

EXAFS的分辨率和信噪比与 实验参数间相互关联的探讨

金属物理教研室

刘建民 赵伯麟 陈训平 吴平

摘 要

本文详细讨论了EXAFS测定的分辨本领、信噪比与实验参数间的相互关联,提出了实验参数临界条件的概念及其确定的方法;在临界条件下分别讨论了分辨本领、信噪比与临界实验参数值的相互关系并由此导出如下结论:1. 当入射狭缝,出射狭缝宽度均为临界参数时,EXAFS测定的分辨本领与分光晶体摆动曲线的宽度无关,而信噪比则取决于分光晶体摆动曲线宽度所表征的嵌块大小对强度分布和消光效应的影响。2. 当接收狭缝,分光晶体摆动曲线的宽度均为临界参数时,入射狭缝可增至最佳宽度,其分辨本领不仅保持不变,还能显著提高信噪比。当入射狭缝继续增大,超过最佳宽度时,信噪比不再增加。文中由此指出:当所用分光晶体完整性欠佳时,以采用结论1的条件为宜;当分光晶体完整性较好则应采用结论2所提出的条件。

一、问题的提出

X射线吸收限扩展细结构(以下简称EXAFS)的分辨率和信噪比与入射狭缝 S_1 ,接收狭缝 S_2 ,分光晶体摆动曲线宽度 δ 以及光源的有效线宽 S_1' 具有十分密切的关系是显而易见的。但是这种关系的具体形式如何,它们在什么条件下相互关联,以及诸参数间如何匹配等问题仍需予以讨论并从讨论中引出可能的最佳条件。

二、EXAFS分辨本领的描述

只要将布拉格公式 $2d \sin \theta = \lambda$ 除以该式对 θ 和 λ 的微分式 $2d \cos \theta \cdot \Delta \theta = \Delta \lambda$ 就能得到分辨本领的一般表达式:

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{\Delta \theta} \quad (1)$$

式中 d ——晶面间距, λ ——波长, θ ——布拉格角。由公式(1)不难看出,所谓分辨本领就是当波长改变时相邻两个信息能够清晰区分的一种度量。在一定 θ 角下测量时,EXAFS的分辨本领显然取决于进入接收狭缝 S_2 的波长范围即 $\Delta \lambda$,或者说取决于由 $\Delta \lambda$ 所导致的 $\Delta \theta$ 。所以研究EXAFS分辨本领与上述诸参数的关系即研究由 $\Delta \lambda$ 所导致的 $\Delta \theta$ 与这些参数的关系。

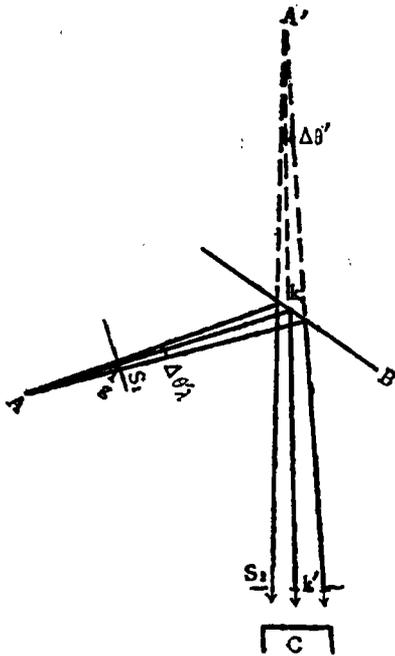


图1 水平截面光路图，图中 S_1 —入射狭缝； S_2 —接收狭缝；A—点光源； β —分光晶体；C—计数管； A' ——A的虚象； $\overline{Ak} = \overline{A'k} = \overline{k'k'} = R$
 $\overline{Ag} = r$ ； k' 至C距离为 r' 。

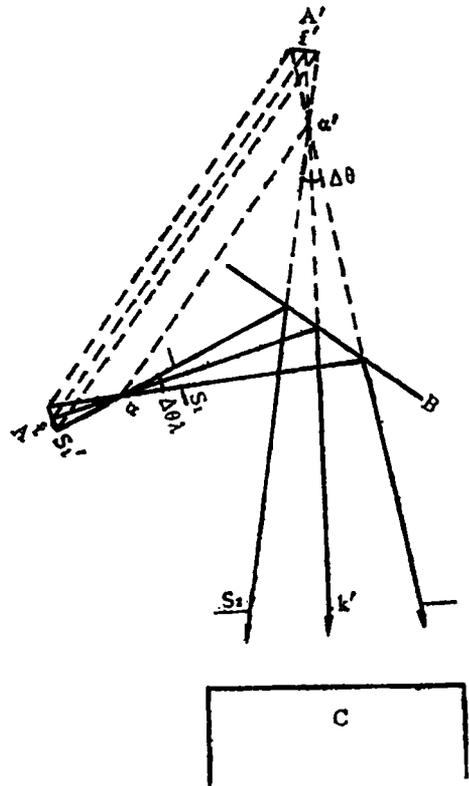


图2 由非点光源转换为点源的光路图，图中 $\Delta\theta$ —非点光源（或称新点源a）反射束的发射度， $\Delta\theta = \Delta\theta_1$ ；a—新点源； a' ——新点源a的虚象； $\overline{af} = \overline{a'f'}$ ， S_1' —非点光源的有效线宽。

1. 分光晶体为理想完整情况

(1) 点光源

当分光晶体为理想完整并由点光源辐射时，由于 λ 射波长的连续性使其在入射束发散范围内的全部射线都能满足布拉格定律而发生反射，其反射情况如同可见光的镜面反射（参看图1）。此时反射束的发散度为

$$\text{而} \quad \Delta\theta' = \frac{S_2}{2R} \quad (2)$$

$$\text{并且} \quad \Delta\theta_1' = \frac{S_1}{r} \quad (3)$$

$$\Delta\theta_1 = \Delta\theta'$$

$$\text{即} \quad \frac{S_1}{r} = \frac{S_2}{2R} \quad (4)$$

$$\text{EXAFS的分辨本领为:} \quad \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\text{tg}\theta}{S_2} 2R \quad (5)$$

(2) 非点光源

实际光源均有一定大小而非点源，但只要给予简单处理就能使其等效于一新点光源。例如在出射狭缝之前加以辅助狭缝 S_1' 或者当非点光源的尺度与管压、偏压的函数关系均为已知时亦可将光源有效线宽视为辅助狭缝 S_1' （其结果完全一样）均可使非点光源A转换为

一新的点源a (参见图2)。此时反射束的发散度为:

$$\Delta\theta = \frac{S_2}{2R - a'f'} \quad (6)$$

$$\Delta\theta_x = \frac{S_1'}{a'f'} \quad (7)$$

式中 $\overline{a'f'}$ 可由图3的关系导出。

因为

$$\Delta abc \cong \Delta ab'c'$$

所以

$$\frac{S_1}{ag} = \frac{S_1'}{af}$$

将 $\overline{ag} = r - \overline{af}$ 代入可得

$$\overline{af} = \frac{S_1'r}{S_1 + S_1'}$$

将 \overline{af} 分别代入(6)(7)式得

$$\Delta\theta = \frac{S_2}{2R - \frac{S_1'r}{S_1 + S_1'}} \quad (6')$$

$$\Delta\theta_x = \frac{S_1 + S_1'}{r} \quad (7')$$

$$\frac{S_1 + S_1'}{r} = \frac{S_2}{2R - \frac{S_1'r}{S_1 + S_1'}} \quad (8)$$

其分辨本领为:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\text{tg}\theta}{S_2} \left(2R - \frac{S_1'r}{S_1 + S_1'} \right) \quad (9)$$

2. 分光晶体为嵌镶状态情况

当分光晶体为嵌镶状态时, 虽然由于入射线 A_m 平 A_n 经嵌镶块协调或者说补偿可成 mm' 和 nn' 反射而使反射束变宽为 $\Delta\theta_x$, 但分辨本领并不因此下降, 因为在满足光路图4的条件下嵌镶块的协调只改变反射束的方向而不能导致 $\Delta\lambda$ 的改变。由图4不难说明 $\Delta\lambda$ 的长波线 mm'' 其反射角为 θ_m'' , 短波线 nn'' 其反射角为 θ_n'' , 而 mm' 线的反射角 θ_m' 显然小于 θ_m'' , 大于 θ_n'' , 也就是说 θ_m' 值必在 θ_m'' 和 θ_n'' 之间, 即 mm' 反射波长必在 mm'' 和 nn'' 反射线波长之间。同理可以说明 nn' 反射线波长亦在 mm'' 和 nn'' 之间。可见 mm' 和 nn' 均不改变 $\Delta\lambda$ 的大小, 其分辨本领与上所述相同。



图3 \overline{af} 与 S_1' 、 S_1 和 r 的关系。已知 $\overline{a'f'} = \overline{af}$

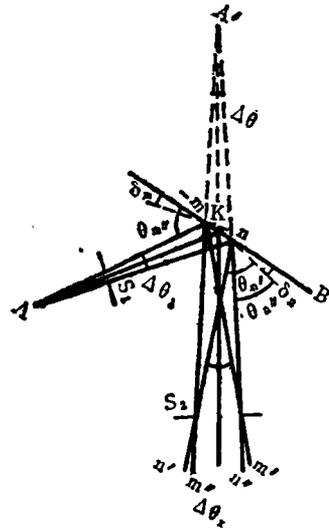


图4 说明嵌镶块只改变反射线的方向, 不改变 $\Delta\lambda$ 的大小, 图中假定 $S_1 = a_k$, $S_2 = b_k \delta = \delta_m + \delta_n = \delta_k$, 并定义 a_k , b_k 和 δ_k 为临界条件下相应的临界值。

三、分辨本领和信噪比与诸参数相互

关系的讨论—最佳条件的引出

1. 分光晶体摆动曲线宽度与分辨本领和信噪比的关系

(1) 摆动曲线临界宽度的引入和导出

我们将满足光路图 4 的条件称为临界条件，将相应于 $S_1 = a_k$, $S_2 = b_k$ (此处系指点光源情况，对非点光源也一样) 的摆动曲线宽度称为摆动曲线的临界宽度 δ_k (其含义将在下一问题讨论)， δ_k 的关系式可由图 5 予以导出。

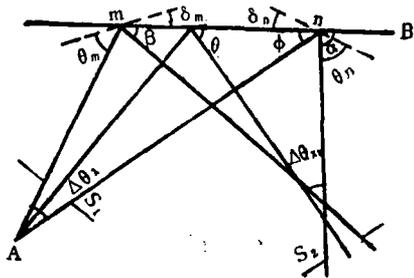


图5 摆动曲线临界宽度 δ_k 与 $\Delta\theta_x$ 和 $\Delta\theta_\lambda$ 关系的导出

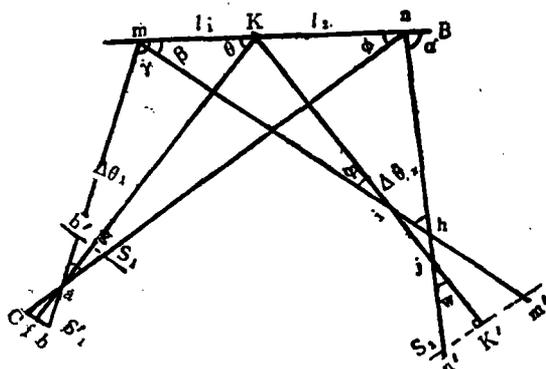


图6 $\Delta\theta_x$ 与诸参数相互关系之阶出。其中 $a'f' = af$, $ak = R'$

由图 5 可知

$$\alpha - \beta = \Delta\theta_x$$

$$\alpha = \theta_n + \delta_n$$

$$\beta = \theta_m - \delta_m$$

所以
$$\Delta\theta_x = \theta_n - \theta_m + (\delta_n + \delta_m) = \theta_n - \theta_m + \delta_k \quad (10)$$

又因
$$(\theta_m + \delta_m) = \theta + \frac{1}{2} \Delta\theta_\lambda$$

又因
$$(\theta_n + \delta_n) = \theta + \frac{1}{2} \Delta\theta_\lambda$$

$$\theta = \frac{1}{2} \Delta\theta_\lambda + (\theta_n - \delta_n)$$

所以
$$\theta_n - \theta_m = \delta_k - \Delta\theta_\lambda \quad (11)$$

将 (11) 式代入 (10) 得

$$\Delta\theta_x = 2\delta_k - \Delta\theta_\lambda$$

$$\delta_k = \frac{\Delta\theta_x + \Delta\theta_\lambda}{2} \quad (12)$$

(2) 摆动曲线临界宽度 δ_k 的计算

根据 EXAFS 测量所要求的分辨本领可算出相应的 a_k 和 b_k ，然而要确定相应的 δ_k 就必须找出 $\Delta\theta_x$ 与 S_1 和 S_2 的关系。由图 6 所示可得

$$\Delta\theta_x = \varphi + \omega \quad (13)$$

式中 φ 可由 Δmik 和直角三角形 $\Delta ik'm'$ 求出, 即

$$\frac{l_1}{\sin\varphi} = \frac{R - \overline{ik'}}{\sin\beta} \quad (14)$$

$$\beta = \theta - \varphi \quad (15)$$

$$\frac{\frac{1}{2}S_2}{\overline{ik'}} = \operatorname{tg}\varphi \quad (16)$$

将(14)(15)(16)式联立求解可得:

$$l_1 \sin(\theta - \varphi) = R \sin\varphi - \overline{ik'} \sin\varphi$$

$$\overline{ik'} = \frac{R \sin\varphi - l_1 \sin(\theta - \varphi)}{\sin\varphi}$$

将 $\overline{ik'}$ 代入(16)式得

$$\frac{1}{2}S_2 = \operatorname{tg}\varphi \cdot \frac{R \sin\varphi - l_1 \sin(\theta - \varphi)}{\sin\varphi}$$

$$\frac{1}{2}S_2 \cos\varphi = R \sin\varphi - l_1 \sin\theta \cos\varphi + l_1 \cos\theta \sin\varphi$$

将等式两边同除以 $\sin\varphi$ 可得

$$\frac{1}{2}S_2 \cot\varphi = R - l_1 \sin\theta \cot\varphi + l_1 \cos\theta$$

$$\cot\varphi = \frac{R + l_1 \cos\theta}{\frac{1}{2}S_2 + l_1 \sin\theta}$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \left\{ \frac{\frac{1}{2}S_2 + l_1 \sin\theta}{R + l_1 \cos\theta} \right\} \quad (17)$$

同理可由 Δjnk 和直角三角形 $\Delta jk'n'$ 列出如下方程:

$$\frac{l_2}{\sin\omega} = \frac{R - \overline{jk'}}{\sin\alpha} \quad (18)$$

$$\alpha = \theta + \omega \quad (19)$$

$$\frac{\frac{1}{2}S_2}{\overline{jk'}} = \operatorname{tg}\omega \quad (20)$$

将(18)(19)(20)式联立求解可得:

$$\cot\omega = \frac{R - l_2 \cos\theta}{\frac{1}{2}S_2 + l_2 \sin\theta}$$

$$\omega = \operatorname{arctg} \left\{ \frac{\frac{1}{2}S_2 + l_2 \sin\theta}{R - l_2 \cos\theta} \right\} \quad (21)$$

下边只要求出 l_1 和 l_2 与已知参数的关系并分别代入(17)式和(21)式再一并代入(13)式就能得到可以计算的 $\Delta\theta_x$ 的表达式。

由图6 Δamk 可得:

$$\frac{l_1}{\sin\frac{1}{2}\Delta\theta_x} = \frac{R'}{\sin\gamma}$$

$$R' = R - \overline{a'f'} = R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}$$

$$\gamma = 180^\circ - (\theta + \frac{1}{2} \Delta\theta_1)$$

$$l_1 = (R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}) \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta\theta_1}{\sin(\theta + \frac{1}{2} \Delta\theta_1)} \quad (22)$$

由 $\Delta a_n k$ 可得:

$$\frac{l_2}{\sin \frac{1}{2} \Delta\theta_1} = \frac{R'}{\sin \phi}$$

$$\phi = \theta - \frac{1}{2} \Delta\theta_1$$

所以

$$l_2 = (R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}) \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta\theta_1}{\sin(\theta - \frac{1}{2} \Delta\theta_1)} \quad (23)$$

最终求得

$$\Delta\theta_x = \arctg \left\{ \frac{\frac{1}{2} S_2 + (R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}) \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta\theta_1 \cdot \sin \theta}{\sin(\theta + \frac{1}{2} \Delta\theta_1)}}{R + (R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}) \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta\theta_1 \cdot \cos \theta}{\sin(\theta + \frac{1}{2} \Delta\theta_1)}} \right\} +$$

$$+ \arctg \left\{ \frac{\frac{1}{2} S_2 + (R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}) \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta\theta_1 \cdot \sin \theta}{\sin(\theta - \frac{1}{2} \Delta\theta_1)}}{R - (R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}) \frac{\sin \frac{1}{2} \Delta\theta_1 \cdot \cos \theta}{\sin(\theta - \frac{1}{2} \Delta\theta_1)}} \right\} \quad (24)$$

(3) 摆动曲线宽度与分辨本领的关系

由图4所示的光路条件可以看出, 单独改变 δ 的大小不影响 $\Delta\lambda$ 的大小, 也就是说当 $S_1 = a_k$, $S_2 = b_k$ 不变时, 分辨本领与 δ 的大小无关, 也就是说当分光晶体不理想时, 我们可以根据分辨本领的要求按照临界条件缩小 S_1 和 S_2 而不考虑摆动曲线宽度的大小。这在实验上是有其一定用途的。至于 δ 改变对信噪比的影响则取决于嵌块大小对强度分布的影响和对消光效应的影响的主次。当嵌银块大小对强度分布的影响为主时信噪比下降, 当其对消光效应的影响为主时信噪比增强。

2. 入射狭缝 S_1 与分辨本领和信噪比的关系

当 $S_2 = b_k$, $\delta = \delta_k$ 保持不变而减小入射狭缝 S_1 ($S_1 < a_k$)时可以看出, 由 $A m_1$ 和 $A n_1$ 入射的X射线经嵌银块协调(无波长改变)所成的反射线 $n_1 n_1'$ 和 $m_1 m_1'$ 其宽度 $\Delta\theta_{x1} < \Delta\theta_x$, 由波长改变(无嵌银块协调)所形成的反射 $n_1 n_1''$ 和 $m_1 m_1''$ 其发散度 $\Delta\theta_1 < \Delta\theta$ (参看图7), 亦即 $\Delta\lambda_{x1} < \Delta\lambda_x$, 可见当 $S_1 < a_k$ 时, 分辨本领将随 S_1 的减小而增大, 而信噪比则随之降低。可以说明当 $S_1 > a_k$ 时, $\Delta\lambda_x$ 和 $\Delta\theta_x$ 均与 S_1 的增大无关。由图8可以看出, 当 $S_1 = a$ ($a < a_k$)时, λ 射到 u 处的 Au 线将有两种可能的反射, 即 $u u''$ 和 $u u'$, 前者为波长变化的反射(无嵌银块协调), 后者为嵌银块补偿的反射(无波长改变)。显然 $u u''$ 反射, 其反射角 $\theta_{u''}$ 必然小于 $n n''$ 的反射角 $\theta_{n''}$, 所以 $u u''$ 向右

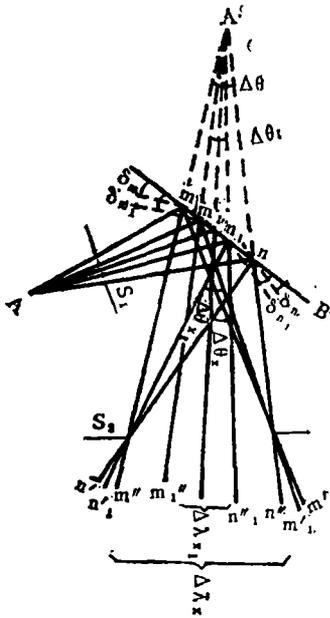


图7 当 $S_2 = b_k$, $\delta = \delta_k$, $S_1 < a_k$ 时, 分辨本领随 S_1 的减小而增大, 信噪比则随之降低的示意图。

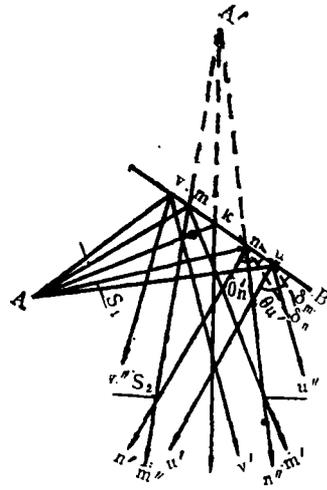


图8 当 $S_2 = b_k$, $\delta = \delta_k$, $S_1 > a_k$ 时, $\Delta\lambda_x$ 和 $\Delta\theta_x$ 与 uu'' 和 vv'' 无关, $\Delta\theta_x$ 与 uu' 和 vv' 无关的示意图

偏离于 nn'' 而无法进入接受狭缝 S_2 , 亦即 $\Delta\lambda_x$ 和 $\Delta\theta_x$ 与 uu'' 反射无关。同理可以说明 $\Delta\lambda_x$ 和 $\Delta\theta_x$ 与 vv'' 无关。 uu' 反射与 nn' 相比由于 $\delta_u = \delta_n = \frac{1}{2}\delta_k$, 前者的反射角 θ_u' 必然小于后者的反射角 θ_n' , 因此 uu' 必然向右偏离于 nn' 而不可能导致 $\Delta\theta_x$ 的增大。同理可以说明 vv' 亦不可能导致 $\Delta\theta_x$ 增大。余下的问题是要说明 uu' 反射会不会导致 $\Delta\lambda_x$ 的增大。为此只要将 uu' 的反射角 θ_u' 与 nn'' 的反射角 θ_n'' 加以比较即可判定。

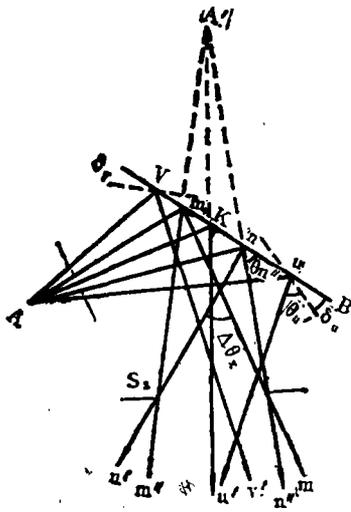


图9 说明 $S_2 = b_k$, $\delta = \delta_k$, $S_1 = a$ ($a > a_k$)时, $\Delta\lambda_x$ 与 uu' 反射无关。

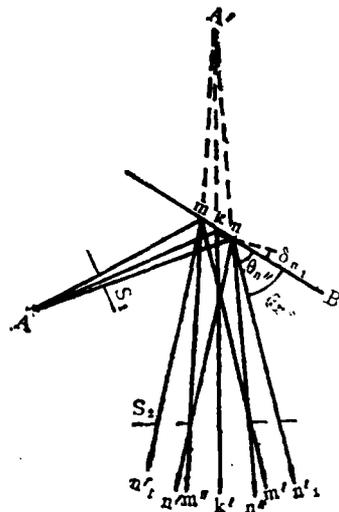


图10 在 $S_1 = a_k$, $\delta = \delta_k$ 时, $\Delta\lambda_x$ 随 S_2 改变而改变的示意图

由图9 ΔA_{un} 可得

$$\psi + (\theta_u' - \delta_u) + (180^\circ - \theta_u'') = 180^\circ$$

$$\text{即} \quad \psi - \delta_n = \theta_n'' - \theta_u' \quad (25)$$

由公式(25)式可以看出, 当 $\psi = \delta_n$ 时, $\theta_n'' = \theta_u'$, 此时说明 uu' 与 nn'' 重合 (nn'' 为 $\Delta\lambda$ 的短波限), 自然不会导致 $\Delta\lambda_x$ 的增大; 当 $\psi < \delta_n$ 时, 则 $\theta_u' > \theta_n''$, 此时说明 uu' 反射波长比 nn'' 为长, 即不可能增大 $\Delta\lambda_x$; 当 $\psi > \delta_n$ 时, $\theta_u' < \theta_n''$, 即 uu' 波长短于 nn'' 波长, 但是由于 $\theta_u < \theta_n''$, uu' 反射线显然向右偏离于 nn'' 而无法进入 S_2 狭缝, 亦即 $\Delta\lambda_x$ 与 uu' 无关。同理可以说明 $\Delta\lambda_x$ 与 vv' 无关。由此我们得到一个重要结论, 即在临界条件下当 $S_2 = b_k$, $\delta = \delta_k$, $S_1 > a_k$ 时不但分辨本领保持不变, 而且在 S_1 增大过程中当 $\psi \leq \delta_n$ 时其信噪比还有显著的增强 (由于 uu' 和 vv' 反射进入狭缝 S_2 的结果)。

综上所述, 只要我们根据测量需要的分辨本领确定诸参数的临界值 (至此可以了解 δ_k 引入导出和计算的必要性) 就可以保持其中两个参数不变, 增大 δ 或 S_1 使分辨本领不变并获得较大的信噪比, 而没有必要按 Lytle(1) 等人所提出的让 S_1 、 S_2 和 δ 基本相等的要求进行调节。

3. 接收狭缝 S_2 的影响

接收狭缝 S_2 与分辨本领的关系是十分敏感的, 当 $S_2 < b_k$ 时, $\Delta\lambda_x$ 随 S_2 的改变而改变, 当 $S_2 > b_k$ 时, $\Delta\lambda_x$ 亦随 S_2 的改变而改变。正如图10所示, 当 $S_2 > b_k$ 时, A_n 入射线由于在 n 处存在着与 δ_n 倾角相反的嵌银块倾斜 δ_n' 的补偿使其形成 nn_1' 反射, 不难看出 nn_1' 反射角 $\theta_n' = \theta_n'' - \delta_{n_1}$ 小于 nn'' 反射角 θ_n'' , 故 nn_1' 反射线波长短于 nn'' 反射线波长从而增大了 $\Delta\lambda_x$, 使得 EXAFS 测量的分辨本领下降。因此当根据分辨本领的要求一旦确定 b_k 之后, S_2 就必须等于 b_k 而不能随意加大。

4. a_k 、 b_k 和 δ_k 的具体计算

在 EXAFS 测量之前必须首先确定 a_k 、 b_k 和 δ_k , 具体步骤如下:

(1) 根据分辨本领的要求确定 a_k 和 b_k

假定我们需要的分辨本领为 1000, 则有:

$$\frac{\text{tg}\theta}{\Delta\theta} = 1000$$

如果以 C_u 试样为例, 则在距 K 吸收限为 30 eV 的测量波长相应的分光晶体反射角 θ 为 19.98° , 此时

$$\Delta\theta = \frac{\text{tg}19.98^\circ}{1000} = 0.0003636 (\text{弧度}) = 0.020834 (^\circ)$$

根据公式(7') $\Delta\theta_k = \Delta\theta = \frac{S_1 + S_1'}{r}$ (对非点光源而言) 可确定 S_1 (S_1' 由实验条件确定)

$$S_1 = a_k = \Delta\theta \cdot r - S_1'$$

将 $S_1' = 0.05 \text{ mm}$, $r = 159.5 \text{ mm}$ 代入上式可得

$$S_1 = a_k = 0.00799 \approx 0.08 (\text{mm})$$

由公式(8)

$$\Delta\theta_k = \Delta\theta = \frac{S_2}{2R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'}}$$

可确定 S_2

$$S_2 = b_k = \Delta\theta \cdot (2R - \frac{S_1' r}{S_1 + S_1'})$$

将 $S_1 = 0.00799 \text{ mm}$, $S_1' = 0.05 \text{ mm}$, $\Delta\theta = 0.0003636$ (弧度) $R = 250 \text{ mm}$ 代入上式可得

$$S_2 = b_k = 0.1318 \text{ mm}$$

(2) 计算 $\Delta\theta_x$

将仪器常数 r 、 R 和计算所得数据 θ 、 $\Delta\theta_1$ 、 S_1' 、 S_1 和 S_2 代入 (24) 式可得

$$\begin{aligned} \Delta\theta_x &= \varphi + \omega = 0.0197785^\circ + 0.0197956^\circ \\ &= 0.0395741^\circ \approx 0.04^\circ \end{aligned}$$

(3) 计算在 $S_1 = a_k$, $S_2 = b_k$ 条件下分光晶体摆动曲线的临界宽度 δ_k

由公式 (12) 可计算 δ_k , 可见平晶光条件下 δ_k 小于聚焦分光条件下的 δ_k (2)。

$$\delta_k = \frac{\Delta\theta_1 + \Delta\theta_x}{2} = \frac{0.0208^\circ + 0.0396}{2} = 0.0302^\circ$$

(4) 根据 a_k 、 b_k 和 δ_k 的数值及现实的实验条件确定合理的实验方案。

选用 Cu 试样, 在确定分辨本领为 1000 (EXAFS 测量下限要求) 的条件下经计算得 $a_k = 0.008 \text{ mm}$, $b_k = 0.132 \text{ mm}$, $\delta_k = 0.030^\circ$ 。考虑到 a_k 太小, 入射强度损失较大且不易制做, 所以实验方案拟将用保持 $b_k = 0.132 \text{ mm}$ 不变, 将分光晶体的摆动曲线宽度调至 $\delta = \delta_k = 0.03^\circ$, 而增大入射狭缝 S_1 的方案为宜。而 S_1 增大的最佳宽度 S_{1k} 可根据 $\psi = \delta_n = \frac{1}{2}\delta_k$, $2\psi = \delta_n + \delta_m = \delta_k$ 算出 (见图 9) 即:

$$\Delta\theta_{1k} = \Delta\theta_1 + \delta_k = \frac{S_1' + S_{1k}}{r} \quad (26)$$

$$S_{1k} = \Delta\theta_1 \cdot r - S_1' = \frac{\Delta\theta_1 + \delta_k}{r} - S_1' \quad (27)$$

式中 $\Delta\theta_{1k}$ —— 相应入射 (即出射) 狭缝最佳宽度 S_{1k} 的入射束发散度。将已知常数和计算值代入 (27) 式可得

$$S_{1k} = \frac{(0.0208 + 0.0302)}{57.29} \times 159.5 - 0.05 = 0.092 \text{ (mm)}$$

当 S_1 继续增大时 ($S_1 > S_{1k}$), 分辨本领保持不变, 但信噪比却不再增大。故继续增大 S_1 已无实际意义。如果所用分光晶体完整性欠佳, 无法满足 δ_k 的要求, 此时只能令 $b_k = 0.132 \text{ mm}$, 将 S_1 调至 $a_k = 0.008 \text{ mm}$, 从而放宽对摆动曲线宽度 δ 的苛刻要求。

5. 临界条件与待测试样的关系

临界条件 (即 a_k 、 b_k 和 δ_k 的数值) 显然还与待测试样有关。因为当分辨本领根据 EXAFS 要求选定后, 由于待测试样原子序数的不同 (此时吸收限 λ_k 亦不相同) 必然导致距吸收限 30 eV 处测量波长所要求的光晶体反射角 θ 的不同 (反射晶面不变)。由公式 (1)

$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \text{tg}\theta / \Delta\theta$ 可以看出, 当 $\frac{\text{tg}\theta}{\Delta\theta} = 1000$ 时, θ 的改变会导致 $\Delta\theta$ 的改变, 而 $\Delta\theta$ 的改变就导致 a_k 、 b_k 和 δ_k 的改变。例如当待测试样原子序数较大时, 由于它的吸收限 λ_k 较小 (即 λ_k 较短), 自然距 $\lambda_k 30 \text{ eV}$ 处起始测量波长就短, 在反射晶面不变时其分光晶体相应的反射角 θ 就小, 因此在保持分辨本领仍为 1000 时所允许的 $\Delta\theta$ 就小, 从而 a_k 、 b_k 和 δ_k 显然也就比较小。不言而喻, 当待测试样原子序数较小时, a_k 、 b_k 和 δ_k 显然可以较大, 从而放宽了对临界条件的要求并使得因波长变长信噪比下降的趋势得以补偿。

6. δ_k 随 θ 角变化的估算

最后(但最重要)应该特别指出,以上讨论均为 θ 角一定的前提下进行的,在此前提下所得结论能否适用于EXAFS测定(EXAFS测定是在改变 θ 的情况下完成的)应视实验参数是否随 θ 角的变化而变化及其变化程度。分析所得公式(6')和(7')可以看出, S_1 、 S_2 和 S_1' 均与 θ 角无关,但在(12)式 $\delta_k = \frac{\Delta\theta_x + \Delta\theta_y}{2}$ 中因 $\Delta\theta_x$ 是 θ 的函数(见24式)故 δ_k 亦为 θ 的函数,因此保持 δ_k 不变,增大 S_1 的条件似乎不能成立。所幸,计算表明,在EXAFS测量角范围(约为 $\theta \approx 2^\circ$)因 θ 角变化所导致的 $\Delta\theta_x$ 变化其最大值也仅仅显示在以度为单位的小数点5位以后,可见在EXAFS测量的全部角范围可以认为 δ_k 与 θ 角无关,亦即由 θ 角不变的假定下所导出的全部结论完全适用于EXAFS测定。

四、结 论

1. 当EXAFS的分辨本领(1000~2000范围内)一经确定,与此同时根据有关公式也就确定了由作者所导出的入射狭缝 S_1 (要考虑到 S_1' 的数值),接收狭缝 S_2 和摆动曲线宽度的临界值 a_k 、 b_k 和 δ_k ,此时 a_k 、 b_k 和 δ_k 与EXAFS分辨本领和信噪比的关联是有条件的、相互依存的。

2. 当 $S_1 = a_k$, $S_2 = b_k$ 时,分辨本领与摆动曲线宽度 δ 无关,而信噪比则取决于嵌银块大小对强度分布的影响和对消光效应的影响那个为主。

2. 当 $S_2 = b_k$, $\delta = \delta_k$ 时,增大入射狭缝 S_1 至最佳宽度 S_{1k} ,其分辨本领不变,可显著提高信噪比。 S_1 继续增大时,无实际意义。

4. 当临界条件一经确定, S_2 不可大于临界值 b_k 。而在聚焦分光条件下则无此限制。可以证明聚焦分光优于平晶分光(2)。

五、参考文献

- (1) F.W. Lytle, D.E. Sayers, E. A. Steen Phys. Rev. Bll. 4825(1975).
- (2) 刘建民、赵伯麟、陈训平, 聚焦分光条件下EXAFS分辨率和信噪比与实验 诸参数的关系 (待发表)。

A Study of the Relationship Between the Resolution Signal to Noise Ratio and the Experimental Data of EXAFS

Liu Jianmin, Znao Bailin, Chen
Xunping, Wu Ping

abstract

This paper describes in detail the relationship between the resolution, signal to noise ratio and the experimental data from EXAFS measurement. It has been presented the opinion of critical condition for experimental data and the method of a precise measurement. The relationship between resolution, signal to noise ratio and the critical experimental data have been discussed and the following conclusions have been introduced at the critical condition,

1. The resolution is independent on the rocking curve width of the monochromator crystal when the width of entrance slit and exit slit both equal to the critical data but the signal to noise ratio depends on which is more important to the mosaic structure size that is characterized by the rocking curve width of the monochromator crystal, the intensity distribution or the extinction effect.

2. The entrance slit width increases to the optimum that the resolution keeps a constant and the signal to noise ratio increase obviously when the width of exit slit and the rocking curve of monochromator crystal equal to the critical data. But the signal to noise ratio does not increase with the entrance slit width if the width is larger than the optimum.

It has been shown in the paper that the conclusion 1 is more suitable to that where the perfection of the monochromator crystal is not good enough, and the conclusion 2 is fit to perfect crystal.