

XAFS基础

中国科学院高能物理研究所

同步辐射实验室

谢亚宁



前言

- 对于XAFS的本质，是20世纪70年代才建立了正确的认识，形成了理论公式及结构参数的解析方法。高强度同步辐射光源的发展使XAFS方法发展成为一种实用的物质结构的分析方法；
- XAFS方法可以提供配位距离，配位数，近邻原子种类等吸收原子的近邻几何结构信息以及吸收原子的氧化态及配位化学（例如四面体，八面体的配位）等信息；
- XAFS方法对样品的形态要求不高，可用样品广泛，以上特点使XAFS方法备受重视，发展迅速；
- 广泛应用于生物、环境、催化、材料、物理、化学、地学等学科领域。

X射线吸收精细结构谱 (XAFS) 基础

§ 1 XAFS理论基础

1. X射线吸收与荧光
2. XAFS原理

§ 2 XAFS实验

1. 实验要素及方法综述
2. 1W1B-XAFS光束线
3. 透射XAFS实验系统及实验要点
4. LYTLE荧光电离室原理及实验要点
5. 固体阵列探测器原理及使用要点
6. 透射及荧光两种实验方法总结
7. 基于XAFS的相关实验方法

§ 3 XAFS谱的数据处理

1. 提取EXAFS信号 $X(k)$
2. 拟合求取结构参数
3. XANES的解释
4. XAFS数据处理软件

§ 4 XAFS应用

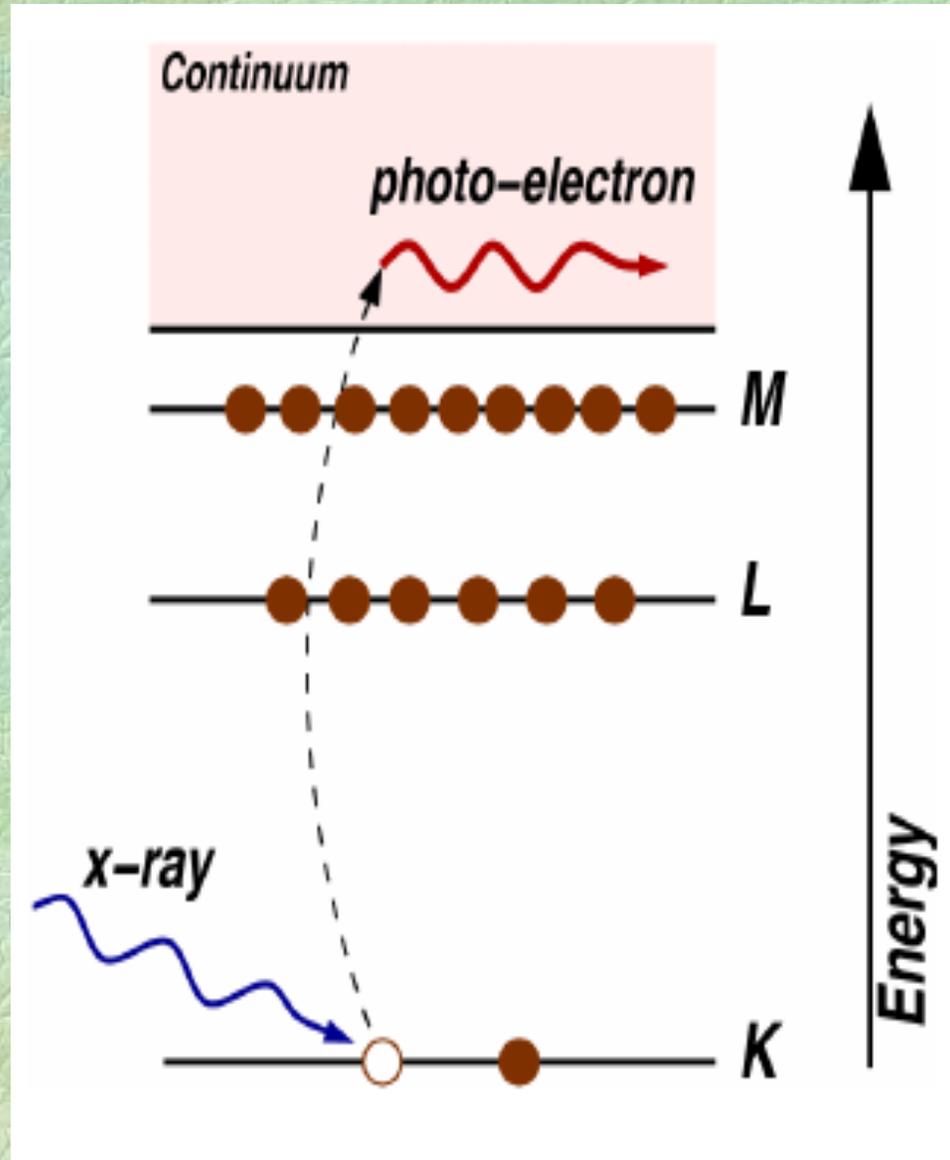
参考文献

§ 1 XAFS理论基础

X射线吸收与荧光

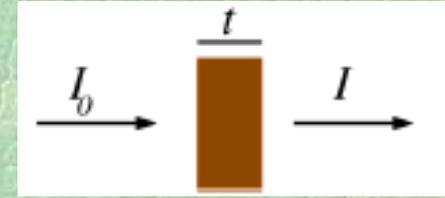
X射线吸收机制—微观过程

- ◆ X射线通过光电效应被物质吸收
- ◆ 吸收发生条件：入射光子能量 $h\nu$ 大于原子某个特定内壳层束缚能 E_0
- ◆ 吸收过程：入射光子则被吸收（湮灭）其能量 E 全部转移给该内壳层的一个电子，该电子被弹出该壳层，称为光电子。
- ◆ 光电子具有动能 $E_{\text{动}} = h\nu - E_0$
- ◆ 原子内壳层形成电子空缺，原子处于激发态



X射线吸收宏观现象

◆一束能量为 E 的单能X光束 I_0 入射到厚度为 t 的样品，经过样品的吸收，出射光束的强度 I ；



◆入射、出射光束的强度遵从关系：

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

◆ μ —吸收系数，表征 X射线被样品吸收的几率；

◆ μ 不是常量而是变量，与样品密度，原子序数（ Z ），原子质量（ A ），X射线能量相关（ E ）

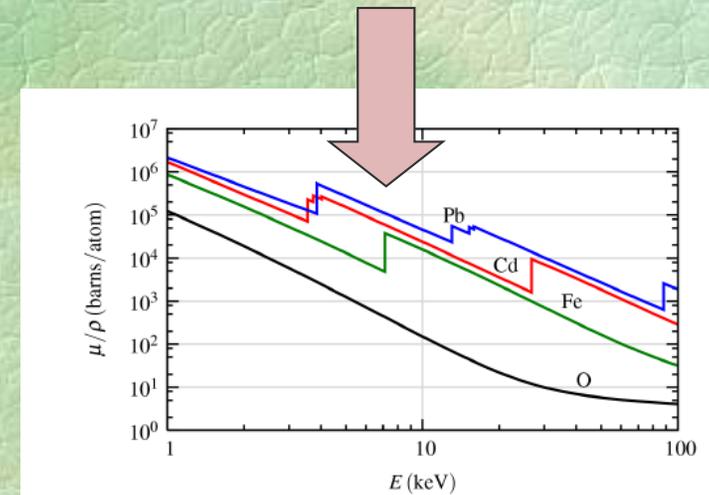
$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3}$$

◆ μ 对组成样品的元素（ Z ）非常敏感，

$$\mu(\lambda) = C\lambda^3 + D\lambda^4$$

◆当元素确定， $\mu(E) \sim E^{-3}$ ，与能量之间的关系为一条单调下降的曲线，可用Victoreen公式描述：

◆当能量等于原子内壳层K,L能级的束缚能时， μ 值不连续，发生突跳，叫吸收边

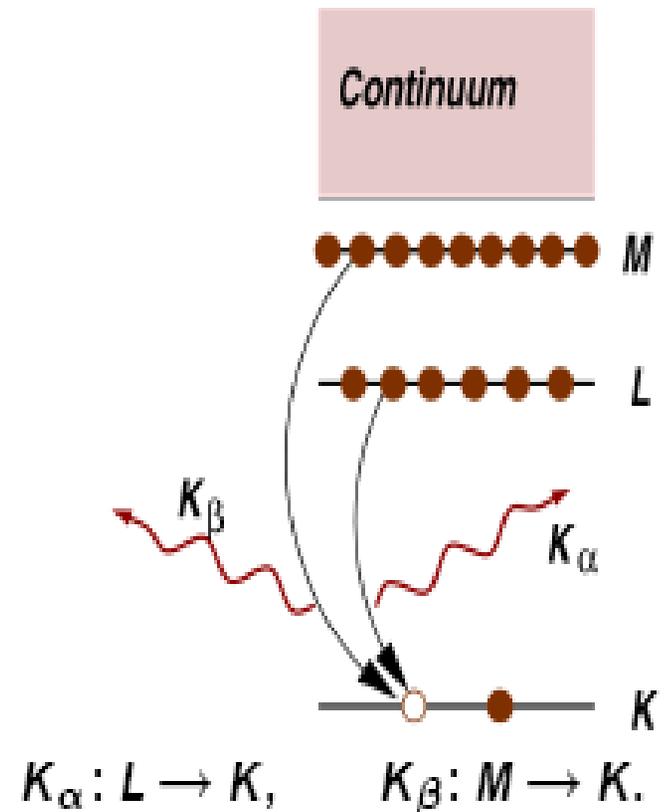


荧光发射机制（微观）及宏观现象

◆原子的激发态通常在吸收后数个飞秒内消失，这一过程称为退激发。退激发不影响X射线吸收过程。退激发有两种机制：X射线荧光发射及俄歇效应；

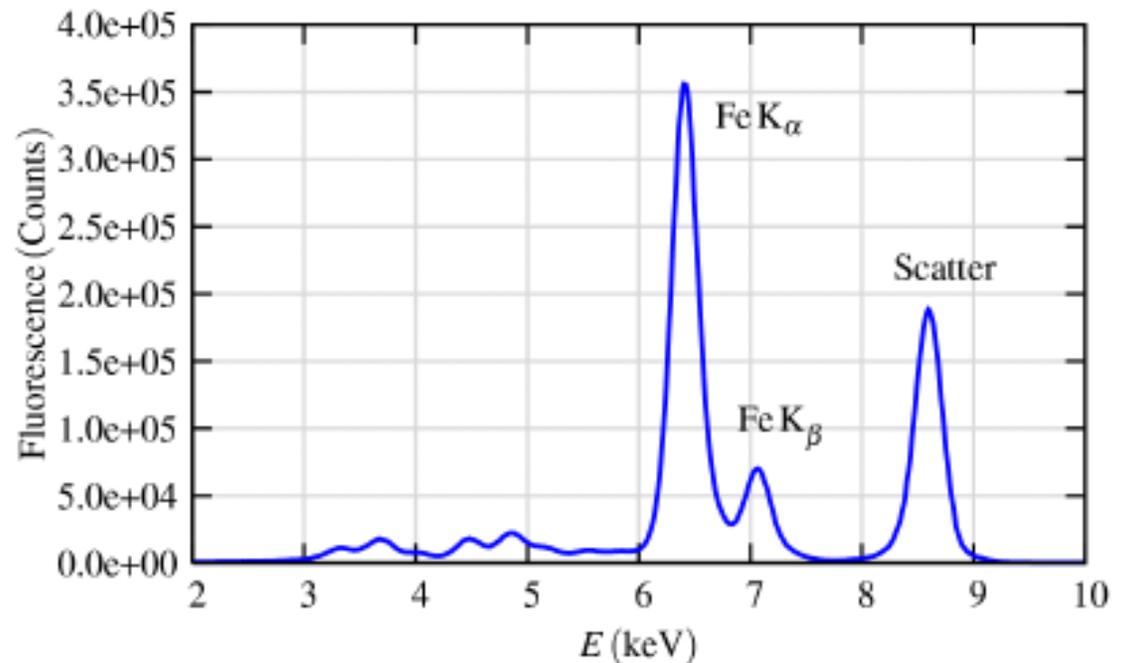
◆X射线荧光发射：即能量较高的内壳层电子填补了较深层次的内壳层的空位，同时发射出特定能量的X射线，称为X射线荧光。荧光的能量是由原子种类以及电子跃迁的能级决定的。举例而言

$$K_{\alpha}: L \rightarrow K, \quad K_{\beta}: M \rightarrow K.$$



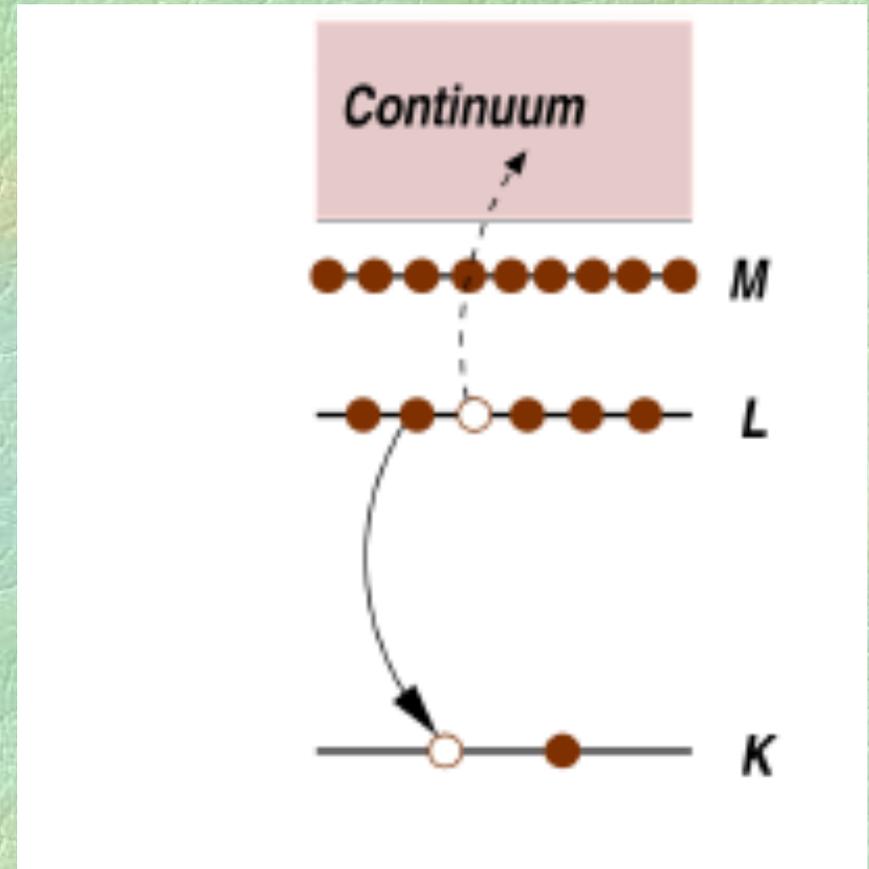
◆样品受X射线激发，发射荧光。利用X射线能谱分析仪可以显示样品受激发产生的谱。特定元素发射的荧光在能谱上表现为一组能量确定的谱线。

（散射峰是由物质对X射线的散射形成的）



俄歇效应机制—微观过程

- ◆ 俄歇效应：其中内壳层某个电子从较高的能级落到低能级后，同一能级的另一个电子被射入连续区；
- ◆ 在大于2keV的硬X射线能区，X射线荧光发生的几率大于俄歇效应，但在较低能区，俄歇过程会占主导地位。
- ◆ 无论是荧光或是俄歇电子发射，其强度都与该物质吸收的几率成正比，因而这两种过程都可以用于测量吸收系数 μ ，其中荧光方法更为常见。



吸收系数测量

◆根据上述分析可知，应用透射模式或荧光模式，都可以测量吸收系数。透射测量模式，吸收系数为：

$$\mu(E) \propto \log(I_0 / I)$$

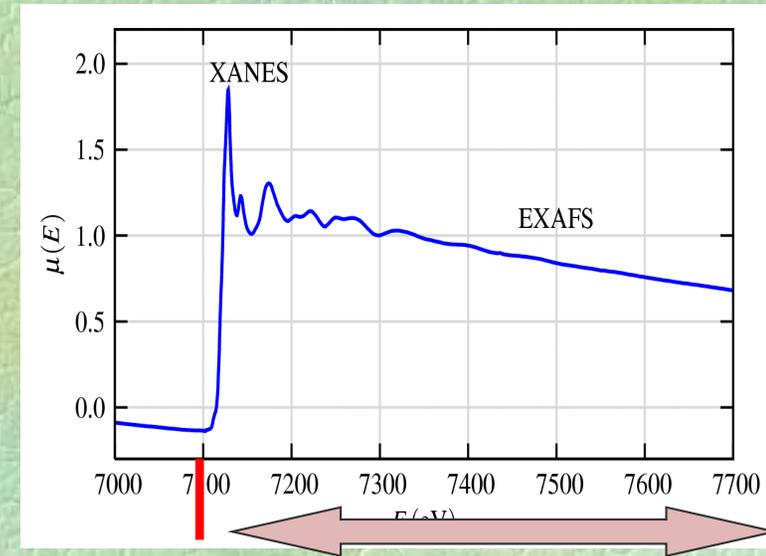
◆由于荧光发射强度与该物质吸收的几率成正比，也即与吸收系数成正比，因而对于荧光测量模式，吸收系数可表示为：

$$\mu(E) \propto I_f / I_0$$

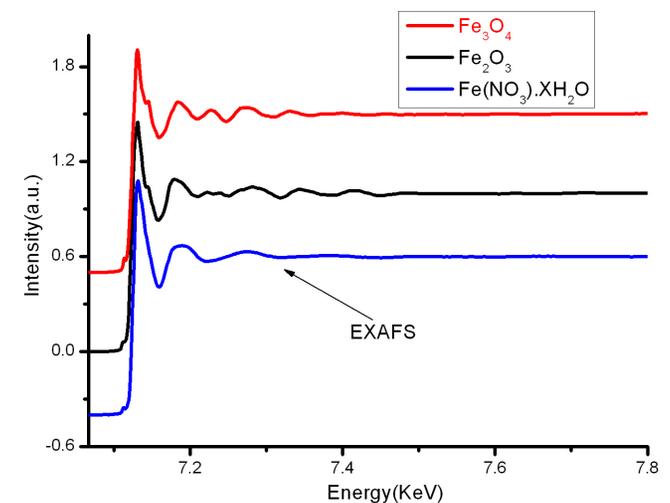
◆无论采用何种测量模式，通过测量相关的X射线的强度，即可获得吸收系数。由前述可知，吸收系数是光子能量的函数，用 $\mu(E)$ 表示。在不同的能量点采集X射线的强度，即可得到 $\mu(E)$ 曲线。

XAFS

- ◆ 在 $\mu(E)$ 曲线吸收边附近及其高能扩展段存在着一些分立的峰或波动起伏，称为X射线吸收精细结构（XAFS）其分布从吸收边前至吸收边后高能一侧约1000eV。
- ◆ 实验表明，对于孤立的原子不存在EXAFS振荡，即吸收谱边前、边后呈单调变化。只有原子处于凝聚状态时才会发生EXAFS振荡。而且，以Fe、FeO、Fe₂SO₄的谱为例，其EXAFS振荡波形各不相同。
- ◆ 由此得到一种合理的推测：以Fe元素为吸收原子的吸收谱，其EXAFS振荡波形与Fe元素周围的近邻环境（铁原子周边原子的配位距离，配位数，原子种类等）密切相关。推而广之，EXAFS振荡波形与待测元素周围的近邻环境密切相关。但对于长程有序还是短程有序未形成定论。
- ◆ 经过半个多世纪的探索，对EXAFS现象给出了正确的理论解释形成了理论公式及结构参数的解析方法。
- ◆ XAFS测量就是针对样品中感兴趣元素的某个吸收边，通过调节单能X射线的能量扫描，同时应用透射测量模式或荧光测量模式采集相应的X射线强度得到 μ 与能量之间的关系。



$$\mu(\lambda) = C\lambda^3 + D\lambda^4 \quad \text{不适用!}$$



◆ 依据形成机制及处理方法的不同，通常将其分为两个明显不同的部分：**XANES**：吸收边前—吸收边后50eV，特点是连续的强振荡。谱图难于量化分析，通过适当方法，可获得吸收元素价态等半定量信息。**EXAFS**：吸收边后50eV—1000eV，特点是连续缓慢的弱振荡。谱图可以被量化解读，给出近邻结构信息。

◆ EXAFS精细结构函数 $\chi(E)$ 定义

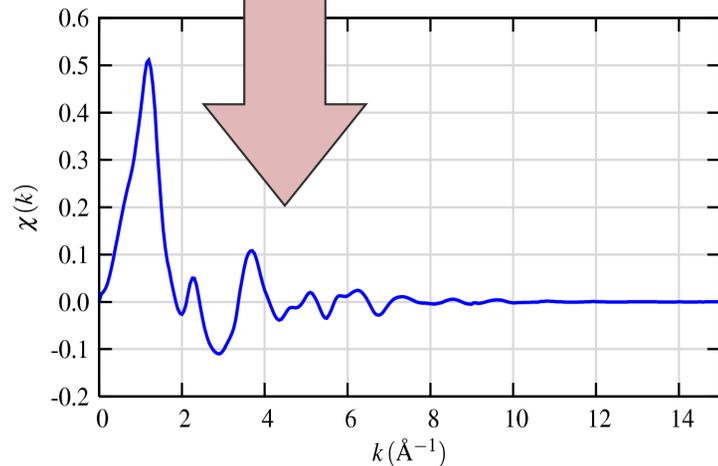
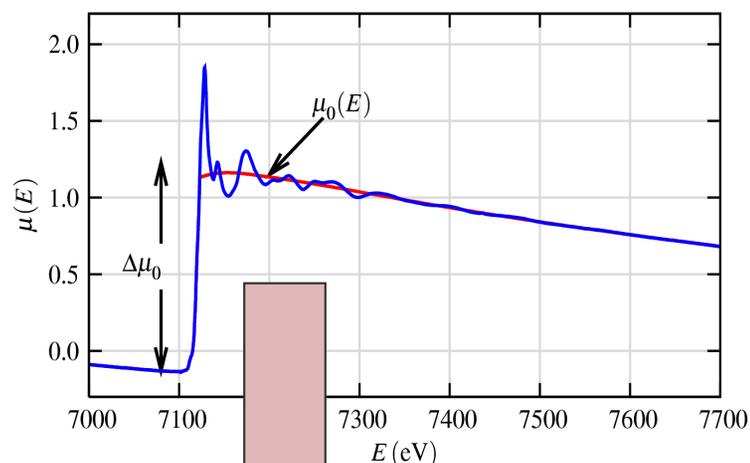
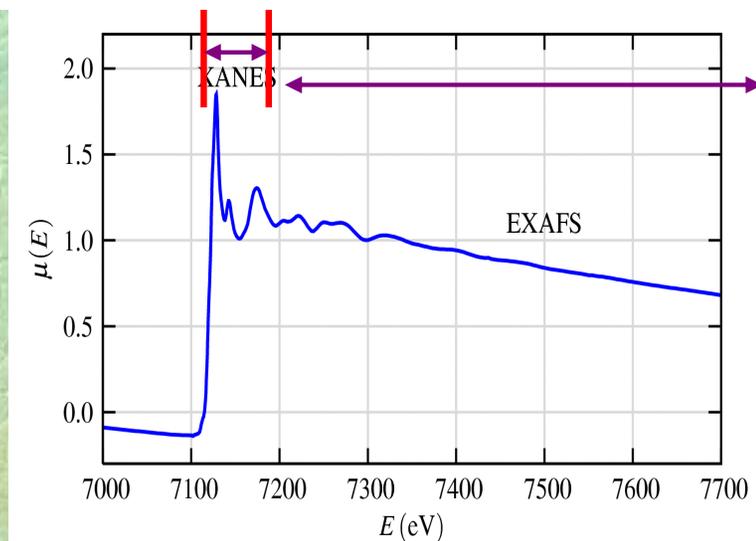
$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

◆ $\mu(E)$ 为实验测得的吸收系数曲线， $\mu_0(E)$ 是一个平滑的背景函数，代表一个孤立原子的吸收系数曲线，而 $\Delta\mu_0$ 则为阈值能量 E_0 时吸收系数 $\mu(E)$ 突增的数值。

◆ EXAFS常被理解为吸收过程中光电子的波相行为。因此常将X射线的能量转换为 k ，即光电子波矢，其单位为距离的倒数

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

◆ EXAFS即可由 $\chi(E)$ 转换为 $\chi(k)$ ，即振荡作为光电子波矢的函数。



XAFS原理

◆ EXAFS的理论是在单电子加上单散射的基础上形成的。吸收原子的内壳层电子在吸收了一个能量 E 足够大的X射线光子后，克服其束缚能 E_0 而跃迁到自由态，成为一个具有动能的光电子。

$$E = h\nu - E_0$$

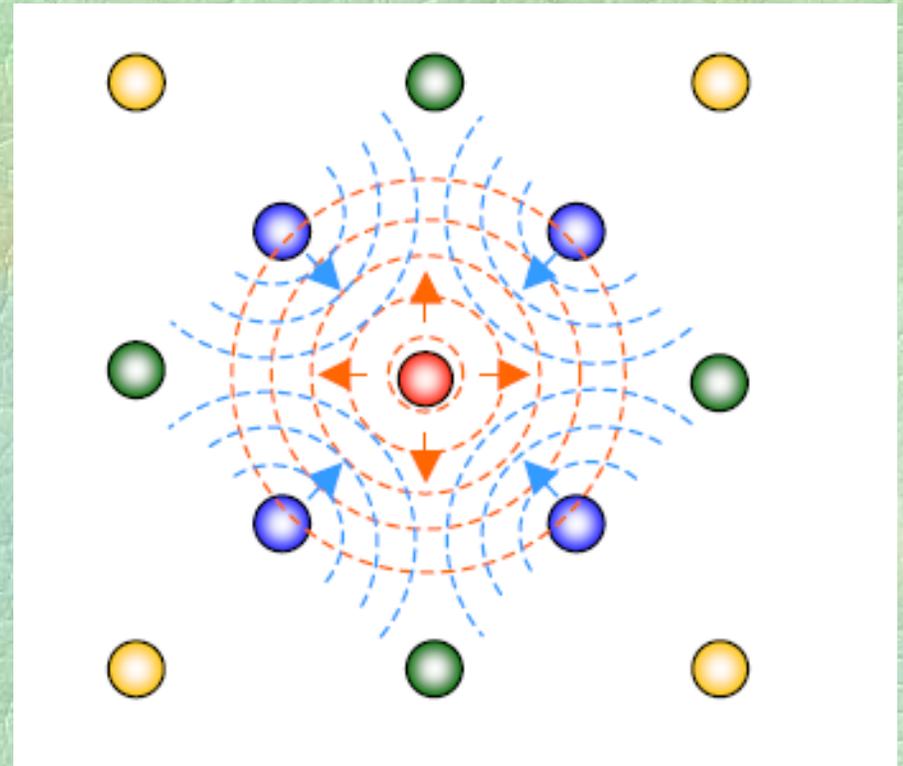
◆ 光电子在向外传播的过程中会被近邻配位原子所散射，一部分被背散射回到吸收原子，他们仅被散射了一次。

◆ 以量子力学的观点，光电子应该作为一个波来处理，其波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0$$

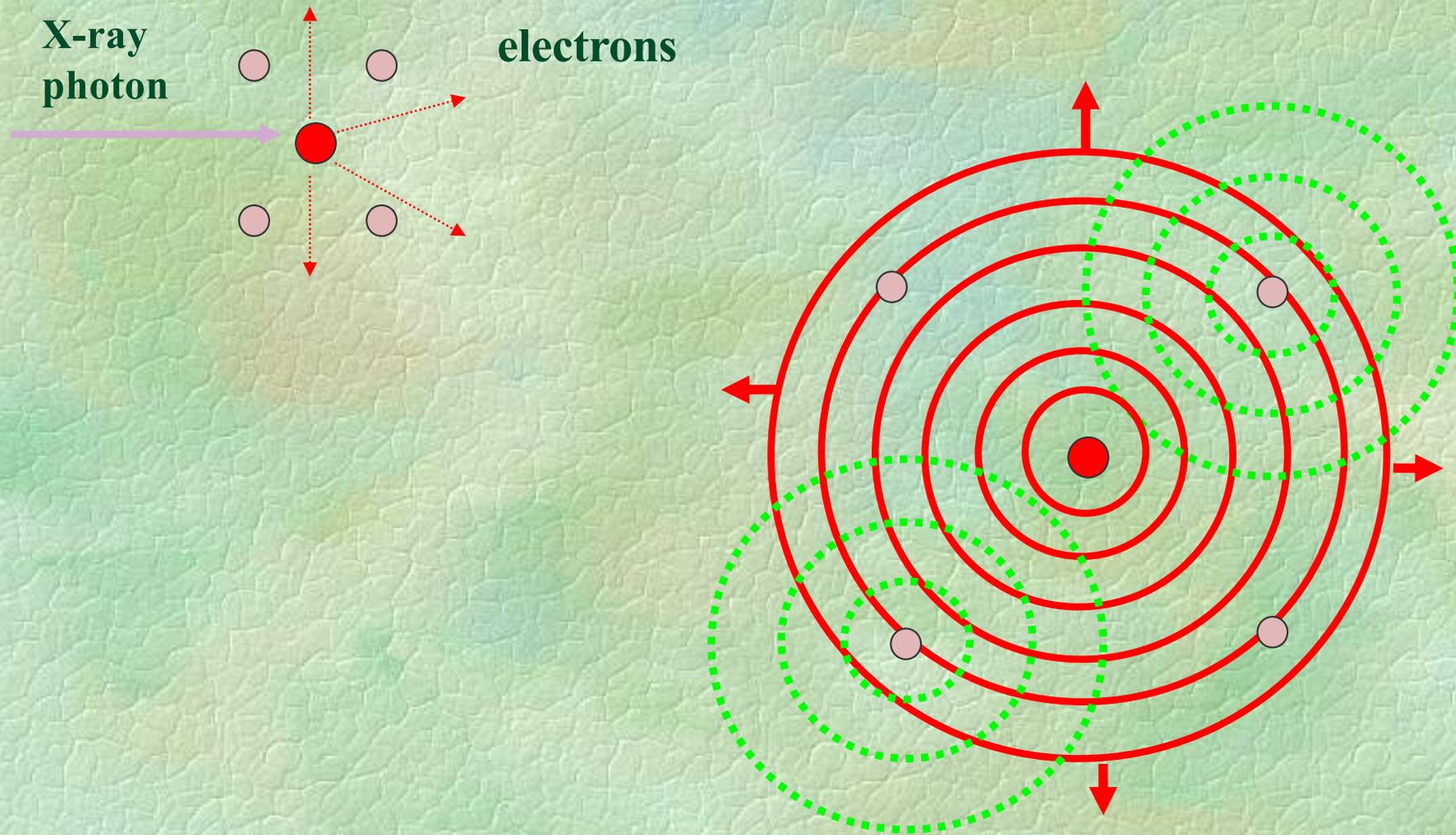
◆ 当吸收原子周围存在近邻的配位原子，出射波将被吸收原子周围的配位原子散射，散射波与出射波有相同的波长，但相位不同，因而会在吸收原子处发生干涉，这种干涉使得吸收原子处的光电子波函数的幅度发生变化，而且，这种干涉是随入射X光子的能量变化的。

图，动画—光电子波的干涉；



XAFS产生：光电子波 - 散射 - 干涉

Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS)



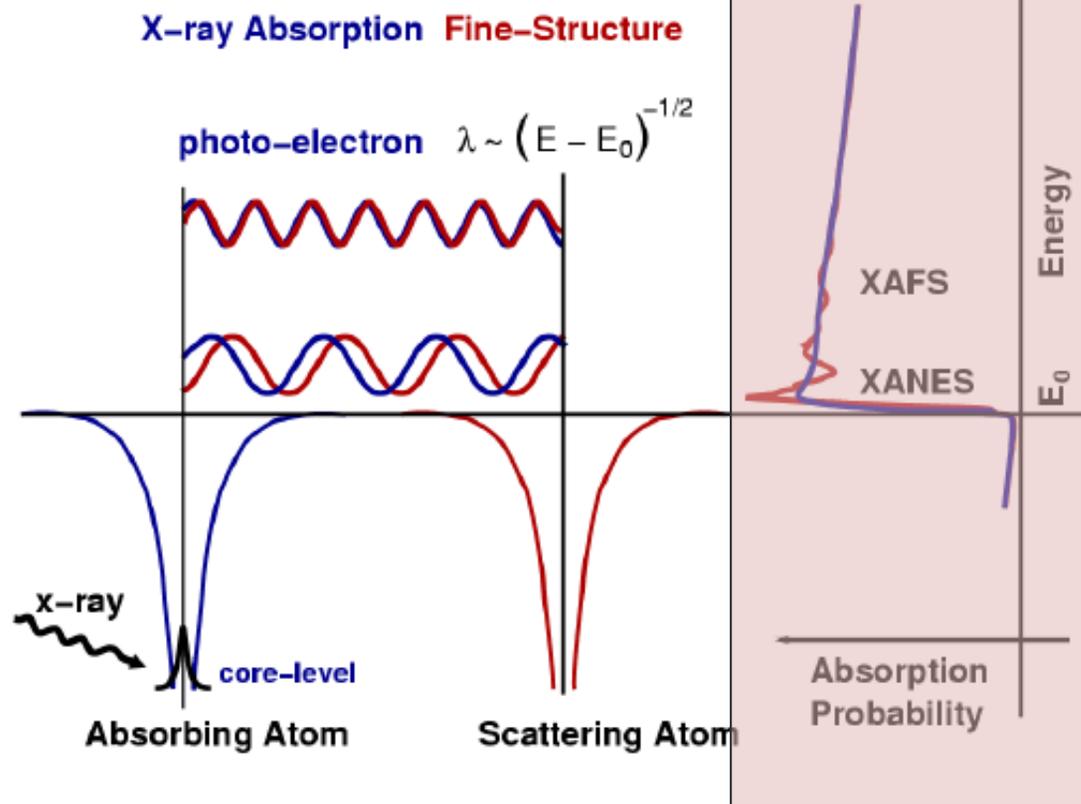


Figure 3.2: XAFS occurs because the photo-electron can scatter from a neighboring atom. The scattered photo-electron can return to the absorbing atom, modulating the amplitude of the photo-electron wave-function at the absorbing atom. This in turn modulates the absorption coefficient $\mu(E)$, causing the EXAFS.

XAFS产生的图像化解释。图的左半部分横轴表示吸收原子及一个近邻配位原子的一维空间分布，纵轴为能量轴，原子势阱处处于核能级能量。处于连续能级的光电子以波的形式向外传播，由于近邻配位原子的存在，产生散射，背散射波与出射波在吸收原子处发生干涉，从而调制了吸收原子处光电子波函数的幅度。

根据量子论，原子某个特定芯能级发生吸收的前提是存在一个与光电子匹配的量子态，即一个具有特定能量、角动量的量子态。若这种状态不存在，那么该壳层能级就不会发生吸收。由于吸收系数 μ 是由吸收几率决定的，根据量子论的偶极跃迁理论：

$$\mu(E) \propto |\langle i | \mathbf{H} | f \rangle|^2$$

其中：
 $\langle i |$ 表示初态——含X射线光子和一个芯能级电子，无光电子；
 $| f \rangle$ 表示终态——含一个芯能级空穴和一个光电子，无X射线光子；
 \mathbf{H} 表示交链项（暂不详述）。

由于芯能级电子与吸收原子之间的结合非常紧密，因此相邻原子的存在并不会改变这一初始状态。但对于最终状态而言，由于背散射波与出射波的干涉，吸收原子处光电子波函数的幅度被调制，进而改变了光电子的终态。我们可以将 $| f \rangle$ 拓展为两部分，一个是“孤立原子”部分 f_0 ，另一个是相邻原子的影响 $|\Delta f\rangle$ ，即：

$$| f \rangle = | f_0 \rangle + |\Delta f\rangle$$

进一步分析，可以得到XAFS：

$$\chi(E) \propto \langle i | \mathbf{H} | \Delta f \rangle$$

以上过程给出了XAFS成因的定性描述。

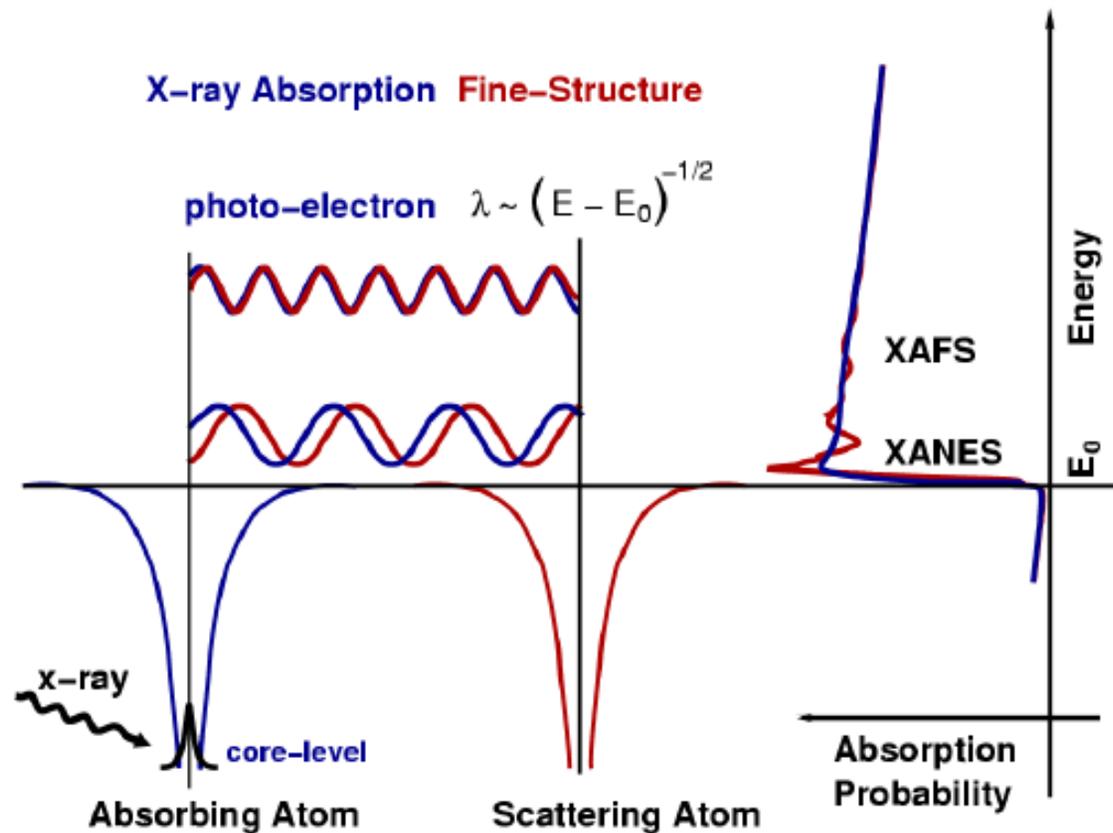


Figure 3.2: XAFS occurs because the photo-electron can scatter from a neighboring atom. The scattered photo-electron can return to the absorbing atom, modulating the amplitude of the photo-electron wave-function at the absorbing atom. This in turn modulates the absorption coefficient $\mu(E)$, causing the EXAFS.

结合图的左、右两部分，则形成了对XAFS成因全过程的图像化解释。图的右半部分为对应的吸收曲线 $\mu(E)$ ，纵轴为能量轴，与左半部分标度相同；横轴表示吸收系数。图1.2-5左右两部分的比对，表明了在不同能量处，背散射引起的干涉调制了吸收系数 $\mu(E)$ ，形成了XAFS的过程。

■略去繁琐的数学推导，直接讨论与此种干涉有关的原理。干涉是由出射波与散射波间的相位差造成的，这不仅与光电子能量有关，还与吸收原子散射原子的间距有关。而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研究原子簇结构的依据。

■对一个近邻散射原子的情况，设其距吸收原子距离为 R ， $\chi(k)$ 可以用一个正弦函数来表达：

$$\chi(k) = \frac{F(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]$$


■第一项为振幅，它正比于散射原子的背散射振幅 $F(k)$ ；（正比于配位原子的数目 N ）；反比于吸收原子与散射原子间距 R 的平方。

■ $\delta(k)$ 为相移，是背散射波回到吸收原子时与出射波的相位差。

■ $F(k)$ 、 $\delta(k)$ 表征了配位原子的散射性质。他们都是 k 的函数，而且这种函数关系与配位原子的原子序数 Z 有关联，即对于不同种类的配位原子 $f(k)$ 和 $\delta(k)$ 的函数图形状不同，这一特点使我们可以使用 EXAFS 来判断 Z 的数值（精确度在 ± 5 左右）。

更一般情况，考虑：

- 1) 具有多个同属一个类别的配位原子的存在；
- 2) 以及热无序度效应对XAFS的影响，热会使原子发生振动，改变了吸收原子与散射原子间距R。而R的无序会使振幅变小，设R的均方偏离为 σ^2 ，并设热无序度为高斯型分布，则热无序度的影响可用一个类似于Debye-Walker因子的项所表达。

据此可以演推得到：

$$\chi(k) = \frac{N F(k) e^{-2k^2\sigma^2}}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]$$


其中N为配位数。还可以采用更为复杂和普适的方法，如原子非高斯原子分布来处理热无序度效应，但这已经超出本文讨论范围。

■在实际的系统中通常在吸收原子周围存在不同类别的配位原子。处理这个问题的方法非常简单，只需要对不同类别的配位原子（又称为“配位层”）的影响求和即可，由此得到更具有普适意义的EXAFS的表达式：

$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j F_j(K) e^{-2K^2 \sigma_j^2}}{KR_j^2} \text{Sin}[2KR_j + \delta_j(K)]$$

■式中j代表了距中心原子距离大体相同的同类原子形成的一个配位层。原则上说可能存在很多个这种配位层，但当Z数值相近的配位层之间距离足够小的情况（小于0.05Å）时，将它们区分开来是困难的。

■进一步考虑光电子非弹性散射的可能性，吸收原子激发态寿命等因素，还需要做进一步修正。为此，引入一个叫做平均自由程的物理量 λ ， λ 表征了非弹性散射波达到吸收原子之前或吸收原子退激发之前光电子最大的移动距离， λ 值通常在5到30Å的范围，而且是K的函数。引入由平均自由程 λ 产生的幅度衰减项 EXAFS方程表达为：

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j / \lambda(k)} f_j(k)}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$

还需要考虑另一个幅度衰减项 S_0^2 ，它是由吸收原子空位所处的核能级上的其他电子的弛豫所引起。通常将 S_0^2 做为常数处理，其取值范围为： $0.7 < S_0^2 < 1.0$ 。具体取值与配位数N相关，通常由已知结构的标准参照样品获得，再转移到测试样品。引入 S_0^2 项，EXAFS方程最终表达为：


$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j / \lambda(k)} f_j(k)}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$

这就是目前普遍接受的EXAFS理论表达式。

$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(K) e^{-2R_j/\lambda(K)} e^{-2K^2\sigma_j^2}}{KR_j^2} \text{Sin}[2KR_j + \delta_j(K)]$$

物理结论:

1) 应用EXAFS表达式, 在已知散射幅值 $f(k)$ 和相移 $\delta(k)$ 的情况下, 通过数据分析手段, 可以获得以吸收原子为核心的配位原子的配位数 N , 配位距离 R , 和均方偏移 σ^2 , 这一点正是EXAFS分析方法的核心依据;

2) 由于 $\lambda(k)$ 和 R^{-2} 项的存在, 我们可以将EXAFS视为一种“局域化的探测方法”, 一般仅能提供距吸收原子5埃范围内的结构信息;

3) EXAFS的振荡是由不同频率组成, 每种频率对应于一个与吸收原子间距不同的配位层。由于傅立叶变换具有频域、空域转换的功能, 因此傅立叶变换是EXAFS分析的重要手段。

备注：

- 从EXAFS表达式可知，为了获得结构参数 N 、 R 、 σ^2 ，我们必须准确地知道散射幅值 $f(k)$ 和相移 $\delta(k)$ ，这一点是EXAFS分析的关键问题。
- 在早期的EXAFS分析中，首先要测量已知结构参数的标准样品的EXAFS实验谱，通过拟合得到标样的 $f(k)$ 和 $\delta(k)$ ，根据标样与待测样品之间的化学参数可转移性，将标样的 $f(k)$ 和 $\delta(k)$ 应用于待测样品。通过这种方法获得的结果，一般来说仅能保证第一配位层参数的准确性。
- 直至最近10年，应用FEFF、GNXAS和EXCURVE等程序计算获得散射参数 $f(k)$ 和 $\delta(k)$ 的方法成为主流方法，其结果的准确性已得到充分证实，往往比通过实验获得的散射参数还要准确。此外计算所得的散射参数并不仅限于第一层，并且还可以考虑到光电子的多重散射。

§ 2 XAFS实验

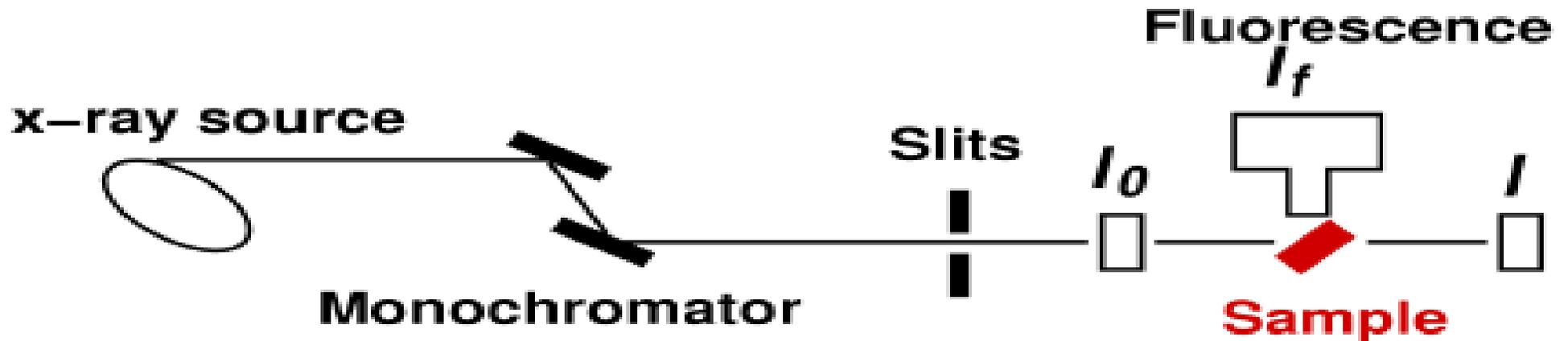
XAFS实验要素及方法综述

- XAFS实验目的就是采集样品中感兴趣元素从其吸收边（K, L）附近到边后一定能量范围内的吸收谱，即

$$\mu(E) - E$$

- XAFS实验的关键设备:

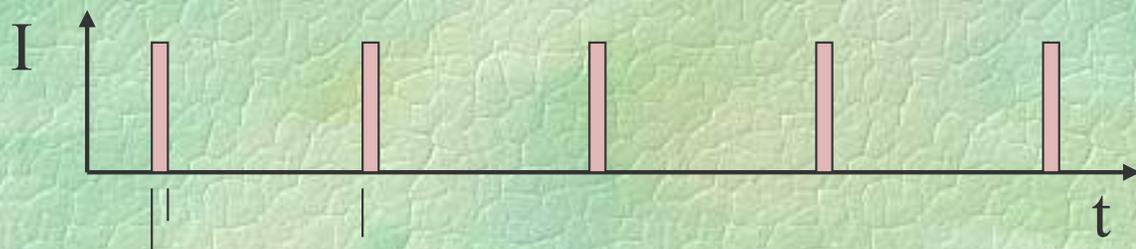
1. 能量可调的高强度的单色X射线光源(同步辐射+单色器);
2. 高质量的X射线强度探测系统—采谱
3. 控制系统—控制单色器, 采谱探测系统协调进行



同步辐射光源

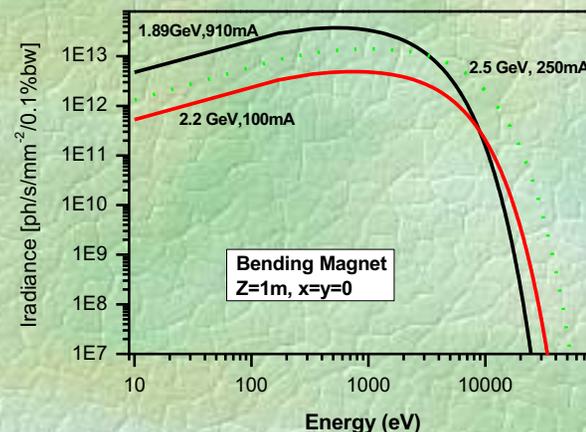


电子储存环：当电子束团以相对论速度在储存环中运行时，在弯转磁铁或其他插入器件磁场作用下，电子束团受到向心力作用而发生偏转，同时产生特定形式的电磁辐射，即同步辐射。同步辐射是沿电子运动切线方向出射的一束高准直的广谱电磁辐射，其能量覆盖从可见光到几百KeV的硬X射线，一般称为白光。同步辐射具有高强度，高准直，发射角小，广谱，具有时间结构，有偏振性，有一定的相干性，可准确计算等一系列优点。



弯转磁铁中心强度: (Photon/s/mrad²/0.1%b.w.)

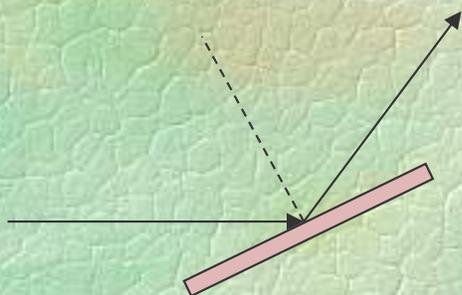
$$\left. \frac{d^2 F_{\text{bm}}(y)}{d\theta d\psi} \right|_{\psi=0} = 1.327 \times 10^{13} E^2 [\text{GeV}] I [\text{A}] H_2(y), \quad (1)$$



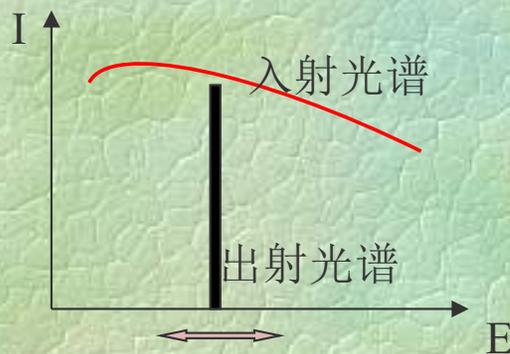
单色器原理

单色器：根据布喇格公式，当一束白光X射线以 θ 角入射到晶体晶面，仅有波长满足布喇格关系的单色X射线得到反射，其中 d 为晶体的晶面间距。当转动晶体，改变X射线入射角 θ ，出射光的波长亦随之改变，则可实现XAFS实验要求的单能可调X射线做能量（波长）扫描。实际单色器一般采用双平晶结构，以保持出射光束的平行及空间位置固定。

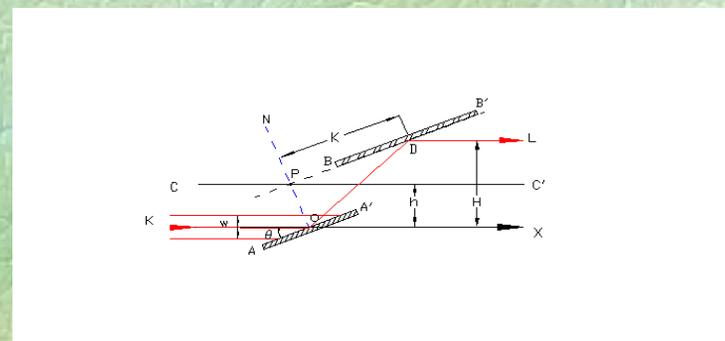
$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$



布喇格衍射

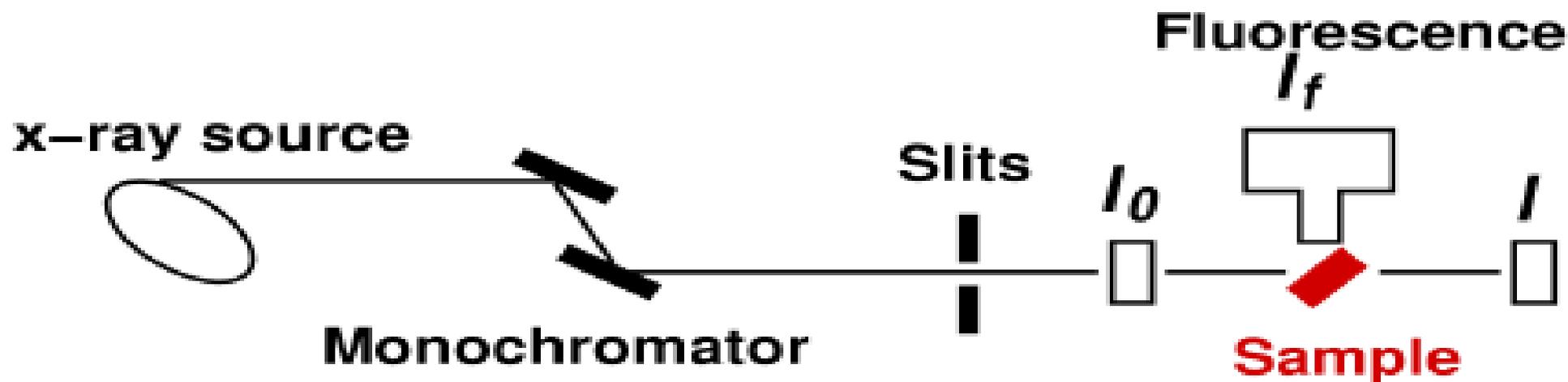


单色化



单色器原理

数据采集两种基本模式



透射模式:

样品及其前后的电离室 IC_0 、 IC 构成了XAFS透射实验设置。电离室输出弱电流信号 I_0 及 I 正比于样品前后的光强。控制单色器在特定的能量范围进行能量扫描并逐点采集 I_0 及 I ，即可得到感兴趣元素在其吸收边一段范围内的吸收谱。

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$
$$\mu(E)t = -\ln(I/I_0)$$

$$\mu(E) \propto \ln(I_0 / I) \longrightarrow \mu(E) \sim -E$$

荧光模式:

前电离室 IC_0 及与入射光束成90度设置的荧光探测器构成了荧光XAFS实验设置。荧光探测器接收样品产生的荧光，荧光强度 I_f 正比于X射线吸收几率。与透射实验一样，控制单色器在特定的能量范围进行能量扫描，并逐点采集 I_0 及 I_f ，同样得到的关系曲线。

$$\mu(E) \propto I_f / I_0 \longrightarrow \mu(E) \sim -E$$

数据采集的两个基本问题:

测量误差与采样总光子计数:

- XAFS要求测量误差小于 10^{-3} 。不准确的 $\mu(E)$ 可能会对XAFS造成不良影响，甚至彻底破坏精细结构。由于现代电子技术的发展，放大器的测量精度可达 10^{-11} A，而XAFS信号一般在 10^{-6} A至 10^{-9} A之间，因而电子学系统的噪声可以忽略不计。同步辐射XAFS信号噪声重要来源之一是统计涨落引起的噪声。设某次采样光强为 I ，采样时间为 t ，则该次采样总光子计数为 $N=I \cdot t$ ，该次测量相对误差为:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{I \cdot t}}$$

- 当确定了测量相对误差要求后，即可得到每次采样总光子计数的值。（对XAFS测量，一个数据点的采样总光子计数应高于 10^6 ）。
- 对相同的采样时间，光强越强相对误差越小；而对相同的光强，采样时间越长相对误差越小。

信号背底比S/B:

- 透射XAFS谱是由待测元素的XAFS信号及样品中其他元素贡献的吸收背底信号叠加构成。两者的比例构成了信号背底比S/B。
- 样品信号S/B小则使得XAFS信号幅度与吸收背底信号的涨落误差范围接近，导致XAFS实验数据的信噪比变差。

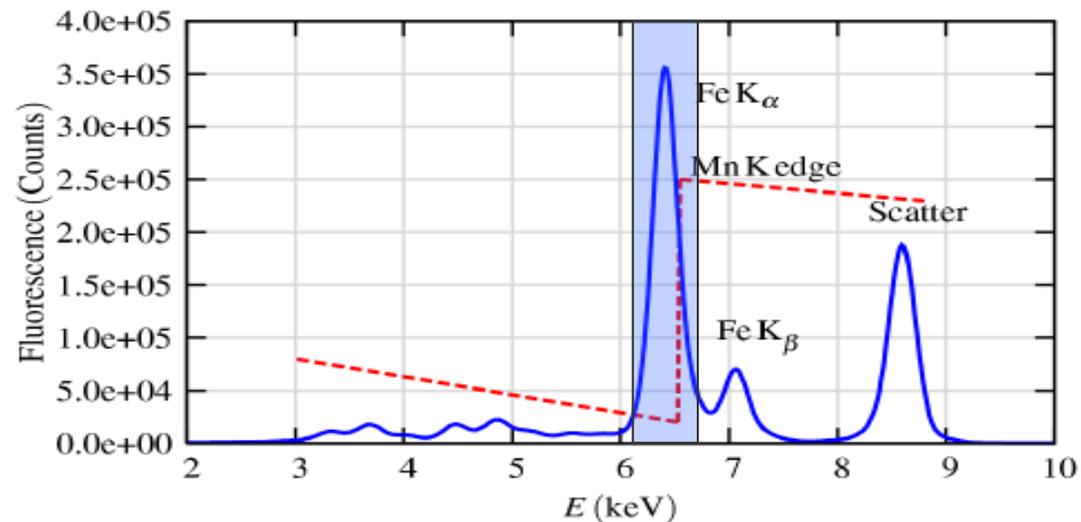
两种数据采集模式的特点

透射模式:

方法简单，当样品中待测元素含量高，XAFS信号就强，S/B值大，则采集的XAFS的实验原始谱就有高信噪比，谱的质量就好。反之，对于痕量元素，S/B值小，谱的质量就差。透射方法适用于待测元素含量高于10%的样品。

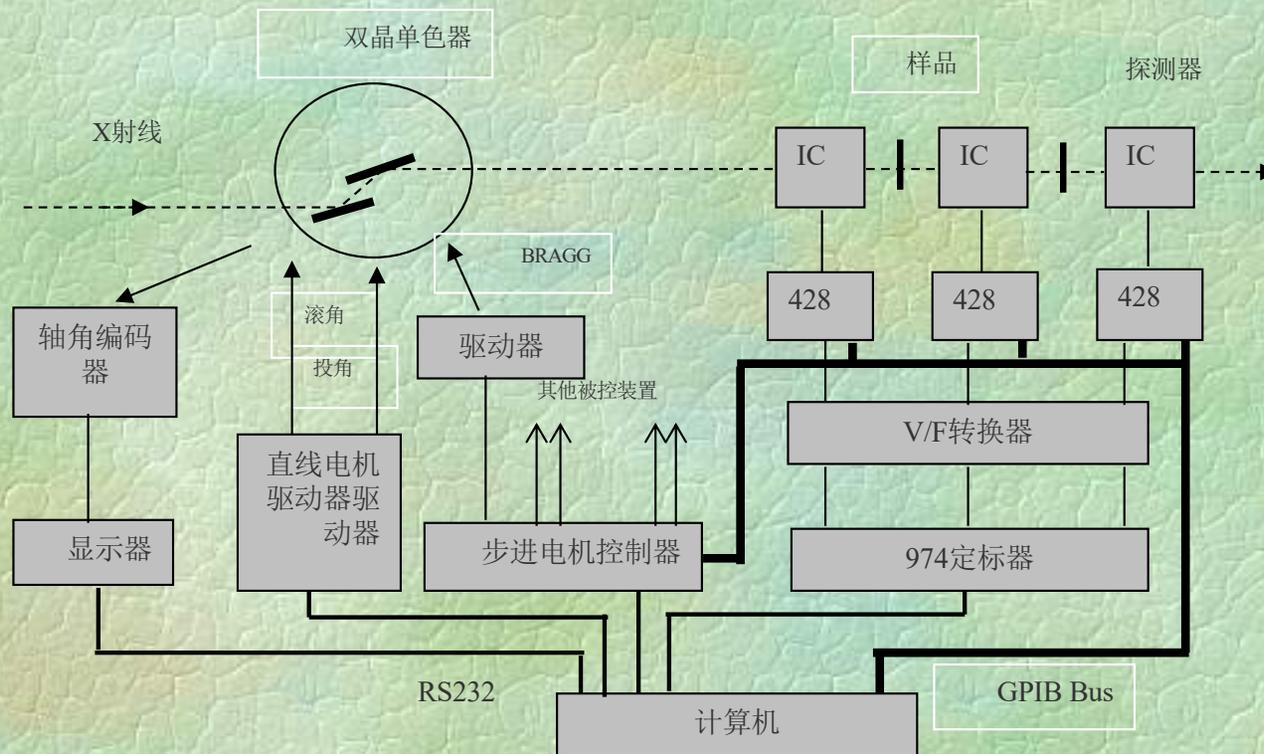
荧光模式:

荧光探测器接收到的X射线既包含与感兴趣元素对应的荧光谱线，又包含样品中其他元素对应的荧光谱线，以及以弹性和非弹性（Compton）散射X射线。如图2.1-2所示。其中感兴趣元素的荧光谱线提供了XAFS信号 I_f ，而其他元素的荧光以及弹性和非弹性散射则构成背底信号。背底信号与荧光谱线在能量轴上是分开的。荧光探测模式的优势正是基于这一特点，通过物理或电子学手段，抑制背底信号部分，提高待测元素荧光信号的比例，即提高信号背底比S/B，从而提高了信噪比。这种模式对于荧光谱图中散射峰和其他元素的荧光谱线占主导地位情况具有显著效果。



- 1W1B光束线是北京同步辐射实验室（BSRF）一条为XAFS实验优化设计的束线
- 由储存环中7周期永磁WIGGLER 1W1引出。
- 束线结构：准直镜+双晶单色器+水平和垂直聚焦超环面镜
- 准直镜用以改善出射光的垂直发散度并增加系统可接收的垂直发散角，使光通量及能量分辨率同时得到提高；此外准直镜还能去除白光谱中的高能部分，从而有效抑制单色光中的高次谐波分量；双晶单色器采用了T机构联动结构进行单色化；超环面镜水平和垂直聚焦最后由到样品处。
- 1W1B光束线主要指标如下：
 - 光学系统最大接收角（HxV）： $1.1 \times 0.12 \text{ mrad}^2$
 - 可供实验的能量范围： $4 \text{ — } 25 \text{ keV}$
 - 能量分辨率： $1\text{-}3 \times 10^{-4} \text{ @ } 9 \text{ keV}$
 - 样品处光通量： $2 \times 10^{12} \text{ p/s/}0.1\% \text{ BW @ } 9 \text{ keV}$; $I_{sr} = 100 \text{ mA}$
 - 样品处光斑尺寸： $0.9(\text{H}) \times 0.3(\text{V}) \text{ mm}^2$

透射实验系统



BSRF-1W1B透射XAFS实验系统的控制及数据采集电子学系统示意图。

PC机 — 步进电机控制器 — 单色器Bragg角的转动；

PC机 — 轴角编码器 — 现行Bragg角读值

电离室 + 灵敏电流放大器 + V/F转换器 + 定标器 — 透射XAFS数据采集部分；

$$i \propto I \quad V \propto i \quad F \propto V \quad Ni \propto n_i \propto \int_0^t F(t) \cdot dt$$

在每个采样点按程序设定的累计时间t对V/F转换器输出脉冲计数，计数周期完成后即停止计数，累积值Ni由PC机读取，计数器清零，准备下一次采样计数。

■实验的过程相对简单，只要将必要的参数输入控制程序，则系统在计算机控制下，自动在给定的扫描范围内按预置的步长驱动单色器步进转动，在每一个采样点按设定的积分时间对数据采样，循环上述步骤，逐点采样，最后完成在设定范围内的扫描。

■目前1W1B-XAFS系统获取一个透射谱速度约为5-10分。

■原始数据以ASCII文件格式存盘，其各列数据意义为：

第1列	第2列	第3列	第4列	第5列
Bragg角度	I ₀ 计数	I 计数	I _f 计数	μ值
单位eV (DEC)	计数器值	计数器值	计数器值	根据采样模式形成

■布喇格衍射公式又可表达为光子能量的形式：

$$E = n \frac{h \cdot c}{2d \cdot \sin \theta}$$

$$E = \frac{1.9771}{\sin \theta} \quad (\text{采用Si (111) 晶面为衍射面})$$

透射XAFS实验要点

(1) 高次谐波抑制

◆产生原因：

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

◆高次谐波抑制方法：双晶失谐；X射线反射镜

(2) 电离室工作气体配比

◆根据理论分析，前电离室吸收为15%—25%，后电离室全吸收，采集的数据具有最佳信噪比；

◆电离室的吸收随X射线能量改变；为保持前后电离室最佳的吸收比例，选用不同长度的电离室或改变其工作气体（查表）

(3) 单色器能量的标定

◆单色器机械误差产生能量漂移；

◆重新标定单色器：在标样金属箔吸收边附近扫描，以吸收边位置定能量（1W1B-XAFS实验站数据采集程序中已包含了能量标定功能模块）。

(4) 样品制备

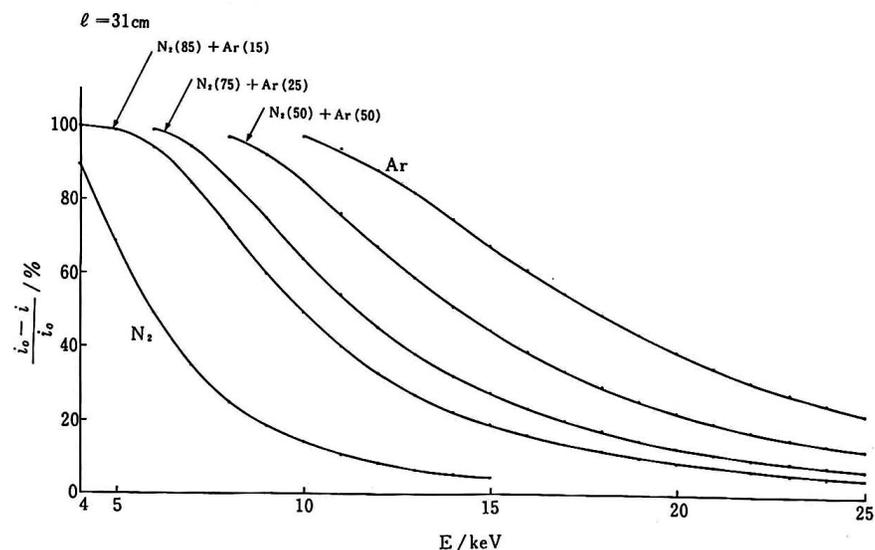
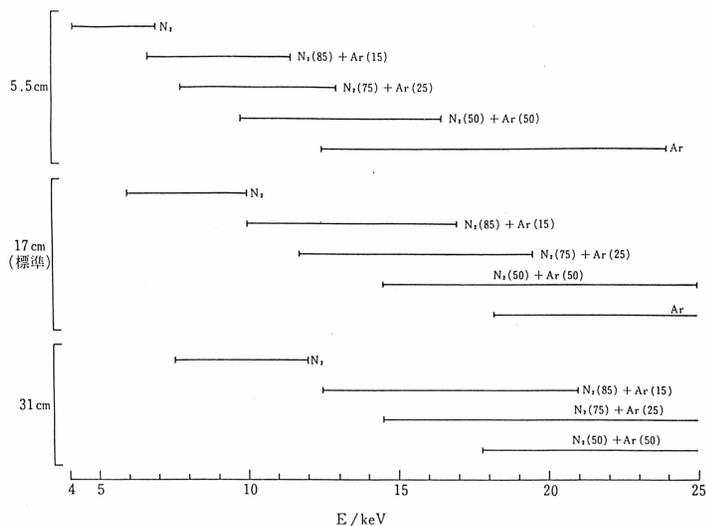
◆由理论分析可知， $\Delta\mu(E)t \approx 1-1.5$ 有最佳信噪比；

◆均质无孔：粉末样品400目、涂胶带、压片

(5) 采谱参数设定

分段	起始能量(eV)	终止能量(eV)	步长(eV)	采样时间 (S)
边前	E0 - 200	E0 - 20	5.0 - 10	1
XANES	E0 - 20	E0 + 30	0.25 - 1.0	1
EXAFS1	E0 + 30	E0 + 200	1.0	2
EXAFS2	E0 + 200	E0 + 800	1.0 - 2.0	3
EXAFS3	E0 + 800	E0 + 1000	1.0 - 2.0	3

附图



图：在20%吸收情况下，不同长度的电离室不同气体的配比所适用的扫描能量范围。

XAFS Experiment Parameters Set

Experimental Mode: **Transmission** | Monochromator: **Si(111)**

Absorption Atom: **Cu**

Absorption Edge: **K**

Absorption Edge Energy: **8979.** | Angle: **12**° **43**' **11"**

Scan Region Number: **5** | **OK** | **QUIT**

Scan Region Set: **-200., -15., 70., 300., 600., 1000.**

Step Length Set: **6., 1., 3., 5., 6.5**

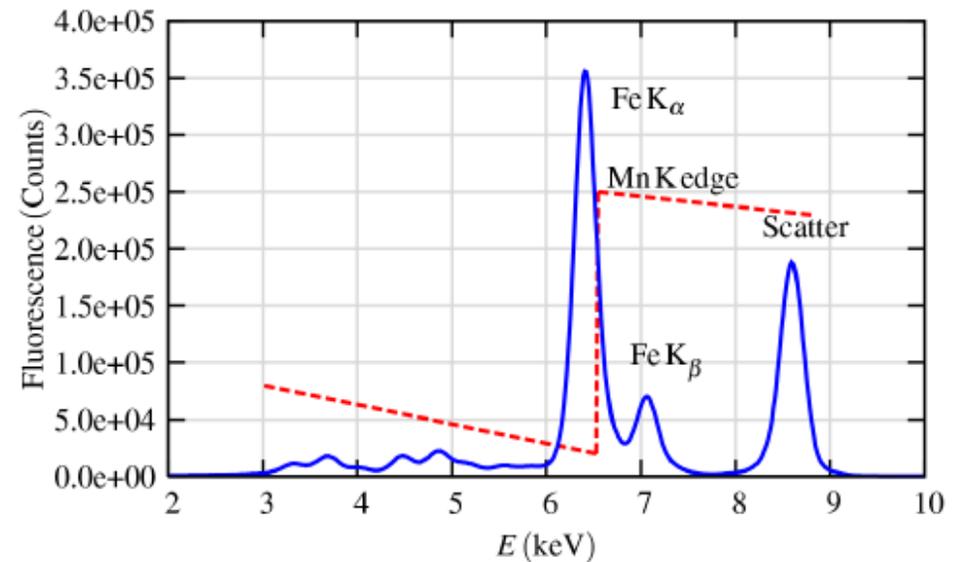
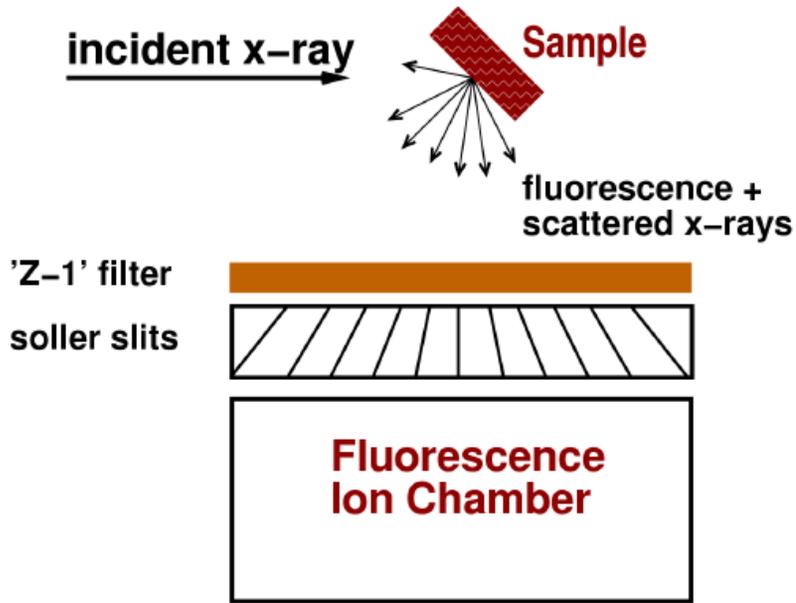
Count Time Set: **1., 1., 1., 1., 1.**

Region	Start [eV]	End [eV]	Step [eV]	Time [Second]
1	8779.	8964.	6.	1.
2	8964.	9049.	1.	1.
3	9049.	9279.	3.	1.
4	9279.	9579.	5.	1.
5	9579.	9979.	6.5	1.

图：31cm长电离室在5种不同气体配比条件下，其吸收比例与入射光能量的关系曲线。

图：1W1B-XAFS实验站数据采集程序的参数输入界面。标注栏为信息输入/选择栏。

荧光模式1: LYTLE 荧光电离室



LYTLE 探测器的结构原理示意图。

- ◆ 大的接收立体角
- ◆ 能量甄别的能力
- ◆ “Z-1”滤波片，利用吸收边前、后吸收系数的差异
- ◆ 索拉狭缝，消除滤波片本身发出的二次辐射

自吸收——校正:

测量到的荧光强度是穿过样品到达探测器的，由于荧光信号穿过样品的过程中会被样品自身吸收，故荧光强度即XAFS振荡会由于这种自我吸收现象而被减弱。设样品与入射射束和探测器之间都成45° 夹角，那么测得的荧光强度为:

$$I_f = I_0 \frac{\varepsilon \Delta\Omega}{4\pi} \frac{\mu_{\chi}(E)}{\mu_{tot}(E) + \mu_{tot}(E_f)} \left[1 - e^{-[\mu_{tot}(E) + \mu_{tot}(E_f)]t} \right]$$

其中 ε 为荧光效率， $\Delta\Omega$ 为探测器的立体角， E_f 是荧光X射线的能量， $\mu_{\chi}(E)$ 是感兴趣元素的吸收，XAFS 数据处理程序中都包含了对原始谱数据进行自吸收校正的功能模块。

实验要点

- ◆对于荧光XAFS探测模式，高次谐波的影响远小于透射模式。这是因为样品对入射光束中高次谐波的吸收很小，因而高次谐波产生的散射也不大。实践中在9KeV低能范围设置20%的失谐度就可以了。
- ◆前电离室气体配比遵循20%吸收原则，调整方法相同；而LYTLE探测器的电离室则充纯氩气。
- ◆荧光XAFS实验的能量标定方法与透射实验是完全相同的。
- ◆对样品厚度无特定要求，一般可采样压片制样，厚度应大于几百微米，块材样品可直接使用
- ◆采样时间要长，一般选5—10秒甚至更长。
- ◆在输入界面操作时，还要注意选择荧光模式。
- ◆**滤波片的选择是十分关键的。**对待测元素K吸收边采谱，则滤波片的选取遵循上述“Z-1”的原则。但是对于L吸收边采谱不适用。对于L吸收边采谱，滤波片的选取原则是：滤波片吸收元素的任一吸收边（K或L）能量要处于待测元素的荧光谱线与吸收边能量之间，以符合滤波片能量甄别的基本原则。此外与LYTLE探测器配套的滤波片有3、6吸收厚度各之分。

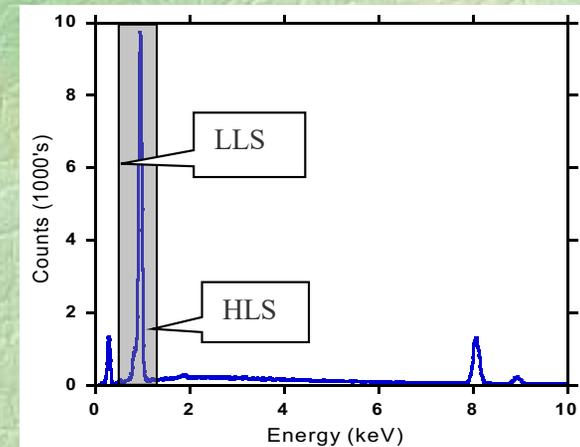
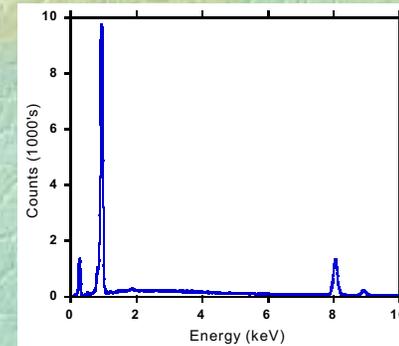
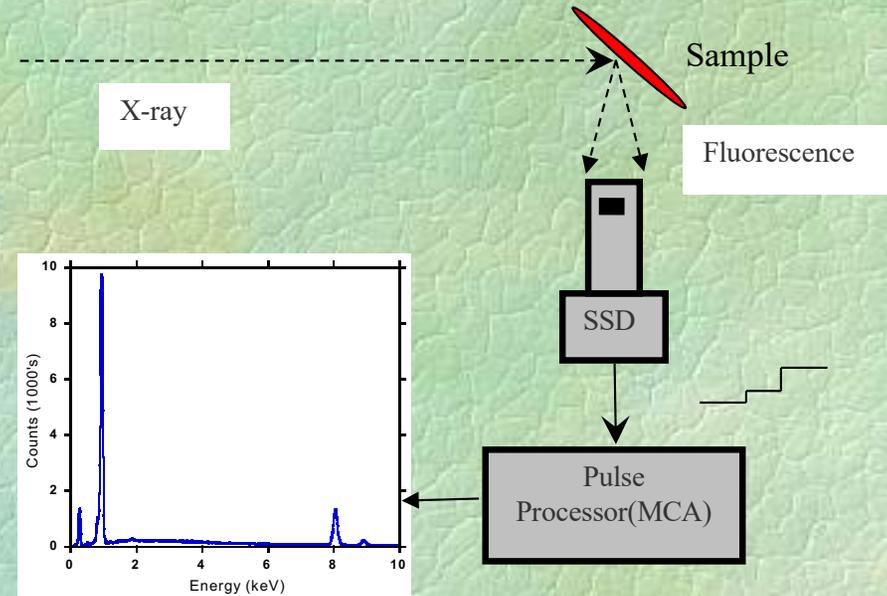
荧光模式2： 半导体阵列探测器

■ 固体探测器工作于粒子计数模式，基于多道/单道能谱分析器（谱仪系统）的原理。

■ 多道能谱分析器系统原理：不同能量的X光子进入探测器后在予放大器输出端产生与光子能量成正比的阶跃电压信号，在脉冲处理器部分形成幅度与光子能量成正比的脉冲序列，进而由多道分析器（Multi Channel Analyzer）形成能谱。

■ 单道能谱分析器系统：将脉冲处理器部分形成的幅度与光子能量成正比的脉冲序列输入到单道分析器（Single Channel Analyzer）,SCA的原理是根据预先设置的上下阈值，对脉冲序列中幅度值处于上下阈值之间的脉冲累积计数。由于脉冲幅度与进入探测器的X光子能量成正比，则应用SCA可以从X射线荧光能谱中选取感兴趣部分。

■ 现代的固体阵列探测器系统具有很高的能量分辨率，具有优良的能量甄别能力，因而被广泛应用于能量色散X射线分析实验中，其中包括元素含量分析的荧光分析实验及结构分析的XAFS实验。



■ 19元高纯Ce半导体阵列探测器（CANBERRA）及数字谱仪电子学部分（XIA）。

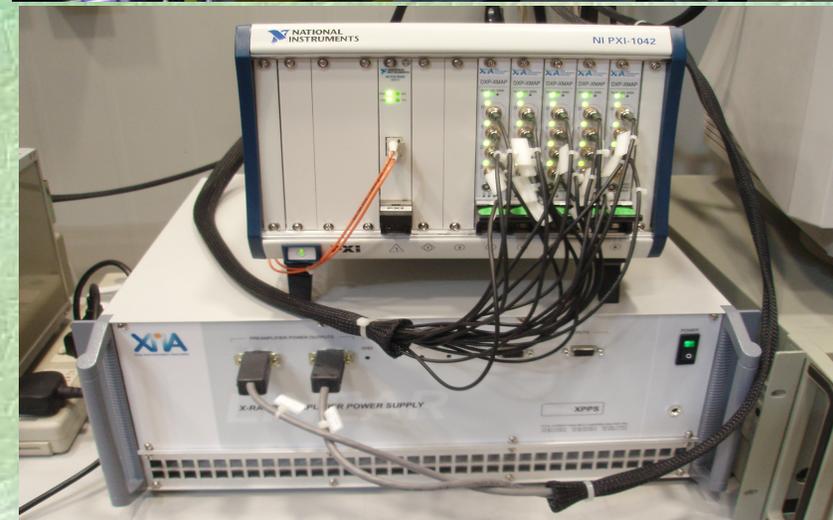
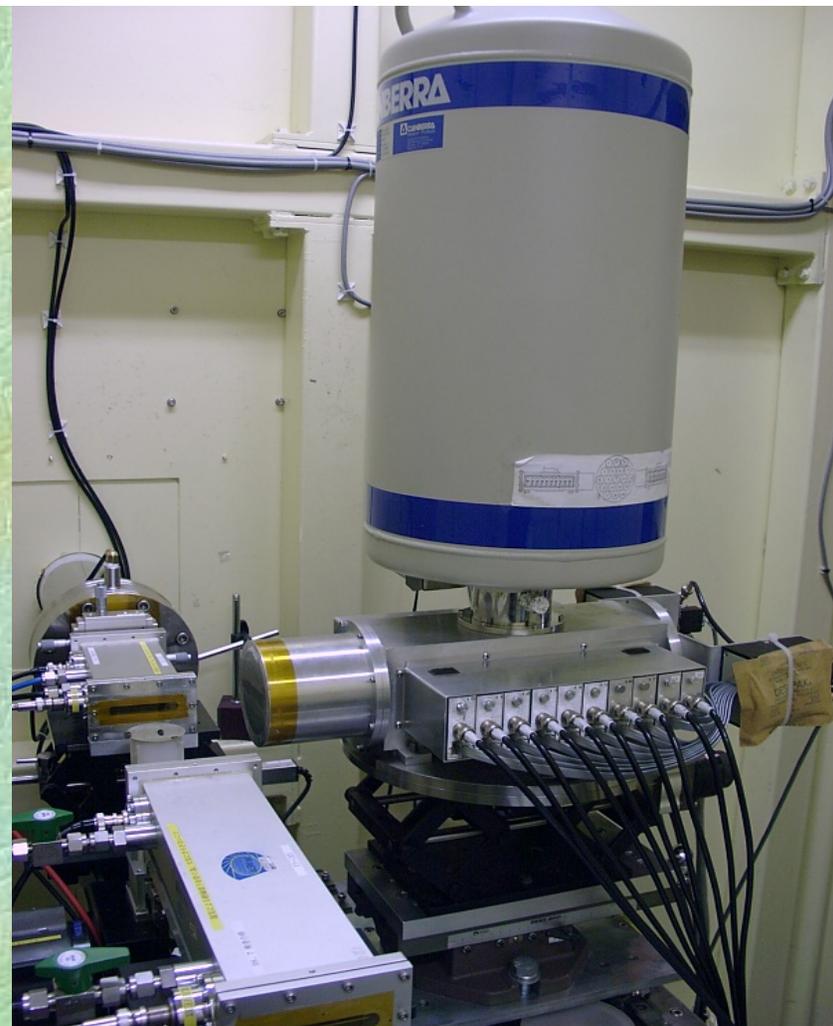
■ 固体多道/单道探测器系统对每一个X光子脉冲的处理需要一定的时间，在这一期间内进入探测器的其他X光子脉冲将被系统忽略，这一时间称为“死时间”。

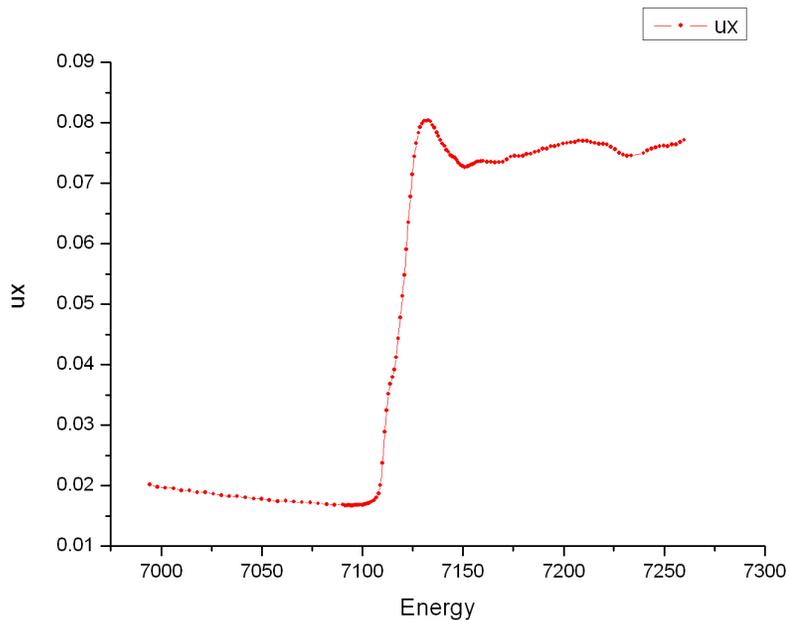
■ 死时间的存在，探测器的计数率受到限制。现代固体探测器系统的最大计数率在10⁵Hz 量级。

■ 对于XAFS实验，每个数据点采集量应大于10⁶个光子。为了缩短每个数据点采样时间以保证采谱速度，往往采用多个固体多道/单道探测器并行工作，同时采谱，最后数据累加。

■ 这种结构的固体探测器系统是将多个Ge（Si/Li）半导体探测器集成于一个芯片，形成阵列，由一个液氮冷井冷却，每个探测器后接一路独立的多道/单道分析器电子学，总称之为固体阵列探测器。目前同步辐射XAFS实验采用的固体阵列探测器一般为10—30阵列。

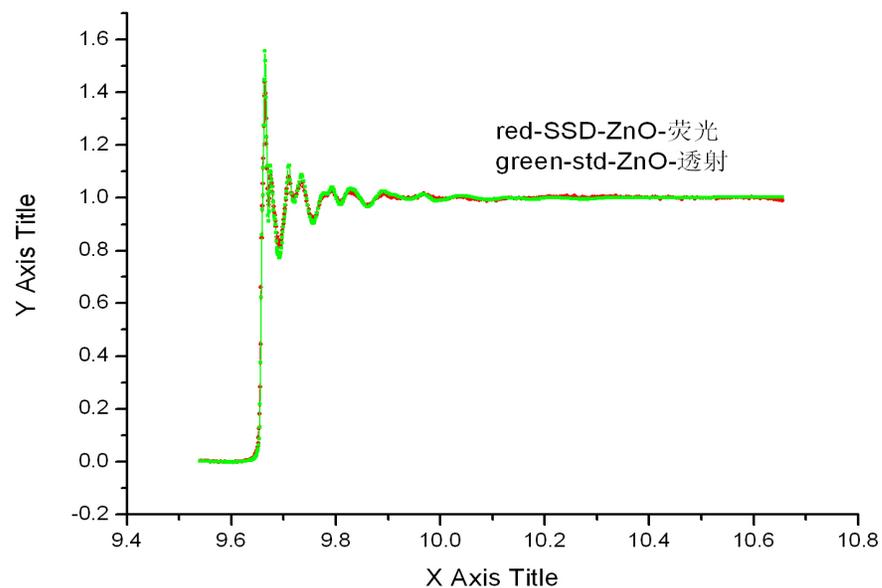
■ 在采谱过程中，各路的脉冲处理器都工作于单道模式，仅对能量在其上下阈值之间的光子计数，通过这种能量甄别，记录了待测元素荧光信号，排除了散射及其他背底信号。





该测试谱为Fe的XANES谱，样品是美国国家标准局的产品，其中Fe含量（质量比）为13ppm；

红色谱线为GAD固体探测器所采集的ZnO EXAFS谱，样品为实验室自制，其中Zn含量（质量比）为100ppm，绿色谱线为透射法采集的ZnO EXAFS谱。



■ 含量在100ppm以下的痕量元素探测宜采用半导体阵列探测器荧光XAFS方法。此外对于厚度不便调整的块材也多采用荧光XAFS方法；

SSD系统用于荧光XAFS实验的使用要点

- 利用系统设置程序X-Manager设置探测器的工作参数，优化其工作状态。X-Manager程序自动将阵列探测器各路切换到多道谱仪状态。通过界面操作，首先对各路进行能量标定，一般使用Fe55放射源标定，标定过程是自动化进行；其次监测界面中计数率，死时间显示，通过调整探测器与样品间的距离，插入滤波片，插入铝箔等手段，使各路的计数率达到105Hz左右，死时间小于30%的优化工作状态；然后将单色光能量调到待测元素吸收边能量之上，确保元素荧光特征谱线产生，通过X-Manager界面观察各路的荧光谱，操作光标在谱图上确定待测元素荧光特征峰的边界，将上下边界能量值赋予单道分析器做为其上下阈值。在采谱过程中，各路的脉冲处理器都工作于单道模式，仅对能量在其上下阈值之间的光子计数，通过这种能量甄别，记录了待测元素荧光信号，排除了散射及其他背底信号。
- 退出X-Manager，进入XAFS采谱程序。采谱参数设定与LYTLE荧光电离室实验相同。在输入界面操作时，要注意选择SSD模式。
- 半导体阵列探测器系统所采集的原始谱数据必须经过予处理程序的加工才能由WinXAFS等分析程序进行处理。原始谱数据包含19个独立的谱，予处理程序可显示整个谱的曲线族，允许去除噪音大或其他因素造成的各别低质量谱，然后将保留谱相加合成；予处理程序的一个重要功能是对原始谱进行死时间校正，最后将原始谱数据转变为数据处理程序可接受的数据格式文件。此外，由于半导体阵列探测器系统采集的数据是荧光XAFS数据，不应该忽略使用相关程序对原始谱数据进行自吸收校正的步骤。
- 其他有关设置及样品的要求可参照LYTLE荧光电离室实验要点。

透射及荧光两种实验方法总结

1. 判定实验可行性:

每个XAFS束线都有特定的能量范围，这是由同步辐射装置，光束的引出器件，束线结构等因素决定的。因此首先要确定样品中待测元素XAFS信息区间（-200—1000eV）是否被该束线提供的能量范围所覆盖，如不能完全覆盖，则需选择其他XAFS实验装置。

2. 选择实验方法:

实验方法的选择主要依据样品中待测元素的重量百分比含量，含量在10%以上应采用透射方法；含量在10%以下，100ppm之间宜采用LYTLE电离室荧光XAFS方法；含量在100ppm以下的痕量元素探测宜采用半导体阵列探测器荧光XAFS方法。此外对于厚度不便调整的块材也多采用荧光XAFS方法；

3. 选择吸收边:

元素的K及L系的吸收边都包含同样的结构信息，都可以采谱获取XAFS信息。由于K边吸收较强，XAFS振荡幅度较大，应首先考虑K边。如K边在束线能量范围以外，则考虑L系边，L系边之间能量差度往往小于1000eV，所以一般只能考虑最低能端的L3边，但有效的吸收边能量范围仅到L2边为止。

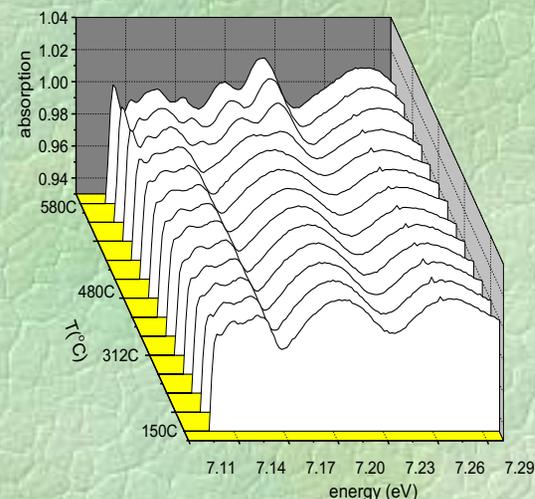
4. 样品制备原则:

样品中不应包含与待测元素XAFS信息区间（-200—1000eV）重合的其他元素。对于透射实验首选粉末样品，便于调整厚度。对于荧光实验，宜采用压片制样或块材。液体样品需用特制的样品盒。

基于XAFS的相关实验方法

时间分辨XAFS

- QXAFS是快速采集XAFS谱的实验方法，其速度可达到1min 采集一个谱的水平。
- 条件是束线光通量必须足够大，使得每点采样时间在0.01或0.001秒范围内可采集 10^6 以上X光光子。
- QXAFS实验是通过缩短每点采样时间及BRAGG角度快速扫描实现的。
- 应用QXAFS技术可以开展时间分辨XAFS，在样品发生连续变化的过程中应用QXAFS多次采谱，记录制备和反应过程中样品结构的变化，为上述过程提供动力学信息，开展在一定时间尺度内的原位、与时间过程有关的物质亚稳态、中间态的XAFS结构研究。
- 能量色散实验方法，其采集一个完整XAFS谱的时间可到达ms量级，
- Pump-probe技术,采用脉冲激光为激发源，精确锁定激光脉冲与同步脉冲的相位，在同步脉冲到来时进行探测，从而获得样品特定的中间态的结构信息。该方法时间分辨可到达ps—fs量级。



图：1W1B—XAFS实验站已经开展了QXAFS实验，应用QXAFS方法获得的非晶合金(FeCuNbSiB)的纳米晶化过程中铁K边的系列谱。

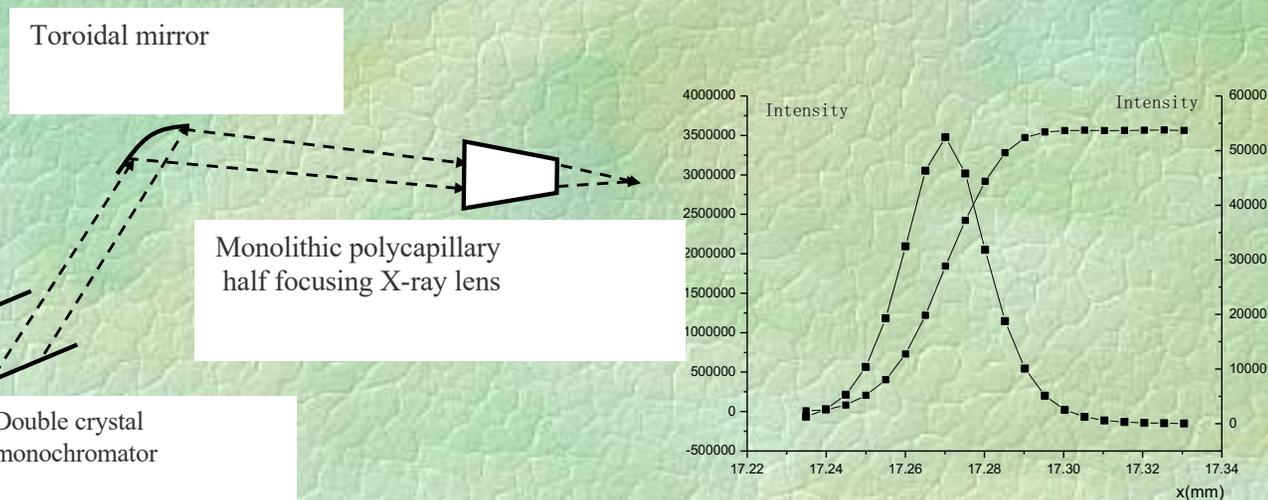
空间分辨—微区XAFS

■微区XAFS又称 μ -XAFS/XRF。利用X射线聚焦技术可获得小尺度的强X射线束，在此基础上开展XAFS或/和荧光分析（XRF）实验，以获得具有空间分辨的小尺度范围内的原子近邻结构，价态，元素组分及微区分布的信息。

■在地球、环境科学、生命科学领域，用以研究药物、重金属、毒素细胞在组织中的分布，化学特性和作用机制；微米尺度上污染物的迁移及相关机制；植物和微生物富集或固定污染元素和重金属元素的机制；在化学和材料科学领域常用以研究介观-微观尺度上材料的腐蚀过程，陶瓷材料中的缺陷，微孔固体和非均相催化，金属材料的应力和老化等课题。

■目前国际上同步辐射 μ -XAFS/XRF 装置X射线束聚焦尺度达到微米甚至亚微米量级，通常采用发展较为成熟的KB镜，X射线波带片做为聚焦光学元件。

■整体毛细管X光半会聚透镜是一种新发展的X射线聚焦技术，它具有工艺简单、种类齐全、造价低廉,可以对全波段的X射线进行聚焦的优点，焦斑直径在 $10\mu\text{m}$ 量级。1W1B—XAFS实验站开展了整体毛细管X光微束聚焦实验，



图：1W1B—XAFS实验站实现整体毛细管X光微束聚焦的光学示意图。初步测试结果：传输效率为71.9%，会聚焦斑直径为 $21.4\mu\text{m}$ ，焦距为13.3 mm，透镜焦斑位置处功率密度增益为59。以上结果表明，应用整体毛细管X光微束聚焦方法在1W1B—XAFS实验站开展一定空间分辨尺度的 μ -XAFS/XRF实验是可行的。

原位XAFS:

意义:

利用XAFS在高压和高温等条件下，原位研究物质和材料的结构，为深入了解液态金属的微观结构、非平衡凝固理论机制、超高温梯度定向凝固、空间快速凝固、深过冷与快速凝固、亚稳相形成规律和非晶态凝固提供直接的理论依据。

应用:

- 1). 限域于纳米碳管内的金属纳米粒子的还原反应
- 2). 纳米粒子的形成
- 3). 能源领域的催化过程

指标:

最高温度达到900 °C。

最大压力 5大气压



Anton Paar公司的XRK-900高温反应池

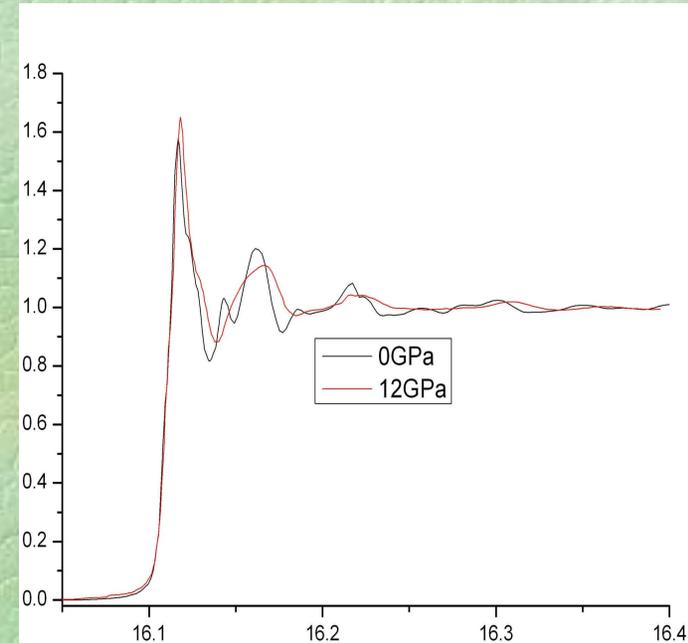
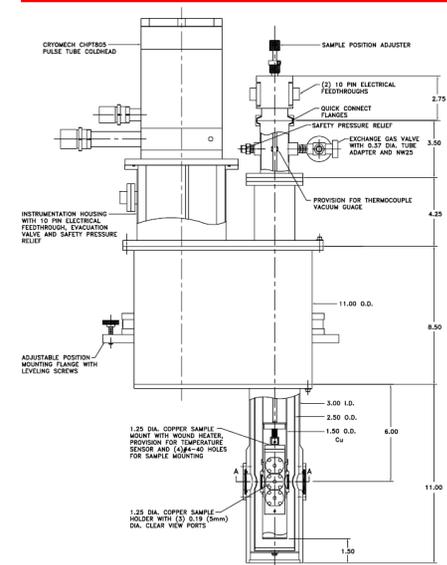
极端条件XAFS

■ 高温高压或超低温等极端条件下物质的结构和性能可能发生极大的变化，其变化的机制，理论，材料性能，微观结构变化规律是物理、地质、材料等领域重要研究方向。

■ 极端条件XAFS实验是利用高压釜，高温炉或低温室等设备为样品产生特定的极端条件，原位研究物质和材料的结构。

■ 为深入了解液态金属的微观结构、非平衡凝固理论机制、超高温梯度定向凝固、空间快速凝固、深过冷与快速凝固、亚稳相形成规律和非晶态凝固提供直接的理论依据。

1W1B—XAFS实验站的低温室设备结构图，其主要性能为：温度下限：10K；10K—325K连续可调；此外还具有兼容透射，荧光模式，多样品架，快速降温等特点。



1W1B—XAFS实验站的高压实验设备，右图为使用液压驱动碳化硼压砧实验装置获得的相变压力附近的SrF2 K 边的XANES实验谱碳。

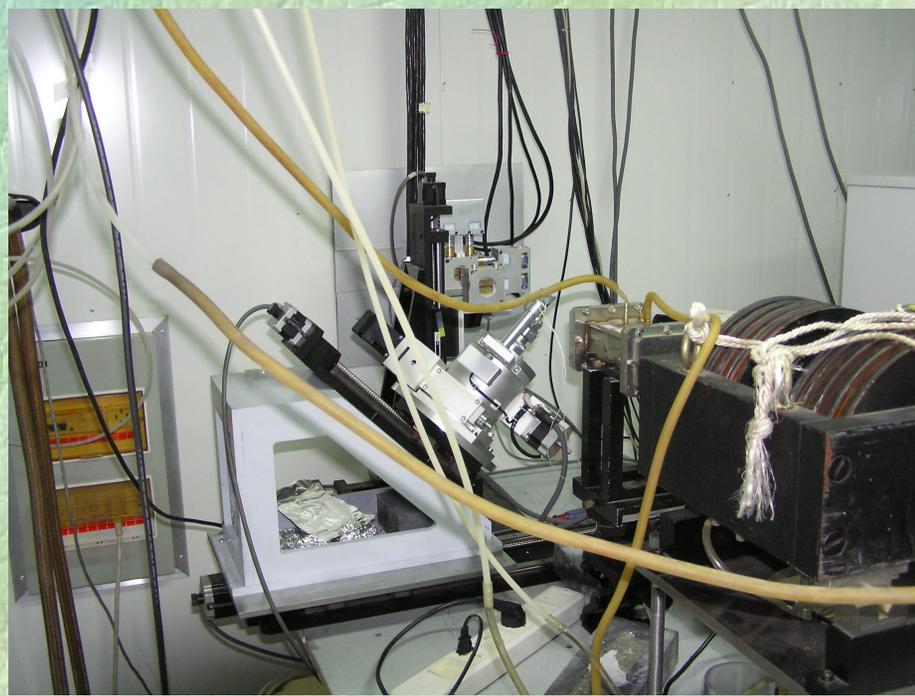
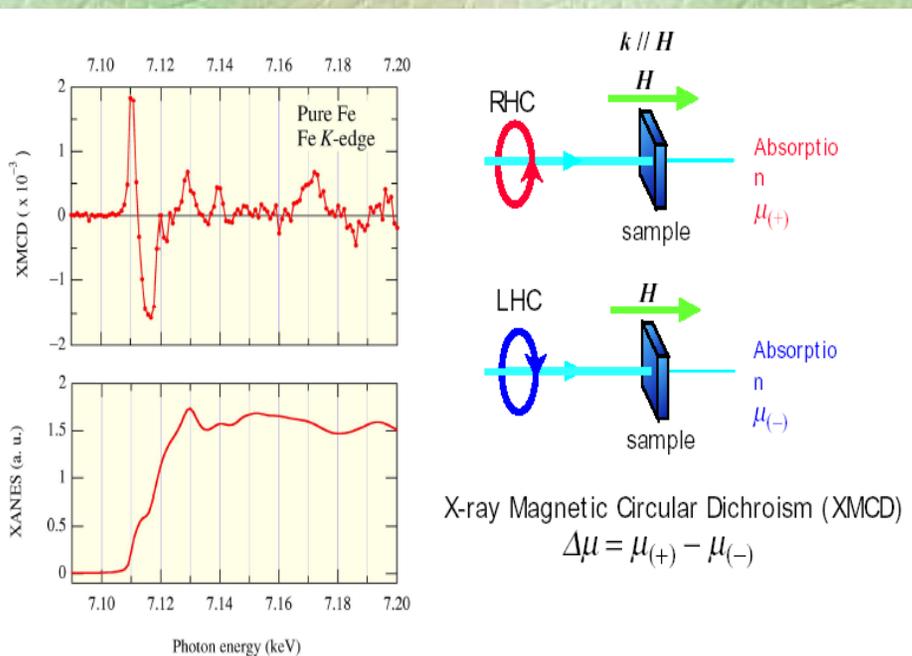
X射线磁圆二色谱

■ 铁磁性材料和处于磁场中的其他磁性材料存在着宏观上的磁化，宏观磁化的材料对左旋和右旋光子的吸收强度不相等，这就导致了磁圆二色谱效应（XMCD）。

■ 同步辐射具有偏振特性，采用适当的方法可以获得左旋和右旋圆偏振光。第三代高强同步光源发展使得XMCD实验研究得以迅速开展起来。

■ XMCD已经被成功应用于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；多层膜和磁合金材料中特定元素的特征磁滞回线及其他磁性质；多层膜和具有复杂晶体结构化合物的磁有序等方面问题。

■ 图：1W1B—XAFS实验站进行的XMCD实验。



§ 3 XAFS谱的数据处理

XAFS谱依据形成机制及处理方法的不同，通常将其分为两个明显不同的部分：

EXAFS: § 吸收边后50eV — 1000eV ;

§ 连续缓慢的弱振荡；

§ 小范围内原子簇结构的信息，包括近邻原子的配位数、原子间距、配位数，种类，热扰动等吸收原子周围的近邻几何结构

§ UWXAFS、IFEFFIT、WinXAS、GNXAS

XANES: § 吸收边前 — 吸收边后50eV，

§ 连续的强振荡。

§ 原子的氧化态、价态、化学配位

§ 线性组合、主元素分析（IFEFFIT、WinXAS）、从头计算（FEFF8）

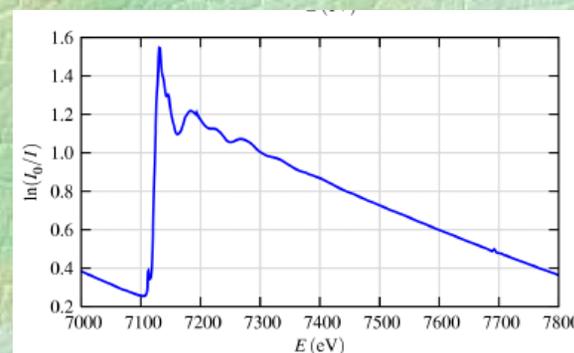
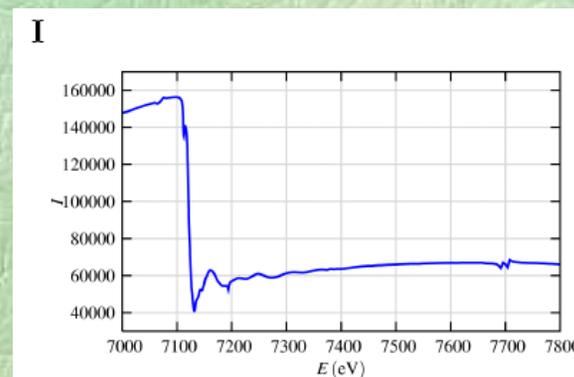
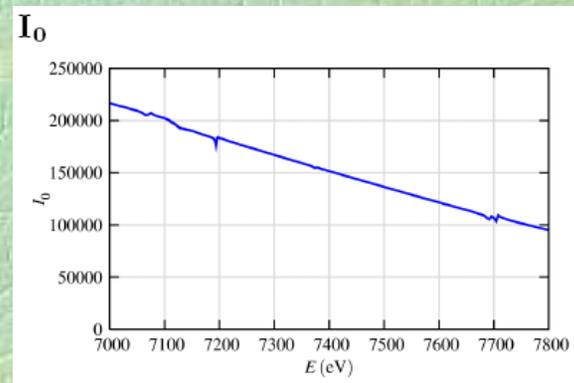
提取EXAFS信号 $\chi(E)$

—— FeO的K吸收边透射谱

1. 基于实验测量的入射样品X射线强度 I_0 及出射样品的X射线强度 I 随入射X光能量变化的曲线，根据X射线的吸收规律 变换式得到原始XAFS实验谱 $\mu(E)$ 。

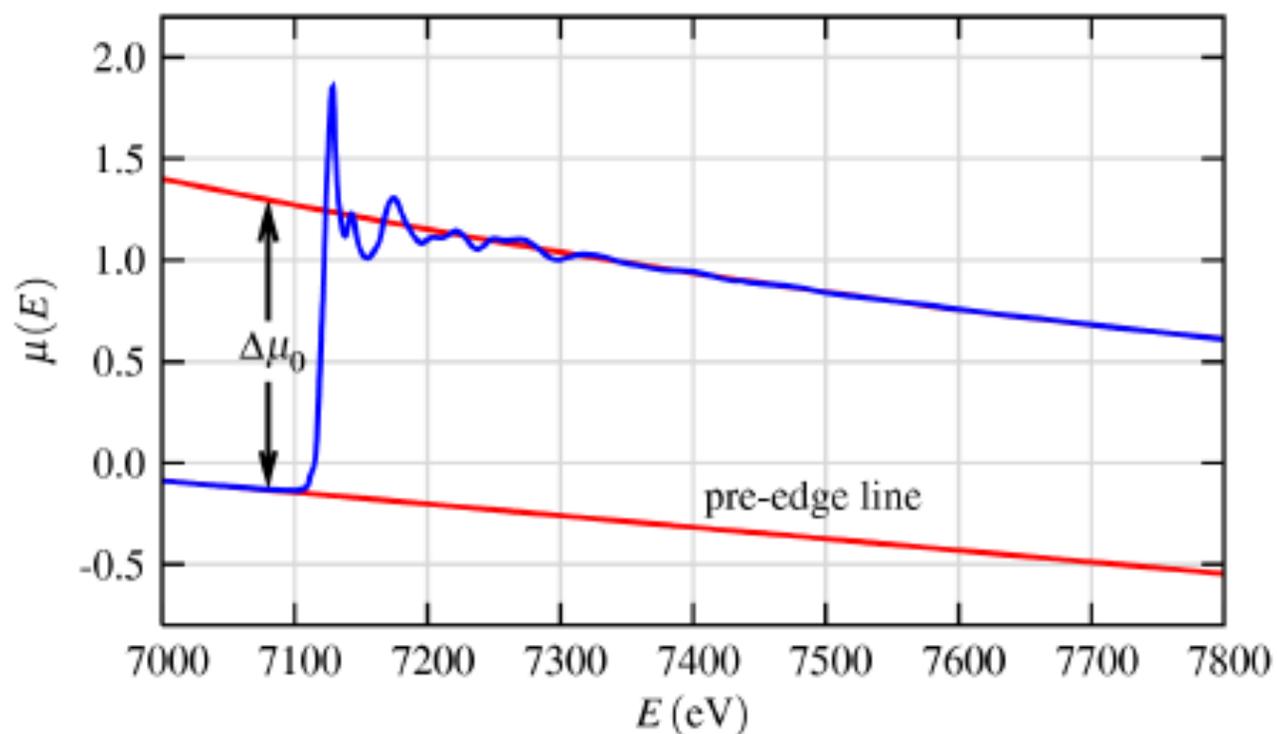
$$\mu(E) = \log(I_0 / I) / t$$

在此步骤还应剔除glitch，荧光法采集的数据还需要对自吸收效应和死时间（半导体阵列探测器采谱）等可能的系统测量误差进行校正。



2.

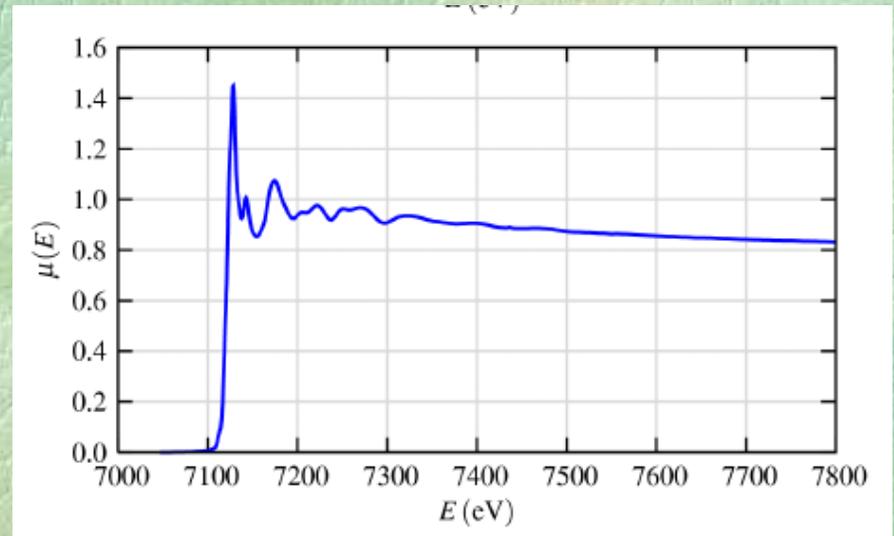
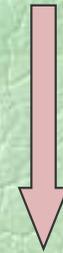
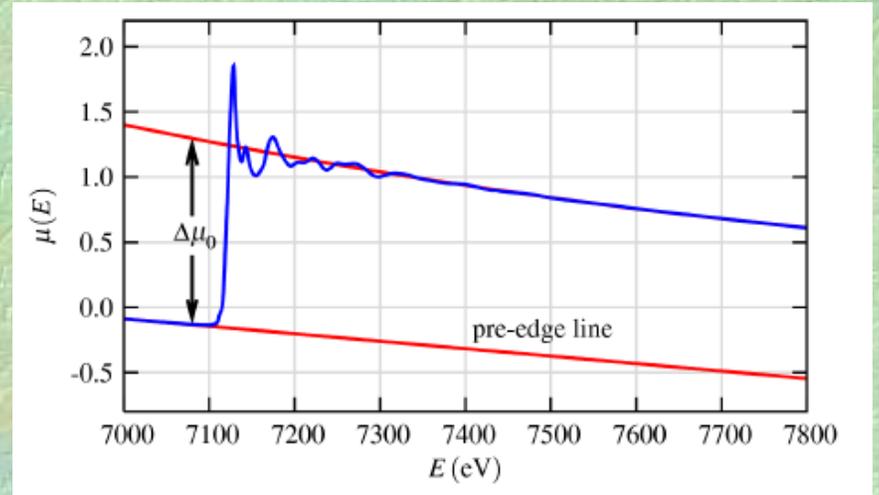
实验谱 $\mu(E)$ 中除了铁原子K电子跃迁产生的XAFS振荡外，还包含了铁原子其它壳层的吸收及样品中其它元素的吸收，这些本底吸收需要扣除。由于本底吸收在吸收边前边后是单调、平滑的，一般使用外推法，应用Victoreen经验公式 $\mu(\lambda) = C\lambda^3 - D\lambda^4$ 拟合吸收边前的吸收曲线，将它延长到吸收边以后，作为本底部分扣除。



3.

由于设备、数据采集模式、入射光强度、样品厚度等等不同，记录下来的吸收强度也不同，不具有可比性，为了比较一系列数据的变化，需要将它们归一化，统一成可比数据。一般是对谱的吸收边跳高 $\Delta\mu_0(E_0)$ 归一。

方法是简单拟合吸收边后XAFS振荡减弱区域并外推到边前，在吸收边 E_0 处得到 $\Delta\mu_0$ ，并以此值对XAFS谱归一。



4.

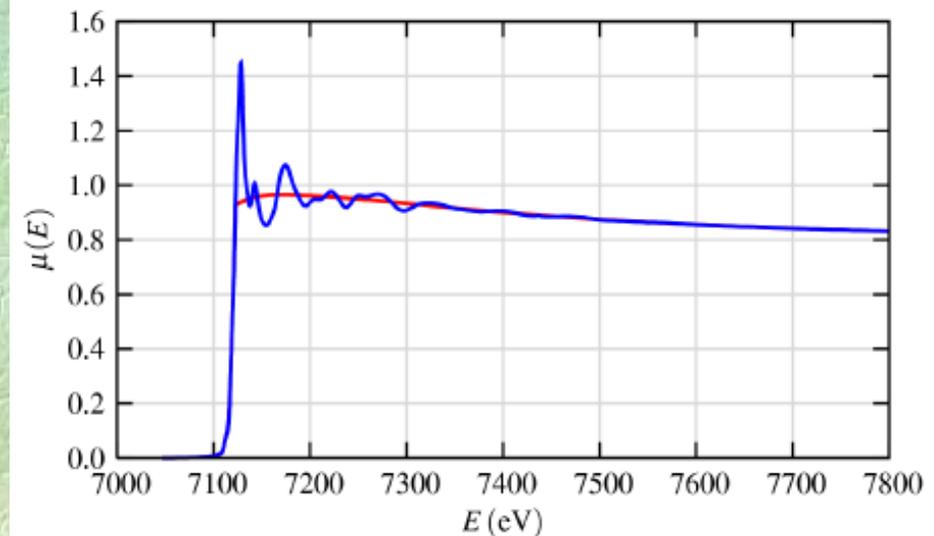
EXAFS信号表达为:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

其中 $\mu_0(E)$ 是自由原子的吸收曲线。需要首先获得 $\mu_0(E)$ 才能从实验谱 $\mu(E)$ 中提取EXAFS信号。 $\mu_0(E)$ 不能从实验中直接获得，而理论计算也不易算出。

实践中是用分段样条函数来拟合实验曲线，大体上尽量过各振荡中点，得到一条通过各振荡中点的无振荡的平滑曲线，以此作为 $\mu_0(E)$ 。

值得注意的是足够灵活的样条函数可能拟合整个实验谱 $\mu(E)$ 从而失去全部或部分的EXAFS信息 $\chi(E)$ 。



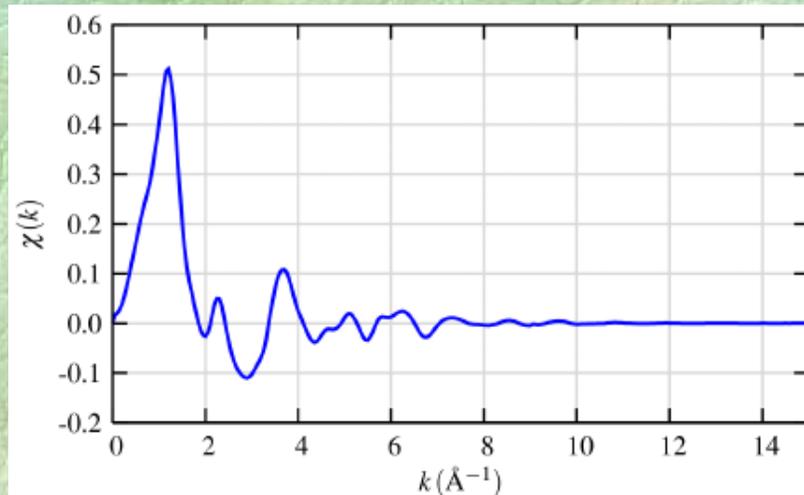
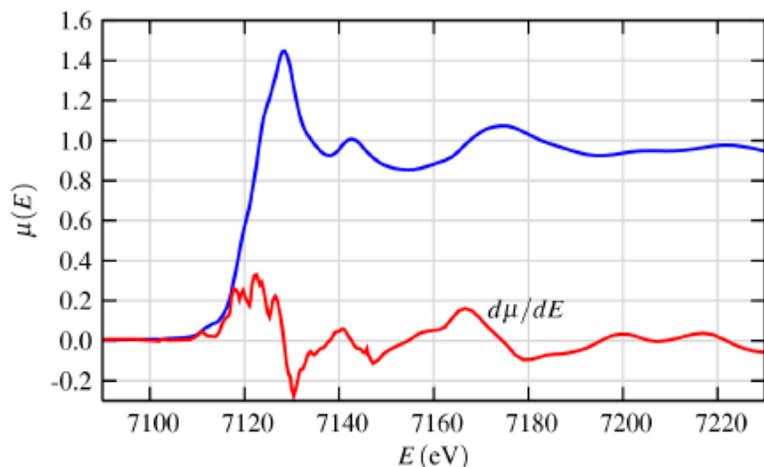
5.

EXAFS常被理解为吸收过程中光电子的波相行为。为了后续处理方便，引入光电子波矢 k 概念：

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

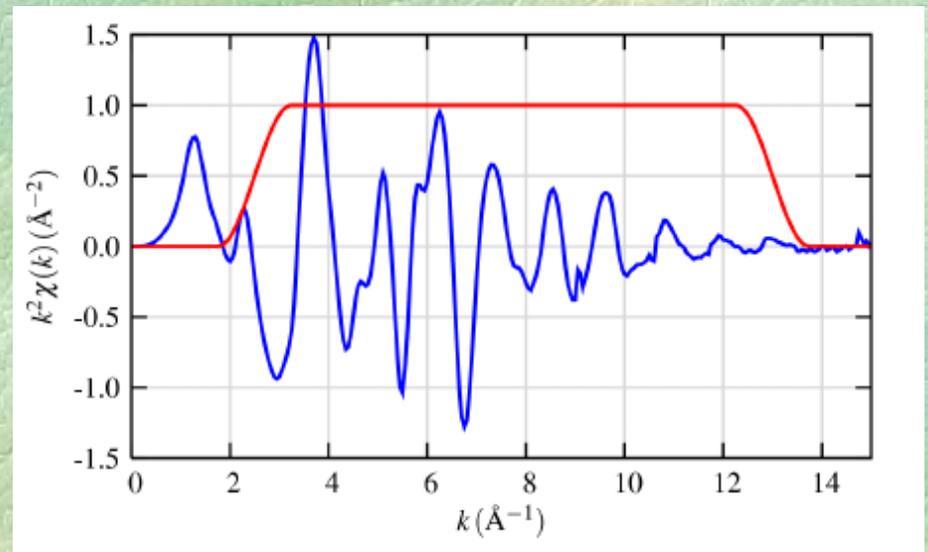
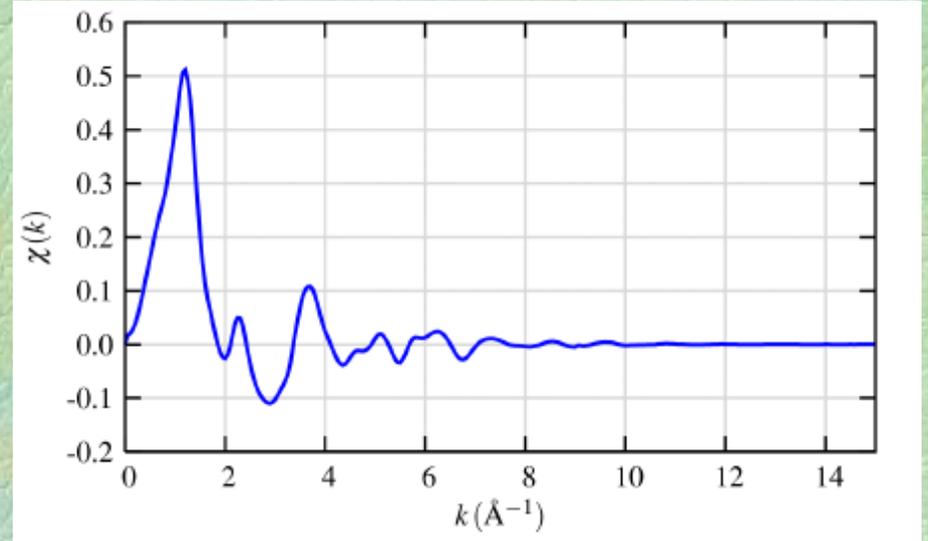
其单位为距离的倒数。据此EXAFS信号可由能量空间函数 $\chi(E)$ 变换到波矢空间 $\chi(k)$ 。

在空间变换中，关键是如何确定 E_0 。 E_0 表示吸收边位置，是个试验值。我们可以初步将 E_0 定位于实验谱 $\mu(E)$ 吸收边斜率最大处，即其微分曲线最大值处。在其后的拟合中我们还可以更精确确定该值。



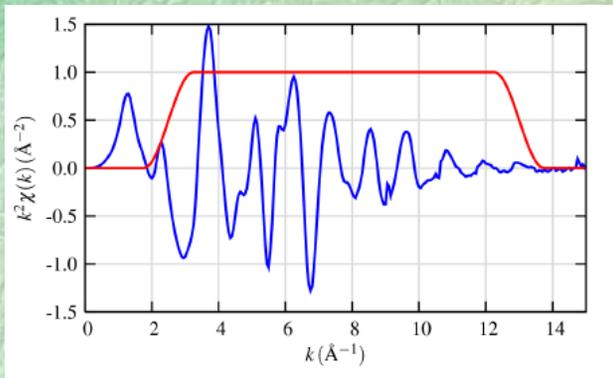
6.

$\chi(k)$ 的振幅随着 k 的增加衰减的很快，而高 k 部分的振荡包含了极多的结构信息。为补偿这一损失，通常采用加权的方法，即用 k^2 或 k^3 去乘 $\chi(k)$ 。

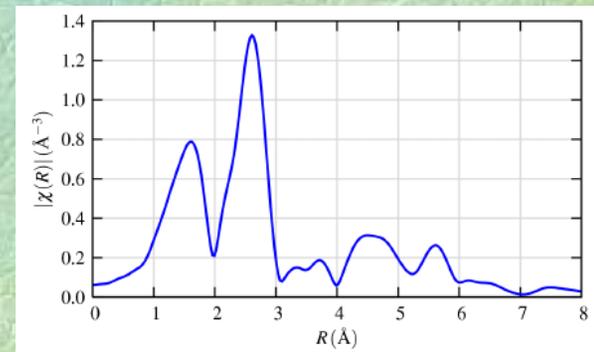


7.

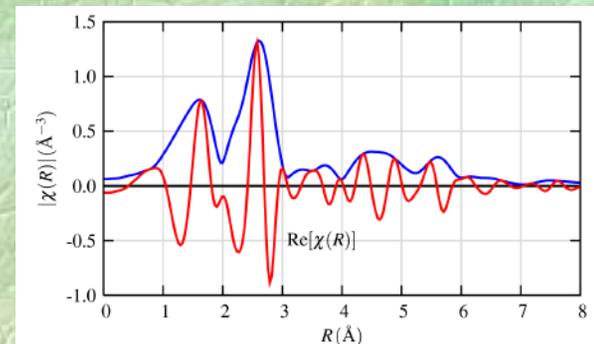
- 从公式 $\chi(k) = \sum \chi_j(k)$ 可知 $\chi(k)$ 是由不同 R_j 处各配位层散射波的共同调制叠加形成的，因而EXAFS信号不仅是波矢量 k 的函数，也是 R 的函数。这种 $\chi(R) - R$ 图表征的函数称为径向结构函数。傅立叶变换法具有频谱分析的功能，可以将 $\chi(k)$ 从频域变换到空域 $\chi(R)$ 从而提供了单独研究各壳层信息的可能。
- 由于信号是有限的，因此需用窗口傅立叶变换。变换中乘以一个窗函数 $\omega(k)$ ，以抑制傅立叶变换带来边瓣效应。
- $\chi(R)$ 为复函数，具有实部，虚部及模量。图a为径向结构函数的模量，图b显示的模量及实部。
- 其两个主峰分别表征了FeO的Fe-O及Fe-Fe配位层。我们知道FeO中Fe-O距离为2.14Å，但是图中第一峰位于1.6 Å，这种峰位移动是由相移引起，典型的相移量为-0.5Å。



窗口傅立叶变换

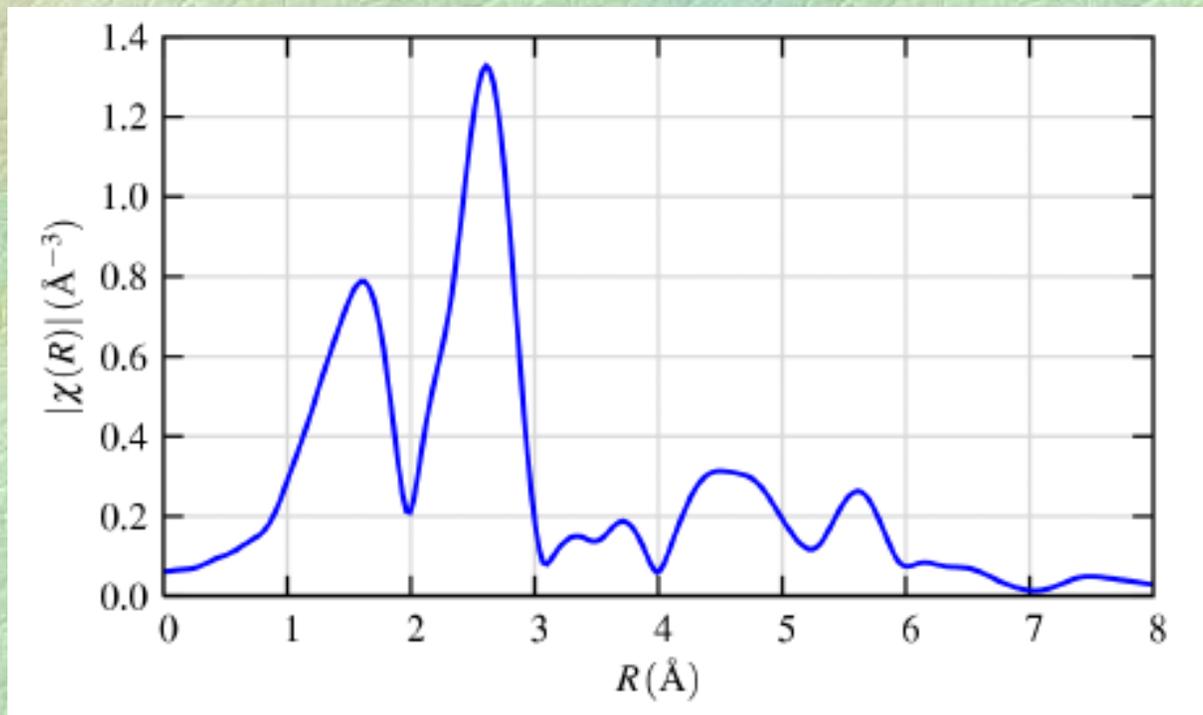


径向结构函数的模量；



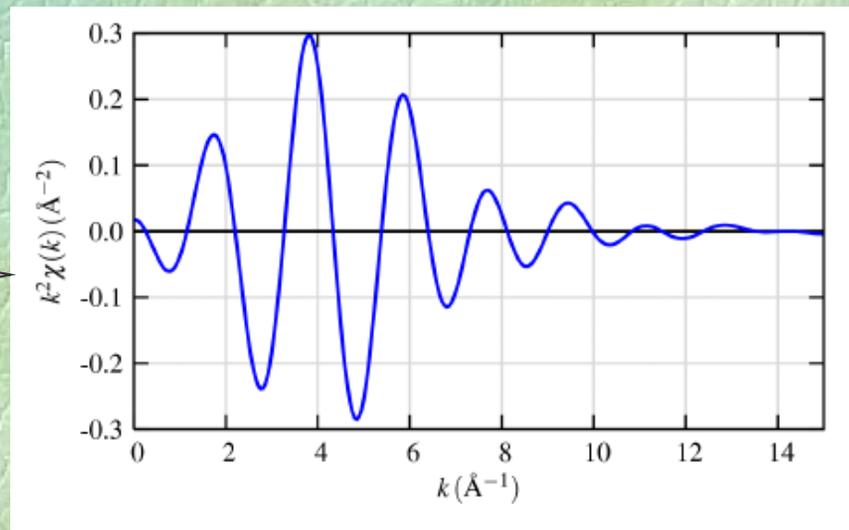
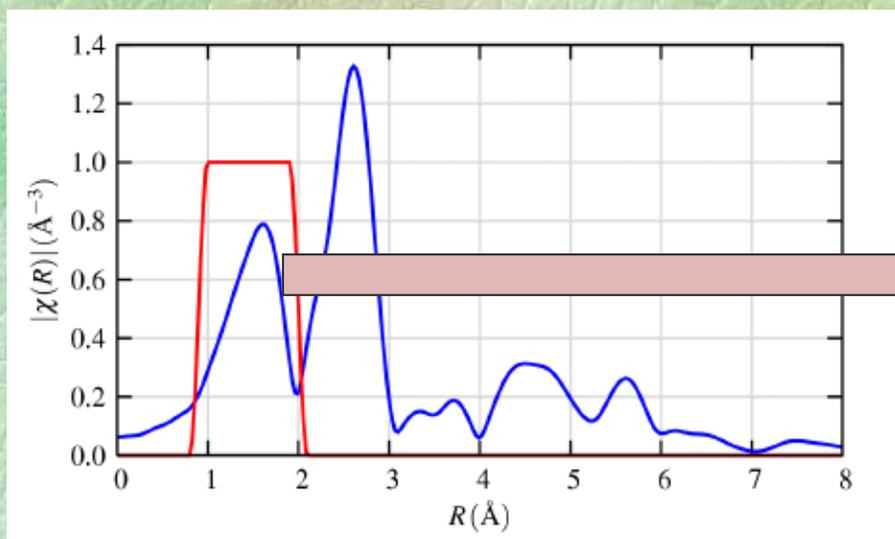
模量及实部。

如上所述，径向结构函数各主峰分别表征了FeO的不同配位层，也就是说，各配位层的结构信息是分离的，因而可以通过拟合各别峰的方法求得对应配位层 R_j 的结构参数。



8.

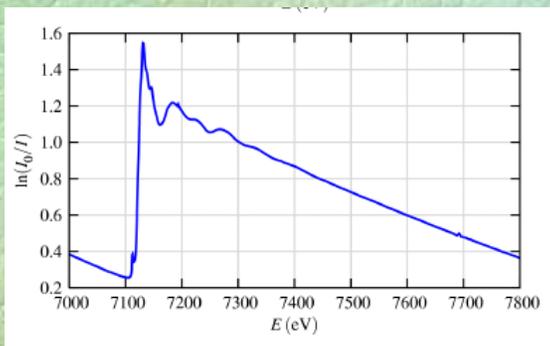
也可进一步将径向结构函数感兴趣的一个主峰用一个窗函数分离出来，再利用傅立叶反变换得到单层 R_j 的 $\chi_j(k)$ 函数，其中同样包含了 R_j 配位层的结构信息，也同样可用拟合的方法求得对应配位层的结构参数。



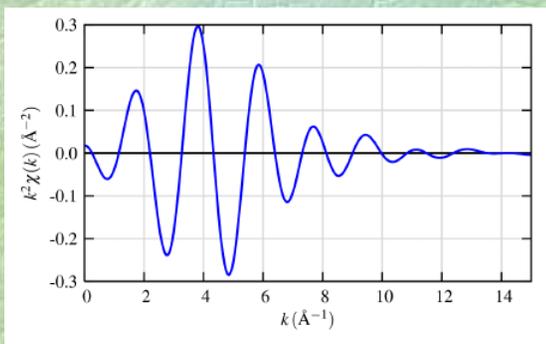
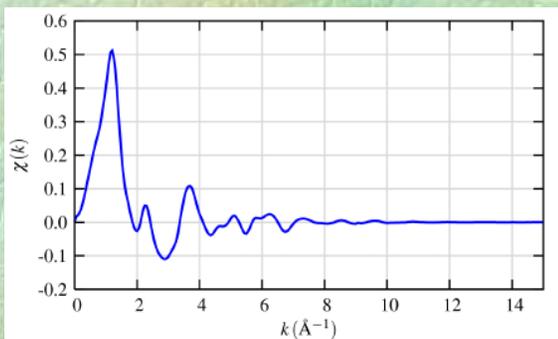
总结

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$$

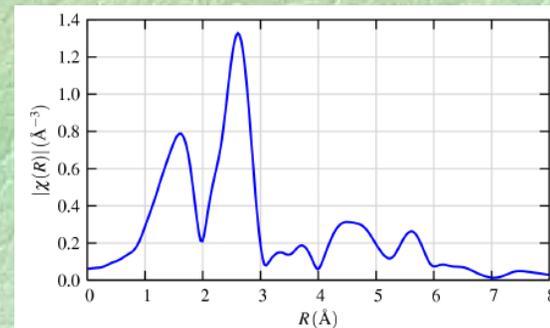
$\mu(E)$



$\chi(k)$



$\chi(R)$



能量—E

波矢—K

距离—R
(径向函数)

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

傅立叶变换

后续处理方便

分层处理
各各击破

拟合求取结构参数

拟合是一种从试验谱中获取可变参数的有效手段。其原理是根据理论公式计算出理论曲线，与试验谱比较，调整计算公式中若干待定参数值，利用某种最优化算法（如，最小二乘法），使计算谱与试验谱差值最小。

理论公式：

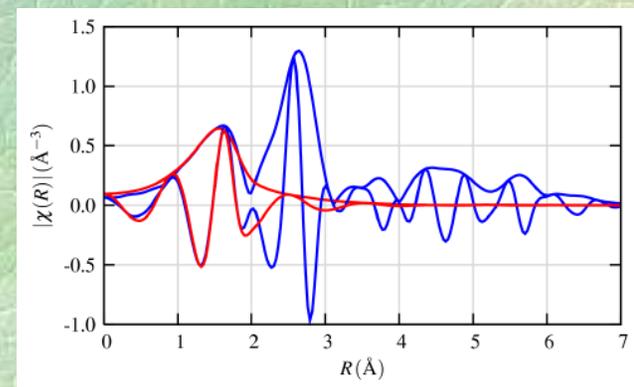
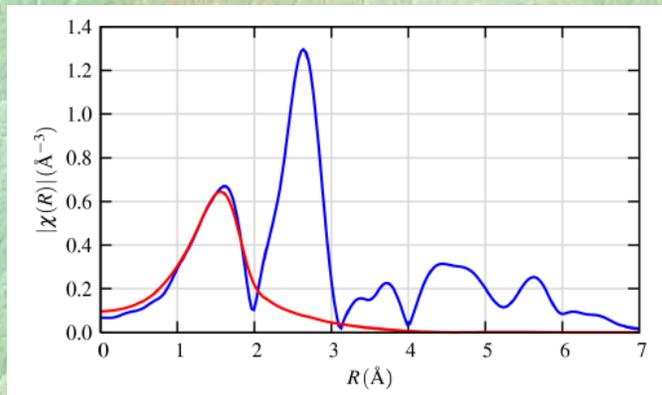
$$\chi(K) = \sum_j \frac{N_j S_0^2 F_j(K) e^{-2R_j/\lambda(K)} e^{-2K^2\sigma_j^2}}{KR_j^2} \text{Sin}[2KR_j + \delta_j(K)]$$

**适应范围：晶体等有序体系或弱无序体系（高温下或掺杂等），其分布函数是高斯分布

- 以FeO为例，通过拟合提取其Fe—O，Fe—Fe壳层的 N 、 R 、 σ^2 参数，演示拟合的过程。FeO是有序体系，拟合依据就是EXAFS理论公式，对于单层拟合则具体采用单层EXAFS公式：

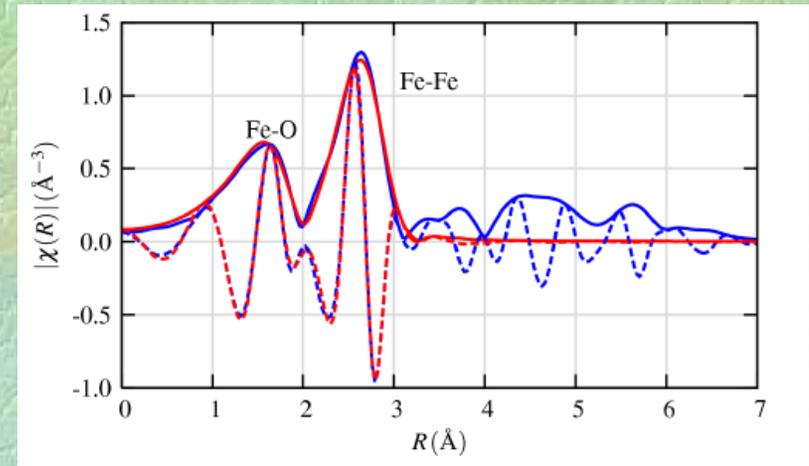
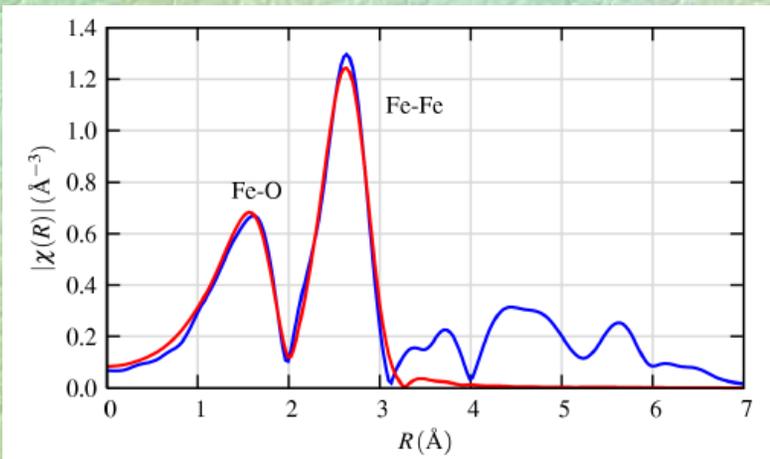
$$\chi_j(k) = \frac{N_j F_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]$$

- FeO具有已知的八面体对称的盐岩结构，查出其空间群、晶格常数和原子坐标等参数，应用FEFF程序可以从理论上计算给定壳层的相移 $\delta_j(k)$ 和散射幅 $F_j(k)$ ；
- 结果可以被EXAFS谱的数据处理程序直接调用进行拟合。拟合过程程序自动尝试不同的 N 、 R 、 σ^2 数值，同时也允许 E_0 的少量变化直到理论谱与 $\chi(R)$ 中Fe—O峰或者是相应的 $\chi_j(k)$ 有最接近的谱形为止，即可确定待定的结构参数。



- 第一壳层拟合的结果是： $N = 5.8 \pm 1.8$ ； $R = 2.10 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ； $\sigma^2 = 0.015 \pm 0.005 \text{ \AA}^2$ ； E_0 范围为 $-3.1 \pm 2.5 \text{ eV}$ 。

- 也可以对FeO第一壳层（Fe—O）及第二壳层（Fe—Fe）同时拟合。
- 此时数学模型采用两层之和的EXAFS公式 $\chi_{1+2}(k)$ ，Fe—Fe壳层的相移和振幅也由FEFF程序计算得出。拟合参数则是Fe—O及Fe—Fe壳层的 N 、 R 、 σ^2 共6个参数。



壳层	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	ΔE_0 (eV)
Fe—O	6.0(1.0)	2.10(0.02)	0.015(0.003)	-2.1(0.8)
Fe—Fe	11.7(1.3)	3.05(0.02)	0.014(0.002)	-2.1(0.8)

- 拟合获得的可利用的待定结构信息参数的个数是有限的，其最大数目可按下式估计

$$N \approx (2\Delta K \Delta R) / 2$$

其中 ΔK 、 ΔR 为 K 、 R 空间中可利用的数据范围，显然与实验谱的质量相关。一般典型的高质量谱其 K 、 R 范围分别为：3.0 — 12.0 Å⁻¹及1.0 — 3.0 Å。

■ 对于更一般的情况，实验样品结构不清楚，不能直接得到指定壳层的相移 $\delta_j(k)$ 和散射振幅 $F_j(k)$ 。**传统的解决方案是标样法。**将与待测样品有相同吸收和配位原子，估计结构接近并已知结构的化合物做为标准样品（简称标样），待测样品与标样一样进行实验采谱及前期数据处理。在进行曲线拟合时，由于标样结构已知，故 N 、 R 、 σ^2 等参数可以输入，而把 $\delta_j(k)$ 做为未知数来变动，在得到最佳拟合时就得到了 $\delta_j(k)$ 和 $F_j(k)$ 。已经知道 $F_j(k)$ ，有化学可转移性，因而可把这样由标样反向拟合得到的 $\delta_j(k)$ 挪用到待测样品，然后通过拟合得到待测样品的 N 、 R 、 σ^2 结构参数。

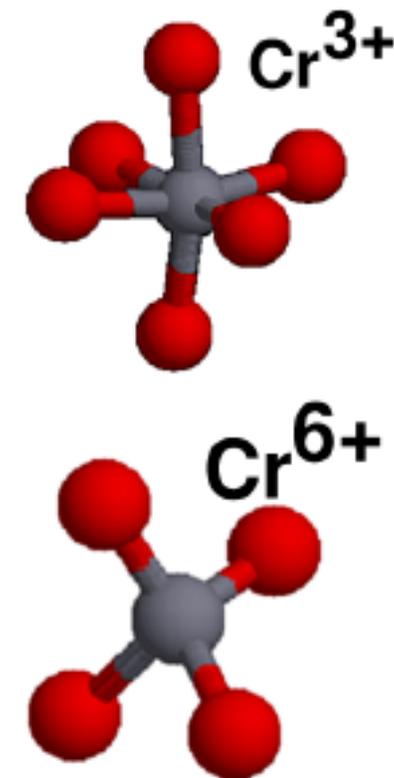
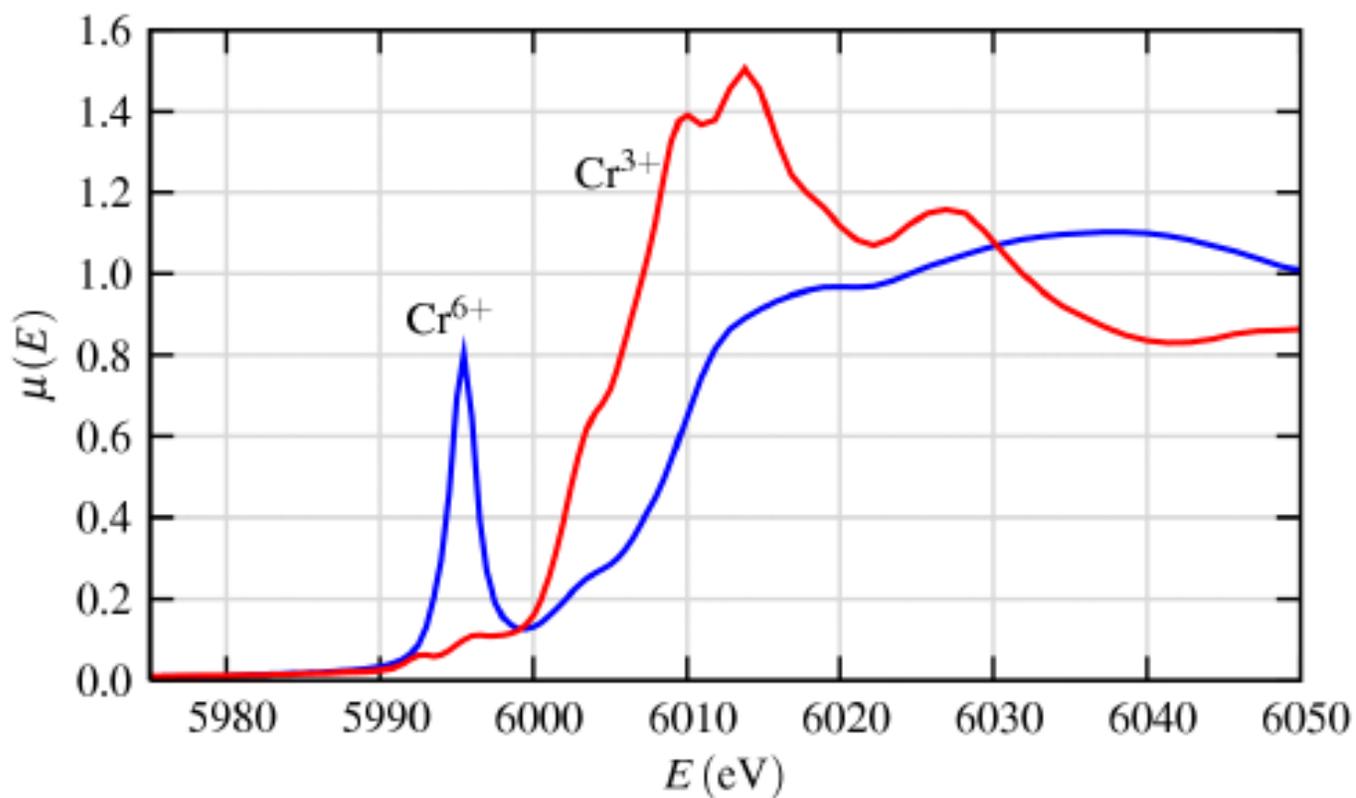
■ 当今由于FEFF程序的发展与普遍应用，更多的**采用理论计算完成**。首先确定标样，由于标样结构已知，则可以应用FEFF程序得到标样的 $\delta_j(k)$ 和 $F_j(k)$ ，根据 $\delta_j(k)$ 、 $F_j(k)$ 的化学可转移性，将其挪用到待测样品，通过拟合得到待测样品的 N 、 R 、 σ^2 结构参数。

■ 当对于待测样品结构把握不准确时，也可选预测结构的化合物为标样与待测样品一样进行实验采谱，通过 $\chi(E)$ 谱的直观比较，验证确定合适的标样。

XANES的解释

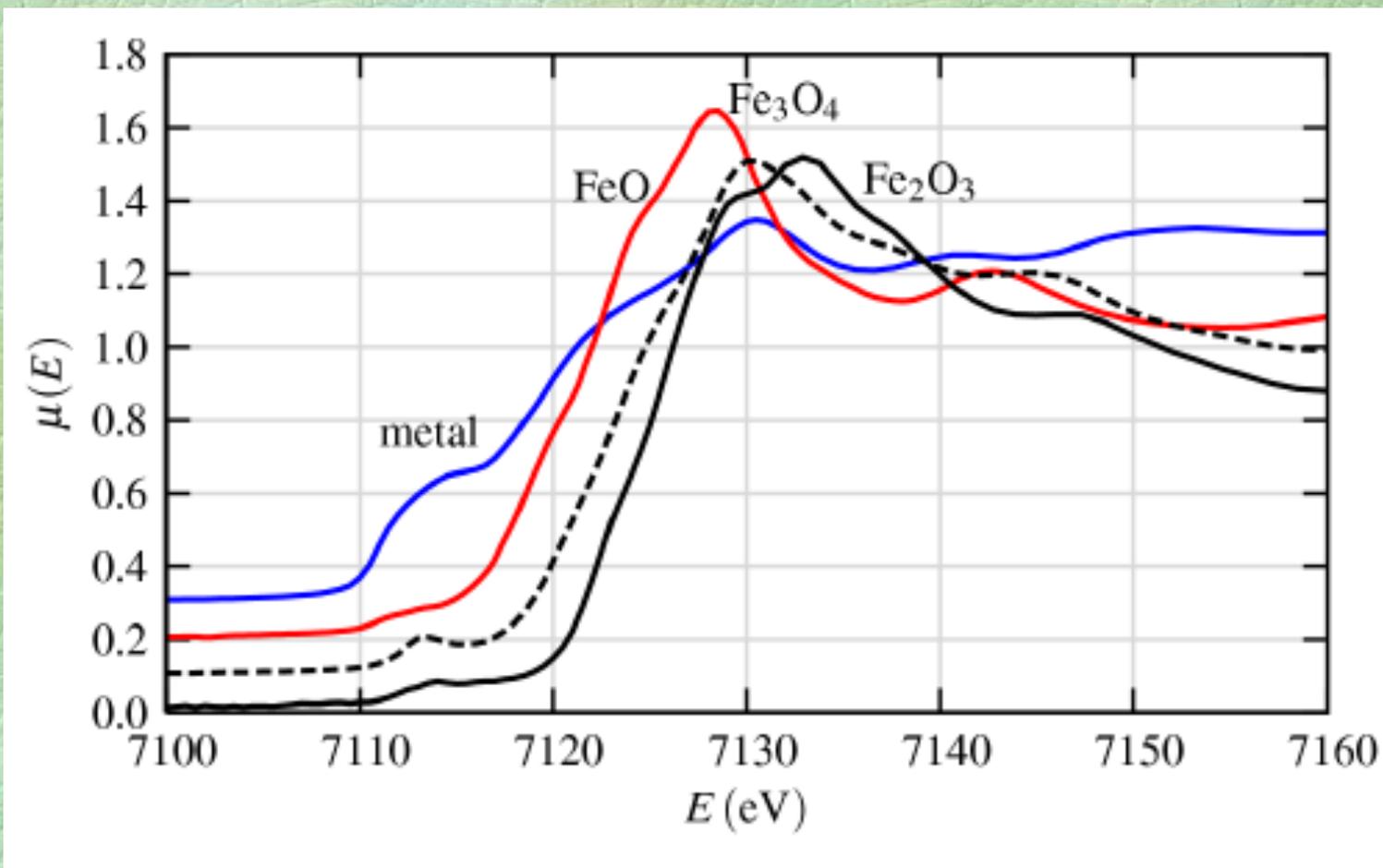
- XANES是指XAFS谱中吸收边前的20eV到吸收边后50eV的一段近边区域，其特点是连续的强振荡。由于其信号幅度远大于EXAFS,所以低含量的样品或不理想的样品都有可能获得有分析价值的XANES信息。
- 近边区域是多重散射的贡献，使得XANES的解释非常复杂。
- 由于多体效应，虽然目前尚无一个理论方法可以完整地解释XANES，但是基于多重散射的单电子近似的XANES框架及从头计算方法可以较好地分析结构畸变、轨道杂化、化合价态，以及精确拟合原子位置等问题，是目前普遍被接受的主要分析方法。
- 基于线性组合方法进行XANES分析，也在一定的范围得到应用。利用若干模型化合物的标准谱，通过线性组合的计算，可以获得待测样品中价态和/或相的混合比率关系。
- 总之，尽管对于XANES的完整的物理解释尚未建立，做为半定量的，经验的分析工具，XANES也具有重要的应用

□ XANES对于杂化非常敏感，对氧化态及配位化学敏感



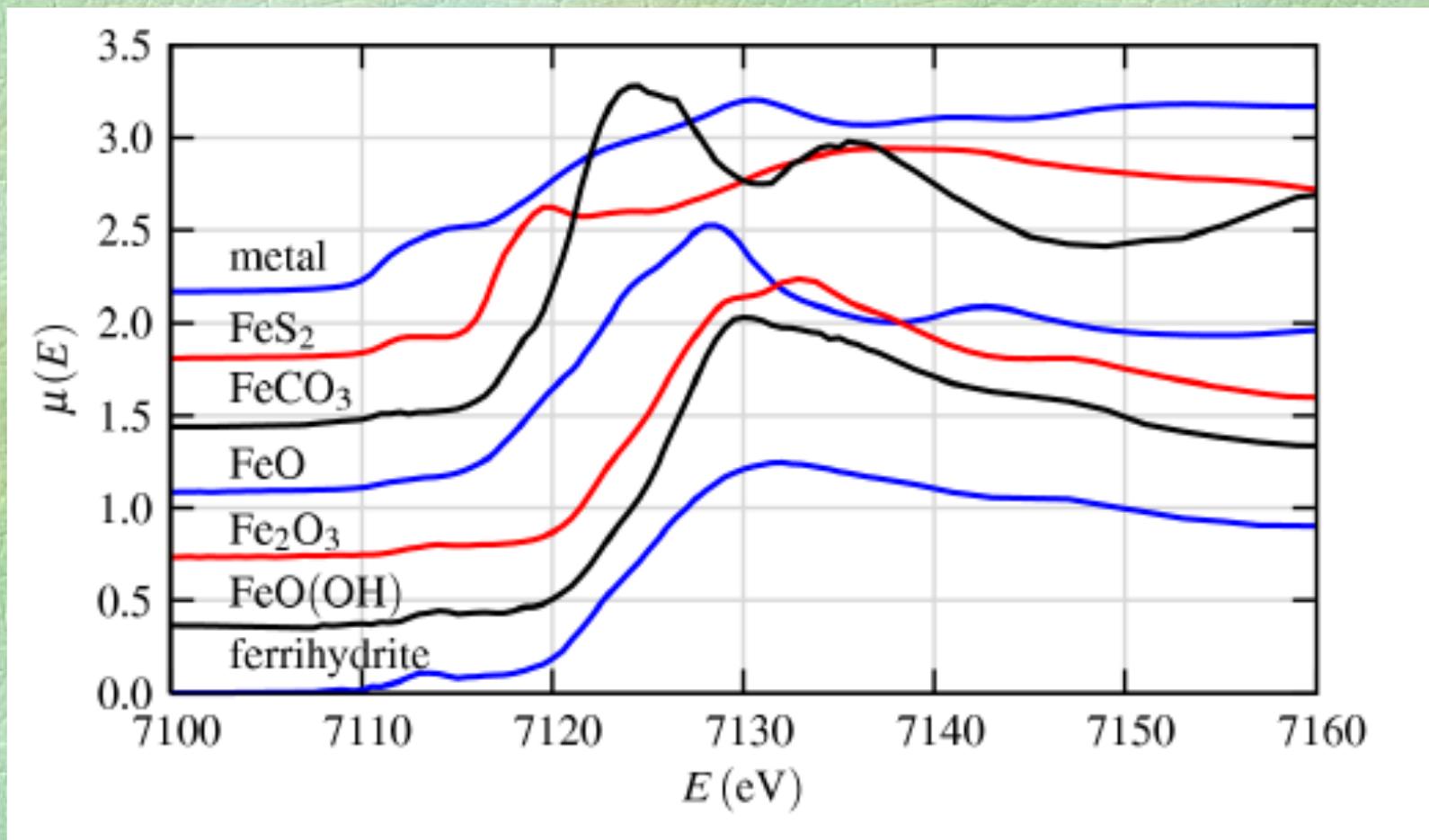
Cr³⁺和Cr⁶⁺氧化物的XANES谱。由于Cr⁶⁺pd的杂化，导致分子轨道状态的高度局域化。而在XANES谱上吸收边前明显的特征突起（峰）则表明了这种到电子束缚态的跃迁。以过渡金属氧化物为例，由于存在氧2p与金属3d轨道之间的杂化，情况就不同了。而XANES谱对此有明显的特征表象。

- 根据边位置的移动可用以判断价态；
- 边前峰的高度，位置可用以判断 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比率



铁及铁氧化物K边XANES谱。它清楚地显示了价态与吸收边位置的关系。使用高质量的模型谱，通过比较，可以准确地判断 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比率。同理，可确定多种离子的比率。此外，根据边前峰的峰位及高度，也能给出氧化态及配位环境的可靠信息。这种基于吸收边的特征判断待测物价态的方法称之为“指纹”技术。

□ XANES的一个重要应用是做为物相及氧化态的“指纹”。



几个归一化的Fe化合物及Fe金属的K边XANES谱。从中可以清楚的看到，XANES谱中边的位置及谱的形状与样品的价态、配位种类及配位环境密切相关，因而从某种意义上讲XANES谱可以做为物相的“指纹”。

XAFS数据处理软件

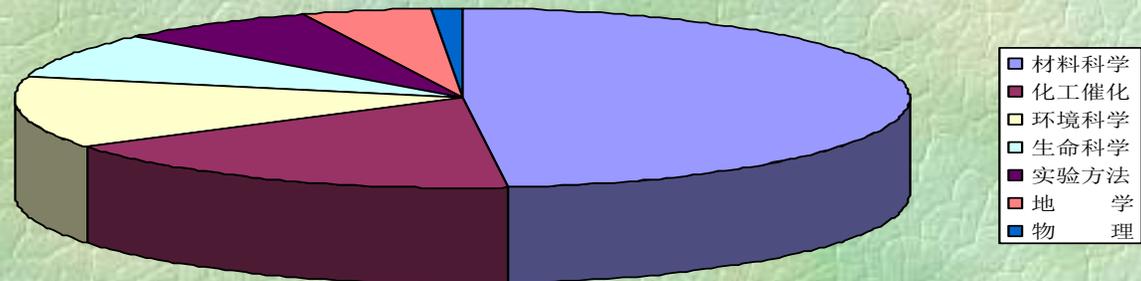
- 对于EXAFS数据处理和拟合软件，依据所研究的体系的不同，主要分两类。一类是有序体系（原子的分布函数满足高斯函数，如晶体等）或弱无序体系（如高温下的晶体或掺杂等）。由于这类体系的数据处理和拟合主要基于窗口傅立叶变换和最小二乘法。方法上很明确，因此国际上这类软件很多。目前国际上影响最大、使用人数最多的免费软件有UWXAFS或IFEFFIT等。收费软件有WinXAS等。软件中处理弱无序体系的方法是累积量展开的方法，软件说明书中有此方法的详细介绍。
- 另一类是大无序体系（如熔体等）或复杂体系。这类问题目前处理的较成功的方法是关联函数展开的方法，相应的免费软件是意大利的GNXAS。此外，IFEFFIT和WinXAS软件包中还包含了利用EXAFS或XANES处理多组分分析问题的线性组合或主元素分析等方法。主元素分析的改进方法（即主元素分析与因子分析结合）可以在欧洲同步辐射装置（ESRF）的ITFA软件中找到。
- 不同于EXAFS的处理软件，XANES的处理软件目前很少，主要的困难是方法上。目前国际上影响最大、使用人数最多的收费软件有FEFF8。FEFF8是近年来美国Washington大学新开发的一个从头计算（*Ab initio*）X射线吸谱(XAS)的软件包【】。FEFF8使用自恰muffin-tin势和全多重散射（FMS）方法同时计算XANES、局域电子态密度（LDOS）、费米能和电荷转移。整个计算基于一个有效单电子相对论自恰实空间Green函数和含有芯空穴的终态势的全多重散射理论。对所计算的体系没有任何结构对称或周期条件限制，可适用于复杂和无序体系。

§ 4 XAFS应用

- 对于XAFS的本质，是20世纪70年代才建立了正确的认识，形成了理论公式及结构参数的解析方法。同时，高强度同步辐射光源的发展及在XAFS实验中的应用，革命性地提高了实验数据的质量及采谱时间，使XAFS方法发展成为一种实用的物质结构的分析方法。
- XAFS信号是由吸收原子周围的近邻结构决定的，所以它提供的是小范围内原子簇结构的信息，包括近邻原子的配位数、原子间距、热扰动等几何结构以及电子结构。
- 由于它并不要求研究对象必须具有长程有序结构，XAFS的样品可以用晶体，非晶体；可以是固体，液体，熔体，溶液，甚至是气体；可以是单一物相，也可以是混合物等等。使用样品的广泛性决定了它适用范围的广度。
- XAFS测定的是原子簇的结构，许多材料的特征正是由于这一小范围内原子簇结构决定的。此外，某些适用XAFS研究的样品状态难以用其他方法测定，因而XAFS方法备受重视，发展迅速，成为多种研究领域及应用方面广泛使用的一种物质结构分析方法。XAFS应用领域非常广泛，难以尽述。应用方面：

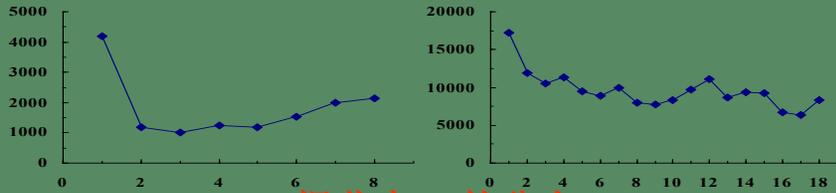
1. 固体物理、材料科学：
2. 催化、化工：
3. 结构生物学：
4. 环境、毒理：

研究领域课题分布

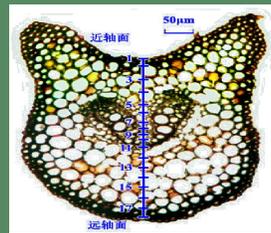
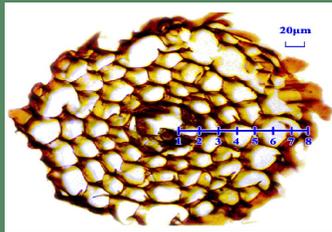


BSRF-XAFS站完成的实验课题中各学科领域所占比例。

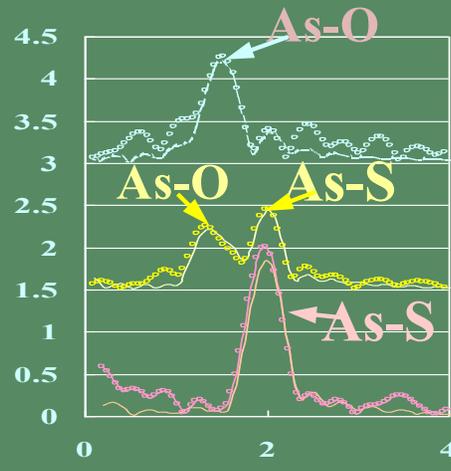
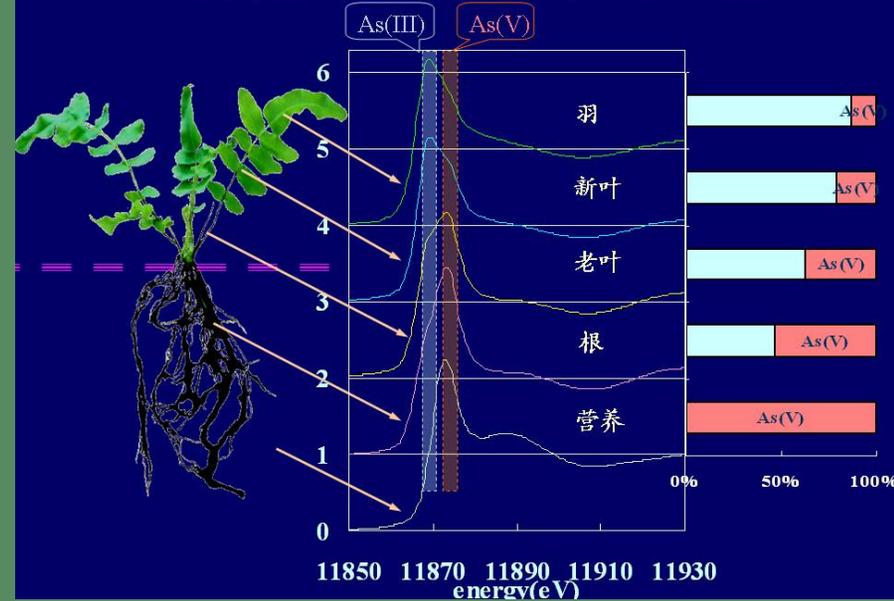
环境科学中的应用



根茎中As的分布



超富集植物蜈蚣草中As的还原



植物根部As的配位方式

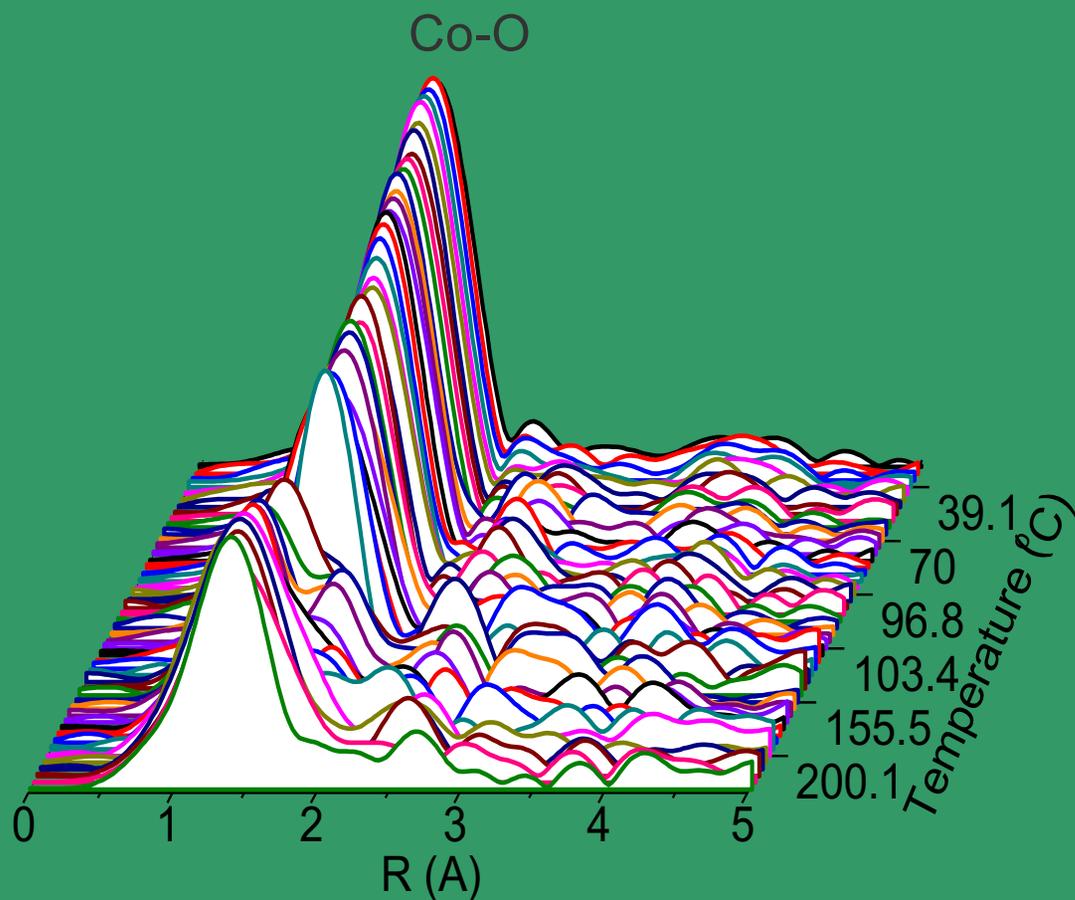
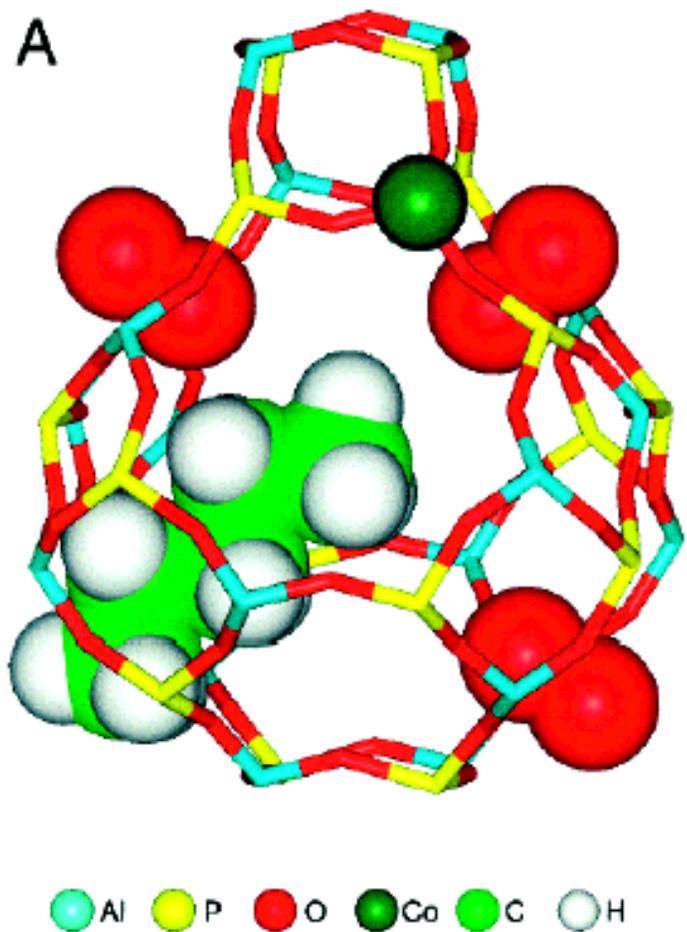


As向植物地上部的转运系数

中国土壤修复专家正在试验砷、铜、锌等重金属污染土壤的植物修复技术，通过在矿区及其周边重金属污染土地种植超富集植物，吸收土壤中对人体有害的重金属物质。(Huang Z C et al Env.Sci.& Tec. In Press)

新材料领域的应用

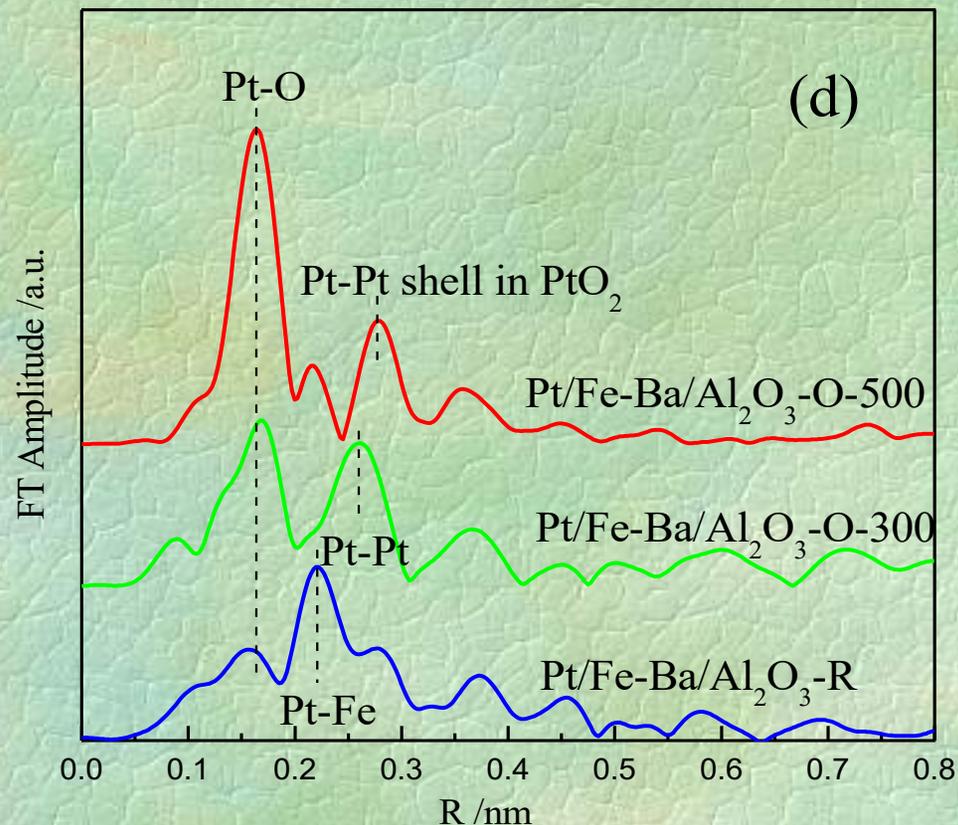
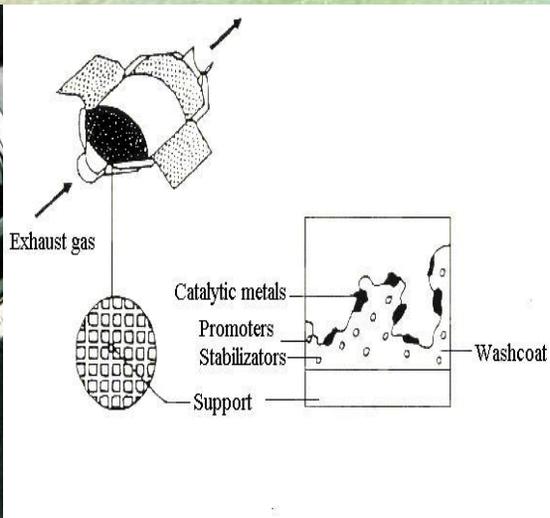
新型催化剂材料：
过渡金属取代的磷酸铝分子筛



采用原位XAFS技术结合理论研究,揭示了分子筛晶化过程中过渡金属离子的迁移过程,为筛选新型催化剂提供新的途径.

(Dong M et al J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 1515)

催化化工中的应用



通过EXAFS研究助剂Fe的添加对催化剂Pt/Ba/ Al_2O_3 中Pt物种微观结构的影响，这种微观结构的改变对催化剂组分间的作用和催化性能产生了显著影响。

Meng M et al. Applied Catalysis B: Environmental 78 (2008) 38

汽车尾气净化装置及催化剂

参考文献

- [1] X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, in Chemical Analysis 92, D. C. Koningsberger and R. Prins, ed., John Wiley & Sons, 1988.
- [2] Principles and Applications of EXAFS, Chapter 10 in Handbook of Synchrotron Radiation, pp 995–1014. E. A. Stern and S. M. Heald, E. E. Koch, ed., North-Holland, 1983.
- [3] Elements of Modern X-ray Physics, J. Als-Nielsen and D. McMorrow John Wiley & Sons, 2001.
- [4] X射线吸收精细结构及其应用, 王其武, 刘文汉, 科学出版社, 1994
- [5] 同步辐射应用概论, 马礼敦, 杨福家, 复旦大学出版社, 2001

国际XAFS社区

<http://ixs.iit.edu/>

指南与培训

<http://gbxafs.iit.edu/trining/tutorials.html>

<http://srs.dl.ac.uk/XRS/courses/>

<http://leonardo.phys.washington.edu/-ravel/course/>

[Grant Bunker's tutorials](#)

[Tutorial from Daresbury Lab, UK](#)

[Bruce Ravel's Course on Advanced EXAFS Analysis](#)

软件

<http://www.esrf.fr/computing/scientific/exafs>

<http://cars9.uchicago.edu/IXS-cgi/XAFS-Programs>

<http://leonardo.phys.washington.edu/feff>

谢谢

