

第六章 X 射线吸收精细结构 (XAFS)

6.1 X 射线吸收谱学简介

1. X 射线吸收谱发展历史

2. X 射线吸收谱学

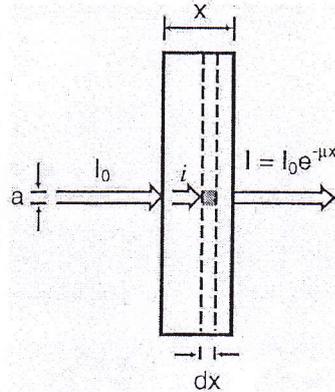


图 6.1 X 射线吸收过程。 I_0 为入射光强， I 为出射光强，
样品厚度为 x ，吸收系数被定义为 μ 。

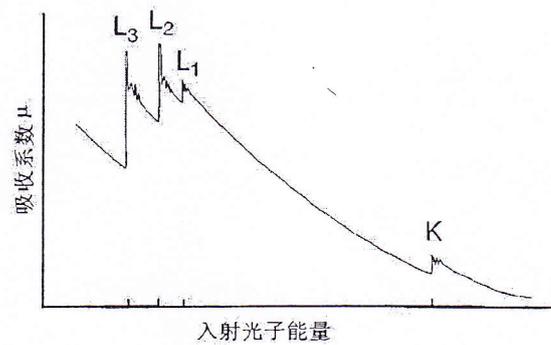
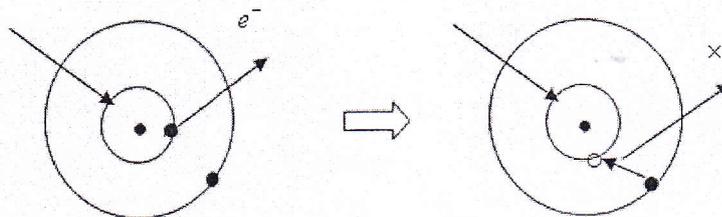


图 6.2 X 射线吸收系数随光子能量的变化曲线， K 、 L_1 、 L_2 、 L_3 分别
对应 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 电子吸收边。



a)

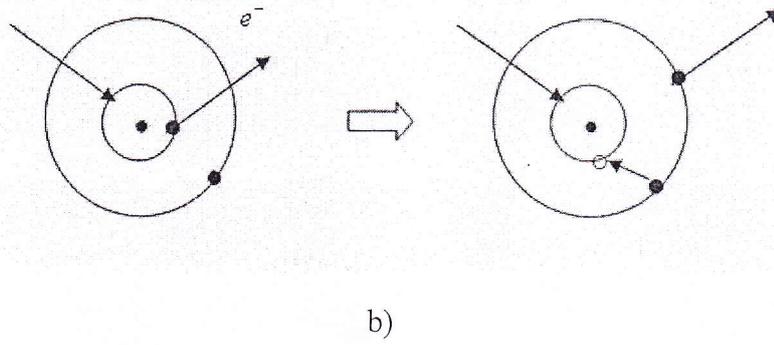


图 6.3 原子的两种退激发过程：a) 荧光过程；b) 俄歇过程。

3. X 射线吸收谱的区域划分及吸收边位置

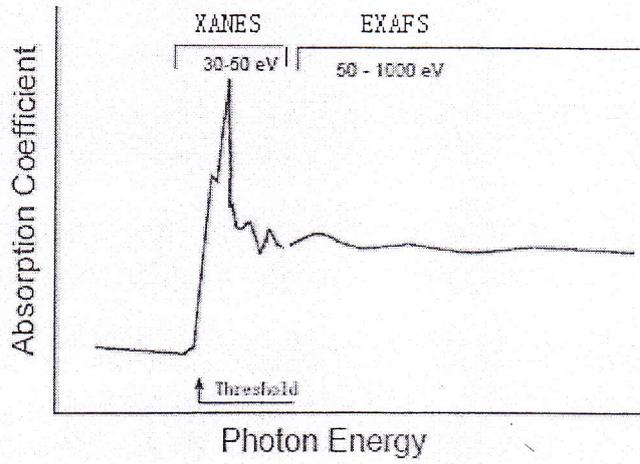


图 6.4 X 射线吸收谱的区域划分示意图。

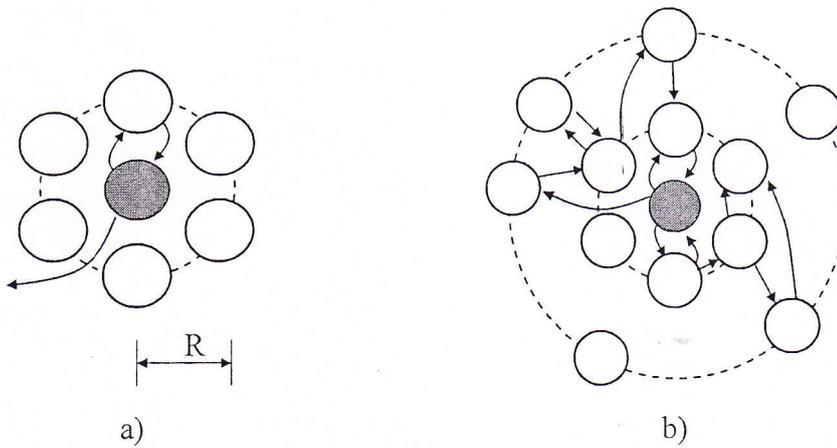


图 6.5 光电子在原子团簇中单次散射 (a) 和多重散射 (b) 示意图。

4. XAFS 的特点

元素特征

取决于短程有序，提供配位原子种类、数目、配位距等结构信息

6. 2 EXAFS 的唯象理论

1. EXAFS 的基本物理思想

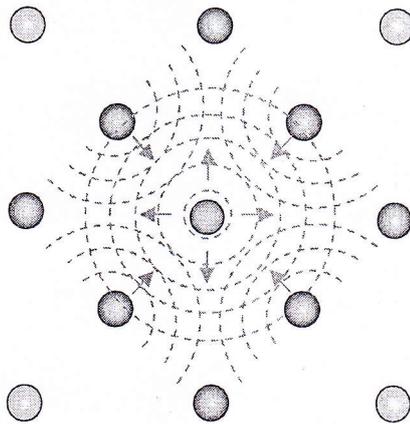


图 6.6 从吸收原子（红色小球）激发出的光电子波函数的径向分布。黄色虚线表示出射波函数；蓝色虚线表示被配位原子（蓝色小球）散射回来的背散射波。

2. EXAFS 公式的简单推导

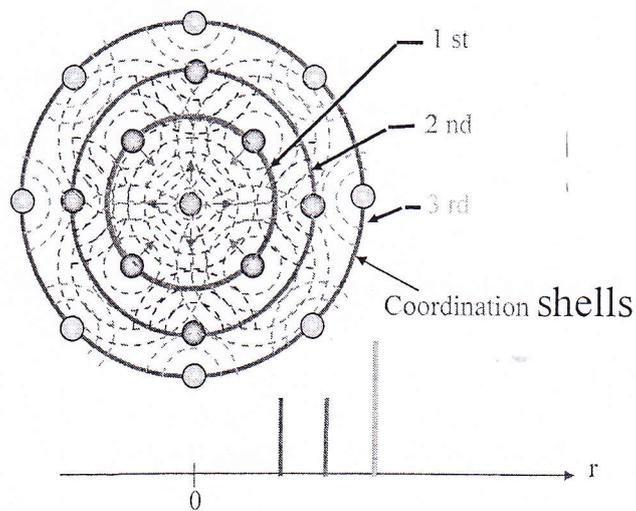


图 6.7 原子团簇中吸收原子周围的原子分为不同的配位层。

$$\chi(k) = \frac{m}{2\pi\hbar^2 k^2} \sum_i N_i S_0^2 \frac{t_i(2k)}{R_i^2} \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda}\right) \sin[2kR_i + \delta_i(k)]$$

6.3 XAFS 实验方法和装置

1. 透射模式

a) 原理和装置

透射法是使用最普遍的方法，图 4.1 是透射法的原理图。

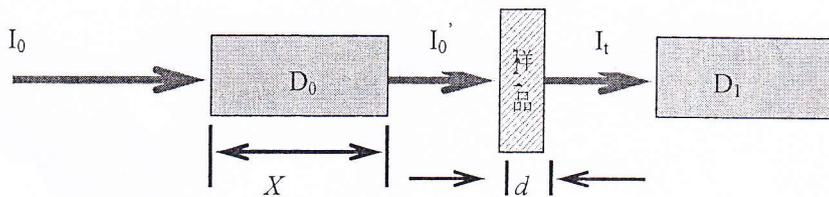


图 6.8 透射法的原理图。D₀ 为前 X 射线探测器，D₁ 为后 X 射线探测器。

为了消除入射 X 射线中起伏部分（光源不稳定性或杂质谱线）的影响，在吸收样品前放了一个部分吸收的探测器。它记录的强度为：

$$I_d = I_0 [1 - e^{-(\mu_x)_d}]$$

式中 I_0 为入射 X 射线强度， $(\mu_x)_d$ 为探测器的吸收长度。样品吸收前后的强度 I_0' 和 I_t 可以表示为：

$$I_0' = I_0 e^{-(\mu_x)_d}$$

$$I_t = I_0 e^{-(\mu_x)_d} e^{-\mu_T d}$$

其中， μ_T 为样品总吸收系数， d 为样品厚度，若 X 射线透过样品后被第二个探测器全部吸收，那么 I_t 也就是第二个探测器的记录强度。设样品中待测元素的吸收系数为 μ_A ，样品中其它元素的吸收系数为 μ_B ，设 σ 为原子吸收系数， n 表示原子数密度。则有：

$$\begin{aligned} \mu_T &= \mu_A + \mu_B \\ \mu_A &= n_A \sigma_A(E) \\ \mu_B &= \sum_i n_i \sigma_i(E) \end{aligned}$$

探测器探测到信号为 I_d/I_t (也就是前后两个探测器的读数之比)。我们感兴趣的是 μ_A 中振荡部分 $\Delta\mu_A$ 的大小, 即 EXAFS 信号为:

$$S = \frac{\partial(I_d/I_t)}{\partial\mu_A} \Delta\mu_A = \Delta\mu_A d \frac{I_d}{I_t}$$

不考虑电子线路产生的噪音时, 噪音主要来自于计数系统的统计涨落(服从泊松), $\Delta I = \sqrt{I}$, 则噪音为:

$$N = \frac{I_d}{I_t} \left[\left(\frac{\Delta I_d}{I_d} \right)^2 + \left(\frac{\Delta I_t}{I_t} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{I_d}{I_t} \left(\frac{1}{I_d} + \frac{1}{I_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

因而信噪比为:

$$\frac{S}{N} = \Delta\mu_A d I_0^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{1 - e^{-(\mu_x)_d}} + \frac{1}{e^{-\mu_T d} e^{-(\mu_x)_d}} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

信噪比有最大值的条件为:

$$(\mu_x)_d = 0.245, \mu_T d = 2.55$$

这表示第一个探测器吸收 I_0 的 20% 左右为好, 样品厚度根据 $\mu_T d = 2.6$ 进行估算。这时信噪比为

$$\frac{S}{N} = 0.557 \frac{\Delta\mu_A}{\mu_T} I_0^{1/2}$$

$$\frac{S}{N} = 0.557 \frac{\mu_A}{\mu_T} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} I_0^{1/2}$$

μ_A/μ_T 为待测元素的吸收系数与样品总吸收系数之比, $\Delta\mu_A/\mu_A$ 即为 EXAFS 信号。约为 5×10^{-2} 。由此可以估计在一定入射光强条件下的计数时间。

在透射模式中, 一般利用两个气体电离室探测 X 射线在经过样品的前后强度。电离室气体选择的最基本的要求是满足以下的要求: 1) 前电离室的吸收为 20%。2) 为了使气体的线性最好, 后电离室气体尽可能与前电离室相同, 同时也要尽可能多的吸收透过样品的光。后电离室往往不可能同时满足上述两个要求, 选择气体时要综合考虑。图 4.2(上图)为不同长度的电离室在不同能量条件下吸收为 20% 所应选择的气体。图 4.2(下图)为长度为 31cm 的电离室在不同能量不同气体条件下的吸收。

b) 厚度效应

样品厚度的确定：算法、实验法

2. 荧光模式

a) 原理

对于浓度非常低的样品，例如金属蛋白，矿物等等，实验中产生的有用吸收信号只是总吸收的一小部分。这类样品的实验背底去除要求良好的实验信噪比，这在实验过程中往往很难做到。这时可以通过荧光法减小背底噪声的影响。我们知道，当 X 射线入射到样品表面时，产生荧光和俄歇电子是一个相互竞争的过程。原理见图 4.6:

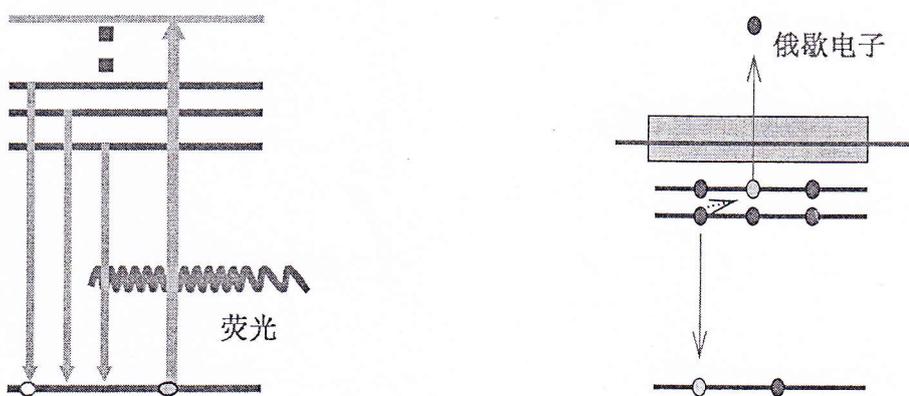


图 6.9 荧光光子和俄歇电子产生的原理图

原子的内壳层电子吸收一个光子能量后跃迁到较高壳层，由于在外壳层不稳定，电子跃迁回内壳层时会辐射出能量，这个过程就是荧光过程。荧光 XAFS 探测的就是样品发出的荧光信号。如果电子在跃回内壳层时，多余的能量不是全部辐射出去而是有一部分用来把外壳层的电子激发出去，这个过程就是俄歇过程，而这个被激发的电子就称为俄歇电子

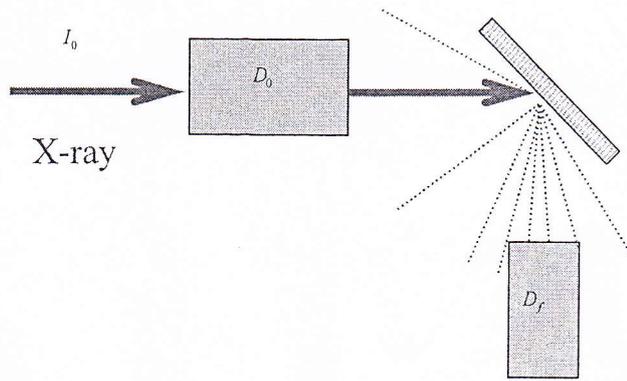


图 6.10 荧光法原理图

物质吸收 X 射线产生的荧光光子的数目与吸收系数成正比，对于厚度为 dt 的薄层样品，吸收入射 X 射线光子后，发出的荧光强度 dI_f 为：

$$dI_f = \mu dt w_f$$

式中 w_f 为荧光产额。

图 4.7 为荧光法的原理图，考虑厚度为 d 的样品，通常样品表面与入射 X 射线和探测器均成 45° 角。设 I_0 为入射 X 射线强度，荧光探测器的立体角为 Ω ， I_f 为荧光强度。考虑样品对入射 X 光的吸收可则：

$$I_f = \int_0^{\sqrt{2}d} \frac{\Omega}{4\pi} I_0 e^{-\mu_T(E)x} \mu_A(E) \omega_f e^{-\mu_T(E_f)x} dx$$

$$= \frac{\Omega}{4\pi} I_0 \mu_A(E) \omega_f \frac{1}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \left\{ 1 - \exp\left[-\sqrt{2}[\mu_T(E) + \mu_T(E_f)]d\right] \right\}$$

式中， E 是入射光的能量， E_f 是荧光光子的能量。

对于薄样品，即 $[\mu_T(E) + \mu_T(F)]d \ll 1$ 时

$$\exp\{-\sqrt{2}[(\mu_T(E) + \mu_T(E_f))]d\} \cong 1 - \sqrt{2}[(\mu_T(E) + \mu_T(E_f))]d$$

则：

$$I_f = \frac{\Omega}{4\pi} I_0 \mu_A \omega_f \sqrt{2}d$$

因此吸收系数也可用下式表示

$$\mu_A d = \sqrt{2} \frac{\Omega}{4\pi} \omega_f \frac{I_0}{I_f}$$

对于厚样品, 即 $[\mu_T(E) + \mu_T(E_f)]d \gg 1$ 时

$$\exp\{-\sqrt{2}[(\mu_T(E) + \mu_T(E_f))]d\} \cong 0$$

则:

$$I_f = \frac{\Omega}{4\pi} I_0 \omega_f \frac{\mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)}$$

实际上, 对于透射法中使用的 $\mu_T d = 2$, $\sqrt{2}[\mu_T(E) + \mu_T(E_f)]d \approx 6$, 已经可以看成厚样品, 对于厚样品, 信号强度为:

$$S = \frac{\partial(I_f/I_d)}{\partial\mu_A} \Delta\mu_A = \frac{I_0 \omega_f \frac{\Omega}{4\pi} \Delta\mu_A}{I_d \mu_T(E) + \mu_T(E_f)}$$

计数器的统计涨落引起的噪音为:

$$N = \sqrt{I_f/I_d}$$

由于 I_d/I_f 大于 10^3 , 上式中 I_d 的影响忽略, 因此信噪比为:

$$\frac{S}{N} = \left[\frac{I_0 \omega_f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A}$$

上式中我们忽略了本底对噪音的贡献。在荧光法中, 非弹性散射和准弹性散射等非荧光辐射构成本底, 试验中可用吸收滤波片或光子甄别器等方法减少, 但对浓度很低的样品, 本底强度 I_b 仍有可能超过荧光信号 I_f , 这时信噪比将变为:

$$\frac{S}{N} = \left[\frac{I_0 \omega_f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} \left(\frac{1}{1 + I_b/I_f} \right)^{\frac{1}{2}}$$

在 I_b 远远大于 I_f 的极限条件下，上式变为：

$$\frac{S}{N} = \left[\frac{I_0 \omega_f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \right] \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} I_b^{-\frac{1}{2}}$$

信噪比与吸收系数有关， $\mu \propto Z^4$ ，荧光产额 w_f 也随原子序数的增大而增大。因此荧光方法适用于样品含量较小，原子序数较大的样品的分析。

b) 实验装置

固体探测器

Lytle 探测器

3. 全电子产额方法

全电子产额方法（TEY）是通过测量样品的电流来获得 XAFS 信号。在 TEY 这种模式下进行测量，从样品中出射的所有电子都将被收集。这些电子包括弹性的光电子和 Auger 电子，以及一些非弹性的电子。在这些电子中的二次电子和 Auger 电子也与吸收系数成正比，因此可以通过探测二次电子和 Auger 电子来获得 XAFS 信号，而 Auger 电子的数量又远远多于二次电子，所以在 TEY 模式下测量的有用信息主要是 Auger 电子。

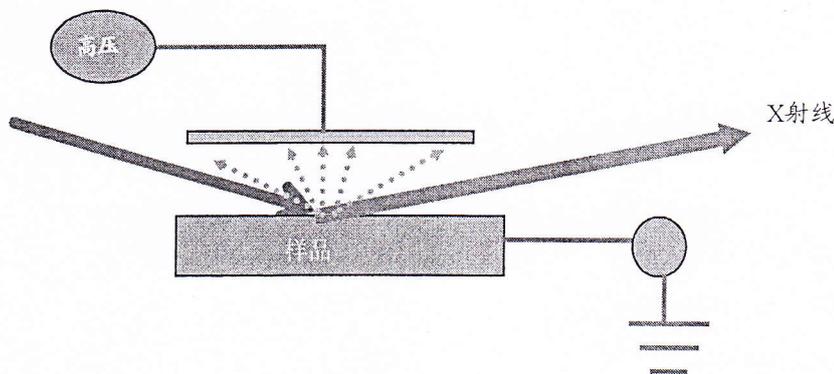


图 6.11 全电子产额方法的原理图

电子产额： $w_n = 1 - w_f$ ，所以只需把荧光公式中的 w_f ， $\mu_T(E_f)$ ， I_f 换成 w_n ， $n(E)$ ， I_n ，就可得电子产额 XAFS 公式。其中 $n(E)$ 为衰减系数， I_n 为发射电

子强度。

信噪比的表达式与荧光法类似，可以表示为：

$$\frac{S}{N} = \left[\frac{I_0 \omega_n \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A(E)}{\mu_T(E) + n(E)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A}$$

与荧光法一样，如考虑本底，则表达为：

$$\frac{S}{N} = \left[\frac{I_0 \omega_f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_A(E)}{\mu_T(E) + \mu_T(E_f)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta\mu_A}{\mu_A} \left(\frac{1}{1 + I_b/I_f} \right)^{\frac{1}{2}}$$

与荧光法类似，全电子产俄方法的优点为：装置简单，有一定的表面分析能，缺点是：样品要求导电，有较大的背底，不适合于高浓度样品。

6. 4 EXAFS 数据处理

1. 提取 EXAFS 谱 $\chi(k)$

a) 背底吸收的校正与归一化

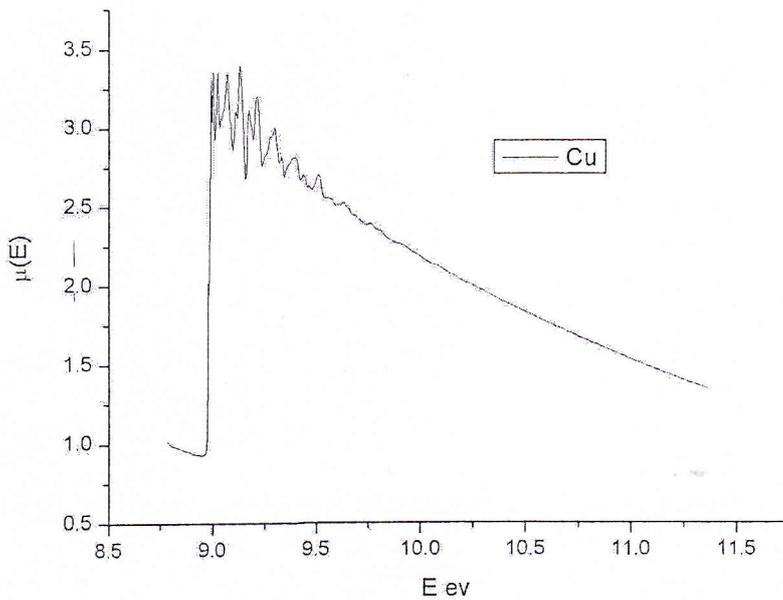


图 6.12 Cu foil 的 K 边总吸收曲线

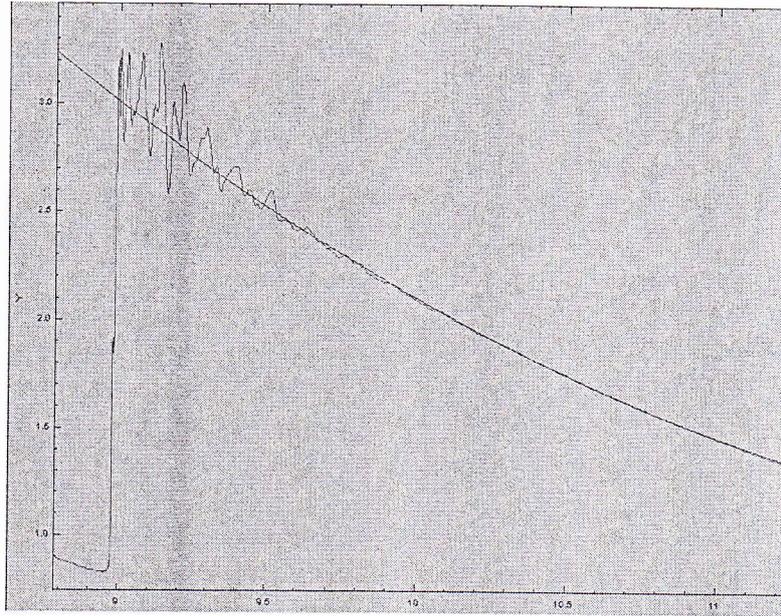


图 6.13 二次多项式拟合的 Cu foil 的 K 边 XAFS 吸收边后实验曲线

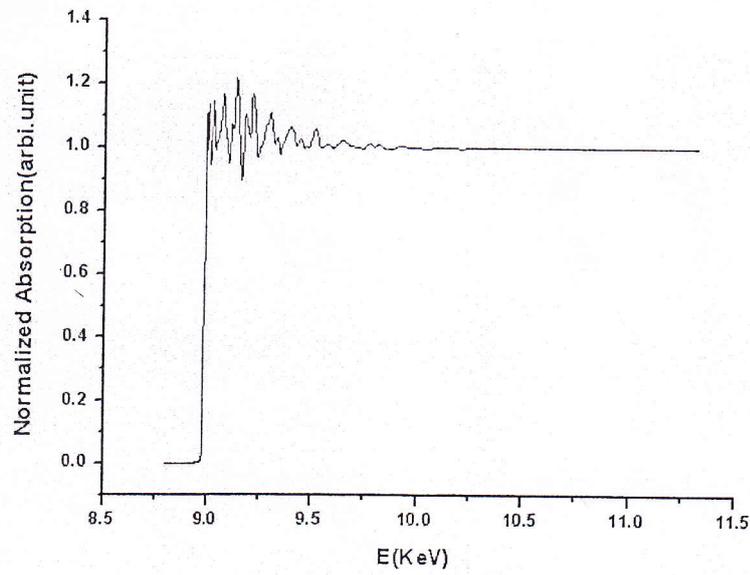


图 6.14 Cu foil K 边吸收谱扣除背底并归一化后的曲线

- b) 确定 E_0 , 并进行 μ_0 拟合
 用三次样条函数拟合 μ_0

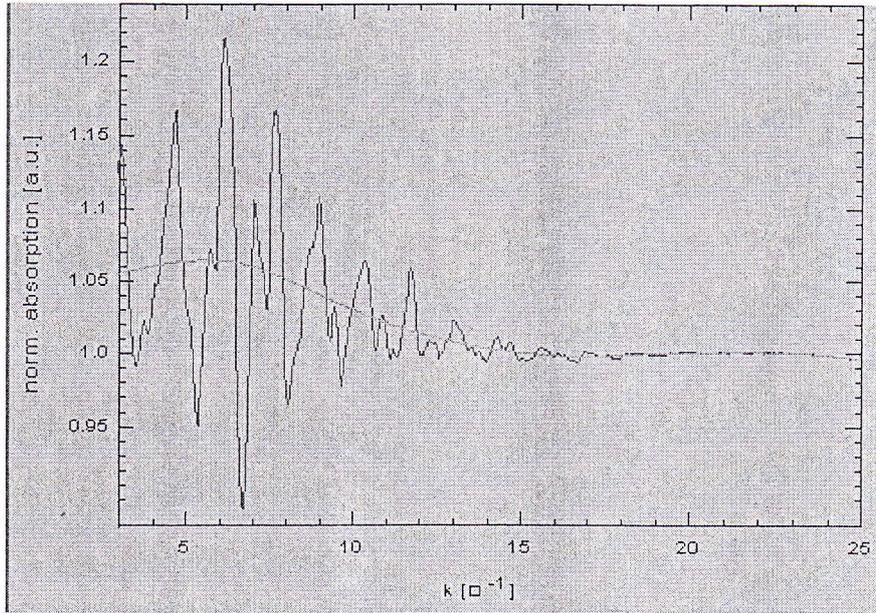


图 6.15 Cu foil 的 μ_0 拟合曲线

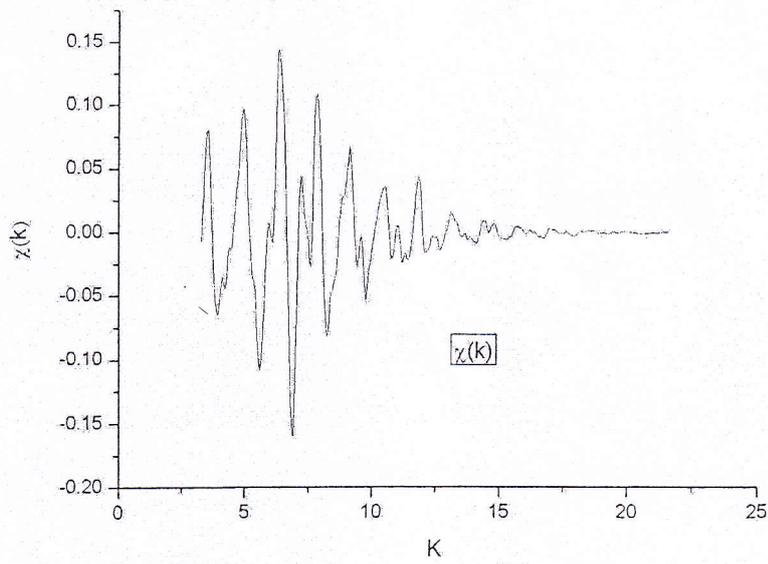


图 6.16 Cu foil 的 $\chi(k)$ -k 图谱

c) 进行 E-K 变换

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E - E_0)}$$

$\mu(E) \rightarrow \mu(k)$

d) 加权

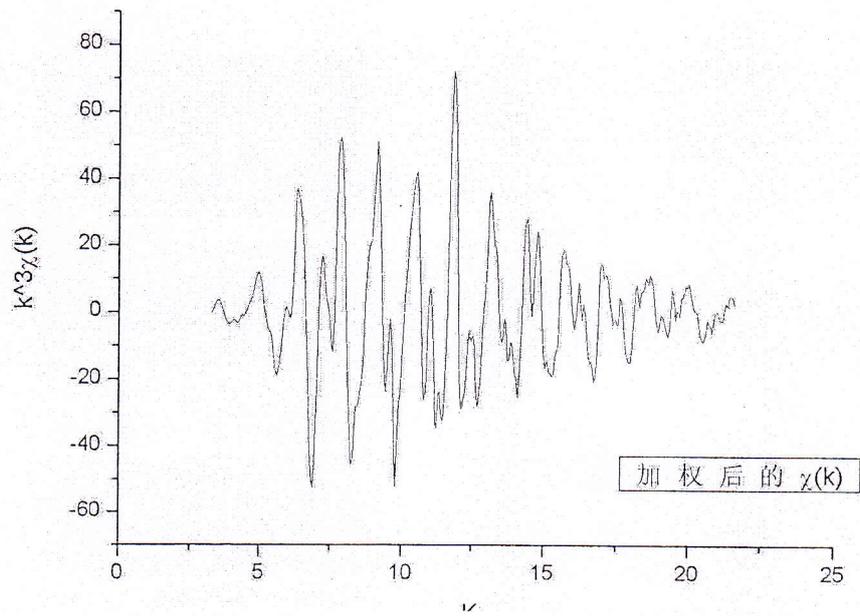


图 6.17 Cu foil $k^3 \chi(k) - k$ 曲线

2. 求取结构参数

a) 加窗傅立叶变换

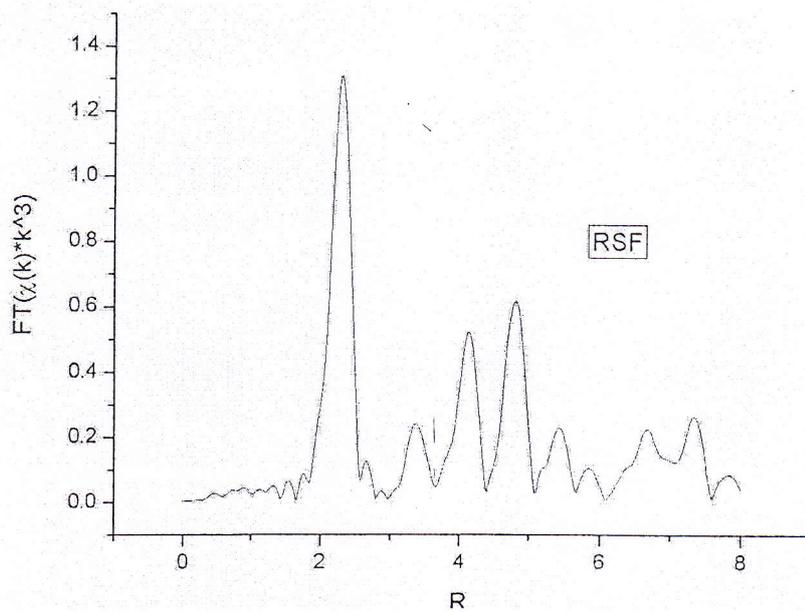


图 6.18 Cu foil 的 XAFS 的傅立叶变换图

$$\rho(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \omega(k) k^n \chi(k) e^{-i2kR} dk$$

b) 反变换滤波

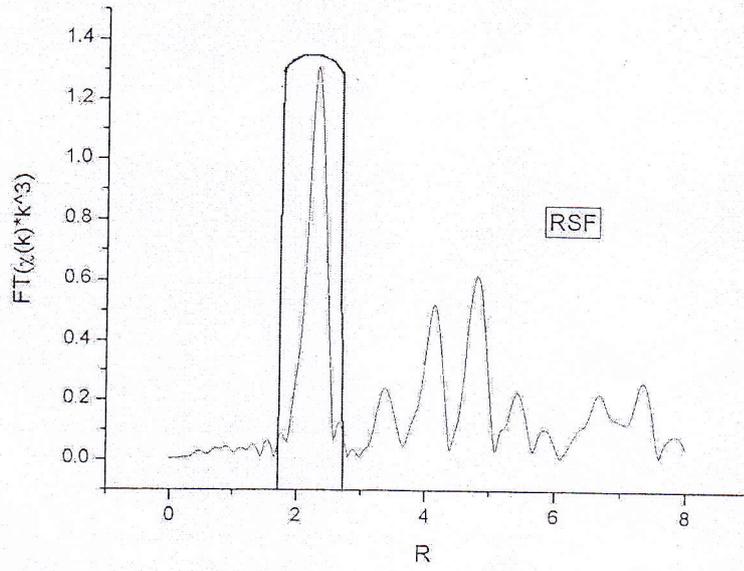


图 6.19 Cu foil 反傅立叶变换的加窗范围

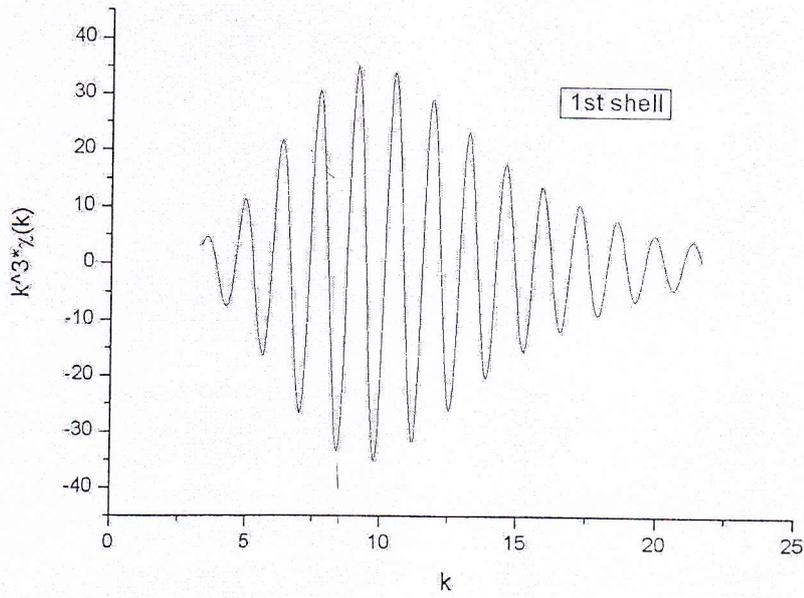


图 6.20 Cu foil EXAFS 的第一壳层振荡信息

$$k^n \chi_j(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R_1}^{R_2} \omega(R) \rho(R) e^{i2kR} dR$$

c) 拟合求取结构参数

由标样提取结构信息 相移和振幅的化学可转移性

或理论计算相移和振幅

非线性最小二乘法拟合求出结构参数 N, R, σ

S_0^2 作为具有化学可转移性的参数，一般从标样中提取

3. EXFS 分析常用软件包

FEFF 软件

UWXAFS 软件包

WINXAS 分析软件包

USTCNSRL 分析软件包

6. 5 XANES 的理论解释和计算

6. 6 MXCD