

X射线物理学

邵仁忠[†]

(中国科学院上海高等研究院 上海 201210)

X-ray physics

TAI Ren-Zhong[†]

(Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

2021-07-23收到

[†] email: tairz@sari.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20210802

摘要 X射线自1895年被发现以来,为科学研究提供了丰富多样的探测和分析手段。随着以同步辐射为代表的先进X射线光源的出现,X射线实验方法不断发展,已经成为推动前沿基础和应用科学研究突破的重要实验手段。文章从X射线与物质的相互作用出发,简要阐述X射线实验方法如何探测不同的物理研究对象,如局域结构、晶体结构、纳米尺度结构、表面界面结构、电子结构、自旋结构等。最后展望更先进的X射线光源为科学研究带来的机遇。

关键词 X射线,物质结构,电子结构,磁结构,同步辐射光源,X射线自由电子激光

Abstract With the development of advanced X-ray sources such as synchrotron radiation and free electron lasers, X-ray techniques are becoming more and more important as an analytical tool for advancing the frontiers of scientific research. This paper will first describe the interaction between X-rays and matter, then briefly review how X-ray methods work for detecting different physical properties, such as analyzing local, crystal, nanoscale, surface, interface and electron structures. The opportunities in the future, more advanced X-ray sources will bring for research will also be assessed.

Keywords X-ray, physical structure, electronic structure, magnetic structure, synchrotron radiation, X-ray free electron laser

1 引言

X射线通常指电磁波谱上紫外线和伽马射线之间的电磁波辐射,其光子能量介于几十eV到几百keV之间,涵盖了真空紫外、软X射线和硬X射线波段。1895年德国科学家伦琴通过真空放电管首次发现了X射线,使得人们能够无损地观察物体的内部结构,从而开创了科学技术的新纪元。伦琴因此获得了1901年诺贝尔物理学奖。此后不久,Larmor和Lienard等人利用加速带电粒子产生

电磁辐射的理论解释了伦琴射线的产生机理^[1]。

近百年来,X射线光源技术取得了长足进步。目前,实验室常规X光源主要采用高速电子轰击金属阳极靶产生韧致辐射的方式,且随着阳极靶型式的多样化,如旋转靶和液态金属射流靶等,辐射功率得到大幅提高。

1912年肖特(G. Schott)发表专著,论述了作圆周运动电子的辐射理论^[2]。1947年哈伯(F. Haber)等在美国通用电气公司70 MeV电子同步加速器上首次观察到这种辐射,由于它是在电子同步加速器上被观察到的,故称作同步辐射(synchrotron

radiation)^[3, 4]。随着加速器技术的飞跃发展,基于高能电子加速器发展而来的同步辐射和自由电子激光已经成为当今最优质的X射线光源^[5]。

自20世纪60年代以来,同步辐射光源的发展已经历了四代。第一代同步辐射光源“寄生”于高能物理实验用的电子储存环。1970年代初,专门用来产生同步辐射光的第二代同步辐射光源应运而生。1990年代后出现的第三代同步辐射则是在第二代基础上大量使用插入件产生低发射度、高亮度的同步辐射,其最高亮度比第二代光源提高上千倍^[1]。近年来,国际上大力发展以衍射极限环为代表的第四代同步辐射光源。四代光源具有极低的水平发射度和极高的空间相干性,亮度相对三代光源提升了2—3个量级。我国1990年代初建成的北京光源和合肥光源分别属于第一代和第二代同步辐射光源,2009年建成的上海同步辐射光源则是第三代同步光源,正在建设的北京高能光子源是我国首台第四代同步辐射光源(图1)。

另一种重要的X射线源为X射线自由电子激光(X-ray free electron laser, XFEL)。FEL是John

Madey于1971年首次提出的利用自由电子为工作媒质产生的强相干辐射^[6],具有高亮度、高相干性和飞秒脉冲时间结构等优点。2006年国际上首台软X射线FEL装置FLASH建成,2009年国际上首台硬X射线FEL装置LCLS建成^[7]。我国首台软X射线FEL用户装置(SXFEL)于2021年实现了用户线站出光,首台硬X射线FEL装置SHINE于2018年在上海破土动工。

同步辐射和XFEL具有许多常规X射线源所不具备的优异特性,如宽频谱、高亮度、高相干性、高准直性、高偏振性以及皮秒—飞秒脉冲时间结构等^[1, 5]。其中同步辐射的频谱范围覆盖红外、可见光、紫外、软X射线及硬X射线波段,三代同步辐射亮度可达常规X射线管的100万倍,第四代同步光源的亮度进一步提升了100—1000倍。XFEL的峰值亮度比第三代同步辐射光源更是提升了8个量级,相干性提升了3个量级,而脉冲时间达到飞秒量级^[7]。因此这些先进的X射线光源为科学技术发展提供了全新的实验手段,已成为材料、生命、环境、物理、化学、医药、地质等学科领域前沿研究的重要分析工具,极大地推动了相关领域的发展。

X射线可以为科学研究提供丰富的探测和分析手段,这与X射线和物质相互作用形式的多样性密不可分。具体来讲,这些相互作用包括了散射、衍射、折射、反射、吸收、荧光、俄歇过程等(图2)^[1, 4, 5]。

在经典的散射图像中^[8, 9],入射X射线的电场对电荷施加作用力,电荷得以加速并辐射出相同波长的电磁波,即弹性散射。但在量子力学图像中,有可能不是这样。入射X光子具有动量和能量,光子能量可以转移给电子,导致被散射后的光子频率降低,即发生了非弹性散射^[5]。通常X射线弹性散射的几率远大于非弹性散射。弹性散射相干叠加形成的X射线衍射,构成了X射线晶体学的基础。非弹性散射的几率在元素吸收边附近会得到加强,因而发展出了共振非弹性X射线散射分析技术。X射线在介质表面的折射和反射,实际上是众多电子弹性散射的集体效应^[5]。

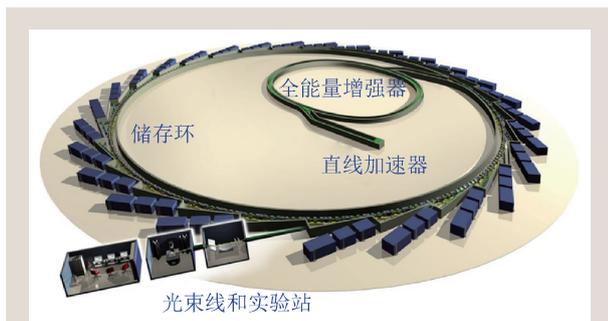


图1 同步辐射光源的基本构成

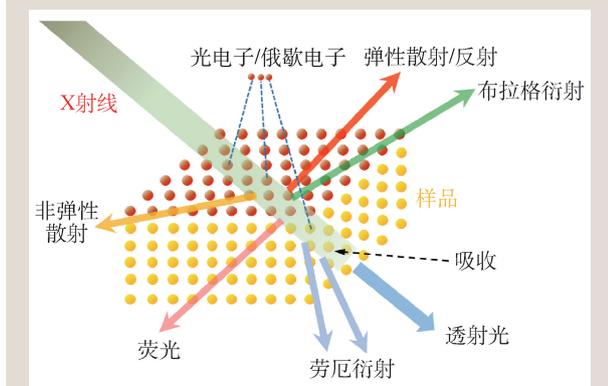


图2 X射线与物质相互作用示意图

通常X射线的折射率略小于1,与1的差值随波长不同在 10^{-3} 到 10^{-6} 之间变化。因此介质对X射线的折射一般可以忽略^[1]。X射线全反射的临界角一般介于百分之几度到几度之间。

X射线与物质相互作用的另一个重要方面是吸收。由于X光子能量远大于价电子束缚能,X射线主要通过激发原子的内壳层电子而被吸收,内壳层电子则被激发到高能级的空轨道或电离成为光电子。因此X射线吸收通常伴随着光电子发射。X射线的吸收主要取决于组成介质的元素种类、比例和密度^[10],但在吸收边附近,还会受到元素化合态和配位环境的影响^[11]。原子吸收一个X射线光子后,在内壳层留下一个空穴,外层电子向该空穴跃迁的退激发过程主要有两条途径:荧光过程和俄歇(Auger)过程。当外层电子向内层空穴跃迁时,若多余的能量以一个光子的形式向外辐射,即为荧光过程;若多余的能量将另一个内层电子电离成为光电子发射出去,即为俄歇过程。一般说来,轻元素的俄歇电子产额高、荧光产额低,重元素的俄歇电子产额低、荧光产额高^[1]。

基于以上各种X射线与物质的相互作用,发展出了丰富多样的X射线实验方法和探测技术。这些实验方法可归为三大类:(1)X射线成像;(2)X射线散射和衍射;(3)X射线光谱学^[12]。X射线成像应用于物质结构和形貌的宏观尺度以及微纳尺度的实空间观测,包括形貌结构、磁畴结构、元素及化学态空间分布等。X射线散射和衍射主要用于物质结构的倒空间探测,其中衍射主要用于晶体和分子的结构分析以及表界面的结构探测,散射主要用于非晶态、液体及生物聚合物的体相和表界面的纳米尺度结构分析。X射线光谱学则主要用于探测原子周围的局域结构、电子结构和电子态等,包括电子能级和能带结构、自旋和轨道磁矩、原子配位等。

2 物质结构探测

2.1 局域结构

2.1.1 短程序局域结构

X射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy,

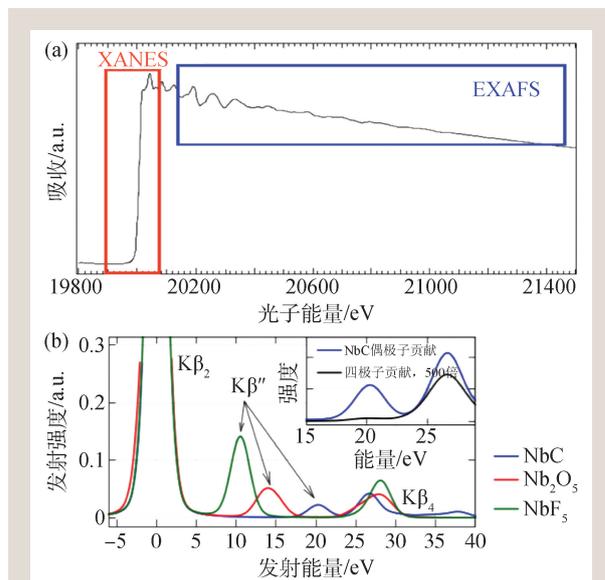


图3 (a)Mo单质的K边XAS;(b)Nb元素C、O、F不同局域配位环境对应的VTC-XES^[21]

XAS)是研究物质内部原子局域结构的有力工具。XAS对待测元素局域结构敏感且不受其他元素干扰、不依赖于长程有序结构,在物质局域结构的定量研究中具备不可替代性。从XAS谱的能量范围上,可以分为X射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure, XANES)和扩展X射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)两个部分。XANES数据分析方面,通过基于muffin-tin多重散射^[13]、全势有限差分方法的XANES^[14]计算或对XANES进行拟合,可以获取物质三维空间结构,也可以通过边前峰的分析获取物质的对称性。对于EXAFS,可以通过拟合获取物质的配位元素种类、配位数、无序度等径向结构信息。

1971年,Sayers^[15]等人将傅里叶变换技术应用到XAS研究中,开启了EXAFS定量分析结构参数的先河。此后EXAFS公式逐步得到修正,直到Stern等人将这些工作进展进行总结,最终呈现出我们现在所常见的EXAFS公式^[16]。XAS相关的多重散射理论不断发展,计算可靠性和精度不断提升,使得EXAFS分析可以达到 0.02 \AA 甚至更高的键长精度(图3(a))^[17-19]。其中基于路径展开的多重散射多用于EXAFS分析,基于全多重散射的算法用于XANES数据解析。但是,EXAFS的一个

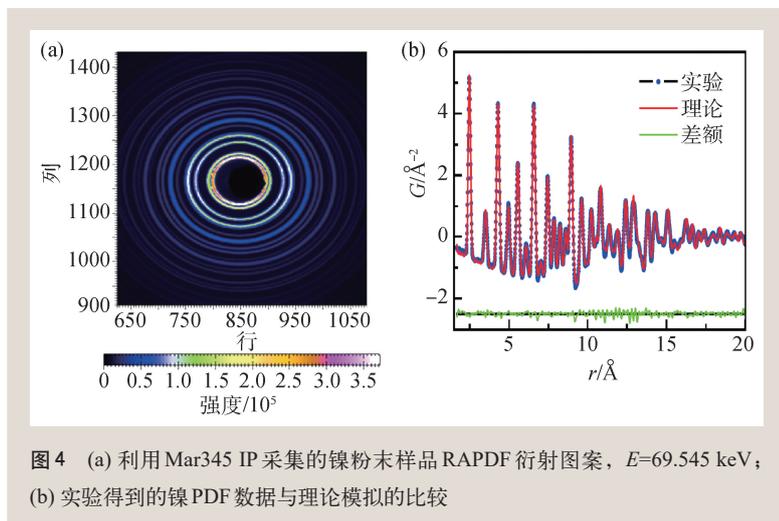


图4 (a) 利用 Mar345 IP 采集的镍粉末样品 RAPDF 衍射图案, $E=69.545$ keV; (b) 实验得到的镍 PDF 数据与理论模拟的比较

缺点是它并不能有效区分原子序数相近的配体, 比如 C、N、O, 原因是这些原子的散射能力十分接近。

X 射线发射谱(X-ray emission spectroscopy, XES)是另一类重要的 X 射线谱学方法。利用价-核(valence to core, VTC)的 XES 方法, 可以获得相比 XAS 更强的近邻元素配位区分能力, 可以对待测元素周围的 C、N、O 配位环境进行区分^[20, 21], 是 XAS 局域结构研究方面的有力补充(图 3(b))。XAS、VTC-XES 等 X 射线谱学适用于各种样品形态, 利用硬 X 射线穿透能力强的优点, 可以方便的开展各种原位研究。

目前, 基于 XAS 的多种原位实验方法可以满足物理科学中的各种原位实验要求。例如泵浦探测时间分辨 XAS 方法可以获取皮秒(同步辐射)、飞秒(自由电子激光)级的时间分辨原位 XAS 实验数据, 在强关联体系^[22]、光催化材料^[23]、光致材料应变^[24]等物理研究领域得到了应用, 对于研究物质结构动态变化提供了量体裁切的实验方法。此外, 近年来快速发展的高能量分辨荧光探测 X 射线吸收谱(high energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy, HERFD-XAS), 通过采集特定能量的荧光, 从而减小了谱峰的空穴寿命展宽, 相比传统 XAS 提供了更为精细的价态^[25]和电子结构信息^[26], 同时也使得由物质结构变化导致的谱学特征变化更为明晰^[27]。

2.1.2 中短程局域结构

原子对分布函数(atomic pair distribution function, PDF)方法是另一种研究物质内部原子局域结构的有力工具。EXAFS 可以探测最近邻的几个原子壳层的局域结构, 而 PDF 可以探索的原子距离范围非常宽, 从最近邻的原子配位到几个纳米的距离都可以准确得到。从实验方法本身来说, PDF 和小角散射都属于 X 射线散射; 从研究对象也就是局域结构本身来看, PDF 更接近吸收谱, 同时其数据处理所用

到的主要数学工具是傅里叶变换, 也与 EXAFS 相同。PDF 通常被称为全散射, 这是因为与通常的衍射实验不同, PDF 数据不仅包括衍射峰, 也包括衍射峰之间的漫散射信号^[28]。

20 世纪初期, 人们在寻求对无序材料如液态石蜡、分子气体等体系的 X 射线干涉(衍射)图案的解释中, 意识到材料内部原子相互之间的距离极为重要^[29, 30]。1927 年, Zernike 和 Prins 推演的概率公式为在实空间径向分布函数(radial distribution function, RDF)分析奠定了较为严格的数学基础^[31]。RDF 及后来演化而成的各种 PDF 函数都可以看成是原子对在特定空间距离下出现的概率密度。

PDF 早期主要被应用于无序样品如玻璃、液体、分子气体等体系的结构研究。近些年人们发现各种材料尤其是功能材料中, 决定其性能提升的, 往往是偏离于周期性结构的局域结构畸变, 故此 PDF 被广泛应用于功能材料的局域结构研究中。随着纳米科学的兴起, 人们对纳米颗粒结构的研究形成另一个热潮, PDF 方法在其中发挥了不可替代的作用。

利用第三代同步辐射光源提供的高通量高能 X 射线, RAPDF(rapid PDF)方法取得了极大的成功^[32]。依托同步辐射光源和散裂中子源, 国外建成了很多专用或者兼用的 PDF 线站和谱仪。PDF 方法目前已经是国际上材料结构研究的最基本手段之一。图 4 是在上海光源 BL13W1 线站采集的数据质量非常高的 RAPDF 图谱^[33]。

2.2 晶体结构

1912年劳厄(Laue)等首先从实验上发现了晶体内部的原子周期排列结构,开创了X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析的新领域^[34]。布拉格(Bragg)父子随后在1913年对劳厄衍射花样进行了深入研究,认为衍射花样中各斑点是由晶体不同晶面反射所造成的,从而导出了著名的布拉格定律,并成功测定了NaCl、KCl及金刚石等晶体结构,发展了X射线晶体学^[35]。以劳厄方程和布拉格定律为代表的X射线晶体衍射几何理论,不考虑X射线在晶体中多重衍射与衍射束之间及衍射束与入射束之间的干涉作用,称为X射线衍射运动学理论。Ewald根据吉布斯的倒易空间概念,于1913年提出了倒易点阵的概念,同时建立了X射线衍射的反射球构造方法^[36]。目前,倒易点阵已广泛应用于X射线衍射理论中,对解释各种衍射现象起到极为关键的作用。

与布拉格父子同时, Darwin也从事晶体反射X射线强度的研究,发现实际晶体的反射强度远远高于理想完整晶体应有的反射强度。他根据多重衍射原理以及透射束与衍射束之间能量传递等动力学关系,提出了完整晶体的初级消光理论,以及实际晶体中存在微小取向彼此稍差的嵌镶结构模型和次级消光理论,从而开创了X射线衍射动力学理论^[37, 38]。

X射线衍射技术的应用范围非常广泛,现已渗透到物理学、化学、地质学、生命科学、材料科学以及各种工程技术科学中,成为一种重要的结构分析方法(图5)。这里只归纳利用布拉格衍射峰位及强度的应用概况:(1)晶体结构分析,如晶体结构测定、物相定性和定量分析、相变的研究、薄膜结构分析;(2)晶体取向分析,如晶体取向、解理面及惯析面的测定、晶体变形与生长方

向的研究、材料织构测定;(3)点阵参数的测定,如固溶体组分的测定、固溶体类型的测定、固溶度的测定、宏观应力和弹性系数的测定、热膨胀系数的测定;(4)衍射线形分析,如晶粒度和嵌镶块尺度的测定、冷加工形变研究和微观应力的测定、层错的测定、有序度的测定、点缺陷的统计分布及畸变场的测定。

2.3 纳米尺度结构

自然界中有些物质以晶体形态存在,可以应用上述XRD技术来解析其内部微观结构。而更多的物质是以非晶的形态,或者以晶体和非晶共存的结构存在。X射线衍射也称为广角X射线散射(wide angle X-ray scattering, WAXS),可探测的散射角度和散射矢量 $q(q=|q|=4\pi\times\sin\theta/\lambda)$ 较大。而相对于WAXS,小角X射线散射(small angle X-ray scattering, SAXS)可以探测到更小的 q 值,从而可以实现实空间内更大尺度的获得^[40]。一般来说,探测尺度介于1 nm到数百纳米的X射线散射叫做小角X射线散射。SAXS对电子密度的差异性分布敏感,散射强度主要由形状因子 $(F(q))$ 和结构因子 $(S(q))$ 构成,通过SAXS测量可以得到物质内部微观结构单元的形状、大小、距离、电子密度起伏相关长度等参数(图6)^[41]。因此,SAXS不仅可以用于结晶物质的微观结构解析,也可以用于非晶物质的结构表征。

1930年, Krishnamurti^[42]利用X射线研究炭粉、炭黑等亚微观微粒物质时发现直通光斑附近(即低

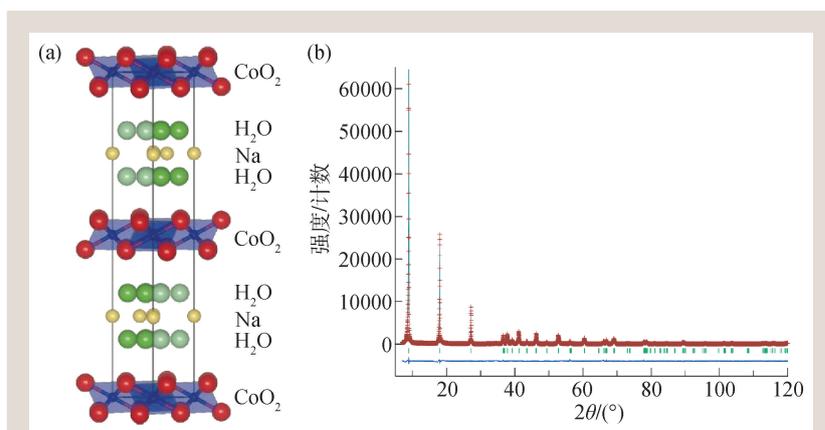


图5 (a)Na_xCoO₂·yH₂O超导材料的结构模型;(b)XRD实验数据^[39]

q 区域)有着连续的散射信号,后逐渐认识到这是电子密度不均匀所造成的小角X射线散射^[43]。1949年,Debye和Bueche^[44]基于电子密度涨落的观点,提出了Debye—Bueche散射公式,从统计的角度对散射体的形状、尺寸,电子密度的不均匀性进行了描述,开创了SAXS定量表征的新纪元。

目前,SAXS的应用领域不仅包括橡胶、纤维等高分子材料,也包括合金、液晶、光伏薄膜等凝聚态物质,还包括磷脂、毛发、肌肉以及溶液中的蛋白质等多种材料^[45]。随着同步辐射技术的发展和进步,SAXS越来越广泛地被应用于外场作用下物质结构演变原位研究。例如,应用SAXS技术同时结合WAXS技术原位研究了温场和力场耦合下的聚乙烯等高分子聚合物在吹膜成膜过程中微观结构的演变^[46],获得了其成膜动力学演变规律。同时,具有更大探测尺度范围(从纳米到微米)的原位超小角X射线散射(USAXS)技术必将对相关产业起到进一步的促进作用。

2.4 表面界面结构

对于大部分体系,硬X射线的穿透深度一般为微米级甚至毫米级,因此利用常规入射的X射线表征方法得到的是一种体相的结构信息。但是常规的研究方法对于一些特殊的表面、界面结构缺乏探测能力,例如薄膜材料、超晶格结构、吸附表面等,此时就需要利用全反射的X射线掠入射方法来研究此类特定的表、界面结构信息。

1923年,康普顿首先发现了当X射线以小于某个临界角的小角度入射到理想的光滑样品表面时,会发生全反射现象^[47]。由于照射到样品上的角度很小,人们也将此类实验称为掠入射实验。

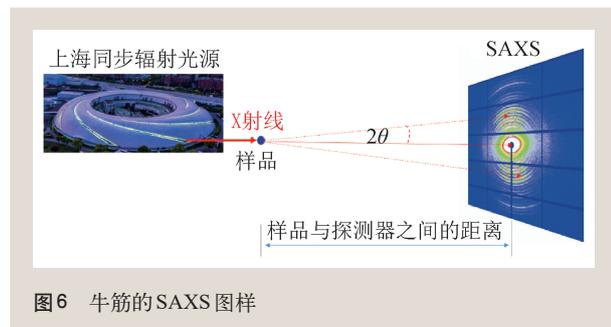


图6 牛筋的SAXS图样

1954年,Parratti指出掠入射方法在表面结构研究中具有巨大的潜力,并提出了一种计算掠入射X射线特性的递归方法^[48]。全反射方法在EXAFS中的应用始于1980年左右,R. Fox和S. J. Gurman从理论上预测了全反射EXAFS实验的可行性^[49],G. Martens和P. Rabe首次从实验上利用掠入射EXAFS对多晶铜薄膜的结构进行了研究^[50]。掠入射XAFS获得的信号主要来自近表面原子,通过掠入射XAFS获得的实验数据与常规XAFS的处理方式相同,通过对数据的定量拟合可以获得配位数、键长、无序度等结构信息。利用掠入射X射线衍射方法(grazing-incident X-ray diffraction, GIXRD),可以对薄膜材料中晶格、取向、应变及畴结构等微结构信息开展研究。此外,X射线反射率(X-ray reflectivity, XRR)技术通过记录表面反射的X射线强度随入射角的变化曲线,可以得到薄膜材料的厚度、电子密度以及表界面粗糙度等信息。晶体截断杆扫描(crystal truncation rods, CTR)技术,可以实现单晶薄膜表面几个原子层或者几个单胞的晶格常数、重构、吸附和弛豫等信息。

尽管X射线掠入射技术的优势早已为人所知,但随着高亮度、高准直性的同步辐射光源的发展,这种技术的优势才得到了最大的发挥。通过光束线的实验设置,可以将一束近似平行的光束引到样品上,从而对材料表面几纳米到几百纳米范围内的化学元素进行高灵敏探测。例如,Wang等人利用掠入射荧光谱(grazing-incident X-ray fluorescence spectroscopy, GI-XRF)研究了水样中的痕量元素(图7)^[51],与传统XRF方法相比,掠入射XRF方法增强了待测元素的信号强度,并且显著降低了本底信号,从而大幅提高了元素的检测限,达到了ppb级的检测精度。未来新一代同步辐射衍射极限光源、乃至自由电子激光,具有更小的发射度和光斑尺寸,可望将X射线探测限进一步提高。

2.5 形貌结构

X射线成像是常用的物质形貌探测技术。X射线波长比可见光短的多,利用它成像可以达到

的分辨率要比可见光高几个量级；X射线具有很强的穿透性，可以对非透明的厚样品内部结构进行无损成像。1895年伦琴发现X射线后，首先就被用到医学成像上^[52]。特别是

1974年代以来，计算机断层成像(computer tomography, CT)的出现，使得X射线成像技术进入了一个新的纪元。CT能在对检测物体无损伤条件下，以二维断层图像或三维立体图像的形式，清晰、准确、直观地展示被检测物体的内部结构、组成、材质及缺损状况，被誉为最佳无损检测和无损评估技术。

X射线与物质相互作用时，有两种典型的X射线成像方式：吸收成像和相位衬度^[53]成像。与传统X射线吸收成像相比较，相衬成像适合于弱吸收物质包括高分子材料、生物体组织等材料成像，相衬成像方法能有效显示其内部结构。目前的研究已大大丰富了X射线成像的衬度机制，除传统的吸收衬度外，还有相位衬度、化学衬度、元素衬度、磁畴衬度成像等。X射线成像与X射线荧光分析有机结合的X射线荧光成像(如荧光映射成像、共聚焦荧光成像、荧光CT等)可实现元素分辨成像(图8)^[54]；与谱学结合的显微谱学成像可实现化学成像^[55]；基于磁二色效应的光发射电子显微镜(photo emission electron microscopy, PEEM)的磁畴成像^[56]；以及利用相干光经过样品后的衍射斑幅值反推相位信息，并最终重建样品分布的相干衍射成像(coherent diffraction imaging or coherent diffractive imaging, CDI)^[57]及 Ptychographic CT^[58]等。

随着第三代同步辐射光源的广泛使用，X射线光源的特性得到了极大的改善，从而为新X射线成像方法的建立创造了条件，传统的成像方法

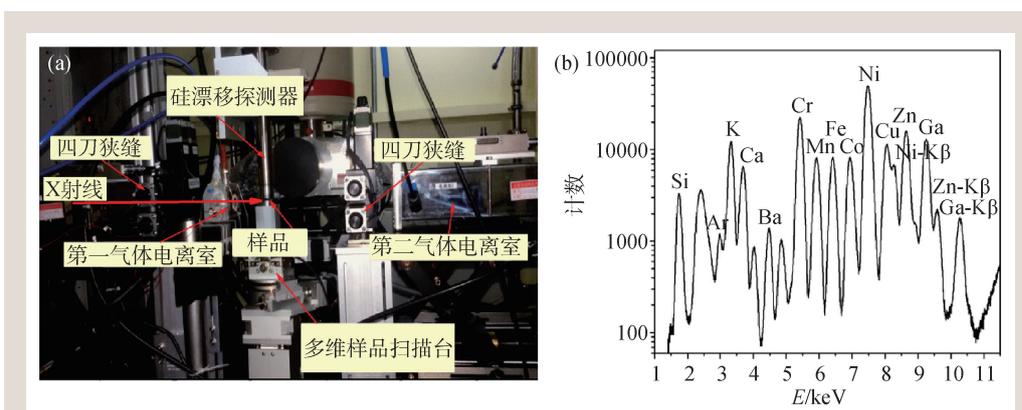


图7 (a)GI-XRF实验装置；(b)水样品中痕量元素的GI-XRF实验数据^[51]

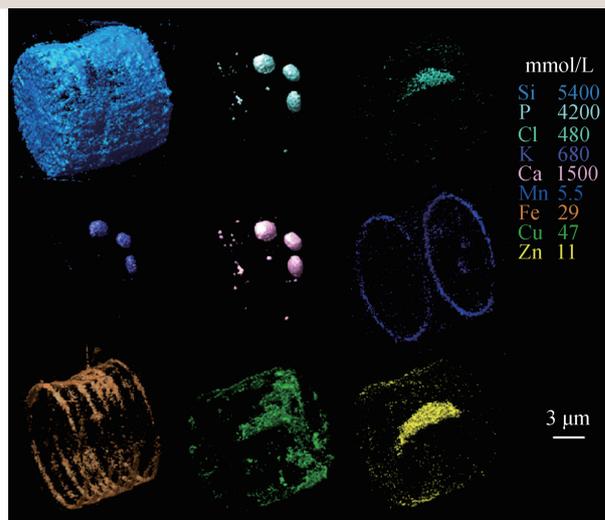


图8 梅尼小环藻(*cyclotella meneghiniana*)中三维元素分辨

也得到了显著改善。X射线成像技术又得到了进一步的飞跃，具体体现在空间分辨率的提高、时间分辨率的提高，以及X射线成像技术与X射线光谱学和衍射技术的结合等。比如，在分辨率方面，硬X射线波段的同步辐射纳米成像装置已经实现优于10 nm的三维空间分辨率^[59]；软X射线波段的纳米成像装置空间分辨率可以进一步提高到约为10 nm的水平^[60]；而相干衍射成像可以实现小于10 nm的空间分辨。

3 电子结构探测

晶体材料中的电子在晶格周期性势场背景下，由于各种相互作用而形成复杂的电子结构。从实空间上看，电子形成布洛赫波形式的分

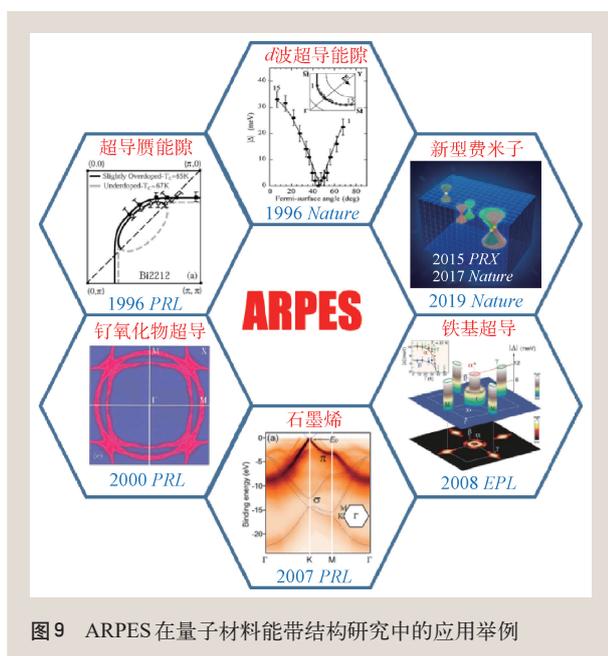


图9 ARPES在量子材料能带结构研究中的应用举例

布^[61],从动量空间看,电子以能带的形式存在,它们同时决定了材料的物理和化学性质。其中能带的色散程度(即能量随动量的变化率)与电子的巡游性成正相关:电子巡游性强,即电子在晶体内部不同原子之间的共享度高,能带色散较强;反之则电子表现出更局域的性质。人们利用不同的实验手段来针对性地研究电子结构不同方面的信息,例如利用X射线吸收谱和光电子能谱研究材料的能级或电子结构在动量空间的分布,利用X射线散射来探测电子空间分布或玻色子激发,利用时间分辨X射线方法来研究电子结构受外场激发与退激发的动力学过程等。

3.1 巡游电子结构

电子的空间分布通常与晶格周期相同,而在某些情况下,它们可以被调制成异于晶格周期的分布以获得更低的能量,即电荷密度波。利用X射线散射可以方便地获得电荷密度波在实空间的分布周期等信息,从而研究相关的物性。近十年来,人们将X射线共振弹性散射(resonant elastic X-ray scattering, REXS)应用在量子材料研究中,并取得重要的进展,例如G. Ghiringhelli等人利用REXS技术在2012年最早观察到铜氧化物

(Y,Nd)Ba₂Cu₃O_{6+x}中非公度(即波长与晶体周期之比为无理数)的电荷密度波及其与超导关联的实验证据^[62],从而掀起了高温超导机理研究的新一轮热潮^[63, 64]。为满足此类研究需求,上海光源从2016年起开始建设REXS实验站(BL20U),预计2022年将为相关研究提供有力的实验平台。

另一方面,晶体材料的有序电子结构也可以方便地通过角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)来研究。由于内部不同自由度的相互耦合,晶体往往具有复杂的能带结构;而这些相互作用的信息就包含在能带的色散关系、轨道的谱权重、对称性以及手征性等性质中。这些细节通过ARPES已经研究得十分广泛和深入。ARPES由于能直接探测电子的色散关系,同时以单电子近似为基础的模型能很好地解释实验数据,使得ARPES具有实验高效、数据直观、解谱较方便等特点。近三十年,ARPES在量子材料物性和机理研究中起到了重要的作用(图9),也促进了我国在诸如非常规超导和拓扑物性等方向上的研究得以深入开展,产生出许多具有国际影响的原创性成果^[65-72]。

此外,材料在受到外场激发时,电子结构会随之变化。线性响应理论^[73]解释了电子结构低能激发所包含的材料内不同模式的耦合,从而探测电子结构的动力学也成为了解物性的重要内容。由于电子结构受激和退激发的时间尺度很短(约小于百飞秒),相对X射线同步辐射(时间分辨率约十皮秒)来说,X射线自由电子激光(时间分辨率可达百飞秒或更短)更适合开展相关研究。随着技术和方法学发展的成熟,这类应用会逐渐深入。

3.2 局域电子结构

相对于巡游性电子,原子较内层的电子与邻近原子相互作用弱而保持了更多的原子能级的信息,其所处化学环境的信息体现在具体的能级位置和峰型上。通过X射线光电子谱(X-ray photoemission spectroscopy, XPS)和XAS等方法可以直观地获取这些信息。同时,利用共振非弹性散射(resonant inelastic X-ray scattering, RIXS),也可

以方便地利用材料在光吸收和光发射过程满足的选择定则和能量与动量守恒, 精准地获得不同激发模式的色散关系, 这对于轨道复杂的情形, 如过渡金属化合物来说有重要的意义。该类材料内部自旋轨道耦合、洪特规则耦合以及晶体场等相互竞争而导致迥异的物性。RIXS能同时满足上述研究所需的能量可调、动量分辨、元素和价态分辨, 以及偏振可调^[74], 成为该类研究的理想工具。近年来随着同步辐射亮度和光学元件效率的提高, RIXS已广泛地应用在过渡金属化合物的物性研究中^[75]。

3.3 电子自旋结构

电子自旋是电子内禀性质之一, 它伴随着电子处于周期性晶格环境中。在磁有序体系里, 自旋取向一致形成长程有序结构。从静态结构上说, 虽然X光不具有自旋, 因而不能与电子自旋直接相互作用, 从而通过X射线散射来加以研究, 但是可以利用X射线磁二色谱(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD和X-ray magnetic linear dichroism, XMLD)通过测量不同自旋态电子所处的能级的细微差别来间接获得磁矩信息。

除了自旋静态结构外, 材料中由于磁交换作用形成的自旋波在磁性材料中广泛存在, X射线虽然不能直接扰动电子自旋, 但对于有自旋轨道耦合的材料, X光可以通过激发轨道自由度实现自旋翻转从而激发自旋波。基于此, 可以利用RIXS来研究自旋激发的色散, 再通过拟合理论模型获得相关的自旋交换关联常数等有用信息。近些年相关的研究开展地十分广泛, 例如RIXS应用于研究铜氧化物、铁基超导材料的自旋激发等^[75]。

自旋动力学是近几十年发展起来的自旋电子学^[76]的重要研究内容之一。其主要研究方法是通过“泵浦—探测”时间分辨方法研究自旋进动过程。在实验中, 基于George Porter提出的时间分辨测量原理^[77], 人们发展了基于同步辐射的时间分辨X射线铁磁共振方法(time-resolved X-ray detected ferromagnetic resonance, TR-XFMR)^[78],

以及结合铁磁共振和磁二色原理, 用同步加速器时钟的微波泵浦激发磁性样品的自旋进动, 再用磁二色方法测量信号, 通过调控微波与X射线脉冲的相位差获取进动过程的信息。2004年, W. E. Bailey等人利用TR-XFMR首次探测到Fe和Ni的自旋进动过程实现90 ps的时间分辨率^[79]; 2016年, J. Li等人在Py/Cu/Cu₇₅Mn₂₅/Cu/Co多层膜中通过TR-XFMR方法首次实现了对交流自旋流的直接测量^[80]; 上海光源的BL07U和BL08U线站也发展了TR-XFMR方法, 时间分辨能力好于20 ps^[81]。

4 展望

X射线光源技术的进步不断催生新方法、新技术以及新研究领域。

形貌探测方面, X射线成像的发展趋势已经从二维过渡到多维, 形貌延伸到功能, 静态升级到动态, 单尺度拓展到多尺度, 单模式映射到多模态的全新阶段。XFEL和第四代衍射极限环同步辐射装置的出现为超快成像研究与超微结构成像带来新的机遇, 不仅可以提升图像的空间分辨率, 还可以将成像方法的应用拓展至飞秒时间分辨领域, 促使相干衍射成像的研究进入全新的阶段, 使得众多无法采用成像手段研究的问题成为可能, 如获取单分子、单颗粒原子分辨率图像及视频。

在X射线衍射/散射方面, 随着高亮度及具有特定时间结构X射线源(同步辐射、自由电子激光)及高效探测系统的出现, 使得某些瞬时现象的观察或研究成为可能, 如化学反应过程、物质破坏过程、晶体生长过程、相变过程, 晶体缺陷运动和交互作用等。极端条件下的衍射研究也会得到促进, 例如研究物质在超高压、极低温、强电或磁场、冲击波等极端条件下组织与结构变化的衍射效应。另外, 得益于四代同步辐射光源和XFEL的高相干和高亮度, 基于X射线散斑的技术如叠层扫描相干衍射成像(ptychography)和X射线光子关联谱(XPCS)将有大的发展空间, 将对介观尺度动力学研究有大的促进作用, 如自

组装过程、胶体颗粒运动、合金非平衡态研究等等。

局域结构研究方面,基于XFEL的X射线谱学在时间分辨方面具备极大的优势,使超快时间分辨XES乃至VTC-XES具备了可行性。随着第四代光源亮度/通量的进一步大幅提升,PDF方法将在原位实验、高压等领域得到更多的应用。这些将极大提升化学动力学、光伏应用、催化反应等超快动力学过程的动态结构研究能力。

在电子结构探测方面,基于软X射线实验手

段的电子结构探测有望实现能量分辨率0.1 meV量级、空间分辨率达到10 nm量级,解决当前众多物理研究中面临的瓶颈问题,推动诸如非常规超导、重费米子物理研究的深入,促进自旋电子学、拓扑电子学相关器件,以及量子计算器件的研发。

致谢 感谢许子健、李炯、黄耀波、王春鹏、杨科、邓彪、杨春明、林鹤、曹杰峰、李晓龙等对文章的贡献。

参考文献

- [1] 麦振洪. 同步辐射光源及其应用. 北京: 科学出版社, 2013
- [2] Schott G A. *Electromagnetic Radiation*. London: Cambridge University Press, 1912
- [3] Blewett J. *Journal of Synchrotron Radiation*, 1998, 5(3): 135
- [4] 渡边诚, 佐藤繁, 张新夷等. 同步辐射科学基础. 上海: 上海交通大学出版社, 2010
- [5] Als-Nielsen J, McMorrow D 著, 封东来译. 现代X光物理原理. 上海: 复旦大学出版社, 2015
- [6] Madey J M J. *J. Appl. Phys.*, 1971, 42(5): 1906
- [7] 赵振堂, 冯超. *物理*, 2018, 47(8): 481
- [8] 郭硕鸿. 电动力学. 北京: 高等教育出版社, 1979
- [9] 赵凯华, 钟锡华. *光学*. 北京: 北京大学出版社, 1984
- [10] *International Tables for X-ray Crystallography Vol. III. Physical and Chemical Tables*. Birmingham, England: The Kynoch Press, 1962
- [11] 谢忠信, 赵宗铃, 张玉斌. X射线光谱分析. 北京: 科学出版社, 1982
- [12] 曾昭权. *云南大学学报(自然科学版)*, 2008, 30(5): 477
- [13] Ankudinov A L, Ravel B, Rehr J J *et al.* *Physical Review B*, 1998, 58(12): 7565
- [14] Joly Y. *Physical Review B*, 2001, 63(12): 125120
- [15] Sayers D E, Stern E A, Lytle F W. *Phys. Rev. Lett.*, 1971, 27(18): 1204
- [16] Stern E A, Sayers D E, Lytle F W. *Physical Review B*, 1975, 11(12): 4836
- [17] Rehr J J, Albers R C, Natoli C R *et al.* *Physical Review B*, 1986, 34(6): 4350
- [18] Rehr J J, Albers R C, Zabinsky S I. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69(23): 3397
- [19] Filippini A, Di Cicco A, Natoli C R. *Physical Review B*, 1995, 52(21): 15122
- [20] Pollock C J, Debeer S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(14): 5594
- [21] Ravel B, Kropf A J, Yang D *et al.* *Physical Review B*, 2018, 97(12): 125139
- [22] Lai C Y, Zhu J X. *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122(20): 207401
- [23] Xin H, Larue J, Öberg H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114(15): 156101
- [24] Wen H, Sassi M, Luo Z *et al.* *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 15098
- [25] Kvashnina K O, Butorin S M, Martin P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111(25): 253002
- [26] Joos J J, Korthout K, Amidani L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125(3): 033001
- [27] Lafuerza S, Gretarsson H, Hardy F *et al.* *Physical Review B*, 2017, 96(4): 045133
- [28] Egami T, Billinge S J L. *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*. Oxford, England: Pergamon Press, Elsevier, 2003
- [29] Friedrich W. *Physik Z.*, 1913, 14: 317
- [30] Debye P. *Annalen der Physik*, 1913, 348(1): 49
- [31] Zernike F, Prins J A. *Z. Phy. A*, 1927, 41(2): 184
- [32] Chupas P J, Qiu X, Hanson J C *et al.* *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, 36(6): 1342
- [33] Zhou X J, Tao J Z, Guo H *et al.* *Chinese Physics B*, 2017, 26(7): 076101
- [34] Friedrich W, Knipping P, Von Laue M. *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, 1912: 303
- [35] Bragg W L. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1913, 17: 43
- [36] Ewald P P. *Phys. Z.*, 1913, 14: 465
- [37] Darwin C G. *Philos. Mag.*, 1914, 27: 315
- [38] Darwin C G. *Philos. Mag. A*, 1914, 27: 675
- [39] Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E *et al.* *Nature*, 2003, 422(6927): 53
- [40] Guinier A, Fournet G, Walker C B *et al.* *Phys. Today*, 1956, 9(8): 38
- [41] Roe R J. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. New York: Oxford U. Press, 2001
- [42] Krishnamurti P. *Indian J. Physics*, 1930, 5: 473
- [43] Warren B E. *The Journal of Chemical Physics*, 1934, 2(9): 551
- [44] Debye P, Bueche A M. *J. Appl. Phys.*, 1949, 20(6): 518
- [45] Li T, Senesi A J, Lee B. *Chem. Rev.*, 2016, 116(18): 11128
- [46] Zhang Q, Li L, Su F *et al.* *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4350
- [47] Compton A H. *Philos. Mag.*, 1923, 45: 1121
- [48] Parratt L G. *Phys. Rev.*, 1954, 95(2): 359

- [49] Fox R, Gurman S J. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1980, 13(11):L249
- [50] Martens G, Rabe P. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1981, 14(10):1523
- [51] Wang L L, Yu H S, Li L N *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2016, 375:49
- [52] Röntgen W C. *Nature*, 1896, 53(1369):274
- [53] Wilkins S W, Gureyev T E, Gao D *et al.* *Nature*, 1996, 384(6607):335
- [54] De Jonge M D, Holzner C, Baines S B *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(36):15676
- [55] Meirer F, Cabana J, Liu Y *et al.* *Journal of Synchrotron Radiation*, 2011, 18(5):773
- [56] 吕浩昌, 赵云驰, 杨光 等. *物理学报*, 2020, 69(9):096801
- [57] Miao J, Ishikawa T, Robinson I K *et al.* *Science*, 2015, 348(6234):530
- [58] Holler M, Guizar-Sicairos M, Tsai E H R *et al.* *Nature*, 2017, 543(7645):402
- [59] De Andrade V, Nikitin V, Wojcik M *et al.* *Adv. Mater.*, 2021, 33(21):2008653
- [60] Chao W, Fischer P, Tyliczszak T *et al.* *Opt. Express*, 2012, 20(9):9777
- [61] 黄昆. *固体物理学*. 北京: 高等教育出版社, 1998
- [62] Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M *et al.* *Science*, 2012, 337(6096):821
- [63] Tranquada J M. *Science*, 2012, 337(6096):811
- [64] Fradkin E, Kivelson S A. *Nature Physics*, 2012, 8(12):864
- [65] Meng J, Liu G, Zhang W *et al.* *Nature*, 2009, 462(7271):335
- [66] He S, He J, Zhang W *et al.* *Nature Materials*, 2013, 12(7):605
- [67] Tan S, Zhang Y, Xia M *et al.* *Nature Materials*, 2013, 12(7):634
- [68] Lv B Q, Weng H M, Fu B B *et al.* *Physical Review X*, 2015, 5(3):031013
- [69] Lv B Q, Xu N, Weng H M *et al.* *Nature Physics*, 2015, 11(9):724
- [70] Deng K, Wan G, Deng P *et al.* *Nature Physics*, 2016, 12(12):1105
- [71] Lv B Q, Feng Z L, Xu Q N *et al.* *Nature*, 2017, 546(7660):627
- [72] Rao Z, Li H, Zhang T *et al.* *Nature*, 2019, 567(7749):496
- [73] Pan L, Chen X, Chen Y *et al.* *Nature Physics*, 2020, 16(7):767
- [74] Kourtis S. *Physical Review B*, 2016, 94(12):125132
- [75] Zhou K J, 丁洪. *物理*, 2010, 39(5):324
- [76] 詹文山. *物理*, 2006, 35(10):811
- [77] Porter G. *Science*, 1968, 160(3834):1299.
- [78] Van Der Laan G. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2017, 220:137
- [79] Bailey W E, Cheng L, Keavney D J *et al.* *Physical Review B*, 2004, 70(17):172403
- [80] Li J, Shelford L R, Shafer P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117(7):076602
- [81] 杨霞, 李俊琴, 曹杰峰 等. *光学学报*, 2021, 41(15):1534002



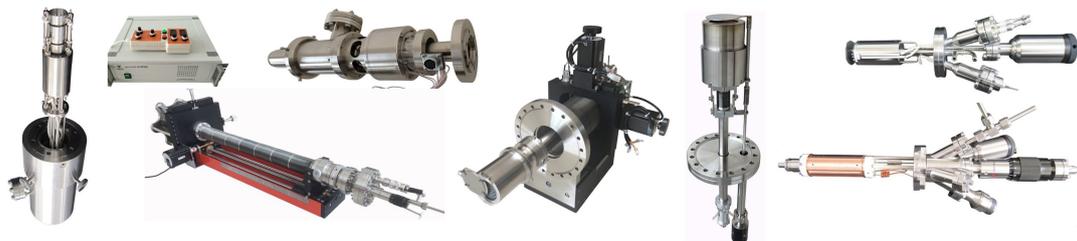
大连齐维科技发展有限公司

地址: 大连高新园区龙头工业园龙天路27号

电话: 0411-8628-6788 传真: 0411-8628-5677

E-mail: info@chi-vac.com HP: <http://www.chi-vac.com>

表面处理和薄膜生长产品: 氩离子枪、RHEED、磁控溅射靶、束源炉、电子轰击蒸发源、样品台。



超高真空腔室和薄膜生长设备: PLD系统、磁控溅射系统、分子束外延系统、热蒸发镀膜装置。

