

X射线 吸收精细结构 及其应用

王其武 刘文汉 编著

科学出版社

X射线吸收精细结构及其应用

王其武 刘文汉 编著

(KG28/28)



KG28/09

科学出版社

1994

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

同步辐射光源的出现,给X射线吸收光谱的研究带来了新的活力,形成了扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)和X射线吸收的近边结构(XANES)等新领域。EXAFS和XANES已成为当今结构研究领域中的有力工具。10余年来,已出现数千张X射线吸收光谱图,涉及化学、物理、生物、矿物、材料等许多学科领域。

本书详细阐述X射线吸收光谱的基础知识,EXAFS和XANES的基础理论、实验方法;介绍它们在物理、化学、生物等学科中的应用和新进展,还介绍了作者在本领域中所取得的研究成果。

本书可供化学、物理、生物等学科的有关科研人员、大专院校有关专业的高年级学生、研究生、教师参考。



X射线吸收精细结构及其应用

王真武 刘文汉 编著

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京市朝阳区东华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1994年8月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1994年8月第一次印刷 印张: 11 1/4

印数: 1—1 300 字数: 291 000

ISBN 7-03-003261-6/O·589

定价: 13.00 元

前 言

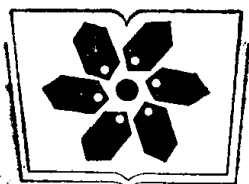
十几年来,使用同步辐射做光源而取得的研究成果迅速增加,这是近代科学仪器史上的重要发展。就X射线领域来说,由于同步辐射光源提供了一个强度高、波长连续、准直性好、可极化的X射线光源,使得发展缓慢的X射线吸收光谱的研究获得了新的生命力。由此形成了扩展X射线吸收精细结构(Extended X-ray Absorption Fine Structure,简称EXAFS),及X射线吸收的近边结构(X-ray Absorption Near Edge Structure,简称XANES)等新领域,并成为10年来非常活跃的学科领域之一。自1975年用同步辐射光源获得第一张EXAFS谱以来,已出现数千张X射线吸收光谱图,涉及物理、化学、生物、矿物、材料等许多科学领域。EXAFS与XANES已成为当前结构研究领域中的有力工具。自1982年以来,每两年召开一次“扩展X射线吸收的精细结构和近边结构”国际会议,反映了这一领域蓬勃发展的状况。1988年的第五届国际X射线吸收精细结构会议,称为XAFS V,以后又发展了近边吸收精细结构(NEXAFS),故统称为X射线吸收精细结构(XAFS)。

随着我国同步辐射光源(合肥国家同步辐射实验室及北京正负电子对撞机)的建造及大功率X射线衍射仪的引进,我国科学家运用X射线吸收光谱这一结构研究方法的兴趣也日趋浓厚。为适应这一学科领域在我国的发展需要,作者结合自己的研究工作,编著了本书,介绍有关X射线吸收光谱的基础知识,EXAFS和XANES基本理论、实验方法及其在物理、化学、生物等学科中的应用成果,以使读者能通过本书对这一领域有所了解,促进我国X射线吸收光谱的研究。

在本书编著过程中我们分别得到了国家自然科学基金会和中

中国科学院 中国科学技术大学结构分析开放实验室对 EXAFS 研究课题的经费支持，他们还资助了本书的部分出版经费。本书的出版，还得到了中国科学院出版基金的资助。在编著本书的过程中，李俊清、黄敏明、黄婉治协助审阅了有关章节；中国科学院兰州化学物理研究所王弘立同志审阅了全书；他们提出了宝贵的意见。在此对他们表示衷心的感谢。

由于时间仓促及作者学识所限，书中缺点错误在所难免，敬请读者批评指正。



中国科学院科学出版基金资助出版 国家自然科学基金委员会资助出版

目 录

第一章 原子、分子、固体中的电子能级	1
1.1 原子的电子能级	1
1.2 简单分子中的电子能级	7
1.3 原子簇中的电子能级	13
1.3.1 X_α 方程	13
1.3.2 多重散射 X_α 方法	17
1.4 固体的电子能级	23
1.4.1 自由电子模型	24
1.4.2 价键模型	26
参考文献	28
第二章 X射线吸收的基本规律	29
2.1 X射线的性质	29
2.2 光吸收的黄金规则	30
2.3 电子光谱的选择定则	34
2.3.1 原子中电子跃迁的选择定则	35
2.3.2 分子中电子跃迁的选择定则	36
2.4 元素的特征线及吸收边	42
2.5 X射线的吸收系数和衰减系数	43
2.5.1 吸收系数和衰减系数	43
2.5.2 X射线吸收强度	47
2.5.3 X射线吸收系数与能量的关系	47
2.6 激发原子的去激发	49
参考文献	51
第三章 EXAFS	52
3.1 EXAFS的发展历史及概况	52
3.2 光电子的散射与叠加	54

3.3 EXAFS单散射理论	60
3.3.1 EXAFS基本公式	60
3.3.2 单散射理论	63
3.4 多重散射理论	72
3.5 散射振幅与相移	76
3.6 L 边EXAFS	86
3.7 EXAFS的数据分析	88
3.7.1 引言	88
3.7.2 背景扣除与数据标准化	89
3.7.3 E_0 选择及向 K 空间转变	91
3.7.4 Fourier变换	95
3.7.5 原子间距 R_i 及相移	96
3.7.6 配位数与振幅函数	98
3.7.7 曲线拟合	99
参考文献	100
第四章 XANES	102
4.1 概述	102
4.1.1 K 边的位置及价态	102
4.1.2 K 边的形状	104
4.2 XANES的理论解释	106
4.2.1 分子轨道理论	106
4.2.2 能带理论	121
4.2.3 多重散射理论	124
4.3 X射线吸收光谱中的键合效应	129
4.3.1 X射线吸收光谱中的化学位移	129
4.3.2 分子效应与固体效应	134
参考文献	139
第五章 XAFS的测量方法和实验设备	142
5.1 XAFS的测量方法	142
5.1.1 透射法	142
5.1.2 荧光法	144

5.1.3	非辐射方法	146
5.1.4	不同测量方法的比较	147
5.2	同步辐射光源与XAFS实验站	150
5.2.1	同步辐射源	150
5.2.2	单色器	154
5.2.3	XAFS实验站	157
5.2.4	电子产额法、SEXAFS实验站	159
5.2.5	全反射XAFS	161
5.2.6	色散X射线吸收谱仪、时间分辨的XAFS	163
5.3	X射线机与常规实验室EXAFS谱仪	165
5.3.1	X射线机及其X射线谱	165
5.3.2	平晶EXAFS谱仪	169
5.3.3	弯晶EXAFS谱仪	174
5.3.4	全反射EXAFS谱仪	178
5.3.5	色散EXAFS谱仪	179
5.4	探测系统	180
5.4.1	气体电离的伏安特性	180
5.4.2	正比计数器	182
5.4.3	电离室	191
5.4.4	闪烁计数器	192
5.4.5	半导体探测器	196
5.4.6	几种常用探测器的比较	199
5.5	XAFS实验的准备	201
5.5.1	样品准备	201
5.5.2	标样与能量校准	202
5.5.3	测量程序的设计	202
	参考文献	203
第六章	XAFS在固体物理中的应用	205
6.1	非晶半导体	205
6.1.1	四面体配位半导体	205
6.1.2	硫属玻璃	210
6.2	准晶体	212

6.3	高 T_c 超导材料	215
6.4	快离子导体	221
	参考文献	225
第七章	XAFS 在化学研究中的应用	229
7.1	双金属原子簇的 EXAFS 研究	229
7.2	小金属原子簇的研究	237
7.3	化学吸附的研究	246
7.4	过渡金属原子 d 电子结构的研究	255
7.4.1	分散金属原子簇的 d 电子结构研究	255
7.4.2	稀土化合物中 L 边白线强度的研究	260
7.5	分子结构与 σ 共振的研究	262
7.5.1	分子键长与 σ 共振位置的研究	262
7.5.2	化学吸附分子的 XANES	264
7.6	其他应用	268
	参考文献	280
第八章	XAFS 在生物分子研究中的应用	286
8.1	生物分子 X 射线吸收光谱研究的意义	283
8.2	含钼酶的研究	288
8.2.1	含钼酶模型化合物的研究	288
8.2.2	含氧钼酶的研究	293
8.2.3	固氮酶的研究	299
8.3	锌蛋白的研究	305
8.4	铁蛋白的研究	310
8.4.1	铁硫蛋白及其模型化合物的研究	310
8.4.2	血红蛋白的研究	315
8.4.3	细胞色素氧化酶的研究	324
8.5	铜蛋白的研究	328
8.6	生物体系中钙的研究	331
	参考文献	334
附录 I		339
附录 II		343
后记		346

第一章 原子、分子、固体中的 电子能级

X射线的吸收与辐射的物理基础，主要是不同能级间电子的跃迁，而且往往涉及到原子的内能级。为了理解光谱的结构，必须把它们与物质的电子能级联系起来，并从原子环境的差别上来解释不同的谱图，以达到研究原子、分子、固体结构的目的。清楚地了解各类物质的电子能级有助于理解X射线光谱。作为X射线光谱的基础，本章扼要地介绍有关电子能级的知识。

1.1 原子的电子能级

在X射线光谱中，不论是软X射线还是硬X射线，都与多电子原子的能级有关。多电子原子的Schrödinger方程的解比氢原子的复杂得多。含有 N 个电子的Schrödinger方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

其中Hamilton算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

式中第一项表示 N 个电子动能之和，第二项为电子与含有 Z 个质子的原子核的吸引能之和，第三项为电子对之间排斥能之和，由于求和号中对每对电子的重复计算，故在求和号前需除以2。由于 r_{ij} 与两个电子的坐标有关，不能进行变量分离，故多电子原子Schrödinger方程只能近似求解。

最粗略的近似，即零级近似，是假设电子之间相互作用能为零，即各个电子之间没有相互作用，故称之为电子独立运动模

型。这样，式(1.2)变为各个电子动能算符和电子与核吸引能算符之和，解出的波函数为各电子波函数之乘积。这些描述各个单电子运动状态的波函数就是原子轨道。

为了考虑电子之间的相互作用，而又能使电子的运动独立处理，可以采用统计平均的方法处理电子的相互作用，建立单电子的Hamilton算符，求出单电子波函数，来描述电子的运动状态，建立更有意义的原子轨道。Hartree自洽场模型，把 ij 电子对的相互作用看成只与 i 电子的坐标有关，对 j 在整个空间求平均

$$\left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right)_{\text{对 } j \text{ 求平均}} = \int \frac{e^2 \psi_j^2}{r_{ij}} d\tau_j$$

对所有 j 电子求和，就得到 i 电子受所有 j 电子排斥作用的和。单电子Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 \psi_j^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (1.3)$$

这是 ψ_i 的方程。为了求解 ψ_i ，先需计算积分，用统计平均的方法求所有 j 电子的作用。故又须已知 ψ_j ，而 ψ_j 又需解此单电子Schrödinger方程才能得到，这样就成为一个循环操作。先假定一组波函数，求出一组 E_i ，再求出另一组波函数，如此循环，直至作到两次计算结果自洽，完成求解。当考虑电子的自旋时，则需使用Hartree-Fock自洽场方法，以减去交换积分项，这是以Slater行列式代替单电子波函数乘积来描述体系状态的结果。这样单电子的轨道能 E_i 可写成

$$E_i = E_i^0 + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.4)$$

E_i^0 为单电子的动能与该电子受核吸引势能之和，即不考虑电子相互作用的能量； J_{ij} 为 ij 电子间的库仑作用能，即库仑积分； K_{ij} 为与 i 同自旋电子的交换积分。

$$J_{ij} = e^2 \iint \psi_i(m) \psi_i(m) \frac{1}{r_{mn}} \psi_j(n) \psi_j(n) d\tau_m d\tau_n \quad (1.5)$$

$$K_{ij} = e^2 \iint \psi_i(m) \psi_j(m) \frac{1}{r_{mn}} \psi_j(n) \psi_i(n) d\tau_m d\tau_n \quad (1.6)$$

式中 m, n 为电子的标号, 而 i, j 为轨道标号。解Hartree-Fock方程, 求单电子轨道的能量及波函数, 同样需要自洽场方法, 由于考虑了交换积分, 结果与实验更接近。表1.1列出了对汞原子各能级的计算结果。

另一种更直观的方法是中心力场模型。它把电子之间的相互排斥作用想像为另一个中心力场。所有 j 电子对某个 i 电子的排斥作用, 用一个以原子核为中心的球对称排斥力场来代替,

$$U_i = \frac{\sigma_i e^2}{r_i} \quad (1.7)$$

这一力场对 i 电子的排斥只与 r_i 有关, 与 r_j 无关。它决定于 r_i 和 σ_i , σ_i 中反映了其余电子的作用, 称为屏蔽常数, 可由其他电子对电子 i 的屏蔽作用来估算。这样, 单电子的Schrödinger方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{\sigma_i e^2}{r_i} \right) \psi_i = E_i \psi_i \quad (1.8)$$

即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \frac{(Z - \sigma_i) e^2}{r_i} \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (1.9)$$

变数分离后, 角度部分的解是 $\Theta(\theta)$ 与 $\Phi(\varphi)$, 与类氢原子相同, 体系Schrödinger方程的径向部分成为

$$\frac{1}{r_i^2} \frac{d}{dr_i} \left(r_i^2 \frac{dR(r_i)}{dr_i} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r_i^2} + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} E_i + \frac{Z - \sigma_i}{r_i} e^2 \right\} R(r) = 0 \quad (1.10)$$

解此方程可得到体系能量本征值

$$E_i = -R \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} \quad (1.11)$$

E_i 除与 Z, n 有关外, 还与 σ_i 有关。 $Z - \sigma_i$ 称为有效核电荷。其他电子的屏蔽作用, 相当于减小了核电荷。屏蔽常数 σ_i 为

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij} \quad (1.12)$$

表 1.1 用不同方法计算的汞原子电子结合能与其实验值

能 级	HF	HFS(1)	HFS(2)	实验值
$^1S_{1/2}$	83704	83403	83617	83108
$^2S_{1/2}$	14980	14834	14912	14844
$^2P_{1/2}$	14336	14255	14265	14214
$^2P_{3/2}$	12384	12286	12316	12289
$^3S_{1/2}$	3624	3539	3576	3567
$^3P_{1/2}$	3337	3275	3287	3284
$^3P_{3/2}$	2899	2837	2852	2852
$^3D_{3/2}$	2433	2395	2383	2390
$^3D_{5/2}$	2341	2300	2291	2300
$^4S_{1/2}$	834.4	788.3	806.5	805
$^4P_{1/2}$	710.9	673.6	682.8	682
$^4P_{3/2}$	603.7	567.1	577.7	576
$^4D_{3/2}$	402.6	378.2	376.7	384
$^4D_{5/2}$	382.3	358.1	357.1	365
$^4F_{5/2}$	121.6	113.3	97.2	108
$^4F_{7/2}$	117.2	108.8	93.2	104
$^5S_{1/2}$	138.9	125.9	127.5	125
$^5P_{1/2}$	96.3	87.4	85.6	86
$^5P_{3/2}$	77.3	68.2	68.0	63
$^5D_{3/2}$	17.69	15.88	10.95	16.7
$^5D_{5/2}$	15.63	13.82	9.35	14.8
$^6S_{1/2}$	8.93	9.49	7.00	10.4

注, HF 为Hartree-Fock 方法, HFS (1) 为Hartree-Fock-Slater方法, 加以校正项, HFS (2) 为未加校正项. 能量单位为eV.

即由所有其他电子对电子 i 的屏蔽常数求和得到。 σ_{ii} 与 i, j 电子所处的相对状态有关。 i 电子越处在外层, 受到的屏蔽越厉害, 有效核电荷就越小, 所受到核的吸引能就越小, 电子 i 所处的原子内能级就越高。结合式 (1.8), 电子越处于外层, 主量子数 n 越大, 也使 E_i 绝对值变小。

电子间除了静电作用外, 还有电子轨道运动与自旋运动的磁相互作用. 轨道角动量和自旋角动量的向量和构成一个总角动量,

以 j 表示, $j=l+s$ 。 j 的存在, 又使得原子的能级分裂出精细结构。 p 轨道分裂为 $p_{1/2}$ 及 $p_{3/2}$, d 轨道分裂为 $d_{3/2}$ 和 $d_{5/2}$, 这就是表1中列出的汞原子能级次序。这一次序也适用于一般原子的单电子能级次序。

有了原子轨道的能级次序, 可以进行原子核外电子的排布。对处于基态的原子, 核外电子排布应遵从以下基本原则:

(1) Pauli不相容原理: 根据电子是Fermi子的反对称要求, 同一个原子中不能有两个或两个以上的电子具有相同的四个量子数 n, l, m 和 m_s , 因此, 每一个轨道中, 只能有两个电子, 且自旋反平行。

(2) 能量最低原理: 电子在各轨道上的填充使体系的总能量为最低。在绝大多数情况下, 电子按 $n+0.7l$ 的次序填充到 nl 轨道中去。按此规则 $4s$ 和 $3d$ 轨道的 $n+0.7l$ 分别为4.0和4.4, 故 $4s$ 轨道的值较低, 先于 $3d$ 而被填充。

(3) Hund规则: 由原子光谱项可知, 具有最大自旋 s 的谱项, 能量最低。这说明在角量子数 l 相同的等价轨道上, 电子尽量占据磁量子数不同的轨道, 且自旋相互平行。因此, 半充满的开壳层 p^3, d^5 与 f^7 都是稳定的, 能量较低。而且在这种情况下, 电子的总角分布具有球对称的特点。例如 $5s^1 4d^5$ 比 $5s^2 4d^4$ 稳定, 甚至 $5s^1 4d^4$ 也比 $5s^2 4d^3$ 稳定。

了解原子外层电子的排布, 对于考虑原子吸收X射线时, 内层电子激发到哪一个束缚能级是十分重要的, 对于吸收是否可能发生, 吸收强度的大小都是重要的。例如, 从铁的 $1s$ 激发出来的电子, 可能进入的最低轨道是 $3d$ 轨道, 而从铅的 $1s$ 可进入的最低能级是 $6p$ 。其对应X射线吸收的情况是很不一样的。

原子能级结构和核外电子排布是离子能级结构与核外电子排布的基础。实际上, 我们在化合物、固体材料等的X射线光谱中更常遇到的是离子, 特别是各种价态的金属离子。

由多电子体系的Hartree方程可知, 当原子被电离后, 电子的相互作用减少了, 排斥能减小, 故单电子轨道能级降低了, 处

于更深的能级上。相反，当原子接受电子成为负离子时，电子相互作用增强，排斥能增加，使各个单电子轨道能级升高。这就使得离子能级与原子能级有所不同，各相应的轨道能级也彼此不同，这在吸收和发射X射线时，均会表现出与单质原子有一定的差别，在X射线光电子能谱上和X射线光谱上称之为化学位移。电离的结果不仅表现在能级高低的差别上，有时甚至影响到能级的顺序。

电子在离子中各轨道的填充，也遵从Pauli原理、能量最低原理和Hund规则。在第四周期过渡元素中，中性原子时，先填充4s，然后再填充3d。如Sc为 $4s^2 3d^1$ ，Ti为 $4s^2 3d^2$ ，V为 $4s^2 3d^3$ ，…，使体系总能量最低。在电离时，却不是先电离3d，而是先电离4s，形成 $Ti^{2+} 3d^2 4s^0$ ， $V^{2+} 3d^3 4s^0$ 等，从而可保持 Ti^{2+} ， V^{2+} 等离子体系能量最低。与中性原子不同，正离子中外围电子减少了，相对核电荷较大，使核吸引能起更大的作用，故3d轨道能量低于4s，形成4s电离的体系。如 Ti^{2+} 中有22个核电荷，20个电子。

Ti 核电荷数22，电子数22，结构 $[Ar] 3d^2 4s^2$

Ti^{2+} 核电荷数22，电子数20，结构 $[Ar] 3d^2 4s^0$

Ca 核电荷数20，电子数20，结构 $[Ar] 3d^0 4s^2$

Ti^{2+} 与Ca相似，外围都有20个电子。但 Ti^{2+} 有22个核电荷，使得核吸引3d电子的势能比4s的要低，故形成 $[Ar] 3d^2$ 结构，而不是 $[Ar] 4s^2$ 结构。把 Ti^{2+} 与Ti相比， Ti^{2+} 比Ti少两个电子，电子排斥能比Ti的小； Ti^{2+} 的两个电子可填充到排斥能较小的3d上去，或者说不会进入受屏蔽作用较大、能级较高的4s上去。

总之，在离子中，核吸引能起支配作用。电子排布顺序主要按主量子数顺序大小，由低到高填充。在最外层，如同时有ns，np， $(n-1)d$ 及 $(n-2)f$ 时，电子排布按 $(n+0.4l)$ 规则顺序填充，如

4f 5d 6s 6p

5.2 5.8 6.0 6.4

电离时，以相反的顺序电离。

1.2 简单分子中的电子能级

一个含有 ν 个原子核、 N 个电子的分子体系，其 Hamilton 算符(以原子单位表示)为

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{\nu} \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.13)$$

第一项为各电子的动能之和，第二项为各电子与各个核的吸引能之和，第三项为各对电子之间的排斥能之和。就像多电子原子体系一样，为了使变量能够分离，必须设法把别的电子对某一个电子的排斥处理为一个统计平均的势场，如写成 V_{i1} ，它只与 i 电子的坐标有关，例如像Hartree-Fock自洽场方法那样处理为一个库仑能项和一个交换能项。这样处理之后，则可写出单电子的 Hamilton 算符

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{\nu} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \hat{V}_{i1} \quad (1.14)$$

单电子的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (1.15)$$

即第 i 个单电子的运动，可以用单独的波函数 ψ_i 来描述，故称 ψ_i 为分子中的单电子波函数，即所谓分子轨道； E_i 为分子轨道能量。这样，如同用原子轨道来描述原子中电子运动一样，可以用分子轨道来描述分子中电子的运动。电子在分子中所具有的能量，即由分子轨道能级来表示。

X射线光谱中涉及如CO，N₂，O₂等小分子中电子能级的变化，就要运用分子轨道能级的概念来解释。在X射线吸收的精细近边结构中，还涉及到不同类型化学键的差别。下面以N₂和CO分子为例，说明分子轨道的构成及电子能级的变化。

双原子分子的分子轨道，可简单地由两个原子的原子轨道线