结构。

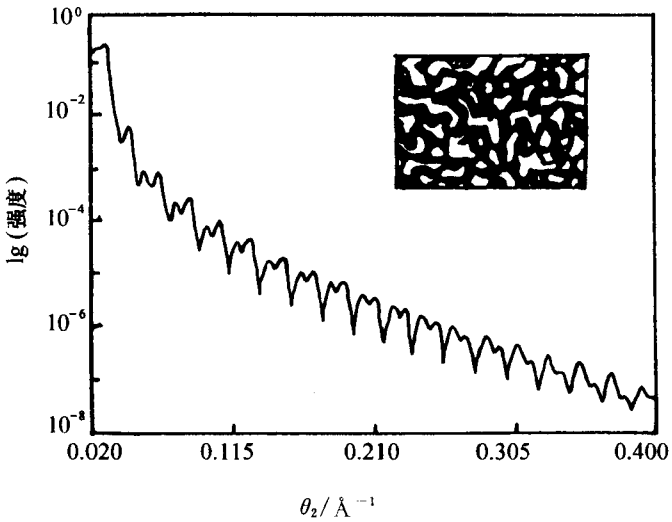
聚合物的高级结构或织构态是指由各种三级结构以及其他的添加物构成的更为复杂的具有特定功能的确定结构状态。例如:聚合物球晶、共混物、复合物、泡沫材料,以及各种生物大分子体系等。

## 第二节 同步X射线散射在聚合物研究中的应用

同步X射线散射在聚合物研究中所显示的优越性与在生物大分子中所显示的相同，例如：可以研究大晶胞的单晶，晶胞尺寸可达～500Å；可以研究微米级甚至亚微米级的样品；可以研究非常弱的散射，使样品中独立原子的数目更多，结构测定的准确度大大提高，分辨率亦提高；利用多波劳厄衍射可以解决长期难以处理的相位问题；由于硬X射线的$\lambda$可以小于1Å，以及进行高速的测量，每次测量时间可短至亚纳秒，甚至50ps，即使样品因辐照已产生自由基$R^{\cdot}$，但由于$R^{\cdot}$扩散的时间比上述测定时间要长，所以测得的信息仍为原始样品的结构状态；由于同步辐射光来自高真空($10^{-10}$～$10^{-11}$Torr)，所以信噪比高；可以进行超微量的元素分析等等。因此，同步X射线散射自从这种光束线装置建立之时起，就设置了专为研究聚合物各个层次结构的线站，尤其是动态的研究更引起人们广泛的兴趣，因为静态结构研究一般而言只需在常规的X射线源上进行即可。下面就这方面的近年研究列举典型实例作一简介。

### 一、相干X射线散射斑纹谱研究嵌段聚合物二维海岛结构[2]

相干X射线斑纹谱(speckle spectroscopy with coherent X-ray，记为SR-SS)是由于SR可产生高强度的相干X射线而发展起来的，其功效类似于代替X激光，具有高强度、低发射与单色性，其研究的标度从普通激光斑纹谱的1$\mu$m降低至原子的尺度～0.1nm，SR-SS所用光源$\lambda$～0.1nm，相干光经针孔光阑与单色器后仍可达$10^{8}$ph·$s^{-1}$。对无序体系可产生与无序区精确结构相关的无规而又可重复的SR-SS，并可用以跟踪这一结构的动态演化过程。G. Vignaud等人利用ESRF-BL9线站，研究了在Si片上所涂敷的低于光波波长的厚度为43.9nm的苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯嵌段共聚物(PS-co-PBMA)，经150℃退火5h，相关光以近似共聚物临界掠射角入射，所得SR-SS结果示于图14-1。该结果指出，退火后的薄膜已呈现为二维离散的海岛-浅滩微区型结构，厚区为双层结构，厚度为58.8nm，薄区为单层，厚度为29.8nm。由此证实了这类嵌段共聚物层状结构的最小厚度$L$ = 29.8nm。




右上角所示为光学显微镜所得的海岛-浅滩微区结构图

图14-1 苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯嵌段共聚物的SR-SS

## 二、磁场诱导聚合物侧链型液晶(MAPB、APB、MPB)的凝聚态结构[3]

近些年来，侧链液晶聚合物的结构，特别是在不同相中侧链与主链的构型一直是引起人们兴趣的课题。由于主链导致附加的约束，有序的液晶聚合物在液晶层中要比小分子液晶包含更多的缺陷。在这方面，人们应用光学以及常规X射线的方法研究过侧链液晶聚合物在近晶相中的层状堆砌，应用介电响应的方法讨论了梳形液晶聚合物的畸变缺陷，亦用小角中子散射对氘化主链的梳形液晶聚合物进行构象和旋转半径的测定，从统计力学亦探讨了这类聚合物存在交叉结构的可能性。但迄今为止，侧链液晶聚合物的构造原理仍未获得完善的答案，侧链和主链如何影响相态的行为仍需作进一步的研究。Z. X. Fan等人在HASYLAB-A2线站上对两类侧链液晶聚合物进行了SR-WAXS测定：一类为含有极性基—CN的丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的共聚物；另一类为含有—$OCH_3$基的丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的共聚物。它们的结构与表征如表14-1所列。

侧链聚合物的结构：

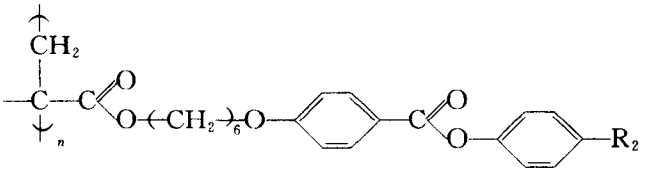


**表14-1　侧链液晶聚合物的表征**

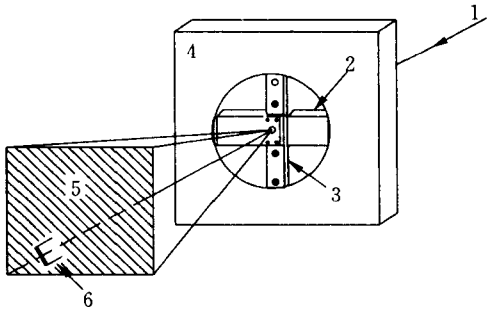
| 样　品* | 相　　态** | | | $M_w$ | $U$*** |
|---|---|---|---|---|---|
| MAPB | 30℃ $S_A$ | 103℃ N | 110℃ I | 87,400 | 0.74 |
| A1MA9 | 30℃ $S_A$ | 108℃ N | 118℃ I | 40,000 | |
| A5MA5 | 32℃ N | 110℃ I | | 30,500 | |
| A9MA1 | 26℃ N | 120℃ I | | 21,000 | |
| APB2 | 27℃ N | 118℃ I | | 10,700 | 0.85 |
| APB1 | 13℃ $S_A$ | 89℃ N | 107℃ I | 4,600 | |
| MPB1 | 30℃ $S_A$ | 71℃ N | 103℃ I | 87,500 | 0.87 |

*$R_1 = CH_3$，$R_2 = CN$，则记为MAPB；$R_1 = H$，$R_2 = CN$，为APB2；$R_1 = H$，$R_2 = OCH_3$，为APB1；$R_1 = CH_3$，$R_2 = OCH_3$，为MPB1；A1MA9为MAPB 90%/APB2 10%；A5MA5为MAPB 50%/APB2 50%；A9MA1为MAPB 10%/APB2 90%。

** $S_A$：近晶型，N：向列型，I：各向同性。

*** $U = (M_w/M_n) - 1$。

SR-WAXS测定使用二维位敏检出器，在样品加热和冷却过程中均能进行测定。带磁场与加热装置的样品架见图14-2。在WAXS测定之前，所有样品均用电磁场诱导侧基排队，磁场强度$H = 1.6$T。首先将样品加热至清亮点以上3℃～4℃，然后以1 K·$h^{-1}$的冷却速度将试样冷至室温，用此方案可以获得所有样品具有极佳取向微畴的凝聚态。

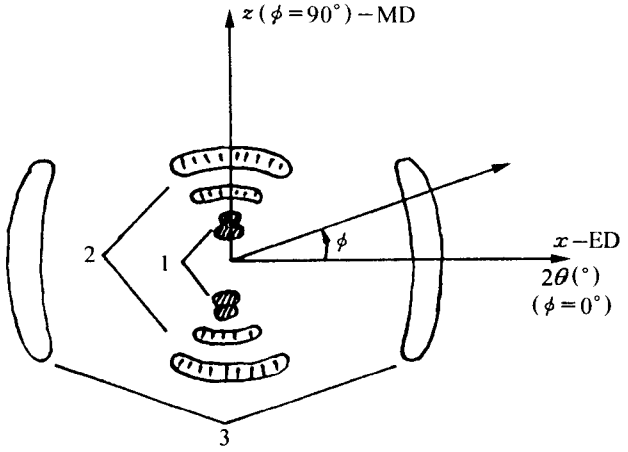



1. SR-X射线　2. 电磁铁$CoSm_5$　3. 电热器
4. 夹心型样品架　5. 二维PSD　6. 光阱(在PSD后面)

图14-2　SR-WAXS测定光路图

各种样品的典型SR-WAXS图如图14-3

所示，从各样品图所得的衍射数据见表 14-2。从 $d$ 值结果可知，MAPB、AIMA9 与 A5MA5 应采取双层重叠堆砌(图 14-4(a))，而 APB1 与 MPB1 则采取单层重叠堆砌(图14-4(b))。




1. 内圈锐反射 2. 内圈弥散反射 3. 外圈弥散反射

图 14-3 侧链液晶聚合物近晶相的典型 SR-WAXS 图

**表 14-2 侧链液晶聚合物在 27℃的 SR-WAXS 数据表**

| 样 品 | 峰 No. | $2\theta$(°) | $d$(Å) | FWHM* | $I_{max}$ | FWHM′/$2\theta$* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MAPB | 1 | 2.476 | 35.65 | 0.151 | 714.2 | 0.0447 |
| | 2 | 4.919 | 18.13 | 0.201 | 666.2 | 0.0329 |
| | 3 | 5.930 | 14.89 | 3.853 | 134.1 | 0.642 |
| | 4 | 10.715 | 8.25 | 8.654 | 50.0 | 0.804 |
| A1MA9 | 1 | 2.523 | 34.97 | 0.146 | 914.4 | 0.0421 |
| | 2 | 5.003 | 17.65 | 0.203 | 427.6 | 0.0326 |
| | 3 | 6.093 | 14.49 | 3.467 | 143.4 | 0.562 |
| | 4 | 10.874 | 8.129 | 4.323 | 50.1 | 0.394 |
| A5MA5 | 1 | 2.541 | 34.74 | 0.345 | 44.9 | 0.124 |
| | 2 | 4.317 | 20.45 | 1.059 | 43.4 | 0.236 |
| | 3 | 6.265 | 14.09 | 2.455 | 125.1 | 0.386 |
| | 4 | 10.436 | 8.470 | 4.093 | 42.3 | 0.388 |
| A9MA1 | 1 | 5.822 | 15.17 | 3.145 | 73.4 | 0.533 |
| | 2 | 10.669 | 8.286 | 5.959 | 28.0 | 0.555 |
| | 3 | 17.098 | 5.182 | 2.585 | 13.0 | 0.149 |
| APB2 | 1 | 6.131 | 14.40 | 2.231 | 97.8 | 0.358 |
| | 2 | 11.087 | 7.974 | 1.537 | 27.4 | 0.135 |
| APB1 | 1 | 3.510 | 25.15 | 0.112 | 5847.2 | 0.0205 |
| | 2 | 7.082 | 12.49 | 0.126 | 490.2 | 0.0122 |
| MPB1 | 1 | 3.412 | 25.87 | 0.164 | 1384.8 | 0.0364 |
| | 2 | 4.517 | 19.54 | 2.465 | 79.5 | 0.537 |
| | 3 | 7.134 | 12.38 | 2.019 | 82.5 | 0.277 |
| | 4 | 10.578 | 8.356 | 2.898 | 61.7 | 0.270 |

*FWHM′ = FWHM − 0.04°，FWHM 为测量值，FWHM′为校正值，0.04°为仪器线宽。

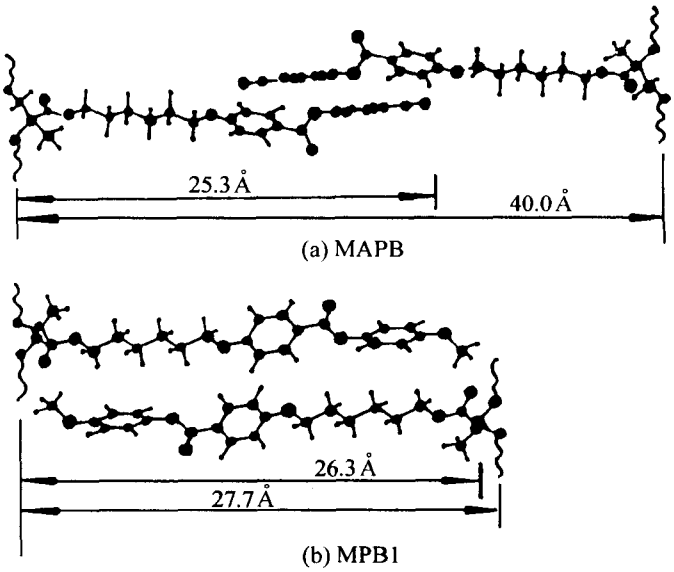



图 14-4　侧链型聚合物液晶堆砌结构图

在 MAPB 类双层重叠堆砌结构中，主要是因为 CN 基的 LUMO 与配对侧链苯基的 HOMO 产生络合所致，反之带 $CH_3O$ 基的侧链则因空间位阻不能实现双层重叠堆砌。

利用相关函数 $\gamma(r)$的理论可以推得在该液晶的凝聚体系中不同凝聚散射元的尺度，若液晶的凝聚散射元中重复单位数为 $N_L$，则可推得：

$$N_L = |\gamma(N)|_{max} \geqslant e^{-1}$$

其中 $r$ 为两点间距离，在此则用重复单位数 $N_L$ 代替，从 SR-WAXS 测得的 $\gamma(N)$，即可推算 $N_L$，事实 $N_L$ 的物理含义类似于 Scherrer 方程中的晶粒度，从图 14-5 就可以看出其含义。在近晶型液晶中，从内圈锐反射的大小即可看出主链的边界沿链轴方向可以延伸至很长的尺度，似于理想近晶；而沿取向轴的子午方向，则仅能扩展至六层到八层。而从外圈弥散的反射则可以看出这类纵横交叉的结构在子午方向存在一个分布，所以这种类晶粒的纵向尺度并不长。

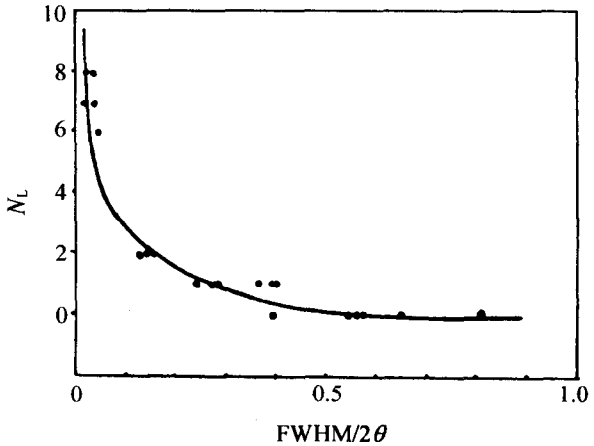
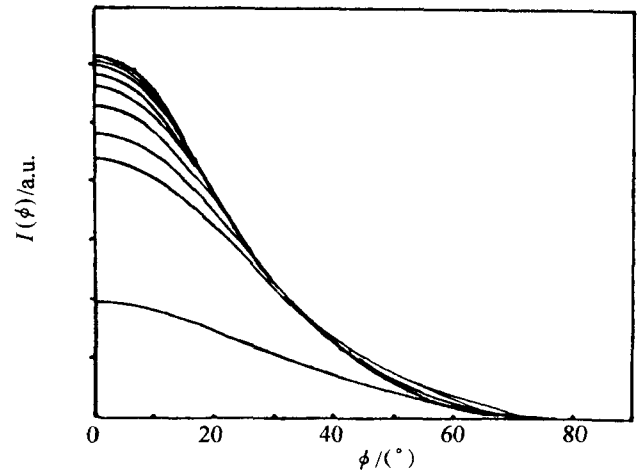



图 14-5　连续周期的平均值 $N_L$ 随 FWHM/$2\theta$ 变化图

从 SR-WAXS 亦可以求得分子取向参数 $\langle P_2(\cos\beta)\rangle$ 与 $\langle P_4(\cos\beta)\rangle$，$\beta = \phi - \pi/2$（图 14-6）。首先获得不同温度下的 $I(\phi)$-$\phi$ 图（图 14-6），然后即可求得 $\langle P_2\rangle$ 与 $\langle P_4\rangle$ 随温度变化的结果（图 14-6）。从图 14-6 可知随着温度的升高，分子的取向趋于混乱。从图 14-7 则可以清楚地看出两类侧链型液晶聚合物三种相态 $S_A$、$N$ 与 $I$ 之间随温度变化的趋势。




曲线从上到下依次的实验温度为：32.2℃，42.4℃，54.8℃，65.4℃，75.5℃，85.7℃，94.8℃，106.1℃，116.1℃

图 14-6 A1MA9 外圈反射的积分强度 $I(\phi)$-$\phi$ 图

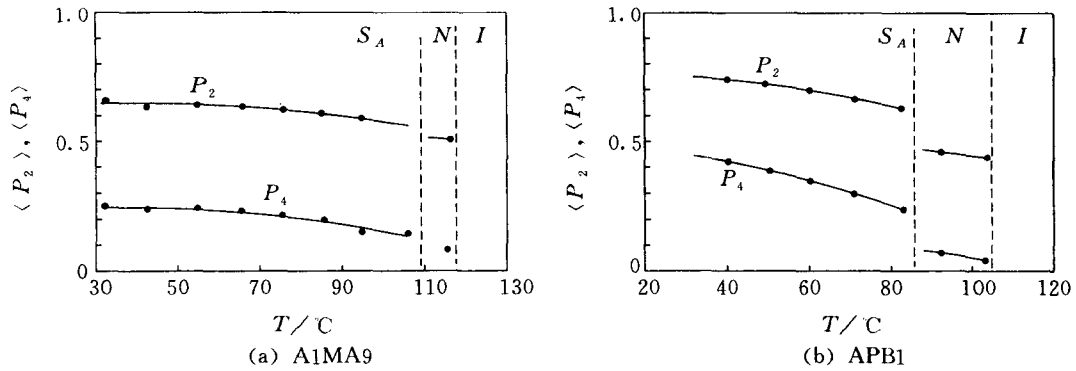



图 14-7 有序参数 $\langle P_2\rangle$、$\langle P_4\rangle$-$T$ 图

对于 N 与 $S_A$ 液晶相的简单模型如图 14-8(a)和(b)，而对侧链型液晶聚合物而言，它们的侧链液晶基团与小分子不同之处是前者的侧基受制于主链，故其活动的模型应是扇形展开型的，其散射的基本模型应以此作为出发点(见图 14-8(a′)～(c′))。

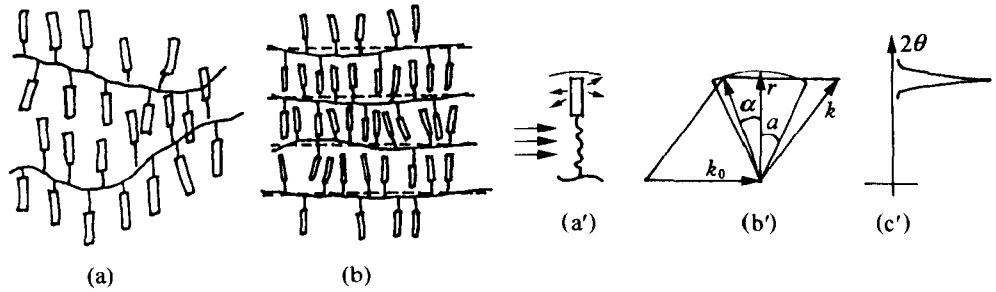
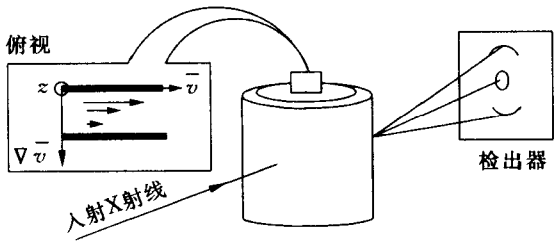



图 14-8 侧链液晶聚合物的 $N$ 相(a)与 $S_A$ 相(b)，以及侧链基团的扇形展开型式(a′)、(b′)、(c′)

## 三、流动场中氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物的 SAXS[4]

在输运液体中的悬浮粒子在工业上具有广泛的用途，例如，悬浮液可以用作润滑剂或作为管道中输运粉末的物质。人们已知悬浮液的粘度在流动过程中可以变化，这种情况发生在各向同性或各向异性而又取向无规的悬浮粒子在流动中出现再取向，因之降低了其摩擦力或粘度。SR-SAXS 是一种有效的方法，可用于研究这种粒子重排和再取向导致的悬浮液流变性的变化。因为 SR-SAXS 不仅可以研究流动的稳态过程，而且可以研究从一个稳态变到另一个稳态过程中的动态行为。通常粒子发生重排不是瞬时的，其时间尺度约在 0.1 秒到几分钟。这种实验可以在 Couette 同轴双筒旋转计中完成，悬浮液放入双筒间的缝隙，当一筒相对于另一筒以恒速率旋转时，悬浮液粒子间的排列可以达到一种稳态，当两筒间的相对角速度发生突变时，悬浮液粒子间的排列就将从一种稳态过渡到另一种稳态，而液体的粘度则从旋转计所示的扭矩求得。J. F. Berret 等人应用 ESRF-BL4 线站研究了用作医药工业表面活性剂的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物，光路见图 14-9。结果指出，水液中的共聚高分子先聚集为 10nm 的球状粒子，再重排为立方晶胞尺寸为 20nm 的长程有序结构（图 14-10），而在 100Hz 角速度的流动场中，则进一步形成准单晶的排列（图 14-10、11），这一结果将有助




Couelte同轴双筒旋转计

（$\bar{v}$ 为速度，$\nabla\bar{v}$为速度梯度，$z$ 为方向）

图 14-9　ESRF-BL4 线站上安装的 Couette 同轴双筒旋转计

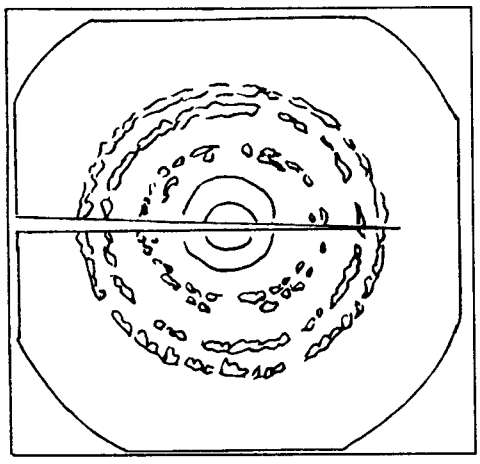
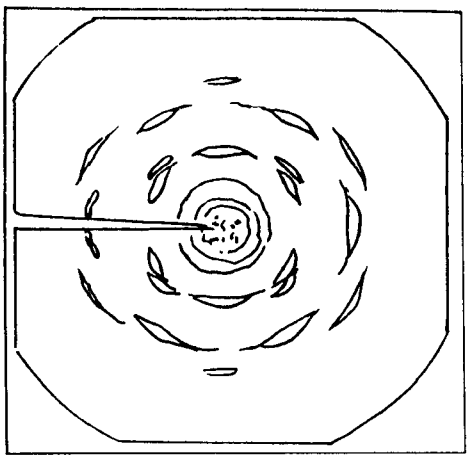


图 14-10　在 Couette 旋转计中氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物的 X 射线衍射图——静态衍射图



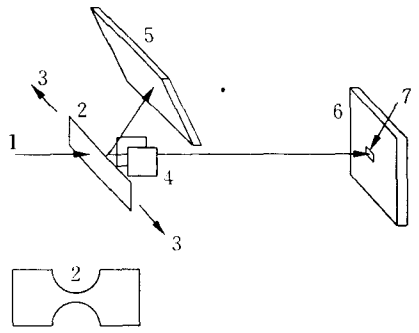
剪切速率为 $100s^{-1}$

图 14-11　流动中的悬浮液的 X 射线衍射图

于了解血液在血管中流动的流变行为。

## 四、应力场中高密度聚乙烯(HDPE)与线形低密度聚乙烯(LLDPE)的响应[5]

M. F. Butler 等人应用英国达累斯堡实验室 SRS8.2 线站对 HDPE($M_w$ = 134 000, $M_w/M_n$ = 6.3)与 LLDPE($M_w$ = 126 000, $M_w/M_n$ = 4.2，链中共聚了 4-甲基-1-戊烯，其含量达到主链上每 1 000 个碳原子中带异丁基的侧链有 21 个)，在室温下在场实时地同时进行了两种样品应变(ε)过程的 SR-SAXS 与 WAXS 测定(图14-12)。测定用 $\lambda$ = 1.52 Å，单色器为弯曲单晶，焦斑尺度为 0.3mm × 3.5mm，光强约 $4 \times 10^{10}$ph·s$^{-1}$，两个二维检出器分别用于小角测定(与样品距离为 3.7m)与广角测定(与样品距离为 0.35m)，两检出器夹角为 45°。每次存入数据为 20 帧图，每图测量时间为 15s，每幅图之间的死时间为 10μs。所得数据校正按常规进行。样品长 50mm，宽 20mm，中间部分从两边割去半径为 8mm 的两个半圆(图 14-12)。双向拉伸的应变速率为 0.5mm·min$^{-1}$时，应变极大为 0.625；应变速率为 5mm·min$^{-1}$时，应变极大为 1.250。




1. SR-X 射线光束 2. 样品 3. 双向拉伸方向 4. 稀有气体离子室 5. 广角二维检出器 6. 小角二维检出器 7. 光阱

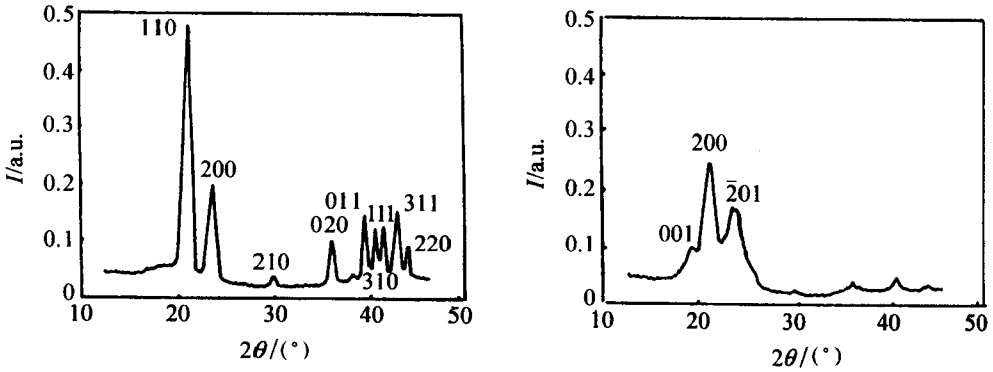
图 14-12 SR-SAXS 与 WAXS 在场同时测量配置图

HDPE 与 LLDPE 均取三个样品进行应变过程中 X 射线在场测定，WAXS 所得结果尽管开始出现图谱变化的应变 $\varepsilon_1$ 各不相同(表 14-3)，但图谱的变化情况类似(图 14-13)。从图可以清楚看出，未应变试样的晶型为 PE 的正交晶系，$a$ = 7.40 Å，$b$ = 4.93 Å，$c$ = 2.54 Å；而经应变后，PE 的结晶晶系由正交转变为单斜，$a$ = 8.09 Å，$b$ = 4.79 Å，$c$ = 2.53 Å，$\beta$ = 107.9°。其中正交系的(1 1 0)晶面的衍射消失，以及 $2\theta > 30°$ 后各晶面衍射亦消失，与之同时单斜系的($\bar{2}$ 0 1)晶面衍射开始出现并增强；而对于两种晶系(2 0 0)晶面的衍射应该保持不变。这种转变通常称为马丁氏相变。图 14-14 显示了两种晶型在应变过程中正交(1 1 0)晶面衍射强度与单斜($\bar{2}$ 0 1)晶面衍射强度线性消长，可以提示单斜晶系主要是由正交晶系在应变过程中通过晶面间分子链的滑移而形成的，并非由非晶分子链应变而来，或前一过程是主要的晶相间的转变过程。图 14-15 所示为 HDPE 的未处理样品(U)与缓冷样品(SC)随着应变的增加，单斜晶体的 $I(\bar{2}\,0\,1)$变化。从图 14-15 可以看出对 U 样品，随 ε 增加，$I(\bar{2}\,0\,1)$同步增加；而对 SC 样品，随 ε 增加，$I(\bar{2}\,0\,1)$先急增，当 ε > 0.3 后缓缓下降。关于随 ε 增加，马丁氏相变增加易于说明；而 $I(\bar{2}\,0\,1)$在 ε > 0.3 后 SC 样品的下降则不易作出正确解释。其可能的原因有三：第一，从表 14-3 可知，当 $\varepsilon_3 \geqslant 0.064$ 后，SC 样品已出现空洞，这些空洞将导致局域的由于应变造成的内应力的松弛，使得在强制条件下形成的某些单斜晶体再通过分子链的滑移回复到原来的正交晶体；第二，用熔融再结晶来说明，即应变导致了局域发热，局域微区的温度可升温至 110℃，于是在低应变条件下形成的单斜晶体变得不稳定，再次转变为稳定的正交晶体(其熔点为137.5℃)；第三，单斜晶体的损失可能是由于分子在应变取向过程中再次崩解；等等。但究竟如何，尚待研究。

**表 14-3　各种 PE 样品的 $\varepsilon_1$，$\varepsilon_2$ 和 $\varepsilon_3$***

| 样品 | 拉伸速度/mm·min$^{-1}$ | $\varepsilon_1$ | $\varepsilon_2$ | $\varepsilon_3$ |
|---|---|---|---|---|
| HDPE-U<br>（未处理） | 0.5<br>5.0 | 0.176±0.003<br>0.353±0.032 | 0.253±0.011<br>0.417±0.020 | 0.179±0.003<br>0.353±0.032 |
| HDPE-SC<br>（缓冷） | 0.5<br>5.0 | <br>0.064±0.032 | 0.230±0.011<br>0.253±0.023 | <br>0.064±0.032 |
| HDPE-Q<br>（淬火） | 0.5<br>5.0 | 0.061±0.003<br>0.064±0.032 | 0.115±0.011<br>0.172±0.023 | 0.061±0.032<br>0.064±0.032 |
| LLDPE-U<br>（未处理） | 0.5<br>5.0 | 0.202±0.007<br>0.160±0.032 | 0.299±0.023<br>0.353±0.023 | |
| LLDPE-SC<br>（缓冷） | 0.5<br>5.0 | 0.247±0.007<br>0.224±0.032 | 0.391±0.023<br>0.480±0.023 | |
| LLDPE-Q<br>（淬火） | 0.5<br>5.0 | 0.247±0.007<br>0.224±0.032 | 0.391±0.023<br>0.353±0.023 | |

* $\varepsilon_1$：单斜晶体出现($\bar{2}$ 0 1)晶面衍射的 $\varepsilon$；$\varepsilon_2$：($\bar{2}$ 0 1)晶面达到恒强散射的 $\varepsilon$；$\varepsilon_3$：HDPE 出现空洞的 $\varepsilon$(对 LLDPE 不出现空洞，其属韧性样品)。




(a) 未形变试样，赤道线归描　　(b) 形变试样($\varepsilon$=0.25)，赤道线扫描

图 14-13　HDPE 的 SR-WAXS 图

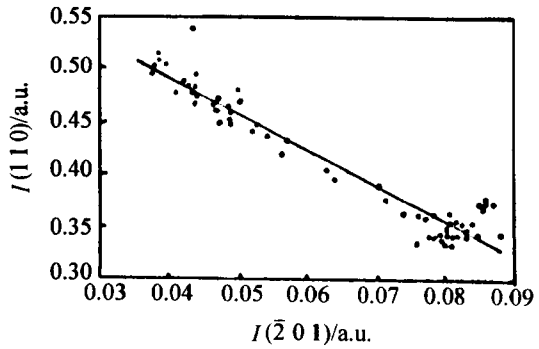



图 14-14　正交晶系 $I$(1 1 0)与单斜晶系 $I$($\bar{2}$ 0 1)在应变过程中的相互关系

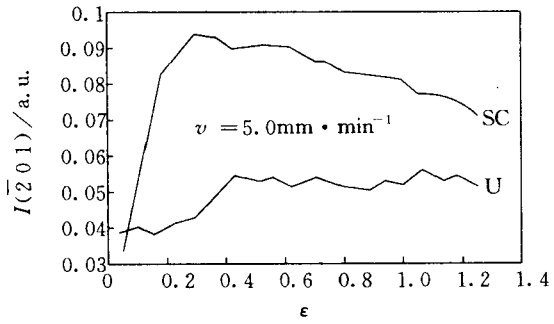
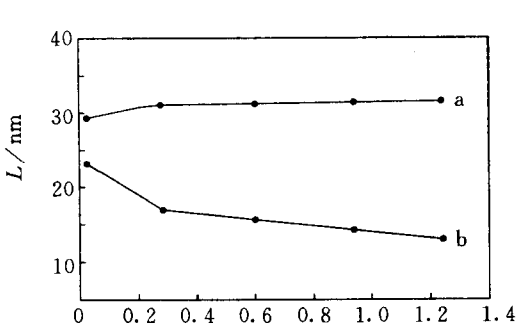


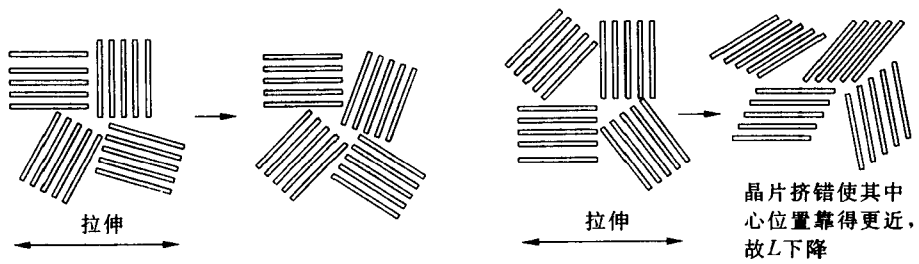

图 14-15 HDPE-U 与 HDPE-SC 样品的单斜晶体 $I(\bar{2}01)$ 随应变 ε 的变化

从 SR-SAXS 研究指出，两种样品的长周期 $L$ 随 ε 变化不同（图 14-16），从图 14-16 可知，对 HDPE-U 样品，$L$ 随 ε 基本不变；而对 LLDPE-U 样品，$L$ 随 ε 而下降。前一样品的结果说明，$L$ 不随 ε 而变只可能是层状堆砌的晶体受非晶部分应变的影响而发生转动，故虽有应变，但 $L$ 不变（图 14-17a）；后一样品中 $L$ 随 ε 的下降，其他人（Pope D P 与 Keller A）亦得出过类似结果，在初始应变时，大部分在非晶区内的层状片晶发生剪切（图 14-17b）。可以预期，随着应变的进一步发展，将因取向非晶分子链应力的增大而导致牵连晶体晶型的转变，以及晶片的挤压交错，这种预计完全符合 $L$ 减小实验测量的结果。当然，随着应变的再增大，$L$ 的减少应考虑到非晶组分与变型后结晶组分共同的贡献。应予以注意的是，在某确定应变以后，两种样品的马丁氏晶型转变均将停止，这是由于 PE 分子链拉伸应变而到达某一确定的取向后，就不会再形成单斜结晶了。




a. HDPE-U b. LLDPE-U

图 14-16 HDPE-U 与 LLDPE-U 在 $v$ = 5.0mm·min$^{-1}$ 条件下 $L$ 随 ε 的变化图




(a) 片晶层堆砌的旋转(HDPE) (b) 片晶层堆砌中片晶间的剪切交错(LLDPE)

图 14-17 HDPE 与 LLDPE 样品中片晶层的形变机制

对于 PE 结晶中，应变诱发的马丁氏晶型转变可以存在四种类型（图 14-18），当剪切应

变 $\gamma = 0.201$ 时，转变属 $T1_1$ 与 $T1_2$ 型，当 $\gamma = 0.318$ 时，则属 $T2_1$ 与 $T2_2$ 型，对于熔融结晶的 PE 薄膜，仅确定有 $T1_1$。对于上文介绍的本体 PE 样品，则推测属 $T2_2$。即尽管 HDPE 与 LLDPE 两种样品的晶片厚度与结晶度以至分子链结构等均有差异，前者晶片厚于后者，结晶度亦高于后者约一倍，但不论如何，在室温冷拉应变过程中，均会因晶片堆砌的转动机制或剪切机制，最终发生正交晶型向单斜晶型的相变。由于这类聚合物在实用上极为重要，关于其分子与结构在各种动态过程中的转变，过去只能是先完成动态过程，再事后作结构测定，而 SR 光源出现后，就可以在相转变动态过程中，快速而准确地追踪其结构变化了。

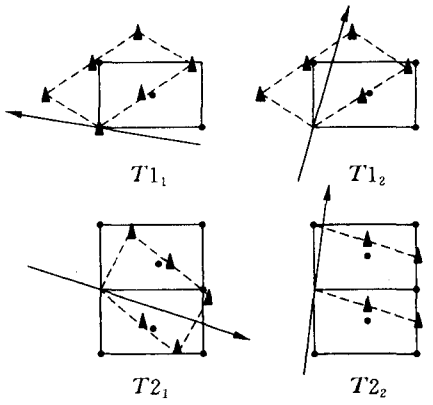
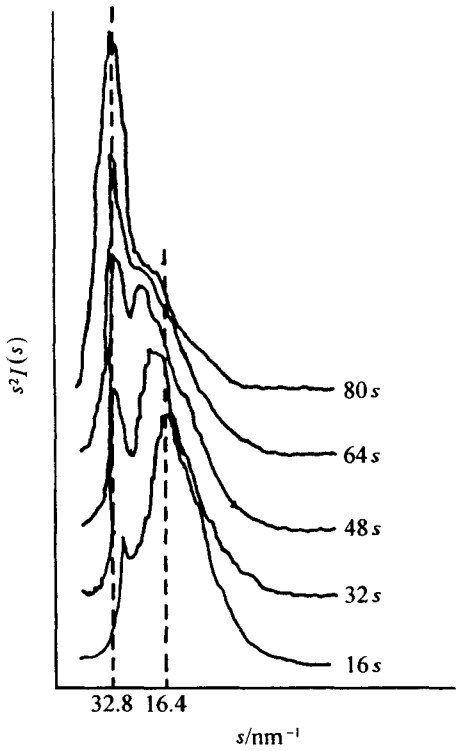



图 14-18　PE 的正交晶型最常发生的四种马丁氏相变（纸面为(001)晶面）

## 五、聚乙烯(PE)熔体在结晶初期折叠链片晶的整数倍增厚[6]

P. J. Barham 和 A. Keller 利用 SR-SAXS 研究了聚乙烯熔体结晶初期的结晶行为。聚合物结晶与小分子结晶最大的不同就是它形成的是折叠链片晶，即聚合物链分子可以折叠起来形成二维的薄片形的结晶，但如此形成的结晶由于折叠表面并不是结晶，所以它具有较高的自由能，并且它仍是远离平衡态的结晶，因而，这种结晶在高温分子可动的条件下，为了降低自由能而自发地呈现等温增厚现象。对此，结晶生长的初始厚度以及随后增厚的机理与速度是人们颇感兴趣的课题。有许多研究指出，不论熔体结晶还是溶液结晶，片晶的厚度均随时间呈对数型增长，这一增厚过程往往有两个阶段，初始阶段为快速对数增厚，随之为慢速对数增厚。亦有人发现在退火溶液生长晶体时，观察到片晶成倍增厚。进而，人们亦认识到将熔体结晶的片晶厚度外推至零时间时仍然要比溶液结晶在同样过冷度所达到的片晶厚度高。为了澄清这些矛盾，就可用 SR-SAXS 的高速测量来跟踪这一片晶增厚的过程，尤其是接近零结晶的时刻。结果发现，熔体结晶在最初期的片晶厚度的确与溶液结晶的厚度相近，并进而发现熔体结晶在初期阶段的增厚是量子化的整数倍地增加，如两倍、三倍甚至四倍，而后才出现对数




（纵、横坐标中 $s = 4\pi\theta/\lambda$）

图 14-19　PE 级分（$M_w = 32\,100$）在 $T = 123.4$ C 时结晶，每个 SAXS 测量 1s

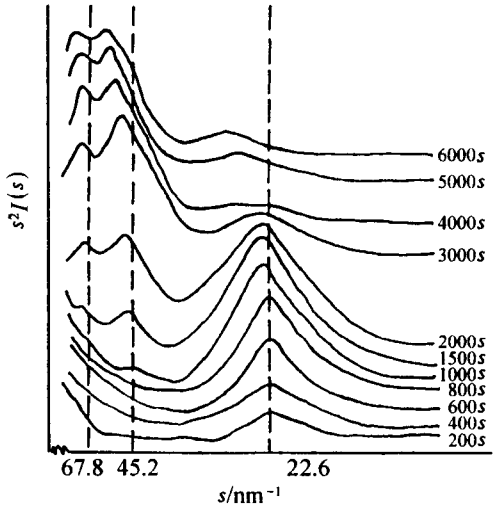
增厚。

同步辐射源为英国达累斯堡 SRS，X 射线经垂直与水平聚焦，$\lambda = 1.6$ Å，在样品处的光斑为 0.4mm × 2mm，检出器为线形位敏检出器，样品到检出器的距离随结晶温度与片晶厚度而变化，通常为 3m，而对大尺度片晶则为 7.5m。样品板为 0.5mm 厚的铝板，板中留一狭缝（1mm × 4mm），盖以云母窗，样品安装在 Mettler 显微镜的热台上，热台开一个可穿过 X 射线的狭缝，样品的控温在±0.2℃，样品的温度梯度可小于 0.1℃。

PE 样品为三个，其中两个为多分散性 $M_w/M_n = 1.3$ 的级分，$M_w = 32\,100$ 和 $M_w = 119\,000$，另一个为 Ridgedix50，其 $M_w = 72\,000$ 和 $M_n = 11\,000$。样品先经 160℃熔融，冷至 125℃使其结晶完全，然后在 Mettler 显微镜的热台上从 128℃开始以 0.2℃ · $min^{-1}$缓慢升温，直至样品在 X 射线照射下无小角衍射信号以上 0.5℃，于是以 30℃ · $min^{-1}$的速率降温至所需要结晶温度，这种强化自成核的结晶方法可以大大提高结晶的速率，以使在极短的时间里就能获得 X 射线的衍射信号。应用时间分辨的 X 射线散射测量，在结晶刚开始的几分钟里时分间隔为 1s，在随后的几个小时里时分间隔为 1min。在测量过程中，光源与样品的稳定性均应予监测。所得 X 射线测量结果需进行检出器响应性能、背景散射以及洛伦兹等常规校正。

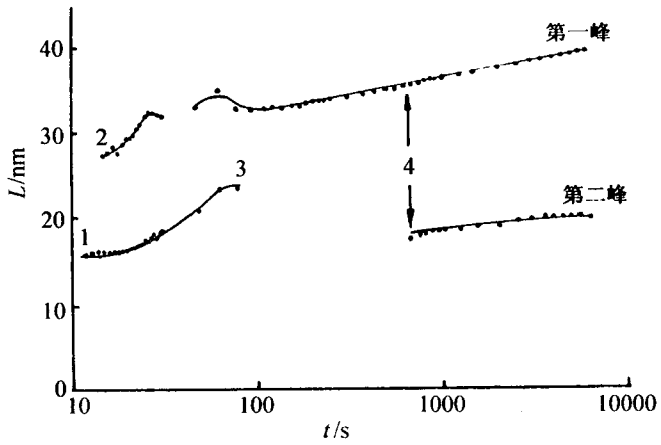
图 14-19～图 14-23 所示为各样品的 SR-SAXS 与长周期 $L$ 随时间的演化，各样品的基本规律是在 121℃～130℃等温结晶时，首先形成较薄的片晶，随即从表观上看来就发生成倍地增厚，例如二倍、三倍，甚至四倍，在此之后的晶片等温增厚就符合对数律了。SR-SAXS 所得数据列于表 14-4。这一结晶初期的整数倍增厚现象极为有趣，其可能的增厚过程示于图 14-24。

事实上，从图 14-21～图 14-23 可以看出三种 PE 样品从 SR-SAXS 跟踪研究的结果仍有不同之处。PE（$M_w = 32\,100$）的片晶倍增是阶跃的，初期片晶随后消失；PE（$M_w = 119\,000$）的片晶倍增亦呈阶跃，但初期片晶并未消失；Ridgedix50 则呈连续过渡和初晶消失。



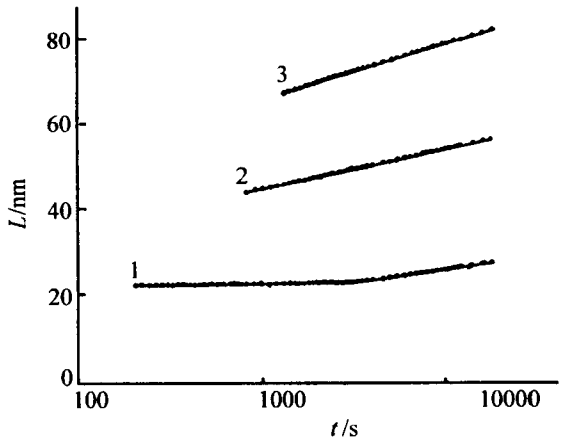

在 $T = 128.8$℃ 时结晶，每个 SAXS 测量 30s

图 14-20 PE 级分（$M_w = 119\,000$）




1. 初期片晶的形成　2. 初期片晶成倍增厚的开始　3 初期片晶的消失
4. 增厚片晶的完善，出现次级衍射

图 14-21　PE 级分（$M_w$ = 32100）等温结晶过程中（$T$ = 123.4℃）片晶整数倍增厚




1. 初期片晶　2,3. 片晶的整数倍增厚

图 14-22　PE 级分（$M_w$ = 119 000）等温结晶过程中（$T$ = 128.8℃）片晶整数倍增厚

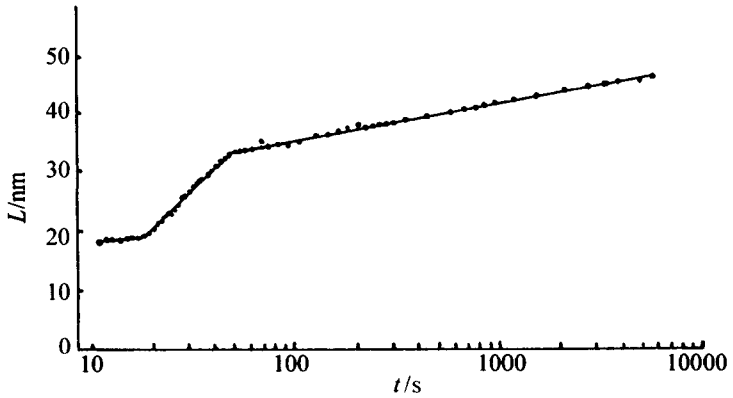



图 14-23　PE-Ridgedix50 等温结晶过程中（$T$ = 125℃）片晶的增厚

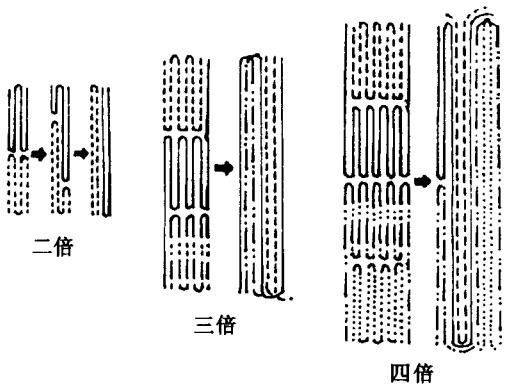



图 14-24 片晶整数倍增厚过程示意图

**表 14-4 SR-SAXS 对两种 PE 级分所得的结果**

| $M_w$(PE) | $T_c^*$ / C | $l_g^*$ /nm | $2l_g^*$ | | $3l_g^*$ | | | $4l_g^*$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $l_{in}$/nm | $t$/s | Slope/ nm/s | $l_{in}$/nm | $t$/s | Slope/ nm·s$^{-1}$ | $l_{in}$/nm | $t$/s |
| 32100 | 123.4 | 16.4 | 32.0 | 30 | 4.1 | | | | | |
| | 123.5 | 16.2 | 32.1 | 36 | 4.0 | | | | | |
| | 125.1 | 18.3 | 35.8 | 180 | 4.7 | | | | | |
| | 126.2 | 19.1 | 38.0 | 320 | 5.0 | 58.0 | 640 | 6.2 | | |
| | 129.1 | 22.4 | 43.9 | 750 | 5.8 | 68.2 | 1 100 | 7.8 | 88.2 | 3 500 |
| 119000 | 125.1 | 18.1 | 35.6 | 320 | 3.9 | | | | | |
| | 125.3 | 18.5 | 36.6 | 300 | 4.0 | | | | | |
| | 128.8 | 22.6 | 44.8 | 900 | 5.1 | 68.1 | 1 200 | 6.8 | | |
| | 129.3 | 23.1 | 46.4 | 1 040 | 5.6 | 71.0 | 1 400 | 7.1 | | |

* $T_c$结晶温度，$l_g$初期晶片厚度，$l_{in}$出现衍射峰时的长周期，$t$ 出现衍射峰的时间，Slope 为 $L$-lg$t$ 的斜率，反映片晶增厚的速率。

## 六、低分子量聚氧化乙烯(PEO)非整数折叠向整数折叠链的结晶转变[7]

20 世纪 70 年代，A. J. Kovacs 等人以及 C. Booth 等人均发现低分子量聚氧化乙烯级分在熔体结晶时，当结晶温度接近熔点，则结晶中的分子链呈现整数性的折叠(IF)；80 年代末，A. Keller 等人对长的正烷烃研究结果得出其结晶为非整数折叠(FIF)，他们认为这可以是 $n = 0$ 的 IF 与 $n = 1$ 的 IF 的混晶，亦不排除该体系确为 FIF。为了澄清链形聚合物初期结晶的基本过程，S. Z. D. Chen 等人利用 $M_w = 3\,000$ 与 4 250 的 PEO 级分，其多分散性近似为 1，利用这些级分的目的是为了禁阻高分子量聚合物分子链中常会出现的等温结晶增

厚过程，同时也企图了解发生可观察禁阻时的临界分子量。利用时间分辨的跟踪研究就显得十分需要，为此，S. Z. D. Chen 等人在 Oak Ridge National Laboratory 的 X-14 线站上进行了时间分辨的 TR-SAXS，镀铂的反射镜用以垂直聚焦和截止高次谐波，动态弯曲的 $Si^{111}$ 晶体单色器产生箭形聚焦的 X 射线，$\lambda = 1.5498$ Å，样品处光斑尺度为 0.1mm × 1.0mm，散射测量为 Ordella Model 1020 PSPC，Mettler 热台(FP-52)安装在 Huber 测角仪上进行 SAXS 测量，温控精度 ±0.2 C，测量数据可于 5s 内储存。在不同结晶温度 $T_c$ 所得的典型 TR-SAXS 如图 14-25。不同 $T_c$ 时的长周期 $L$ 随结晶时间 $t_c$ 的变化见图 14-26，$L$-$T_c$ 的变化则见图 14-27。从图可以指出：低分子量 PEO 级分在结晶的初始阶段生成的是瞬变态结晶，即非稳态的结晶，随后在等温结晶的条件下，或发生减薄或发生增厚以形成整数折叠链的片晶。对 PEO 而言，这种等温减薄到 IF 的 $n = 1$ 或等温增厚到 IF 的 $n = 0$ 是与 FIF 结晶的热力学稳定性有关。在低结晶温度，即 $T_c \leqslant 48$ C，FIF 向 IF 变化的主要过程是等温减薄；在适中的结晶温度，即 $T_c \geqslant 50$ C，则观察到 FIF 向 IF 减薄与增厚两过程均在进行；仅在高结晶温度，$T_c \geqslant 52$ C，FIF 向 IF 是增厚。这一结果证明了 FIF 结晶在结晶初始阶段确实存在，并在相当广的温度范围里均存在，而 FIF 的折叠长度则与结晶的温度相关。一般而言，折叠长度先随温度而增加，而后分道扬镳，部分减薄，部分增厚，这一系统研究给人们以较完整的结晶开始、生长与完成过程的图像，而不像前人仅得出在高温结晶时是 IF 的结晶这一片面的结论。关于 FIF 与 IF 结晶仍有许多有待探索的问题。

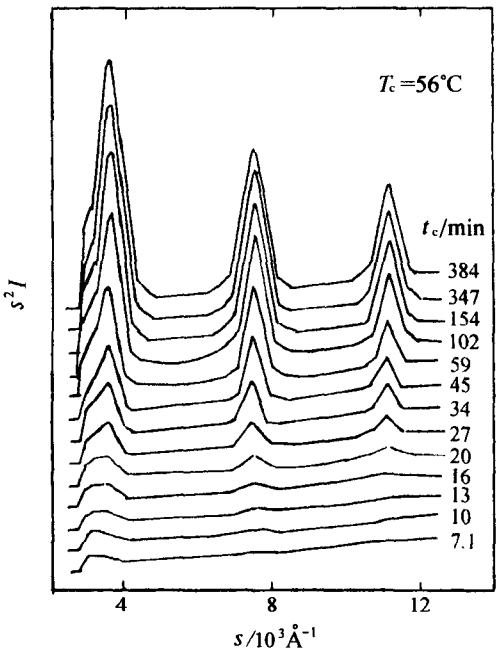



图 14-25　PEO( $M_w = 4250$ ) 在 $T_c = 56$ C 时的 TR-SAXS

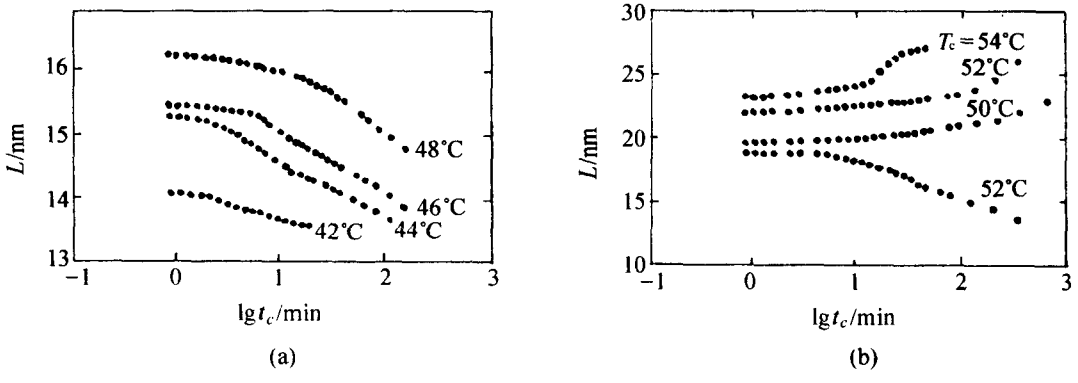



图 14-26　PEO( $M_w = 4250$ )在 $T_c < 50$ C (a)与 $T_c > 50$ C (b) 的等温结晶减薄与增厚过程以及在 $T_c = 52$ C 时两个过程同时发生的实测结果

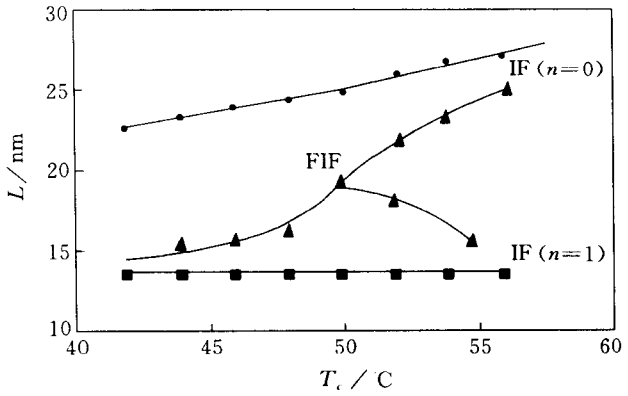



图 14-27 PEO( $M_w = 4250$ )在不同 $T_c$ 时 FIF 向 IF 转变的示意图

## 七、实时 RT-SR-WAXS 与 SAXS 测量聚对苯二甲酸丁二酯的膨胀率[8]

PBT 是聚酯家属中的一员，它和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)相比，PBT 的熔点～230 C，PET 的熔点～270℃，尤其是 PBT 的结晶速度远快于 PET，所以 PBT 加工的温度低，加工的速度快，作为玻璃补强的复合材料来说是一个有工程意义的聚合物，但 PBT 的线膨胀系数为 $5.0 \times 10^{-4}$℃$^{-1}$，要比 PET 的 $7.5 \times 10^{-5}$℃$^{-1}$ 大近一个数量级，这对一个工程塑料来说，必须彻底了解其晶相与非晶相热膨胀的响应，这对加工过程与长期使用都是极为重要的。但过去由于 PBT 结晶太快，各种常规方法研究总嫌不足，P. P. Huo 等人利用 Brookhaven National Synchrotron Light Source，对 PBT 在 23℃～215℃温度范围里进行了实时的 WAXS 与 SAXS 研究。WAXS 所用 X 射线的 $\lambda = 0.91$ Å，SAXS 的 $\lambda = 1.28$ Å；WAXS 使用一维 PSD，SAXS 则用二维的 PSD；每次 WAXS 测量为 12s，而 SAXS 则为 30s。热台使用 MettlerFP80，在惰性气氛中测量，升温速度为 10℃ · min$^{-1}$。

WAXS 与 SAXS 实时测得结果示于图 14-28、图 14-29 与表 14-5。在室温下，PBT 的晶胞参数为 $a = (4.83 \pm 0.02)$ Å，$b = (6.00 \pm 0.02)$ Å，$c = (11.61 \pm 0.02)$ Å，$\alpha = 100.3° \pm 0.02°$，$\beta = 115° \pm 0.2°$，$\gamma = 111.3° \pm 0.2°$，$V_c = (260.5 \pm 1.0)$ Å$^3$，所得结果与文献值甚为接近。再从各温度下测得 WAXS 数据可得 PBT 三斜晶胞各参数的温度依赖性：

$$\begin{aligned} a &= 4.80(1 + 2.03 \times 10^{-4}T)\ \text{Å} & \alpha &= 100.26(1 + 3.96 \times 10^{-5}T)(°) \\ b &= 5.98(1 + 1.22 \times 10^{-4}T)\ \text{Å} & \beta &= 114.82(1 + 8.13 \times 10^{-5}T)(°) \\ c &= 11.55(1 + 2.13 \times 10^{-4}T)\ \text{Å} & \gamma &= 111.43(1 - 3.92 \times 10^{-5}T)(°) \end{aligned} \quad (14\text{-}1)$$

同理可得 PBT 晶胞的体积-温度关系：

$$V_c = 258(1 + 4.36 \times 10^{-4}T)\ \text{Å}^3 \quad (14\text{-}2)$$

在上列诸式中等号右边的括号前的数字为 $T = 0$℃ 时的外推值。从上述结果可知，PBT 与 PET 相比，在 $c$ 轴方向上的膨胀系数相差近一个数量级，PBT 为 $1.49 \times 10^{-4}$℃$^{-1}$，而 PET 则为 $2.2 \times 10^{-5}$℃$^{-1}$；反之，PBT 与 PET 相比，其 $\alpha$ 相在 $c$ 轴的弹性模量比 PET 同方向的

小近一个数量级，即前者为 13.5GPa，而后者为 110GPa。这些事实说明，在 $\alpha$ 型 PBT 晶格中，其主链更呈现为收缩的状态，即其二元醇的部分呈现为$\overline{GG}$TTGG 构象。PBT 与 PET 仅在二元醇上相差两个—$CH_2$—基，但它们之间的物性却产生了巨大的差异，现在应用 SR-TR-WAXS 得出了更明确的解答。

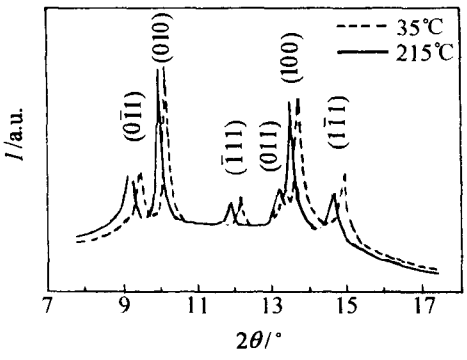



图 14-28　PBT 在 200℃熔体(由 250℃速冷至 200℃)结晶，再在 35℃与 215℃时的 WAXS

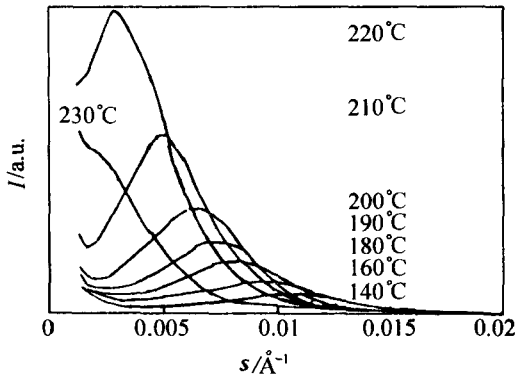



图 14-29　非晶 PBT 在 10℃ · min$^{-1}$ 升温过程中的 SAXS 变化

**表 14-5　PBT 的六个主晶面的峰位随温度的跟踪测量**

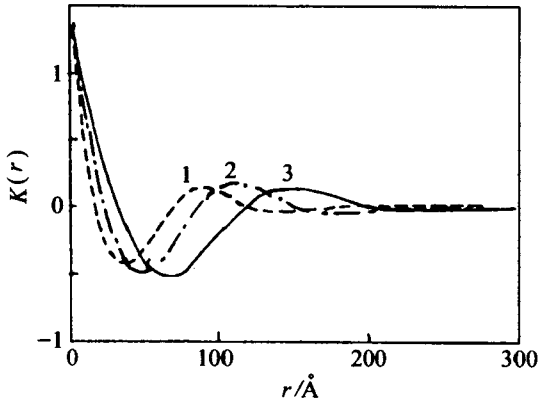
| $T$/℃ (±1℃) | 晶面峰位 ($2\theta$/(°)) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | (0 $\bar{1}$ 1) | (0 1 0) | ($\bar{1}$ 1 1) | (0 1 1) | (1 0 0) | (1 $\bar{1}$ 1) |
| 35 | 9.44 | 10.17 | 12.14 | 13.28 | 13.72 | 14.79 |
| 55 | 9.39 | 10.14 | 12.10 | 13.27 | 13.71 | 14.80 |
| 75 | 9.36 | 10.11 | 12.07 | 13.25 | 13.66 | 14.76 |
| 95 | 9.33 | 10.10 | 12.02 | 13.23 | 13.64 | 14.73 |
| 115 | 9.32 | 10.11 | 11.99 | 13.24 | 13.62 | 14.67 |
| 135 | 9.25 | 10.06 | 11.93 | 13.21 | 13.59 | 14.66 |
| 155 | 9.24 | 10.06 | 11.89 | 13.21 | 13.55 | 14.64 |
| 175 | 9.19 | 10.01 | 11.87 | 13.17 | 13.53 | 14.62 |
| 195 | 9.19 | 10.01 | 11.84 | 13.16 | 13.48 | 14.57 |
| 215 | 9.16 | 10.02 | 11.82 | 13.20 | 13.49 | 14.59 |

对于 SR-RT-SAXS，因为 PBT 的 $T_g \approx 30℃ \sim 40℃$，故在 $T_c$ 低于 40℃，结晶度低，结晶尚不完善，分子链亦不易活动，SAXS 强度甚弱，仅在 $T > 50℃$ 以后，才出现宽而弱的散射，峰位约在 $s = 0.012 Å^{-1}$，在图 14-29 中仅示出 $T > 140℃$ 后的情况，虽然升温速度为 10℃ · min$^{-1}$，但 PBT 结晶甚速，所以 SAXS 跟踪测量的结果亦随之变化。

若 PBT 中的片晶随机堆砌成垛，则可用一维电子密度相关函数 $K(r)$来求得片晶的长周期 $L$、片晶厚度 $l_c$和结晶度 $X_c$。$K(r)$的表式为：

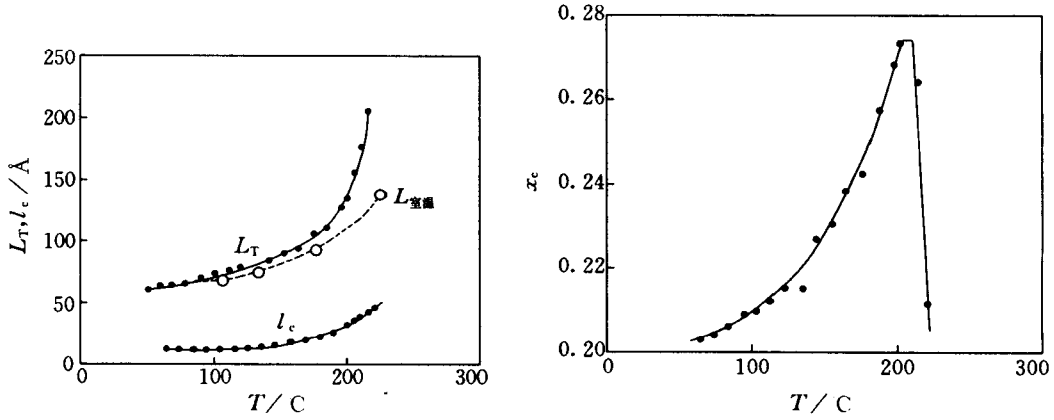
$$K(r) = \int_0^\infty 4\pi I(s)s^2\cos(2\pi sr)\mathrm{d}s \qquad (14\text{-}3)$$

式中 $r$ 是片晶堆的法线方向，$s = 2\sin\theta/\lambda$。图 14-30 是 PBT 在几个温度下的 $K(r)$-$r$ 图。由此得出的 $L_T$、$l_c$ 与 $x_c$-$T$ 图见图 14-31。从 $L_T$ 与 $l_c$ 即可求得 PBT 本体的平均热胀系数为：$\alpha_{av} = 5.2 \times 10^{-4}℃^{-1}$，结晶的 $\alpha_c = 2.13 \times 10^{-4}℃^{-1}$，非晶的 $\alpha_a = 6.0 \times 10^{-4}℃^{-1}$，即非晶热胀系数要比结晶的大三倍。从 SAXS 的结果，通过 Kratky 作图 $\ln(s^4 I_{corr}(s))$-$s^2$，可从斜率求得晶粒界面相的厚度 $d$。结果指出在 50℃～220℃之间 $d$～10Å，与温度无关。




1. 160℃ 2. 190℃ 3. 210℃

图 14-30 PBT 在不同温度下的一维电子相关函数图



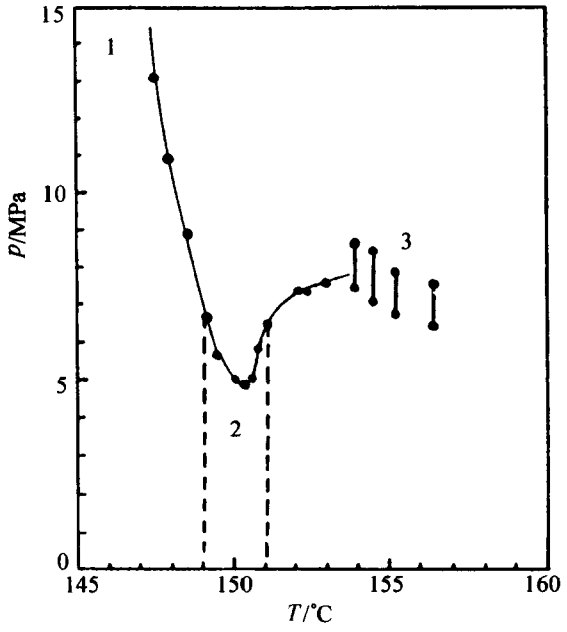

(a) $L_T$ 与 $l_c$-$T$ 图 (b) $x_c$～$T$ 图

图 14-31 PBT 的 $L_T$，$l_c$，$x_c$ 与 $T$ 的关系

## 八、流动场中聚乙烯(PE)相结构的在场研究[9]

A. Keller 与 H. G. Zachmann 等人利用德国汉堡的 HASYLAB X 射线实时地研究了 PE 在挤出过程中在不同温度下流动场中的相态结构。van der Vegt 等以及 R. S. Porter 等许多科学工作者在 20 世纪 60 年代末就已知道 PE 在流变仪的毛细管中，即便是在其静态熔点以上，当应变速率足够高时，会发生流动堵塞现象，即流变学上所谓切力增稠现象，这种堵管的 PE 经 X 射线分析，属高度取向的 PE 链在高速流动过程中形成结晶而导致的固化

堵管，这种堵管的 PE，具有极高的模量（约 70GPa）和断裂强度（约 3GPa），已可归属于超刚性与超强度的材料范畴，而高伸展 PE 链形成的结晶熔点高于静态熔点，所以发生了堵管，但同时也获得了优质性能的 PE；与之同时，人们也发现了 PE 熔体流变行为的异常，在某一特定的温度范围内，通常按熔体的常规流变性应出现不稳定流动而不能进行正常挤塑，但 PE 却出现了一个有利于平滑挤塑的窗口，模口胀大小，挤出压力低，且不随挤出速率而变化，并显示存在结构记忆效应，即可能已在熔体中出现了一定程度的可以保存下来的相变。这种窗口效应见图 14-32。为了澄清这一问题，故利用 SR-WAXS 对流动场中的聚乙烯熔体进行实时的跟踪研究。




1. 剪切固化　2. 挤出窗口　3. 压力振荡

图 14-32　PE（$M_w = 5.1 \times 10^5$，$M_w/M_n \approx 4.9$），用平板型模具（毛细管截面为 2mm × 2mm，毛细管长度为 14mm，收敛角为 90°）以管壁剪切速率 $\dot{\gamma} = 2.0s^{-1}$ 挤出时稳态压力 $p$-$T$ 的变化图

SR-WAXS 所用 $\lambda = 1.54$ Å，焦斑为 2mm × 1mm（宽 × 高），散射测量用一维检出器，仅测赤道（$h\ k\ l$）晶面的反射，每次收集数据时间为 15s，检出器可测长度为 80mm，样品到检出器的距离为 115mm，应用带铍窗（2.0mm）的流变仪进行实时测定，控温精度为 1℃。在温度 140℃～148℃范围里，PE 将发生流动结晶效应，从而导致剪切变稠并固化，所得固化样品在室温下的 WAXS 见图 14-33，这是取向 PE 的正交晶系所产生的（110）与（200）晶面的反射，相应的 $2\theta(1\ 1\ 0) = 21.73°$（$d(1\ 1\ 0) = 0.409$nm），$2\theta(200) = 24.18°$（$d(2\ 0\ 0) = 0.368$nm）。

在接近 PE 熔点（熔点～146°）处静止熔体与流动熔体的 SR-WAXS 见图 14-34。从图可以看出，静止的熔体几乎看不到有晶相的衍射，而当以 $v = 3.5$mm · min$^{-1}$（剪切速率 $\dot{\gamma} = 3.1s^{-1}$）流动时，即显示应变结晶为正交晶型的 WAXS，这说明在接近熔体结晶温度，熔体在剪切应变下极易引起 PE 分子链的取向成晶。不同温度下各晶面峰位略有不同，见表 14-6。

表 14-6 收缩流动的熔体与微交联 PE 纤维的衍射峰位*

| 温度/℃ | $2\theta$(1 1 0)正交/(°) | $2\theta$(2 0 0)正交/(°) | $2\theta$(1 0 0)六方/(°) | 作　者 |
|---|---|---|---|---|
| 25 | 21.73 | 24.18 | | Walter N M 等 |
| 100 | 21.3 | 23.0 | | Hikmet R M |
| 145 | 20.9 | 22.2 | 20.2 | Hikmet R M |
| 149 | — | — | 20.5 ± 0.3 | Kolnaar J W H 等 |
| 150 | — | — | 20.3 ± 0.3 | Clough S B |
| 150 | 20.6 | 21.97 | 19.59 | Hikmet R M |
| 152 | — | — | 20.42 | van Aerle N A J M 等 |

* $\lambda = 0.154$nm。

图 14-35 显示在温度 146℃与 152℃之间的确存在一个窗口，图中所示 149℃时活塞所用的挤出力比前两温度条件下更低。在 149℃流动态与静态的 SR-WAXS 实验示于图 14-36，从图可以看出，静态时，没有肩峰，只有 $2\theta = 17.5°$ 的非晶峰；而当样品以流动速率 $v = 35\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$（剪切速率 $\dot{\gamma} = 31\text{s}^{-1}$）流动时，就出现 $2\theta \approx 20.5 \pm 0.3°$ 的肩峰，此相的 $d$ 值必小于非晶原子间平均距离，此肩峰当温度升至 152℃时完全消失。由于正交晶型与应变下产生的单斜或三斜晶型都应出现双峰，进而肩峰的位置与正交晶型的(110)晶面峰位相差在测量误差范围之外，因此推断，在窗口处出现单个肩峰的新相应为六方晶型。这种不稳定的六方晶型的 $d$(100)大于正交晶型，这种六方晶束有利于流动；进而，在流动场中形成六方晶束的数量并不多，估计约占 1%，但这 1%的六方晶束在毛细管壁附近形成，尽管量少，但对减少物料与管壁之间的摩擦起了极其重要的作用，这就对 PE 挤出过程中出现的窗口效应提出了新的依据。

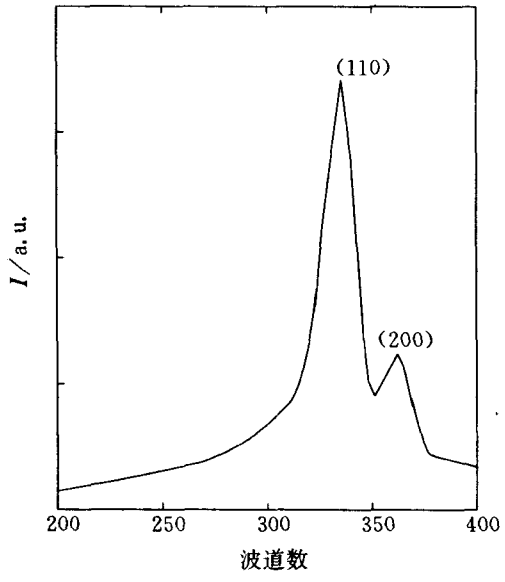



图 14-33 PE 正交型结晶在一维检出器上的测量结果(室温测定)

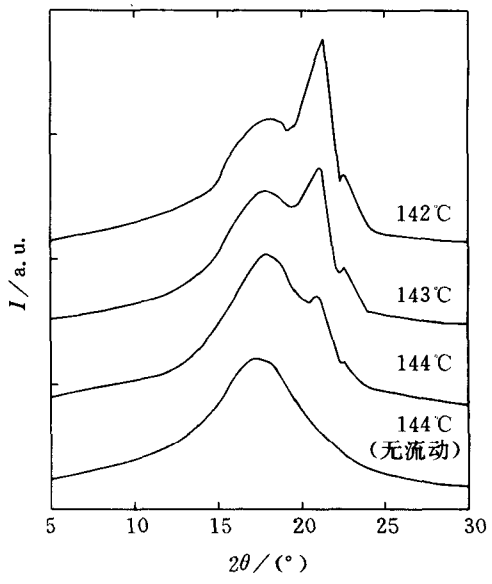



图 14-34 PE 在不同温度下以剪切速率 $\dot{\gamma} = 3.1\text{s}^{-1}$ 挤出时的 SR-WAXS，最下图为 144℃无流动时的结果

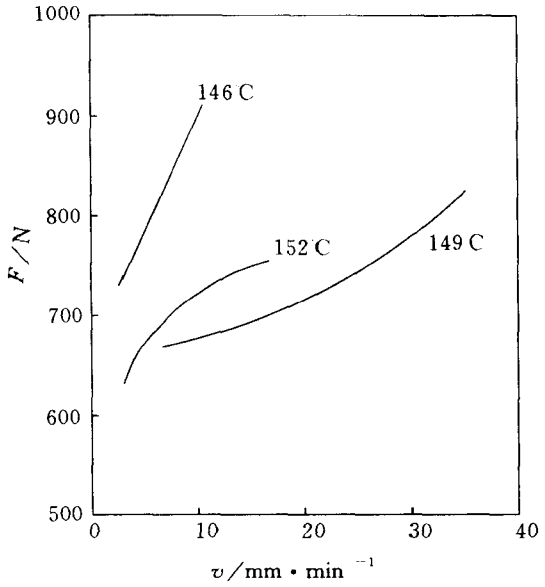



图 14-35　在 146℃、149℃与 152℃时活塞应力与速度的关系图

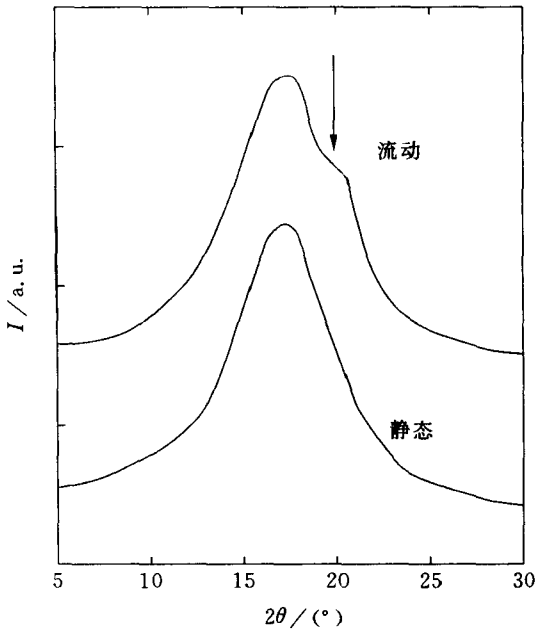



图 14-36　在流动态(剪切速度 $\dot{\gamma}=31s^{-1}$)与静止态 149℃时的 SR-WAXS

## 九、微量催化剂对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)结晶速率与晶格畸变的影响[10]

T. Asano 等人利用德国汉堡 HASYLAB 对含微量催化剂与不含催化剂的 PET 进行了时间分辨的 TR-SAXS 与 TR-WAXS 测定，研究催化剂对 PET 的结晶速率、晶格畸变、结晶度等的影响。所用试样如表 14-7 所示。时间分辨的 TR-SAXS 使用位敏线性计数器，记录散射强度在不同温度下随时间的变化(图 14-37 与图 14-38)，从每一温度下散射率 $Q$ 随时间的变化可以从 Avrami 方程求得速率常数 $G$、半结晶寿命 $\tau_{1/2}$，以及 Avrami 指数 $n$。Avarmi 方程为：

$$x_c(t) = x_e[1 - \exp(-Gt^n)] \tag{14-4}$$

表 14-7　三种 PET 样品

| 样　品 | 催　化　剂 | 缩聚温度/℃ | 缩聚时间/min | $M_w$ |
|---|---|---|---|---|
| M | $Sb_2O_3$(0.0288mol%)/$CaAc_2$(0.112mol%) | 270 | 30 | 33000 |
| C | $Sb_2O_3$(0.0288mol%)/$MnAc_2$(0.112mol%) | 270 | 45 | 33000 |
| O | 无催化剂 | 285 | 210 | 35000 |

式中 $x(t)$为时间 $t$ 时的结晶度，$x_e$为最终结晶度，它们与 $Q$ 的关系为 $x(t)/x_e = Q(t)/Q_e$。$Q(t)$与 $Q_e$分别为时间 $t$ 与结晶结束时的 $Q$ 值。从 $\lg\{-\ln[1-(x(t)/x_e)]\}$-$\lg t$ 图(图14-39)即可求得 $G$，$\tau_{1/2}$与 $n$(表 14-8)。图 14-40 为 $\tau_{1/2}$-$T_c$图。由图 14-40 可知 $CaAc_2$(C 样品)与 $MnAc_2$(M 样品)对 PET 的结晶均起成核作用，它们的 $\tau_{1/2}$都比无催化剂的 O 样品的 $\tau_{1/2}$要快。

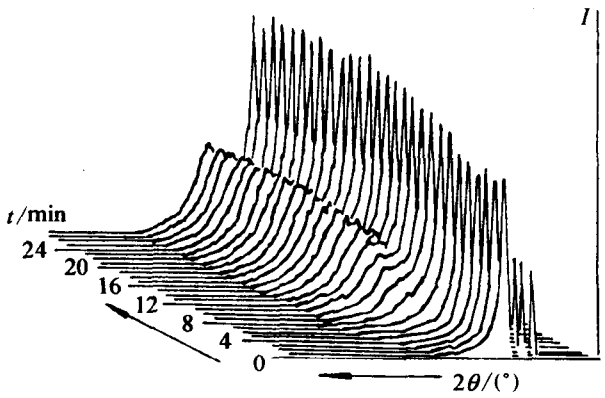



图 14-37 $T_c$ = 110℃ 时样品 C 的 SR-TR-SAXS

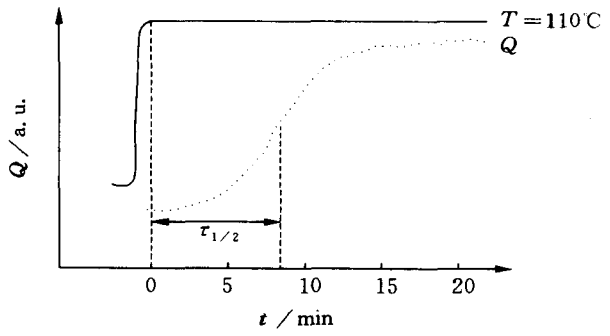



图 14-38 散射率 $Q$ 随 $t$ 的变化( $T_c$ = 110℃ )

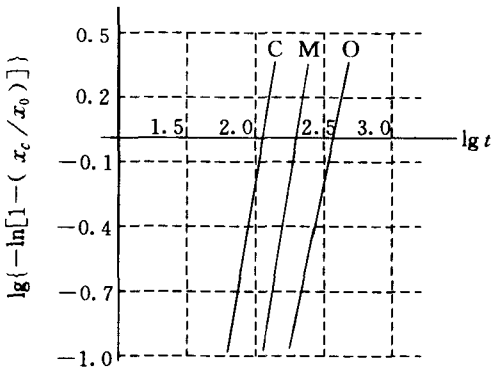



图 14-39 $T_c$ = 121℃ 时 PET 样品结晶动力学的 Avrami 图

**表 14-8 PET 结晶的动力学参数**

| 样 品 | $\Delta n(10^3)$ | $T_c$/℃ | $\tau_{1/2}$/s | $n$ | $G$/s$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 0 | 110.9 | 417 | 2.95 | $1.0 \times 10^{-8}$ |
| M | 0 | 110.9 | 955 | 3.34 | $8.1 \times 10^{-11}$ |
| O | 0 | 109.8 | 1549 | 2.83 | $6.4 \times 10^{-10}$ |

（续表）

| 样　品 | $\Delta n(10^3)$* | $T_c$/C | $\tau_{1/2}$/s | $n$ | $G/s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 0 | 121.0 | 85 | 2.83 | $1.0\times10^{-7}$ |
| M | 0 | 121.0 | 186 | 3.35 | $1.6\times10^{-8}$ |
| O | 0 | 120.9 | 324 | 2.89 | $3.7\times10^{-8}$ |
| M | 10 | 113.0 | 310 | 3.40 | $1.6\times10^{-9}$ |
| M | 17 | 100.0 | 470 | 2.05 | $2.6\times10^{-6}$ |
| M | 17 | 105.0 | 210 | 1.75 | $6.6\times10^{-5}$ |

* $\Delta n$：双折射。

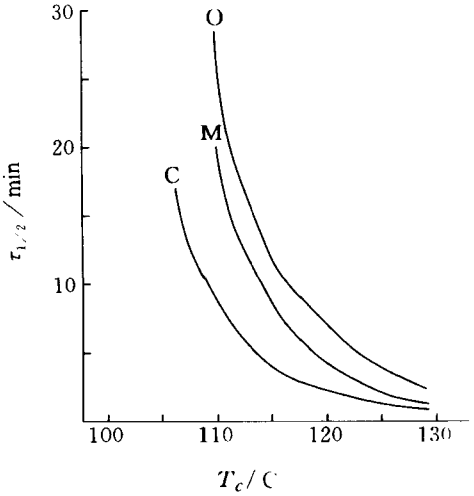



图 14-40　未取向 PET 样品 O、M、C 的 $\tau_{1/2}$-$T_c$ 图

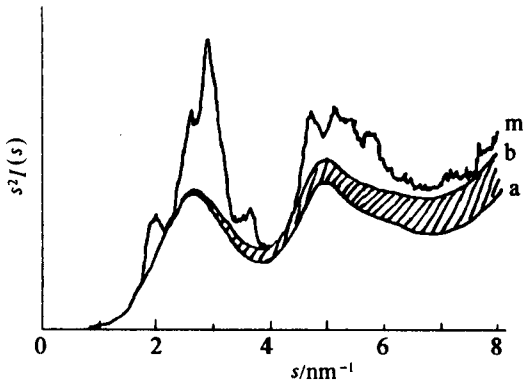



图 14-41　对 PET 在 $T_c$ = 130℃ 结晶 80min 所得实测散射线 m，计算背景散射 b 和非晶散射 a 的谱图（样品 M），阴影部分反映 $k$ 因子影响

PET 样品的 WAXS 见图 14-41，从各样品的 WAXS 可求得它们的结晶度 $x_c$ 与晶格畸变因子 $k$，所用方案为 Ruland 方案，计算公式为：

$$s^2I_b = x_c s^2 f_{coh}^2(s)[1-\exp(-ks^2)] + (1-x_c)s^2I_a(s) \qquad (14\text{-}5)$$

式中 $I_b$、$I_a$ 分别为背景散射和非晶散射，$x_c$ 为结晶度，$f_{coh}(s)$ 为相关散射的原子平均散射因子，$k$ 为一级晶格畸变因子。所得结果见表 14-9。$k$ 随 $x_c$ 变化的趋势见图 14-42。

**表 14-9　不同结晶条件下各种样品的结晶参数***

| 样　品 | $\Delta n(10^3)$ | $T_c$/C | $t_c$ | $x_c$ | $k/nm^{-2}$ | $\rho/g\cdot cm^{-3}$ | $x_\rho$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 0 | 130 | 10s | 0.09 | 0.003 | 1.346 | 0.06 |
| C | 0 | 130 | 20s | 0.22 | 0.016 | 1.369 | 0.22 |
| C | 0 | 130 | 80min | 0.33 | 0.022 | 1.377 | 0.28 |
| M | 0 | 130 | 60s | 0.05 | 0.009 | 1.346 | 0.06 |
| M | 0 | 130 | 80s | 0.11 | 0.016 | 1.356 | 0.13 |
| M | 0 | 130 | 80min | 0.32 | 0.022 | 1.383 | 0.32 |

（续表）

| 样　品 | $\Delta n(10^3)$ | $T_c$/℃ | $t_c$ | $x_c$ | $k$/nm$^{-2}$ | $\rho$/g·cm$^{-3}$ | $x_\rho$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 0 | 130 | 150s | 0.04 | 0.010 | 1.346 | 0.06 |
| O | 0 | 130 | 300s | 0.22 | 0.022 | 1.365 | 0.19 |
| O | 0 | 130 | 80min | 0.32 | 0.022 | 1.377 | 0.28 |
| C | 0 | 110 | 60min | 0.28 | 0.016 | 1.374 | 0.26 |
| M | 0 | 110 | 60min | 0.27 | 0.018 | 1.372 | 0.24 |
| O | 0 | 110 | 60min | 0.23 | 0.020 | 1.364 | 0.19 |
| C | 0 | 125 | 60min | 0.33 | 0.020 | 1.380 | 0.30 |
| M | 0 | 125 | 60min | 0.33 | 0.025 | 1.378 | 0.29 |
| O | 0 | 125 | 60min | 0.33 | 0.025 | 1.376 | 0.27 |
| C | 0 | 150 | 60min | 0.36 | 0.013 | 1.383 | 0.32 |
| M | 0 | 150 | 60min | 0.36 | 0.013 | 1.383 | 0.32 |
| O | 0 | 150 | 60min | 0.37 | 0.013 | 1.382 | 0.31 |
| C | 10 | 110 | 300s | 0.22 | 0.013 | 1.366 | 0.20 |
| M | 10 | 110 | 300s | 0.26 | 0.016 | 1.367 | 0.21 |
| O | 10 | 110 | 300s | 0.22 | 0.022 | 1.366 | 0.20 |

* 表中 $\Delta n$：双折射，$\rho$：密度，$x_\rho$：密度结晶度。

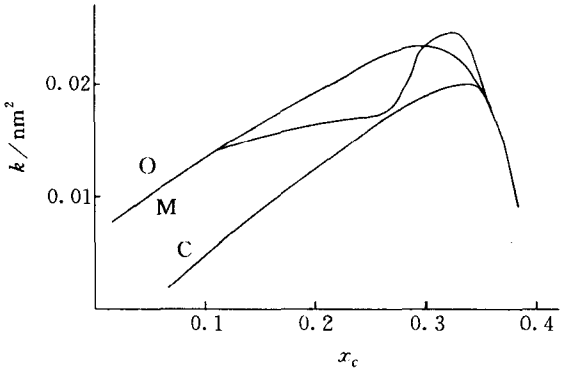



图 14-42　三种 PET 样品的 $k$-$x_c$ 关系图

从上表与图可以看出，当 $T_c = 130$℃ 时，$k$ 值随 $t_c$ 而增加。而 $T_c = 125$℃ 与 110℃，则 $k$ 与催化剂的种类及有无催化剂密切相关，不含催化剂的样品 $k$ 值最大，而含催化剂的样品则 $k$ 值较小，说明催化剂起成核作用后使晶格畸变减小，而 $CaAc_2$ 的成核效应优于 $MnAc_2$，故前者样品的 $k$ 值最小，这与结晶过程的动力学完全相符。从 $k$-$x_c$ 曲线可以看出，当样品中球晶尺度增大，$x_c$ 增加时，样品的 $k$ 值亦随之增加，这说明成晶的分子链离晶核越远，其进入晶格的排布就越不规整，所以 $k$ 值增加。在 $T_c = 150$℃ 时，由于分子链的活动性大大加强，不仅 $k$ 值增大，而且成核剂的成核能力已被分子链的运动所超过，因此 $k$ 值与有无催化剂无关。但是，亦观察到当 $T_c = 206$℃ 时，$k$ 值可从 0.025 下降至 0.015，而且时间极短，仅 10min

即可，这说明分子链的弛豫足够的快可以通过松弛效应而治愈晶格发生的畸变。所以归纳起来，在 PET 样品中，结晶的过程存在着两个竞争的趋势：一个是从成核中心出发随距离增加而增加的晶格畸变；一个是因热弛豫而使晶格畸变不断减小。在低温下，热运动不够导致前一趋势占上风；在高温下，相伴随第一个趋势而同时出现了更重要的第二个趋势，并可占据上风。

## 十、温度场诱发聚氨酯(PU)仿肌纤结构的变化[11]

在聚合物凝胶体系中，常含有溶胀凝胶的溶剂，这种体系可用来制造人工肌纤或凝胶传动器，而被电场诱发的凝胶传动器应与溶剂的介电常数有关，或更为一般而言，应与吸留在聚合物网络中的介质的介电常数相关。为了澄清此一问题，T. Hirai 等人用足够柔性可动的聚合物链来取代凝胶中易于活动的溶剂，例如用聚氨酯弹性体，其熔点～50℃，研究在温度变化的条件下，由于其结构变化导致的 X 射线散射的变化。

样品为摩尔分子比 HDI：PCL：BD = 10：4：4 的聚合物，HDI 为六次甲基二异氰酸酯，PCL 为聚己内酯二醇，BD 为丁二醇，PCL 的 $M_w = 2000$。SR-SAXS 测定在日本光子工厂 PF-BL-15A 线站上进行，$\lambda = 1.488$ Å，每个样品测量时间为 100s，样品和探测器间的距离为 60cm。

实测样品的熔点～40℃，在熔点前后测得的 Porod 图见图 14-43。由 30℃与 60℃所得 Porod 图的斜率分别为－3.42 与－2.96，从 Kratky 图所得相关长度指出它在熔融后变短，这些变化显然与聚氨酯弹性体的组分密切相关。如果在聚氨酯中软段的组分较高，则在熔融前后可以观察到散射强度的明显下降，亦能实现电诱发的各向异性结构变化；反之，则观察不到这类弹性体的电传动现象。这一事实说明，由于脲基甲酸酯导致的交联可以阻碍聚氨酯主链的活动性。这个结果对制造人工肌纤提供了重要的结构信息。

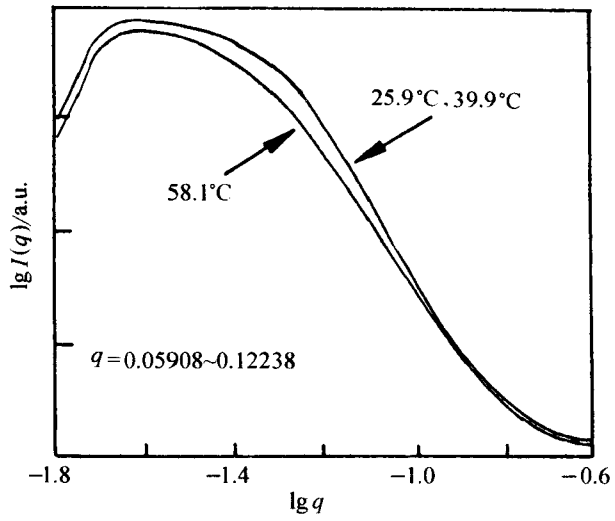
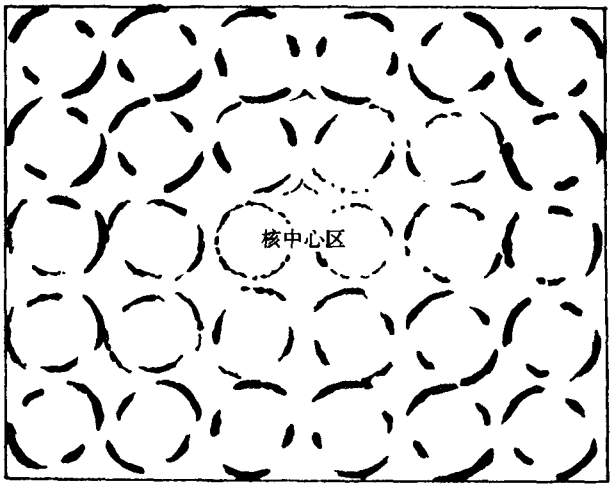



图 14-43　聚氨酯弹性体 SR-SAXS 的双对数图

## 十一、微区衍射研究 BIOPOL 聚合物的球晶结构[12]

许多合成的聚合物从溶液或熔体进行结晶时都可能形成球晶，一种可被细菌作生物降介的聚合物 BIOPOL 亦可以生成大至毫米数量级的球晶，亦可形成纤丝状的形态。在不同的尺度存在着各自的结构排列，通常 X 射线衍射可以研究小至晶胞水平的有序性(nm)，但在几十纳米或更大的尺度里可以存在晶区及非晶区或多或少的规则排列，对它们在各种条件下(温度、压力等)的变化与形成都将涉及到许多聚合物的宏观性质。近十余年来，人们已利用 SR 来研究球晶的在场结晶过程，但因光斑较大，不能用于研究单个球晶。A. Mahendrasinam 等人利用 ESRF 微区衍射，结合聚焦反射镜与玻璃毛细管光路，焦斑可以小至 10μm，这就可用以研究 BIOPOL 球晶中局域的分子取向与结晶度。所得结果指出(图 14-44)，高度有序的球晶似乎是由极其无序的成核中心(~10μm)成核，然后生长而成。他们认为这一问题还有待以后用 1~2μm 焦斑的衍射作更深入的研究。




每圈衍射相应 10μm 微区，核中心区衍射呈无规粉末衍射环

图 14-44 BIOPOL 球晶 SR 微区(~10μm)衍射复合图

## 十二、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的时分 TR-SAXS 研究[13]

H. G. Zachmann 等人利用德国 HASYLAB-DORIS KWSII-A2 线站 PET 的热结晶过程进行了 TR-SAXS 跟踪研究。先将非晶 PET 薄膜在 92℃进行拉伸取向，然后在 90℃至 110℃温度范围里进行等温结晶，在结晶过程中应用 Vidicon-system 来检出 SAXS，从得到的结果推算长周期($L$)和衍射极大峰的取向方位半高宽($\Delta\phi$)。结果指出：$L$ 随着结晶温度和结晶时间的增加而减小，而 $\Delta\phi$ 则当超过一定结晶时间后不论结晶温度的高低均保持恒定(图 14-45)。这一事实说明层状片晶表面的取向随着结晶时间的延长而改善，而并非链本身的取向。

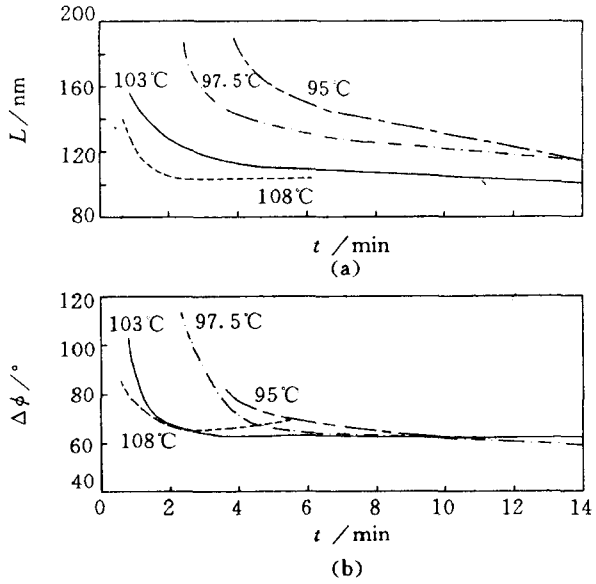



图 14-45　PET 薄膜的长周期($L$)与 SAXS 的半高宽($\Delta\phi$)随时间 $t$ 与结晶温度 $T$ 的变化关系图

当 PET 在高于其最佳结晶温度以上退火时，从 SAXS 可以观察到长周期的增加，该结果已知是由于层状片晶继续增厚所引起。若先将非晶 PET 薄膜在 120℃结晶，然后以加热速率为 100℃ · $min^{-1}$ 升温到 230℃，再速冷至 120℃；随后以同样的方式升温至 240℃、250℃与 260℃(均低于 PET 的熔点)，在此反复升温急冷的循环过程中，跟踪测定该试样的散射率 $Q=\int I(q)q^2dq$，可以观察到 $Q$ 随着加热和冷却同步地减小和增加(图 14-46)，这是由于 PET 晶区和非晶区的热膨胀率彼此独立，所以在变温过程中就同时改变了两相之间的密度差，进而导致了 $Q$ 的变化。同时应指出，在后两个变温循环过程中观察到 PET 结晶部分熔融和再结晶的现象(即在 240℃与 250℃的升温过程中出现了熔融再结晶的现象)。

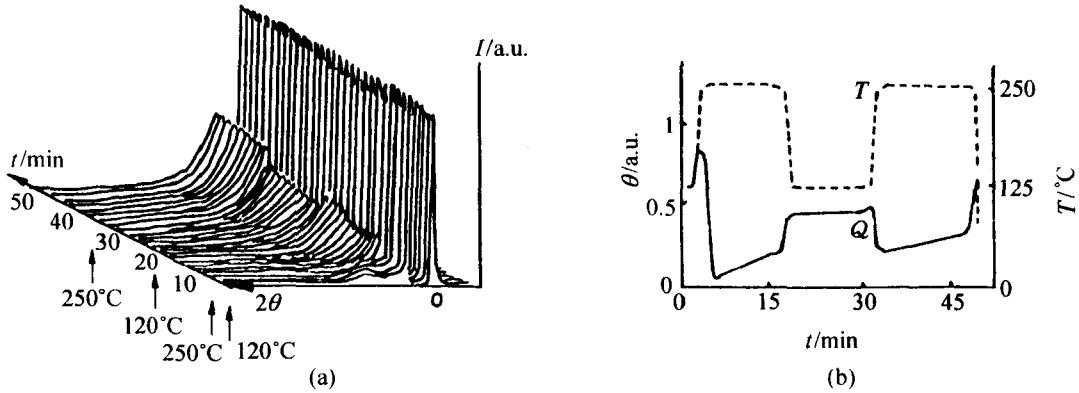
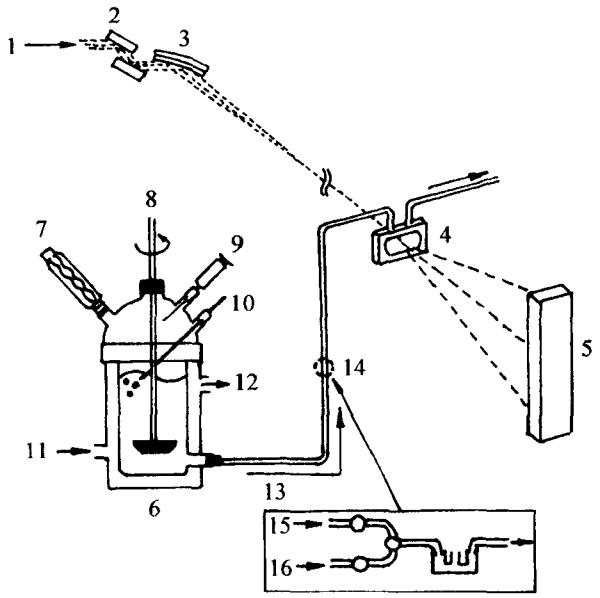



图 14-46　在阶跃升温-降温循环过程中未取向 PET 的时分 SAXS(a)与 $Q$、$T$-$t$ 图(b)

## 十三、水凝胶微球内部结构的 TR-SAXS 研究[14]

微凝胶是由聚合物网络构成的亚微米大小的微球，这类微球体系预期可在各个领域中获得应用，例如用作 DDS、涂料等，水凝胶微球若作涂料使用，则可完全避免传统溶剂型涂料的易燃、易爆及毒性的问题。当以丙酰胺(AAm)、亚甲基双丙酰胺(MBAAm，作交联剂)和甲基丙烯酸(MAc)进行沉淀聚合即可制得直径为几百纳米的单分散尺度的水凝胶微球。若用 SEM 观察，则微球看似完全均一的，但是从 SAXS 初步结果看来，在聚合的过程中在微球里形成微畴结构。因此，Y. Yuguchi 等人利用 TR-SAXS 追踪了微球凝胶化聚合过程，并讨论了微球的球内结构。

聚合反应与 SAXS 测量的设计如图 14-47 所示。反应器中加入 AAm 19.959g，MBAAm 4.910g，MAc 6.715g 以及 300mL 异丙醇，在 60℃剧烈搅拌进行反应，并以 ~0.5mL·min$^{-1}$ 恒速传送至 SAXS 测定的试样池，在进入池之前用水稀释至一半浓度。SAXS 测得的结果作 TR 的 Kratky 图，即 $q^2I(q)$-$q$ 图，每两次测量的 TR 为~30s。因为水凝胶微球在异丙醇中不发生溶胀，所以在 Kratky 图低 $q$ 值区出现散射的增强是来自微球粒子的形成。若微球被水溶胀，则出现的增强即行消失。从相关长度分布函数可知由于非均匀的交联密度，球内微畴的尺寸在 2nm 至 8nm，而当反应不断进行，较大的微畴逐渐消失。作者认为这种微畴的形成是由于 AAm、MBAAm 对 MAc 具有不同的反应活性所引起。




1. SR 光源 2. 双晶单色器 3. 聚焦反射钾 4. 试样池 5. PSPC 6. 反应器 7. 冷凝管 8. 搅拌器 9. 注柱针筒 10. $N_2$ 气 11、12. 温控热水 13. 采样管 14. 加水混合 15. 试样 16. 水

图 14-47 水凝胶微球形成过程中的 TR-SAXS

## 十四、互贯聚合物网络(IPN)的相态与结构分析[15]

IPN 是由两种不同的聚合物交联网络彼此不形成共价键而相互贯穿而构成的分子复合物。由于这类特殊的分子结构，IPN 形成的材料预期应具有良好的韧性与阻尼性。然而，由于在制备过程中热力学的不稳定性胜过了交联反应的速度，从而导致了相分离，所制得的聚合物往往具有两相结构，因此用常规方法制得的 IPN 总不能获得上述预期的良好特性。

Q. Tran-Cong 等人为了研究其分相的过程，利用低分子量的化合物，例如单体与交联剂等作为初始原料，然后在二元聚合物形成复合物的均相区进行在场光交联反应，应用紫外光辐照以控制交联剂仅与其中一种聚合物形成共价交联。这种方法的优点在于在光交联起始阶段，在基体中的聚合物长链扩散远小于单体几个数量级，而光引发的交联速度却十分迅速。如此得到的为在场光交联的 semi-IPN。

两种聚合物分别为聚乙烯基甲基醚(PVME，$M_w = 9.6 \times 10^4$，$M_w/M_n = 2.4$)和苯乙烯与氯甲苯乙烯的无规共聚物(P(S-ran-CMS)，$M_w = 2.6 \times 10^5$，$M_w/M_n = 1.7$)，光敏交联剂为蒽基化合物，它以 120 蒽/链的平均浓度联接在共聚物上。该混合物体系显示为 LCST，其相态特性与每链所含蒽基浓度密切相关。

为了证实光交联与热力学不稳定引起聚合物的扩散之间存在竞争，先将 PVME/P(S-ran-CMS)(50/50)复合物在室温～30℃用波长为 365nm 的紫外光进行光交联，得试样 B，在此条件下共聚物所带的蒽基有 1/3 参与了反应。为了考察 B 的稳定性，将 B 在 70℃真空退火 15h，得试样 C。试样 A 是为作空白对比而制备的未光交联的二元复合物。A、B、C 三种试样得到的 SAXS 的 $\ln S(q)$-$q$ 图如图 14-48 所示，从图可知，A、B 试样散射曲线相似，仅有试样 C 在 $q = 0.04$ Å$^{-1}$ 处出现肩峰。从 DSC 的结构指出，试样 B 呈现宽广的 $T_g$ 转变，而试样 C 则出现两个 $T_g$ 转变。从以上两事实可知该二元体系已出现了微相分离，为了进一步证实这点，将试样 B 从室温跃温至 120℃(到达该体系相态不稳定区)，然后进行 TR-SAXS 测定，发现肩峰在 $q = 0.04$ Å$^{-1}$ 出现，其强度随时间指数型增加，特征时间为 5min，见图

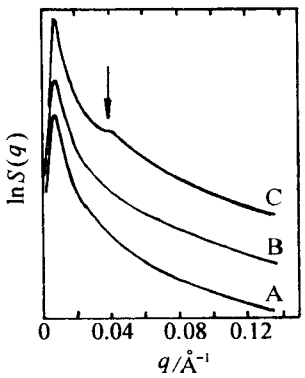



图 14-48　试样 A、B、C 的 SAXS 曲线

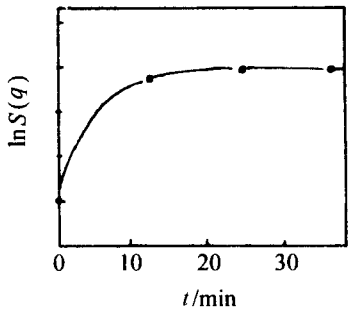



图 14-49　试样 B 经跃温至 120℃ 后的 $S(q = 0.04$ Å$^{-1})$-$t$ 曲线

14-49。作者亦在 80℃进行交联，此温度低于双节线温度约 14℃，所得二元复合物即显示彩虹现象，上述结果说明，交联温度接近 $T_g$，并远离分相边界，则可获得相容的 semi-IPN，然

而，此 semi-IPN 处于亚稳态，当温度升高即产生微相分离；另一方面，交联温度接近分相边界，则因反应、扩散、交联网的弹性等极为复杂的耦合机制呈现出高度有序结构的微相分离。此一问题仍需作进一步的研究。

## 十五、偏振 XANES 研究经摩擦聚合物(PI)表面链的排布[16]

人们已知经过摩擦的聚合物中，有些可使液晶分子在其表面形成排队，其光轴与聚合物表面构成一定的预倾角。对此现象的解释是认为经过机械摩擦后的聚合物发生了局域的结构改变，例如聚合物链亦发生重排，伸展的链就将引致液晶分子发生单轴的排队。虽然人们曾应用过多种研究表面的技术，但仍未能对上述看法得出实验的证明。

Y. Ouchi 等人在 PF-BL-11A 线站上应用 SR-XANES 首次研究了上述问题。试样为双苯基-3，3′，4，4′-四羰基二酐与二元胺缩合而得的聚酰亚胺，若二元胺所含亚甲基奇偶不同，则发现含偶数亚甲基的聚酰亚胺可以诱发液晶分子在其表面形成预倾角，而含奇数者则无此效应或预倾角为 0°。聚酰亚胺经旋转涂敷法涂于氧化铟玻片上(ITO)，膜厚为 1000 Å，当实验要求则于膜面作机械摩擦。对试样进行了 C 的 K 吸收边与 N 的 K 吸收边的 XANES。图 14-50 所示为亚甲基数 $n = 8$ 的聚酰亚胺的 XANES，图中的峰 1 即为 C 1s → π*(C = C) 的跃迁。为了确定链中刚性部分(双苯基-3，3′，4，4′-四羰基二酐，BPDA)的排布，对峰 1 随入射角的变化进行了测定，入射角 $\theta$ 定义为入射 X 射线与膜面之间的夹角(见图 14-51)，摩擦的方向定于入射面，则从图 14-51 可

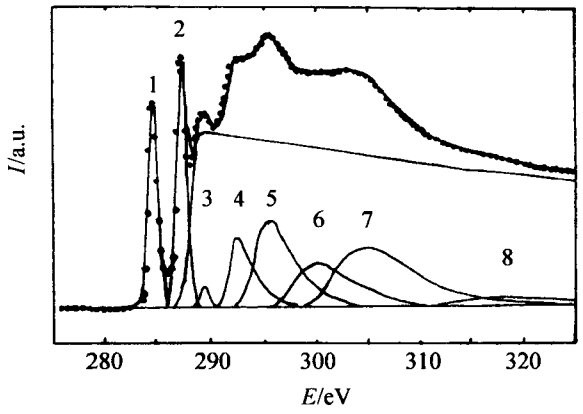



图 14-50 $n = 8$ 的聚酰亚胺 BPDA-C8 的 C K 吸收边 XANES，峰 1 为 C 1s → π*(C = C) 的跃迁

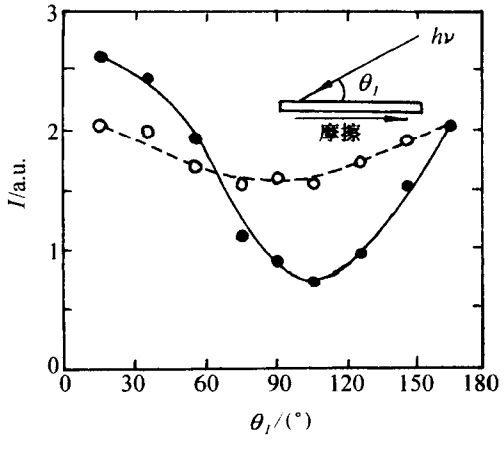



图 14-51 SR-XANES 中峰 1 的 $\theta_I$ 依赖关系图

知，$n=8$ 的 BPDA-C8 刚性部分与膜面呈倾角 15°，而 $n=7$ 的 BPDA-C7 部分则无此倾角。相似的现象亦在其他一些 BPDA 聚酰亚胺膜中观察到。不同 $n$ 的聚酰亚胺的链排布模型见图 14-52。据此，利用 XANES 对上述奇特现象得到了一个较好的实验依据。类似情况亦见之于含氟的聚合物。

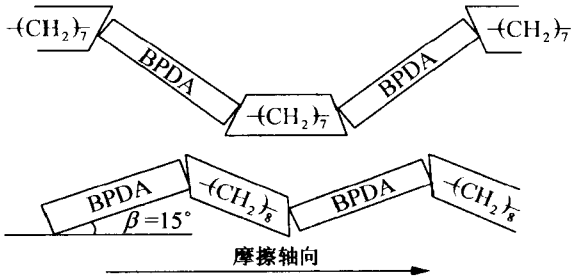
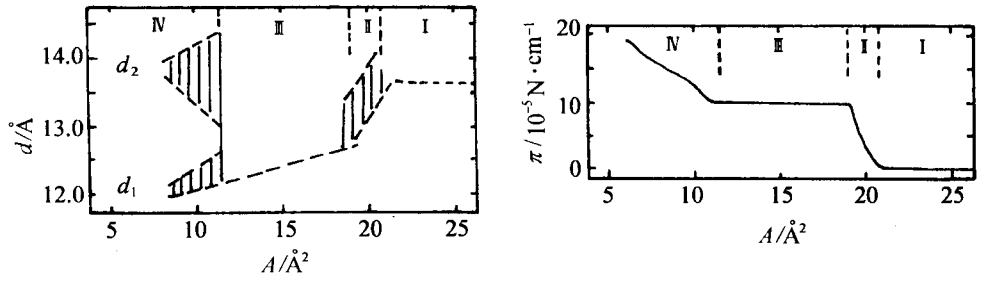



图 14-52　BPDA-C7 与 BPDA-C8 聚酰亚胺链经摩擦后在膜面的排布模型

## 十六、聚-L-谷氨酸-γ-苯甲酯(PBLG)在空气/水界面上浮置膜的掠入射衍射(GID)研究[17]

M. Fukuto 等人在 Brookhaven NSLS 线站上应用 GID 研究了 PBLG 在空气/水界面上浮置膜的相态结构。PBLG 的 $\pi$-$A$ 曲线见图 14-53(b)，从图可知，$\pi$-$A$ 等温线共分四区(Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ)，为了了解此四区中 PBLG 浮置膜的微观结构，进行了 SR-GID 测定，结果见图 14-53(a)。在Ⅰ区，测得 GID 单峰，对应 $d\approx13.6$ Å，此值是 PBLG 的 α-螺旋的间距，说明在此区 α-螺旋彼此平行排列，这些 α-螺旋彼此相聚形成许多“似海岛”结构，飘浮在水面上，此时水面并未被 PBLG 分子全部覆盖。在Ⅱ区，由单分子层形成的“似海岛”亚相已完全覆盖了水面，GID 测得 $d=12.6$ Å，此时垂直与螺旋轴方向测得的平均共面压缩性为 $8\times10^{2}\text{cm}\cdot\text{N}^{-1}$。在Ⅲ区，随 $\pi$ 压稍增，单分子 PBLG 膜层由液相的无规排列向二维晶相的有序排列变化，此时对应 $A$ 值大大减小，其所对应 $d$ 值亦略有下降，为～12.0 Å。在Ⅳ区，GID 测得两个峰，窄峰对应于 $d_1$～(12.0～12.6) Å，而宽峰对应于 $d_2$～(13.5～14.0) Å。从反射率测定指出，在此区出现了有致密性较差顶层的 PBLG 双层膜，即 α-螺旋在第Ⅲ区




(a) 在不同 $\pi$-$A$ 区测得的 PBLG 浮置膜的 $d_1$ 与 $d_2$-$A$ 图(阴影部分为实验点区)

(b) PBLG 在气/水界面浮置膜的 $\pi$-$A$ 曲线($A$ 为分子面积)

图 14-53　PBLG 的 $\pi$-$A$ 曲线及 SR-GID 测定结果

压缩过程中，部分单层分子被挤压成第二层，但此层排列的致密性不及第一层，因此出现了对应此层的 $d_2$ 宽峰，显见 $d_1$ 窄峰则来源于排序致密的第一层 PBLG(图 14-54)。

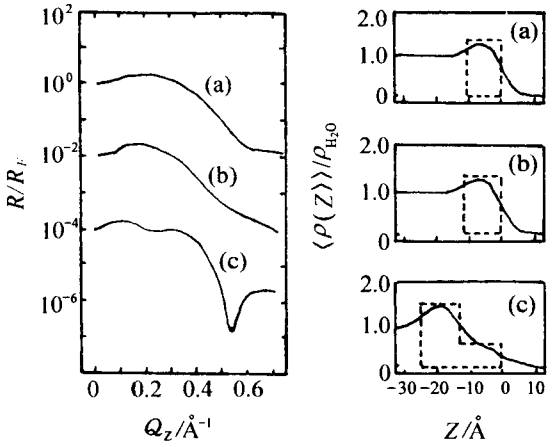
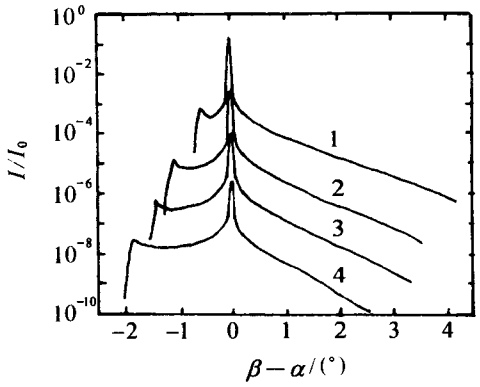
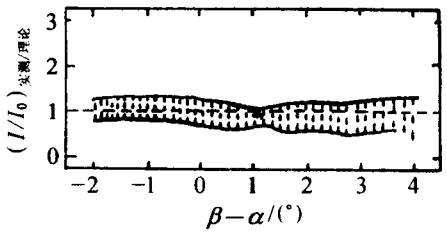



图 14-54 反射率 $R/R_F$-$Q_Z$ 曲线(左图)：(a) $\langle\pi\rangle = 4 \times 10^{-6}N \cdot cm^{-1}$，$A = 21.7Å^2$；(b) $\langle\pi\rangle = 9.3 \times 10^{-5}N \cdot cm^{-1}$，$A = 18.7Å^2$；(c) $\langle\pi\rangle = 1.16 \times 10^{-4}N \cdot cm^{-1}$，$A = 11.5A^2$。电子密度分布 $\langle\rho(z)\rangle/\rho_{H_2O}$-$z$ 曲线($z = 0$ 为液面)(右图)：(a)、(b)、(c)与左图条件对应

对 PBLG 的 LB 膜亦进行了非镜面热漫热散射测量，入射角为 $\alpha$，测量的散射角为 $\beta$，$\beta - \alpha \neq 0$ 即为非镜面散射方向。图 14-55 和图 14-56 分别为单层膜在 $\langle\pi\rangle = 7.8 \times 10^{-5}N \cdot cm^{-1}$ 和双层膜在 $\langle\pi\rangle = 8.8 \times 10^{-5}N \cdot cm^{-1}$ 的 $\beta$ 扫描图，从所得实测结果与理论比较可看出，单层膜两者符合得很好，而对双层膜来说，实测均比理论预计要高1.5～2.0倍，对此认为由于双层膜的第二层存在着微观不均一性，从而导致了热漫散射强度的提高。




(a) PBLG 单层膜在 $\langle\pi\rangle = 7.8 \times 10^{-5}N \cdot cm^{-1}$，$T = 23$ C 时热漫散射 $I/I_0$-$(\beta-\alpha)$ 曲线




(b) $I/I_0$ 实测与理论计算值之比

1. $\alpha = 0.7°$(× 1000) 2. $\alpha = 1.25°$(× 100)
3. $\alpha = 1.55°$(× 10) 4. $\alpha = 2.0°$

图 14-55 PBLG 的单层膜的 β 扫描

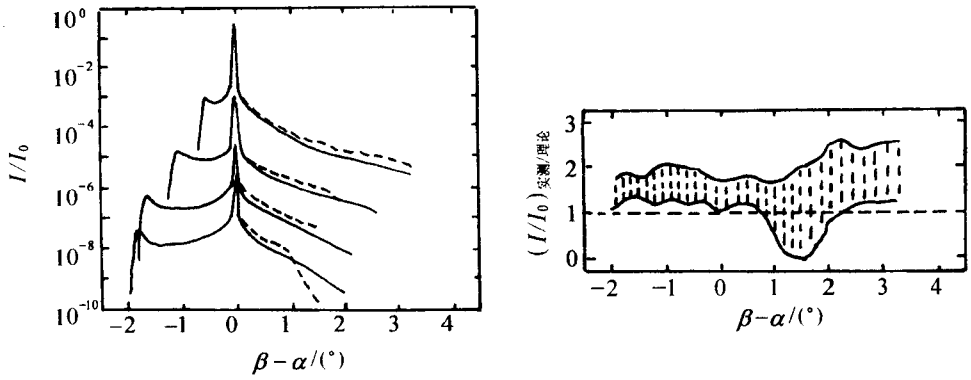



图 14-56　(a) PBLG 双层膜在 $\langle\pi\rangle = 8.8\times10^{-5}\mathrm{N\cdot cm^{-1}}$, $T = 23$ C 时热漫散射 $I/I_0$-($\beta$-$\alpha$)曲线：1. $\alpha = 0.7°$(× 1000)，2. $\alpha = 1.3°$(× 100)，3. $\alpha = 1.6°$(× 10)，4. $\alpha = 2.0°$(虚线为实测结果，实线为理论预计线)；(b) $I/I_0$ 实测与理论计算值之比

## 十七、软 X 射线光降解聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)机制的研究[18]

在高密集微型电路的加工过程中，应用 SR-软 X 射线来复制上述电路的印刷版是人们感兴趣的课题。因为 PMMA 具有极高的分辨率与合理的加工工艺，所以可被用作显微印刷中记录显微像的正光刻胶。然而，尽管 PMMA 作为光刻胶的工艺已被广泛研究，但关于它光化降解反应的机制仍不清楚。

N. Ueno 和 M. C. K. Tinone 等人在 PF-BL13C 线站上对此问题进行了探讨。他们发现 PMMA 薄膜的光子激发离子解吸效应与碳和氧的 K 吸收边光子能量($h\nu$)存在极大的相关性，尤其是从吸收谱得出 $CH_3^+$ 离子产率的光子能量相关性存在着极大的差别，这一差别指出在 PMMA 光降解反应中可对 $CH_3^+$ 的产生予以定位。因为在 PMMA 中存在着两种—$CH_3$ 基，一个连在主链上，另一个则形成酯，即连在侧链上，所以，仅考察 $CH_3^+$ 离子的总量是不能区别它们来自于主链上还是在侧链上。为此，作者研究了聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)三种聚合物的 $CH_3^+$ 离子在氧的近 K 吸收边的产率(PIY)及 PMMA 的总电荷产率(TEY)，它们随光子能量($h\nu$)变化的产率谱见图 14-57。从 PMMA 的 TEY 谱可知，谱中出现四个峰 $A$、$B$、$C$ 与 $D$。$A$ 峰被表征为 O 1s (C = O) → $\pi^*$ (C = O) 电子跃迁，$B$ 为 O 1s → (O—$CH_3$) → $\pi^*$ (C = O) 和 O 1s (C = O) → $\sigma^*$ (C—$OCH_3$) 电子跃迁，$C$ 为 O 1s (O—$CH_3$) → $\sigma^*$ (O—$CH_3$) 电子跃迁，而 $D$

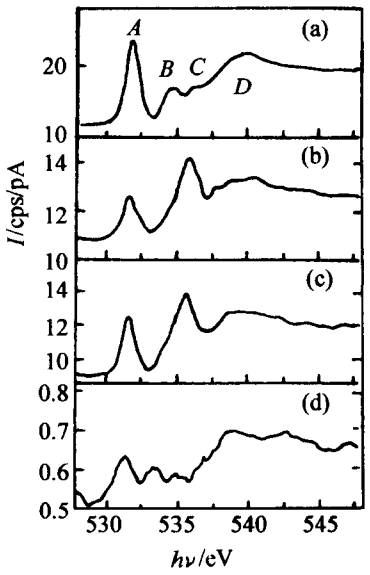
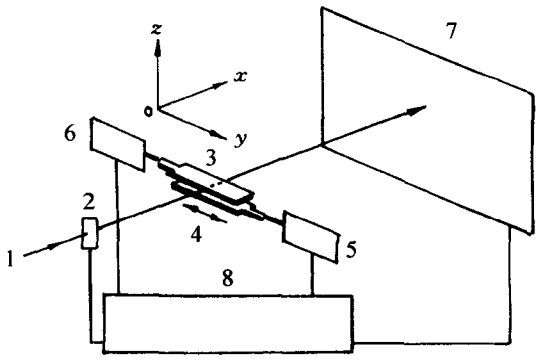



图 14-57　PMMA 的 TEY 谱(a)和 $CH_3^+$PIY 谱(b)，以及 PMA 的 $CH_3^+$PIY 谱(c)和 PMAA 的 $CH_3^+$PIY 谱(d)

则为 O 1s (O—$CH_3$) → σ* (C—$OCH_3$)。在 $CH_3^+$ 离子的 PIY 谱中，PMMA 与 PMA 在对应 C 峰处出现强峰，而 PMAA 则仅有一极弱的小峰。据此，可以认为 PMMA 在 $h\nu = 536eV$ 处产生的 $CH_3^+$ 是来之于侧链上的—$CH_3$ 基，即 TEY 谱中的主 *A* 峰 O 1s (O—$CH_3$) → σ* (O—$CH_3$) 中的—$CH_3$ 基光降解而产生的，从而对 PMMA 的光降解机制有了更深的了解。

## 十八、嵌段共聚物在振动切应变过程中的 TR-SAXS 研究[19]

在嵌段共聚物处于非平衡态或在剪切场的作用下，其体系的介观结构(mesoscopic structure)是令人颇感兴趣的研究课题，以往人们经常采用测定该体系稳态的平均结构，而实时地进行动态追踪仅在 SR 源上才能实现。K. Saijo 等人在 PF 的 SAXS 线站上利用 IP 检出器，实时地测量了苯乙烯与乙丙交替共聚物形成的嵌段共聚物(PS-co-PEP)在大振幅振荡剪切形变情况下的流变光学行为，目的是为了了解该共聚物介观结构与其宏观物性之间的联系。

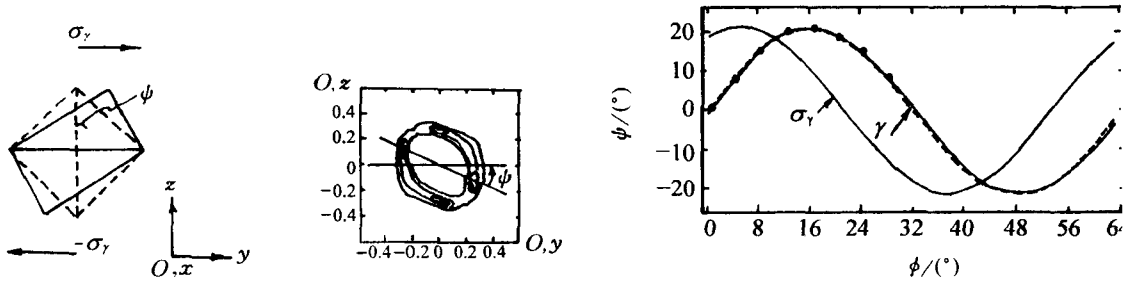



1. SR 源 2. 磁性快门 3. PS-co-PEP 试样及其传动器 4. 剪切方向 5，6. 振荡驱动器与接受器 7. 成像板 IP (400mm × 200mm) 8. 微机控制操作系统

图 14-58 TR-SAXE 实验配置图

PS-co-PEP 嵌段共聚物，其数均分子量 $M_n = 3.4 \times 10^4$，多分散性指数 $M_w/M_n = 1.3$，$M_w$ 为重均分子量，PS 部分占总体的体积分数为 0.103，并形成球形微畴分散在 PEP 连续相的基体之中。振荡剪切形变的振幅为 50%，频率为 0.0944rad · $s^{-1}$。实验配置见图 14-58。

结果指出，PS 的球形微畴是以体心立方晶格(bcc)进行堆砌，剪切形变则诱发(110)晶面作平行于 *O-xy* 平面的择优取向(见图 14-59)。图 14-59 所示为：(a)形变的 bcc 晶格；(b)在第 10 周时最大应变的 SAXS 图；(c)在半个周期中偏角 ψ 随相位的变化图。结果指出，在动态形变过程中，介观的微畴晶格形变与宏观应变是同相位的，但滞后于宏观的应力。




(a) bcc 晶格(虚线)形变(实线)示意图 (b) TR-SAXS(1 1 0)晶面的两点图，ψ 为晶格形变时的峰位偏角 (c) 应力-应变的 $\sigma_\gamma/\gamma$ 曲线以及 ψ-ϕ(相位)的变化图(图中的黑点●)

图 14-59 PS 的晶格，SAXS 及 ψ 的变化图

## 参 考 文 献


[1] Elias Hans-Georg. *Makromolekule, Struktur-Eigenschaften-Synthesen* Stoffe. Heidelberg: Hüthig & Wepf Verlag Basel, 1972

[2] Vignaud G, Grubel G, Gibaud A, et al. *ESRF Hightights*, 1994/1995,8

[3] Fan Z X, Buchner S, Hess W, et al. *J Chem Phys*, 1990, **92**(8):5099

[4] Berret J F, Roux D, Porte G, et al. *ESRF* 1994/1995,38

[5] Bulter M F, Donald A M, Bras W, et al. *Macromol*, 1995, **28**(19):6383

[6] Barham P J, Keller A Wills H H. J Polym Sci Part B: *Polym Phys*, 1989, **27**:1029

[7] Cheng S Z D, Zhang A, Barley J S, et al. *Macromol*, 1991, **24**:3937

[8] Huo P P, Cebe P, Capel M. J Polym Sci, Part B: *Polym Phys*, 1992, **30**:1459

[9] Kolnaar J W H, Keller A, Seifert S, et al. *Polymer*, 1995, **36**(20):3969

[10] Asono T, Dzeick-Pickuth A, Zachmann H G. *J Mat Sci*, 1989, **24**:1967

[11] Hirai T, Sadato H, Hirai M, et al. *Photon Factory Activity Report*, 1994,**12**:290

[12] Mahendrasinam A, Martin C, Fuller W, et al. *ESRF Highlights*, 1994/1995,39

[13] Saisho H Gohshi Y. *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, p. 353. Amsterdam: Elsevier Science,1996

[14] Yuguchi Y, Kamijo Y, Fujimoto K, et al. *Photon Factory Activity Report*, 1993, **11**:246

[15] Tran-Cong Q, Tamai T, Imagawa A, et al. *ibid*, 1993,**11**:251

[16] Ouchi Y, Mori I, Sei M et al. *ibid.*, 1993,**11**:256

[17] Fukuto M, Heilmann R K, Pershan P S, et al. In: Rothman E Z, Hasting J B, eds. *National Synchrotron Light Source Activity Report*. New York: BNL 1997,B-181

[18] Ueno N, Maruyawa J, Kamiya K, et al. *Photon Factory Activity Report*, 1994,259

[19] Saijo K, Seto T, Suehiro S, et al. *ibid*, 1994,307

# 第十五章　同步辐射在非晶态材料中的应用

马礼敦

人们应用的固体材料很大部分是结晶体，长期以来，讲到固体材料似乎就是结晶体。人们对结晶体已作了长期的、相当透彻的研究。对于结晶体的结构特点、结构与性能的关系有了比较好的了解。结晶体最重要的基本结构特点是具有长程有序，即具有一定结构的原子（或离子，或分子团）在三维空间的重复排布。近几十年，人们发现一些和晶体有相同化学组成，但不具有长程有序的固体，相对于晶体就被称为非晶体。这些非晶材料有与相同化学组成的晶体材料不同的性质，有些是晶体材料所不具备的，有些更优于晶体材料，如非晶金属合金的耐磨性和耐蚀性、磁学性质、电子性质等等。这些特性越来越多地被人们所利用，因而对这类非晶态材料的结构、结构与性能间的关系的研究自然成为人们关注的问题。但对它的研究似比晶态材料要困难，对它的认识和描述也不如对晶体来得深刻。强大的同步辐射的应用，出现了一些研究非晶态材料结构及性能的新技术，也提高了一些原有研究手段的能力，如 X 射线吸收精细结构、磁圆二色、磁散射、X 射线散射（包括大角散射和小角散射）、X 射线衍射及 X 射线显微镜等，使人们对非晶固态材料的研究得到了发展与深化。

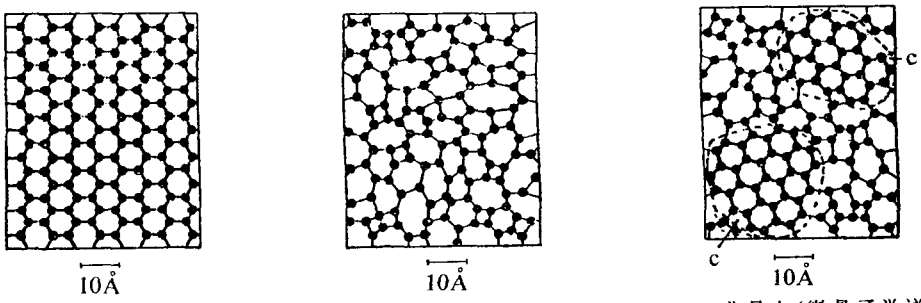
## 第一节　非晶态材料简介[1, 2]

非晶体（non-crystalline）的另一个名字是所谓的无定形体（amorphous），或许这是相对于晶体能自发长成规则多面体而它不能的区别来命名的；也有人把它叫做玻璃体（glass），这也许是因为玻璃是最被人们广泛使用的非晶固态材料。广义的非晶体除了非晶固体以外，还应包括熔体（液体）和溶液。

非晶体的基本结构特点是原子的排列不存在长程有序。是否在非晶态中就没有任何结构规律呢？并非如此，经长期研究，人们已明白非晶态中普遍存在着短程有序。所谓短程有序是指原子与其相邻原子间的结合或排列具有某种确定的规律，距离再远时就无规了。但在短程有序以外，有时也会存在中程或准长程有序现象。

非晶固态结构的理论和模型现在比较能被公认的有两种，无规密堆理论（模型）和无规网络理论（模型）。无规密堆模型认为材料是由半径相同的原子组成，原子间以金属键结合，故成无规密堆。这一模型主要用于金属合金玻璃，因为人们通常把金属合金玻璃看成为熔态金属的冻结状态。其最大空间利用率为 63.66%，比之晶态的 74.05%要小许多。基于此理论计算出来的金属合金玻璃的径向结构函数，与实测谱符合得较好。而无规网络模型主要适

用于那些以共价键结合的材料，如 Si、$SiO_2$ 等。在晶体硅（*c*-Si，化学式前加 *c*-表示为晶体）中，硅原子以共价键与四个位于以其为中心的四面体顶角上的相邻硅原子结合，其键长为 2.347 Å，两个相邻键间的夹角为 109°28′。在非晶硅（*a*-Si，化学式前加 *a*-表示为非晶体）中，硅的近程结构与 *c*-Si 中一样，每个 Si 原子的四周存在着以共价键结合的硅四面体，其键长及配位数与晶态很接近，变化不大，但键角并不固定，有较大的变化范围，不再存在长程有序。对于非晶氧化硅（*a*-$SiO_2$），其结构可以想象为在上述 *a*-Si 结构中在每两个硅原子之间插入一个氧原子，则一个硅原子周围有四个氧原子，而一个氧原子仅和两个硅原子成键。与晶体氧化硅（*c*-$SiO_2$）相比，其中 Si—O 键长和键数（4）或 O—Si 键长与键数（2）是相同的，但 O—Si—O 和 Si—O—Si 键角却可变化，这样，在 *a*-$SiO_2$ 中不像 *c*-$SiO_2$ 那样总形成 6 元的硅环，在其中可以出现 5 元或 7 元硅环，见图 15-1(a)和(b)。在这类由两种不同元素构成的非晶材料中，不同种元素趋于结合，而同类元素间要分开，不直接结合，这种倾向称为化学短程有序，无规网络模型在解释非晶半导体、非晶氧化物玻璃、氟化物玻璃中均是成功的。




(a) 结晶　(b) 非晶态(不规则网络结构学说)　(c) 非晶态(微晶子学说)

图 15-1　二维晶态、非晶态及微晶结构示意图

在描述非晶体材料的模型中，曾经有过一种微晶模型。认为非晶态是由极小（约几十至几百埃）的晶粒堆砌成的（图 15-1(c)）。这样，非晶材料是不均匀的，是由微晶区与非晶区构成。但是，X 射线大角度散射、高分辨电子显微镜等技术都不能在氧化物玻璃、金属半导体及其他一些非晶材料中找到这种不均匀性。因而，这种模型现在已被人们所摒弃。但是近年来人们发现和使用了一些新型材料，如纳米材料、复相催化剂等。纳米材料是由纳米晶粒堆砌构成的，晶粒间是非晶无序区，这种晶间区甚至连短程有序都没有。若纳米晶粒大小只有几个纳米，则晶间区的体积可达总体积的 50%左右，则材料的整体性能就与晶态的性能有很大不同，这种差别是由非晶区造成的，研究这种非晶区的结构与性能是正确制造和利用纳米材料的基础。复相催化剂是将某种活性金属高分散在某种载体（如晶态 $Al_2O_3$ 或非晶硅胶等）上，可以是载体的外表面，也可以是多孔载体的内表面上，甚至可能取代载体中的某些原子。催化剂的催化性能主要是由这些高分散金属原子、离子或原子团簇决定的，这些物种一般不形成晶体。研究这些高分散金属的结构，包括它们与载体的相互作用，正是提高催化剂性能和设计制作新型催化剂的基础。这两类物质从整体来看不是非晶体，它们是非晶区和晶区的混合，但人们利用的性质主要是由非晶区决定的，因此研究这些非晶区的结构、性质也是很重要的。由于催化剂有另章叙述，故不在此章讨论高分散体系了。多数的高聚物也是晶区与非晶区共存的体系，高聚物的分子很大很长，常常其中一部分或若干部分规则排列成长程有序的小晶区，而其他部分还是无序堆积，由于高聚物也另有章节介绍，这里也就不重复

叙述了。

## 第二节 研究非晶态的实验方法[3, 4]

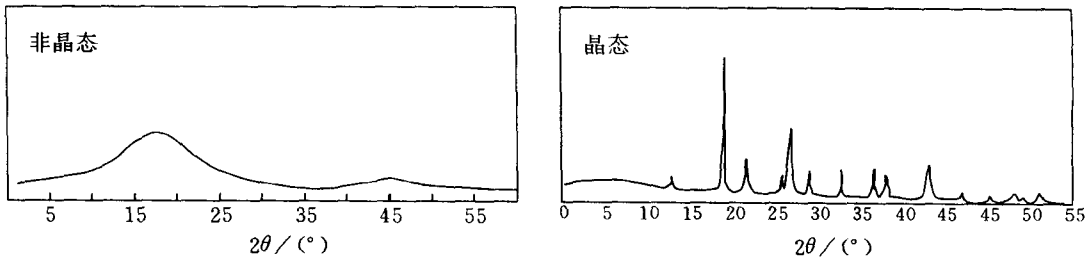
用来研究非晶态材料结构的实验方法有许多，可大致分为下面几类。

### 一、X 射线分析技术

1. X 射线散射技术

由于非晶态中没有长程有序，因而不会出现长程相干，故得不到衍射图，只能得到散射图。衍射图和散射图的比较见图 15-2。用得最多的 X 射线散射有大角度 X 射线散射(WAXS)和小角度 X 射线散射(SAXS)两种。

大角度散射可以用通常的粉末衍射仪进行实验，实验方法与粉末衍射完全一样。但所得图谱与晶体的粉末衍射谱不同，没有许多狭窄、明锐的衍射峰，只有很少几个与近程结构有关的很宽的弥散峰(见图 15-2)。将大角散射谱作傅里叶变换可以得出双体分布函数，原子分布函数，简约径向分布函数及径向分布函数(RDF)等。所谓径向分布函数是一个原子周围的平均原子数目随距离的变化情况。RDF 是该物体内所有原子周围原子分布情况的平均值，是一个统计值，是一个说明非晶态材料中原子分布情况的重要参量。如果材料是由不同的元素构成的，则从偏径向分布函数可以得出不同元素周围原子的分布情况。




(a) 非晶态散射谱　　(b) 晶态粉末衍射图

图 15-2 非晶态散射谱和晶态粉末谱的比较

小角度散射是在散射角小于 1°时的散射状况，由于 $\theta$ 角很小，实验测量较难，一般不能用常规粉末衍射仪，要用专门的小角度散射仪。小角度散射与样品中的密度涨落有关，因而它在测定材料的颗粒大小上特别有用。用小角度散射可测的颗粒大小约为纳米数量级。

散射技术还可有漫散射、拉曼散射等技术，详见第四章。

使用高能硬 X 射线(60～300keV)来研究无序系统较用常规 X 射线(8～20keV)更好。在高能区，X 射线吸收截面与散射截面之比与在低能区不同。在低能区，吸收截面大于散射截面，而在高能区，倒过来，散射截面大于吸收截面，因而与中子散射的情况一样，有利于散射实验。也与中子散射一样，可用来测定偏结构因子。同时，其他如样品池、炉子、压力池等

部件造成的散射也变得不重要了。硬X射线的另一特点是散射角小。光谱的高$Q(1/d^2)$部分只和康普顿散射及多重散射有关，可利用这部分光谱精确测定线性偏振度及多重散射的比值。用一个面探测器，如CCD或影像板，就几乎可把所有要收集的$Q$值的衍射数据都收集到。收集的数据多，截尾效应就小，得到较好的正空间分辨率。较小的散射角也使偏振校正变得很小。再则，如使用能量敏感的探测器，则各种荧光散射都可除去，从而提高了图谱的信噪比。使用高能X射线做衍射的好处是很多的。1983年，Egelstaff首次提出使用高能X射线进行衍射的建议。但由于当时要得到高能X射线还很困难，难以实现。近年来，高能扭摆器的发展使用，在同步辐射装置上得到高能X射线已不是一种困难的事，它的应用正在逐渐发展。

2. X射线衍射(XRD)

非晶态中是不存在长程有序的，X射线衍射有什么用呢？非晶态中虽不存在三维的长程有序，但可能存在着准长程有序或微小的局域有序，如准层状结构是一维的准长程有序。非晶态是一种亚稳态，它的能量高于晶态，因此在一定条件下它会向晶态转化，这种晶化过程是必需要用X射线衍射监测和研究的。

3. X射线吸收精细结构(XAFS)

XAFS是一种测量吸收原子周围的近邻结构的极好方法。EXAFS是用来测定原子排布的，而XANES除可测原子排布外，还可测电子结构。

它所得结果比大角度散射所得的结果似更确定和细致一些，故自20世纪70年代中它问世以来，逐渐取代大角度散射，成为研究非晶态材料原子结构的重要方法。由于非晶态中存在着高无序，在EXAFS数据处理公式中表示无序的分布函数就与常规的不同，要选用特殊的对分布函数。

## 二、各种显微镜

在现代的结构分析中最常用的显微技术是电子显微镜，电子显微镜有透射电镜(TEM)和扫描电镜两种不同的类型。

现代的高分辨透射电镜的分辨率已可达到0.1～0.2nm，也就是可以观察到原子像，可以直接观察原子的配位与结合情况，尚可用来研究非晶体材料的微观不均匀性及相分离过程等，是一种研究结构的极有力的武器。它非常直观，但是，得到的是平面投影图像，不是空间的立体图。在使用透射电子显微镜时样品必须做得很薄，几个纳米数量级，制样是颇为困难的。透射电子显微镜可以把电子束聚得很小，达纳米数量级，因此可以作微区分析，作微区元素分析或微区电子衍射等。

扫描电镜是将电子束聚焦到0.01μm，在样品表面扫描，利用激发出的电子成像来观察样品的。它的分辨率没有TEM高，要差一个数量级。但是，它可以用块状样品，而且有立体感。如果在电子显微镜上配以能谱仪，则可以作元素分析及制作元素分布图等。

现在的同步辐射可以提供高亮度的、偏振的、甚至近于平行的相干X射线，发展了各种X射线显微镜，大大增强了显微技术的应用领域及研究深度。利用波长可调，可达到最好反差的图像。如果利用元素的吸收对化学态灵敏的特性，则可得高反差的元素或化学态图。它还对吸附分子的取向灵敏。由于高通量可使测量时间短、信噪比高。

各种可见光显微镜也是可用的。

### 三、各种能谱和光谱技术

光电子能谱测量的是样品在被光(紫外光或 X 射线)照射后激发出的光电子的能量,并从此测出这些光电子原来的轨道的能量。由于电子轨道的能量是受到相邻配位原子的影响的,因而从此可研究其周围配位原子的种类、数量、键强、有效电荷等结构参数。

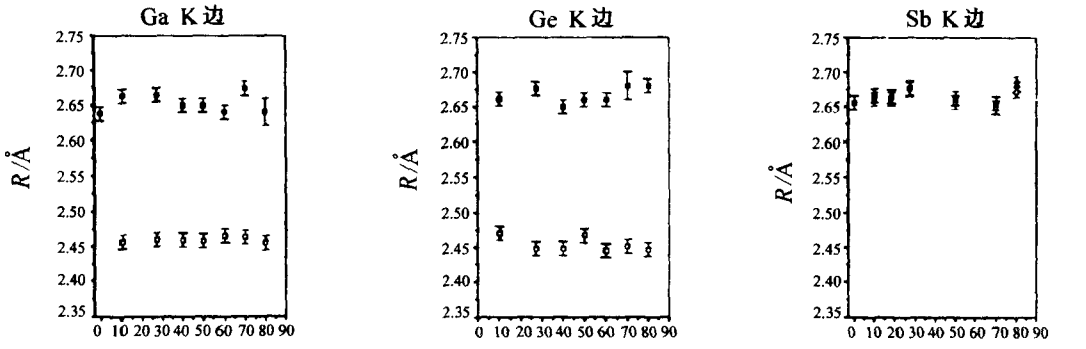
光谱的种类很多,如紫外、可见光谱、红外光谱、拉曼散射光谱等。这些光谱上谱线的位置、强度均是与结构有关的。通过这些光谱的测量和比较,都可推得有关的各种结构信息。

其他如光散射、穆斯堡尔谱、正电子湮没、热分析等各种结构分析技术也都有应用的。

## 第三节 同步辐射应用举例

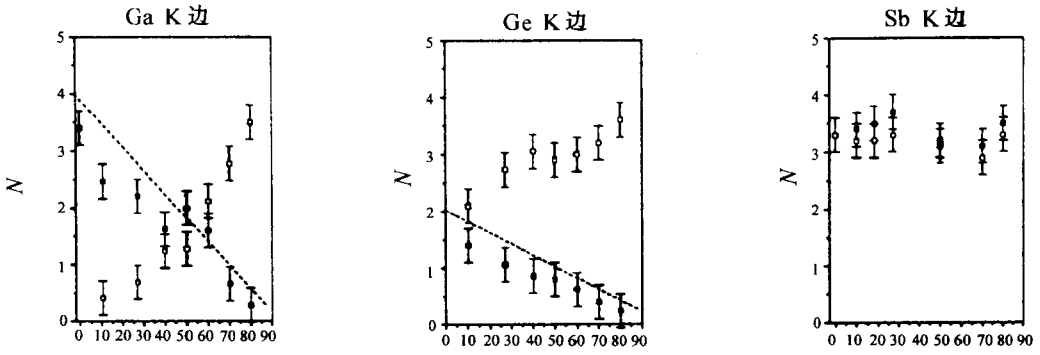
### 一、金属玻璃结构的研究

A. Sapelkin 等[5]曾用 EXAFS 和中子衍射研究过块状非晶合金$(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$的结构,加入 Ge 的量($x$)与结构的关系。图 15-3 中是由 EXAFS 测得的原子间距 $R$ 与 $x$ 的关系图。看得出 $x$ 的变化对 $R$ 基本没有影响,图 15-4 是测得的配位数与 $x$ 的关系。从图 15-4(a)和(b)看出,Ge 的取代增加,Ge(或 Ga)的配位数是逐步增加的,伴随的是 Sb 的配位数相应下降。其中的虚线代表的是从理论算出的 Ge 随意取代 Ga 和 Sb 时 Sb 配位数变化的曲线。在 $x$ 小于 30%～40%的范围内,实验点在直线以下,这说明 Sb 的实际被取代量比随机取代值要大,说明 Ge 更倾向于取代 Sb 而不是取代 Ga。在高 $x$ 值,实验值与虚线基本相符,说明倾向于生成随机取代的均匀固溶体。为什么在 $x$ 较小时 Ge 会倾向于取代 Sb 呢?对此的解释




(a) Ga K 边(实心点表示 $R_{Ga\text{-}Sb}$,空心点表示 $R_{Ga\text{-}Ge}$)　(b) Ge K 边(实心点表示 $R_{Ge\text{-}Sb}$,空心点表示 $R_{Ge\text{-}Ga}$)　(c) Sb K 边(实心点表示 $R_{Sb\text{-}Ge(Ga)}$,空心点表示 $R_{Sb\text{-}Ga}$)

图 15-3　非晶$(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$中各种原子间距随 $x$ 的变化曲线




(a) Ga K 边(实心点表示 $N_{Ga\text{-}Sb}$，空心点表示 $N_{Ga\text{-}Ge}$)　(b) Ge K 边(实心点表示 $N_{Ge\text{-}Sb}$，空心点表示 $N_{Ge\text{-}Ga}$)　(c) Sb K 边(实心点表示 $N_{Sb\text{-}Ge(Ga)}$，空心点表示 $N_{Sb\text{-}Ga}$)

图 15-4　非晶$(GaSb)_{1-x}Ge_{2x}$中各种配位数随 $x$ 的变化曲线

是：非晶合金在制备过程中曾引入大的应力，Ge 和 Ga 很接近，在 Ge 取代 Sb 时会变成更为均匀的非晶固溶体。应力得到释放，结构变得更稳定。从图 15-4 还可看到，不论哪一种原子，其近邻配位数的总和均接近 4，这说明此非晶合金(不论 $x$ 的大小)的结构是与 c-GaSb 或 c-Ge 相近，均为四面体配位。

Ti-Al 合金在航天工业中是一种可能的重要材料，因为它具有高熔点、低密度、高强度、抗蠕变力等特性。但是，它不能用通常的冶金技术制造。近年来，人们正积极研究用机械合金化(MA)方法来制造 Ti-Al 合金。Gerasimov 等用 MA 法制得了 $Ti_{1-x}Al_x(x = 0.5)$，为 hcp 的 α 相。Park 等发现，如果改变研磨条件，在 $x = 0.5$ 时，可得 $\alpha_2$ 和 γ 相的混合物或非晶相。而 Burgio 等却在 $x = 0.2 \sim 0.5$ 范围内得到了非晶合金。Cui'e Wen 等[6]在 $x$ 的更大范围内研究了机械合金化非晶的生成并探讨了可能的机理。他们用低能 MA 法制备了 $x =$ 0.1、0.5 及 0.75 的三个样品、用 EXAFS(用 BSRF 4W1B 光束线收集数据)及 XRD(用 PW-1800 X 射线衍射仪)作了结构研究。图 15-5 中列出了各样品的 Ti K 边 EXAFS 径向结构函数及 XRD 图。从图 15-5(b)可看出，对 $x = 0.1$ 及 $x = 0.5$，样品主要是非晶态，但不纯，混有少量 hcp 的 Ti(Al)固溶体。而对 $x = 0.75$ 却是单一的 Al(Ti)固溶体，不存在非晶态。从图 15-5(a)及进一步的拟合结果可知 $x = 0.1$，0.5 两样品中 Ti 的环境是相近的，但与 $x = 0.75$ 的不同，与 XRD 结果相符。作者从此推论出合金化的机理是 Al 原子渗入具有各种缺陷的高应变的 Ti 的粒子而结合并使 Ti 粒子破碎。研磨条件对产物的物种有影响。如用高能研磨，则会因过热而使非晶体晶化，得不到好的非晶材料。

非晶金属玻璃的结构性能不仅与相同组分的金属不同，且与制备条件有关。马礼敦等[7]研究过超细非晶 $Ni_2B$ 的结构与制备条件的关系及其热稳定性。用三种条件制备样品：①溶剂是无水乙醇，反应温度为 25℃；②溶剂为水，反应温度 25℃；③溶剂为无水乙醇，反应温度 2℃。三个样品的 EXAFS 的 FT 图示于图 15-6。由此滤波拟合所得的结构参数列于表15-1。在图 15-6 上只有一个配位峰，说明只有短程有序，是非晶态。比较不同 $R$ 时的 $\sigma$，可见 $R$ 越大 $\sigma$ 也越大，这也说明只存在短程有序。三个样品的 $R_{Ni\text{-}B}$，$R_{(Ni\text{-}Ni)1}$及 $R_{(Ni\text{-}Ni)2}$均是分别相同的。三者的 $R_{Ni\text{-}B}$均比相应的原子半径之和来得小，说明其间存在着强相互作用，Ni-B 形成一原子簇。$R_{(Ni\text{-}Ni)2}$较大，有可能是 Ni-B 原子簇中的第二 Ni-Ni 间距，但此值也与金属镍中的

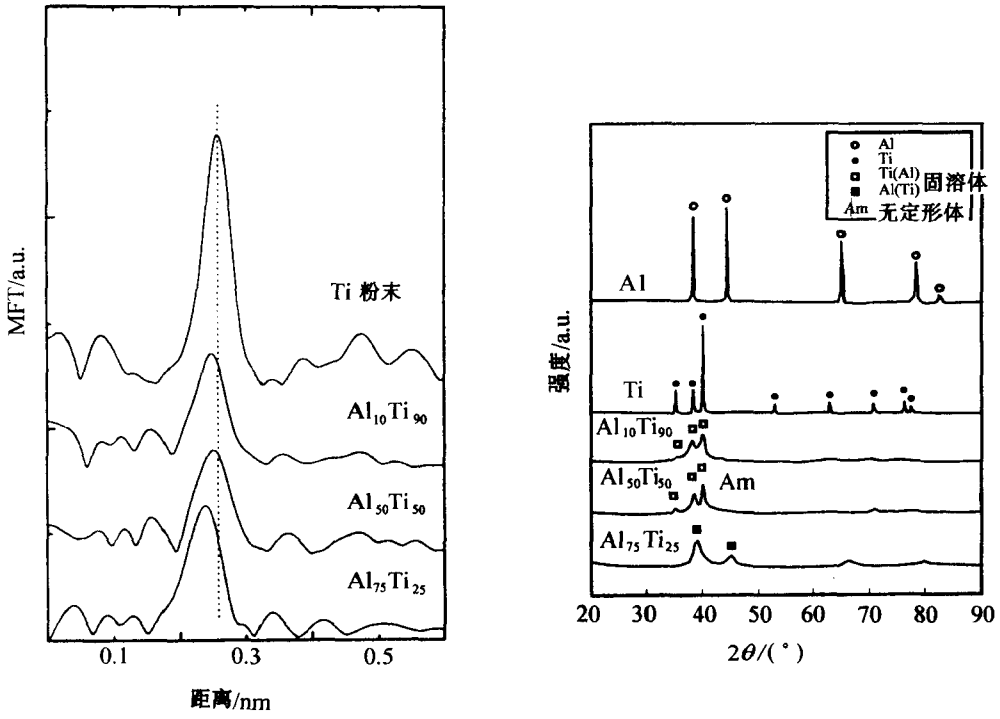



图 15-5 机械合金化 Ti-Al 合金的 Ti K 边的 FT 图(a)和 XRD 图(b)

Ni-Ni 间距相近,有可能存在超细镍晶粒。整个合金是由 Ni-B 原子簇与镍晶粒混合而成。三个样品中的三种 $R$ 均相同,说明制备条件对原子间的相互作用没有影响。但相应的配位数却很不相同,说明原子簇的大小是受到制备条件的影响的。在(1)号样品的 DSC 图上有三

**表 15-1 从拟合图 15-6 得到的结构参数**

| | $R$/nm | CN | $\sigma$/nm$^{-1}$ | $\Delta E_0$/eV |
|---|---|---|---|---|
| 样品 | | (1) | | |
| Ni-B | 0.208(2) | 2.1(3) | 0.003(1) | −0.6(2) |
| Ni-Ni | 0.218(4) | 1.5(3) | 0.008(1) | −0.6(2) |
| Ni-Ni | 0.252(4) | 1.0(2) | 0.013(2) | −0.6(2) |
| 样品 | | (2) | | |
| Ni-B | 0.208(3) | 4.0(4) | 0.004(1) | −3.0(3) |
| Ni-Ni | 0.217(3) | 1.8(3) | 0.008(1) | −3.0(3) |
| Ni-Ni | 0.251(5) | 1.6(3) | 0.012(3) | −3.0(3) |
| 样品 | | (3) | | |
| Ni-B | 0.208(2) | 4.0(4) | 0.007(1) | −4.2(2) |
| Ni-Ni | 0.218(3) | 0.7(2) | 0.008(2) | −4.2(2) |
| Ni-Ni | 0.254(4) | 3.8(5) | 0.011(2) | −4.2(2) |

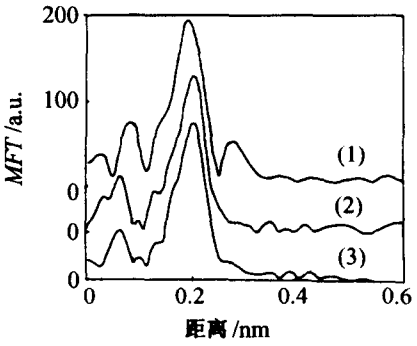
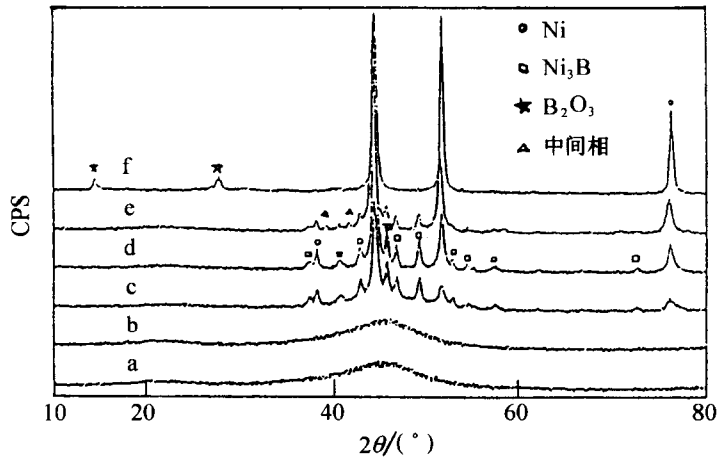



图 15-6 三个非晶 $Ni_2B$ 样品的 Ni K 边 EXAFS 的 FT 图

个放热峰，位于 144℃，235℃，341℃，说明非晶超细 $Ni_2B$ 合金只在 140℃以下稳定。图15-7是在加热不同阶段的 XRD 图。从这些图分析得出，在 160℃，样品转变为 Ni 和 $Ni_3B$。温度达 350℃，$Ni_3B$ 有减少，同时出现一个新的中间相。达到 500℃，$Ni_3B$ 与中间相均消失，只留下晶态镍，有部分 B 转化为 $B_2O_3$。

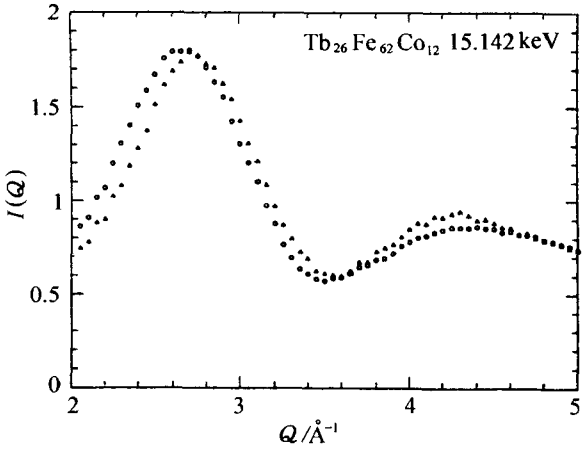



a. 25℃　b. 100℃　c. 160℃　d. 250℃　e. 350℃　f. 500℃

图 15-7　(1)号样在加热不同阶段的 XRD 图

非晶态材料由于不存在长程有序，是一类均匀的各向同性材料。20 世纪 70 年代初，人们奇怪地发现，用溅射法制造的由稀土元素和过渡元素组成的非晶薄膜，在垂直于膜的方向上存在着显著的各向异性，表现在大的 Kerr 转动及高的磁化强度上。以后，随着信息技术的发展，此类材料成为重要的磁光记录介质。在 80 年代后期，对此种材料的各向异性的结构根源进行了广泛的研究，提出了许多种理论解释，如原子对有序理论、键取向各向异性理论、偶极效应等等，但没有强有力的实验证明。90 年代初出现了使用同步辐射进行研究的报道。但使用不同方法所得结论似仍难统一。第一个报告是 1991 年 X. Yan 等[8]给出的。研究对象是 $Tb_{26}Fe_{62}Co_{12}$ 溅射薄膜，他们用了掠入射 X 射线散射技术，在薄膜平面内和垂直于平面两个方向测量散射强度 $I(Q)$，$Q$ 为散射矢量。图 15-8 中画出的是所得结果中最前两个干涉峰的图。可看出由两个不同方向所得散射峰的位置并不相同，而且两个峰的移动方向是相反的。散射曲线上峰的位置是与原子间的距离有关的，峰位移动说明键距有变化，他们认为这种键距的变化是因溅射过程中的应变造成的。溅射上去的原子，在能量较高时，有部分会嵌入原有原子层中，对原子排列发生挤压，造成平面内的横向应变，使平面内键长缩短，而在与膜面垂直的方向键长伸长。他们还作了理论模拟，认为他们的结果能与键取向各向异性的理论相符合。这种键的取向各向异性是一种纯的结构各向异性，并不包括化学短程有序。但 V. G. Harris 等[9]在用 EXAFS 研究 Tb-Fe 薄膜后得出了不同的结论。他们在 NSLS 的 X23B 实验站上，用偏振同步辐射以垂直于薄膜表面及与表面近平行(8°～10°)的两种方式入射，前者主要探测与表面垂直方向上的近邻结构，而后者主要探测与表面平行方向上的近邻结构，测了 $Tb_{0.26}Fe_{0.74}$ 的 Fe 的 K 边及 Tb 的 $L_{III}$ 边，所得结构数据列入表 15-2。它们得到三层近邻结构，从 $CN^{//}$、$CN^{\perp}$ 等几种配位数可以看出，Fe-Fe 和 Tb-Tb 配位在平面中多于在垂直方向的，而 Fe-Tb 或 Tb-Fe 则是垂直方向的配位数大于平面内的。说明这两类配位存在着择

优取向现象。这种类型的各向异性是包括短程有序的，成为对有序各向异性。这与 YAN 等的结果是不同的。




▲ 散射矢量 Q 在平面内 ● Q 在平面外

图 15-8 $Tb_{26}Fe_{62}Co_{12}$的薄膜的 X 射线散射图

**表 15-2 从 EXAFS 得到的 Tb-Fe 薄膜的结构数据**

| | $r$/Å | $\Delta\sigma^2_{300K}$ | $CN^{//}$ | $CN^{\perp}$ | $CN^{//}$-$CN^{\perp}$ | $CN^{//-\perp}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe-Fe | 2.46±0.005 | 0.006±0.0004 | 4.94±0.09 | 4.4±0.15 | 0.54 | 1.44 |
| Fe-Fe | 2.64±0.01 | 0.001±0.0004 | 1.5±0.16 | 1.57±0.15 | −0.07 | −0.54 |
| Fe-Tb | 3.00±0.02 | 0.013±0.002 | 1.35±0.25 | 1.85±0.25 | −0.55 | −1.06 |
| Tb-Fe | 2.84±0.005 | 0.012±0.0007 | 4.46±0.18 | 4.27±0.15 | 0.19 | 1.06 |
| Tb-Fe | 3.04±0.01 | 0.010±0.001 | 2.60±0.16 | 3.4±0.18 | −0.80 | −2.3 |
| Tb-Tb | 3.5±0.06 | 0.03±0.015 | 3.5±1 | 2.5±1 | 1 | 1.6 |

## 二、氧化物玻璃结构及结构与功能关系的研究

对掺杂和不掺杂堇青石玻璃混浊晶化现象已有过许多研究。一般认为玻璃的混浊实际上是发生了晶化，掺杂原子是晶化过程中形成晶核的地方。M. Oversluizen 等[10]曾用 SAXS 及 WAXS 同时在位测定技术研究退火条件对掺 Cr 堇青石玻璃晶化过程的影响。样品厚约 170μm，放在一可加湿加压的样品池中。SAXS 用一扇形探测器，测量范围 $Q$ 从 0.01 $Å^{-1}$至 0.02 $Å^{-1}$；WAXS 用广角位敏探测器作同时记录，$2\theta$ 范围从 5°至 65°。样品先在 875℃加热 4h，然后升到 920℃保温 12.5h。另一样品是升温到更高的 1040℃，保温 4h。从保温开始每隔 5min(920℃)或 2.5min(1040℃)作一次 SAXS 及 WAXS 的同时测量。所得实验谱见图 15-9 及图 15-10。从图 15-9(a)看出，SAXS 只有一个峰，随着保温时间的延长逐渐增高。但在图 15-10(a)中，此峰升高很快，约 20min，以后就基本不变了。在 920℃的 WAXS 谱上，玻璃的峰相当高。大约在保温 6min 后开始出现尖晶石($MgAl_2O_4$)的衍射峰Sp(3 1 1)，Sp(4 0 0)，但没有其他的衍射峰。在整个过程中玻璃的峰变化不大。而在 1040℃的 WAXS 谱上，要在

保温 10min 左右才出现结晶峰，除尖晶石的衍射峰外，几乎同时还出现一种叫 staffed 石英（$Mg_xAl_{2x}Si_{1-x}O_{2(1+x)}$）的晶体衍射峰 Sq(0 1 1)。随着保温时间延长，玻璃的散射峰慢慢变小，尖晶石衍射峰的强度逐渐增加，而 S-石英的衍射峰也增加，但较快就变化不大了。大家知道 SXAS 是因电子密度涨落形成的。已经知道，堇青石玻璃的电子密度比尖晶石的电子密度要小许多，但与 S-石英的密度相近，因而 SXAS 峰的强度主要是由尖晶石晶体造成的，与 S-石英关系不大。从图 15-9(a)看，尖晶石很早就有生成，但在图 15-9(b)中却检不出尖晶石，这是因为开始形成的尖晶石很小，这样小的晶粒会使衍射线宽化达几度，因而溶化在本底中，无法检出，只有长到一定大小才能检出。应用纪尼叶公式可从 SXAS 计算出散射粒子的平均半径 $R_g$，对 920℃，$R_g$是不断增大的，从 0.8nm 增到 21nm，而对 1040℃，在先 20min 内，颗粒迅速从 2.3nm 长大到 3.4nm，以后又变小，这是因为在晶粒长大到一定程度后，部分晶粒的再长大是以其他晶粒变小为代价的，故平均值变小了。它们的研究还得出晶粒有从较粗糙的表面变成光滑的表面的自发过程。他们还认为图 15-9(b)中在 Q = 0.022 处的小峰是粒子间散射造成的，可推出生成一些 Cr 的团簇。

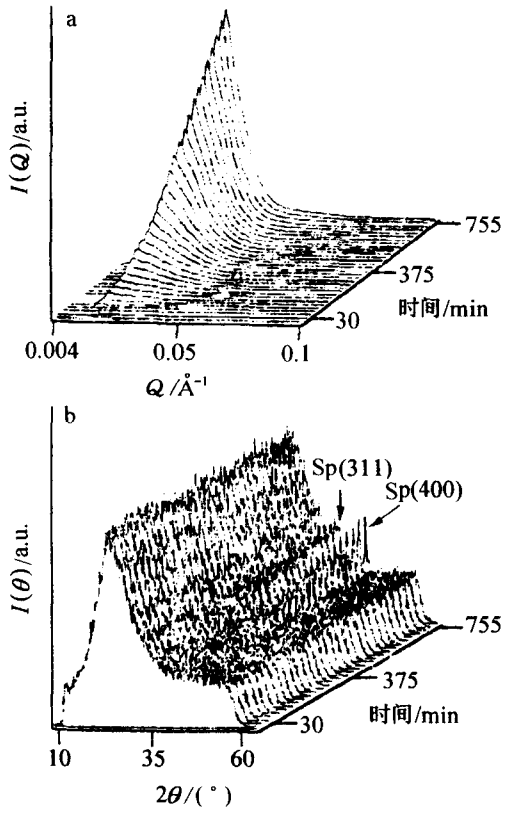



图 15-9　在 920℃保温 12.5h 的掺 Cr 堇青石玻璃升温过程中的 SAXS 图(a)和 WAXS 图(b)

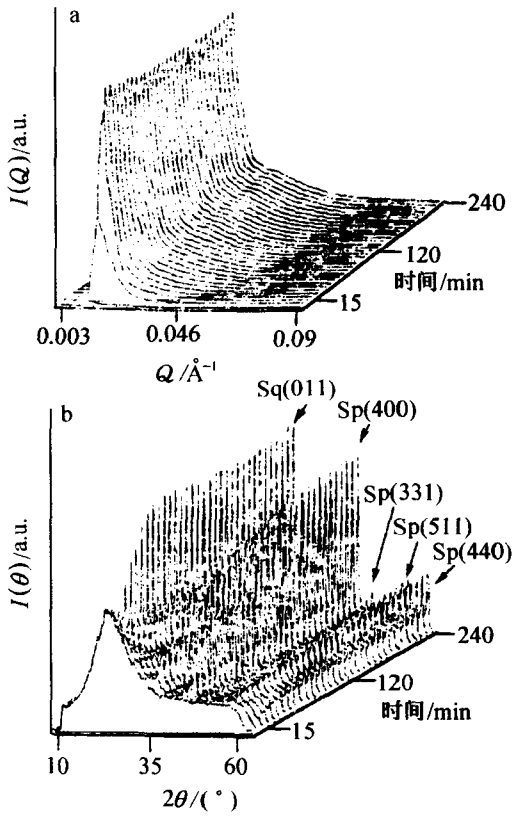
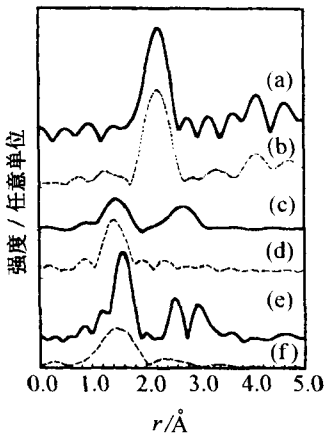



图 15-10　在 1040℃保温 4h 的掺 Cr 堇青石玻璃升温过程中的 SAXS 图(a)和 WAXS 图(b)

在硅酸盐玻璃中掺入某些金属离子，由于这些离子对光的吸收会使玻璃带上颜色。改变这些掺杂离子的微结构，如它们的价态或大小，就可以改变玻璃的颜色，因而研究这些金属离子的微结构与颜色的关系成为很有实用价值的课题。




(a) 金属铜
(b) 红色镶嵌玻璃
(c) $Cu_2O$
(d) 绿色镶嵌玻璃
(e) CuO
(f) 埃及的绿色玻璃

图 15-11 有色镶嵌玻璃的 Cu K 边 EXAFS 的 FT 图

I. Nakai 等[11]曾用 EXAFS 研究过古代玻璃中的颜色。镶嵌玻璃来自建于 537 年的、在伊斯坦布尔的一个拱顶。由于颜色的来源是铜离子，故他们收集了各种颜色玻璃与一些标样(Cu，$Cu_2O$，CuO)及参比物(埃及的绿色玻璃)的 Cu K 边吸收谱。吸收谱的 FT 图列于图 15-11。红色玻璃的谱与金属铜的谱很相象。可见，红色是来自金属铜的粒子。绿色玻璃的谱与 $Cu_2O$ 的极相像，但 $Cu^+$ 的电子结构是 $d_{10}$，是不会发绿色的。从对比的埃及绿色玻璃知绿色是由 $Cu^{2+}$ 造成，而被研究的绿色玻璃中无 $Cu^{2+}$，则应有另外的发色离子。他们还发现 $Cu^{2+}$ 同是蓝色镶嵌玻璃和埃及蓝色玻璃的发色源。

A. Demourgues 等[12]用 XAFS 研究过硅酸盐玻璃中半导体 CdSe 量子点的微结构与玻璃发色性能的关系。玻璃的基本组成为(重量百分比)：$SiO_2$～50%，$K_2O$～20%，ZnO ～20%，$B_2O_3$～5%，掺加的发色杂质为 CdO～1.5%，CdS～1.5%，$Na_2SeO_3$～1%。图 15-12 为刚制备的玻璃，它在 600℃，48h 退火后的样品及 650℃退火 96h 后的样品的 Cd K 边的 FT 图。通过拟合发现图 15-12 中的主峰是 Cd-O 及 Cd-Se 两种配位的叠加，$r_{Cd\text{-}O} = 2.25$ Å，$r_{Cd\text{-}Se} = 2.60$ Å，说明 Cd 与 Se 发生了关系，生成了量子点。随着退火时间的增加，这两种配位的配位数 $N$ 发生变化，$N_O$ 减少，而 $N_{Se}$ 增加，说明随着退火的深入，CdSe 半导体量子点在发展，Cd 的 O 近邻逐渐被 Se 所取代。可以算出 Cd 在半导体中的比例，在退火达到 96h 的样品中，还出现了 Cd—Cd 键，进一步证实生成了 Cd-Se 簇，且在长大。在硒 K 边的 FT 图上除存在 Se—Cd 键外还发现了更短的 Se—Se 键。在半导体 CdSe 中是不存在 Se—Se 键的，说明存在着另一种含 2 配位硒的相。随着配位时间的增加，此相迅速减少，而 Se-Cd 配位增加说明 CdSe 正是从这里发生的，正是 CdSe 的成核中心。测量不同退火时间样品的光吸收，发现随着退火时间的增加，吸收峰会变宽并发生红移，这与 CdSe 量子点的长大相对应，正是预期的结果。

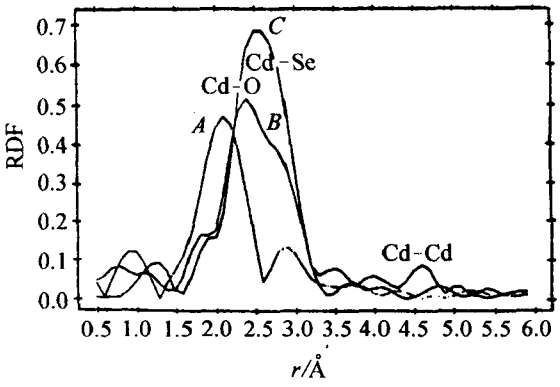



图 15-12 $A$：刚制备的玻璃，$B$：在 600℃退火 48h 后的样品，$C$：在 650℃退火 < 6h 后的样品的 Cd K 边 EXAFS 的 FT 图

在无机氧化物玻璃中掺入纳米金属团簇，在可见光范围内可大大增强玻璃的与光强度有关的折射指数 $n_2$ 达大致 7 个数量级($n = n_0 + n_2 I$，$n_0$ 是线性折射指数，$I$ 是光强度)，因而它在非线性光学领域，特别在光开关技术中显得十分重要。这类材料的制备方法主要是用离子注入，其一般厚度为 1000 Å。改变离子注入的工艺条件，会改变所形成原子团簇的大小及其分布，从而改变材料的光学性能。对制备条件与形成材料间结构关系的研究已成为一个研究热点。D. Acapito 等[13]曾用

XAFS 研究过用 Cu、Ni 双离子注入 $SiO_2$ 玻璃形成的金属簇的结构，注入条件是注入能量不超过 100keV，流强为 $10^{17}$atoms·$cm^{-2}$，Cu 和 Ni K 边的 XAFS 数据是用荧光法收集的。分析的结果发现 Cu 和 Ni 有相同的第一近邻层，其间距为 2.52Å，此值介于金属块体 Cu 的最近 Cu-Cu 间距 2.5562Å 与金属块体 Ni 的最近 Ni-Ni 间距2.4918Å之间，这有力地说明生成了 Cu-Ni 合金原子簇。将由此间距推得的点阵参数与文献中各种不同组成的 Cu-Ni 合金的点阵参数比较。得到此种 Cu-Ni 原子簇的组成约为$Cu_{60}Ni_{40}$，此一结论也被此类合金的可见吸收光谱所证实。

T. Thiaudiere 等[14]用掠入射小角度 X 射线散射研究了这种双金属簇粒子的大小及和基底玻璃种类的关系。用了两种基底玻璃，一为石英玻璃(S)，一为碱石灰玻璃(L)。采用和 Acapito 相同的 Cu、Ni 双金属注入条件，用 ESRF 的 ID1 进行实验，光子能量为 8.327keV。两个样品的小角度散射曲线及按理论计算的拟合曲线示于图 15-13。两者符合得很好。拟合是在假设原子簇的位置与大小是不相关联的，原子簇是球形的基础上进行的，则衍射强度 $I(Q) \propto p(Q)^* s(Q)$，$p(Q)$ 是粒子的生成因子，$s(Q)$是粒子的综合结构因子。从图 15-13 可以得到两个样品的纳米粒子的平均半径均为 25Å，没有很大区别，但是它们的半径分布的半高宽(FWHM)却有不同，对 $SiO_2$ 基底的样品，FWHM 为 4Å，说明粒径大小很均一，而对碱石灰基底的样品 FWHM 为 14Å，说明粒径大小有较大差别。又求得粒子间的相关距离均为 85Å。

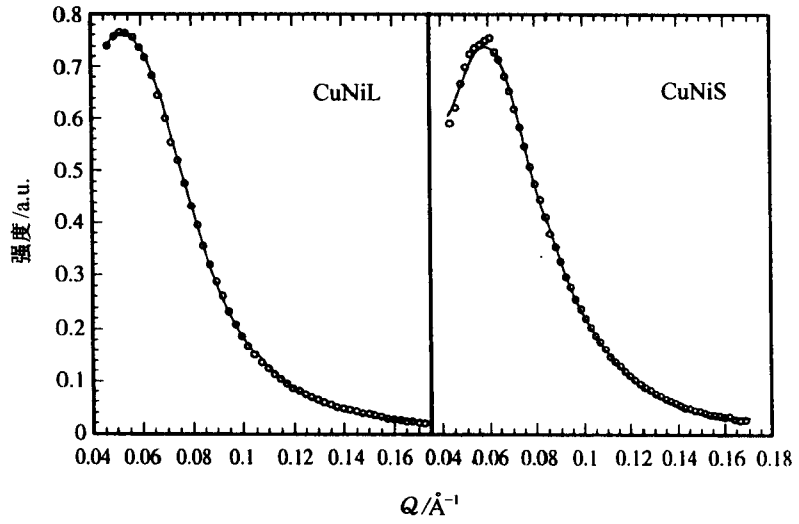



图 15-13　CuNiL 和 CuNis 的小角度散射谱与拟合谱

已经知道用高能 X 射线作散射与用常规能量 X 射线作散射比，有许多好处，如高能时散射截面大于吸收截面。散射强度高，吸收校正小；能量高，散射角小，偏振校正变得很小，因可得大 Q 的散射数据，故正空间分辨率好；还有因射入深度深，可用于极端条件及各种在位测量等。H. F. Poulser 等[15]利用 HASYLB 的三轴衍射仪作了非晶石英的硬 X 射线散射研究。试样为由熔融石英制得的直径 3mm 的圆柱。所用 X 射线能量为 95.4keV。Q 值扫描范围为 0.8～32$Å^{-1}$，分辨率 0.2$Å^{-1}$。实验过程耗时 20h。散射的成份是复杂的，包括相干散射、多重散射、康普顿散射等。从散射曲线可得干涉函数，从干涉函数可得到径向相关函数

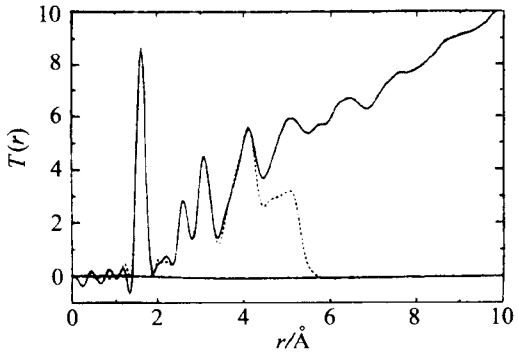



图 15-14 径向相关函数图($Q_{max}=23.55$ Å$^{-1}$)

$T(r)$。图 15-14 是用了 Lorch 修正函数的 $Q$ 在 23.55 Å$^{-1}$的 $T(r)$，其中的虚线是按短程序模型进行的最佳拟合。该模型设第一壳层的Si—O，O—O键的偏相关函数均为高斯型的，而Si—O—Si的键角允许自由变化。第一壳层与第二壳层有少量重叠，第二壳层的配位数取方英石中的配位数值。其贡献用随意网络模型描述。从拟合得O—Si—O键角分布的最大值为 109.3(3)°，而 Grimley 报道的由中子散射得出的分布的中值为 109.7(4)°，此值也在实验误差范围内与理想值 109.47°相符。表 15-3 中列出了一些来源的误差，并未包括所有的误差。从表上可以看到，由散射本身引起的误差是很小的，数量级约在 0.2%。各种实验误差之和约为 1%。

**表 15-3 原始数据中一些来源的误差($Q=16$ Å$^{-1}$)**

| 误 差 源 | 计 算 值 | 误 差/% |
|---|---|---|
| 吸收 | 10%($\mu$) | 0.02 |
| 多次散射 | 10%($\mu$) | 0.2 |
| 偏振 | 1.0%(偏振因子) | 0.15 |
| 定标 | 空在 32 Å$^{-1}$ | 0.1 |
| 死时间 | Gc 探测器的低能噪声约 2% 15kcps | 0.1 |
| | NaI 检测器 10%($\tau$) 12kcps | 0.4 |
| 电子稳定性 | 用放射源测量 | 0.1 |
| 光束稳定性 | 测量 | 0.3 ～ 1.0 |
| 形状因子 | | ≤ 2.0 |

## 三、熔体结构的研究

研究熔体结构，从来就是一件困难的事情，比研究固体非晶态还要困难。在固体非晶态中，虽然不存在长程有序，但原子的位置是相对固定的，热振动的幅度不大。而在熔体中原子的相对位置是可动的，无序度要大得多。且熔体一般在高温，不能用降温法来增加信号强度。王育人和陆坤权等[16]用 XAFS 光谱研究过半导体 GaSb 及 InSb 熔体的结构。在样品制备及数据处理中用了特殊的技术和分析方法。InSb 的熔点靠近 500℃，而 GaSb 达到 710℃，要在高温下制一熔体薄膜供 XAFS 测量是困难的。他们首先将固体 GaSb(或 InSb)粉末与对 X 射线吸收很少而熔点较高的 LiF 粉末混合，充分混合磨细，压成 $\phi$10mm × 1mm 的圆片，烧结定型，放在真空石英管中待用。在 LiF 的熔点以下，样品熔点以上加热样品，样品熔化，均匀分布在固体 LiF 颗粒之间，形成一薄膜，可进行测量。他们用下列公式代替常规的只考虑简谐热振动的 EXAFS 公式(见第六章)。

$$x_\alpha(k) = \sum_\beta S_0^2(k) f_\beta(k, \pi) \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 \rho_0 g_{\alpha\beta}(r) \frac{e^{-2r/\lambda}}{kr^2} \sin(2kr + 2\delta_1 + \varphi_\beta) dr$$

式中 $\alpha$、$\beta$ 分别代表中央吸收原子与散射原子，$g_{\alpha\beta}$是偏径向分布函数，$f_\beta$ 是背散射振幅，$S_0^2$ 是吸收原子本身引起的振幅衰减因子，$\lambda$ 是光电子平均自由程，$\delta_1$ 是在中央原子处的终态相移，而 $\varphi_\beta$ 是散射相移。他们利用反蒙特卡罗法来构筑初始结构，一个在边长为 $L$ 的立方箱体中的 $N$ 个离子的三维排列模型。这一模型的化学组成及密度应与实验样品一样。在模型基础上计算偏径向分布函数 $g(r)$，进而得出 $\chi(k)$，将这样得出的 $\chi(k)$去拟合实验谱，以得出最合理的结构。已经知道 GaSb 及 InSb 的固体均是金刚石结构，Ga 和 In 的第一近邻均是四个按正四面体分布的 Sb，其间距均相等，为 2.639 Å 和 2.805 Å，第二配位层的配位数为 12。在熔体中情况就复杂了，与第一近邻的距离和配位数均不再是唯一的值。图 15-15 中给出了键距为一确定值时配位数的分布情况，说明在熔体中存在几种配位多面体，而不是固体中的正四面体一种。这种非四面体配位多面体可以认为是一种几何缺陷，他们认为这正是使半导体向金属过渡的原因。

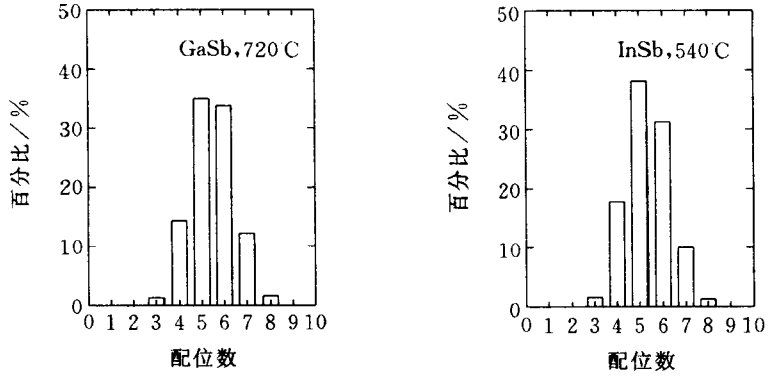



图 15-15　在熔体 GaSb 及 InSb 中，在配位距离确定时配位数的分布情况

T. Miyanaga 等[17]也用 EXAFS 研究过液态的 $As_2Te_3$。样品制成厚 50μm 的薄膜，在 500℃，400℃，370℃，350℃及 330℃分别作了 As 及 Te 的 K 吸收谱。因为 $As_2Te_3$ 的熔点是 380℃，故后三个温度的样品是超冷液态。从对 As、Te 两种边 EXAFS 的 FT 图的分析得出，两种边的配位主峰是由两个峰重叠而成的，分别为 $r_{As\text{-}As}$（在 2.46 Å 左右）和 $r_{As\text{-}Te}$（在 2.62 Å 左右），$r_{Te\text{-}As}$（在 2.62 Å 左右）和 $r_{Te\text{-}Te}$（在 2.75 Å 左右）。相应的配位数是随温度而变化的，在图 15-16 中列出了 As 及 Te 原子周围两种配位数的变化情况。可看出，随着温度下降，As-Te 或 Te-As 配位数上升较快，而 As-As 或 Te-Te 配位数上升较慢，$N_{As\text{-}Te}$或 $N_{Te\text{-}As}$的增加表明相邻链之间的相互作用增强了。若温度降到玻璃化温度 $T_g$（130℃）附近时，就会形成具有三重配位的 As 和两重配位的 Se 的二维网络。

F. Farges 等[18]用 XAFS（包括 XANES 和 EXAFS）研究过含 $Th^{4+}$ 和 $U^{6+}$ 的硅酸盐玻璃及熔体。它们的组分与火山岩类似，也即和深层地壳类似，还和玻璃态的核废物有关。他们研究的基底玻璃有两种，即 $Na_2S_{12}O_5$ 及 $Na_2Si_3O_7$，含 Th、U 的浓度分为 0.01wt%～7wt%，还有许多已知结构的含 Th 和 U 的参比化合物。实验温度范围是从室温到 2 000K，每隔 20K 测量一次。从他们的研究结果得出：熔体与玻璃的 XANES 与 EXAFS 谱没有大的

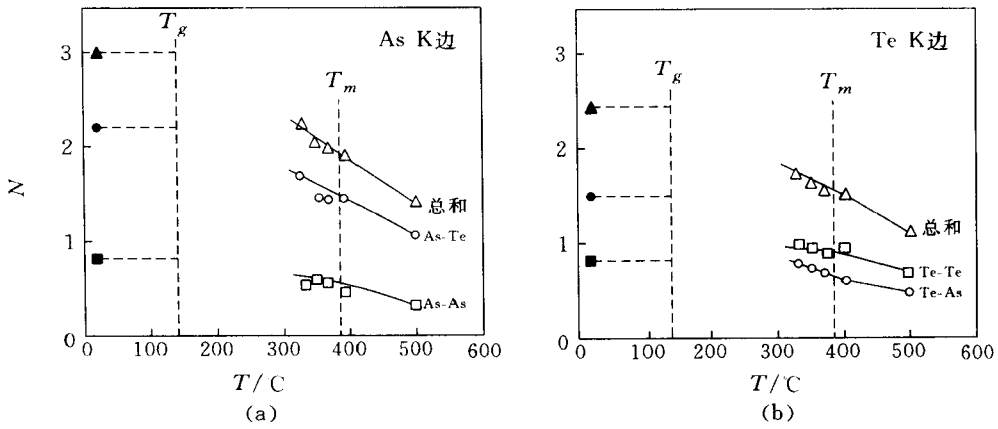



图 15-16 As、Te 原子周围两种配位数随降温的变化

差别，在所有数据中 Th—O 间距在 2.35Å 左右。此值较 6 配位 Th(IV)中的大，又较 8 配位 Th(VI)中的小，说明在其中混合存在着 6 配位和 8 配位两种配位结构。过去的工作得出的间距较此值为小，这样，在他们的样品中 8 配位比例就比较大了。在 Th 的含量低时，8 配位的就更多。这种配位化学与模拟天然火山玻璃合成的玻璃的配位化学很相似。从某种玻璃核废物的研究得出，Th 以 6 配位的 Th(IV)存在，而 U(VI)以铀酰基($UO_2O_{4\sim6}$)存在。在 XANES 谱上的一个小峰是与铀酰基轴上的一个氧相关联的，在各种条件下，此峰位置不变，说明铀酰基结构十分稳定，在熔体中也无明显变化。

从以上讨论可以看出，目前同步辐射 XAFS 是研究熔体的最重要方法。

在高温对熔体进行研究是一件困难的工作。近年发展了一种悬浮法，有气流悬浮法和电磁飘浮技术两种。用气流或电磁场把直径约 2～3mm 的样品颗粒悬浮在空中。用激光对它进行加热、熔化。这一状态可在同步光中稳定数小时之久。这一系统的优点是可以避免在高温下样品与容器的作用以及容器对 X 射线的衰减。用此类系统可得到相当不错的 X 射线散射谱和 XAFS 谱。

S. Krishnan 等[19]在美国布洛克海文国家实验室的 X25 光束线上用气悬法研究了许多单质与合金和氧化物熔体的结构。图 15-17 是在 1542K、1603K 及 1829K 时的硅的 X 射线散射曲线，纵坐标 $S(Q)$为平均结构因子，横坐标 $Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$。Si 的熔点为 1688K，故其中两个为过冷熔体。从图 15-17 得到的径向分布函数 $g(R)$示于图 15-18。由此两图得到的结构参数列于表 15-4。从表和图可以看到 $S(Q)$图中有两个峰，第一峰还带有一个肩峰。对液

**表 15-4 液体硅的结构参数**

| | $S(Q)$ | | | $g(R)$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$/K | $Q_1$/Å$^{-1}$ | Hump/Å$^{-1}$ | $Q_2$/Å$^{-1}$ | $R_1$/Å | Sub1 | $R_2$/Å | Sub2 | $R_3$/Å | $N$ |
| 1542 | 2.65 | 3.65 | 5.65 | 2.41 | 3.28 | | 3.98 | 5.22 | 5.6 |
| 1603 | 2.70 | 3.60 | 5.70 | 2.42 | 3.27 | | 3.95 | 5.22 | 5.6 |
| 1829 | 2.45 | 3.55 | 5.45 | 2.46 | | 3.45 | | 5.20 | 6.4 |

体，肩峰的 $Q$ 值要比过冷液体的约小 8%。在 $g(R)$ 图中，液体中的第二个峰在过冷液体中分裂为两个，第一峰的位置减小了约 2%，配位数也从 6.4 减到 5.6。

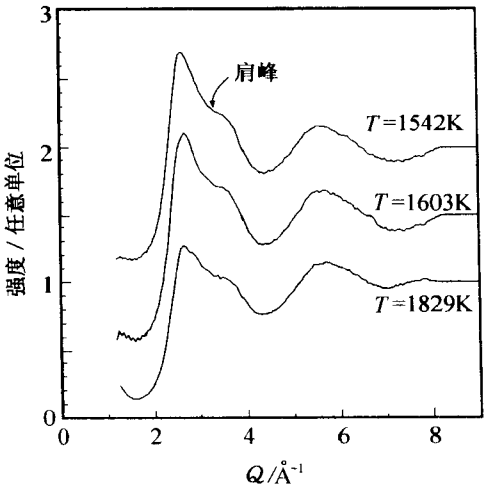



图 15-17　在 1542K、1603K 和 1829K 时硅的 X 射线散射曲线

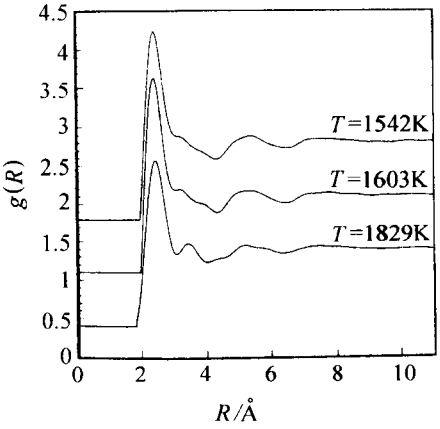



图 15-18　从图 15-17 的散射曲线得到的径向分布函数 $g(R)$

## 四、溶液与胶体

在有机化学中，使碳与碳成键是一类重要的反应。已经知道铜的络合物 $Cu_3(SAr)_3$[SAr = $SC_6H_4CH(Me)NMe_2$ — 2] 有使 Grignard 试剂 RMgX 中的 R 转移到其他有机物上去的活性。然而，在溶液中，在反应条件下 $Cu_3(SAr)_3$ 与 RMgX 是如何反应的，这并不清楚。J. H. Bitter 等[20]用 EXAFS 研究了在溶液中的这种反应。他们制备了三个样品：①纯的 $Cu_3(SAr)_3$ 的溶液，②在 $Cu_3(SAr)_3$ 溶液中加了 3 倍 RMgI，③在 $Cu_3(SAr)_3$ 中加了 6 倍 RMgI。三个样品的 Cu K 边的 FT 图示于图 15-19，可看出三者是有很大不同的，通过曲线拟合得到的数据列于表 15-5，也证明三者是有很大不同的。将②与①比较，Cu—N 键没有了，Cu-C 间距大大缩短。据此，他们推出的②的可能化学式为 $[R_2Cu_4(SAr)_2]$，其中有一个 $Cu_4$ 的原子簇，四个 Cu 原子是由两个 S 桥（源自 SAr）及两个 C 桥（源自 R）连接成的。这里的 Cu-Cu 间距为 2.78 Å，比典型的 2.4 Å 长，需进一步确认。对于③，不但没有了 Cu—N 键，连 Cu—Cu 键也没有了，但出现了 Cu—Mg 键，这说明原来的 $Cu_3(SAr)_3$ 解体了，推出的可能结构为 $[Cu(SAr)RMg(I)]_n$。

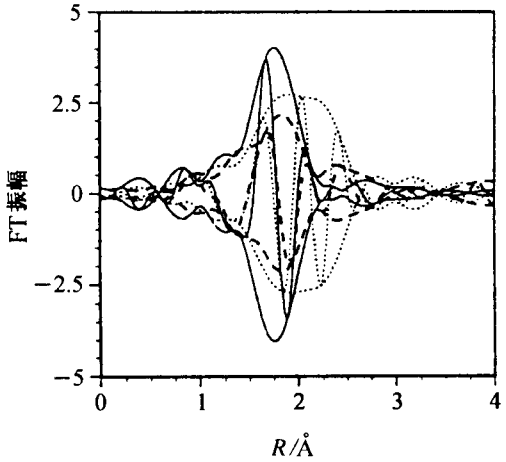



图 15-19　$[Cu_3(SAr)_3]$（实线）、$[Cu_3(SAr)_3]$ + 3RMgI（短线）和 $[Cu_3(SAr)_3]$ + 6RMgI（点线）的 FT 图

表 15-5 拟合图 15-19 得到的结构参数

| 样 品 | 吸收-散射原子对 | $N$ | $\Delta\sigma^2$/Å$^2$ | $R$/Å | $E_0$/eV |
|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_3(SAr)_3$ | | | | | |
| | Cu-N | 0.8 | 0.011 | 2.08 | 0.13 |
| | Cu-S | 1.9 | 0.008 | 2.21 | −0.91 |
| | Cu··Cu | 1.7 | 0.023 | 2.86 | −1.58 |
| | Cu··C | 2.4 | 0.013 | 2.95 | 12.46 |
| $Cu_3(SAr)_3$ + 3MeMgI | | | | | |
| | Cu-C | 1.2 | 0.018 | 1.93 | 7.10 |
| | Cu-S | 1.0 | 0.007 | 2.26 | −6.67 |
| | Cu··Cu | 2.2 | 0.023 | 2.78 | 6.11 |
| $Cu_3(SAr)_3$ + 6MeMgI | | | | | |
| | Cu-C | 0.9 | 0.012 | 1.92 | 10.92 |
| | Cu-S | 1.0 | 0.004 | 2.22 | −8.40 |
| | Cu··Mg | 1.3 | 0.002 | 2.64 | 2.46 |

高温高压下水介质中的物理化学过程的了解对地质化学及环境化学具有重要的意义。水的物理化学性质会随着温度的变化而变化，因而金属粒子在其中的配位性质也会变化。如水的介电常数在 20℃时是 80.3，而在 370℃时减至 8.7；NaCl 的 0.1mol·$L^{-1}$的溶液在室温时完全解离生成水化离子，但在 300℃只有 50%解离为离子；又如有的配合物会从八面体配位变成四面体配位等等。J. M. Charnock, T. M. Seward 等[21]，用 EXAFS 技术较系统地研究过不同价态金属离子在不同性质水溶液中配位性质随温度的变化情况。单价的 $Ag^+$及双价的 $Sr^{2+}$在硝酸盐和过氯酸盐溶液中时，在温度从 25℃升到 350℃时，金属和氧(水)间的距离是缩小的。这可从两个角度来解释：①环绕金属离子的溶剂化壳层中的水分子的数目减少了，②水分子在溶剂化壳层中的滞留时间减少了。对于含 $Cl^-$的 $Sr^{2+}$溶液，随温度增加，配位于 $Sr^{2+}$的 Cl 的数目是增加的。对于 $In^{3+}$离子，如在硝酸盐溶液中，随温度的升高(至 250℃)，看不出金属离子至氧的距离有减少，氧的配位数也未变小；如在过氯酸盐溶液中，则不论过氯酸浓度的高(1mol)低(0.01mol)，在温度升高时，In 的第一氧配位层的配位距离和配位数也均无明显变化。但在高浓度时除有氧配位层外，在稍远处还有一氯的配位层，说明生成了离子对。又如在氯化物溶液中，In 的第一近邻层由 O(水)和 Cl 构成，随着温度的升高，水会被氯取代，同时，In-Cl 间距离减少而 In-O 间距离增加，前者反映了总配位数减少，后者可由氯负离子数目的增加而减少了中心离子的有效电荷密度来解释。

氧化锰由于有多种价态，性能多样化，在电子、磁、催化等方面都有应用，因而如何控制制备过程以得到需要的性能是使人们感兴趣的。近年来，发展了一种用 4 烷基胺作阻聚剂的制备氧化锰溶胶的方法。T. Ressler 等[22]用 XAFS 研究过此类胶体氧化锰制备过程的结构的变化。使用四乙基胺(TEA)和四丙基胺(TPA)两种阻聚剂，还原剂为丁醇。取刚刚制得的胶体(TEA-A，TPA-A)，去除残余丁醇后的溶胶(TEA-H，TPA-H)及变成的凝胶(TEA-G，TPA-G)共三个阶段六个样品。另有参比样 Birnessite 和 Feitknechtide，Mn K 边光谱是利用 SSRL 的 10-2 光束线进行的。他们利用吸收边的位置确定了各样品中 Mn 的平均化学

价，见表 15-6。可看出，在不同阶段化学价是变化的，各样品 EXAFS 的 FT 图见图 15-20。以 Birnessite 的层状结构为模型（见图 15-21），对（RSF）进行了多壳层多重散射分析（至 6 Å）。加了许多约束以减少拟合参数。拟合结果良好，表 15-7 中列出了 TPA-A 的拟合结果。第一壳层为氧配位，有两个配位距离。第二壳层为两个共棱的 Mn-O 八面体中 Mn 原子间的距离。从图 15-20 看，在胶体不同阶段，结构骨架变化不大，若从拟合结果看，键长等参数还是有变化的。

**表 15-6　各样品中 Mn K 边的能量与化学价**

| 样　品 | K 边能量/eV | 化 学 价 |
|---|---|---|
| TPA-A | 12.79 | 3.55 |
| TPA-H | 13.55 | 3.68 |
| TPA-G | 12.61 | 3.50 |
| TEA-A | 13.19 | 3.66 |
| TEA-H | 13.30 | 3.69 |
| TEA-G | 12.85 | 3.56 |
| Birnessite | 12.73 | 3.53 |
| Feitknechtide | 11.58 | 3.22 |

**表 15-7　TPA-A 的拟合结果**

| 壳　层 | 配位数 | $R$/Å | $\sigma$/Å |
|---|---|---|---|
| Mn-O | 4 | 1.87 | 0.06 |
| | 2 | 1.93 | 0.06 |
| Mn-Mn | 2 | 2.83 | 0.08 |
| | 4 | 2.87 | 0.08 |
| Mn-Mn | 4 | 4.92 | 0.08 |
| | 2 | 5.03 | 0.08 |
| Mn-Mn | 2 | 5.65 | 0.08 |
| | 4 | 5.74 | 0.08 |

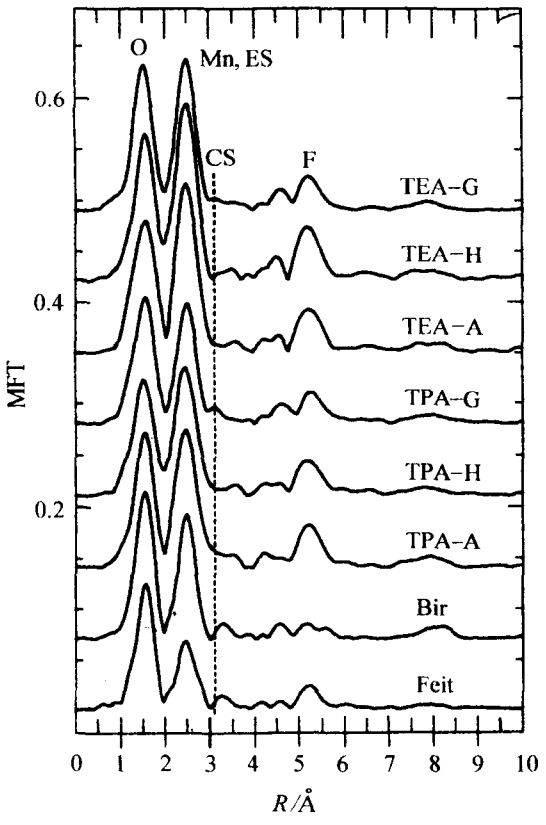



图 15-20　三个胶体 MnO 的 Mn K 边 EXAFS 的 FT 图

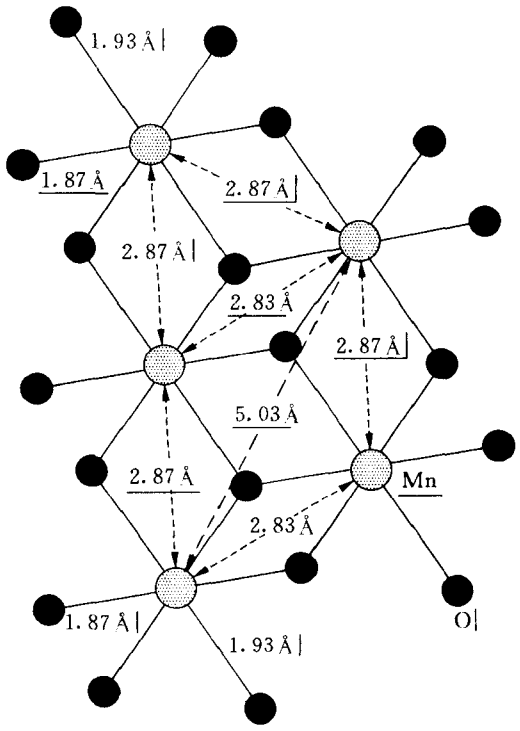
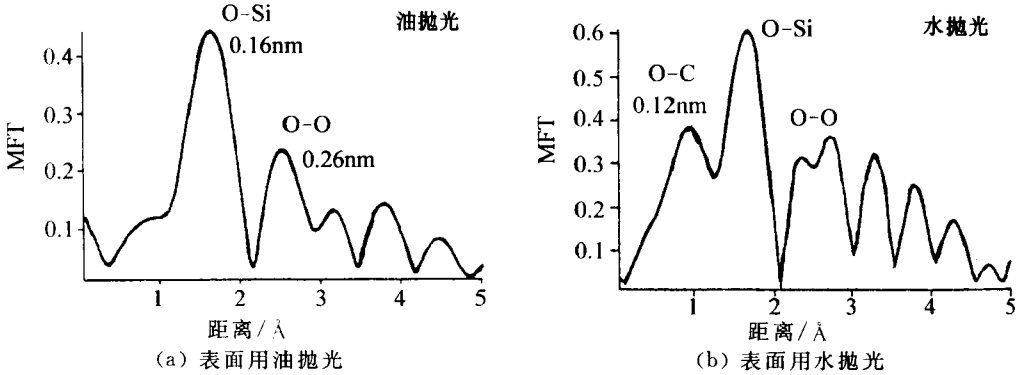



图 15-21　Birnessite 的 $MnO_x$ 层状结构模型

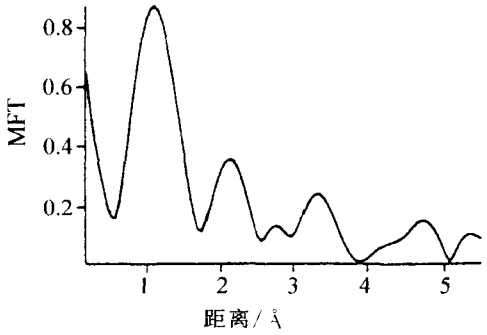
非晶硅胶是一种重要的化学原料，如可作涂料，玻璃和陶瓷的常用原料。由于它有高的孔结构，还常被用作催化剂载体。从水玻璃合成硅胶需经过几个步骤，首先是硅酸的单体聚合成为直径约几个纳米的粒子，这种粒子以后会聚集成较大的颗粒，再由这些颗粒发展成三维网络，形成凝胶。因而合成时的浓度、pH 值、温度及其他盐类的存在对其晶粒及颗粒大小、孔结构会有很大的影响，从而影响到成品的性能。W. D. Shi 等[23]用扫描透射 X 射线显微镜(STXM)对溶液 pH 对凝聚过程的影响进行了研究。STXM 是一种比较新的利用同步辐射的设备，利用常规实验室 X 射线源是无法制造的。它的特点是分辨率高，对样品损伤小，可利用入射 X 射线波长的可调性，找到可得最清晰像的合适波长。在此使用的 X 射线光子的能量是 365eV。使用样品需是薄膜。为此，他们用了摩尔比 $SiO_2 : NaOH = 1 : 1$ 的稀硅溶胶溶液，溶液的 pH 值分别调至 3、4、5、7。此溶液老化 25 天，未得到凝胶，但在表面得到一厚约 5μm 的薄膜。在膜的表面再覆以可透 X 射线的 $Si_3N_4$ 薄膜，防止凝胶中水分进一步蒸发而改变结构。从所得 STXM 照片上可以清楚地看到四种 pH 值下得到的凝胶在结构上是有明显不同的。对于 pH = 3，粒子很细，但由于此时接近"零电荷"点，OH 离子浓度小，这些粒子的表面电荷很少，故小粒子紧密团聚成大块。对于 pH = 4，粒子大一些，表面电荷也多一些，但还是聚成较大的块。在 pH = 5 时，可以看到粒子比较大，由于表面电荷进一步增加，粒子间的凝聚力下降，所得结构反而比较疏松。在 pH = 7 时，粒子就更大了，粒子间的凝聚作用进一步下降。粒子间距离变大，成为较疏松的结构。他们还做过一个时效试验，经过 40min，薄膜稍稍干燥，但对硅胶结构没有明显影响。

## 五、表面与界面

表面与界面的结构与性质不同于块体的结构与性质，这种差异不仅存在于晶体，也存在于非晶体。因而对非晶体表面与界面的结构与性质的研究同样是十分受人重视的。G. J. Bake 等[24]研究了不同抛光工艺(水抛光和油抛光)的钠玻璃($Na_2S_2O_5$)的表面结构。同时用了总电子产额法和掠入射荧光法测定 O 的 K 边 XAFS 谱。氧的 K 边的 EXAFS 的 RSF 图示于图 15-22。从图可以知道，油抛光玻璃的图与石英的相近，第一、第二峰对应于硅氧四面体的 O-Si 和 O-O 配位，间距分别约为 0.16nm 和 0.26nm；而水抛光的图与前两者不同，除了与硅氧四面体相应的 O-Si 及 O-O 配位以外，在约 0.1nm 处还有一配位峰，经拟合




(a) 表面用油抛光　　(b) 表面用水抛光




(c) 粉末纳玻璃样品

图 15-22　纳玻璃($Na_2S_2O_5$)的 OK 边的 EXAFS 的 FT 图

似应为 O-C 配位，键长约 0.12nm。但在钠玻璃中是不含 C 的，此 C 配位从何而来？按无规网络模型，在抛光过程中表面会出现裂缝，在开裂处会形成一个富碱表面，这会被空气或水中的氧氧化，生成过氧化物和超氧化物，空气中的 $CO_2$ 会与之进一步反应生成碳酸盐，从而形成 O—C 键。已知 $CO_3$ 中的 O—C 键长为 1.17 Å，正好与测得的 1.2 Å 相符。对油抛光样品，由于油隔离了氧和水，表面的碱就不会被氧化和碳酸化，当然就没有 O—C 键了。使用不同的抛光工艺，表面的结构和组成是不同的。

表面活性剂能够铺展在液体的表面或水油界面上形成一个单层。一般认为，此单层是无序的。M. L. Schlossman 等[25]在美国国家同步光源(NSLS)用 X 射线反射率研究了表面活性剂 $F(CF_2)_{10}(CH_2)OH$(简写为 $FC_{12}OH$)在水和环己烷界面上形成的单层的结构，发现这一单层应是固相，而这一固相会转变到气相，而且溶剂会使这种转变变得更容易。图 15-23 中画出的是水-$FC_{12}OH$ 环己烷溶液界面在 32 C 和 48 C 时的反射率，分别用▲和●表示。还画出了纯水和环己烷界面在 32 C 时的反射率，用□表示。横坐标是垂直于界面的波矢 $Q_z = 4(\pi/\lambda)\sin\alpha$，$\lambda$ 为所用单色 X 射线的波长 0.0825nm，$\alpha$ 是反射角，即反射线与界面间的夹角。

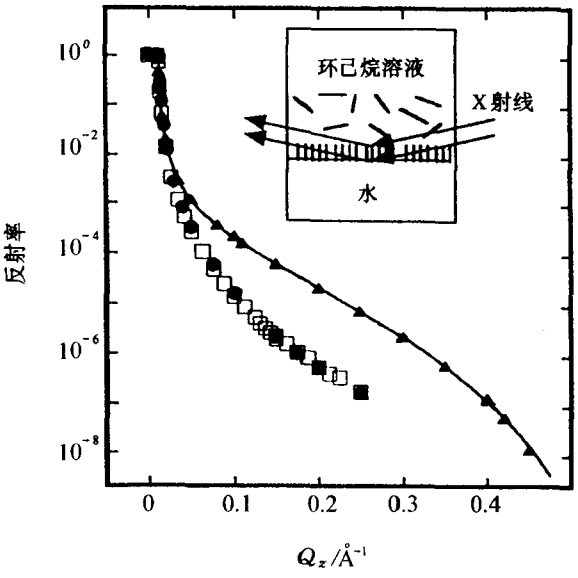



图 15-23　水-环己烷 $FC_{12}OH$ 溶液界面在不同温度下的反射率

从图上可以看到，●和□这两条线是完全重合的，这说明在较高温度时(48 C)水-$FC_{12}OH$ 环己烷溶液的界面与纯水-环己烷形成的界面是相近的。$FC_{12}OH$ 单层在界面上是无序的。但▲线在高 $Q$ 部分较前线为高，即反射率较大，这可用 $FC_{12}OH$ 在界面上排列有序来解释。此时 $FC_{12}OH$ 单层与水和环己烷各形成一个界面，在这两个面上的反射线平行相干而加强，故反射率大了。通过用于 X 射线散射的玻恩近似式可计算出单层的厚度、

电子密度及不平度，可从电子密度再推算出质量密度。这样得到的$FC_{12}OH$单层的密度为$2.19cm^{-3} \pm 0.058cm^{-3}$，这与固体的氟烷烃（$n$-$C_{20}F_{22}$）的密度（单斜晶系：$2.238cm^{-3}$；正交晶系：$2.168cm^{-3}$）相符，而与液相的$1.78cm^{-3}$相差颇远，说明此单层为固相。反射率可以作为界面上固相覆盖率的衡量。图 15-24 是表面固相覆盖率随温度的变化曲线。在较低温度（32℃以下）覆盖率为 1，说明单层全为固相，而在 40℃以上，覆盖率为 0，说明已完全转变为气相，在上列温度之间该是固气相。图上加热（●）曲线和冷却（■）曲线并不完全重合。作者认为如加热冷却循环 $n$ 次两者即会重合。作者还曾对在水-空气界面上的 $FC_{12}OH$ 单层的固相、气相转变作过研究，发现其转变温度区间为 58.8℃至 62.9℃。比前述的 32℃至 40℃高了 20 余度。这说明溶剂环己烷起了降低转变温度的作用。

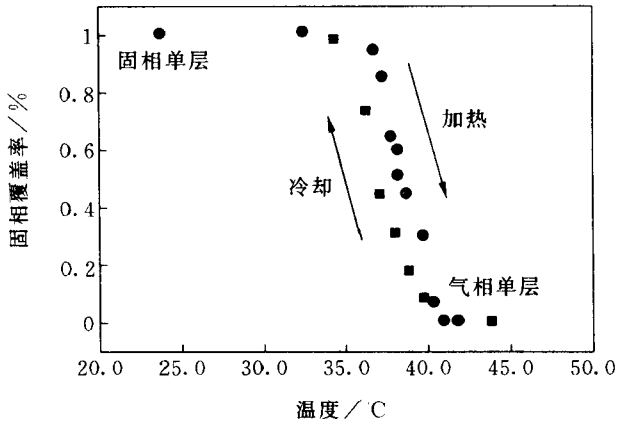



图 15-24 水-环己烷 $FC_{12}OH$ 溶液界面在不同温度下的固相覆盖率

## 参 考 文 献

[1] 郑兆勃. 非晶态材料引论. 北京：科学出版社，1987
[2] 作花济夫. 玻璃非晶态科学. 蒋幼梅，钱钧，武忠仁，等译. 北京：中国建筑工业出版社，1986
[3] 黄胜涛等. 非晶态材料的结构和结构分析. 北京：科学出版社，1987
[4] 王一禾，杨膺善. 非晶态合金. 北京：冶金工业出版社，1989
[5] Sapelkin A, Bayliss S, Lyapin A, et al. *J Syn Rad*, 1999, **6**:492
[6] Cui'e Wen, Yasue K, Wei S, et al. *J Syn Rad*, 1999, **6**:725
[7] Ma L (马礼敦), Huang W (黄伟), Deng J (邓景发). *JPF*, 1997, **7**:C2-909
[8] Yan X, Hirscher M, Egami T, et al. *Physical Review*, 1991, **B 43**(11):9300
[9] Harris V G, Aylesuorth K D, Das B N, et al. *Physical Review Letters*, 1992, **69**(13):1939
[10] Oversluizen M, Bras W, Greavs G N, et al. *NIM B*, 1995, **97**:184
[11] Nakai I, Matsunaga M, Adachi M, et al. *JPF*, 1997, **7**:C2-1033
[12] Demourgues A, Greavs G N, Bilsborrow R, et al. *NIM B*, 1995, **97**:166

[13] Acapito D, Cattaruzza F, Genella F, et al. *Highlights* 1997/1998. Grenoble, France: ESRF, 1998:77

[14] Thiaudiera D, Leguiess S, Maurizio C, et al. *Highlights* 1997/1998. Grenoble, France: ESRF, 1998:78

[15] Poulsea H F, Nenefeind J, Neumann H B, et al. *NIM B*, 1995, **97**:162

[16] Wang Y R, Lu K Q, Li C X, *JPF*, 1997, **7**:C2-965

[17] Miyanage T, Hoshino H, Ikeoto H, et al. *JPF*, 1997, **7**:C2-1001

[18] Farges F, Brown Jr G E, Wu Z. *JPF*, 1997, **7**:C2-1009

[19] Krishnam S, Ansell S, Price D L. *NSLS Acitivty Report* 1998. New York: BNL, 1999:2-72

[20] Bitter S H, Mojet B L, Janssen M D, et al. *J Syn Rad*, 1999, **6**:423

[21] Charnock J M, Michael C, Mendersen B, et al. *J Syn Rad*, 1999, **6**:607

[22] Ressler T, Brook S L, Wang J, et al. *J Syn Rad*, 1999, **6**:728

[23] Shi W D, etal. *NIM B*, 1995, **97**:202

[24] Baker G J, Greavs G N, Surman M, et al. *NIM B*, 1995, **97**:375

[25] Schlossman M L, Zhang Z, Mitrinovic D M, et al. *NSLS Activity Report* 1998. New York: BNL, 1999:2-44

注:JPF: Journal de Physique IV( France), 7, Collque 2;
NIM: Nuclear Instruments & Methods in Physics Research.

# 第十六章　同步辐射在催化中的应用

马礼敦

催化在当今社会中的重要性怎么说都不过分，因为它在人民的衣食住行等各方面都起着作用，如用各种催化有机合成反应生产某些香料、药品等，化肥工业、化纤工业、塑料工业、炼油工业等无一能离开催化，如没有催化，很难想象当今的文明社会会变成什么样子。当今，为了保护我们人类的生活环境，保护地球，提出了“清洁的技术”、“无害的工业”、“零废物生产”等新要求。要使汽车的尾气变得无害，要使能源不产生污染等，都要依靠合适的、高效的催化。因而，有大量的人力、物力投入了催化研究和催化工业。对催化的研究已有数十年历史，人们对催化的方方面面也已有了不少认识，但与完全认识和掌握催化还相距甚远，需要人们继续对催化作大的投入，进行广泛的研究。

对催化的研究也许可以概括为两个方面，一是对催化剂的研究，也即研究怎样组成、结构的催化剂具有最佳的性能。催化剂可以是固体的，也可以是液体的，在此主要讨论固体催化剂；二是对催化作用的研究，也即研究反应物是怎样在催化剂的参与下进行反应的机理，依此来设计、制造最有效的催化剂，改造盲目选择的状况。

固体催化剂可以大分为两类。一类为载体催化剂，这是由在某种固体载体上高分散某种或某些金属或金属氧化物形成的。载体常用高比表面的氧化物，如各种晶型的氧化铝（γ-，η-等）、氧化硅、各种不同结构的分子筛（Y-，X-，ZSM 等）。金属常用 Pt、Pd 等贵金属或 Cu、Ni、Zn 等过渡金属。起主要催化作用的是这些高分散的金属，当然也不能忽视载体的作用。另一类为非载体催化剂，是由单一物种或几种物种混合而成，不存在一种物种高分散在另一物种表面的构造，常见的有金属，氧化物及分子筛等。

固体催化剂的研究方面是很多的。如起催化作用的活性中心是由什么物种形成的？活性中心具有怎样的几何结构（原子的排列）及电子结构（价态、化学键及能量）等？在研究以上各问题时需关联到催化剂的制备过程及与载体的相互作用。是在怎样的条件下才会形成合适的物种及合适的几何结构与电子结构？这些活性中心在反应过程中又是怎样变化的，变到什么程度催化剂就失去活性不能再用，而采取什么方法又能使结构恢复到活性状态，使催化剂得以再生。

研究催化机理是要研究反应分子是吸附在催化剂表面的什么位置，与催化活性中心发生怎样的作用，活性中心的结构怎样变化，这种作用又怎样使反应分子发生反应，生成物分子怎样脱附而去，而活性中心又怎样回到起始的结构等等。

催化需要用各种各样的实验方法来对它进行多方位的研究。在实验室中 X 射线衍射（XRD）、紫外（UV）、红外（IR）等各种光谱，光电子能谱（XPS）、电子显微镜（TEM 和 SEM）、热脱附（TPD）及各种热分析技术（DTA，DSC，TG）等，都是常用的方法。同步辐射由于其强大，不仅可使有关技术的能力得到提高，得到更多、更准确的结论；而且还发展了一

些常规实验室难以实现的技术，如X射线吸收精细机构(XAFS)、联合技术、表面技术、微区技术等等，因而使人们能更深入的认识催化。为此许多与催化有密切关系的研究机构与公司都去同步辐射装置上进行工作。一些有巨大财力的公司甚至在同步辐射装置上包建光束线和实验站，成为专用实验站。如美国的EXXON公司就在位于美国纽约布鲁克海文的国家同步辐射装置上投资包建了3条光束线、7个实验站，还合作参建另2条光束线站，其他如Amoco，Mobil，UOP等公司也都参建多条光束线和实验站。位于英国Daresbury的同步辐射装置在20世纪90年代初曾作过一次调查，在同步辐射的工业应用中以石油化工催化研究用得最多，超过了1/3，由此可见同步辐射的应用在催化研究和石油化工中的重要。

## 第一节　催化剂结构及与制备过程关系的研究

### 一、$Ni^{2+}$在Y分子筛中的分散位置

E. Dooryhee等[1]用EXAFS和XRD研究过$Ni^{2+}$在Y分子筛中的分散位置。他们研究了三个样品：原始催化剂是用$NiCl_2$交换NaY中部分$Na^+$得到的含水NiNaY($H_2O$)，第二个样品是原始催化剂脱水后的NiNaY，第三个是脱水NiNaY再作氢还原得到的。从EXAFS得到的结果列在表16-1中。对于NiNaY($H_2O$)，主峰是一个氧配位层，此Ni-O距离和水化$Ni^{2+}$中的Ni-O间距相等，可以认为其中的Ni是水化的，是在超笼中。另外还找到小的远距离配位峰，是Ni与骨架原子的作用。对于脱水后NiNaY，结构比较复杂，得到4个不同的Ni-O间距，这说明在脱水过程中$Ni^{2+}$发生了迁移，而且最终可能到了几个不同的位置。还原后结构又发生了变化，除Ni-O及Ni-骨架(Ni-T)峰各一个以外，还出现了几个Ni-Ni峰，其间距与金属Ni中的Ni-Ni间距相同，说明还原出了金属镍的颗粒。为了进一步弄清脱水后样品中的情况，作者还作了脱水后样品的粉末衍射，利用Rietveld全谱拟合法得出了NiNaY中各种原子的位置，结果见表16-2。可见$Ni^{2+}$确是处在几种不同的位置上。图16-1中画的是Y分子筛的结构图，其中标出了允许阳离子存在的不同的位置$S_I$，$S_{I'}$，$S_{II}$，$S_{II'}$，$S_{III}$。

**表16-1　从EXAFS得到NiNaY中Ni的配位结构**

| 样　品 | Ni-O | | | Ni-T(Si或Al) | | | Ni-Ni | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $N_1$ | $R_1$/Å | $2\sigma_1^2$/Å$^2$ | $N_2$ | $R_2$/Å | $2\sigma_2^2$/Å$^2$ | $N_3$ | $R_3$/Å | $2\sigma_3^2$/Å$^2$ |
| 含水的Ni-Y | 6 | 2.06 | 0.010 | 4 | 3.30 | 0.014 | — | — | — |
| 脱水的Ni-Y | 1 | 1.87 | 0.005 | 4 | 3.15 | 0.023 | — | — | — |
| | 3 | 2.02 | 0.009 | 2 | 3.69 | 0.019 | — | — | — |
| | 2 | 2.49 | 0.037 | — | — | — | — | — | — |
| | 2 | 2.68 | 0.017 | — | — | — | — | — | — |
| 还原的Ni-Y | 5 | 2.07 | 0.015 | — | — | — | 1 | 2.50 | 0.013 |
| | — | — | — | 2 | 3.41 | 0.020 | 1 | 4.20 | 0.016 |
| | — | — | — | — | — | — | 1 | 5.09 | 0.006 |

此位作者还曾用粉末衍射 Rietveld 精修法研究过 NaX 分子筛吸附 Xe。X 分子筛的结构与 Y 分子筛的结构相同，但其硅铝比不同。Xe 的吸附位置是 $S_{II}$。

**表 16-2 用 Rietveld 精修得到的 NiNaY 中各种原子的分数坐标、温度因子和占有率***

| 原子 | $x$ | $y$ | $z$ | $B$/Å$^2$ | $N$ | 说 明 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Si | −0.05302 | 0.12297 | 0.03562 | 1.49 | 137.0 | Ni(1)-Si = 3.37 |
| Al | −0.05302 | 0.12297 | 0.03562 | 1.49 | 55.0 | |
| O1 | −0.10930 | 0.10930 | 0.00000 | 2.01 | 96.0 | Ni(1)-O1 = 3.77 |
| O2 | −0.00195 | −0.00195 | 0.14766 | 0.65 | 86.0 | Ni(1)-O2 = 3.60 |
| O3 | 0.18785 | 0.18785 | −0.02923 | 1.49 | 96.0 | Ni(1)-O3 = 2.25 |
| O4 | 0.16719 | 0.167198 | 0.31315 | 2.75 | 96.0 | Ni(1)-O4 = 4.80 |
| Na | 0.23378 | 0.23378 | 0.23378 | 3.3 | 19.6 | $S_{I'}$位 |
| Ni(1) | 0 | 0 | 0 | 1.7 | 13.9 | $S_I$位 |
| Ni(2) | 0.07058 | 0.07058 | 0.07058 | 5.8 | 1.4 | $S_{I'}$位 |
| Ni(3) | 0.10570 | 0.10570 | 0.10570 | 5.8 | 2.4 | $S_{I'}$位 |
| Ni(4) | 0.19731 | 0.19731 | 0.19731 | 5.8 | 2.1 | $S_I$位 |
| Ow1 | 0.08155 | 0.03539 | 0.12309 | 5.8 | 35.9 | 方钠石笼 |
| Ow2 | 0.40970 | −0.28315 | −0.21161 | 5.8 | 11.6 | 超笼 |
| Ow3 | 0.173 | −0.197 | 0.048 | 5.8 | 10.9 | 超笼 |

* 温度为 300 C；空间群为 $F_{d3m}$，点阵参数 $a$ = 24.3661 Å。

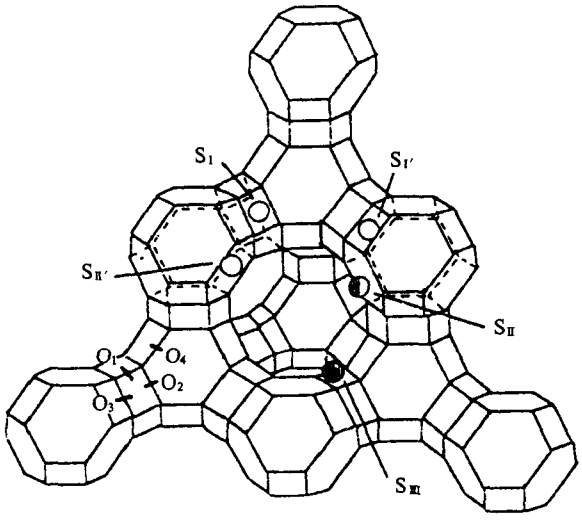



图 16-1 Y 分子筛的结构图，S 为各种阳离子位置

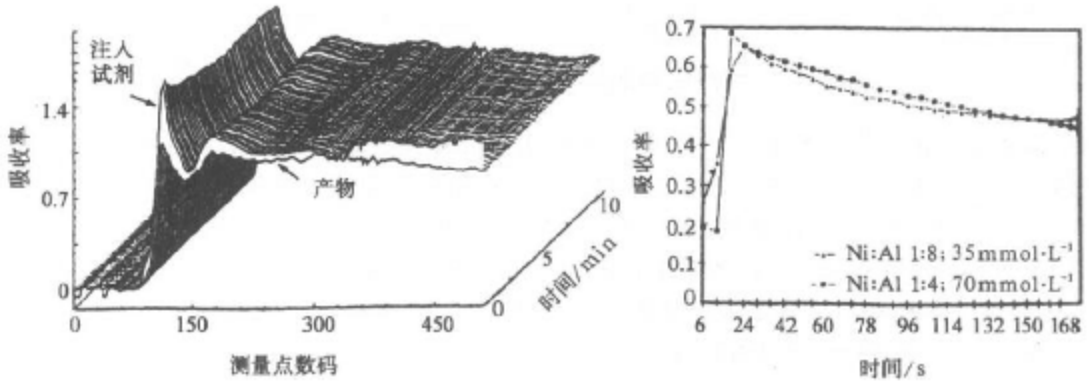
## 二、$TiO_2$(110)单晶平面上 Mo 原子簇结构的各向异性及与活性的关系

$TiO_2$ 负载的氧化钼催化剂是一种好的烃和醇的选择氧化催化剂，也是 $NO_x$ 被 $NH_3$ 选

择催化还原的催化剂。用通常的粉末样品作实验会把活性中心和原子簇结构的各向异性间的关系平均掉。W. J. Chun 等[2]使用偏振的全反射荧光 EXAFS 研究了在 $TiO_2(1\,1\,0)$单晶平面上 Mo 原子簇结构的各向异性及与活性的关系。他们在偏振同步光的电矢量分别与$[1\,0\,0]$、$[1\,\bar{1}\,0]$和$[1\,1\,0]$三个方向平行的情况下，收集了 XAFS 数据。他们设计了许多 $MoO_3$ 的可能结构，计算了理论谱，但没有一个能和三个取向的实验 $\chi(k)$ 谱很好拟合，说明 Mo 在 $TiO_2(1\,1\,0)$表面不是以单聚体存在。最后按一种与$[1\,\bar{1}\,0]$方向平行的、Mo Mo 长度为0.344nm的钼二聚模型作计算，得到的$[1\,0\,0]$、$[1\,\bar{1}\,0]$、$[1\,1\,0]$三个方向的 $\chi(k)$能与实验谱很好符合，在这种二聚钼中两个钼原子是靠两个氧桥结合起来的。

## 三、$Ni(acac)_2/AlEt_2(OEt)$/己烯中 Ni 的配位结构

用 $C_3$-$C_5$ 中的 α-烯烃低聚生产 $C_6$-$C_{18}$的增塑剂或洗涤剂是一个重要的石油化工过程，常用的催化剂是一种镍的络合物和烷基铝在有机溶剂中的化合物。这类化合物是很活泼的，又在溶液中，不易研究。J. M. Corker 等[3]先用常规扫描 EXAFS 作了研究。对于在－70℃的 $Ni(acac)_2/AlEt_2(OEt)$/己烯的甲苯溶液（acac = 2, 4-pentanedionato），发现 Ni 除了有 O 配位，此 O 源自 acac，此外，在稍远处存在 Ni 配位，得出 $Ni(acac)_2$ 以二聚体形式存在，Ni、Al 间没有发生作用的结论。温度升到 5℃，Ni 的环境变了，Ni···Ni 的配位不再存在，说明二聚体已解体为单体。另外，有部分 O 配位变为 C 配位，说明部分 acac 被烃基取代。以后，他们在英国 Daresbury 装置的 9.3 实验站上用能量色散做动态跟踪 EXAFS。在 0℃，在两种原料混合后 4.75min 开始收集数据，每套数据收集时间为 14.5s。发现在 4.75min 时 Ni 还是三聚体，但已有部分氧配位被碳配位所取代，是常规研究得到的两种结构的中间物。以后，他们再进一步用更强的同步辐射源　　欧洲同步辐射装置上的更快的能量色散 XAFS 进行研究。在反应池中注入 $AlET_2(OEt)$，从反应开始后每隔 6s 作一次测量，每次测量时间是 50ms。图 16-2(a)所示为部分测得的 XANES 曲线，可看出开始时的谱线与后面的谱线有很大区别，在谱线的边前有一小峰，但很快消失，而主峰却很快升高，以后小峰又慢慢生成，而主峰又慢慢变小，说明反应一开始催化剂的结构就有了变化。图 16-2(b)是主峰随时间的




(a) $Ni(acac)_2/AlEt_2(OEt)$/己烯的 XANES 谱

(b) 不同 Ni/Al 比催化剂的主峰强度随时间的变化

图 16-2　催化剂的 XANES 谱及主峰强度的变化

变化图，其突变是在反应发生后 20s 发生的，从图 16-2(b)上还可看出 Ni/Al 比越小，此变化出现得越早。这种变化在先前的慢的实验中是无法观察到的。

## 四、无载体 $MoS_2$ 催化剂

N. Matsubayashi 等[4]用 EXAFS 研究过无载体 $MoS_2$ 催化剂。用钼硫酸铵热分解法(AT)及将三氧化钼与硫氰化钾在 623K 混合熔融(MS)两种方法制备了两种催化剂。在假设 $MoS_2$ 生长为扁的六方柱形的基础上用 FEFF 程序包计算理论 EXAFS 去拟合实验谱。结果认为：无载体 $MoS_2$ 催化剂由晶态和非晶态两个部分构成，在 AT 中晶态占 54%，而 MS 中晶态占 61%。两种样品的晶态部分的结构是相近的。在非晶部分，两个样品的 Mo-S 与 Mo-Mo 间距也是相近的，但如与晶态的比较，Mo-Mo 间距要小 0.009nm。扁六方柱粒子的横向大小对 AT 是约 4.3 个 Mo 原子，对 MS 为 5.0，前者较小，故 Mo-Mo 配位数在 AT 中为 0.4，而在 MS 中为 1.6，差了不少。用 EXAFS 测得的颗粒大小总比用 TEM 和 TPR 法得到的小，这是因为不同方法对颗粒大小的定义不同，EXAFS 测得的是小颗粒的大小，而 TEM 及 TDR 测得的是由小颗粒组成的较大范围的大小。

## 五、粉末衍射从头测定分子筛的晶体结构

沸石分子筛在催化中有着重要的地位，它可直接作为催化剂，也可用作载体，在石油化工中也许是一类用得最多的催化剂。它之所以能广泛应用除了它具有酸性以外，还在于它具有骨架结构，其中存在着一些孔，而且有通道相连。它允许线度比这些通道小的分子进入通道和孔，促使它们进行化学反应，不合适的分子就不能进入，因此它又被称为择形催化剂。改变这些孔和通道的结构，就会改变它的催化性能，因此了解这些孔和通道的结构就是十分必要的了，这就要测定它们的晶体结构。测定晶体结构的方法最权威的是 X 射线单晶体衍射，许多沸石的结构正是用单晶体衍射测定的。然而许多现在人工合成的分子筛，其颗粒大小一般在 5μm 左右，对单晶体衍射来说是太小了，需要用粉末衍射。用粉末衍射来测定晶体结构是一件困难的工作，是当前 X 射线衍射领域中正在发展的研究方向。同步 X 射线高分辨粉末衍射比实验室粉末衍射更适合于作粉末衍射从头晶体结构测定的工作，因为它有仪器分辨率高、峰位测量准确、峰背比高、峰形易表征、可收到弱峰数据，还有入射 X 射线波长可调及可用毛细管样品等许多优点，因而可测得准确的晶胞参数、空间群及结构因子，这当然十分有利于从头晶体结构测定。已用同步 X 射线粉末衍射从头测定了一些分子筛的晶体结构，如 Sigma-2、ERS-7、CIT-5、SSZ-44 及 SSZ-35 等。Sigma-2 的结构[5]是通过分峰提取结构因子，用直接法解出初结构，再经 Rietveld 精修得出的。晶胞参数为 $a = 1.024$nm，$c = 3.440$nm，属四方晶系，空间群为 $I_{4_{1/a}md}$。结构中有两种孔，大的近圆形，直径约为 0.75nm，小的为 8 字形，见图 16-3。ERS-7[6]是用模糊退火技术解出初结构的，属正交

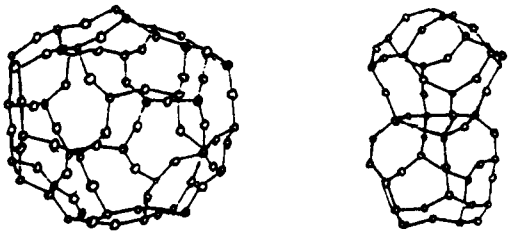


图 16-3 分子筛 Sigma-2 中的两种孔的结构

晶系，特征孔为由 20 个原子形成的有 27 条边的笼，笼间由 8 元环通道相连接，见图 16-4。CIT-5 最高硅大环分子筛，具有一维的 14 元环，截面近似圆形，见图 16-5，属正交晶系。它解初结构的方法是模型组装迭代法[7]

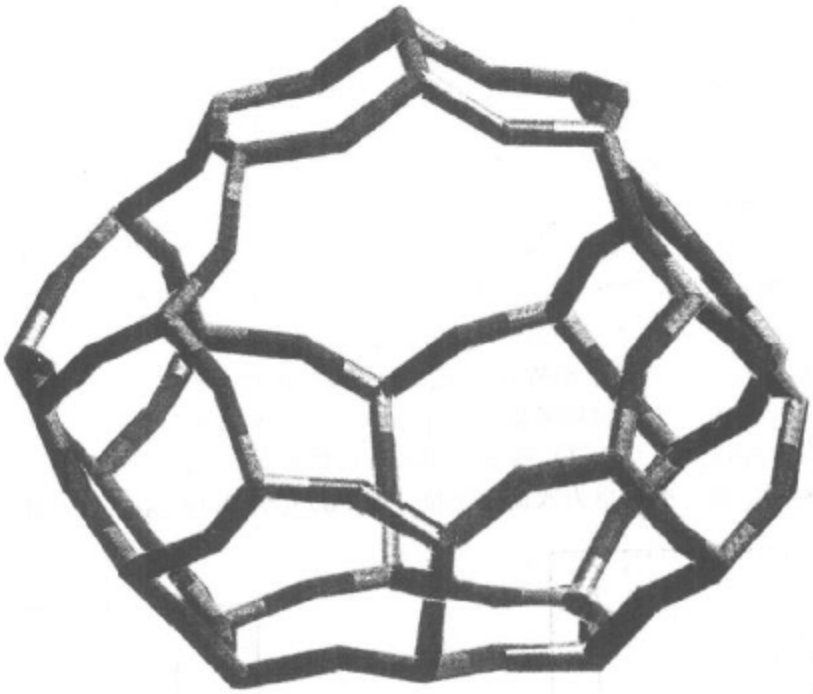


图 16-4　ERS-7 中的孔结构

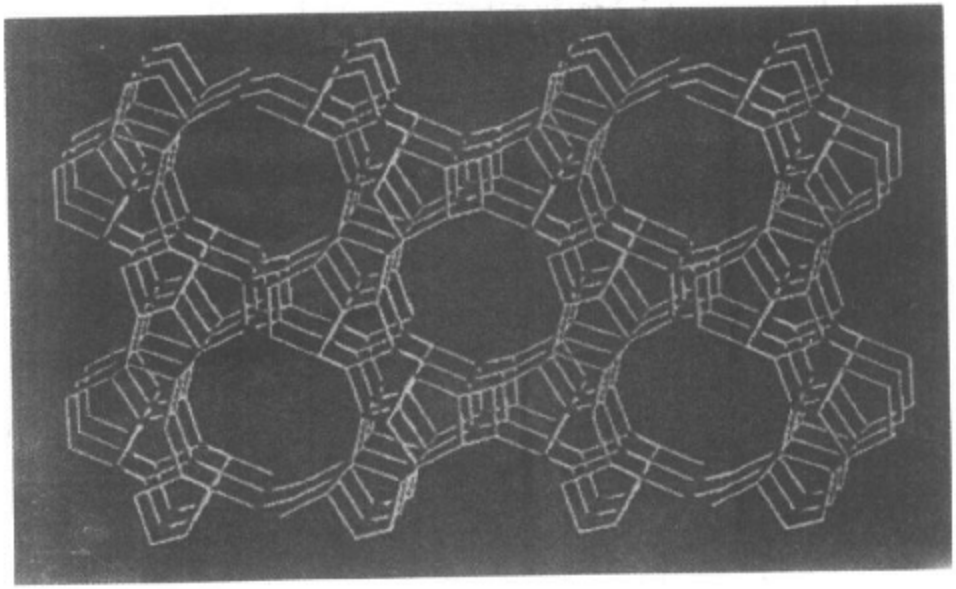


图 16-5　CIT-5 之晶体结构

## 六、两种含钴催化剂的电子结构

D. Bazin 等[8]曾用 XANES 结合计算机模拟技术研究过两种含钴催化剂的电子结构，经 XRD 和 EXAFS 推断它们的组成为 $Co_3O_4/SiO_2$ 和 $a$-$SiCo_2O_4/SiO_2$（$a$ 表示非晶态）。这两种催化剂是工业上用于 Fischer-Tropsch 合成的。它们以三种纯化合物（CoO，$SiCo_2O_4$，$Co_3O_4$）为参比物。图 16-6 中列出了两种催化剂及参比物 $Co_3O_4$ 与 $SiCo_2O_4$ 的 Co $L_3$ 和 $L_2$ 的 XANES 谱。因 CoO 与 $SiCo_2O_4$ 两种参比物的吸收谱十分相近，故略去了 CoO 的谱，只列出 $SiCo_2O_4$ 的谱。再依据理论计算了具有不同氧化价和所在位置对称性的三种状态（$Co^{2+}$，$T_d$）、（$Co^{3+}$，$O_h$）、（$Co^{2+}$，$O_h$）的 Co $L_3$ 和 $L_2$ XANES 谱，见图 16-7。将图 16-6 中的参比物与图 16-7 比较，从谱的形状和特点可定出参比物 CoO 与 $SiCo_2O_4$ 中 Co 的氧化价和位置对称性均为（$Co^{2+}$，$O_h$），而 $Co_3O_4$ 为（$Co^{2+}$，$T_d$）与（$Co^{2+}$，$O_h$）的混合。理论谱和参比物谱虽形状相似但各峰的能量位置是有差异的，理论值较大，这是因为理论计算是以孤立原子为前提，而在实际样品中存在着电子屏蔽效应。再将两个样品的 XANES 谱（见图 16-6）与三个参比物谱比较，可看出 α-$SiCo_2O_4/SiO_2$ 的 XANES 谱的形状与 $SiCo_2O_4$ 和 CoO 的相近，说明其中的 Co 为+2 价，第一配位层为八面体配位。而 $Co_3O_4/SiO_2$ 的 $L_3$ 边中含有大量 $Co_3O_4$ 谱

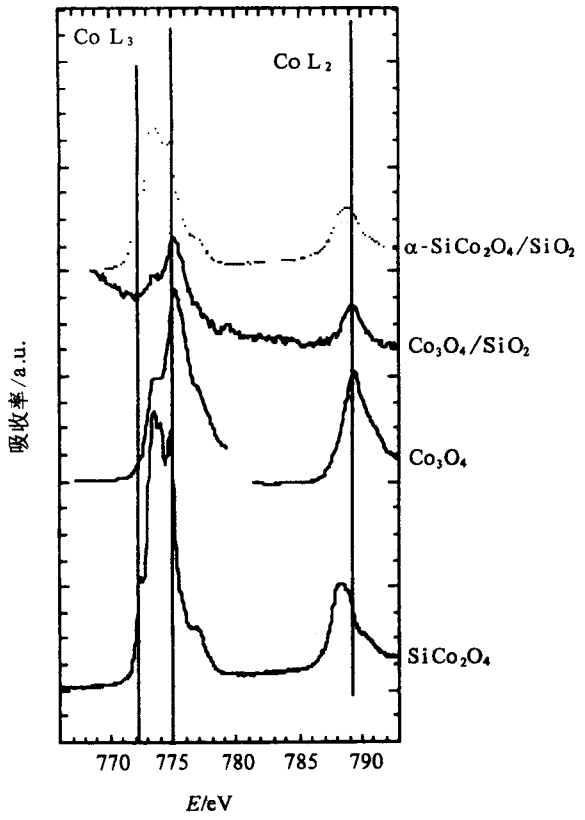



图 16-6 两种催化剂及两种参比物中 Co 的 $L_3$ 和 $L_2$ 的 XANES 谱

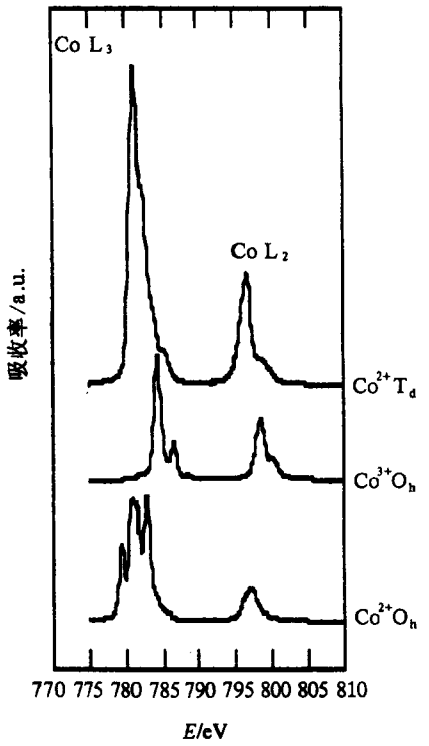
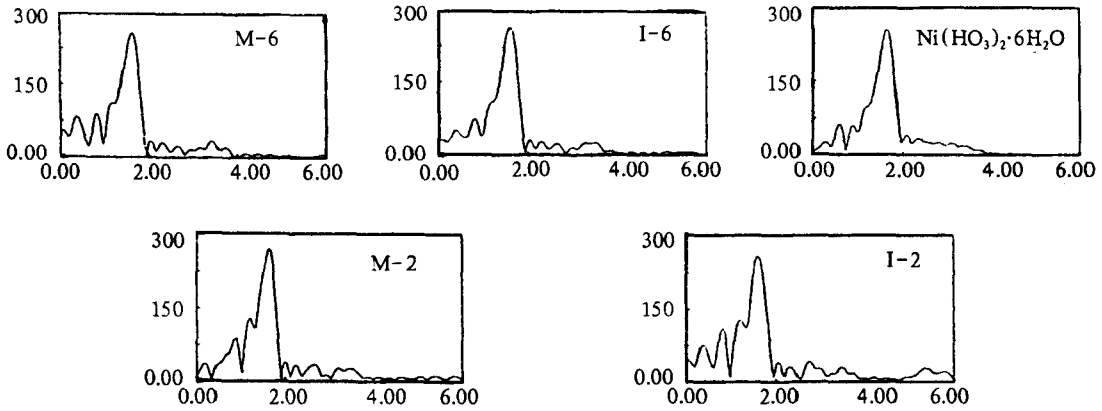



图 16-7 对三种不同氧化价和位置对称性的 $CoL_3$ 和 $L_2$XANES 的理论计算谱

的成分，故其中的 Co 是以 $Co^{2+}$ 和 $Co^{3+}$ 两种状态存在，它们所在位置的对称性分别为 $T_d$ 及 $O_h$，即其第一配位层分别为四面体和八面体配位。

## 七、NiO 在 NaY 分子筛上的分散

黄伟等[9]研究过用不同的原料、不同的负载方法让 NiO 在 NaY 分子筛上的分散情况。原料为 NiO 本身或 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$。分散方法可以是混合研磨或浸渍焙烧。他们发现，如将 2%和 6%的 NiO（比按谢有畅理论[10]算出的理论分散阈值 34%小许多）和 NaY 直接混合后研磨，甚至进而在 650℃灼烧 8h，X 射线粉末衍射（XPD）总能检出样品中含有 NiO。说明 NiO 以晶粒存在，始终无法高分散。如将硝酸镍与 NaY 按一定比例用混合研磨或浸渍烘干两种方法制取催化剂，将所含硝酸镍折算成氧化镍，其与 NaY 的比例与前述直接混合法相同或更多（10%）。两样品均作 XPD，两谱上均未发现有硝酸镍或任何其他含镍物相，说明两种分散方法均能将硝酸镍完全高分散入 NaY，已不以独立的晶相存在。它们的 EXAFS 谱与原料硝酸镍的谱十分相似，见图 16-8。可以认为被高分散的硝酸镍中的镍保留了晶态硝酸镍中的近程结构。将它们继以 650℃ 8h 焙烧。在含 NiO 2%样品的 XPD 图上仍不能检出任何含镍物相，但在 6%、10%样品中却可检出 NiO。其衍射峰高约为直接混合 6%NiO 样品的衍射峰高的一半，说明约一半的 Ni 已结晶成 NiO，另一半仍高分散在 NaY 中，这与实测的 NiO 分散阈值 2.5%相符。此时各样品的 EXAFS 的 FT 图与硝酸镍的已很不相同，均与 NiO 的相近，可对应看出五个配位峰，见图 16-9。这说明 Ni 的近程结构在焙烧中有了变化，从似硝酸镍变为似氧化镍，对含 NiO 2%的样品亦然。作者认为高分散相很有可能是氧化镍微晶，否则不能在 RSF 图上得出高 $r$ 的配位峰。EXAFS 的结果是与 XPD 的结果相符的。但为何 XPD 不能检出这些高分散微晶 NiO 呢？原因是这些微晶是处于 NaY 的结构孔中，这些结构孔是按 NaY 的点阵周期排列的，规则排列的微晶 NiO 成为 NaY 的一部分，而不形成独立物相，故 XPD 不能检出。可见 XPD 可检出那部分 NiO 实际上不在 NaY 的结构孔内，而是独立于 NaY 之外与 NaY 混合存在。进一步分析 FT 图，其主配位峰位于约 0.26nm




M：混合研磨　I：浸渍烘干　6：含 NiO 6wt%　2：含 NiO 2wt%

图 16-8　$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 与 NaY 混合研磨或浸渍烘干后样品的 Ni K 边 EXAFS 的 FT 图

处(未作相移校正),其配位数(比例于峰高)随 NiO 含量减少明显降低,从 12 降到 8,再降到约 5。对于 2%样品,因为微晶均在 NaY 结构孔中,颗粒甚小,故配位数最低;对 6%样品,除孔中 NiO 微晶外,已有独立于 NaY 的 NiO 晶粒,其中的 Ni-Ni 配位数较大,可能接近 12,但与孔中的平均后就变小了,但它比前者要大。另外,在 R 值约为 0.17nm(未作相移校正)处的 Ni-O 配位峰却几乎不受 NiO 含量多少的影响,面积几乎相同,求得的配位数均接近 6。作者推测,孔外的较大晶粒,Ni-O 配位数理应接近 6,但对孔内微晶,粒子小,表面积大,配位数应小于 6,但微晶表面 Ni 有可能与 NaY 中的表面氧原子发生作用,从而使配位数仍接近 6。而且此种作用较 NiO 中的更强,这可从 NiO 含量越低的此种键长越短的现象作出判断。从此项研究可看出制备方法不同、原料不同,活性组元的分散结构是不同的。

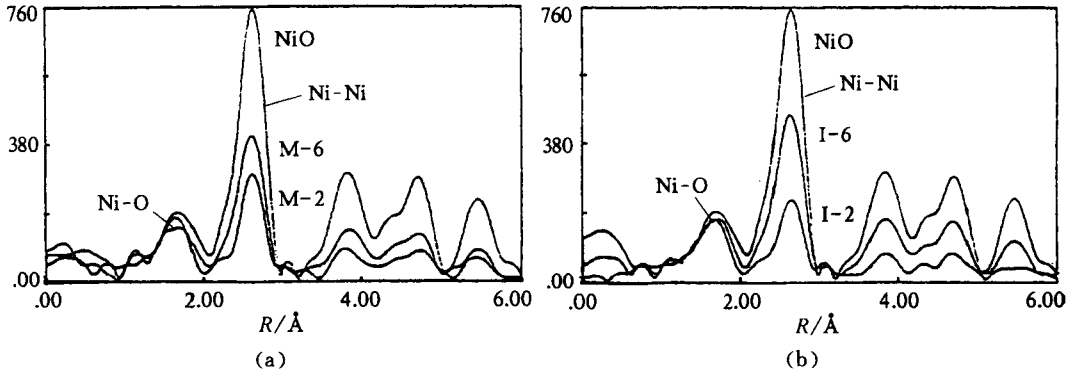



图 16-9 焙烧后样品的 Ni K 边 EXAFS 的 FT 图

## 第二节 催化剂结构与催化性能的关系

催化剂的催化性能既与其构成元素物种有关,还与其结构有关。

### 一、载体对 Pt 催化燃烧反应的影响

H. Yoshida[11]等用 XANES 研究了载体对 Pt 催化燃烧反应的影响。选用了七种有不同比表面和酸强度的氧化物作载体。以 $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ 的水溶液,浸渍各种载体氧化物,干燥后在 623K 焙烧 3h,继以 623K 在 $H_2$ 流中还原 3h,所得催化剂铂含量为 5%。表 16-3 中列出了所得催化剂的各种性质,可看出酸强度越大的(即 $pK_a$ 越负)转化率越高,转化率与 Pt 的分散度及比表面无确定关系。

表 16-3 催化剂的各项性质

| 载 体 | 载体的比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$ | 载体的酸强度/$pK_a$ | Pt 的分散/% | 转化率/% |
|---|---|---|---|---|
| MgO | 65 | 22.3 | 86 | 0.6 |
| $La_2O_3$ | 7.3 | 18.4 | 1 | 0.0 |
| $ZrO_2$ | 66 | 9.3 | 63 | 3.8 |

（续表）

| 载　体 | 载体的比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$ | 载体的酸强度/p$K_a$ | Pt 的分散/% | 转化率/% |
|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | 177 | 3.3 | 70 | 7.5 |
| $SiO_2$ | 341 | −5.6 | 30 | 19.3 |
| $SiO_2$-$Al_2O_3$ | 532 | −12.0 | 79 | 28.2 |
| $SO_4^{2-}$-$ZrO_2$ | 111 | −13.2 | 19 | 47.8 |

用透射法作了在 823K 氧化及在 823K 还原的两组样品的 XAFS 测量。将 823K 还原后各样品的 Pt $L_2$ 和 $L_3$ 边与参比物 Pt 箔及 $PtO_2$ 的 $L_2$ 和 $L_3$ 边对比。可以看到，各样品的谱均与 Pt 箔的相似而与 $PtO_2$ 的有大的差别。由此可知有催化活性的主要是金属 Pt 而非 $PtO_2$，这些谱上的白线被认为是电子从 2p 向 5d 的跃迁，较大的白线强度意味着较空的 5d 轨道。设金属铂中每个铂原子的未占 d 电子密度为 0.30，将各催化剂的铂的白线面积与金属箔的白线面积比较即可求出各催化剂中 Pt 的未占 d 电子密度。将求得的各未占 d 电子密度对酸强度作图（见图 16-10(a)），可看到载体的酸强度越大，Pt 原子中未占 d 轨道电子密度也越大（$SiO_2$ 为载体的催化剂例外）。这说明吸电子的酸性载体会比碱性载体从 Pt 的 5d 轨道吸收更多电子。将 823K 氧化后各催化剂的 L 边 XANES 谱与 Pt 和 $PtO_2$ 的比较，可看出除 $SiO_2$ 负载的以外，其他的谱均与 $PtO_2$ 的相似。但随载体酸性的降低，谱上白线的强度逐渐增加。对碱性载体（如 MgO，$La_2O_3$），除白线外，更高能量处的精细结构也与 $PtO_2$ 的相近，说明 Pt 已完全被氧化。它们的 $L_3$ 边的白线强度与酸强度的关系见图 16-10(b)。可得出酸强度越高的，白线强度越小，Pt 被氧化得越不彻底。由此结果说明载体的酸性会防止 Pt 的氧化，得出金属箔有比 $PtO_2$ 更好的催化性能。这是为什么？要使 Pt 氧化，需要有解离的氧，由于吸附在酸性载体上的 Pt 中的 5d 电子有较多转移到了载体的氧中，故吸附 $O_2$ 要从 Pt

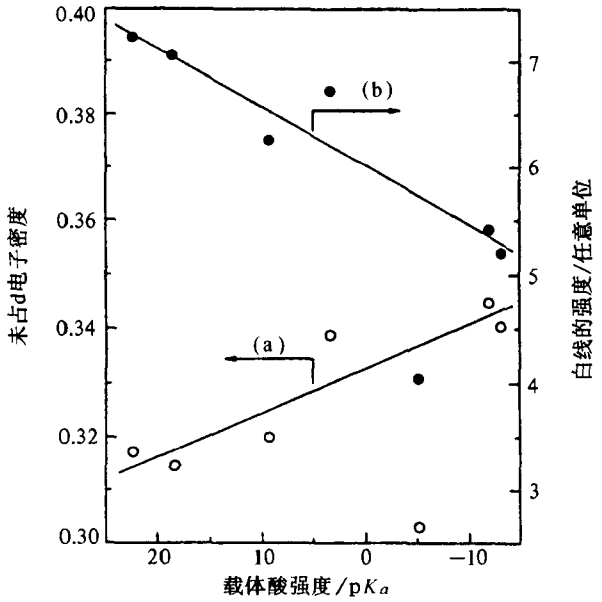



图 16-10　还原 Pt 催化剂中的未占 d 电子密度(a)及氧化铂催化剂的 $L_3$ 边强度对载体酸强度的关系(b)

中得到电子就比较不易，Pt 就较不易氧化，吸附在碱性载体上的 Pt 有较多的 d 电子，吸附 $O_2$ 较易从中得到电子，故此 Pt 较易氧化，所得 $PtO_2$ 的催化性能则较差。

## 二、[$Ru_6C$]原子簇的催化作用及与结构的关系

已经知道高分散在载体表面的单个金属原子或由若干个金属原子或氧化物构成的原子簇的结构决定了催化剂的性能。现在进一步发现，如果在原子簇中插入异类原子，就会改变原子簇的催化性能。负载在氧化物($Al_2O_3$、$SiO_2$、MgO、$TiO_2$ 等)上的具有八面体骨架的 $Ru_6$ 原子簇有使 CO 加氢成为甲烷等烃类的催化能力。如果在 $Ru_6$ 中插入碳原子，形成 $Ru_6C$ 簇，则其加氢产物主要是含氧的甲醇、甲醛或二甲醚等，与 $Ru_6$ 完全不同，为什么会这样？Y. Izumi 等[12]用 EXAFS 及 IR 对含有[$Ru_6C$]簇的[$Ru_6C(CO)_{16}(CH_3)$]$^-$的催化作用及与结构关系进行了研究。他们使用刚制得的催化剂、在 623K 抽空以后的催化剂、通入 CO (14.6kPa)及 $H_2$(14.6kPa)进行反应后的催化剂作样品，并进行比较。其所得 $\chi(k)$的 FT 图见图 16-11。从这些图拟合得到的结构数据列于表 16-4。

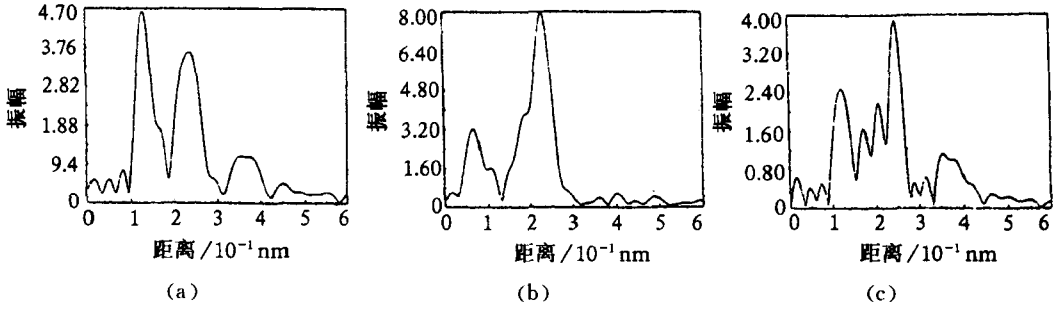



图 16-11 [$Ru_6C$]簇催化剂的 Ru L 边 EXAFS 的 FT 图

**表 16-4 负载[$Ru_6C(CO)_{16}(CH_3)$]$^-$的 RuK 边 EXAFS 的分析结果**

| 配位层载体催化剂 | Ru-C(O) | | Ru-Ru | | Ru-(C-)O | | Ru(-C-)Ru | | Ru-O | | Ru-Ru | | $R_f^*$ /% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $N$ | $R$/nm | $N$ | $R$/nm | $N$ | $R$/nm | $N$ | $R$/nm | $N$ | $R$/nm | $N$ | $R$/nm | |
| MgO(a) | 2.1 | 0.190 | 4.1 | 0.291 | 2.2 | 0.301 | 1.0 | 0.410 | | | | | 1.7 |
| MgO(b) | | | 4.2 | 0.263 | | | | | 1.1 | 0.212 | | | 3.2 |
| MgO(c) | 1.6 | 0.188 | 3.9 | 0.287 | 1.7 | 0.299 | 0.8 | 0.410 | 0.8 | 0.204 | | | 2.6 |
| MgO(d) | 1.0 | 0.187 | 4.2 | 0.269 | 1.2 | 0.300 | | | 0.7 | 0.211 | 1.0 | 0.381 | 1.7 |
| $La_2O_3$(b) | | | 3.3 | 0.262 | | | | | 0.7 | 0.209 | | | 3.7 |
| $La_2O_3$(c) | 0.9 | 0.188 | 3.1 | 0.277 | 0.9 | 0.301 | | | 0.5 | 0.198 | | | 2.2 |

* $R_f$ 为残余因子，$R_f = \int |k^3\chi_0(k) - k^3\chi_c(k)|^2 dk \Big/ \int |k^3\chi_0(k)|^2 dk$，其中 $\chi_0$，$\chi_c$ 分别为 $\chi$ 之实验和计算值。

原始催化剂的结构示意于图 16-12 上部，Ru 原子位于八面体的顶角上，八面体中心为 C 原子，与 Ru 联结的各短棒的端点为 CO，可见每个 Ru 外有四个配位层：Ru-C(O)，Ru-Ru，Ru(-C-)O 及 Ru(-C-)Ru。Ru-C(O)是 Ru 与吸附的 CO 形成的，Ru-Ru 是[$Ru_6C$]簇内相邻 Ru 间的配位，Ru(-C-)O 是因 Ru 与吸附的 CO 成近直线排列，多次散射很强，故有了

这种经C的Ru-O配位。Ru(-C-)Ru是($Ru_6C$)簇中Ru经中心C与对角Ru的配位，也是因Ru(-C-)Ru成近直线排列，多次散射加强造成的。这也说明[$Ru_6C$]原子簇成较好的八面体结构。在将原始催化剂载到氧化镁上以后(见表16-4中MgO(a))，比较负载前后的结构，发现Ru-Ru及Ru-C-Ru两个配位层基本未变，说明保存了[$Ru_6C$]结构。但配位数$N_{Ru-C}$及$N_{Ru(-C-)O}$分别从2.8及2.5减到2.1与2.2。经过换算这相当于失去两个CO基，是CO与MgO表面的$OH^-$发生反应所致，$CO + OH^- \longrightarrow [HCOO]^-$。$[HCOO]^-$的存在是经红外光谱证明的，从$[HCOO]^-$的生成量也推得每个簇约失去2个CO。另外，原料催化剂中的$CH_3$也与MgO表面的$OH^-$反应生成甲烷而脱去。因此，负载后催化剂分子变成为：$[Ru_6C(CO)_{16-x}]$，$x \approx 2$，见图16-12(a)。将此负载催化剂在623K抽空，Ru-C及Ru(-C-)O配位层均消失，说明所有CO均被抽去。Ru-Ru距离从0.291nm缩短为0.263nm(见表16-4中MgO(b))，但配位数未变，说明[$Ru_6C$]原子簇还存在，但收缩变小了，而Ru—C—Ru键也消失，乃是配位八面体发生畸变，Ru-C-Ru不再在近直线上，多次散射减弱所致。新出现一个长度为0.2nm的Ru—O键。这是簇与MgO表面相互作用造成的。$N_{Ru-O} = 1.1$，说明共有6个Ru—O键(因一个[$Ru_6C$]簇包含六个Ru)。而八面体与MgO接触的底面上只有三个Ru原子，故每个Ru要形成2个Ru—O键。已经知道，催化剂负载后失去两个CO及一

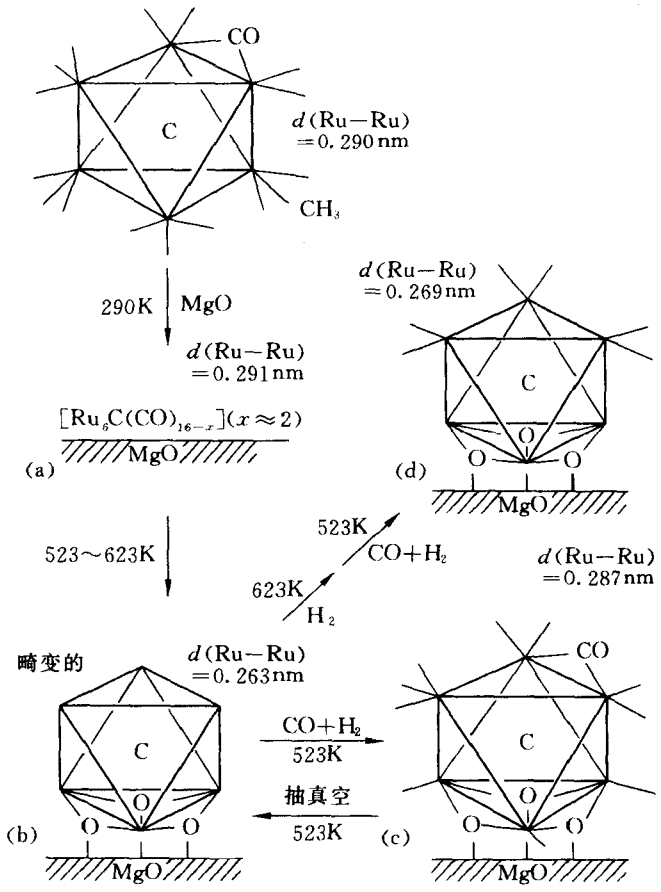



图16-12　[$Ru_6C(CO)_{16}(CH_3)$]$^-$在处理和反应中的结构变化

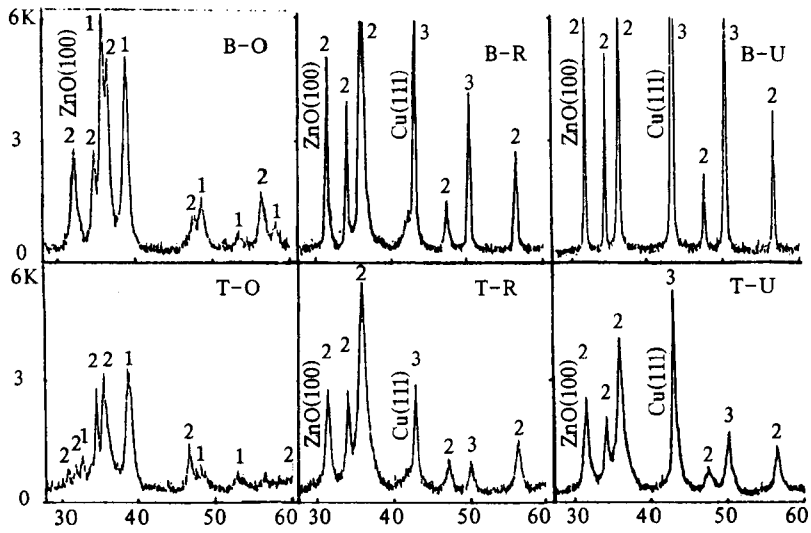
个 $CH_3$，是与 MgO 表面的三个 $OH^-$ 反应造成的，故在表面只生成三个 O，每一个 O 就要与两个 Ru 配位，是桥氧，其结构见图 16-12(b)。将抽空催化剂在 523K 充以一定压力的 CO 及 $H_2$，使其发生反应，此时的[$Ru_6C$]结构又发生变化(见表 16-4 中 MgO(c))。此时的 $\chi(k)$需用 5 个配位层才能得到良好拟合。从拟合结果看出，Ru—C 及Ru(—C—)O配位键均又出现，说明[$Ru_6C$]原子簇又吸附了 CO。Ru—C—Ru 键也出现了，其键长与配位数几乎与负载的原始催化剂相同，同时 Ru—Ru 键长又从 0.263nm 伸长为 0.287nm，也和原始催化剂相近，这说明[$Ru_6C$]又膨胀了，且较少畸变。这种膨胀被解释为由 CO 的吸附造成的。但此时 $N_{Ru\text{-}C}$只为 1.6，$N_{Ru(\text{-}C\text{-})O}$为 1.7，均比原来的 2.1 及2.2 小，说明 CO 的吸附量没有原始催化剂时大，经换算此时整个簇只吸附了 11 个 CO，见图16-12(c)。得出 CO 的吸附和脱附是使[$Ru_6C$]簇发生膨胀和收缩的原因。如果将[$Ru_6C$]负载到 $La_2O_3$ 上，有相似的结果(比较表 16-4 中的 $La_2O_3$(b)和(c))，但在暴露于 CO + $H_2$ 中时，[$Ru_6C$]簇的膨胀没有载于 MgO 上时多(比较表 16-4 中的 MgO(c)与 $La_2O_3$(c))，测得吸附的 CO，只有八个，生成含氧物的选择性就没有负载在 MgO 上好。如果将[$Ru_6C$]簇首先在氢气中还原，使失去 C 变成[$Ru_6$]，然后将此催化剂置于 CO 与 $H_2$ 流中，用 EXAFS 测得其结构，见表16-4中 MgO(d)，结构没有变化，即在反应过程中没有发生膨胀收缩现象，它不会催化生成含氧有机物。可以推定[$Ru_6C$]簇的膨胀收缩、CO 的吸附量与生成含氧物的选择性是相关的。在膨胀时，[$Ru_6C$]/MgO 可吸附多达 11 个的 CO，不与 MgO 相连的上面的三个 Ru 各与 3 个 CO 相连，这样排得很密的 CO 可阻止 CO 的解离，有利于 CO 以分子形式与 $H_2$ 反应。$Ru_6$ 簇催化 CO 生成烃时就是要先让 CO 解离然后与 H 反应的。吸那么多 CO 会妨碍 $H_2$ 的吸附吗？要知道吸附的解离 H 是反应必须的，幸运的是由于骨架膨胀，表面积大为增加，有足够的地方吸附 $H_2$，甚至比[$Ru_6$]更易吸附和离解 $H_2$，这就使[$Ru_6C$]/MgO 有了生成含氧有机物的极好的活性和选择性。

## 第三节 使用过程中催化剂结构的变化、失活与再生

催化剂的结构在使用过程中会发生变化。如晶粒长大、与原料中杂质反应等，这会使催化剂中毒、失活。研究催化剂使用中的结构变化，了解其失活机理，是使催化剂再生，提高催化剂经济效益的重要基础。

### 一、加入 $\gamma$-$Al_2O_3$ 对 Cu/ZnO 催化剂使用过程中结构的影响

Cu/ZnO 催化剂是石油化工中常用的一类加氢催化剂，如在其中加入一定比例(如 20% mol)的 $\gamma$-$Al_2O_3$，可使催化剂的性能得到明显改善，活性提高，寿命延长。黄伟等[13]利用 EXAFS 和 XPD 技术比较了有无 $\gamma$-$Al_2O_3$ 的催化剂在氧化，还原活化及使用后的结构，探讨了主要活性中心结构和失活机理。图 16-13 是六种样品的 XPD 图，图 16-14 是从 Cu K 边的 EXAFS 得到的径向结构函数图(RSF)，对此两图的分析结果分别列于表 16-5、表 16-6 和表 16-7。




B:二元系　T:三元系　O:氧化态　R:还原态　U:使用后

1:CuO　2:ZnO　3:Cu

图 16-13　六种 Cu/ZnO 催化剂的 XPD 图

**表 16-5　XPD 相分析结果**

| 样　品 | 二　元 | 三　元 |
|---|---|---|
| 氧化态 | CuO + ZnO | CuO + ZnO |
| 还原态 | Cu + ZnO | Cu + ZnO |
| 使用后 | Cu + ZnO | Cu + ZnO |

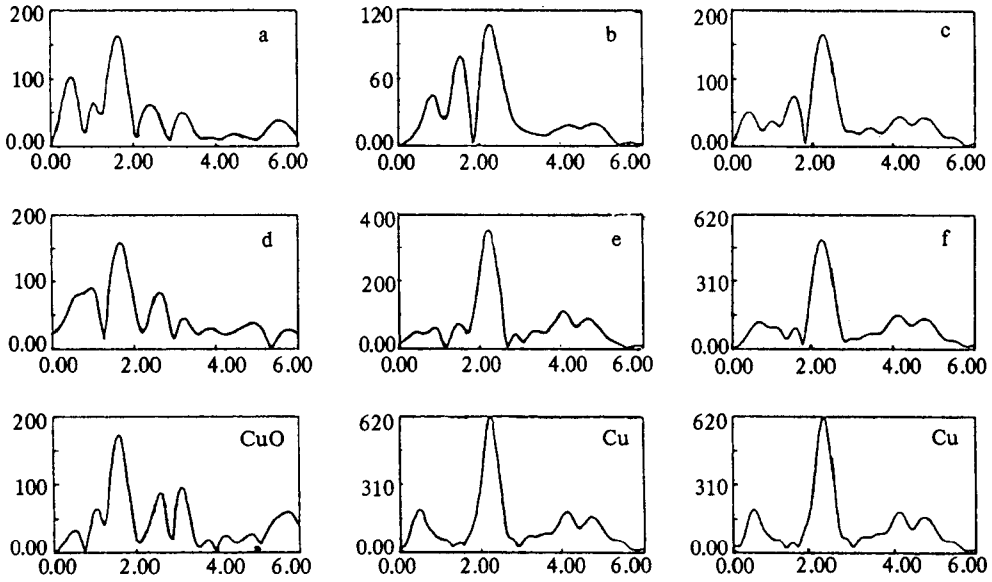



图 16-14　六种催化剂的 Cu K 边 EXAFS 的 RSF 图

表 16-6 从 Cu EXAFS 得到的键长和配位数

| | | 第一层 Cu-O | | 第二层 Cu-Cu | | 第三层 Cu-Cu | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $R$/nm | $N$ | $R$/nm | $N$ | $R$/nm | $N$ |
| | CuO | 0.196 | 4.0 | | | 0.290 | 4.0 |
| | Cu | | | 0.255 | 12 | | |
| 氧化态 | 二元系 | 0.196 | 3.3 | | | 0.295 | 3.5 |
| | 三元系 | 0.197 | 3.1 | | | 0.287 | 3.0 |
| 还原态 | 二元系 | 0.190 | 1.0 | 0.256 | 5.8 | | |
| | 三元系 | 0.189 | 1.7 | 0.259 | 2.5 | | |
| 使用后 | 二元系 | 0.194 | 1.0 | 0.255 | 8.5 | | |
| | 三元系 | 0.188 | 1.2 | 0.258 | 3.1 | | |

从图 16-13 和表 16-5 可以看出，加有 $\gamma$-$Al_2O_3$ 的三种状态的样品的 XPD 图中未发现有 $\gamma$-$Al_2O_3$ 的衍射线，即不能检出 $\gamma$-$Al_2O_3$。但它们的衍射峰要比不加 $\gamma$-$Al_2O_3$ 的更弥散和更矮，本底也较强，这说明三元系中晶相的晶粒比较细小，已使衍射线宽化，这可从表 16-7 中的晶粒大小数据得到证实。本底增强可用存在极细小的 CuO、Cu 和 ZnO 来解释，这部分高分散的 CuO、Cu 和 ZnO 是 XPD 无法检出的，但使衍射峰变矮，使散射本底增强。从图和表的数据均可看到，在氧化态时，Cu 和 Zn 均以氧化物形式存在，而还原后，锌没有变化，仍是氧化锌而氧化铜却已被还原成金属铜。

表 16-7 晶粒大小与峰高

| | | Cu(111) | | ZnO(100) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 晶粒大小/nm | 峰高/cps | 晶粒大小/nm | 峰高/cps |
| 二元系 | 还原态 | 72 | 9420 | 7100 | 4128 |
| | 使用后 | 96 | 20280 | 7100 | 5672 |
| | 差 值 | 24 | 10860 | / | 944 |
| 三元系 | 还原态 | 28 | 2080 | 64 | 1592 |
| | 使用后 | 33 | 4176 | 72 | 1820 |
| | 差 值 | 5 | 2096 | 8 | 228 |

将使用后的催化剂与还原态的比较，物相未变，但 Cu 的衍射峰形变得更高更尖，从表 16-7 中数据可看出，其原因之一是晶粒长大，这还可从列于表 16-6 中的 Cu-Cu 配位数的增加得到证明。从表 16-7 氧化锌的数据可看到晶粒长大引起的峰强度增加并不很大，但对铜，峰强度成倍增长，尤其对三元系。这说明造成峰强增加的原因除晶粒长大外还有其他原因，这另一原因被归结为晶态 Cu 的数量有增加。这是哪里来的呢？前面已经提到，在还原态中除存在微晶铜以外还存在 XPD 无法检出的高分散铜，这些高分散 Cu 在使用过程中会逐渐转变为微晶铜，成为 XPD 可检出的。这一观点在 EXAFS 中也得到了证明。在还原或使用后催化剂中均不存在 CuO，但都能检出一个 Cu-O 配位。其 $R$ 较 CuO 中的小，配位数更小。此配位是哪里来的呢？这可用高分散铜原子与 $\gamma$-$Al_2O_3$ 或 ZnO 表面的氧作用来解释。从表16-6

中看出，二元系中，此 Cu-O 配位的配位距离较三元系的略大，配位数也小一些。这说明二元系中此种高分散铜的量较少，作用也较弱。这一结论也可从 XPD 图上的散射本底的大小得到旁证。至此可知在使用过程中同时存在着高分散铜向微晶铜的转化及微晶铜长大两个过程。高分散铜和微晶铜均具有催化活性，但前者较优。高分散铜向微晶转变及微晶长大均会使催化活性降低，但前者降低较少。$\gamma$-$Al_2O_3$ 能使体系分散度提高并抑制晶粒的长大，这似乎正是提高三元系活性和寿命的原因。

## 二、钼酸镍与含硫物反应的化学

钼酸镍是用于烃类部分氧化的工业催化剂的重要组成部分，但它对硫很敏感，易被硫中毒，因此需要了解它与含硫物反应的化学。$NiMoO_4$ 通常以三种形态存在，α-、β-及水化物。$Ni^{2+}$ 在这所有三种化合物中均以八面体配位存在，而 $Mo^{6+}$ 在 α-中是八面体，在 β-及水化物中均是四面体配位。S. Chaturvedi 等[14]用 XANES，EXAFS 及程序升温还原(TPR)技术联合对被 $H_2S$ 部分硫化的上列三种钼酸镍在硫化前后结构的变化作研究。他们用 NSLS 的 X19A、U7A 及 X6A 实验站分别作了 Mo $L_{2\text{-}3}$、S K 边的 XANES，Ni L 边，Mo M 边，O K 边的 XANES 及 Ni K 边的 EXAFS。综合各边的分析及 TPR 实验的结果得出如下结论：①在钼酸镍和 $H_2S$ 作用以后，Mo 和 Ni 均为部分被硫化，$Mo^{6+}$ 被还原成 $Mo^{4+}$，形成似 $MoS_x$ 的化合物，其中的 S 为负 2 价。Ni 也形成 $NiS_y$ 型的化合物。因同时存在着 S—O 键，推断生成了 $SO_4^{2-}$，这里硫为正 6 价。②硫化物(包括 α-及 β-)的热稳定性较硫化前为差。③已经知道，硫化的钼酸镍是一种好的加氢脱硫催化剂，而且硫化的 β 型优于硫化的 α 型。Chaturvedi

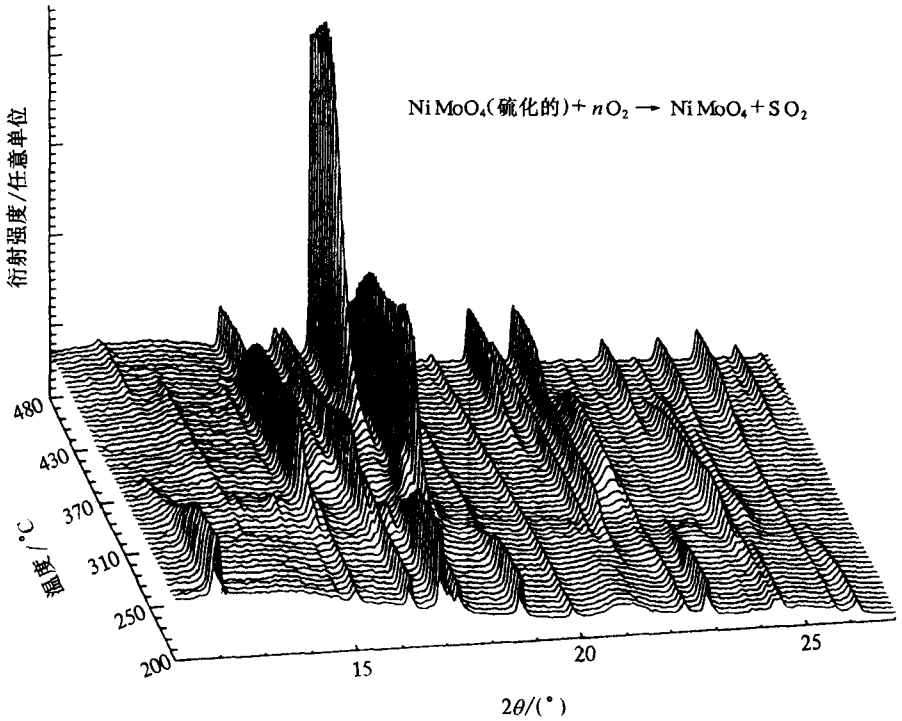



图 16-15　硫化 $NiMoO_4$ 的再生的时间分辨 X 射线粉末衍射图

等也研究了其原因，已经知道硫化后生成一种 $NiMoS_x$ 相，Ni-Mo-S 该是加氢脱硫的活性中心。硫化β型的 Mo 的 $M_3$ 边的 XANES 谱要比α型的更接近纯 $MoS_2$ 的 Mo 的 $M_3$ 边 XANES 谱，说明β型的硫化程度要比α型来得更完全，也就是有更多的 Ni-Mo-S 簇、更多的活性中心，这正是β型催化性能更好的原因。

催化剂是一类价格昂贵的物品，因此在它中毒失活以后人们总希望经过一定的处理可使它恢复活性重新使用。Chaturvedi 等就用建于 NSLS 的 X7B 上的可同时进行 XAFS 和 XRD 测量的装置进行过硫中毒的钼酸镍的再生试验[15]。样品装在一开口的毛细管中，温度从 25℃升到 650℃，升温速率是 1.2℃·$min^{-1}$。他们得到的时间分辨 XRD 图见图 16-15。可看到，在存在氧的情况下，硫化钼酸镍可稳定存在到 250℃，以后出现了反应、生成了几个中间物，到约 400℃开始出现纯 $NiMnO_4$ 的衍射线，至 480℃转变完全。XRD 谱上再没有其他化合物的衍射线。S 被氧化为 $SO_2$ 而逸出。

## 第四节 表面与吸附结构的研究

催化反应总是在催化剂的表面进行的。表面可以是外表面也可以是多孔材料的内表面。反应物分子总是先吸附到催化剂表面，在表面原子的作用下相互反应以得到最终产物，然后再脱附而去。因而，研究催化剂的表面结构及吸附结构是研究催化过程的第一步。

### 一、胶体纳米 $TiO_2$ 表面与抗坏血酸分子的联接

纳米 $TiO_2$ 有着与块材不同的、独特的化学性质，在光催化和环保中日渐重要。如在纳米粒子的表面联接上小分子则有可能提高其效率。Lin X. Chen 等[16]用 Ti K 边的 XANES 研究了表面有或无联接抗坏血酸分子的直径为 1.9nm 的 $TiO_2$ 粒子的胶体溶液样品。同时还研究了直径为 50nm 的 $TiO_2$ 粒子，因为其 XANES 谱已接近纯块体 $TiO_2$（锐钛矿）的谱，故以此为参比样。XANES 谱是在 NSLS 的 X19A 实验站收集的。样品 Ti K 边 XANES 谱如图 16-16 所示。.

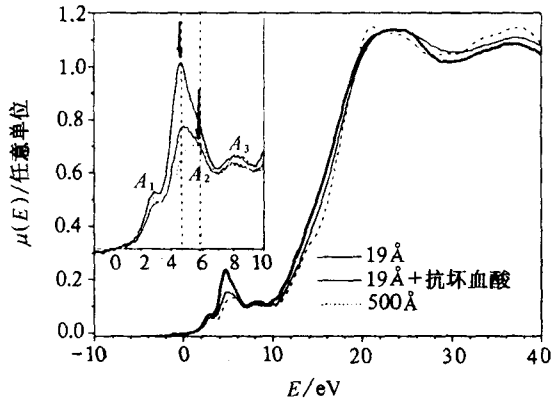



图 16-16 纳米 $TiO_2$ 的 Ti K 边 XANES 图

从图上看到，三个样品均存在三个边前峰 $A_1$、$A_2$、$A_3$，当中的一个（$A_2$）振幅均较大，其振幅及能量位置对三个样品有明显的不同。Farges 等系统研究过含 Ti 玻璃中的 Ti，得到在 Ti 的配位数从 4 变为 6 时，边前锋的强度会减少，配位数每改变 1，峰的能量位置向低能移动 0.9eV。比较图 16-16 中无酸 1.9nm 样品与 50nm 样品的 $A_2$ 峰，可见前者的峰强度要比 500Å 的大许多，峰位移动约 0.9eV，与 Ti 玻璃中 Ti 的配位数从 5 变为 6 时的

变化差不多，可推测 1.9nm $TiO_2$ 溶液样品中可能存在 5 配位 Ti。再比较有无抗坏血酸吸附的两个样品，有酸的 $A_2$ 峰振幅大大降低，已接近 500Å 的样品，由于吸附只影响表面，因而这有力地证明主要是在表面发生了结构的变化。以上的推测可从三个样品的 EXAFS 进一步得到证明。图 16-17 为三个样品 EXAFS 谱的 FT 图。进一步的拟合结果列于表 16-8。两个 19Å 样品的第一 Ti-O 壳层如作单层拟合 R 均为 1.94Å，比 500Å 的小。19Å（有酸）的氧配位数是 5.8，说明表面 Ti 为 6 配位。而 19Å（无酸）的氧配位数只有 4.6，说明其中的表面 Ti 为 5 配位，可能是四方锥形的 5 配位，其中的一个 Ti—O 键会有双键性质。作双层拟合确实得到了一个短的键 1.79Å。这种 Ti-O 间距缩短是因颗粒小、表面弯曲度变大造成的。在吸附抗坏血酸时，短的键与两个酸中羟基的氧结合，生成两个 Ti—O—C 键，重新回复到八面体配位。当然还有部分表面 Ti 仍为 5 配位，故吸附了酸的样品的 XANES 及 EXAFS 谱均在未吸酸 19Å 样品与 500Å 样品之间。这一研究的结论是：在小颗粒 $TiO_2$ 中，Ti 环境结构的变化主要发生在颗粒表面。这种变化使得表面 Ti 易于和其他功能团反应，其催化活性增加。

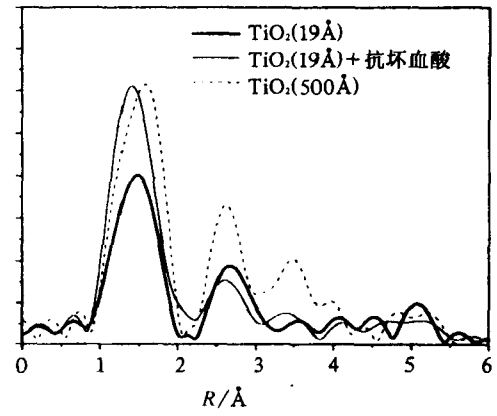



图 16-17　纳米 $TiO_2$ 的 Ti K 边 EXAFS 的 FT 图

**表 16-8　纳米 $TiO_2$ 胶体粒子在水中的第一氧配位层的结构**

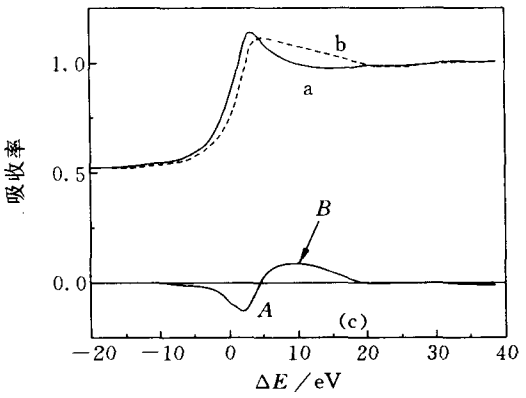
| $R$/Å | $N$ | $R$/Å | $\Delta\sigma^2$/Å$^2$ |
|---|---|---|---|
| 500[a] | 6.0±1 | 1.96 ± 0.02 | 0.0004 |
| 19(一个壳层) | 4.6±1 | 1.94 ± 0.03 | 0.014 |
| 19(两个壳层) | 3.5±1 | 1.96 ± 0.03 | −0.0008 |
| | 0.4±0.2 | 1.79 ± 0.03 | −0.013 |
| 19w/抗坏血酸(一个壳层) | 5.8±1 | 1.94 ± 0.03 | 0.012 |
| 19w/抗坏血酸(两个壳层) | 4.0±1 | 1.99 ± 0.03 | −0.0013 |
| | 1.0±1 | 1.83 ± 0.03 | −0.012 |

## 二、吸附 H 对 Pt 表面电子态的影响

利用 Pt 的 $L_{2\text{-}3}$XANES 谱来监视载体上 Pt 的电子态，已被广泛研究。Pt 在吸附 H 以后会出现吸收边位置的移动及边峰的加宽。边位置的移动被认为是电子从 Pt 转移到 H 引起 Pt 初态改变而造成的。还提出了 Pt $L_{2\text{-}3}$XANES 谱上白线的面积与 Pt d 轨道中未占轨道数间的关系。A. Asakura 等[17]的研究认为边的移动不是因初态的变化，而是因终态电子结构的变化。白线的加宽是吸附 H 造成的，并从差谱正峰面积来计算 H 吸附量。

图 16-18(a)和(b)是吸 H 前后 Pt 的 $L_3$ XANES 谱。可看到吸氢后边的位置向高能移动及峰宽增加。图 16-18(c)是上两谱的差谱，正部为 $B$ 峰，负部为 $A$ 峰。用多次散射理论对此

谱进行模拟计算，与实验值吻合得颇好，见图 16-19，得出 H 带有负电荷(0.542)，H 吸附导致 Pt 的电子终态发生变化，从而改变了光电子的多次散射效应的结果。他们对大量用不同载体的、不同粒子大小的 Pt 催化剂来吸附 H。发现在差谱的 $B$ 峰面积和吸附量 H/Pt 之间存在着线性关系，见图 16-20。进一步测量了有相同 Pt 颗粒大小但有不同氢覆盖度，及用不同量的 CO 和 $H_2$ 的混合气作共吸附时的各种样品的 $B$ 峰面积对 H 吸附量的比值，这些实验测量点也落在上述直线的左近，这说明 B 峰强度可用来估算被吸附 $H_2$ 的量。




a. 真空中 b. 吸 H 之后 c. 差谱

图 16-18 $Pt/SiO_2$ 催化剂的 Pt $L_3$ XANES 谱

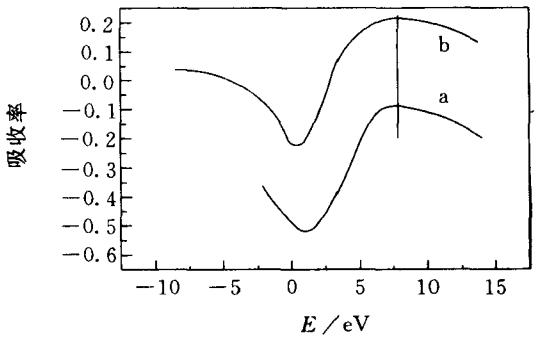



图 16-19 吸 $H_2$ 和未吸 $H_2$ 的 Pt 催化剂的 $L_3$ 边 XANES 谱的差谱与多次散射模拟谱

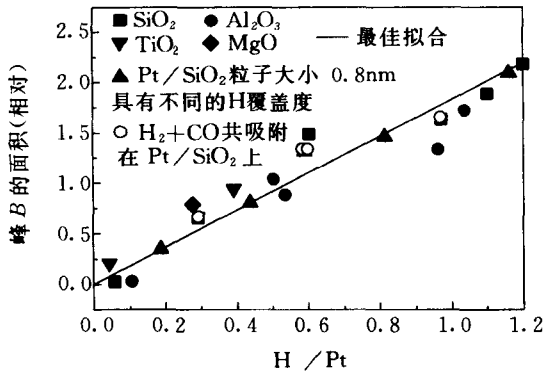



图 16-20 Pt 上 $H_2$ 的饱和吸附量(H/Pt)与相应的 Pt 的 $L_3$ 边 XANES 的峰 $B$ 的面积的关系图

## 三、Cl 在 Ni(111)上的吸附位置

已经知道利用线偏振 X 射线作 EXAFS 时，改变偏振方向与样品中某一配位键间的夹角，同一配位键造成的 EXAFS 吸收是不同的，因而在 FT 图上，配位峰的高度会不同，算出的配位数也不同，可用来研究吸附位置、取向等问题。

M. Funabashi 等[18]用氯 K 边的荧光 EXAFS 研究了 Cl 在 Ni(1 1 1)上的吸附位置。Cl 的吸附量为 1/3 单层，LEED 花样为 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$，Cl 在 Ni(1 1 1)面上吸附有三个

可能的位置(见图 16-21)。吸附位不同,Cl 的 Ni 配位数是不同的。若入射线为偏振光,改变入射线与样品表面的夹角 $\theta$,也即改变了偏振面与各配位键间的夹角,则由 EXAFS 所得各配位数也会不同。他们从理论上计算出 $\theta$ 在 15°、45°、90°三种情况下,在顶位、桥位及三重孔位的配位数,与 $\theta$ 为 15°、45°、90°时实际测得的 EXAFS 中得到的配位数比较,得出吸附位应是三重孔位,见表 16-9。实际上三重孔位也有两种(见图 16-21):一为(a),与下面 Ni 原子平面构成立方面心堆积的关系;另一为(b),与下面 Ni 原子平面构成六方堆积的关系。据 X 射线驻波吸收线型的分析,判别取 a 位。

**表 16-9　Cl 在 Ni(111)上各种位置的配位数**

| $\theta$ | 实验结果 | | 计算的配位数 $N$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $R$/Å | $N$ | 顶　位 | 桥　位 | 三重孔位 |
| 90° | 2.41 | 1.85 | 0 | 0.87 | 1.73 |
| 45° | 2.42 | 3.99 | 1.5 | 2.57 | 3.64 |
| 15° | 2.38 | 5.25 | 2.8 | 4.04 | 5.29 |

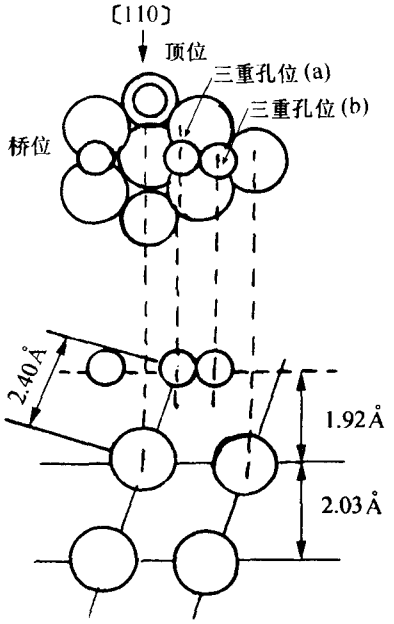



图 16-21　Cl 在 Ni(1 1 1)上的三种可能的吸附位置

## 第五节　催化反应机理的研究

### 一、双核钼原子簇催化乙醇氧化制醛的反应历程

K. Asakura 等[19]用 EXAFS 研究了双核钼原子簇催化乙醇氧化制醛的反应历程。Mo K 边 EXAFS 的 FT 图及反应历程解释见图 16-22 和图 16-23。图 16-22(a)是由原始催化剂得到的,两个主峰对应于两种 Mo-O 配位。若将该催化剂在 77K 作实验,则尚可发现在 3.04 Å 处存在一 Mo-Mo 配位,推测结构见图 16-23 中的 a。图 16-22(b)是吸附乙醇以后的 FT,还是两种 Mo—O 键和一种 Mo—Mo 键,但键长有变化。$R_{Mo-Mo}$缩短到 2.92 Å,这是因为被一个 Mo 吸附的乙醇与另一 Mo 生成了氢键,见图 16-23 中 b。图 16-22(c)对应的是图 16-23 中之 c,是乙醇被氧化并脱附以后的状态,Mo—Mo 键变得很强,且距离更短了,只有 2.61 Å,这是因 Mo 与 Mo 之间存在更强的氧桥的缘故。进一步通入氧气氧化,则傅里叶变换图回复到催化剂的始态 a,作了一次循环。在 a、b 与 b、c 之间是推测的两个中间结构。

### 二、$[CO(Ⅱ)]_4/Al_2O_3$ 催化 CO 氧化的反应历程

他们还研究过$[CO(Ⅱ)]_4/Al_2O_3$ 催化 CO 氧化反应的反应历程。可能的反应机理及傅里叶变换图见图 16-24 和图 16-25。图 16-25(a)为原始催化剂,与图 16-24 之 a 对应,只

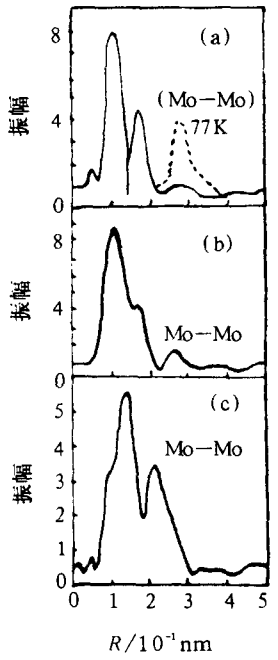



图 16-22 双核钼原子簇在反应不同阶段的 Mo K 边 EXAFS 的 FT 图

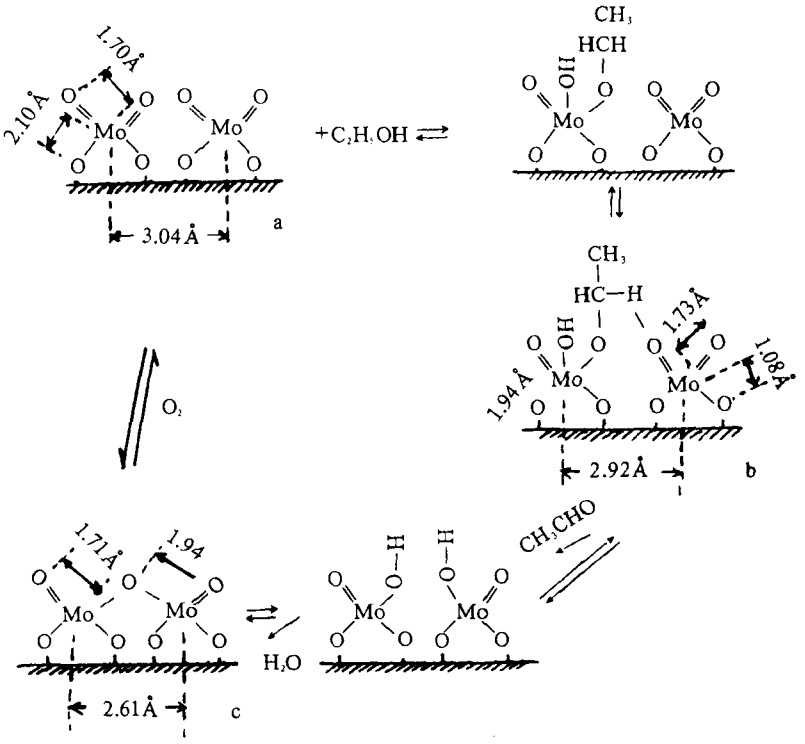



图 16-23 双核钼原子簇催化乙醇氧化制醛的反应历程

有 Co-O 峰，没有 Co-Co 峰。图 16-25(b)和(c)对应的是引入氧的系统，氧压分别为 1atm 和 10atm (1atm = 101.325kPa)，与图 16-24(b)对应，出现了距离为 0.330nm 的 Co-Co 峰，这被解释为解离氧原子与两个 Co 成键，生成氧桥。此桥氧原子很活泼，引入 CO 后，即反应生成 $CO_2$，催化剂回到初态。他们同时还制备了$[CO(\text{Ⅱ})]_4/SiO_2$ 催化剂，它的催化活性低于$[CO(\text{Ⅱ})]_4/Al_2O_3$。EXAFS 研究发现在吸附 $O_2$ 后并不生成 Co-O-Co，这也许正是它活性不高的原因。

## 三、乙醇脱水反应中催化剂 Nb 原子簇的结构变化与反应机理

Nb 在工业上是一种用于氨氧化，氧化脱氢或加氢脱氮反应的良好催化材料，它是被高分散在氧化物载体上做成催化剂的。已经知道高分散 Nb 可以有三种结构，如图 16-26 所示。图 16-26(a)是 $Nb_2/SiO_2$，二个 Nb 原子经氧桥形成二聚体，它能促使乙醇脱水；图 16-26(c)是 $Nb/TiO_2$，是单个的 Nb，有一个 Nb = O 双键，它能起选择脱氢的作用；图 16-26(b)是另一种 $Nb_2/SiO_2$，Nb 间不存在氧桥，是两个与图 16-26(c)中相似的 Nb 单体成对聚在一起。因单个 Nb 的结构是与(c)相同的，推测应有选择脱氢性质，但实际上它是一种良好的脱水催化剂。N. Ichikumi 等[20]用 EXAFS 等技术研究了乙醇脱水反应中 Nb 原子簇的结构变化及反应机理。他们发现在反应的开始阶段有大量水生成，这时生成的水量与单体

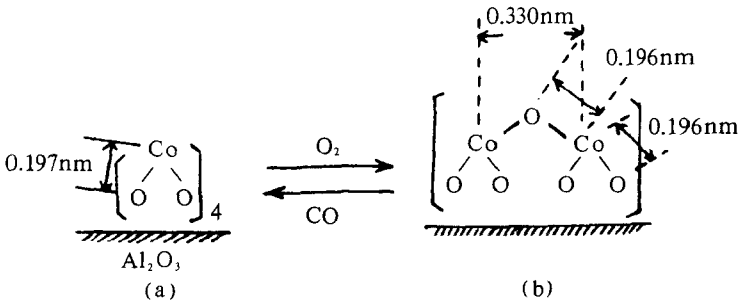
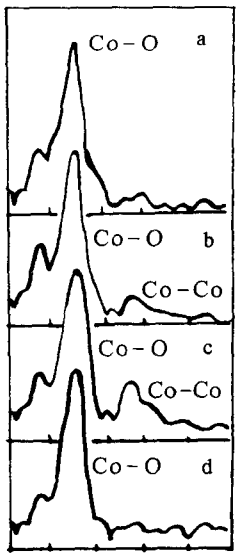
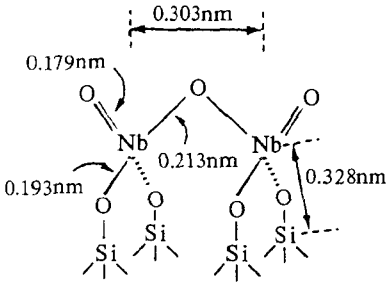



图 16-24　$Co^{+3}/Al_2O_3$ 催化 CO 氧化的反应历程

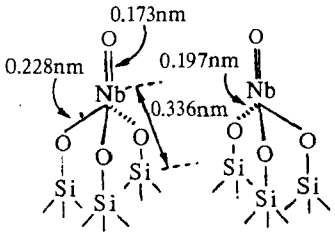



a. $[Co(Ⅲ)]_1/Al_2O_3$
b. 通入 1atm 的 $O_2$
c. 通入 10atm 的 $O_2$
d. 引入 CO 后

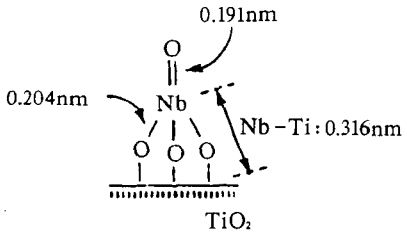
图 16-25　$Co^{3+}/Al_2O_3$ 催化剂在催化 CO 氧化过程中 Co K 边 EXAFS 的 FT 图




$Nb_2/SiO_2$
(a) 二聚体




$Nb_2/SiO_2$
(b) 单体对




$Nb/TiO_2$
(c) 单体

图 16-26　Nb 催化剂的三种结构

对的数量相当。以后，生成水的速率就稳定了，生成量与同时生成的乙烯及二乙醚的量是相当的。他们用EXAFS分析了反应前，大量脱水后及解离出产品后催化剂不同阶段的结构，所得结构数据注在图16-27中状态(1)和(3)的图上。发现在吸附乙醇大量脱水后，其$\chi(k)$及FT图与反应前很不相同，原有的 Nb═O 双键消失，出现了长为0.308nm的Nb-Nb配位，其配位数为1；另外，还出现长为0.220nm的Nb-O配位，XANES谱也支持Nb═O双键消失，这些数据与有氧桥的$Nb_2/SiO_2$相近。依此，他们对反应历程作了解释，见图16-27。状态(1)为反应前的单体对，在乙醇被吸附时， Nb═O 双键打开，形成一个Nb—OH及一个Nb—$OC_2H_5$，见图16-27(2)左。由于Nb单体对中两个 Nb═O 靠得很近，生成的两个OH也靠得很近，因而会脱水生成一个Nb—O—Nb键，为状态(3)，正是二聚体$Nb_2/SiO_2$的结构。另一个Nb—$OC_2H_5$的键长为0.198nm。这结果与IR及XANES所得结果相符，在IR中可检出Nb—$OC_2H_5$的吸收峰而不存在Nb—OH吸收峰。下一步是发生分解，可有两条途径，一是双分子脱水，即两个—OEt脱去一个水生成二乙醚，图16-27上途径(A)，另一为单分子脱水，每个—OEt脱一个水生成乙烯，图16-27上途径(B)。测定了脱去二乙醚及乙烯以后的催化剂结构，发现长为0.220nm的Nb—O键及Nb—Nb键消失，重新出现了 Ni═O 键，说明催化剂又回到了起始状态，完成了一个循环。

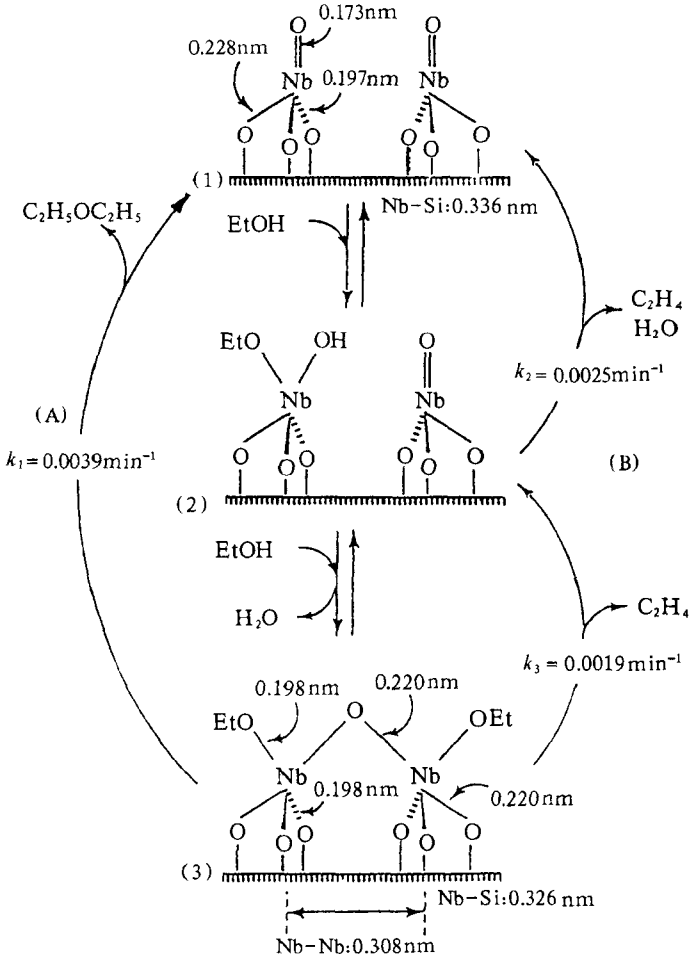



图16-27 两个相邻Nb原子对乙醇脱水反应的联合催化作用机理示意图

## 四、$SO_2$ 在贵金属表面的反应

$SO_2$ 和 $H_2S$ 都是空气污染物，有机硫是各种油品中常含的杂质，它们会使许多金属或氧化物催化剂中毒。因此，清楚了解它们和金属或氧化物如何发生作用，如何影响它们的几何和电子结构及化学性质，成为设计一种能抗硫的催化剂或除去含硫分子的基础。J. A. Rodriguer 等[21]对此进行过许多研究。他们用 NSLS 的 U7A 光束线上的光电子光谱实验站对 $SO_2$ 在 100K 和 200K 之间，在一些贵金属 Pt(1 1 1)、Rh(1 1 1)、Ru(0 0 1)、Mo(1 1 0)上的反应进行了分析。发现在所有前列金属的表面，$SO_2$ 均会分解（$SO_2 \rightarrow S + 2O$）或转变为 $SO_3$ 和 $SO_4$。图 16-28 为 $SO_2$ 在不同退火温度时的 Ru(0 0 1)表面的光电子能谱及分析。可清楚看到，在较低温度时存在着各种硫氧化物，有 $SO_2$、$SO_3$ 及 $SO_4$ 等。随着温度的升高，首先是 $SO_2$ 和 $SO_3$ 分解生成 S，$SO_4$ 也有增加。在温度超过 250K 时，$SO_4$ 也发生分解，到 350K 时所有含硫氧化物均完全转变为 S，还含有一些硫的多聚物 $S_n$。$SO_2$ 在金属表面吸附时是通过 O、O 或 O、S 形成双齿配位的。如前列金属或氧化物不是单一组分，在其表面与其他金属生成合金，则可以减少它们对含硫化合物的化学亲和力，增加抗硫能力。最能减少 Pt 重整催化剂 S 中毒的金属是 Sn。图 16-29 画出了纯多晶 Sn、Pt(1 1 1)及 Sn/Pt(1 1 1)合金对 S 吸附的图。可看出，合金是吸附最少的。这是因为 Sn-Pt 生成合金时发生的电子态的变化会减少 Pt 和 Sn 授予电子的能力，而这种授予电子的能力正是吸附 $SO_2$ 时需要的。同

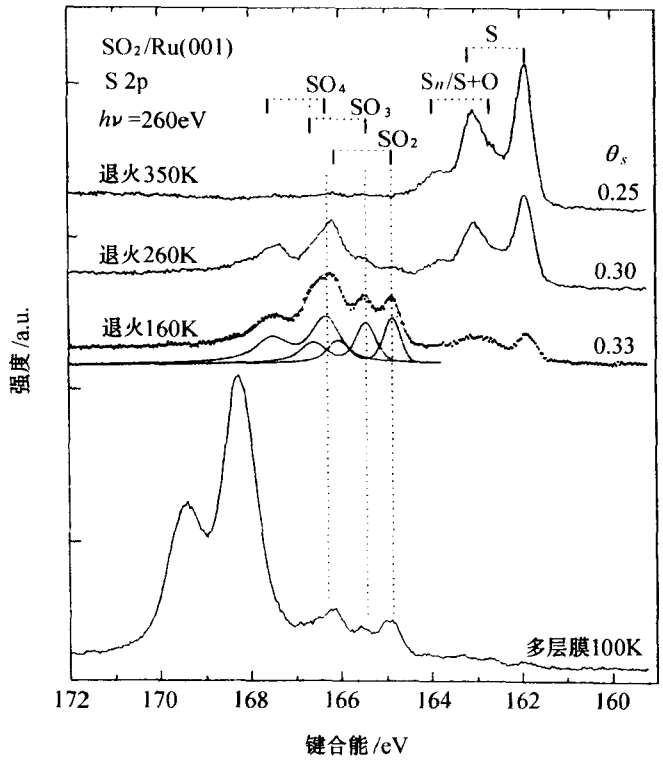



图 16-28　$SO_2$ 在不同退火温度的 Ru(0 0 1)表面的光电子能谱图

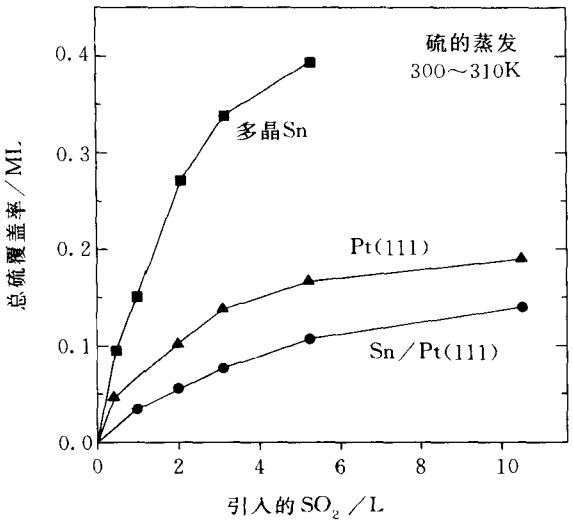



图 16-29 多晶 Sn，Pt(1 1 1)及 Sn/Pt 合金对 S 的吸附

样，用于汽车废气处理的 Pd/Rh 催化剂，比单独用 Pd 或 Rh 有更大的抗硫性能。

## 参 考 文 献

[1] Dooryhee E, Greaves G N, Steel A T, et al. Faraday Discussion, *Chem Soc*, 1990, **89**: 119

[2] Chun W J, Asakura K, Iwasawa Y, *JPF*, 1997, **7**: C2-921

[3] Corker J M, Dent A J, Evans J, et al. *JPF*, 1997, **7**: C2-879

[4] Matsubayashi N, Shimada H, Mimamura M, et al. *JSR*, 1999, **6**: 428

[5] McCusker L. *J Appl Cryst*, 1988, **21**: 305

[6] Campbell B J. *Chem. Common*, 1998, 1925

[7] Wagner P, Yoshikawa M, Lovallo M, et al. *Chem Commun*, 1997: 2179

[8] Bazin D, Parent P, Laffon C, et al. *JSR*, 1999, **6**: 430

[9] Huang W(黄伟), Chen D(陈德峰), Ma L(马礼敦). *Satellite meeting on Powder Diffraction of 16th Cong.* Of IUEr, 1993 August 31—Sept. 3, Hangzhou, China

[10] 谢有畅，杨乃芳，刘英骏等. 中国科学(B 辑)，1982: 673

[11] Yoshida H, Yazawa Y, Takagi N, et al. *JSR*, 1999, **6**: 471

[12] Izumi Y, Chihara T, Yamazaki H, et al. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 594

[13] Huang W(黄伟), Shi G(施国顺), Ma L(马礼敦). *Acta Cryst A*, 1993, **49** (Supplement): **305**

[14] Chaturvedi S, Rodriguez J A, Brito J L. *Catal Lett*, 1998, **51**: 85

[15] Rodriguez J A, Chaturvedi S, Hanson J C, et al. *J Phys Chem B*, 1999: 770

[16] Chen L X, Rajh T, Jager W, et al. *JSR*, 1999, **6**: 445

[17] Asakura K, Kubota T, Chun W-J, et al. *JSR*, 1999, **6**: 439

[18] Funabashi M, Titajima Y, Yokoyama T, et al. *Physica B*, 1989, **158**:664

[19] Asakura K, Iwasawa Y. *Physica B*,1989,**158**:142;152

[20] Ichikumi N, Iwasawa Y. *J Phys Chem*,1994,**98**:11576

[21] Rodriguez J A, Hrbek J, Jirsak T, et al. *NSLS Activity Report*. New York: BNL, 1998,2-34

注:JPF: Journal de Physique IV France 7, Colloque C2;
JSR: Journal Synchrotron Radiation.

# 第十七章　同步辐射推进微电子技术和微电子机械系统的发展

包宗明

同步辐射对21世纪微电子技术的发展具有重大应用价值。美国的IBM、AT&T，日本的NTT、NEC、HITACHI、FUJITSU等世界著名的微电子公司都在同步辐射装置上建立了多个专用实验站。这些实验站从事：光刻、光化学反应、X射线衍射晶体分析、光电子能谱分析等研究工作。其目的是探索开发新材料，新工艺，新技术，新器件结构及设计开发有关专用工艺设备的途径。不少工作已取得重大进展[1]。据日本光子工厂1993年论文集中的报道：当时已开始运行的22条光束线（包括64个实验站）中NTT、NEC、HITACHI、FUJITSU各有一条光束线，共计13个实验站从事微电子有关的研究工作，该年所有申报的课题中，企业提出的有34个，其中13个是微电子企业申报的。同步辐射已被认为是下一代微电子器件制造工艺不可缺少的新技术。

将微电子工艺基础上发展起来的微细加工工艺用于加工机械零部件，开创了微机械技术，制造出微齿轮、微马达、微泵、微执行器、传感器、微光子器件等；进一步将微电子和微机械结合起来可制造微电子机械系统，该项技术受到世界各国的重视，被认为是微电子技术的又一次革命，对21世纪的科学技术、生产方式和人类生活质量都会有深远影响。同步辐射对微电子机械系统技术的发展同样也有重要意义[2~4]。

为了让更多的人了解同步辐射在微电子技术和微电子机械系统方面的应用，本章着重对同步辐射在超微细光刻和低温薄膜工艺两个重要方面的应用作一个概要的介绍。对同步辐射在微电子机械加工中的重要应用LIGA技术也略加说明。同步辐射与物质相互作用会使物质的性质发生变化，这种变化有使半导体材料和器件性能变坏的效果，也有使半导体材料和器件性能改善的情况，这方面的研究对提高微电子器件的抗辐射能力和利用辐射改善半导体材料和器件性能都很有意义，在此也作一些介绍。有关原子级表面、界面分析和X射线衍射晶体分析已在本书前面的章节中见到。

## 第一节　微电子技术和微电子机械系统发展需要新型光源

### 一、微电子技术工艺发展迅速

1. 硅集成电路设计规则继续缩小、集成度继续增大

(1) 微加工工艺

微电子技术发展的基础是微电子电路版图设计和芯片微加工工艺。微加工工艺包括：掩模制作、薄膜工艺、涂胶、曝光、刻蚀、杂质扩散等。例如，在硅片表面制作一层二氧化硅薄膜，然后涂上一薄层光刻胶，这时已制作好的掩模就相当于照相底片，而涂光刻胶的硅片则相当于相纸，用印照片类似的方法就可以将掩模上的图形复制到光刻胶上。光刻胶要求对稀氢氟酸有抗蚀能力。将覆盖有曝光图形的光刻胶的硅片浸入稀氢氟酸中，就可将没有光刻胶保护的区域的二氧化硅层腐蚀掉。再将硅片上的光刻胶去掉，放入扩散炉进行杂质扩散。通常扩散用的杂质在二氧化硅中的扩散速率比硅中小得多，因此，在一定时间内，只在没有二氧化硅掩蔽的区域杂质才会扩散到硅片中去。在已有二氧化硅刻蚀图形的硅片上用蒸发、溅射、或化学气相淀积形成金属或半导体薄膜，再对其进行曝光刻蚀就可形成电极和互联导电布线。图 17-1 给出了通过以上工艺组合制作的双极型硅集成电路的基本结构。

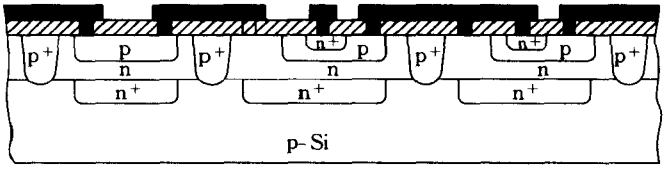



图 17-1　双极型集成电路的基本结构

(2) 硅集成电路设计规则继续缩小、集成度继续增大

微电子技术是以电子整机和系统的微小型化为目标的新技术。自从 1959 年提出并研制成硅集成电路以来，硅集成电路领导了微电子技术的新潮流，经历了小规模、中规模、大规模、超大规模等一系列发展阶段，逐步形成一种共识：人们通常以动态随机存储器(DRAM)的设计规则及一个芯片中的位数(bits)来衡量技术水平的发展，国际上 DRAM 技术发展的历程大体是：每二三年记忆容量增加 4 倍；设计规则每 15 年缩小到 1/10，每个芯片的元器件数每 10 年增加 100 倍。现在这种发展趋势仍将继续，预计 2007 到 2010 年其主流产品将达到 16G 位，设计规则将进入 100nm。

人们一直在议论半导体集成电路按比例缩小的极限。1994. 2. 的 *Semiconductor World* 报道日本的 TOSHIBA 公司已研制出 40nm 栅宽的 MOS 型场效应晶体管(MOSFET)(见图 17-2)，而日立公司已用多晶硅研制出线度为 10nm 的单电子器件。目前一般半导体器件记忆一个信息需要 10 万个电子进出，而单电子器件只要一个电子进出就能记忆一个信息。这些器件的研制成功表明集成电路设计线宽的缩小在相当长的时间内还不会遇到根本性的障碍。

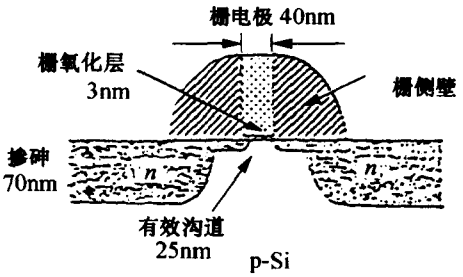



图 17-2　40nm 栅宽的 MOSFET 有效沟道 25nm，栅氧化膜 3nm

(3) 随着集成度继续增大芯片结构日益复杂

随着集成度的不断增大，集成电路芯片中的布线朝着多层结构方向发展。这就需要发展多层布线、高介电常数和低介电常数的介质膜、超薄栅介质膜、表面平坦化等关键技术。图 17-3 给出了一种 1G DRAM 的代表性结构。

2. 新材料逐步引入

为了进一步提高器件的性能，除了在器件结构设计和工艺改进方面下工夫外，开发性能

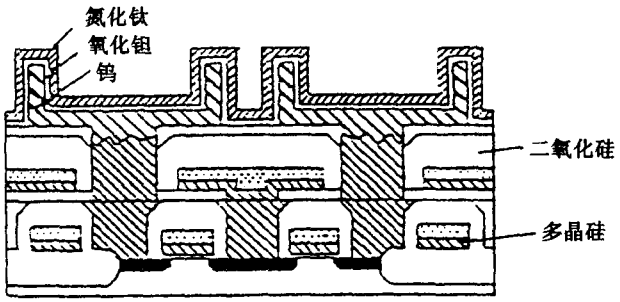



图 17-3 一种 1G DRAM 的代表性结构

更加优良的新材料也是重要的途径。砷化镓(GaAs)、碳化硅(SiC)、金刚石等是目前研究的热点,高分子半导体材料也是人们研究的重要领域。

(1) 硅、砷化镓、碳化硅、金刚石性能的比较

半导体材料的物理性质对器件的性能有决定性的作用,表 17-1 给出硅、砷化镓、碳化硅、金刚石性能的比较。

**表 17-1 硅、砷化镓、碳化硅、金刚石性能的比较**

| | Si | GaAs | SiC | 金刚石 |
|---|---|---|---|---|
| 禁带宽度 $E_g/(\mathrm{eV})^{-1}$ | 1.1 | 1.4 | 2.2 | 5.5 |
| 热导率 $\sigma_T/\mathrm{cm}\cdot\mathrm{K}\cdot\mathrm{W}^{-1}$ | 1.5 | 0.5 | 4.9 | 20 |
| 率相对介电常数 $\epsilon_r$ | 11.9 | 13.1 | 9.7 | 5.7 |
| 电子迁移率/$\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ | 1500 | 8500 | 1000 | 2000 |
| 空穴迁移率/$\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ | 450 | 400 | 70 | 2100 |
| 电子饱和速率 $v_s/\mathrm{s}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ | $1\times10^7$ | $2\times10^7$ | $2\times10^7$ | $2.5\times10^7$ |
| $E_B/\mathrm{cm}\cdot\mathrm{V}^{-1}$ | $3\times10^5$ | $4\times10^5$ | $4\times10^6$ | $3.5\times10^6$ |
| $E_Bv_s/(2\pi)$ | $5\times10^{11}$ | $1.3\times10^{12}$ | $1.3\times10^{13}$ | $1.4\times10^{13}$ |
| $\sigma_T(v_s/\epsilon_r)^{1/2}$ | $1.4\times10^3$ | $6.3\times10^2$ | $7\times10^3$ | $4.3\times10^4$ |

半导体的禁带宽度大,有利于器件在更高的温度下工作;热导率大,能承受高功率密度;迁移率和饱和速率大,可使器件工作速率快;击穿电场强,易于协调击穿电压和饱和压降之间的矛盾;电子迁移率和空穴迁移率接近,可使 CMOS 电路中的 n-MOS 和 p-MOS 特性对称性优良。表中优良指标 $E_Bv_s/(2\pi)$是反映该材料制作的器件的击穿特性和工作速率方面的优良程度,该指标 GaAs、SiC 和金刚石都比 Si 好;而优良指标 $\sigma_T(v_s/\epsilon_r)^{1/2}$则反映器件的功率特性和工作速率方面的优良程度,该指标 SiC 和金刚石也比 Si 好,GaAs 则略欠缺。金刚石两个指标都很优秀,而且电子和空穴迁移率接近,因此近年来受到国际上的广泛关注。半导体材料的物理性质优良尚不能作为制造半导体器件原料的唯一选择,还要看其是否容易获得优质大直径单晶,以及是否在器件制造工艺上具有可行性。GaAs 已趋向成熟;SiC 正逐步接近产品阶段;而金刚石还处于开始研究阶段,当前首先是需要在单晶薄膜的制备方面有所突破。

(2) 砷化镓器件发展迅速

GaAs 金属肖特基势垒栅场效应晶体管(MESFET)和用其构成的集成电路已形成规模生产,并在微波通信领域有相当大的市场,其抗辐射性能也比较好。早期砷化镓器件主要用

于军事、航天和通信等领域，20 世纪 90 年代中期，民用中的移动电话迅速发展，为其市场的高速扩张创造了条件。目前最大的市场是简易移动通信系统和卫星广播系统。其主要产品是 MESFET 和微波单片集成电路(MMIC)。MMIC 中除了 GaAs 晶体管外，还需要在其中加入高介电常数的铁电薄膜 BST(钛酸锶钡)。

(3) 碳化硅在微电子技术方面的应用受到广泛重视

日本、美国和俄罗斯都在此领域投入不少资金进行研究开发，并取得了相当大的进展，已在硅片上成功地制造出 SiC 单晶薄膜，用 SiC 制造的蓝色发光二极管早已商品化。用 SiC 制造的整流二极管、结型场效应晶体管、MESFET、MOSFET 和双极型晶体管都已做出样管。进一步提高材料质量，完善器件制造工艺，做出实用产品还有许多工作要做。但是其在高温、高功率、高速、高集成度和抗辐射方面的优越性已经显示出来。

3. 薄膜技术、纳米结构技术的发展日新月异

随着材料、器件工艺的进步和微电子技术发展的需要，芯片技术正向着三维方向发展。各种半导体、介质、金属组成的多层异质薄膜结构和纳米结构，甚至无机、有机材料的复合结构的研究开发精彩纷呈、日新月异。用 GaAs/GaAlAs 异质结构制造的高电子迁移率晶体管(HEMT)已经在卫星广播系统中大量应用；用该结构制作的异质双极型晶体管(HBT)也在走向实用；用该结构和 GaInAs/InP 结构还能够制作热电子和热空穴晶体管。利用异质结构制作共振隧道晶体管、各种超晶格、小量子系统器件以及利用金属、绝缘介质和半导体薄膜制作的电子波器件方面已经有大量的研究工作，不断取得新进展。

总之，微电子加工工艺正在向着纳米尺寸的线度发展，其关键性技术就是：超微细曝光、深沟刻蚀、低温多层超薄膜工艺及各种纳米复合工艺。

## 二、微电子机械系统发展前景广阔

20 世纪 80 年代，在硅微电子加工工艺日臻完善的基础上，随着机械结构微小型化的要求，微机械加工工艺受到重视。它是用硅集成电路工艺中的曝光、显影、刻蚀等工艺制作微齿轮、微马达、微泵、微执行器、传感器、微光子器件等。进一步将微电子、光电子和微机械结合起来可制造微光电子集成、微光电机系统，其正在形成一个新的产业发展领域，该项技术受到世界各国的重视。德国 Batelle 研究所发表的一项研究预测 2000 年世界市场对微电子机械系统的需求量将达到 120 亿美元。近年来，美国、欧洲和日本都十分重视对该领域的研究开发。美国 Advanced Research Projectsn Agency 1995 年对该研究建立了 1500 万美元基金，1996 年还将增加到 2000 万美元以上。日本于 1991 决定实施微机械研究开发 10 年计划，1992 年成立微机械中心，第一期计划用五年时间，投资 100 亿日元，进行基础研究和研制开发。微机械加工是微电子加工工艺的延伸和发展，其主要特点在于光刻加工的深度往往远大于其宽度。

## 三、同步辐射为微电子及微电子机械系统工艺发展开辟了新途径[5~13]

随着微电子器件尺寸的缩小，对曝光光源提出的要求是缩短波长。目前国际上规模生产的集成电路最小线宽为 250nm，预计 2000 年将达到 180nm。用 248nm 的 KrF 线曝光进行光刻，虽然其最小光刻线宽目前已可达到 130nm，但是当要刻蚀的线宽小于曝光波长时，就需要采

用设计复杂的相移掩模。此时，若采用1nm左右的X射线作为曝光光源，其优越性是显而易见的。180nm以下集成电路生产将采用什么光刻技术是微电子企业界关注的问题，正在研究的有希望被未来生产采用的光刻技术有：X射线曝光、离子束曝光、电子束曝光和远紫外曝光光刻技术。电子束曝光的最大困难在于复印速度太慢，不能满足大量生产的需要，最近研究用电子束投影技术有可能提高复印速率；有人认为离子束投影光刻是有潜力的发展方向；远紫外曝光光刻技术则还在方案研究阶段；一般认为，其中X射线曝光光刻技术最成熟，最有希望在即将有可能进入产业化的180nm以下的生产工艺中被广泛采用。世界上众多著名的微电子公司投入了大量资金和人力对此进行研究，并已取得了很大进展，IBM、NTT、MOTOROLA和MITSBUlSHI已经用该技术制作出200nm左右线宽的器件，20nm线宽的光刻也已经实现。

微电子技术的一个重要发展方向是开发多层立体结构，为了使后续薄膜生长不影响已完成的结构，需要发展低温薄膜生长及表面处理工艺。光化学反应是有希望的手段之一。鉴于同步辐射在软X射线波段的高亮度和连续可调性，其正是研究光化学反应所要求的理想光源。利用这一特点，可以研究不同气体反应的激活能、了解薄膜的生长机制、优化生长工艺，并有可能研究气体在伴随有内壳层激发情况下的特殊反应现象。国际上已经在硅片表面清洗、刻蚀及低温下实现薄膜淀积、超薄外延和选择性外延等新工艺开发领域进行了大量研究，显示出诱人的前景。用同步辐射X射线进行衍射晶体分析、光电子能谱分析等能使材料及器件工艺测试分析可达到原子级水平。在辐射使材料改性方面也是有兴趣的研究领域。

## 第二节 光 刻

同步辐射可以按照需要任意选择波长、光束平行性好、亮度高，是理想的X射线曝光光源。本节将对光刻束线站设计概要、掩模制作、利用同步辐射进行刻蚀等方面的研究作介绍。

### 一、同步辐射是理想的X射线曝光光源

为了提高一块芯片上元器件的密度，光刻线宽的缩小一直是微电子技术发展的基础。而光刻线宽的缩小受到衍射和半影的限制。前者与光的波长有关，对接近式曝光，受衍射现象限制的最小分辨距离为：

$$w = 1.5(\lambda g/2)^{1/2},$$

式中$\lambda$是光的波长，$g$是掩模和硅片之间的距离。显然，光的波长越短分辨率越高。然而，当波长进入纳米数量级时，光在光刻胶中产生二次电子散射的作用范围随波长缩短而明显扩大，从而使分辨率随之下降。考虑到两个因素的共同作用，最小分辨距离与光源波长的关系示于图17-4。从图中可以看出：对应于一定的掩模间隙$g$，有一个最佳波长，此时分辨距离最小。此外，由于光束的不平行性，还会造成半影，这点可由图17-5看出。图中$\delta$和掩模间隙$g$有关，d$B$与掩模间隙不均匀有关，也就是与掩模本身的平整性或掩模与硅片的平行性有关。显然这两者都与光束的平行性有关。如果光束绝对平行，就不会有半影出现。对一般光源来

说这与光源的线度以及光源与掩模间的距离有关。光源的线度越小、光源与掩模间的距离越大，照射到掩模和硅片处的光束平行性越好，但是这将大大减弱光的亮度，使曝光时间远远超过实用允许的范围。另外，一般认为采用一定波段的多色光比单色光更有利于抑制衍射。也有报道认为：对同步辐射光束，用滤波的方法截取一定波段的光束的做法不易获得最优波段，而采用单色仪，易于给出最佳波长，采用 1.1nm 单色辐射效果似乎更好。同步辐射有连续的 X 射线谱，可按需要选择任意波段，或用单色仪获取某波长的单色光。特别是同步辐射的平行性极好，再者同步辐射亮度特别高，曝光速率快，适合于大生产的需要，因此同步辐射是比较理想的 X 射线光源。现代的光学光刻的曝光系统已不用接近式而用投影式，光束是不平行的，因此焦深小、半影严重，这也是光学光刻的不利方面。

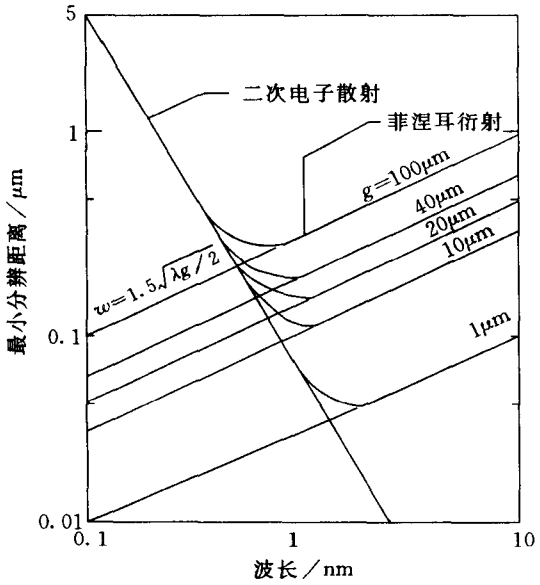



图 17-4　最小分辨距离和波长的关系

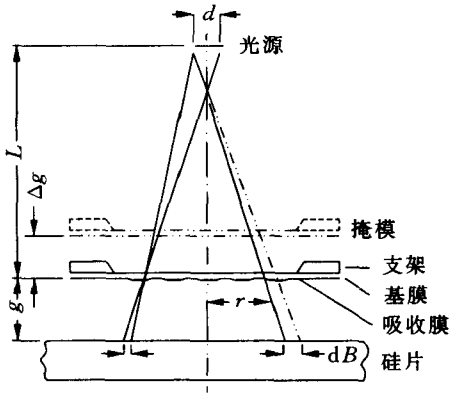



图 17-5　光束平行度的影响

表 17-2 给出了三种 X 射线光源用于光刻时的性能比较。可以看出同步辐射照射到掩模和硅片上的能量密度特别强。另外，由于同步辐射的平行性极佳，因此大大降低了半影的影响。由此可见，采用同步辐射光源进行微电子或微电子机械系统的光刻明显比其他 X 射线光源优越。

**表 17-2　三种 X 射线光源的比较**

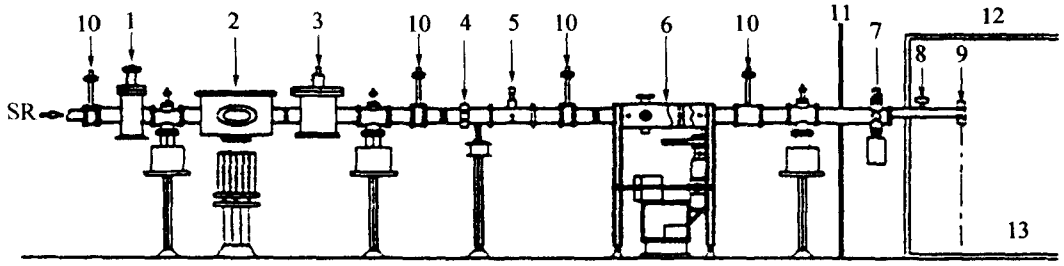
| | 电子激发 | 等离子体 | 同步辐射 |
|---|---|---|---|
| | 特征线 | 特征线 | 连续谱 |
| 波长/$nm^{-1}$ | 0.44～1.33 | 0.7(Kr)，1.2(Ne) | 0.8～1.5 |
| 方向性 | 各向同性 | 各向同性 | ＜1mrad |
| 能量强度/$cm^2 \cdot mW^{-1}$ | 1 | 10 | 100 |
| 光源线度/$mm^{-1}$ | 4 | 1 | 0.5 |
| 光源与掩模间距离/$m^{-1}$ | 0.4 | 0.4 | 10 |
| 半影 $\delta$/$nm^{-1}$(掩模硅片间隙为 40μm 时) | 400 | 100 | 2 |
| 掩模间隙偏离 4μm 在距中心 2cm 处的误差 $dB$/$nm^{-1}$ | 200 | 200 | 8 |

## 二、光束线站的设计概要[14]

同步辐射 X 射线光刻用于微电子和微电子机械系统的要求基本相同，辅助设备和测量设备也大都可以公用。只是微电子机械系统光刻要求很大的高宽比，为了增加射线的透入深度所采用的波长略短。微电子光刻所用波段约在 0.7～1.5nm，而微电子机械系统光刻所用波段在 0.6～0.8nm。另外，曝光机的样品夹具也不相同。

光束线系统的要点是：把从同步辐射环中引出的光束，经过反射镜和滤波片后，使其波段处于所需范围，或插入单色仪给出单色 X 射线；使同步辐射环的真空区和光刻步进曝光系统之间实现真空隔离，确保同步辐射环的真空度不受干扰。

典型的光束线系统的结构如图 17-6 所示。图中反射镜表面通常镀金或淀积碳化硅薄膜。光刻步进曝光系统则可以处在超高真空、低真空、大气或氮气环境。光刻工作区：包括涂




1. 快速关闭阀 2. 反射镜箱 3. 光束快门 4. 硅滤波片 5. 束位探测器 6. 声波延迟线 7. 曝光快门 8. 真空传感器 9. 铍窗 10. 真空阀门 11. 墙壁 12. 净化区 13. 步进曝光机

图 17-6 光束线示意图

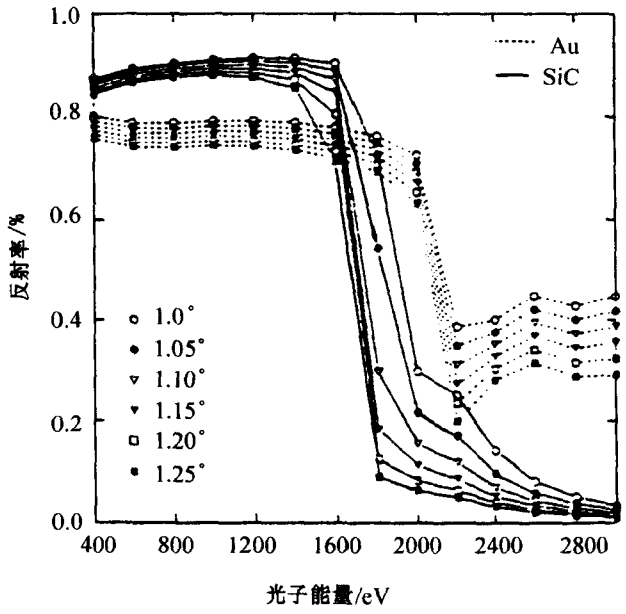
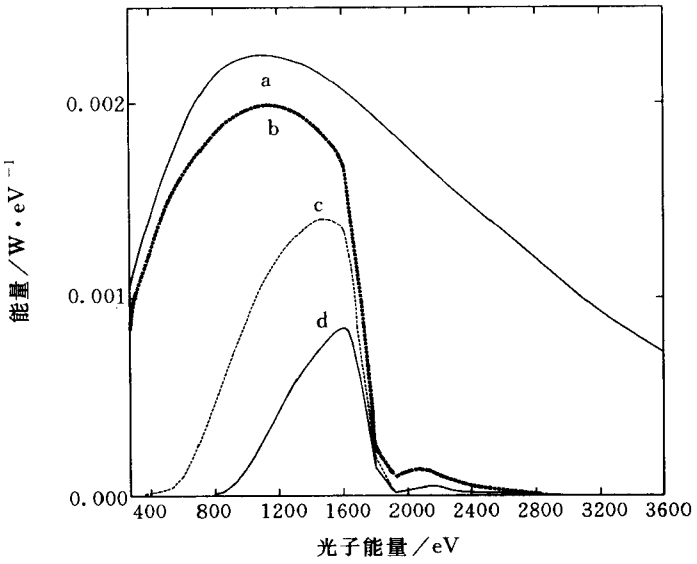



图 17-7 金和碳化硅膜的反射光谱(掠射角为 1.0°～1.25°)

胶、曝光、显影等要处于恒温、超净状态。

比较金和碳化硅薄膜的反射光谱(图 17-7)可见:对微电子机械系统光刻,金反射膜比较合适;而对微电子光刻则碳化硅薄膜明显优越,而且改变掠射角可以对出射光谱作少量调整。从图 17-8 可以看出:反射镜出射的光束再经过硅片和铍膜窗射出的光束即符合微电子光刻需要。铍膜窗同时还起到真空隔离作用。万一铍膜破裂,真空度传感器将发出信号,此时声波延迟器起减缓大气向真空系统中泄漏速率的作用,同时快速阀门迅速关闭以保护环内的真空度。




a. 束线源　b. 反射镜后　c. 硅片滤波后　d. 铍窗出射光束

图 17-8　在束线不同位置处的能谱

国际上,同步辐射曝光系统有处于大气、真空或氦气氛等三种不同的环境中。在真空中 X 射线没有衰减,但不利于掩模散热,因此,在高能量的同步辐射照射下,掩模容易发生热畸变。大气中散热性能虽好,但 X 射线衰减严重。采用氦气氛,X 射线衰减较少、热传导系数较大,有利于掩模散热,减少畸变。

同步辐射光束在水平方向上宽而垂直方向窄。为了达到对硅片进行全片曝光,可以通过上下摇摆光束线扫描、旋转反射镜使辐射光束扫描或同时移动硅片和掩模扫描来完成,也可以用凸面反射镜在垂直方向上扩束实现一次性曝光。

光束线长度长有利于获得平行性好的光束,但是衰减就多,而且造价高,国际上用于光刻的束线长度通常在 10～30m。

表 17-3 给出了国际上同步辐射光刻束线的主要参数。

表中所用符号说明如下:

扩束:大部分是用摆动反射镜法(OM);少数采用移动(硅片/掩模)法(MWS);也有用电子束摆动法(EM)。

环境:光刻系统所处环境用氦气氛(He)居多,另外还有空气、粗真空(RV)、高真空(HV)和超高真空(UHV)。

表 17-3 国际上一些同步辐射光刻束线的主要参数

| 辐射源名 | 环能量/GeV | 扩 束 | 环 境 | 曝光波长或光子能量 | 滤 波 | 束长/m |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NSLS | 0.75 | om | He | 0.7～1.2nm | 1 | 9 |
| ALADDIN | 0.8 | om | He | 0.7～1.2nm | 1 | 8 |
| SPEAR | 3 | om | RV | 0.8～3keV | 1 | 14 |
| CAMD | 1.2 | mws | He | 0.8～1.8keV | 1 | 10 |
| HELIOS | 0.7 | om, mws | He | 0.8～1.0nm | 1 | 10 |
| ADONE | 1.5 | om, mws | RV,空气 | 0.8～3keV | 2 | 35 |
| BESSY | 0.8 | om, mws | 空气 | 0.7～1.2nm | 3 | 5 |
| SUPERACO | 0.8 | mws | RV | 0.5～1.5nm | 4 | 15 |
| SUPERALIS | 0.6 | om, ew | 空气 | 0.7～1.2nm | 5 | 10 |
| PHOTON FACTORY | 2.5 | om | HV | 0.7～1.2nm | 6 | 31 |
| PHOTON FACTORY | 2.5 | om | UHV,空气 | 0.7～1.2nm | 7 | 25 |
| PHOTON FACTORY | 2.5 | om | He | 0.7～1.2nm | 8 | 31 |
| AURORA | 0.65 | om | He | 0.5～1.2nm | 1 | 10 |
| TNK | 1.5 | om | RV | 0.6～3.0nm | 9 | 15 |

滤波：①用金反射膜加铍膜窗口(居多)，②双镀金反射镜加铍膜窗口，③镀金反射镜加硅滤波片加铍膜窗口，④双晶反射加铍膜窗口，⑤双镀铂反射镜加铍和碳化硅膜窗口，⑥碳化硅膜反射镜加金属滤波片，⑦碳化硅膜反射镜加铍膜窗口，⑧双石英镜加铍膜窗口，⑨铍膜窗口加硅片窗口。

## 三、关于光刻掩模的研究[15～17]

1. 掩模制作

同步辐射光刻束线站一旦建成，投入使用所遇到的第一个问题就是光刻掩模的制作。掩模制作首先是材料选择：掩模包括机械强度比较高的框架、对曝光选用的 X 射线波段透光性好的基膜和对该波段有较强吸收的金属膜。由于同步辐射很强，因此要求掩模材料热导性能好、热膨胀系数小、机械强度强、互相之间热膨胀性相近且粘附性好。另外，为了便于曝光前的定位，还要求基膜在可见光区有较好的透明度。已被采用的有用 Si 做框架：SiC、SiN、BN 或 Si 做基膜；Au、W、Ta、W-Ti、Ni 或 Cu 做吸收膜。由于 X 射线曝光通常采用接近式，所用的是 1∶1 掩模，掩模制作的精确度和质量检验也有较大的难度。通常用电子束光刻制作掩模图形。

2. 掩模设计及掩模硅片间隙的影响

前面提到，从衍射的因素考虑，在接近式曝光时，掩模和硅片间的间隙越大分辨率越低，在 $g$ 取较大的 20～30μm 时，若用同步辐射对 0.1μm 线条进行曝光，衍射的影响已十分严重。对此进行的实验研究和计算机模拟都证实了这一点。实验是在 SUPEEALIS 上进行的，所用波段为 0.65～1.2nm；峰值位置在 0.7nm；曝光面积 18mm$^2$；衬底是 152mm 硅片；基膜是 2μm 厚的 SiN 膜；吸收膜是 Ta 膜，其有两种厚度，分别为 3μm 和 0.65μm，分别具有对比

度 7 和 2.5。用该掩模对线条和条间距相等，都为 0.1μm 的图形进行实验和计算机模拟，结果都表明采用对比度低的掩模有利于在较大的间隙时获得较精确的复制图形。对 0.1μm 的小孔，模拟计算表明采用以上两种厚度的 Ta 膜制作的相移掩模（见图 17-9）比较有利。相移掩模的结构和掩模的图形有关，设计复杂。在 $g$ 为 11μm、12.5μm、15μm、17.5μm、22.5μm 等不同值的情况下对 75～125nm 线宽的图形进行光刻实验的结果表明：采用 11μm 间隙可使硅片上图形的宽度和版图上的宽度保持线性。若 $g$ 采用 10μm 间隙，不必采用相移掩模，只要用标准版图的掩模就可进行100～70nm 线条的光刻。如采用软接触，估计 $g$ 约在 1μm 以下，这时用标准掩模已获得 20nm 的光刻线条。采用相移掩模需要进行复杂的设计，而减小掩模硅片间隙则掩模易受磨损，在工艺中要视具体情况合理选择。显然掩模还必须十分平整，图形无缺损、一致性好。目前对 130nm 线宽的掩模，用电子束制版和修补版图已可以达到生产要求。

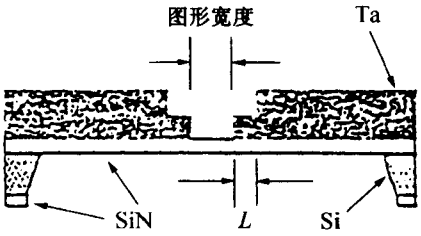


图 17-9　相移掩模

3. 掩模热畸变的研究

在采用同步辐射曝光的过程中，光束扫描过程中会造成掩模上光照射区的热畸变。考虑到掩模接受的辐射能量、和环境气氛间的热传导、热对流及掩模的热发射损失的能量，就可以用热传导方程计算出掩模上温度分布，从而可以算出掩模图形的热畸变。有报道用计算机模拟不同扫描方式和速率及每次扫描之间的时间间隔，对以 SiN 为基膜的掩模热畸变所造成误差的影响。可以此为据选用适当的扫描方式，从而减少掩模热畸变的影响。在计算时，扫描方式选用连续往返扫描和间息往返扫描两种。后者是正扫一次，间息一定时间后再反扫一次，再间息一定时间再正扫一次。研究结果表明：对 SiN 基膜，在扫描速率为 10～100cm² 的情况下，连续往返扫描时掩模的热应力与扫描速率无关，而间息扫描（实际上只作单次扫描计算）时掩模的热应力随扫描速率增加而减少；热畸变还和周围的气氛有关：对连续往返扫描，He 气氛中畸变最小，大气中次之，真空中最大；对间息扫描，在扫描速率小时显示出和前面类似的规律，但是随着扫描速率增大三者的差别逐步消失。总体上说：间息扫描的热畸变小于连续往返扫描，见图 17-10。图中实线是间歇往返扫描，虚线是连续往返扫描。

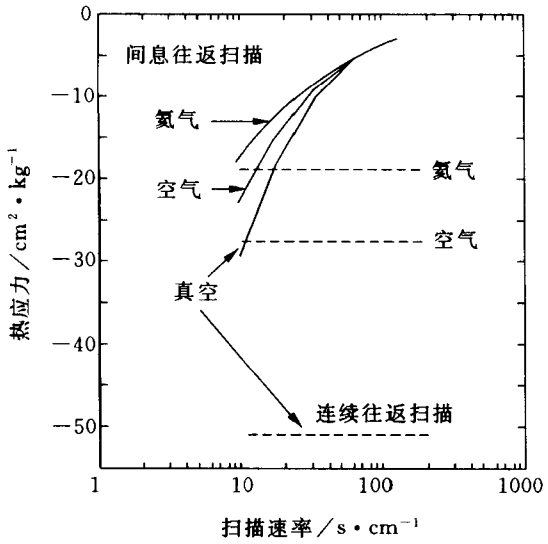


图 17-10　扫描速率和环境气氛对掩模热应力的影响

为了减少热畸变，有人提出新的全域曝光法。其是用双镜系统使同步辐射光束形成 50mm² 照射区，用此进行全域曝光。对 SiC 基模，在氮气氛环境下，掩模和硅片间隙为 10μm，模拟计算结果表明：全域曝光比扫描曝光法引起的热畸变明显减小，该作者认为完全

可以满足 100nm 设计规则批量生产芯片工艺需要。

## 四、干法表面成像刻蚀工艺[18]

在用化学试剂进行显影的湿法工艺中，往往会因为光刻胶的膨胀特性和分子的粗糙性造成图形的损坏；此外，适用于 X 射线波段的超微细光刻胶价格很贵。有研究表明，采用同步辐射加上反应离子刻蚀的干法表面成像刻蚀工艺有利于解决以上两方面的问题。实现该项工艺的关键是寻找适当的成像刻蚀掩模材料。其工艺过程示于图 17-11。

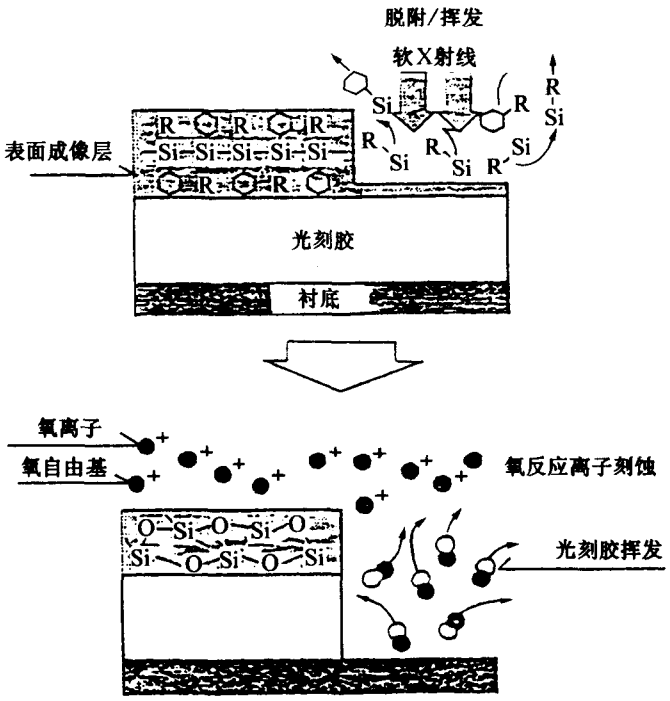



图 17-11 干法表面成像工艺

该工艺的构想是：在需要刻蚀的硅片上均匀涂上一层光刻胶底膜，再涂上一层表面成像膜，表面成像膜在 X 射线的作用下会挥发掉，这时在因有掩模阻挡而受不到 X 射线照射的区域，表面成像膜仍然保留着。在接下来的反应离子刻蚀过程中要求该残留的成像膜正好可以用作保护膜。对表面成像膜，还要求容易涂膜，挥发和解吸物容易检测。对软 X 射线有可能采用表面成像膜的原因是：软 X 射线可以选择性地激发表面成像膜中原子的壳层电子。这就会造成电子转移，从而可能有效地挥发和解吸表面成像膜；软 X 射线曝光是在低气压下，这有利于成像膜的解吸和挥发。有机硅烷成为选用的对象，因为它易于被软 X 射线挥发，且在接下来的含氧反应离子刻蚀光刻胶的过程中会变为 $SiO_2$，可以有效地起到保护光刻胶的作用。PCHMS (polycyclohexylmethylsilane)薄膜符合以上要求。PCHMS 薄膜在氧气氛中承受反应离子刻蚀($O_2$RIE)的能力比烘焙固化的酚醛树脂高 10 倍，并且刻蚀速率和氧气的压强无关，而酚醛树脂的刻蚀速率随氧气的压强增加而迅速增加，见图 17-12。

选用 PCHMS 薄膜作为表面成像膜进行 X 射线接近式曝光刻蚀的实验结果表明其分辨率

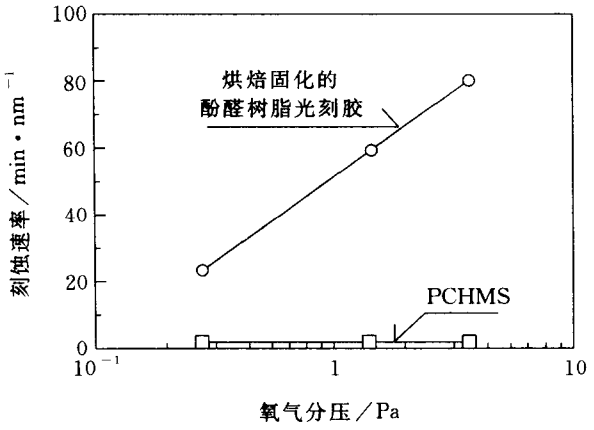
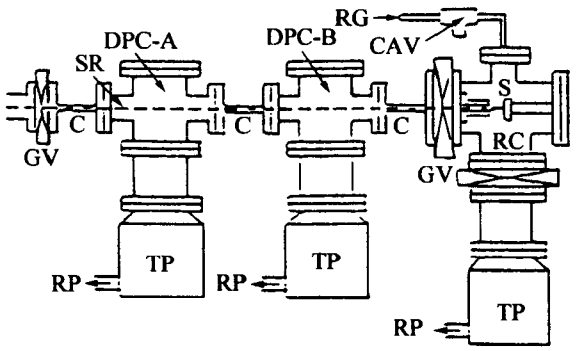



图 17-12　PCHMS 薄膜和烘焙固化的酚醛树脂 $O_2$RIE 刻蚀速率比较

主要取决于掩模。如采用 X 射线投影曝光，预期此工艺将可能用于小于 100nm 线条的光刻。

## 五、碳化硅刻蚀[19]

碳化硅单晶薄膜的制备已取得很大进展，但用其制作微电子器件在工艺方面还存在许多困难。首先，碳化硅有很高的机械强度和化学稳定性，要对其进行微加工十分困难。近期报道，用同步辐射光化学反应刻蚀是一种有潜力的途径。实验装置见图 17-13。




C——管道　CAV——微波放电谐振腔　DPC——差动真空泵腔
RC——反应室　RG——反应气体　RP——旋转真空泵　S——样品
SR——同步辐射　TP——分子真空泵　GV——阀门

图 17-13　碳化硅刻蚀系统

将有碳化硅外延层的硅片放入基本真空度为 $1\times10^{-7}$Torr (1Torr = 133.322Pa )的反应室内，通入 Ar(500mTorr)和 $SF_6$ (10 ～ 100mTorr)，用 2.45 GHz 微波放电激发反应气体，此时未发现对碳化硅有刻蚀作用。而用 100 ～ 500eV 能量范围内强度均匀的同步辐射照射，其光子通量约为 $10^{11}$ ～ $10^{12}$ph·$s^{-1}$·$cm^{-2}$，这时在照射区有明显的刻蚀作用，其刻蚀速率随 $SF_6$ 的分压增加而提高。若在有同步辐射照射的同时对反应气体用微波放电激发，则可大大增加对碳化硅的刻蚀速率，见图 17-14。实验还发现将同步辐射光束经过单色仪获得的

85eV、110eV 和 130eV 单色 X 射线照射样品时，碳化硅的归一化刻蚀速率随光子能量增加而变快。由于在此光子能量范围，$SF_6$ 和 Ar 没有吸收边，而硅的吸收截面确正好随光子能量增加而增大，而且刻蚀速率随光子能量增大的规律和 Si 对光的吸收截面的增大类似。被刻蚀的样品 SiC 中含有 Si，由此认为：样品对同步辐射的吸收在此刻蚀反应中起重要作用。

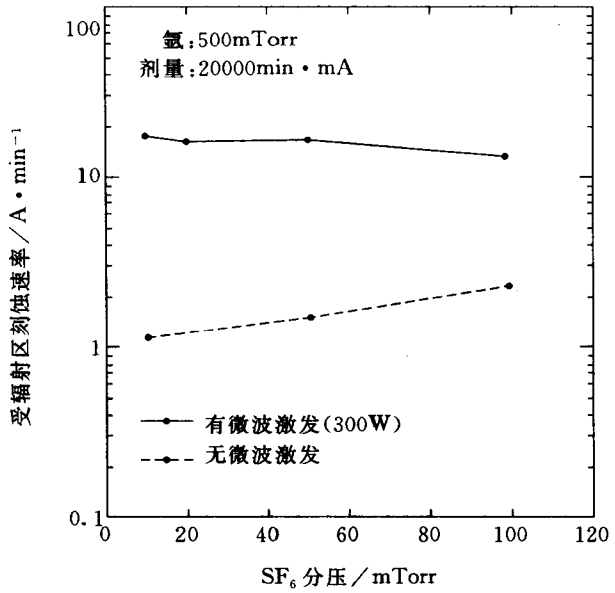



图 17-14 受到同步辐射照射区的刻蚀速率随 $SF_6$ 的分压变化及微波放电激发的影响

## 六、GaAs 刻 蚀[20]

GaAs 不仅已成为制作微电子器件和集成电路的重要材料，而且在新兴的光电子集成电路中占有重要的地位，国际上 GaAs 和 GaAs/GaAlAs 异质结器件和集成电路的研究工作及产品市场都在迅速增加。用紫外激光或同步辐射激发的光化学反应刻蚀 GaAs 的研究工作受到国际上的重视。同步辐射光化学反应刻蚀 GaAs 的系统如图 17-15 所示。图中符号和图 17-13 相同，NV 和 $NV_2$ 是针阀，CP 是低温吸气泵。

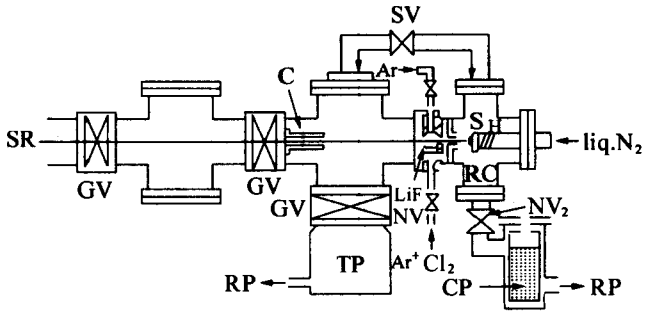



图 17-15 GaAs 刻蚀的同步辐射光化学反应系统

用 3mm 厚、直径 10mm 的 LiF 窗口滤去同步辐射光束中的短波部分，只留下波长大于 105nm 的辐射照射到样品上，有效光子通量约为 $1 \times 10^{13} ph \cdot s^{-1}$。样品室的基本真空度为 $1 \times 10^{-6}$Torr；反应室内通以 Ar 稀释的 $Cl_2$(10%)，同时由另外一根管道通入纯 Ar，以保护 LiF 窗口使其不被 $Cl_2$ 腐蚀。进行刻蚀实验时反应室内 $Cl_2$ 的分压为 0.01～0.1Torr；进行刻蚀实验的样品是 n 型 GaAs，在其表面有一层 Cr 掩模。在 25℃以上，有同步辐射照射时，无论是直接照射区还是未受照射区，只要是没有 Cr 掩模掩蔽的区域，GaAs 表面都受到相近程度的刻蚀。在－25℃，没有掩模掩蔽的 GaAs 表面，有同步辐射直接照射到的区域就比未受照射到的区域刻蚀深度深得多。以上结果表明不同的衬底温度下刻蚀的机制是不同的，在低温下光化学反应起主要作用，此时同步辐射刻蚀有很强的选择性。进一步探索产生优良的选择性刻蚀和非选择性刻蚀的条件，对开发实用的 GaAs 刻蚀工艺有重要的实际意义。

### 七、LIGA 技 术

由于 X 射线透射深度深、平行性好，特别适合于微细的深沟刻蚀，这在微机械加工制作方面有极大的优越性。LIGA 技术就是这方面应用的一个实例。LIGA 技术(德文的光刻、电铸制模、注模复制技术的缩写)是德国首先开发出来的一种微机械加工工艺，它的工艺流程是：

(i) 在一块金属底板上覆盖一层很厚的光刻胶；

(ii) 在有掩模的情况下用同步辐射对光刻胶进行曝光；

(iii) “显影”去掉已曝光区的光刻胶；

(iv) 向已去掉光刻胶的空腔内注入电镀液，在上面盖上一块金属电极；

(v) 在金属底板和上盖金属电极之间加电压进行电镀，使腔体内充满金属，去掉光刻胶，就获得所需加工的零件。

(vi) 以此金属零件为阳模用微注塑工艺制出塑料阴模；

(vii) 用此塑料阴模就可以大量复制出金属零件产品。

## 第三节　同步辐射光化学反应低温薄膜工艺

微电子技术发展的一个重要方向是三维立体结构，为了使后续工艺不影响原来已经形成的结构，需要发展低温薄膜工艺。光化学反应薄膜工艺是有希望的手段之一。有关研究工作很多。例如，国际上已有在硅片上实现单原子层硅外延、选择性硅外延和淀积 $SiO_2$ 薄膜的报道；用同步辐射在硅片上外延碳化硅和金刚石单晶薄膜也是国际上关注的课题；金属薄膜的选择性淀积如铝膜淀积等方面的研究也有报道。

### 一、硅“原子层外延”[21]

随着线宽的缩小，半导体和介质薄膜的厚度也逐步减薄。已有报道用同步辐射光化学气相淀积的方法在单晶硅片的表面实现了硅“原子层外延”，也就是可以将外延层的厚度控制

精度达到一层原子的大小。

同步辐射光化学气相淀积的反应室示意图由图 17-16 给出，所用同步辐射为 1 ～ 1000eV 的连续谱，峰值在 100eV，在靶上的光子通量和功率密度分别是 $2.3 \times 10^{16}$ph · $s^{-1}$ 和 5W · $cm^{-2}$。为了便于用光学方法精确测量外延硅层厚度，实验采用 Ge(100)作为衬底。在 350℃以下，若没有光的激发，锗片暴露在乙硅烷($Si_2H_6$)气氛中时，乙硅烷不会在锗片表面分解淀积，只会在锗片表面形成单分子吸附。其反应是：气相乙硅烷吸附到锗片表面后变为吸附态的 $2SiH_3$，然后转变为 $2SiH_2$ 和吸附态的氢，而这最后一步是自限制吸附，这时就在锗片表面形成一层单分子层。接着把锗片周围气体抽空，加同步辐射，使在锗片表面吸附的单分子层分解，从而完成一个原子层外延的一个周期，图 17-17 给出了该过程的时序图。典型的实验条件是：清洁的锗片在 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$Torr 乙硅烷气氛中暴露 $T_1 = 20$s，然后抽空到 $7 \times 10^{-8}$Torr，保持 15s，接着用同步辐射照射 $T_2 = 262$s，再间歇 3s，就完成一

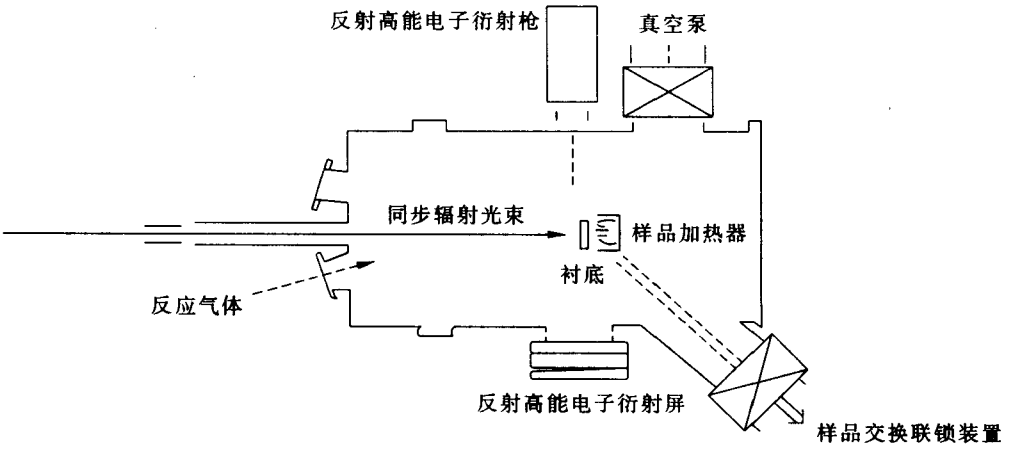



图 17-16 同步辐射光化学气相淀积反应室

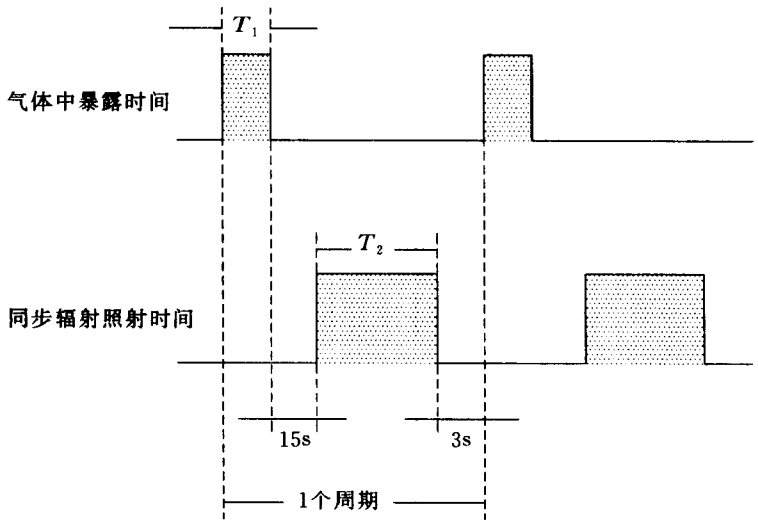



图 17-17 同步辐射外延生长时序图

个周期。生长速率为每一个周期 0.024nm，相当于一个原子层厚度。由图 17-18 可见，锗片温度 $T_s$ 为 350℃时，只要 $T_1 > 5s$，$T_2 > 200s$，就可以保持单原子层外延生长。若 $T_2 < 200s$，则外延层的生长速率将随同步辐射时间的增加而加快。从图中看到 $T_s$ 为 430℃时外延生长速率虽然也在 $T_2 > 200s$ 时趋向饱和，但是，每一周期生长的厚度显然大于一个原子层。由图17-19可以看出在 250℃ ～ 350℃ 温度范围内，未受同步辐射照射的区域外延生长速率为零，而受到同步辐射照射的区域生长速率为每一个周期 0.024nm，其生长速率不随温度变化。表明在该温度范围内，外延生长速率受同步辐射控制，而且每一个周期的生长厚度保持

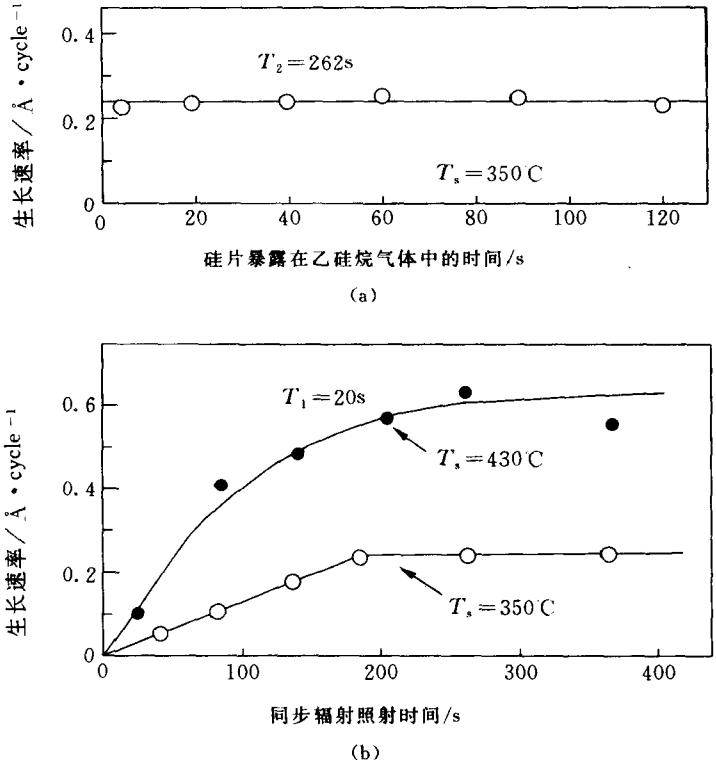



图 17-18　生长速率与时序的关系

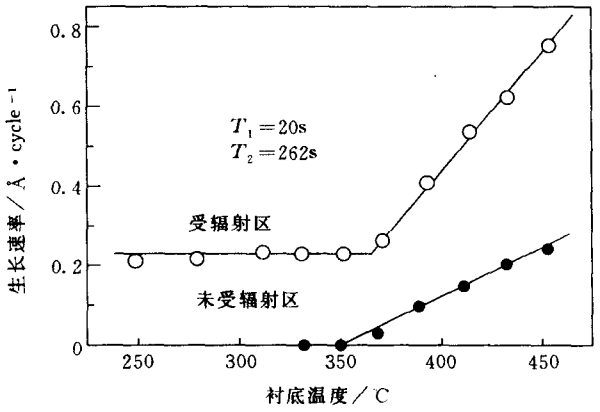



图 17-19　生长速率与衬底温度的关系

一个原子层。衬底温度 $T_s$ 超过 350℃，未受同步辐射的区域生长速率开始随温度升高而增加，同步辐射照射区的生长速率增加得更快，此时外延速率受同步辐射和温度双重因素控制。由于锗和硅都是Ⅳ族元素，而且晶体结构相同，因此可以认为用硅片作衬底也会得到相同的结果。原子层外延的研究有利于开发陡峭的杂质分布工艺和超晶格结构。

## 二、选择性硅外延[22]

在微电子芯片工艺中，为了构筑立体多层结构，有时需要在没有二氧化硅覆盖的硅衬底表面外延硅，而在有二氧化硅覆盖的区域不淀积硅，这样的外延称为选择性外延。

若在超真空系统中，充以 $1.5\times10^{-2}\sim1.5\times10^{-4}$Torr 的纯乙硅烷气体，在衬底温度为 400℃ ～ 480℃ 的范围内，用同步辐射照射不仅会使硅外延生长速率显著加快，且用反射高能电子衍射(RHEED)和拉曼光谱分析结果表明：同步辐射的照射有利于提高外延层质量。此外，图 17-20 显示在 700℃以上，同步辐射的照射会使硅外延表现出很强的选择特性。图中纵坐标是在二氧化硅上不淀积硅薄膜的周期。从图中看出：有同步辐射的情况下，硅片温度高于 600℃时，在有二氧化硅的区域不淀积硅薄膜的周期迅速增加；而没有同步辐射照射时，仅靠温度热效应淀积的硅薄膜，其在有二氧化硅的区域，不淀积硅薄膜的周期随温度的变化比较缓慢，而且周期很短，也就是说，这时在有二氧化硅的区域淀积硅薄膜的几率比较大，有二氧化硅和没有二氧化硅的区域硅薄膜淀积速率没有明显的差别。图中 $3\times10^{-5}$Torr 和 $6\times10^{-4}$Torr 表示本底真空度。

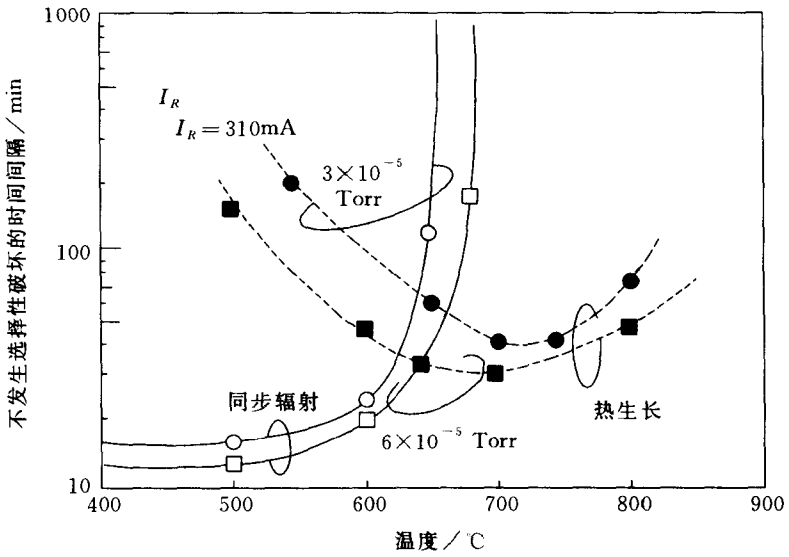
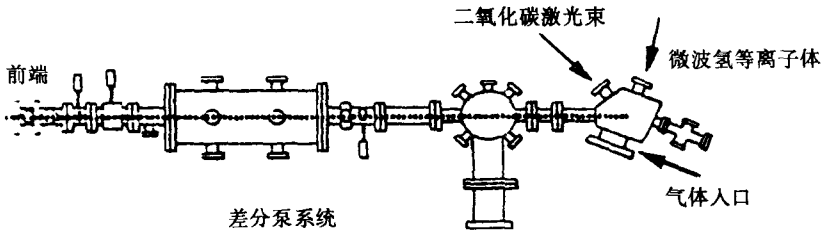



图 17-20 二氧化硅上不发生硅淀积的周期
虚线：没有同步辐射 实线：有同步辐射

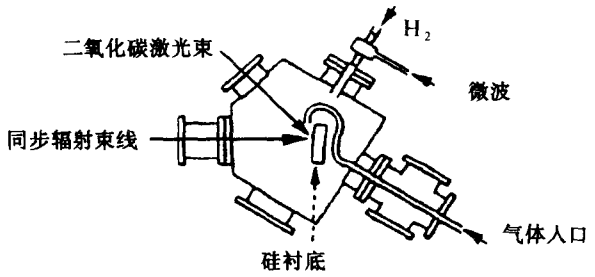
## 三、选择性硅基碳化硅外延[23]

进行选择性硅基碳化硅外延研究的同步辐射束线和真空室的示意图在图 17-21 给出。

真空室有两个窗口：一个是同步辐射光束入射口，另一个是 $CO_2$ 激光束的入射口。另外，还有两个进气口，一个通入反应气体 $CH_3OH$ 或 $CH_4$，另一个通入用微波激发氢等离子体产生的氢自由基，见图 17-21。




(a)




(b)

图 17-21　硅基碳化硅薄膜形成系统

实验所用同步辐射为 0.4 ～ 800nm 的连续光谱，峰值位置在 10nm 左右。$CO_2$ 激光束 (10.6μm)用于加热衬底。用 $CH_4$ 和 $CH_3OH$ 两种反应气体进行实验。采用 $CH_3OH$ 的实验结果显示：只是在既有同步辐射，又有激光照射同时还有微波激发的氢自由基注入的情况下才有可能在硅片表面形成碳化硅结晶，形成碳化硅结晶的条件是硅片衬底温度 800℃。用 $CH_4$ 则没有碳化硅结晶形成。两者的差别可能是由于它们对波长在 10 ～ 40nm 范围内的辐射的吸收截面不同和它们与氢自由基的反应速率常数不同。

## 四、二氧化硅薄膜淀积[24]

把硅片放在基本真空度为 $10^{-10}$Torr 的真空室中，将硅片冷到 80K，通入 $Si(OCH_3)_4$ (TMOS)或 $Si(OC_2H_5)_4$(TEOS)，使真空室的真空度维持在 $10^{-7}$Torr，然后用同步辐射照射，与此同时用质谱分析同步辐射引起硅片表面分解脱附物质的成分，见图 17-22，图中看出分解脱附的物质成分有 $H_2$、$C_2H_x$、$CH_x$ 和 CO。

图 17-23 给出在同步辐射期间分解脱附的三种物质成分随时间的变化。可以看出 $H_2$ 脱附速率最快，$CH_4$ 其次，CO 最慢。

用红外吸收光谱测量了硅片表面吸附的液体薄膜及同步辐射后转化成的氧化膜的组分，结果如图 17-24 所示。从图中可以看出，同步辐射后转化的氧化膜中，含有相当数量的碳和

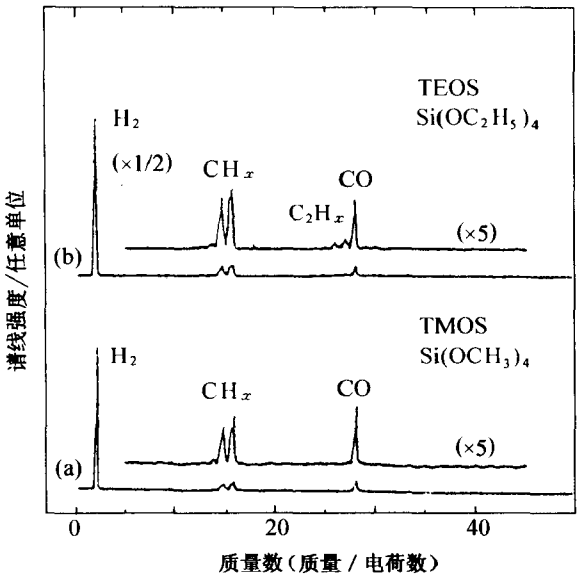



图 17-22 质谱图

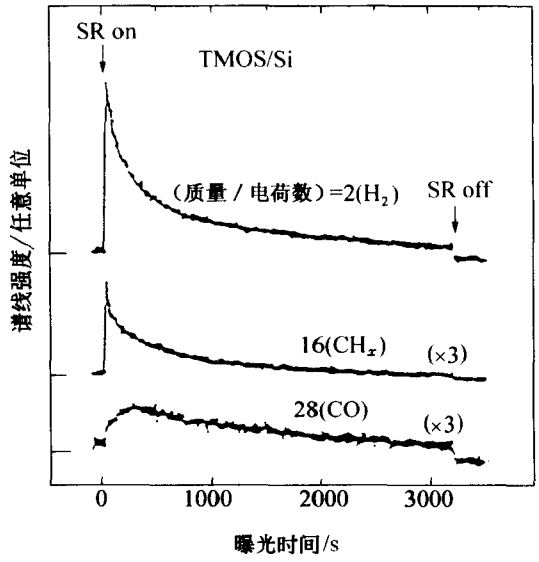



图 17-23 脱附成分随时间的变化

氢。为了获得优质的二氧化硅薄膜，还要对该薄膜进行进一步处理，以减少其中的碳和氢。

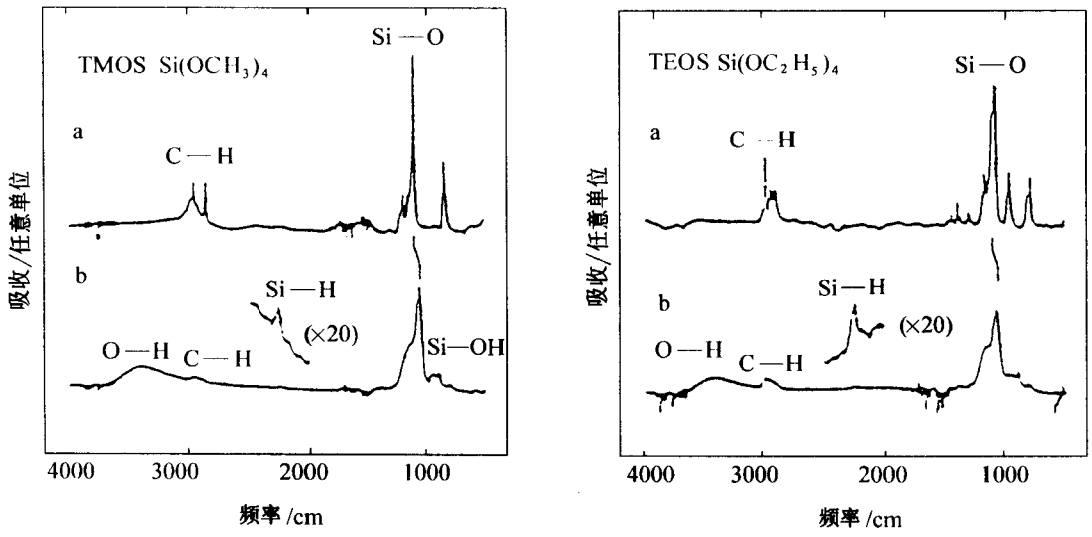
对该氧化膜再用同步辐射照射后，用发射光谱测量表明可以消除薄膜中的碳，从而进一步改善其质量，见图 17-25。

由此认为：可以通过优化工艺条件在低温下获得优质氧化膜。以上化学反应过程为：

对 $Si(OCH_3)_4$：—Si—O—$CH_3$ 在同步辐射激发下变为 —Si—O—C 、$H_2$ 和 H，或变为 —Si—O— 、$CH_3$(气体)，因此薄膜中含有 C。再用同步辐射照射会使 —Si—O—C 变为 —Si— 和 CO(气体)，从而去掉薄膜中的 C。

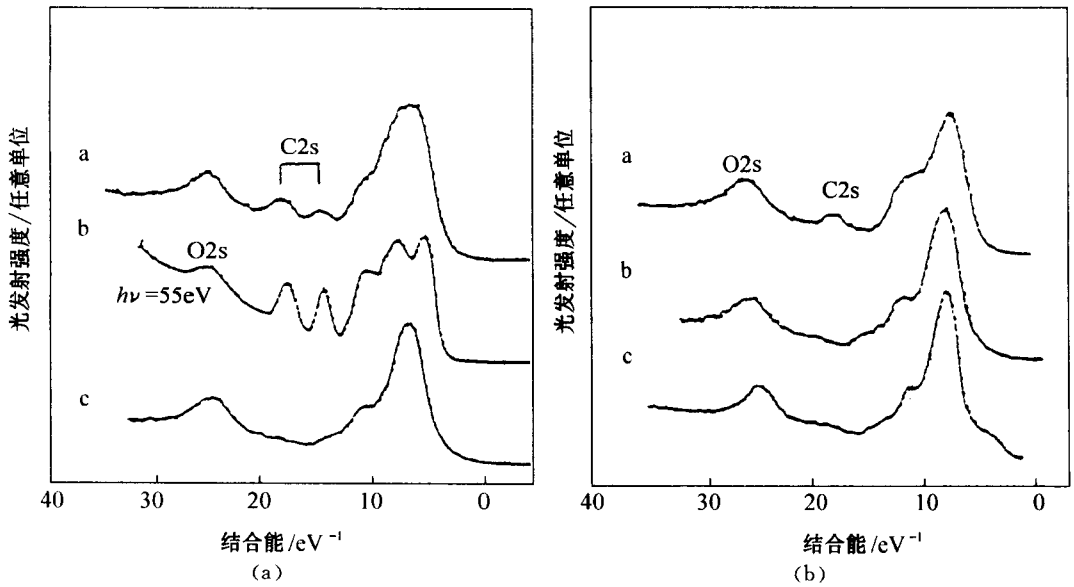
对 $Si(OC_2H_5)_4$：—Si—O—$C_2H_5$ 在同步辐射激发下变为 —Si—O—$CH_2$ 和 $CH_3$(气体)，—Si—O—$CH_2$ 在光激发下变为—Si—O—C— 和 $H_2$(气体)，此时和前面一样薄膜中含有C，再用同步辐射照射同样可将其中的C除掉。有研究表明用同步辐射光化学反应可以使二氧化硅的淀积速率低到 0.1nm·$s^{-1}$，从而可以获得小于 50nm 二氧化硅薄膜。

其他方面，用同步辐射制备如铁电和高介电常数的薄膜的研究也受到重视。




a. 液态　b. 氧化膜

图 17-24　红外吸收光谱



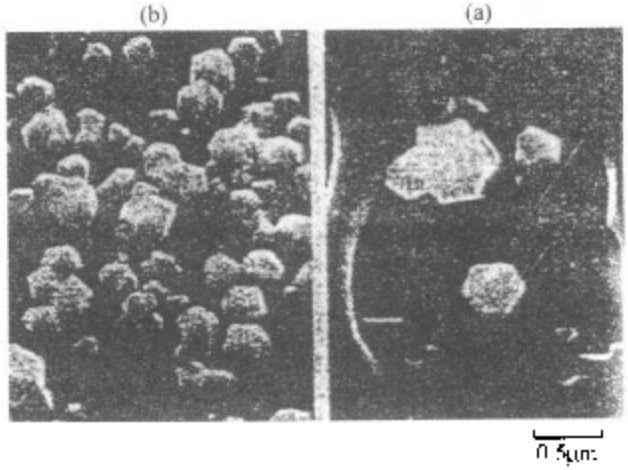

图(a)：a. 氧化膜　b. 曝光前　c. 曝光后　　图(b)：a. 氧化膜　b. 曝光后　c. 自然氧化膜

图 17-25　光发射谱

## 第四节 辐射改性

### 一、固相外延[15]

同步辐射有促进非晶体结晶的功能。实验所用样品是在硅单晶片表面上用等离子体化学气相淀积(PCVD)制备的非晶硅薄膜。用日本光子工厂的同步辐射装置，工作在2.5GeV、150mA条件下，从弯转磁铁处引出一束白光，照射到样品上的辐射能量密度约为24W·cm$^{-2}$。同步辐射照射72h后，立刻用拉曼光谱测量，未发现样品有任何变化。令人惊讶的是：将此样品保存半年以后，再用600℃退火1h，此时用肉眼就能看出受辐照区和未受辐照区的明显差别，用显微镜可观察到辐照有显著促进结晶化的作用，见图17-26。特别是在此实验中，样品的辐射效应能保持半年之久，令人感到意外。




(a) 未受同步辐射照射的区域　(b) 受同步辐射照射的区域

图17-26 同步辐射促进非晶硅结晶化

通过对受同步辐射照射样品表面实际情况的仔细分析表明，所谓受同步辐射照射的区域和未受同步辐射照射的区域实际上都受到了照射，只是大于3keV能量的光子比较集中在所谓受同步辐射照射的区域，见图17-27。图中实线是拉曼谱峰强度比，$I_a$是受辐射区再结晶膜的拉曼谱峰，$I_m$是未受辐射区再结晶膜的拉曼谱峰，圆圈是实验结果。虚线是同步辐射中不同能量光子数在样品不同部位的分布。

用低压化学气相淀积(LPCVD)制备非晶硅薄膜样品。用扭摆器处引出的光束，经过铍膜窗口滤波获得能量大于4keV、能量密度约为前面白光10倍的同步辐射光束照射样品。结果表明照射10min(光子剂量大于10$^{17}$cm$^{-2}$)就可以使其转变为单晶薄膜。用热电偶测量估计此过程中硅片的最高温度低于560℃。虽然，对该类相同样品用620℃以上的温度热退火也可以使非晶硅薄膜转变为单晶薄膜，但是用拉曼光谱测量表明后者的质量明显低于前者，

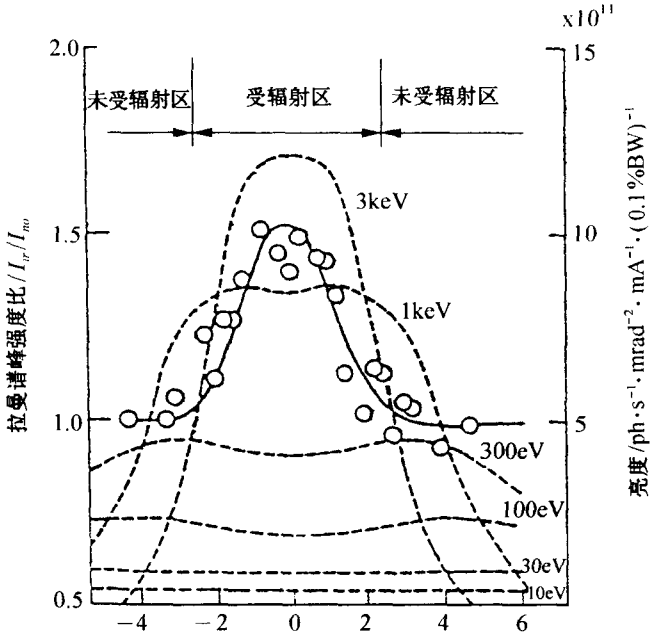



图 17-27　硅片上实际接受到的辐射分布

而前者的质量几乎和无位错硅单晶相近，见图 17-28。这表明同步辐射的作用不能用热效应来说明，而且用同步辐射再结晶技术可以获得优质无位错单晶薄膜。用 X 射线激发的固相外延(SPEXI)，在硅(100)衬底上的生长速率可表示为：

$$V_g \propto \exp[-(E_D - \Delta G/2)/kBT]$$

式中 $E_D = E_f + E_m$ 为自扩散激活能，$E_f$ 是空位激发的激活能，$E_m$ 是空位迁移的激活能，$\Delta G$ 是非晶硅和单晶硅之间自由能差。同步辐射照射会在非晶硅中激发出大量空位，并增强其在非晶硅中的扩散，从而大大促进低温下的固相外延生长，而且大量空位的存在有利于非晶硅在结晶过程中应力的释放，故而易于获得完整性好的单晶薄膜。对非晶硅的均匀核化速率可表示为：

$$n \propto (1/T)\exp[-(E_D + G_N/2)/kBT]$$

式中的 $G_N$ 为达到临界结晶尺寸的核化形成自由能，其值约 $2.4\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1} + 0.25\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$。可见在低温下均匀核化的速率是很低的，同步辐射之所以能使非晶硅转化为单晶硅是因为同步辐射在非晶硅中产生大量空穴，这些空穴的迁移促进了结晶化并释放了应力从而可以得到完美的单晶。空穴的形成机制可以理解为：X 射线把原子内壳层的电子全部激发掉，在接下

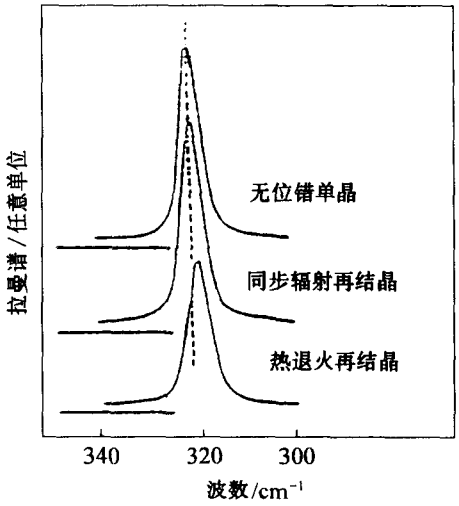



图 17-28　同步辐射再结晶、热退火再结晶和无位位错硅单晶的 RAMAN 光谱

来的电子回补的俄歇过程中形成了多重离子 $Si^{+2}$、$Si^{+3}$、$Si^{+4}$等。它们又把电荷转移给相邻原子形成 $Si^{+}$，由于离子间的库仑斥力形成了空穴-间隙原子对。而热退火通常要在较高温度下进行，这时均匀核化速率大，结晶速率快，反而容易形成缺陷并且将其冻结在晶格之中。

## 二、Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体表面改性

Ⅲ—Ⅴ族化合物半导体，如 GaAs、InP 有很高的电子迁移率和很好的光电性能，是十分优良的制造微电子和光电子器件的材料。但是，这些材料的表面和界面态密度很高，在制作肖特基势垒栅时，其势垒高度常取决于表面和界面态，而对金属功函数不灵敏。已有报道表明用适当的同步辐射照射有利于改善表面态和界面状况。

总之，同步辐射在未来的微电子和微电子机械系统的工艺发展中有很大的潜力，这方面的研究还刚开始显露锋芒。相信其将对 21 世纪的微电子和微电子机械系统的工艺发展作出重大贡献。

## 参 考 文 献


[1] 尾鳩正治. 放射光による研究:物理・化学・エレクトロニクスの境界. 日本物理学会志，1994，49(7)：537

[2] 李志坚. 微电子机械系统(MEMS)发展展望. 电子科技导报，1997，(31)：2

[3] 王阳，王阳元. 从硅微电子技术到微系统技术. 电子科技导报，1996，(27)：2

[4] 郑茳，许居衍. 硅微电子技术的极限研究与潜力开发. 电子科技导报，1996，(27)：7

[5] Vasudev P K, Zeitzoff P M. Si-Ulsi With a Scaled-down Future. *IEEE Circuits & Devices*, 1998, (March):19

[6] Taur Y, Buchanan G A, Chen W, et al. CMOS Scaling into the Nanometer Regime, *Proc IEEE*, 1997, **85** (April):486

[7] 陈梦真. 同步辐射 X 线光刻. 物理学进展，1992，12：359

[8] 谢常青，叶甜春，陈梦真. 193nm 与 X 射线光刻技术比较. 半导体技术，1998，23(8)：1

[9] Cerrina F. Application of X Rays to Nanolithography. *Proc IEEE*, 1997, **84**:644

[10] Silverman J P. X-ray Lithography: Status, Challenges, and Out Look for 0.13$\mu$m. *J Vac Sci Technol B*, 1997, **15**:2117

[11] Hector S and Pol V. X-ray lithography for $\leqslant$100nm Ground Rules in Complex Patterns. *J Vac Technol B*, 1997, **15**:2517

[12] Simon G, Haghiri-Gosnet A, Bourmeix J, et al. Sub-20nm X-ray Nanolithography using Conventional Mask Technologies on Monochromatized Synchrotron Radiation. *J Vac Technol B*, 1997, **15**:2489

[13] Watanabe Y, Hara S, Mizusawa N, et al. Novel Illumination System of Synchrotron Radiation Stepper with Full Field Exposure Method. *J Vac Technol B*, 1997, **15**:2503

[14] Li D C and Sun C Y. Integration of a Synchrotron-Based X-ray Lithography System. *J Sci & Ind Res*, 1994, **53**:745

[15] Somemura Y, Deguchi K and Miyoshi K. Patterning Characteristics of 0.1μm Line-and-Space Pattern in Synchrotron Radiation Lithography. *Jpn J Appl Phys*, 1994, **33**:6389

[16] Somemura Y, Deguchi K and Miyoshi K. Proximity Effect on Patterning Characteristics of Hole Pattern in Synchrotron Radiation Lithography. *Jpn J Appl Phys*, 1994, **33**:6046

[17] Chiba A. Dynamic In-Plane Motion of an X-Ray Mask Membrane Induced by Synchrotron Radiation Irradiation. *Jpn J Appl Phys*, 1992, **31**:2949

[18] Ogawa T, Yamaguchi A, Soga T, et al. New Dry Surface-Imaging Process for X-Ray Lithography. *Jpn J Appl Phys*, 1994, **33**:1577

[19] Terakado S, Ogura M and Suzuki S. Synchrotron Radiation Excited Etching of SiC Film Using Reactive Species Generated by a Microwave Discharge. *J Vac Sci Technol A*, 1994, **12** (Mar / Apr):379

[20] Terakado S, Nishino J, Morigami M, et al. Photochemical Etching of GaAs Using Synchrotron Radiation. *Jpn J Appl Phys*, 1990, **29**:L709

[21] Akazawa H, Utsumi Y, Urisu T, et al. Si Crystal Growth Mediated by SynchrotronRadiation-Stimulated Hydrogen Desorption. *Phys Rev*, 1993, **B 47**: 15946

[22] UTSUMI Y, AKAZAWA H. Si Photoepitaxy Induced by Synchrotron Radiation. 应用物理(日), 1994, 63

[23] Ikeda M, Inayoshi M, Hori M, et al. Syncrotron Radiation Induced SiC Formation on Si Substrate Employing Methanol and H Radical. *J Vac Sci Technol A*, 1995, **16**: 1879

[24] Kinashi K, Niwano M, Sawahata J, et al. Synchrotron Radiation Induced Reaction of a Condensed Layer of Silicon Alkoxide on Si. *J Vac Sci Technol A*, 1995, **13**:1879

[25] Sato Goto F K and Chikawa J I. Solid-Phase Epitaxy with X-Ray Irradiation to Grow Dislocation-Free Silicon Films at Low Temperature. *Jpn J Appl Phys A*, 1991, **30**: L205