

上海光源装置年报

2017

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

自力更生 自主创新 文明团结

上海光源国家科学中心（筹）





SHANGHAI SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

ANNUAL REPORT

上海光源装置年报

2017

01 一、综述及基本情况

02 组织框架

02 重要奖项

02 用户成果

02 上海科技节先进集体

02 全国巾帼文明岗

03 二、研究进展与成果

03 凝聚态物理

03 三重简并费米子

04 国际上首次实验证实非点群拓扑绝缘体中的沙漏费米子

05 无序颗粒堆积中的非整数幂律

06 颗粒物质的临界固体本质

06 发现新的单斜sp³超硬碳结构

07 化学与催化

07 纳米金催化研究

08 催化产氢研究

09 非贵金属氧还原催化剂研究

09 低温工业产氢过程研究

10 系列高效单原子氧还原电催化剂

11 基于表面应力效应调控Pd纳米晶的CO₂电催化还原性能

11 探索空穴传递机制促进半导体光催化水分解产氧研究

13 结构生物学

13 线粒体外膜融合机制研究

14 解析组蛋白阅读器ENL晶体结构助力白血病研究

14 CRISPR-Cas系统切割RNA的研究

15 材料科学

15 原位X-射线成像研究锌电沉积过程中添加剂的界面作用机制

16 电场诱导下双离子调控可逆结构三相相变研究

17 双连续结构无机材料及其相转变、嵌段共聚物自组装研究

18 半导体量子点成核前反应路径研究

19 高质量石墨烯/六方氮化硼平面异质结的合成和应用

20 构建仿贝壳结构同时增强增韧聚丁二酸丁二醇酯/苧麻纤维复合材料

21 高压下的材料的带隙调制和负压缩研究

22 新型介孔半导体单晶超级结构研究

22 二维异孔共价有机框架研究

23 全带隙光子晶体研究

23 嵌段共聚物自组装研究

24 高熵合金Ta-Nb-Hf-Zr-Ti在超高压下超导电性稳定性的发现

25 大范围有序化自组装纳米结构的研究

25 低维胶态液晶自组装研究

26 流动场诱导聚丙烯结晶研究

26 流动诱导大量shish-kebab实现聚乳酸注塑制品刚韧平衡研究

27 巨型表面活性剂立体异构体组装研究

27 嵌段共聚物薄膜在均聚物刷/毡上的引导组装行为

28 淀粉片层结构在加工过程中的结构变化研究

28 三组分有机光伏异质结中给体材料兼容性研究

29 非富勒烯三元有机光伏研究

30 液晶共聚物/液晶小分子混体系自组装研究

30 聚丁烯-1晶型II到转变的片晶间联系分子依赖性取得重要进展

31 超薄二维金属有机纳米片高效可控化学剥离

32 超级钢研究

33 生物医学

33 氧化钛基乳腺癌诊治纳米探针研究

33 介孔生物玻璃改性β-磷酸三钙促进干细胞黏附和成骨分化

34 环境科学与地球科学

34 兽脚类恐龙牙齿的异时发育丢失为揭示鸟类角质喙的起源带来曙光系列工作

35 离子精确“装订”石墨烯膜用于离子筛分和海水淡化研究

36 冷泉碳酸盐沉积体形成机制研究

37 纳米气泡研究

38 类芬顿催化材料结构及机理研究

39 硫化纳米铁合成研究

39 长期施肥影响了土壤中重金属镉的生物有效性

40 纳米二氧化铈在植物中的转运行为

41 三、设施建设、运行与改造

41 装置运行与开放

41 上海光源正式对国际用户开放

41 上海光源满意度调查

41 装置维护

41 加速器维护

42 光束线站维护

43 公用设施维护

43 设施发展

43 加速器机器研究

44 光束线站实验方法学研究

48 新线站建设

48 上海光源线站工程

48 X射线自由电子激光试验装置

48 上海软X射线自由电子激光用户装置

48 上海质子治疗装置

49 四、科技队伍与人才培养

49 人才培养与引进

49 人才队伍建设

50 继续教育工作

51 五、合作与交流

51 技术合作与交流

51 学术会议

53 学术活动及科普

59 六、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，于2009年5月6日开始对国内用户开放试运行。新建的蛋白设施5线6站和梦之线2015年验收后已正式投入运行。

上海光源优先支持原创性基础研究、有重要应用前景的应用研究和对提高国家技术创新能力相关的高新技术开发研究，鼓励承担国家和各部门重大项目以及产业界的用户使用上海光源。运行开放工作充分发挥了用户的主导作用，凝练具有上海光源特色的科学目标，确定重点领域，给予重点支持，产生了亮点成果。

上海光源全天时运行，除去集中维护检修期，全年运行约7000小时，其中向用户供电4000~5000小时，光源的主要运行技术指标达到国际同类装置先进水平，跻身世界性能最好的第三代中能同步辐射装置之列。上海光源围绕国家重大需求、行业核心问题和科学前沿布局研究课题，支持用户在结构生物学、凝聚态物理、催化、材料科学、地球与环境科学、流行病毒等相关领域的研究中取得了重要突破。截止2017年底，首批线站共收到用户课题申请13449份，申请机时852632小时，累计为用户提供实验机时超过260895小时，已执行通过专家评审的课题申请9387个，用户遍布全国462家单位（其中高校232、研究所147、医院31、公司52），实验人员达36282人次，共计20129人。通过8年多的运行开放，有2297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4200余篇，包括Science、Nature、Cell三种国际顶级刊物77篇，SCI-1区约1200篇。上海光源支撑用户在前沿领域取得了国际领先的成果，已成为多个学科领域前沿研究和高新技术发展不可或缺的实验平台。

同时，上海光源积极与企业研发部门对接，为企业创新提供技术支持，已有52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，多家公司已经把利用上海光源平台开展研发作为公司发展战略的一部分。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。

上海光源后续工程建设正在按计划进行，并取得了实质性进展。其中，上海光源线站工程、上海软X射线自由电子激光用户装置的主体建筑已经结构封顶，正在进行设备采购、研制。X射线自由电子激光试验装置（简称SXFEL）实现了第一级HGHG自由电子激光调制和放大，并成功进行3次谐波EEHG实验。

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，有力支撑我国多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。

2017年7月，上海大科学中心确定了在相关领域的重大突破和重点培育方向的内容，并组织编写完成了任务书。上海大科学中心以重大成果产出和国家重大需求为导向，统一部署高端用户、技术研发和科学研究类项目，实现了装置-方法-研究的有机结合，形成了三位一体相互促进的发展模式。

在运行和用户开放方面，中心优质、高效地完成了设施的运行计划，支撑用户在生命科学、凝聚态物理、先进材料和能源环境等学科领域取得突破性进展。部署了高端用户项目，选择重要领域，联合顶尖专家（包括2016年诺贝尔化学奖获得者为首的国际知名专家），发挥装置特色，开展前沿研究。

在技术研发方面，中心围绕设施发展需求，部署了相关的重大关键技术研发和面向用户实验需求的新方法与新技术研究，包括高梯度射频加速单元关键技术、超导波荡器研制、CW或高重复频率自由电子激光注入器的关键技术研究、热电材料多功能原位表征装置、高检出效率新原理X射线面探测器。

重要奖项

用户成果

用户成果“实验发现三重简并费米子”入选科技部“2017年中国科学十大进展”、“两院院士评选2017年中国十大科技进展新闻”和“中科院2017年科技创新亮点成果”。

用户成果“实现氢气的低温制备和存储”入选科技部“2017年中国科学十大进展”。

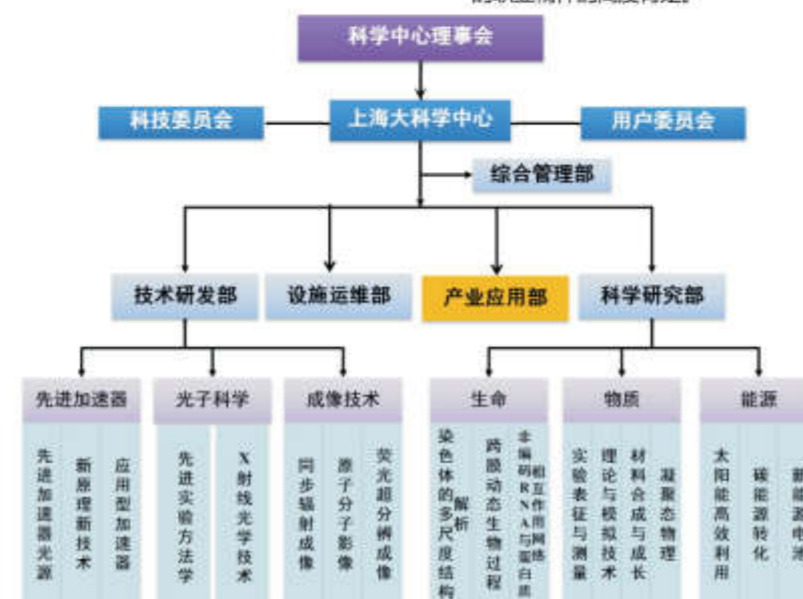
上海科技节先进集体

按照院“高端科研资源科普化”计划要求，立足大科学装置，打造特色科普品牌，推进志愿者团队建设，荣获2017年上海科技节先进集体荣誉称号。

全国巾帼文明岗

2017年，中华全国妇女联合会发文公布了全国巾帼文明岗位表彰名单，大科学装置管理部获此殊荣。

大科学装置管理部曾荣获上海市科技系统“三八红旗集体”（2013-2014年度）、上海市巾帼文明岗（2015年），此次被授予“全国巾帼文明岗”是对该部门岗位建功、争创一流的职业精神的高度肯定。



上海大科学中心组织框架图

二、研究进展与成果

2017年上海光源安排课题总数为1107项，2017年上海光源用户发表SCI文章769篇，其中一区论文309篇，Science、Nature、Cell三种国际顶级刊物14篇，主要成果包括：

2017年上海光源在凝聚态物理、能源与催化、材料科学、结构生物学等学科领域取得了多项重大研究成果，如“实验发现三重简并费米子”（入选科技部“2017年中国科学十大进展”、“两院院士评选2017年中国十大科技进展新闻”和“中科院2017年科技创新亮点成果”）（Nature）、发展了一种在低温下获得了极高产氢效率的新型催化剂（Nature）、有效解决了水煤气变换反应低温条件下高反应转化率与高反应速率不能兼得的低温工业产氢难题（Science）、制备出了具有前所未有最优屈服强度和延展率的超级钢（Science）、离子精确“装订”石墨烯膜（nature）、首次揭示了ENL蛋白在急性白血病发生和维持中的驱动性作用（Nature）、阐释了CRISPR-Cas系统非特异性切割RNA的分子机制（Cell）、在线粒体外膜融合机制研究方面取得重要进展等。这些研究成果不仅产生了重要的国际影响，不少还在国民经济上也具有极大的应用前景。

这些研究成果不仅在科学研究上产生了国际影响力，而且在国民经济上有极大的预期效益。

用户利用上海光源开展研究取得的代表性成果摘选如下：

凝聚态物理

三重简并费米子

2017年6月，继固体材料中发现“外尔费米子”和“沙漏费米子”之后，上海光源“梦之线”用户中科院物理所团队在拓扑物态研究领域又取得了重大突破，在《自然》杂志上在线发表了题为“Observation of three-component fermions in the topological semimetal molybdenum phosphide”的研究论文，首次发现了突破传统分类的新型费米子——三重简并费米子，为固体材料中电子拓扑态研究开辟了新的方向。该研究成果发表在NATURE 546(7660), 627-631。

宇宙中的费米子及其在固体中的影子——“准粒子”

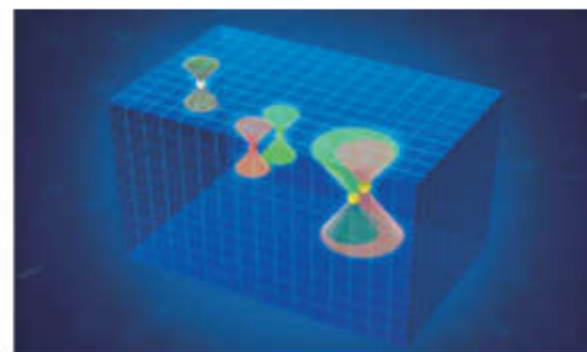
组成宇宙的基本粒子可分为玻色子和费米子，而由量子场理论中的洛伦兹不变性决定了宇宙中存在三种类型的费米

子，即狄拉克（Dirac）费米子、外尔（Weyl）费米子和马约拉纳（Majorana）费米子。狄拉克费米子诸如电子、质子、中子已经被发现，而外尔费米子和马约拉纳费米子还没有在高能物理实验中观测到。另一方面，固体中众多的电子受到周期性晶格和电子-电子间相互作用的影响而表现出不同于单个自由电子的集体行为，这样的集体激发可以对应于一个新粒子，即所谓的“准粒子”。不同固体中电子集体激发形成的准粒子表现出不同的粒子行为，是基本粒子在固体中的“影子”。人们首先在固体中发现对应于无质量狄拉克费米子的准粒子。2015年，中科院物理所的理论研究组预言了碲化钼家族材料中存在“外尔费米子”，物理所的丁洪、钱天研究组利用上海光源“梦之线”成功在碲化钼晶体中观测到了费米弧（Fermi Arc）表面态，在实验上证实了这类“手性”电子的存在，以此外尔费米子第一次展现在科学家面前，为人们寻找新型费米子提供了启示。

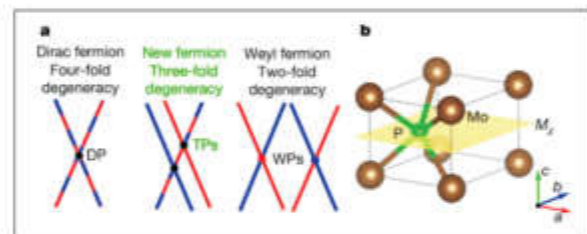
固体宇宙中的非常规费米子态——三重简并费米子

在固体材料中，电子所处的“固体宇宙”只满足不连续的分立空间对称性，不同于宇宙的连续时空对称性。由于不受洛伦兹不变性的影响，固体中可能存在传统理论中没有的新型费米子。外尔费米子的验证为人们寻找新型费米子提供了启示，而探索新费米子也是近年来拓扑物态领域挑战性的前沿科学问题，也是该领域国际竞争的焦点之一。

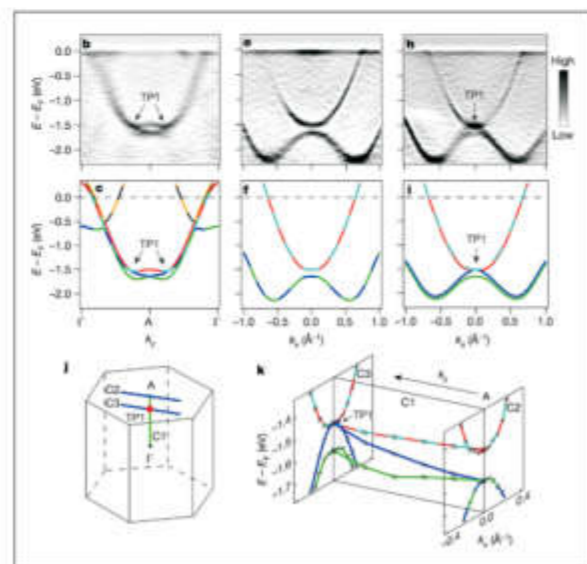
2016年4月，中科院物理所理论团队预言在一类具有碳化钼晶体结构的材料中存在三重简并的电子态，其准粒子就是三重简并费米子，是不同于四重简并的狄拉克费米子和两重简并的外尔费米子的新型费米子。中科院物理所的丁洪研究员和钱天副研究员指导博士生吕伯晴等利用上海光源“梦之线”的高分辨光电子能谱实验站以及瑞士光源经过几个月的实验测量，成功解析出碳化钼家族中的MoP的电子结构，观测到其中的三重简并点，与理论计算的结果高度吻合，首次实验证实了突破传统分类的三重简并费米子。理论预言指出，三重简并费米子态与狄拉克费米子和外尔费米子态不同，它对外加磁场的方向敏感，使得含有它的母体材料具有磁场方向依赖的输运性质，这些独特的性质也表现在近期实验所观察到的碳化钼与狄拉克半金属和外尔半金属显著不同的方向依赖输运行为，以及德国马克斯-普朗克研究所的科学家在该材料中所观测到的极低电阻行为等。人们对这一家族材料的奇特现象的探索开启了“材料宇宙”中新型粒子的研究。三重简并费米子的发现对于促进人们认识电子拓扑物态，发现新奇物理现象，发展新型电子器件，以及深入理解基本粒子性质都具有重要的意义。



固体材料中实验发现的三种费米子：四重简并的狄拉克费米子（左），两重简并的外尔费米子（中），三重简并的新型费米子（右）。



（a）四重、三重和两重简并点的能带示意图，在这些简并点附近的准粒子分别是狄拉克费米子、三重简并的新费米子和外尔费米子。红色或蓝色的直线代表非简并的能带，红蓝交替的直线代表两重简并的能带。（b）MoP的晶体结构。



（b-h）实验测量的布里渊区三个方向C1、C2、C3的能带色散。（c-i）相应的能带计算结果。（j）C1、C2、C3在布里渊区中的位置，其中C1和C3穿过三重简并点（红色圆点）。（k）从实验中提取出的能带色散构成的三维图。

2017年12月31日进行的中国十大科技进展新闻、世界十大科技进展新闻评选活动揭晓，经过两院院士投票，中科院物理所科研团队“首次发现了突破传统分类的新型费米子——三重简并费米子”入选2017年中国十大科技进展新闻。“中国十大科技进展新闻”评选活动至今已举办了24次，由中国科学院、中国工程院主办，中国科学院学部工作局、中国工程院办公厅、中国科学报社承办，使公众进一步了解国内外科技发展的动态，对宣传、普及科学技术起到了积极作用。今年的入选也是继2015年“固体中发现外尔费米子”之后再次入选两院院士评选中国十大科技进展新闻。

三重简并费米子的研究成果由中科院物理所、上海光源“梦之线”和瑞士光源ADRESS线站合作完成，其中大部分实验数据都是在上海光源获得。“梦之线”是中科院物理研究所、上海应用物理研究所以及大连化学物理研究所合作建设成功的世界一流的同步辐射光电子实验系统，于2015年6月通过验收。它的开放为国内外科学家提供了探索固体材料电子结构的先进实验平台，开放至今已取得了包括“外尔费米子”、“沙漏费米子”、“三重简并费米子”，“大能隙材料ZrTe5的拓扑边界态”等一系列重要成果。

国际上首次实验证实非点群拓扑绝缘体中的沙漏费米子

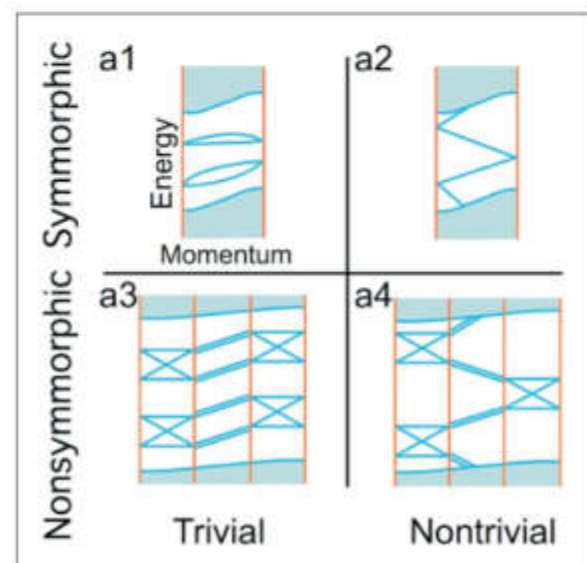
近几年来，研究者对于凝聚态物理和材料中的“拓扑”性质研究逐渐广泛和深入，随着拓扑能带理论研究的进展，形形色色的对称性保护的拓扑量子物态涌现出来，诸如拓扑绝缘体、拓扑半金属、拓扑超导体等。这些拓扑态中的准粒子激发可以类比于高能物理中的费米基本粒子，例如拓扑绝缘体边界态中的二维无质量狄拉克费米子、狄拉克半金属中的三维无质量狄拉克费米子、外尔半金属中的外尔费米子、拓扑超导体中的马约拉纳零能模。在2015年，中科院物理所的丁洪研究员和钱天副研究员共同指导博士生吕伯晴等，利用上海光源“梦之线”的高分辨光电子能谱系统上首次在固体材料中观察到了1929年由德国数学家外尔预言的外尔费米子【Physical Review X 5, 031013 (2015)】。跟此项发现相关的理论和实验的系列成果分别入选了美国物理学会评选的2015年国际物理学八大亮点和十大突破、2015年中国科学十大进展和中国十大科技进展新闻。该论文也于2018年1月被美国物理学会收录在“《物理评论》系列诞生125周年纪念论文集”中。

作为对固体材料拓扑性质的持续性探索，2016年初，普林斯顿大学的王志俊博士和Bernevig教授及合作者从理论上

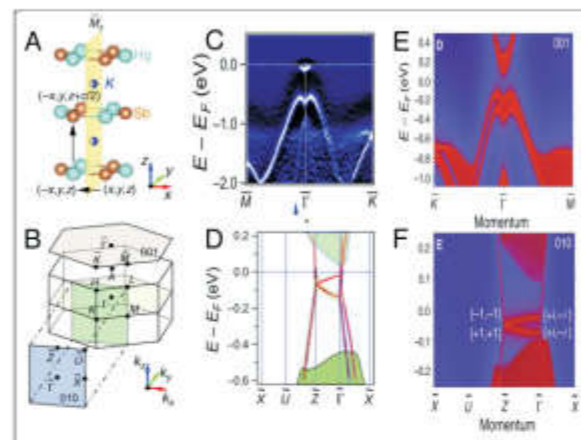
提出了具有非点空间群的拓扑绝缘体：在边界存在滑移面保护的拓扑表面态。该表面态的能带结构形态由于类似沙漏其低能激发的准粒子被命名为沙漏费米子，以区别于其它拓扑绝缘体中的狄拉克费米子。在此基础上，他们预言了首个非点群拓扑绝缘体KHgX (X=As,Sb,Bi)系列。

中科院物理所丁洪研究员和钱天副研究员指导博士生马均章等，在上海光源“梦之线”角分辨光电子能谱实验站对以上所预言的非点群拓扑绝缘体系列中的KHgSb的电子结构进行了细致的测量，解析出了沙漏型色散的表面态，提供了沙漏费米子的实验证据。此工作中，中科院物理所石友国研究员和博士生伊长江提供高质量的KHgSb单晶样品，普林斯顿大学王志俊博士和物理所博士生聂思敏和翁红明研究员进行了能带计算。

KHgSb具有非点群的晶体结构，存在滑移轴和滑移面（如图）。理论计算表明，滑移面 \bar{M}_x 保护 (010) 表面布里渊区 $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ 方向具有沙漏型的表面态能带，而在 (001) 表面态能带中不存在任何表面态。丁洪课题组在“梦之线”上用ARPES分别测量了KHgSb不同解理面的电子结构。在 (001) 面清晰地观测到体态能带，揭示了体态能带中没有表面态。在 (010) 面体态能带中观测到了表面态。通过测量 (010) 表面布里渊区不同方向表面态的能带色散，总结出 (010) 表面态电子结构，与计算结果高度一致，提供了非点群拓扑绝缘体存在沙漏费米子的第一个实验证据。该研究成果发表在Science Advances 3, e1602415。



(A) 和 (B) 分别为具有点群空间对称性的拓扑平庸和非平庸绝缘体表面态能带示意图。(C) 和 (D) 分别为具有非点群空间对称性的拓扑平庸和非平庸绝缘体表面态能带示意图。



(A) KHgSb晶体结构示意图，黄色的面代表滑移面 \bar{M}_x 。(B) 体态以及不同表面投影的布里渊区示意图。(C) ARPES实验测量的 (001) 面能带色散。(D) 从ARPES实验结果提取的 (010) 面表面态电子结构。(E) 理论计算的 (001) 面能带投影。(F) 理论计算的 (010) 面能带投影， $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ 方向具有沙漏型的表面态能带。

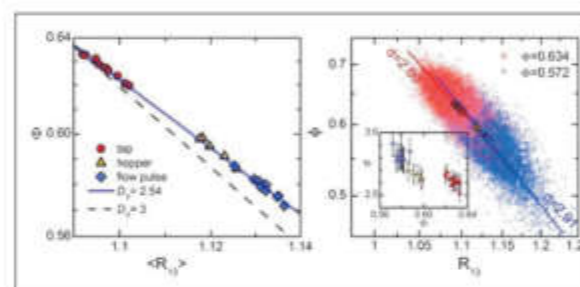
无序颗粒堆积中的非整数幂律

2017年6月，上海交通大学物理与天文学院王宇杰研究组在物理学权威学术期刊《物理评论快报》上发表了题为“Origin of Noncubic Scaling in Disordered Granular Packing”的论文，为近来在一系列玻璃体系中发现的非整数幂律提出了新的理解途径。

这项研究的出发点之一，是理解在很多金属玻璃体系中发现的非整数幂律的现象。这个幂律关系，指的是材料的散射结构因子的第一个峰位所在的位置与材料的密度之间的联系。对于普通的三维材料，比如气体、液体，以及晶体，该幂律的指数都严格等于3，即空间的维数。而近来，在很多金属玻璃的中子散射或x射线衍射的实验研究中发现，虽然这些金属玻璃材料本身是三维的，却出现了非整数幂律，并且其指数的数值2.5表现出了一定的普适性。这一非整数幂律的成因人们并不理解。过去的一系列相关研究认为，该非整数幂律可能源自于金属玻璃中某种特殊的“结构序”形成的中程的分形结构；从而通过该现象可以为理解玻璃化转变现象提供帮助，而玻璃化转变现象是当前凝聚态物理中的关键科学问题之一。

但是，包括上述研究在内，过去所有关于这一非整数幂律的研究都是基于散射技术，只能获取材料内部结构的统计平均的结果，并不能在微观的层面真正地揭示这一现象的起源。而颗粒堆积体系，作为无序固体中的一类，是研究玻璃化转变问题的理想的实验模型；而颗粒又是宏观物体，可以

在实验上精确探测体系内部的微观结构。所以在颗粒堆积体系中研究这个问题，可以得到相对于之前的散射实验更为详尽的微观结构的关键数据。研究者利用上海光源和美国阿贡国家实验室先进光源的同步辐射x射线成像技术，对三维颗粒体系进行实空间成像，从而最终给出了关于这一非整数幂律的起源的新的理解。



左图：颗粒堆积中的非整数幂律。右图：局域堆积结构中的非整数幂律，其幂指数并不普适，而是存在一定的变化。

实验研究表明，在颗粒堆积体系中的确也观察到了类似金属玻璃中的非整数幂律，但是指数并不相同。同时实空间微观结构的研究结果显示，这一非整数幂律其实是一个短程的局域现象，和中程的玻璃结构序并没有直接联系。这项研究说明，虽然同为无序固体，在颗粒和金属玻璃中，这一非整数幂律并不像表面看上去那么普适；并且，这一非整数幂律的普适性更可能来源于阻塞相变的临界现象，有着比在金属玻璃中观察到的现象更为深刻和基本的原因。事实上，在之前的相关研究中也发现，只有当体系温度远低于玻璃化转变温度时，这一非整数幂律才出现——这其实也暗示了这一现象和阻塞相变的联系。正如论文的审稿人之一评价道：“这项工作或许开启了统一阻塞现象与金属玻璃的新的潜在研究方向。”该研究结果发表在PHYSICAL REVIEW LETTERS 118, 238002。

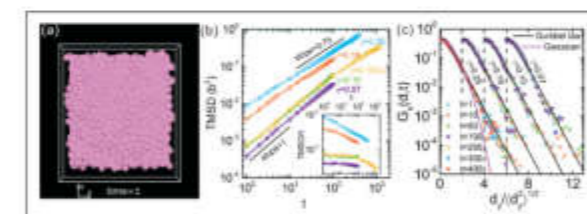
颗粒物质的临界固体本质

颗粒物质是指大量具有宏观尺寸（一般大于100μm）的粒子汇集而成的离散体系广泛地存在于自然界和生活中。颗粒物质在建筑、矿业、化工及医药等行业中应用广泛；同时它也是很多地质过程包括地震、泥石流的实际载体。颗粒体系是离散的、无序的、多体耗散体系，由于热运动的不相关性，是零温体系。颗粒物质在不同条件下会表现出气液固态甚至三相共存的特点。传统工程理论在描述颗粒物质的过程中往往预测结果与实际情况不符，其根本困境是由于传统工程理论是借鉴了热平衡态的普通流体和固体理论，而颗粒物

质本质上非平衡态的，和牛顿流体或弹性固体等连续介质体系存在巨大差异。

现有的工程理论主要是基于经验的宏观本构理论，缺少微观机制和机理，因此从微动力学研究开始重建颗粒物质的连续介质理论具有重要的基础物理理论意义和应用价值。上海光源BL13W1用户上海交通大学王宇杰课题组将CT成像技术拓展到受到准静态循环剪切的颗粒系统的微动力学研究上，利用近千次CT成像原位跟踪体系的结构演化，在微颗粒尺度上，第一次得到了颗粒体系长达三个时间尺度的微动力学过程。

相关实验结果表明颗粒体系的微动力学与主流理论猜想相悖：颗粒体系没有出现类似于普通液体在密度增加时扩散曲线会出现一个平台区的笼效应，而是发生简单扩散；与此同时，粒子的位移分布也不符合普通液体的高斯分布，而是满足具有高斯的核和指数尾部的Gumbel分布。实验表明颗粒非平衡态体系具有和传统的由温度驱动的热平衡态体系完全不同的一种新的普适的微动力学。这项工作揭示了传统意义上理解的颗粒“固体”是一种正好处在液固相边界的临界固体，它在普通情况下保持固体状态，但是一旦有微小的外部微扰，就会表现出液体的特性。对于传统热平衡态体系的液固态概念是一个非常大的挑战。该工作对于重新评价现有的工程理论和从基础物理角度重建新的颗粒体系的理论框架具有重要意义。这项工作以“Granular materials flow like complex fluids”为题发表于Nature 551, 360–363。



(a) 循环剪切下的三维颗粒系统 (b) 扩散曲线和 (c) 位移分布

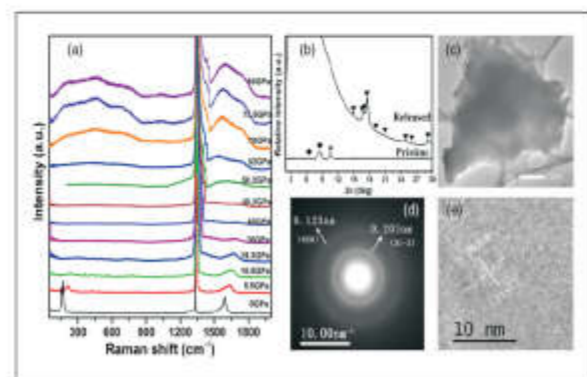
发现新的单斜sp3超硬碳结构

2017年6月15日，吉林大学超硬材料国家重点实验室刘冰冰教授课题组在碳的高压新结构研究方面取得重要突破，该项成果以“Novel Superhard sp3 Carbon Allotrope from Cold-Compressed C₆₀ Peapods”为题发表在物理学权威学术期刊《物理评论快报》上。

碳材料是材料科学研究的前沿。碳原子因其丰富的成键方式具有多种结构和性能迥异的同素异形体，在人类科学发展和实际应用中发挥了重要作用。碳材料研究不仅促进了材

料科学的发展,也推动了高压技术和纳米技术的进步。探索新的碳结构是碳材料研究领域的热点问题,特别是寻找性能可与金刚石相比拟甚至更优的新型sp³结构碳材料一直是人们非常关注的课题。人们在实验上的早期进展是在冷压石墨中发现了后石墨相和冷压碳纳米管中形成的超硬碳结构,遗憾的是,这两种高压相结构衍射信号都很弱,后石墨相还不能保持到常压,结构无法确定,由此引发了后续大量的理论研究,给出了很多候选结构,但结构并没有得到实验的确认,一直处于争论中,实验上合成新的sp³碳材料也一直没有大的突破。

刘冰冰课题组长期开展富勒烯等碳材料的高压新结构和性质研究,取得了多项创新结果,发表在Science、PNAS、Adv Mater等刊物上。在该工作中,不同于前人实验中使用的仅包含碳六元环的石墨和碳纳米管前驱物,课题组巧妙地选择包含碳五元环的C₆₀富勒烯纳米管复合材料(C₆₀豆荚)作为前驱体,对其开展了原位超高压研究,获得了常压可截获的、完全不同于金刚石的全sp³超硬新碳结构。利用高压原位拉曼光谱、同步辐射X射线衍射等实验技术,结合理论计算,获得了产生新型碳相的直接实验证据。同步辐射X射线衍射给出了强的晶体衍射信息,衍射峰不属于以往报道的任何碳结构,而是一种新的、具有单斜结构的全sp³碳相(命名为V carbon),能量仅略高于金刚石,具有与金刚石相媲美的硬度,并给出了C₆₀豆荚材料向V carbon转变的物理图像,发现初始材料含有的奇数碳环对V carbon的形成起到了重要的作用。该研究成果将启发人们设计和利用新型前驱物结合高压技术构筑具有优异性能的新型碳材料,为新型多功能材料的研发提供了全新思路。相关同步辐射X射线衍射实验在上海光源BL15U线站完成,高质量的XRD衍射数据保证了新碳结构的确定。该研究成果发表在PHYSICAL REVIEW LETTERS 118(24), 245701。



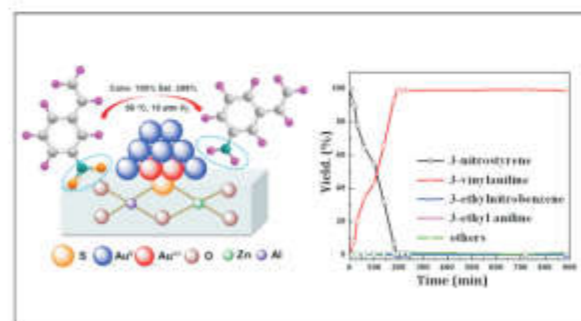
(a) 不同压力下C₆₀豆荚的拉曼光谱;
(b) C₆₀豆荚在常压和68GPa泄压后的衍射谱变化;
(c) 泄压后C₆₀豆荚的透射电镜照片;
(d) 泄压后C₆₀豆荚的高分辨透射电镜照片。

化学与催化

纳米金催化研究

上海光源BL14W1用户中科院大连化物所张涛院士和刘晓艳研究员团队在金催化研究方面取得新进展。采用锌铝水滑石负载的硫醇保护的Au₂₅原子团簇作为前驱体制得的纳米金催化剂,在含有其它不饱和取代基团的芳香硝基化合物的选择加氢反应中表现出很高的选择性。以硝基苯乙烯选择加氢反应为例,该催化剂能够在较宽的时间和温度窗口内表现出很高的氨基苯乙烯选择性。

芳胺是合成各种医药,农药,染料,聚合物以及精细化学品的重要中间体,其主要来源是芳香硝基化合物选择加氢。当底物中含有其它不饱和基团时,只还原反应物分子中的硝基而保留其它易还原基团是一个巨大的挑战。张涛院士课题组曾经采用FeOx负载的Pt催化剂,通过准确控制反应温度和时间,实现了该过程。XAFS表征结果显示,该催化剂中以Pt为中心的近邻原子除了O和Fe原子之外,还有较远的Pt原子(Pt-Pt距离为2.99 Å大于Pt foil的Pt-Pt间距2.76 Å),可能存在Pt-O-Pt的结构。基于此,在“单原子”的基础上,提出了“准单原子”的概念(Nat. Commun., 2014, 5, 5634)。但是,对于铂族金属催化剂,因为硝基和其它不饱和基团之间存在竞争吸附关系,随着反应底物中硝基浓度降低,仍难以避免其它不饱和基团的加氢。近十年以来,张涛院士课题组在金催化研究方面有很好的积累(Nano Today, 2013, 8, 403-416; J. Catal., 2013, 308, 258-271),金催化剂因其对反应物和产物的吸附较弱,在很多反应中表现出较高的选择性。然而将传统的金催化剂应用于该反应体系时,在底物完全转化的条件下,目标产物中的其它不饱和基团还是会不可避免地进一步加氢。



(左) 选择加氢反应示意图; (右) 产物分布随反应时间的演化

此项研究采用环境友好的半胱氨酸作为保护剂,制得了原子数可控的Au₂₅原子团簇,并将其作为金的前驱体负载于

锌铝水滑石载体上。该团队在上海光源BL14W1线站表征了Au团簇的局域结构,XAFS结果证实,S与Au之间有较强的相互作用;并有HRTEM结果显示,金颗粒能够在载体表面发生外延生长;在以上因素的共同作用下,使得金原子簇得以高度分散,即使经过500°C高温焙烧,仍不容易发生聚集长大,其平均粒径保持在2 nm。动力学研究表明,该催化剂在较宽的时间和温度窗口范围内,能将硝基苯乙烯转化为氨基苯乙烯,并且循环使用数次,目标产物仍能保持相当高的选择性。对比实验结果显示,该催化剂对-NO₂加氢有很好的活性,而对C=C加氢则为惰性,这使得该催化剂在含有其它不饱和基团的芳香硝基化合物的选择加氢中具有独特的优势。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed. 129, 2753-2757。

催化产氢研究

氢能被誉为下一代二次清洁能源,但氢气的存储和输运一直以来是阻碍氢能大规模应用的瓶颈。特别地,氢燃料电池是最具潜力的新一代能量提供系统,它将化学能高效转化为电能,被广泛用于航空航天、汽车以及其他固定和移动能量提供体系中,但是氢气化学性质活泼,氢气的储存就成为氢燃料电池应用的关键。目前,丰田的商业化氢燃料电池汽车的解决方案是使用容量为约120L、压力高达700公斤的钢瓶进行储氢,但其安全性不容乐观,并且城市内加氢基础设施建设亦存在一定隐患。此外,目前其他的氢气储放体系,或价格昂贵,或存储容量有限。

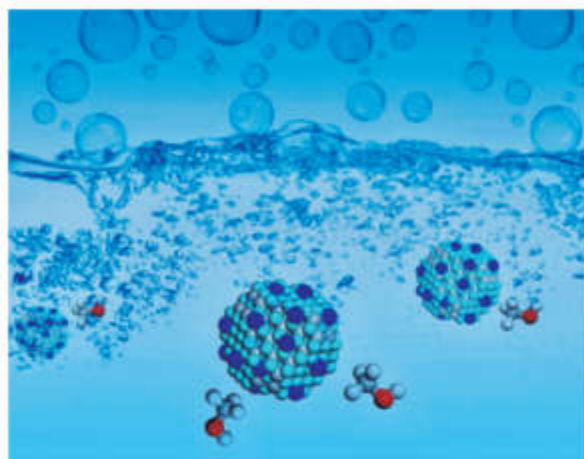
一种可行的替代解决方案是将氢气存储于一种稳定的液体中,例如液体甲醇。通过水和甲醇的液相催化重整反应,原位释放所需的氢气供燃料电池使用。这一方案的优点在于甲醇的成本较低,而且这一反应在释放出甲醇中存储的氢气的同时也活化等摩尔的水而释放出额外的氢气,可以实现低成本的高效产氢。这一方案的挑战在于传统的甲醇气相重整反应需要在较高的温度(200—350 °C)下进行,需要耗费大量的能量,并且难以直接集成到氢燃料电池中。因此,发展低成本、高效的新型催化剂来实现低温下的甲醇水相重整制氢是推进这一方案的关键。这就要求在反应过程中水和甲醇在催化剂表面都必须被有效地活化,这样一个催化过程在传统的仅含有分立的贵金属单原子催化中心的均相催化剂中是难以实现的。

上海光源用户北京大学化学与分子工程学院马丁课题组与中国科学院大学周武、中国科学院山西煤化所/中科合成油温晓东以及大连理工大学石川等课题组合作,针对甲醇和水液相制氢反应的特点,发展出一种新的铂-碳化钼双功能催化剂,在低温下(150-190°C)获得了极高的产氢效率。金属

铂(Pt)与碳化钼(MoC)基底之间存在着非常强的相互作用,使得铂以原子级分散在碳化钼纳米颗粒表面,构筑出高密度的原子尺度催化活性中心。为了揭示这一新型催化剂优异性能的结构起源,并为进一步的催化剂设计提供指导思路,研究团队对该催化剂的结构进行了全面深入的研究。催化反应是原子尺度的化学过程,因此需要在原子尺度对催化剂的结构进行精确分析,利用上海光源BL14W1线站对催化剂的电子结构和几何结构进行了详细研究,通过对Pt与Mo的近边(XANES)分析及扩展边(EXAFS)拟合,发现铂和碳化钼之间存在电子转移,而铂以原子级分散于碳化钼基底。水的活化在碳化钼中心完成,而甲醇活化发生在铂中心。原子级高度分散的Pt中心和碳化钼基底之间的协同作用能够在两者界面实现对反应中间体的高效活化,从而使得整个催化剂在甲醇和水液相反应中表现出超高的产氢活性,在190摄氏度,放氢速率可达18,046 molH₂/(molPt·h),较传统铂基催化剂活性提升了近两个数量级。同时,原子级分散的特点能最大限度地提高贵金属铂的利用率,以产氢活性估计,仅需含有6克铂的该催化剂即可使产氢速率达到1 kgH₂/h,基本满足商用车载燃料电池组的需求。该研究工作构建了新的化学高效储放氢体系,为燃料电池的原位供氢提供了新的思路,并有望作为下一代高效储放氢新体系得到应用。2017年3月23日,该研究成果以“Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/α-MoC catalysts”为题发表在Nature 544(7648), 80-83。

美国化学会C&E News杂志以“氢能源:制备氢燃料新过程”(New process for generating hydrogen fuel)为题对该工作进行了亮点报道。特拉华大学能源中心主任Dion Vlachos教授评论这个新过程“在反应性能上处在技术前沿”(has a technological edge);而德国莱布尼兹催化研究所所长Matthias Beller教授认为这个催化体系是一个重大突破(Beller calls Ma's catalyst “a major breakthrough”)。此类催化剂还有望在其他水相重整制氢过程,如生活废水、乙醇等原料的催化产氢中发挥优势作用。

英国皇家化学会Chemistry World杂志以“新型催化剂点亮氢能汽车未来”(Catalyst fuels hydrogen car vision)为题对此体系进行了深入报道。他们同样采访了Matthias Beller教授,Beller教授评论认为“随着此高活性催化体系的成功,把氢气存储于甲醇并在需要时重整释放的概念可能得到实际应用,这是氢能储存和输运体系的一个重大突破”(With the success of these highly active catalysts, the use of methanol as hydrogen storage material and its in-situ release on demand may lead to real applications, which is a major breakthrough in hydrogen storage and transportation processes)。



基于原子级分散铂-碳化钨催化体系的甲醇和水液相低温反应制氢示意图

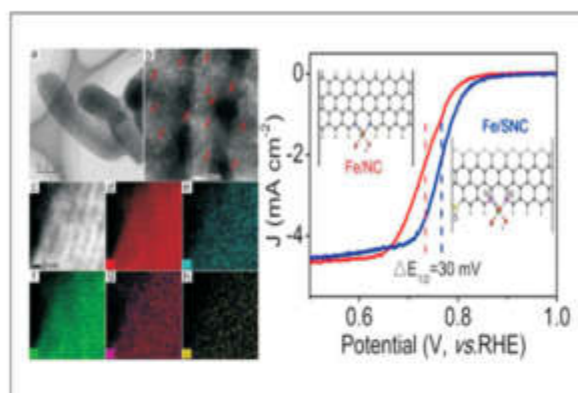
非贵金属氧还原催化剂研究

作为可持续能源利用技术，燃料电池与金属-空气电池中阴极上氧气还原反应（ORR）的催化剂决定了能量转化效率以及电池成本的高低。作为有望取代传统贵金属铂催化剂的Fe-N-C材料，因具有多相复杂的结构，所以对其活性位的定性以及定量一直是这类非贵金属催化剂研究的难题。

中国科学院新疆理化技术研究所胡广志研究团队与瑞典于默奥大学Thomas Wagberg研究团队以及北京大学郭少军研究团队合作，利用硬模板夹芯合成法成功制备了表面功能化负载Fe-N-C催化活性中心的新型ORR催化剂材料，并通过Fe前驱体含量调控优化材料表面活性位的含量，实现在碱性条件下优于商业铂碳的ORR催化性能。球差电镜扫描结果显示元素Fe、N、C均匀分布在材料表面，通过对 ^{57}Fe 的Möbbauser谱解析证明Fe只与N配位形成Fe-N结构；通过X-射线精细吸收谱（EXAFS）进一步证明Fe周围N的配位数是2，因此合成的材料活性中心主要以 FeN_2 存在；采用X光电子能谱有效定量了合成材料表面 FeN_2 含量。密度泛函计算表明，在碱性条件下，由于对中间产物 O^* 和 OH^* 吸附作用较弱，以及较强的电子传输能力， FeN_2 结构催化ORR活性高于常规 FeN_4 结构。

该研究工作中单一的 FeN_2 活性结构，为建立材料催化ORR反应的半波电位($E_{1/2}$)与活性位数量间的数学关系提供了理想模型。结合Butler-Volmer方程，为预测此类材料的催化性能提供了理论支持与实验证明。相关成果发表在能源材料类期刊《纳米能源》（Nano Energy）上。

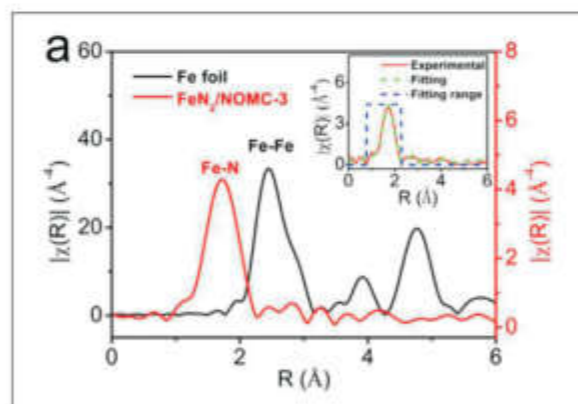
科研人员进一步通过引入杂原子硫，在Fe-N-C附近形成的C-S-C结构，由于S的电负性，降低了附近活性中心Fe的电



C-S-a结构促进Fe-N-C活性位催化ORR反应效率

子云密度，从而促进材料对 O_2 的吸附活化，进一步提高材料在酸性条件下催化ORR活性。研究结果发表在国际学术期刊《德国应用化学》（Angewandte Chemie International Edition）上。

上海光源为该研究提供了重要的技术支撑，尤其是利用EXAFS表征成功解析了Fe与N的配位数。课题组在BL14W1获取了Fe元素K边的X射线吸收谱精细结构（XAFS），所得结果结合Möbbauser谱数据说明了合成的材料中Fe只与N配位，且N的配位数为2。



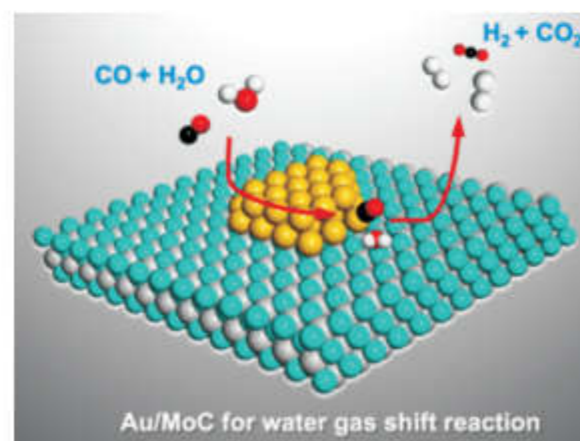
合成材料的EXAFS表征及拟合处理

低温工业产氢过程研究

2017年6月22日，北京大学化学与分子工程学院马丁教授课题组在低温工业产氢过程研究方面取得重要突破，在《科学》杂志上发表了题为“Atomic-layered Au clusters on α -MoC as catalysts for the low temperature water-gas-shift reaction”的研究论文。

水煤气变换反应（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ）可以从水中取氢，是化石能源和生物质制氢以及氢气纯化过程的重要反应，其与水蒸汽重整反应组合是目前廉价制氢的主要工业技术，广泛应用于合成氨以及油品和化学品的生产过程。同时，随着氢能经济的发展，氢燃料电池成为重要的新能源应用平台。为防止氢燃料中少量一氧化碳（CO）对燃料电池催化剂的毒化，可采用水煤气变换反应对氢燃料进行纯化。作为一个低温有利反应，如果能找到可以在较低温度工作的高效水煤气变换催化剂，就能在获得高催化活性的同时获得热力学的优势，这也是与低温氢燃料电池（工作温度70-90°C）有效整合的需要。因此，开发在低温区（<150°C）同时具有高催化活性和稳定性的水煤气变换催化剂具有重大意义。

马丁课题组与大连理工大学石川、美国布鲁克海文国家实验室Jose A. Rodriguez、中国科学院大学周武、山西煤化所/中科合成油温晓东等课题组合，突破以可还原性载体分散贵金属为低温变换催化剂的传统研究思路，利用过渡金属碳化物热稳定性好且与被分散金属有较强相互作用的特点，构建双功能碳化物负载金催化剂 $\text{Au}/\alpha\text{-MoC}$ ：立方相 $\alpha\text{-MoC}$ 低温活化解离 H_2O ，被分散的金促进低温CO吸附活化，在界面处完成重整反应并生成 H_2 。该催化剂可将水煤气变化反应温度大幅降低至120°C。在空速高达180,000 h^{-1} 的反应条件下，反应活性达到1.05 $\text{mol}_{\text{CO}}/(\text{mol}_{\text{Au}}\cdot\text{s})$ ，较文献报道提升了一个数量级以上，而CO转化率超过95%，有效解决水煤气变换反应低温条件下高反应转化率与高反应速率不能兼得的难题。对Au的EXAFS拟合结果显示，Au负载于 $\alpha\text{-MoC}$ 上Au-Au和Au-Mo键长更短。配位数更低，即具有比负载于 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 上更小的粒径，与 $\alpha\text{-MoC}$ 衬底相互作用更强；Au-Au配位数结合单原子分辨率的球差校正电镜和理论模拟计算表明：在Au与载体碳化钨的强相互作用影响下，Au形成二维层状纳米结构，并形成缺电子中心，这是CO和



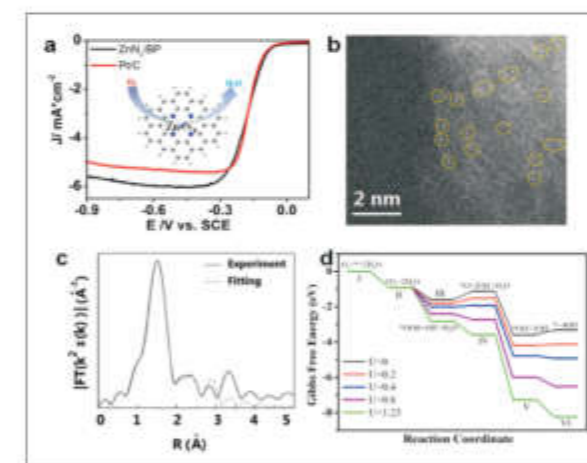
水煤气转化反应示意图

H_2O 的低温有效活化的关键，同时该催化剂在高温活化和反应条件下表现出优异的结构稳定性。该研究工作构建了新的低温产氢体系，为氢能经济的推广以及氢气纯化过程提供了新的思路。

Au元素L3边XAFS数据在上海光源BL14W1线站获得，从而保证了对催化剂电子结构和几何结构进行详细研究。该研究成果发表在Science 357(6349), 389-393。

系列高效单原子氧还原电催化剂

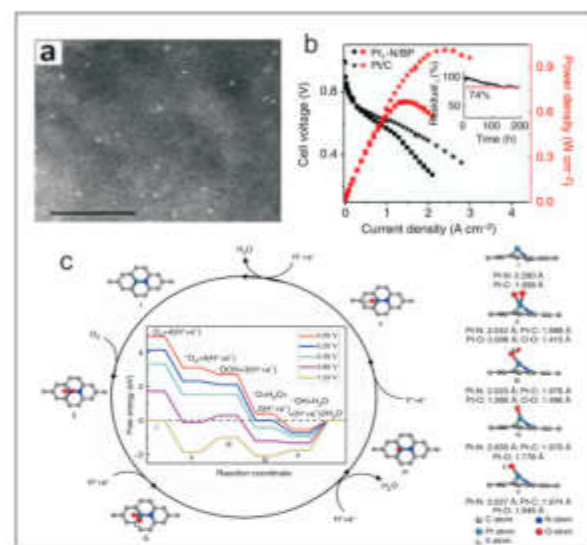
燃料电池作为一种新型清洁能源的转换设备，因具有装置简单、体积小、携带方便、能量密度高等优势而受到广泛关注。然而，燃料电池阴极氧还原反应（ORR）动力学缓慢以及高Pt价格和低铂利用率，严重阻碍了其大规模应用的商



单原子Zn基氧还原电催化剂的性能，形貌表征以及机理预测

业化进程。中国科学院长春应用化学研究所徐维林课题组从成本和性能的角度出发，制备了一系列高效、低成本单原子非铂和单原子铂氧还原催化剂。

该团队与中科院上海应用物理所姜政课题组以及中科院物理所谷林课题组合，利用廉价的炭黑和锌前驱体，简易地制备了廉价的单原子锌基氧还原电催化剂，该催化剂展现出和商业碳载铂相媲美的氧还原性能，并具有很好的稳定性。高角环形暗场扫描隧道显微镜（HAADF-STEM）证实该锌基催化剂中的锌主要是以单原子锌存在，而扩展的X-射线吸收近边谱（EXAFS）证实单原子锌的主要存在方式为 Zn-N_4 。进一步的理论计算表明该单原子锌催化剂的高催化活性主要来源于 Zn-N_4 结构。反应机理研究发现 Zn-N_4 位点上O原子中间体的吸附是该反应的决速步骤。



单原子Pt基氧还原电催化剂的形貌、电池性能以及机理预测

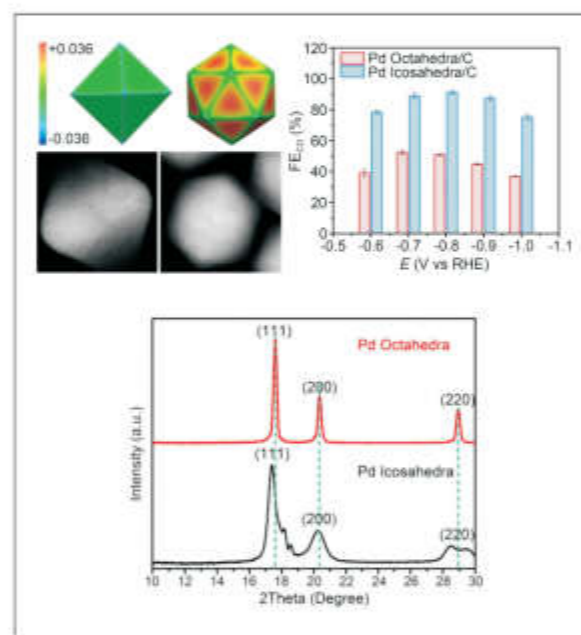
同时,该团队与中科院长春应化所王颖副研究员、中科院上海应用物理所姜政研究员以及大连化物所孙公权研究员合作,详细报道了一种廉价炭负载的高性能(高活性、高稳定性及抗毒化能力)的单原子Pt电催化剂。以该催化剂作为阴极的酸性单电池能量密度高达 680 mW cm^{-2} ,相当于Pt在燃料电池中的利用率为 $0.13 \text{ g}_\text{Pt} \text{ kW}^{-1}$,这也是目前文献中报道的燃料电池中最高铂利用率。通过实验和理论计算相结合,该工作还进一步揭示其超高性能主要来源于碳载体上吡啶氮锚定的单原子铂($\text{Pt}_1\text{-N}_4$)位点,该位点的电催化特性能很好地解释催化剂的高活性、高稳定性和高的抗(CO /甲醇)毒化能力。

以上关于高效单原子铂和单原子铂氧还原电催化剂的系列工作为目前制备廉价高效燃料电池阴极电催化剂提供了一个全新的研究思路,相关成果相继发表在《先进功能材料》和《自然通讯》上。

基于表面应力效应调控Pd纳米晶的 CO_2 电催化还原性能

一般来说,催化剂的表面应力状态能够调制催化剂的电子结构,将对催化性能产生重要影响。但是,由于难以将催化剂的应力调控和电子结构调控孤立开来,针对表面应力结构在 CO_2 电催化还原过程中的调控机制目前并不清楚。面对这一挑战,研究人员以Pd单晶八面体纳米晶和孪晶二十面体纳米晶作为准模型体系,在保证两者尺寸、表面晶面和表面包裹分子相同的情况下,研究了钯纳米晶表面应力与二氧化

碳电催化还原性能之间的内在关联。在 -0.8 V (vs. RHE) 时, Pd孪晶二十面体纳米晶上生成一氧化碳的法拉第效率达到91.1%,远高于Pd单晶八面体纳米晶($\sim 50\%$)。通过分子动力学模拟、第一性原理计算以及电化学测试,发现表面拉伸应力提升了Pd孪晶二十面体纳米晶的d带中心,从而增强了催化剂表面 CO_2 的吸附和活化,显著提高了 CO_2 电催化还原活性和选择性。该项结果诠释了催化剂表面结构与催化反应活性间的对应关系,对于设计高效 CO_2 电还原催化剂提供了新的研究思路。该成果发表在《德国应用化学》杂志上(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 3594)。



Pd纳米晶及其 CO_2 电催化还原性能

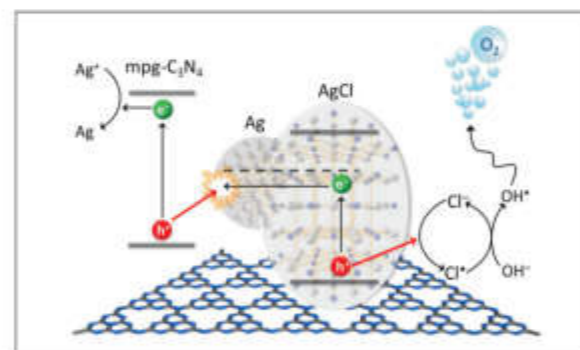
探索空穴传递机制促进半导体光催化水分解产氧研究

中科院理化技术研究所吴璐研究员领导的超分子光化学课题组与上海光源BL14W1联合攻关,在构筑高性能半导体光催化水分解产氧体系以及产氧机理探索过程中取得了重要突破。

化石能源极大推动了人类社会的进步,是人类社会生存和发展的基石。然而,随着人类社会的不断消耗,化石能源日渐枯竭。与此同时,化石燃料的不合理开采和使用,成为导致生态破坏和环境污染的最主要原因。开发来源丰富、清洁安全、持续可得能源形式已迫在眉睫。太阳能具有清洁、高效、安全等诸多优点,将太阳能转化为化学能(以氢

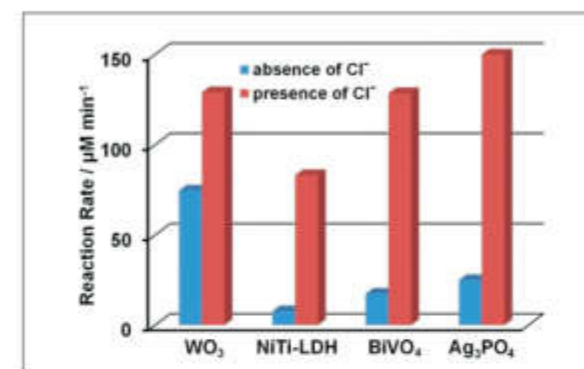
气或化学键的形式储存)具有广阔的应用前景,被认为是解决能源危机和环境污染的有效途径。因此,构筑高效、廉价、稳定的可见光催化体系,实现太阳能向化学能的高效转换,一直以来都是国际前沿领域的研究热点。然而,如何进一步提高可见光利用效率,实现太阳能高效、稳定的向化学能转换,已成为该领域亟待解决的问题。氢能是一种高效且十分清洁的能源,随着储氢材料技术和氢能源燃料电池技术的发展,氢能源已经开始被应用到实际生产生活中。因此以水为原料,利用太阳能分解水制备氢气和氧气必将成为未来能源发展的一个前沿领域。利用半导体材料捕获太阳能来分解水产生氢气和氧气是一种将太阳能转化为化学能的有效手段,是目前太阳能应用领域的热点和难点之一。

在目前太阳能光催化水分解反应研究中,人们往往将水分解反应拆成光催化水分解产氢和光催化水分解产氧两个半反应来研究。光催化水分解产氧半反应因其经历4电子和4质子过程,相对2电子2质子参与的产氢半反应在动力学和热力学上更为困难,成为了现阶段光催化水分解研究的瓶颈。近年来,基于有机聚合半导体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化水分解产氧反应研究得到了充分发展。在利用多种新合成及后处理策略对材料结构和形貌进行调控的同时,科研工作们也开始深入研究光催化反应的机理过程,希望从原理上指导更高效光催化水分解产氧体系的设计,从而推动光催化水全分解反应研究的发展。



向 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化水分解产氧体系中引入氯离子形成三元催化剂和氧化还原空穴传递中促进产氧过程的示意图。

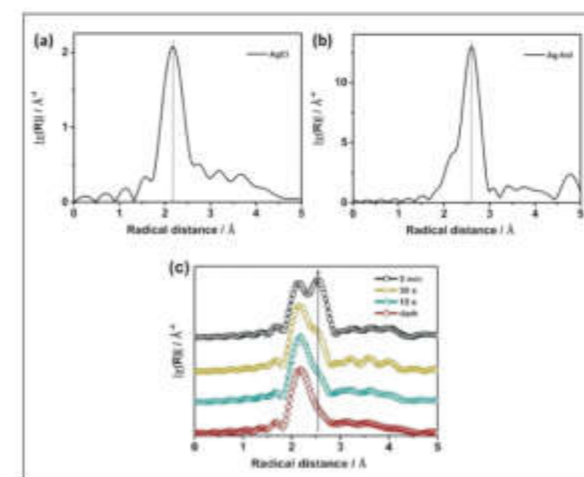
与以往选择金属氧化物作为辅助催化剂促进光催化水分解产氧反应的思路不同,研究组成员通过在光照条件下向 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化水分解产氧体系中引入微量氯离子(Cl^-)。显著提高了体系的光催化水分解产氧性能。机理研究发现,这一策略一方面通过牺牲体 Ag^+ 与 Cl^- 的反应形成了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 三元催化体系促进光生电荷转移;另一方面在反应溶液中形成了氯离子/氯自由基($\text{Cl}^-/\text{Cl}^\bullet$)氧化还原对,作为向溶液相中传递空穴的中继体起到了促进光催化水



引入氯离子(Cl^-)的策略对于常见光催化水分解产氧体系催化效率的促进作用

分解产氧反应的作用。研究组成员进一步通过实验证明,这一策略对于目前主要的光催化水分解产氧体系,如 WO_3 、 BiVO_4 、 Ag_3PO_4 、 NiTi-LDH 等,均有促进作用。这表明该策略在指导光催化水分解产氧体系设计研究方面具有一定程度的广泛适用意义。

上海同步辐射光源为该研究提供了重要的技术支撑,利用XANES和EXAFS精确的表征证明了体系中光照条件下三元催化剂中Ag组分的形成。课题组在BL14W1光束线站获取了原位合成三元催化剂过程中Ag元素K边的X射线吸收谱精细解构(XAFS),证明了Ag-Ag键的形成,为精确了解催化剂的结构信息和形成机理提供了重要的实验证据。在该工作中, BL14W1线站科技人员积极参与,在实验执行和数据采集等方面都提供了专业技术支持,为成果的发表做出了积极贡献。该项成果于2017年2月20日在《先进材料》杂志上发表(Adv. Mater. 2017, 29, 1606009)。



(a) AgCl 、(b) Ag 以及(c)原位合成三元催化剂中Ag元素的EXAFS谱经过傅里叶变换得到的空间分布曲线。

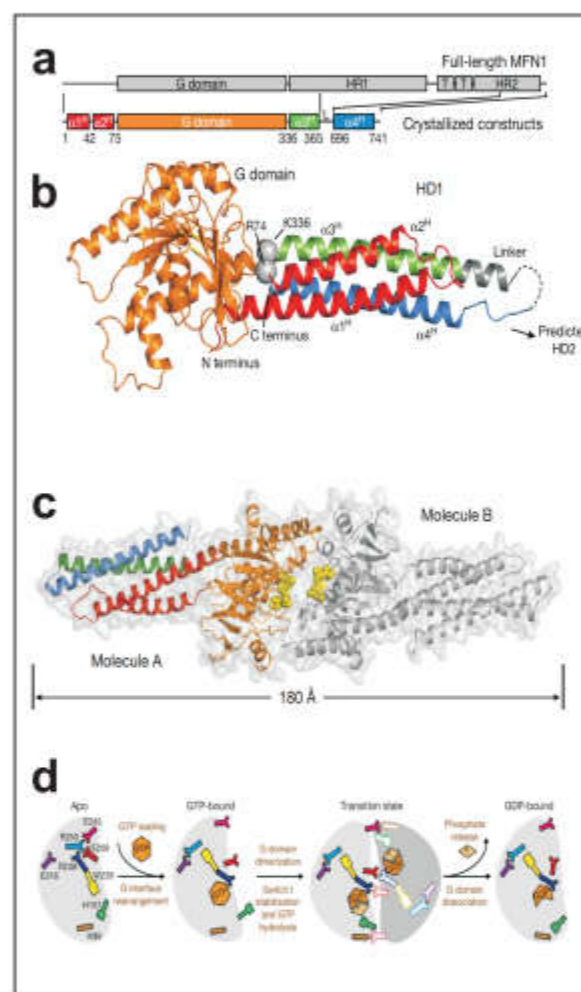
结构生物学

线粒体外膜融合机制研究

2017年1月23日, 中山大学肿瘤防治中心高嵩教授课题组在《自然》(Nature)发表题为“MFN1 structures reveal nucleotide-triggered dimerization critical for mitochondrial fusion”的研究论文。该工作利用上海光源生物大分子晶体学线站(BL17U1)解析了MFN1片段在不同GTP水解状态下的晶体结构, 阐明了MFN1水解GTP的机制, 并提出了MFN1介导线粒体外膜栓连的模型。这为进一步阐明线粒体外膜的融合机制以及线粒体形态的变化和相应生理功能的正常发挥之间的关系提供了研究基础。同时, 还为研究相关神经退行性疾病和癌症的发病机制以及干预手段提供了信息。

线粒体是一种存在于大多数真核细胞中的由两层膜包被的半自主细胞器。线粒体是细胞的“能量工厂”, 并且在细胞信号转导、分化和凋亡等过程中也发挥重要作用。在细胞中, 线粒体不断地进行融合和分裂来维持动态的网络结构和正常的生理功能。线粒体外膜的融合是由一种名为mitofusins的蛋白所介导的。人体中的mitofusin包含MFN1和MFN2(统称MFNs)两个同源蛋白。MFNs功能的异常会导致线粒体呈现碎片化的非正常形态, 并且与多种疾病密切相关。例如, MFN2突变可以导致遗传性疾病腓骨肌萎缩症的发生, MFN1和MFN2的异常表达与肿瘤细胞逃避细胞凋亡有密切的关系。MFN1/2是dynamin超家族的成员, 二者的序列相似度高达77%。它们都含有一个N端的GTPase结构域、两个紧邻的跨膜区(TMs), 以及分别位于膜两侧的两个螺旋结构域HR1和HR2。其中, MFN1/2的TMs插入线粒体外膜, 其余部分朝向细胞质。GTPase结构域主要起催化水解GTP的作用, 而HR1/2可能起调节线粒体膜毗连或融合的作用。大量研究表明, MFN1/2的GTPase活性对线粒体外膜的融合是必须的。此前, 有关mitofusins的结构学信息只涉及MFN1 HR2区域。该结构显示, HR2在晶体上折叠成反向平行的二聚体。他们认为这种反向平行的两股螺旋(coiled coil)结构为线粒体毗连(tether)甚至融合(fusion)提供了结构基础。然而, mitofusin由于缺乏较为完整晶体结构, 其介导线粒体外膜融合分子机制仍不是很清楚。

中山大学肿瘤防治中心高嵩教授带领的研究团队经过不懈地摸索和尝试, 得到一系列结晶的构建——内部截短的MFN1(MFN1IM), 并解析了MFN1IM在不同GTP水解状态下的晶体结构。MFN1IM含有GTPase结构域、HR1的N端部分和HR2的C端部分。结构显示, GTPase结构域由8股 α 螺旋包裹着8条 β 折叠组成; HR1/2的两个部分利用强的疏



MFN1的晶体结构和水解GTP机制的模型图

水相互作用一起组成四股螺旋束, 被命名为结构域HD1。HD1通过Arg74和Lys336与GTPase结构域连接。相对于无核苷酸结合(apo)、GDP或GTP结合状态下的单体结构, MFN1IM在催化间态类似物GDP·AlF₄结合的状态下通过GTPase结构域形成二聚体。体外实验也证实了这种二聚体的存在。一旦打断GTPase结构域相互作用(G-G)界面的盐桥, MFN1在催化间态无法发生二聚化, 并且丧失GTP酶活性以及导致线粒体片段化。他们还发现一个保守的色氨酸开关控制鸟苷酸配体的进入。在apo状态下, 鸟苷酸结合位置被Trp239占据。随着GTP的进入, Trp239被推走, 嵌入由Met249和Phe282形成的疏水口袋。与此同时, 催化间态下二聚体形成的关键氨基酸Glu209、Arg238等摆向合适的位置以利于与另一个GTPase结构域相应氨基酸形成盐桥。在催化间态, GTP中高能磷酸键断裂, 磷酸基团尚未脱离, MFN1IM通过Glu209和Arg238等氨基酸搭成的盐桥发生二

聚化。随着磷酸基团的释放, 相应氨基酸又逐渐恢复最初构象。GTP的水解需要亲核试剂去中和高能磷酸键中的磷酸基团所携带的强负电。在MFN1中, 存在一个带正电的氨基酸残基His107发挥亲核攻击的作用。因而, mitofusin保守的His107是催化水解GTP的关键氨基酸。

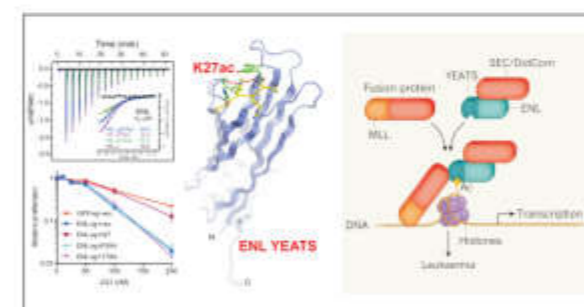
与dynamin家族其他成员相比较, 发现MFN1IM的拓扑结构与介导细菌膜融合的蛋白BDLP(bacteria dynamin-like protein)最为相似。除了GTPase结构域, MFN1IM的HD1与BDLP的neck相似。因而, 他们推测, MFN1IM缺失的部分HD2的折叠可能跟BDLP的trunk区域相似。基于MFN1IM与BDLP三维结构的高相似度和前面的研究, 他们提出MFN1介导线粒体外膜栓连的模型。该研究成果发表在Nature 542(7641), 372-376。

解析组蛋白阅读器ENL晶体结构助力白血病研究

2017年3月9日, 国际学术期刊Nature正式发表了清华大学医学院基础医学系、北京结构生物学高精尖创新中心(清华)李海涛课题组参与合作的题为“ENL links histone acetylation to oncogenic gene expression in acute myeloid leukaemia”(ENL YEATS结构域关联组蛋白乙酰化至急性髓样白血病致癌基因表达)的研究论文。该论文发现一种酰基化阅读器(reader)蛋白ENL是驱动急性白血病发生的关键因子, 并首次证明ENL的YEATS阅读器结构域是一类重要的治疗急性白血病的药物靶标。该论文是美国MD Anderson癌症中心石晓冰实验室、纪念斯隆凯特琳癌症中心/哈佛医学院Scott Armstrong实验室、洛克菲勒大学David Allis实验室及清华大学医学院李海涛实验室的通力合作成果。

YEATS(由YAF9, ENL, AF9, TAF14, SAS5首字母命名)结构域家族蛋白是一类进化上保守的重要基因调控因子, 其氨基端均含有一个YEATS结构域。YEATS家族成员可形成多种重要复合物参与转录调控、组蛋白修饰、组蛋白沉积、染色质重塑等过程。李海涛课题组曾于2014年在Cell杂志上发表合作论文, 利用上海光源生物大分子晶体学线站(BL17U1)解析了AF9 YEATS结构域与组蛋白乙酰化多肽的复合物结构, 首次把YEATS结构域定义为一类新型组蛋白乙酰化阅读器。AF9和ENL是混合谱系白血病(Mixed lineage leukemia, MLL)染色体异位发生基因融合的常见伙伴基因, 由此引发的白血病在幼儿病患中很常见且比较恶性, 预后效果较差。但长期以来, 有关YEATS在白血病过程中发挥作用的分子病理机制尚不清楚。

发表在《自然》上的论文首次揭示ENL在急性白血病发生和维持中的驱动性作用, 发现ENL的YEATS结构域通过识别组蛋白H3尾巴的乙酰化修饰促进了一组白血病相关基因表达, 导致急性白血病发生。利用上海光源生物大分子晶体学线站(BL17U1), 李海涛课题组在2.7埃分辨率解析了ENL与组蛋白H3赖氨酸27位乙酰化(H3K27ac)多肽的复合物晶体结构。结构分析发现, ENL YEATS具有类似于免疫球蛋白家族的八链 β 三明治骨架, 对乙酰化赖氨酸的特异识别由一种疏水的、丝氨酸内衬的三明治芳香口袋实现, 介由拉力氢键、芳香- π 和碳氢- π 等相互作用强化, 实现对乙酰化修饰类型的特异性识别。此外, 构成乙酰化识别口袋的关键残基在不同YEATS结构域中高度保守, 而参与周边序列识别的残基差异较大, 提示不同YEATS能够识别不同乙酰化位点, 进而参与不同的基因表达调控过程。进一步通过敲除ENL后过表达野生型ENL或基于结构设计的阅读器突变体, 发现突变体无法挽救白血病细胞的生长抑制; 类似的疗效在小鼠白血病疾病模型中也被观察到, 提示ENL的YEATS结构域是治疗急性白血病的新型药物靶标, 为MLL白血病等复杂疾病的治疗提供新思路。本研究成果首次揭示了ENL通过YEATS识别组蛋白乙酰化并促进急性白血病发生的分子病理机制, 为ENL YEATS结构域靶向的小分子药物开发奠定了重要基础。该研究成果发表在Nature 543(7644), 265-269。



ENL YEATS结构域识别组蛋白H3K27乙酰化修饰促进急性白血病发生

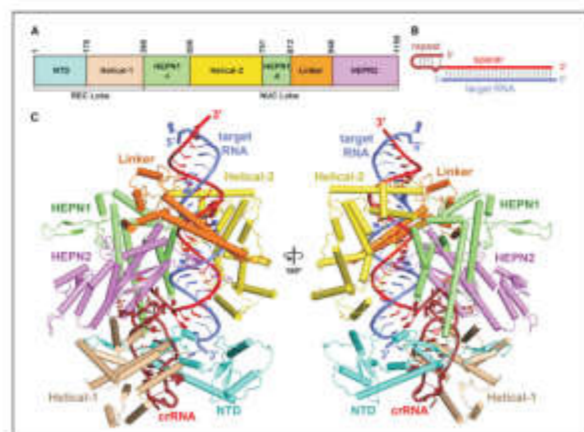
CRISPR-Cas系统切割RNA的研究

2017年7月27日, 《细胞》(Cell)杂志在线发表了中国科学院生物物理研究所王艳丽课题组和章新政课题组在VI型CRISPR-Cas系统效应蛋白Cas13a(亦称C2c2)结构研究中取得的新进展, 论文题目为“The Molecular Architecture for RNA-Guided RNA Cleavage by Cas13a”。该研究证实target RNA的结合导致LbuCas13a的两个HEPN(发挥RNA干扰功能的结构域)结

构域发生构象变化,从而激发LbuCas13a非特异性地切割任意单链RNA的酶切活性,该成果为研究Cas13a发挥RNA酶活性的分子机制提供了重要的结构生物学基础。

几乎所有的古菌和约50%的细菌都具有CRISPR-Cas系统,用以抵抗病毒和质粒的侵染。CRISPR-Cas系统分为两大类,Cas13a是第二类VI型系统中的效应蛋白,具有RNA介导的RNA酶切活性,是目前第二类CRISPR-Cas系统发现的唯一能够降解RNA的蛋白(Cas9, Cpf1, C2c1均是RNA介导的DNA核酸内切酶),对开发研究RNA工具,扩展CRISPR系统在基因编辑方面的运用具有重大价值。

在该研究中,研究人员利用上海光源生物大分子晶体学线站(BL17U1)成功解析了LbuCas13a-crRNA-target RNA的三元复合物结构(3.08 Å),并通过冷冻电镜技术,获得了3.2 Å LbuCas13a-crRNA的二元复合物结构。结构显示Cas13a具有REC和NUC两个叶片,其中NUC叶片包含两个HEPN结构域、Helical-2结构域以及连接两个HEPN结构域的连接结构域,两个HEPN结构域组成了Cas13a切割target RNA的活性区域。crRNA识别序列互补的目的RNA,并与其结合形成双链RNA并被NUC叶片包围。同时,双链RNA的形成引起crRNA和Cas13a蛋白的构象变化,促使两个HEPN结构域相互靠近,进而激活Cas13a蛋白。研究人员通过结构和功能证明由crRNA和target RNA激活的Cas13a能切割任意单链的RNA。该研究发为CRISPR-Cas13a系统的进一步开发提供了可靠的结构基础,对深入理解细菌抵御病毒入侵的分子机制提供了强有力的证据,并将对病毒引起的疾病的预防、检测、控制与治疗产生重大意义,特别是基于Cas13a高效的RNA酶切活性,对其应用于各类重大疾病的快速检测具有十分广阔的前景。该研究成果发表在Cell 170(4), 714-726。



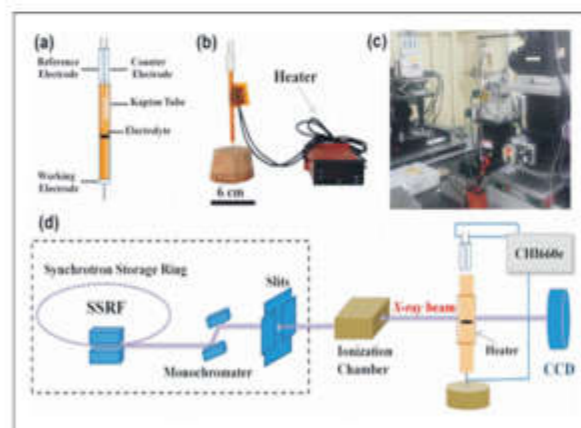
LbuCas13a-crRNA-target RNA三元复合物的晶体结构

材料科学

原位X-射线成像研究锌电沉积过程中添加剂的界面作用机制

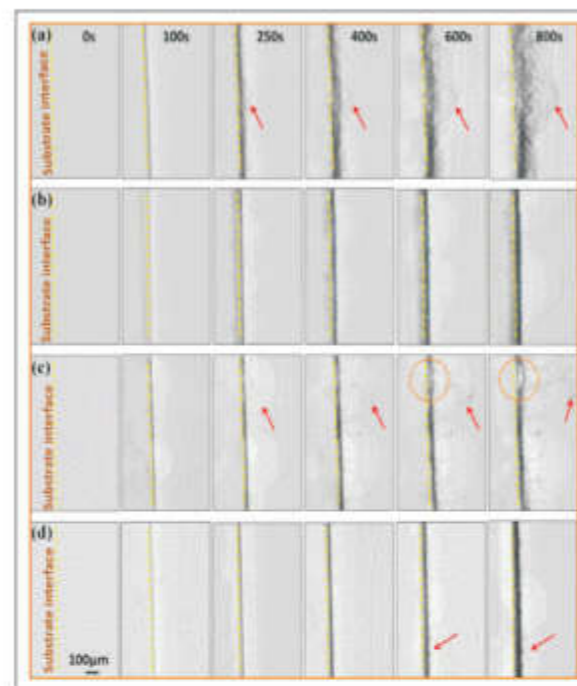
金属锌是二次电池中有前景的负极材料之一,但充电过程中的枝晶生长问题使锌基电池的应用受到限制,传统的氢氧化钾电解液体系也易受到空气中二氧化碳的污染。基于离子液体的电解液具有一些独特的性质,如宽的电化学窗口、良好的导电性和极低的蒸汽压等,特别是低共熔离子液体体系的金属电沉积近来引起了广泛关注,各种添加剂也可有效调控金属沉积物的形貌。但其在电极/电解质界面的作用机制一直停留在传统的离线研究层面。

界面沉积反应是一个非常快的过程,传统扫描电镜和原子力显微镜等难以实时观察沉积物的形貌。由于时间和空间分辨率高的特点,同步辐射X射线成像可有效用于原位观察沉积物在电极/电解质界面的演变行为,从而深入阐明添加剂的界面作用机制。中南大学胡刚课题组结合同步辐射光源和研究体系的特点,设计了可加热的金属电沉积过程原位装置,结合电化学、Raman谱学等手段,对硫脲、氨和乙二醇等添加剂在氯化胆碱/乙二醇/氯化锌体系电沉积过程的界面作用规律进行了研究。



金属电沉积过程原位同步辐射X-射线成像研究装置
原位电化学池示意图;(b)原位电化学池实物图及加热装置;(c)现场实验装置;(d)BL13W1线站原位电化学实验流程图

结果表明无添加剂时界面处形成了苔藓状锌沉积物,初期丝状沉积物的聚集可能导致沉积过程中苔藓状锌的逐渐形成和生长;硫脲和乙二醇的加入可有效改变沉积锌的形貌,

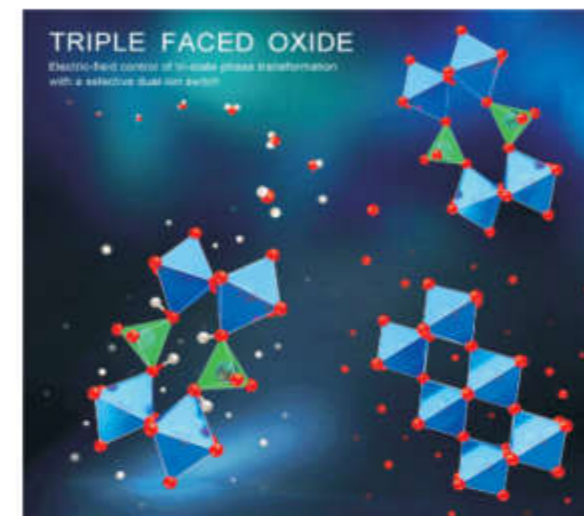


不同添加剂作用下锌电沉积过程的界面实时图像
(a)空白;(b)硫脲;(c)氨;(d)乙二醇

形成的致密锌沉积物沿着电极表面均匀生长;加入氨后锌枝晶随着基底上锌沉积物的生长而逐渐形成。因此,基于同步辐射X射线原位成像的研究有效揭示了胺类添加剂影响低共熔溶剂体系电沉积物形貌的界面作用机制,研究结果对推动新型电解液体系在材料电化学制备、可充电能源等领域的应用提供了重要指导意义。

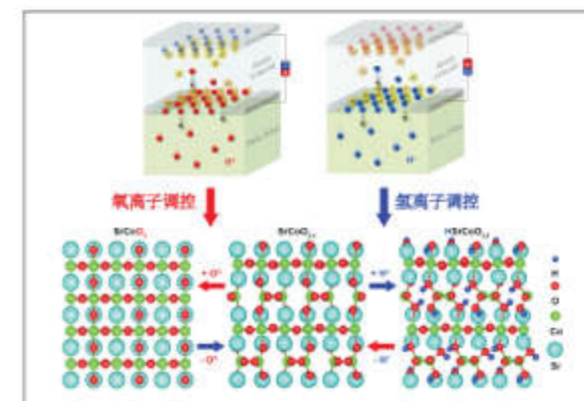
电场诱导下双离子调控可逆结构三相相变研究

2017年6月1日,清华大学物理系于浦副教授带领的研究团队在《自然》(Nature)杂志在线发表了题为《选择性双离子开关电场控制的三态相变》(“Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch”)的研究论文。该工作首次在单一材料中实现了双离子的电场可控结构相变,并且揭示了基于三态相变过程中光、电和磁学特性调控的器件应用。《自然》同期发表题为《凝聚态物理:功能材料的转瞬之间》(“Condensed-matter physics: Functional materials at the flick of a switch”)的新闻评述,对这一工作做出高度评价。



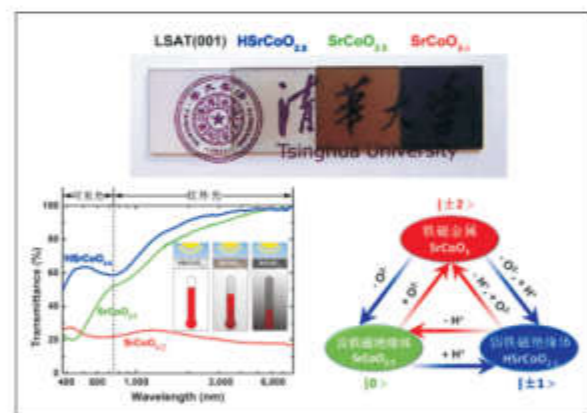
机理演示图

电场控制离子导致的结构相变在物理及材料科学中具有重要意义,并被广泛应用于电池、智能玻璃、燃料电池等应用领域。然而到目前为止,这些调控只依赖于 O^{2-} , H^+ 和 Li^+ 等单离子的调控,而基于选择性双离子(如 O^{2-} 和 H^+)的电场控制相变尚未实现。通过构思和优化设计,于浦所带领的研究团队采用离子液体电场调控的方法,在模型体系氧化物 $SrCoO_{3-x}$ 结构中首次实现了电场下的双离子(O^{2-} 离子和 H^+ 离子)的可逆调控,并伴随着 $SrCoO_{2.5}$ 与 $SrCoO_{3-x}$ 以及以前尚未发现的新相 $HsSrCoO_{2.5}$ 之间的三相可逆结构相变。值得指出的是,传统上研究人员通常借助外加压力或者材料生长过程的化学掺杂等调控手段实现新型物相及新颖物性的设计。而该工作中的电场控制下的离子插入和析出及其所对应的物相转变,为材料的物性调控提供了一类全新的手段。该项发现可以被广泛推广到其它一系列材料体系中,从而孕育出大量的新奇结构相变和丰富功能特性。

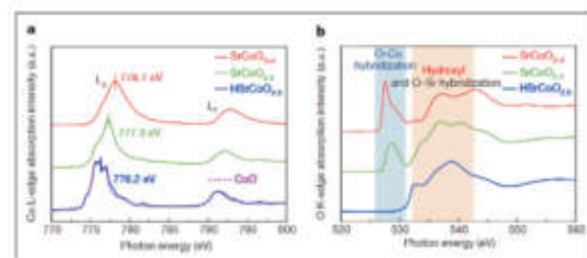


通过氧离子和氢离子的电场调控,可以实现 $SrCoO_{3-x}$ 、 $SrCoO_{2.5}$ 和 $HsSrCoO_{2.5}$ 之间的可逆相变。

同时,该相变过程还对应着一些列有趣的功能特性。如由于调控过程中三相在可见光和红外光区具有迥然不同的光学吸收特性,该工作通过电场对于相变的调控实现了基于双离子调控的双波段(可见光和红外)三态电致色变效应。可见光可以实现环境亮暗的调节;而红外光则具有显著热效应,可以实现环境凉爽的调节。通过三相调节可以实现全透、进红外光挡可见光以及全部挡光等三种透光状态,而这样的调控将对应着广泛的应用前景,其中一个例子就是智能玻璃。此外,这三个相还拥有完全不同的电学和磁学基态,即显示铁磁金属性的 $\text{SrCoO}_{1.5}$,反铁磁绝缘性的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 以及弱铁磁绝缘性的 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ 。应用中,可以通过电场控制这些相之间的切换实现多磁态之间的电场调控。通常情况下,材料磁态的调控需要借助外加磁场实现,需要很大的能耗。而电场对于磁性的调控,既所谓的磁电耦合效应,则能显著降低能耗,从而在新型自旋电子器件中具有广泛的应用前景。更重要的是这是一种具有“非挥发”特性的相变,即撤掉电压后,其相变后的结构和性能会得到长久的保持,这就会大大减少维持相变所需的能源消耗。



样品三相相变过程所对应的(上)样品透光度和(左下)透射光谱的变化以及(右下)磁电耦合效应。



相变三相样品Co L吸收边(a)和氧K吸收边(b)的软X射线吸收谱测量结果。

在该项目研究过程中,一个重要的困难如何确定相变过程中三相的电子态信息。借助上海光源软X射线谱学显微线站(BL08U1A)、美国劳伦斯伯克利国家实验室先进光源、北京同步辐射装置(4B9B)等大型实验平台,该研究团队利用软X射线吸收谱测量了样品在金属钴的L吸收边和氧的K吸收边。通过多个同步辐射装置相互确认细致分析发现材料随着离子插入、析出的电子态变化的直接证据,这为进一步理解相变过程以及所对应的丰富物性提供了重要的依据。该研究成果发表在NATURE 546(7656), 124-128。

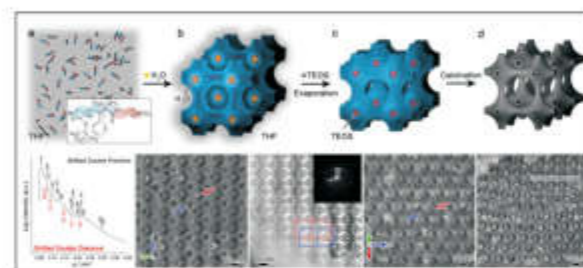
双连续结构无机材料及其相转变、嵌段共聚物自组装研究

在自然界中广泛存在着具有极小曲面或是与极小曲面有关的结构,比如蝴蝶翅膀,甲虫外壳以及海胆骨架等。极小曲面是指在三维空间中,曲面上任意一点的平均曲率都为零。极小曲面主要包括: Gyroid曲面(空间群 Ia-3d), Diamond曲面(Pn-3m)和 Primitive曲面(Im-3m)。这些曲面也存在于双连续结构中。而平均曲率曲面和平行曲面则是极小曲面的变形。在自治场理论中,嵌段共聚物熔融体系中,只有Gyroid相稳定;在嵌段共聚物/均聚物中, Diamond和Primitive相只能稳定存在于很小的一块区域,而在实验中也得到了类似的规律。因此对于合成得到具有Diamond或者Primitive结构材料是一个难题。

另一方面,虽然人们已经在理论上研究了这三种极小曲面之间的转化方式,但从未在实际体系中验证Diamond和Primitive之间具体的结构转变,因此对于直接观测这两种结构的转化对于今后理论上的研究具有很大的启示。

上海交通大学化学化工学院的韩璐研究员团队在上海光源BL16B线站的支持下,近期在Angew. Chem.杂志上发表了题为“Silica Scaffold with Shifted “Plumber s Nightmare” Networks and their Interconversion into Diamond Networks”的论文(2017, 129, 10810-10815)。将聚环氧乙烷-聚苯乙烯-聚丙烯酸叔丁酯(PEO-b-PS-b-PtBA)作为模板,正硅酸乙酯为硅源,四氢呋喃作为良溶剂,水为不良溶剂,通过微相分离组装制备得到具有类似于Primitive平行曲面结构(SDP)的二氧化硅材料。这种材料具有两套完全等价的二氧化硅骨架,并发生了位错,使得对称性降低为空间群Cmcm。具有类似于Diamond平行曲面结构(SDD)的双套错位二氧化硅骨架作为共生相存在于样品中,其空间群为Ibam。小角X射线研究表明,该材料高度有序,并且是两种结构的混合相。通过扫描电镜和透射电镜的表征,直接观测到了两种结构之间的连接关系符合之

前人们所提出的节点拉伸概念,并存在一至两个晶胞大小的过渡态,其过渡曲面与rPD转变高度相关。这一发现对于理解这些生物相关结构的形成和结构转变的理论研究具有重要意义。



上图描述了合成具有类似于Primitive平行曲面结构的二氧化硅材料的形成机理图。

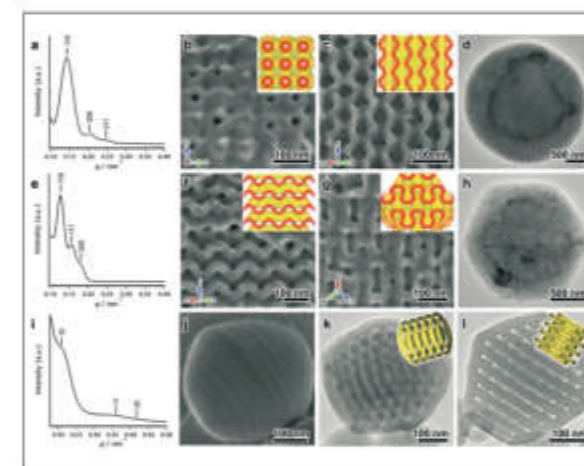
下图为小角X射线、SDP结构的扫描电镜和透射电镜、SDD结构的扫描电镜以及两种结构共生的扫描电镜表征结果。

两亲性嵌段共聚物的溶液自组装提供一种便捷有效的自下而上制备结构可控超分子组装材料的方法。组装体结构可以通过多种因素调控,包括聚合物组成及浓度、溶剂性质、水含量等。在众多嵌段共聚物组装体中,具有反相介观相的polymer cubosomes和hexasomes因其独特的孔结构和研究价值吸引了人们的广泛关注,有望这在化学分离、能源存储与转化、催化等领域得以应用。

两亲性嵌段共聚物在溶液中的自组装行为类似两亲性小分子,只不过具有更大的尺度范围。以磷脂分子在溶液中自组装为例,其组装体形貌结构由堆积参数($P = V/a_0l_c$)决定,公式中V表示疏水段体积, a_0 表示亲水端基头部面积, l_c 代表疏水段长度。随着堆积参数的增大($0 < P < 1$),组装体会经历从球形,棒状,双连续结构到层状的转变;当 $P > 1$ 时会形成相应的反相结构。双连续结构普遍具有三重周期极小曲面(Triply Periodic Minimal Surfaces),其平均曲率为零。极小曲面主要包括: Gyroid曲面(空间群 Ia-3d), Diamond曲面(Pn-3m)和 Primitive曲面(Im-3m)。这些结构在两亲性小分子的液晶相中较为常见,但在聚合物自组装中却很难形成。这可能是由于聚合物具有分子量分布以及聚合物自组装中存在相对较多的影响因素造成难以控制双连续结构组装体的形成。因此,通过简单的聚合物体系以及自组装策略可控的合成cubosomes并研究其形成机理是一个长期难以攻克的难题。

上海交通大学化学化工学院的麦亦勇研究员团队、韩璐研究员团队与德累斯顿工业大学的冯新亮教授团队通过合作并在上海光源BL16B线站的支持下,近期在Angew. Chem. Int. Ed.杂志上发表了题为“Tunable Self-Assembly of Diblock Copolymers into Colloidal Particles with Triply

Periodic Minimal Surfaces”的论文(2017, 56, 7135-7140)。他们选用结构简单、易合成的两亲性嵌段共聚物,聚苯乙烯-聚环氧乙烷(PS-b-PEO),将其溶解在二甲基酰胺/二氧六环混合溶剂中,通过缓慢滴水驱动共聚物自组装,并通过调节PS链段的体积分数(90.3%~94.9%)和共聚物浓度(1~20 wt%),可控制备了三种不同形貌的组装体,包括Im-3m和Pn-3m结构的反相双连续结构的cubosomes和p6mm结构的hexasomes。小角X射线研究表明,这三种结构高度有序。基于共聚物浓度和PS链段体积分数,他们绘制了PS-b-PEO自组装形貌相图。他们还通过跟踪组装体形成过程中的中间形貌,获得了上述反相Pn-3m结构cubosomes的形成机制,为制备双连续结构组装体提供了重要参考依据。



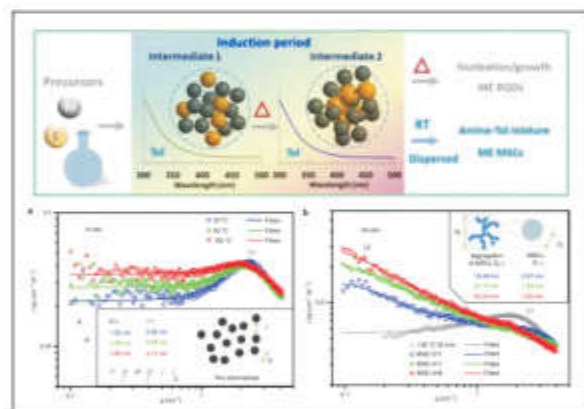
上图描述了通过调节PS-b-PEO聚合物浓度以及PS链段体积分数合成囊泡、Im-3m、Pn-3m和p6mm结构,下图为典型的Im-3m、Pn-3m以及p6mm结构的小角X射线、扫描电镜以及透射电镜表征结果。

半导体量子点成核前反应路径研究

四川大学余晖教授课题组与上海光源BL16B1合作,在半导体量子点成核前的反应路径研究方面取得重要进展,课题组在Nature Communications (2017,8:15467)上发表了题为“Probing intermediates of the induction period prior to nucleation and growth of semiconductor quantum dots”的研究论文。

半导体量子点因其独特的光电学性质,在光电器件、生物、能源等领域表现出了不同于分子和块体材料的巨大应用潜力。在应用的需求下,提高合成重现性变得尤为重要。这需从根本了解量子点的形成路径和反应机理,再利用机

理指导量子点材料的合成,发展新型半导体量子点纳米材料。迄今为止,关于常规量子点成核前诱导期生长路径的研究非常欠缺。余晖教授与上海光源曾建荣博士等人合作,以CdTe量子点为模型体系,利用同步辐射X射线小角散射(SAXS),研究了量子点成核前的自组装过程。小角散射课题组依托BL16B1线站设计实施的SAXS在线实验首次监测到了量子点成核前诱导期中间体生长过程的结构变化。结合其他实验,合作团队首次提出了量子点成核前的自组装路径。该工作检测到量子点成核前诱导期,在室温下存在大小约为1 nm的球状胶束中间体1,并由非共价相互作用结合在一起。此后,在温度上升的过程中,中间体2被检测到,形貌和大小与中间体1类似,但有CdTe共价键的存在。当温度继续升高,常规量子点(RQDs)生成;如果将中间体2分散在甲苯和辛胺的混合溶液中,魔尺寸团簇纳米晶(MSCs)被检测到。魔尺寸团簇纳米晶是一种具有特定原子数目和稳定的结构的特殊量子点。SAXS检测到的自组装中间体,突破传统认知,对于成核前反应路径的理解,意义重大。该研究成果发表在Nature Communications, 2017 8, 15467。



本研究提出的量子点成核前化学反应路径(上图)SAXS检测量子点成核前诱导期中间体的变化以及魔数团簇纳米晶的微观结构(下图)。

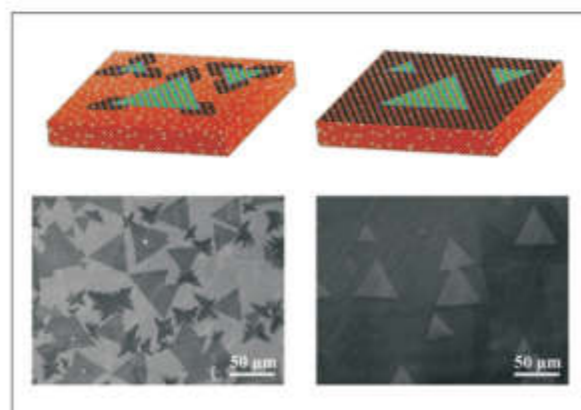
高质量石墨烯/六方氮化硼平面异质结的合成和应用

中国科学院上海微系统与信息技术研究所谢晓明领导的科研团队在石墨烯/六方氮化硼平面异质结研究取得新进展,课题组通过采用化学气相沉积(CVD)方法成功制备出单原子层高质量石墨烯/六方氮化硼平面异质结,并将其成功应用于WSe₂/MoS₂二维光电探测器。

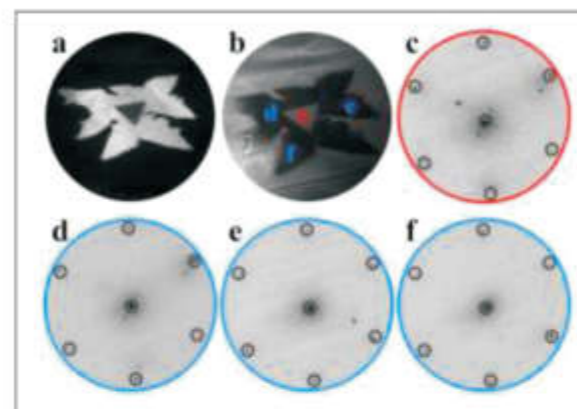
石墨烯(graphene)和六方氮化硼(h-BN)具有相似的结构,然而石墨烯是导体,六方氮化硼是绝缘体,二者具有迥异的电学性质。通过调控石墨烯与六方氮化硼生长形成的面内异质结结构在基础研究和器件探索方面具有重要潜力,因为备受学术界的关注。graphene/h-BN平面异质结的制备一般采用依次沉积石墨烯和h-BN,或者相反次序来实现,由于后续薄膜形核控制困难以及生长过程中反应气体很容易对前序薄膜产生破坏,因而目前文献报告graphene/h-BN平面异质结的质量不尽如人意。上海微系统所的卢光远、吴天如等人基于铜镍合金衬底生长高质量h-BN和石墨烯薄膜的研究基础,通过先沉积h-BN单晶后生长石墨烯,成功制备了高质量石墨烯/h-BN平面异质结。由于铜镍合金上石墨烯生长速度极快,较短的石墨烯沉积时间减小了对石墨烯薄膜生长过程中对h-BN薄膜的破坏。同时由于铜镍合金优异的催化能力,在提高氮化硼单晶结晶质量的同时消除了石墨烯的随机成核,使得石墨烯晶畴只在三角状h-BN单晶畴的顶角处形核并沿着h-BN边取向生长。通过利用上海光源梦之线的X射线低能电子显微镜(LEEM)和低能电子衍射(LEED),卢光远等证明了沿着h-BN顶角生长的石墨烯单晶具有跟他紧邻的h-BN具有相同的晶体取向,表明了此种方法生长的石墨烯与h-BN的精确的外延性。

谢晓明课题组与美国莱斯大学教授Jun Lou等团队合作,在生长的高质量石墨烯/h-BN平面异质结的基础上,以石墨烯作为接触电极,h-BN作为绝缘衬底,制备了WSe₂/MoS₂二维光电探测器,验证了石墨烯/h-BN平面异质结的质量和电学性能,为基于该异质结材料平台开展基础研究和二维逻辑集成电路应用探索提供了基础。

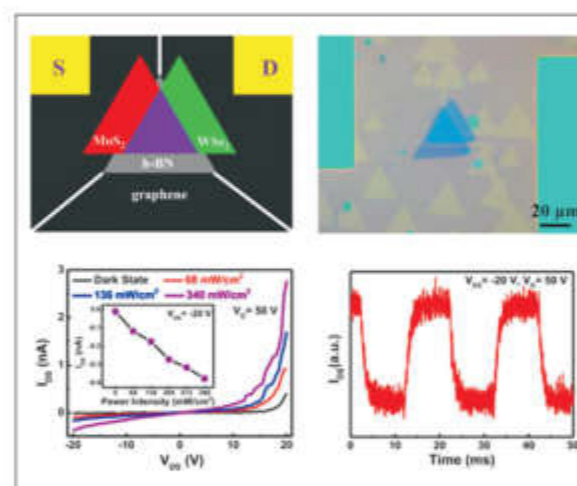
此项研究对于大面积二维异质结结构的生长具有重要的启发,对于此类结构的研究和应用有积极的意义。该研究成果发表在ADVANCED SCIENCE 4(9),1700076。



高质量graphene/h-BN平面异质结的CVD制备



利用梦之线LEEM和LEED验证外延生长出的石墨单晶跟紧邻的h-BN具有精确的外延性



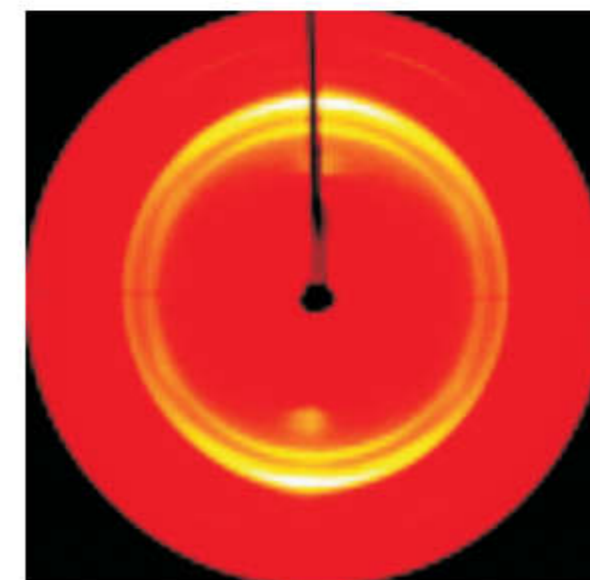
Graphene/h-BN平面异质结上的WSe₂/MoS₂光电器件应用

构建仿贝壳结构同时增强增韧聚丁二酸丁二醇酯/苎麻纤维复合材料

四川大学高分子材料工程国家重点实验室李忠明教授、钟涂基副教授长期从事高分子材料加工、形态、结构与性能研究,在聚丁二酸丁二醇酯/苎麻纤维复合材料制品中构建仿贝壳结构实现增强增韧研究取得重要研究进展。该项成果于2017年10月2日在材料科学领域重要期刊Journal of Materials Chemistry A上发表。

大自然中的材料如蜘蛛丝,贝壳等,以兼有较高模量,强度和韧性而闻名。这种优异的力学性能主要依赖于从分子到介观尺度的多尺度结构设计与组装。硬相作为增强相,是高度有序的,并且通过柔性生物大分子粘接在一起。这些柔

性的生物大分子可以吸收大量能量和阻止裂纹。例如,贝壳的多尺度结构包括高度取向的无机霰石片层和起粘接作用的生物蛋白质,在外力作用下表现出力学的协同作用。由于既强又韧的特性,贝壳被认为是硬物质和软物质的接近完美的结合。聚丁二酸丁二醇酯是一种生物可降解高分子材料,但是强度不足限制其广泛应用。通常的增强改性方法如填充无机粒子,复合纤维,往往极大地牺牲韧性。因此,基于在聚丁二酸丁二醇酯/苎麻纤维复合材料制品构建仿贝壳结构实现增强增韧的研究思路,该工作在聚丁二酸丁二醇酯/苎麻纤维复合材料注塑过程中引入强的剪切流动场,进而,在制品内部形成了取向的晶体结构。取向晶片和柔性的无定形相交替排列,类似于贝壳的“砖-灰”结构。通过场发射扫描电子显微镜观察作为硬相的取向聚丁二酸丁二醇酯晶片和作为软相的无定形相的厚度分别约是90和100纳米。另外,微焦点小角X射线散射技术也证明了取向晶片的规整排列。具有仿贝壳结构的聚丁二酸丁二醇酯/苎麻纤维复合材料制品的强度,冲击韧性和延展性分别为56.9 MPa, 13.7 KJ/m²和19.5%,相比于普通制品,提高比例分别为19.3%, 65.5%和56%。相关同步辐射X射线衍射实验在上海光源BL16B和BL15U线站完成。如图所示,高质量的X射线衍射给出了强的晶体衍射信息,揭示了具有仿贝壳结构的聚丁二酸丁二醇酯/苎麻纤维复合材料制品的晶体结构和分子链取向。该研究工作将启发人们采用高分子加工外场调控多层次结构,从而同时增强增韧高分子制品。该研究成果发表在JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A 5, 22697-22707。

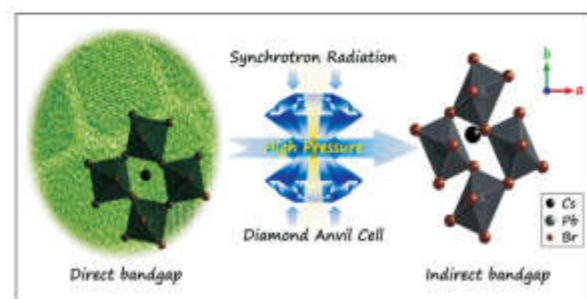


具有仿贝壳结构的聚丁二酸丁二醇酯/苎麻纤维复合材料注塑制品的二维X射线衍射图样

高压下的材料的带隙调制和负压缩研究

吉林大学超硬材料国家重点实验室邹勃教授长期从事高压下材料的光学性质和力学性质研究,取得了重要进展,系列成果发表在J Am Chem Soc, Angew Chem Int Ed和Adv Mater等杂志上。

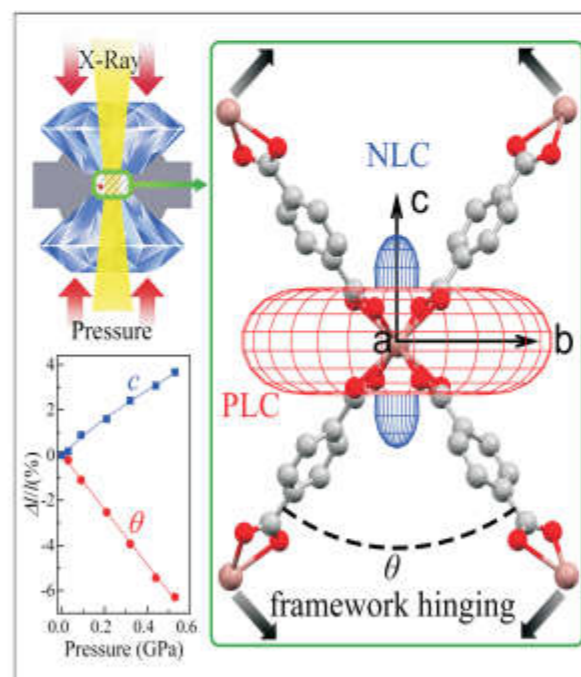
卤素钙钛矿材料在光伏电池领域受到了广泛关注,其优异的光学性质和较低成本促进了卤素钙钛矿材料的快速发展。2009年,有机-无机杂化钙钛矿作为吸光材料首次被应用于太阳能电池中,其光电转换效率亦从最初的3.8%提高到22.1%。然而,这类材料的结构极易受到外界因素的影响。压力作为独立于温度和化学组分的热力学参量,可以有效地改变材料的原子排布及其相互作用,对于研究材料的结构-性能关系具有重要意义。邹勃教授团队是国际上较早开展卤素钙钛矿高压研究的课题组之一,并取得了系列创新成果。CsPbBr₃作为一类全无机卤素钙钛矿材料,具有良好的结构稳定性和较高的量子产率。利用金刚石对顶砧装置探讨了CsPbBr₃纳米立方体、纳米线及其体材料在压力下的结构稳定性、光学带隙和荧光寿命的精细调控。第一性原理计算表明,其带隙调控主要由无机PbBr₃八面体扭曲变形过程中的轨道相互作用所决定。该工作有助于深入了解卤素钙钛矿材料的结构稳定性和优化其光伏性能,为设计出更加稳定的新型钙钛矿材料拓展思路。中华人民共和国科技部在国内外科技动态栏目进行了亮点介绍。该成果于2017年7月26日发表在化学权威学术期刊《美国化学会志》上(J. Am. Chem. Soc., 139, 10087-10094),相关同步辐射X射线衍射实验在上海光源BL15U1完成。



高压下金属卤素钙钛矿CsPbBr₃纳米材料的结构和光学性质的调控。

常规材料在持续增大的静水压的作用下,其晶体的各个方向均会被压缩,而负压缩材料则会在某个特定方向上随压力增大而伸长,即压致膨胀现象。这种压致膨胀的奇特特性使得负压缩材料在高灵敏传感器、海底光缆以及人造智能义肢等多个领域具有极为重要的潜在应用价值。相比正压缩,目前已知的负压缩材料数量极少且负压缩率绝对值也相对较

小(通常在 -20 TPa^{-1} 以下),这在极大程度上限制了此类材料的实际应用,寻找具有较大的负压缩率的材料已成为化学与材料领域研究的热点。邹勃教授团队长期致力于负压缩材料的研究,以对苯二甲酸氢铟(InH(BDC)₂)为研究对象,利用高压原位同步辐射X光衍射技术确定了该材料在0到0.53 GPa范围内沿晶体轴c轴伸长,计算得出该材料c轴负压缩率高达 -62.4 TPa^{-1} ,是目前已知的除钴酞酸银(负压缩率为 -76 TPa^{-1})之外负压缩率最大的材料。因不含有剧毒的氰基基团和高昂的贵金属成份,对苯二甲酸氢铟相较于钴酞酸银更加安全廉价,且钴酞酸银在很低的压力下(0.19 GPa)即发生相变,伴随着16.25%的体积塌缩,因此对苯二甲酸氢铟比钴酞酸银具有更高的应用价值。同步辐射X光衍射数据表明,对苯二甲酸氢铟的负压缩性是其特殊的金属-有机链组成的六元环 β 石英结构所致。该成果于2017年11月8日发表在化学权威学术期刊《美国化学会志》上(J. Am. Chem. Soc., 139, 15648-15651),相关同步辐射X射线衍射实验在上海光源BL15U1线站完成。

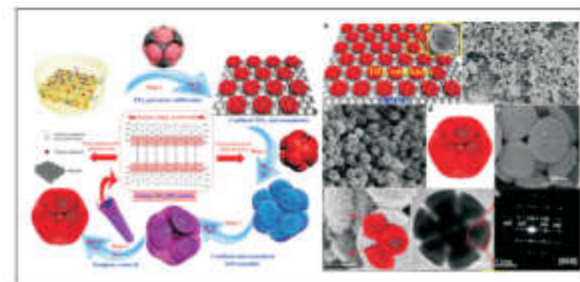


高压下框架闭合效应导致对苯二甲酸氢铟晶体沿c轴负压缩。

新型介孔半导体单晶超级结构研究

实现对介孔材料的孔道、晶体取向以及宏观形貌的同时调控,制备具有单晶结构的介孔半导体超级材料,是国际介观结构材料领域公认的难题,面临着巨大挑战。在上海光源BL16B1线站的支持下,复旦大学赵东元院士课题组长期致力于解决这一科研难题,相继在Science子刊Science Advances (Science Advances, 2015, 1, e1500166)和美国化学会的ACS Central Science (ACS Central Science, 2015, 1, 400-408)上提出了“溶剂挥发诱导取向自组装”(Evaporation-driven oriented assembly method)的方法,成功地实现了对介孔半导体的孔道走向以及孔壁骨架晶粒取向的同时调控,制备了晶化度高、新型介孔半导体单晶材料。这些介孔半导体单晶材料在催化、光电转换以及能源储存等应用领域中具有极其重要的意义。

基于先前工作,在上海光源BL16B线站的支持下,赵东元院士团队近期巧妙地利用三维大孔碳胶体晶体作为骨架,实现空间限域定向自组装,制备了高度有序的介孔TiO₂单晶超级结构。该超级结构具有特殊的空间几何结构,以一个发散介孔TiO₂单晶实心球为核,核外定向排列12个发散介孔单晶半球。更有意思的是,他们发现,通过控制大孔碳中的TiO₂凝胶微乳液的尺寸大小,可以有效控制介孔TiO₂单晶超级结构的级数。将TiO₂凝胶微乳液尺寸增加一倍,介孔TiO₂单晶超级结构的级数也相应增加一倍(即中心为13个介孔TiO₂单晶实心球,外壳多达44个介孔单晶半球)。采用这种空间限域微乳液自组装方法得到的介孔TiO₂单晶超级结构十分均匀,粒径可在1.6~3.5微米范围内可控调变。这些超级结构具有大的孔体积(0.48~0.51 cm³/g)、高的比表面积(134~148 m²/g),孔壁全部是由锐钛矿(001)暴露面的TiO₂单晶组成的。这种锐钛矿单晶超级介孔结构赋予TiO₂微球优异的催化性能,其在炔烃(R≡R)半氢化还原为烯烃(R=R)的催化应用中显示出了高于99.7%的转化率以及高于96%的选择性。



左图:空间限域微乳液自组合法合成介孔TiO₂单晶超级结构示意图。右图:扫描电镜、透射电镜以及电子衍射表征结果,证明了介孔TiO₂单晶超级结构介观结构。

该工作对半导体介孔超级材料的孔道、晶粒的取向以及宏观形貌的有效调控提供一个简单、易操作、普适的方法,为有序介孔单晶超级材料提供了理论与合成基础,在今后开发新能源高效转化与储存功能材料、催化材料和器件应用等具有重要的科学意义。该研究成果发表在J. Am. Chem. Soc. 139, 517-526。

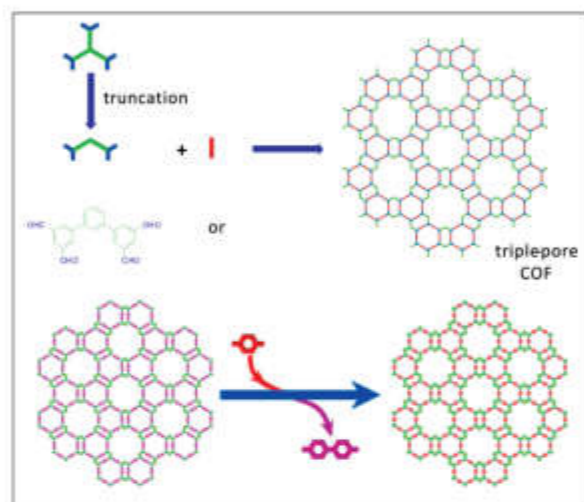
二维异孔共价有机框架研究

共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)是一类结构规整的结晶性有机多孔聚合物,在物质储存与分离、光电材料、催化、传感以及功能器件等领域有广泛的应用,因此在多孔材料中占有非常重要的地位。在这类材料中孔的结构对其性能影响巨大。2014年中国科学院上海有机化学研究所赵新课题组首次实现了具有两种不同孔结构二维COF的构筑(J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 15885),从而发展出了一种全新类型的有机多孔聚合物异孔共价有机框架(heteropore COFs)。尽管异孔COFs的出现大大增加了共价有机框架家族的结构多样性和复杂性,这类结构的构筑仍然是一个巨大挑战。

在上海光源BL16B线站的支持下,赵新课题组近期在J. Am. Chem. Soc.杂志上发表了题为“Toward Covalent Organic Frameworks Bearing Three Different Kinds of Pores: The Strategy for Construction and COF-to-COF Transformation via Heterogeneous Linker Exchange”的论文。他们将多连接位点与去枝化两种策略组合,发展出了一种构筑带有三种不同孔结构COFs的新方法:将C3对称性的多连接位点单体去枝化后得到结构更简单的“V”型聚合单体,利用它和C₂对称性单体聚合获得了含有三种不同孔结构的二维异孔COFs。其结构被粉末X射线衍射、同步辐射X射线小角散射以及孔径分布分析所证实。其中,同步辐射X射线小角散射实验在异构体的排除中起到了关键的作用。在此基础上,他们进一步利用动态共价化学的可逆性原理,首次通过不同结构连接体原位交换的策略实现了从一种COF到另外一种COF的转换:将以联苯二胺为连接体的COF与对苯二胺共热,原COF中的联苯二胺片段可被对苯二胺全部原位替换,从而得到以对苯二胺为连接体的COF。转换机理研究揭示这是一个固相结构到固相结构的直接转化过程,而非COF结构降解为单体后再重新聚合。

该研究发展出了一种由简单结构的单体聚合来构筑高度复杂二维框架聚合物的新方法,基于骨架交换的COFs间直接结构转换有望作为一种新策略来制备一些不能通过直接聚合来合成的COFs材料。这一研究为构筑复杂拓扑结构的功能性

COFs打下了良好的基础,也为利用骨架交换进行掺杂或插入功能模块,从而实现COFs的结构修饰、改性或功能化提供了新的思路。该研究成果发表在J. Am. Chem. Soc. 139, 6736-6743。



上图描述了三孔COFs的构筑策略。下图为基于骨架交换策略实现COF的直接结构转化示意。

全带隙光子晶体研究

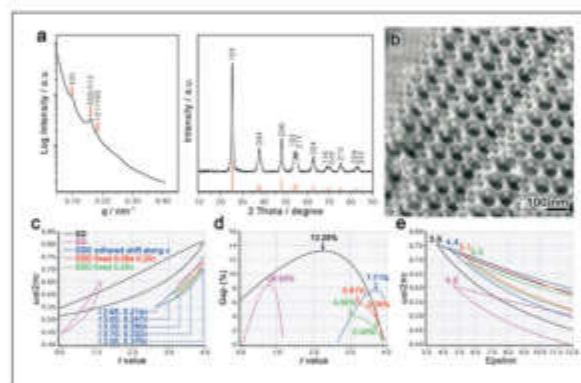
光子晶体是一种周期性电介质结构,并具有光子带隙,即某一频率范围的波不能在此周期性结构中传播,这种结构本身存在“禁带”。自然界中,在蝴蝶翅膀中发现的single-gyroid (SG)和在甲虫外骨骼中发现的single-diamond (SD)结构具有良好的光子晶体性能。其中,SD作为“冠军”光子晶体,具有最大宽度的全带隙。然而这种热力学不稳定的单套结构目前只能通过物理刻蚀,生物模板拷贝等方法得到。如何通过化学方法一步合成得到这些生物相关结构材料是目前的一项挑战。

上海交通大学化学化工学院的韩璐研究员和车顺爱教授团队以及上海交通大学电子信息与电气工程学院的姜淳教授团队在BL16B1的支持下,在Angew. Chem. Int. Ed.杂志上发表了题为“A Shifted Double-Diamond Titania Scaffold”的论文,通过合成热力学稳定的双套结构并使得双套结构进行位移以降低其对称性获得新的光子晶体性能。通过系统计算了具有双套金刚石曲面(SDD)的二氧化钛材料(介电常数比6.25)在不同位移下的带隙图,发现这种在双套结构延<001>方向进行靠近的范围内会有全带隙,理论上能得到全带隙的最大宽度为7.71%。

因此,使用二壬基苯基封端聚环氧乙烷-聚苯乙烯(DNPE-PEO₂₅-PS₂₀₃)作为模板剂,二(乙酰丙酮基)钛酸二

异丙醇作为无机源,在四氢呋喃和水的混合溶液中进行微相分离自组装得到了类似SDD曲面结构的二氧化钛材料。小角X射线研究表明,该材料的晶胞参数为 $a = b = 80 \text{ nm}$; $c = 113 \text{ nm}$ 。根据错位值的不同,该材料具有2.05~3.78%的全带隙。

这是首次通过聚合物与无机物自组装制备得到具有全带隙的双曲面光子晶体材料,对今后相关光学材料的发展具有重要意义。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed., 56, 806-811。



(a) 小角X射线及广角X射线表征; (b) 扫描电镜图; (c, d) 在介电常数为6.25情况下, SD、SG和不同位错值的SDD结构的带隙图; (e) 在固定对称性情况下, SD ($t=2.25$)、SG ($t=0.80$) 以及不同位错值的SDD结构的带隙图。

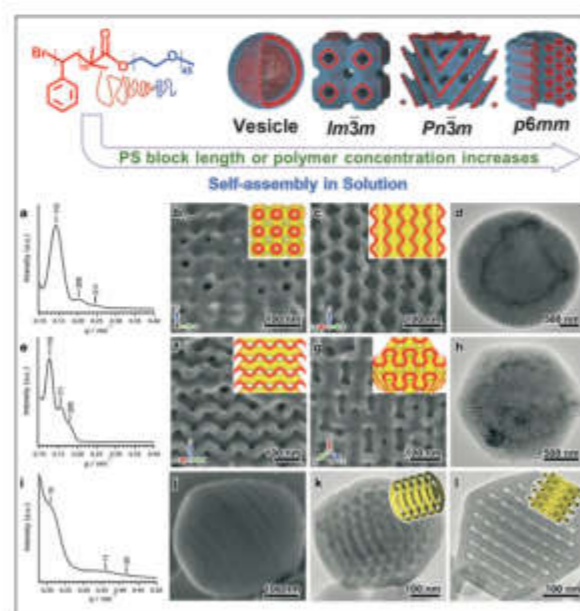
嵌段共聚物自组装研究

两亲性嵌段共聚物的溶液自组装提供一种便捷有效的自下而上制备结构可控超分子组装材料的方法。组装体结构可以通过多种因素调控,包括聚合物组成及浓度、溶剂性质、含水量等。在众多嵌段共聚物组装体中,具有反相介观结构的polymer cubosomes和hexasomes因其独特的孔结构和研究价值吸引了人们的广泛关注,有望这在化学分离、能源存储与转化、催化等领域得以应用。

两亲性嵌段共聚物在溶液中的自组装行为类似两亲性小分子,只不过具有更大的尺度范围。以磷脂分子在溶液中自组装为例,其组装体形貌结构由堆积参数($P = V/a_0 l_c$)决定,公式中 V 表示疏水段体积, a_0 表示亲水端基头部面积, l_c 代表疏水段长度。随着堆积参数的增大($0 < P < 1$),组装体会经历从球形、棒状、双连续结构到层状的转变;当 $P > 1$ 时会形成相应的反相结构。双连续结构普遍具有三重周期极小曲面(Triply Periodic Minimal Surfaces),其平均曲率为零。极小曲面主要包括: Gyroid曲面(空间群 $Ia-3d$), Diamond曲面($Pn-3m$)和Primitive曲面($Im-$

$3m$)。这些结构在两亲性小分子的液晶相中较为常见,但在聚合物自组装中却很难形成。这可能是由于聚合物具有分子量分布以及聚合物自组装中存在相对较多的影响因素造成难以控制双连续结构组装体的形成。因此,通过简单的聚合物体系以及自组装策略可控的合成cubosomes并研究其形成机理是一个长期难以攻克的难题。

上海交通大学化学化工学院的麦亦勇研究员团队、韩璐研究员团队与德累斯顿工业大学的冯新亮教授团队通过合作并在上海光源BL16B线站的支持下,近期在Angew. Chem. Int. Ed.杂志上发表了题为“Tunable Self-Assembly of Diblock Copolymers into Colloidal Particles with Triply Periodic Minimal Surfaces”的论文。他们选用结构简单、易合成的两亲性嵌段共聚物,聚苯乙烯-聚环氧乙烷(PS-*b*-PEO),将其溶解在二甲基甲酰胺/二氧六环混合溶剂中,通过缓慢滴加水驱动共聚物自组装,并通过调节PS链段的体积分数(90.3%~94.9%)和共聚物浓度(1~20 wt%),可控制备了三种不同形貌的组装体,包括 $Im-3m$ 和 $Pn-3m$ 结构的反相双连续结构的cubosomes和 $p6mm$ 结构的hexasomes。小角X射线研究表明,这三种结构高度有序。基于共聚物浓度和PS链段体积分数,他们绘制了PS-*b*-PEO自组装形貌相图。他们还通过跟踪组装体形成过程中的中间形貌,获得了上述反相 $Pn-3m$ 结构cubosomes的形成机制,为制备双连续结构组装体提供了重要参考依据。该研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed. 56, 7135-7140。



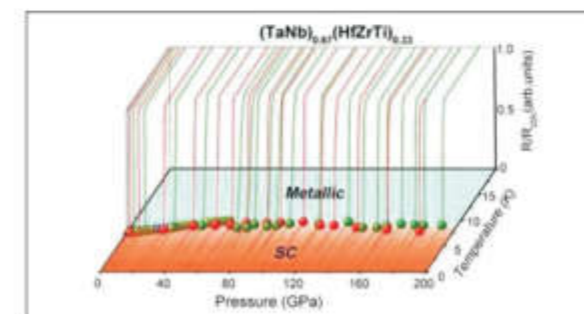
(上图)通过调节PS-*b*-PEO聚合物浓度以及PS段体积分数合成囊泡、 $Im-3m$ 、 $Pn-3m$ 和 $p6mm$ 结构。

(下图)典型的 $Im-3m$ 、 $Pn-3m$ 以及 $p6mm$ 结构的小角X射线、扫描电镜以及透射电镜表征结果。

高熵合金Ta-Nb-Hf-Zr-Ti在超高压下超导电性稳定性的发现

高熵合金的概念是20世纪90年代基于对大块非晶合金的研究背景下提出的。高熵合金通常由五种以上等原子比或近等原子比的元素组成,并且每种元素在晶格点阵上呈无规则分布构成具有简单晶体结构的固溶体,其在热力学上表现为混合熵高。高熵合金在多方面表现出优异的性能,如突出的比强度、优异的高温机械性能和低温断裂韧性等,使人们对其应用前景有所期待。近年,在具有体心立方结构的五元高熵合金Ta-Nb-Hf-Zr-Ti中发现了超导电性,而且在电阻-温度曲线上表现出独特而清晰的超导转变特性。

物理所超导国家重点实验室郭静副研究员、博士生王红红和孙力玲研究员及合作者普林斯顿大学Cava教授研究组合作,对其提供的高质量高熵合金(TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33}样品的超导电性进行了系统的原位超高压研究。发现该合金在压力下具有令人惊奇的稳定零电阻的超导电性:在高达190.6 GPa的压力范围内能保持其电阻-温度曲线的超导转变陡降和清晰的零电阻行为,而且,在这样如此大的压力范围内其超导转变温度变化很小。在上海光源BL15U1完成的高压同步辐射XRD实验结果表明在96 GPa的压力下,(Ta_{0.67}Nb_{0.67}Hf_{0.33}Zr_{0.33}Ti)_{0.33}晶体的体积被压缩了~28%,但没有结构相变发生。该项研究结果表明(TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33}高熵合金超导体在超高压产生大的变形量下仍能很好的保持其常压相所具有的超导电性。该发现不仅丰富了人们对超导实验现象的了解,也对超导理论方面完整的理解超导机制提供了新的实验依据。同时,也为满足在超高压等极端条件下服役的超导材料的潜在需求提供了一种候选合金。该项研究结果发表在美国科学院院刊【PNAS 114(2017)13144】上。Nature 对该项成果在其Research Highlight 栏目以题为“Super-squeezing can't crush this superconductor's powers”做了报道。



高熵合金(TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33}超导转变温度-压力相图(平面图)和不同压力下电阻-温度曲线(侧面图)。相图中实心红点和绿点为别为两轮超高压下测得的样品的零电阻转变温度。

大范围有序化自组装纳米结构的研究

纳米尺度自组装是指将纳米粒子作为组装单元，通过自组装的方式形成高度有序化结构的方法，对研究纳米材料的独特性质和应用具有重要意义。目前研究者已经发展了多种自组装方法并得到了不同结构和维度的纳米晶超结构。纳米晶超结构有序化的质量和产率，即其结构的均一性，对研究和实现其器件应用十分关键。然而，目前尚没有一种可靠的方法可以得到结构高度均一的纳米晶超结构。为了实现超结构的实用性，纳米晶自组装方法的发展和对组装过程中纳米晶有序化机理的理解成为这一领域的关键问题。

国家纳米科学中心唐智勇课题组在上海光源BL16B1线站的支持下，在Nat. Commun. 杂志上发表了题为“Shape-dependent ordering of gold nanocrystals into large-scale superlattices”的论文。以不同形状的单分散金纳米晶（球，立方体，八面体，菱形十二面体）为组装单元，制备了大范围有序化自组装纳米晶超结构，研究了纳米晶形状对组装超结构的质量/产率的影响，并揭示了形状因素对自组装行为的作用。通过重力沉降与溶液蒸发结合的方法制备了厘米级金纳米晶有序组装体，其最大单晶畴区可达~0.5 mm。研究发现，金纳米晶超结构的有序化质量表现出形状依赖性，其中菱形十二面体金纳米晶制备的超结构表现出最好的单晶特性。通过模拟四种形状的金纳米晶在溶液中的自组装行为发现，超结构的成核和生长与组装单元的形状直接相关。进一步的研究表明在成核和生长的基础上，组装单元的形状对于缺陷的产生/消除和组装结构的稳定性均有重要影响。这一工作将组装单元的形状作为研究对象，首次对其在有序化过程中产生的多方面影响进行了研究，通过对比得出形成稳定、高质量超结构的组装单元的形状，为实现高有序性纳米晶超结构的应用提供了前提。该研究成果发表在Nature Communications 8,14038。

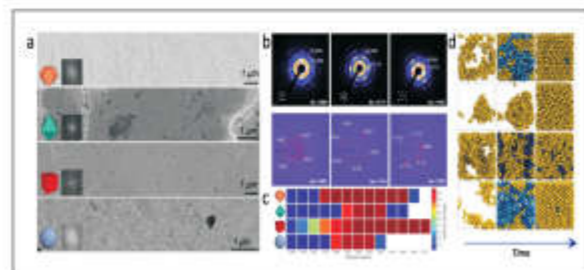
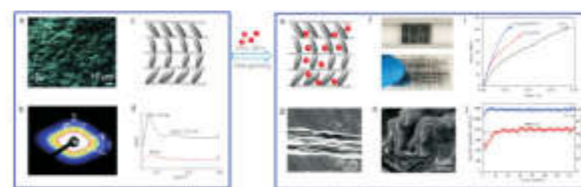


图1为四种金纳米晶的组装结构的扫描电镜表征结果；图b为小角X射线，X射线衍射的表征结果；证明了组装结构的长程有序性。图c-d为Monte Carlo的模拟结果，研究了不同形状纳米晶的组装过程。

低维胶态液晶自组装研究

各向异性分子液晶材料已在显示领域广泛应用，而具有更大尺寸基元的胶态液晶已成为研究热点。非球形对称颗粒形成的胶体能够通过自组装形成非手性的向列相和近晶相。最近研究发现非对称棒状颗粒（纤维素纳米晶CNC）能够形成手性向列相结构，并且表现出独特的光学性能。然而，制备具有更高级周期结构的手性近晶相成为了一个巨大的挑战。

上海交通大学大学朱申敏课题组在上海光源BL16B1线站的支持下，在Chem. Commun.及Nanoscale杂志上发表了题为“A chiral smectic structure assembled from nanosheets and nanorods”及“Hierarchical architecture for flexible energy storage”的论文。通过一维非对称纳米棒（CNC）和二维非对称纳米片（氧化石墨烯GO）颗粒胶体的自组装，通过胶体浓度的组分的调控，成功地制备出手性近晶相胶态液晶。小角X射线研究表明，该材料在其法向上的周期为45 nm；而在其垂直于法方向上的周期为38 nm。通过偏光显微镜观察，可以发现该胶态液晶材料的1/2螺距约为4.2 μm。通过小角X射线Mapping实验，进一步研究表明该材料为多晶体系。这种由低维纳米颗粒材料自组装形成的手性近晶结构具有分级结构，可以作为模板材料负载功能性的纳米颗粒。例如，我们成功应用该胶态液晶负载了SnO₂量子点（4-5 nm），利用胶态液晶湿法纺丝技术，制备了具有分级结构的GO-CNC-SnO₂复合纤维，该纤维经过碳化之后应用于柔性储能材料，表现出优异的力学及电化学储能性能。该复合纤维电极具有高达100 MPa的断裂强度；在500 mA g⁻¹的电流密度下，经过150次循环，仍能保持800 mAh g⁻¹的容量。该研究成果发表在Chem. Commun., 53, 1868--1871.; Nanoscale, 9, 6686--6694。

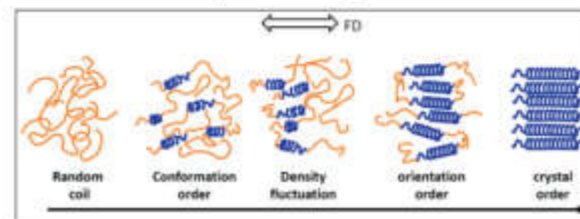


a-d为手性近晶相胶态液晶的结构表征。e-f为使用该材料作为模板负载电化学活性量子点，应用于柔性储能材料。

流动场诱导聚丙烯结晶研究

高分子材料由于其价格低，易于成型加工以及优良的化学性质等被广泛应用。在其加工成型如挤出、纤维纺丝、注射等过程中，高分子熔体不可避免的经历复杂的强流动场，流动场会加速高分子结晶速率，影响晶体形貌，同时决定了晶体结构以及高分子制品最终的强度与韧性。深入理解流动场与结晶速率、晶体形貌之间的关系，使我们能够通过调控流动场参数提高高分子制品最终的性能。流动场对高分子结晶促进作用的主要原因被认为是使高分子链变形并使其构象熵降低。然而流动场诱导结晶模型中被广泛接受的焓减模型仅限于宏观现象的描述，没有考虑高分子在熔体作用下结晶过程中分子链段变化细节、结晶动力学过程以及分子链间相互作用等，缺少从分子尺度对结晶过程的描绘。

中国科学技术大学李良彬老师课题组在上海光源BL16B1线站的支持下，近期在Macromolecules杂志上发表了题为“Coupling of Multiscale Orderings during Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene”的论文。高分子熔体一般被认为是物理交联点瞬时的缠结网络，当Weissenberg数大于1时，流动场可使分子链沿流动场取向。交联的高分子熔体网络松弛时间长，其在低速流动场中的变形与结晶行为，可以模拟自由网络在高速流动场中的行为。使用微交联的聚丙烯作为研究体系，结合同步辐射广角与小角X射线散射、傅立叶红外光谱等技术研究了流动场诱导结晶过程中从分子链段、熔体密度以及晶体结构不同尺度描绘高分子结晶图像。135到200℃温度范围内对流动场诱导的有序过程进行原位跟踪。实验观察到流动场诱导的预有序，如构象有序与密度有序。构象有序与密度有序的形成均基于流动场诱导的coil-helix转变。流动场诱导的coil-helix转变说明构象有序链段而非Kuhn是流动场诱导结晶的基本有序单元。当熔体中构象有序链段的含量达到一定值时，密度涨落与构象有序的互相耦合并诱导熔体发生液液相分离，也有可能发生液晶有序转变。该研究结果表明流动场诱导高分子结晶是一个包含构象有序、密度有序、取向有序以及多个有序互相耦合的多步的过程，对于理解高分子结晶物理图像有重要的意义。该研究成果发表在Macromolecules 50, 1991–1997。

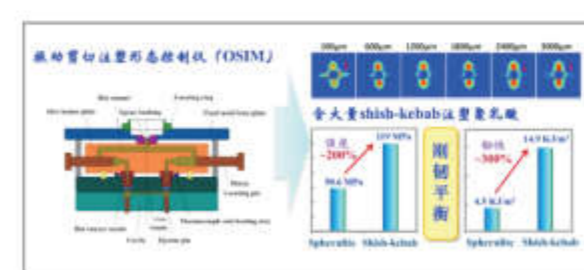


流动场诱导结晶可能的物理过程示意图。从左到右依次为无规熔体-构象有序-密度涨落-取向有序-晶体。箭头所示为流动场方向。

流动诱导大量shish-kebab实现聚乳酸注塑制品刚韧平衡研究

作为可降解聚合物中最为有潜力的聚乳酸（PLA），近年来在加工领域受到了广泛的关注，但是，从实际的应用角度讲，PLA还面临着诸多的挑战，限制了其进一步的发展。

Shish-kebab结构作为一种有效的自增强结构，在改善PLA力学性能方面展现出明显的优势。然而，一方面对于PLA来说，并不像聚烯烃那样有较为柔顺的分子链，半刚性的分子链特性对流动场的响应迟缓，想要得到丰富的shish-kebab结构仍然是一个很大挑战。另外一方面，大量的shish-kebab结构对于改善PLA的脆性似乎是不利的，脆性的PLA在分子链取向之后会使得其脆性进一步恶化。文献中近年来也报道了大量的关于PLA增韧的方案，包括多相共混，共聚等，但一般的都会破坏PLA的刚性，并不能使其韧性和刚性两者的性能平衡。因此，需要找到一种方法在兼顾PLA刚性强度的同时可以使其增韧效果达到最优。针对这一难点，四川大学李忠明课题组提出通过结合多相增韧和shish-kebab增强的原理，加工中调控其相形态和结晶形态，达到PLA强度和韧性的兼顾和平衡。本工作中课题组研究了在注塑加工剪切流动场下PLA/PBAT（聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯）非对称两相体系的结构与性能关系，通过在保压过程中引入强剪切流动场构造了独特的由软质PBAT原位纳米纤维复合PLA shish-kebabs的多层次结构。借助上海光源BL16B1对两相体系在强剪切流动场下的相形态、结晶形态以及分子链响应行为的系统表征，阐述了这种结构的形成机理。相比于普通注塑PLA的力学性能，这种多级复合结构可以同时大幅度地提高其力学拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率。该研究成果发表在ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 10148–10159。

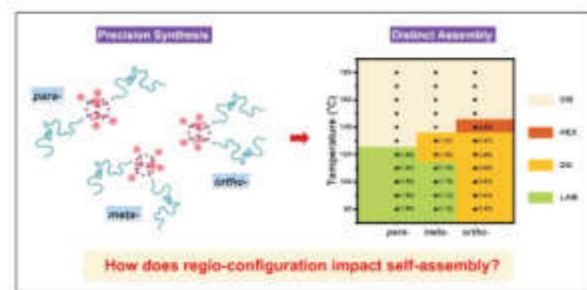


上图为本课题组实现聚乳酸注塑制品中大量shish-kebab结构生成的OSIM装置和制品结构与性能，SAXS数据快速直接证明了制品中大量shish-kebab生成。

巨型表面活性剂立体异构体组装研究

巨型表面活性剂结构上类似小分子，尺寸上类似嵌段共聚物，因此架起了两者之间的桥梁。由于巨型表面活性剂具有刚性的三维结构，精确的化学结构和单分散性，因此其自组装过程除了可以出现传统相态以外还能够产生一些非传统相态，对巨型表面活性剂的深入研究将会对其应用产生指导作用。过去的研究表明巨型表面活性剂对分子结构表现出了异乎寻常的敏感性，比如，改变头基官能团的种类、改变尾链的数目和连接位点等都会对自组装相行为产生影响，但是关于立体构型对组装结构的影响却未曾研究过，这是由于巨型表面活性剂立体异构体的合成十分困难，目前尚未见报道。

北京大学张文彬课题组在上海光源BL16B1的支持下，在Macromolecules杂志上发表了题为“Precision Synthesis and Distinct Assembly of Double-Chain Giant Surfactant Regioisomers”的论文。首先基于具有不同立体构型的纳米构建单元p,m,o-DPOSS-2OH，利用次序点击化学合成的方法得到了一系列尾链长度不同的巨型表面活性剂p,m,o-DPOSS-2PS异构体，通过多种表征手段的结合，证明了最终得到的巨型分子保留了纳米构建单元的立体构型，实现了巨型表面活性剂立体异构体的精确合成。作者进一步研究了单条尾链单体重复单元数目为9的一组邻、间、对巨型表面活性剂的自组装行为，通过在同步光源进行变温小角X射线散射实验，研究了样品在不同温度下的自组装相态并用透射电镜表征对结构进一步确认，得到了相应的相图，发现立体异构的差异对巨型表面活性剂的自组装行为产生了显著的影响。比如，对位异构体在升温过程中始终维持层状相，直至变为无序；间位异构体发生层状相-DG相-无序相的转变，而邻位异构体则呈现出DG相-HEX相-无序相的转变，可以看到从对位到邻位，相边界向聚苯乙烯体积分数更低的方向发生了移动，并且邻位分子具有最高的有序相-无序相转变温度。另外，即使低温下，间位和对位异构体均表现



p,m,o-DPOSS-2PS巨型分子立体异构体的构型示意图和自组装相图。结果表明立体构型的不同对巨型分子自组装造成了显著的影响。

了层状相，但是同一温度下，对位分子尺寸均小于间位分子。通过对不同温度下分子的界面面积和DPOSS区域的尺寸进行计算和分析，作者推测出由于立体构型的不同导致分子排列的差异而造成自组装结果的不同。这篇工作首次报道了巨型表面活性剂立体异构体的合成及立体异构对自组装的影响，推进了巨型分子自组装的研究，具有重要的意义。该研究成果发表在Macromolecules, 50, 3943-3953。

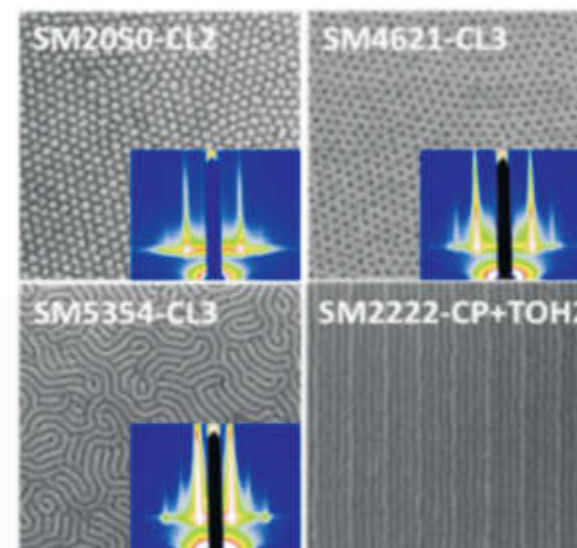
嵌段共聚物薄膜在均聚物刷/毡上的引导组装行为

嵌段共聚物刻蚀法，即以嵌段共聚物薄膜作为模板将高分子相分离生成的图案转移蚀刻到基材上的方法，是制备小于10 nm结构的热点技术之一。嵌段共聚物刻蚀法在应用上的最大挑战之一就是得到垂直于基底的相畴排列。近年来，人们致力于调节嵌段共聚物薄膜与基底间的界面能的研究，通过自组装单分子层（SAMs）、无规共聚物、均聚物的共混物、嵌段寡聚物等对基底进行修饰，以期调节基底与嵌段共聚物薄膜间的界面相互作用，得到垂直相畴。但这些方法具有一定的局限性，例如SAMs制备复杂，其他无规共聚物或共混均聚物刷等组成不均匀，容易导致嵌段共聚物薄膜引导组装形成较多缺陷。

中科院长春应化所季生象课题组在上海光源BL16B1线站的支持下，在Macromolecules杂志上发表了题为“Controlling Block Copolymer-Substrate Interactions by Homopolymer Brushes/Mats”的论文，研究了以均聚物毡/刷修饰基底，调节嵌段共聚物薄膜与基底间的相互作用，进而形成垂直于基底的相畴的方法。他们以甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或苯乙烯衍生物为反应单体，通过微调取代基的结构得到一系列均聚物毡/刷，从而调节嵌段共聚物薄膜与基底间的浸润性质。实现了聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯（PS-b-PMMA）、聚苯乙烯-聚乳酸和聚苯乙烯-聚碳酸丙酯三种嵌段共聚物薄膜在均聚物毡/刷上从选择性浸润到非选择性浸润的改变，并且在薄膜中得到垂直排列的相畴。此外，均聚物刷还可以代替无规共聚物应用于嵌段共聚物密度倍增的引导组装，制备长程有序的纳米结构。

与无规共聚物法、嵌段寡聚物法、均聚物共混物法以及控制接枝密度法等现有技术相比，使用均聚物刷/毡修饰基底能够形成化学组成均一的界面，从而更易得到无缺陷的嵌段共聚物引导组装结构。季生象课题组以三种不同的嵌段共聚物薄膜验证了这种方法的有效性，对于层状相和柱状相的嵌段共聚物，均能够找到中性浸润的均聚物毡/刷，形成垂直排列的相畴。均聚物毡/刷修饰基底的方法更具普适性，可以针

对任意嵌段共聚物进行结构设计。此外，均聚物刷还可应用于嵌段共聚物密度倍增的引导组装，并且由于其均匀的化学组成，有望降低组装结构中的缺陷率，缩短引导组装的时间，从而促进嵌段共聚物引导组装方法在工业上的应用进程。该研究成果发表在Macromolecules, 50, 6733-6741。



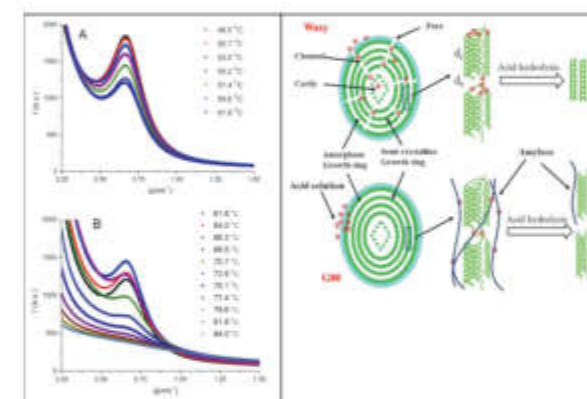
嵌段共聚物薄膜在均聚物毡以及均聚物刷填充的化学图案基底上引导组装形成垂直排列的相畴结构

淀粉片层结构在加工过程中的结构变化研究

淀粉是谷物中含量最大的组分，在食品领域，除了为人类提供能量外，还决定谷物食品的结构特性和加工特性。淀粉还是重要的可再生资源，是制备生物降解材料重要原料，淀粉经过物理和化学改性外，可用于造纸、纺织和医药等领域。研究淀粉在加工过程中的结构变化，是精确控制淀粉基食品和淀粉基材料的功能特性基础。淀粉的片层结构已成为当下的研究热点，SAXS研究发现淀粉在 $q=0.68\text{nm}^{-1}$ 处存在散射峰，证明淀粉中存在周期性的结构然而，迄今为止，淀粉在热加工过程中的片层结构变化尚未明晰，仍是一项巨大挑战。

中国农业科学院农产品加工研究所刘兴训研究员在上海光源BL16B的支持下，近期在Food Hydrocolloids杂志上发表了题为“Lamellar structure change of waxy corn starch during gelatinization by time-resolved synchrotron SAXS”，“Shear degradation of corn starches with different amylose contents”和“Effect of

acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content”的论文。文章研究了玉米淀粉在糊化过程、剪切降解过程以及酸解过程中片层结构的变化，作者采用一维相关函数等手段处理淀粉的SAXS曲线，进而得到淀粉的结晶区和无定形区在加工过程中的尺寸变化，为后续深入理解淀粉的性能的变化典型了良好的基础。本研究为优化加工过程的技术参数，得到特定功能性质的淀粉基食品或材料，提供了一定的理论基础。该研究成果发表在FOOD HYDROCOLLOIDS 62,43-48；FOOD HYDROCOLLOIDS 66, 199-205；FOOD HYDROCOLLOIDS 69, 359-368。



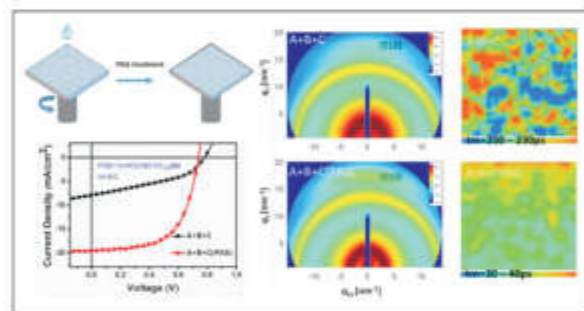
左图描述了不同温度条件下，蜡质玉米淀粉的小角X光散射强度分布；

右图为淀粉的酸解机理示意图。

三组分有机光伏异质结中给体材料兼容性研究

近年来，三元有机太阳能电池已经发展成为获得高性能器件的热点之一，通过混合不同给受体材料实现多种材料优点共存的优越性能，通过合理选取第三元组份（或更多）能更好地匹配太阳辐射光谱，提高光吸收频谱宽度，从而增加光的吸收，进一步增加太阳能电池的输出功率。尽管有很多优异性能的材料成功的应用于二元体系，但是，只有很少一部分材料能够成功的作为第三元组份应用于三元体系，最主要是由于两个聚合体给体不同的化学结构和物理性质导致器件形貌变坏。而在双给体三元有机太阳能电池中，给体聚合物之间的相容性对控制薄膜的构象变化和控制光物理行为起着重要的作用。因此，如何改善两种给体材料的兼容性，使得更多的材料能应用于三元体系中是当前应该深入研究的问题。

山东大学郝晓涛课题组在上海光源BL16B1的支持下,在ACS Appl. Mater. Interfaces杂志上发表了题为“Improving the Compatibility of Donor Polymers in Efficient Ternary Organic Solar Cells via Post-Additive Soaking Treatment”的论文。通过后溶剂处理方法重构了PTB7-Th:PCDTBT:PC71BM电池形貌,成功的改善了PTB7-Th:PCDTBT两个给体材料存在的不兼容问题,从而使得后溶剂处理后的器件能够达8.7%功率转换效率(PCE)。广角X射线研究表明,处理后的薄膜中能够得到PTB7-Th良好结晶和两个给体PCDTBT:PTB7-TH的良好混合,从而提高电荷在垂直方向传输。小角X射线研究表明,处理后的薄膜中,PCBM聚集体由27nm减少到最优的15nm。进一步增多了给受体接触面积。另外,通过结合光谱学和形貌表征进一步表明后溶剂处理后的薄膜有着良好的组分均匀性,从而促进在界面处激子解离和电荷提取,增强的效率不仅归因于吸收能力变强和两个给体之间的非辐射共振能量转移(FRET)增强,也归功于处理后的薄膜形成了一个连续网络互穿通道。该研究成果发表在ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 618-627。

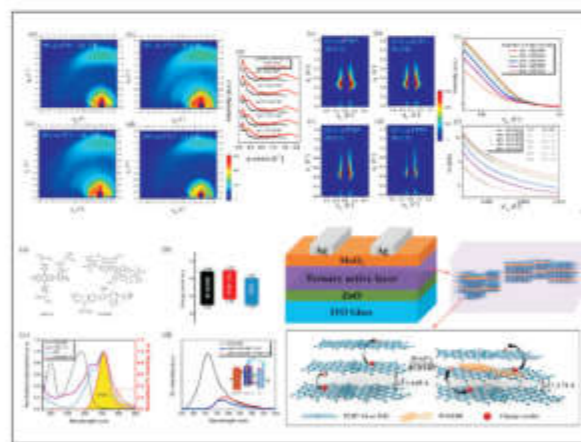


左图描述了后溶剂处理的过程和器件性能,中间图为广角X射线表征结果,右图为二维时间分辨图像,证明了后溶剂处理(PAS)改善了三元给体材料的兼容性。

非富勒烯三元有机光伏研究

有机太阳能电池因为其柔性、廉价、可卷对卷溶液加工等优势受到越来越多的关注,其中三元有机太阳能电池由于具有拓宽吸收窗口、调控形貌等优点成为近来有机光伏的研究热点。有机光伏研究中三元体系的引入是实现高效太阳能电池器件的有效途径,弄清三元体系活性层的复杂形态结构和基本物理过程的关联关系是实现有效电子转移和提高器件效率的关键。然而,深入理解第三元在三元有机体系中的分布状态仍是一项关键问题。

山东大学物理学院郝晓涛教授课题组在上海光源BL16B1的支持下,近期在《J. Mater. Chem. A》杂志上发表了题为“Dual Förster resonance energy transfer effects in non-fullerene ternary organic solar cells with the third component embedded in the donor and acceptor”的论文,并选为封底内页(inside back cover)进行介绍。他们选择将PCDTBT作为第三元材料掺杂进非富勒烯体系PTB7-Th:ITIC中制作了非富勒烯三元有机太阳能电池。他们发现PCDTBT在三相体系中可以调控活性层的吸收光谱、微观形貌、载流子迁移率等性质。更为重要的是,他们通过GIWAXS和GISAXS发现PCDTBT可以同时分布在给、受体中,由于PCDTBT的发光与PTB7-Th以及ITIC的吸收有较大范围的重叠,这使得双能量传递效应共存于同一体系中,这些协同效应可使器件的短路电流得到很大的提升,最后将原器件的能量转换效率增加了15%。此项研究表明,通过选择合适第三元的材料,构筑三元共混体系可以进一步显著提升两元器件的能量转换效率,这为制备高性能有机太阳能电池提供了新思路。该研究成果发表在J. Mater. Chem. A 5, 12120-12130。

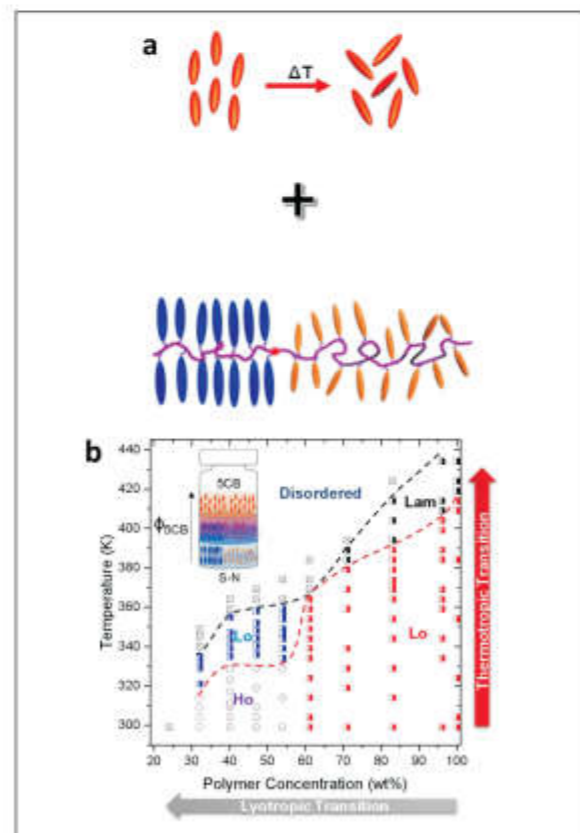


左上图图掠入射广角X射线表征结果,右上图图掠入射小角X射线表征结果,两者证明了第三元在三元体系中的均匀分布。左下图为材料的分子结构和基本特性,右下图为器件结构以及内部的材料分布状态。

液晶共聚合物/液晶小分子共混体系自组装研究

聚合物与液晶小分子的共混体系诸如聚合物分散液晶(PDLC)以其优异的外场响应特性受到广泛关注。然而,由于聚合物与各向异性液晶基元共混会导致聚合物构象熵的损失,共混体系通常会发生宏观相分离。对液晶共混体系的研究以往主要针对体系在低浓度区间自组装形成的胶束体系。

上海交通大学熊辉明课题组在上海光源BL16B1的支持下,在Macromolecules杂志上发表了题为“Thermotropic and Lyotropic Transitions of Concentrated Solutions of Liquid Crystalline Block Copolymers in a Liquid Crystalline Solvent”的论文。作者利用阴离子聚合设计合成了一系列分子量分布窄(PDI<1.10),耦合不同对称性、有序度及机械模量的近晶相-向列相(S-N)双液晶嵌段聚合物。利用N嵌段的液晶基元与向列相液晶溶剂5CB化学结构与液晶相态的相似性以及液晶相互作用,作者在较大的浓度区间获得了S-N/5CB全液晶宏观均相共混体系,并研究了体系的溶致和热致相转变。



S-N与5CB的化学结构示意图(a)和共混体系随温度和浓度变化的自组装相图(b)。

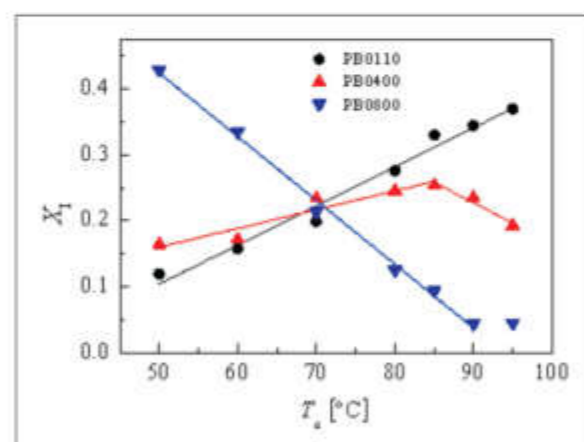
通过同步辐射X-光散射并结合热分析、偏光显微等实验,作者发现S-N/5CB共混体系能够在很大的浓度区间形成规整的亚10纳米结构,并能通过温度和浓度等参数进行调节,发生层状、柱状等多种结构间的溶致相转变与热致相转变。结合对液晶均聚物与5CB共混体系相容性和结构的研究,作者发现向列相的特性使得5CB与N段很容易发生溶剂化,形成延展的溶剂化层,以此可以有效地调控N组分的体积分并诱导S-N体系发生溶致相转变;由于液晶属性的差异,5CB在S段中有且只有较小的相容饱和度。利用溶剂化液晶的相转变,共混体系可进一步诱导发生热致相转变。此外,作者还发现5CB的分布对微相分离和液晶结构具有显著影响。5CB能够降低嵌段间的不相容性,导致微相分离周期尺寸降低;部分相容的5CB使得近晶相液晶中高分子链的构象更加伸展,从而降低液晶层周期尺寸。这篇工作主要利用同步辐射X-光散射研究了液晶高分子与小分子液晶溶剂共混体系自组装的物理过程,阐明了液晶相互作用应用于液晶嵌段聚合物相行为和结构调控的分子机理,为构造基于液晶溶液的智能响应性材料提供了新的思路。该研究成果发表在Macromolecules, 2017, 50, 7844-7851。

聚丁烯-1晶型II到I转变的片晶间联系分子依赖性取得重要进展

聚丁烯-1(PB-1)熔体的降温结晶首先生成亚稳态的晶型II,室温放置又会自发且不可逆的发生固固晶型转变得到稳定态的晶型I。该晶型转变也已证明是类似结晶的成核生长过程。晶型II到晶型I的固固转变的速率很大地依赖于退火温度。单一温度退火,室温下表现出最快的速率,升温或降温都会抑制晶型转变,使转变速率降低。分子量大小和结晶温度高低会影响聚丁烯-1样品的内部结构,如晶区厚度、非晶区厚度及非晶区链末端和联系分子等成分含量。目前尚未有报道聚丁烯-1样品内部结构对晶型转变的影响。

长春应化所门永锋课题组在上海光源BL16B1线站的支持下,近期在Macromolecules杂志上发表了题为“Intercrystalline Links Determined Kinetics of Form II to I Polymorphic Transition in Polybutene-1”的论文。首先选取三个不同分子量的PB-1样品,使其分别在50~95°C的温度区间内进行充分的等温结晶,可得到不同片晶厚度及非晶区组成的晶型II样品。在对应的结晶温度下测试这些样品的小角X射线衍射图样,得到各样品的长周期(d_c)、片晶厚度(d_i)和非晶区厚度(d_a),结果表明厚度结果均随结晶温度的升高而增大。为估测这些样品的片晶间联系分

子含量, 作者将样品的均方回转半径 R_g 与 $(d_c + d_p/2)$ 进行比较, 得到样品本身线团尺寸与片晶厚度的大小关系, 当 $R_g > (d_c + d_p/2)$ 时, 能同时形成系带分子和缠结环, 否则, 将不能形成系带分子, 且形成缠结环的几率也降低。随后将这些样品在相同温度退火相同的时间使其进行晶型转变, 得到一系列部分转变的样品。发现拥有充分的联系分子的高分子量样品的晶型I转化率随结晶温度的升高而增大, 这是由于在从结晶温度到晶型转变温度的降温过程中, 非晶区由于较大的热膨胀系数表现出较大程度的收缩, 从而通过联系分子产生对晶区链段的内应力, 促进了晶型转变的快速进行, 随结晶温度的升高, 降温的温差增大, 更大的内应力对加大了对晶型转变的促进作用。而低分子量样品的晶型I转化率随结晶温度的升高而减小, 较小 R_g 使低分子量样品难以形成充足的系带分子和缠结环, 随结晶温度的升高, 形成这些联系分子的几率下降, 诱导内应力的链段数量减少, 对晶型转变的促进作用降低。中间分子量样品的转化率随结晶温度而先增大后减小, 这是有内应力大小和联系分子主梁共同作用的结果。这篇工作建立了PB-1片晶间联系分子与晶型I到II转变动力学的联系, 具有重要的学术意义, 为工业界设计制备合适的产品体系提供了依据。该研究成果发表在Macromolecules, 50, 5490-5497。

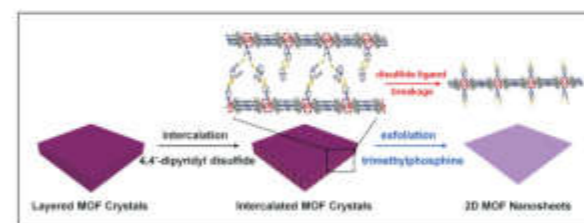


三个不同分子量的PB-1样品在相同条件下退火后的晶型I转化率。结果表明晶型转变动力学具有分子量的依赖性。

超薄二维金属有机纳米片高效可控化学剥离

由金属与有机配体通过非等价键形成的仅有单个原子或多个原子厚度的超薄二维金属有机纳米片具有独特的物理化学性质, 在催化、传感、分离以及光电子器件等领域显示出巨大的应用前景, 但是高效可控的规模化合成超薄金属有机纳米片仍然是一个巨大挑战。

来自中国科学技术大学徐航勋、江海龙以及Texas A&M University的Hong-Cai Zhou研究团队在J. Am. Chem. Soc.上报道了一种简单高效能可控制备超薄金属有机纳米片的方法, 通过二硫键的还原断裂, 实现了对层状MOFs的高效化学剥离得到超薄金属有机纳米片。该方法可以简单地在室温搅拌条件下高效地(~57%)制备~1 nm厚度金属有机纳米片, 克服传统机械剥离方式的效率低(<15%), 尺寸与厚度不可控的难点。同时, 通过控制二硫配体中二硫键的还原程度可以进一步得到不同厚度的金属有机纳米片。这种厚度可控的插层/化学剥离方法制备超薄金属有机纳米片的方法在目前已知文献中尚无报道。

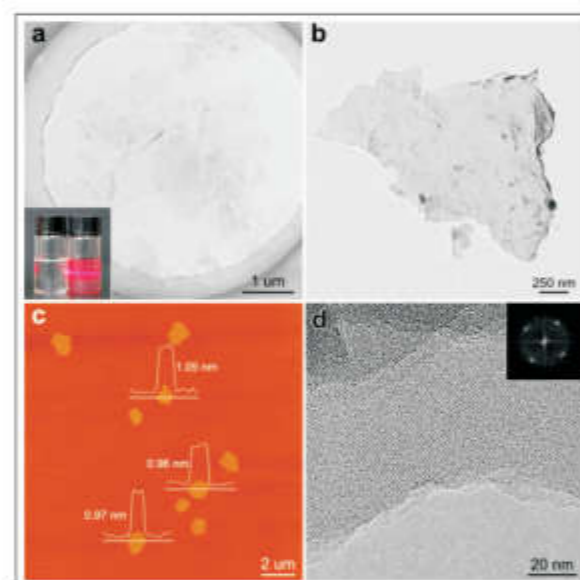


插层/化学剥离方法制备超薄层状金属有机纳米片示意图

同步辐射粉末X射线衍射(上海光源BL15U1线站)证明二硫联吡啶配体可以插入到层状MOFs中, 而且层间距发生明显的变化, c值由19.6Å增加为45.2Å。随后, 利用三甲基膦对二硫键进行选择性还原断裂, 可以高效得到剥离的超薄金属有机纳米片。TEM以及AFM表征展示了该种纳米片的超薄

特性(~1 nm), 相应的HRTEM则说明剥离前后金属有机配位结构的完整性。与此同时, 通过这种方式得到的超薄金属有机纳米片可以在可见光照射下有效地活化分子氧产生单线态氧。

这项工作成功地发展了一种高效制备超薄金属有机纳米片的方法, 考虑到MOFs组成中大量可用的有机配体和金属离子/团簇, 本文报道的方法在制备具有不同结构和性能的二维金属有机纳米片中具有非常重要的意义, 为可控制备二维纳米材料提供新的思路。该研究成果发表在JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 139, 9136-9139。



通过插层/化学剥离方法制备的超薄纳米片TEM/AFM图片

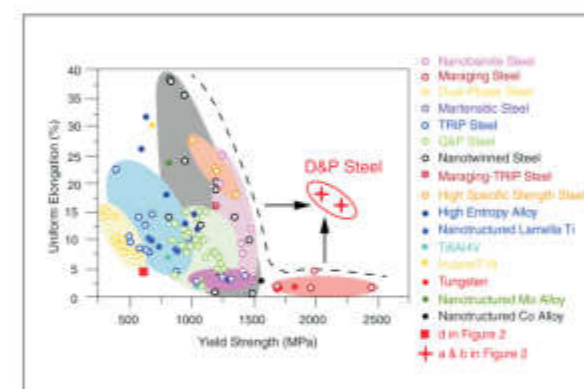
超级钢研究

香港大学机械工程系黄明欣教授课题组与北京科技大学罗海文教授团队成功研制了一种低成本便于规模化生产的超级钢(D&P钢), 该超级钢具有前所未有的最优屈服强度(2.2GPa)和延展率(16%)的结合, 实现了力学性能上的巨大跃升, 在《科学》杂志上发表了题为“High dislocation density-induced large ductility in deformed and partitioned steels”的研究论文。

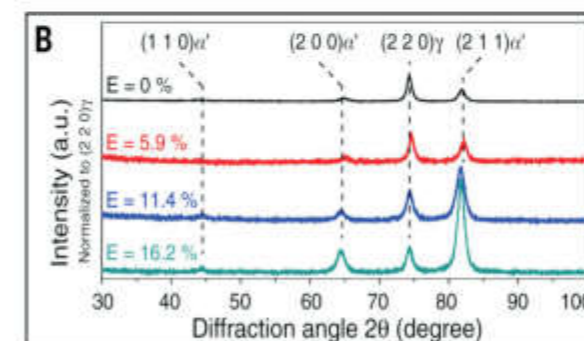
超高强度和韧性的材料一直是汽车、航空及国防工业用结构材料所追求的目标, 不但要有能适应极高载荷条件的能力, 还要具有良好的韧性, 实现零部件的精准成型, 防止出现材料和部件的意外失效。然而材料的强度和韧性很难同时获得大幅提升, 尤其是对于屈服强度超过2GPa的结构材料,

其延展性能的提升难度几乎成倍增长。陶瓷和金属玻璃等非晶材料, 虽然具有很高的强度(可达到3GPa以上), 但几乎没什么延展性。钢铁材料是人类社会使用量最大、使用历史悠久的一种金属材料, 其工业生产效率和自动化程度都要远超其他金属材料。传统的方法在获得强度提高的同时都是以牺牲韧性为代价, 如同鱼和熊掌, 很难兼得。

香港大学黄明欣教授在本研究中前瞻性的提出在通过提高位错密度获得强度提升时, 通过大量可移动位错的滑移和对此引发的马氏体相变的控制来提高材料的延展性, 取得



D&P钢和其他高强度金属材料的力学拉伸行为对比



同步辐射XRD证明大变形样品中马氏体相变的发生

强度和韧性的同时跃升, 可称之为“形变和分区”策略(the D & P strategy)。北京科技大学罗海文教授利用多年在钢铁领域的加工经验, 尤其是中锰钢体系研发方面的设计和加工工艺经验, 成功的在钢材料中引入大量的可以动位错, 实现了超高强度和良好韧性的D&P钢的制备。课题组利用上海光源BL14B1同步辐射衍射实验证明了该钢在大变形后产生马氏体相变, 这为“形变和分区”策略机理研究奠定了基础。该研究成果发表在Science 357(6355), 1029-1032。

生物医学

氧化钛基乳腺癌诊治纳米探针研究

乳腺癌已成为严重威胁女性健康的重大疾病之一，其发病率位居女性恶性肿瘤之首，给患者和家庭造成了巨大痛苦与沉重负担。在乳腺癌防治工作中，“早发现、早诊断、早治疗”对于患者的治愈率和生存率均有极大的提高。然而，目前的临床诊断技术很难实现“早发现”，患者确诊时通常已处于进展期，错过了最佳治疗时机。此外，传统手术、放化疗等治疗手段副作用大，疗效差，最终导致肿瘤的转移与复发。因此，临床迫切需要创新乳腺癌早期诊断与有效治疗方法，而基于纳米粒子的新型诊治探针为实现乳腺癌早期诊断与有效治疗提供了新思路与新方法，因此成为肿瘤诊治的热点领域。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所吴爱国团队长期致力于肿瘤诊治纳米探针的基础与应用研究，近期在乳腺癌早期诊治以及协同治疗纳米探针研究方面取得了一系列进展。在乳腺癌诊治探针方面，Janus纳米粒子结构特征融合

了分子成像和肿瘤治疗功能，但其液相可控合成仍然是目前的挑战。该团队利用外延生长概念以及材料中的晶格错配，巧妙地在液相中可控合成了 Mn_3O_4 - TiO_2 Janus纳米探针，利用 Mn_3O_4 组分的增强磁共振成像（MRI）功能与 TiO_2 组分的光动力治疗（PDT）性能，实现了MRI引导下的乳腺癌高效PDT。在乳腺癌有效治疗方面，钛基纳米材料已被广泛用于化疗药物载体研究，但限于表面积限制，载药量有限。团队以具有光热治疗功能的黑 TiO_2 为内核，构建了黑 TiO_2 -介孔 SiO_2 核壳纳米粒子用于化疗阿霉素载体，将载药量提高了10倍，并实现了化疗与光热协同治疗乳腺癌。

在上海光源BL15U1的重点机时的支持下，吴爱国团队通过BL15U1的硬X射线荧光成像方法定量分析了 Mn_3O_4 - TiO_2 、黑 TiO_2 -介孔 SiO_2 核壳纳米探针在乳腺癌细胞水平的原位摄取与分布规律。结果表明，两种类型的纳米粒子均能够被乳腺癌细胞吞噬。其中，表面偶联乳腺癌靶向配体分子叶酸（FA）的黑 TiO_2 -介孔 SiO_2 核壳纳米探针（NC-FA），能够被乳腺癌细胞大量地摄取，表明该纳米探针具有良好的乳腺癌细胞特异性靶向功能。该研究成果发表在Nanoscale 9, 11195-11204, Nano research 2017, DOI 10.1007/s12274-017-1628-x。

介孔生物玻璃改性β-磷酸三钙促进干细胞黏附和成骨分化

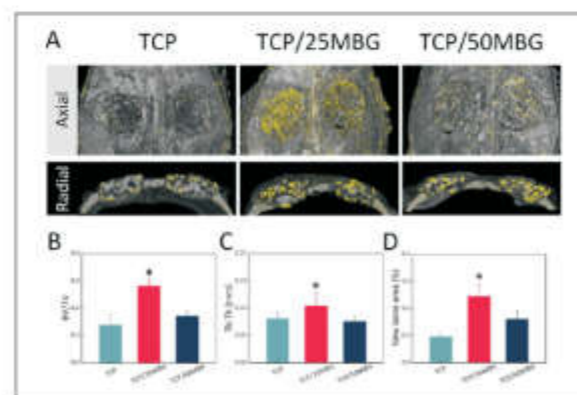
由于疾病、自然灾害、交通事故等频繁发生，以及人口老龄化现象加剧，导致临床上骨缺损、大段骨缺损的病例日益增多。从患者体内取自体骨进行移植是治疗骨缺损的黄金标准，然而自体骨供应量十分有限，其发展有很大限制。外源异体骨移植则可能导致免疫排斥反应，并具有潜在病原传播的风险。因此，合成制备具有良好的骨再生性能的生物材料成为现今的研究热点。其中，β-磷酸三钙（β-TCP）具有良好生物相容性和骨传导作用，被广泛地应用于临床。通过PU泡沫模板法可以制备出具有高孔隙率的β-磷酸三钙三维支架，然而β-磷酸三钙支架脆性大，力学强度低，因此制备出具有一定力学强度和立体多孔结构的β-磷酸三钙支架一直是研究的难点。

上海光源BL13W1用户华东理工大学刘昌胜院士课题组通过PU泡沫模板法制备的β-磷酸三钙支架是将β-磷酸三钙纳米粉末黏附在泡沫骨架表面，烧结后成型的。虽然通过此方法可制备出高连通性的多孔支架，泡沫骨架被烧掉后余下的空隙导致支架具有不稳定的力学性能。该课题组之前制备出具有优良生物活性的介孔生物玻璃（MBG）凝胶，将其掺入β-磷酸三钙粉末中，调整合适的粘度，通过PU泡沫模板法制

备三维支架。由于生物玻璃凝胶可以浸渍PU泡沫，在烧结后能填充泡沫骨架余下的空隙，因此能显著提高复合支架的力学性能。

在进一步的体外生物学性能评估中，发现该复合支架能够促进干细胞的黏附和成骨分化。其中，掺入25% MBG凝胶的复合支架具有最优的生物学性能。通过场发射扫描电镜发现，在TCP/25MBG复合支架表面具有分布整齐的1 μm左右的微孔结构，在TCP支架表面只有少量且不规则的微孔，在TCP/50MBG复合支架表面则是TCP纳米颗粒的突起。MBG凝胶的引入在复合支架表面产生不同的微观结构。用复合支架浸提液进行细胞黏附和成骨分化实验，发现不同组分对细胞活动并无差异影响。因此推测TCP/25MBG复合支架表面的微孔结构是其促进细胞黏附和成骨分化的主要原因。支架材料在培养环境中吸附的蛋白对于后续细胞的粘附生长及材料的成骨活性的发挥起着十分关键的作用。其中，纤连蛋白在支架表面的分布直接影响细胞的粘附与铺展。实验结果表明，不同的复合支架表面吸附的总蛋白数量没有差异，而纤连蛋白在TCP/25MBG复合支架表面最高。大量的纤连蛋白进一步识别细胞膜间的整合蛋白，从而激活细胞内黏着斑激酶/丝裂原激活蛋白激酶（FAK/MAPK）通路，最终引发细胞核内成骨相关基因的表达，促进干细胞成骨分化。课题组使用大鼠颅骨缺损模型进行体内原位成骨实验，通过在上海光源同步辐射中心对骨头样本进行分析以及三维重建，进一步说明TCP/25MBG复合支架具有最好的成骨性能。

综上，通过PU泡沫模板法制备的具有高连通性多孔TCP/MBG复合支架在显著提高TCP支架力学强度的同时，通过控制MBG的掺入量调控了支架表面的微观结构。其中，TCP/25MBG复合支架表面具有丰富且规整的微孔结构，促



在SD大鼠的临界颅骨缺损处植入多孔TCP和TCP/MBG支架8周后的骨修复情况。(A) 缺损处micro-CT的三维重建图片。骨体积/总体积(B)和骨小梁数量(C)的形态定量分析。TCP/25MBG组与其他实验组之间存在显著性差异(*p<0.05)。(D) 手术8周后，对新骨面积进行组织形态定量分析(*p<0.05)。

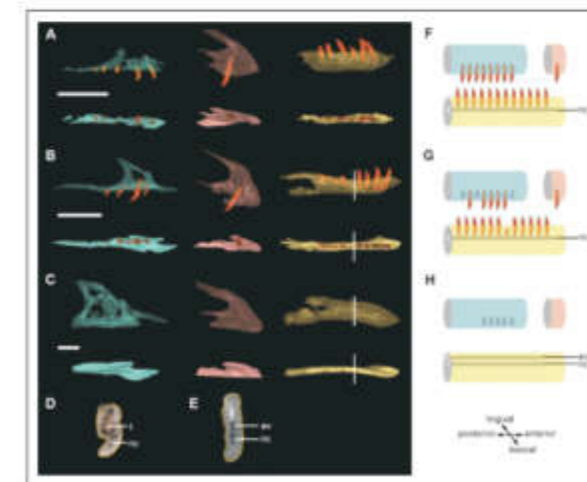
进纤连蛋白的吸附，促进了干细胞黏附和成骨分化。上述研究结果发表在ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 30283上。

环境科学与地球科学

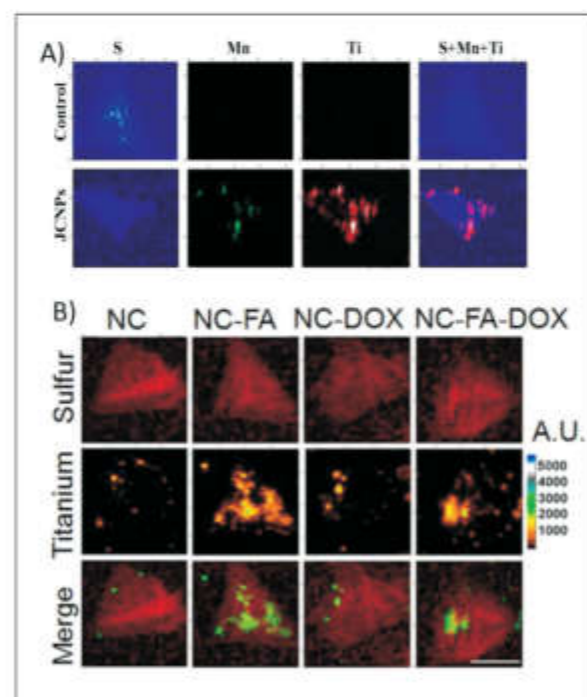
兽脚类恐龙牙齿的异时发育丢失为揭示鸟类角质喙的起源带来曙光系列工作

在现代脊椎动物中，个体发育过程中极端的形态变化并不罕见，比如从蝌蚪转变为青蛙的过程中其消化系统、呼吸系统都发生了剧烈的改变。脊椎动物化石中的极端个体发育现象并不多，但这主要由于化石保存的不连续性和不完整性造成同一物种连续个体发育序列的缺失。以往的研究中，在个体数量多保存状态好的化石门类中容易发现个体发育过程中的特征变化。

在2017年1月7日出版的国际著名期刊Current Biology上，来自首都师范大学、中国科学院古脊椎动物与古人类研究所和上海光源的科学家报道在新疆发现一种幼体长牙、成体无牙的恐龙，这是第一次在恐龙中观察到牙齿丢失的现象，为回答鸟类喙的演化问题提供了重要线索，这是在爬行动物当中第一次观察到这个现象。这种在个体发育过程中牙齿逐渐丢失的恐龙名叫难逃泥潭龙，发现于新疆维吾尔自治区五彩湾地区。事实上，研究人员经常能在野外见到“不长牙”的恐龙，有些是本来就不长牙，另外一些则是因为经历了亿万年的埋藏把牙齿“碰掉了”。



2005年，他们在距2001年发现V15301以上6.5米的层位处又意外找到了12件骨架，当这些标本最终呈现在研究人员眼前的时候，最开始都被认为长牙的幼年个体和不长牙的



纳米探针在乳腺癌细胞中的分布

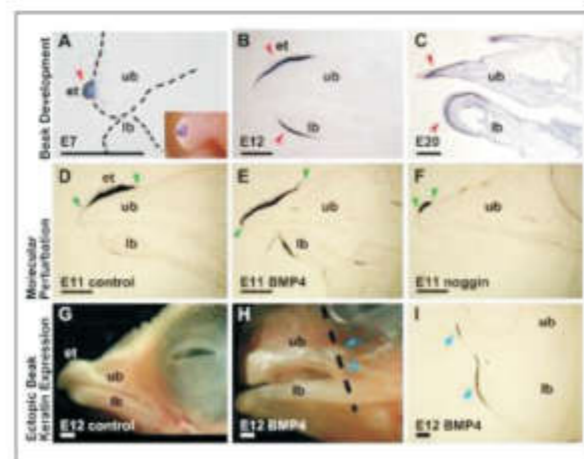
A) Mn_3O_4 - TiO_2 Janus纳米探针在乳腺癌细胞MCF-7中的分布，其中S为细胞内源性硫元素，示细胞轮廓，Mn、Ti为纳米探针所含的元素。B) 为黑 TiO_2 -介孔 SiO_2 核壳纳米探针在MCF-7细胞内的分布，Ti为纳米探针所含的元素，示踪纳米探针的分布。比例尺为25微米。

成年个体属于两种不同的动物，但它们似乎都属于角鼻龙类。但是当研究人员开始对化石进行详细研究时，发现它们在很多特征上几乎一致。研究人员带着部分标本来到了上海光源，希望利用同步辐射成像技术看一看不长牙的难逃泥潭龙标本究竟有没有保存没萌出的牙齿。分析结果显示，成体难逃泥潭龙虽然丢掉了所有牙齿，但尚未吸收的齿槽依然保留在颌骨内。它们的所有牙齿应该是在出壳后的第一年全部丢光的。刚出壳的幼体嘴里至少有42颗牙，到了半岁时只剩下34颗，到了接近一岁时应全丢光。

更重要的是，同位素证据显示在牙齿丢失的同时，这种恐龙的食性也发生剧烈变化。长牙的幼年个体是杂食性的，而不长牙的亚成年和成年个体则是严格植食性的，这说明这种动物的消化系统甚至是代谢方式在个体发育过程中亦发生了剧烈的变化。

首都师范大学王烁课题组的研究结果发表在Current Biology 27, 144-148, 研究结果为阐明鸟类牙齿丢失的机制带来了新的曙光。在之后的研究中，研究小组继续与上海光源合作，利用X射线成像及生物医学应用光束线站（BL13W1）发现牙齿在个体发育过程中逐渐丢失的现象在窃蛋龙类和基干鸟类中同样存在，并且在恐龙向鸟类演化的过程中牙齿丢失的时间不断提前——这些现象说明牙齿的异时发育退化才是导致鸟类牙齿丢失直接原因。

牙齿的丢失必然伴随着取食器官的改变。研究小组通过基于大数据的特征相关性分析发现，牙齿的丢失与角质喙的发育存在着必然的联系。以往的研究表明，骨形态发生蛋白BMP不仅控制着牙齿发育，也参与角质喙的发生过程。研究小组通过发育生物学实验证实，这一信号通路表达的上调在引起牙齿发育中断的同时还可以促进角质喙的生长——这一结果第一次阐明了牙齿异时发育退化可能的机制。新的研究表明，基因突变并不是导致鸟类牙齿丢失的真正原因。之前相关的分子遗传学研究主要是基于现生鸟类展开的，而鸟类



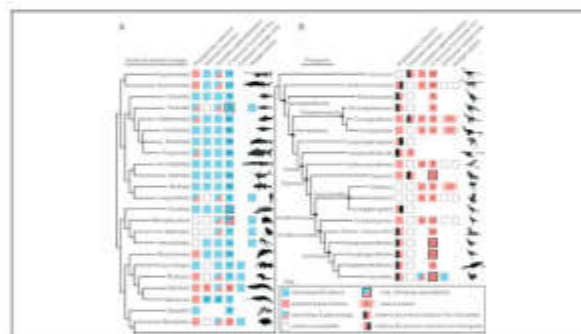
骨形态发生蛋白调控鸡胚角质喙的发育过程

的喙出现后自然选择对牙齿发生相关基因的作用逐渐减小，最终导致这些基因发生突变和丢失。因此，鸟类牙齿发育基因的突变应该是在鸟类演化后期发生的事件，并不是导致鸟类牙齿丢失的直接原因。该研究结果发表在PNA 114, 10930-10935。

在2017年8月举办的泛美演化-发育生物学大会上，王烁博士受邀详细介绍了这项工作的进展及未来发展的方向，这是该会议第一次邀请中国学者发表口头报告。

王烁博士介绍说：“最重要的是，这一现象不仅存在于恐龙-鸟类的支系中，而在几十个脊椎动物的支系中普遍存在。这说明牙齿的异时发育丢失是脊椎动物‘丢牙’常用的‘手段’，它不仅对理解脊椎动物演化的模式具有深远的意义而且颠覆了我们对鸟类喙演化历史已有的认识”。

美国有线电视新闻网（CNN）、美国纽约时报（The New York Times）以及今日美国（USA Today）等世界主流媒体对王烁等人的成果进行了连线专访，Cell出版集团及美国科学促进会(AAAS)同一天对这一成果进行了评论。

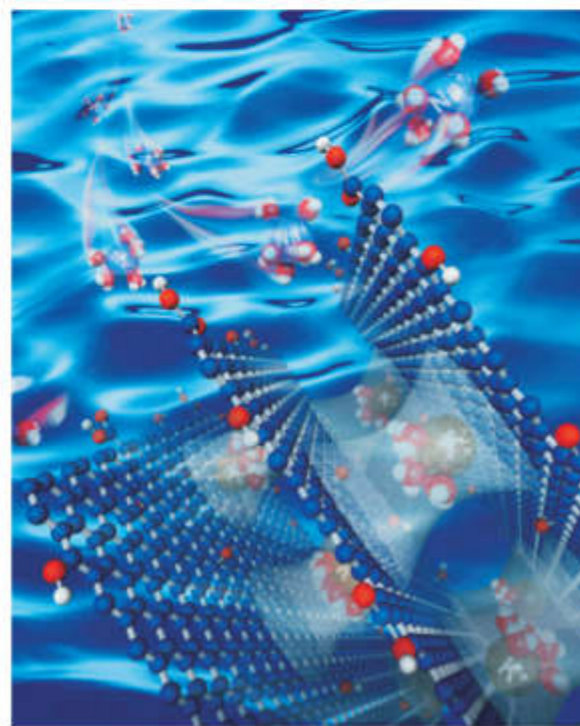


牙齿的异时发育丢失在不同门类的脊椎动物中普遍存在

离子精确“装订”石墨烯膜用于离子筛分和海水淡化研究

精确控制（氧化）石墨烯膜的层间距，达到十分之一纳米精度，是其在水处理、离子/分子分离以及电池/电容等应用的关键。最近，中国科学院上海应用物理研究所方海平团队、上海大学吴明红团队、南京工业大学金万勤团队和浙江农林大学学者多方合作，提出并实现了用水合离子自身精确控制石墨烯膜的层间距，展示了其出色的离子筛分和海水淡化性能，并用理论计算、上海光源的X射线小角散射（BL16B1）和精细吸收谱（BL14W1）实验阐明了机理。课题组在Nature上发表了题为“ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing”的研究论文。

对像纸一样的石墨烯纳米片，要精确“装订”成石墨烯膜，保证其层间距固定并精确到十分之一纳米这么小的尺度，其困难可想而知。更具挑战的是，石墨烯膜在水溶液中还会发生溶胀导致分离性能严重衰减。研究者曾经利用纳米技术操控、膜间修饰小分子等技术做了诸多努力但仍不能如愿。方海平团队在水合离子与芳香环结构上 π 电子相互作用的系列工作（Sci. Rep. 2013, 3, 3436; Sci. Rep. 2014, 4, 6793; Phys. Rev. Lett. 2015, 115, 164502）的基础上，提出了溶液中离子本身可以有效控制（氧化）石墨烯膜的层间距，并进行了相应的理论模拟计算加以验证。他们还利用上海光源的X射线小角散射（BL16B1）、精细吸收谱（BL14W1）以及紫外等表征手段证明了离子与石墨烯片层内芳香环结构之间存在水合离子- π 相互作用。这样的作用像“桥墩”一样支撑石墨烯片层，精确控制了石墨烯膜的层间距，而不同大小的水合离子相当于不同大小的“桥墩”，进而对应于不同的层间距。吴明红团队在方海平等协助下，通过实验成功实现并观测到石墨烯膜与不同的离子溶液作用后确有特定的层间距，这样的间距可以小到一纳米左右，而不同离子对应的间距差异小于十分之一纳米；当石墨烯膜与水合直径小的离子溶液结合后，具有更大水合直径的离子就难以进入石墨烯膜。因此，通过离子选择可以实现对石墨烯膜的层间距达十分之一纳米的精确控制。金万勤团队在方海平团队理论模型的基础上，设计制备了一系列水合离子控制的多孔陶瓷支撑的石墨烯复合膜，从实验上实现了不同离子间



离子精确“装订”石墨烯膜的示意图

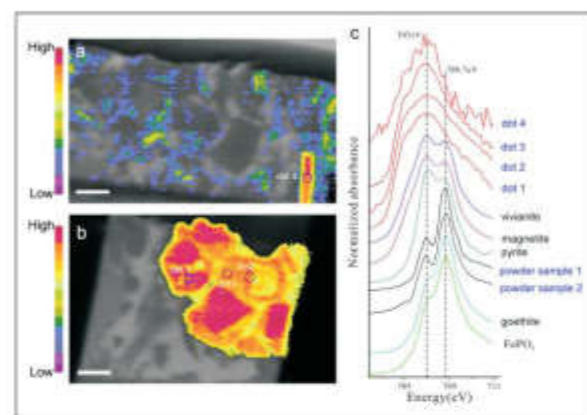
的精确筛分；对于具有最小水合直径的钾离子，由于钾离子的水合层较弱，进入石墨烯膜后水合层发生形变，导致特别小的层间距。这样，经过钾离子溶液浸泡的石墨烯膜能阻止水合钾离子自身的进入，有效截留盐溶液中包含钾离子本身在内的所有离子，同时还能维持水分子通过，实现一边是离子溶液一边是纯水的水处理效果。研究团队还申请了相应的国内和PCT专利。

这些工作由中国科学院上海应用物理研究所、上海大学、南京工业大学和浙江农林大学的研究人员发挥各自优势合作完成，该研究成果发表在Nature 550(7676), 380-383。

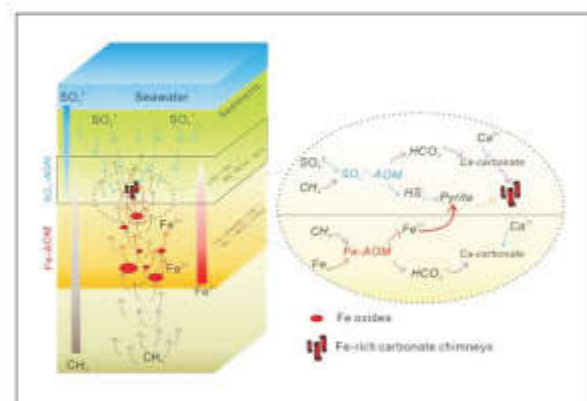
冷泉碳酸盐沉积体形成机制研究

中国科学院深海科学与工程研究所深海科学部彭晓影研究员课题组与上海光源软X射线谱学显微光束线站（BL08U1-A）密切合作，利用扫描透射显微技术（STXM）和X射线近边吸收精细结构谱学技术（XANES），结合高精度纳米离子探针、多接收电感耦合等离子体质谱仪，对取自冲绳海槽北部冷泉活动区的碳酸盐沉积体进行了深入研究，提出了铁氧化物驱动的甲烷厌氧氧化作用产生的二价铁随冷泉流体上移，与硫酸盐还原带底部的 H_2S 反应，导致碳酸盐沉积体中黄铁矿的形成，首次发现了Fe-driven AOM发生的化石记录（发表论文题为：Formation of carbonate pipes in the northern Okinawa Trough linked to strong sulfate exhaustion and iron supply）。甲烷厌氧氧化作用（AOM）是海洋中的一个重要的生物地球化学过程，消耗了海洋沉积物中绝大多数的甲烷，并影响着海底碳酸盐沉积体的形成。除了硫酸根和硝酸根等能作为电子受体以外，三价铁（ Fe^{3+} ）也可以作为潜在电子受体，驱动与铁还原耦合的甲烷厌氧氧化作用（Fe-driven AOM）。尽管已有少量实验室培养证据显示，Fe-driven AOM可能发生于自然界高甲烷沉积环境之中，但Fe-driven AOM发生的地质化石记录从未被报道过。因而，学术界并不清楚这一过程对海洋沉积物中实际甲烷消耗（氧化）的重要程度。

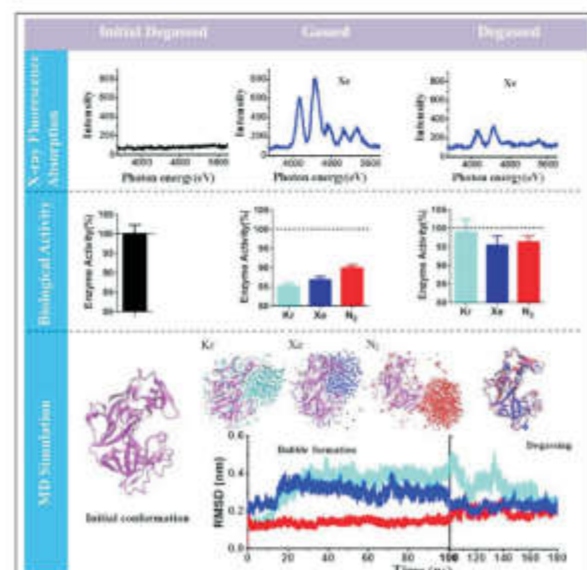
研究中，基于同步辐射的XANES技术能够有助于指示铁在碳酸盐沉积体中的存在形式。在碳酸盐粉末样品中Fe的近边结构图谱与三价铁矿物（如针铁矿）相近；然而，在FIB切片上Fe的近边结构图谱表明了二价铁仍然存在于碳酸盐脉及球状体中。基于同步辐射的实验结果证明了碳酸盐沉积体中铁氧化物驱动的甲烷厌氧氧化作用的存在。研究结果进一步加深了我们对于大陆边缘碳酸盐沉积体形成机制的认识。该研究成果发表在Geochimica et Cosmochimica Acta 205, 1-13。



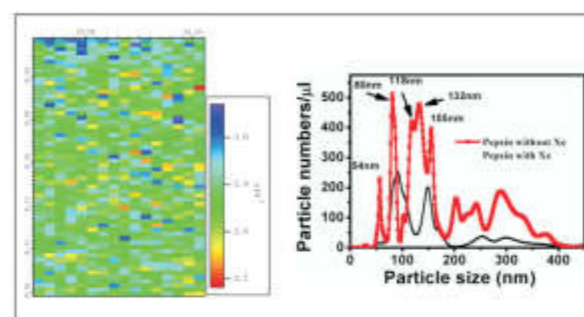
碳酸盐沉积体内Fe的同步辐射X射线双能衬度成像和对应的吸收谱



富铁的碳酸盐到铁驱动的AOM的形成模型



通气前后和脱气后气体的荧光吸收, 蛋白活性和理论模拟气体分子聚集的主要数据。



通Xe后0.5mg/ml蛋白溶液的X射线荧光成像。含Xe与不含Xe的胃蛋白酶溶液中不同粒径的纳米颗粒浓度分布。

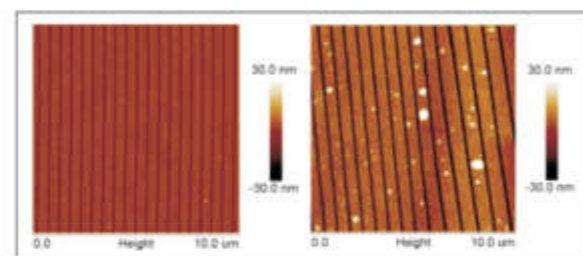
纳米气泡研究

上海光源软X射线组in-house研究团队发现了不同亲疏水性的纳米周期性结构对纳米气泡的生长位置和界面性质具有较好的调控作用, 理论模拟结果和实验能够很好的吻合, 并对实验结果进行了深入的解释。该研究成果在英国皇家化学会杂志发表了题为“Formation of Surface Nanobubbles on Nanostructured Substrates”的文章。

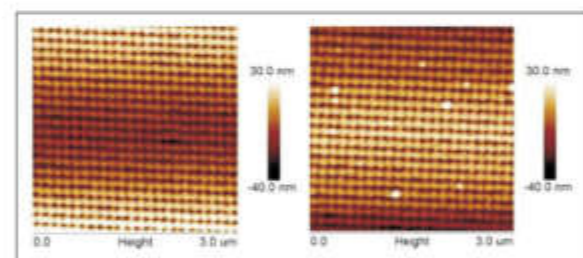
纳米气泡在固液界面上的稳定聚集已不可忽视地影响到了界面上发生的大量物理和化学过程, 已成为表面化学、胶体化学、流体动力学、环境和生命科学等多个领域理论和实验科学工作者的研究热点。研究发现, 纳米级的气泡在固/液界面的存在, 可能导致流体动力学中的滑移长度会大大增加, 胶体体系稳定性改变, 生物传感器和生物芯片的设计; 有助于对许多重要的生物过程, 像蛋白质的快速折叠和自组装过程等的理解。研究还发现, 利用超微纳米气泡技术可使水体有机污染的氧化分解速度加快, 这样大大提高了水质净化和修复的效果。其具体应用还包括: 创伤的消毒和抑制感染、促进植物生长、肿瘤治疗、医学成像、废气处理、表面清洁等方面。近二十年来, 关于固液界面纳米气泡为什么能够稳定存在和与宏观尺度下相比较大的界面接触角是当前研究的热点和急需解决的关键问题。其中, 不同结构和性质的基底是影响纳米气泡在固液界面吸附以及稳定性的关键因素之一。

基于以上原因, 上海光源软X射线组联合培养研究生王磊在张立娟研究员的指导下, 通过物理与生物实验室课题组和上海光源软X射线干涉光刻(XIL)分支光束线站(BL08U1-B)密切协作, 利用XIL线站能快速制备大面积纳米结构的加工优势, 制备了系列不同周期、不同疏水性质的纳米结构, 制备了系列不同周期、不同疏水性质的纳米结构, 利用原子力显微镜(AFM)以及分子动力学模拟对纳米周期性结构对界面纳米气泡生成和稳定的影响进行了详细研

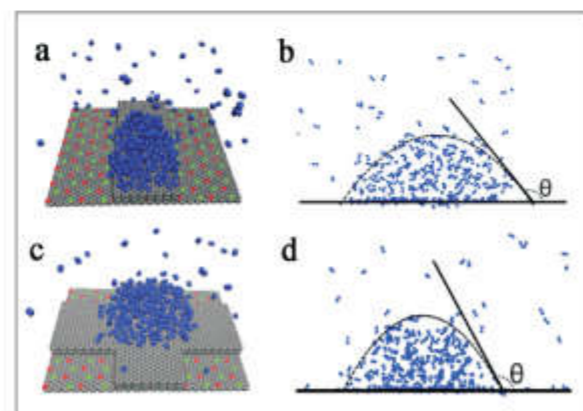
究。实验发现对于较疏水的结构, 纳米气泡主要在疏水的结构上生成, 气泡大小受限于疏水结构的尺寸, 纳米气泡接触角随结构尺寸变小而变小。而对于疏水性差的纳米结构, 纳米气泡虽然也在疏水表面上生长, 但大小和位置不能严格受限于结构尺寸。这些发现必将有助于对纳米气泡稳定机制的深入理解, 将为探索纳米气泡在微流器件方面的实际应用提供实验基础。该研究成果发表在Nanoscale 9, 1078–1086。



一维结构: 沟槽结构上生长纳米气泡前(左图)后(右图)的AFM图像。结构周期为500 nm, 线条400 nm。



二维点阵结构, 生长纳米气泡前(左图)后(右图)的AFM图像。结构周期为133 nm, 孔的直径为70 nm。



理论模拟结果

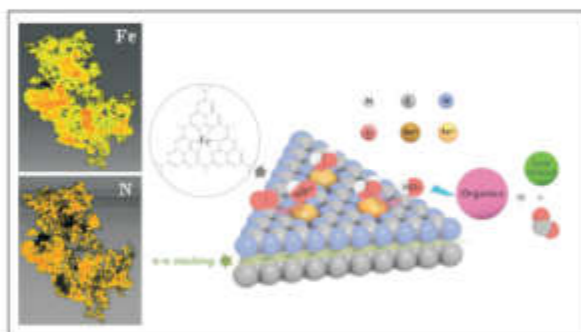
类芬顿催化材料结构及机理研究

近日, 浙江大学环境与资源学院文岳中课题组成功制备铁掺杂的石墨相氮化碳/介孔石墨碳复合材料, 并将其应用于类芬顿催化研究。

芬顿反应是一种简便高效的高级氧化技术, 它通过 Fe^{2+} 和 H_2O_2 产生强氧化性的羟基自由基而使有机物降解甚至完全矿化, 因此近年来被广泛地应用于废水中有机物的消减和控制。然而, 传统的芬顿反应需要在严苛的酸性条件($\text{pH} \sim 3$)下进行, 反应前后需要进行酸碱调节, 并且反应过程中会产生大量的含铁污泥, 这些缺点限制了芬顿反应在水处理领域中的进一步发展。因此, 制备能够在宽pH范围内高效使用的非均相类芬顿催化剂成为了研究的热点, 而其中Fe-N配位化合物的研究为解决这一问题提供了新的思路。

作为一种类似石墨烯的二维层状材料, 石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)具有独特的电子结构和优异的化学稳定性, 并且能通过一些廉价的前驱体快速制备得到。它的分子内含有大量由6个N原子组成的位点, 这些位点可以通过配位的方式有效络合金属离子, 从而赋予该材料多种催化特性。基于此, 课题组采用了Fe掺杂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行改性, 同时将其同步负载到石墨相介孔碳(GMC)上, 制备了铁掺杂石墨相氮化碳/介孔石墨碳复合材料。研究结果显示, 该催化剂在4-10的pH范围内均能够有效催化降解酸性红73染料, 并且该反应不受可见光的限制。其重复使用性能较好, 对罗丹明B、2,4,6-三氯苯酚、双酚A以及盐酸四环素等有机物也表现出较高的去除效率。多种表征结果表明, Fe主要以Fe-N配位的形式结合到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 骨架中, 因而能够在较宽的pH保持稳定, 避免其溶出或产生沉淀; 此外, 通过N的配体场作用提高了Fe的氧化还原性能, 使其更易进行 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 的循环。介孔石墨碳具有与石墨相氮化碳相似电子结构, 二者之间可发生 $\pi-\pi$ 电子堆叠, 加速电子在整个催化剂之间的流动, 从而促进整个反应的进行。可以看出, 催化剂表面的Fe在配体和介孔石墨碳的帮助下, 不断经历 Fe(III) 和 Fe(II) 的循环, 并催化 H_2O_2 产生羟基自由基, 从而能够在宽的pH范围内高效降解有机污染物。

该研究首次将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料应用于非光辅助的 H_2O_2 活化中, 极大在提高了类芬顿反应在较高pH下的催化活性, 不仅拓宽了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的应用范围, 同时也为绿色净水材料的开发提供一定的研究基础。课题组利用上海光源BL08U1A线站的双能吸收衬度成像技术, 验证了复合材料中Fe和N空间分布的均匀一致性, 为Fe-N配位结构的形成并作为活性中心提供了有力的证据。该研究成果对利用软X射线显微成像技术研究金属配位化合物的结构及其环境催化反应机理提供了重要的指导作用。该研究成果发表在Applied Catalysis B: Environmental 201, 232–240。



(a) Fe和N的双能衬度成像。(b) 材料结构及催化机理示意图。

硫化纳米铁合成研究

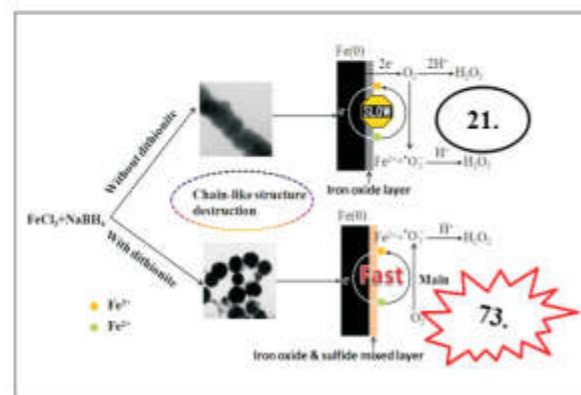
同济大学环境科学与工程学院周雪飞教授课题组在《Applied Catalysis B: Environmental》发表了题为“Optimal design and characterization of sulfide-modified nanoscale zerovalent iron for diclofenac removal”的文章，报道了他们在硫化纳米铁合成及其应用于地下水中双氯芬酸去除的机理研究。

双氯芬酸是一种广泛使用的非甾体抗炎药，由于其巨大的使用量以及在污水处理厂中较差的可生化性，导致了在自然水体中的大量检出，也引起了学者对其去除技术的广泛研究。

纳米零价铁技术是一种绿色的纳米材料，目前已经大量的应用于各种有机污染物的去除。对其机理的研究表明纳米零价铁在其氧化过程中会产生活性氧（ROS），并与有机污染物进行反应，使其得到降解去除。但ROS的产生量较小，限制了这一技术的进一步应用。在使用纳米零价铁去除水中双氯芬酸的研究中，同样遇到了这一问题，在120分钟反应时间内，纳米零价铁对双氯芬酸的去除率仅有21.2%。本研究团队采用硫化方式成功制备得到的硫化纳米零价铁，克服了这一问题，大大提高了反应体系内的ROS产生量，在相同反应条件下，成功将双氯芬酸去除率提高了3倍以上。

为了对去除反应的机理进行深入研究，研究团队利用上海光源BL14W1对硫化纳米零价铁的成分进行了解析，发现硫化处理成功向材料中引入了FeS，并抑制了材料表面的FeOOH生成，改善了颗粒中的电子传递过程。同时，硫化纳米零价铁中零价铁的含量保持了较高水平，保证了颗粒中有有效的电子供应。而这一研究成果也成功解释了硫化纳米零价铁对有机污染物去除效果大大提高现象的原因。同时，根据上海光源BL14W1的测试结果，硫化程度较大的纳米零价中出现了无序Fe-O键，也验证了本团队之前对于不同硫化程度的硫化纳米零价铁成核过程的研究结果。

优化合成的硫化纳米零价铁克服了普通纳米零价铁在反应中容易与水反应，消耗大量电子，导致ROS产生量较低的问题，为之后的实际应用提供了宝贵的理论基础。该研究成果发表在APPLIED CATALYSIS B-ENVIRONMENTAL 201, 211-220。



纳米零价铁和硫化纳米零价铁去除双氯芬酸机理图

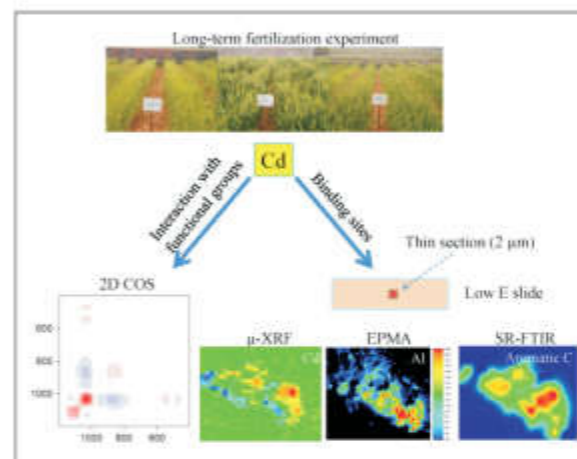
长期施肥影响了土壤中重金属镉的生物有效性

上海光源BL15U1用户南京农业大学资源与环境学院余光辉教授小组在《Journal of Hazardous Materials》上发表了土壤重金属污染研究方面的研究论文，该研究通过原位观察技术揭示了土壤中镉的高度异质性及络合镉的土壤组分。

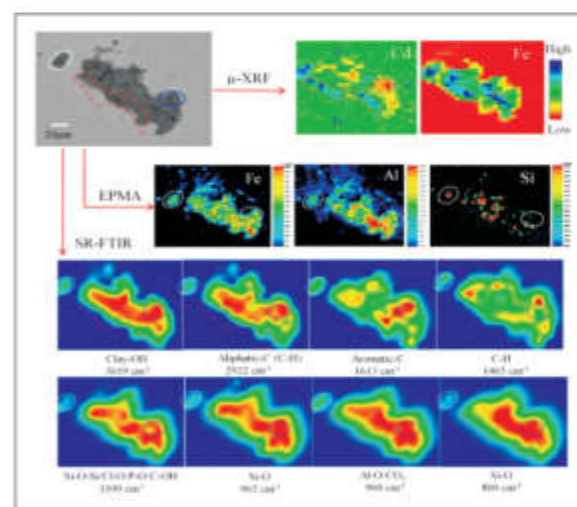
高肥力土壤是作物生长的前提，施用有机肥是提升土壤肥力的主要途径之一。然而，由于饲料添加剂的大量使用，施用猪粪等畜禽粪便为主有机肥在提升作物产量的同时也导致了重金属累积。因此，探究关于土壤重金属与土壤有机质和矿物的作用机制对理解重金属的毒性、迁移特征和修复措施以及国家粮食安全具有重要意义。南京农业大学的研究小组利用国家肥力网湖南祁阳红壤长期定位施肥试验站（1990年建立）玉米-小麦轮作系统的土壤表层（0-20cm）样品，对有机肥降低土壤重金属镉的生物有效性机制进行了深入的研究。结果发现，虽然长期施用有机肥导致土壤中总镉浓度提高3倍以上，但其并没有导致玉米中镉的累积，甚至显著降低了小麦中镉的累积。

为了原位观察施用有机肥影响土壤中重金属镉的生物有效性的机制，研究者利用上海光源BL15U1线站微束X射线荧光分析技术（μ-XRF），收集了长期施用有机肥的土壤样品，通过不同方法同步表征土壤颗粒中络合镉的有效组分。原位表征结果表明了镉在土壤颗粒中呈高度异质性的分布模式；土

壤中大部分矿物（如铁矿物、铝矿物和硅矿物）和镉有相似的分布模式，而大部分有机官能团则和镉有着差异性较大的分布模式。该结果表明长期施用有机肥通过改变矿物组分影响了镉的迁移性和生物有效性。该结果进一步被二维相关光谱结果予以证明。



原位表征土壤中镉络合机制的创新平台



矿物和有机物在亚微米尺度和镉的作用机制

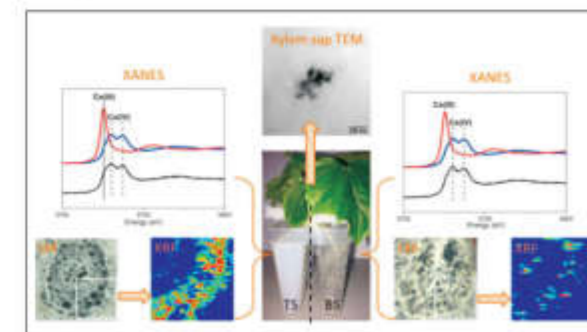
上海光源BL15U1线站在施肥模式改变了土壤中镉的生物有效性的机制研究中扮演了重要角色。研究成果增加了对土壤中重金属行为和土壤培肥的认识，对于寻找合适的土壤修复技术和制定土壤修复决策等具有重要的意义。土壤中镉的原位分布数据在上海光源的BL15U1线站收集的。该研究成果发表在JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS 326, 18-25。

纳米二氧化铈在植物中的转运行为

随着纳米科技的发展，越来越多的纳米材料开始得到实际应用。纳米材料在生产、使用及废弃处置过程中会不可避免地释放到环境中。植物作为生态系统中的重要组分，一方面纳米材料的存在可能影响植物的生长，进而影响整个生态系统；另一方面，植物的代谢过程和吸收与累积也会影响纳米颗粒的环境行为和归宿，甚至使其在食物链中放大。由于分析技术原因，目前关于植物吸收和转运纳米材料的研究还很少。

中国科学院高能物理研究所纳米生物效应与安全性重点实验室对纳米二氧化铈与植物的相互作用开展了系统的研究工作。采用放射性示踪技术证实水培条件下纳米CeO₂能够被植物的根吸收并运输到地上部。首次发现纳米CeO₂被植物还原，且转化过程只发生在根表面，进入植物根或转运到地上部的纳米二氧化铈不会发生进一步转化。产物为磷酸铈和羧酸铈，转化受纳米CeO₂自身特性、介质中磷酸盐含量等条件的影响。纳米CeO₂对莴苣的毒性源于莴苣对转化过程中释放的Ce³⁺的高度敏感性。

马宇辉、何潇副研究员和张智勇研究员在前期工作的基础上，利用BL15U1和北京同步辐射装置1W1B光束线提供的μ-XRF、μ-XANES和常规XANES技术，对分根处理的黄瓜植株中Ce的分布和形态进行了分析。结果发现在植物体内纳米二氧化铈和三价铈离子（Ce³⁺）的运输途径和分布特征不同：Ce³⁺只能通过木质部导管运输，与其他高价阳离子类似，不发生二次转运；而纳米二氧化铈通过木质部导管从根运输到地上部后，还能通过韧皮部转运，由上至下运输或进入籽实等部位。该工作提示需要关注纳米材料通过食物链的传递。文章发表于美国化学会刊物Environ Sci Technol 51, 5215-5221。



纳米二氧化铈在黄瓜植株中的转运

三、设施建设、运行与改造

装置运行与开放

上海光源全年接收用户课题申请，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。

2017年度上海光源实际运行时间为5976小时（计划5550小时），其中用户实验供光4152.4小时（计划不少于4000小时），每条光束线用户供光机时均大于4000小时，束线研究供光617.17小时，加速器机器性能研究593.37小时。

用户供光期间，加速器开机率（AVAILABILITY）97.8%，两次故障间平均间隔时间（MTBF）54.6小时，平均故障时间（MDT）1.24小时。

上海光源正式对国际用户开放

为进一步提升国际影响力，上海光源用户课题管理系统英文版于2017年12月1日正式上线，本轮课题申请接收时间是2017年12月1日至2018年2月28日。用户课题管理系统（英文版）涵盖了用户注册、课题申请、课题执行及成果反馈等功能，用户可访问以通过访问<http://ssrfwx.ssrf.ac.cn/proposals/en>申请课题。

上海光源满意度调查

用户满意是上海光源开放共享努力的方向，为更深入地了解用户需求，使用户更便捷地接受到信息，2017年上海光源在微信公众号上也展开了满意度调查，主要针对技术支撑、辅助支撑、服务管理三大类进行意见征询。反馈表明用户对上海光源的总体好评率超过97%，其中诉求比较集中的是机时紧张。用户满意度将作为持续性工作跟进，并根据用户诉求做相应的改进及调整。



装置维护

加速器维护

为保证加速器稳定运行，在总体运行计划中平均每两周安排半天加速器停束，进行隧道内各系统和设备全面日常维护工作。主要工作为对在线设备进行巡视和检查，查找和排除可能的故障隐患；对系统运行参数进行检查和确认，保证设备处于正常工作状态；对前一运行周期中出现问题的设备进行检查和修理（或更换），恢复设备的运行状态和功能。

寒期停机维护

直线系统：电子枪阴极更换，抽真空以及恢复真空；对低电平进行设备检查和维护。

控制系统——控制设备维护：联锁保护系统、电源控制、真空控制维护、插入件控制；控制网络系统维护：交换机、UPS、视频系统、音频系统、辐射防护网络等。

磁铁电源系统：对增强器及储存环大功率磁铁电源、储存环Q铁电源、中小功率电源例行维护并进行紧固，并对故障备件进行更换。

脉冲组：更换脉冲变压器油缸干燥剂、清洁除尘增强器注入和引出冲击磁铁脉冲电源，检查内部易损元器件及检查紧固接插件、检查模拟校正电源电路状态及分压电阻状态。

机械系统：完成C01隧道开顶、KB镜修复准直和隧道合盖工作；完成直线加速器、增强器和储存环支架、准直靶座和调节支撑等设备的维护与保养；完成振动在线监测、静力水准系统等在线监测设备维护工作。

电子学组：更换增强器高频的定时信号转换器、直线加速器定时与联锁转换器等；核对定时系统所有延时参数；测试快速轨道反馈系统的BPM设备。

高频系统：更换一号发射机控制柜风扇、增强器发射机ICS风扇；超导腔：波导窗冷却水回路的流量计更换、腔水路过滤网清洗；发射机过滤网更换。

技术安全组：环形行吊维护保养、消防水系统维护保养及灭火器内设备检查检查、空气采样管道清洗，调整平衡气流值。

束测系统：Profile探头电磁阀更换、刮束器光栅尺检查更换；BPM系统、轨道联锁系统、DCCT、BCM检查；修复KB镜VFM机械运动部件。

暑期停机维护

直线系统：完成了直线加速器的维护和指标恢复与测试等工作，包括一号速调管的更换，微波老练等。

低温系统：更换维护CSD122压缩机马达、更换滤芯滤油，更换滤芯及轴承气滤芯，二期建设罐区地基建设完成；常温氦气管道预段建设完成（低温厅预留到压缩机房预留），管道探伤完成。

磁铁电源系统：对大功率磁铁电源，储存环四极磁铁电源及中小功率磁铁电源进行了维护，包括更换出现故障的电源器件、检查直流电源内水管喉箍、检查电源进线电缆、磁铁负载连接电缆、信号电缆，紧固松动的部件。

辐射防护：对辐射安全联锁系统、固定监测系统、束损探测系统、局部屏蔽系统维护，包括检测维护防护门、门禁系统、LED显示、UPS电源和安全联锁软硬件；对剂量仪器进行标定；中控室上位机的维护；局部屏蔽、束流闸、束流垃圾桶等设施的维护等。

机械系统：完成控制网和高程复测工作；完成C13单元CMPU18隧道内安装；完成C11和C16隧道内双腰中间支架和分析铁安装和准直；17U电机更换；完成插入件传动系统加油脂保养。

高频系统：超导腔升温、烘烤、降温、老练维护；增强器低电平和常温腔、储存环低电平、发射机、备用速调管等维护。

束测系统：Profile探头电磁阀更换、刮束器光栅尺检查更换、同步光诊断系统检查，引出窗更换、注入效率测量探头安装，电缆铺设等。

控制系统：中控室网络布线、交换机配置备份及故障解决、UPS电池更换、视频/音频系统维护、辐射防护网络维护、中控室改造工作、新增H13单元低温波荡器远程控制系统、插入件控制系统升级改造。

真空系统：C11和C16单元双腰直线节改造、C13单元直线节改造、高能输运线安装2个束测BPM块、C02前端束测KB镜腔体真空恢复。

注入引出系统：插入件控制系统的维护、注入引出设备的维护、直线调制器系统维护和升级改造。

技术安全组：环吊维护；空气采样采样管道清洗，调整平衡气流值；完成中控室装修改造期间的消防系统更新工作；完成园区监控室设备改造的工作；完成年度消防设施的检测，通过了由市消防局指定的消防检测机构的检测。

光束线站维护

寒期停机维护

光束线站日常维护内容主要包括：前端区、光束线、实验站和公用实施等方面的设备维护，涉及的专业技术主要包括真空、机械、控制、电子学和探测器等，目前运行维护的内容包括首批运行的7条光束线和实验站（含XIL分支线站）

以及梦之线（BL09U1），同时各专业组还承担蛋白设施5线6站前端及光束线部分的维护任务。

BL08U1A：进行了数据备份、实验站整理、线站设备关机常规维护。

BL08U1B：更换掩膜台的Z向电机；冷水机清理、换水；实验站各设备状态检查；后处理实验室各仪器状态检查等。

BL13W：更换安全光闸处离子泵；对安全光闸及其离子泵进行烘烤；对单色器液氮循环系统，循环水和液氮液位进行检查和补充。

BL14W1：拆除Accel液氮冷却单色器，更换KOHZU液氮冷却单色器安装，准直，捡漏。

BL14B1：实验站基本维护，运动控制系统及数据采集系统的常规维护；在线安装测试一套粉末样品自动换样与校准系统；实验站及辅助实验室的常规整理及设备除尘。

BL15U：安装KB镜片，并检测各运动控制器及编码器；对光敏二极管的伸缩机构进行维修改造；光子快门改造；单色器液氮回路故障维护。

BL16B1：光学棚屋荧光靶及其控制系统更换安装、实验站计算机以及电子学器件维护、SX CCD 维修维护保养、单色器循环水更换、电离室气体更换、小角相机管道更换及真空维护。

BL17U1：拆除正在使用的Crystlogig衍射仪并安装了自制高精度衍射仪；拆除ADSC 315 CCD探测器，同时完成Pilatus Eiger 16M 探测器。

束线电子学组：更换了08U前端控制机柜的串口服务器；对所有的温度模块进行了检查，更换了部分工作不正常的模块；对所有丝扫描探测、荧光靶、XBPM的状态检查。

束线机械系统：BL14W液氮冷却单色器升级改造；配合束线真空系统更换BL13W安全光闸离子泵；配合电子学与探测器系统更换BL16B荧光靶1/2，为WBPM1/2加装光栅尺；BL17U光斑抖动故障解决。

前端真空系统：对所有前端及光束线真空设备进行了检查。并关闭各段真空阀门（无离子泵处保持开启），记录各真空计真空度及离子泵离子流读数。热电偶检查、气缸连接浮动接头检查、运动部件润滑、导向杆除锈、平台除锈等。

暑期停机维护

BL08U1A：谱学腔维护；STXM实验站维修。

BL08U1B：冷水机清理、换水；实验站各设备进行状态检查；后处理实验室各仪器状态检查，超净间更换FFU及黄光灯等常规维护。

BL13W：对束线末端开普敦膜进行了更换，对单色器进行了回温和降温，对液氮冷却单色器的循环水水箱进行了清洁和更换。

BL14W1: 更换液氮冷却单色器循环水管并重新矫正单色器各部件位置; 更换kapton窗, 重新优化实验站布线, 更换实验站kapton膜, 调整实验站棚屋门气体压力。

BL14B1: 对单色器后波纹管、伽马吸收器及泵站进行开箱检修; 衍射仪维护; 实验站真空管道改造; 原位高低温输运测量装置; Anton Paar高温原位装置调试。

BL15U: 单色器维护、更换故障的电子学设备、更换预聚焦镜、MarCCD维护。

BL16B1: 实验线站布线布局改造及电子学系统调试、光学棚屋荧光靶FS1的更换、小角相机样品台轨道安装等。
束线控制: 对使用时间较长的硬件进行更换和登记; 移除已淘汰的softIOC工控机; 移除14W线站控制系统软硬件, 更新14W线站控制系统部分硬件。

束线机械系统: 对14W液氮冷却单色器的维护、15U预聚焦镜反射镜的更换以及配合其他系统的维护工作。

束线电子学与探测器组: 对所有线站的前端设备保护系统、光束线设备保护系统、光束线人身安全保护系统的所有PLC程序进行备份; 检查安全联锁系统设备、各线站OPI界面软件和显示状况、工控机运行状态等。

前端真空: 停机后及开机前各真空设备状态检查、光束线机械设备真空维护、光束线真空设备维护、前端系统检查维护。

公用设施维护

寒期停机期间对供电系统、工艺水站、冷冻站、空调系统、温控系统进行了维护; 暑期除了完成冷冻、空调、通风及群控系统清理和检查以及对压缩空气系统、温度控制系统进行检查和维护外, 主要的工作是按照院维修改造项目任务书要求, 完成工艺冷却水系统的更新改造。

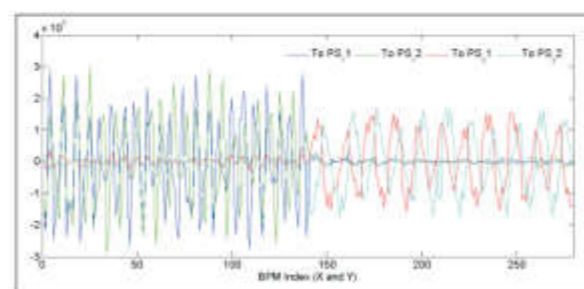
设施发展

上海光源科研人员积极开展基于设施的加速器和同步辐射实验方法学及应用研究, 为线站向用户稳定、高效开放提供了重要保障。2017年完成了大量研究工作, 主要包括: 基于响应矩阵的插入件前馈测量; 电源稳定性在线测试平台建设; 相干X射线衍射成像(简称CDI)技术; 基于ATL技术的复杂图形光刻技术; PEEM线站微区吸收谱方法学研究; 基于单毛细管聚焦元件的荧光成像; 粉末衍射快速自动换样及数据采集实验系统; 非弹性散射实验方法等。

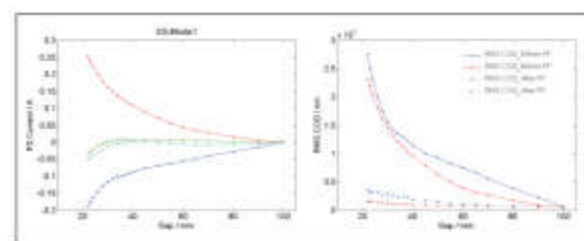
加速器机器研究

基于响应矩阵的插入件前馈测量

插入件前馈电源设置过去一直采用扫描的方法获得, 占用了大量的机器研究时间。由于插入件前馈线圈与插入件之间的束流振荡相位很小, 可采用响应矩阵的方法, 使用两个前馈变量同时降低插入件对140个BPM的轨道偏差, 使用简化的Gauss-Newton法即可快速获得很好的结果。在模型上测试成功后, 物理系统在线进行了测试, 获得了很好的结果。以03U为例, 图为测量的全环BPM对前馈线圈的响应矩阵, 利用此响应矩阵可以快速获得不同间隙下的前馈电流设置, 校正效果很好。同时该方法测得的前馈电流相对于间隙变化十分平滑, 非常有利于实际运行中的插值补偿方式。更为有意义的是该方法的耗时量仅依赖于补偿电流的响应时间和插入件间隙的变化速度, 仅为原方法的五分之一左右。



储存环全部BPM轨道对03U前馈补偿线圈的响应矩阵

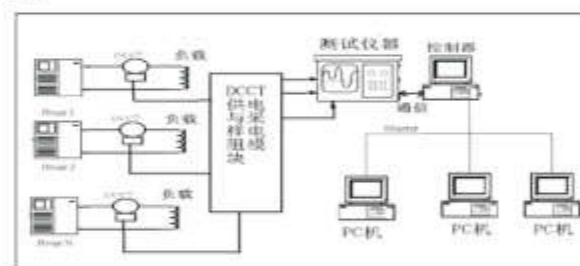


03U Model不同间隙下的补偿电流及轨道校正效果

电源稳定性在线测试平台

电源系统的长期稳定可靠运行是上海光源高性能运行的关键之一, 每台磁铁电源运行都必须达到足够高的稳定性和可靠性, 才能使整个系统长期可靠地运行。为了满足SSRF磁铁电源系统的高性能要求, 对磁铁电源的实际要求是: 电源指标的最高精度是15ppm, 稳定度高于20ppm, 纹波系数高于210-5。磁铁电源系统在长期的运行过程中, 某台磁铁电源的性能发生偏差, 主要表现在稳定度变差, 呈现较大的纹波等。这些偏差, 光靠肉眼无法判断, 需要借助一个电源稳定性测试平台来进行检测。

通过搭建电源稳定性在线测试平台, 在光源停机维护期间将该测试平台连接在需要测试的磁铁电源上, 在电源运行过程中在线对电源进行测试, 进一步分析电源的长期稳定性、输出电流纹波等。该平台已经在日常运行过程中得到应用。



电源稳定性测试结构图

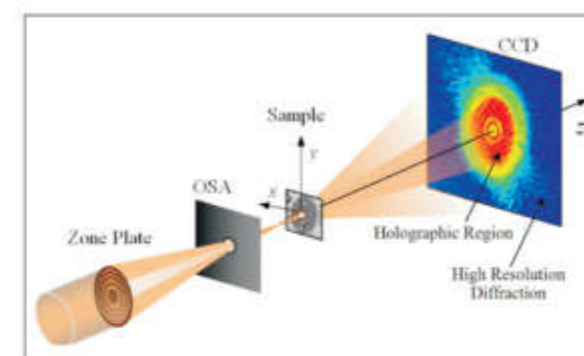
光束线站实验方法学研究

光束线站充分利用束线研究时间, 开展实验方法学研究, 进行新实验设备的调试和束线优化, 使束线以最优的状态支撑用户实验研究。主要完成了如下工作:

(1) BL08U1A

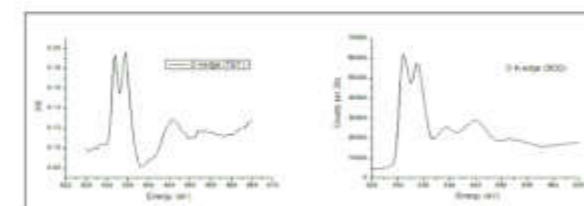
相干X射线衍射成像(简称CDI)技术: 继续完善基于STXM的扫描CDI方法学, 扩大扫描CDI的应用领域和应用方式。08U1A实现了双能ptychography和谱学(能量堆栈)ptychography分析方法, 并将之用于雾霾颗粒和细胞的成像研究中。初步开展了3D-ptychography的成像实践, 实现了多切片三维ptychography算法并通过模拟进行了优化。考察了ptychography中多次累积曝光的效应, 并测试了新的标准靶, 包括星型靶和弯肘。硬件方面, 购置并安装了新的CCD, 替换老的有坏点的CCD; 在CCD锥形防护罩的内壁贴上了黑色胶布, 以吸收外界进入的可见光(主要是激光干涉仪所产生), 进一步提高了信噪比; 重新设计和制作了

CCD中心挡板, 在大幅提高高频信号量的同时, 尽量保留较多的低频信号。



GIWAXS实验原理图

软X射线荧光光谱学方法: 利用部分荧光产额(PFY)模式获得元素的近边精细结构吸收谱(NEXAFS), 与BL08U1-A现有的全电子产额(TEY)模式获得的表面信息互补。通过固定能量的软X射线激发得到样品的“荧光发射谱(XRF)”, 从而获取样品元素(尤其是非金属轻元素)的软X射线荧光发光特征峰, 定性和定量分析元素成分。然后, 在元素的吸收边附近连续改变入射软X射线能量, 收集选定特征峰的强度, 从而实现部分荧光产额(PFY)模式获得元素的近边精细结构吸收谱(NEXAFS)。

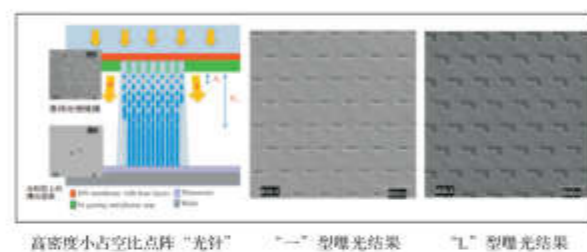


左图为TiO₂纳米管中Ti L-edge的TEY谱, 右图为成功测试出来Ti L-edge的荧光吸收谱。

(2) BL08U1B

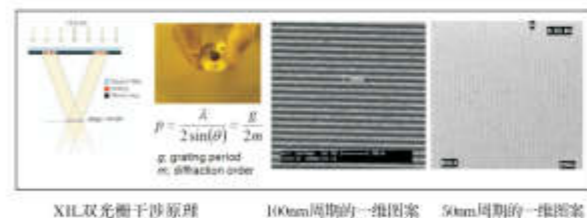
XIL复杂周期曝光方法研究: 基于ATL技术的复杂图形光刻技术, 以研制大面积、高精度的复杂纳米周期结构并进一步推广其应用为目的。在上海光源XIL线站引入基于宽带软X射线泰保效应的复杂图形并行直写光刻技术的概念, 在实现宽带软X射线泰保曝光的基础上, 在曝光后结合高精度的样品台移动, 使得复杂纳米周期图形的大面积排列为可能。复杂周期图像的制备, 可用来调节光的偏振, 用来做大面积磁记录元件, 用来调制光的宽带全吸收等, 预计可以满足超材料结构中任意复杂周期单元制备的需求。2017年, 完成了线站激光干涉仪安装。目前线站样品台的移动精度由原

来的200 nm减小到了现在的1 nm。在实现宽带泰保曝光的基础上,利用获得的周期500 nm、点径50 nm的曝光图形的欠剂量曝光,曝光时通过对样品台的精确移动,已初步实现了短边70 nm、长边140 nm的椭圆结构;宽40 nm、长250 nm的短线结构;以及L形等结构的曝光。



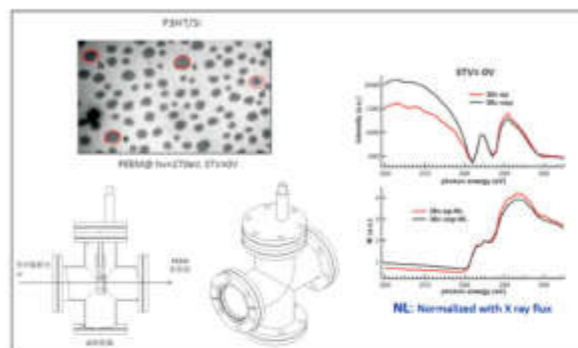
原子层沉积双图案工艺制备XIL用掩膜光栅:探索制备一种新的XIL用掩膜光栅,来实现高精度(周期小于100nm)的图形曝光,满足用户群体的相关需求。

XIL技术是全面评价EUV光刻胶性能的唯一可行手段。高精度小周期纳米图案的实现将在新型EUV光刻胶评价方面为用户提供更高分辨率的检测条件。EUV光刻作为下一代光刻技术的首选。主要研究内容为透射掩膜光栅制备的各环节的相关工艺条件研究,主要工艺环节包括电子束光刻对PMMA图案占空比的控制,ALD生长TiO₂的厚度控制,PMMA胶的去除工艺,以及相应的整合工艺条件优化。利用ALD技术实现双图案制备工艺,从而将制备的透射掩膜光栅周期减小为原电子束曝光所得光刻胶图案周期的一半。



(3) BL09U1

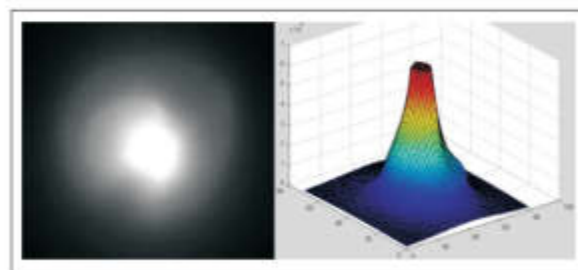
PEEM线站微区吸收谱方法学研究:梦之线PEEM实现的同步辐射成像运用的是二次电子,而该成像方法由于能够在微区收集出射的二次电子,通过在元素吸收边附近改变光子能量,可以在微区范围对每个入射能量下样品产生的二次电子进行积分,得到对应的光子数,最终可以在得到样品的微区精细结构吸收谱(NEXAFS)。



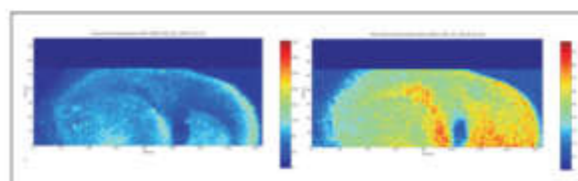
在本轮供光期间,成功在PEEM实验站的入口处装设了10探测器(上图左下);利用10对在样品微区的PEEM成像范围(上图左上)内二次电子积分信号归一,初步实现了微区NEXAFS谱的测量(上图右)。

(4) BL13W1

基于单毛细管聚焦元件的荧光成像:采用单毛细管聚焦一方面提高了光通量密度,强度增益,另一方面,提高了荧光成像的分辨率。该方案原理为,X射线毛细管光学元件以全反射为基础,空心玻璃毛细管起波导作用,X射线在其中发生多次反射传输,实现X射线的聚焦。通过该方法实现部分金属元素含量较低的生物样品的荧光成像,单毛细管聚焦光斑约14μm。聚焦光斑分布基本符合高斯分布。该方法的优势是单毛细管聚焦结合三代同步辐射光源,强度高,亮度大,进一步提高元素探测限,探测灵敏度,探测速度,从而获得高分辨(分辨率达50μm),高灵敏的荧光数据。



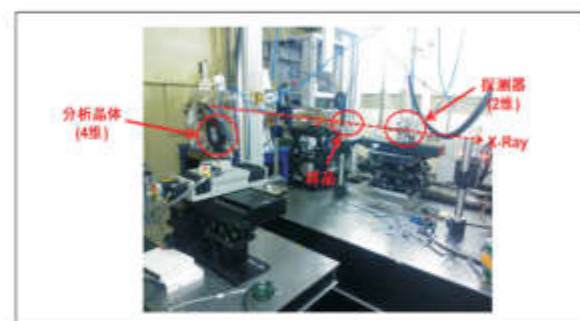
单毛细管聚焦图



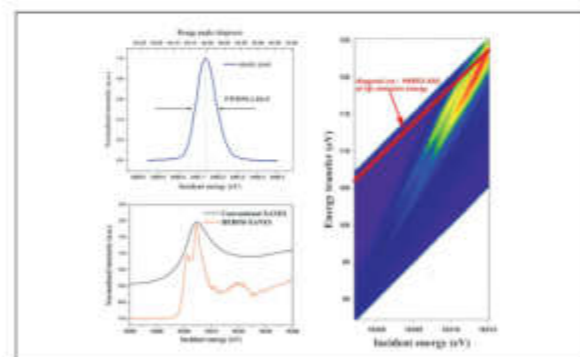
部分实验结果图

(5) BL14W1

波长色散高分辨谱学:利用BL14W1线站的高能量分辨谱仪装置,实现了单色器能量和高分辨谱仪能量的联动扫描。通过在样品前设置pin-hole以及在探测器前设置适当尺寸的狭缝,可有效提高谱仪的能量分辨率(~0.6eV@6930eV)。通过在不同入射光能量处分别扫描X射线发射谱,能够得到能量空间入射光和荧光信号的二维谱图,从而可以单独提取特定电子组态的信息,相比起传统的吸收谱学方法,具有明显的优势。目前该高分辨方法在3d过渡金属、铜系元素等材料的电子结构研究中发挥了重要的作用。

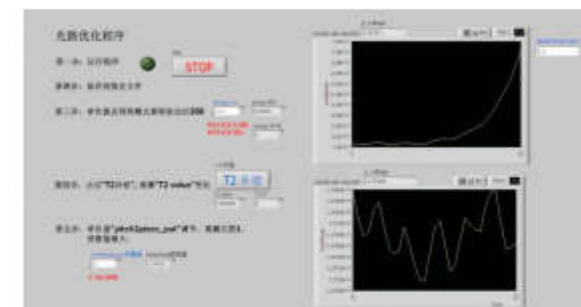


高分辨谱学装置



实现1.03eV@6492的能量分辨,有效获取铜系元素电子结构信息,并开展二氧化钨的高分辨吸收谱和RXES研究。

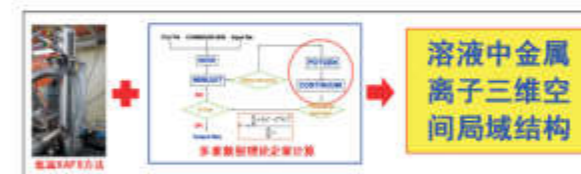
自动化光路优化方法:针对BL14W1线站用户测试元素繁杂,需要频繁切换元素的问题,BL14W1线站将前后电离室电流监控、元素选择、单色器参数设置(如:双晶面间距T2、压电Piezo调节等)、自动配气系统等优化光路操作按照正常顺序优化集成,并辅以详细介绍。同时进一步优化实验站空间布局,将所有探测设备校准置于固定轨道,校准激光后置于一个平台上,大大简化了XAFS实验光路调节等前期准备步骤,有效提高实验效率,用户更是可以很方便的学会切换元素、实验模式和优化光路的操作,增进用户对XAFS实验的理解,同时也可以大大减轻线站的运行压力。



BL14W1线站自动化光路优化程序界面,主要包含前后电离室电流监控,能量设置、T2、Piezo调节等优化光路最常用的功能。

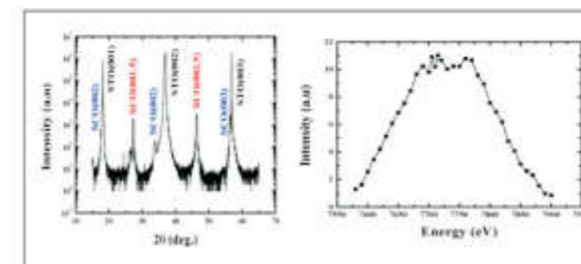
液氮闭环低温原位XAFS实验方法研究:搭建与上海光源BL14W1线站配套的低温环境、温度稳定、操作简便的低温原位XAFS实验平台。研究内容包括设计高冷却效率的金属接触液体淬冷装置及适用于溶液样品的低温XAFS装置。

低温XAFS方法结合多重散射理论近边定量计算构成了一整套研究溶液样品空间局域结构的XAFS方法学,可以开展大量相关研究工作。液氮闭环低温实验方法已对用户开放运行,目前已有二十余个课题组开展相关研究工作,主要集中于易辐照损伤样品和低浓度样品。



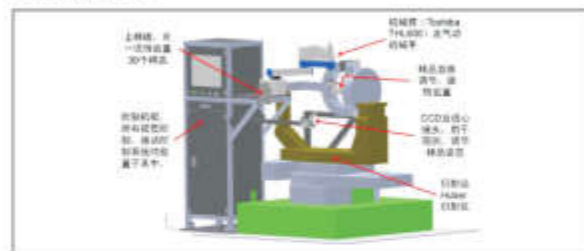
(6) BL14B1

异常散射实验方法:异常散射实验方法可以获得元素和价态分辨的晶体和界面结构,同时可以确定特定元素不同价态的分布有序性,结合光源的偏振特性,更可以获得特定元素的自旋有序性等。下图实验表明SrCoO_{2-x}/SrTiO₃薄膜可能存在氧缺陷导致的反铁磁有序。衍射实验站条件可以进行异常散射相关实验。



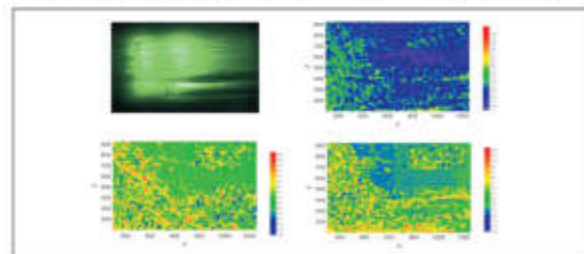
SrCoO_{2-x}/SrTiO₃薄膜 [00L] 扫描图
SrCoO_{2-x}/SrTiO₃薄膜(1 1 2.5) 峰强度随能量的变化

粉末衍射快速自动换样及数据采集实验系统：搭建了一套可实现粉末衍射样品的自动更换及数据采集的实验系统，可在60s内实现样品的切换、姿态调节并进行衍射数据采集，可实现粉末衍射数据的全自动快速采集。与目前线站更换样品、衍射数据采集的操作相比，此系统在节省时间的同时大大简化了用户操作，可实现一条命令即自动完成多个样品的数据采集。



(7) BL15U1

波前特性的表征技术研究：尝试了几款不同的成像CCD，7.4、9和13微米像素，来替代原先的荧光片进行散斑测试。通过电平触发实现了散斑扫描测试技术所需的连续快速扫描。目前微聚焦线站已经可以实现聚焦或直通光条件下散斑追踪和扫描测试，并同时可以获取两个方向的位相、吸收和暗场信息。通过在自相关算法中加入插值、拟合和其他判断项来消除各种噪声对于测试的影响，改善算法精度，将原先CCD大像素推进到亚像素精度。今年主要比较研究了不同颗粒度的砂纸对于散斑测试的精度影响。结果显示对于追踪测试，相干度较好的Z方向风向分辨率显著好于X方向；对于不同砂纸颗粒，当颗粒度显著好于相干长度时可以获得清晰成像；而对于X方向，当砂纸颗粒度增加后，更多的噪声介入散斑花纹中破坏了样品的干涉信号。对于扫描成像，砂纸颗粒度并不是越小越好，当扫描步长较小时，散斑偏移的位置小于探测器的像素时会造成显著的丢失信息的情况。



直通光的散斑追踪结果，左上为直接成像，右上为暗场成像，下图为X和Z方向的斜率误差测试结果。

非弹性散射实验方法：非弹性X光散射技术是直接探测材料各种元激发性质的强有力工具，而各种元激发对于理解材料的热学、光学、磁学和输运等性质是至关重要的。该装置将是国内首套硬X光非弹性散射谱仪。谱仪由样品台，能

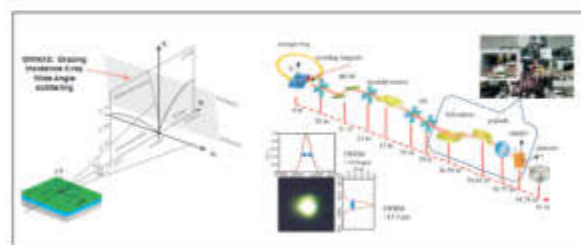
量分析器系统，探测器系统三个部分组成。样品台为六自由度，五个平移加一个转动，可以将样品放置于旋转中心。目前，该谱仪已完成安装调试，能量分辨率为1.7eV，针对原子分子非弹性散射进行了一系列优化，并取得了初步实验结果。



非弹性散射谱仪

(8) BL16B1

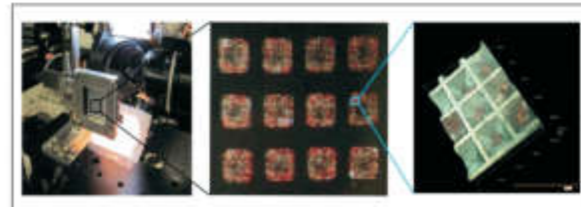
二维GIWAXS方法学：2017年进一步设计制作了GIWAXS专用Beamstop、Pinhole挡板和样品控制台，同时基于EPICS界面设计整合了相应的电子学控制平台，在线站现有设备空间条件下，调试完成了GIWAXS实验方法学并对用户开放。开放近1年来，用户发表相关一区文章10余篇，有力的增加了线站高质量成果的产出。



GIWAXS实验原理图 基于BL16B1线站的微聚焦SAXS实验

(9) BL17U1

串行晶体学在线实验装置的设计和实现：2017年BL17U1以发展新型串行晶体学实验方法为目的，开发测试了膜片式、静电纺丝式和微纳喷射式3种串行晶体学实验方法，完成了相关设备的设计和组装测试工作，并根据BL17U1线站的条件进行了相关的实验测试。膜片式实验技术较为成熟，可以收集有效的数据。静电纺丝式和微纳喷射



膜片式串行晶体学实验方法示例

式实验技术在线站相关条件具备后可以进一步的实验优化。测试结果表明，相关设备已经可以用于用户的实验需求，达到了方法学发展的目标。

自动数据处理系统：在BluIce完成数据收集完成之后，自动运行数据处理软件，将每一套数据使用5种不同的pipeline同时进行数据还原，并判断反常散射信号。对于有反常散射信号的数据，自动进行SAD相位解析获得晶体结构。开发并部署数据信息网站。用户可以直接访问网站查看数据处理结果。



自动数据处理系统

新线站建设

上海光源线站工程

上海光源线站工程属于国家“十二五”重大科学基础设施建设项目，主要建设内容包括新建16条性能先进的光束线站、实验辅助系统、光源性能拓展、建安工程及配套公用设施，由国家、中科院和上海市共同投资，建设周期6年。工程于2016年11月20日正式开工建设。

2017年用户辅助实验楼、用户数据中心及三条超长实验站厅等建筑在完成了结构封顶和优质结构验收。首批线站全面启动设备采购，暑期完成了6套前端区和5套辐射防护棚屋的安装。光源性能拓展完成了长直线节双腰改造和低温系统设备安装。

X射线自由电子激光试验装置 (SXFEL)

SXFEL是由中国科学院和教育部共同向国家申请建造的国家重大科技基础设施，建设内容包括光阴极微波电子枪、能量为840MeV的直线加速器、输出波长9nm的自由电子激光装置主体以及建筑和公用工程。

工程于2014年12月30日正式开工建设，2016年12月30日，工程按计划进行了通光调试。2017年5月，实现了第一级HGFG自由电子激光调制和放大，最高达到8次谐波。

2018年1月，成功进行3次谐波EEHG实验，观察到光谱偏移；优化6次谐波（45nm），FEL脉冲能量>100uJ。2018年将完成验收。

上海软X射线自由电子激光用户装置

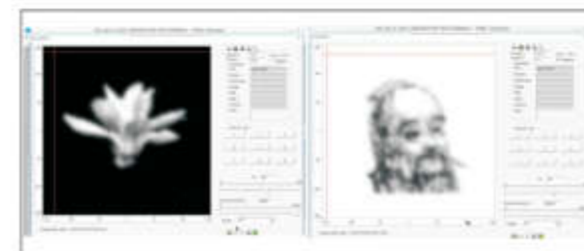
SXFEL用户装置由国家 and 上海市共同投资，是我国第一台X射线自由电子激光用户装置，在水窗波段具有国际领先水平的性能。主要建设内容是在SXFEL试验装置的基础上，提升直线加速器能量至1.5GeV，建设辐射波长为3nm的自由电子激光放大器线和相干X射线光束线，以及配套的建安工程及公用设施。

工程于2016年11月正式开工，2017年土建工程完成结构封顶和优质结构验收，正在开展部分工艺设备的设计、加工、采购。

上海质子治疗装置

上海质子治疗装置（“首台国产质子治疗示范装置研制项目”），于2012年2月被列为上海市战略性新兴产业发展重大项目，并于2016年6月进一步得到科技部“国家重点研发计划”专项的支持。项目总体目标是研制出国内首套可供临床应用的质子治疗装置，包括同步加速器、固定束实验室、固定束治疗室、眼束治疗室和180度旋转治疗室。装置安装在嘉定新城的瑞金肿瘤（质子）中心，将于2018年底建成并具备临床试验条件。

2017年，完成了加速器系统安装、系统联调和束流调试，加速器的能量和电荷量已达到设计指标；完成了固定治疗室内部装修和设备安装调试，开始治疗头的束流调试与治疗控制系统调试，束流流强、束斑尺寸和位置达到要求；完成了180度旋转机架方安装测试，现场安装正在进行中；完成了眼束治疗室内部装修和设备安装调试。



固定束质子束扫描图像
由安装在治疗头出口的Lynx测得，照野30cm*30cm

四、科技队伍与人才培养

上海光源围绕重大科技任务，以建设高水平专业团队、凝聚与培育领军人才、培养青年科技人才为抓手，同时注重提高研究生培养质量，优化研究生生源，加强培养过程中的科学管理。多措并举，形成了一支精干、高效、充满活力的高素质人才队伍。

人才培养与引进

加强高层次人才队伍建设和人才国际化培养，促进队伍协调发展。2017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。开展“千人计划”、“百人计划”等高端海外人才的引进工作，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。

加强开拓用人新模式，“引才”与“引智”并举，吸引国际知名学者参与所重大科技任务和青年科技人才培养工作。推荐美国斯坦福直线加速器中心黄志戎博士参评中科院“海外评审专家”并成功入选。通过所“海外学者特聘计划”，聘请美国华盛顿州立大学刘重庆教授、美国亚利桑那州立大学生物设计学院院长Roger Johnson教授、日本高能物理研究所松本浩教授来所短期工作。促进本所科技领军人才与海外优秀人才合作交流。



日本KEK松本浩教授来访

人才队伍建设

优化环境、搭建平台，全力推进青年科技创新人才培养。为实现“人才强所”目标，推进优秀青年科技骨干培育，通过举办系列“博学论坛”、“青年学者协作组午间学术沙龙”、“青年科技之星”评选等多种形式，营造利于青年人成长、成才的氛围。扩大“青年学者发展协作组”的力量，选拔、推荐优秀青年人入会；成功举办“博学论坛——大数据在科技工作中的应用”。



2017年度“博学论坛”“大数据在科技工作中的应用”

紧密围绕中心工作，持续加强工作人员继续教育。开设“同步辐射实验方法学——E-line谱学实验方法与技术”讲习班、“物理生物学实验技能系列培训”等一系列课程。组织、推荐工作人员参加所外专业机构的业务培训，持续加强继续教育工作。



同步辐射实验方法与技术讲习班——E-line谱学实验方法与技术

继续教育工作

研究生教育和管理工作的不断取得新进展。在重点做好学位点合格评估与学科排名评估的基础上，抓好科教融合工作，认真配合完成了国科大核科学与技术科教融合学院的筹建，积极争取所外教育经费，促进与高校的合作，充分利用我所优质教育资源培养提高大学生的科学素养的同时吸引优质生源；加强培养过程中的科学管理，做好学生支部建设、招生与学位授予等工作，以人为本，以培养质量为抓手促进年轻人的成长。继续做好与中科大学合作的“赵忠尧应用物理科技英才班”工作。



持续加强工作人员继续教育。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，开设同步辐射系列讲座和课程，课程内容设置注重与岗位工作实际需要密切结合。同时加强新职工上岗培训，组织新上岗导师工作体系培训。组织、推荐工作人员参加所外专业机构的业务培训。选拔年轻人员参加学历、学位提升。以继续教育作为平台，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，互融互培和吸引潜在高素质人力资源。



五、合作与交流

技术合作与交流

2017年,为进一步加强国际合作交流、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员具有深远的意义。

在我所与巴西能源与材料国家研究中心(CNPEM)技术合作框架下,我所于2013年6月与巴西签订了巴西Sirius光源直线加速器整机工程项目合同,几年来,项目进展顺利。2017年4月完成电气系统集成、控制联调、加速管高功率测试工作。上半年完成全部系统技术验收。7月完成全部设备的包装运输,顺利抵达巴西光源。2018年,科研人员将赴巴西开始现场安装调试工作。该直线加速器是我国对外承接的能量最高的粒子加速器整机,并且为异地建设的“交钥匙”工程,高质量完成项目并长期稳定运行具有重要意义。

学术会议

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,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,也会将正式合作纳入各自的发展规划。

2017年7月20日至23日,上海应物所联合新疆生物物理学会及新疆医科大学共同主办了第12届亚洲同步辐射医学成像会议(The 12th Asian Meeting on Synchrotron Radiation Biomedical Imaging, AMSI 2017)。来自日本东京理科大学、日本北海道科学大学、韩国大邱天主教大学医学院等国外以及新疆医科大学、新疆医科大学第一附属医院、上海交通大学、首都医科大学北京友谊医院、中南大学湘雅医院、中科院高能物理研究所、北京师范大学、同济大学、清华大学、复旦大学上海肿瘤医院、上海长征医院、中科院上海光学精密机械研究所等国内单位合计90余人参加了会议。此次会议为亚洲的学者、医生提供了一个交换同步

辐射X射线成像方法学与应用研究最新发展与经验的平台,对同步辐射X射线成像技术及在生物医学领域的应用水平。上海光源二期相关线站建设与方法学研究等具有重要意义。

同时,上海光源针对二期项目(上海光源线站工程)召开了多个国内、国际评审会议,邀请了国内外同步辐射光源的专家组成评审委员会,听取了上海光源线站工程关于“科学技术委员会”、“技术支撑实验室工程设计评审会”、“用户辅助实验室工程设计评审会”、“第二批光束线站技术方案评审会”等方面的专业报告,对上海光源技术发展和取得的成果给予了高度评价,对上海光源线站工程的进展表示充分肯定,希望工程经理部统筹兼顾开放运行与工程建设,确保工程按质、按期完成。

上海光源线站工程科学技术委员会

2017年7月11日,上海光源线站工程科学技术委员会在上海光源召开。

会议由工程科学技术委员会主任于涑院士主持,包括饶子和院士、沈文庆院士等来自中科院物理所、中科院上海应用物理所、中科院山西煤炭化学所、中科院上海技术物理所、中科院化学所、中科院金属所、清华大学、同济大学的10位工程科技委委员及中科院条财局彭良强研究员共11人出席本次会议。上海光源线站工程经理部成员和部分工程科技人员列席了会议。

委员们听取了上海光源线站工程经理赵振堂研究员关于工程总体进展的汇报,工程副经理邵仁忠研究员关于光束线站建设进展的报告,审阅了相关资料,实地察看了工程现场建设及关键技术和设备的预制研究情况,并进行了热烈的讨论。工程科技委充分肯定了上海光源线站工程的进展,希望工程经理部统筹兼顾开放运行与工程建设,确保工程按质、按期完成。



上海光源第九届运行年会

2017年8月16日至18日,上海光源第九届运行年会在大连顺利召开。本届运行年会由中科院上海应用物理研究所和中科院大连化学物理研究所联合举办。来自上海光源各部门及上海应物所内相关职能部门、中科院大连化物所、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170位代表参加了会议。

大会由上海光源中心副主任殷立新主持,上海应物所党委书记赵明华、上海应物所副所长、上海光源中心副主任邵仁忠致开幕词。

随后,上海应物所张文志研究员、边风刚研究员、何建华研究员、顾强研究员以及张满洲副研究员分别作了“SSRF加速器运行状况与性能提高”、“SSRF光束线站运行及维护”、“SSRF用户开放情况”、“上海软X射线自由电子激光试验装置进展”以及“上海首台质子治疗示范装置安装与调试进展”报告。中科院大连化物所、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“大连相干光源调试与运行”、“BEPIC 2016-2017年度运行总结”、“中国散裂中子源工程进展报告”、“2016年度HIRFL运行状况”、“合肥光源运行及性能提升情况”和“五线六站2016-2017年度运行情况小结”报告。参会各方交流了我国各大科学装置一年来承担的任务以及整体的建设、运行与开放情况并进行了经验分享,探讨了大家共同关心的问题。

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、辐射防护及辐射监测、真空、机械准直、磁铁、低温、电源、注入引出、公用设施、技术安全、各光束线站、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近一年来本系统的运行维护中得到的经验及问题和下一年度的升级改造计划,并对解决方案进行了热烈的讨论。

闭幕式上,赵振堂对运行年会进行了大会总结,他指出上海光源虽然已经运行开放9年多,但在诸多方面仍具有较大的提升潜力,其中包括光源技术的发展、稳定高效的客户服务——包括机器性能和束线实验方法学、运行管理的协调等。赵振堂强调上海光源需要以国际一流装置为目标,努力做好运行开放工作,为更多更重要的成果产出提供坚实的保障。

本次会议还安排了参会人员参观中科院大连化物所长兴岛园区的大连相干光源及其主园区(沙河河口园区)。大连相干光源是当今世界上唯一工作在极紫外波段的自由电子激光用户装置,也是我国第一台自由电子激光大科学用户装

置。大连相干光源由国家自然科学基金委国家重大仪器专项资助,由中科院大连化物所和上海应用物理研究所联合研制。



上海光源第七届用户学术年会

2017年9月13日至15日,“上海光源第七届用户学术年会”在厦门召开,来自全国96家单位共330位专家和代表参加了此次会议。

中国科学院上海应用物理所副所长邵仁忠研究员首先代表上海光源致辞。他欢迎与会专家和用户代表,感谢大家一路走来对上海光源的理解与支持。上海光源自运行以来,与广大专家和用户一起经历了建设和运行的各个阶段,光束线的学术能力得到了大幅提升,为国内各学科研究提供了良好的实验平台。如今,上海光源已有13条线站,在建16条线站,可逐步为大家提供更多的实验方法,为今后科学前沿和国家战略需求提供更多的帮助。厦门大学能源材料化学协同创新中心主任田中群院士代表协办单位欢迎大家参加此次用户学术年会。作为一个科研工作者和表征技术人员,他肯定了上海光源在实验表征方面起了非常好的作用,厦门大学利用上海光源做了许多非常优秀的工作。中科院条财局彭良强研究员肯定了上海光源运行至今所取得的各项成果,同时提出希望,希望上海光源协调好二期建设和线站运行的关系,

做好实验方法和技术性能的提升,保持持续发展。最后,他呼吁广大用户关注自由电子激光的发展,为使用自由电子激光相关实验方法做好准备。

本次会议共安排14个大会报告(5个装置报告、9个用户研究报告)、47个分组报告、40个重点课题答辩报告、9个线站与用户交流报告以及20份海报。装置报告分别由上海光源何建华研究员、北京光源董宇辉研究员、以及合肥光源张国斌研究员介绍各自光源在过去一年的用户开放概况、代表性用户成果、线站建设、技术升级和实验方法发展等。上海光源姜政研究员报告了“上海光源线站工程总体进展”、北京高压科学研究中心翁祖谦研究员介绍了“硬X射线自由电子激光装置项目”。9个用户研究报告分别由来自厦门大学的郑南峰教授、复旦大学的沈健教授、中山大学的高嵩教授、清华大学于浦副教授、北京大学马丁教授、吉林大学刘冰冰教授、中科院物理所钱天副研究员、上海交通大学王宇杰教授、浙江大学蒋建中教授就各自领域的研究成果做了精彩的大会报告,与会代表受益颇多。

本次报告中,47个分组报告和20份海报覆盖了生命科学、医学、材料科学、物理、化学、环境科学等众多学科领域,充分展示了上海光源在各学科领域中的广泛应用。根据专家评议,本次会议评选出优秀海报4份并予以奖励。

重点课题评审是上海光源用户年会的的一个重要环节,经过初评—函评,此次共有47位用户进入会评并进行现场答辩,评审专家组认真听取报告后进行投票表决,遴选出了2017年度重点课题。

上海光源始终重视用户关切用户,为此专门增设了线站与用户交流分会场,包括9个线站介绍报告,分别就线站方法学、实验条件等和用户密切相关内容进行重点阐述。用户



和线站进行了良好的沟通交流,众多方法学的集中介绍,对用户也有启发作用,有利于更好地利用上海光源开展科学研究,该环节受到用户的热烈欢迎。

会议期间还召开了用户委员会&学术委员会会议,对上海光源进一步做好开放运行工作提出了许多意见建议。此次会议参会专家代表进行了充分交流,促进了相互了解、熟悉与合作,对上海光源今后的运行开放将产生积极的促进作用。

学术活动及科普

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。2017年举办或承办了“上海光源第九届运行年会”、“上海光源第七届用户学术年会”、“上海光源软X射线谱学显微和光刻技术讲习班”等,并与上海分院、微系统所、中科院高能物理所、中国科技大学、复旦大学、同济大学、上海科技大学、武汉大学、仁济医院、故宫博物院等单位进行了专题交流。

此外,2017年7月,“上海光源”入选中科院举办的“率先行动”成果展,展览的互动效果和再传播效果令参观者对科技成果印象深刻。

2017年度上海光源接待了近100批,5000多名社会公众前来参观学习。通过了第四批上海市企业文化建设示范基地评选,结合“世界日”、“主题日”等,开展文化创建活动,打造有助于研究所科研创新发展的软环境。

上海市委副书记、市长应勇调研

2017年3月24日下午,上海市委副书记、市长应勇和副市长陈寅一行调研上海光源。

应勇一行实地察看了X射线自由电子激光试验装置,听取了上海应物所所长、上海光源中心主任赵振堂关于自由电



子激光试验装置建设及其应用前景等情况汇报。市领导详细询问了国际上同类装置的发展现状、X射线自由电子激光装置建设进展和上海光源总体布局等情况,深入了解了大科学装置作为大型实验平台为基础科学研究和前沿探索发挥的重要作用。

应勇指出,建设具有全球影响力的科技创新中心,核心任务是集中力量建设张江综合性国家科学中心。推进大科学装置和重大科技基础设施建设是其中的重要任务,要瞄准世界科技前沿和国家战略需求,向社会开放共享,为高水平研究活动提供更好的支持和服务。

上海市检察院党组书记、检察长张本才调研

2017年5月19日,上海市检察院党组书记、检察长张本才率领的上海市检察院党委中心组一行40余人,在上海分院院长朱志远的陪同下,调研上海光源。

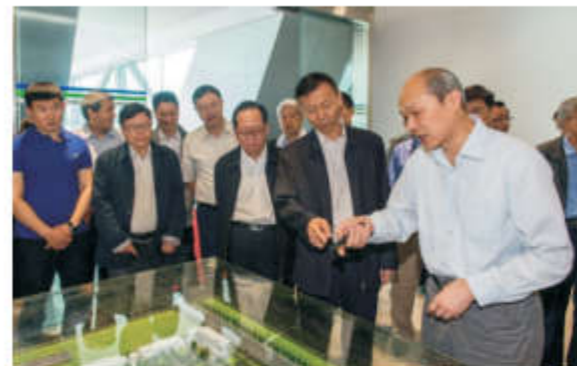
上海应物所所长助理、上海光源中心副主任邵仁忠汇报了上海光源工程建设、支撑基础前沿领域的科学研究取得的创新成果以及后续建设发展规划。随后,张本才一行实地察看了上海光源光束线及实验站等科学研究设施。在调研过程中,来宾对上海光源的成功建设和运行开放所取得的成绩表示赞赏,对上海光源在上海科创中心建设和国家科技实力的提升方面发挥的重要作用给予了高度评价。



全国政协副主席陈晓光视察

2017年5月26日,全国政协副主席陈晓光率全国政协代表团一行20余人,视察上海光源。

上海应物所党委书记赵明华汇报了上海光源科学原理、工程建设、运行开放以及后续建设发展规划等情况。随后,陈晓光一行实地察看了上海光源光束线及实验站等科学研究设施,在生物大分子晶体学实验站,详细了解了该线站对中国结构生物学实现跨越式发展起到了的重要作用。调研过程中,来宾对上海光源支撑国家基础前沿领域科学研究取得的创新成果表示高度赞赏。



国防大学第十七期战略指挥培训班调研

2017年6月20日,由国防大学副校长肖天亮带队的国防大学第十七期战略指挥培训班47名学员,在中科院上海分院副院长翟荣辉的陪同下,调研上海光源。

上海应物所党委书记赵明华汇报了上海光源工程建设、支撑基础前沿领域科学研究取得的创新成果以及后续建设发展规划。随后,在赵明华书记和邵仁忠副所长的带领下,培训班学员实地察看了上海光源光束线及实验站等科学研究设施,肖体乔研究员和何建华研究员分别介绍了先进成像线站和生物大分子晶体学线站的科学原理和科研成果。在调研过程中,学员对上海光源取得的成绩和为国家科研实力的提升起到的支撑及推动作用表示高度赞赏。



韩正调研

2017年8月23日,中共中央政治局委员、上海市委书记韩正和上海市市委副书记、市长应勇一行在中科院上海分院院长朱志远陪同下,调研上海光源。

韩正一行实地察看了上海光源后续工程建设进展。在工地现场和X射线自由电子激光试验装置隧道内,韩正听取了

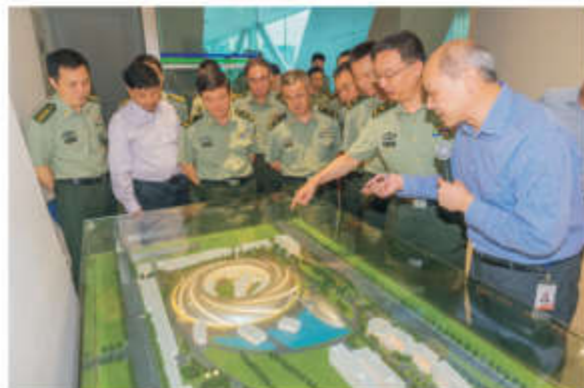


上海应物所党委书记赵明华关于上海光源运行开放和二期线站工程建设，以及自由电子激光装置建设与应用前景等情况汇报。

韩正指出，按照习近平总书记关于上海加快向具有全球影响力的科技创新中心进军的指示要求，要加快推进大科学设施建设，立足服务国家战略、结合上海自身优势，瞄准世界科技前沿和国家战略需求，加快大科学装置相关项目的落地、建设和启用，作为张江科学城的坚实内核，力争为上海科创建设、为国家科技进步做出重要贡献。

上海市警备区党委中心组参观

2017年9月21日，上海市警备区党委中心组一行40余人参观上海光源。上海应物所党委书记赵明华向来宾介绍了上海光源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。随后，警备区党委中心组一行实地察看了上海光源储存环和光束线实验站等科学研究设施，了解了上海光源大科学装置在国防等方面支撑科学研究的情况。在参观过程中，来宾对上海光源的成功建设和运行开放表示赞赏。



诺贝尔物理学奖获得者杨振宁先生访问

2017年9月14日，世界著名物理学家、诺贝尔奖获得者、中国科学院院士杨振宁先生携夫人翁帆、弟弟杨振汉一行，在张江综合性国家科学中心办公室常务副主任施尔畏的陪同下，访问上海光源。

杨振宁一行现场参观了软X射线自由电子激光试验装置和硬X射线自由电子激光装置拟建场地，听取了项目人员的情况介绍。随后，杨振宁先生与来自中科院条财局、张江综合性国家科学中心办公室、上海科技大学、中科院高等研究院和上海应物所的相关人员进行座谈。

座谈会上，资深科学家与青年科研工作者济济一堂，现场气氛热烈。杨振宁先生长期关心我国高增益自由电子激光的发展，自1997年5月起，杨振宁先生先后10次致信我国有关科技领导人，建议中国迅速发展X射线自由电子激光。他认为X射线自由电子激光将给生物学、化学等学科带来革命性的发展，对二十一世纪的科学与工业的影响是无法估计的，是中国极值得发展的方向，应立即进军。杨振宁先生在听取了我国高增益自由电子激光进展和未来计划的情况后发表了热情洋溢的讲话，他表示此次上海光源之行令人感到非常高兴，当前中国的科技发展非常迅速，上海的科技创新的速度更加让人赞叹。在大工程项目中，相当多的技术完全实现了自主研发，这代表了中国有极深的技术创新潜力。大家有机会参与一个重大科学工程的建设是一件幸运的事情，上海光源和自由电子激光的发展以及现在关于硬X射线自由电子激光的计划非常振奋人心。希望在硬X射线自由电子激光出光的时候前来参加庆祝。

关于上海自由电子激光的未来发展，杨振宁先生给予了重要建议：大科学装置的作用关键在于其对科学发展的贡献，在大科学装置建设过程中要充分考虑和准备如何利用它支撑科学研究、取得重大成果。在自由电子激光技术创新方面，随着科技的不断进步，要勇于探索、不断突破，努力将理论变为现实。



全国人大财经委代表团视察

2017年9月21日，全国人大常委会委员、全国人大财经委主任委员李盛霖，全国人大财经委副主任委员杨雄一行视察上海光源。

在上海光源总体模型前，上海光源中心主任赵振堂汇报了上海光源工程建设、支撑基础前沿领域的科学研究取得的创新成果以及后续建设发展规划。随后，代表团一行实地察看了上海光源储存环隧道、内技术走廊、增强器、光束线及实验站等科学研究设施。

在调研过程中，代表团对上海光源的成功建设和运行开放所取得的成绩表示赞赏。当年参与领导上海光源建设的杨雄表示：上海光源是上海乃至全国科技界的一项重大成果，是院市合作的典范。在预研和建设过程中，上海光源实现了绝大部分关键设备自主创新，为国家科技发展做出了重要贡献。希望未来继续运行好大科学装置，在上海科创中心建设和国家科技实力的提升方面继续发挥重要作用。



上海市副市长许昆林视察

2017年12月6日，上海市副市长许昆林一行来视察上海光源。上海应物所党委书记赵明华向来宾介绍了上海光源这一大科学装置的建设、运行开放情况。随后，许昆林一行实地察看了上海光源光束线站和X射线自由电子激光试验装置，听取了上海光源运行成果以及自由电子激光装置建设与应用前景的情况介绍。



光源照亮科技探索塑造未来

2017年5月20日，中国科学院第十三届公众科学日开幕，全国100余家科研机构同时向公众开放。本届公众科学日旨在向社会全面展示中科院实施“率先行动计划”以来在“面向世界科技前沿、面向国家重大需求、面向国民经济主战场”方面做出的重大科技创新成果，展现科技造福人类的美好愿景，激发社会公众尤其是青少年对科学的关注和兴趣。

上海应物所以“光源照亮科技探索塑造未来”为主题举办上海光源开放日活动，作为高端科研资源的国家重大科学装置——上海光源向公众敞开大门，这场为期四天的科普嘉年华吸引了来自浦东外国语学校、嘉一附小、上海交大两岸博士论坛、南洋中学、西安市政府、上海市检察院、上海市科协、福山外国语小学等单位逾千名公众和青少年学生的共同参与。

本届公众科学日安排了科普讲座、科普微电影展播、实验室开放、线站漫游等形式多样、丰富有趣的活动板块。在今天的开放日活动中，上海光源还迎来了迄今为止单次参观人数规模最大的一批访客——510名来自嘉一附小的低年级小学生走进神奇的鸚鵡螺，开始一场微观世界探秘之旅。阎和平研究员奉上了精彩的科普报告，从加速器的原理讲起，深入浅出地向小朋友们讲述了科学家怎样在这台巨型X光机和显微镜集群的帮助下，修复故宫精细文物、剖析病毒复杂机理、打造高铁高强度外壳、研究饿死癌细胞的核糖转运机理……生动形象的讲述使现场聆听的孩子们了解了科学的奥妙，纷纷期待进入实验大厅实地探访。科普专题讲座结束以后，小观众们有序地跟随志愿者分组参观了上海光源光束线和实验站。今年开放日期间，光源13条线站都在正常运行，来自全国各地的用户一如既往地紧张地进行实验。虽然增加了组织科普参观的难度，但这也给前来参观的公众展示了最真实的科研场景，使平时特别遥远的大科学装置近在眼前，孩子们纷纷惊叹科学的神奇与壮观，在形态各异的科学仪器



前细致观察，仔细聆听，在小小的心里播下了科学的种子。启思明智，探索无限，这也是上海光源长期以来致力于科普“深度游”的初衷所在。

在开放日活动中，参加活动接待、科普报告、讲解、引导、安全的志愿者及安全保卫人员共有七十余人。活动当天，由资深研究员、青年科研骨干、在读研究生等人员组成的科普志愿队伍亲自上阵，为参观者细心讲解，耐心解答问题。在实验线站实地参观时面对瞬时客流量大的压力，灵活调控、有序组织，确保了活动顺利进行，给前来参观的公众带来了趋于完美的参观体验。

上海光源为来宾奉上了一场精彩的科普盛宴，激发了青少年和广大市民爱科学、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氛围。第十三届公众科学日圆满落幕。





六 . 大事记

3月24日，上海市委副书记、市长应勇和副市长陈寅视察上海光源。

5月18~21日，上海光源举办“光源照亮科技 探索塑造未来”为主题的公众开放日活动。

8月16~18日，“上海光源第九届运行年会”在大连召开。

8月23日，中共中央政治局委员、上海市委书记韩正和上海市委副书记、市长应勇视察上海光源。

9月14日，世界著名物理学家、诺贝尔奖获得者、中国科学院院士杨振宁先生访问上海光源。

9月13~15日，“上海光源第七届用户学术年会”在厦门召开。

11月21日-22日，“上海光源软X射线谱学显微和光刻技术讲习班”在上海光源召开。



园区风采

