

上海光源装置年报

2015

ANNUAL REPORT

SHANGHAI SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

上海光源国家科学中心（筹）



张江园区: 上海市浦东新区张衡路239号 / 邮编: 201204
Zhangjiang campus: 239 Zhang Heng Road, Pudong New District, Shanghai 201204, China
嘉定园区: 上海市嘉定区嘉罗公路2019号 / 邮编: 201800
Jiading campus: 2019 Jia Luo Road, Jiading District, Shanghai 201800, China
网址(Website): <http://ssrf.sinap.ac.cn> 电话(Tel): +86-21-59553998

自主创新 求实创新 文明团结

上海光源国家科学中心（筹）



An aerial photograph of the Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) is shown with a semi-transparent blue overlay. The image captures the large, circular, multi-tiered structure of the synchrotron, surrounded by various support buildings and parking areas. The background shows a dense urban landscape with numerous high-rise buildings.

SHANGHAI SYNCHROTRON RADIATION FACILITY
ANNUAL REPORT

上海光源装置年报
2015

01-02	一、综述及基本情况
02	组织框架
03-40	二、研究进展与成果
03	上海光源用户科研成果丰硕
04	结构生物学
04	调节细胞温度适应性应答关键酶研究
04	激素受体和离子通道研究
05	揭示CRISPR获取间隔序列的分子机制
05	揭示TET蛋白底物偏好性机制
06	胆固醇感应蛋白Insig在分支杆菌中同源蛋白结构
07	哺乳动物机械敏感Piezo1离子通道的结构研究
08	能源与催化
08	在氧化铁光解水材料的电子结构研究方面取得新进展
09	基于小分子低聚体的太阳能电池研究取得重大进展
10	新型氨分解制氢催化剂
11	室温钠/氟化石墨二次电池的研究取得重要突破25
12	利用原子层沉积设计出多重限域Ni基催化剂
13	温钠离子电池研究取得突破
14	在纳米碳材料负载金属催化剂研究中取得新进展
15	纳米金催化的活性结构物种研究取得重要进展
16	环境科学
16	深海热液焦土沉积体生物成矿机理研究
17	放射性核素与重金属在环境中物理化学行为的研究进展
18	科级以上规模合成铁-没食子酸配位聚合物纳米点（Fe-CPNDs）
18	硫肥调控污染水稻土重金属淹水释放活性取得重要进展
20	柱撑膨润土负载纳米铁协同去除Se(VI)
21	凝聚态物理与材料科学
21	在轨道重构的电控磁效应方面取得新进展
22	纳米诊疗载体的生物学效应研究取得进展
23	电场对轨道自由度的调控作用
24	金属周期纳米阵列对表面增强拉曼散射信号增强的影响
25	防腐蚀金属涂层的结构与运移的多尺度CT研究
26	揭示颗粒体系玻璃化转变的结构机制
26	同步辐射光源在CPC骨修复材料研究中的应用
28	磁场诱导的有机半导体生长研究取得重要进展
29	有机单分子膜场效应晶体管
30	同步辐射技术阐明银纳米颗粒生物安全性的化学机制
31	尖晶石型氧化物调控制备与电催化构效关系研究新进展
32	水还原制氢的高效稳定TiO ₂ （核）/Cu ₂ O（超薄膜壳）纳米棒光催化剂
33	借助XAFS技术解析Sn1 ₂ Ce ₂ O ₇ 催化剂在甲烷催化燃烧反应中的活性位
34	CeO ₂ 纳米材料抗氧化机理研究及其活性优化
35	局域结构高效调制稀土掺杂纳米晶的上转换发光跃迁选择性
37	II-VI半导体纳米晶的异价掺杂及光、电学性能调控研究中取得重要突破
38	新型多功能纳米载药体系研究进展
39	基于光致异构化非手性分子的各向同性液体相的自发性镜面对称性破缺研究
40	三维表面增强拉曼散射热点构筑的固液界面效应

41-56	三、设施建设、运行与改造
41	装置运行与开放
41	用户实验自助系统
41	设施发展
41	加速器机器研究
41	插入件调试
41	多脉冲注入
42	高频故障分析系统升级改造
43	束流轨道重复性研究
43	储存环机械稳定性监测与分析
44	逐束团位置信号处理器样机
45	储存环束流轨道联锁系统升级改造
45	基于光纤网络亚皮秒定时系统

46	光束线站方法学发展及In-house 研究
46	扫描相干衍射成像(PCDI)技术研究
47	金属周期纳米阵列对表面增强拉曼散射信号增强的影响
47	级选光阑原位对准技术的发展及应用
49	X射线全场荧光
50	全场X射线纳米成像
51	全反射X射线荧光定量分析方法
52	同步辐射原位实验装置
52	全反射X射线荧光方法调节与测试
53	SAXS/WAXS（Mythen）联用
54	微细小晶体研究方法
54	往复式线切割对单晶硅表面粗糙度的影响
56	新线站建设

57-58	四、科技动态与亮点
57	学术交流
57	第七届运行年会
57	上海光源第五届用户学术年会
58	微束白光衍射数据解析软件讲习班

59	五、科技队伍与人才培养
59	人才培养与引进
59	人才队伍建设
59	继续教育工作

60-66	六、合作与交流
60	技术合作与交流
60	研讨会
60	第十二届国际计算加速器物理会议（ICAP2015）
61	多尺度多维度同步辐射成像国际会议（MMSRI2015）
61	第七届国际低电平会议（LLRF2015）
61	国际合作
61	上海光源与欧洲同步辐射装置共商合作与发展
62	美国阿贡国家实验室主任Littlewood教授一行访问
62	科普及参观
62	中央纪委常委、上海市纪委书记侯凯视察
63	中科院副院长王恩哥调研
63	财政部预算司褚利明巡视员一行视察
63	司法体制改革试点工作推进会代表团考察
64	中央政法委副秘书长陈训秋、徐显明视察
64	国家发改委副主任林念修视察
64	中科院院长白春礼调研
65	北京大学校长林建华调研
65	上海市市长咨询会议企业家考察
65	上海市副市长周波调研
66	2015年全国科技活动周暨上海科技节在上海光源隆重启幕

67	七、大事记
----	-------

一、综述及基本情况

上海光源（Shanghai Synchrotron Radiation Facility, 简称SSRF）是第三代中能同步辐射光源，坐落在浦东张江高科技园区，包括一台150MeV电子直线加速器、一台全能量增强器，一台3.5GeV电子储存环和首批建造的7条光束线站和1条分时运行的分支线站。新建的蛋白设施5线6站和梦之线2015年验收后正式投入运行。

上海光源自2009年5月6日开始对国内用户开放试运行，2009年向用户供光2000小时，2010—2015年均达到4000小时以上，用户供光期间开机率连续四年超过98%。光源的主要运行技术指标达到国际上新建光源的同期运行水平。上海光源用户需求强劲，实验机时供不应求。截止2015年底，首批线站共收到用户课题申请9958份，申请机时655440小时，累计为用户提供实验机时超过195823小时，已执行通过专家评审的课题申请7403个，用户遍布全国385家单位（其中高校191、研究所125、医院24、公司45），实验人员达27636人次，共计12674人。通过6年多的运行开放，已有约2000个研究组利用上海光源开展了科学研究，已形成了一批高水平、相对稳定的同步辐射用户，取得了一系列重要研究成果，涵盖结构生物学、凝聚态物理、化学、材料科学、环境等学科。用户已发表期刊论文2500余篇，包括Science、Nature、Cell三种国际顶级刊物49篇，SCI-1区560余篇。上海光源已对我国科学研究与技术发展显示出很强的支撑作用，成为多个学科领域前沿研究和高技术发展不可或缺的实验平台。

同时，随着我国经济的快速发展，产业结构随之调整，高新技术产业发展加快，我国一些大型企业已经开始从模仿制造和引进技术转向自主研发和创新。上海光源一方面与企业研发部门对接，与企业共同梳理技术瓶颈，为企业创新提供技术支持。另一方面支持企业建设用户专用线，系统、持续地解决行业问题（如中石化投资建线）。已有45家企业利用上海光源进行技术开发，涉及的行业有制药、日化、能源等，取得了良好的效果和效益，多家公司已把利用上海光源平台开展研发作为了公司发展战略的一部分。

在统一规划前提下，上海光源后续工程项目按计划落实、推进。其中，上海光源线站工程（上海光源二期工程）的项目建议书在2015年3月获国家发改委批复；中科院微系统研究所2条线站正在建设；国防和产业用户投资建设的线站正在有关部门的审批当中；X射线自由电子激光试验装置（SXFEL）于2014年12月30日举行了开工奠基仪式，2015年10月项目结构施工全部完成。预计到2020年，上海光源将有近40条线站建成并投入运行，届时每年将有近万名科研工作者在装置上开展基础、应用和开发研究。未来，将形成基于SSRF的先进光子科学研究中心，不断产出重大成果，有力支撑我国学科跨越发展和创新突破，不断满足我国国防和产业发展的相关需求，为提高我国科技核心竞争力做出新的贡献。

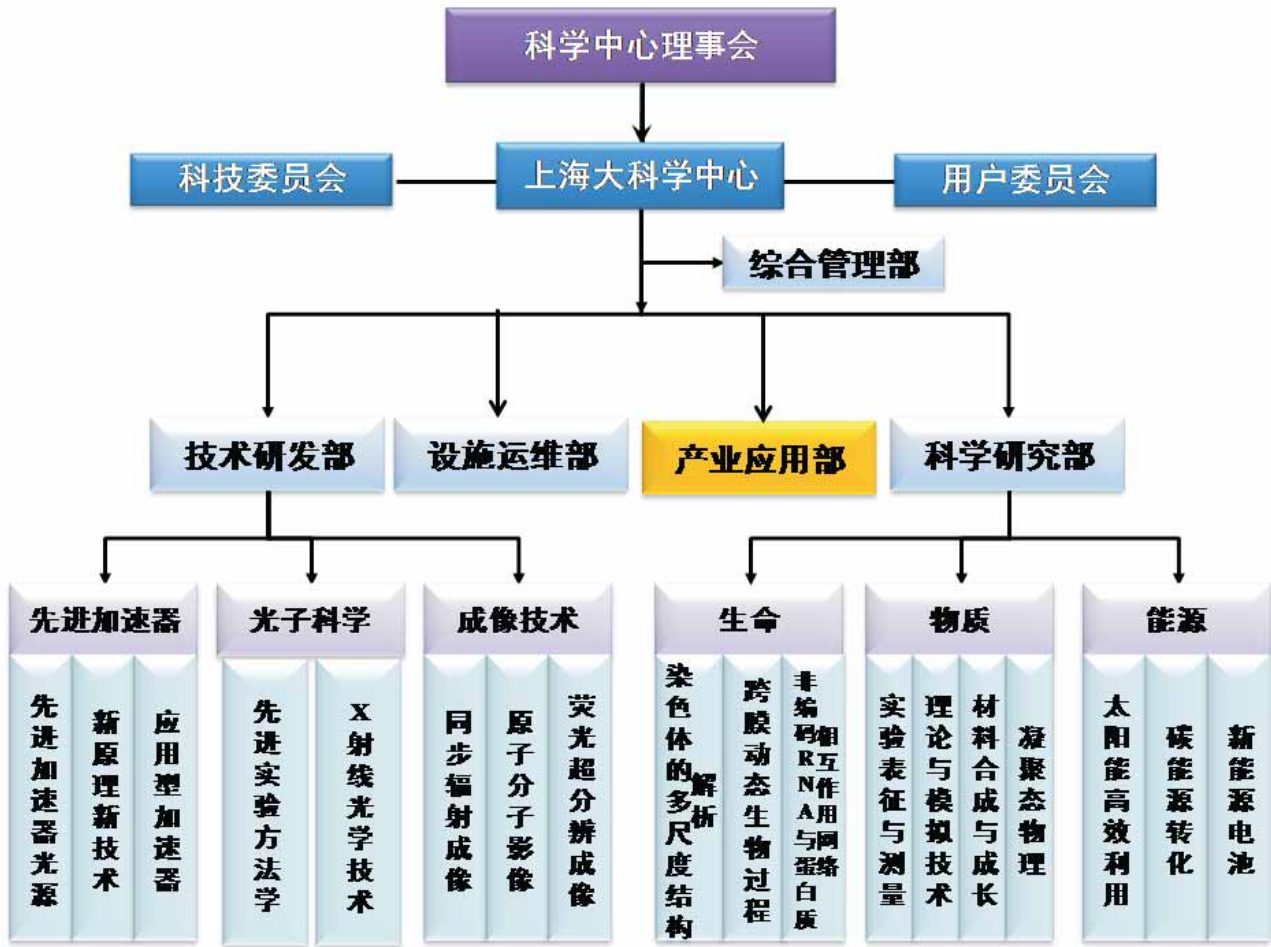
组织框架

中国科学院上海大科学中心（以下简称上海大科学中心）2014年正式成立，为院设非法人单元，依托单位为中国科学院上海应用物理研究所。

上海大科学中心旨在依托上海光源和蛋白质科学研究设施等大科学装置，建设开放共享的公共大型科技创新平台，规划和布局大科学装置和设施的长远发展，聚焦国内外相关科研力量，支撑生命、物质、能源等前沿交叉领域科学研究，产出重大原创性成果，开展高水平国际合作，推进产学研深度融合，成为具有全球影响力和世界一流水平的大科学中心。

主要职能与任务

上海大科学中心建设和运行世界一流的大科学装置和设施，研究和提出未来发展规划，开展重大前沿研究和交叉前沿研究，力争在提供重大疾病治疗新策略、液固界面原子、分子层构效机制和调控、推动低能耗电子器等方面取得重大原创性成果，创新和研发相关重大关键技术，集聚和培养高层次人才，成为我国科学创新基地、技术创新基地和人才聚集高地。



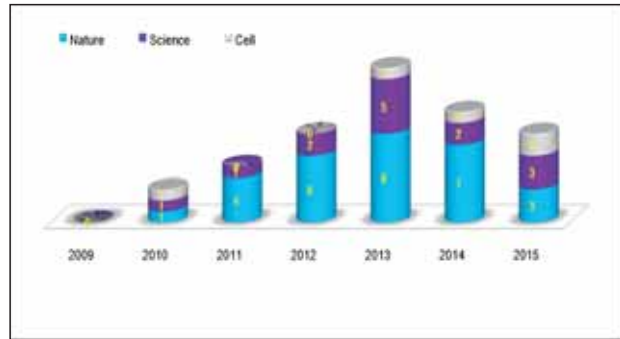
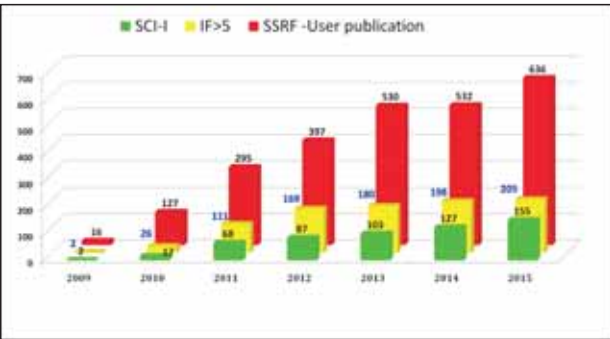
中国科学院上海大科学中心组织框架图

二、研究进展与成果

上海光源用户科研成果丰硕

2015年上海光源用户利用上海光源进行科学研究共发表SCI文章636篇，其中SCI一区论文155篇，Science、Nature、Cell上发表的论文8篇，在相关领域取得的重大成果包括：中科院物理所丁洪研究组利用上海光源“梦之线”角分辨光电子能谱实验站上对TaAs晶体进行测量，首次观测到

外尔费米子的特征性现象，入选“美国物理学会2015年标志性进展”、“英国物理学会2015年十大突破”、“2015年中国科技十大进展新闻”；大连理工大学王同敏教授研究团队突破了实时成像技术解决合金凝固黑箱问题，获“2015年度国家技术发明二等奖”。



上海光源用户成果发表情况统计

2015年上海光源重点支持了生命科学、能源与材料、环境与催化、凝聚态物理等领域的研究工作，用户利用上海光源开展研究取得的代表性成果摘选如下：

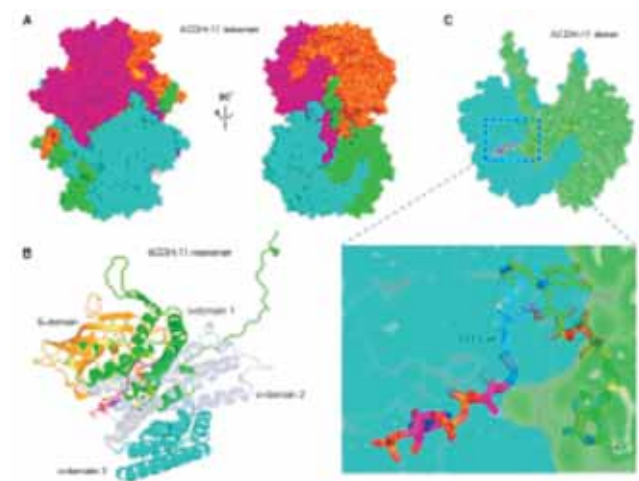
结构生物学

调节细胞温度适应性应答关键酶研究

2015年5月21日，中科院生物物理所孙飞课题组在Cell杂志发表了题为“Acyl-CoA Dehydrogenase Drives Heat Adaptation by Sequestering Fatty Acids”研究论文，文章解答了关于细胞如何应答环境温度变化这一问题，提出乙酰辅酶A脱氢酶能够通过调节脂质去饱和酶的表达，影响细胞对温度变化产生适应性应答的过程。

细胞如何对温度变化进行应答是一个基本的生物学问题。环境温度的变化会影响几乎所有的细胞和生化过程，同时会驱动细胞产生适应性应答以维持细胞内平衡。虽然对温度的适应性变化几乎存在于所有的生命体中，但在真核生物中细胞响应温度变化的分子机制一直不清楚。

研究人员发现进化保守的线虫基因ACDH-11--乙酰辅酶A脱氢酶能够通过调节脂质去饱和酶FAT-7促进细胞对热的适应性。人类ACDH缺陷会引起最常见的脂肪酸氧化紊乱，而体温过高会加重这一紊乱症状。孙飞课题组发现热能够上调ACDH-11表达，进而导致FAT-7表达下调，随后研究人员利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）对ACDH-11的蛋白晶体结构进行了高分辨率解析，建立了ACDH-11与C11/C12脂肪酸特异性高亲和性结合的分子基础。通过研究发现ACDH-11能够将C11/C12脂肪酸进行隔离，阻止这些脂肪酸与激活的核激素受体结合进而抑制FAT-7表达。该研究成果发表在CELL 161, 1152-1163。



ACDH-11的晶体结构以及ACDH-11与C11-CoA结合的示意图

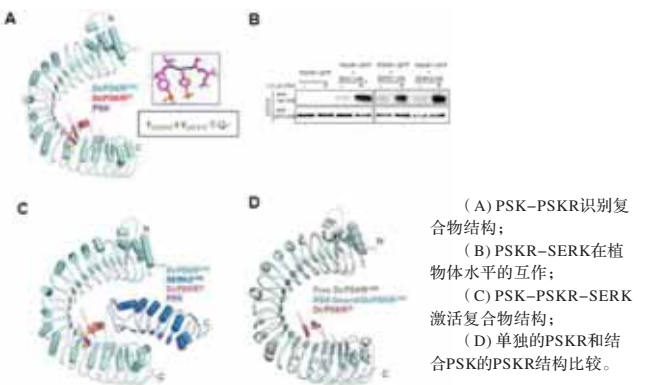
激素受体和离子通道研究

2015年8月26日，清华大学生命科学学院柴继杰教授研究组、中科院遗传与发育研究所杨维才研究员研究组合作在《Nature》在线发表《植物肽激素phytosulfokine受体的别构激活机制》（Allosteric receptor activation by the plant peptide hormone phytosulfokine）研究论文，揭示了植物重要肽类激素phytosulfokine (PSK) 的识别和受体激活分子机理。

植物肽类激素，同植物经典激素一样，对植物体的生长发育等生理活动具有重要的调控作用。PSK是较早被发现和研究的一种含两个酪氨酸磺化修饰的五肽激素，在植物的生长发育、抗逆和先天免疫等方面有广泛调控作用。PSK发挥活性是通过与细胞膜上的受体激酶PSKR结合来发挥功能。但PSK被受体PSKR识别的分子机理以及后续的受体激活机制还需要阐明。

柴继杰研究组利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）解析了PSKR胞外区结合PSK的复合物结构，阐明了PSKR胞外区通过其岛区来识别PSK的分子机理。深入的结构分析提示SERK家族成员可能作为共受体参与PSKR的受体激活，体外生化实验初步证实了这一假设，同时通过与中科院遗传与发育研究所杨维才研究员研究组合作，利用植物体内生化和遗传学的方法最终证明了这一假设。这也是通过结构生物学提示找到PSK信号转导通路上的新成份。通过解析和对比分析PSKR-PSK-SERK三元复合物结构和单独的PSKR结构，揭示了PSK通过诱导原本无序的受体PSKR岛区产生与共受体SERK结合的新界面从而别构激活受体PSKR的新机制。

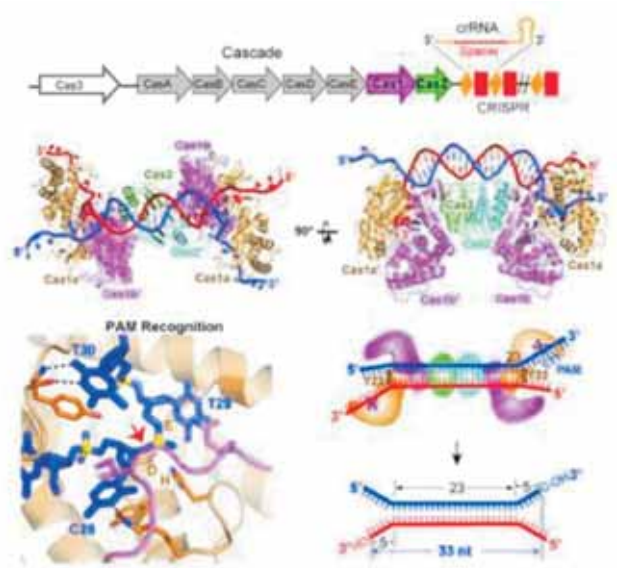
PSK-PSKRLRR-SERKLRR激活复合物是第一个植物肽类激素的激活复合物结构，为其他植物肽类激素的研究提供了思路，进一步推广了植物受体激酶异元二聚化的活化模式和SERK家族的信号枢纽功能。从结构角度首次揭示配体通过别构诱导受体构象变化来介导受体与共受体互作的活化模式，区别于BRI1和FLS2通过配体的“胶联”作用结合共受体的这一类似于植物经典激素受体活化的“分子胶”模式。基于PSK受体结构的PSK类似物的研发可用于提高作物产量的生长添加剂，具有重要的实际应用意义。该研究成果发表在Nature 525, 265-268。



揭示CRISPR获取新闻隔序列的分子机制

2015年10月15日，Cell杂志在线发表了中科院生物物理研究所王艳丽研究组关于CRISPR-Cas系统中外源片段获取阶段的研究进展。标题为“Structural and Mechanistic Basis of PAM-dependent Spacer Acquisition in CRISPR-Cas Systems”。本文揭示了Cas1-Cas2-PAM-DNA复合物等一系列复合物的晶体结构，证明了新闻隔区获取依赖于PAM的互补序列，并为该过程的作用机制提供了重要的结构生物学基础。

细菌和古菌等原核生物不断地遭受外界病毒的侵染以及水平核酸转移，成簇的且有规律间隔的短回文重复序列和它的辅助蛋白（Cas）构成了原核生物一个重要的免疫防御系统-CRISPR/Cas系统。该防御过程主要包括三个阶段：（1）间隔区的获取，通过核心蛋白Cas1和Cas2的作用，来源于外源入侵的核酸片段（即Spacer）被获取，并插入到CRISPR位点。（2）crRNA表达，该片段被转录加工为成熟的crRNA，并与相关的Cas蛋白形成复合物。（3）crRNA干扰，成熟的crRNA引导RNA-Cas蛋白复合物识别携带有与该段序列互补的外源核酸，最终将其降解。crRNA表达和干扰两个阶段的分子及功能机制已经被揭示的非常透彻，而整个间隔区的获取过程却有待于更进一步的研究。



E. coli Cas1-Cas2蛋白与具有双叉结构的间隔区前体DNA复合物的晶体结构。Cas1-Cas2特异性的识别并结合含有PAM互补序列DNA，进而确定间隔区前体的长度并将其插入到CRISPR-Cas位点。

王艳丽研究组利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）解析了Cas1-Cas2与多种类型DNA的复合物的晶体结构，证明了被Cas1-Cas2所获取的外源核酸片段是以双叉的构象存在的；Cas1-Cas2通过两个酪氨酸固定并且准确量取双链部分，并以序列特异性的方式识别3'单链的中PAM的互补序列（5'-CTT-3'），由Cas1发挥活性作用，分别在两端的3' overhang切割出5nt的长度，产生了一段33nt长度的DNA片段；在这个过程中，与外源核酸片段的结合，使得Cas1-Cas2经历了类似于蝴蝶飞舞时“翅膀上扬”到“翅膀水平”的构象变化，最终通过一种类似切割-拷贝的方式将获取的外源核酸片段插入到了自身的CRISPR位点。该研究发现了Cas1-Cas2识别外源入侵DNA分子机制，揭示了外源核酸片段的长度是如何确定的，同时也解释了该阶段中的核心蛋白Cas1和Cas2各自的功能。因此，该成果为揭示原核生物这一新的抵御病毒及遗传物质的入侵的机制奠定了重要的理论基础。该研究成果发表在Cell 163, 1-14。

揭示TET蛋白底物偏好性机制

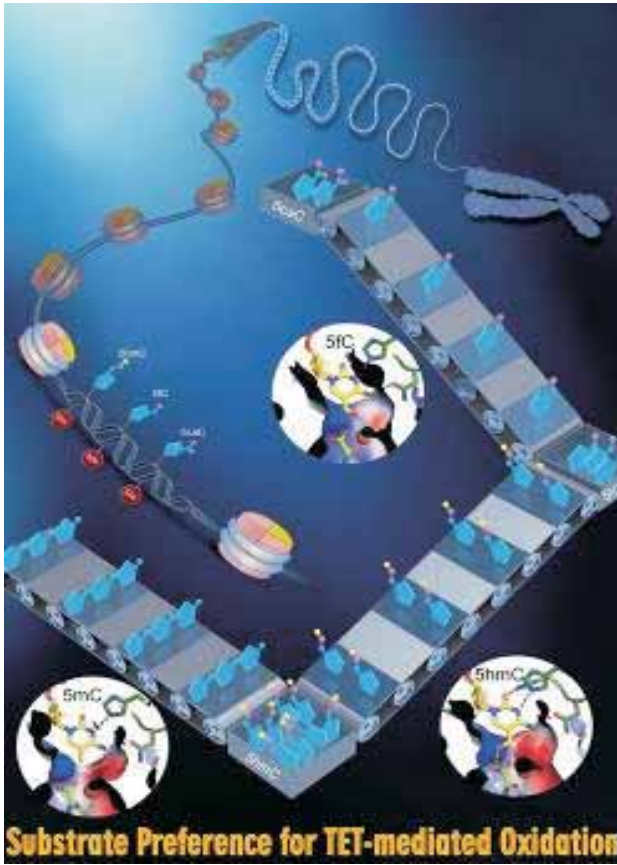
2015年10月29日，国际顶级学术期刊《自然》（Nature）在线发表了复旦大学生物医学研究院徐彦辉教授课题组的论文。该成果揭示了TET蛋白底物偏好性机制，对研究多种疾病的发病机制，尤其对血液肿瘤（如髓系白血病）治疗性药物开发有重大意义。

这篇题为“Structural insight into substrate preference for TET-mediated oxidation”（晶体结构揭示TET蛋白介导的氧化反应底物偏好性机制）的研究论文，首次报道了TET蛋白对三种DNA甲基化衍生物不同催化活性的分子机制，为基因组中5-羟甲基胞嘧啶相对稳定存在提供了分子水平的解释。

人体基因组DNA是生命遗传信息的基本载体，生命延续和繁衍需要DNA上的一种“甲基化修饰”。“甲基化修饰”具有调控人体内特定基因的表达和决定细胞命运的作用，可使细胞发生程序化的改变。哺乳动物基因组的胞嘧啶上会产生甲基化修饰，称为5-甲基胞嘧啶（5mC, 即第5种碱基）。而TET蛋白是哺乳动物细胞中的一种氧化酶，可以执行DNA去甲基化功能。近期研究发现，TET蛋白在去甲基化过程中，将5mC氧化为5hmC（5-羟甲基胞嘧啶, 第6种碱基）后，可继续催化5hmC转化为5fC（5-醛基胞嘧啶, 第7种碱基）和5caC（5-羧基胞嘧啶, 第8种碱基）。其中，5hmC在细胞内相对稳定存在，且其含量远远高于5fC和5caC。但这一现象一直没有合理的生物学解释。徐彦辉课题组综合利用结构生物学，生物化学和计算生物学等研究方法，揭开了这一谜底。

徐彦辉课题组利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U）和复合物线站（BL19U1）分别解析了TET2-复合物

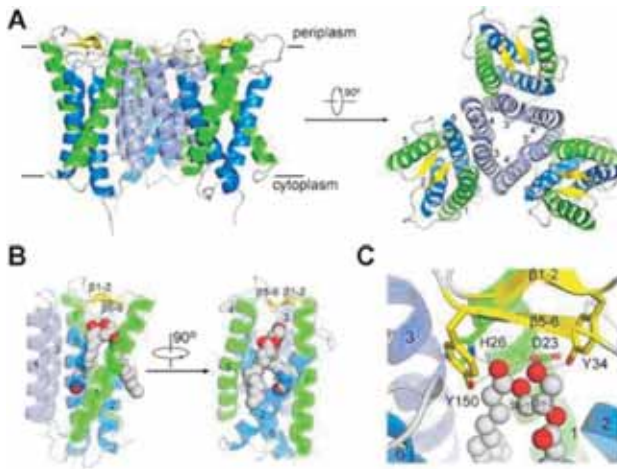
物和TET2-复合物晶体结构。生化实验表明了，TET蛋白对5mC具备很高活性（产生5hmC），而对5hmC（产生5fC）和5fC（产生5caC）的活性很低。TET蛋白就如同连续的三个扶梯，在转化不同碱基的情况下，其转化速度明显不同，导致产生较多的5hmC和少量的5fC及5caC。结构研究发现，5mC在TET蛋白催化口袋中的取向使得它很容易被催化活性中心俘获并被氧化为5hmC。5hmC和5fC由于已经有氧的存在，其在催化口袋中被限制住，不容易发生进一步的氧化反应，导致TET蛋白对这两种碱基活性降低。在这样的催化能力差异下，TET会很顺利将5mC产生5hmC，一旦5hmC产生，TET将不容易使其进一步氧化为5fC和5caC，导致细胞内5hmC相对稳定，并且其含量远远高于5fC和5caC。在特定的基因中区域，TET蛋白可能被特定的调控因子激活，会跨越能垒阻碍产生高活性的TET，连续氧化为5fC和5caC。这使得5mC在TET蛋白催化下更容易被氧化为5hmC。这一发现解决了困扰表观遗传学领域的一个难题，也为揭示其他蛋白质逐步催化反应的分子机制提供了新思路和新方法。该研究成果发表在Nature 527, 118-122。



TET蛋白就如同连续的三个扶梯，在转化不同碱基的情况下，其转化速度明显不同，导致产生较多的5hmC和少量的5fC及5caC。

胆固醇感应蛋白Insig在分支杆菌中同源蛋白结构

2015年7月10日，颜宁研究组在《科学》（Science）发表题为《分枝杆菌Insig同源蛋白晶体结构揭示Insig蛋白感受固醇的分子机制》（Crystal structure of a mycobacterial Insig homolog provides insight into how these sensors monitor sterol levels）的研究论文，报道了一类分支杆菌中Insig同源蛋白MvINS的高分辨率晶体结构，并通过大量生化分析揭示了人源Insig蛋白感受调控细胞内固醇类分子水平的生化机制。



MvINS的晶体结构以及MvINS与DAG相互作用示意图

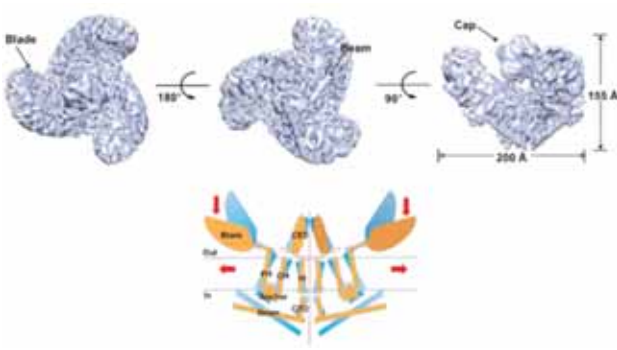
胆固醇广泛地存在于高等动物的各类组织、细胞当中，调控细胞膜的流动性，是胆酸、维生素D以及一些类固醇激素的前体，参与重要的细胞信号转导。动物体内过量的胆固醇积累会促进动脉粥样硬化的发生和发展，最终有可能导致严重的心血管疾病，诸如心脏病及中风。因此，在高等动物体内有一套严格的负反馈调控机制，通过SREBP（Sterol Regulatory Element-Binding Protein）通路，调控胆固醇的摄取及合成，控制血液及细胞内的胆固醇含量。在SREBP通路中，内质网上的二次跨膜蛋白SREBP2的氨基端结构域是调控胆固醇合成与摄取相关基因的转录因子。Insig是位于内质网上的一类含有六次跨膜螺旋的膜蛋白，在结合类固醇分子（如25-羟基胆固醇，简称25HC）的情况下，可以通过Scap介导，与SREBP2形成复合物，将SREBP2滞留在内质网上，从而降低细胞内胆固醇的合成和摄取。尽管对于SREBP通路的细胞生物学与生物化学性质有了相当多的认识和理解，但受限真核膜蛋白在纯化、结晶等方面的技术难度，这个领域的结构生物学研究异常缓慢。

颜宁研究组通过序列分析发现Insig蛋白在七种分支杆菌中有同源蛋白，Mycobacterium vanbaalenii中的同源蛋白被他们命名为MvINS，利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）MvINS突变体的晶体结构。结合从日本SPRing-8获得的野生型蛋白晶体结构，作者通过同源建模构建了人源Insig的三维结构模型，在此基础上设计大量的Insig突变体检验与Scap的相互作用，从而推测出25HC与Insig可能的结合区域，以及Insig与Scap可能的相互作用界面。这项研究结果为高等生物Insig蛋白的结构生物学和生物化学研究提供了有力的支持，对进一步研究Insig在SREBP通路的作用以及工作机制具有重要的意义。该研究成果发表在Science 349, 187-191。

哺乳动物机械敏感Piezo1离子通道的结构研究

2015年9月21日，清华大学杨茂君研究组，肖百龙研究组和高宁研究组合作在《Nature》杂志上以长文形式在线发表了题为《哺乳动物机械敏感Piezo1离子通道的结构》(Architecture of the Mammalian Mechanosensitive Piezo1 Channel) 的研究论文，首次报道了哺乳动物机械力敏感Pieze离子通道的冷冻电镜结构，为理解其离子流通、机械力感受及门控机制提供了重要线索。机械敏感非选择性阳离子通道是能响应机械力刺激而被快速激活引起钙、钠、钾离子流通的一类通道蛋白，被认为在触觉/痛觉机械力感受、听觉、血压调节等生理过程起着至关重要的作用，但是这一通道在脊椎动物中的分子组成之前一直未被发现，极大的制约了我们对机械力感受分子细胞学机制的了解。直到2010年，美国The Scripps Research Institute的Ardem Patapoutian博士课题组在这一领域取得重大突破，他们在小鼠细胞中发现了Piezo1和Piezo2两个基因对于机械力门控非选择性阳离子电流的产生至关重要。

Piezo基因在进化上具有高度保守性，在原核生物、植物、非脊椎动物、脊椎动物中都有存在，暗示它们可能具有重要的生理学意义。确实，Piezo通道生物功能的重要性和人类疾病的相关性已得到证实。研究发现Piezo1可以作为血管内皮细胞的机械力分子感受器，从而感受血液流动所造成的剪切力并调控血管发育;而Piezo2可以作为躯体感受的机械力分子感受器从而感受轻微触碰。这些研究表明Piezo通道可以作为重要的机械力传感器参与到血管发育、触觉感受等基本生物功能。因而，其功能失调极有可能造成心血管、疼痛等方面的疾病。在人体，Piezo1和Piezo2基因编码区上的一些遗传突变被发现能分别引起遗传性干瘪红细胞增多症和远端关节弯曲综合症等遗传疾病，进一步证明它们在人体生理功能的重要性及其与疾病的相关性，以及作为重要药物靶点的前景。



Piezo1离子通道的结构

通过优化Piezo1蛋白样品并利用单颗粒冷冻电镜方法，三个课题组利用利用上海光源生物大分子晶体学线站（BL17U1）成功重构出了鼠源Piezo1（mPiezo1）同源三聚体全长（每个亚基包含2547个氨基酸）的三维结构。该结构的总体分辨率达到4.8Å。mPiezo1同源三聚体整体呈现类似于三叶螺旋桨的架构，远端胞外区呈现扇叶结构，最后一个胞外区正好位于结构中心且呈现帽子样结构。每一个螺旋桨骨架由14个明显的跨膜区组成，每个骨架下面还含有一个长的横梁“支撑”上面的跨膜区，而最后两次跨膜区则组成了离子通透的孔径。这一整体特殊新颖的结构也暗示了Piezo蛋白家族可能通过胞外的扇叶区去感受机械力进而调控中心成孔区的离子通透。该研究成果发表在Nature 527, 64-69。



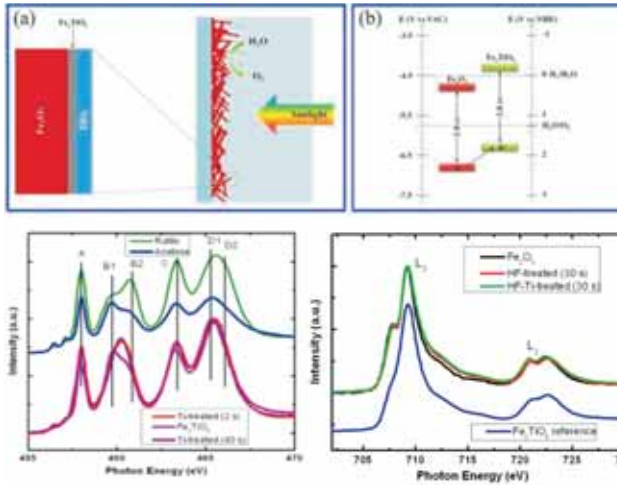
能源与催化

在氧化铁光解水材料的电子结构研究方面取得新进展

太阳能资源丰富、分布广泛，是最具发展潜力的可再生能源。随着全球能源短缺和环境污染等问题日益突出，太阳能的利用因其清洁、安全、便利等特点，已成为世界各国普遍关注和重点发展的新兴产业。在众多的太阳能利用方案当中，利用太阳光催化分解水（光解水）是一种非常清洁且有效的办法。太阳光分解水产生氢气和氧气，氢气可以作为燃烧的动力而且是一种清洁的能源，其唯一的产物就是水。目前常见的光解水材料有多种，如TiO₂、ZnO、Fe₂O₃、CdS、InP、Ge₃N₄、TaON等。尽管大量材料已经应用到光解水过程中来，由于种种原因，目前仍然没有一种材料能够完全满足光解水的实际需要。

氧化铁目前正在成为新型光解水材料的研究热点之一。氧化铁具有很多优点，它在水环境中具有很好的稳定性，它的带隙合适（2.0-2.2 eV），根据理论计算这个带隙宽度可以将16.8%的太阳光转化为氢气（作为对比，具有2.6 eV带隙的WO₃转化为氢气的最高效率仅为8%）。此外，氧化铁材料具有一个最大的优势：原材料常见且便宜。氧化铁由氧和铁这两种非常常见的元素组成，铁是地壳中含量第四丰富的元素（重量比为6.3%），这种元素非常容易被氧化成氧化铁，地面上经常看到的裸露的红色岩石很多就是因为含有氧化铁。氧化铁的含量非常丰富，可以大大降低光解水过程中原材料的成本。正是由于氧化铁具有的多种优势，这几年作为潜在的优质光解水材料得到了大量的关注。但是，在氧化铁具备多种优势的同时，也存在不少的缺点，如导电性差、导带位置不合适、光生电子-空穴复合快、溶液中催化动力学过程慢等原因，使其在现阶段还不能投入到大规模的商业应用中。目前国内外许多课题组都在致力于研究氧化铁光解水的机理，并利用形貌修饰、掺杂改性、表面处理等多种方法来提高其性能。

苏州大学钟俊和孙旭辉课题组利用软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）对多种钛处理的氧化铁材料进行了系统的电子结构表征，首次清晰的揭示了钛处理后氧化铁表面超薄的钛酸铁的存在，并发现这种超薄钛酸铁与氧化铁形成了异质结结构，构成合适的能带位置有利于氧化铁表面空穴传输，从而极大的提高了氧化铁的光解水性能。近年来，在氧化铁中加入钛元素，进行各种类型的钛处理是氧化铁光解水一种非常有效的处理方式，可以很好的提高光解水效率。其机理通常认为是钛元素掺杂，通过实验发现载流子密度得到提高，以此来作为钛掺杂的主要证据，但一直缺乏严格的表征手段来清晰描述其电子结构的变化（例如，钛掺杂后氧化铁中的铁价态会部分降低，但XPS并没有发现这种情况）。近期多个课题组的实验研



（上图）钛酸铁与氧化铁形成异质结的机理图及能带位置分布；（下图）软X射线吸收谱在Ti和Fe的L边确定钛酸铁的存在。

究发现，钛处理后尽管性能得到了很大的提高，但载流子密度并没有同时提高，从而对钛处理过程中是否真正形成掺杂提出了疑问。该课题组利用多种钛处理方法对氧化铁进行了修饰，获得了很高的光解水效率，并对其进行了全面深入的同步辐射谱学表征和分析以真正理解其机理。研究揭示了钛处理后氧化铁表面超薄钛酸铁层的存在，并证实这种超薄钛酸铁与氧化铁形成的异质结结构有利于氧化铁表面空穴传输，从而极大的提高了氧化铁的光解水性能。这种新机制可用于解释大部分相关文献中的现象，实验简单易行，有助于氧化铁材料在未来光解水中的大规模应用。

值得一提的是，由于这种钛酸铁层非常薄（小于1nm，厚度增加则效率显著降低），呈无定形结构，透射电镜和XRD都很难观测到其清晰的信号，而一旦表面厚度增加的时候，由于接触面的关系钛无法和氧化铁发生作用，会与空气反应在钛酸铁层上叠加一个二氧化钛层，从而造成信号探测上的误差。尽管XPS也是探测电子结构的有效手段，在区分二氧化钛和钛酸铁上也很不容易，一般只能获得相关钛产物的价态（+4价）而无法区分二氧化钛和钛酸铁。因此通常的实验很容易将氧化铁钛处理后性能的提高认为是二氧化钛层或是钛掺杂的效果。事实上，该课题组的多种钛处理实验证明，氧化铁在表面只有钛酸铁超薄层存在的情况下光解水效率最高，如果厚度增加，多了二氧化钛层，效率反而会明显降低。同步辐射软X射线谱学方法能很好的区分元素价态相同时不同的电子结构，适用于无定形样品，对超薄或含量低的元素也非常敏感，因此非常适用于研究类似的情况。软X射线谱学结果显示氧化铁钛处理后的表面超薄层是标准的钛酸铁结构，特别是在钛的L边吸收谱，钛酸铁在460电子伏左右是一个独立的峰，与二氧化钛表现出的两个峰有明显差别，峰位也有很大差异。这些变化可以很好用来判断钛酸铁结构，也是目前判断无定形钛酸铁最准确的表征

手段。该项研究也是一个很好的例子来展示软X射线谱学方法在纳米材料电子结构研究方面的独特优势。研究结果清晰的揭示了钛处理后氧化铁的电子结构，提出了钛酸铁-氧化铁异质结结构，这种结构的形成可以让表面空穴迅速传导出去，降低电子-空穴复合的几率，从而大大提高光电流效率。该合成方法简单有效，机理清晰，实验可以获得很高的光电流，有利于氧化铁材料在未来光解水中的大规模应用。该研究成果发表在ACS Nano 9, 5348-5356。

基于小分子低聚体的太阳能电池研究取得重大进展

有机太阳能光伏（OPVs）由于具有可溶解处理、重量轻、成本低廉并且可弯曲等特点被广泛认为是一种有前途的太阳能转换技术。随着过去十年有机太阳能光伏技术的快速发展，具有体异质结（BHJ）结构的聚合物有机太阳能光伏（P-OPVs）的能量转换效率已经可以超过百分之十。这方面的进步主要归结于光敏材料（包括施主材料和受主材料）的进展和器件设计方面的创新。与被广泛使用的聚合物有机太阳能光伏（P-OPVs）相比，溶液处理小分子有机太阳能光伏（SM-OPVs）的研究在最近取得了重大进展，其单结太阳能电池的能量转换效率已经接近百分之十，而串联器件的太阳能转换效率甚至已经超过百分之十，在某种程度上已经能够与聚合物有机太阳能光伏（P-OPVs）相媲美。与聚合物有机太阳能光伏（P-OPVs）比起来，小分子有机太阳能光伏（SM-OPVs）有一些其特有的优点，比如确定且可以多变的化学结构，能级控制简单，迁移率可调节等。对小分子有机太阳能光伏（SM-OPVs）进行深入研究不但能够加深我们对于分子结构与器件性质之间相互关系的了解，也为更高性能的有机太阳能光伏器件的制备提供帮助。

对于施主材料的设计来说，必须把握可溶性、吸收特性、能级适宜性与迁移率之间的微妙平衡。有一种成功且有效的方法可以调节吸收特性与能级并最终获得较好的性能，那就是将缺乏电子的末端基团（受主）与富含电子的中心基团（施主）结合起来，形成一种受主-施主-受主（A-D-A）小分子结构。这种结构的有机半导体材料和有机太阳能材料研究得最多的是低聚噻吩，因为低聚噻吩具有良好的电荷输运性质、高极化特性、好的光学/电化学可调节性并同时具有相对结构简单、容易获得、稳定性高等特点。以往对于低聚噻吩的研究认为，分子的接合长度与空间对称性对于其轨道能级、堆积方式、相分离以及电荷移动性有十分重大的影响。究竟分子的结合长度多大最好以及分子的空间对称性对其性质有怎样的影响还需要仔细研究。

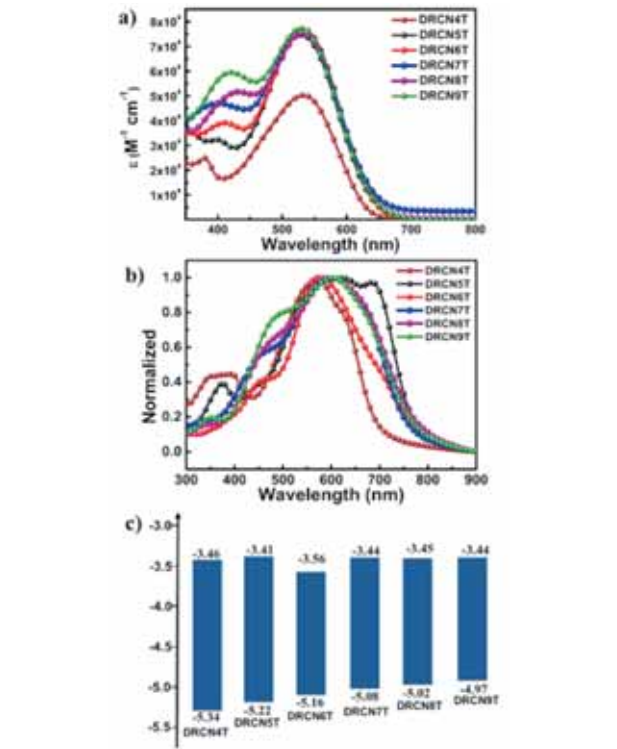
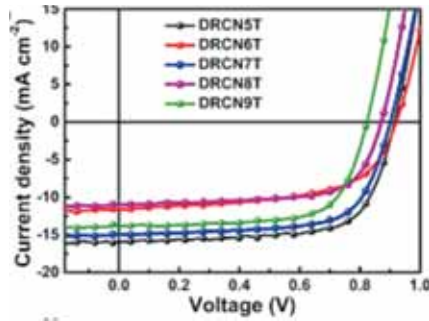


图 1 (a, b) 展示了从DRCN4T到DRCN9T的稀溶液和薄膜的归一化光学吸收谱。(c) 展示了这几种分子的最高占据分子轨道（HOMOs）和最低占据分子轨道（LOMOs）。

南开大学的陈永胜团队利用衍射光束线站（BL14B1）对一些列A-D-A低聚噻吩小分子（从DRCN4T到DRCN9T）进行了研究，这些小分子的末端基团都相同，骨干结构相似但是结合长度和分子的空间对称性不同。他们的研究表明，具有轴对称结构的DRCN5T、DRCN7T和DRCN9T与具有中心对称结构的DRCN4T、DRCN6T和DRCN8T相比有更大的偶极矩差异、活性层中有更好的纤维网络结构、更高的短路电流以及更高的能量转换效率。从DRCN5T到DRCN9T都具有很好的光电性能，光电转换效率均超过百分之六。更重要的是，由DRCN5T制成的器件其能量转换效率甚至超过了百分之十，这是迄今为止报导过的能量转换效率最高的小分子有机太阳能光伏（SM-OPVs）器件。

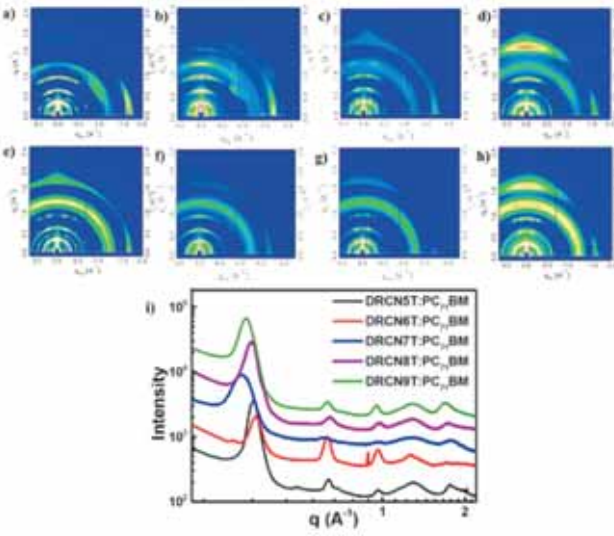
图（a, b）展示了从DRCN4T到DRCN9T的稀溶液和薄膜的归一化光学吸收谱。这几种小分子的三氯甲烷溶液在531nm处有一个吸收峰，这个吸收峰的位置与分子的结合长度和对称性没有关系。这几种小分子的固态样品与三氯甲烷溶液样品相比会出现吸收峰的明显红移以及吸收峰变了，而他们的薄膜样品的吸收谱图样又同固态样品不一样，表明其分子堆积方式与固体样品不同。值得注意的是DRCN5T薄膜的光学吸收

谱在685nm处出现了一个明显的肩膀，说明其分子骨架之间有明显有效的分子堆积。对从DRCN4T到DRCN9T这几个小分子样品进行了循环伏安测试，图（c）展示了这几种分子的最高占据分子轨道（HOMOs）和最低占据分子轨道（LOMOs）。从图中可以看出，分子的最高占据分子轨道（HOMOs）随着结合长度的增长从-5.34eV增长到-4.97eV，符合理论计算的结果。而几种分子的最低占据分子轨道（LOMOs）却相差不大，因为最低占据分子轨道主要是受末端基团控制的。



几种器件的电流密度-电压关系（J-V）曲线

对从DRCN5T到DRCN9T几种分子制成的器件进行了光电性质测量，由DRCN5T制成的器件其能量转换效率出色地达到了10.08%，开路电压为0.92V，短路电流为15.88mA，填充因子为0.69.这个能量转换效率是迄今为止报导过的小分子有机太阳能光伏（SM-OPVs）器件中最高的。随着结合长度的增长，器件的开路电压一直降低，从0.9V降低到0.8V。除了DRCN6T以外，其它器件的填充因子都高一些。具有轴对称结构的DRCN5T、DRCN7T和DRCN9T与具有中心对称结构的DRCN4T、DRCN6T和DRCN8T相比有更大的短路电流以及更高的能量转换效率。



二维散射图中截取了面外方向的强度

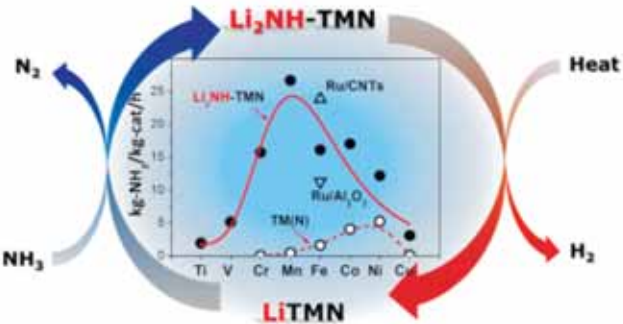
结构对于最终器件的影响十分重要，为了了解这几种小分子样品及其与PCBM的混合物的分子序列、取向、间距等方面的信息，陈永胜团队来到上海同步辐射光源14B线站对这一系列样品进行了二维掠入射X射线散射测试。在二维散射图中还截取了面外方向的强度，如图。可以看到对于所有的样品在qz方向上都能够看到明显的高次（h00）反射，表明无论是纯小分子样品还是PCBM混合物均是长程有序的，发生了较好的结晶。对于纯薄膜来说，DRCN5T和DRCN6T在qxy方向上出现了对应与 π - π 堆积的（010）反射，表明DRCN5T和DRCN6T样品相对与基片edge-on方向的择优取向。样品DRCN8T中（010）峰是与方位角无关的，样品DRCN9T中（010）峰是沿着qz方向的，表明存在典型的face-on择优取向。从DRCN5T到DRCN9T沿着qz方向的（100）峰计算出来的几个样品的支链间距分别为19.0、18.5、20.3、19.0和19.6Å。几个混合物薄膜的测试结果与纯小分子的结果相似。DRCN5T、DRCN7T、DRCN8T和DRCN9T混合物有更明显的face-on择优取向，这有利于电荷的传输并导致高的填充因子。而DRCN6T的混合物样品有明显的edge-on择优取向，其 π - π 堆积的间距为3.74 Å，这对电荷传输不利并将导致低的填充因子。通过对这几个样品的空间电荷限制电流进行测量发现，其它几种薄膜的电荷传输性能确实比DRCN6T要好，印证了掠入射X射线散射的测量结果。该研究成果发表在J. Am. Chem. Soc. 137, 3886–3893。

新型氨分解制氢催化剂

氨由于具有较高的氢含量（17.7 %）、较高的能量密度（3千瓦时每千克）、易于储存和运输且分解过程中不产生毒害燃料电池催化剂的一氧化碳等特点，被认为是一种具有潜在应用前景的能源载体。近年随着燃料电池技术的快速发展，通过将氨进行分解制氢，为车载燃料电池或加氢站提供氢源的技术逐渐受到学术界和产业界的关注。

中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室（筹）陈萍研究员带领的研究团队在研究碱金属氨基化合物时发现锂的亚氨基化合物（Li₂NH）与氮化铁复合后表现出了优异的催化氨分解制氢活性。在相同反应条件下，如450℃时，该复合催化剂体系的活性（每克催化剂每小时可转化9.7克氨）较常规的负载型铁基催化剂（每克催化剂每小时可转化0.74克氨）或氮化铁（每克催化剂每小时可转化0.4克氨）高出一个数量级。为探明催化反应机制，该课题组在上海光源X射线吸收光束线站（BL14W1）利用X射线吸收技术考察了亚氨基锂-氮化铁复合催化剂（Li₂NH-Fe₂N）在不同反应条件下Fe原子的化学状态及其配位环境的变化情况，并结合其它分析

表征方法，如X射线衍射技术、穆斯堡尔谱、同位素标记和理论计算等，从而揭示了亚氨基锂-氮化铁催化氨分解机理：亚氨基锂的作用不同于常规的碱金属（氢）氧化物的电子给予作用（即电子助剂），亚氨基锂（Li₂NH）其作为氨的传输介质与氮化铁作用生成高氮含量的三元氮化物Li₃FeN₂中间产物（Li⁺的诱导效应稳定了Fe-N键）和H₂，而Li₃FeN₂与NH₃反应得到N₂并再生Fe₂N和Li₂NH。亚氨基锂与3d过渡金属或其氮化物形成的复合催化剂（Li₂NH-TMN）后，除了钪和锌之外，其它3d元素均表现出普遍的、前所未有的高催化氨分解活性，并且其活性顺序表现为不同于以前文献中报道的3d过渡金属上氨分解催化剂的火山型曲线。氮化锰-亚氨基锂复合催化剂的催化氨分解活性最高，制氢速率优于高活性的贵金属Ru/CNTs催化剂，而此前的研究显示氮化锰并不是氨分解反应的有效催化剂。亚氨基锂-3d过渡金属或其氮化物催化氨分解循环反应机制，不仅从新的角度阐释了碱金属助剂的作用，也为高效催化剂的设计，尤其是替代贵金属催化剂的设计提供了新的思路，以及工业上更为重要的合成氨催化剂的设计和开发提供了新的思路。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed., 54, 2950-2954。



过渡金属-亚氨基锂催化氨分解机理示意图

室温钠/氟化石墨二次电池的研究取得重要突破

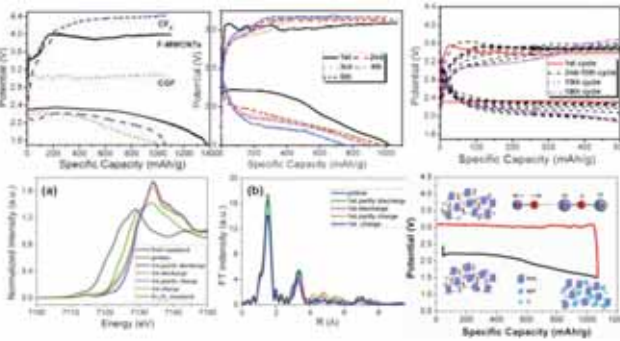
随着储能及电动汽车的快速发展，亟需开发高能量密度的二次电池。目前主要的研究方向集中于开发和优化轻元素材料，如硫、氧作为高能量密度电池的正极材料。例如基于轻元素硫、氧的锂或钠/硫（Li-Na/S）和锂或钠/氧气（Li-Na/O₂）电池中，锂和钠与硫或氧气反应生成Li₂S或Na₂S和Li₂O₂或NaO₂，达到300-500Wh/kg的能量密度，比目前常用的锂离子电池的能量密度（<200Wh/kg）高很多。理论上，氟（F）元素作为正极材料与金属锂或钠反应生成LiF或NaF，可以达到1411mAh/g的比容量，与硫、氧元素一样有很大的潜力。但是，鉴于氟气（毒性大、腐蚀性大）的可逆电池可行

性较小，所以关于氟元素作为正极材料的工作的报道极少。众所周知，氟元素可以和碳反应生成CF_x，这种材料首次被应用于锂一次电池，并且在1975年被Matsushita电子公司（日本）商业化，能量密度可达560Wh/kg（理论能量密度为2189Wh/kg）。已经被证实的反应历程是在放电过程中，CF_x与金属锂反应，生成LiF和碳（C）。目前商业化的Li/CF_x一次电池可以兼具高的能量、可以在中高倍率下放电、工作温度范围广、自放电率低及平滑的放电平台等优点。有研究者尝试将CF_x作为锂离子电池正极材料，但是发现Li/CF_x电池的电化学反应历程为不可逆过程，不能作为锂离子二次电池的正极材料。在氟离子电池中，CF_x与金属锂的反应为可逆反应，是氟离子的“摇椅电池”，但是比容量较低，只有120mAh/g。

复旦大学化学系的傅正文教授课题组与西北核技术研究所的刘文元合作，借助上海光源XAFS光束线站（BL14W1），在钠/氟化石墨二次电池研究取得进展的基础上，合成氟化多壁碳纳米管（F-MWCNT），通过MWCNT的束缚作用有效防止放电产物NaF分解之后的活性F溶解在电解液中，从而提高了电池的可逆性。在新合成制备的CF_x/GNS/FeF₃复合材料（CGF）中，添加了催化剂FeF₃、GNS。电化学测试结果显示，Na/CGF电池的极化明显小于Na/F-MWCNTs和Na/CF_x电池。与纯CF_x材料相比，GNS与FeF₃起到协同作用：GNS提高复合材料的比表面积和电导率，提高CGF复合材料的放电平台；Na/CGF电池在后续的恒流充放电循环中，放电电压呈现2.3-1.5V的一个斜坡。充电电位略有升高，在3.1-3.2V之间，仍然明显低于Na/F-MWCNTs和Na/CF_x电池。在循环5次后，放电比容量为752mAh/g，容量保持率为73.4%。与Na/CF_x和Na/F-MWCNTs电池的循环数据对比，循环稳定性明显提高。验证了CGF复合材料的设计带来的优异的电化学性能，证实了材料设计的可行性。此外，对Na/CGF电池进行DOD循环测试，限制容量为500mAh/g，首次循环的放电平台约为2.38V，充电电位约为3.4V。随着循环次数的不断增加，放电平台逐渐降低，在循环至18次后，放电均压为2.18V，极化增至1.0V。并且在后续循环中，极化逐渐增大。但是相比F-MWCNTs和CF_x材料，CGF复合材料循环稳定性已经有很大程度的提高。该研究中，采用X射线衍射，透射电镜，扫描电镜和X射线光电子能谱对不同充放电态的样品进行表征，进一步证明了F-MWCNT和CGF材料的循环可逆性。并借助上海光源先进的X-射线吸收谱（XAS）证明了FeF₃中的Fe³⁺在循环过程中一直没有发生价态变化，即FeF₃在循环过程中没有参与电化学和化学反应。

研究结果显示GNS的加入使得CGF复合材料具有较好的电导率以提高放电电位和较大的比表面积以提供较多的反应活性位点。初始极片电导率的提高，以及复合材料较高的比表面积有利于放电产物NaF的分散，是CGF正极充电电位较低的因素之一。另一个则为FeF₃在充电过程中的催化作用。通过计算，

FeF₃中Fe与F之间的键呈现比较明显的离子化，加上F原子较强的电负性，对NaF的Na有一定的吸引作用，减弱了NaF的键能，从而降低分解NaF所需的能量，大幅降低了CGF正极的充电电位，提高了能量效率。此外，GNS的加入会在一定程度上形成包覆的结构，即“笼状”结构，循环过程中，对活性F有一定的束缚作用，减少活性F的损失，改善循环稳定性。该研究成果发表在Carbon 93, 523-532。



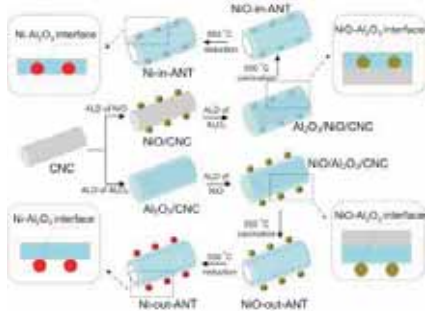
利用原子层沉积设计出多重限域Ni基催化剂

原子层沉积（atomic layer deposition, ALD）是一种先进的薄膜沉积技术。利用ALD的技术特点和优势，可设计合成新型高效纳米催化剂，并可精确地调控催化剂的表界面结构。中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室覃勇研究员带领的研究团队，利用ALD技术设计制备出一种多重限域的Ni基加氢催化剂。与无限域的催化剂相比，多重限域的Ni基催化剂对于肉桂醛以及硝基苯的加氢催化反应的活性、稳定性得到显著的提高。

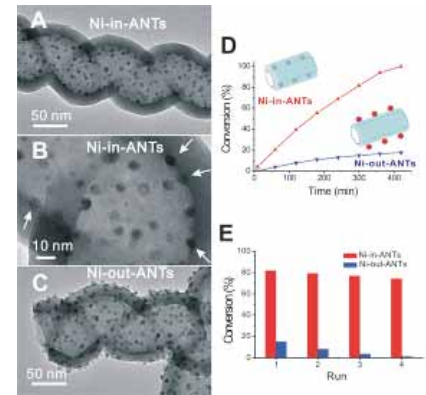
金属一氧化物载体的界面结构强烈影响多相催化剂的性能。精确地设计、调控界面结构，对于新型高效催化剂的制备非常重要。该研究团队利用ALD技术，以碳纳米螺旋或者碳纳米管为模板，在模板表面首先沉积NiO纳米粒子，然后再沉积Al₂O₃纳米薄膜，经过煅烧、还原处理后，得到氧化铝纳米管（ANT）包覆的Ni催化剂（Ni-in-ANTs）。这样的途径使得Ni粒子不仅被限域在氧化铝纳米管中，还被嵌在氧化铝纳米管内壁的凹坑中，称之为多重限域。改变NiO纳米粒子和Al₂O₃纳米薄膜的沉积顺序，经过煅烧、还原处理，制备出Ni粒子负载在纳米管外壁的多重限域催化剂（Ni-out-ANTs）。大量的表征结果证明，二者具有相同的Ni含量、Ni纳米粒子尺寸、氧化铝纳米管管壁厚度、孔道结构以及Ni还原度。然而，对于肉桂醛以及硝基苯催化加氢反应，Ni基多重限域催化剂的活性远远高于无限域的催化剂。这是由于限域催化剂中的Ni粒子被限域在氧化铝纳米管内壁的凹坑中，具有了更多的Ni-Al₂O₃界面位点，其金属-载体之间的相互作用更强，促进了氢溢流现象，

从而提高了催化剂的加氢反应活性。另外，氧化铝纳米管可以保护限域在其中的Ni粒子，阻止其在反应中脱落、溶解，使得多重限域催化剂比无限域的催化剂具有更好的循环使用稳定性。对于Ni-out-ANTs样品，为提高其催化性能，研究组也进一步采用ALD技术，利用ALD循环初期，薄膜采用岛状生长可形成一个类似倒载催化剂结构的特点，我们采用Al₂O₃超薄修饰Ni-out-ANTs的Ni粒子，发现当修饰层为5个ALD循环时，催化剂的加氢活性达到最高值，进一步证实界面增加能提供更多的活性位点。这些研究结果证实，ALD在纳米催化剂设计制备方面的独特优势，该设计方法和理念具有普适性，为未来高效纳米催化剂的设计提供了重要的科学参考，有望进一步拓展到其他具有重要工业应用价值的催化剂体系。

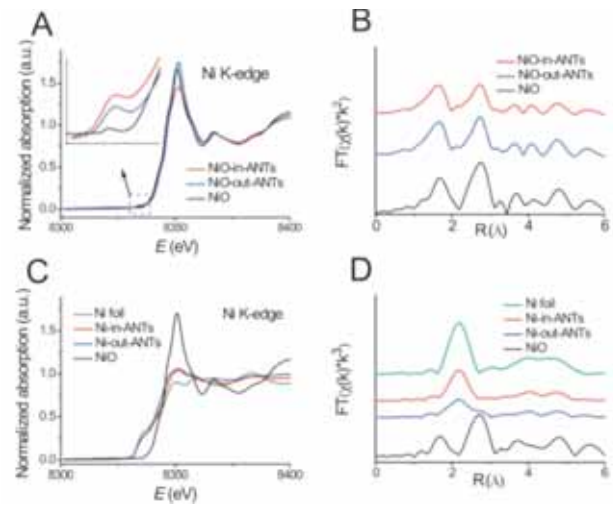
研究组在XAFS光束线站（BL14W1）获取了NiO-in/out-ANTs、Ni-in/out-ANTs两组样品的Ni元素K边的X射线吸收谱精细结构（XAFS）。对于未还原的NiO-in-ANTs、NiO-out-ANTs两个样品的FT-EXAFS谱图，以NiO和NiAl₂O₄为模型进行拟合，结果表明限域催化剂NiO-in-ANTs中存在较多的NiAl₂O₄物种，说明了NiO与Al₂O₃载体的相互作用更强。还原后，通过XANES数据准确地得到了催化剂中金属颗粒价态的信息，Ni-in-ANTs、Ni-out-ANTs两种催化剂中Ni的还原度分别为80%、77%，大致相同。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed. 54, 9006-9010。



催化剂制备过程示意图



多重限域（A、B）和无限域（C）催化剂的TEM照片，及其催化肉桂醛加氢反应的活性（D）、稳定性（E）。



还原前、后Ni基催化剂的XANES和EXAFS 表征。

温钠离子电池研究取得突破

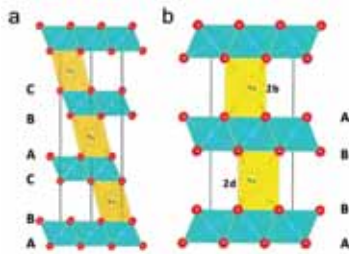
大规模储能技术作为可再生能源利用和智能电网的核心关键技术之一，目前还处于发展初期。与其它储能技术相比，室温钠离子电池具有资源丰富、成本低、能量转换效率高、循环寿命长、维护费用低等诸多优势。寻找成本低廉且性能优异的钠离子电池电极材料是实现钠离子储能电池实际应用的关键之一。目前关于钠离子电池层状正极材料的研究报道已经很多，但大都含过渡金属Ni或Co元素，而Ni和Co是锂离子电池正极材料中广泛使用的元素，用到钠离子电池中其成本下降空间有限，所以Ni和Co不是钠离子电池正极材料的首选元素；而且这些材料在空气中不稳定，易吸水或与水-氧气（二氧化碳）发生化学反应，这无疑会增加材料的生产、运输及储存成本，而且会对电池性能带来影响。因此，要实现钠离子电池的实际应用，就必须发展能够替代Ni或Co的电化学活性元素及其稳定的新型电极材料。

中国科学院物理研究所 / 北京凝聚态物理国家实验室(筹)清洁能源实验室E01课题组博士生徐淑银、胡勇胜研究员等另辟蹊径，发现过渡金属Cu元素在钠离子电池层状材料中可以实现Cu³⁺/Cu²⁺氧化还原电对的可逆转变。首先，研究组设计和制备了P2相层状氧化物材料Na_{0.68}[Cu_{0.34}Mn_{0.66}]O₂和Na_{0.68}[Cu_{0.34}Mn_{0.50}Ti_{0.16}]O₂（氧化物中Cu是2+，Mn和Ti都是4+），作为正极材料中可实现可逆的脱嵌钠离子，对应的储钠电位在3.2 V vs. Na⁺/Na以上，这是首次在二次电池中真正实现Cu³⁺/Cu²⁺氧化还原电对的可逆转变，并且表现出非常小的电化学极化，作为此领域研究的国内外最新突破，此重要研究结果优先发表在我国科技期刊Chinese Physics B, 2014, 23, 118202。这对于设计和发展室温钠离子电池正极材料提

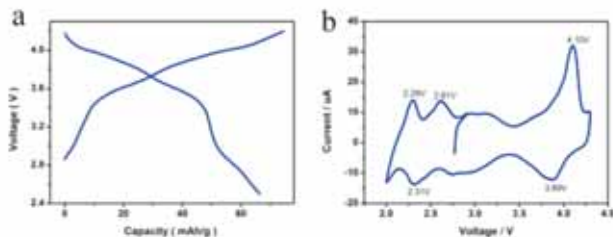
供了一个新的方向，基于此，他们又设计了一系列更具有实用化前景的含铜、铁、锰元素的钠离子电池层状正极材料：P2-Na_{7/9}[Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}]O₂和O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂。

博士生李云明、胡勇胜研究员等利用成本更加低廉的过渡金属Fe元素替换部分Cu元素，得到了具有电化学性能优异的P2-Na_{7/9}[Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}]O₂材料，其在2.5-4.2 V的电压范围内可逆储钠容量达90 mAh g⁻¹；该材料的最大优点是在电化学脱嵌钠过程中其结构保持P2相不变，而且体积变化只有1.3%左右。充放电过程中，小的体积变化有利于实现长的循环性能（Advanced Science,2, 1500031）。

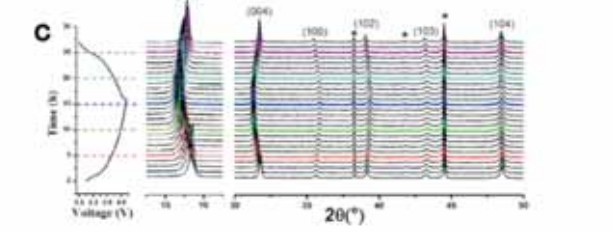
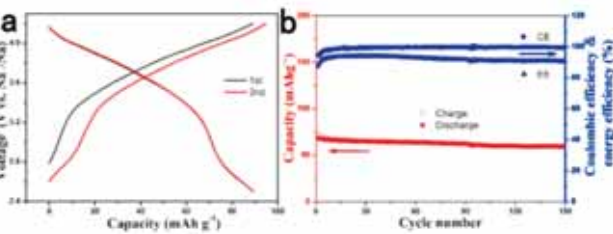
博士生穆林沁、胡勇胜研究员等又设计了一系列含Cu的O3相层状氧化物材料，其通式可以写为Na_a[Cu_{1-x-y-z-d}Fe_xMn_yTi_zD_d]O₂ (D: dopant, e.g., Li, Mg, Al, etc., 0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 ≤ z < 1, 0 ≤ d < 1, 0.6 < a ≤ 1)，实现了Cu²⁺/Cu³⁺的氧化还原反应。其中，O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂正极材料可以实现0.4个钠离子的可逆脱嵌，可逆容量达到100 mAh/g。在O3-Na_{0.9}[Cu^{II}_{0.22}Fe^{III}_{0.30}Mn^{III}_{0.16}Mn^{IV}_{0.32}]O₂材料中有三种过渡金属元素可以参与反应提供电子（Cu^{II}, Fe^{III}和Mn^{III}），具体是由其中哪两种元素可以提供0.4e-需要更多的实验证据支持。因此我们在上海光源14W线站上对该正极材料在不同充放电态的电极材料进行了非原位XAS的测试。测试发现充电过程Cu和Fe两种元素近边吸收谱向高能量方向移动，放电过程又向低能量方向移动，并且最终回到初始状态。Mn元素的近边吸收谱在整个充放电过程中没有发生明显的变化。基于此进一步证明了Cu和Fe元素在层状氧化物正极材料中能扮演电荷补偿的作用。该钠离子电池正极材料是迄今发现的唯一可在空气中稳定的O3相层状氧化物材料；且循环性能优异，100周循环后容量保持率97%。使用该材料作为正极、硬碳作为负极组装的钠离子全电池具有210 Wh/Kg的能量密度（基于正负极活性物质质量计算得到）、90%的能量转换效率、优异的倍率性能（6C充放电，容量保持率74%）和循环性能。基于此，该研究组已开发出了一款2Ah的软包钠离子电池，经过进一步优化后实际能量密度可达100Wh/kg。这为后续实现低成本、环境友好的室温钠离子储能电池奠定了良好基础。相关研究结果发表在Chinese Physics B 24, 038202 和 Advanced Materials, 27, 6928-6933。



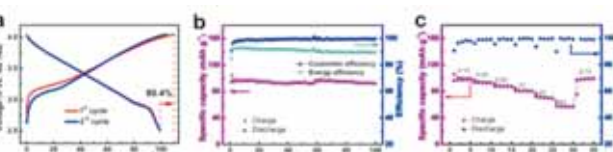
层状氧化物的结构示意图: O3 (Na⁺在八面体中) (a)和P2 (Na⁺在三棱柱中) (b)



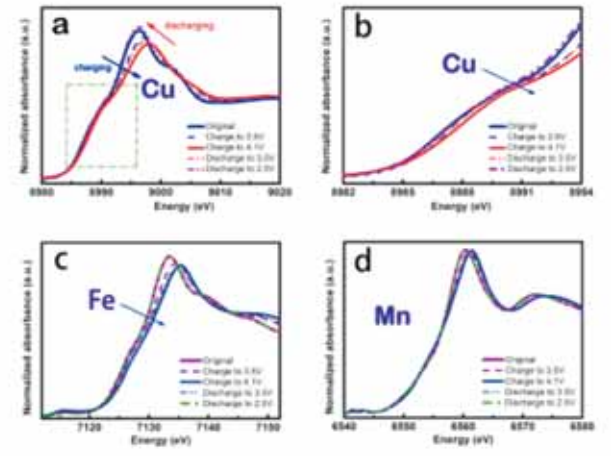
P2-Na_{0.68}[Cu_{0.34}Mn_{0.66}]O₂材料的首周充放电曲线(a)和循环伏安曲线(b)



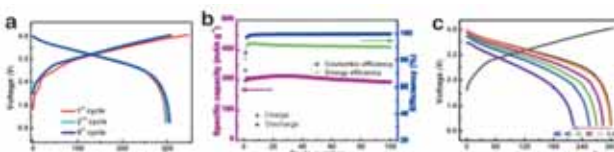
P2-Na_{7/9}[Cu_{2/9}Fe_{1/9}Mn_{2/3}]O₂材料的表征: (a) 前两周的充放电曲线; (b) 循环曲线; (c) 原位XRD测试结果，脱嵌钠过程显示单相反应，体积变化为1.3%左右



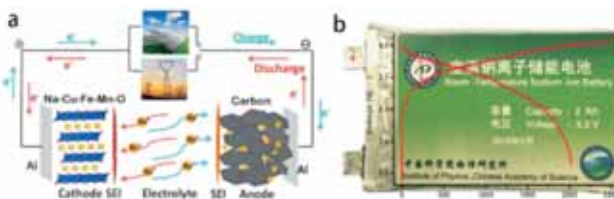
O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂材料电化学性能: (a) 充放电曲线; (b) 循环图; (c) 倍率图



Cu、Fe和Mn元素在不同充放电状态下的XANES。



O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂硬碳全电池性能: (a) 充放电曲线; (b) 循环图; (c) 倍率图



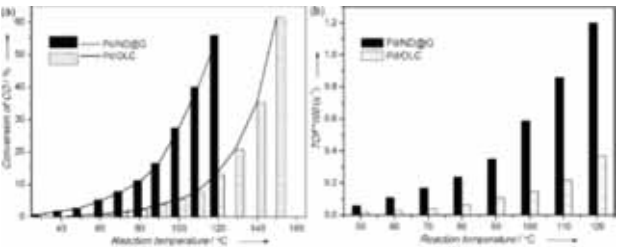
研制的O3-Na_{0.90}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂/硬碳软包钠离子电池示意图

在纳米碳材料负载金属催化剂研究中取得新进展

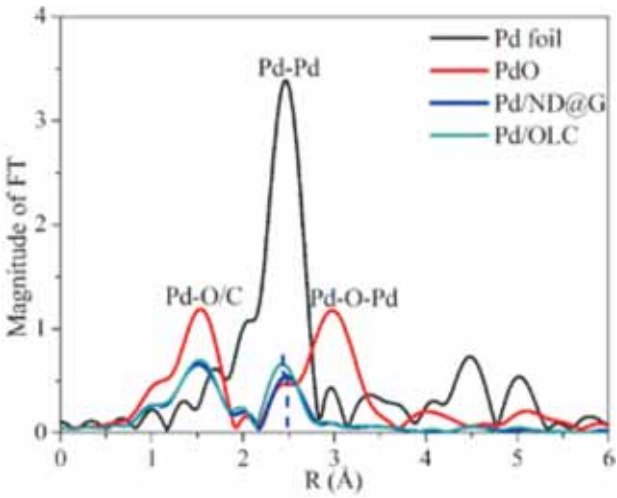
负载型金属催化剂在整个工业催化领域发挥着十分重要的作用。然而，作为负载型金属催化剂，载体材料对活性金属纳米粒子催化性能的影响发挥着十分重要的作用。催化剂的载体能够影响金属纳米粒子在其表面的分散情况、粒径大小、暴露晶面等。同时，通过调变载体与金属纳米粒子之间的相互作用亦可以提高金属纳米粒子的催化活性、选择性和稳定性，进而提高金属纳米粒子的使用效率和循环使用能力。因此，寻求和制备具有特殊物性的催化载体材料一直是催化领域研究的热点之一。

沈阳材料科学国家（联合）实验室催化材料研究部苏党生研究员和刘洪阳副研究员带领的研究团队借助上海光源XAFS光束线站（BL14W1），首次利用石墨烯和纳米金刚石复合的核壳结构材料（ND@G）为载体制备一种高性能的钯/碳（Pd/C）催化剂。将这种Pd/C催化剂用于催化氧化CO时发现，与传统sp²杂化的洋葱碳（OLC）上的负载Pd纳米催化剂相比，ND@G负载的钯纳米催化剂（Pd/ND@G）表现出了更加优异的催化剂性能。利用高分辨透射电子显微镜、球差分辨的高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜、以及同步辐射X-射线吸收精细结构谱等手段对催化剂进行了详细的表征。研究发现，与传统的碳载体相比，由于ND@G载体表面具有丰富石墨烯缺陷能够增强Pd纳米粒子与纳米碳载体之间的相互作用并产生Pd-C键，进而改变了Pd纳米颗粒的几何形貌和结构并且能够显著提升Pd纳米粒子在碳载体表面的抗烧结能力。同时研究还发现，这种Pd/ND@G催化剂中强的金属-载体相互作用以及Pd纳米粒子特殊的几何结构能够明显减弱CO分子在Pd纳米

粒子表面的吸附，进而促进了O₂分子在Pd 纳米粒子的吸附解离，提高了催化剂低温催化CO氧化的能力。该工作为设计合成高性能的纳米碳负载金属催化剂提供了一个新的思路。该工作以快讯的形式在Angewandte Chemie International Edition在线发表，



Pd/ND@G和Pd/OLC在CO氧化反应中的催化性能：（a）CO转化率随温度的变化，（b）不同温度下的TOF值



不同Pd/C催化剂的k²-加权傅里叶变换EXAFS谱图

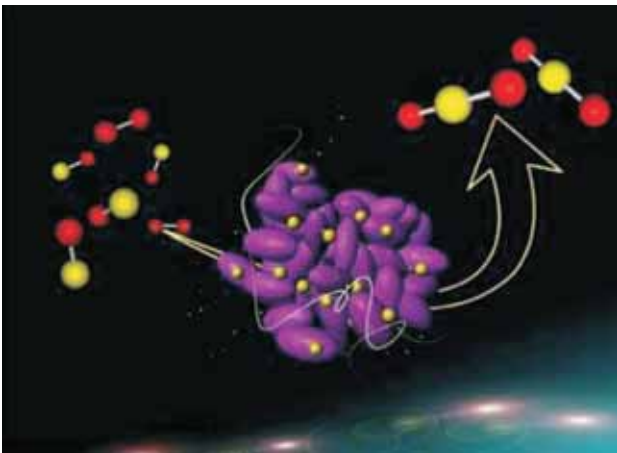
纳米金催化的活性结构物种研究取得重要进展

近日，上海应用物理研究所上海光源材料与能源部的司锐研究员与山东大学贾春江教授课题组合作，将催化剂“构效关系”研究与同步辐射原位X射线技术紧密结合，在一氧化碳催化氧化反应方面取得重要进展。研究人员利用同步辐射原位XAFS与原位XRD表征手段，确定了氧化铁负载的纳米金催化剂的活性结构物种。

一氧化碳氧化(CO+O₂→CO₂)是典型的模型催化反应，适用于不同类型的金属或金属氧化物催化剂的性能测试。纳米金催化兴起于上世纪80年代末，氧化物负载的金催化剂对于包

括一氧化碳氧化在内的众多氧化还原性反应具有高活性。然而，随着对纳米金催化一氧化碳氧化反应机理认知的不断深入，人们对其活性结构物种的争论也一直存在。司锐与贾春江课题组利用沉淀——沉积和胶体沉积两种化学合成方法，将纳米金复合在具有不同表面羟基特性的氧化铁载体上，观察到其催化活性与纳米金颗粒的生长方式密切相关；通过原位XAFS实验确定了金在不同合成条件、以及催化反应过程中均保持还原态Au纳米颗粒（约2nm）结构；利用同步辐射原位XRD表征技术，结合氢气程序升温还原测试，进一步论证了具有强相互作用的Au-O-Fe结构是影响金铁催化剂性能的关键因素。上述原位结构表征结果对于深入优化纳米金催化剂的合成方法提供了直接而可靠的实验证据。

该项研究的相关XAFS实验在上海光源BL14W1线站、美国NSLS光源X18B线站上完成，材料与能源部的博士生杜培培与黄宇营研究员参与了部分工作。该工作得到中科院“百人计划”项目、国家自然科学基金、中科院战略性先导纳米专项的共同资助。该研究成果发表在Nanoscale 7, 4920-4928。



氧化铁负载的纳米金对于一氧化碳的催化氧化（Nanoscale封底）



环境科学

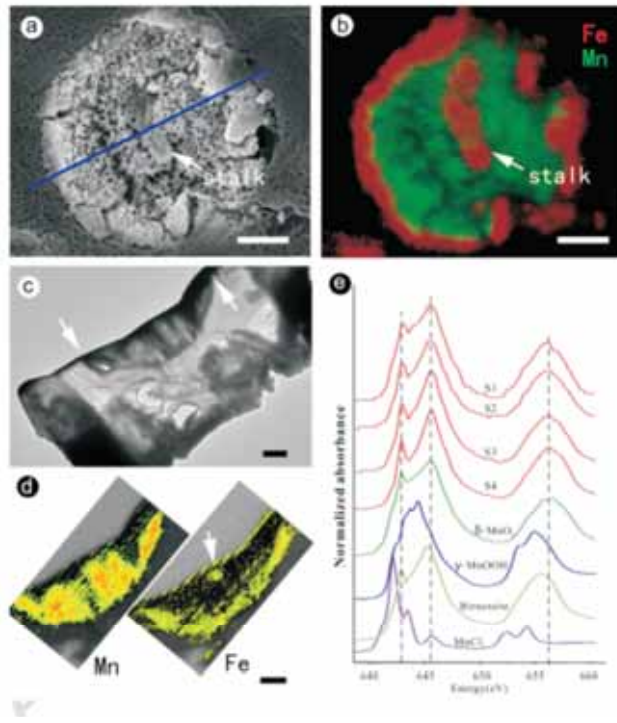
深海热液焦土沉积体生物成矿机理研究

深海焦土（Umbe）矿床是一种形成于深海环境、富含铁氧化物和锰氧化物的金属矿床。焦土一般呈现红褐色，因其中锰氧化物的百分含量不同，其颜色可从黄色、红褐色变化到灰黑色。围绕其成因一直存在着争议，学术界经常探讨的焦土矿床成因模式可能有以下几种：（1）热液蚀变副产物；（2）热液来源的铁锰氧化物在水柱中直接沉淀；（3）岩浆与海水的直接作用；（4）生物诱导海水中的金属元素沉淀；（5）生物作用下热液来源的金属元素在海底沉淀。总体而言，对焦土沉积体确切形成机制的认识仍然非常有限，“生物成因说”与“化学成因说”一直是争论的焦点。

中国科学院深海科学与工程研究所深海地质与地球化学研究室彭晓彤研究员课题组通过参加大洋科考航次在南大西洋洋中脊现代海底热液活动区开展综合调查，利用电视抓斗获取了低温铁锰焦土沉积体样品。课题团队利用多种研究手段对这一焦土沉积体样品开展了矿物学、地球化学和分子生物学分析，尝试解释这种深海焦土沉积体的成因机制。

南大西洋热液焦土沉积体手标本最显著的特征是红色的铁氧化物和黑色的锰氧化物聚集分布。利用高精度扫描电子显微镜、高精度透射电子显微镜并结合能谱分析，研究团队发现样品中大量富集球状富锰矿物和鞘状富铁矿物。含铁矿物鞘体呈扭曲飘带状、扭曲丝状以及树枝状，含锰矿物颗粒则是以微球状散布在铁鞘体表面或周边。纳米二次离子质谱（NanoSIMS）能够在纳米尺度上识别样品的超微结构、元素和同位素特征，为揭示成矿物质来源提供了高分辨率的原位证据。南大西洋热液焦土沉积体中，铁鞘体表面吸附了大量的硅和铝元素，这说明了鞘体的成矿元素来源是热液流体。通过聚焦离子束（FIB）技术对样品进行微区精细取样后，研究团队与软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）密切合作对样品开展了微区矿物学的研究。基于同步辐射的XANES技术能够有助于指示微区铁氧化物和锰氧化物矿物种类分布。焦土沉积体中Mn的近边谱图结构同生物成因的水钠锰矿和δ-MnO₂相近。在铁的L_{2,3}的XANES结合选区电子衍射说明含铁矿物是生物成因的二线水铁矿。同步辐射实验结果从元素和矿物学角度证明了焦土沉积体中锰氧化物和铁氧化物具体的生物成因来源。分子生物学研究分析发现样品中含有大量参与铁、锰等金属氧化的微生物基因信息，这类微生物活动对观察到的生物成因金属氧化物的形成有着重要的贡献。通过聚焦焦土沉积体中铁氧化物和锰氧化物的形态、超微结构、矿物学和地球化学特征，研究团队获取了焦土中的铁氧化物和锰氧化物生物成因的直接证据，提出了化能自养铁氧化菌和异氧锰氧化菌协同作用导致深海焦土矿床形成的机制。

洋中脊区域发育的热液弥散流为海底带来了丰富的还原性铁，这也为化能自养的铁氧化细菌生长提供了丰富的铁源。在一定氧梯度条件下，铁氧化细菌利用二价铁氧化成三价铁时产生的化学能进行新陈代谢合成有机质以供自身生长。与此同时，随着铁氧化菌的生长和增殖，“副产品”铁氧化物连续在细胞周边形成了具有特异形态的铁氧化物鞘体。在南大西洋洋中脊焦土沉积体中，锰氧化微球随机分布在铁氧化物鞘体上或鞘体周围。这一现象预示着样品中锰氧化物矿化时间晚于铁氧化物。锰氧化微生物在锰氧化过程中扮演着重要的角色，它们能够以海底热液或岩石风化作用提供的锰源促成深海锰结壳等地质体的形成。地微生物学家对锰氧化微生物开展了大量分子生物学和纯培养研究，发现所有的锰氧化细菌都只能利用现成的有机质营异氧生长，迄今未能找到化能自养型的锰氧化微生物。在南大西洋焦土沉积体中，锰氧化物和铁氧化物的聚集分布预示着参与锰氧化物矿化的异氧锰氧化细菌是依赖于早期铁氧化细菌自养代谢中合成的有机质而生长。锰氧化细菌在获取有机质的同时，也将消耗一部分溶解氧气，形成更有利于维持铁氧化菌代谢生长所需要的极其苛刻的微需氧环境。化能自养铁氧化菌和化能异氧锰氧化菌在此协同共生，共同导致了铁氧化物和锰氧化物的聚集分布，并最终促进了深海焦土矿床的形成。该研究成果发表在Geochimica et Cosmochimica Acta 169, 200–216。



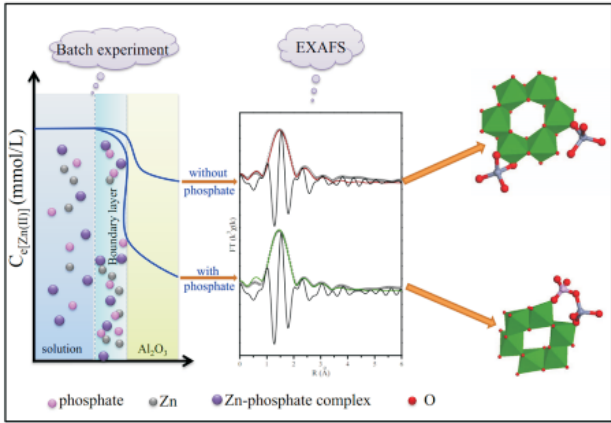
软X射线显微成像及Fe-Mn L edge双能成像和相关吸收谱

放射性核素与重金属在环境中物理化学行为的研究进展

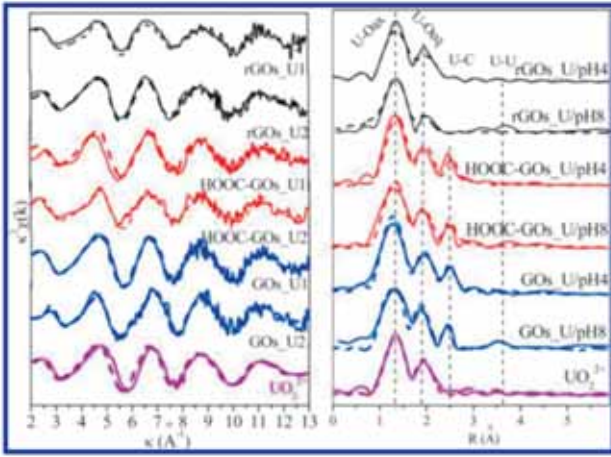
为了深入阐明固相表面重金属和放射性核素结合机制，需要在分子水平上研究重金属和放射性核素在天然颗粒物（如土壤、沉积物和矿物）及生物等界面上吸附的微观结构，同步辐射XAFS技术恰好可以提供有效的实验证据。王祥科教授所带领的研究组利用XAFS光束线站（BL14W1），对放射性核素和重金属在环境中的物理化学行为进行了深入的研究，取得了重要成果，发现XAFS技术可以用于辨别外层表面络合、内层表面络合、共沉淀和还原反应等微观作用机理，研究结果分别发表在工程领域、生态学/环境科学领域和地学领域的国际顶级杂志(Journal of Hazardous Materials, 2015, 295, 127-137; 2015, 297, 134-145; Environmental Science & Technology, 2015, 49, 4255-4262; Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 165, 86-107)。

在重金属污染物与环境介质的界面相互作用研究中，正确的描述污染物在环境介质-水界面的微观作用机理，对于理解金属离子在自然环境中的物理化学行为有重要的实际意义。环境中存在的磷酸根会通过表面沉淀、静电作用和三元表面络合物等方式控制着重金属在氧化物上的吸附。我们的批试验研究结果发现，根据磷酸根和重金属在氧化物表面的相对位置，三元络合物可以进一步分为I型（重金属更接近氧化物表面，记为S-M-L，S代表氧化物表面，M代表重金属，L代表磷酸根）、II型（磷酸根更接近氧化物表面，记为S-L-M）和III型（磷酸根和重金属都接近氧化物表面，记为 $\begin{smallmatrix} S-M \\ S-L \end{smallmatrix}$ ）三元表面络合物。为了确定哪种微观机理在磷酸根促进Zn(II)的吸附中起主导地位，研究组利用EXAFS技术考察了Zn(II)和磷酸根在氧化铝-水界面的微观结构，研究了Zn(II)和磷酸根的共吸附行为和作用机理。EXAFS排除了表面沉淀作用，通过加入次序的考察，我们发现静电作用参与到Zn(II)和磷酸根与氧化铝的相互作用中，但并不是主导作用。根据Zn(II)的EXAFS分析，得到了二元体系（含Zn(II)和氧化铝）和三元体系（含Zn(II)、磷酸根和氧化铝）中Zn(II)在氧化铝上的微观吸附机理和化学形态，给出了二元/三元体系中Zn(II)的吸附、形态分布和微观结构的变化关系。通过比较三元体系和二元体系中Zn-P和Zn-Al配位数的变化，确定了形成II型三元表面络合物是Zn(II)和磷酸根与氧化铝之间相互作用的主要方式。该成果发表在Journal of Hazardous Materials 上(2015, 297, 134-145)。该部分的结果可以为评估重金属在富营养化水体中迁移转化提供参考，还可以为设计和评估同时去除共存的重金属和磷酸盐污染物的处理方法提供理论指导。

对放射性核素的快速去除以及放射性核素与环境介质的相互作用研究应引起足够的重视。释放到环境中的放射性核素，



Zn(II)、磷酸根和氧化铝体系的实验方案图(任雪梅等, J. Hazard.Mater.,2015, 297, 134-145)



U(VI)在功能化石墨烯上的吸附样品的k3加权EXAFS谱图(A)和经傅里叶变换得到的径向结构函数(B)(孙玉兵等, Environ. Sci. Technol., 2015, 49, 4255-4262)

会发生以下环境行为，如氧化-还原反应，在环境介质上的吸附与解吸，沉淀与溶解等行为。王祥科教授领导的研究组对锶/镭系元素的典型代表U(VI)(铀)和Eu(III)(钇)与环境材料的相互作用机理进行了相关的研究，并在BL14W1系统测试U(VI)和Eu(III)在生物纳米复合材料(真菌-Fe₃O₄磁性材料)、纳米零价铁(nano-Fe⁰)和高吸附性能氧化石墨烯(GOs)等不同介质上的吸附样品。通过EXAFS分析，得到了U(VI)/Eu(III)在不同吸附材料上的吸附差异，给出了U(VI)和Eu(III)的形态分布和微观结构随着环境条件改变的变化关系。例如，利用XANES证实U(VI)在纳米零价铁上部分还原，根据EXAFS分析发现U(VI)以内层双配位络合物的化学形态存在；研究人员通过宏观吸附法研究发现U(VI)在氧化石墨烯吸附量依次氧化石墨烯>羧基化氧化石墨烯>还原氧化石墨烯，然而解吸量是还原氧化石墨烯>氧化石墨烯>羧基化氧化石墨烯，通过EXAFS分析发现在pH

4.0下U(VI)在还原氧化石墨烯主要以物理吸附为主，而在氧化石墨烯和羧基化氧化石墨烯以化学吸附为主，结果进一步被理论计算所证实。通过DFT计算U(VI)在氧化石墨烯，羧基化氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的吸附能分别是10.2、12.1和8.1 kcal/mol，表明U(VI)在还原氧化石墨烯以物理吸附。系列研究成果发表在国际顶级杂志Journal of Hazardous Materials (2015, 295, 127-137)、Environmental Science & Technology (2015, 49, 4255-4262) 和 Geochimica et Cosmochimica Acta (2015, 165, 86-107)。

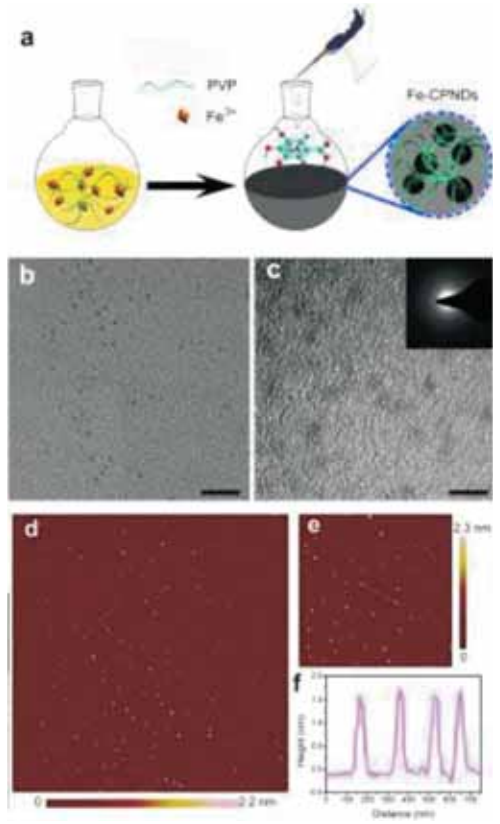
科级以上规模合成铁-没食子酸配位聚合物纳米点 (Fe-CPNDs)

大多数纳米粒子会在网状内皮组织系统里富集，导致其只能经肝胆代谢缓慢而低效的排出体外，存在潜在的生物毒性。超小的水合粒径是纳米粒子能否通过肾清除并在一定时间内排出体外的关键，但是如何使一个超小的纳米粒子同时拥有诊断和治疗功能至今仍是一大难题。在国家重点基础研究发展计划(973项目, No. 2011CB935800)的资助下，中国科学院长春应用化学研究所王振新课题组合成了一种pH激活的铁-没食子酸配位聚合物纳米点(Fe-CPNDs)，其不仅具有超小的流体动力学直径(5.3 nm)和电中性的表面，而且还表现出卓越的光热性质和pH响应的核磁增强特性。Fe-CPNDs纳米点的合成前体为安全无毒且已被美国食品药品监督管理局(FDA)批准在食品与药品中使用的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、铁离子和没食子酸(GA)。课题组所提出的合成方法简单并且在常温下可以大规模制备Fe-CPNDs纳米点(克级以上规模)。制备好的Fe-CPNDs纳米点具有好的单分散性，AFM和TEM表明固态Fe-CPNDs纳米点的平均粒径为1.49 ± 0.21 nm。

Fe-CPNDs纳米点具有超小的流体动力学直径和酸性解离的性质。当把Fe-CPNDs注入荷瘤小鼠后，Fe-CPNDs纳米点首先大量富集到肿瘤，然后在肿瘤酸性环境下被激活，其核磁信号也将得到增强，最后经过肾脏从体内完全排出。此外Fe-CPNDs纳米点也表现出非常好的光热性质，是一种非常有潜力的光热试剂。活体实验表明该纳米点不仅能通过EPR效应富集在肿瘤，而且还能通过光热治疗有效抑制肿瘤的生长。这种pH响应的配位聚合物纳米点是一种很有潜力的多功能诊疗试剂。实验结果表明，Fe-CPNDs纳米点是一种安全高效而且可以大规模生产的纳米诊疗药物，在成像指导的癌症治疗领域具有较大的应用前景，并且具有未来临床转化的潜力。

由于Fe-CPNDs纳米点为无定形纳米粒子，难以通过X射线晶体衍射(XRD)表征其结构。为证明Fe-CPNDs纳米点中Fe元

素与PVP和GA的配位状态，我们使用上海光源BL14W1对其进行了EXAFS光谱分析。发现在Fe-CPNDs纳米点中，Fe元素以正3价的形式存在并与6个O元素能够形成配位键(如表所示)。EXAFS光谱分析为Fe-CPNDs纳米点的精细结构表征提供了关键数据。该研究成果发表在Nature Communications 6, 8003。



Fe-CPNDs的合成示意图及相应的表征。

硫肥调控污染水稻土重金属淹水释放活性取得重要进展

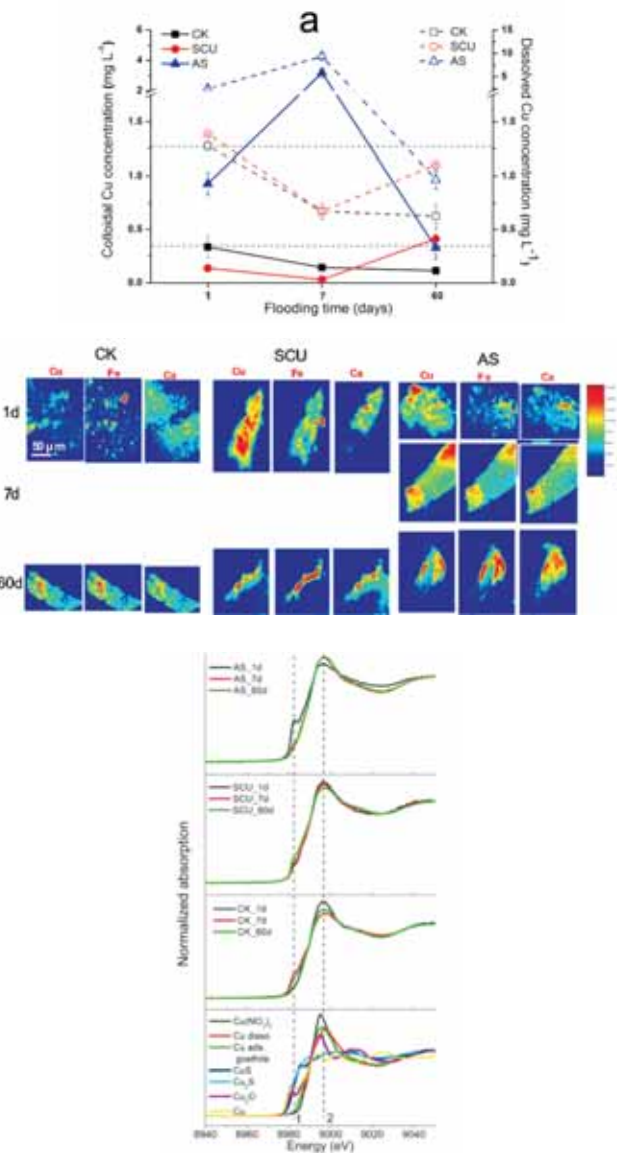
随着我国工农业的快速发展，重金属因三废排放、污水灌溉、磷肥施用以及城市污泥农用等方式进入土壤环境。土壤重金属污染可破坏土壤生态、诱发地下水污染以及通过作物吸收导致农产品污染，是近年来我国政府和人民高度关注的突出环境问题之一。2014年环保部和国土资源部公布的全国土壤污染状况调查结果表明全国土壤污染超标率达16.1%，其中耕地污染超标率高达19.4%，并以重(类)金属污染为主。我国是水稻生产大国，水稻土是我国的主要耕地类型之一，而耕地污染导致部分粮产区稻米重金属超标率已高达10%。水稻土重金属

污染及其控制是解决当前我国土壤环境问题的重要着力点，直接关系到污染耕地的安全利用、农产品安全以及人体健康。另外，水稻种植过程中偏施氮肥导致部分低硫水稻土中硫元素缺失，通过适时施用硫肥补充水稻硫养分可促进水稻稳产高产；同时，为延缓水稻种植过程中尿素释放以及降低氧化亚氮温室气体排放，硫包膜尿素缓释肥在水稻种植过程中渐受青睐。鉴于硫素对重金属的强烈亲和力，针对我国水稻土重金属污染和含硫肥料在水稻种植中大量使用的现状，如何将硫肥施用与水稻土重金属污染控制有效结合，进而实现水稻土污染控制以及保障稻米产量和品质具有重要现实意义。

铜是土壤中常见的重金属污染物之一，因污泥农用、农药喷施、废旧电器拆解、铜矿开采以及冶炼等工农业生产而在土壤中不断累积，比如浙江富阳等地因铜冶炼和矿山开采的废水引灌和废气颗粒沉降，造成严重的土壤铜等重金属污染，致使近大面积优质耕地减产、抛荒。由于重金属铜与硫负离子强烈的亲和能力，如果在厌氧条件下利用铜硫交互作用调控土壤铜的赋存形态及其生物有效性在国际上受到广泛关注。然而，国际上的相关研究主要集中于重金属污染的河滨土壤，而对于在水稻淹水种植过程中土壤铜硫的交互作用及其对土壤铜移动性和生物有效性的影响机制还鲜有报告。同时，国际同行对肥料施用与农田重金属污染控制还主要集中于磷肥，对于硫肥的研究关注较少，如何利用硫肥调控农田重金属移动性及生物有效性还很不清楚。

浙江大学环境保护研究所施积炎课题组的杨建军博士等人以铜污染水稻土为例，选取当前广泛使用的两种硫肥（硫酸铵和硫包膜尿素），结合土柱淹水试验，在上海光源XAFS光束线站（BL14W1）和硬X射线微聚焦及应用光束线站（BL15U1）分别利用同步辐射X射线近边吸收光谱（XANES）和微聚焦荧光光谱技术（μ-XRF）技术考察了不同硫肥对污染水稻土中铜在不同淹水时间（1天，7天和60天）的释放特征及形态转化的影响机制。结果发现硫酸铵（AS）和硫包膜尿素（SCU）对土壤胶体和溶解性铜释放量的影响明显不同：相比于SCU处理的土壤，AS处理显著提高了淹水7天后胶体态和溶解态铜的释放量，而淹水60天后胶体态和溶解态铜的释放量无明显差异。进一步利用μ-XRF技术和回归分析发现不同硫肥处理下土壤胶体表面铜、铁和钙在微米尺度上呈非均相分布，在淹水初期铜、铁和钙在胶体表面分布无明显相似性，但随着淹水时间的延长，铜、铁和钙在胶体表面的分布逐渐趋同，其中在无硫肥施用的对照土壤在淹水60天时趋同，而在AS和SCU处理的土壤中则在淹水7天时趋同；上述结果与硫肥处理的土壤在淹水7天后胶体表面铜、铁的相关性显著提高的结果相一致，这很可能是铜、铁在厌氧条件下易于与还原性硫负离子形成金属硫化物沉淀所致。另外，借助于铜的K边XANES谱指纹分析和线性拟合发现供试土壤胶体中均含有一定量的有机铜，这与铜和有机配体的高亲和力一致；硫肥施用

的土壤胶体铜在淹水后期均主要以硫化铜和氧化亚铜形式赋存，而在淹水初期，对照土壤胶体铜主要以有机铜和活性铜（硝酸铜类似形态）形式赋存，而AS处理土壤胶体铜则主要以有机铜和硫化亚铜形式赋存，SCU处理土壤胶体铜则主要以有机铜、活性铜和硫化铜为主。从而可见，供试硫肥中硫的形态对污染水稻土中胶体铜形态具有重要影响，AS主要在施肥前期通过快速释放产生大量硫负离子并伴随铜还原生成硫化亚铜而影响土壤孔隙水中胶体铜形态，而SCU主要在施肥后期通过还原生成硫负离子进而形成硫化铜沉淀方式对土壤孔隙水中铜形态加以影响。本研究率先在微观分子水平上揭示了不同淹水时间段硫肥施用与水稻土铜污染控制的耦合作用过程及其受硫肥类别影响的分子机制，进而对于低硫污染水稻土的污染控制及保障稻米产量和品质提供了重要理论依据。该研究成果发表在Journal of Hazardous Materials 286, 432–439。



柱撑膨润土负载纳米铁协同去除Se(VI)

利用柱撑膨润土特有的结构-功能可调的性质，根据待处理污染物的性能，将合适改性得到的亲疏水性、表面zeta电位各异的柱撑膨润土负载纳米铁处理不同的污染物。即：用有机膨润土负载纳米铁处理有机污染物；用荷负电的钠基膨润土负载纳米铁处理无机阳离子污染物；用荷正电的羟基铝膨润土负载纳米铁处理无机阴离子污染物。

绍兴文理学院李益民课题组借助上海光源XAFS光束线站（BL14W1）以羟基铝膨润土（Al-bent）作载体负载纳米铁（Al-bent/NZVI），研究膨润土在纳米铁处理SeO₄²⁻中的协同作用机制（成果发表于Applied Catalysis B: Environmental 174 (2015) 329–335），主要研究结果如下：

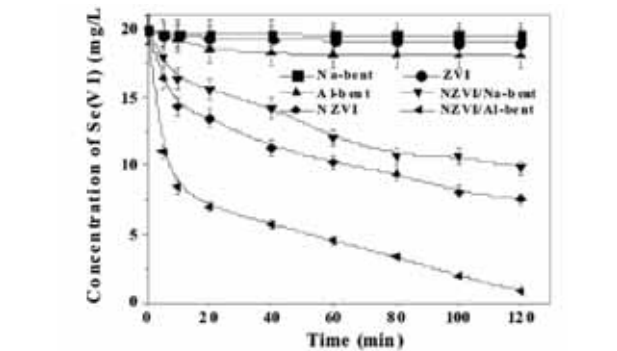
1）表面带正电的羟基铝柱撑膨润土作NZVI载体，有助吸附富集SeO₄²⁻离子、从而可促进纳米铁与污染物之间的电子转移，明显提高NZVI对SeO₄²⁻的去除效率。

2）EXAFS谱说明Al-bent/NZVI可几乎完全将SeO₄²⁻还原成溶解性、毒性更低的FeSe。

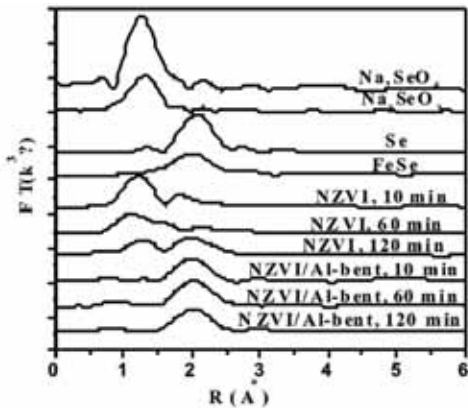
3）表中得到了一个很有意义的结果：在Al-bent/NZVI处理SeO₄²⁻的样品中，出现了键长3.25 Å的Se-Al/Si键，这说明膨润土存在时，难溶物FeSe可部分地从纳米铁上转移到膨润土，从而可增加铁表面的反应活性点位，提高NZVI的反应活性、延长反应寿命。此外，膨润土上Si-OH、Al-OH基团缓冲介质pH，减少铁氧化物沉淀的生成，从而提高其稳定性和重复使用次数。

4）特别有意义的结果是：在pH=8的反应介质中，当NZVI与过量SeO₄²⁻反应时，被NZVI/Al-bent还原的Se(VI)量约为相同铁量NZVI的1.5倍，而在pH=6、7介质中，两种纳米铁还原的Se(VI)量几乎相同，这表明在合适pH下，反应过程中吸附在膨润土（矿物）上结合Fe(II)具有明显高于游离Fe(II)还原能力，从而提高了NZVI/Al-bent中单位铁量的还原能力。

该研究成果发表在Applied Catalysis B: Environmental 174, 329–335。

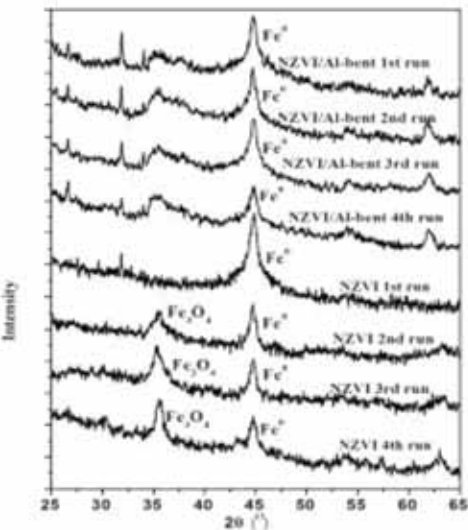


Removal efficiencies of Se(VI) by four iron sources and two bentonites

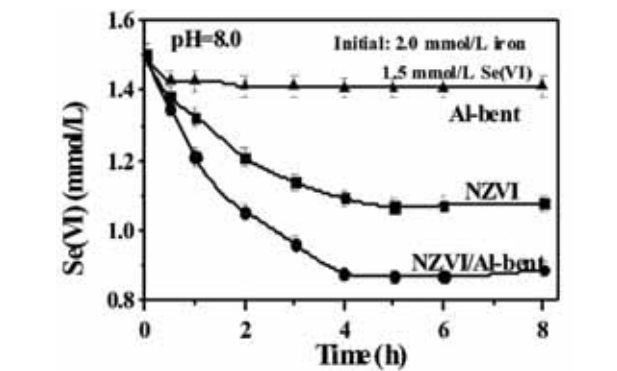


X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of four Se reference compounds of different oxidation states and two reacted samples with Se(VI)

EXAFS results of reacted samples at Se K-edge					
Samples	E ₀ (eV)	Shell	R(Å)	N	σ ² (Å ²)
NZVI 60 min	12665.5	Se-O	1.64	2.9	0.011
		Se-Fe	2.41	3.5	0.028
		Se-Se	4.05	7.7	0.047
NZVI 120min	12657.6	Se-O	1.64	2.3	0.009
		Se-Fe	2.39	3.5	0.021
		Se-Se	4.02	7.9	0.039
NZVI/Albent 60 min	12657.4	Se-Fe	2.39	4.0	0.018
		Se-Se	4.04	8.0	0.026
		Se-Al/Si	3.26	1.7	0.046
NZVI/Albent 120min	12657.9	Se-Fe	2.40	4.0	0.015
		Se-Se	4.03	8.0	0.024
		Se-Al/Si	3.25	2.3	0.041



XRD analysis of NZVI and NZVI/Al-bent after each reaction cycle in the recycling experiments



The results of the reaction of excessive Se(VI) (1.5 mmol/L) with NZVI/Al-bent or NZVI containing 2.0 mmol/L iron at pH=8

凝聚态物理与材料科学

在轨道重构的电控磁效应方面取得新进展

清华大学材料学院潘峰教授和宋成副研究员团队与软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）紧密合作，在电控磁领域取得重要进展，发表了名为实现了基于轨道重构的电控磁效应 (Magnetoelectric coupling induced by interfacial orbital reconstruction) 。

通过电场调控磁性对于发展低能耗的自旋器件具有重要意义，也是目前材料物理领域的研究热点之一。在铁电材料与铁磁材料构成的铁电/铁磁异质结中，铁电极化翻转能够有效地对铁磁体的磁化强度、矫顽场、磁各向异性和交换偏置场等磁性参数进行调控。目前报道的电控磁机制包括基于晶格自由度的应变作用、基于电荷自由度的载流子调制作用和基于自旋自由度的交换偏置效应。作为电子材料四种基本自由度之一的轨道自由度（晶格、电荷、自旋和轨道），由于其难以探测，一直没有直观的实验证据证明其在电控磁中所扮演的角色。另一方面，基于晶格、电荷和自旋的电控磁分别存在需要高质量的压/铁电基片或厚膜、只能调控铁磁-反铁磁相变点成分附近材料和依赖稀有多铁材料的限制，一种更加普适的电控磁机制也亟待研究。

研究组采用脉冲制备了具有良好铁电性的4nm BaTiO₃（BTO）作为铁电层、具有良好铁磁和导电性质的La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃（LSMO）作为磁性层，构造了BTO/LSMO异质结。通过压电力显微镜和扫描透射电子显微镜的表征，共同证明了：当BaTiO₃的极化向上时（指向BTO/LSMO表面），Ti离子向远离LSMO方向移动；当BaTiO₃的极化向下时（指向BTO/LSMO界面），Ti离子向靠近LSMO方向移动。Ti离子的

上下移动将会对界面上的Ti-O-Mn共价键强度产生调节：因为Ti-O-Mn共价键形成的关键在于Ti、O和Mn三种离子的轨道相互重叠，Ti离子向上移动（P_{up}）会减弱离子间轨道的重叠程度，降低Ti-O-Mn共价键的强度；反之。Ti离子向下移动（P_{down}）则会增加轨道重叠，提高Ti-O-Mn共价键的强度。一旦Ti-O-Mn共价键的强度被铁电极化所增强（极化向下）或减弱（极化向上），界面上Mn向Ti的电荷转移和Mn的面内向外外的轨道重构都会被相应地增强和减弱。界面电子结构的变化除了得到第一性原理计算结果的支持外，还可以利用同步辐射XAS和XLD技术对不同极化状态下样品的电子结构进行探测来直接验证。

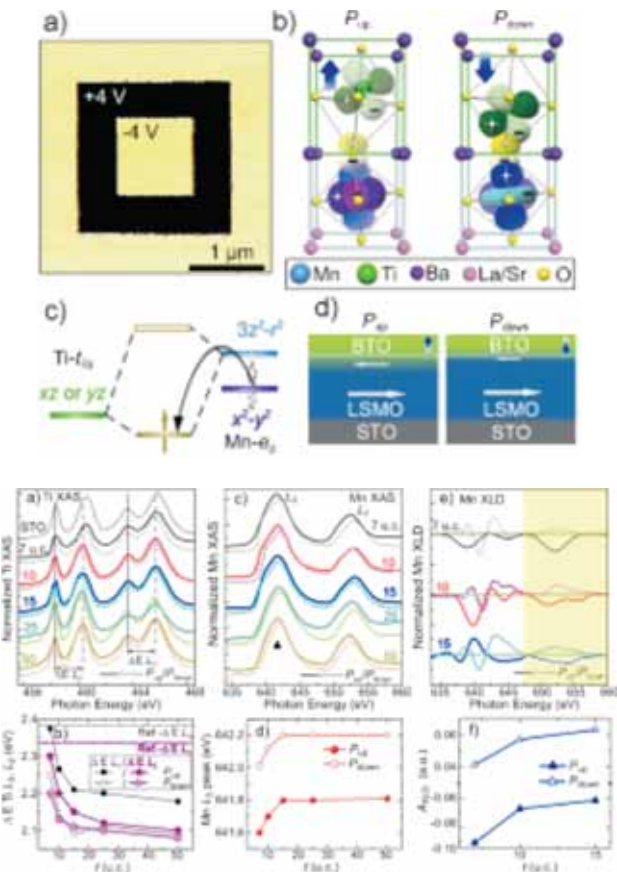
对于Ti的XAS的L边测试结果，谱线中的两个主峰L₃和L₂各自劈裂成两个小峰，两对小峰的间距分别用ΔE_{L3}和ΔE_{L2}表示。ΔE_{L3}和ΔE_{L2}的值越大，Ti的价态越高。极化向下时Ti的价态低于等厚度样品中极化向上时Ti的价态。这说明在极化向下时，Ti和Mn轨道的重叠程度更高，轨道杂化和相应的电荷转移更加强烈。随着LSMO厚度的增加，BTO中Ti的ΔE_{L3}和ΔE_{L2}逐渐降低，表明Ti的价态随LSMO的厚度提高而逐渐降低。与此同时，研究组发现Ti-O-Mn共价键中与Ti离子对应的Mn离子价态的自治变化。Mn的L边XAS中L₃峰位越高，价态越高。同样厚度的极化向下样品中Mn的价态高于极化向上，这与Ti的价态变化趋势正好相反，也印证了Ti和Mn之间得失电子的自治关系。另一方面，随着LSMO厚度增加，应变逐渐弛豫，Mn上更多的电荷转移给了Ti，所以Mn的L₃峰峰位（Mn的价态）随厚度增加而升高。

界面Ti-O-Mn成键所带来的另一个电子结构上的变化是Mn面内x²-y²轨道向面外3z²-r²轨道的重构过程，轨道占据状态的变化可以通过XLD的测试结果获得。利用样品L₂峰附近（647.5~660eV，图中阴影部分）的积分面积（AXLD）可以判断Mn的轨道占据状态：A_{XLD}<0代表面内轨道（x²-y²）择优占据，绝对值越大面内择优越强烈；A_{XLD}>0说明面外轨道（3z²-r²）择优占据，绝对值越大面外择优越强烈。对于极化向上的情况，Ti-O-Mn共价键强度弱，LSMO的轨道占据状态主要由STO基片给予薄膜的面内拉应变所决定，面内x²-y²轨道的择优占据导致了XLD在L₂峰的信号为负。当铁电极化的方向翻转向下时，Ti-O-Mn共价键和轨道杂化的强度增加，Mn的择优占据轨道变为面外的3z²-r²。铁电极化对Mn轨道占据状态的变化可以在三个厚度的LSMO样品中都得到观察。随着LSMO厚度增加，来自于基片应力的影响减小，面外所占的比例在两种极化状态下都逐渐上升。

极化翻转导致的轨道重构将会改变铁磁材料的磁性居里温度、导电特性和磁电阻性能。LSMO/BTO(001)异质结被加工成铁电场效应霍尔器件，材料的磁性居里温度（T_c）可以通过电阻-温度曲线中的金属-绝缘体转变温度得到。相比于极化向上的样品，向下极化的BTO降低了LSMO的电阻，明显拓宽了

其金属导电区域，同时将居里温度大大提高。极化向下时磁电性能的提高主要源于界面上Mn的面内轨道择优占据的降低，这会相应地减少不贡献磁电性能的界面层的比重。随着LSMO厚度的增加，两种极化状态下磁电性能的差别越发不明显，居里温度的差异ΔTC更是随着厚度的增加按照1/t的规律衰减（t为LSMO厚度），说明电场效应的影响仅限于样品的界面。另一方面，LSMO在10K下的各向异性磁电阻信号在不同极化状态时也发生了改变：极化向上时，x²-y²轨道的择优占据提高了样品的面内磁电阻信号，而极化向下时，3z²-r²轨道的择优占据则降低了样品的面内磁电阻信号。随后，研究组又用LSMO/BTO(110)异质结中铁电调控作用的消失反证了轨道重构在电控磁中的作用。

综上所述，本研究利用铁电极化翻转产生的中心Ti离子位移，控制了界面Ti-O-Mn共价键的增强与减弱和Mn的面内/面外轨道重构。通过Mn的轨道重构，实现了对磁性层的居里温度和面内磁电阻的调控。利用BL08U1-A的X射线吸收谱和线二色谱技术，发现并证实了La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/BaTiO₃中基于界面轨道重构的电控磁效应，填补了轨道自由度在电控磁机制中的空白，并有望实现更加普适的电控磁效应。该研究成果发表在Advanced Materials 27, 6651-6656。



软X射线吸收谱和相应的XLD

纳米诊疗载体的生物学效应研究取得进展

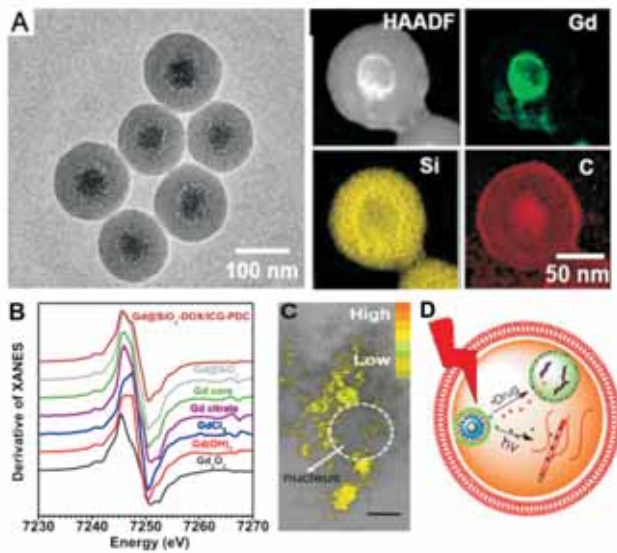
癌症成为威胁人类健康的几大杀手之一。2012年，国际癌症研究中心（IARC）统计并在《世界癌症报告》指出全世界每年新增1400万癌症病例，其中有820万人死亡；其中，非洲、亚洲和中南美洲等发展中国家癌症发病形势最为严峻：中国新增307万癌症患者并约220万人死亡，分别占全球总量的21.9%和26.8%。癌症治疗的严峻现实，很大程度源于治疗失败，可能原因是未能早期诊断、难以实现可视化治疗、治疗毒副作用。具体而言，化疗是传统的癌症治疗手段之一，但弊端是预后差、毒副作用大，易产生耐药、缺乏靶向性。纳米技术的快速发展为癌症治疗带来了新希望，构建稳定、高效、低毒的多功能纳米载体，既能携带抗肿瘤药物/基因，又能装载高灵敏的诊断探针，是纳米医学研究的热点和前沿。通过对多功能纳米载体的结构设计，将诊断与治疗高效组合，以实现可控的、精准的“诊疗一体化”。这些纳米载体通常既能无创成像，又能载带并可定点控制药物在病灶的释放，达到多模式治疗的目的。在生理环境中，纳米载体的化学行为（稳定性）和生物行为（蓄积和分布）如何影响诊疗效果，是纳米医学面临重要难题之一。上海光源具有全波段、高强度、高偏振、准相干等优点，其中，BL08U1A线站软X射线扫描透射显微成像（STXM）的空间分辨率可达30 nm，能实现细胞内感兴趣元素的高分辨、高灵敏成像，为这一难题的解决提供了契机。

针对这一难题，国家纳米科学中心陈春英课题组设计了一种多功能诊疗纳米载体，利用同步辐射技术来系统地研究该纳米载体在生物微环境中的化学与生物学行为。该纳米载体是直径约100 nm的球型纳米结构（Gd@SiO₂-PDC），以钆螯合物为核，依次包覆介孔二氧化硅、聚二甲基烯丙基氯化铵（PDC）等保护层。接着，利用介孔结构成功地静电吸附、载带化疗药物阿霉素(DOX)和光热疗药物吲哚菁绿(ICG)，最终制备了双载药纳米体系（Gd@SiO₂-DOX/ICG-PDC）。其中，内核钆螯合物的Gd原子含有七个未配对电子，作为NMR T₁造影剂可用于肿瘤成像。此外，在近红外光辐照下，双载药纳米体系（Gd@SiO₂-DOX/ICG-PDC）的ICG具有很强的光吸收能力，具有较高的光热转换效率，能迅速实现热疗的功能。因此，治疗过程中，肿瘤局部高温及微环境酸性条件的协调作用，有利于肿瘤病灶处的药物可控释放。

在pH=5.0的缓冲液中，纳米体系的DOX释放比在pH=7.4缓冲液中更多，且在1.0 W/cm²、808 nm近红外激光照射3分钟，可快速升温到50℃。肿瘤细胞MRI成像和治疗实验结果表明该体系具有良好的T1核磁成像性能与热疗、化疗联合治疗的效果。除此之外，我们还研究了纳米载体的化学行为（稳定性）和生物行为（蓄积和分布）。通过BL08U1A线站的软X射线STXM技术与BL14W1线站的X射线吸收近边结构（XANES），对生理环境中复合纳米载体进行了详细表征。

STXM技术可实现细胞内Gd元素的高分辨、高灵敏成像，这使得对双载药纳米体系（Gd@SiO₂-DOX/ICG-PDC）在生理环境中的化学和生物学行为的研究成为可能。根据纳米载体Gd@SiO₂-PDC中Gd元素M边吸收谱结果，以1187 eV和1181 eV作为吸收边上、吸收边前能量，利用双能衬度成像可获得纳米载体中的钆元素在细胞内的分布信息。结果显示，与纳米载体共孵育12 小时，人乳腺癌细胞MCF-7可大量摄入载体，且主要分布在细胞质中。这一结果间接地表明，被动靶向到肿瘤部位的纳米体系可以被肿瘤细胞大量摄入，并释放大量的DOX。最终DOX入核，破坏肿瘤细胞DNA结构并杀死肿瘤细胞。X射线近边结构吸收谱表明，内核纳米结构主要由柠檬酸钆螯合物（~70%）与氯化钆（~30%）组成，该复合形式在酸性环境中降解速度慢于钆氧化物，说明在生理环境中，钆核的纳米结构化学稳定性强。另外，体外稳定性测试结果表明，同等条件下该体系的Gd3+释放与商业应用造影剂Gd-DTPA相当，说明该体系稳定、安全、低毒便于长期核磁成像，将为肿瘤的精准治疗提供医学影像依据。

该研究新设计合成了多功能纳米体系Gd@SiO₂-DOX/ICG-PDC，集化疗、热疗、成像于一体，既具有良好的核磁成像性能，实现肿瘤治疗的可视化，又具有良好的抗肿瘤效果与安全性，为肿瘤的精准治疗提供了新策略，拓展了同步辐射分析技术在纳米药物研究中的应用。该研究成果发表在ACS Applied Materials & Interfaces 7, 25014-25023。



多功能诊疗纳米载体结构与组成元素分布图（A），X射线吸收近边结构表征纳米载体Gd核中Gd的化学形态（B），软X射线扫描透射显微技术双能衬度成像法对人乳腺癌细胞内含Gd纳米载体的蓄积与分布成像（C），多功能载体多模式治疗示意图（D）。

电场对轨道自由度的调控作用

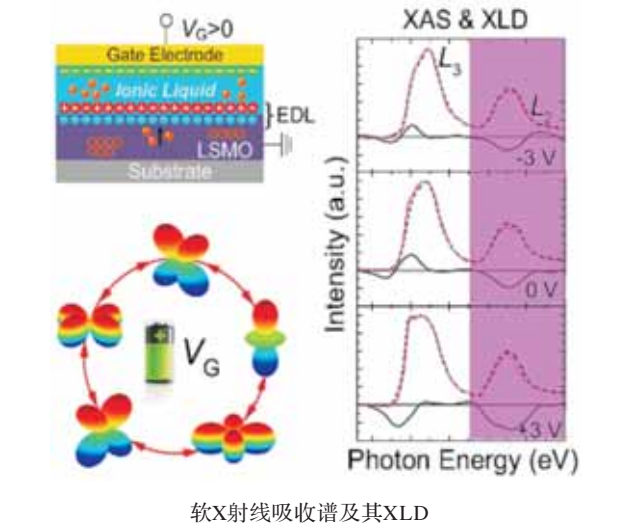
晶格、电荷、自旋和轨道之间的相互作用对于电子材料的性能起到了直接和关键的影响，并表现出了大量新奇的物理现象。电场由于其低能耗和高可控性的优势为调节晶格、电荷和自旋提供了一种有效且可逆的方式：130余年前发现的压电效应建立了电场与晶格之间的桥梁；场效应晶体管（Field-effect Transistor, FET）是电学方法控制载流子浓度的经典模型，并且构成了现代半导体工业的基石；磁化的翻转与强弱可以通过电场进行调节，这有望对现代信息存储产生巨大的技术影响，这些现象无论在理论研究还是工业生产中都产生了巨大的推动作用。轨道作为电子材料四种自由度之一，虽然控制着材料中电子相互作用的强度和各向异性，很大程度上决定了材料的磁电性能，但是一般认为，材料一旦制备完成，其晶格自由度就无法改变。清华大学潘峰和宋成老师所在课题组通过电场效应调控了(La,Sr)MnO₃薄膜的轨道占据状态，并使用软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）的X-射线线二色谱技术对其进行了验证和表征。不论薄膜处于拉应变还是压应变，正电压都会增加应变决定的低能量轨道的占据和相应的磁各向异性，负电压则会减少低能轨道上电子的占据数目和对应的磁各向异性。这一工作不但对于增强人们对于轨道物理的认识具有重要意义，更有望推动轨道自由度在氧化物电子学中的应用。

离子液体电场施加到LSMO(001)薄膜上会对样品的氧空位和载流子浓度产生调控：正电压会向样品中注入电子而负电压则会从样品中抽取电子。不同电压下轨道占据状态可以用XLD进行表征。STO和LAO基片分别导致初始x=0.54的LSMO样品处于面内拉应变（S=0.9%）和压应变（S=-2.1%）状态，分别对应XLD图谱上Mn-L₂峰附近的积分面积A_{XLD}分别为负和正。首先关注生长在STO基片上承受拉应变的LSMO。从L₂峰附近的积分面积A_{XLD}可以看出，负电压V_G=-3V会降低A_{XLD}的绝对值，而正电压V_G=+3V的作用则正相反。A_{XLD}=P(3z²-r²)-P(x²-y²)，其中P(3z²-r²)和P(x²-y²)分别是3z²-r²和x²-y²轨道的相对占据量。正电压和负电压明显增加和减少了x²-y²轨道的相对占据：P(x²-y²)=53.1%（V_G=-3V）、57.8%（V_G=0V）和60.2%（V_G=+3V）。当样品的应变状态换成面内压应变时（LAO基片），负电压V_G=-3V会将3z²-r²轨道的相对占据状态从V_G=0V时的55.1%降低到51.3%，而正电压的作用正相反，V_G=+3V时的P(3z²-r²)=59.3%。这两个系列的样品证明了正负电压分别加强和减弱了应变决定的轨道择优占据状态。虽然从根本上改变轨道的择优占据状态是非常困难的，但是AXLD在门电压作用下的清晰变化还是说明了电场对轨道占据状态的调控能力。

电场对轨道占据状态的调控源于应变和超交换的协同作

用。当正电压施加在样品上时，LSMO中的氧空位聚集，电子注入到样品中，样品仍然停留在金属相区，eg轨道会在应变的作用下劈裂成高低两种不同能量的轨道。新注入到样品中的电子会倾向于填充到低能量的轨道，即STO基片上LSMO的x₂-y₂轨道和LAO基片上LSMO的3z₂-r₂轨道，从而导致原本择优占据的轨道上电子数量继续增加。与之相反的是，负电压对样品注入氧离子抽取电子，样品进入到超交换控制的反铁磁相区。强烈的超交换作用会抑制电荷转移相互作用和轨道的择优占据，弱化初始状态下应变导致的轨道择优占据。因此，从宏观表现来看，正负电压分别对应变决定的择优占据轨道进行电子的注入和抽取。利用离子液体门电压调控轨道占据状态的方法有望推广到其他可以通过应变控制轨道占据状态的系统，如VO₂等。

磁性材料的磁化翻转和磁各向异性对门电压造成的轨道占据状态改变非常敏感。有效磁各向异性常数K₀=H_AM_S/2可以用来评估不同门电压下LSMO的磁各向异性变化，其中H_A是样品在面内[100]和面外[001]晶向轴方向磁滞回线的饱和场差异，M_S是磁化曲线中的饱和磁化强度。我们对不同门电压下样品在面内[100]和面外[001]方向的磁滞回线进行了测量。对于生长在STO上的拉应变LSMO，薄膜的形状各向异性和面内的择优轨道占据都使得样品的在初始状态（V_G=0V）表现出强烈的面内各向异性，K₀=4.1×10⁴erg/cm³。当施加门电压时，轨道相关的磁各向异性将会被调控。正电压V_G=+3V增强面内轨道占据和面内铁磁耦合，而严重迟滞了面外方向的磁化翻转，各向异性常数提高K₀=10.6×10⁴erg/cm³；负电压的作用则正相反，V_G=-3V下的K₀只有1.3×10⁴erg/cm³。当样品的应变状态变为压应变（LAO基片），薄膜形状各向异性和面外轨道择优占据的竞争作用使得该样品在初始态（V_G=0V）的面内面外磁滞回线基本重合，没有表现出明显的磁各向异性。这样一种微妙的平衡很容易就会被门电压打破：V_G=-3V在样品



中引入了面内易轴[100]，对应的K₀为1.0×10⁴erg/cm³；而V_G=+3V下增强的面外轨道占据则使样品表现出垂直磁各向异性，K₀的符号发生变化，为-3.3×10⁴erg/cm³。

从-A_{XLD}和K₀对V的依赖关系图中可以更加明显地看出门电压作用下磁各向异性变化依赖于轨道占据状态的变化。STO基片上的LSMO在正电压下面内轨道占据的增强会提高样品的磁各向异性(面内[100]易轴)，负电压下面内轨道占据弱化，磁各向异性也减弱。LAO基片上的LSMO随着门电压从正到负变化，面外轨道占据逐渐增强，样品的磁各向异性也由面内易轴逐渐转变为面外易轴。该研究成果发表在Adv. Funct. Mater. 25, 864-870。

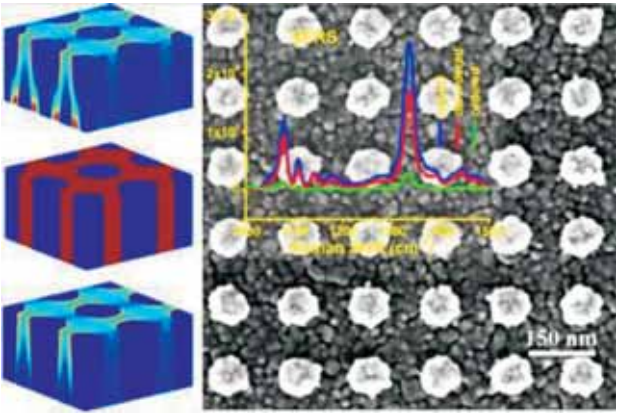
金属周期纳米阵列对表面增强拉曼散射信号增强的影响

当利用激光照射粗糙导体表面时，导体表面的自由电子就会受到入射光的激发，从而引起导体表面等离子体的振荡。入射光有一定的频率，同样导体表面等离子体振荡也有一定的频率，当二者的频率趋于相同时，就会产生等离子体共振现象，这时导体表面的电场效应就会增强，导体表面所吸附分子的拉曼信号强度也会随之变强。这种拉曼散射增强的现象被称为表面增强拉曼散射（Surface-enhanced Raman scattering, 简称SERS）效应。已发现能产生SERS效应的物质有Au、Ag等少数金属。

由于其极高的分子探测灵敏度，纳米金阵列作为SERS活性基底可用来探测极低浓度甚至是单分子浓度的结构，在生物医学，农业及环境等方面具有广泛的应用前景，主要用于恶性细胞（肿瘤细胞和癌变细胞）、水果残留农药和一些危险性炸药粉末的探测。但是，SERS对基底表面材料及结构有较强的依赖性，粗糙的Au或者Ag表面伴随的较强的局域表面等离子共振（LSPR）激发对表面拉曼信号的增强起决定性的作用，而其物理化学性质高度依赖金属纳米结构的尺寸大小及表面形貌。因此，如何通过控制衬底结构，在纳米尺度对其结构进行精细调控，获得高重复性、高灵敏度的SERS信号成为了近年来的研究热点引起了研究者的广泛关注。

在过去30多年中,为获得理想的SERS增强信号，人们研究了多种SERS基底上不同的纳米结构的调控作用。但常规物理化学方法制备的SERS基底存在着灵敏度弱、均匀性差的问题。为了解决信号探测均匀性的问题，上海科技大学陈刚课题组与软X射线干涉光刻（XIL）分支光束线站（BL08U1-B）密切合作，通过利用周期阵列调控金纳米等离子体结构的尺寸和形貌，建立了纳米金周期阵列与其表面等离子体共振的定量关系，优化了探针分子表面增强拉曼散射的探测。BL08U1-B是

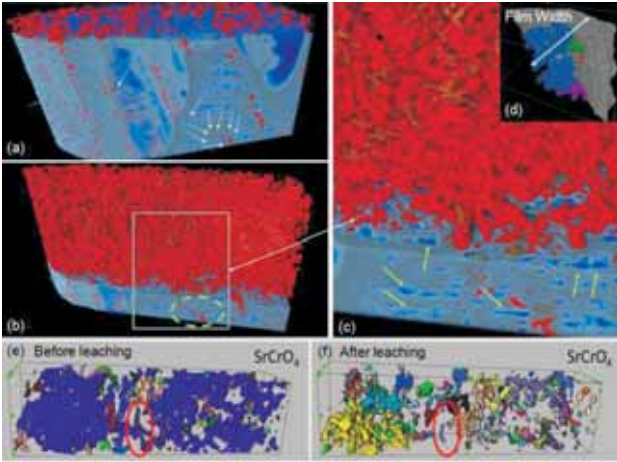
上海光源目前唯一一条致力于大面积周期结构微纳加工的线站，目前已可获得50nm的一维结构及70nm的二维结构。BL08U1-B还配备了成套的后处理实验设备，可较好完成用户所需光刻图形的曝光及转移。基于BL08U1B XIL线站及后处理实验室的附属设备，上海科技大学的陈刚课题组利用光刻技术成功制备了大面积的一致排列的周期结构；接下来利用电子束蒸镀及去胶技术，获得了大面积周期排列的Au纳米阵列结构。通过调控金纳米阵列结构的尺寸和形貌，他们获得了精确结构和高度有序的纳米金阵列活性基底，系统地解析了尺寸和形貌对SERS信号的影响。首次制备了一种新型的SERS活性基底即杂化金纳米结构（有序结合无序的金纳米结构），极大的改善了探测分子的拉曼信号强度。经检测，得到如下结论：（1）在金属纳米颗粒大小一定时，随着内间距的减小，拉曼信号逐渐增强，在30nm处最强；（2）相比圆形状和正方形形状的金属纳米颗粒，三角状的金纳米颗粒的活性基底对拉曼信号有显著的增强；（3）形状对混合纳米颗粒基底的拉曼信号没有太大影响，混合基底可以很大程度上改善拉曼信号的探测，这种混合基底的SERS信号强度是有序基底的4倍多，是无序基底的1.6倍。这种Au 纳米阵列基底的不同区域的信号误差小于15%。为大面积、高灵敏度、高重复性的SRES信号实时探测提供了一条简易可行的途径。同时，结合实验及精确的时域有限差分（FDTD）光学模拟，建立了纳米金的精细结构与其局域表面等离子体(LSPR)特性的定量关系。研究表明具有尖锐边角及更小间距的周期性纳米金等离子体阵列表现出更强的局域表面等离子体耦合，具有显著的表面拉曼增强效应（SERS），有望成为一种切实可用的高灵敏的SERS生物传感器。该研究成果发表在Nanoscale 7, 15487-15494。



FDTD模拟计算空间电场的分布以及不同形貌纳米金阵列基底的SERS比较

防腐蚀金属涂层的结构与运移的多尺度CT研究

防腐蚀涂层对于航空金属材料至关重要, 涂层的浸润研究是材料科学的一大热点。涂层材料的内部结构对浸润过程非常重要。从浸润溶解反应开始到抑制剂或添加剂的聚集过程，涂层材料内部结构的尺度范围覆盖从原子尺度到50微米，尺度跨度4到5个量级，因此该研究存在重大的挑战。为了研究这一问题，澳大利亚联邦科工组织杨玉双研究团队将环氧树脂膜中包埋铬酸锶（SrCrO₄）粒子集群作为底漆模型用于研究，在上海光源X射线成像及生物医学应用光束线站（BL13W1）采用X射线吸收衬度多尺度CT成像研究环氧树脂膜中包埋铬酸锶（SrCrO₄）粒子的结构，并对浸润过程中涂层结构对运输、腐蚀和电化学特性的影响进行了研究。研究结果表明SrCrO₄粒子在膜中形成几百微米的集群，并具有分形特征。同时也存在类似尺寸和性质的低密度环氧树脂。SrCrO₄集群随着浸润时间变松散，对浸润行为具有很大的影响。浸出过程最初由直接溶解控制，但随着集群解散，集群的分形维数为主要控制因素。集群的分形特性为浸润过程提供了更好的解释：浸润过程从与外部电解质连接的抑制剂颗粒的直接溶解开始，随着溶解的进行，逐渐形成具有一定浸润率的集群。最终，集群中的铬被耗尽，浸润停止。溶解集群留下的空隙充满了电解质，能提供腐蚀性离子穿过聚合物的替代性运输途径。该团队进一步研究了集群对运输、腐蚀和电化学阻抗谱的物理模型的影响，特别是SrCrO₄集群中的电解质渗透和SrCrO₄集群溶解后剩下的分形孔隙。结果表明，集群对于浸润和SrCrO₄溶解过程中产生的运输途径研究都是非常重要的，SrCrO₄溶解中产生的孔隙为电解质的运输如腐蚀性离子穿过聚合物提供了通道。电化学阻抗谱的物理模型研究中，根据CT得到的结构建立了不同的等效电路。该研究成果发表在Electrochimica Acta。

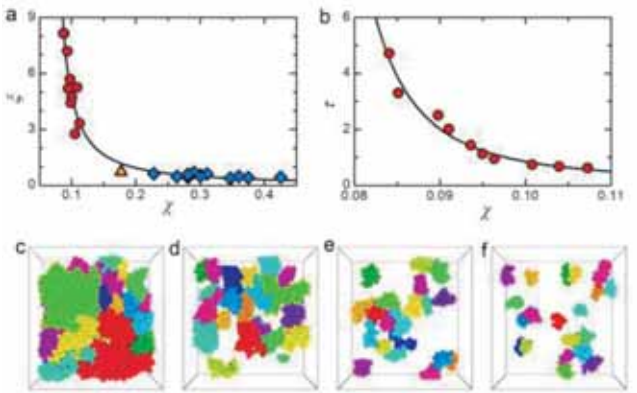


环氧底漆中SrCrO₄粒子的微观结构

揭示颗粒体系玻璃化转变的结构机制

上海交通大学王宇杰研究组利用上海光源X射线成像及生物医学应用光束线站（BL13W1）的同步辐射高速CT成像技术，对三维颗粒堆积体系的微观结构及动力学进行了实空间成像，揭示了颗粒体系玻璃化转变的结构机制。

玻璃化转变是凝聚态物理中最重要的问题之一。液体在快速降温时会避免结晶而形成过冷液体，其间伴随着粘滞系数快速增加十几个数量级，最终发生玻璃化转变，形成玻璃态。关于玻璃化转变的机制存在非常多的理论，迄今还没有公认的解答。实验上发现玻璃化转变温度的高低与体系的降温速度有关，因此它不是一个传统意义上严格定义的热力学相变。过去的研究发现在玻璃化转变温度附近会出现动力学协同效应（dynamic heterogeneity），表明玻璃化转变可能是一种动力学相变。但另一方面，在转变温度附近，一些热力学量存在着一定程度的跃变，而体系的弛豫时间和位形熵也满足经验的Adam-Gibbs关系，这又暗示着玻璃化转变与传统的热力学相变存在一定联系。玻璃化转变是否是热力学相变，或者是类似于晶体结晶过程是一个结构相变，一直是困扰凝聚态物理研究的一个核心问题。



图：（a）颗粒体系中四面体玻璃序的空间尺度，以及（b）振动条件下颗粒体系的弛豫时间，随体系有效温度的降低而增加直至发散。（c-f）不同堆积密度下四面体结构形成的团簇。

颗粒体系是研究玻璃化转变问题的一个重要模型，在玻璃研究尤其是金属玻璃体系中有很重要的影响。早在上世纪六十年代，著名英国科学家J.D. Bernal就率先利用球形颗粒堆积来模拟液体和玻璃结构，并且深刻地洞见了其中的联系。颗粒体系具有与微观分子原子体系非常类似的物理过程，但是其宏观的单元大小可以允许对体系进行微观结构、动力学和热力学研究，这对揭示玻璃转变的物理机制具有非常大的优势。

这项研究工作利用同步辐射高速CT技术，对不同堆积密度下的三维颗粒堆积结构进行成像，同时跟踪外加振动条件下的堆积结构演化，得到其动力学信息。研究表明，颗粒体系中的玻璃化转变可能是非常类似于晶体结晶过程的一种特殊的结构相变。其对应的玻璃结构序是一种局部紧密堆积的四面体结构，这些四面体结构可以生长形成具有分形结构的团簇，同时其形状及大小的增长也符合位形熵驱动成核模型，这些都非常类似于快速降温的晶体生长模型。同时他们也发现结构对关联函数对该种结构序非常不敏感，而过去几乎所有对玻璃结构的研究都是基于由散射技术得到的对关联函数，这也解释了为何长期以来学术界“公认”玻璃化转变不对应于结构上的太大变化。相关工作发表在Nature Communications 6, 8409。

同步辐射光源在CPC骨修复材料研究中的应用

作为人体最重要的组织器官之一，骨承担着生命活动的重要职责，因此也非常容易引起缺损。每年有数百万的患者因骨折、骨肿瘤、骨结核等疾病需要接受手术治疗。创伤、感染、肿瘤切除以及发育异常等原因导致的骨缺损发病率较高。近年来，整形外科及颌面外科中出现的越来越多的骨缺损、大段骨缺损、骨不连的案例使得骨组织再生成为临床亟待解决的问题。骨组织工程被认为解决损伤修复和实现组织再生最有效的手段之一，目前骨修复材料的研究重点主要为开发具有良好的生物活性和可注射性、可控的生物降解性以及具有能与天然骨相匹配的力学性能的人工合成骨替代生物材料。磷酸钙骨水泥（CPC）由于其独特的自固化性能，容易塑形，且具有良好的生物相容性，自1996年起已成功应用于临床。然而，由于CPC降解速度较慢，骨诱导能力差，在一定程度上阻碍了其临床应用效果。

华东理工大学刘昌胜课题组多年来一直从事骨修复材料的研究工作，获得了国家食品药品监督管理局第一张自固化磷酸钙骨水泥产品的准生产批文。在前期大量的实验和临床实践中发现，镁元素在体内成骨相关的一些生理反应中扮演着重要的角色。然而，镁在磷酸钙骨水泥中对成骨相关细胞的响应，特别是细胞的初始粘附、成骨分化，尚未见报道。研究人员以Ca(H₂PO₄)₂和MgO为镁前驱体加入CPC体系中，考察了这种含镁磷酸钙骨水泥对体外骨髓间充质细胞的粘附和成骨分化的影响，以及体内原位骨缺损修复的性能。

掺镁磷酸钙骨水泥主要是由磷酸钙骨水泥（CPC）粉末和磷酸镁骨水泥（MPC）粉末两种组分构成。其中，CPC粉末由等摩尔的磷酸四钙和磷酸氢钙组成，MPC粉末由氧化镁和磷酸二氢钙按照2:1的摩尔比混合均匀制得。将MPC粉末按照质量

分数5%、10%、20%分别与CPC 粉末混合均匀，即得到三种磷酸镁/磷酸钙复合骨水泥粉末：5MCPC、10MCPC、20MCPC，对照组采用CPC 粉末。MCPCs多孔支架由盐析法制得。采用扫描电镜（SEM）、micro-CT等方法对支架材料形貌进行了表征；并考察了支架材料的体内外生物活性和骨诱导性能。

研究结果显示，所制备的掺镁磷酸钙骨水泥支架表面大孔分布均匀，孔径在200-500 μm，孔连通性好，且孔壁分布有微米级小孔，这些小孔的存在也可以进一步提高营养物质和氧气与内部细胞组织之间的传输效率，并且加快材料降解速度。MCPCs支架材料中镁元素的引入能够促进材料表面纤连蛋白（Fn）的吸附和活性。间充质干细胞粘附实验结果表明，5MCPC和10MCPC有利于细胞的粘附和铺展，并促进细胞内整合素（integrin）α5β1的表达及黏着斑的形成。ALP活性及成骨相关基因的表达情况结果表明：5MCPC和10MCPC可以进一步促进细胞相关成骨分化蛋白合成，提高ALP活性，促进细胞的成骨分化。

选用大鼠双侧颅骨缺损模型对支架材料原位骨缺损修复效果进行了考察。采用上海光源X射线成像与生物医学应用线站（BL13W1）对缺损部位进行X射线同轴相位衬度成像（X-ray in line phase contrast imaging）和显微断层成像（μCT）检测分析，使用30 keV能量单色光，将样品置于像素为9 μm的X光探测器的1.6 m处进行扫描。使用VG Studio软件对扫描图像进行三维重建。结果表明，材料植入8周后，5MCPC组新生骨体积显著高于CPC及20MCPC组，且新生骨与宿主骨形成紧密结合，材料有明显降解，而CPC及20MCPC组材料与宿主骨之间仍存在明显缝隙，不能很好地修复缺损部位。组织切片HE及Masson三色染色观察结果同样表明5MCPC组缺损部位新生骨面积更多，表明其与CPC相比具有更好的体内骨缺损修复能力。课题组研究表明，在CPC中引入一定量的镁元素（5-10% MPC）能够使骨水泥获得更理想的细胞响应、骨长入及材料降解速度，实现更快速高效的骨修复进程，该研究成果发表在Biomaterials 53, 251-264。

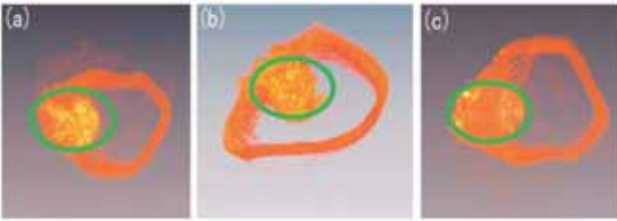
随着研究的深入，科研人员发现当材料植入体内后，细胞粘附在材料表面的增殖迁移过程需要充足的养分和供氧，并需要及时排除材料降解过程中产生的代谢产物，因而骨修复过程中常常会因为局部缺氧或宿主微环境变化过大而造成移植失败。为了提高细胞所需养分的运输和供应能力，骨修复的血管化概念近几年被提出并获得了广泛的关注。在提出骨修复过程中的血管化概念后，除了在体系中引入如VEGF能促进血管新生的生长因子外，科研人员普遍认为100 μm以上的宏观大孔是促进细胞迁移和营养输送的必要条件，孔径300 μm以上的大孔更有利于血管和骨组织的长入。此外，孔隙率和孔连通性也是影响骨修复的关键因素。有文献指出，孔隙率为70%的植入材料体内成骨效果明显要优于60%组。

在此研究背景下，刘昌胜课题组以F127为模板剂，通过O/W乳液法合成了PLGA多孔微球，并在60 °C条件下热浇筑成型支架。相比于其他支架，该制备方法得到的支架能形成丰富的大孔结构，通过BL13W1线站的SRμCT检测发现支架孔隙率达到了76.27 ± 5.24%，且三维重构成像显示，孔洞连通性极好。而PLGA微球表面的微孔结构（大约5 μm）不但提高了其整体的比表面积，有利于磺化壳聚糖的吸附和血管内皮生长因子（VEGF）的固载，而且适于内皮细胞在其表面的粘附，保证了细胞的存活。此外，所合成的多孔微球支架结构能诱导人脐静脉内皮细胞（HUVECs）自组装形成环形结构，具有明显体外促血管化形成能力，该研究成果发表在ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 9982–9990。

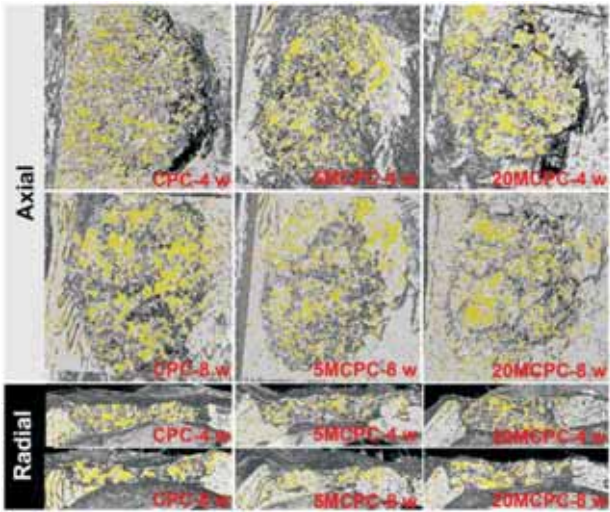
CPC材料的可注射化也是其临床应用的一个重要方向。注射的方式使得骨缺损的微创治疗得以实现，但是易溃散等缺陷却限制了其应用。刘昌胜课题组研究的抗溃散快凝骨水泥选用磷酸钙和磷酸镁骨水泥的混合物中掺入黄胶原以获得优异的性能，如磷酸镁骨水泥的加入缩短了骨水泥的凝结时间，黄胶原的加入增加了骨水泥的流动性和抗溃散性。

实验分别观察和检测了注射快凝抗溃散骨水泥（fa-ICPMC）的新西兰大白兔在饲养1个月（a）、2个月（b）、3个月（c）之后的情况。下图中展示了通过BL13W1线站的SRμCT检测后的计算机模拟画面（黄色为骨水泥，橙色为自体骨）。1个月的图能够明显地观察到骨水泥没有被血液等体液冲散，而是稳定的嵌入自体骨的缺损部位，这之前设想的抗溃散性能相符合。不过图中黄色和橙色泾渭分明的界面也说明了1个月时，骨水泥未与自体骨产生明显的反应。2个月的图中能够看出黄色与橙色的边界不十分分明，并且黄色的面积相比较1个月时的面积有减小，可以看出骨水泥发生了降解，并且不断的有自体骨的生长，取代了之前骨水泥降解的部分，骨水泥与自体骨渐渐长为一个整体。3个月图中可以看出骨水泥所剩无几，大部分都被新生成的自体骨取代，骨缺损愈合情况良好，该研究成果发表在J. Mater. Chem. B 3, 9173-9181。

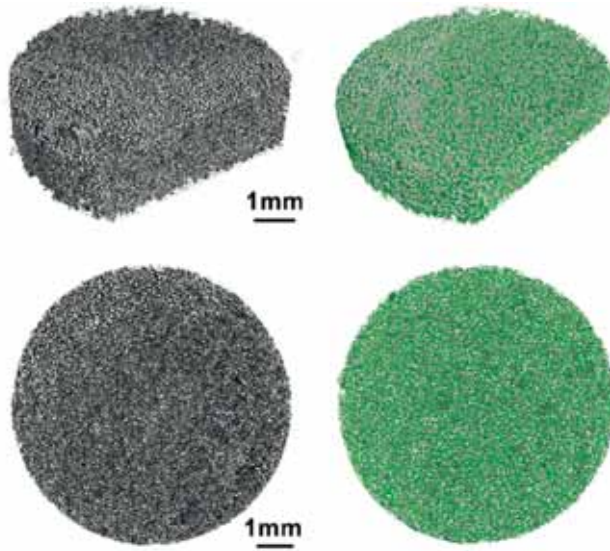
同步辐射断层扫描技术（SRμCT）为骨组织修复研究提供了一种新颖且实用的观测方式，能够在活体中表征骨缺损中的许多细节。相比较传统的表征方式，同步辐射成像在动物实验中的优势在于能够看到活体样品的实时图像，而且分辨率极高，可以观察到常规检测手段无法得到的细小结构变化。



SR μCT检测可注射CPC在体内的分布、降解及成骨情况



不同镁含量的掺镁骨水泥（MCPC）在4周和8周时的成骨情况分析



SR μCT检测多孔支架材料的孔隙率和孔连通性

磁场诱导的有机半导体生长研究取得重要进展

中国科学院强磁场科学中心与中科院固体物理所的研究人员采用强磁场诱导手段，结合同步辐射X射线衍射表征技术，成功地实现了新型高性能半导体聚合物薄膜的结构调控并显著提高其电荷传输能力。

共轭小分子和聚合物半导体材料具有非常优异的光电特性，有望在大面积低成本的柔性电子学器件如信息显示、柔性电路和太阳能电池方面得到广泛应用。研究表明，有效地控制有

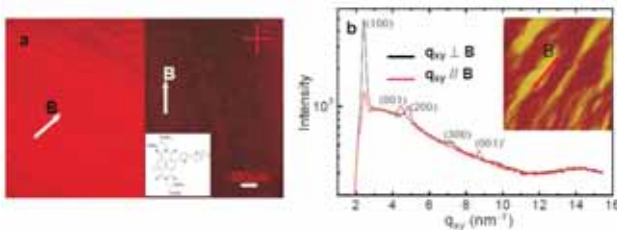
机半导体薄膜中分子取向、堆积方式和结晶性等结构特性，对实现高性能有场效应机晶体管（OFET）和太阳能电池等器件具有关键性的作用。有机分子(特别是共轭分子)具有很强的抗磁磁化率各向异性，使分子磁能的大小强烈地依赖于分子轴与外磁场间的取向。在材料生长过程中强磁场可用来控制分子排列和取向以及生长模式，因此可成为控制材料结构和性能的一种干净、普适性手段。目前已实现多种类液晶材料、一些简单小分子和嵌段聚合物材料在强磁场下的取向生长。然而对于分子间相互作用强、结构有序度高的共轭分子和聚合物半导体来说，强磁场诱导生长和结构调控则异常困难，而这些材料通常具有高载流子迁移率和优异的光电特性。

中科院强磁场中心张发培研究员课题组与中科院固体物理所的戴建明研究员课题组合作，解决了上述有机半导体薄膜的强磁场诱导生长和结构调控问题。通过发展新的强磁场下原位溶液涂布方法，在国际上首次实现了多种晶态和半晶态聚合物半导体薄膜的大面积(厘米级)宏观择优取向结构。利用上海光源BL14B线站掠入射X射线衍射(GIXRD)技术，结合AFM和UV-vis吸收谱等微结构测量手段，发现强磁诱导生长导致新型高性能聚合物P(NDI2OD-T2)的分子链在薄膜面内沿磁场方向高度取向，从而形成宏观的织构结构。利用同步辐射GIXRD，他们还观察了从不同有机溶剂中磁诱导生长的P(NDI2OD-T2)薄膜的结构变化。发现从氯苯溶液（具有更高的分子聚集度(pre-aggregate)）中生长的薄膜具有更高的取向度和有序度.而从氯苯溶液（无分子聚集态形成）生长的薄膜没有择优取向。基于此，他们提出了薄膜磁致取向生长的机制模型，清楚地指出，聚合物溶液中存在的分子聚集态与磁场的强相互作用诱发和决定了磁致取向生长的过程。分子聚集度越高，生成薄膜的织构度和结构有序度就越高(如图X)。这对半导体聚合物的载流子传输具有重要影响。利用强磁场生长的薄膜制备OFET器件，发现强磁诱导取向可显著提高聚合物半导体的载流子迁移率（达4倍），并产生强的载流子迁移率各向异性。

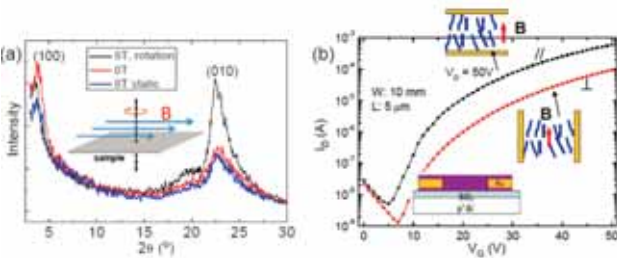
此外，研究人员还通过新颖的时间调制磁场技术(即样品在磁场中绕特定的轴旋转)，减小甚至消除了分子磁耦合能简并的问题，有效地控制了聚合物分子骨架的共轭平面在薄膜中的空间取向。XRD结果表明，该法显著提高了P(NDI2OD-T2)分子共轭平面间的face-on 堆积(即堆积方向垂直于膜面)有序度。这一方法将为调控有机太阳能电池和diode等“sandwich”型器件的载流子传输（垂直于膜面）性能提供一个很好的途径。该研究成果首次证明了对于有机聚合物晶体半导体薄膜来说，使用磁场能对操纵和调制薄膜的结构，并且该薄膜能拥有较好的载流子迁移率。

P(NDI2OD-T2)是典型的“施主受主”型聚合物，这类新型聚合物是目前有机电子学中最重要材料之一，上述工作为探索提高这类材料的光电性能提供了新途径和重要线索，也为深化认识有机材料强磁诱导生长的动力学机制以及有机薄膜结

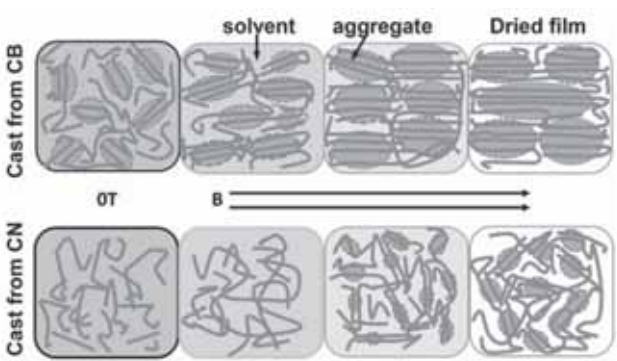
构与性能间内在关系具有指导性作用。该研究成果发表在 Advanced Functional Materials 25, 5126-5133。



强磁场（8T）下、二氯苯溶液中生长的P(NDI2OD-T2)薄膜的宏观取向结构：(a) 极化光显微镜图；(b) In-plane掠入射X光衍射图(GIXRD)。



（a）不同磁场条件下制备的P(NDI2OD-T2)薄膜的镜面扫描X光衍射图：无磁场下涂布（红），样品在8T场下静止（兰）以及在8T磁场下恒速旋转（黑）。



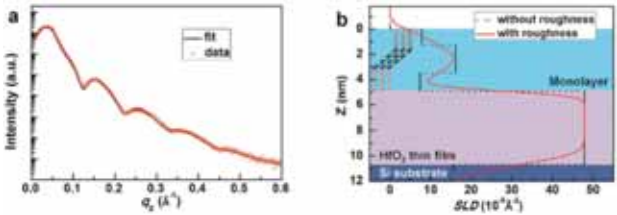
在强磁场下，从氯苯溶液和氯苯溶液中生长P(NDI2OD-T2)薄膜的磁场诱导择优取向过程示意图。

有机单分子膜场效应晶体管

晶体管的发展，除了追求性能的不断提升之外，器件的小型化、功能化和集成化也是发展的重要方向。对于有机场效应晶体管（OFETs）来说，器件小型化的一个极致就是制备单分子层厚度的晶体管。通常来说，有机场效应晶体管的载流子通过传输通道发生在介电/半导体界面最多几个电子层处，这表明一个致密的、无缺陷的二维晶体半导体单分子层将具有块体

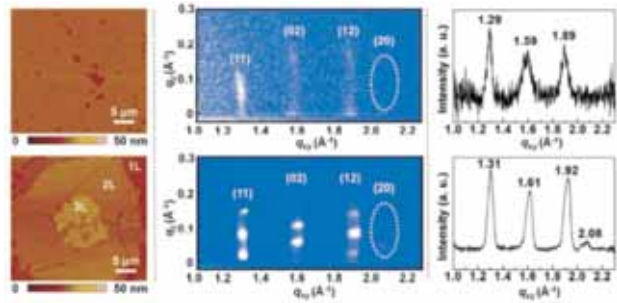
材料那么大的载流子迁移率和电流调制性能。这种单分子层场效应晶体管（MFETs）能够提供一个理想的系统来研究电荷传输性能与一些外界因子的关系，比如分子堆积方式，薄膜形貌以及环境温度等，同时也为更好的理解内在传输机理提供帮助。这种单分子膜还有另外一个特点是它是纯二维的，这使得它的比表面积非常之大，这样就会产生一个非常灵敏的半导体/环境界面，大大提升器件对外界环境，如光、化学分子、生物大分子等的检测灵敏度，进而构建超灵敏的传感器件。

迄今为止，已经报导过一些用于生长单分子层场效应晶体管的方法，但是，制造能够实现实用的高性能的单分子场效应晶体管依然是一个艰巨的挑战。将半导体的厚度降低到单分子层将电荷传输限制在二维平面内，结构上任何微小的瑕疵，比如说缺陷或者晶界，都会导致电荷传输性能的下降。所以，要制造能够有效传输电荷的但分子层场效应晶体管必须保证但分子层是没有任何缺陷的。另外一个问题就是要制造能够应用的器件，必须保证电极/半导体之间为欧姆接触，如果不能保证这一点将会使载流子迁移率出现数量级上的下降。此外，器件的稳定性也是实际应用中的一个重大问题。要解决这些问题，必须同时从半导体材料、接触界面、器件设计等方面入手以实现场效应管的最优性能。北京大学郭雪峰团队的工作正是围绕着这一系列问题开展。郭雪峰团队从分子工程出发，提出了“中心包层液晶半导体”的分子模型，使用上下两层致密烷基链修饰半导体核心，利用自组装技术制备单分子膜。上下两层绝缘包覆层将载流子限域在中间的一维半导体核心中，使得器件性能和稳定性得到很大提升。



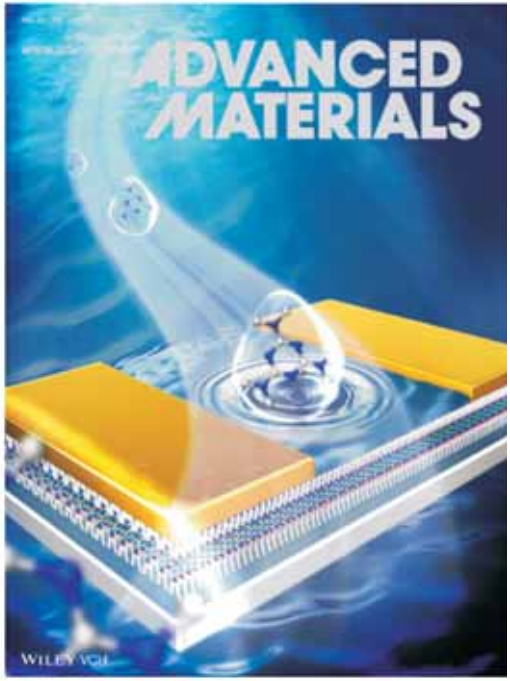
同步辐射XRR表征结果

X射线散射技术是测量薄膜结构的强有力的工具，但是作为仅有一层分子的单层膜或者仅仅几层分子的多层膜，其X射线散射强度极其微弱，普通实验室X射线光源无法达到要求。为了表征单分子膜的结晶性，北京大学郭雪峰团队来到了上海同步辐射光源14B线站，使用了同步辐射X射线反射率（XRR）对单层膜进行了表征，另外还用同步辐射掠入角衍射（GIXD）分别对单层膜和三层膜样品进行了结构表征。对单层膜进行X射线反射率测量的结果如图所示。同时，对X射线反射率结果进行拟合计算得到的散射长度密度（SLD）图像如图所示。散射长度密度的结果表明，这个单层膜是自组装的，并且这个单层膜又可以细分为上中下三层，这三层有着不同的电



同步辐射GIXD表征结果

子密度。最单分子层的最上端和最下端都存在着C12烷基链，最上端的长度为12.9Å，下端的长度为14.2Å。二者中间的一个区域散射长度密度更高，其厚度为22.1Å，应该是由低聚噻吩导致的。这样计算出来的单分子膜的总厚度约为4.9纳米，这个结果与AFM的测量结果一致。将这个结果直接同分子长度相比较，最终推导出在单分子膜的上下两个面分别为两个烷基链，中间为低聚噻吩，而且上下两个烷基链的方向与基片平面几乎垂直，而中间低聚噻吩骨架的方向与基片呈大约50°。这个结论也与固态真空紫外测试的结论一致。同步辐射掠入射X射线衍射（GIXD）的测量结果显示两种样品均表现出较强的面内衍射信号，表明其均存在着面内长程有序性。最终结果如图所示， q_{xy} 方向展示了样品面内方向的有序情况，而 q_z 方向的信号分布展示了样品面外方向的排列情况。图最右边一列为面内方向散射信号强度的积分，从图中可以看到（11）和（12）



基于单分子膜晶体管的水相检测示意图被《先进材料》选为封面

衍射峰，但是却看不到（10）和（01）衍射峰，表明单分子膜在a-b平面内是p2gg对称性的，同时两种分子是呈现人字形交叉排列的。根据衍射图样能够计算出分子晶格在面内是呈长方形的，其晶格常数 $a=7.36\text{\AA}$ ， $b=8.62\text{\AA}$ ，两个晶格之间的夹角 γ 为90°。另外，从图上可以看出单层膜在竖直方向上出现较强的杆状图样，称之为布拉格棒，说明其在竖直方向上不存在周期有序性，同时也说明面内有序度来自于构成单分子膜的噻吩单元。三层膜则分裂出布拉格点，而这些点在面内方向出现的角度与单层膜极为接近，表明两种样品在单层膜结构上是非常相似的。同步辐射掠入角衍射（GIXD）测量结果表明，经过溶解处理的单分子膜是排列紧密且光滑的。

之后，郭雪峰团队用该单分子膜制备了场效应晶体管并进行了性能测试，测试结果表明该场效应晶体管具有光敏性能强、电压低、性能高等特点。更重要的是，与微流控技术相结合发现这些场效应晶体管在探测化学分子和生物大分子方面有长期稳定性和超高的灵敏度，降低了单分子膜场效应降低管的最低探测极限。这些都证明这种单分子膜场效应晶体管具有高可靠性、高性能，并能被集成到传统的工业技术中，有望制造出低成本、超便携探测阵列或化学/生物传感器。

北京大学郭雪峰团队的工作发表在Adv. Mater. 27, 2113-2120，被选为封面文章，并被MaterialViews China网站报道。

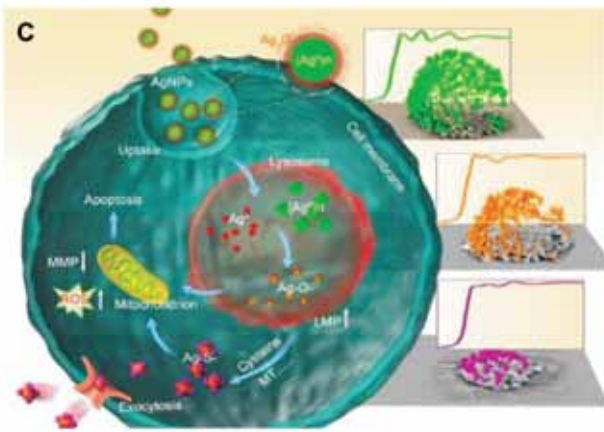
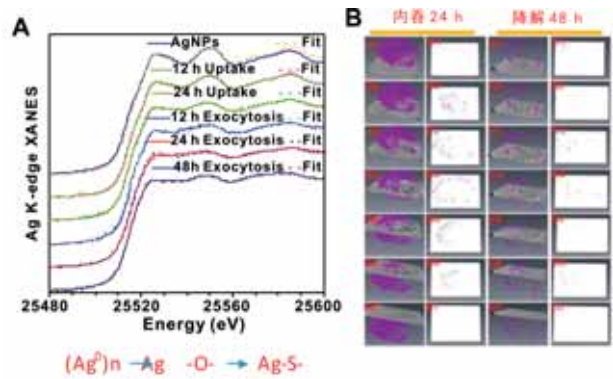
同步辐射技术阐明银纳米颗粒生物安全性的化学机制

由于纳米银粒径小、比表面积大、易降解、化学活性强，具有良好的抗菌性能，被广泛应用于医用敷料、婴儿用品，以及冰箱、服装、食品包装的抗菌涂层。纳米银在环境及体液中易溶出有毒的银离子，可能给环境与健康带来威胁。基于此，2014年美国环保署勒令新泽西州一家塑料食品包装盒公司暂停含纳米银成分塑料包装盒的生产及销售。近年来，纳米银的安全性以及安全使用的剂量范围引起政府机构与公众的密切关注，其环境与健康效应成为国际学术界的研究热点。纳米银对人体的健康效应及其化学机制是研究的难点。解决这些难题，需借助原位、动态、无损、高灵敏度的分析方法来研究生物转运过程中银的化学转化，探讨生物体银的化学信息与毒性的关联性。由于同步辐射光源可提供高准直、高偏振、高亮度、高亮度、宽波段、窄脉冲的单色光，适合于研究重要的化学信息如配位、元素化学形态、元素指纹与元素成分、原子或分子结构、元素分布成像，为实现复杂生物样品中纳米材料的前位、高灵敏、高分辨的分析提供了机遇。

最近，国家纳米科学中心陈春英课题组借助上海光源XAFS光束线站（BL14W1）、北京同步辐射装置nanoCT的单细胞成像，在时间与空间水平上，首次将纳米颗粒的细胞转运与化学转化关联起来；结合分子与细胞生物学证据，揭示了纳米银诱导细胞毒性的化学机制。

XAFS技术具有高灵敏的化学形态解析能力，能表征生物过程中银元素的化学形态；发现细胞内的纳米银由单质被氧化为银-氧形式，然后再与含巯基生物分子作用转变为银硫键，后者是诱导细胞毒性的主要形式，引起细胞氧化应激、线粒体损伤，最终导致细胞凋亡。与此同时，NanoCT成像空间分辨率高、元素分辨能力强，能实现单细胞内金属纳米颗粒的三维成像；结合透射电镜，可以观察内吞、降解、外排过程的纳米银三维分布，发现其主要蓄积在细胞核周围囊泡中；在降解过程中，细胞内纳米银信号逐步降低。值得一提的是，透射电镜成像虽然具有很高分辨率；但制样需把细胞切成几十纳米的超薄切片，仅提供二维分布信息；制样过程中，还需使用金属盐染色常导致纳米颗粒的降解，从而给成像结果带来假象；因此，将原位、无损、非标记的单细胞nanoCT成像方法与透射电镜成像结合，将为细胞毒理学研究提供更丰富的三维成像信息。本研究中同步辐射技术清晰地揭示细胞毒性产生过程中银的化学信息，为细胞毒性机制的研究提供确凿的科学证据；该研究也将为金属及其氧化物等纳米材料的毒理学研究提供新方法的借鉴。

基于此工作，该研究组还发现纳米银的摄入途径、降解和转化行为调控其他毒理学效应：阐明纳米银和银离子引起基因毒性的机制不同，源于两者引起的DNA损伤、染色体畸变的程度存在差异；还发现不同类型细胞对纳米银的摄入能力不同，导致应激信号通路的应答与毒性效应存在较大差别 (Toxicology Letters 2013, 222: 55-63; Nanotoxicology 2015, 9(2): 181-189; Biomaterials. 2015, 61, 307-315); 继而，通过对表面修饰，降低在生物体内纳米银蓄积，最终有效降低毒性 (Nanotoxicology 2015, DOI: 10.3109/17435390.2015.1024295.)。这些工作将为生物医学、日常用品中纳米银的安全应用提供了理论依据。该研究成果发表在ACS Nano 9, 6532-6547。



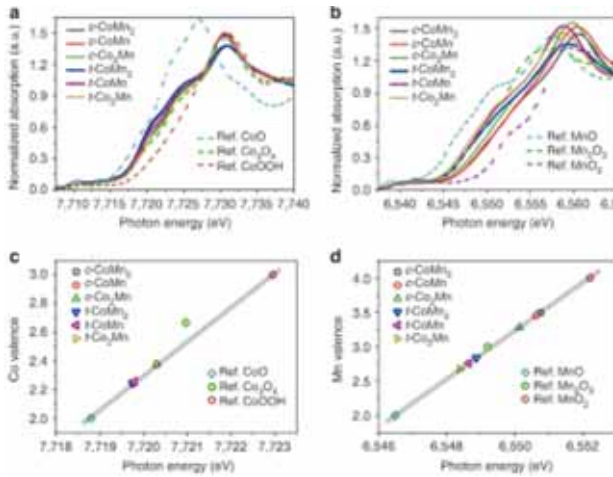
同步辐射技术阐明纳米银诱导细胞毒性的化学机制。(A) 用 Ag-K边XANES研究细胞内纳米银的化学转化过程；(B) 用单细胞nanoCT研究细胞内纳米银的转运和转化；(C) 纳米银诱导细胞毒性的机制。

尖晶石型氧化物调控制备与电催化构效关系研究新进展

尖晶石型化合物是一类重要功能材料，在电、磁、催化、能量存储与转化等领域具有广泛用途。这类化合物通常采用传统的固相烧结法制备，一般需要较高的加热温度和较长的反应时间克服扩散阻力和反应能垒，耗能耗时，并且产物粒径大、比表面积小、电催化活性低。特别是对于含有多种可变价态过渡金属的尖晶石复合氧化物，其元素组成和晶体构型相互制约，难以同时调控。发展温和的制备方法调控尖晶石型功能材料的组成、结构和形貌，揭示其构效关系进而提升其性能，是富有意义而且颇具挑战的课题。

南开大学化学学院教授陈军带领团队借助上海光源XAFS光束线站（BL14W1），针对尖晶石氧化物温和条件下难以制备、不易调控的难题，发展了一种“氧化沉淀-嵌入晶化”的溶液化学法，解决了尖晶石型多价态过渡金属氧化物元素组成和晶体构型相互制约、难以同时调控的难题，在宽组成范围内实现了钴锰尖晶石Co:Mn比和晶型的同步调控，获得了传统固相烧结法难以制备的热力学亚稳态立方CoMn₂O₄和四方MnCo₂O₄尖晶石相，并在尖晶石钴锰氧化物制备的基础上深入研究其氧还原、氧析出电催化性能，揭示立方晶型、高锰含量、混合价态对于氧催化的有利影响，证明缺陷对于调制氧吸附能力、诱导电荷转移的重要作用。该类尖晶石纳米正极材料的开发可替代Pt电极，用于构筑可充锌空气和锂空气电池。本课题采用同步辐射X射线吸收技术表征所制备的尖晶石钴锰氧化物中钴和锰的价态，分析尖晶石制备过程中中间产物的结

构。由于尖晶石氧化物中同时含有Co、Mn两种可变价态过渡金属元素，常规方法难以准确分析其化学氧化态。利用X射线吸收近边结构谱（XANES）中吸收边位置与元素价态的近似线性关系，并与已知价态的标准样品谱图进行参照，能够定性和半定量确定过渡金属价态。图片显示了Co和Mn的K边XANES，包括制备的六种不同组成（元素下标对应摩尔比）与晶型（c和t分别代表立方和四方晶型）的尖晶石样品，以及仅含有钴或锰的标准氧化物样品。结果显示，Co的平均价态略高于+2，且随其含量的减少而趋于降低，而Mn的平均价态呈现较大差别，立方相均高于+3，四方相均低于+3。不同尖晶石中锰价态的区别与晶格中Mn(III)姜泰勒效应造成的晶格畸变强弱对应，可解释晶体对称性的差异。价态的确定也使进一步建立尖晶石氧化物氧催化构效关系成为可能。课题还利用XANES研究了钴锰尖晶石成相过程，对反应中间体MnOOH和Mn₇O₁₃的Mn K边分析表明，中间体的Mn价态以及Mn-O八面对称性与产物相近，佐证了提出的“氧化沉淀-嵌入晶化”的尖晶石形成机制。本课题研究结果说明同步辐射X射线吸收技术是分析变价3d电子过渡金属氧化态、研究尖晶石等化合物结构与性质的有效工具。研究结果为指导高效廉价尖晶石纳米晶石正极材料的开发替代Pt电极，以及发展新型可充金属空气电池、氢氧燃料电池非贵金属正极催化剂的应用提供了新思路。该研究成果发表在Nature Communications 6, 7345, 并被《中国科学基金》（2015第29卷第5期）作为亮点研究进展和封面成果进行介绍。



钴锰氧尖晶石的X射线吸收光谱：（a）Co K边谱图，（b）Mn K边谱图，（c）Co价态与吸收边能量的线性关系，（d）Mn价态与吸收边能量的线性关系

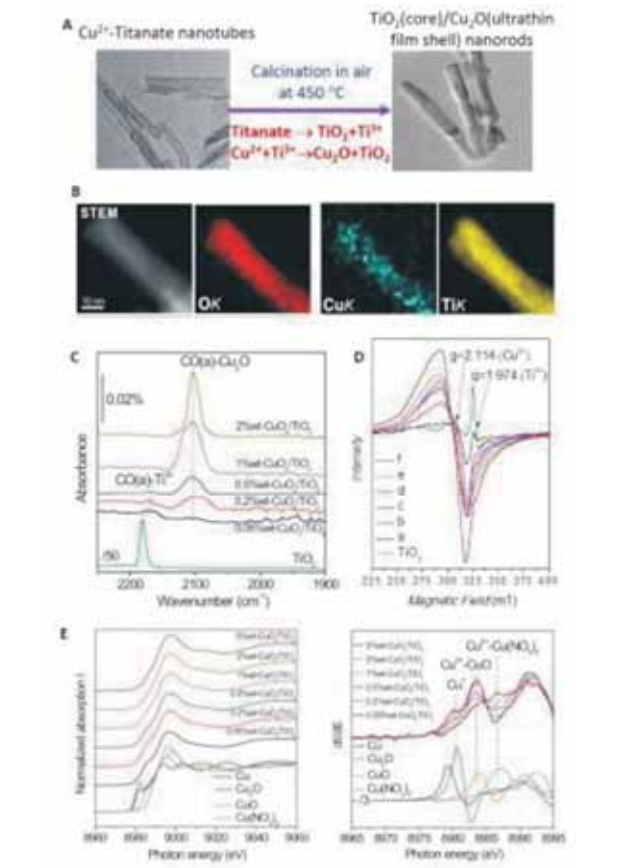
水还原制氢的高效稳定TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）纳米棒光催化剂

日益增加的环境污染及化石燃料短缺问题促使人们寻求新的能源或新的能源产生方式，其中利用太阳能转化产生清洁及可循环利用的氢能是解决当前能源和环境问题的有效途径之一，在各种半导体光催化剂中，Cu₂O是一种具有较窄禁带宽度（2 eV）的p型半导体材料，它的无毒、低廉及较好的光学吸收性能可广泛应用于光解水产氢、传感器及太阳能电池等催化反应中，然而由于Cu₂O在水溶液中的不稳定性，光生电子和空穴的快速复合，大大限制了其在光催化反应中的应用。中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室和化学与材料科学学院黄伟新教授课题组借助上海光源XAFS光束线站（BL14W1）基于钛酸纳米管空气焙烧分解生成TiO₂能够形成氧缺陷（Ti³⁺）的现象，以金属阳离子Cu²⁺与钛酸纳米管进行离子交换后得到的Cu²⁺-钛酸纳米管为前驱体，经空气热处理发生界面氧化还原反应过程可控制备了TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）纳米棒光催化剂，在可见光催化分解水产氢活性反应中表现出较高的活性和稳定性，实现了Cu₂O自身作为高效、稳定的助催化剂用于光解水产氢反应，相关研究结果题为“TiO₂/Cu₂O Core/Ultrathin Shell Nanorods as Efficient and Stable Photocatalyst for Water Reduction”。

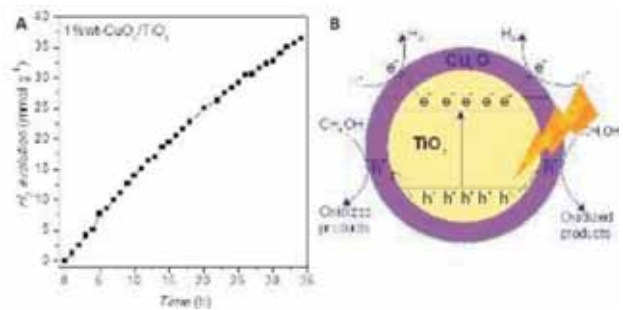
强碱低温条件下水热合成的钛酸纳米管在空气中焙烧会形成具有氧缺陷/Ti³⁺的TiO₂纳米棒结构。以钛酸纳米管和Cu²⁺进行离子交换制备Cu²⁺交换的钛酸纳米管，在相同焙烧条件下能够发生Cu²⁺与原位产生Ti³⁺之间氧化还原反应Cu²⁺ + Ti³⁺ → Cu₂O + TiO₂制备TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）纳米棒结构。综合利用高分辨透射电镜、元素成像、以及CO探针分子红外吸附等表征技术从微观到宏观证实了纳米棒结构的形成；利用电子自旋共振谱和X射线光电子能谱表征了纳米结构中Ti³⁺、Cu²⁺、表面Cu¹⁺浓度随Cu²⁺离子担载量和反应温度的变化，确认了在焙烧过程中Cu²⁺与Ti³⁺发生氧化还原反应，在TiO₂表面形成Cu₂O；利用上海同步辐射光源的X射线吸收谱及微分谱对纳米结构中铜物种进行了详细的分析，确认了Cu₂O及TiO₂体相掺杂Cu²⁺的存在，并区分了不同铜担载量时掺杂Cu²⁺在TiO₂体相中的化学环境。

TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）纳米棒结构是由原位界面氧化还原反应形成，因此表现出很强的TiO₂-Cu₂O相互作用，不仅有利于TiO₂-Cu₂O界面电荷转移，而且能够稳定Cu₂O薄膜结构。在模拟太阳光照射条件下，TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）纳米棒结构在光催化水还原制氢反应中表现出高的催化活性和催化稳定性。由于其TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）结构，在光催化水还原反应中TiO₂核仅作为光敏剂，其受光激发形成的导带光生电子和价带光生空穴分别转移至Cu₂O薄膜壳

助催化剂的导带和价带，参与表面水还原反应制氢和甲醇氧化反应。基于TiO₂和Cu₂O的能级结构，光生电子从TiO₂导带转移至Cu₂O导带遵循薄层界面电子隧穿机制。该结果证实Cu₂O的能带结构自身能够高效催化甲醇氧化和水还原的光催化反应体系，并且提供了一种界面强相互作用有效稳定Cu₂O的策略，极大拓展了Cu₂O半导体材料在太阳能转化方面的实用性。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed. 54, 15260–15265。



TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）纳米棒的形成机理和结构表征



TiO₂（核）/Cu₂O（超薄膜壳）纳米棒的光催化水还原制氢活性及电荷转移机制

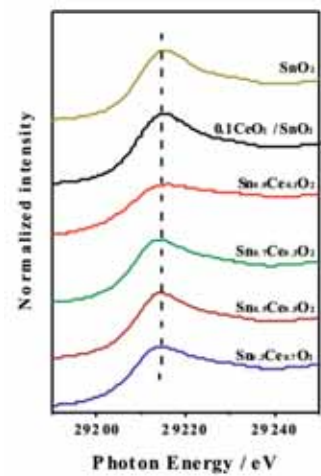
借助XAFS技术解析Sn1-xCexO2催化剂在甲烷催化燃烧反应中的活性位

天津大学李新刚课题组开发了高甲烷（CH₄）催化燃烧性能的Ce掺杂SnO₂催化剂。结果表明Ce的掺杂增加了该催化剂的比表面积，降低了催化剂的晶粒尺寸，活化了表面金属离子和表面氧物种。为了明确CH₄燃烧反应的活性位，利用上海光源的BL14W1线站对该催化剂的近边X射线吸收精细结构（XANES）进行表征。XANES结果显示，催化剂中的Sn元素主要以Sn⁴⁺离子的形式存在，结合H₂TPR和动力学测试等表征结果，推断出甲烷催化燃烧反应中的活性位是表面Sn⁴⁺。此外，该研究还揭示了Sn_{1-x}Ce_xO₂催化剂在甲烷催化燃烧反应中遵循MVK机理。其中，Sn_{0.7}Ce_{0.3}O₂催化剂的活性最高，抗水性最好，极具商业应用前景。该项研究丰富了SnO₂基催化剂在催化氧化领域的研究工作，为其在该领域的研究注入了新的活力，也为将来研发出能够取代贵金属催化剂的新材料奠定了基础。

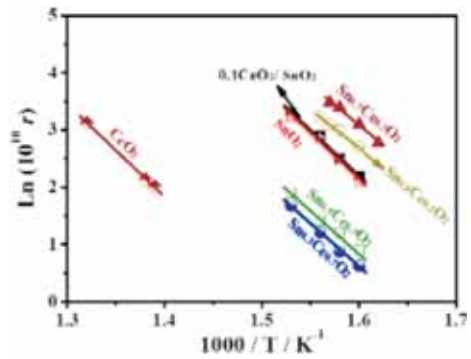
甲烷是最简单的烷烃，完全燃烧只产生CO₂和H₂O，是一种公认的清洁能源，已经在发电厂和新能源汽车上有广泛的应用。然而，尾气中未完全燃烧的甲烷直接排放，将会导致严重的温室效应。通过催化消除技术直接将尾气中的甲烷氧化为CO₂和H₂O是解决这个问题的有效方式。常用的甲烷催化燃烧催化剂分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂。贵金属催化剂如Pt和Pd等，比非贵金属催化剂活性更高，但是其价格昂贵、高温易烧结以及抗水性差等缺点限制了其在工业上广泛应用。因此，人们希望能开发出高效的非贵金属催化剂。SnO₂是一种宽禁带的n型半导体，由于其价格低廉，热稳定性好，表面具有活泼的氧物种(吸附氧和晶格氧)，近年来引起了人们的广泛关注。SnO₂也是一种良好的甲烷催化燃烧催化剂，并且通过掺杂过渡金属Cr、Fe等形成固溶体后，其催化活性可以大幅度提高。稀土金属氧化物CeO₂在氧化/还原气氛中，Ce⁴⁺/Ce³⁺离子对可以发生可逆转化，从而表现出较高的储氧能力，在环境催化领域受到广泛的关注。研究表明SnO₂与CeO₂形成复合氧化物后，Sn⁴⁺/Sn²⁺和Ce⁴⁺/Ce³⁺离子对间可以发生电子交换，能显著提高CeO₂基材料的储氧能力。此外，量子化学计算结果表明CeO₂的晶格氧可以活化甲烷。基于上述考虑，尝试合成SnO₂与CeO₂复合金属氧化物催化剂，通过提高催化剂的表面氧空位生成速率和晶格氧的流动性来获得较高的甲烷催化燃烧性能。

为此，该项工作采用共沉淀法制备了不同Sn/Ce摩尔比的Sn_{1-x}Ce_xO₂催化剂，测试了其在甲烷催化燃烧中的活性，并采用多种表征手段研究了催化剂的结构和化学性质。为了研究催化剂表面的化学状态，该工作对催化剂进行了XAFS表征。XANES是用来研究催化剂中金属元素的平均价态的常用手段。

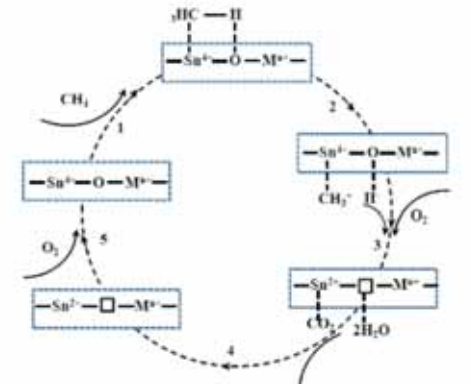
本工作中的Sn-K边在上海光源14W1线站上进行，室温下采用荧光模式，储能环的能量为3.5GV，电流为250 mA。归一化后的催化剂Sn-K边谱图显示，Sn_{1-x}Ce_xO₂催化剂的吸收边位置和纯SnO₂催化剂的吸收边位置很接近，这表明在不同Sn/Ce摩尔比的催化剂中，Sn元素主要以Sn⁴⁺离子的形式存在。



催化剂的X射线吸收近边结构：Sn-K边



甲烷催化燃烧的阿伦尼乌斯曲线。反应条件为：催化剂用量0.2 g；反应气氛：0.6 kPa CH₄，19 kPa O₂，N₂为平衡气，气体总流速为235 mL min⁻¹



富Sn催化剂的甲烷催化燃烧反应机理图

阿伦尼乌斯曲线表明相比于纯的SnO₂，Sn_{1-x}Ce_xO₂催化剂的活化能和指前因子均减小，其中，富Sn相的Sn_{0.7}Ce_{0.3}O₂催化剂表现出最高的表观活性。结合H₂TPR和XANES结果，推断表面Sn⁴⁺可能为甲烷催化燃烧的反应活性位，并提出了富Sn催化剂在甲烷催化燃烧反应中可能的反应机理。第一步反应为CH₄攻击催化剂的酸碱对（Sn⁴⁺-O-Mⁿ⁺，Mⁿ⁺=Sn⁴⁺、Sn²⁺、Ce⁴⁺或Ce³⁺），并导致CH₄四面体结构发生扭曲；第二步反应为CH₄被解离成中间物种（碳正甲基CH³⁺和羟基OH-），该步骤为反应的速率控制步骤；在第三步反应中，活泼的中间物种（碳正甲基CH³⁺和羟基OH-）被各种氧物种迅速的氧化成CO₂和H₂O，并吸附在催化剂的表面，表面Sn⁴⁺被还原成Sn²⁺；随着CO₂和H₂O的脱附，表面Sn⁴⁺附近的晶格氧被消耗；反应的最后一步为气相氧直接补充或者体相晶格氧迁移到表面来补充被消耗的表面晶格氧，使催化活性中心得以再生。该路径符合MVK催化反应机理。该研究成果发表在Appl. Catal. B: Environ., 176, 542-552。

CeO₂纳米材料抗氧化机理研究及其活性优化

在日常生活中，紫外辐射、烟雾、粉尘及化学物质等均可能导致生物体内活性氧物种的过量积累，使生物体处于氧化应激状态。研究表明氧化应激与多种疾病的产生密切相关，例如中风、糖尿病、炎症等疾病的发生过程中均有氧化应激的参与。因此，抗氧化剂在氧化应激相关疾病的治疗中具有重要的应用价值。具有氧化还原性质的纳米材料因结构稳定、活性可再生等优点在生物抗氧化领域备受关注。其中，二氧化铈(CeO₂)纳米材料因优异的氧化还原能力在生物抗氧化领域应用最为广泛。CeO₂纳米材料可抑制小鼠炎症中间物的产生、预防缺血性脑中风、治疗鼠视网膜退化及皮肤炎症等。但是CeO₂纳米材料的抗氧化机理及抗氧化活性调控研究仍不清晰。

北京大学严纯华课题组研究CeO₂纳米材料抗氧化过程，揭示抗氧化机理，并在此基础上实现其抗氧化活性的优化。研究表明CeO₂纳米材料可促进羟基自由基(·OH)、超氧阴离子自由基(O₂^{·-})及过氧化氢(H₂O₂)的催化分解，具有模拟生物体内超氧阴离子歧化酶(SOD)与过氧化氢歧化酶(CAT)的性质。本成果选择H₂O₂作为活性氧物种代表，着重于研究CeO₂纳米材料的抗氧化机理及其在INS-1细胞氧化损伤中的抗氧化应用。通过紫外可见吸收光谱、X射线吸收谱、拉曼光谱等原位表征技术，探测CeO₂抗氧化反应过程中Ce的价态、局域配位环境

及吸附氧物种等的变化。实验结果表明：CeO₂与H₂O₂反应后吸收光谱发生红移；CeO₂中铈离子的配位数呈现先增大后减小至初始值的趋势。结合定量的催化实验结果表明：CeO₂的抗氧化能力取决于与过氧物种配位的Ce位点的氧化还原能力，且在CeO₂循环催化H₂O₂分解过程中，Ce⁴⁺被还原一步是抗氧化反应的关键步骤。这一研究深入理解并揭示了CeO₂的抗氧化机理。

上海光源XAFS光束线站（BL14W1）的X射线吸收精细结构谱(XAFS)是一种有效用于机理研究的原位表征手段，在本成果中可实现CeO₂抗氧化过程中Ce的配位结构及价态信息的跟踪监测，对于CeO₂抗氧化过程的探测及抗氧化机理的研究至关重要。在此，XAFS的具体表征如图及表所示。从图(a)所示的反应前、反应10 min、30 min、3 h及9 h时体系的Ce L₃近边吸收谱(XANES)可知，反应前后CeO₂的Ce的近边吸收谱均无明显变化，且Ce均为+4价，这与本成果通过XPS获得的价态分析结果相吻合。

表给出了X射线吸收扩展边精细结构(EXAFS)的定量拟合结果，包括CeO₂中Ce的配位数(CN)、Ce-O键原子间距离(R)、氧的无序度(σ²)信息，这些结果是通过k³加权函数拟合得到。k³加权函数如图(b)所示，它是Ce L₃边吸收谱经傅里叶变换得到。反应前，CeO₂纳米颗粒中Ce⁴⁺的配位数为5.4±0.2，随着H₂O₂加入(反应10 min)，其配位数增加至6.2±0.2。随着反应进行Ce的配位数呈现降低的趋势，反应30 min时为5.7±0.2，反应3 h和9 h均为5.5±0.2，反应后期的配位数已经接近未反应时Ce的配位数。与此同时，体系氧的无序度在反应开始时(10 min)增加，随着反应的进行降至接近初始值。因此XAFS测试结果表明：在与H₂O₂反应过程中，CeO₂中Ce价态以+4为主，而其Ce的配位数及氧的无序度呈现了先增大后减小的变化趋势。结合吸收光谱的测试结果，CeO₂与H₂O₂反应过程中配位结构的变化是导致吸收光谱红移及溶液颜色变化的主要原因。配位结构变化的原因可能与反应过程中氧物种中间体的产生有关，我们进一步采用原位拉曼光谱对反应过程中CeO₂表面吸附氧物种进行跟踪检测。拉曼光谱显示在加入H₂O₂后，CeO₂的F2g峰变弱，说明反应初Ce周围O原子的对称呼吸振动减弱，这与EXAFS测试结果相一致。此外，课题组还发现在加入H₂O₂后CeO₂体系的拉曼光谱在860 cm⁻¹和880 cm⁻¹出现CeO₂表面吸附的过氧氧物种(O₂²⁻)。该研究成果发表在Nanoscale Nanoscale 7, 13981-13990。

表EXAFS拟合结果				
样品	Shell	CN	<i>R</i> / Å	<i>s</i> ² / Å ²
CeO ₂	Ce-O	5.4±0.2	2.320±0.004	0.006±0.001
10 min	Ce-O	6.2±0.2	2.321±0.005	0.008±0.001
30 min	Ce-O	5.7±0.2	2.319±0.005	0.007±0.001
3 h	Ce-O	5.5±0.2	2.321±0.005	0.006±0.001
9 h	Ce-O	5.5±0.2	2.320±0.005	0.006±0.001

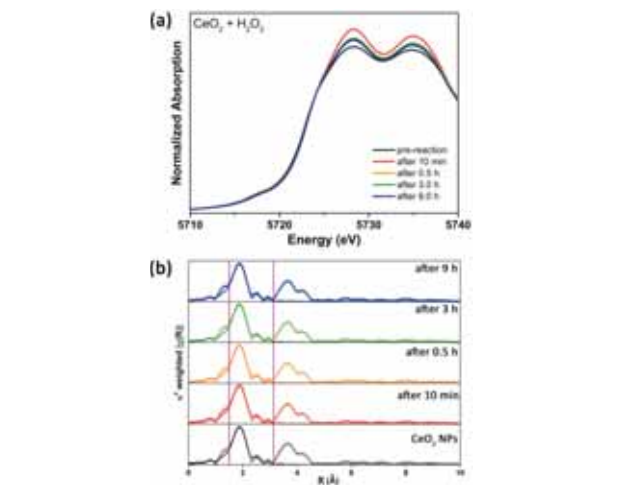


图2 CeO₂与H₂O₂反应过程中的XAFS测试。(a) 不同反应时间Ce L₃近边吸收谱。(b) Ce L₃边吸收谱经过傅里叶变换转化得到的k³加权函数。

局域结构高效调制稀土掺杂纳米晶的上转换发光跃迁选择性

多元检测技术对样品需求量少，并且可在短时间内对大量不同样品进行定量化分析，因此在生命科学领域受到广泛关注。量子点类的光学标记物在过去十几年中得到了充分发展。然而，受限于量子点体系的光学稳定性差、发射谱带交叠、生物安全性低等因素，发展新型的光学标记物仍是很大的挑战。近年来，稀土掺杂的上转换发光纳米晶发展迅速，因其独特的光学性质备受青睐。相比于量子点，稀土掺杂的上转换发光纳米晶具有优异的光学稳定性、大的反斯托克斯位移、窄带发射、良好的生物安全性、以及低荧光背景等优势，因此在多元检测技术中已开始崭露头角。然而，稀土离子发射波长固定，对其发射光的调控主要集中于对发射光选择性的调制。北京大学严纯华课题组借助上海光源XAFS光束线站（BL14W1）通过调节稀土离子的局域结构高效调制了稀土纳米晶的上转换发光选择性。

在此部分工作中，课题组选择NaREF₄:Yb,Er (RE = Y, Gd)为研究模型，研究了局域配位结构对于Er³⁺的双光子上转换发射光选择性的调制作用。为了获得具有不同局域配位结构的纳米晶，研究人员调节了纳米晶的组成。从该系列样品的X射线衍射图谱中，可确定所有纳米晶均为立方相的NaREF₄。此外，也可发现不同样品之间的衍射峰存在明显的相对偏移。结合对样品组成的分析，可得到结论如下，当Na:RE (F:RE) 比值降低时，对应纳米晶的衍射峰逐渐向高角度方向移动，说明晶胞收缩。为了获得对样品局域配位结构的定量分析，课题组进行了X射线吸收精细结构（EXAFS）的表征。通过EXAFS表征，可获得RE-F壳层的配位数、键长等信息。可发现，当Na:RE (F:RE) 比值降低时，RE-F壳层中RE³⁺的配位数明显减小，且RE-F键长基本无明显差别。RE-F壳层RE³⁺配位数的变化也通过Ce³⁺激发光谱和发射光谱的偏移得到确认。结合以上对不同组成纳米晶结构的分析，研究人员认为当Na:RE (F:RE) 比值降低时，纳米晶中出现了Na⁺及F空位，但相态仍然维持立方相。空位的出现改变了发光中心Yb³⁺及Er³⁺的局域配位结构，因此造成不同的能量传递途径或效率，从而对上转换发光的选择性产生影响。

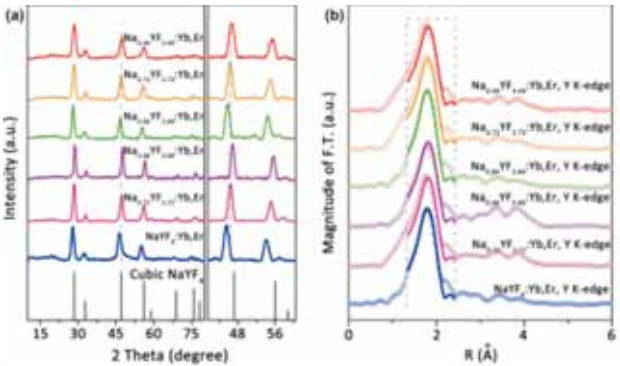


图3 Na_xYF_{3+x}:Yb,Er纳米晶的X射线衍射花样(a)和X射线吸收精细结构光谱(b)。

六份Na_xYF_{3+x}:Yb,Er样品的上转换发射光谱如图2a所示。可发现，Na:RE (F:RE) 比值减小后，Er³⁺通过双光子上转换过程产生的红色发射光与绿色发射光的比值(红绿比)显著增大。NaREF₄:Yb,Er纳米晶的红绿比为1.9左右，整体呈现出黄色的发射光；而Na_{0.48}REF_{3.48}:Yb,Er纳米晶的红绿比为71，整体呈现出红色的发射光。由此研可获得局域配位结构与发光选择性的关系，即晶胞收缩、配位数的减小，有利于Er³⁺的红绿比的增大。与此同时，我们发现局域配位结构的改变并未造成Er³⁺上转换发光的淬灭，反而呈现出绿光发射减弱，同时红光发射增强的现象。相对于NaREF₄:Yb,Er纳米晶而言，Na_{0.48}REF_{3.48}:Yb,Er纳米晶中Er³⁺的发射光整体增强了9倍。结合配位结构以及上转换发射光谱的结果，课题组认为在晶胞收

缩、配位数的减小后，发光中心之间的距离缩短，相互作用的可能性增加，进而使得两个近邻Er³⁺之间的⁴F_{7/2} (Er³⁺) + ⁴I_{11/2} (Er³⁺) → ⁴F_{9/2} (Er³⁺) + ⁴F_{9/2} (Er³⁺), ²H_{11/2} (Er³⁺) + ⁴I_{15/2} (Er³⁺) → ⁴I_{9/2} (Er³⁺) + ⁴I_{13/2} (Er³⁺), 以及 ²H_{11/2} (Er³⁺) + ⁴I_{15/2} (Er³⁺) → ⁴I_{13/2} (Er³⁺) + ⁴F_{9/2} (Er³⁺) 交叉弛豫过程产生的可能性增加。以上三种交叉弛豫过程可增加电子在红光发射能级的(⁴F_{9/2})的布居，同时使得绿光发射能级(²H_{11/2})的电子布居数减少。另一方面，产生于近邻Yb³⁺与Er³⁺之间的能量回传过程⁴S_{3/2} (Er³⁺) + ²F_{7/2} (Yb³⁺) → ⁴I_{13/2} (Er³⁺) + ²F_{5/2} (Yb³⁺) 亦可发生，从而增加Er³⁺的红绿比。

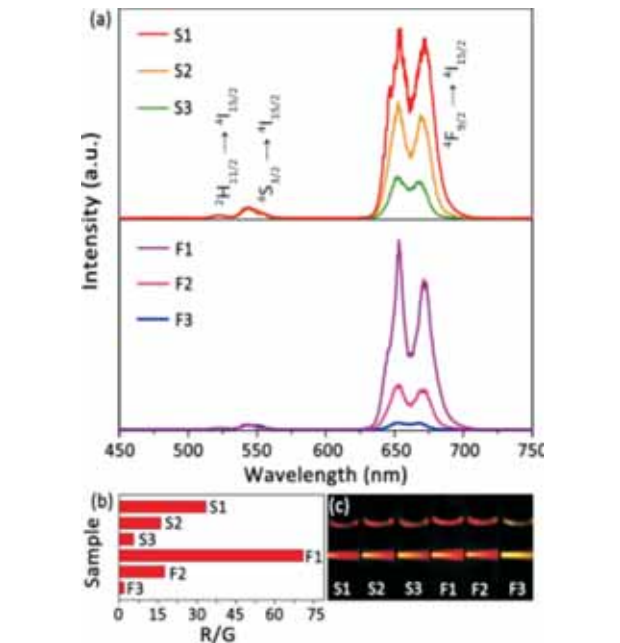


图4 Na_xYF_{3+x}:Yb,Er纳米晶的上转换发射光谱(a)，红绿比柱状图(b)及发光照片(c)。

由于红色发射光受到组织的散射作用较少，在光学成像方面相对于绿色及蓝色发射光具有更为显著的组织穿透深度，因此选择红光发射的Na_{0.48}REF_{3.48}:Yb,Er纳米晶为模型，评价了其在生物成像方面的价值。为了进一步增强红光发射的强度，研究人员对纳米晶进行了CaF₂壳层的包覆，使得红光发射增强了450倍，同时减少了稀土离子在生物组织中释放的问题，保证了其生物安全性。与50 nm的六方相NaYF₄:Yb,Er纳米晶及NaYF₄:Yb,Er@CaF₂纳米晶相比，Na_{0.48}YF_{3.48}:Yb,Er@CaF₂纳米晶的上转换发光强度分别有10倍及24倍的增强。随后，我们选择鸡胸脯肉作为模型，比较了绿光发射的六方相NaYF₄:Yb,Er纳米晶与红光发射的Na_{0.48}YF_{3.48}:Yb,Er@CaF₂纳米晶在穿透深度上的差别。课题组发现，前者只能穿透约4 mm的组织，而后者则可穿透至10 mm以上。该差异也在裸鼠

及昆明鼠的皮下成像实验中观察到，CCD相机收集到的来自于 $\text{Na}_{0.48}\text{YF}_{3.48}:\text{Yb},\text{Er}@\text{CaF}_2$ 纳米晶的信号强度要远大于六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶的信号强度，说明该纳米晶可以作为良好的光学标记物，用于代谢或靶向等模型中。

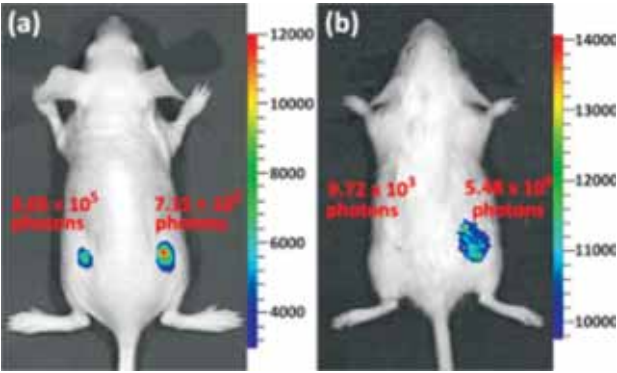


图1 $\text{Na}_{0.48}\text{YF}_{3.48}:\text{Yb},\text{Er}@\text{CaF}_2$ 及六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶的裸鼠成像(a)和昆明小鼠(b)成像结果。

该部分工作为稀土掺杂纳米晶的上转换发光跃迁选择性的调控提供了一种普适的方法，对于理解上转换能量传递过程与配位结构的关系具有重要意义。通过调控局域配位结构获得的红光发射的纳米颗粒，可作为一类优良的光学标记物，用于生物成像等领域。该研究成果发表在J. Am. Chem. Soc., 137, 6569–6576。

II-VI半导体纳米晶的异价掺杂及光、电学性能调控研究中取得重要突破

北京理工大学张加涛教授课题组、北京航空航天大学郝维昌教授课题组与中科院化学所、中科院物理所、北京科技大学、上海光源XAFS线站等多个课题组联合攻关，在半导体纳米晶的异价掺杂及光、电学性能调控研究上取得了重要突破。

半导体之所以能被广泛应用在今日的光电产品世界中，凭借的就是在其晶格中掺杂少量的杂质改变其电性，优化半导体纳米晶体的光、电、磁特性。半导体的掺杂研究为高效率发光器件、太阳能电池、自旋电子器件等新型光电子器件的制造奠定坚实的基础。由于纳米晶体积小，纳米晶体中杂质原子的非均匀分布对器件的工作性能和稳定性存在负面的影响。另外，由于纳米晶体生长速度快，使掺杂过程较难控制。目前的研究表明，半导体纳米晶中的存在三种不利于掺杂机制主要包括：“自清洁”效应（self-purification），无掺杂半导体纳米晶

荧光的“自淬灭”效应（self-quenching）和相反电荷类型的缺陷中心对掺入杂质的“自补偿”效应（self-compensation）。因此在II-VI族半导体纳米晶中实现具有稳定的掺杂能级，高效掺杂发光，以及n型（多数电子）与p型（多数空穴）导电类型的可控面临重大的挑战，是尚未有效解决的科学难题。

该联合小组紧紧围绕以上关键科学问题，开发了一种低温、高效的全新离子交换法，实现了异价金属离子（如 Ag^+ ， Cu^+ 等）在II-VI族半导体纳米晶（尺寸范围从量子点到微米片）中的深度、稳定的取代性掺杂，进而实现了高效、高纯度的掺杂发光。该种掺杂发光绝对量子产率达42%，具有较大的Stokes位移（0.7eV以上），掺杂发光能够稳定一年以上。利用 Ag^+ ， Cu^+ 的取代性掺杂，实现了CdS、CdSe等胶体量子点的p-型、n-型电子掺杂态的调控。为有效解决II-VI族半导体纳米晶中掺杂引起的“自清洁”效应，无掺杂纳米晶中的“自淬灭”效应和II-VI族半导体纳米晶中的“自补偿”效应提供了新的思路 and 材料体系。进一步的研究表明该方法具有普适性和很好的应用前景。该文章一经发表，受到意大利Milano-Bicocca大学纳米光子学课题组Sergio Brovelli教授的高度评价，认为：“此种可控的较大Stokes位移的掺杂纳米晶，在新型太阳能光伏窗户（Photovoltaic windows）方面具有很大的应用前景”。双方迅速进行合作，开展了此类掺杂纳米晶在光伏玻璃以及磁电荧光（Magnetoelectric PL）等方面的研究，已取得关键性研究进展，有望在新太阳能转换材料光伏窗户方面的应用取得大的突破（如图2所示）。美国Lawrence国家实验室的Jim Schuck研究员高度评价此研究成果，认为此类纳米晶与 $\text{Au}@\text{CdX}$ 核壳纳米晶结合，在Plasmon增强的荧光以及纳米激光器方面有很大的研究和应用价值，双方在此方面开展了切实合作。

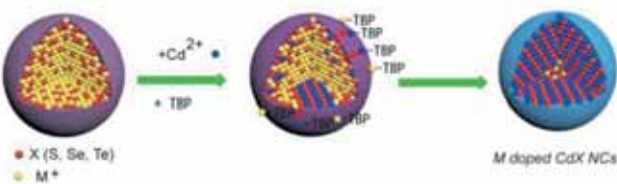


图2 全新的离子交换法实现M离子在II-VI半导体纳米晶中的掺杂

上海光源为该研究提供了重要的技术支撑，尤其是利用XANES和EXAFS表征精确地在原子周围环境的精度表征了掺杂原子的配位环境。课题组在BL14W1获取了Ag、Cu、Cd元素K边的X射线吸收谱精细解构（XAFS），高质量的实验数据证明了 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Cu}(\text{I})$ 离子在II-VI族半导体纳米晶中取代Cd的取代性掺杂，为通过此种新型离子交换法实现异价金属离子在半导体纳米晶中的取代性掺杂及普适性推广提供了重要的实验证据。该研究成果发表在Adv. Mater. 27, 2753–2761。

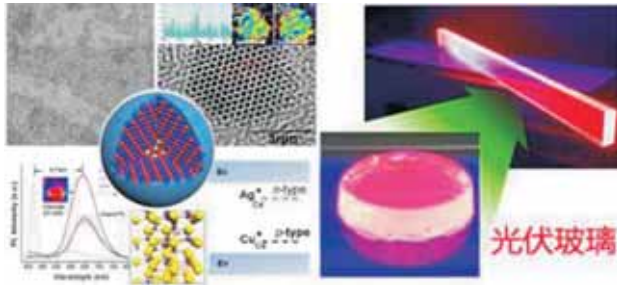


图3 II-VI半导体纳米晶的异价掺杂、掺杂发光、p/n导电类型调控及光伏玻璃应用

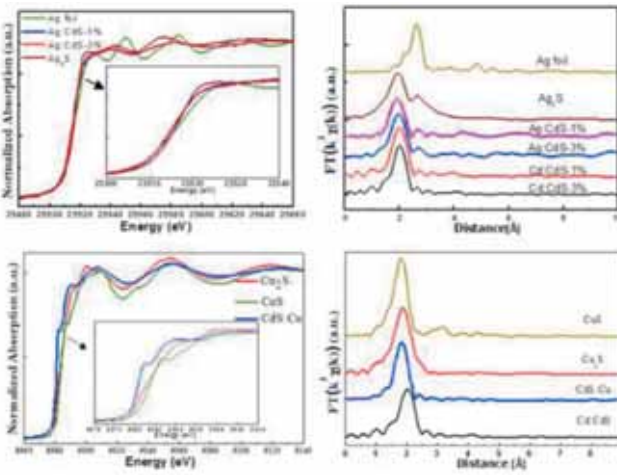


图4 掺杂原子 Cu(I),Ag(I)在CdS纳米晶中的XANES和EXAFS表征

新型多功能纳米载药体系研究进展

金纳米材料，由于其独特的化学和物理性质，在电子学、光学、催化和生物医学等领域具有广泛的应用前景。近年，包括金纳米棒、金纳米壳和金纳米笼在内的多种金纳米结构在生物医学领域引起了广泛的关注（Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 1756）。金纳米结构表面具有强的电磁场，能够作为表面增强拉曼基底对吸附于表面的拉曼分子有拉曼增强的作用，可以作为拉曼探针用于生物检测和成像（Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 9924）。此外，通过化学手段，可以将这些金纳米结构的吸收光谱从可见精确调控至近红外波段，并在近红外光照射下，有效将光能转化为热能，可作为光热剂应用于肿瘤治疗（Acc. Chem. Res. 2008, 41, 1842）。但是，由于大多数拉曼信号分子在水中溶解度很低，这必然导致修饰拉曼信号分子的金纳米颗粒在水中稳定性大大降低，同时，金纳米结构的载药性能较差，阻碍了其在医学诊疗等方面的应

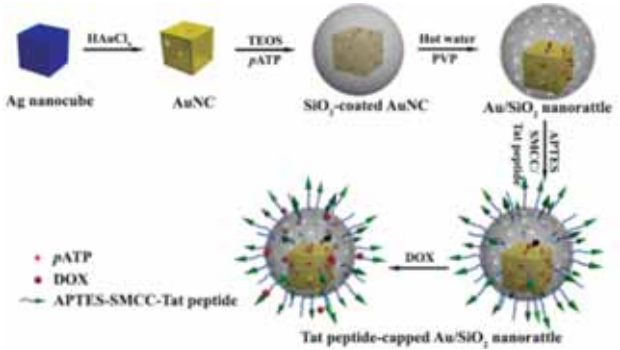


图5 穿膜肽修饰的中空 SiO_2 包空心Au纳米笼摇铃式纳米结构的制备流程图

同步辐射微束X射线荧光（micro-XRF）技术可原位无损分析细胞内各金属元素的分布特征，通常具有高效、准确、对样品预处理要求较低等特点，已经越来越多被应用在生物细胞成像领域。为了研究该载药体系的体外抗癌效果，在MCF-7细胞中的内吞过程，研究人员利用同步辐射微束X射线荧光（micro-XRF）技术对与载药体系孵育不同时间的MCF-7进行元素成像分析。由于细胞内含有丰富的Zn元素，可以利用Zn的成像图片反映细胞形态，随着孵育时间的延长，MCF-7细胞内的Au元素含量（对应纳米载药体系）增加，表明修饰了穿膜肽的 $\text{Au}@\text{SiO}_2$ 载药体系可以均匀内吞至MCF-7细胞内，并随逐渐增多。结果证明，该纳米载药体系可以进入癌细胞，并原位释放药物，对癌细胞进行杀伤。该研究成果发表在Small 11, 985-993。

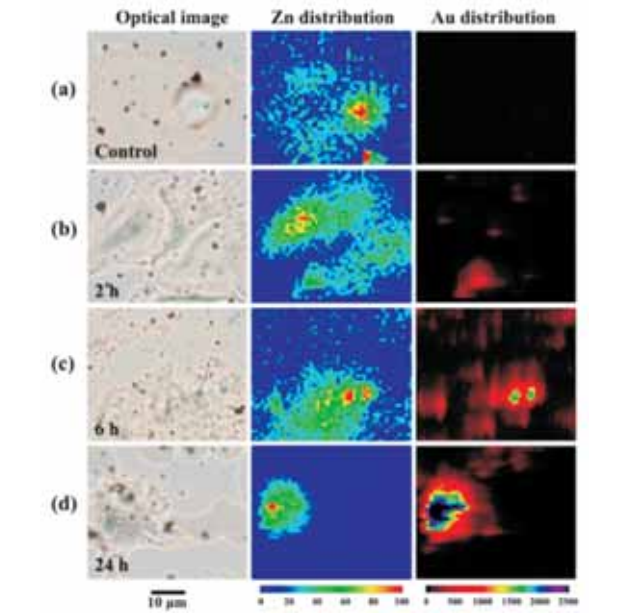
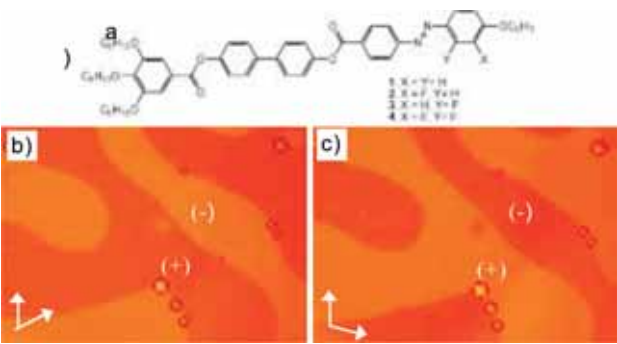


图6 利用微束X射线荧光技术对与载药纳米颗粒孵育不同时间的MCF-7细胞进行元素成像分析

基于光致异构化非手性分子的各向同性液体相的自发性镜面对称性破缺研究

手性一直是生命活动中非常重要的一部分，大量的生命活动都直接与手性相关，具有特定手性的分子具备生物活性而其对映体完全不具备的例子比比皆是。生命体中这类均匀手性的特性与镜面对称性破缺息息相关。150年前知名化学家巴斯德在研究过饱和酒石酸溶液晶化过程中发现了手性组合物的形成，从而开创了通过研究相变这一物理过程进而研究对称性破缺的思路。随着此后研究的进一步深入，科学家们对于对称性破缺过程当中手性的变化进行了分类，首先依据分子对映体之间相互转化能垒的大小，将分子分为永久手性，瞬时手性以及前手性这三种；其后，将永久手性分子的手性变化过程称为手性识别，而瞬时手性分子的相关过程则称为手性同步。

结晶过程中发现的对称性破缺现象，随着研究的不断深入，发现配合一些物理方法，例如搅拌[3]与磨削，可以实现热力学控制的去消旋化；但是对于手性流体，尤其是在稳定手性流体的研究方面进展缓慢，曾经认为手性识别与手性同步在流体中是根本无法实现的。尽管如此，Toxvaerd等于2000年通过分子动力学模拟预测了瞬时手性分子可以通过手性同步可以获得均匀手性。而这项研究成果，恰恰填补了这个领域在实验上的空白：针对最近发现的各向同性流体中的自发性镜面对称性破缺现象进行了系统性的研究，获得了手性相反、互不相溶的两种手性流体组合物，并在此基础上发现并解析了一个超晶格的四方相结构。

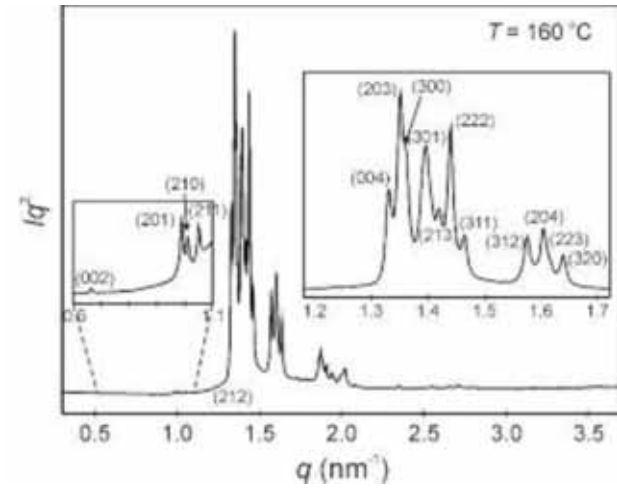


(a) 所研究非手性分子的基本结构; (b)和(c)两种互不相溶的手性流体结构图，明暗区域代表了相反的手性区域，箭头代表了起偏器的方向。

通过系统性地改变氟原子在基于偶氮苯基元的棒状分子(图a)上的位置和数量，研究人员发现，这种结构上的修饰不仅可以降低相转变温度，而且可以拓展液晶相的温度范围。更为重要的是，可以这类棒状分子在从晶态到液态的转变过程中，通过改变偏光显微镜起偏器的角度(大于或小于90°)，在流体中

可以观测到明暗不同两个区域，当将检偏器向相反方向改变相同角度时可以观测到明暗区域之间可以互换位置，因此可以证明在流体状态下形成了具有相反手性且互不相溶的组合物，说明这是由瞬时手性异构体的手性同步诱导而产生的自发性对称性破缺现象。

此外，在从晶态到液态的相转变过程中，研究人员还发现并解析了一个新的包含有大约2500个非手性分子组成的具有超大晶格的四方相结构。尽管之前有一些关于此类四方相结构的研究，但是因其实验精度不够，得到的结果不是十分可信[5]。借助于X射线小角散射光束线站（BL16B1）提供的高通量高分辨原位小角散射实验平台，刘峰课题组获得了分辨率非常高的实验数据，在此基础上使得课题组有可能首次解析了这样一个复杂结构，从而对此类四方相结构的进一步研究奠定了一个非常好的基础。研究人员通过利用紫外光对样品进行照射，可以诱导非手性分子中的偶氮苯基元产生顺、反异构体的变化，而且这一过程可以随着时间效应在一定条件下得以恢复，这个特性为未来的光响应材料设计和应用提供了一个新的研究思路 and 方向。



复杂四方相的小角X射线散射图

总而言之，这项研究进一步拓展了未来对于自发性的对称性破缺以及手性同步的研究范围，而且这种均匀手性分离的状况与生物体内代谢通道的建立也有相似之处，相应的研究对于许多基于手性的生命活动研究都可能起到帮助作用。另外，此前发现的手性流体大都处于亚稳态，并且其温度范围往往在210°C左右，尽管接近分子分解温度证明了手性流体的热力学稳定性，但是过于接近分解温度，无论对于研究还是实际应用都有相当的困难，研究人员的研究在这方面有一些改善。最后，在辐照条件下手性变化情况的研究揭示了这种材料在光控条件下应用于手性转换的潜力，其表现出的高转化率与恢复率都是相当重要的属性，具备进一步研究发展的潜力。该研究成果发表在Angew.Chem. Int.Ed. 55, 312-316。

三维表面增强拉曼散射热点构筑的固液界面效应

贵金属纳米颗粒具有独特的表面等离子体共振（SPR）特性、良好的单分散性、形状可控性、易于表面功能化等优点，已成为构建SERS活性超材料重要的纳米元件。在Z轴方向上拓展等离激元热点结构，可以同时提高三个维度上的热点的数量和使用效率。扩展三个维度上的热点结构已成为自下而上自组装和自上而下纳米制造技术制备表面增强拉曼散射（SERS）活性纳米结构共同追求的目标。近几年该领域的发展趋势也让我们认识到：传统的一维、二维的表面/界面纳米颗粒固定组装设计正在向三维、柔性、可逆调控的设计方向发展。

合肥智能机械研究所刘洪林课题组借助X射线小角散射光束线站（BL16B1）利用溶剂挥发的非平衡过程，发展了一种全新的“三维SERS热点矩阵”的概念，并进行了固/液界面等SERS检测平台的系列研究。纳米颗粒不需要聚合物或DNA等大分子修饰，将简单制备的溶胶置于硅片表面上，溶胶蒸发过程的特定时刻每两个相邻的颗粒之间都可以在三维空间产生热点。三维热点超结构完全不同于纳米颗粒完全干燥后的聚集状态，相比较而言，不仅提高SERS检测限至少两个数量级，而且具备待测分子进入纳米间隙的优势，即液体毛细力会同时浓缩纳米颗粒和预先置于溶胶中的待测分子，并最终诱导分子进入纳米间隙。三维热点矩阵克服了SERS检测不同基底和不同分析物的瓶颈，是提高SERS基底通用性的新思路。

三维SERS热点超结构充分利用了贵金属颗粒间的SPR耦合特性，制造强烈的局域电磁场，其产生的SERS增强因子比单个颗粒高出三个数量级以上。SERS热点结构沿Z轴方向拓展，极大地有利于溶液状态下待测分子的进入，而且必将产生更大的总活性表面积，吸附和检测到更多的分子。另外，一维或二维热点结构的SERS增强强烈依赖于激光精确聚焦。而SERS入射激光的共焦区域是个三维空间，三维热点结构可以充分利用此共焦区域内的三维热点结构，获得优化的拉曼增强，提高SERS基底的通用性。构建三维SERS热点结构已成为贵金属纳米颗粒催化、光学、传感等领域的研究热点。

但是，溶胶蒸发自组装是一个极度非平衡过程，原则上有序的超结构通常是局部的，一些缺陷结构不可避免。通常是利用改性分子钝化纳米颗粒溶胶，实现紧密堆积的纳米颗粒超结构。另外是结合“自上而下”纳米制造技术，制备各种空间形状的基板(如碳涂层铜网格或硅基花样表面)，这些基板可以有效控制溶胶蒸发自组装构筑的纳米颗粒超结构的位置、大小和形状。有望成为一种简单地构筑三维SERS热点结构的方法。三维超材料结构演化的研究依赖于可以对材料空间结构、孔洞及组装过程进行原位实时分析的表征手段。这对观察三维纳米颗粒超材料的整体结构、探索组装过程中结构演化规律、理解纳米颗粒间隙可控机理等方面至关重要。尽管有些方法，如动

态光散射或透射电镜等技术，可以研究纳米颗粒尺寸、组装体聚集程度、表面形貌等，但是这些技术要么对纳米颗粒间隙大小无能为力，要么只能观察纳米颗粒聚集体的最后状态，关键是无法准确探查内部的结构演化信息。SAXS技术通过研究样品在靠近X射线入射光束附近很小角度内的散射现象，可以区分亚微观结构和形态特征，可以表征微晶堆砌的颗粒、非晶体和液体、聚集体中的孔洞，给出粒子的尺寸和形状等确切的几何参数。因此，SAXS技术非常适用于非平衡状态下溶胶颗粒的动态组装过程研究。

针对三维SERS热点的复杂结构，课题组利用同步辐射SAXS技术深入揭示了贵金属纳米颗粒超材料中的结构特性。利用原位SAXS技术实现了蒸发液滴中贵金属纳米颗粒三维组装结构演化过程的实时观测，揭示了热点结构与SERS活性之间的关系。贵金属纳米颗粒聚集体具有稠密粒子体系特有的散射干涉特性，并研究了亲疏水界面上三维热点结构的组装规律。相比于亲水界面，氟硅烷修饰的疏水界面可以减少其与纳米粒子的相互作用，降低颗粒在表面的静电吸附，从而在溶胶蒸发末期提供更好的稳定环境，控制溶胶中纳米颗粒维持在较小范围内，在三维空间内产生更多的热点结构，极大地放大SERS信号。

三维热点矩阵为分子捕获提供了结构基础，即使是单个染料分子也可以产生强烈的SERS信号。借助于便携式拉曼光谱仪，三维热点矩阵可以克服SERS检测长期面临的局限，可以在各种基底上进行超灵敏检测，可以方便的检测各种各样不同性质的分子，包括氨基酸、硝基苯、农药残留、毒品等，进一步推动SERS技术成为一种实用的分析方法。然而，置于基板上的液滴溶胶包含纳米颗粒、溶剂、表面活性剂和各种离子等，是一个具有许多变量的复杂流体系统。而且溶剂蒸发过程中，毛细力、对流流动、表面界面相互作用等复杂的驱动力均可以影响纳米颗粒超结构的形成。目前我们实现的三维热点矩阵结构仍然是短暂的、瞬时的。如何控制三维热点的持续时间，增加其寿命仍然受到很多环境因素的影响，这也将是未来纳米颗粒三维超结构研究的一个重要的研究方向。该研究成果发表在Nanoscale 7(15), 6619-6626。

三、设施建设、运行与改造

装置运行与开放

上海光源用户均通过上海光源用户办公室提交课题申请。上海光源每年分两次组织专家对用户申请课题进行评审，上海光源国家科学中心（筹）负责落实机时分配计划，为用户开展研究工作提供机时和实验条件，并对用户课题执行过程及后续成果反馈进行动态跟踪。

2015年，上海光源计划运行 7000小时，实际运行 7248小时，其中向线站供光 5557.96 小时，用户供光期间开机率98.3 %，两次故障间平均间隔时间（MTBF）79.9小时，平均故障时间（MDT）1.38 小时。首批8条光束线站累计提供用户机时31166小时，执行用户课题1164个，涉及220家单位，实验人员达4503人次/年。主要运行指标均达到国际上同类中能光源的先进水平，圆满完成了2015年度的运行计划。

用户实验自助系统

2015年上海光源开发了用户实验自助系统，系统基于上海大科学中心统筹协调用户开放理念设计，将自助与课题管理系统实现数据交互，同时考虑与科学院共享平台兼容的可行性。系统一经运行，得到了用户的广泛认可，极大的提升了用户的体验。

设施发展

2015年上海光源以Top-Up（恒流注入）运行模式向用户供光，储存束流强稳定在250 mA。在保证用户供光的基础上，开展一系列加速器机器研究、光束线站方法学发展和In-house研究工作，提高光源性能和供光品质，并开放新实验方法，进一步提高上海光源开放效率。

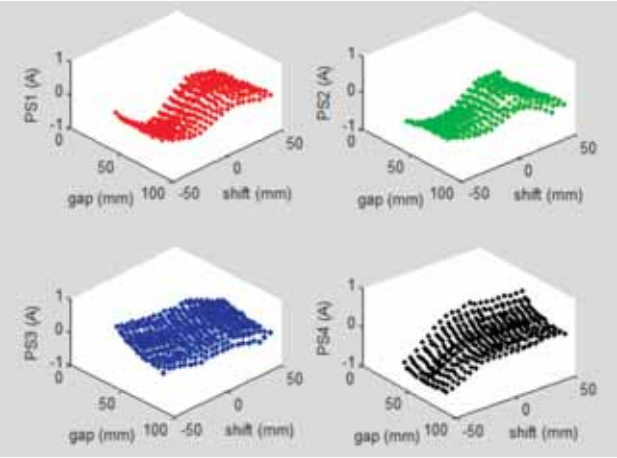
加速器机器研究

插入件调试

光源用户对光的稳定性有很高的要求，而用户实验过程中插入件的调节会对束流产生扰动，引起轨道变化、工作点漂移甚至注入效率的降低。插入件调试的目的就是通过前馈补偿的方法尽量保证加速器参数及轨道的稳定，为高品质供光提供保障。

截止2015年底上海光源完成了所有真空内波荡器的轨道前馈，轨道畸变在没有前馈的情况下峰值约为50微米。通过轨道

前馈，畸变控制到峰值5微米以下，RMS值2微米左右。同时完成了光束线BL08U椭圆极化波荡器（EPU100）的二维轨道前馈。



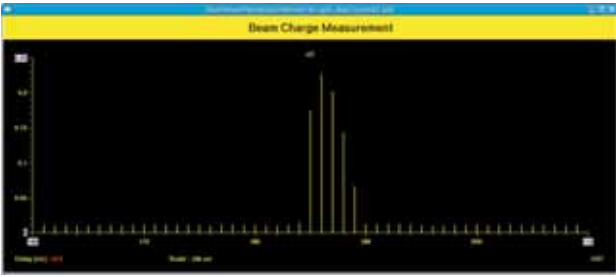
BL08U二维轨道前馈电流设置值

在调试光束线BL09U双椭圆极化波荡器（DEPU）的过程中发现DEPU在间隙调节过程中会引起工作点漂移和横向耦合度的变化。通过线性光学标定，改变插入件两端各5块四极铁的电流值，完成了工作点前馈补偿；通过改变两端各3块斜四极铁的电流值完成了耦合度的补偿。在EPU100工作的基础上简化了轨道前馈补偿的方案，通过限定DEPU的运动轨迹，完成了DEPU运动轨迹上的轨道前馈补偿，轨道畸变控制在RMS 5微米以内（没有轨道前馈时的轨道畸变峰值约为200微米）。

多脉冲注入

上海光源储存环原来采用单脉冲TOP-UP注入，注入时间的限制来自于射频电子枪阴极发射的电荷量和增强器的重复频率。TOP-UP补注1 mA需要15秒，流强从0 mA积累到250 mA大约需要半小时左右。为产生多个脉冲，采用简单和经济的方式，即阴极极脉冲电压通过使用反射线，将脉宽从3ns拉长到12ns。拉长的脉冲将从电子枪产生一个12 ns长的电子束团。之后长束团被送至500MHz的次谐波聚束器并在聚束器出口形成5至6个长度300ps的电子束团。

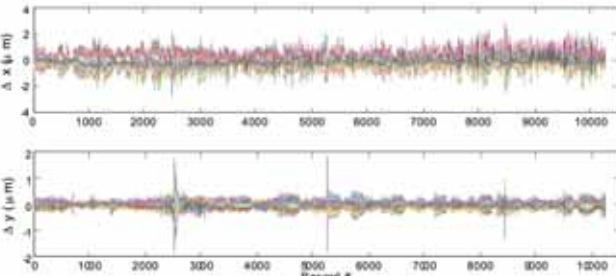
储存环改用多脉冲注入后，从0mA注入 250mA约节省20分钟的注入时间，以每年供光丢束80次计算，累积增加供光时间约26小时。同时改用多脉冲注入后，恒流运行时，每次注入扰动时间从原来的15s减小为4s。加速器物理系统通过优化传输效率和注入效率；改进TOP UP注入bucket选择方案，保证填充均匀度和轨道稳定性，实现了稳定的多脉冲注入模式。用户供光运行期间多脉冲注入效率高于90%，束团填充均匀性达到97%。束流轨道稳定性保持在亚微米量级。



直线加速器多脉冲束团串



多脉冲注入时的储存环填充模式（均匀性~3%）



多脉冲注入模式下的轨道稳定性

高频故障分析系统升级改造

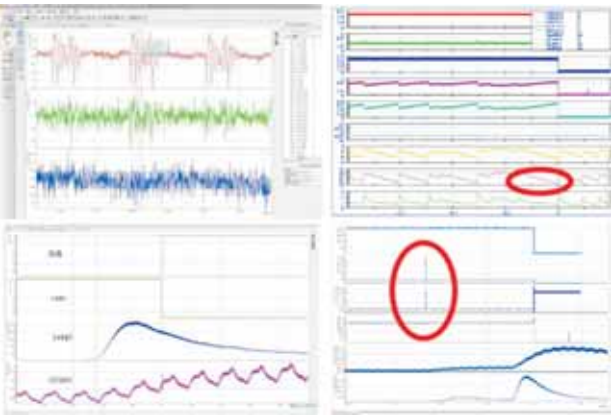
在同步辐射装置中，高频系统较容易发生故障，一套先进和全面的故障分析系统便于快速分析故障的起因，并明晰随之发生的现象。能够正确判断故障来源，有助于采用有针对性的措施解决问题并提高高频系统运行的稳定性。高频故障分析采用多个手段和工具来实现，主要包括高频联锁系统、epics archiver记录系统和高频快联锁故障分析系统等。上海光源主要针对原快联锁故障分析系统存在的局限性进行改进，包括信号采样率低（<200kS/s）、信号通道少（16通道，2台）、两台记录仪间同步麻烦、故障分析过程繁杂以及效率低等。另外，完善Archiever记录也是其中一项主要工作。

2015年，一套基于PXI和自制多通道I/Q解调器机箱的高频快联锁故障记录仪和基于PC的高频快联锁故障服务器搭建完成，并在储存环高频系统在线运行。



高频故障快联锁分析系统。左为机柜图片，右上为自制的IQ解调模块，右下为故障归档界面。

新的高频快联锁故障分析系统以大于10MSPS的采样率同步采集56个射频通道，以大于100kSPS的采样率同步采集48个中速信号通道。借助该系统，运行过程中观测到许多以往无法观测到的故障（图2）。比如2015年9月发生的二号阳极电源控制板卡问题（图2）。偶尔发生的阳极电源电压毫秒级跳变在故障分析系统中现形，避免了此种问题在器件彻底损坏前频繁发生。更高的采样率有助于观测到超导腔pick-up信号上微秒级的异常跳变，利于选择合适的腔压保障高频系统的稳定运行。



新的故障分析系统观测到的高频异常。

左上为2015年7月发现的3号低电平400K噪声，右上为2015年9月发现的2号阳极电源波动，左下为2015年9月观测到的1号FBT真空故障，右下为2015年10月发现的3号RBT真空保护前，腔压异常突变。

新的快联锁高频快故障分析系统还具有故障发生后立即发送故障图片到中控、故障归档和检索功能。并且系统具有可扩展性，可根据运行状态需求扩展记录的信号通道。在升级快联锁高频故障分析系统的同时，也完善了archiver记录，尽可能地将有价值的高频系统信号纳入archiver记录，同步各IOC时间。

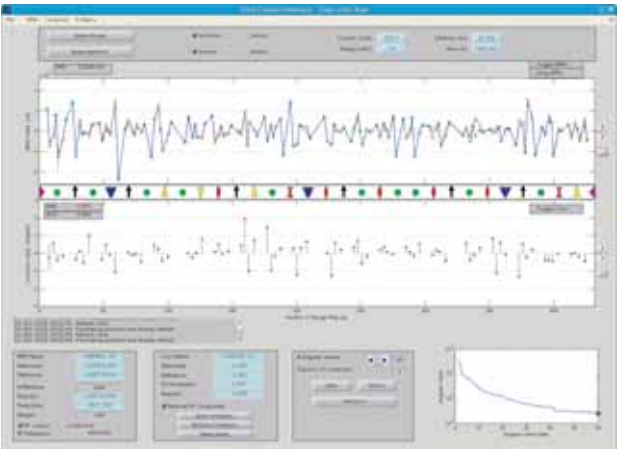
高频故障分析是高频系统运行稳定的重要保障，利用整套完善的高频故障分析系统，缩短了高频故障分析的时间，提高了高频系统的运行效率。

束流轨道重复性研究

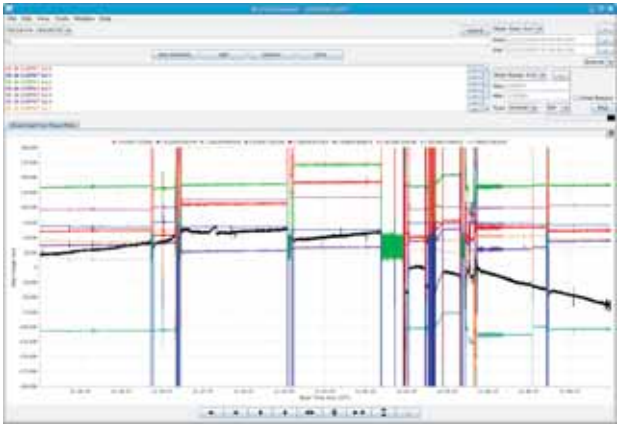
上海光源储存环使用快反馈和慢反馈两套系统进行束流轨道控制，全环参与轨道反馈系统的BPM轨道读数均方根值在每轮供光期间可以稳定在亚微米量级。然而由于运行条件变化及轨道校正程序等问题，在停机、开机前后、以及两轮供光运行之间，全环轨道差别较小的有几微米，较大则可能达到几十微米，一定程度上影响了供光质量和效率。提高光源点的轨道重复性成为光源运行中的一项重要工作。

2015年机器研究期间，对储存环轨道校正程序进行了升级和完善，并对运行操作做了调整。由于储存环只有80个静态校正铁，无法实现全环140个BPM的轨道重复，因此只考虑光源点两边的BPM以及色散函数较大的BPM，共约六十余个。轨道校正的目标不再是零值，而是某个预先存储的参考轨道。测试结果显示，该种方式可以将这些BPM的轨道重复性控制在几微米以内。如图显示了几个BPM读数随时间的变化情况，在左端时间段内存入了参考轨道，右端时间段内进行了轨道重复校正，BPM读数与参考轨道相差很小。而中段时间内未考虑轨道重复时，差别较大。

新的轨道校正程序已投入运行，目前轨道重复性可控制在五微米以内。光源点轨道重复性的提高很大程度上减小了调节光束线的工作量和难度，使光束线的优化设置得以长期维持。



储存环轨道校正（筛选BPM，并以参考轨道为目标进行轨道校正）。

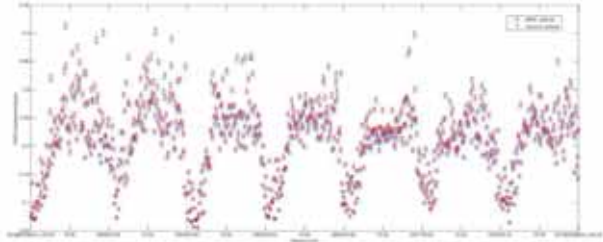


轨道重复性测试结果（黑线为未参与轨道慢反馈的BPM读数，其余为参与慢反馈和轨道重复度控制的BPM读数）。

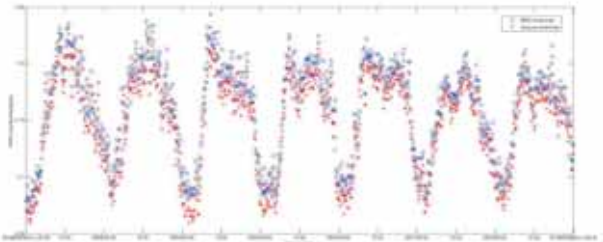
储存环机械稳定性监测与分析

上海光源从运行至今已观察到一系列可能与机械稳定性相关的现象，包括电子回旋频率的改变、闭轨的逐渐变化以及束流位置的波动和改变等。随着储存环插入件数量的增加以及地基振动状况改变（周边施工、交通状况的繁忙），这些新的变化都可能对束流运行产生了不同程度的影响，需要在机器运行期间开展机械稳定性监测。

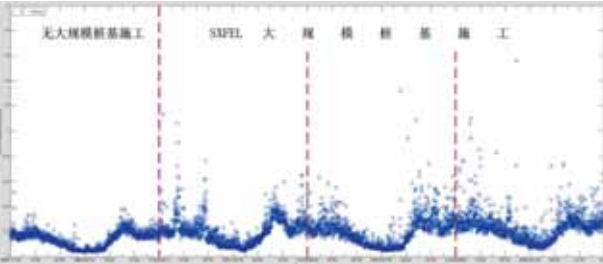
上海光源在储存环C14单元搭建机械稳定性长期在线监测系统，进行实时数据采集，监测地面、BPM支架、四极铁等的振动，即时反映机械稳定性状况，为束流轨道稳定性分析提供支持。利用该在线系统，得到该监测平台在整个1周内1-100Hz垂直和水平方向均方根位移值的变化情况如图所示。凌晨安静时段垂直和水平方向均方根位移值约100nm，嘈杂时段可升至200nm。2015年3月起，为了研究软X射线自由电子激光实验装置（SXFEL）土建施工对上海光源运行的影响，在上述储存环隧道内长期监测点的基础上，又在环实验大厅5-6号门靠近SXFEL土建工程施工的地板上设置长期监测点，分别监测垂直、东西、南北方向。结果表明：在SXFEL土建工程大规模桩基施工前后环大厅地板均方根位移在东西方向以及南北方向变化不大，但垂直方向受到施工影响较大，并得到了施工过程中环大厅地板的响应规律。相继对加速器运行中机械稳定性相关问题开展一系列分析与处理，如在储存环热负载测试装置振动测试中，分别对比了制冷机开启和停止不同工况下BPM支撑和地面的振动情况；分析了蛋白设施五线六站压缩机振动对储存环地基的影响；在空调机房和工艺冷却水机房开展了不同距离的振动特性监测等。



储存环C14单元地面和C14-7BPM支架连续1周垂直方向均方根位移



储存环C14单元地面和C14-7BPM支架连续1周水平方向均方根位移



SXFEL施工期间上海光源实验大厅地板垂直方向均方根位移值

储存环机械稳定性监测与分析工作不仅有助于满足上海光源用户不断增加的实验用光的稳定性要求，同时对于日后建设高稳定性的光束线站、以及其它高稳定性要求的工业和科学装置都具有重要的实用意义。

逐束团位置信号处理器样机

对于同步辐射光源，为用户提供高品质、高稳定性的同步光是其主要任务。目前束团串整体的平均轨道测量与反馈控制已经不是性能优化的主要技术瓶颈，而对尾场等因素引起的不稳定性进行定量研究，将是进一步提升光源性能需要关注的主要课题之一。具备逐束团位置测量能力的信号处理器，将是进行该项研究的必备工具。

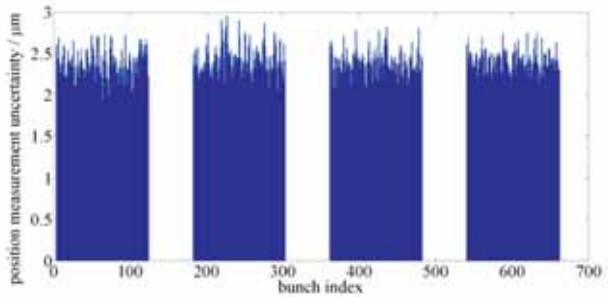
以加速器高频频率对束流信号进行采样，采样后得到的离散序列就是逐束团原始信号，后端处理器直接接收数据进行处理即可得到逐束团位置信息。束团脉冲信号的宽度为几十皮秒到百皮秒量级，要实现同步采样，除了需要在射频前端对束团脉冲信号进行展宽，还对数据采集板和采样时钟提出了很高的要求。上海光源通过数值仿真结合束流实验的方法，对射频

束流信号调理技术、高速采样时钟同步锁相技术以及逐束团束流位置信号处理算法等进行了深入研究。

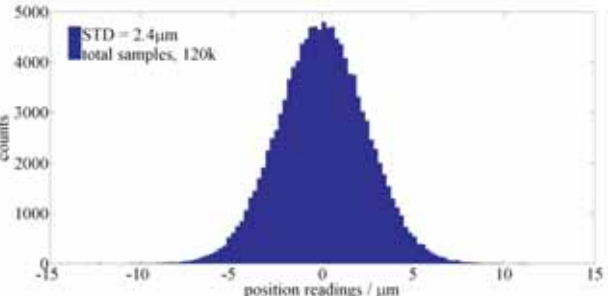
2015年完成了逐束团束流位置信号处理器原理样机的研制，包含四个输入通道，最高采样频率为500MS/s，以Altera公司Straix IV FPGA为处理核心。专用处理器可以进行逐束团位置、逐束团工作点等参数的测量，并在上海光源注入优化、束团强流不稳定性等问题的研究过程中进行了应用。经实验室测试和储存环束流测试，逐束团位置分辨率在10um之内，实现了预定目标。



逐束团位置测量专用处理器。



逐束团位置分辨率（沿束团分布）。



逐束团位置测量分辨率（所有束团统计）。

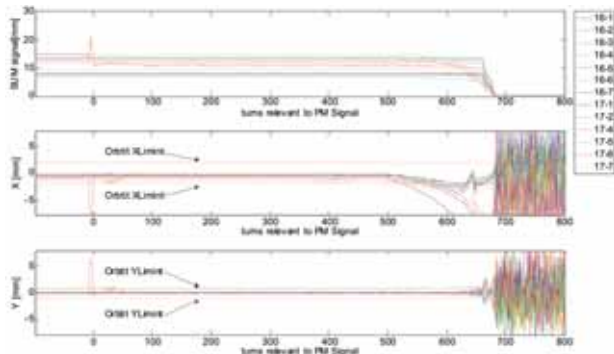
储存环束流轨道联锁系统升级改造

束流轨道联锁系统是加速器安全联锁系统的重要组成部分，主要功能是当束流轨道出现较大畸变时，产生联锁信号，给至高频系统进而拉掉束流，以避免同步辐射光直接照射到真空室壁，对加速器相关部件造成损害。上海光源储存环原有的束流轨道联锁系统无法对各BPM电子学的联锁输出信号进行记录，以确定其先后顺序；同时也无法锁存丢束前逐圈轨道数据，后续故障分析缺乏原始数据。针对这些问题，有必要对束流轨道联锁系统进行升级改造，使之成为加速器研究和故障分析的有力工具。

上海光源采用NI PXI 7813R FPGA板卡作为联锁信号处理模块，该模块具有160路数字输入输出，时钟可以达到40MHz，满足轨道联锁系统的需求。各BPM电子学的联锁输出信号通过光纤传至信号处理模块，首先进行或操作，实现基本的轨道联锁功能；然后通过延时（光纤长度不同）产生统一的时标，并对其进行甄别，提取最先给出联锁信号的BPM编号；数据锁存信号通过光纤返回各本地站，锁存丢束前逐圈轨道数据。升级后的储存环束流轨道联锁系统，能够与原有系统兼容，可以准确甄别联锁信号的先后顺序，同时触发所有BPM电子学锁存丢束前逐圈轨道数据。通过对锁存数据的分析，验证了测量结果的准确性，达到了设计要求，同时也观测到了储存环丢束过程中的逐圈轨道的变化情况。



升级后的束流轨道联锁系统

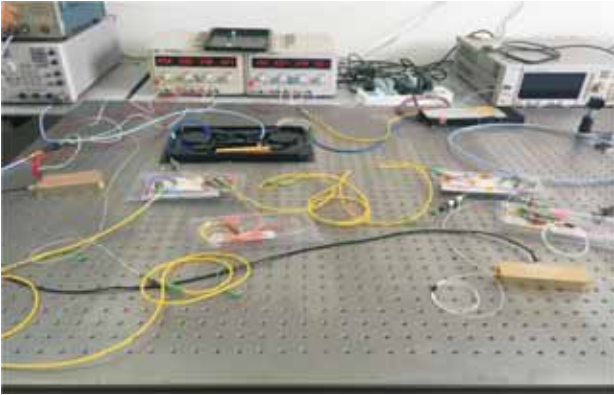


丢束时逐圈束流轨道

基于光纤网络亚皮秒定时系统

上海光源二期线站工程中包含有泵浦-探测光束线实验站，泵浦-探测实验大都需要高于皮秒的定时精度。目前，上海光源定时系统采用事件定时系统，定时晃动在皮秒量级，定时信号漂移为50ps/°C，无法满足泵浦-探测实验对定时系统的要求。因此，上海光源研究了一套能够达到亚皮秒精度的定时系统，其主要指标为高频信号输出的晃动小于10fs，长期相位漂移小于40fs。

亚皮秒定时的关键技术在于：RF信号的AM调制与解调、RF信号在光纤传输的相位变化与补偿以及外差迈克尔逊干涉仪测量相位变化的方法。我们利用电光效应，采用铌酸锂晶体相位调制器构成干涉型光纤模拟幅度调制器，实现RF信号在连续激光中的调制；利用色散补偿光纤，补偿色散效应引入的群延迟附加相移；经过光纤拉伸器和迈克尔逊干涉仪组成反馈系统可以稳定高频恢复信号的相位。



2015年完成了基于光纤网络亚皮秒定时系统设计，其指标达到国际先进水平，通过测试证明了整套系统的可行性。通过泵浦-探测实验要求的亚皮秒定时系统的研究，掌握和验证了其关键技术方案和设备。

光束线站方法学发展及In-house研究

扫描相干衍射成像(PCDI)技术研究

相干X射线衍射成像(CDI)方法是一种最新型的无透镜成像方法，具有纳米级别的高空间分辨能力，并具有进一步提高分辨率至原子尺度的潜力。该方法利用空间相干的单色X光平面或曲面波照射到非周期性样品上，并在样品下游对衍射强度进行精密采样，然后通过迭代重构算法获得衍射图的相位信息，及样品的真实空间结构。CDI技术克服了传统X射线显微镜分辨率受限于X射线聚焦元件的限制，其理论分辨率仅受到X射线波长及最大有效衍射角限制，因此有望达到原子量级，实现单分子成像。自从1999年首次在同步辐射装置上实现后，CDI近年来已逐步应用于材料学、生物学、物理学、微电子学、纳米催化、地质科学等诸多学科的研究中。

近年来新发展起来的扫描CDI方法又称为Ptychography CDI或PCDI，可以对垂直光路平面上的任意大小样品成像。该方法利用有限尺寸的入射光斑在二维方向上逐点扫描样品，记录每一个位置上产生的衍射花样；相邻扫描位置的照明区域有一定的重叠，重叠度一般在60%以上。只要满足过采样条件及远场衍射条件（或非涅尔衍射条件），就可通过重叠关联迭代算法获得样品整个扫描区域内的结构图像。PCDI于2004年首先提出，其后在X射线波段得到了实验验证，并获得快速发展和广泛关注。它克服了传统平面波CDI重构收敛慢、停滞、解不唯一的缺点，并大大放松了对样品尺寸的限制，显著降低了样品制备及定位的难度，还大大放松了对照明波前形状的要求及X射线相干性的要求。可以预见，扫描CDI将成为未来同步辐射光源的主流成像方法之一。

上海光源软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）近年来全力发展基于STXM的扫描CDI实验方法，成功建立了相干衍射成像（CDI）实验平台，首次在上海光源成功实现了扫描CDI方法，大幅提高了上海光源的空间分辨能力。2015年，我们基于扫描CDI技术，在上海光源STXM实验站实现了低剂量、高分辨的成像方法，空间分辨能力由30nm提升至8.5nm（图1-2），剂量降低至STXM技术的1/12（表1），综合性能居国际最好之列（美国ALS：5nm，1/2；加拿大CLS：10nm，1/3）。

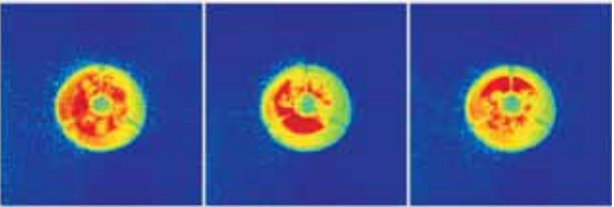
在2014年PCDI方法取得初步成功的基础上，2015年STXM线站研究人员继续深入开展了扫描CDI方法学的重建算法及实验技术研究，进一步完善扫描CDI的软件及硬件平台。硬件上实现了CCD曝光与压电扫描的联动控制，并实现了非周期性扫描路线；软件上实现了位置矫正算法及多相干模式波函数重建算法。基于这些进步，到2015年底时，上海光源STXM线站的CDI平台对材料样品及生物样品（弱散射样品的成像质量均显著提高，成像分辨率远高于STXM的30nm成像

分辨率。其中对材料样品的分辨率达到8.5nm，对弱散射样品（生物样品）的分辨率达到28nm，均达到了国际先进水平。

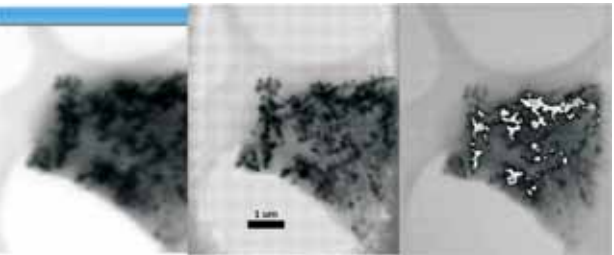
BL08U1-A所建立的扫描CDI方法，不仅分辨率远高于STXM及其他常规X射线成像方法，而且在曝光剂量及实验效率方面也显著优于常规STXM成像方法。比如在分辨率为常规STXM方法的3倍时（优于10nm），扫描CDI成像所需的曝光剂量仅为STXM的十二分之一，所需的数据获取时间仅为STXM的三分之一。因此所建立的新方法具有极大的优势和广阔的前景，尤其在生物细胞和辐射敏感材料的研究方面。与国外其它光源的同类线站相比，在分辨率/剂量的能效比方面达到了国际领先水平。

实验数据举例说明：

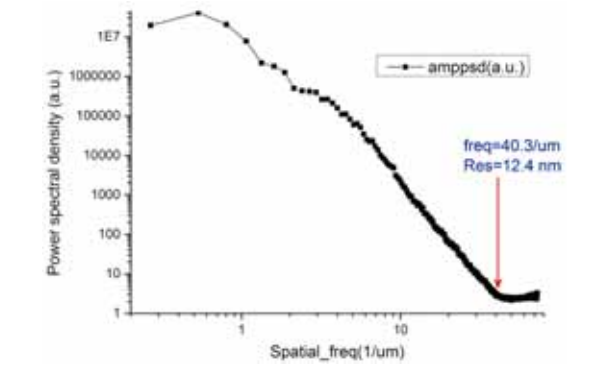
Pt-Co合金纳米颗粒（2015年3月16日实验）



合金纳米颗粒的三幅典型衍射花样。



(a) (b) (c)
PCDI重建结果及与STXM结果的对比。(a) STXM成像；(b) CDI重建振幅图像；(c) CDI重建相位图像。可以看到，CDI振幅图像远远好于STXM图像。



CDI重建图像的功率谱密度分析（PSD）。该分析可以得到CDI图像的分辨率为12.4 nm，远高于STXM的30nm分辨率。

未来这些方法学成果将逐步向上海光源的硬线成像线站扩展，全面提升上海光源的空间分辨能力。同时该技术将由二维向三维拓展，由单能量向多能量和谱学显微发展，由单一方法向组合型方法发展。同时也为上海软X射线自由电子激光用户装置的成像方法学提供初步的研究基础。

金属周期纳米阵列对表面增强拉曼散射信号增强的影响

当利用激光照射粗糙导体表面时，导体表面的自由电子就会受到入射光的激发，从而引起导体表面等离子体的振荡。入射光有一定的频率，同样导体表面等离子体振荡也有一定的频率，当二者的频率趋于相同时，就会产生等离子体共振现象，这时导体表面的电场效应就会增强，导体表面所吸附分子的拉曼信号强度也会随之变强。我们把这种拉曼散射增强的现象称为表面增强拉曼散射（Surface-enhanced Raman scattering, 简称SERS）效应。已发现能产生SERS效应的物质有Au、Ag等少数金属。

由于其极高的分子探测灵敏度，纳米金阵列作为SERS活性基底可用来探测极低浓度甚至是单分子浓度的结构，在生物医学，农业及环境等方面具有广泛的应用前景，主要用于恶性细胞（肿瘤细胞和癌变细胞）、水果残留农药和一些危险性炸药粉末的探测。但是，SERS对基底表面材料及结构有较强的依赖性，粗糙的Au或者Ag表面伴随的较强的局域表面等离子共振（LSPR）激发对表面拉曼信号的增强起决定性的作用，而其物理化学性质高度依赖金属纳米结构的尺寸大小及表面形貌。因此，如何通过控制衬底结构，在纳米尺度对其结构进行精细调控，获得高重复性、高灵敏度的SERS信号成为了近年来的研究热点引起了研究者的广泛关注。

常规物理化学方法制备的SERS基底存在着灵敏度弱、均匀性差的问题。为了解决信号探测均匀性的问题，上海科技大学陈刚课题组与上海光源BL08U1B线站密切合作，通过利用周期阵列调控金纳米等离子体结构的尺寸和形貌，建立了纳米金周期阵列与其表面等离子体共振的定量关系，优化了探针分子表面增强拉曼散射的探测。相关研究成果于近期发表于纳米科学权威期刊Nanoscale杂志（Nanoscale, 2015, 7, 15487-15494）。

软X射线干涉光刻（XIL）分支光束线站（BL08U1-B）是上海光源目前唯一一条致力于大面积周期结构微纳加工的线站，目前已可获得50nm的一维结构及70nm的二维结构。BL08U1B还配备了成套的后处理实验设备，可较好完成用户所需光刻图形的曝光及转移。基于BL08U1-B XIL线站及后处理实验室的附属设备，上海科技大学的陈刚课题组利用光刻技术成功制备了大面积的一致排列的周期结构；接下来利用电子

束蒸镀及去胶技术，获得了大面积周期排列的Au纳米阵列结构。通过调控金纳米阵列结构的尺寸和形貌，他们获得了精确结构和高度有序的纳米金阵列活性基底，系统地解析了尺寸和形貌对SERS信号的影响。首次制备了一种新型的SERS活性基底即杂化金纳米结构（有序结合无序的金纳米结构），极大的改善了探测分子的拉曼信号强度。经检测，得到如下结论：（1）在金属纳米颗粒大小一定时，随着内间距的减小，拉曼信号逐渐增强，在30nm处最强；（2）相比圆形状和正方形形状的金属纳米颗粒，三角状的金属纳米颗粒的活性基底对拉曼信号有显著的增强；（3）形状对混合纳米颗粒基底的拉曼信号没有太大影响，混合基底可以很大程度上改善拉曼信号的探测，这种混合基底的SERS信号强度是有序基底的4倍多，是无序基底的1.6倍。这种Au 纳米阵列基底的不同区域的信号误差小于15%，为大面积、高灵敏度、高重复性的SRES信号实时探测提供了一条简易可行的途径。同时，结合实验及精确的时域有限差分（FDTD）光学模拟，建立了纳米金的精细结构与其局域表面等离子体（LSPR）特性的定量关系。研究表明具有尖锐边角及更小间距的周期性纳米金等离子体阵列表现出更强的局域表面等离子体耦合，具有显著的表面拉曼增强效应（SERS），有望成为一种切实可用的高灵敏的SERS生物传感器。

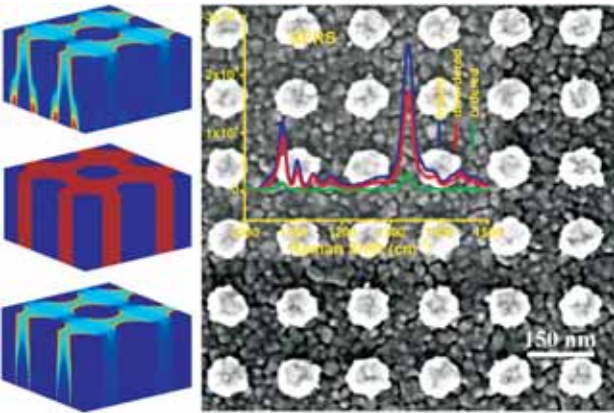


Figure 1. FDTD模拟计算空间电场的分布以及不同形貌纳米金阵列基底的SERS比较

级选光阑原位对准技术的发展及应用

大面积的周期纳米结构广泛的用于纳米磁学，纳米光学，纳米器件制造等领域。X射线干涉光刻（X-ray interference lithography, XIL）是近些年发展起来的一种微纳加工技术，可以开展几十甚至十几个纳米周期的纳米结构加工。上海光源XIL实验站利用多光栅作为掩膜进行曝光，掩膜光栅的±1级衍射光发生干涉并且干涉图形被光刻胶记录下来，与此同时，透

过光栅的零级衍射光在干涉图形四周也被记录下来，因此单次曝光得到的图形面积受到掩膜光栅面积的限制。单次曝光得到的图形面积不仅难以满足某些研究领域如光子晶体、纳米磁学等的需要，也阻碍了这些领域中从实验室测量到样品器件化的发展。为了突破这一限制，就要有效的遮挡掉曝光图形四周的零级衍射光。通过在掩膜光栅后增加级选光阑可以实现对零级衍射的遮挡。为了确保遮挡的精度同时提高实验的效率，上海光源XIL实验站发展了级选光阑原位对准技术。

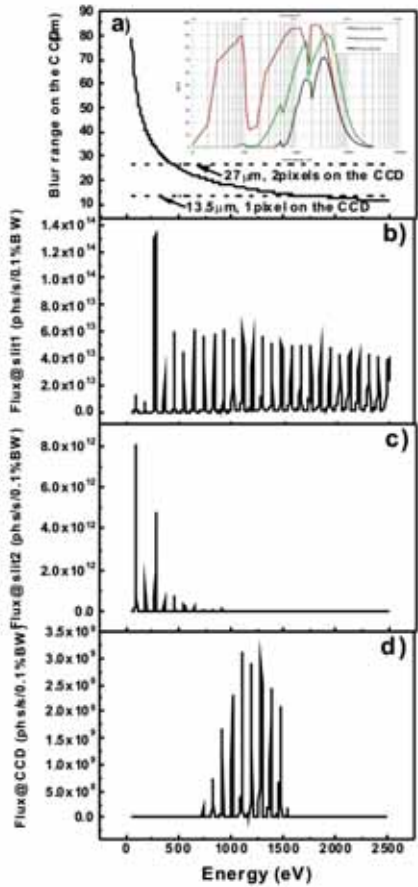
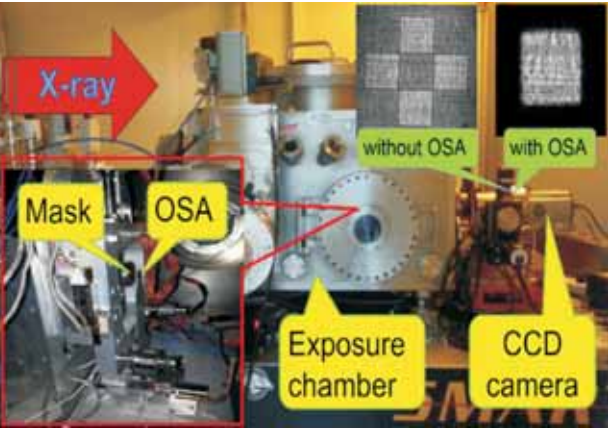


Figure 2. a) 不同能量的入射光在CCD探测器上形成的模糊区域，其中插图是CCD探测器在不同能量入射光下的量子效率曲线；b) 基波为92.5eV时波荡器的理论辐射光谱；c) 经过光束线后到达出射狭缝处的理论光谱；d) 经过滤波系统后到达CCD探测器上的理论光谱

级选光阑原位对准技术主要利用实验站末端的CCD探测器观察掩膜光栅与级选光阑的相对位置，通过调整级选光阑使其与掩膜光栅精确对准。而实现这一技术的前提条件就是可以在CCD探测器上观察到级选光阑清晰的像。众所周知，利用X射线成像会在CCD探测器上形成一个模糊区域，其大小可以用(λL)^{1/2}来估算，其中 λ 为入射光的波长，L为样品到CCD探测器的

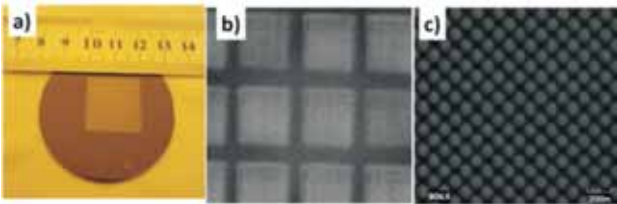
距离。为了得到清晰的像，就需要尽量缩短CCD探测器至被观察物体的距离或使用较短波长的入射光。根据XIL实验站的具体情况，CCD探测器放置于实验腔体末端，其距级选光阑的距离约为0.25m，此时若用92.5eV的光子成像，那么可以估算在CCD探测器上的模糊区域约为60 μ m，这远大于CCD探测器的像素尺寸13.5 μ m，难以得到清晰的像，因此该能量不适用于对级选光阑成像。根据CCD探测器的量子效率曲线（图中a插图中红线）可知，除92.5eV外,该探测器在1000eV及2500eV附近同样具有较高的量子效率。因此这两个能量的光子可以作为级选光阑原位对准光源的候选，结合XIL实验中对高次谐波抑制的要求，线站最终选择1000eV附近的光子作为级选光阑原位对准所采用的光源。通过计算由可知此时CCD探测器上的模糊区域约为16 μ m，接近探测器单个像素点的尺寸，可以满足实验需要。基于此我们精心设计了一套滤波系统，通过该滤波系统可以使得低能光子参与曝光的同时保留微量的高能光子用于级选光阑的原位对准，且它们之间并不相互影响。图中b为基波为92.5eV时波荡器的理论辐射光谱。经光束线的光学元件滤波后传输至出射狭缝处的理论光谱如图2c)所示。由图中c可知出射狭缝处主要为能量为92.5eV的低能光子，而高次谐波的含量极少。这主要用于XIL实验曝光。为了滤掉较低能量的光子以便CCD探测器上成像，我们在探测器前放置了一块厚度为10 μ m的铝箔。高能光子可以通过铝箔而大部分的低能光子被其滤掉，最终到达CCD探测器上的主要为所需的1000eV附近的光子，如图中d所示。这些微量的高能光子只占参与曝光的总光子数的约0.5‰，并不会对XIL曝光造成影响。



级选光阑原位对准装置示意图

利用精心选择的高能光子，可以在实验站末端的CCD探测器上观察到清晰的掩膜光栅与级选光阑的像。这就为实现级选光阑与掩膜光栅的高效精确对准打下了坚实的基础。为了确保对准精度，线站为级选光阑增加了一套在线调整装置。该装置由一台一维运动电机和一个二维纳米平移台组成。其中一维运

动电机可以沿光束方向运动，用于调整级选光阑与样品之间的距离；二维纳米平移台与掩膜光栅相平行，用于调整级选光阑与掩膜光栅之间的相互位置。利用这套装置可以原位调整级选光阑的空间位置，实现其与掩膜光栅的高效精确的对准，对准后掩膜光栅的零级衍射光完全被遮挡，不会在图形四周曝光。



增加级选光阑原位对准装置后的曝光结果：a) 曝光图形总面积达 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ；b) 曝光图形的拼接；c) 单次曝光得到的120nm周期二位点阵结构

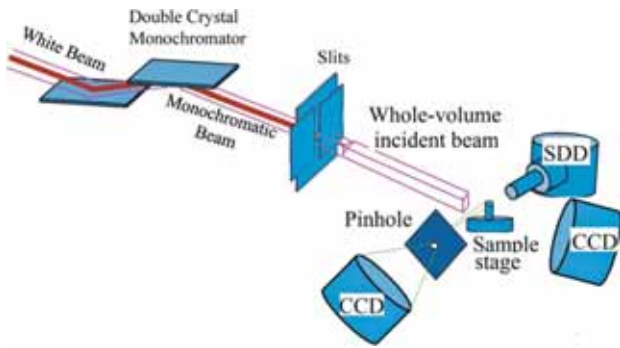
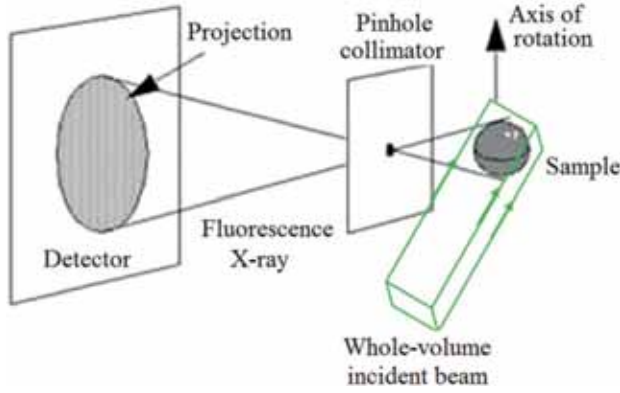
该装置已经在XIL实验站内搭建完成并调试完毕。实验结果显示，该装置达到预期效果，可以精确并高效的实现零级衍射的遮挡。所需曝光图形周围并没有零级衍射的曝光区域（如图4b所示），并且曝光区域内得到了理想的曝光图形（如图4c所示）。利用这一技术可以将单次曝光的图形逐一拼接，最终得到超大面积的纳米周期结构。

目前国际上只有上海光源XIL光束线站掌握该技术，已申请PCT国际专利一项（一种同步辐射X射线大面积干涉光刻系统，专利申请号：201510666500.3），并在相关杂志发表文章一篇（Development of broadband X-ray interference lithography large area exposure system. Rev Sci Instrum, 87, 2016. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4947067>）。该技术已向用户开放，相关的用户成果已经发表（Appl. Phys. Lett. 106, 241901, 2015）。

X射线全场荧光

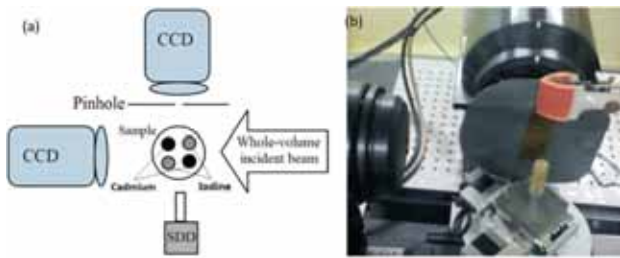
同步辐射X射线荧光扫描CT，能够无损定量的获得样品内部的元素成分及分布。在生物，医学材料等领域取得了众多成就。但是该方法扫描时间长，样品所受的辐射剂量高。不能满足要求低剂量的生物样品实验需求。基于大量用户的强烈需求，为了克服上述难题，课题组利用BL13W线站现有的平台基础，发展了同步辐射X射线全场荧光CT。

在13W线站搭建的X射线全场荧光CT的布局图。同步辐射白光首先通过单色器，产生单色光。之后用四刀狭缝控制光斑的大小。光斑最大为 $45 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ，适合全场X射线荧光CT成像。样品放置于高精度的样品台上，放置于铅孔后方的探测器用于采集荧光投影信号，放置于直通光上的探测器，用于采集



13w线站X射线全场荧光CT的具体实验装置图

测试样品的装置图以及实物拍摄图，其中铅孔的大小为500um，铅皮的厚度为2mm。样品管中有四个孔径为3mm圆柱，四个孔径对称分布。2个不相邻的孔中，分别放入相同浓度的碘（I）溶液以及镉（Cd）溶液，浓度为 $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ 。通过调整四刀狭缝，使得光斑的大小为 $15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ，到达样品前的光通量约为 $2.0 \times 10^{10} \text{ photons mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。在能量的选择方面，因为镉元素的K壳层激发能为26.71keV，碘元素的K壳层激发能为33.17keV。所以我们选择的能量是33.5keV及33.1keV，一个高于2者的激发能，一个介于二者之间，即33.1keV只能得到镉元素的荧光谱图，33.5keV能够得到2者的荧光谱图，目的是通过2种谱图做差，可以精确得到只

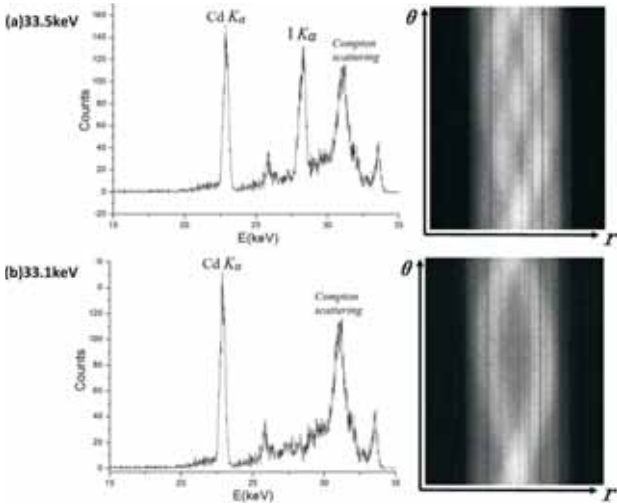


测试样品装置图以及实物拍摄图

有碘元素的荧光谱图。实验时，转台每隔1秒转到一次，既曝光时间为1秒。荧光数据通过铅孔被CCD采集。CCD的分辨率为 4008×2670 ，每个像素的大小为 $72 \mu\text{m} \times 72 \mu\text{m}$ 。同时，另一透射方向的CCD用于采集同轴透射CT数据。

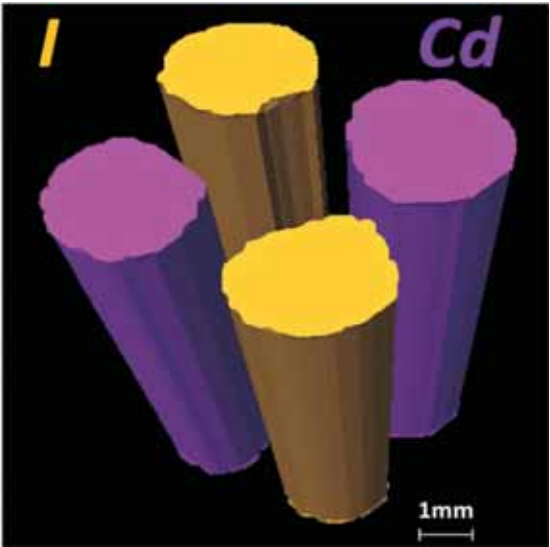
实验结果与讨论：

如下图，（a）、（b）分别为在33.5keV与33.1keV下得到的荧光谱图。33.1keV低于碘元素的K系，所以只有镉元素的荧光谱图。最后边的峰为康普顿散射峰。



在2种不同能量下荧光谱图

下图为实验所得到的数据，经过OSEM算法重构得到三维显示图。由图中可以看出，重构结果与实际样品一致，既代表基于13W线站发展的X射线全场荧光CT得到初步实现。



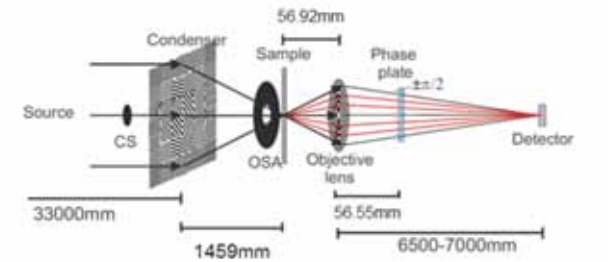
通过全场荧光CT得到镉及碘元素的三维分布图

X射线全场荧光CT，能够低剂量，快速得到样品内部元素的三维分布。能够满足用户更多的需求。毛细管，能够使同步辐射光聚焦，提高光通量密度。未来的发展，计划将毛细管应用到全场荧光CT系统中，将大大缩短曝光时间。使得实验时间缩短，对生物，材料等领域将有重大影响。

研究成果发表专业杂志Analyst, DOI: 10.1039/c4an02401j

全场X射线纳米成像

为满足用户日益增长的纳米成像实验的需求，X射线成像组基于上海光源X射线成像线站(BI3W)设计了一套视场 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 、空间分辨率为100nm的硬X射线全场纳米成像设备。系统的工作能区为8-12keV，并针对10keV优化。成像线站全场纳米成像系统总体布局如图1，主要包括：(1) Condenser（含beamstop）：采用PSI设计的波前整形器（Beam Shaper）作为聚焦元件，最外环宽度为70nm，利用它可将入射X射线会聚到样品点形成 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的聚焦光斑。(2) 成像物镜：采用直径100um、最外环宽度70nm的波带片作为物镜实现100nm空间分辨。(3) 相移点阵：实现Zernike相衬成像。(4) 成像CCD：采用基于光学耦合的Hamamatsu的数字CMOS Flash 4.0相机作为探测器，有效像素尺寸为 $6.5 \mu\text{m} \times 6.5 \mu\text{m}$ 。



基于该装置已完成对分辨率星条靶的测试，测试结果成像视场为 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ，单个像素的有限尺寸为 $62.5 \text{ nm} \times 62.5 \text{ nm}$ ，



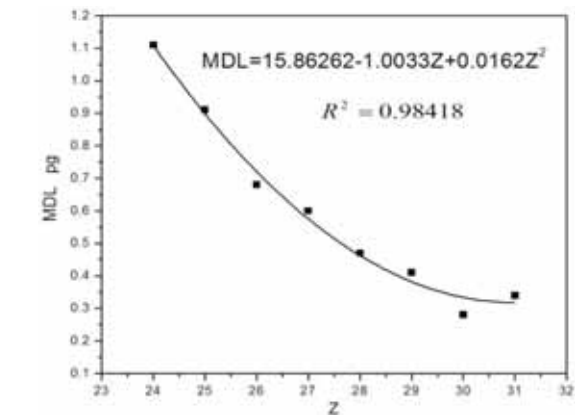
BL13W全场纳米成像实验装置布局

全反射X射线荧光定量分析方法

近年来，由于环境污染日益加重，尤其是宝贵的水资源的污染，对人类的生存与身体健康构成了极大的危害，因此一项合适的检测、评价水质量的分析手段显得尤为重要。目前，全反射X射线荧光分析技术（TXRF）是一种测定附着在表面上的薄层液体残留物中微量元素含量的有效方法，由于此方法的信噪比高，检测限小，对样品无损伤，定量分析简单，探测灵敏度高，可同时检测多种元素等优点，已经广泛的应用到检测水样品中主要污染微量元素种类与元素含量等领域中。

在利用荧光进行元素含量分析的实验过程中，通常可用内标法进行定量分析，即添加一种单一的标准元素到待测水样品中，通过测定已知浓度的内标元素的荧光信号强度与待测元素的荧光信号强度的关系来间接求得待测元素的浓度。上海光源BL14W1光束线站是一个基于多极扭摆器（Wiggler）光源的通用、高性能X射线吸收光谱实验装置，由于同步辐射光的高通量、高亮度、高准直、宽能谱等优点，利用同步辐射光源代替常规的X光机，TXRF分析技术能够得到进一步的发展。因此，在上海光源BL14W1线站搭建了掠入射装置，并开展了同步辐射TXRF定量测定水中微量元素含量方法的研究，目的在于发展一套TXRF测量水的标准化流程。

同步辐射TXRF测水实验包含了以下大致四个步骤：基底材料的清洗与表面修饰、样品的制备、样品的全反射荧光测量、荧光谱的解谱与结果分析。在实验中，基底材料选择的是硅片与石英玻璃片，目的是用来观察不同的基底材料对于荧光实验是否有影响，待测样品是由标准水样品稀释而成的，另外添加元素Ga作为内标元素，以便进行定量分析。基底材料经过清洗后再由硅烷偶联剂处理可以实现基底表面疏水性，使得制得的样斑大小满足实验所需，之后用移液枪移取10微升的待测水样制备平行样品3-5个，在一定的X射线入射光激发能量下进行全反射荧光测量并同时采集荧光谱数据。在荧光测量实验中，还需要采集空白样以用来扣除背底影响。利用Pymca程序解谱可

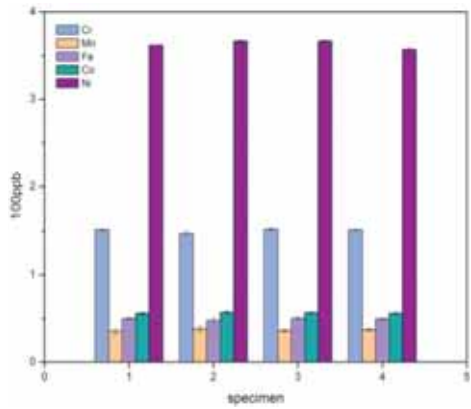


利用同步辐射TXRF得到的元素最低检测限（实验值和拟合值）与其原子序数的关系曲线，积分时间1000s

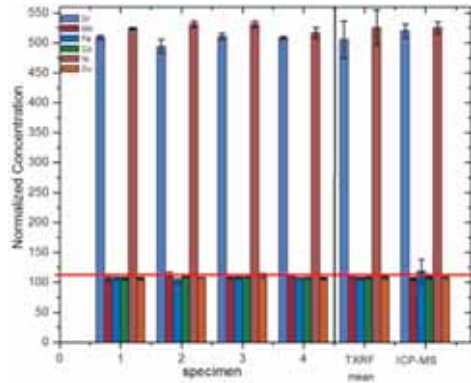
以得到各元素（包括内标元素Ga）的净峰面积值，利用定量公式 $C_i = C_{IS} * N_i * S_{IS} / (N_{IS} * S_i)$ 可以推导出微量元素的含量，其中CIS是内标元素Ga的浓度，N是元素的净峰面积值，S是元素的灵敏度因子。

利用这种方法，也可以得到BL14W1线站TXRF实验装置的最小检测限，对于低原子序数的元素，检测限比实验室X光机低2-3个量级，极大的提高了利用TXRF方法进行水样品中极低浓度元素定量分析的实验能力。

利用测量的元素相对灵敏度因子，经过定量公式计算能够得到在荧光定量测量误差范围内各个元素含量的测量值（下图）。将TXRF测量结果与ICP-MS等其他的微量元素定量分析方法的测试结果相对比，在允许的偏差范围内TXRF与ICP-MS测量结果是一致的。这些研究结果表明上海光源BL14W1线站的TXRF实验装置有能力开展极低浓度水样品（ppb量级）的研究工作，为环境水样中痕量元素含量的定量测定提供一种有力工具，从而为水资源的保护和治理提供科学上的依据。



Cr、Mn、Fe、Co、Ni相对于Ga的净荧光强度比值

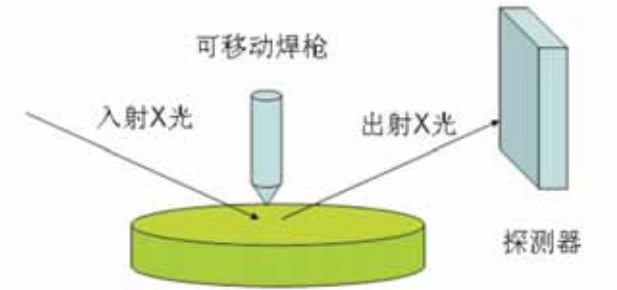


Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等6种元素的TXRF浓度测量值（基底材料是纯硅片）

本项工作发表于Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 375 (2016) 49–55.

同步辐射原位实验装置：

衍射光束线站（BL14B1）搭建了原位氩弧焊装置，该装置主要由焊枪和电源系统、焊枪位移系统、热成像仪、探测器、焊接保护装置和控制系统组成。电焊机电流范围（1-200A），电焊机电压范围（9-14V），焊接移动速度（0.1-3mm/s），最大样品尺寸(长宽高100mm×50mm×10mm)。



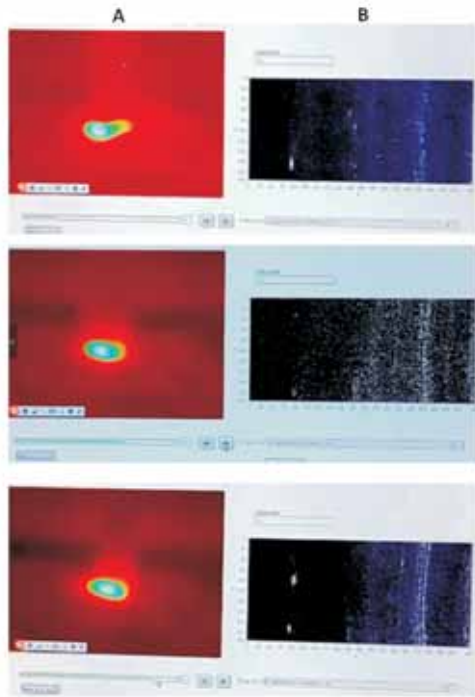
焊接装置采用米勒公司的Maxstar 200 TIG焊机，焊枪特别设计为长度8cm，采用特别的防飞溅设计；焊枪位移系统主要由驱动器、控制器、电动水平移动平台以及安装在其上的手动垂直移动调节轮构成，焊枪与样品表面的距离由手动轮调节；运动平台采用Newport MFA系列小型直线平台，行程25mm，精度可以达到3微米，焊机位移系统可以设置行程初始点、行程终止点。热成像仪是采用Flir公司的A615，成像像素为800×480，使用温度为室温到2000度，热像仪可以在实验中监控并记录样品表面区域的温度变化；探测器采用Pilatus 100k，像素487 x 195，读出时间2.3ms，动态范围20bit，可以满足0.1s的时间分辨要求。

焊接系统安装在BL14B1衍射光束线站衍射仪上。所有的控制和软件都基于一台工控机，通过两个RJ45接口分别连接Flir A615热像仪和Pilatus 100K服务器，通过RS232连接运行控制部分，通过逻辑电路启动\停止焊枪焊接及相应数据采集过程。



焊接系统安装图及操作界面

该实验装置可获得焊接过程中，焊接区域不同位置的温度分布以及各区域相应的衍射图谱。进而获得焊接中心区，热影响区以及扩散区的晶格常数演变，微结构以及相变等信息。如图所示，A列为由上到下为热像仪采集到焊枪启动-运动-停止、由样品一端运动到另一端的过程中，焊点处的温度及相应图像；B列为相应时间点，Pilatus 100K采集到的样品衍射图谱，由衍射图谱可以清楚的看到金属样品由融化-再结晶的过程。因此，通过本装置可以解决焊接过程中材料温度相关的微结构、相的演化以及晶粒长大机理等相关问题。

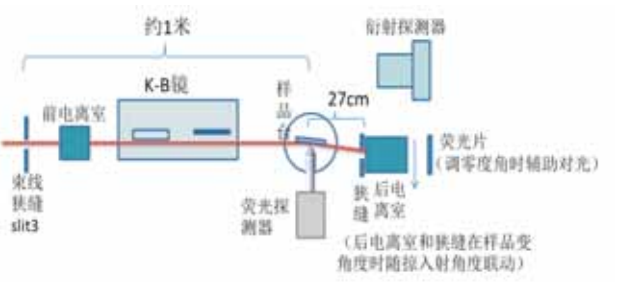


A列为热像仪采集到焊点处的图像；B列为相应位置样品的衍射谱

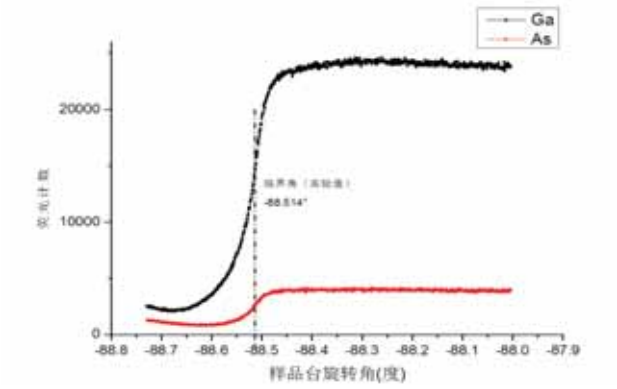
全反射X射线荧光方法调节与测试

X射线荧光（X-ray Fluorescence, XRF）技术是一种无损、快速，且可多元素同时探测的分析方法。但由于X射线在样品中具有较强的穿透力，常规的XRF痕量分析，得到的是X射线穿透厚度的平均信息，并且容易产生较大的散射本底，大大限制了分析的灵敏度和准确度。全反射X射线荧光（Total Reflection X-ray Fluorescence, TXRF）是X射线在全反射角范围内入射样品的X射线荧光分析方法。全反射光束与入射光束发生相干现象，在样品载体表面和近表层分别产生驻波和倏逝波。总体而言，TXRF相对于常规的XRF分析有如下的优势：（1）在全反射条件下，由于干涉效应，样品受激产生更多的

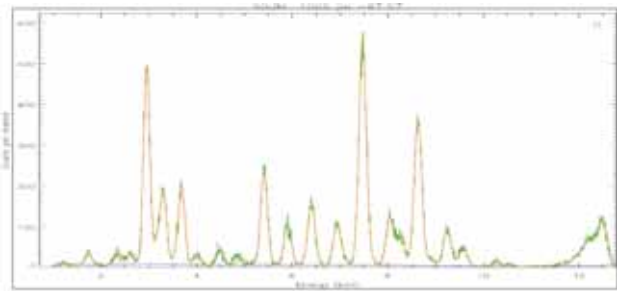
X射线荧光；（2）入射X射线穿透深度仅有几个纳米，散射本底小，且基体效应不明显，定量分析简单；（3）探测器可以尽可能的靠近样品，接收角大，探测效率高。此外，在全反射临界角附近时，X射线的穿透深度随入射角的变化极其敏感。通过控制X射线的掠入射角度就能控制其在样品中的穿透深度，进而可以研究表面杂质，薄膜的近表层以及吸附在表面上的分子。正是由于TXRF技术既能够进行痕量元素分析（其元素最低探测限优于常规XRF几个数量级），又能对表面及薄膜的近表层进行无损的高分辨深度分析，是一种很有竞争力的分析技术。



BL15U的全反射X射线荧光装置调节的关键技术是样品台零度角以及样品台旋转中心的精确定位。调节样品台旋转中心保证样品旋转后光斑在其位置保持不变，结合后电离室狭缝和荧光片辅助对光调节样品台的零度角。利用了GaAs晶片来测试装置的零度角。结果表明，手动调节的零度位置和实验值仅相差0.007°。我们利用滴定在硅片上的10ppm量级的多元素标样来测试全反射X射线荧光的探测限。实验时未使用KB镜，Slit3狭缝大小为2-μm×300-μm，全反射荧光实验时样品表面的光斑大小约为1.4 mm×0.3 mm。图3是标样的能谱。图中可见能谱的散射本底很低，氩峰的信号均较弱、康普顿峰信号也不高。根据计算，该实验条件下，多元素标样的探测限可达1ppb量级（如表1所示）



随掠入射角度变化的GaAs荧光曲线

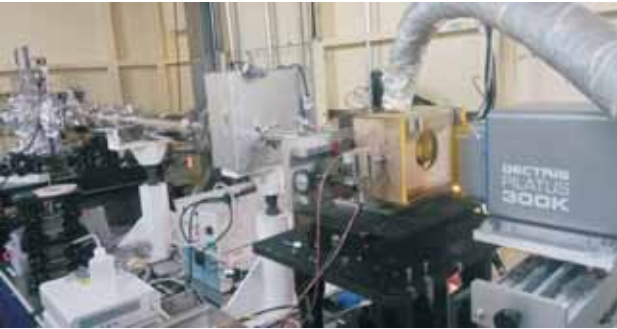


硅片上10ppb量级多元素标样的能谱（绿色：实验能谱，红色：拟合能谱）各元素探测限表

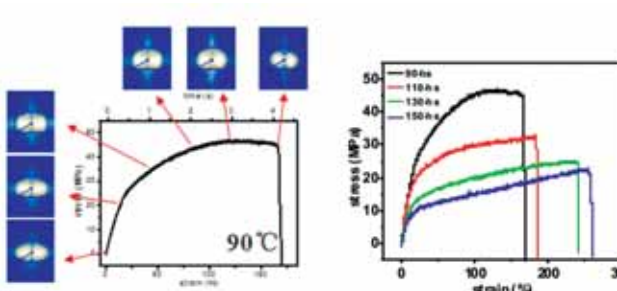
该装置的全反射及近全反射方法适用的样品：1.薄膜（单层、多层）等；2.在表面平整光滑载体上的超痕量样品。BL15U的全反射X射线荧光的超痕量元素探测限可达到1ppb，比常规荧光实验探测限好3个数量级。该装置也可用于掠入射条件下的XANES分析，如用于薄膜表面、近表面中不同深度元素的价态分析。若薄膜样品实验需要，我们还可以利用SPEC程序，实现后电离室联动测量，同时采集样品随掠入射角变化的X射线荧光信号和反射光信号。另外，还可根据需要，在荧光探测器前端加上用于共聚焦实验的毛细平行聚焦管，以减小样品表面上的实际探测区域，达到微区扫描的目的。

SAXS/WAXS (Mythen) 联用

基于上海光源小角散射站（BL16B1）初步发展时间分辨SAXS/WAXS方法，大幅提高时间分辨散射测试能力，为上海光源用户提供微聚焦毫秒量级时间分辨SAXS/WAXS 探测能力。使用用户提供的Pilatus-300K探测器先期验证了50毫秒时间分辨实验方案，为高速拉伸、高速降温条件下聚烯烃加工成型过程与性能关系等方面的在线研究提供有力支撑。后续将使用新购置的Pilatus-200k探测器进行在线测试，时间分辨可进一步提高至10毫秒以内。目前，广角样品架和切换平台都已经完成设计，加工完成后将实现SAXS/WAXS联用的微聚焦快速探测。



时间分辨在线散射实验调试图



实验数据（拉伸曲线和小角数据对应图）

微细小晶体研究方法

在生物大分子晶体学光束线站BL17U1已实现了基于晶体样品捕获环的亮度分析来确定捕获环的位置，进而进一步确定常规大小晶体位置的方法，这种方法对于晶体边缘较清晰的情况，是一种比较可靠的方法。然而，对于微小晶体样品的定位，比如利用脂立方相所得到的晶体，常常不是十分有效，晶体定位的成功率较低。

目前，国际上采用基于紫外光激发产生的荧光用于分辨微小的晶体，这种方法可提高微小晶体样品的定位与识别能力。然而，采用紫外光激发产生的荧光最常见的问题是晶体与非晶体之间的对比度不够，对于脂立方相所获得的晶体采用紫外光激发产生的荧光来区分晶体是一种非常不可靠的方法。采用双-质子激发产生的荧光可增强晶体与非晶体之间的对比度，但仍然不能有效的区分一些杂质蛋白的影响。最近也出现了基于二次谐波显微系统（SONIC）方法来搜索微小晶体的方法，虽然这种方法大大减少了光学散射的影响，有利于观察微小的晶体，但这种方法更适合于有手性的药物晶体，并且需要购买价格很高的二次谐波显微镜系统。

基于网格化Raster扫描来定位微小晶体是国际上研究微小晶体定位的主要方法。生物大分子光束线站BL17U1实现了利用微束X-射线来进行微小晶体样品的微细Raster 扫描方法，对于微细小晶体的研究有重要的意义。这种方法利用微细光斑大小的X-射线做为探测的探针来搜索晶体，并实时的分析晶体的衍射点质量，最后达到对微细小晶体的定位。

利用on-axis-view inline 摄像机以及高精度collimator相结合来实现微细Raster扫描的方法，可以显著提高了微细小晶体的定位精度。

On-axis-view inline 摄像机实现了完全与光路平行的视场，可以更加准确的反应微小晶体在光路上的位置，通过collimator实现了不同的光斑大小的光，最后光束通过collimator之后，实现了微细光斑，利用微细光斑在不同的方向对晶体捕获环区域内进行网格化的扫描。

通过Loop的预对中，移动Loop到达视场的中心位置;在Loop上建立默认大小的虚拟网格扫描区间，相对移动Sample_X,Sample_Y,Sample_Z马达，让光束刚好穿过不同的网格序列，在每一虚拟网格扫描区间，采集数据，并且实时计算相应的衍射点数，然后实时的显示在每一不同的网格中，最终确定微细小晶体的位置。图2是微细raster 扫描相应的数据采集界面。结果表明通过微细Raster 扫描可以显著提高微细小晶体的定位精度。



利用微细Raster 扫描来定位微细小晶体

往复式线切割对单晶硅表面粗糙度的影响

单晶硅不仅在半导体、光电子、光伏产业等领域已经得到广泛而成熟的应用，而且作为理想的X射线色散元件的原材料，在同步辐射领域也有广泛使用。作为同步辐射主要的分光元件，晶体对晶格的完整性、晶体表面的粗糙度与平面度、晶体的几何尺寸都有严格要求，但单晶硅硬度高、塑性差、易脆以及易产生微裂纹等，决定了其机械加工性能差，从而对单晶硅的各个加工工艺提出了特殊的要求。

在硅单晶色散元件的加工中，形状加工是关键工艺之一。鉴于外圆、内圆、高速走丝电火花线切割和游离与固着线切割等工艺广泛应用于半导体晶圆的生产中的优缺点，固着金刚石颗粒线切割工艺用于加工硅单晶色散元件将是比较好的选择。为了克服单晶硅机械加工性能差的缺点，研究表明可以在临界切削深度下用微小的材料去除力切割单晶硅，以实现单晶硅从脆性破坏区向塑性变形区的转变，要求在金刚石线的金刚石颗粒小于2 0 μm、切速比不大于1 0 - 6 的实验条件下切割单晶硅。

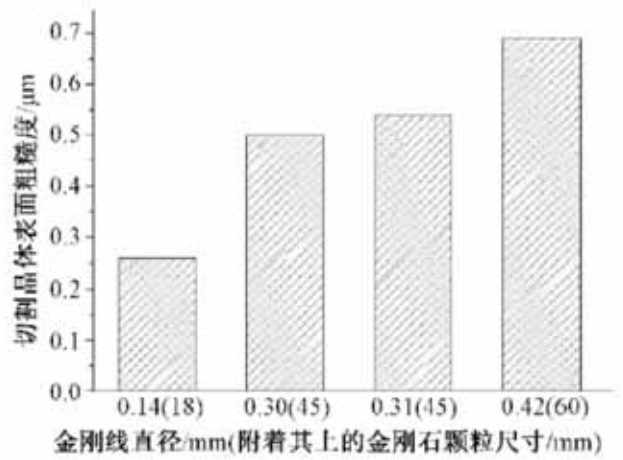
实验使用往复式线切割机床（CHSX5630），沿顺时针方向金刚石线速度从零开始加速到5 m/s 后保持一段时间后减速到零，然后沿逆时针方向速度从零加速到5 m/s 后保持一段时间，最后速度减到零的往复运动。金刚石线运动过程中，其张力是靠张紧轮调节，通常控制在30-50N范围内。采

用细分式步进电机控制工作台移动速度，根据实验条件选择不同移动速度实现不同切速比，工作台移动的最大速度值为5cm/min。样品旋转台（水平、竖直方向分别有360°旋转台和竖直方向20°弧摆，调整精度20′）固定在工作台上、水平气泡仪（测量精度0.05mm/m）、千分表（0.05mm/m）和电子式自准直仪（ELCOMAT3000）用于晶体调姿。定向仪（Rigaku2991F2）用于晶体精确定向。上海光源BL08U线站电子束曝光机（CABL9000C）、扫描电子显微镜（LEO1530VP）、多模式扫描探针显微镜（MicroNanoD5A）、表面粗糙度仪（SJ-210）等辅助检测仪器分别用于拍摄金刚石线形貌、晶体形貌及测量晶体表面粗糙度。

金刚线颗粒尺寸对晶体表面粗糙度的影响

金刚石颗粒尺寸直接影响切割的晶体的表面粗糙度。描述了四种不同直径的金刚线（不同金刚线表面电镀不同尺寸金刚石颗粒）在相同条件下切

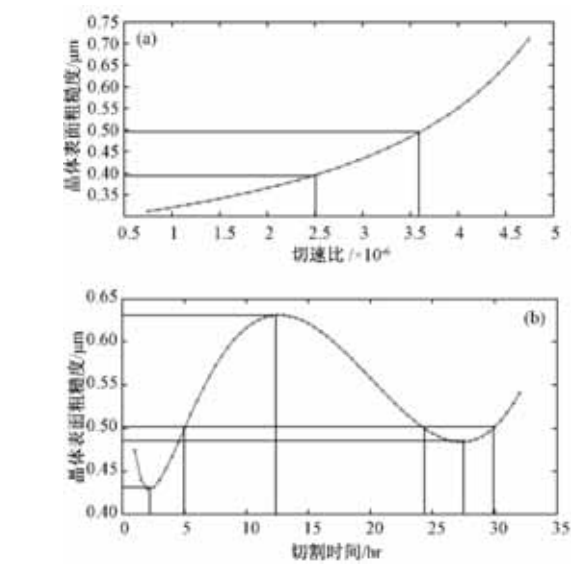
割硅（111）面得到的晶体表面粗糙度直方图。从图中可知晶体表面粗糙度值随着金刚石颗粒尺寸变大而增大。



晶面粗糙度与金刚丝直径关系图

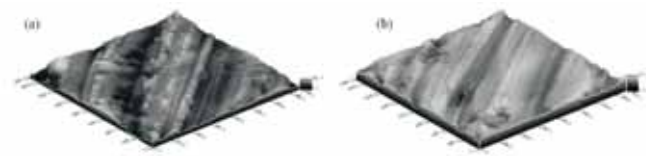
切速比对晶体表面粗糙度的影响

用直径0.14mm金刚线在不同切速比条件下切割单晶硅（111）面得到的晶面粗糙度值，并结合实验数据拟合的曲线。从曲线走势知道：切速比对晶体表面粗糙度的影响遵循一定规律。当切速比小于 2.5×10^{-6} 时曲线的斜率较小、曲线变化缓慢，晶体表面粗糙度与切速比接近线性关系；切速比在 2.5×10^{-6} 到 3.7×10^{-6} 区间变化时，晶体表面粗糙度随切速比增加有较快增大；当切速比大于 3.7×10^{-6} 时晶体表面粗糙度随切速比增大呈指数规律变化。



（a）晶面粗糙度与切速比的关系图；（b）晶面粗糙度与切割时间的关系图

结合晶体形貌观察（拍摄区域为 $15 \times 15 \mu m^2$ ），能够清晰看到表面凹凸不平与沟槽。（a）的切速比大于（b），（a）中晶体表有明显凹凸的不均匀沟槽，而（b）的晶体表面相对比较平滑，明显好于（a），但二者都有金刚线留下的较长沟槽刻痕。根据数据分析，产生沟槽的原因在于金刚线是弹性体，随机振动会导致附着在金刚线上的金刚石颗粒在晶体表面产生随机划痕，较深的划痕可能是在脆性模式下切割的结果。从曲线和形貌上得出切速比越小，切割的晶体表面质量越好；但是，如果在切速比非常小的条件下加工晶体，不仅切割的晶体表面形貌的改善效果不是太明显，而且影响加工效率。



晶体形貌AFM图

金刚线磨损时间对晶体表面粗糙度的影响

实验发现用新的金刚线切割晶体，表面粗糙度比较大，金刚线累积切割2小时后切割的晶体表面粗糙度最理想，而后切割的晶体表面粗糙度随累积切割时间的增加逐渐增大，累积切割时间在13小时时晶体表面粗糙度最不理想。

往复切割次数对晶体表面粗糙度的影响

从表1数据中可以看出，从数据中知道随着往复切割次数增加晶体形貌质量有所改善，但往复切割次数增加3次以后粗糙度值改变就不再明显。

晶体表面粗糙度与往复切割次数

Table 1 Relationship between crystal surface roughness and reciprocating cutting times		
Serial number	Reciprocating cutting times	Crystal surface roughness/ μm
1	0	0.732
2	1	0.540
3	2	0.516
4	3	0.469

通过上文理论与实验数据分析可知：控制线切割的工艺参数能够实现硬脆性材料单晶硅的塑性域加工。金刚石颗粒尺寸和磨损程度、分布均匀性以及往复切割对晶体表面粗糙度影响明显。金刚石颗粒越小、分布越均匀的金刚线切割的晶体表面质量越好；晶体表面粗糙度与切速比成正比，切速比在 10^{-6} 范围内

对晶体形貌影响比较明显，但切速比小于 10^{-7} 后对晶体形貌影响不是太大，切速比过小又会影响到加工效率；往复切割的次数能够有效改善晶体表面质量，但往复切割的次数超过3次以上对晶体表面质量没有太大改变。在线切割过程中获得更好的晶体形貌将对分光晶体的后续腐蚀、研磨与抛光工序有很大帮助。

新线站建设

1) 蛋白质科学研究（上海）五线六站

2015年7月28日，国家蛋白质科学研究（上海）设施通过国家验收。其中，蛋白质晶体结构分析系统与蛋白质动态分析系统共“五线六站”依托上海光源建设。

2) “超高分辨宽能段光电子实验系统”（梦之线）

2015年6月23日，“超高分辨宽能段光电子实验系统”项目通过验收，验收委员会认为该项目“全面达到、部分超过了验收指标”，项目具有“科学目标的起点高、设备的技术指标高，科学产出的水平高”的特点。

3) SiPME2项目弯铁光束线顺利调试出光

基于上海光源建造用于开展能源环境材料和相关新型复杂材料的研究平台，上海光源主要承担软X射线弯铁光束线（BL02B）的设计和建设任务。软X射线弯铁线严格按照任务节点完成束线建设任务，于2016年1月23日11时27分顺利出光。该束线顺利调试出光为下一步束线优化、实验站安装调试奠定了坚实基础。



样品点YAG晶体处聚焦光斑

四、科技动态与亮点

学术交流

第七届运行年会

2015年8月11日至13日，上海光源第七届运行年会在上海崇明顺利召开。来自上海光源各部门及中科院上海应用物理所内相关职能部门，中科院高能物理所、中科院近代物理所、中国科技大学、中科院上海生科院等相关单位的近150位代表参加了会议。

大会由上海光源国家科学中心（筹）副主任殷立新主持，上海应用物理所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂致开幕词。赵振堂肯定了运行开放7年来各系统取得的成绩与付出，同时强调要继续提高现有水平，从性能和指标上树立更高目标、实现自我超越，为国家科技进步不断作出新的贡献。随后，加速器射频物理技术部副主任兼运行组组长张文志作了“SSRF加速器运行状况与性能提高”报告；材料与能源科学研究部副主任边风刚作了“SSRF光束线站运行及维护”报告；上海光源国家科学中心（筹）副主任何建华作了“SSRF光束线站用户开放情况”报告，中科院高能物理所、中科院兰州近物所、中国科技大学、中科院上海生科院的代表分别作了“BEPC-II年度运行情况”、“中国散裂中子源工程进展”、“兰州重离子冷却储存环HIRFL-CSR运行情况”、“合肥光源年度调试与运行情况”和“蛋白质设施五线六站用户情况小结”报告，交流了我国各大装置这一年来承担的任务以及整体的建设、运行与开放情况，总结了出现过的问题并对解决方案进行了经验分享。

本届运行年会分3个小组进行讨论，在分组报告会上，上海光源的加速器物理、运行、直线、高频、束测、电子学、控制、加速器工艺、辐射装置运行防护、辐射监测、真空、机械准直、磁铁、低温、电源、注入引出、公用设施、技术安全、



SDUV-FEL运行、首批7+1条光束线运行及用户开放、前端真空、束线机械、束线控制、束线电子学与探测器、束线光学、束线工艺等系统的代表报告了一年来本系统的运行维护中得到的经验及问题，并对解决方案进行了热烈的讨论。

闭幕式上，殷立新对运行年会进行了大会总结，他鼓励各个系统在新一轮的运行工作中，要以性能提高、主要问题分析处理与预防性维护、新设备安装调试以及在线运行、In-house研究等作为工作重点，继续深入研究，进一步加强运行的日常管理，对存在的不足加以完善，使上海光源成为可靠性与稳定性并存的用户装置。本届上海光源运行年会在热烈的气氛中圆满结束。

上海光源第五届用户学术年会

2015年8月17日至18日，“上海光源第五届用户学术年会”在山东大学威海国际学术中心召开，会议由上海光源国家科学中心（筹）/中科院上海应用物理研究所主办、山东大学协办，来自全国87家单位共287位专家和代表参加了此次会议。

上海光源国家科学中心（筹）首席科学家徐洪杰研究员致开幕词，山东大学副校长韩圣浩教授、中科院上海应用物理研究所纪委书记李燕研究员分别代表山东大学、上海应用物理所发表了热情洋溢的讲话并预祝会议圆满成功。中科院前沿局局长许瑞明研究员对上海光源的后续发展提出了殷切希望，对上海光源取得的成果表示祝贺。本次会议共安排13个用户邀请报告、4个装置报告、1个用户设施报告、57个分组报告、36个重点课题答辩报告以及21份海报，涵盖了上海光源已运行8条光束线站具有代表性的学科领域。

装置交流是历年用户年会惯例，围绕各装置运行开放、升级改造和后续建设展开，分别由何建华研究员、董宇辉研究员、朱俊发教授代表上海光源、北京同步、合肥光源对装置运行情况做介绍，并对装置的科研成果及未来发展进行了总结和展望；上海光源邵仁忠研究员报告了“上海光源二期工程进展”，详细介绍了上海光源二期工程的最新进展。另外来自国家蛋白质科学中心(上海)张荣光研究员介绍了5线6站运行开放情况。

大会邀请报告是会议的亮点所在，会议邀请相关领域优秀科学家和大家分享、交流重要研究成果。本届用户会按照研究领域分为生命科学、生物医学和材料科学，材料科学1，材料科学2以及地球与环境科学四个分会场，分组报告精彩纷呈，展现了用户一年来取得的丰硕成果。会上讨论气氛浓厚，与会专家和代表对上海光源的运行开放工作给予了充分肯定，用户相互之间、用户和线站科技人员之间也进行了深入的交流讨

论，并提出了线站升级、课题申请、实验技术发展等方面的意见和建议。

会议安排了墙报展示环节，代表们对同步辐射技术在生命科学、医学、材料科学、环境科学、物理、化学等众多学科中的作用和应用前景进行了交流和探讨，对同步辐射的应用范围也有了更深入的了解。

会议期间还进行了用户重点课题评审，重点课题经过初评-函评-会评环节，此次共有36位用户做了重点课题答辩报告，评审专家组认真听取报告后进行了投票表决，遴选出了2015年度重点课题。



微束白光衍射数据解析软件讲习班

2015年12月17日至18日，由中国科学院上海应用物理研究所主办的“微束白光衍射数据解析软件讲习班”在上海光源成功举办。讲习班邀请了美国ALS光源Nobumichi Tamura博士和浙江大学蒋建忠教授等专家作专题报告，并由Nobumichi Tamura博士向来自全国各地高校及研究所的70多位学员进行了关于微束白光衍射数据解析软件XMAS (X-ray Microdiffraction Analysis Software) 的教学。

Nobumichi Tamura博士首先讲解了微束白光劳厄衍射的基本原理以及应用领域，之后介绍了美国ALS光源微束白光劳厄衍射线站的运行情况。浙江大学蒋建忠教授报告介绍了能散XRD在金属玻璃研究领域中的具体应用。最后上海光源高兴宇研究员和杨铁莹博士报告了上海光源二期微束白光劳厄衍射线



站的设计情况及当前进展。

在XMAS软件具体教学阶段，Nobumichi Tamura博士向参会人员普及了微束白光劳厄衍射技术的知识和初步的数据处理方法，学员普遍认为获益匪浅。这次培训班的成功举办，为上海光源线站工程微束白光衍射线站的潜在用户进行了初期培训，并为该线站建成后的成果产出打下了良好的基础。

本次讲习班得到了上海市科委同步辐射应用与材料基因组科学基础研究项目以及中国科学院上海应用物理研究所人事教育处的支持。

五、科技队伍与人才培养

人才培养与引进

2015年度，不断完善上海光源科技领军人才引进机制，协调与争取院内外多方力量支持，凝聚吸引科技领军人才，从国外科研机构和重点实验室有针对性地引进高层次科研人才，并派出技术骨干参加国际会议和去国外实验室学习先进同步辐射技术。

针对上海光源后续建设任务和相关学科建设对人员岗位能力的要求，开展“同步辐射应用专题讲习班”等培训,持续加强继续教育工作。

人才队伍建设

通过“上海光源青年科学家前沿论坛”、“座谈会”等多种形式，优化环境、抢建平台，营造利于青年人成长、成才的氛围，让青年人感受到上海光源的期望，结合各自学科特点和科技任务要求，开展实效、多样的工作，激发攻坚克难、追求卓越的勇气与干劲，形成竞相发展、齐心协力的生动局面。

拓展研究生教育和管理工作新模式，实施“联合培养研究生计划”，形成一套所系联合办学新模式，渗透本科教育，促使更多的优秀学生投身核科学与技术领域高水平科学研究和创新研究，接待与组织了来自牛津大学、清华大学、北京大学、西北大学、中国科学技术大学、武汉大学、上海交通大学、上海科技大学等国内外多所高校学生。



继续教育工作

结合上海光源学科建设和重大科技任务推进实施情况，设计专业知识培训课程，课程内容设置注重与岗位工作实际需要密切结合，强调专业性和实用性，使接受培训者掌握相关理论、技术、方法及信息等，提高业务水平和创新能力，以适应岗位和人个职业发展需要。

调研、凝练共性培训需求，开设专项技能和通用知识的培训课程，聘请所内外有关专家讲授“深入使用OFFICE软件之EXCEL高级应用”、“专利挖掘技巧及申请实务”、“跨文化沟通能力及外事管理实务”、“如何在繁杂的信息中寻找创新点——利用SCI、EI快速锁定科技前沿信息”等课程。加强上岗培训，向新进人员介绍所重大科技进展情况、平台概况，同时组织新上岗导师学习熟悉并掌握研究生教育中的导师角色定位，研究生招生、培养、学位授予等各环节中导师的职责等内容。

继续完善“培训之窗”、“职业能力评定”、“在线学习平台”、“年度培训计划”等专栏内容，及时补充与业务相关的职业能力考评要求和相关培训课件，便于职工及时掌握相关信息，进行碎片化学习，提高培训效率。



六、合作与交流

技术合作与交流

2015年，为进一步加大国际合作交流、与国外先进同步辐射能力接轨，上海光源积极派出研究人员出访国外知名光源、参加同步辐射相关国际会议，以借鉴学习同行经验，交流技术引进资源，更好地推动上海光源后续能力建设；通过引智计划的支持，邀请全球范围内国际同步辐射领域的知名专家访问上海光源，专家带来了加速器和光束线实验站最新的设计理念和宝贵的建设及运行经验，为上海光源二期工程建设提供了经验及技术支持，促进了上海光源后续建设的进一步发展和技术水平的提升，对于培养从事同步辐射研究的年轻科研人員具有深远的意义。

1. 与澳大利亚CSIRO国际合作项目“基于同步辐射显微CT的肿瘤血管三维结构定量分析”的支持下，建立了肿瘤血管三维结构定量分析方法，并开发了相关软件，该方法已正式对上海光源成像线站的用户开发。具体成果如下:（1）实现三维血管类图像定量信息的提取；（2）提出了“准确保留几何信息的骨架提取算法”，实现了保持提取的骨架不改变血管的拓扑结构，精确保持血管长度信息，有效减少血管骨架的噪声；（3）显著提高血管骨架提取的运算时间，通过并行化运算使得计算时间缩短了一个数量级。

2. 根据巴西Sirius直线加速器工程项目状况对设备测试与集成计划做调整：电子枪段整机集成并做束流调试；加速器设备验收后在上海应用物理所按总体设计做整机预安装，系统联调通过后真空状态储存。2015年主要设备全部到货，开始设备测试验收，并组织集成安装，12月，电子枪段安装完成，开始束流调试。

3. 与上海交通大学签署深化合作框架协议，双方决定在原有合作的基础上，进一步加深合作与交流，继续加强在大科学装置建设及其应用研究等多方面的合作，包括加速器技术发展、同步辐射光束线站建设及其应用研究等；双方将加强围绕大科学装置的发展与应用研究学术交流，定期组织双边学术研讨，推动上海交通大学与上海光源在实验方法与应用研究方面的密切合作，优势互补，促进产出高水平的合作研究成果。

研讨会

同时，召开了多个国际评审会议，邀请了来自意大利、法国、美国、英国、瑞士、巴西、日本等国家的国际先进同步辐射光源或加速器实验室的外国专家组成评审委员会，听取了上海光源关于“时间分辨USAXS束线的整体建设”、“超硬线站

光束线设计以及大体积压机实验站设计”等方面的专业报告，对现有技术及取得的进展给予了高度评价，同时结合国外先进理念，并给出可行性指导意见。

第十二届国际计算加速器物理会议
(ICAP2015)

2015年10月12日至17日，第十二届国际计算加速器物理会议(The 12th International Computational Accelerator Conference)在上海古象大酒店成功举办。上海应用物理研究所赵振堂研究员、美国斯坦福SLAC直线加速器中心Kwok Ko教授、清华大学唐传祥教授三人共同担任了会议主席。来自美国、瑞士、日本等11个国家共计91名参会代表参加了会议，其中57人为境外代表。此次会议获得了中国科学院的经费支持。

10月12日，大会共同主席赵振堂研究员作为本地举办方致开幕辞，对国内外的参会代表表示热烈的欢迎。随后，Kwok Ko教授发表了简短的致辞。致辞过后，来自美国布鲁克海文国家实验室的Yimei Zhu教授做了题为“The Frontiers of Electron Microscopy and Current Challenges”的大会报告，报告介绍了电子显微的前沿及目前面临的挑战。

计算加速器物理是现代加速器设计开发、新加速器原理研究的重要手段，加速器技术的发展同计算加速器物理直接相关。此次会议交流了加速器模拟等软件方面的最新进展，促进了计算加速器物理的更好发展和国内加速器界更紧密的参与国际合作。此次会议共举办了大会报告6个、邀请报告19个、其他口头报告33个、墙报展示33个。报告内容包括新型加速结构的研发、自由电子激光的进展、紧凑型直线对撞机（CLIC）的进展、相对论粒子和物质相互作用相关计算、国内的ADS、散列中子源等项目的进展及挑战等。



多尺度多维度同步辐射成像国际会议
(MMSRI2015)

2015年11月3日至6日，多尺度多维度同步辐射成像会议 (Symposium On Multi-scale and Multi-dimension Synchrotron Radiation Imaging, MMSRI2015) 在嘉定顺利召开，会议主席由上海光源首席科学家徐洪杰研究员、瑞士光源Marco Stampanoni博士共同担任，上海光源成像与工业应用部主任肖体乔研究员任会议执行主席。来自中国、美国、瑞士、德国、韩国、日本、澳大利亚、法国、意大利、加拿大等国家共124人参加了会议。

11月4日大会开幕，大会主席徐洪杰研究员致开幕词，对参会的国内外同行表示了热烈欢迎。会议共同主席Marco Stampanoni博士随后致辞并介绍了瑞士光源X射线成像线站在多维度、多尺度成像方面的最新进展。来自APS的Kamel Fezzaa博士介绍了超快成像进展，来自SLAC的刘宜晋博士介绍了纳米成像的最新进展，上海光源王劼研究员介绍了上海光源二期工程进展及在多尺度成像中的计划。会议围绕同步辐射成像主题，就动态显微CT成像、超快成像、原位工作状态成像、纳米成像、定量成像、红外成像、成像探测器、成像新方法等议题，以大会报告和海报的形式汇报了当前同步辐射成像的最新动态。大会口头报告43个，海报30余张。在X射线成像新方法中，纳米投影成像、基于一阶和二阶光子关联的砂纸成像和鬼成像的最新结果表明，它们有望成为主流的同步辐射成像方法。

11月6日下午，会议执行主席肖体乔做了闭幕总结。会议主席徐洪杰和Marco Stampanoni向来自国防科技大学的邹春荣、上海海事大学的张旭升、中国科学技术大学的管贵彬、中国科学院上海应用物理研究所的胡涛4人颁发了Poster Prize奖状与奖金。



第七届国际低电平会议 (LLRF2015)

2015年11月3日至6日，第七届国际低电平会议 (The Low Level Radio Frequency work shop, LLRF2015) 在上海光源开幕。

本次会议国际会议组委会由Brian Chase、Mark T. Crofford、Larry Doolittle、Zheqiao Geng、Mariusz Grecki、Wolfgang Hofle、Curt Hovater、Matthias Liepe、Shinichiro Michizono、Tomasz Plawski、Alessandro Ratti、Stefan Simrock、Kevin Smith、Dmitry Teytelman和Zhao Yubin组成。

本次会议共有110位国际同行参加，分别来自17个国家的36家机构。会议共有10个实验室报告，17个邀请报告，25个人展示报告，4个专题报告，2个讨论平台，以及40份海报展示。其中报告内容涉及硬件、运行、系统、相位参考及SRF 5个方面内容。会议报告精彩纷呈，国内外同行对上海光源的低电平技术进展有了更深的了解。



国际合作

上海光源已与国际上近20家同步辐射装置及研究机构签署合作协议。2015年，上海光源延续了和泰国光源的战略合作协议，在前期良好合作的前提下，双方将继续就同步辐射方面开展合作研究，另与欧洲同步辐射装置 (ESRF) 在关键技术合作及人员交流等方面也达成了共识，对未来更广泛的合作充满期待，相信不久的将来双方也会将正式合作纳入各自的发展规划。

上海光源与欧洲同步辐射装置共商合作与发展

2015年3月2日，欧洲同步辐射装置 (ESRF) 主任F. Sette和副主任H. Reichert博士专程赴上海光源 (SSRF) 进行学术交流，并就ESRF和SSRF可开展的合作进行商讨。

F. Sette主任介绍了ESRF的运行开放及发展情况。ESRF是1988年欧洲12个国家共同投资建造的世界首座第三代高能同

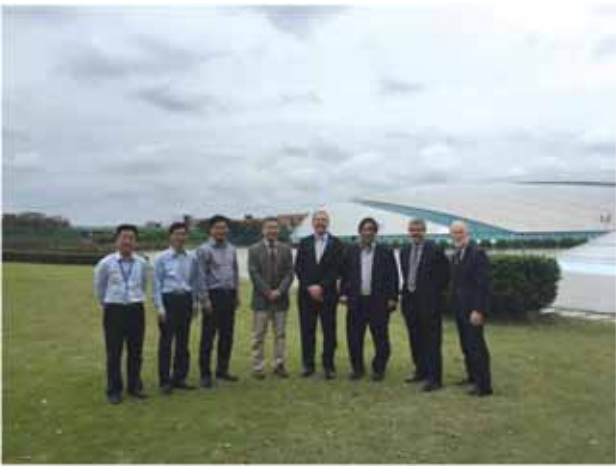
步辐射光源，从1994年正式启用至今，共建成四十条光束线站，是目前世界上性能优异、用户论文成果产出最多的同步辐射光源，每年来自世界40多个国家的6000多人次的研究人员使用该设备开展高水平的研究工作。H. Reichert副主任介绍了ESRF的升级改造计划及最新的研究成果。随后，F. Sette主任和H. Reichert副主任在赵振堂所长的陪同下实地考察了上海同步辐射装置及相关线站和设施。上海光源的建设及运行开放成果给F. Sette主任和H. Reichert副主任留下了深刻的印象。

双方就两个装置的合作事项进行了交流讨论，在关键技术合作及人员交流等方面达成了共识，并对未来更广泛的合作充满期待，这将促进SSRF和ESRF的共同发展，也为进一步提升SSRF的国际地位迈出了新的一步。



美国阿贡国家实验室主任Littlewood教授一行访问

2015年10月7日，美国阿贡国家实验室主任Peter B. Littlewood教授、APS光源副主任 George Srajer博士等一行三人访问了中科院上海应用物理研究所张江园区，赵振堂所长、徐洪杰研究员、戴志敏副所长、邵仁忠研究员、何建华研究员等与Littlewood教授一行举行了会谈。在会谈中，赵振堂所长介绍了上海应用物理研究所的概况，着重介绍了钍基熔盐堆核能系统、上海光源大科学装置及二期线站工程、X射线自由电子激光试验装置等几项重大任务的进展情况；Littlewood主任介绍了阿贡国家实验室的概况与主要研究方向，并着重介绍了APS光源升级改造计划。在热烈的气氛中，双方就加强在核能和同步辐射领域的合作进行了深入的讨论，达成了在现有基础上进一步加强合作的明确意向。会后，Littlewood主任一行还饶有兴致地参观了上海光源，对上海光源已取得的丰硕用户成果和强劲发展态势表示高度赞赏。



科普及参观

充分发挥同步辐射装置的综合性实验平台作用，每年定期召开用户年会，交流同步辐射领域最前沿的科研成果。此外，还积极开展各类学术活动并已形成系列，使得活动更加活跃、形式更加多样，领域更加广泛。2015年举办或承办了“上海光源光束线站国内、国际评审会”、“上海光源第七届运行年会”、“上海光源第五届用户学术年会”等会议，并与上海交通大学、等离子体所、中科院高能物理所、上海分院、中国科技大学、复旦大学、同济大学、瑞金医院、中石化集团、故宫博物院等单位进行了专题交流。

中央纪委常委、上海市纪委书记侯凯视察

2015年3月19日，中央纪委常委，上海市委常委、市纪委书记侯凯一行视察上海光源。

侯凯一行听取了上海应物所党委副书记（主持工作）赵明华关于上海光源建设及开放运行情况的介绍，重点了解了上海



光源作为我国迄今为止建成的规模最大的大科学装置，为支撑我国多学科科技跨越发展和创新突破所做出的重要贡献。随后实地参观了上海光源光束线站等科研设施，上海光源国家科学中心（筹）副主任何建华、肖体乔研究员介绍了利用上海光源开展的多学科实验以及研究成果。侯凯对上海光源完善的设施和所取得的成绩表示了由衷的赞赏，寄望上海光源作为院市合作的典范，在未来继续发挥大科学中心的平台作用，为上海打造具有国际影响力的科技创新中心贡献力量。

中科院副院长王恩哥调研

2015年3月26日，中国科学院副院长、党组成员王恩哥调研上海应用物理研究所。

在上海应物所张江园区，上海应物所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂介绍了上海应物所的概况，重点汇报了上海光源大科学装置、钍基熔盐堆核能系统等重大科研项目的实施情况。随后，王恩哥一行实地察看了上海光源大科学装置，听取了赵振堂关于直线加速器、增强器、电子储存环的介绍，在光束线实验站听取了上海光源首席科学家徐洪杰对线站运行开放成果的介绍。调研中，王恩哥详细了解了上海光源大科学装置的建设运行和发挥多学科研究平台作用等相关情况，对上海应物所在大科学装置的运行开放、先进核能研发以及在凝聚和培养人才方面发挥的重要作用表示了充分肯定。

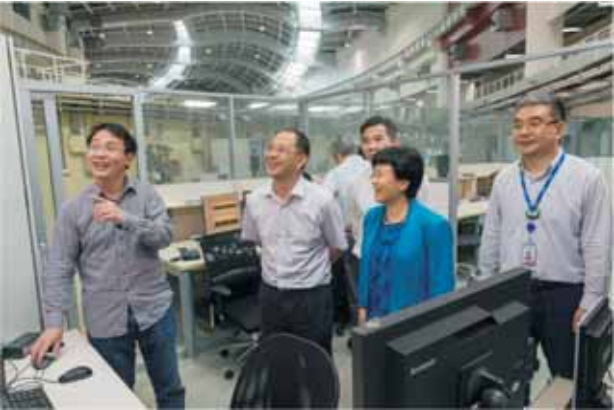
中科院国际合作局副局长曹京华、中科院上海分院院长朱志远陪同调研。



财政部预算司褚利明巡视员一行视察

2015年5月27日，财政部预算司巡视员褚利明、中科院条财局副局长聂常虹，在上海分院院长朱志远、中科院条财局资产处处长罗雯、预算制度处许红的陪同下视察上海光源。

上海应用物理研究所所长赵振堂汇报了上海光源工程建设、运行开放成果等方面的情况，并陪同褚利明一行实地察看了上海光源增强器、电子储存环、光束线实验站等科学设施。视察过程中，代表团详细了解这一大科学装置的建设、运行和发挥多学科研究平台作用的情况，并对上海光源在基础科学和高新技术等诸多前沿领域研究中发挥的重要作用有了深刻印象。



司法体制改革试点工作推进会代表团考察

2015年7月24日，司法体制改革试点工作推进会代表团一行200余人分两批考察上海光源。

党委副书记（主持工作）赵明华对代表团的到访表示热烈欢迎，并向大家介绍了上海光源的建设运行情况以及取得的科学研究成果等。随后，代表团一行实地察看了上海光源光束线站等科研设施，重点了解了利用上海光源先进的研究设施开展的多学科实验以及取得的科技成果。



中央政法委副秘书长陈训秋、徐显明视察

2015年7月24日，中央政法委副秘书长陈训秋、徐显明一行视察上海光源。

代表团一行听取了上海应物所党委副书记（主持工作）赵明华关于同步辐射原理、上海光源的建设及开放运行情况的介绍，重点了解了上海光源作为我国迄今为止建成的规模最大的大科学装置，为支撑我国多学科科技跨越发展和创新突破所做出的重要贡献以及取得的科学研究成果等。随后，代表团实地察看了上海光源光束线站等科研设施，对上海光源完善的设施和所取得的成绩表示了由衷的赞赏。



国家发改委副主任林念修视察

2015年7月28日，国家发改委副主任林念修一行，在上海市副市长艾宝俊、上海科技大学校长江绵恒、中科院副院长王恩哥的陪同下，视察上海光源。

上海应物所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂对代表团的到访表示热烈欢迎，详细介绍了关于上海光源工程建设、运行开放成果和后续工程建设任务落实等方面的情况，重点介绍了上海光源线站工程（II期）和X射线自由电子激光试验装置项目建设情况。随后，代表团实地察看了上海光源储存环、梦之线和蛋白质五线六站等科学设施，重点了解了上海光源在基础科学和高新技术等诸多前沿领域研究中发挥的重要作用，以及上海光源在建设过程中自主创新等方面的情况。林念修主任充分肯定了上海光源为国家整体科研能力的提升起到的支撑和推动作用。

国家发改委高技术司司长綦成元、上海市发改委主任俞北华、中科院条财局局长吴建国等有关负责同志陪同视察。上海应物所党委副书记（主持工作）赵明华、纪委书记李燕参加接待。



中科院院长白春礼调研

2015年7月29日，中国科学院院长、党组书记白春礼来到中科院上海应物所张江园区，就上海大科学中心的筹建情况进行专题调研。

白春礼首先调研了X射线自由电子激光试验装置、蛋白质五线六站、梦之线和波荡器等科学设施，与相关专家进行交流，深入了解相关设施取得的研究进展和发展前景。

在随后举行的座谈会上，白春礼听取了上海应物所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂关于上海光源运行开放成果和后续工程建设任务落实、蛋白质中心建设运行等方面的情况汇报，重点了解了上海大科学中心筹建进展，以及在筹建过程中遇到的问题和意见建议。

白春礼高度评价了上海光源的高效运行开放。他指出，上海光源自开放运行六年多来，秉承高效运行，优质服务理念，取得了一系列有显示度的成果，得到了来自各方的一致认可。

白春礼强调，科学院实施“率先行动”计划，进行研究所“四类机构”改革，依托大科学装置的大科学中心建设是其中的重要组成部分。他要求研究所要站在国家和科学院的高度全力保障上海大科学中心的建设，要打破现有治理框架，要有权利让渡的魄力，在具体实施中，可以借鉴国外同类机构的先进



经验，结合我们自身的特色，形成符合科学院新时期发展要求，体现出强大的辐射带动作用，提供更加优质的科研服务。

白春礼指出，上海大科学中心的建设处于一个千载难逢的历史时期，正值国家发改委的国家科学中心、科技部的国家实验室和上海市科创中心的国家科学中心建设同步发展时期，对我们是挑战，更是机遇，他勉励大家要站在国家层面，主动思考、积极谋划、结合我院“三个面向”和“四个率先”的总体目标，创新体制机制、大胆提出和勇于探索我国大科学中心的新模式，只要是有利于国家科技发展的，有利于上海地方发展的，有利于科技创新的，有利于整合资源更好发挥作用的，就下功夫认真尝试，力争在国家科技战略布局中抢得先机。

北京大学校长林建华调研

2015年9月14日，北京大学林建华校长一行，在浦东新区沈晓明书记陪同下调研上海光源。

上海应物所副书记（主持工作）赵明华对林建华一行的到访表示热烈欢迎，详细介绍了关于上海光源工程建设、运行开放成果和后续工程建设等方面的情况。随后，来宾实地察看了上海光源光束线站等科学设施，重点了解了上海光源在基础科学和高新技术等诸多前沿领域研究中发挥的重要作用。上海光源国家大科学中心（筹）副主任何建华、肖体乔、邵仁忠分别围绕生物大分子晶体学线站、医学成像与工业应用线站、梦之线的具体应用介绍了上海光源的创新成果，林建华一行对上海光源完善的设施和所取得的成绩表示了由衷的赞赏。



上海市市长咨询会议企业家考察

2015年10月31日下午，作为上海市市长企业家咨询会议（IBLAC）的会外活动环节，参加会议的世界500强企业代表在市委常委、常务副市长屠光绍的陪同下，参观上海光源。

上海应物所所长、上海光源国家科学中心（筹）赵振堂向来宾介绍了上海光源原理及开放运行情况，重点讲解了上海光源为支撑多学科科技跨越发展和创新突破所做出的重要贡献。

随后，来宾一行实地参观了上海光源储存环和光束线实验站等科学研究设施，对上海光源完善的设施和所取得的成绩表示赞赏。

上海市市长国际企业家咨询会议1989年由时任上海市市长的朱镕基同志创办，此后每年秋天举行的市长咨询会议，针对上海经济发展中的1-2个突出问题进行专题讨论，为上海市市长提供咨询和建议。目前已拥有16个国家的43位成员和7位名誉成员，行业分布几乎涵盖了所有领域。



上海市副市长周波调研

2015年12月3日，上海市副市长周波一行，在中科院上海分院院长朱志远陪同下，调研上海光源。

周波一行首先实地察看了上海光源储存环、光束线实验站等科学研究设施和X射线自由电子激光试验装置建设工程，随后与上海应物所领导以及上海光源国家科学中心（筹）相关负责人进行交流座谈。

上海应物所所长、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂介绍了上海应物所概况和上海光源大科学装置的运行开放与后续发展规划等情况。

周波首先充分肯定了上海应物所为上海科技发展做出的重要贡献，尤其对上海光源在支持上海前沿科技探索及重大科研攻关等方面起到的支撑作用表示感谢。他表示，上海光源是院市合作的典范，在今天上海建设具有全球影响力的科创中心的战略背景下，上海市将一如既往、全力以赴支持上海光源等重大项目的后续建设，共同为上海科创中心建设贡献力量。



2015年全国科技活动周暨上海科技节在上海光源隆重启幕



2015年5月16日，2015年全国科技活动周暨上海科技节在上海光源隆重举行开幕式。市委副书记应勇、市人大副主任钟燕群、市政协副主席张恩迪，市科技党委书记吴信宝、市科委主任寿子琪等出席。科技工作者代表、科普工作者代表、中科院上海应用物理研究所亲子家庭、部分社区居民和学生代表近500人参加了启动仪式。

启动仪式上，院士和科学家代表分别为第十三届“明日科技之星”、全国示范性劳模创新工作室、2014年度上海市科普示范街道（镇、乡）颁奖。市委副书记应勇宣布科技节启动，至此为期9天的2015年上海科技节正式拉开序幕。

本届全国科技活动周的主题是“创新创业 科技惠民”。上海正逢落实习总书记“走在前头、走在前列”的要求、大力建设具有全球影响力的科技创新中心的关键节点，提出了“万众创新——向建设具有全球影响力的科技创新中心进军”的口号，2015年全国科技活动周暨上海科技节活动力求创新，首次在科研机构举行启动仪式。上海光源因其在提升我国原始创新能力、支撑大型多学科实验研究方面取得的耀眼成绩而被定为开幕主场，为此次科技节开幕活动的成功举办提供了特别支持。



活动当天，来自各领域的院士代表、优秀科技工作者代表以走红毯的形式迎接科技节的到来，也为上海光源公众开放日活动拉开了帷幕。“科学家红毯秀”、“探秘科创大平台——上海光源”现场参观、“我们爱科技”演讲秀等亮点环节使当天到场公众体验了精彩纷呈的大科学装置科普之旅。在当天的活动中，我所的沈文庆院士、上海光源国家科学中心（筹）主任赵振堂研究员、上海光源国家科学中心（筹）首席科学家徐

洪杰研究员作为科学家代表走上红毯；黄宇营研究员与上海光源青年科技工作者代表带领市民和上海应物所亲子家庭实地参观了上海光源大科学装置；肖体乔研究员参加了“我们爱科技”主题演讲秀；沈文庆院士和何建华研究员作客上海电视台“新闻夜线约见”访谈节目，深度解读了上海光源大科学装置为我国的原创性基础研究和国家技术创新能力的提高发挥的支撑作用，以及为我国的科技与经济社会发展做出的重要贡献。

通过承办此次科技节开幕活动，上海光源为来宾奉上了一场精彩的科普盛宴，激发了市民爱科学、学科学的热情，培育了尊重知识、崇尚创造、追求卓越的创新文化，为上海科创中心建设营造了良好的舆论氛围。



七、大事记

2月5日，上海光源荣获上海研发公共服务平台2014年度“最具影响力服务机构”称号。

3月2日，欧洲同步辐射装置（ESRF）主任F. Sette和副主任H. Reichert博士赴上海光源（SSRF）共商合作与发展。

3月19日，中央纪委书记、上海市纪委书记侯凯视察上海光源。

3月26日，中国科学院副院长、党组成员王恩哥调研上海光源。

4月13~14日，上海光源通过2015年基本运行经费实地审核。

5月16日，2015年全国科技活动周暨上海科技节在上海光源举行开幕式。

5月27日，财政部预算司巡视员褚利明视察上海光源。

7月24日，中央政法委副秘书长陈训秋、徐显明视察上海光源。

7月28日，国家发改委副主任林念修视察上海光源。

7月29日，中国科学院院长、党组书记白春礼调研上海大科学中心。

8月11~13日，“上海光源第七届运行年会”在上海崇明召开。

8月14日，“中科院上海大科学中心部署研发项目评审会”在上海光源召开。

8月17~18日，“上海光源第五届用户学术年会”在山东大学召开。

10月7日，美国阿贡国家实验室主任Littlewood教授访问上海光源

10月12~16日，“ICAP 2015”在上海召开。

10月31日，上海市市长咨询会议企业家考察上海光源。

11月3~6日，“LLRF 2015”在上海光源召开。

11月3~6日，“MMSRI 2015”在上海嘉定召开。

12月3日，上海市副市长周波调研上海光源。

12月8日，“上海光源BL13W线站改造方案评审会”在上海光源召开。

12月17~18日，“微束白光衍射数据解析软件讲习班”在上海光源召开。