



·先进同步辐射物理及技术·

低能区衍射限储存环同步辐射的应用浅析*

储旺盛, 张国斌, 孙 喆, 罗震林, 黄宁东, 张善才, 冯光耀, 刘啸嵩

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘 要: 在科学技术新需求的推动下, 同步辐射光源持续往前发展。目前, 同步辐射装置发展已历经三代, 正处于第四代同步辐射光源蓬勃发展阶段。基于衍射极限储存环的同步辐射装置是第四代同步辐射光源的典型代表之一。第四代同步辐射光源主要发展趋势是进一步减小电子束流发射度, 使光源具有极好的横向相干性, 以及产生圆截面辐射的能力。如果束流发射度降至光学衍射极限“辐射波长/ 4π ”, 其亮度比第三代同步辐射光源高 2 个数量级。这种同步辐射光源在性能上发生的质的飞跃, 将给同步辐射实验技术带来实质性的突破, 从而给前沿科学技术研究和现代产业发展带来全新的机遇。从国际同步辐射发展趋势入手, 首先介绍低能区衍射限储存环光源的特色和性能, 然后介绍其带来的同步辐射实验技术的进步, 并浅析低能区衍射限储存环光源在材料科学、能源科学、生命科学和环境科学上的应用, 以及其带来的产业机遇。最后, 总结和展望了低能区衍射限储存环光源带来的技术突破和潜在的应用前景。

关键词: 第四代同步辐射; 低能区衍射极限储存环; X 射线实验技术; 科学研究; 产业机遇

中图分类号: O434

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202234.220122

Brief introduction of low-energy diffraction limited storage-ring-based synchrotron radiation and its applications

Chu Wangsheng, Zhang Guobin, Sun Zhe, Luo Zhenlin, Huang Ningdong,
Zhang Shancai, Feng Guangyao, Liu Xiaosong

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Driven by the demand of science and technology, synchrotron radiation (SR) facilities continue to develop. At present, the development of SR has gone through three generations, and is in the vigorous development stage of the fourth generation (4th). SR based on diffraction-limited storage ring is one of the typical representative of the 4th synchrotron light sources. The mainstream of the 4th SR is to further reduce the electron beam emittance, so that the light source from the 4th SR exhibits excellent transversal coherence and is able to produce circular cross-section radiation. If the beam emittance drops to the optical diffraction limited “radiation wavelength/ 4π ”, its brightness enhances to 2-3 orders of magnitude higher than that of the third generation SR light source. The qualitative leap in the performance of this SR light source will bring a substantive breakthrough to the SR-based experimental techniques, and bring new opportunities to the cutting-edge scientific and technological research, as well as the development of modern industry. Starting with the development trend of worldwide SR facilities, this review first introduces the characteristics and performance of low-energy diffraction limited storage ring (DLSR) light source, then introduces the progress of experimental techniques brought by DLSR, and illustrates the application of low-energy DLSR light source in material science, energy science, life science and environmental science, as well as its industrial opportunities. Finally, the technical breakthrough and potential application prospect of low energy DLSR light source are summarized and prospected.

Key words: fourth generation synchrotron radiation, low-energy diffraction limited storage ring, X-ray experimental techniques, scientific research, industrial opportunities

* 收稿日期: 2022-04-25; 修订日期: 2022-07-13

基金项目: 合肥先进光源预研项目

联系方式: 储旺盛, chuws@ustc.edu.cn。

通信作者: 刘啸嵩, xsliu19@ustc.edu.cn;

冯光耀, fenggy@ustc.edu.cn。

同步辐射,是以接近光速运动的电子(或正电子)在磁场作用下发生偏转时,沿偏转轨道切线方向发出的一种电磁辐射^[1-2]。1947年,在美国通用电气公司实验室的电子同步加速器上首次观测到同步辐射现象^[3],经过70多年的发展,同步辐射装置的性能获得极大发展,提供了诸如衍射/散射、谱学、成像和显微等多样的先进实验方法,为物理、化学、材料科学、生命科学、信息科学、能源环境、先进制造、考古、医药学、地质学等众多学科领域的前沿领域发展、重大理论突破、重要技术实现提供了强有力支撑^[4-6]。

在新的科学技术需求不断推动下,同步辐射光源也是在不断的往前发展。一般认为,同步辐射装置发展至今,已经经历了四代:

第一代同步辐射光源,其电子储存环是专为高能物理粒子对撞实验研究而设计的,只是尽量利用从粒子加速器上“寄生”的同步辐射光,故又被称为“兼用光源”。发射度一般比较大($\sim 1000 \text{ nm}\cdot\text{rad}$ 量级),且亮度较低。

第二代同步辐射光源,其电子储存环是专为同步辐射而设计的,主要使用偏转磁铁引出同步辐射光,是专用同步辐射光源。相对于第一代同步辐射,发射度有所降低($40\sim 150 \text{ nm}\cdot\text{rad}$),亮度也有所提高。

第三代同步辐射光源是在储存环上大量使用插入件,通过优化设计使电子束发射度相比第二代光源大大降低,同时光源亮度大大提高(一般电子束发射度可降低至 $10 \text{ nm}\cdot\text{rad}$ 以下,光源亮度比第二代光源提高 1000 倍以上),并且从波荡器等插入件可引出高亮度、部分相干的准单色光。

第四代同步辐射光源目前正处于研制和建设的迅速发展阶段。其主要发展趋势是进一步减小电子束流发射度(电子束发射度低至 $0.1 \text{ nm}\cdot\text{rad}$ 或以下),使光源具有更好的横向相干性,以及产生圆截面辐射的能力。如果束流发射度降至光学衍射极限“辐射波长/ 4π ”,其亮度比第三代同步辐射光源高 2~3 个数量级以上,不仅仅是在第三代光源基础上的性能拓展,而且在性能上实现了质的飞跃^[7]。

同步辐射光源的光谱分布与光源的电子能量紧密相关,不同电子能量的光源具有不同的优势光子能量范围,分别在不同的学科领域发挥重要的作用,解决不同的科学问题。低能区的衍射极限同步辐射光源,能量优化在软 X 射线波段,主要针对材料中电子行为及其相互关联进行探测;在亮度、相干性、能量和时空分辨等方面具有明显的优势,在该光源上建成的在空间、时间、能量等维度具有更高精度和灵敏度的新实验方法,将把现代物质科学研究向“海量的、复杂的非晶态和非均匀体系在非平衡态或真实反应条件下的动态变化过程”推进^[8-10]。在第四代同步辐射光源上发展起来的光电离、散射、吸收、成像的多种实验技术,将瞄准变革性量子材料、磁性自旋存储器件、集成电路芯片无损检测、能源存储转换的关键材料与反应机理、燃烧与催化机理、航空航天关键轻元素材料、重大疾病机理、石油开采、战略稀缺资源的赋存形式等众多领域的前沿基础研究、国民经济主要产业应用和国家战略需求领域急需解决的重大科学问题,为这些领域取得重大突破提供关键性的技术手段。

本文从国际同步辐射发展趋势入手,介绍低能区衍射限储存环光源的特色和性能,及其带来的同步辐射实验技术的进步,浅析并展望低能区衍射限储存环光源带来的技术突破和潜在的应用前景。

1 低能区衍射限储存环光源特色

1.1 低能区衍射限储存环光源性能

低能区衍射限储存环光源的先进性能主要体现在以下两个方面^[7]: (1) 在中心能区 $1\sim 2 \text{ keV}$ 将获得超高平均亮度,约 $10^{21} \text{ phs}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{mrad}^{-2}\cdot(0.1\%\text{bw})^{-1}$; (2) 较好的空间相干性,光子能量 1.0 keV 以下可获得约 30% 的空间相干。

光源亮度主要由以下因素决定: (1) 光子通量。光子通量与束流强度、插入元件周期数目成正比。提高束流强度和缩短插入元件周期长度(在固定插入元件总长度限制条件下)是提高光子通量的有效措施。(2) 束流发射度。束流发射度及电子束在波荡器中的 β 函数决定着电子束团的横向尺寸及发散角。降低束流发射度可以有效提高光源亮度,同时还需控制电子束在波荡器中的 β 函数, $\beta = L_u/2\pi$ 对于光源亮度为最佳。

空间相干性描述垂直于光束传播方向的波面上各点之间的相位关系。在同步辐射光源中,一般用相干光子通量比例来表征辐射光的空间相干程度,即

$$\frac{N_{\text{coh}}}{N_{\text{ph}}} = \frac{\lambda^2}{16\pi^2\sigma_{\text{tx}}\sigma_{\text{tx}}\sigma_{\text{ty}}\sigma_{\text{ty}}} \quad (1)$$

式中: N_{coh} 是相干光子通量; N_{ph} 为全部光子通量; λ 为辐射波长。

式(1)右边分母表达束流与辐射光在水平及垂直方向的卷积尺寸及发散角(与发射度直接相关),可写为

$$\sigma_{\text{tx}} = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_r^2}, \quad \sigma_{\text{ty}} = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_r^2} \quad (2)$$

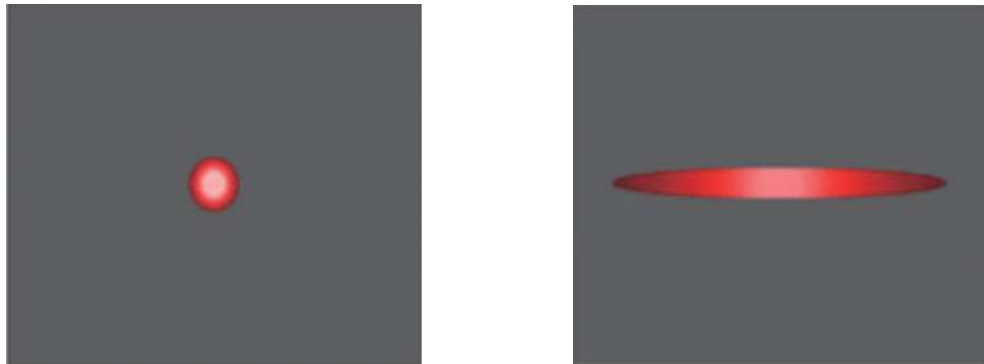
$$\sigma_{\text{tx}} = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_r^2}, \quad \sigma_{\text{ty}} = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_r^2} \quad (3)$$

式中： σ_x 和 σ_y (σ_y 和 σ_y)分别是波荡器中电子束水平(垂直)方向的均方根尺寸和发散角； $\sigma_r = \sqrt{2\lambda L_u}/4\pi$ 和 $\sigma_r = \sqrt{2\lambda L_u}$ 分别是单电子波荡器辐射的光斑尺寸和发散角； L_u 和 λ 分别是波荡器的长度和辐射波长。

可以看出,相干光子通量比例取决于两个因素——束流发射度和横向耦合因子,其中发射度起着决定性作用。随着束流发射度降低,辐射光中相干光子的比例逐渐增加,当发射度趋向于零极限时,辐射中全部光子都是相干的,即空间全相干。相干光子通量比例不仅与束流的发射度有关,而且和所关联的辐射波长有关。固定发射度下,波长越长,相干光子通量比例越高;也就是说,所关联的辐射波长越短,提高相干光子通量比例对于束流发射度的要求越高。人们通常应用衍射极限束流发射度(Diffraction Limited Beam Emittance)的概念来简单描述光源的空间相干性

$$\varepsilon_{x,y} \leq \frac{\lambda}{4\pi} \quad (4)$$

当束流发射度($\varepsilon_{x,y}$)达到衍射极限束流发射度时,意味着同步辐射光具有高度的空间相干性,称之为衍射极限同步辐射光源(Diffraction Limited Synchrotron Radiation Light Source),其可近似看作点光源,图1示意对比了三代光源与衍射极限光源的光斑。降低束流发射度是增强光源空间相干性的主要措施,这与提高光源亮度具有同样的需求,其实现与相同的技术相关。



(a) light spot cross section radiated from 3rd storages

(b) light spot cross section radiated from 4th storages

Fig. 1 Comparison of light spot cross section between 3rd generation storage rings and 4th generation diffraction-limited storage rings

图1 三代储存环光斑横截面与四代衍射限储存环光斑横截面的比较

1.2 低能区衍射限储存环光源带来的实验技术进步

1.2.1 提供分子敏感的 nm 空间、ns 时间分辨检测技术

X 射线散射是研究物质微观结构的有力工具,传统的散射与衍射使用的硬 X 射线能量约为 10 keV,甚至更高,其波长约为 0.1 nm;这些 X 射线穿透力较强,同时因为波长很短而具有原子级的空间分辨率。通过与原子核周围的电子云相互作用,硬 X 射线散射能给出电子密度的空间分布。在多数情况下,硬 X 射线散射的衬度来自于材料内电子密度的差异,对原子周围的化学环境并不敏感;而且硬 X 射线的散射截面较小,元素分辨能力较差,给表征电子数较少的轻元素比如碳、氮、氧等原子带来困难。散射/衍射实际上也可以由较低能量的 X 射线完成,与硬 X 射线相比,能量低于 5 keV 的软、韧 X 射线不仅具有较大的散射截面和更好的极化可调;而且利用 X 射线的共振吸收效应增强和调制散射衬度,可以获得常规硬 X 射线散射所不具有的对元素及化学环境的辨识能力^[11-12]。

低能区衍射极限同步辐射光源,可以在软、韧 X 射线波段提供亮度强、相干度高的光子束,适合发展与软、韧 X 射线有关的散射实验方法,例如共振 X 射线散射(Resonant X-ray Scattering, REXS)^[11-12]和 X 射线光子关联谱(X-ray Photon Correlation Spectroscopy, XPCS)^[13-14]。软 X 射线适于探测微米尺度上的局部和有序结构特征,韧 X 射线兼具较大的散射截面和较好的空间分辨率。

XPCS 是基于 X 射线的光子关联谱,通过测量 X 射线通过无序分布的散射体在远场形成的散射光斑强度涨落,来研究凝聚体系的动力学过程。XPCS 不仅能检测跨空间尺度上的动力学信息,还能同时获取体系微观和介观尺度的结构信息(图2),具有其他动力学检测手段无法比拟的优势。XPCS 及其衍生技术能提供合金^[15]、复合碳

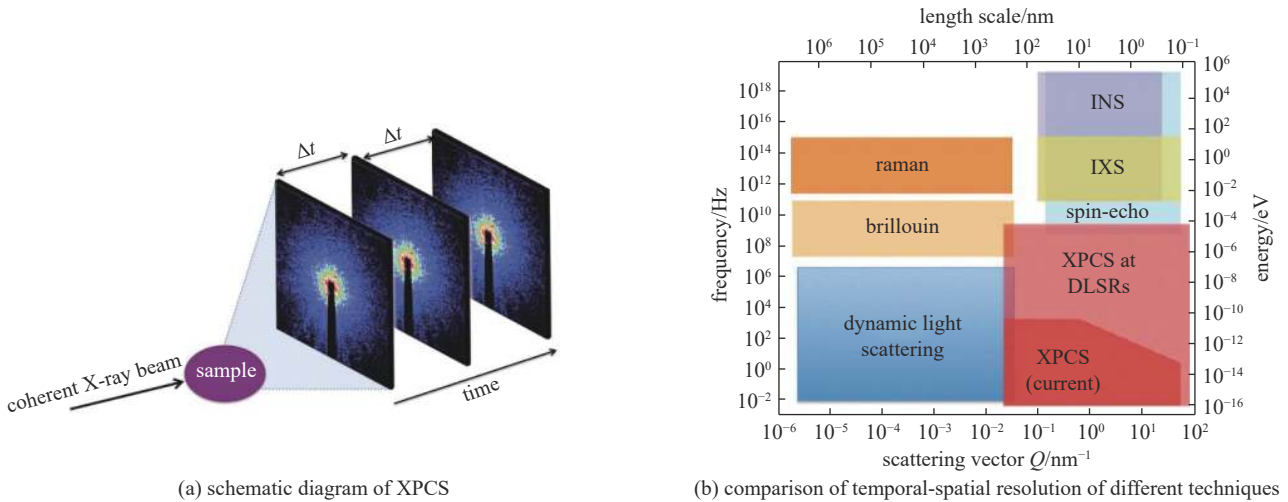


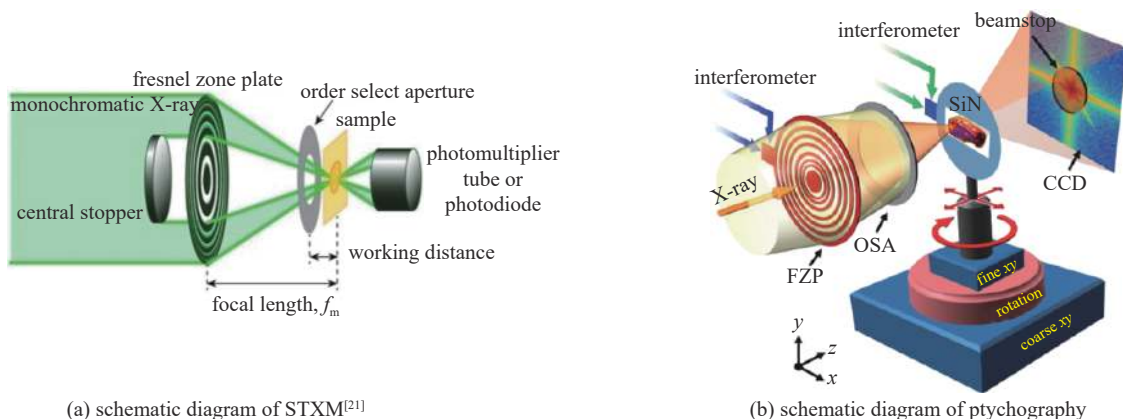
Fig. 2 Schematic diagram of XPCS and its temporal-spatial resolution compared with other techniques^[13]

图 2 XPCS 实验示意图及与其他技术的时空分辨能力比较^[13]

材料^[16]和量子材料^[17-18]等复杂体系中的结构与动力学信息。相干散射实验手段极度依赖相干通量，三代光源产生的相干光占比不到 1/1000，因此 XPCS 在三代光源上的研究对象受到限制，且时间分辨率只能达到 ms。与三代光源相比，在第四代同步辐射光源上开展相干散射实验的时间分辨至少能提高一万倍，达到 μs 甚至 ns 量级，同时满足多种材料体系对元素分辨和时间分辨的需求。综合以上时间分辨、空间分辨和深度分辨的优势，低能区衍射限储存环光源上发展的软、韧 X 射线散射技术将允许对复杂动力学体系及非热力学平衡科学问题在较大的空间尺度 ($\text{nm} \sim \mu\text{m}$) 和较宽的时间尺度 ($\text{ns} \sim \text{h}$) 展开更系统的研究。

光源品质上的提升还使得 X 射线谱学显微技术，例如扫描透射 X 射线显微技术 (Scanning Transmission X-ray Microscopy: STXM)^[19] 和叠层相干衍射成像技术 (Ptychography)^[20] 在第四代同步光源上的性能大幅提升，实验能力也得到大幅度加强。

扫描透射 X 射线显微术是三代同步辐射光源上常用的一种同步辐射显微成像技术，如图 3(a) 所示^[21]，该技术的原理是采用 X 射线聚焦元件将入射 X 射线聚焦成纳米光斑，然后通过这个探针光斑来扫描测量样品上不同位置点的成分结构等信息。这种技术的空间分辨率由聚焦后光斑的尺寸决定。在软 X 射线波段，目前主要采用的聚焦光学元件是非涅尔波带片，其空间分辨率由非涅尔波带片最外环宽度决定，通常在 25 nm 左右，最好约 10 nm^[22]。另外一方面，STXM 的综合实验效率取决于聚焦后光斑的光子密度，即同时考虑光斑大小和光子通量因素，该效率理论上正比于同步辐射光的亮度，当然实际效率还受采集/空隙时间比、探测器响应速度等因素的影响。同步辐射光源从三代升级到第四代衍射极限光源，STXM 技术的空间分辨能力提升不大，但是由于亮度提升了 2 个量级，STXM 进行微区分析的综合实验效率会有大幅的提升。STXM 是用纳米光斑去扫描样品，因而具有各种光进光出或光进电子出的微区分析模式和能力。



(a) schematic diagram of STXM^[21]

(b) schematic diagram of ptychography

Fig. 3 Schematic diagram of STXM and ptychography

图 3 扫描透射 X 射线显微术和叠层相干衍射成像技术示意图

四代同步辐射光的高相干性特别适合发展新型的 X 射线相干衍射成像技术,这主要包括 Ptychography,如图 3(b)所示,以及平面波相干衍射成像技术(相干衍射成像: Coherent Diffraction Imaging: CDI),而前者在同步辐射上是主流技术^[23]。

平面波 CDI 技术的原理是用平行的相干光斑来照射样品,通过二维探测器采集衍射花样,这些衍射花样中包含了物体中不同散射点间的相对位置信息。衍射是样品电子密度的傅里叶变换,理论上有了衍射花样就可以通过傅里叶逆变换得到样品的电子密度信息。相干衍射成像不仅能得到密度衬度,还可以得到相位衬度,这对轻质材料成像而言非常重要。运用平面波 CDI 技术时因为需要全相干光,因此对样品的横向尺寸有限制,即不能大于横向相干长度,因而主要研究对象是 μm 内的颗粒成像;而且平面波 CDI 的相位恢复算法相对而言较难,这些限制了该技术在同步辐射上的应用。由于平面波 CDI 曝光一次就能成一个二维截面像,所以做三维成像也相对更快、更容易。

Ptychography 也称为扫描 CDI,可以看作是 STXM 技术与 CDI 技术的结合。这种技术用波带片聚焦后的相干光斑来扫描样品,通过二维探测器采集衍射信号,通过扫描光斑得到样品不同部分的信号,扫描点之间通过空间部分重叠来得到关联信息,最后通过迭代算法从这些衍射花样中反解出样品实空间的电子密度分布信息^[24]。首先,该技术保持了 CDI 的高空间分辨率,但对样品的横向尺寸没有限制,因此视场大了很多;其次,该技术的相位恢复算法更加成熟,具有较快的收敛速度和更好的成像质量;最后,该技术通常使用波带片聚光,对入射光的品质要求没有 CDI 那么严苛。

四代衍射极限同步辐射光源将充分展示 Ptychography 技术的优势。相干衍射成像技术的空间分辨率不受光学元件的限制,由波长决定的理论分辨率可以达到 nm 量级。然而在三代光源上,受入射相干光子通量较低的限制,达到的分辨率最好约 5 nm,离理论极限差很远。而在四代光源上,辐射中的相干光子的比例大幅提升 2 个量级,这就使得在相同时间内获取的相干衍射花样能够解析出更高空间分辨率的物像,逼近理论极限;或者在相同空间分辨率要求下的表征速度可以提升 2 个量级。

1.2.2 提供电子敏感的 nm 空间、ns 时间分辨检测技术

在第三代同步辐射光源上,已经发展了丰富多彩的 X 射线谱学探测工具,在分子、原子、电子尺度上研究诸多材料和生命相关体系中的前沿科学问题^[4-5]。其中,软 X 射线及其以下波段的谱学技术,包括 X 射线吸收谱学(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)、X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)、X 射线磁圆二色技术(X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD)、角分辨光电子能谱(Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy: ARPES)和共振非弹性 X 射线散射(Resonant Inelastic X-ray Scattering: RIXS)等。综合利用这些谱学技术,可以全面描绘材料的电子结构^[25];由于受激出射的 X 射线光子和光电子自由程的不同,采用不同的探测模式,可以将材料的表面相和体相分开研究(图 4)。然而,由于第三代同步辐射装置辐射的 X 射线光斑尺寸较大,从几十 μm 到几百 μm ,因此 X 射线谱学采集的信息是体系的统计平均信息。这种系综平均信息对于研究块材材料或者均质催化剂背后的物理化学机制是没有问题的。但是对于许多相分离凝聚态物理材料、磁畴较小的磁学材料和异质催化剂,这种系综平均信息就不能真实反映材料或体系背后的物理化学机制。为了获取异质材料中真实的电子和原子结构信息,通常利用 X 射线聚焦元件,例如 KB 镜和波带片,将出射的 X 射线光束聚焦到样品上。现在的 X 射线聚焦元件,结合 X 射线光阑(一般为小孔),可以将 X 光斑聚焦到几十 nm,但是牺牲了 X 射线投射到样品上的通量。2017 年,ALS-U 发展报告就指出:在现在的 ALS 装置上,为了获得波前光滑的软 X 射线超小光斑,损失了近 99% 的通量^[26]。X 射线光束通量的损失严重制约着 X 射线谱学在研究异质材料上的能力,主要体现在以下几个方面:(1)目前纳米 X 射线谱学数据信噪比不高,影响了所研究材料或体系背后精细的物理化学信息提取;(2)限制了研究体系中所测量元素(或关键研究要素)的检测限,难以进一步降低,使得目前的纳米 X 射线谱学技术大部分局限在模型体系的研究上,不易触及许多复杂的、真实的研究体系;(3)制约纳米 X 射线谱学的探测效率,这既不利于纳米 X 射线谱学的广泛使用,也不利于纳米 X 射线谱学在原位测量上的使用。

例如,在第三代同步辐射光源上,ARPES 实验站可以利用的光斑大小一般为 20~50 μm ,这实际上也是该实验系统的空间分辨率。这样尺寸的光斑远大于目标样品,使得目标区域外的很多材料也会贡献大量的光电子,从而掩盖本征的量子材料的电子结构。虽然已经有少数第三代光源建设了 nano-ARPES 实验站^[27-28],利用波带片聚焦以获得更小的光斑,但是光通量的损失和实验操作难度的提升严重制约了该实验方法的数据采集效率。

第四代同步辐射装置出射的光束发射度极低,经过光束线系统的传输和简单聚焦,可以在样品处获得微米光

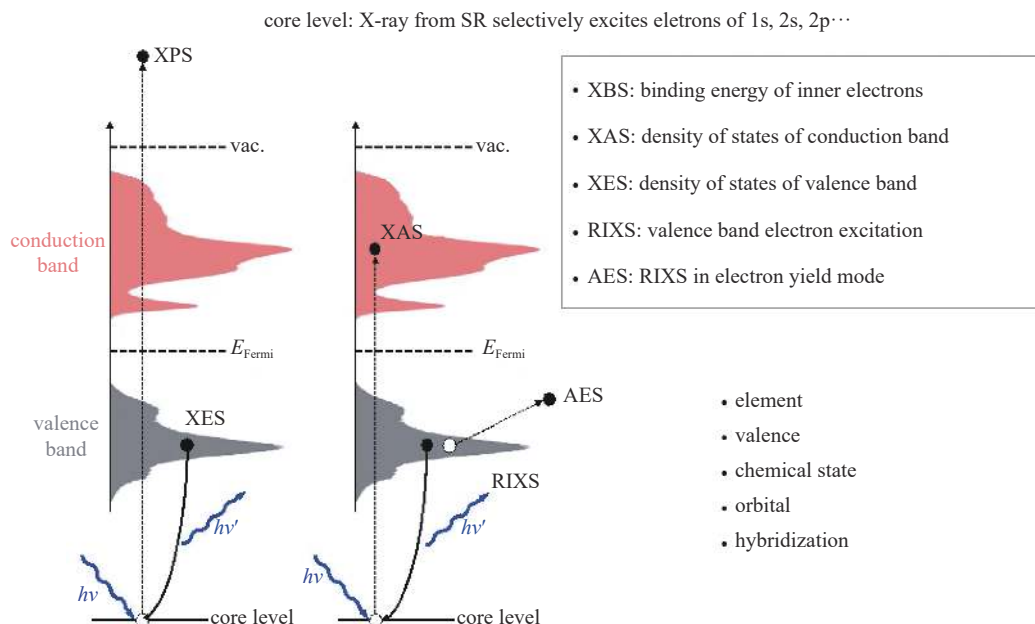


Fig. 4 Sketch of principle of various X-ray spectroscopic techniques based on synchrotron radiation^[25]

图 4 基于同步辐射光源的各类 X 射线谱学技术简易原理图^[25]

斑。这意味着将 ARPES 的空间分辨率提高 2 个量级,从而解决第三代光源的实验系统所遇到的光斑尺寸与目标样品尺寸不匹配的问题。这种小光斑也利用光束的进一步聚焦,结合现有的第三代同步辐射光源上发展起来的聚焦技术,可以将第四代同步辐射光源上的光束聚焦到 nm 尺度,但还能够保留测量所需的光子通量。这种亮度极高的、nm 尺度的小光斑可以用于研究复杂量子功能材料中存在的 nm 尺度的电子相分离,探测电子结构随空间位置的变化,并有助于阐释为什么这种电子相分离会导致宏观的奇异的物理行为。它还可以对单一的纳米棒、纳米带或纳米团簇等纳米级材料进行精确测量;能够研究界面电子态、纳米器件、多晶材料等诸多常规 ARPES 实验设备无法表征的系统。这使得同步辐射 X 射线谱学表征真正、大步迈向“纳米探针”时代,揭示复杂异质体系背后本征的物理化学信息。

X 射线谱学通过其与物质的相互作用来研究物质的内部微观几何结构和物质所呈现的电子结构。在 X 射线波段,这种相互作用主要就是通常所说的光电效应。除了探测穿透样品的 X 射线在其传播方向的强度衰减之外,还可以探测被 X 射线激发导致的光电效应而引起的次级弛豫效应(俄歇和荧光)来研究这种相互作用。与高能同步辐射装置上的硬 X 射线谱学不同,由于软 X 射线的穿透深度有限,软 X 射线谱学一般通过探测 X 射线激发所产生的光电子或者光电效应的次级弛豫效应来探测 X 射线与物质相互作用所携带的信号。这就导致在探测方式上,软 X 射线谱学可以分为两大类:(1)探测 X 射线激发物质导致的电子出射强度,即光子进-电子出,这类谱学有 XPS、PES 和 ARPES 等;(2)探测 X 射线激发物质导致的荧光产额,即光进-光出谱学,主要有 XES 和 RIXS 等。

在硬 X 射线波段,由于高能 X 射线光子的穿透性强和其所测量的重元素的荧光产额高,光子进-光子出模式的谱学发展日臻完善,在探测凝聚物质、能源和催化等材料中发挥了强大功能,成为现代材料研究中不可或缺的一项手段。碳、氮和氧等轻元素 K 边激发和金属元素 L 边激发所对应的软 X 射线谱学由于其荧光产额小,叠加软 X 射线的弱穿透性,导致光子进-光子出模式的软 X 射线谱学在第三代同步辐射装置发展相对较慢。

而软 X 射线谱学由于其极高的元素和化学等敏感特性,是研究材料化学成键、费米能级附近电子结构、表面化学敏感信息的强大工具。在诸多软 X 射线谱学中,共振非弹性散射可测量高阶二次电子激发,分辨率更高,可用于材料中涉及其物理化学性能的 d-d 激发和电荷转移等过程的研究。目前在软 X 射线谱学技术应用上,都采用电子产额探测模式,导致基于光子进-光子出软 X 射线谱学,特别是 RIXS 技术^[29-31]还在发展之中,在实际材料中的应用还不够广泛和深入。

第四代同步辐射的高亮度对于“光子饥渴”的 RIXS 谱学极为重要。作为精细电子结构探测工具,RIXS 追求能量分辨能力。RIXS 谱学的整体能量分辨能力既跟激发 X 射线的能量分辨相关,也跟 RIXS 谱仪的分辨本领相关。在第三代同步辐射光源上,通过狭缝来调节较大、不规则的 X 射线光斑,以提高 X 射线的能量分辨率。这降低了入射到样品上的 X 射线通量,使得 RIXS 谱学的信噪比变差,带来 RIXS 探测效率的降低和元素检测限的升高。因

此,同步辐射光束的通量和能量分辨率之间的“跷跷板”矛盾制约着 RIXS 的应用。特别是在能源和催化研究中,需要探测研究的关键元素往往含量不高。为了分辨同一个关键元素在不同化学环境中的电子结构,RIXS 既需要一定程度的高能量分辨能力,更对 X 射线的通量提出了高要求。

衍射限储存环辐射出来的圆截面小光斑,带来软 X 射线波段的高亮度(高出第三代同步辐射光源约两个量级),使得“光子饥渴”的 RIXS 技术在能源和催化研究领域得以广泛应用的同时,还可以极大提高其他软 X 射线光子进-光子出谱学的测量效率,降低待测元素的检测限。这种小光斑、高亮度特性结合同步辐射自身 ps 级的时间结构特点,可以发展一系列时间分辨实验技术。

1.2.3 提供自旋敏感的纳米空间、纳秒时间分辨检测技术

在第三代同步辐射光源上发展了各种自旋探测工具,例如 XMCD 及磁圆二色技术(X-ray Magnetic Circular Dichroism: XMCD)、光发射电子显微(Photoemission Electron Microscopy: PEEM)、自旋分辨的 ARPES 技术等^[32-34]。XMCD 是基于磁性材料对左旋和右旋圆偏振 X 射线吸收的不同而产生的二色性现象。铁磁材料或处在磁场中的其他磁性材料存在一个宏观的磁化,意味着在费米面附近自旋向上和向下的未占据电子态密度不同,由于跃迁选择定则的限制对左旋和右旋圆偏振 X 射线的吸收系数不相等,从而产生 X 射线吸收磁圆二色现象,如图 5(a)所示。利用磁圆二色方法研究磁性材料有许多其他方法无法代替的优势。首先,利用 XMCD 方法能定量区分自旋磁矩(M_{spin})和轨道磁矩(M_{orbit}),有助于理解磁各向异性等磁学性质的物理起源。其次, XMCD 技术测量灵敏度能够达到 $1 \times 10^{-6} \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ (远高于普通的超导量子干涉仪的灵敏度),利于开展弱磁性研究。再者,利用同步辐射光能量连续可调的特点, XMCD 方法可以对复杂自旋电子材料中特定元素的轨道磁矩和自旋磁矩进行定量研究,进而可以明确不同元素对自旋电子材料宏观磁性的贡献,为深入了解自旋电子材料的宏观物性提供物理基础。XMLD 是利用线偏振 X 射线来研究磁性材料的二色性。反铁磁材料的电子自旋方向是沿着某个方向反平行排列的,虽然在不受外场作用时净磁矩为零,但入射 X 射线的线偏振方向和自旋平行或垂直时,磁性元素吸收边附近的吸收谱是不相同的,如图 5(b)所示。对反铁磁材料磁性结构研究, XMLD 技术有着无可替代的作用。传统实验方法,例如中子衍射等,通常只能分析体材料的信息,而对目前普遍的薄膜型自旋电子器件,只有 XMLD 技术能够直接研究反铁磁薄膜中的自旋结构。对于铁磁/反铁磁材料组成的交换偏置结构,如果同时利用 XMCD 和 XMLD 技术分

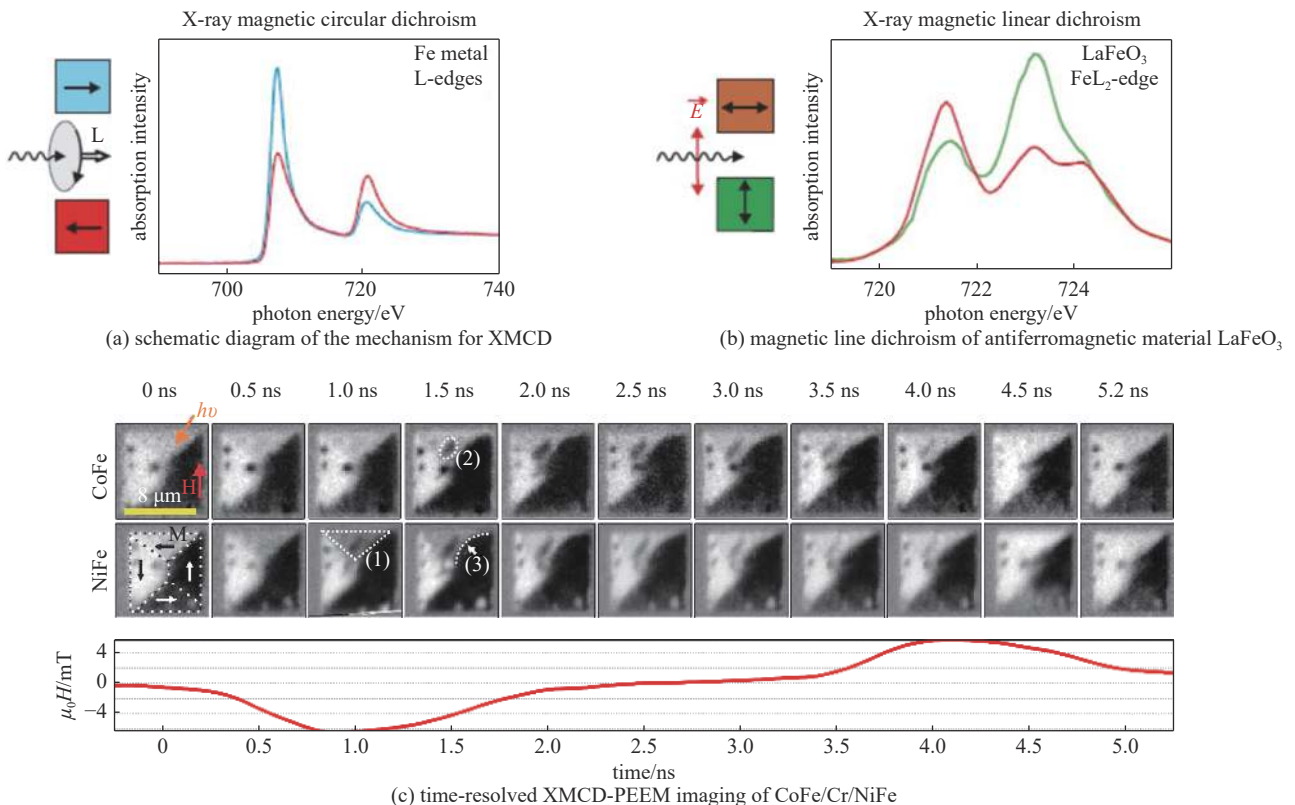


Fig. 5 Sketch of principle of various X-ray spectroscopic techniques based on synchrotron radiation^[32]

图 5 基于同步辐射光源的各类 X 射线谱学技术简易原理图^[32]

别测量铁磁材料和反铁磁材料,就可以直接研究铁磁/反铁磁异质结中的交换耦合及在界面处自旋的排列。尤其是近年来,反铁磁材料由于其没有铁磁残余场、对磁场扰动不敏感和本征频率高等诸多优势,在超高密度信息存储和 THz 等领域有广阔的应用前景。实现反铁磁磁矩的有效操控和电学探测成为实现反铁磁存储技术信息写入与读出的关键。而 XMLD 的技术特点为解决这类关键科学问题带来了曙光。

PEEM 是一种对表面结构、电子态、磁畴分布、化学反应等表面物理化学性质进行原位、动态研究的表面成像技术,在化学、物理、材料等研究领域有着重要的应用^[35-37]。其工作原理是以真空紫外光或 X 射线来激发固体表面原子中的电子,采用电子光学系统来进行放大和成像。PEEM 拥有 nm 级别的空间分辨率,可对特定的微尺度区域进行实空间成像、能量堆栈成像、圆/线二色衬度成像、衍射和光电子能谱的综合分析,从而获得极高分辨率的表面形貌、化学成分和磁性信息。基于同步辐射发展的 PEEM 技术给自旋电子材料的表面分析带来了新机遇。利用高分辨 PEEM 技术可以实现对自旋电子材料的表面电子态和磁性特征进行成像并同时做微区谱学分析,能够在准原位条件下在 nm 空间尺度的视角下观察其表面动力学过程。图 5(c)展示了 CoFe/Cr/NiFe 的时间分辨 XMCD-PEEM 成像谱图^[32]。

自旋电子原型器件的界面磁性、二维单层材料的磁性和自旋霍尔效应以及 Rashba 效应诱导的相关磁性通常都很弱^[38-40]。由于信噪比的原因,利用三代光源的 XMCD、XMLD 和 PEEM 技术很难获得实际可用的信号。尤其是相对于铁磁性材料的 XMCD 信号而言,反铁磁材料产生的 XMLD 信号强度更是降低了 1 个量级,阻碍了人们对反铁磁自旋电子材料的深入研究。衍射限储存环光源的高亮度和光斑高稳定性特点,综合利用夹角双波荡器的束线设计、斩波及锁相放大技术,信号探测能力可提高 2 个量级,能够实现弱磁性材料的 XMCD、XMLD、PEEM 和 STXM 的有效测量。

自旋流的产生、传播和耗散等物理问题直接决定了自旋电子器件的功效作用^[41-44]。与此同时,自旋流与自旋积累、自旋霍尔效应及 Rashba 效应等新物理效应密切相关^[45]。时间分辨的 TR-XAS 和 TR-XMCD 作为一种独特的时间实验技术,将在自旋流的产生、传播和耗散等物理问题的研究中起到不可替代的作用。基于同步辐射光源的脉冲间隔为几 ns 和脉冲宽度为几十 ps 的时间结构特点,结合倍频技术可以开展频率为 10 GHz 的动力学研究。通过脉冲 X 射线与微波激发信号的相位同步与调制,可以获得极高的相位分辨(即时间分辨能力),最高可达几个 ps。

在自旋电子材料的研究过程中,其涉及到的空间尺寸通常是从百 μm 至几个 nm。例如,原型器件的尺寸通常是 20~30 μm 至百 nm(PN 结、自旋场效应管、自旋轨道矩磁随机存储器等原型器件)。自旋电子材料的不匀质区域和斯明格子的大小也是分布在几个 nm 到上百 μm 的范围内。面对这样的宽尺度空间分辨要求,高性能的同步辐射光源可以综合利用 KB 镜、毛细管和波带片聚焦元件,结合 PEEM、STXM 和 Ptychography 技术及相应的能量堆栈方法实现宽尺度空间分辨的谱学和成像研究能力。例如,STXM-Ptychography 技术(透射和反射模式下)的空间分辨率可以达到 2~5 nm,利于研究微结构和器件中的边界效应对自旋流和自旋运输的影响^[49]。衍射限储存环光源的高亮度、小光斑和高相干性可以为这类高空间分辨率的前沿科学研究提供有力工具。

2 低能区衍射限储存环光源带来的科学机遇

低能区衍射限同步辐射光源可提供谱学、成像、散射、光电离质谱等多种先进实验技术,实现电子态与化学态的百 nm 量级空间分辨、nm 量级空间成像分辨、meV 量级能量分辨、ns 量级时间分辨能力,可为材料、能源化工、生命与健康、资源环境等众多学科领域的用户开展基础和应用研究提供必要、先进的研究手段。

2.1 材料科学

2.1.1 量子材料

量子材料中存在多种奇异的量子态,无法在传统的固体物理框架内得到完善的阐释^[46-49]。由这些新型的量子态所导致的奇异的物性在能源问题和信息的存储与处理等方面能够发挥重要的作用。动量空间中能带结构在相当大程度上决定了晶体材料的电学、热学、磁学、光学等性质,以及各种电子器件的功能,是了解各种新型量子态或奇异物性的基本点。

基于同步辐射的 ARPES 是当前研究固体材料电子结构的最关键的实验技术之一(如图 6 所示),在高温超导、石墨烯和拓扑绝缘体等领域里发挥着至关重要的作用^[50-51]。例如,它揭示了拓扑电子材料中非平庸的能带结构^[52],高温超导材料中存在的显著的多量子自由度的关联作用^[53-55],石墨烯材料中的狄拉克锥能带色散^[56]。然而,随着量子材料研究的不断深入和拓展,当前 ARPES 技术遇到非常大的挑战,无法应用于更广泛和多样的材料体系中,需

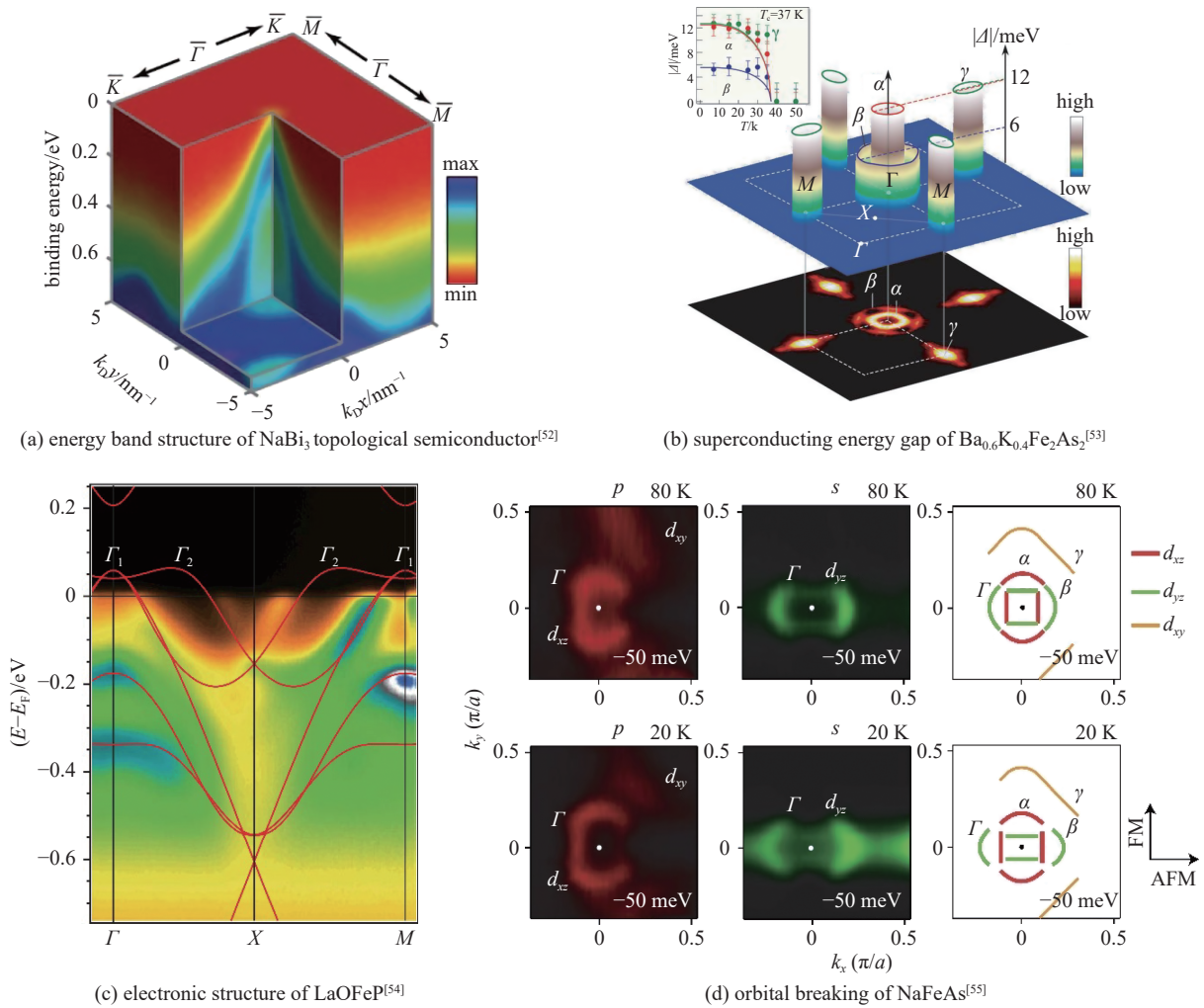


Fig. 6 Characterization of electronic structure of quantum materials by ARPES

图 6 ARPES 对量子材料的电子结构表征能力

要超越第三代同步辐射装置的新光源。

量子材料中电子通过电荷、自旋、轨道等自由度多发生复杂的相互作用，电荷与磁性的自组装结构及其涨落从原子层延展到 μm 甚至更大范围。当电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间存在微妙的竞争与相互作用时，量子材料通常表现出丰富的相图，并伴随着非均匀的相分离，理解这种不均匀性与高温超导等多种反常物性之间的关系是当前凝聚态物理的巨大挑战^[57-59]。在 nm 尺度上多相共存的系统中，研究单个电子相中电荷、自旋或晶格动力学的实验方法需要优异的空间分辨率，这类研究严重依赖于性能更高的同步辐射装置。

其中一个典型例子就是各类磁性材料的磁畴研究。铁磁/反铁磁/铁电/多铁等先进功能材料是下一代低功耗、非易失和高速电子学器件的重要材料载体。其中，畴壁在器件中将起到核心的作用。比较广为人知的赛道(Race-Track)存储器就是基于铁磁畴和畴壁实现的器件结构，如图 7(a)~图 7(e)所示^[60]。早在 100 年前，关于铁磁材料的磁畴动力学被证明可以通过测量磁噪声的方式来得到，然而随着近年来反铁磁材料开始被应用，如何探测反铁磁磁畴及畴壁的结构及其动力学，正在得到越来越多研究人员的重视。相比起铁磁性，反铁磁性往往具有更快的响应速度和更小的瞬间串扰，因而在应用中具备显而易见的潜在价值。反铁磁性也在多种重要的复杂量子材料中存在，如高温超导和重费米子体系，因此它对理解凝聚态物理中的基本问题也有着重要的学术价值^[61-63]。

中子散射是探测块体材料中反铁磁性的传统手段，而快速发展的共振 X 射线散射则有希望在低维度、小尺寸的样品中全面取代中子散射，推动基于反铁磁性的电子学器件研究。XPCS 技术使针对磁畴及其动力学的研究成为可能。早在十多年前，科学家便已在第三代同步辐射光源上完成了对反铁磁金属 Cr 中磁畴分布及其动力学的成功观测^[64]，研究了磁畴介观结构被温度激活的定量特性，如图 7(f)所示。但是在更快时间尺度上研究复杂量子材料的这类 X 射线散射手段还需要更高亮度和更高相干性的 X 射线光源。

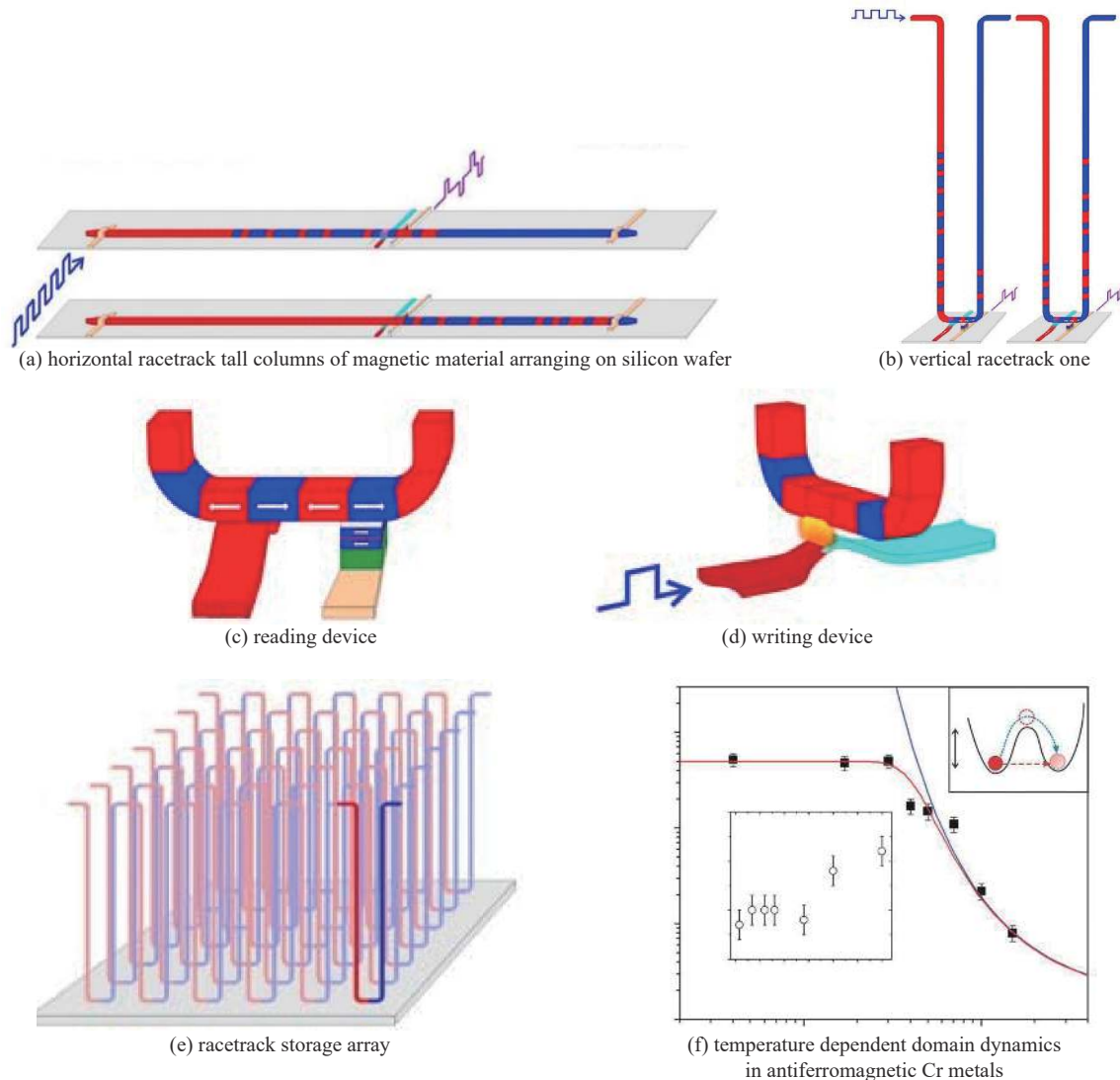


Fig. 7 High density racetrack memory based on domain walls and domain dynamics in antiferromagnetic metals^[60-64]

图 7 基于畴壁的高密度高速 Race-Track 磁存储器及反铁磁金属的磁畴动力学^[60-64]

基于衍射极限储存环的高相干光通量将能实现 X 射线光子相关光谱高效测量, 它有望在 ns 时间分辨下研究 nm 级非均匀相的自发涨落行为, 提供元素、电荷、轨道和磁对比, 探测具有元素分辨特性的电荷、轨道和自旋序参数, 揭示各种量子信息在宽长度和时间尺度范围内的相互关联, 提供材料中相互作用的详细图像。

2.1.2 自旋电子材料

自旋电子材料中通常包含有铁磁、反铁磁、亚铁磁、螺旋磁序等自旋序结构^[39-40,65]。这些自旋序结构与电子轨道态、电荷空间分布等其他量子态间存在的强烈耦合作用, 赋予了自旋电子材料的宏观物性, 具有能够通过外场(光、电、磁等)在不同时域和空域下实现调控的内禀特征。现有的自旋电子材料的性能远不能满足自旋电子器件的制备需求。例如, 铁磁性金属因与半导体之间有着大的电导率失配, 而难以高效地将自旋极化的载流子注入到半导体中; 传统的磁记录材料读取速度快、写入慢而铁电记录材料读取复杂、写入快, 这限制了自旋电子器件所需的超高速“读”与“写”过程。这些问题迫使人们创制新的自旋电子材料(稀磁半导体、多铁材料、拓扑绝缘体、有机磁半导体和斯格明子等)以满足自旋电子器件发展的需求^[38,42,66]。这些人工材料中形成的不均匀特性(即, 从电荷、自旋、晶格和轨道的角度来看在 nm 或 μm 尺度的空间尺度上明显不同)决定了其宏观物理性质。例如, 在多铁材料中形成的尺寸为 nm 量级的铁磁畴、反铁磁畴、铁电畴或准同型晶界等不均匀区域决定了其宏观的磁电耦合效应。随着自旋电子材料的制备方法从传统的“试错法的发展模式”走向在原子、电子水平上进行设计和优化的“可控生长模式”的发展趋势, 建立具有纳米空间分辨的成像能力的 PEEM 和 STXM 技术是促进自旋电子材料创新制备的关键^[67]。

基于衍射限储存环光源的高亮度和高相干性, PEEM 和 STXM 的空间分辨率将优于 20 nm, 为人们提供了从电荷、自旋、晶格和轨道的视角下在 nm 空间分辨的尺度上量化研究材料中不同不均匀区域的物理性质的能力。

自旋电子材料构成的器件模型通常是采用由铁磁层、非磁层和反铁磁层组成的类“三明治”结构。为了满足结构特征长度小于电子的自旋扩散长度, “三明治”结构中的层厚通常为纳米量级, 层与层之间形成的金属/金属、金属/半导体、氧化物/氧化物、金属/氧化物等界面成为自旋电子器件的重要组成部分。大量的研究已经表明^[68-70]: (1) 界面磁性自旋电子学的自旋输运过程中所涉及到的自旋极化、自旋散射和自旋弛豫等现象密切相关; (2) 界面磁性在巨磁阻、隧道磁电阻效应、交换偏置和磁电耦合等新奇物理现象中扮演了一个重要角色; (3) 界面磁性显著影响着自旋电子器件的功能和品质。器件的小尺寸(μm 至 nm)、界面的多元素及界面弱磁性的特点, 为澄清界面磁性起源及其在新奇物理现象中的角色带来了困难。这需要高亮度和高相干性的光源赋予 XMCD 和 XMLD 技术的空间分辨和高信噪比能力使人们能够实现界面的弱磁性测量, 进而从元素分辨及在自旋磁矩和轨道磁矩的视角下探讨原型器件界面磁性起源。尤其是在结合了光、电、磁等物理场之后, 能够在准工况条件下研究原型器件光控磁和电控磁过程。

类似于电子凭借电荷的属性在集体运动时表现为电流一样, 自旋极化的电子也会由于自旋的属性, 在集体运动中表现为自旋流。伴随着自旋流产生的自旋积累、自旋转移力矩、自旋轨道转矩以及相关的自旋霍尔效应和 Rashba 效应等新奇现象是当前自旋电子学的研究热点^[41-44, 71]。自旋流的有效探测是理解自旋流的产生和自旋输运以及上述效应的关键。然而, 到目前为止, 人们通常是利用诱导二次谐波光学效应和逆自旋霍尔效应等方法间接获得自旋流的信息, 阻碍了人们对自旋流的深入了解。基于磁圆二色信号是起因于费米面附近自旋态不平衡分布这一内在机制, 磁圆二色技术成为能够直接探测自旋电子器件中自旋流特征的有效手段^[72]。对于金属多层膜、磁交换弹簧和反铁磁材料而言, 在自旋的传输过程中, 不仅层间自旋有变化, 在距界面不同距离处的层内也会发生显著变化。很显然, 为了深入了解自旋的输运过程, 人们对大量的由不同材料构成的界面进行研究, 进而找到并实现最有效的自旋传输。衍射极限环的高亮度将有利于研究者在约 30 nm 空间分辨的尺度上利用扫描 X 射线显微镜(STXM)开展自旋流的探测和研究。基于 STXM 的 Ptychography 技术^[19](透射和反射模式下)进一步将空间分辨率提高到 2~5 nm。这将有利于开展微结构和器件中的边界效应对自旋流和自旋输运影响的研究^[73]。在此基础上, 结合 X 射线铁磁共振技术可以在皮秒的时间尺度上开展自旋流的研究^[33]。因此, 高亮度和高相干性的先进同步光源可以为人们提供一个 nm 空间分辨和 ns 尺度上研究自旋流的产生和输运机理的能力, 将会极大促进下一代信息技术的发展。

2.1.3 有机高分子材料

有机高分子材料是电子信息、新能源、航空航天等战略产业发展的基石, 有机高分子材料主要含 C、N、O 等轻元素, 这些材料的电子密度和化学性质相近、衬度低, 对各种高分子材料结构的精细表征与调控是其获得高性能的关键。传统的实验室结构表征设备如 SEM、TEM 因为低衬度和分辨率不足而无法精确表征这些材料的微观形貌。同步辐射软 X 射线吸收、共振散射/成像等技术具有分子敏感性, 在研究高分子材料方面具有不可替代的优势。

软 X 射线共振散射利用共振吸收边产生高散射强度, 不需要超准直和牺牲光通量就能探测非常低的 q 值, 很容易检测大尺度结构, 以及分辨电子密度衬度低的高分子材料。图 8 给出的共振软 X 射线散射技术(Resonant Soft X-ray Scattering: RSoXS)曲线在碳的吸收边附近(285 eV 左右), 聚合物的折射率发生急剧而独特的变化, 产生极高的对比度, 这一特性对于表征结构类似的材料(如聚合物共混物)极为有效^[11]。

将 RSoXS 技术向掠入射、原位和溶液态样品等研究方向拓展, 实现相干共振散射和时间分辨的软 X 射线共振散射, 会为原位研究多相多组分高分子材料的非平衡结构演化和涨落带来前所未有的技术条件^[74-75], 推动高端聚烯烃等高性能高分子材料合成、加工的跨越发展。

高分子薄膜广泛应用于微电子纳米制备、半导体工业以及尺寸选择分离技术, 其形貌与结构对这些应用至关重要, 激发了针对膜厚^[76]、表界面能^[77]、表面拓扑^[78]、溶剂蒸发退火^[79-80]及方向性固化^[81-82]等方面相当多的研究。测定薄膜的横向和一定深度处的结构要求合适的表征手段。常见的二次离子质谱和电子显微技术虽然能提供空间三维的结构信息比如深度轮廓或者截面视图, 但这些技术伴随着样品的破坏, 从而在分析结果时需要考虑这些影响。中子反射能部分提供薄膜深度轮廓, 但仅限于垂直于表面的方向, 而且深度分辨率随着膜厚的增加会变差, 事实上中子反射更适合小于 100 nm 厚的薄膜, 而不适合高分子膜。同样需要深度分辨表征手段的还有界面的信

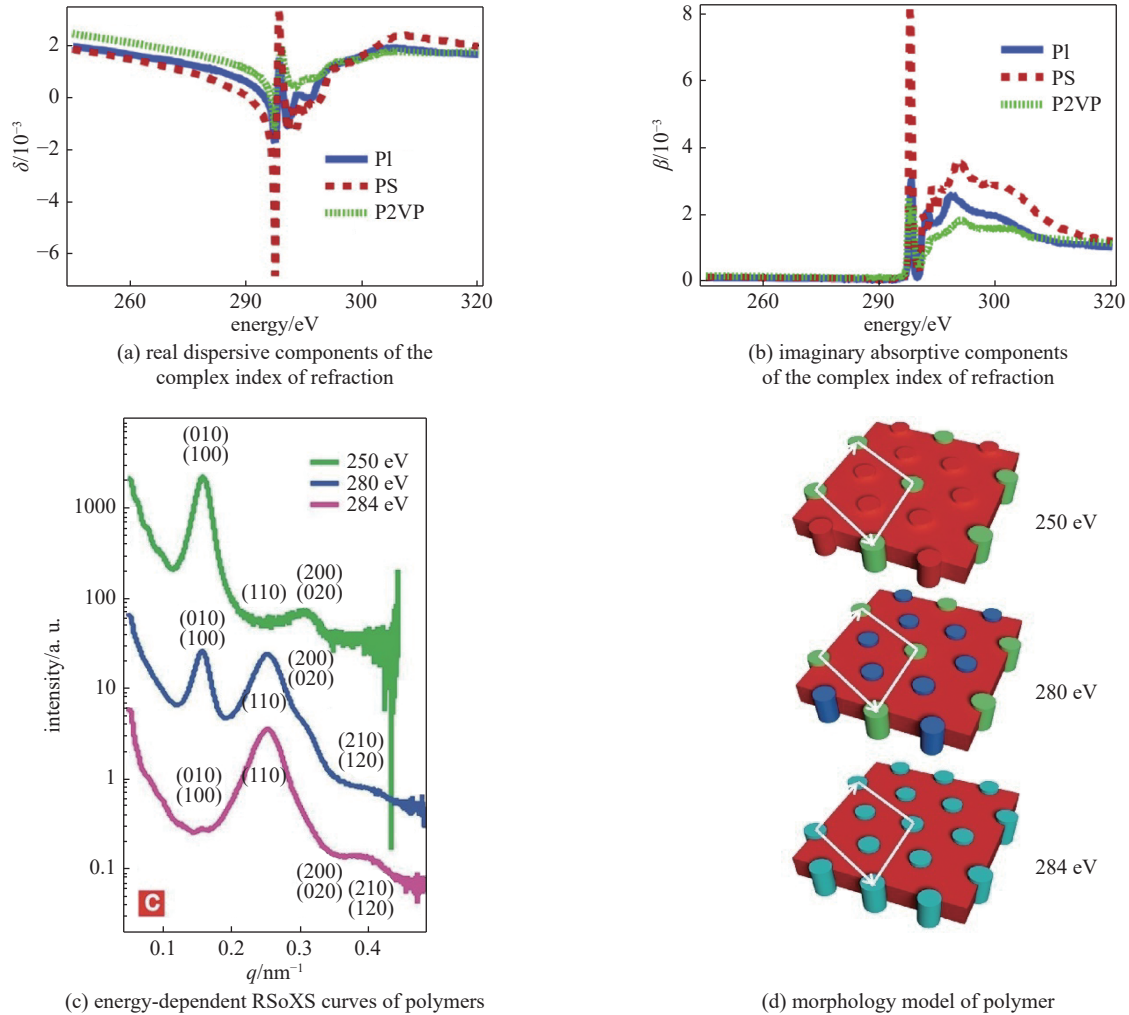


Fig. 8 Real and imaginary absorption, energy-dependent RSoXS and the corresponding morphology model of three polymer blocks^[11]

图 8 三种聚合物随能量变化的光学常数的实部与虚部、RSoXS 曲线, 以及 RSOXS 技术揭示的嵌段共聚物形貌模型图^[11]

息, 例如发生在固体、液体和气体的界面化学反应、电荷输运界面和功能器件界面。化学和界面的形貌以及其在秒到毫秒时间尺度如何变化是理解预测这类重要材料的关键, 例子包括固体的复杂结构和动力学-电解质界面、双电层、光合成和催化表面。

掠入射 X 射线散射 (Grazing Incidence X-ray Scattering: GI-XS) 是研究界面和薄膜材料横向和垂直方向纳米结构的有利手段, 当 X 射线对材料的辐照损失可以忽略时, GI-XS 本质上是无损检测。通常情况下 GI-XS 是用硬 X 射线 (8~13 keV), 然而在全反射条件下临界角度附近的 X 射线的穿透深度可以达到高分子等轻质材料的厚度尺寸, 使得深度分辨的 GI-XS 实验完全不现实。与硬 X 射线相比, 能量较低的 X 射线穿透深度较小, 从百 nm 到 μm 量级, 特别是软 X 射线能较好地控制穿透深度, 有利于开展深度敏感的 GI-XS 测量^[83]。图 9(a) 给出了在软 X 射线区域的电场密度, 在临界角附近, 入射和出射波的干涉相长在被掩盖的界面处产生极大场密度。这一增强可以用于检测界面的化学和结构及动力学研究。软、软 X 射线散射站可以利用能量、入射角和极化允许优先采样界面区域和检测界面动力学, 通过 X 射线吸收谱探测界面化学结合散射阐明统计结构来揭示局部结构, 如图 9(b) 所示, 全部都具有涵盖 ns 到数 h 的可能。此外, X 射线的偏振控制增加了对分子排列的敏感, 具有揭示分子在界面排列动力学的可能。

对于数百 nm 厚度的薄膜, 可以使用全反射的 XPCS 来获取表层的结构动力学。Jiang 等人用 XPCS 测量了熔融聚合物膜上的过阻尼表面毛细管波弛豫^[85], 如图 10 所示。结果表明随着温度从远高于玻璃化转变温度到接近玻璃化转变温度, 松弛的指数从单指数到拉伸指数转变并最终转变到单指数, 并在膜厚、温度和分子量的广泛范围内发现了动力学的普遍标度 (除多重弛豫区域外)。XPCS 获取的动力学结果与流体力学理论和时温叠加原理获得非常匹配, 证明了 XPCS 结果的正确性。因而 XPCS 可以广泛用于聚合物等薄膜体系动力学的精确表征。同

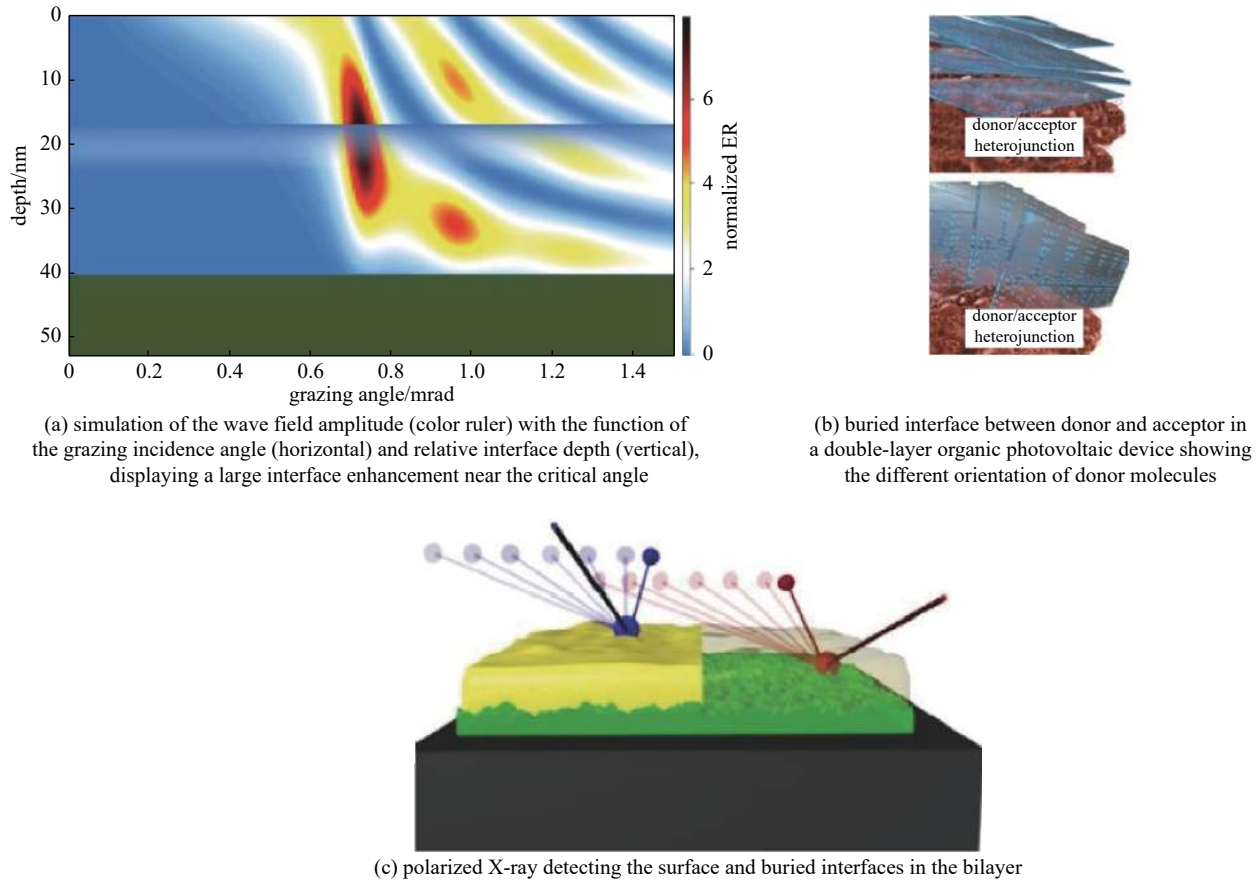


Fig. 9 Enhanced X-ray wave amplitude at the surface or interface of films or heterostructures due to standing wave effect of X-ray angular reflection^[84]

图 9 薄膜或者异质结构角度反射形成的驻波能增强在表面或者界面 X 射线波场振幅^[84]

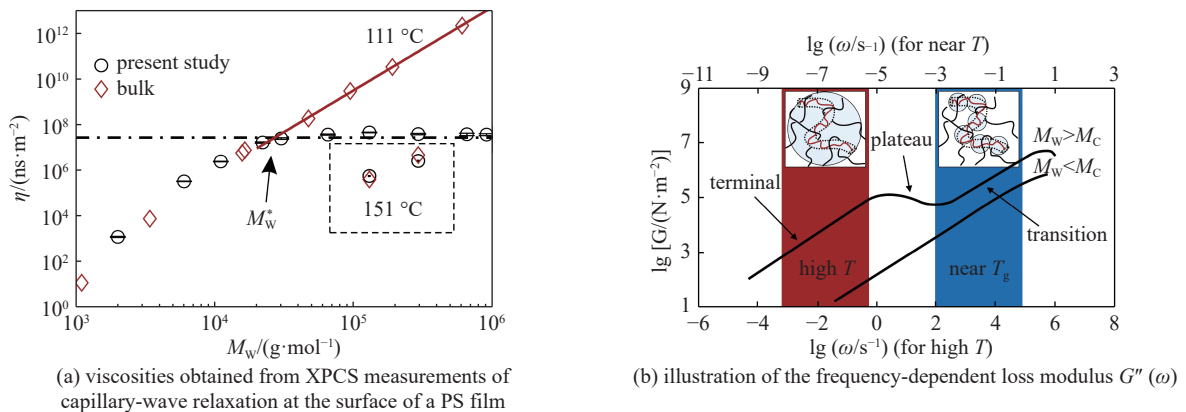


Fig. 10 Decay of capillary waves in entangled PS films observed by using XPCS^[85]

图 10 XPCS 观察纠缠于 PS 薄膜中的毛细波衰减^[85]

时软、韧 X 射线波长较长,使得在厚度方向检测更为方便,可选择性地探测到 μm 级的深度,实现厚度方向的逐层扫描。低能区第四代同步辐射光源的相干 X 射线通量将增加 2~3 个量级,因为 XPCS 能给出的最快时间尺度是通量平方倒数,低能区第四代同步辐射光源基于相干 X 射线关联谱学的研究将是变革性的,将获得对多种软材料和软/硬复合材料体系更深入的理解。

2.2 能源科学

化石能源消耗的日益增加和储量的不断减少促使人们寻求开发清洁高效的现代能源技术。能量转换和储能装置可以通过一系列的传统的化学、光化学、电化学或热电过程将不同形式的能量进行转换。这些过程通常会涉及到复杂的电荷运输、化学键的形成或断裂、分子吸附、表面重构和相变等。因此,开发高灵敏的表征手段来观察和捕捉这些现象是深入了解其中的化学和物理反应机理,最终实现能源技术突破的前提。

2.2.1 先进电池技术

伴随着环境、电动汽车及3C电子产品对电池性能和环保需求的不断提升,商业化的锂离子电池已经不能满足需要,发展高容量、长寿命、低成本的新型电池技术(如锂硫电池、钠硫电池、钙离子电池、钠离子电池、量子点太阳能电池)迫在眉睫,这需要探索和深入理解这些新材料和新体系存在的关键基础问题^[86-87]。

在同步辐射装置上,研究人员已经发展了多种多样的软X射线谱学技术,可以对电极和电解质材料进行全能带表征。如图11所示^[88-92],软X射线吸收谱学(soft X-ray Absorption Spectroscopy: sXAS)原位观察电极材料在充放电过程中的价态变化,揭示电极材料的电荷补偿机制^[88];软X射线发射谱(soft X-ray Emission Spectroscopy: XES)揭示磷酸铁锂正极材料在充放电过程中金属3d轨道和其配位原子氧之间的电荷转移^[89];得益于第三代同步辐射装置提供的高通量软X射线,RIXS谱学可以用于测量电极材料的能带结构,该技术同时描绘材料的占据态和未占据态,在电子尺度上深刻揭示电池储能的化学本质——氧化还原机制^[90]。

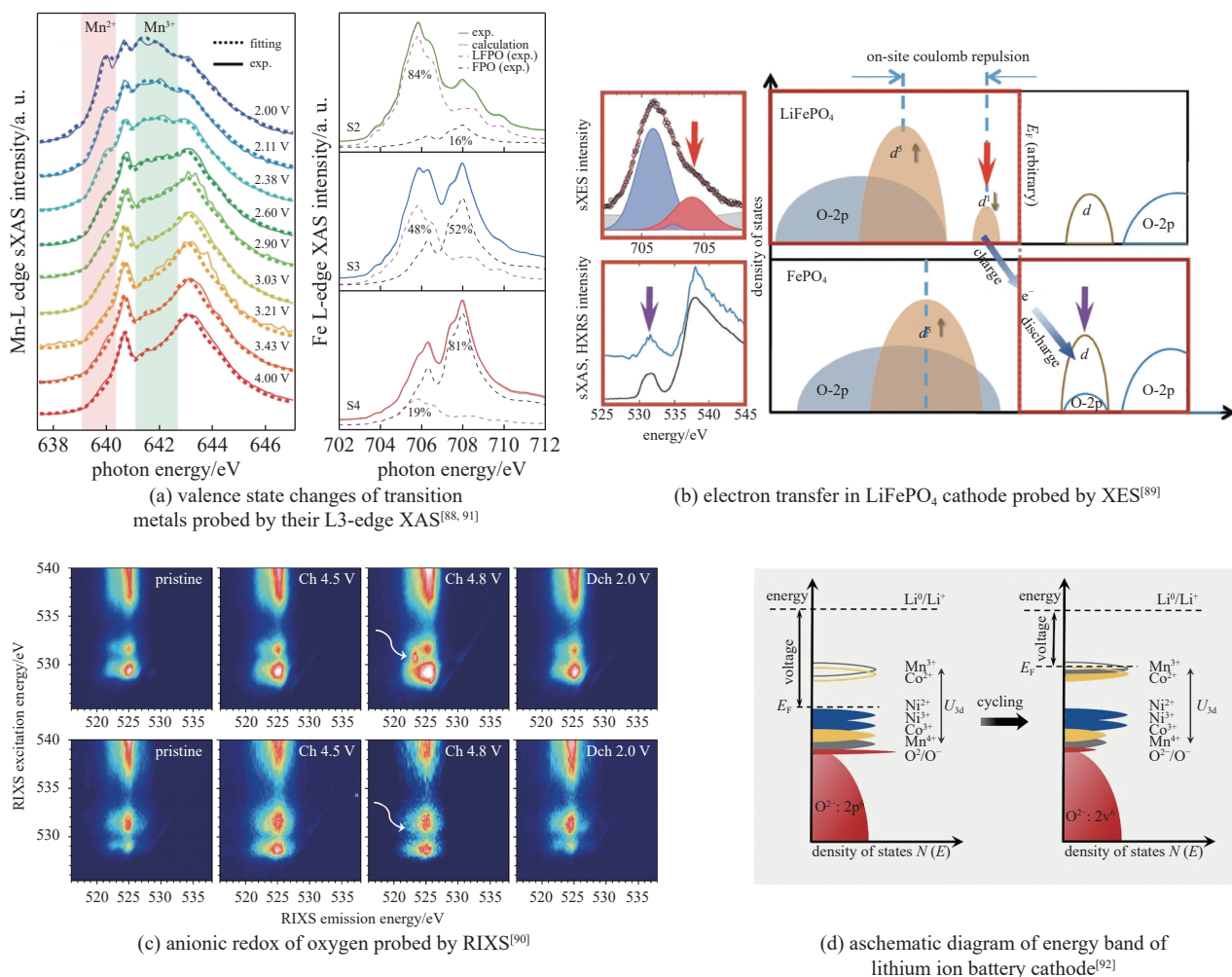


Fig. 11 SR lights provide versatile X-ray spectroscopic techniques, such as sXAS, XES and RIXS, to describe the electronic structure changes of electrode materials during charge and discharge, and guide the synthesis of materials and the optimization of their performance

图11 同步辐射装置提供全能带的X射线谱学表征技术,如sXAS、XES和RIXS等,描绘电极材料在充放电过程中的电子结构变化,指导材料合成和优化

锂离子电池技术一直依赖于阳离子的氧化还原反应作为储能能力的主要来源。近年来,在新型层状氧化物中发现锂驱动的(O₂)ⁿ⁻物种可逆形成的发现打破了这个常规看法。这项发现为构建新型能源材料提供了一种变革性的方法,大幅增加电池容量。最近,在Diamond光源上,研究者利用高分辨的RIXS技术揭示:在Na-Li-Mn-O正极材料中通过调控超晶格类型可以将空穴稳定在氧格点,形成稳定的阴离子氧化还原反应中心^[93]。电极材料在充放电过程中形成的精细电子结构变化,伴随晶格中原子位置的极小微扰,是一般的X射线谱学难以发现的。

基于衍射限储存环的第四代同步辐射光源的高亮度对于“光子饥渴”的RIXS谱学极为重要。同步辐射光束的通量和能量分辨率之间的“跷跷板”矛盾制约着RIXS在电池领域的进一步应用。例如,在ALS光源上,扫描一

张能量分辨率较高的 RIXS 谱图,大致需要 4 h。这对于实时原位研究实际快充电池的电化学机制远远不够。衍射限储存环光源的超低发射度可以保证在相同的光斑尺度下, X 射线的强度能够提高 2 个量级。这样 RIXS 的测量效率能够提高 100 倍,使得 RIXS 测量的时间尺度推进到 min 量级,这对于许多实际电池体系的研究具有重要意义。

发展高性能的锂离子电池涉及的另一个核心的基础科学问题就是电解质-电极材料界面固体电解质界面(SEI)层的形成机理和电化学反应过程。SEI 层的形成机理和电化学反应过程是电池研究领域长期悬而未决的重要课题,同时它也对电极材料的储能密度、寿命和稳定性,以及电池整体充放电速度和安全性等性能起着重要的作用。SEI 层的多尺度、多组分、多物相,以及多变化等的复杂特性导致其研究进展一直缓慢^[94]。目前的研究大多采用准原位的表面表征技术,代替界面表征技术,获得统计平均信息,使得研究者对 SEI 膜的形成机制局限在宏观和唯象的认识上。

同时, P、S、Cl、Na、Mg 和 Ti 等低 Z 过渡金属是电池组分中常见元素,对电池的性能影响极大。与软、硬 X 射线谱学技术相比较,世界范围内同步辐射装置上提供的中能 X 射线谱学技术都很匮乏,且研究能力跟不上前沿科学研究需求。较低能区衍射限储存环光源可以提供高品质的中能 X 射线,发展各类中能 X 射线实验技术。

高性能的同步光源提供的高亮度、能量可调的 X 射线可以发展实时的“层析技术”。一是发展不同的测量模式,光子进-电子出探测模式测量近表面信息,光子进-光子出模式测量界面或体相信息。通过发展原位-实时的光谱学测量手段,和与之配套的气/液相电化学反应池等装置,研究人员可以模拟锂离子电池的真实反应环境,利用电子和光子测量的不同探测深度,在充放电过程中的不同阶段对电极-电解质界面进行测量,从而得到 SEI 层化学组分、形成机理等重要信息。二是调节 X 射线能量,增加光电子自由程,可以探测不同尺度的界面信息。

2.2.2 催化反应机制研究

催化在近现代人类的发展和进步过程中起到了极其关键的作用,是化学工业的核心科学与技术,80% 以上的工业生长过程都涉及到催化,多相催化在大多数化学和能量转换过程中都有着广泛的应用。由于多相催化通常发生在催化剂的表面,因此非常有必要研究催化反应过程中催化剂真实的表面化学与表面结构。XPS 作为一种表面敏感的表征技术,可以对材料的表面进行研究。传统 XPS 方法必须在超高真空环境下对无挥发的固体材料进行表面化学分析,其测试条件与研究体系的真实环境及表面状态存在差距,这对于诸如催化材料的原位研究会有较大影响。相比于传统 XPS 技术,近常压 XPS(Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy: NNAP-XPS)技术突破了从超高真空到近常压的“压力鸿沟”,可以在近常压的条件下于不同反应气氛中进行光电子能谱测试,还打破了真实研究体系的限制,将 XPS 技术延伸应用至液态环境、气体环境以及很多常见环境下的材料样品检测,是原位研究催化、能源等领域的有力手段^[95]。

近十年来,NNAP-XPS 已被广泛用于研究多种催化剂在反应条件下的表面化学,包括单晶模型催化剂、金属颗粒催化剂、金属氧化物与碳化物催化剂。例如北京大学马丁教授团队利用近常压光电子能谱探测到了水煤气催化反应的关键中间物种(OH*),为揭示该催化反应机制提供了关键证据(如图 12(a)所示)^[96]。近期,荷兰 Syngaschem BV 研究中心 Weststrate 团队利用近常压光电子能谱对 Co 基材料费托合成催化反应进行了研究,阐明了 Co 颗粒表面 C—C 键的形成机制(如图 12(b)所示)^[97],为进一步深入理解该催化反应机制奠定了基础。

尽管 NNAP-XPS 已经被广泛用于原位工况条件下的催化研究,然而,到目前为止,在同步辐射软 X 射线实验站上,获得的最大气压一般都要小于 2 kPa,这只是通常大气压力的 1/38,这个瓶颈严重制约着通过软 X 射线谱学评价真实材料在真实环境下电子行为的可行性,因为一般的催化过程通常在更高的压力下发生(0.1 MPa 或者更高)。

NAP-XPS 通过一个气压差分系统实现测量样品的近常压气氛环境。样品获得气氛压力取决于辐照其上的 X 射线光斑的尺寸。X 射线光斑越小,样品获得的气氛压力就越大。原则上,可以通过狭缝获得较小光斑,从而获得极大的气氛压力。但是,通过狭缝减小光斑尺寸,不可避免地损失了 X 射线的强度,使得许多低检测限的样品不能获得可用的软 X 射线谱学数据。也就是说,近年来新兴的 NAP-XPS 技术严重依赖于同步辐射光源的亮度,以极小光斑提供极高的光强是决定该方法未来发展的最重要一环。

相较于第三代同步辐射光源,第四代衍射限储存环光源提供的圆截面的超小光斑在水平方向上的尺寸极大减小。这非常有利于 NAP-XPS 技术提高测量样品的气氛压力,使得近常压谱学技术突破现在三代光源难以突破的压力鸿沟(水蒸气的饱和压力 2 kPa)。因此,低能区四代同步光源将有机会推进软 X 射线谱学技术在 0.1 MPa 的气氛环境下发挥作用。这种能力可以使得软 X 射线谱学技术从固气界面研究扩展到对能源催化研究极为重要的固

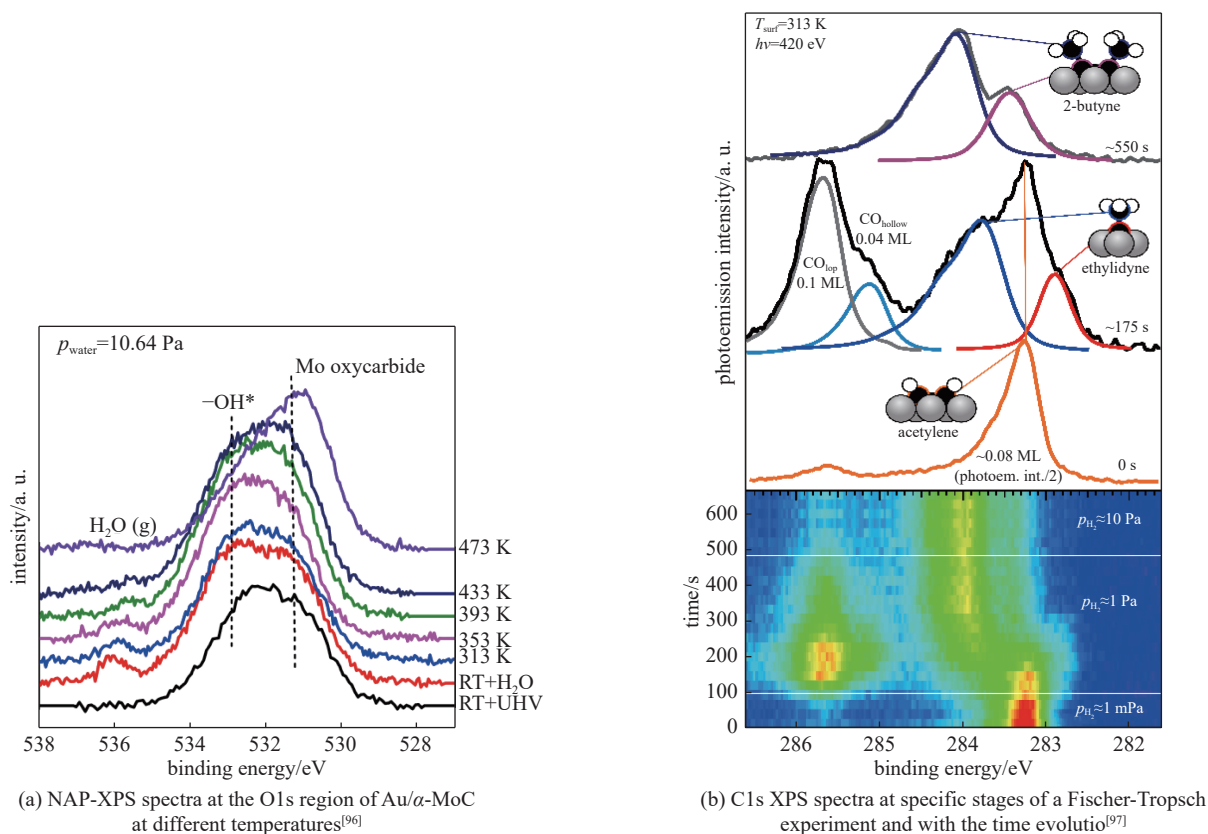


Fig. 12 Near-ambient pressure XPS characterization for water-gas reaction and Fischer-Tropsch reaction

图 12 近常压 XPS 研究水煤气反应和费托合成反应机制

液界面研究,为进一步深入研究催化反应机制提供了强有力的手段。

寻找廉价高效的催化剂替代 Pt 基催化材料成了当前研究的热门方向。过渡金属基催化剂,包括金属磷化物,硫化物等^[98],凭借其特殊的电子结构、物化性质和丰富的种类,在电催化领域得到了广泛的研究。原位表征技术是目前研究催化剂在催化过程中表面电子结构、活性位点的演变与催化活性之间关系的有效手段。正如前面所提到的,中能 X 射线谱学技术比软 X 射线技术更容易实现原位研究。而且,电催化 CO₂ 还原、电解水制氢和 N₂ 还原合成氨等催化反应都在寻找廉价高效的催化剂,替代 Pt 基催化材料。对于这些新型催化剂,包括种类丰富、结构独特、性能优异的金属磷化物和硫化物等,其构效关系研究目前大都是利用硬 X 射线研究金属位点的电子结构和能带结构化,对于非金属位点如 S、P 等的研究还是欠缺^[99-100]。在催化反应中,S、P 等非金属元素通过边缘活性位、可调变价态、空位、杂化程度等多种方式调制催化剂的几何和电子结构,对催化性能起着决定性的影响。

非原位表征和 DFT 计算表明,非金属位点 S、P 在催化过程中起到了重要的作用,但是由于技术的匮乏,S、P 位点的微观信息变化在催化过程中的演变一直未得到表征,如非金属元素的还原、脱落以及析出溶解等问题^[101],这大大限制了金属硫化物和磷化物在电催化过程中催化机理的深入研究与高效催化剂的设计合成。低能区高性能同步光源带来高亮度的中能 X 射线,可以覆盖 S、P 等元素,可以发展原位 XAS、近常压韧 X 射线光电子能谱 (Ambient Pressure Tender X-ray Photoemission Spectroscopy: AP-TXPES) 等技术对不同电极材料表面及其反应界面进行、精细电子结构表征和电势分析,实现材料电化学性能测量和多种原位 X 射线谱学表征的同时进行,深入剖析催化剂非金属活性位点在催化过程中电子结构和能带信息的演变,以及与反应中间产物间的相互作用。

在催化科学的研究中,近年来出现的同步辐射原位催化质谱技术,使得催化过程气相亚稳中间体的原位探测成为可能。该技术将流动管反应器和分子束取样技术耦合,从催化剂表面脱附的不稳定产物通过射流膨胀冷却得以保存,经同步辐射光电离后被高灵敏度质谱仪检测,为表界面机理研究提供证据。现运行的国家同步辐射实验室上,诸多研究人员利用这项技术围绕合成气制低碳烯烃、甲烷氧化偶联、二氧化碳还原、费托合成、乙烷脱氢、甲醇制烯烃、甲醇制芳烃、甲烷芳构化等反应开展了大量的催化机理研究工作(图 13),测到甲基、乙基、乙烯酮、烯醇、甲醛、过氧化物等关键活泼中间产物^[102-106]。

现有催化原位探测质谱技术面临的主要挑战是对痕量中间体的探测。随着第四代同步辐射光源亮度的大大

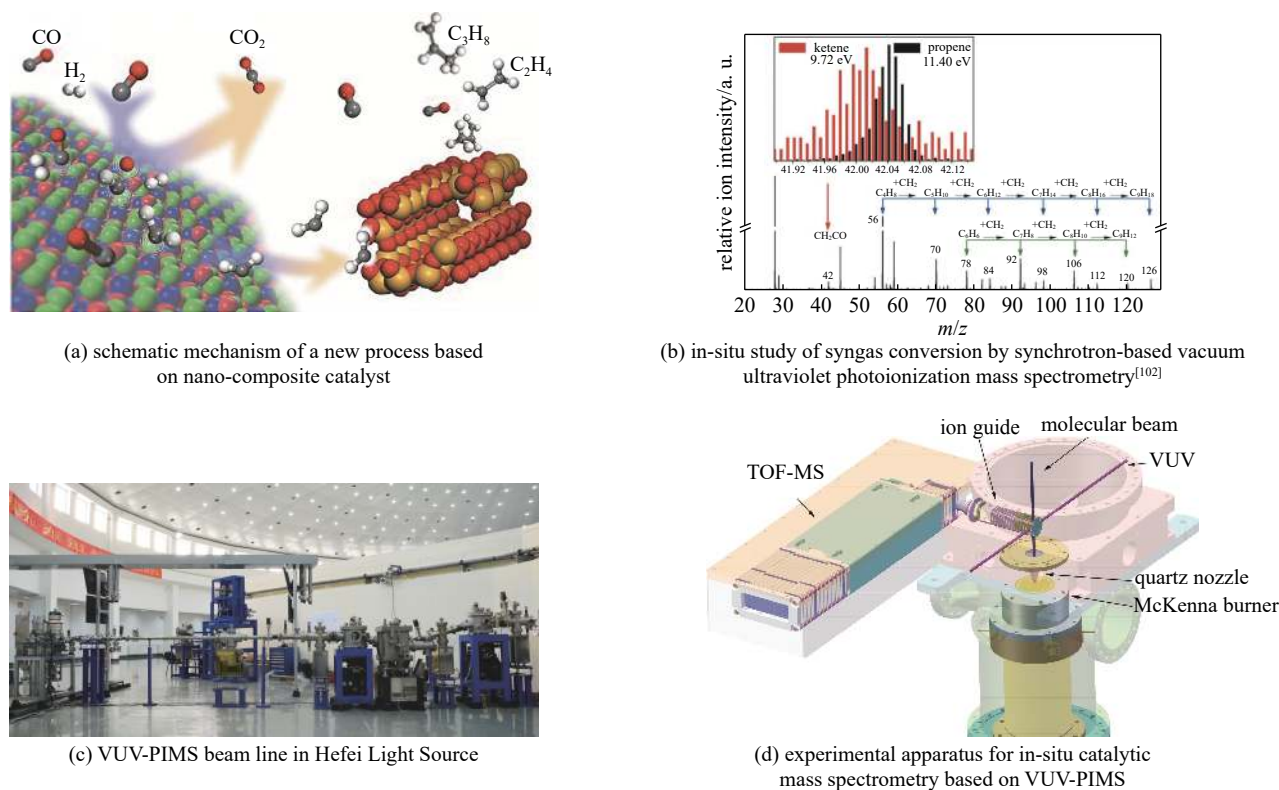


Fig. 13 In-situ catalytic mass spectrometry in Hefei Light Source and its representative research results

图 13 合肥光源原位催化质谱技术代表性研究结果

提升,以及反应器、质谱探测器的升级,为实现催化产物的高灵敏度探测,甚至是在 μm 尺度空间分辨的探测提供了可能。另外一个重大挑战是如果进一步拓展反应区的压力范围。由于质谱仪必须在低压环境工作,所以目前基于 SVUV-PIMS 的催化装置基本都工作在低压 ($10^{-3} \sim 10^3 \text{ Pa}$)。低压环境虽然有利于活性自由基检测,但实验条件和工况相差较大,无论是选择性和转化率都和真实催化结果相去甚远。在下一代同步辐射光源上,可以发展高压、原位催化平台,拓展现有压力范围,通过多级差分取样、更高的光子通量 ($> 5 \times 10^{13} \text{ phs/s}$) 和能量分辨,以及更高的质谱质量分辨,实现对高至 2 MPa 的非均相催化反应中痕量中间体实现高灵敏度、高分辨探测,并可实现定量、TPD 和动力学研究。

2.3 生命科学

同步辐射对科技发展具有深远影响的一个突出示例就是生命科学中的结构生物学。结构生物学研究需要解析数量巨大的蛋白质大分子结构,基于同步辐射光源的 X 射线晶体学已经成为不可或缺的手段。由蛋白质数据库 (PDB) 和 BioSync 的数据显示,近年来用同步辐射解析的蛋白分子数量已占总量的 70% 以上,直接依托同步辐射光源开展的研究已经产生了 5 个诺贝尔奖,分别是 1997 (ATP 合酶结构)^[107], 2003 (离子通道结构)^[108], 2006 (RNA 聚合酶结构)^[109], 2009 (核糖体结构)^[110] 和 2012 年 (G 蛋白偶联受体结构)^[111] 的诺贝尔化学奖。

生命活动的尺度是多层次的,从原子/分子尺度,到亚细胞尺度,再到组织的介观尺度。得益于高亮度的第三代同步辐射光源,从 X 射线衍射技术发展而来的蛋白质 X 射线晶体学在原子/分子层次给人们揭示了生命中多样的蛋白质结构。现在,人们发现要真正理解生命活动过程背后的物理化学机制,还需要分别在分子和亚细胞尺度探测细胞和生物组织的活体结构和相互联系。细胞是生命的基本单元,细胞出现问题,生命健康就会受到影响。细胞内外蛋白分子的不良团聚行为就会导致疾病,如阿尔茨海默症。阿尔茨海默症是一种神经退行性疾病,是老年痴呆的一种。具有生物功能的细胞和组织通常不易也不能进行结晶,因此需要发展新的同步辐射技术来进行研究。

基于四代光源的软 X 射线相干衍射成像技术能开展非破坏性的含水细胞无标记成像,空间分辨能力优于 10 nm,为阿尔茨海默症的病理解析提供必要的细胞层次的结构信息。此外,研究还发现自由基的损伤和阿尔茨海默症有着密切的联系。在阿尔茨海默症中,最主要的自由基来源是由过渡态金属产生的。在阿尔茨海默症患者脑中的 A- β 蛋白沉积斑中发现了高浓度的锰铁等离子。锰离子除了参与体内活性氧的产生外,自身在氧化还原过程中所形成的与氧结合的复合物也能引起脂质过氧化、DNA 损伤、各种蛋白和非蛋白中巯基的氧化,并改变细胞内钙离

子的浓度^[112]。因此,观察锰的复合物的分布、含量及锰的价态对研究其引起氧化应激机理有着重要意义。

中能谱学显微成像技术可以提供脑组织内锰复合物的三维结构信息、元素分布和谱学信息,给出对应的脑组织中细胞器的结构和分布信息。这些信息的获取融合都将为研究阿尔茨海默症与过渡金属之间的关系提供有用的实验数据。在生命与物质交叉科学研究中,不仅需要给出生命与物质的空间结构信息,还需要给出生命与物质的化学态信息。如纳米药物毒性与纳米生物效应研究中,通常既需要获得纳米颗粒、细胞器在细胞内部的空间分布信息,又需要获得细胞内部纳米颗粒的化学价态变化信息(图 14)^[113]。通过改变入射 X 射线能量,将 X 射线吸收谱技术和纳米分辨全场显微成像技术结合起来的 X 射线谱学成像技术可以同时实现样品的三维结构成像与元素、价态等化学信息成像,不仅为材料学、生命科学、能源科学等前沿学科研究物质的“元素-结构-功能”相互关系提供了定性、定位和定量分析的技术手段^[114],也为解析生物大分子结构、亚细胞结构、研究细胞中离子的分布以及细胞与外界金属粒子的相互作用等方面提供了有力的检测方案^[113]。基于四代衍射极限环的中能谱学显微技术可以对含水大细胞或者组织进行谱学显微成像,能同时给出样品的三维结构和元素谱学信息,满足细胞中物质与生命相互作用的成像需求。

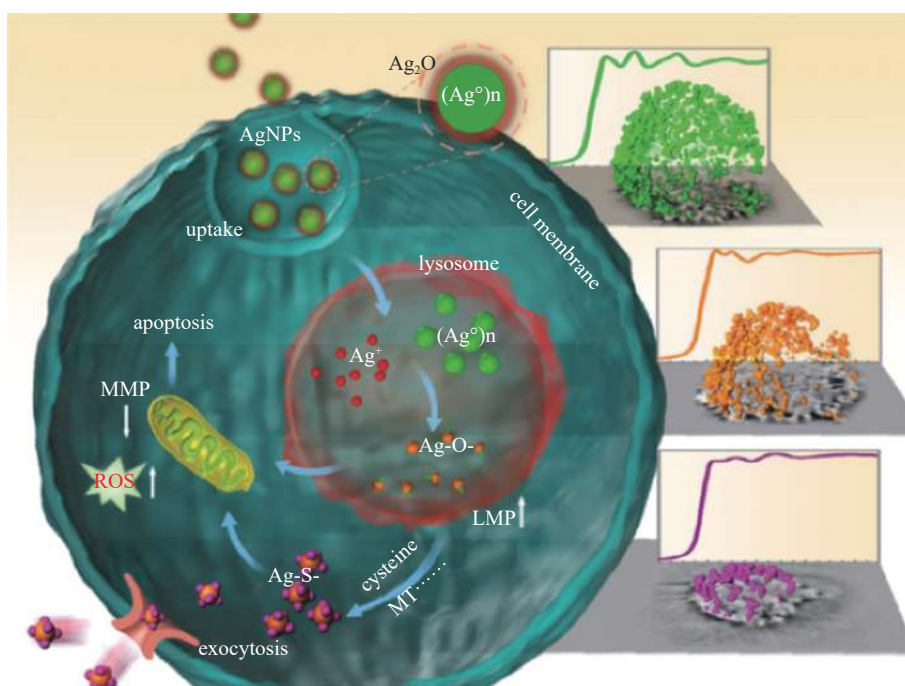


Fig. 14 Chemical mechanism of AgNPs toxicity to human monocytes^[113]

图 14 AgNPs 对人单核细胞毒性的化学机制研究^[113]

在第三代同步辐射光源上, X 射线成像技术得到了飞跃发展,具体体现在时间和空间分辨率的提高上。在分辨率方面,硬 X 射线波段的同步辐射纳米成像已经实现优于 30 nm 的空间分辨率^[115-116],软 X 射线波段的纳米成像分辨率可以进一步提高到 10 nm 的水平^[117],而 X 射线相干衍射成像理论上可以实现波长量级的空间分辨率^[118]。同时, X 射线成像技术与 X 射线光谱学、X 射线衍射技术的不断结合,发展出诸多新技术,例如前面提到的 STXM、Ptychography 和 CDI 等。同步辐射成像技术已经跨越了早期单一结构成像的局限,发展成为一种能够提供关于样品的多尺度三维结构、化学成分价态及动态行为等信息的多模态成像技术,进一步拓展了 X 射线成像技术的研究能力。

现有的各种技术在对真实的生物样品的研究中,由于时间、空间分辨率的限制,都无法满足相关需求。即使是近年来发展的超高分辨成像技术,在真实的生物样品拍摄过程中,通常只能达到 10~70 nm 分辨率,距离真实分子的大小(~1 nm)还有一定的差距,对于真正解析单分子结构或分子间相互作用还远远不够。各种基于荧光的研究技术,在响应速度和稳定性上都还存在一些问题,也不具备支撑实时动态研究要求的高时间分辨率。

第四代同步辐射光源产生高亮度、高相干的软、韧 X 射线,将使得各类 X 射线成像技术能力达到目前可以期盼的极致,同时提供优异的化学分辨能力和远高于第三代同步辐射成像的高空间分辨能力(3 nm),可实现纳米量级的空间分辨成像,并用于细微生物结构的成像,捕获分子水平的结构信息,还能够实时、连续观测,获得动态成

像信息, 获得各个结构的动态变化。

2.4 环境科学

人类活动产生了严重的空气污染问题, 主要包括初级污染物和次级污染物。初级污染物的最重要来源是化石燃料和生物质的燃烧, 次级污染物由初级污染物在大气中的二次反应形成, 主要的形式为二次气溶胶。二次气溶胶是大气中的挥发性有机物, 包括各种植物的排放、发动机的尾气、燃煤电厂的排放和各类化工排放等, 经过一系列物理和化学过程形成的。二次气溶胶的来源广泛, 化学组成复杂多样, 主要包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐、海盐、矿尘、黑炭以及有机碳等。二次气溶胶, 尤其是初生的细粒子气溶胶, 对大气空气质量、大气能见度、全球气候和人体健康带来影响, 使大气二次气溶胶成为大气科学中广泛关注的课题。图 15 显示了雾霾发生时不同地点取样的气溶胶组成分析^[119]。

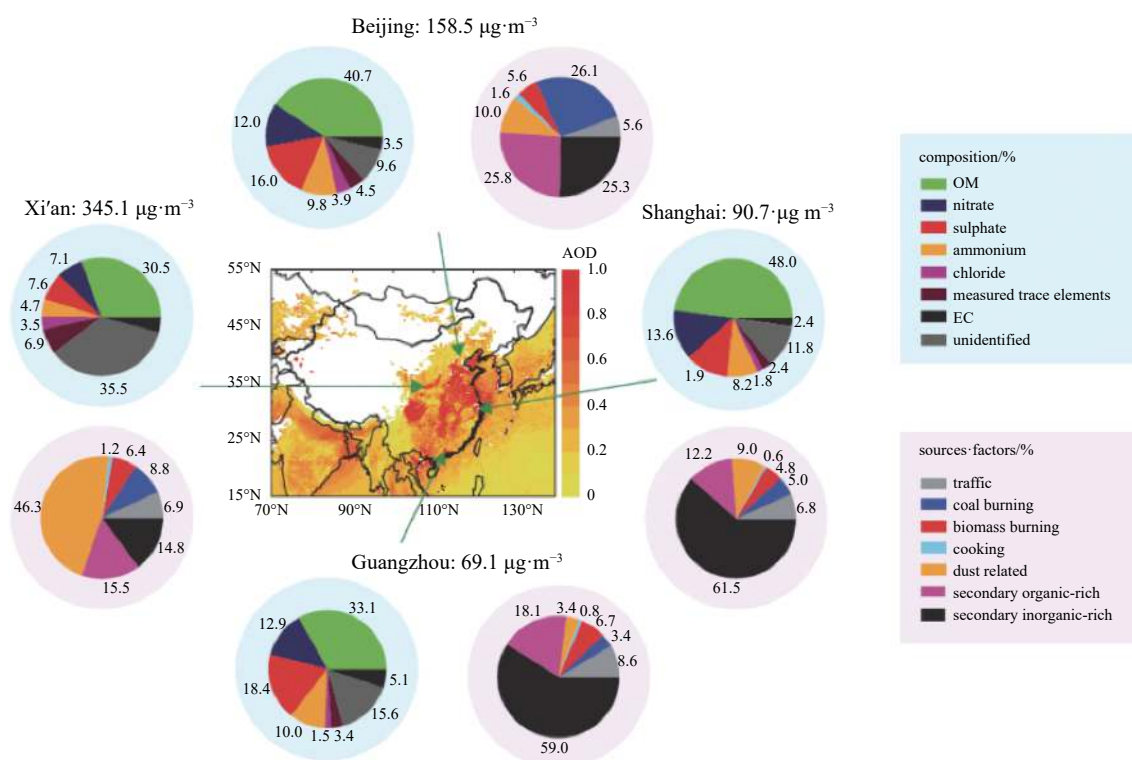


Fig. 15 Component analysis of secondary aerosol samples from different cities in China^[119]

图 15 不同中国城市的二次气溶胶组成分析^[119]

研究雾霾和光化学烟雾的形成机制需要阐明以下几个关键科学问题: (1)大气中关键自由基的化学反应机理和动力学研究。(2)生物源、人为源排放挥发性有机物生成二次气溶胶的组分分析及反应机制。(3)挥发性有机物和挥发性无机物生成二次气溶胶的相互作用机制。(4)二次气溶胶成核的团簇化学机制等。这需要对相关大气反应的中间体进行探测和分析, 包括化学组成、分子结构, 以及浓度分布等。目前, 国内外的大气化学研究中, 主要将各种大气压化学电离源和质谱相结合, 在大气反应机理研究中扮演了举足轻重的角色^[120]。大气压化学电离的优势主要为电离密度高, 能够对大气反应中的痕量中间体进行测量, 但不足之处为对样品极性有歧视, 只能探测特定类型的产物, 且无法对中间体的结构进行鉴定。

基于同步辐射光电离质谱技术在燃烧研究中的成功应用, 美国先进光源的科学家将同步辐射光电离质谱技术和流动管自由基反应装置、烟雾腔反应系统等结合, 开展大气臭氧氧化反应关键中间体-克氏自由基的探测和反应动力学研究, 以及大气二次气溶胶组分分析^[121-122]。对理解大气基元反应和大气气溶胶生成机制提供了重要的实验支撑。同步辐射光的可调谐性对于区分和鉴定大气反应中的关键自由基起到了至关重要的作用。尽管同步辐射光电离质谱技术是大气化学研究的一个独特手段, 该技术的探测灵敏度远远低于大气压化学电离, 使开展的大气反应采用高于真实大气环境下的挥发性有机物浓度, 无法模拟大气氧化反应的真实过程。同时, 产物的信号很弱, 需要很长的采谱时间, 导致得到的产物曲线抖动很大, 大大增加了实验的误差。为了弥补这些不足, 一方面可以通过提高质谱的探测灵敏度来实现, 在此基础上, 对同步辐射光源的性能, 尤其是同步辐射光的亮度, 也提出了更高

的要求。基于衍射极限的第四代同步辐射光源,具有比三代光源更高的亮度,为更好的开展大气化学研究提供了新的机遇。同时,低能区的衍射光源提供高亮度、高相干的软、韧 X 射线,可以覆盖大气污染物的大部分组成元素(如 C、Ca、S、Mn 等)的 K 边。在此基础上发展软、韧 X 射线的谱学显微技术,可以研究大气污染颗粒物从成核到长大过程中的形貌、元素分布及价态变化,以及颗粒如何与呼吸组织和细胞相互作用,这对环境治理和人类健康有重要的意义。

3 低能区衍射限储存环光源带来的产业机遇

3.1 “卡脖子”材料研发

3.1.1 通讯和显示材料

5G 是新一代信息技术的重要支柱,但 5G 上游材料还存在严重的短板^[123]:高速通讯必需的低介电损耗液晶高分子(LCP)或者改性聚酰亚胺(MPI)等天线和柔性电路板等材料。相同的“卡脖子”材料问题在显示领域也非常突出,新型显示的聚乙烯醇(PVA)偏光膜、三醋酸纤维素(TAC)保护膜、补偿膜等先进光学膜还需进一步发展。目前,已经初步具备 LCP、PVA、TAC 等基础材料的合成,但从基础材料到 LCP 天线基膜、PVA 偏光膜、TAC 保护/补偿膜还需要经历配方设计和薄膜加工对纳米相畴、取向等结构的调控。

纳米化液晶相畴是 LCP 天线薄膜加工的关键^[124],但由于 LCP 只具有取向有序,精确表征 LCP 在加工中液晶纳米相畴的演化规律一直是个难题。第三代同步辐射光源上的软 X 射线的偏振散射已经可以实现对螺旋取向液晶结构的表征,但受光强限制仍无法进行时间分辨研究,迫切需要发展基于第四代光源高亮度、高相干性软 X 射线偏振散射技术,来实现对取向纳米相畴动态演化的跟踪,揭示 LCP 等特种材料加工过程中的物理规律。

PVA、TAC 光学膜中必须添加的塑化剂在薄膜加工过程中通过相分离形成纳米相畴,塑化剂与高分子之间高度的结构单元相似性使电子和化学衬度极小,目前还无法分辨塑化剂在高分子基体中的形态结构^[125]。借助低能区第四代光源提供的软 X 射线共振散射或者成像等分子敏感技术,不仅可以分辨塑化剂与高分子,还可以开展原位时间分辨研究,揭示加工过程中塑化剂与高分子相分离形成纳米相畴的演化规律,为化工新材料研发带来前所未有的机遇,助力解决信息、能源(燃料/锂电池膜等)、资源环境(水处理、分离膜等)等领域的“卡脖子”材料问题。

有机发光二极管(OLED)是有巨大发展潜力的下一代新型显示技术,市场规模预计达万亿元量级。显示产业是各国重点扶持的技术方向,但制造 OLED 显示面板的关键核心部件—薄膜晶体管(TFT)原材料仍制约产业发展,成为 OLED 面板生产的“卡脖子”环节。OLED 薄膜晶体管研究的关键是提升有机发光层的发光效率,对其性能优化需要了解原位工况下 OLED 薄膜晶体管中电荷的运动、电位和电子态的动力学演化^[126]。

OLED 利用材料能级差分离电子空穴对,将释放出来的能量转换成光子,过程中电荷(包括电子、空穴和离子)的运动受器件元件中材料的电子状态调节。这些器件的功能是通过控制材料中电荷的运动、电位和电子态的动力学来实现的。因此,电子态及其变化与器件的性能有关。软 X 射线能谱由于对材料电荷态的敏感特性可提供对器件材料中电子态的直接表征。基于衍射限储存环光源的高亮度,建立原位 sXAS 技术,可以对 OLED 中有机聚合物的电子结构进行对比增强探测,了解有机聚合物膜材料在工况条件下的结构和电子态行为及其演变。特别是 RIXS 方法还可以在同一时刻,同一样品位置获得 XAS 和 XES,同时获得材料在费米能级上下的涉及金属 d 轨道和其配位 p 轨道的电子结构信息。充分利用第四代同步辐射的高亮度来提高 RIXS 能量分辨能力,开展工作条件下 OLED 发光机理的研究,提升有机发光层的发光效率。

3.1.2 高性能轻质复合材料合成研究

高分子轻质材料因其重量轻、性能稳定性、易加工等特性,在国家重大产业和国民需求中发挥着重要作用。人们已经能够合成与天然橡胶高分子完全相同的高分子,但其性能却无法与天然橡胶综合性能媲美,这一性能差异源于天然橡胶中含有的蛋白质、磷脂等非胶分子组分。

由于蛋白质、磷脂分子相对含量较低,与天然橡胶分子含相同 C、N、O 等轻元素,目前技术无法获得非胶成分在天然橡胶中的形态结构,还未认识清楚非胶组分对天然橡胶力学行为的贡献。在聚合物实际加工过程中,添加纤维、纳米粒子进行补强是实现复合材料力学增强的有效途径,也是汽车与飞机部分关键材料轻质化、高强化的一个关键。其中典型的例子为轮胎和航空飞机及装备系统中的硅橡胶部件。轮胎是将炭黑纳米颗粒添加到天然橡胶中,进而显著增强复合材料的力学性能。硅橡胶部件只有添加了白炭黑(二氧化硅纳米颗粒)之后才能具有可使用特性,其模量与断裂伸长率才能满足需求。但对于此类聚合物纳米复合物,其纳米颗粒的补强机理仍然存在

很大的争议, 究其根本在于对此复合物复杂的多尺度结构与动力学特性及其耦合机制认识不清楚。

一个典型实例就是, 在聚合物基体中添加纳米颗粒可以显著提高整个材料的宏观性能, 比如模量与断裂伸长率的倍数增长。纳米复合材料当中, 填充的纳米颗粒与聚合物基底的电子云密度相差较大, 比如二氧化硅补强的硅基材料(橡胶等)。较高的电子云密度差使得纳米复合体系有非常好的 X 射线衬度, 有利于 XPCS 的使用与高质量散斑图片的获取。在现有三代同步辐射光源上, 受相干通量限制, 主要是对聚合物中添加的金属纳米颗粒进行研究。Senses 等人^[127]使用 XPCS 并结合自旋回波中子散射和流变仪来研究在不同尺寸的纳米粒子添加下聚合物分子链的动力学, 如图 16 所示。由于缺乏高性能的低能区同步辐射光源, 这些 XPCS 测试都是在硬 X 射线束线上进行的, 硬 X 射线与金属的散射截面远大于炭黑和二氧化硅(白炭黑)等轻质材料。若高亮度的软、韧 X 射线能在 C 和 Si 等元素吸收边附近开展共振 XPCS, 可以大大增强对聚合物中炭黑和白炭黑颗粒的散射能力, 使得研究轮胎橡胶和硅橡胶等高性能橡胶材料中纳米颗粒补强机理成为可能。

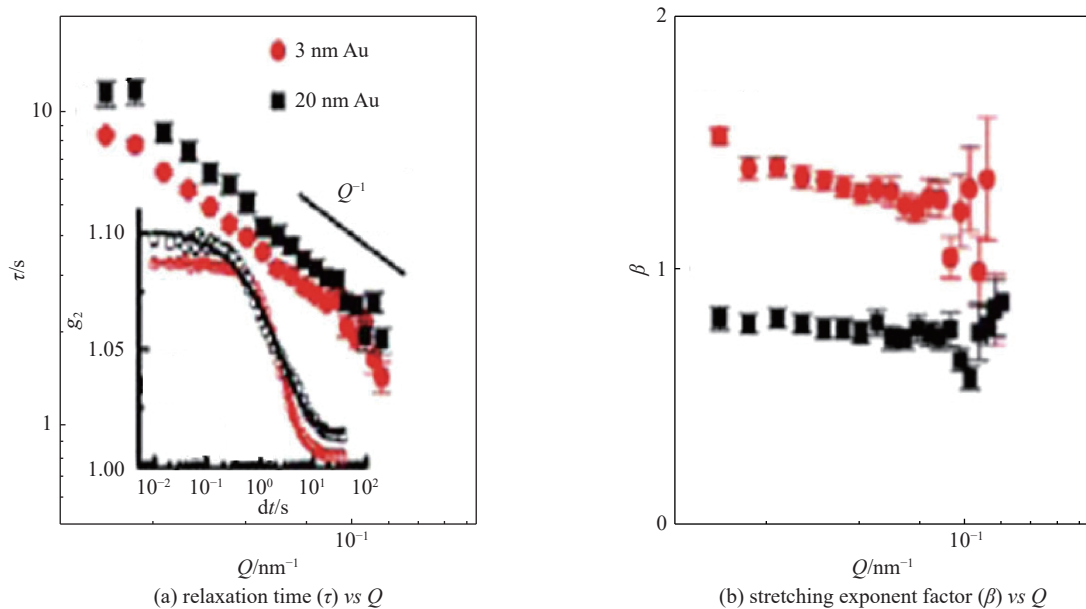


Fig. 16 Effect of particle size on the single-chain dynamics, taking PEO composites with a fraction of 1% Au nanoparticles as a model, by using XPCS^[127]

图 16 以 Au 纳米颗粒 (1% 质量分数) 调制聚乙烯醇 (PEO) 的复合材料为模型, 利用 XPCS 研究了颗粒粒径对单链动力学的影响^[127]

聚合物复合材料研究和推广滞后的一个重要原因就是缺少对复合材料中不同组成之间界面相互作用关系表征的有效手段。不同材料复合后不是孤立存在, 而是通过材料的界面发生复杂的物理、化学相互作用过程, 使界面处的材料产生不同于本体材料性质的变化。这些物理化学作用的尺度也就在几十纳米的尺度范围, 并且作用过程中会发生元素分布、化学价态的改变, 这就需要检测技术具有纳米尺度的空间分辨、以及对元素和化学价态敏感的能力。只有深入理解不同材料复合时界面处的相互作用过程, 才能对复合材料的补强机理有深入的认识, 有效实现对材料力学的有效预测并针对性设计、制造高强度复合材料。逐步替代原有的汽车和飞机的零部件需要从根本上了解不同的高性能高分子材料在生产制造过程中多尺度结构演化规律。

低能区衍射限储存环光源提供的更高、更相干的软、韧 X 射线, 对轻质元素天然敏感。利用其提供的多样研究手段可实现复合材料从三维空间结构分布, 到不同结构中特征元素分布, 再到分布元素的化学价态特征等研究, 可在不同层次、不同尺度下开展复合材料的结构和性能的实时观测, 推动轻质高强高分子复合材料产业的升级发展。

3.2 半导体产业

半导体发光材料因其优越的物理性能、必需的重要应用及远大的发展前景在材料行业中备受关注。半导体器件常用的几种结构有动态随机存取存储器 (Dynamic Random Access Memory: DRAM)、磁性随机存储器 (Magnetic Random Access Memory: MRAM) 和鳍状场效应晶体管 (Fin Field-Effect Transistor: FinFET) 等。DRAM 中的高 K 层厚度一般小于 8 nm, 不管是目前正在应用的 ZrO₂ 材料还是将来要使用的 TiO₂ 材料, 都需要在里面掺杂 Al 或者 Si 等元素才能使器件达到一定的电学性能, 掺杂的方式多种多样, 因此对掺杂浓度的精确表征显得尤为重要。MRAM

是一种非易失性的磁性随机存储器。它拥有静态随机存储器(Static Random Access Memory: SRAM)的高速读取写入能力,以及 DRAM 的高集成度,而且基本上可以无限次地重复写入。MRAM 材料一般都是叠层结构,中间部分由很多薄层组成,且 W 层厚度会对整个材料所表现出的隧道磁电阻效应产生很明显的影 响,优化每一层的厚度及成分才能获得最优的电/磁性能。与金属-氧化物半导体场效应晶体管相比,在接触面积相同的情况下,FinFET 晶体管具有更高的隧道电流、更低的工作电压、无隧道掺杂不稳定的困扰等优势,已逐步用于先进技术节点(如 14 nm 技术节点等)。栅极介电层由多层组成,为了达到更好的电学性能,精确表征各层厚度及成分是器件研发的前提条件。

利用同步辐射光源高亮度、脉冲时间结构、能量波段宽等特性,可以应用于半导体发光器件中表面态的调控、异质结能带表征以及 p 型掺杂困难等问题的研究,有助于揭示相关半导体发光材料内部的原子分布情况、电子结构及局域结构信息,进而改善其光电性能,实现更为广泛的应用。如韧 X 射线光电子能谱(Tender X-ray Photoemission Spectroscopy: TXPES)提供的是不受表面污染影响的非破坏分析,可以分析材料表面下更深的区域,而且可以检测更深能级的电子态信息。

结合多种同步辐射方法,联用软、韧不同波段的谱学技术,可以发展适合半导体器件研究的原位层析技术手段,从不同维度、角度研究器件表界面的化学成分、材料中的电子结构,观察金属电极下的电流/电压引起的化学变化。基于同步辐射软、韧 X 射线吸收谱学技术能够给出组成器件的关键性材料的局域微观几何构型、关键的化学成键特性及与其物性息息相关的电子态;特别是软、韧 X 射线的光电子能谱方法,可以全面研究半导体发光材料从表面到内部的结构环境、电子状态、化学变化等诸多信息。衍射限储存环光源的高亮度给发展半导体器件的原位研究带来机会,可观测不同偏压条件下界面处的化学变化。通过对相应元素谱峰的变化分析,可以得到界面处电荷积累/释放的过程,以及更进一步的迁移情况。这些都可以为深入了解半导体发光材料的作用机制及性能的调控改善提供非常重要的信息,进而推动半导体发光器件的发展和商业化进程^[128]。

3.3 航空航天

航空发动机普遍存在火焰筒烧蚀、喷嘴积碳、火焰稳定边界窄、燃烧效率低和燃料适应性差等问题。高性能发动机要求在高流速下实现燃料和空气的快速混合和高强度湍流燃烧。湍流燃烧的核心是湍流与化学反应的相互作用,通过湍流与化学反应的有效匹配,达到可控混合和反应,是实现发动机高效、稳定、清洁燃烧的关键。因此可控燃烧是航空发动机技术的重点问题。燃烧也是一种化学反应,只有清楚认识燃烧化学反应机理,才能够从本质上描述、预测乃至控制燃烧反应过程,解决点火、污染物形成、喷嘴积碳等相关燃烧问题,为此迫切需要开展以航空煤油为代表的大分子碳氢燃料在宽广的压力、温度、燃料/氧气比等条件下的燃烧反应机理研究,为理解航空发动机的湍流燃烧问题提供重要实验和理论支撑^[129]。

当前缺乏可用于宽温度和压力范围的准确大分子碳氢燃料反应机理,其根本原因在于目前尚不能清晰地认识燃烧基元反应的微观过程和宽工况范围对燃烧反应的影响^[130]。同步光源一大优势就是可以提供高亮度的真空紫外光,结合质谱技术,发展独特的真空紫外光电离质谱技术^[131]。这种技术是开展燃烧机理研究的独特诊断方法,在研究航空煤油等大分子碳氢燃料中,具有常规实验研究手段无法比拟的优势:实时在线快速测量,获得更加原位的燃烧反应信息;超声分子束取样,探测活性的中间体组分,尤其是对燃烧中链反应至关重要的自由基产物;同步辐射光的近阈值电离,可减少航空煤油众多燃料组分的碎片离子的干扰,使非常复杂产物组分的分析变为可能;同步辐射光的可调谐性,能够区分航空煤油燃烧中生成的大量同分异构体,为解析复杂的反应网络提供重要数据支撑等。同时,该实验方法还可以方便地和各种反应装置相结合,开展航空煤油的热解、氧化、层流火焰、扩散火焰研究,涵盖宽的压力范围(0.1~2.0 MPa)以及温度范围(500~2000 K);开展航空煤油的等离子体辅助燃烧、催化辅助燃烧等,满足航空发动机常规燃烧技术和新型燃烧技术机理研究的需求。通过质谱技术的改进和拓展,如发展气溶胶质谱,可以探测航空煤油燃烧中生成的多环芳烃和碳烟,为解决航空发动机燃烧的喷嘴积碳问题,提供基础数据、反应机理和模型支撑^[132]。

国家同步辐射实验室燃烧线站开展了大量发动机燃烧反应网络调控理论及方法研究,发现了燃烧反应网络的过氧化物等重要中间产物,揭示了发动机燃料分解、氧化和污染物生成机理,构建了适用于发动机工况的燃烧反应动力学模型(如图 17 所示),预测精度优于欧美知名燃烧机构同类模型^[133-135]。

高性能的第四代低能区将极大增强真空紫外光电离质谱技术的探测能力,触及航空发动机设计中的若干核心问题,如大分子碳氢燃料反应机理及动力学模型构建,极端条件下的可控燃烧机制、污染物生成机理与控制方法,

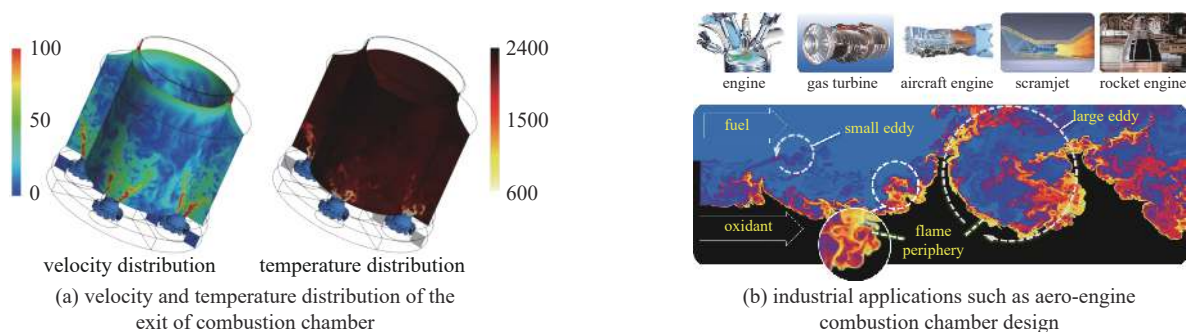


Fig. 17 Combustion reaction dynamics simulation for aero-engine and its potential applications^[136]

图 17 适用于航空发动机燃烧的动力学模型及其应用^[136]

以及主动冷却、等离子体助燃等新型燃烧技术。通过发展高质量分辨和高灵敏度反射式飞行时间质谱仪技术,光电子-光离子复合技术和超快飞行时间质谱技术,应用到宽压力范围流动反应器热解(0.005~1.0 MPa)、宽压力范围射流搅拌反应器氧化(0.005~1.0 MPa)、层流预混火焰和同轴射流扩散火焰等标准燃烧反应动力学实验中。此外,下一代低能区同步装置可提供更高亮度的真空紫外光源,为检测航空煤油燃烧中的痕量组分,以及开展更加接近航空发动机真实燃烧过程的瞬态燃烧反应机理研究提供了可能。

4 总结与展望

自同步辐射装置出现并发展至今,它影响的科学和技术研究领域之广、学科之多、用户之众,是其他大科学装置无法比拟的,已经成为众多学科开展前沿领域研究所必不可少的手段,并在这些领域不断产生出激动人心的创新性研究成果。此外,同步辐射在工业研发中也有大量应用,在世界上几个大型同步辐射装置中,来自工业研发部门的用户占比已达 10%,且在逐年增加。这一方面是基于同步辐射光源巨大的性能优势,另一方面也是由于它能集成谱学、散射、成像等诸多先进实验方法于一体,彼此之间具有关联性和互补性,以及面向全球用户高度开放的特点,使之成为物理、化学、材料科学、生命科学、信息科学、能源环境、先进制造、考古、医药学、地质学等众多学科领域的基础和应用研究的一种不可或缺的大型平台,为它们的前沿领域发展、重大理论突破、重要技术实现提供了强有力支撑。基于同步辐射的先进技术可以帮助科学家取得新的科学前沿突破,同时,用户科学家又对光源建设、束线布局、实验方法等不断提出新的要求,二者紧密合作、相互促进,使同步辐射研究的广度和深度随着前端科学的进步而不断扩展。

现代物质科学研究正逐渐从传统被动的“观测时代”走向主动的“控制时代”,研究对象的维度和尺寸已经达到量子层面,因此,对物质中电荷、自旋、轨道和晶格结构等自由度的理解是揭示材料构效关系、创制功能材料、变革能源技术、理解生命现象等的基础。这就导致世界前沿科学研究需求的趋势是从获取统计平均信息走向获取局域的、个体的微观信息;从有序结构表征延伸到无序结构表征;研究对象也从简单体系转变为复杂体系;从稳态、静态研究迈向瞬态、动力学过程的动态;从平衡态研究转变为对非平衡态的研究;从线性过程研究转变为对非线性过程的研究等等。基于先进同步辐射光源,发展精准、灵活、能够深入到量子层面的测量方法和先进实验工具是深入理解乃至精确调控量子过程的关键,将对物质、生命、能源、太空、军事等领域产生革命性影响,甚至催生巨大的产业变革。

第三代同步辐射装置产生的稳定连续、宽波段、高通量的光束把许多传统的实验技术推向极致,例如 X 射线衍射、角分辨光电子能谱、X 射线散射、X 射线成像等。这些实验技术,配合发展的同步辐射实验技术专用的辅助装置,已经将传统的材料物理、均相化学催化、有机高分子、生物大分子晶体等领域的研究推向前所未有的高度。

第三代同步辐射装置产生的高亮度、部分相干的 X 射线,也孕育出一些重要的、极具前瞻性的实验方法,例如自旋光电子能谱技术、X 射线相干成像技术、X 射线叠层相干衍射成像技术、X 射线光子相关谱等。这些技术已经在凝聚态物理、多相化学催化、复杂功能材料、复杂有机分子甚至多尺度生命过程等研究中显示出巨大作用。这些技术要么依赖于同步辐射装置产生的 X 射线的亮度,要么依赖于 X 射线的相干度。然而,在第三代同步辐射装置上,由于电子束流发射度相对较大,所产生的 X 射线光斑在水平方向上尺度较大。这既限制了出射的 X 射线的亮度,也使得第三代同步辐射装置产生的相干 X 射线光子数不高。就目前世界上已经运行的同步辐射装置来

说,即使是性能最好的第三代同步辐射装置,例如美国的 APS 和欧盟的 ESRF 光源,它们的相干光子数也只占其总光子数的 1/1000,极大地限制了 X 射线实验技术的进一步发展和应用。

衍射极限储存环能够产生的光斑不再是水平方向延展的条纹形状,而是呈圆截面、发射度接近光学衍射极限的极小光斑。将同样多的光子数压缩在这样一个极小束团中,不仅使得第四代同步辐射装置亮度获得极大提高(比第三代同步辐射光源高两个量级),也使得其出射的 X 射线横向高度(全)相干。高亮度的 X 射线可以使得已有的 X 射线谱学和散射技术获得进一步发展,也可以使得诸多在第三代同步辐射装置上酝酿的 X 射线实验方法获得质的飞跃,并进一步孕育出新的 X 射线实验技术。

参考文献:

- [1] Brown G S, Moncton D E. Handbook on synchrotron radiation[M]. New York: North-Holland, 1991.
- [2] 洗鼎昌. 神奇的光-同步辐射[M]. 长沙: 湖南教育出版社, 1994. (Xian Dingchang. Synchrotron radiation—the magic light[M]. Changsha: Hunan Education Publishing House, 1994)
- [3] Elder F R, Gurewitsch A M, Langmuir R V, et al. Radiation from electrons in a synchrotron[J]. *Physical Review*, 1947, 71(11): 829-830.
- [4] 姜晓明, 修立松. 同步辐射及其应用[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1996. (Jiang Xiaoming, Xiu Lisong. Synchrotron radiation and its applications[M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1996)
- [5] 马礼敦, 杨富家. 同步辐射应用概论[M]. 2版. 上海: 复旦大学出版社, 2005. (Ma Lidun, Yang Fujia. Introduction to synchrotron radiation applications[M]. 2nd ed. Shanghai: Fudan University Press, 2005.)
- [6] 麦振洪. 同步辐射光的发展历史与现状——介绍新书《同步辐射光源及其应用》[J]. *现代物理知识*, 2014, 26(2): 65-71. (Mai Zhenhong. Development history and current situation of synchrotron radiation—introduction to the new book “synchrotron radiation source and its application”[J]. *Modern Physics*, 2014, 26(2): 65-71)
- [7] Hettel R. DLSR design and plans: an international overview[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2014, 21(5): 843-855.
- [8] Hitchcock A P, Toney M F. Spectromicroscopy and coherent diffraction imaging: focus on energy materials applications[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2014, 21(5): 1019-1030.
- [9] Frenkel A I, van Bokhoven J A. X-ray spectroscopy for chemical and energy sciences: the case of heterogeneous catalysis[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2014, 21(5): 1084-1089.
- [10] de Jonge M D, Ryan C G, Jacobsen C J. X-ray nanoprobe and diffraction-limited storage rings: opportunities and challenges of fluorescence tomography of biological specimens[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2014, 21(5): 1031-1047.
- [11] Liu Feng, Brady M A, Wang Cheng. Resonant soft X-ray scattering for polymer materials[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 81: 555-568.
- [12] Comin R, Damascelli A. Resonant X-ray scattering studies of charge order in cuprates[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2016, 7: 369-405.
- [13] Shpyrko O G. X-ray photon correlation spectroscopy[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2014, 21(5): 1057-1064.
- [14] Sandy A R, Zhang Qingteng, Lurio L B. Hard X-ray photon correlation spectroscopy methods for materials studies[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2018, 48: 167-190.
- [15] Tamarat P, Bodnarchuk M I, Trebbia J B, et al. The ground exciton state of formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals is a singlet dark state[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(7): 717-724.
- [16] Ehrburger-Dolle F, Morfin I, Bley F, et al. XPCS investigation of the dynamics of filler particles in stretched filled elastomers[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(21): 8691-8701.
- [17] Kukreja R, Hua N, Ruby J, et al. Orbital domain dynamics in magnetite below the Verwey transition[J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121: 177601.
- [18] Chen X M, Thampy V, Mazzoli C, et al. Remarkable stability of charge density wave order in $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117: 167001.
- [19] Kirz J, Rarback H. Soft X-ray microscopes[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1985, 56(1): 1-13.
- [20] Pfeiffer F. X-ray ptychography[J]. *Nature Photonics*, 2018, 12(1): 9-17.
- [21] Ohigashi T, Yuzawa H, Kosugi N. A low-pass filtering Fresnel zone plate for soft X-ray microscopic analysis down to the lithium K-edge region[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2020, 91: 103110.
- [22] Chao Weilun, Harteneck B D, Liddle J A, et al. Soft X-ray microscopy at a spatial resolution better than 15 nm[J]. *Nature*, 2005, 435(7046): 1210-1213.
- [23] Shapiro D A, Yu Y S, Tyliczszak T, et al. Chemical composition mapping with nanometre resolution by soft X-ray microscopy[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(10): 765-769.
- [24] Shi Xiaowen, Burdet N, Chen Bo, et al. X-ray ptychography on low-dimensional hard-condensed matter materials[J]. *Applied Physical Reviews*, 2019, 6: 011306.
- [25] Liu Xiaosong, Yang Wanli, Liu Zhi. Recent progress on synchrotron-based in-situ soft X-ray spectroscopy for energy materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(46): 7710-7729.
- [26] Berkeley Lab, U. S. Department of Energy Office of Science, ALS-U. ALS-U: solving scientific challenges with coherent soft X-rays, workshop report on early science enabled by the Advanced Light Source Upgrade[R]. 2017.

- [27] Avila J, Asensio M C. First NanoARPES user facility available at SOLEIL: an innovative and powerful tool for studying advanced materials[J]. *Synchrotron Radiation News*, 2014, 27(2): 24-30.
- [28] Kastl C, Koch R J, Chen C T, et al. Effects of defects on band structure and excitons in WS₂ revealed by nanoscale photoemission spectroscopy[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 1284-1291.
- [29] Jia Chunjing, Wohlfeld K, Wang Yao, et al. Using RIXS to uncover elementary charge and spin excitations[J]. *Physical Review X*, 2016, 6: 021020.
- [30] Qiao Ruimin, Li Qinghao, Zhuo Zengqing, et al. High-efficiency *in situ* resonant inelastic X-ray scattering (iRIXS) endstation at the Advanced Light Source[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88: 033106.
- [31] Chuang Yide, Feng Xuefei, Glans-Suzuki P A, et al. A design of resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) spectrometer for spatial- and time-resolved spectroscopy[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2020, 27(3): 695-707.
- [32] Kaiser A M, Schöppner C, Römer F M, et al. Nano and picosecond magnetization dynamics of weakly coupled CoFe/Cr/NiFe trilayers studied by a multitechnique approach[J]. *Physical Review B*, 2011, 84: 134406.
- [33] van der Laan G, Figueroa A I. X-ray magnetic circular dichroism—A versatile tool to study magnetism[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2014, 277/278: 95-129.
- [34] 吴义政. 同步辐射X射线磁二色性在自旋电子学研究中的应用[J]. *物理*, 2010, 39(6): 406-415. (Wu Yizheng. Applications of X-ray magnetic dichroism in spintronics[J]. *Wuli*, 2010, 39(6): 406-415)
- [35] Mengotti E, Heyderman L J, Rodríguez A F, et al. Real-space observation of emergent magnetic monopoles and associated Dirac strings in artificial kagome spin ice[J]. *Nature Physics*, 2011, 7(1): 68-74.
- [36] Zhao Tong, Scholl A, Zavaliche F, et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(10): 823-829.
- [37] Suchorski Y, Kozlov S M, Bepalov I, et al. The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(6): 519-522.
- [38] Shiino T, Oh S H, Haney P M, et al. Antiferromagnetic domain wall motion driven by spin-orbit torques[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117: 087203.
- [39] Litzius K, Lemesh I, Krüger B, et al. Skyrmion Hall effect revealed by direct time-resolved X-ray microscopy[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(2): 170-175.
- [40] Wang Wenbo, Ou Yunbo, Liu Chang, et al. Direct evidence of ferromagnetism in a quantum anomalous Hall system[J]. *Nature Physics*, 2018, 14(8): 791-795.
- [41] Jiang Wanjun, Upadhyaya P, Zhang Wei, et al. Blowing magnetic skyrmion bubbles[J]. *Science*, 2015, 349(6245): 283-286.
- [42] Fukami S, Zhang Chaoliang, DuttaGupta S, et al. Magnetization switching by spin-orbit torque in an antiferromagnet-ferromagnet bilayer system[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(5): 535-541.
- [43] Zhou Jiadong, Lin Junhao, Huang Xiangwei, et al. A library of atomically thin metal chalcogenides[J]. *Nature*, 2018, 556(7701): 355-359.
- [44] Baltz V, Manchon A, Tsoi M, et al. Antiferromagnetic spintronics[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2018, 90: 015005.
- [45] Lesne E, Fu Yu, Oyarzun S, et al. Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(12): 1261-1266.
- [46] Dagotto E. Complexity in strongly correlated electronic systems[J]. *Science*, 2005, 309(5732): 257-262.
- [47] Keimer B, Moore J E. The physics of quantum materials[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(11): 1045-1055.
- [48] Tokura Y, Kawasaki M, Nagaosa N. Emergent functions of quantum materials[J]. *Nature Physics*, 2017, 13(11): 1056-1068.
- [49] Basov D N, Averitt R D, Hsieh D. Towards properties on demand in quantum materials[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(11): 1077-1088.
- [50] Borisenko S V, Evtushinsky D V, Liu Zhonghao, et al. Direct observation of spin-orbit coupling in iron-based superconductors[J]. *Nature Physics*, 2016, 12(4): 311-317.
- [51] Lu Donghui, Vishik IM, Yi Ming, et al. Angle-resolved photoemission studies of quantum materials[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2012, 3: 129-167.
- [52] Liu Z K, Zhou B, Zhang Yi, et al. Discovery of a three-dimensional topological dirac semimetal, Na₃Bi[J]. *Science*, 2014, 343(6173): 864-867.
- [53] Ding Hanjie, Richard P, Nakayama K, et al. Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂[J]. *Europhysics Letters*, 2008, 83: 47001.
- [54] Lu D H, Yi Ming, Mo S K, et al. Electronic structure of the iron-based superconductor LaOFeP[J]. *Nature*, 2008, 455(7209): 81-84.
- [55] Zhang Yong, He Cheng, Ye Z R, et al. Symmetry breaking via orbital-dependent reconstruction of electronic structure in detwinned NaFeAs[J]. *Physical Review B*, 2012, 85: 085121.
- [56] Zhou Shuyun, Gweon GH, Fedorov AV, et al. Erratum: substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 916.
- [57] Faith M, Freisem S, Menovsky A A, et al. Spatially inhomogeneous metal-insulator transition in doped manganites[J]. *Science*, 1999, 285(5433): 1540-1542.
- [58] Song Canli, Wang Yilin, Cheng Peng, et al. Direct observation of nodes and twofold symmetry in FeSe superconductor[J]. *Science*, 2011, 332(6036): 1410-1413.
- [59] Li Wei, Ding Hao, Deng Peng, et al. Phase separation and magnetic order in K-doped iron selenide superconductor[J]. *Nature Physics*, 2012, 8(2): 126-130.
- [60] Parkin S. Racetrack memory: a storage class memory based on current controlled magnetic domain wall motion[C]//2009 Device Research Conference. 2009: 3-6.

- [61] Knafo W, Raymond S, Lejay P, et al. Antiferromagnetic criticality at a heavy-fermion quantum phase transition[J]. *Nature Physics*, 2009, 5(10): 753-757.
- [62] Schröder A, Aeppli G, Coldea R, et al. Onset of antiferromagnetism in heavy-fermion metals[J]. *Nature*, 2000, 407(6802): 351-355.
- [63] Duan Chunrui, Baumbach R E, Podlesnyak A, et al. Resonance from antiferromagnetic spin fluctuations for superconductivity in UTe_2 [J]. *Nature*, 2021, 600(7890): 636-640.
- [64] Shpyrko O G, Isaacs E D, Logan J M, et al. Direct measurement of antiferromagnetic domain fluctuations[J]. *Nature*, 2007, 447(7140): 68-71.
- [65] Kim K J, Kim S K, Hirata Y, et al. Fast domain wall motion in the vicinity of the angular momentum compensation temperature of ferrimagnets[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(12): 1187-1192.
- [66] Bernstein D P, Bräuer B, Kukreja R, et al. Nonuniform switching of the perpendicular magnetization in a spin-torque-driven magnetic nanopillar[J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 180410.
- [67] Reyren N, Bouzehouane K, Chauleau J Y, et al. Skyrmions in magnetic multilayers: chirality, electrical detection and current-induced motion[C]. Proceedings of SPIE, Spintronics X. 2017: 1035724.
- [68] Hellman F, Hoffmann A, Tserkovnyak Y, et al. Interface-induced phenomena in magnetism[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2017, 89: 025006.
- [69] Banerjee S, Erten O, Randeria M. Ferromagnetic exchange, spin-orbit coupling and spiral magnetism at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface[J]. *Nature Physics*, 2013, 9(10): 626-630.
- [70] Grisolia M N, Varignon J, Sanchez-Santolino G, et al. Hybridization-controlled charge transfer and induced magnetism at correlated oxide interfaces[J]. *Nature Physics*, 2016, 12(5): 484-492.
- [71] Saito Y, Nakamura Y, Bahramy M S, et al. Superconductivity protected by spin-valley locking in ion-gated MoS_2 [J]. *Nature Physics*, 2016, 12(2): 144-149.
- [72] Li J, Shelford L R, Shafer P, et al. Direct detection of pure ac spin current by X-ray pump-probe measurements[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117: 076602.
- [73] Li Wenjing, Bykova I, Zhang Shilei, et al. Anatomy of skyrmionic textures in magnetic multilayers[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1807683.
- [74] Tumbleston J R, Collins B A, Yang Liqiang, et al. The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(5): 385-391.
- [75] Collins B A, Cochran J E, Yan Hongping, et al. Polarized X-ray scattering reveals non-crystalline orientational ordering in organic films[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(6): 536-543.
- [76] Suh H S, Kang Huiman, Nealey P F, et al. Thickness dependence of neutral parameter windows for perpendicularly oriented block copolymer thin films[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(10): 4744-4751.
- [77] Ahn H, Shin C, Lee B, et al. Phase transitions of block copolymer film on homopolymer-grafted substrate[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(4): 1958-1963.
- [78] Sivaniah E, Hayashi Y, Matsubara S, et al. Symmetric diblock copolymer thin films on rough substrates. Kinetics and structure formation in pure block copolymer thin films[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(5): 1837-1849.
- [79] Hur S M, Khaira G S, Ramírez-Hernández A, et al. Simulation of defect reduction in block copolymer thin films by solvent annealing[J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(1): 11-15.
- [80] Sinturel C, Vayer M, Morris M, et al. Solvent vapor annealing of block polymer thin films[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(14): 5399-5415.
- [81] De Rosa C, Park C, Thomas E L, et al. Microdomain patterns from directional eutectic solidification and epitaxy[J]. *Nature*, 2000, 405(6785): 433-437.
- [82] Tang Chuanbing, Wu Wei, Smilgies D M, et al. Robust control of microdomain orientation in thin films of block copolymers by zone casting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(30): 11802-11809.
- [83] Saito I, Miyazaki T, Yamamoto K. Depth-resolved structure analysis of cylindrical microdomain in block copolymer thin film by grazing-incidence small-angle X-ray scattering utilizing low-energy x-rays[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(22): 8190-8196.
- [84] Gann E, Watson A, Tumbleston J R, et al. Topographic measurement of buried thin-film interfaces using a grazing resonant soft X-ray scattering technique[J]. *Physical Review B*, 2014, 90: 245421.
- [85] Leheny R L. XPCS: nanoscale motion and rheology[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2012, 17(1): 3-12.
- [86] Lu Jun, Wu Tianpin, Amine K. State-of-the-art characterization techniques for advanced lithium-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17011.
- [87] Peled E, Menkin S. Review—SEI: past, present and future[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1703-A1719.
- [88] Liu Xiaosong, Liu Jun, Qiao Ruimin, et al. Phase transformation and lithiation effect on electronic structure of Li_xFePO_4 : an in-depth study by soft X-ray and simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(33): 13708-13715.
- [89] Liu Xiaosong, Wang Y J, Barbiellini B, et al. Why LiFePO_4 is a safe battery electrode: Coulomb repulsion induced electron-state reshuffling upon lithiation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(39): 26369-26377.
- [90] Xu Jing, Sun Meiling, Qiao Ruimin, et al. Elucidating anionic oxygen activity in lithium-rich layered oxides[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 947.
- [91] Wu Jinpeng, Shen Zhixun, Yang Wanli. Redox mechanism in Na-ion battery cathodes probed by advanced soft X-ray spectroscopy[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 816.
- [92] Zhao Shuoqing, Yan Kang, Zhang Jinqiang, et al. Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(5): 2208-2220.
- [93] House R A, Maitra U, Pérez-Osorio M A, et al. Superstructure control of first-cycle voltage hysteresis in oxygen-redox cathodes[J]. *Nature*, 2020, 577(7791): 502-508.

- [94] Yang Chunpeng, Fu Kun, Zhang Ying, et al. Protected lithium-metal anodes in batteries: from liquid to solid[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1701169.
- [95] Li Yiyang, Weker J N, Gent W E, et al. Dichotomy in the lithiation pathway of ellipsoidal and platelet LiFePO₄ particles revealed through nanoscale operando state-of-charge imaging[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(24): 3677-3687.
- [96] Yao Siyu, Zhang Xiao, Zhou Wu, et al. Atomic-layered Au clusters on α -MoC as catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction[J]. *Science*, 2017, 357(6349): 389-393.
- [97] Weststrate C J, Sharma D, Rodriguez D G, et al. Mechanistic insight into carbon-carbon bond formation on cobalt under simulated Fischer-Tropsch synthesis conditions[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 750.
- [98] Zou Xiaoxin, Zhang Yu. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [99] Favaro M, Yang Jinhui, Nappini S, et al. Understanding the oxygen evolution reaction mechanism on CoO_x using Operando ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(26): 8960-8970.
- [100] Su Xiaozhi, Wang Yu, Zhou Jing, et al. Operando spectroscopic identification of active sites in NiFe Prussian blue analogues as electrocatalysts: activation of oxygen atoms for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(36): 11286-11292.
- [101] Ma Qiuyu, Hu Chengyi, Liu Kunlong, et al. Identifying the electrocatalytic sites of nickel disulfide in alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 148-153.
- [102] Jiao Feng, Li Jinjing, Pan Xiulian, et al. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6277): 1065-1068.
- [103] Cheng Kang, Zhou Wei, Kang Jincan, et al. Bifunctional catalysts for one-step conversion of syngas into aromatics with excellent selectivity and stability[J]. *Chem*, 2017, 3(2): 334-347.
- [104] Akri M, Zhao Shu, Li Xiaoyu, et al. Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5181.
- [105] Li Xiaodong, Liang Liang, Sun Yongfu, et al. Ultrathin conductor enabling efficient IR light CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(1): 423-430.
- [106] Li Xiaodong, Sun Yongfu, Xu Jiaqi, et al. Selective visible-light-driven photocatalytic CO₂ reduction to CH₄ mediated by atomically thin CuIn₅S₈ layers[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(8): 690-699.
- [107] Walker J E. ATP synthesis by rotary catalysis (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(17): 2308-2319.
- [108] MacKinnon R. Potassium channels and the atomic basis of selective ion conduction (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(33): 4265-4277.
- [109] Kornberg R. The molecular basis of eukaryotic transcription (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(37): 6956-6965.
- [110] Yonath A. Hibernating bears, antibiotics, and the evolving ribosome (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(26): 4340-4354.
- [111] Kobilka B. The structural basis of G-protein-coupled receptor signaling (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(25): 6380-6388.
- [112] Wang Liming, Zhang Tianlu, Li Panyun, et al. Use of synchrotron radiation-analytical techniques to reveal chemical origin of silver-nanoparticle cytotoxicity[J]. *Acs Nano*, 2015, 9(6): 6532-6547.
- [113] Martins A C, Morcillo P, Ijomone O M, et al. New insights on the role of manganese in Alzheimer's disease and Parkinson's disease[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16: 3546.
- [114] Dang Zheng, Guan Yong, Wu Zhao, et al. Regulating the synthesis rate and yield of bio-assembled FeS nanoparticles for efficient cancer therapy[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(45): 18977-18986.
- [115] Coburn D S, Nazaretski E, Xu Weihe, et al. Design, characterization, and performance of a hard X-ray transmission microscope at the National Synchrotron Light Source II 18-ID beamline[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2019, 90: 053701.
- [116] Tang M T, Song Y F, Yin G C, et al. Hard X-ray microscopy with sub 30 nm spatial resolution[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2007, 879(1): 1274-1277.
- [117] Chao Weilun, Fischer P, Tyliczszak T, et al. Real space soft X-ray imaging at 10 nm spatial resolution[J]. *Optics Express*, 2012, 20(9): 9777-9783.
- [118] Miao Jianwei, Charalambous P, Kirz J, et al. Extending the methodology of X-ray crystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specimens[J]. *Nature*, 1999, 400(6742): 342-344.
- [119] Huang Rujin, Zhang Yanlin, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, 514(7521): 218-222.
- [120] Yao Lei, Garmash O, Bianchi F, et al. Atmospheric new particle formation from sulfuric acid and amines in a Chinese megacity[J]. *Science*, 2018, 361(6399): 278-281.
- [121] Johansson K O, Head-Gordon M P, Schrader P E, et al. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth[J]. *Science*, 2018, 361(6406): 997-1000.
- [122] Taatjes C A, Welz O, Eskola A J, et al. Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the criegee intermediate CH₃CHOO[J]. *Science*, 2013, 340(6129): 177-180.
- [123] 刘义鹤, 江洪. 5G通信新材料研究进展[J]. *新材料产业*, 2019(8): 51-53. (Liu Yihe, Jiang Hong. Research progress of new materials for 5G communication[J]. *Advanced Materials Industry*, 2019(8): 51-53)
- [124] Manaila-Maximean D. Effective permittivity of a multi-phase system: nanoparticle-doped polymer-dispersed liquid crystal films[J]. *Molecules*, 2021, 26:

1441.

- [125] 师文钊, 刘瑾姝, 邢建伟, 等. 聚乙烯醇基相变复合材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(3): 234-242. (Shi Wenzhao, Liu Jinshu, Xing Jianwei, et al. Research progress on polyvinyl alcohol-based phase change composites[J]. *Materials China*, 2020, 39(3): 234-242)
- [126] Hong G, Gan Xuemin, Leonhardt C, et al. A brief history of OLEDs-emitter development and industry milestones[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2005630.
- [127] Senses E, Ansar S M, Kitchens C L, et al. Small particle driven chain disentanglements in polymer nanocomposites[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118: 147801.
- [128] Wang Maoyu, Árnadóttir L, Xu Z J, et al. In situ X-ray absorption spectroscopy studies of nanoscale electrocatalysts[J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11: 47.
- [129] 刘涛, 纪军, 卫海桥, 等. 先进发动机燃烧基础研究的进展和关键科学问题[J]. *中国科学基金*, 2014, 28(1): 20-25. (Liu Tao, Ji Jun, Wei Haiqiao, et al. Progress and key scientific issues on advanced engine combustion research—summary of the 92nd Shuangqing forum of NFSC[J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 2014, 28(1): 20-25)
- [130] Dryer F L. Chemical kinetic and combustion characteristics of transportation fuels[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(1): 117-144.
- [131] Qi Fei. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(1): 33-63.
- [132] Johansson K O, Dillstrom T, Monti M, et al. Formation and emission of large furans and oxygenated hydrocarbons from flames[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(30): 8374-8379.
- [133] Battin-Leclerc F, Herbinet O, Glaude P A, et al. Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 3169-3172.
- [134] Yang Bin, Obwald P, Li Yuyang, et al. Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol–oxygen flames at low pressure[J]. *Combustion and Flame*, 2007, 148(4): 198-209.
- [135] Taatjes C A, Hansen N, McIlroy A, et al. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation[J]. *Science*, 2005, 308(5730): 1887-1889.
- [136] Qi F, Li Y Y, et al. The second prize in National Natural Science Awards. 2018.