

仪器与测量

X 射线发射谱方法学及中能发射谱仪技术进展

刘冬妹¹⁾²⁾ 郑雷¹⁾²⁾ 唐坤¹⁾²⁾ 马陈燕¹⁾²⁾ 赵晓娟¹⁾²⁾ 王咏扬¹⁾²⁾
陈栋梁¹⁾²⁾ 赵屹东^{1)2)†} 刘树虎^{1)2)‡}

1) (中国科学院高能物理研究所, 多学科研究中心, 北京 100049)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2026 年 2 月 4 日收到; 2026 年 3 月 8 日收到修改稿)

X 射线发射谱 (XES) 凭借其高能量分辨探测能力, 以及对材料占据态电子结构的敏感性, 成为揭示材料化学价态、配位环境及电子相互作用的核心分析手段, 在量子材料、能源催化、生命科学等领域具有不可替代的价值. 本文首先简要介绍了基于常规实验室及同步辐射 XES 谱仪技术, 尤其是共振非弹性 X 射线散射 (RIXS) 谱仪的发展及应用. 进而, 结合中能 XES 广泛的应用背景, 阐明了中能 XES 谱仪的设计原理、几种几何构型以及优缺点, 系统梳理了近二十年基于实验室源和同步辐射源的中能 XES 谱仪技术进展, 并重点关注适用于原位实验谱仪的研发与应用实例. 最后, 探讨了中能 XES 谱仪在技术应用中面临的挑战与未来发展方向, 并对中能原位 XES 方法学的技术路线提出了思考. 本文重点总结了中能 XES 装置的最新进展及相关应用, 旨在帮助研究者深入理解该技术, 拓展其应用领域, 并为后续中能 XES 装置的研发与优化提供基础参考.

关键词: X 射线发射谱, 同步辐射, 中能 X 射线发射谱仪, 原位实验

DOI: 10.7498/aps.75.20260196

CSTR: 32037.14.aps.75.20260196

1 引言

X 射线光谱学通过利用物质对其吸收、散射、折射等特性获取物质内部的结构信息. 目前已经广泛应用于凝聚态、催化、能源等多个研究领域, 并且随着高分辨 X 射线光谱仪、高功率 X 射线源和同步辐射设施的发展, X 射线光谱学成为研究电子结构的最强大的实验工具之一. 其中 X 射线发射光谱 (XES)^[1] 作为一种二次光子过程的谱学技术, 可以提供被研究体系周围配位环境、化学状态、电荷转移、低能激发等信息. 将 XES 与其他谱学技术相结合, 可以对研究体系的电子结构进行更加深入的研究.

近年来, 实验室 X 射线光源及其相关的 XES

装置取得了显著的发展, 通过优化光源与装置, 利用高通量白光激发进行非共振 X 射线发射谱 (NXES) 测试, 分辨率可达到亚 eV 水平^[2] 满足大部分常规样品的测试, 虽然其通量仍然无法与同步辐射光源匹敌, 测试时间相对较长, 但是在许多常规样品测试中可获得与同步辐射同等质量的谱图. 随着第三代、第四代同步辐射光源和衍射晶体技术的强有力发展, 传统的 XES 技术衍生出许多高分辨、高灵敏技术的新分支, 如高能量分辨率荧光检测 X 射线吸收光谱 (HERFD-XAS) 和 RIXS 等, 成为研究电子结构强有力的工具. 目前, RIXS 已经进入了一个新时代, 特别是基于硬 X 射线和软 X 射线的 RIXS 谱仪发展非常迅速, 技术较为成熟, 能量分辨率均已达到了几十毫电子伏, 甚至更低. 这种超高分辨的实现, 可用于研究量子材料中

† 通信作者. E-mail: zhaoyd@ihep.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: shliu@ihep.ac.cn

高温超导体、磁性金属材料、稀土元素等这些具有强关联性、磁性和拓扑性的复杂低能物理以及能量和动量空间丰富的量子效应,有助于深化对微观世界的认识,推动量子领域、新实验技术的创新突破.虽然硬 X 射线和软 X 射线 RIXS 技术在超高分辨和前沿物理的探索方面取得了瞩目的发展,但是处于两者能量范围之间的“中能”区, X 射线发射谱学技术的发展则面临着不同的挑战和机遇,其进展对于许多关键应用领域具有独特且不可替代的意义.

中能 X 射线发射谱(中能 XES)因能量范围特殊性,以及单色器技术发展相对滞后、专用束线数量有限等原因,其发展远落后于硬 X 射线与软 X 射线 XES.然而,随着第三代、第四代同步辐射光源的发展,以及中能区涵盖的元素在环境科学、电池开发和催化研究中的关键作用日益凸显,中能 XES 谱仪的研发已逐渐受到重视.实现中能区域的超高分辨,将为研究 4d 过渡金属体系的复杂动力学提供强有力的工具.此外,中能 XES 对磷(P)、硫(S)等轻元素电子结构的高敏感性,使其在生物蛋白、锂离子电池和金属催化剂等研究中都发挥着不可替代的作用.由于这些研究往往涉及液态、气态或多相动态研究,开展原位实验对于理解这些生命过程、催化过程以及电池充放电过程的行为变得至关重要,因此,发展具有更高收集效率、并能实现原位/工况操作的中能 XES 谱仪与方法学,显得十分必要.本文首先概述了 XES 的基本原理,简述了基于实验室光源以及同步辐射的 XES 谱仪发展及应用.进而重点阐述了基于中能 XES 装置的几何原理与不同构型,系统地梳理了近二十年来该领域装置与应用的进展,最后,对中能 XES 谱仪技术的发展进行了总结与展望.

2 XES 原理

XES 是一种二次光子过程,其基本原理是:入射 X 光子将原子芯能级的电子激发至非占据态,产生芯空穴;随后,价电子(或浅芯级电子)填充该空穴,通过退激发辐射出荧光光子.通过探测这些光子,可以获得材料电子占据态信息.在实验中, XES 可在一定能量下实现激发,根据激发能量是否与吸收边匹配, XES 可分为两大类: NXES 和共振 X 射线发射谱.其中,共振发射谱根据能量损失

情况,又常细分为共振弹性 X 射线散射(RXES)和 RIXS. NXES 与 RXES/RIXS 的物理基础相同,均探测上述退激过程发射的荧光光子.然而,与 X 射线吸收谱(XAS)和光电子能谱(XPS)等一次光子过程相比,这种二次光子过程对激发态和终态均有探测,往往能提供更丰富或互补的电子结构信息,如对氧化态、自旋态和局部几何结构的高敏感性.

NXES 不需要单色或可调的 X 射线,其激发能量可远高于相应吸收边.图 1(a)中的能级图展示了芯电子被高于吸收边的能量激发后,产生的两种退激发 X 射线谱:从浅芯电子到芯空穴(ctc)以及从价电子到芯空穴(vtc).每条谱线均呈现不同的精细结构,主要源于两种效应:电子自旋-轨道相互作用及电子-电子相互作用^[1]. ctc-XES 并不直接探测价电子,其化学敏感性通过电子-电子相互作用间接产生,因此该跃迁主要对电子结构敏感,而对原子结构的依赖性较弱.其中, $K\alpha$ 谱线对元素氧化态较为敏感,可用于混合物中元素价态的定性或定量分析; $K\beta$ 光谱则对金属自旋态高度敏感,可用于测量地质^[3]、光系统^[4,5]、电池电极等材料中过渡金属的自旋态与电子结构信息.研究表明,相较于探测氧化态的标准工具 X 射线吸收近边谱(XANES), $K\beta_{1,3}$ 荧光是表征金属氧化态的更可靠工具^[6].虽然从 ctc-XES 谱中可获得的化学信息相对有限(与 XAS 相比),但由于其相互作用机制清晰、截面大且信息易于获取,对应用科学家而言仍是一种极具吸引力的工具. vtc-XES 则是高能侧非常弱的卫星线^[7],如图 1(b)所示,通常需要在高通量和亮度的 X 射线源下测量, vtc-XES 与密度泛函理论(DFT)相结合,已被确立为用于探测电子结构和进行化学形态分析的最重要 X 射线光谱技术之一.在 3d 过渡金属化合物中, vtc-XES 包含 $K\beta_{2,5}$ 和 $K\beta''$ 谱线,二者均源于分子轨道向金属芯空穴的跃迁^[3].这些 vtc 特征峰值反映了价带电子和金属原子 s 轨道之间的相互作用,这种相互作用与金属原子和其配体形成的化学键类型和杂化程度密切相关,能够提供有关配体类型和参与化学键的电子轨道构型的宝贵信息^[8,9],对配体具有强识别能力,特别是可以区分 C, N, O 或配体的不同质子化状态^[4,10].这使得 vtc-XES 与通常无法提供这些信息的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)实现有效互补^[11].

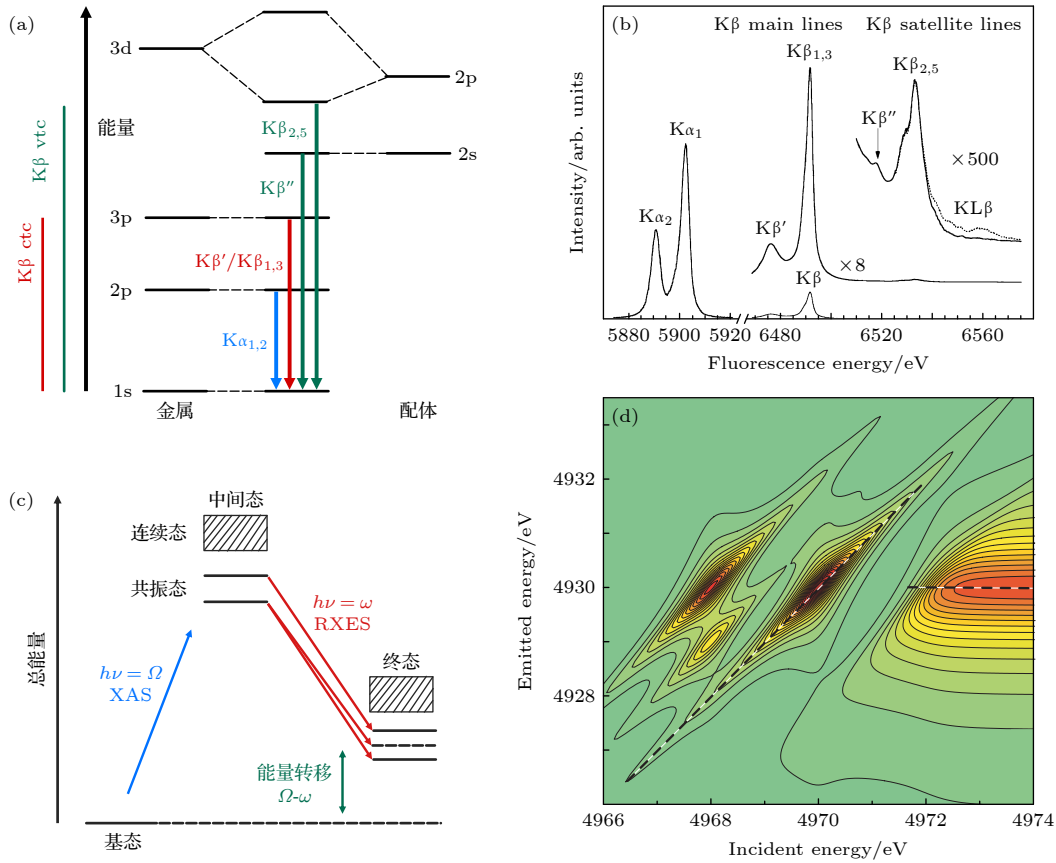


图 1 (a) 退激发的单电子能级图^[7]; (b) MnO 的 K 壳发射线^[7]; (c) X 射线发射谱原理图^[12]; (d) RIXS 散射截面谱图^[12], 表现为入射能量与出射能量的关系. 出自文献^[7,12], 已获得授权

Fig. 1. (a) Single-electron energy-level diagram illustrating the de-excitation process^[7]; (b) K shell emission lines in MnO^[7]; (c) schematic illustration of X-ray emission spectroscopy^[12]; (d) RIXS scattering cross-section map^[12], depicting the correlation between incident and emitted photon energies. Reproduced with permission from Ref. ^[7,12].

RXES(RIXS) 是 XAS 与 NXES 的结合, 它在 NXES 光谱基础上增加了一个维度: 利用单色可调的 X 射线, 将其能量调整至待测元素吸收边附近, 将芯电子共振激发至共振态 (而非高能连续带), 并收集退激产生的对入射光能量、动量及偏振具有依赖性的荧光谱线. 如图 1(c) 所示, 该图描述了 RIXS 过程的初始、中间和最终状态. 根据散射过程中所涉及到的电子跃迁类型及其相关的能级特性, RIXS 可分为两大类: 核芯 RIXS(core RIXS)和价态 RIXS(valence RIXS). 核芯 RIXS 是指深芯能级被激发至共振态后, 其空穴由浅芯电子填充, 形成浅芯空穴终态; 价带 RIXS 则指深芯能级被激发至共振态后, 其空穴由价层电子填充, 使系统最终留下价层激发, 其最终态不再包含核芯空穴. 通过共振测量可获得二维 RIXS 散射截面谱图 1(d), 进而提取多维度关联信息: 清晰区分非共振通道与基态衰变过程的差异; 完整观测激子、声子等微观激发

的空间分布与能量依赖关系; 结合偏振、动量转移等参数, 可辅助解析磁振子、轨道子等集体激发模式. 从这个二维 RIXS 平面上, 还可以沿着入射能量轴、能量转移轴 (入射能量 Ω -出射能量 ω) 以及沿着对角线推导出不同的折线图进行分析^[7]. 如图 2 所示, 恒定能量转移扫描 (CET) 即恒定的 $\Omega-\omega$ 与不同入射能量的关系, 这种扫描的能量展宽源于中间态 1s 芯空穴寿命 (Γ_K), 等同于常规的 K 边 XANES 扫描. 恒定入射能量扫描 (CIE) 即恒定的入射能量与不同能量转移 $\Omega-\omega$ 的关系, 线展宽取决于最终状态寿命 $\Gamma_{L,M}$. 恒定发射能量扫描 (CEE) 则是固定发射能量与不同入射能量的扫描, 对应 RIXS 平面的 45° 对角线切割, 是中间态寿命展宽 (Γ_K) 和末态寿命展宽 ($\Gamma_{L,M}$) 共同作用的结果, 其峰宽窄于常规吸收谱和 CET/CIE 扫描, 分辨率更高, 也称为 HERFD-XAS; 相较于二维 RIXS 平面扫描, 它可快速获取与材料性能相关的共振信息.

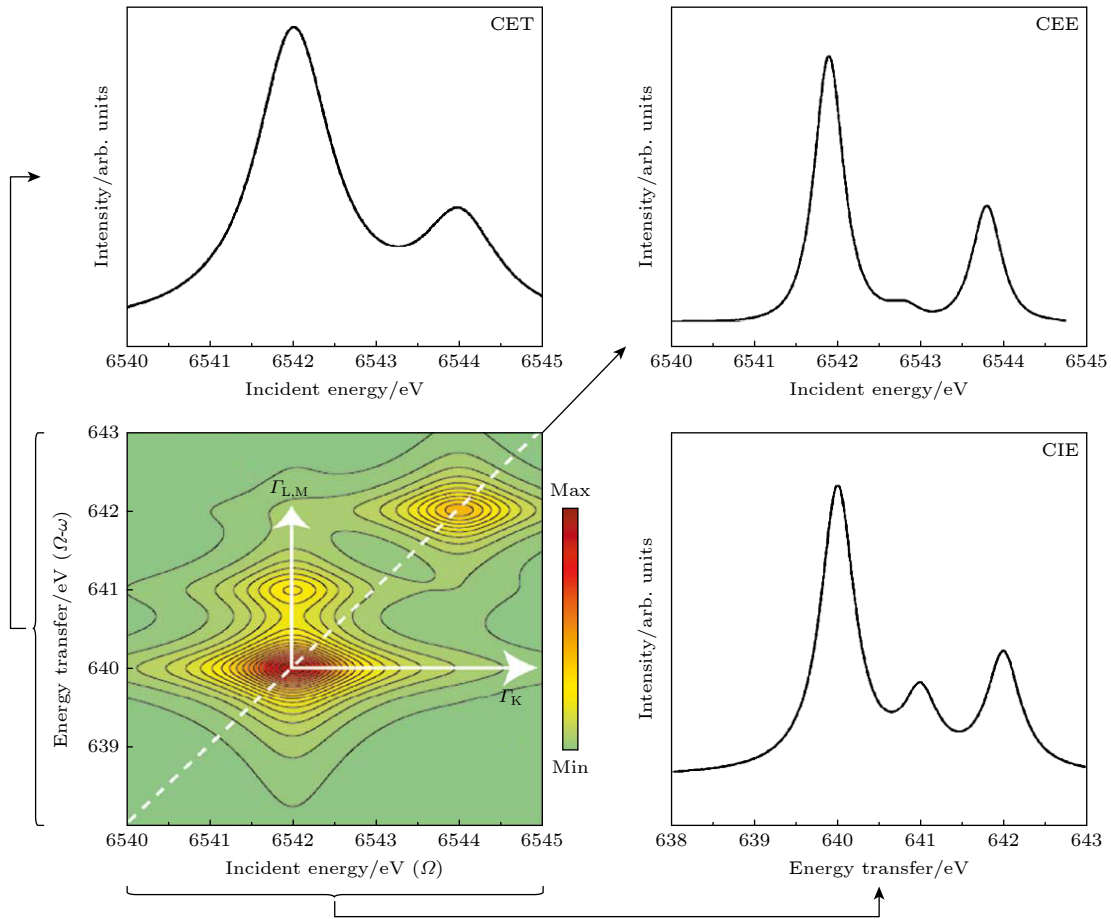


图 2 理论 RIXS 平面, RIXS 平面中的相对光谱强度在阴影条中表示. 出自文献 [7], 已获得授权

Fig. 2. A theoretical RIXS plane, the relative spectral intensities in the RIXS plane are given in the shaded bar. Reproduced with permission from Ref. [7].

3 XES 方法学的发展及其应用

3.1 商业产品及实验室 XES 谱仪的发展及应用研究

XES 技术的发展与 X 射线源的发展密切相关, 最早的 XES 谱图借助实验室光源 (如早期 X 射线管) 实现. 这类光源通过电子轰击阳极产生 X 射线, 虽能量转换效率较低、亮度有限, 却为 XES 技术的初步探索提供了基础实验条件, 奠定了 XES 从理论走向实践的关键一步. 如今, 第三代、第四代高亮度同步辐射加速器凭借超高亮度、宽能量可调性、高相干性等独特优势, 已成为 X 射线光谱学领域最重要的光源.

在 XES 装置中, X 射线管是应用最广泛的基础光源. 其工作原理为通过电子轰击阳极材料产生 X 射线, 每秒可产生 10^{12} — 10^{14} 量级的光子数, 单色化后仅余 10^2 — 10^4 量级的光子数. 尽管 X 射

线管能量转换效率较低 (仅约 1% 的能量转化为 X 射线辐射, 其余 99% 以热能形式损耗), 但凭借结构简单、成本可控的优势, 至今仍是实验室开展 XES 研究的核心光源. 例如 Seidler 等 [13] 设计的市售 (EasyXAFS)XAS/XES 谱仪采用球形弯曲晶体分析仪 (SBCA), 在氦气环境下测量氧化钴 (CoO) 样品的 NXES 光谱, 清晰捕获了所有预期特征, 包括由配体 2p 电子转移到 Co 的 1s 空穴引起的弱 $K\beta''$ 峰; 对高浓度样品的 XES 测量, 可在与同步辐射光束线相近的测量时间内获得同步辐射质量相当的 XES 数据, 适用于氧化态、自旋态的分析. 随后, Mortensen 等 [14], Limandri 等 [15] 和 Jahrman 等 [16] 都在此装置基础上, 对其机械复杂度、通量与能量范围、操作便捷性等方面进行改进, 拓展了其在多领域常规样品 (3d 过渡金属氧化物、电池材料、环境污染物、铜系化合物)NXES 测量中的适用性. 为提升收集效率, Holden 等 [2] 使用基于小曲率晶体的紧凑 XES 谱仪, Sato 等 [17] 利用平面晶体波

长色散 XES 装置, 均显著缩短了采集时间, 对高浓度常规样品可在约 1 h 内完成测量, 有望扩展至原位动态过程的监测. 为突破传统 X 射线管的性能局限, 多种新型实验室光源近年来持续涌现并逐步应用, 例如线聚焦 X 射线管 (LFXTs)^[18]、激光等离子体源 (LPS/LPXS)^[19] 等, 进一步拓展实验室光源的应用场景. Joe 等^[20] 通过利用皮秒脉冲激光驱动等离子体 X 射线源以及高收集效率能量色散探测器, 准确区分铁的高/低自旋态, 为未来实验室级用于稀释样品、气态样品、辐射敏感样品、时间分辨 XES 测量 (如光诱导自旋交叉动态研究) 这些光子匮乏场景提供了技术路径. Von Hamos 几何也被不少研究者应用, Németh 等^[21] 采用 Si(111) 条状晶体首次实现了基于 Von Hamos 几何的实验室级硬 X 射线发射谱装置. 除常规晶体外, 许多研究者将高温退火热解石墨 (HAPG) 晶体作为分析晶体, 设计出可覆盖更宽能量范围且更高效的 XES 谱仪. Anklamm 等^[22] 首次将全圆柱 Von Hamos 几何与 HAPG 晶体相结合, 借助 HAPG 的高积分反射率与全圆柱几何的大有效立体角相结合, 提升了 X 射线收集效率, 大幅缩短了常规样品的采集时间. Malzer 等^[23] 和 Holfelder 等^[24] 在此基础上, 通过优化晶体尺寸与数量, 进一步改善了谱仪的效

率、能量分辨本领及紧凑性, 不断拓展其对常规样品的适用范围. 这些装置的便携与紧凑特性不仅适用于实验室光源, 也可用于同步辐射光源及自由电子激光 (XFEL). 为应对实际中无法使用毛细管聚焦的各向同性实验室光源, Scordo 等^[25] 首次通过双缝系统对扩展光源进行调控, 并调整探测器角度位置, 优化了谱仪的探测效率与分辨能力. 表 1 梳理了近年来实验室 XES 谱仪的发展情况, 涵盖光源、晶体类型、曲率半径、能量分辨率等关键参数, 较为直观地呈现了不同技术路线下谱仪的参数与性能.

因此近些年, 实验室 XES 装置在光源和设计上不断优化, 加之探测技术的持续革新, 有力地推动了高分辨 NXES 从同步辐射向实验室的迁移. 这使得其在自旋态、氧化态、质子化和配位环境分析等核心 NXES 测量中, 均可达到与传统同步辐射相当的化学分析精度. 尽管实验室光源无法实现同步辐射在高亮度、高分辨率、时间分辨实验中的作用, 但它非常适用于一些不需要高亮度或时间分辨的常规 NXES 研究, 且时间不受限制. 同时, 它还能弥补同步辐射的部分局限性, 进一步拓展 X 射线光谱技术的应用场景. 例如可用于研究一些铜系等有毒或者放射性物质; 开展持续数周甚至数

表 1 实验室 XES 谱仪的相关参数
Table 1. The relevant parameters of the laboratory-based XES spectrometer.

| 作者 | 光源 | 光学色散元件 | 几何构型 | 曲率半径 /mm | 能量范围 /(10^3 eV) | 能量分辨率 $\Delta E/eV$ | 能量分辨本领 $E/\Delta E$ |
|----------------------------|------------------|----------------------------|-----------|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Seidler等 ^[13] | Au靶X射线管 | Ge(111) | Johann | 1000 | 5—10 | 约1 | — |
| Jahrman等 ^[16] | W或Pd靶X射线管 | Ge(444), Ge(422), Si(551)等 | Johann | 500 | 5—21 | 约1 | — |
| Mortensen等 ^[14] | Au靶X射线管 | Ge(444) | Johann | 1000 | 可测Co | 约1.4 | — |
| Holden等 ^[2] | Pd靶X射线管 | Si(111) | Johann | 100 | 2—2.5 | 0.7 | — |
| Joe等 ^[20] | 皮秒脉冲激光驱动等离子体X射线源 | — | — | — | 1—14 | 5.5 (Fe K) | — |
| Sato等 ^[17] | Rh靶X射线管 | Ge(220) | 平分析晶体 | — | 5.38—6.64 | 3.9 (Fe $K\alpha_1$) | — |
| Limandri等 ^[15] | Co常规X射线管 | Si(440) | Johann | 410 | — | 2 (Mn $K\beta_{1,3}$) | — |
| Blachucki等 ^[26] | Mo靶X射线管 | Si(440) | Von Hamos | 250 | 涵盖7—9 | 4.4 (Fe $K\beta$) | — |
| Malzer等 ^[23] | X射线管 | HAPG(002) | Von Hamos | 300 | 2.3—10 | — | 约4000 |
| Nemeth等 ^[21] | Cu靶X射线管 | Si(111) | Von Hamos | 250 | 5—10 | 6.67 (Co $K\alpha$) | — |
| Anklamm等 ^[22] | W靶X射线管 | HAPG(002) | Von Hamos | 150 | 2.5—15 | 3.9 (Cu $K\alpha$) | — |
| Legall等 ^[27] | X-ray tube, LPS | HAPG(002) | Von Hamos | 100 | — | — | — |
| Scordo等 ^[25] | W靶X射线管 | HOPG(002) | Von Hamos | 103.4 | 6—6.44 | 4.18—6.01 (Cu $K\alpha_{1,2}$) | — |
| | | 206.7 | | 7.98—8.1 | 4.82—7.43 (Fe $K\alpha_{1,2}$) | | |

月的实验(如催化剂的长期老化、材料的长期动态变化);以及对样品进行初步表征,成为同步辐射光源前期的筛选与优化工具,减少同步辐射资源的浪费。

3.2 同步辐射 RIXS 实验站的发展与多能区应用研究

对于 vtc XES, RIXS 和 HERFD-XAS 而言,则需要高通量或单色光激发才能进行测试,因此这类实验必须依赖同步辐射这类具备高通量、单色可调特点的光源来实现。同步辐射光源是由相对论性自由电子在磁场弯曲轨迹中运动时产生的 X 射线辐射,自第一代起源于高能物理加速器储存环的应用,已发展至第四代。其高通量、能量连续可调以及偏振的特性^[28,29]恰好满足了 RIXS 对 X 射线的全部需求。目前,国内外主流同步辐射加速器均已针对性建设了 RIXS 专用束线与实验站,逐步形成从软 X 射线到硬 X 射线的完整谱学体系。不同能区在分光原理、可达分辨率、穿透能力及适用研究对象方面各具特点,构成多能区互补的技术格局。基于这一背景,下文在简要介绍软、硬 X 射线 RIXS 技术进展及应用的基础上,进一步突出中能区在多能区谱学体系中的桥梁作用及其对关键科学问题的独特优势。

软 X 射线 (<1500 eV) RIXS 装置以光栅单色器为核心光学元件,主要集中在 3d 过渡金属及其氧化物的 L 边 (2p3d 共振 X 射线) 或者 K 边 (1s2p 共振 X 射线),可用于获得 dd 激发、电荷转移 (CT) 跃迁、p 与 d 的杂化程度等信息。近年来,其能量分辨率实现了从 0.5 到 0.02 eV 超高分辨的跨越,步入超高分辨水平。这一技术的突破使其能够探测固体中能量尺度极低的集体激发现象^[30],如声子^[31]、磁子^[32,33]、轨道激发^[34]、自旋子^[35]等信息。例如,在层状铜氧化物中,Ghiringhelli 等^[36]对 CuO, La₂CuO₄, Sr₂CuO₂Cl₂ 等一系列氧化物进行了 Cu L₃ 的 RIXS 测量,不仅以高分辨率分离出 dd 激发与 CT 跃迁,还清晰地呈现了磁子的色散行为,为高温超导机理的解析提供了独立于角分辨光电子能谱 (ARPES) 的哈密顿参数基准,证明了 RIXS 可作为定量研究晶体场、电荷转移以及磁有序相关激发的有力工具。

硬 X 射线 (>5000 eV) 能区, RIXS 以完美晶体为主要光学元件,主要用于研究 3d 过渡金属 K

边 (1s3p 共振 X 射线)、4f 稀土 L 边跃迁 (2p3d 共振 X 射线) 以及 5d 或 5f 重元素体系的 L 边跃迁 (2p3d 共振 X 射线),从而获得 dd 电子激发、电荷转移 (CT), d 与 f 离域程度和杂化程度等关键信息。例如,在铁基超导体 Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂^[48] 中, Fe K 边 RIXS 观测到超导相中仍存在清晰的高能量磁激发 (约 0.2 eV), 证明局域自旋涨落的鲁棒性,为区分超导机制提供依据。传统硬 X 射线 RIXS 技术依托球形切割晶体 (如 Si(844)) 实现的能量分辨率最低为 0.025 eV, 且已接近理论极限。然而近些年,借助石英平晶光学的新型硬 X 射线 RIXS 光谱仪^[49] 成功突破这一局限,使得硬 X 射线 RIXS 装置实现了低至 0.01 eV 的分辨率,这一高分辨的实现,弥补了传统硬 X 射线 RIXS 因分辨率不足无法捕捉能量尺度 <0.025 eV 的低能集体激发使其能够精准解析磁振子、声子等低能激发与材料核心物理特性的关联,为 5d 重元素体系 (如铱酸盐)、量子自旋液体、拓扑绝缘体等新兴量子相的低能磁动力学研究提供关键工具。此外, RIXS 衍生的 HERFD XAS 技术可有效减少深芯能级的寿命展宽,如在镝 (Dy) 的 2p XAS 中,通过记录 Dy L α_1 (2p3d) 发射线,可将谱线宽度从芯空穴寿命主导的 1 eV 缩至 3d 能级寿命主导的 0.1 eV^[7]; 以及高能量硬 X 射线凭借其更强的穿透能力,使其在实验设置和样品环境上具有很大的自由度,可以施加高温、高压等外界条件探索真实的催化过程。例如在 Fe-ZSM-5 分子筛中^[50], 跟踪反应物在催化剂表面的吸附与反应路径,通过 Fe K 边 RIXS 识别出催化活性中心 Fe²⁺ 的自旋态,明确了活性中心的氧化路径,为设计高活性、高稳定性的氧化催化剂提供了实验依据。在光系统 II 的析氧复合物中^[51], 采用 10 K 以下冷冻样品降低 X 射线对生物分子的辐射损伤,通过 Mn 1s2p RIXS 测试进一步补充了电子离域性、自旋态、有效 3d 电子数等关键细节,明确 PS II 中 S₁→S₂ 跃迁的电子离域性,从而纠正了局部氧化模型偏差。表 2 与表 3 分别列出了国内外适用于软、硬 X 射线 RIXS 测试的相关实验站,并汇总了分析晶体、能量范围、分辨能力等参数,这些参数均为光束线中 RIXS 装置的关键技术指标。

从多能区 X 射线谱学技术的发展来看,软、硬 X 射线 RIXS 已经形成成熟的技术体系,并在各自领域发挥着不可替代的作用。软 X 射线 RIXS

表 2 国内外软 X 射线 RIXS 测试线站及相关参数总结
Table 2. Summary of soft X-ray RIXS stations and related parameters.

| 光源 | 束线 | 光学色散元件 | 能量范围/eV | 能量分辨率 $\Delta E/\text{eV}$ | 能量分辨本领 $E/\Delta E$ |
|----------------------------------|--------------------------|------------------------------|----------|-------------------------------|--|
| 欧洲同步辐射装置(ESRF) | ID32 ^[37] | 变线间距球面光栅 (VLS-SG) | 300—1600 | 最高0.025@932 eV | — |
| SOLEIL | SEXTANTS ^[38] | 变线间距平面光栅 (VLS-PG) | 50—1700 | — | 5000—8000 |
| 上海同步辐射光源(SSRF) | BL09U | — | 250—1700 | 0.06—0.09@930 eV | — |
| — | BL20U2 | VLS-SG | 130-1500 | <0.09@445 eV | — |
| 钻石光源(DLS) | I21 ^[39] | VLS-SG | 250—3000 | 0.035—0.1@930 eV | — |
| 卡尔斯鲁厄理工学院(KIT) | X-SPEC ^[40] | — | 50—2000 | — | 2000—4000 |
| 瑞士光源(SLS) | ADDRESS ^[41] | VLS-SG | 300—1600 | — | >11000@1000 eV |
| 柏林电子储存环同步辐射 装置 II (BESSY- II) | U41-PEAXIS | VLS-SG | 200—1200 | 0.06@531 eV | — |
| MAX-IV | Veritas ^[42] | 恒定线距(CLS) 柱面光栅 | 275—1500 | — | 15000 |
| 加拿大光源(CLS) | REIXS ^[43] | CLS平面光栅 | 100—1000 | — | 2500—14000 |
| 先进光源(ALS) | 8.0.1 ^[44] | VLS-PG | 80—1500 | — | — |
| 国家同步辐射光源 II(NSLS II) | SIX ^[45] | VLS-PG | 400—1600 | — | 17000 |
| SIRIUS | IPE [^] | VLS柱面光栅 | 200—1200 | — | 8000 |
| 台湾光子源(TPS) | 41A ^[46] | VLS-PG | 500—1000 | 0.0124@530 eV | — |
| Sping-8 | BL07SU ^[47] | VLS柱面光栅 | 250—2000 | — | 25000@700 eV |
| — | BL27SU | VLS柱面光栅 | 200—1400 | 0.4@500 eV, 1.5@1000 eV | — |
| NanoTerasu | BL02U | VLS柱面光栅(高分辨) VLS-PG(超高分辨) | 450—1000 | — | 40000—55000@532.5 eV 25000—50000@930 eV |

注: 表格中所有参数并非是光束线的参数, 而是RIXS装置的相关参数.

表 3 国内外硬 X 射线 RIXS 测试线站及相关参数总结
Table 3. Summary of hard X-ray RIXS stations and related parameters.

| 光源 | 束线 | 光学色散元件 | 几何构型 | 能量范围/(10^3 eV) | 能量分辨率 $\Delta E/\text{eV}$ |
|-----------------|--------------------------------|-----------------------|-----------|-------------------|-------------------------------|
| ESRF | ID26 | Si, Ge等 | Johann | 2.4—27 | — |
| — | ID20 | Si | Johann | 4—20 | 0.025—0.2 |
| — | BM20 ^[52] | Si, Ge | Johann | 3—20 | — |
| 北京同步辐射光源(BSRF) | 4W1B ^[53] | Si, Ge | von Hamos | 2—10 | 0.2—2 |
| SOLEIL | GALAXIES | Si, Ge | Johann | 4—12 | 0.1@8000 eV |
| — | MARS | — | — | 3.5—36 | — |
| DLS | I20 | Si(111), Si(311) | — | 4.5—34 | — |
| SLS | SuperXAS ^[54] | Ge(100), (110), (111) | von Hamos | 4.5—35 | 0.4—2 |
| Sping-8 | BL11XU | — | — | 6—12 | 0.1—1 |
| — | BL12XU | Si(555), Si(400) | — | 8—32 | 0.07—0.305 |
| 斯坦福同步辐射光源(SSRL) | 15-2 ^[55] | Si(440), Ge(620) | Von Hamos | 5—10 | 0.5 |
| SSRF | BL14W1 ^[56] | Ge, Si | Johann | 5—19 | Sub-eV |
| — | E-line, BL20U1 ^[57] | Ge, Si | Johann | 3.5—18 | Sub-eV |
| 先进光子源(APS) | 27-ID | α -石英(309) | 非对称平面晶体 | 5—14 | 0.01—0.2 |
| 高能同步辐射光源(HEPS) | ID33 ^[58] | Si(553), Si(911)等 | Johann | 7—26 | 0.0976@8900 eV |

注: 表格中所有参数并非是光束线的参数, 而是RIXS装置的相关参数.

技术主要凭借光栅单色器实现超高能量分辨率, 研究对象聚焦于 3d 过渡金属 L 边及轻元素 (C, N, O) K 边, 在解析镍酸盐、铜酸盐等强关联体系中的低能自旋、电荷与轨道激发方面具有显著优势. 然而, 软 X 射线的穿透深度仅为数百纳米, 实验通常需在超高真空环境下进行, 样品环境的构建相对受限, 原位/工况研究能力受到一定制约. 相比之下, 硬 X 射线 RIXS 则基于完美晶体的布拉格衍射实现高能量分辨, 主要覆盖 3d 过渡金属 K 边, 4f 稀土元素 L 边以及 5d 或 5f 重元素 L 边. 凭借更强的穿透能力, 硬 X 射线能够在高温、高压及复杂反应环境中开展原位与极端条件实验, 在地球科学、能源材料及高压物理等领域具有独特优势. 而介于软、硬 X 射线之间的中能 X 射线区 (1500—5000 eV) 在多能区谱学体系中展现出不可替代的互补优势, 该能区在分光技术上通常基于完美晶体的布拉格衍射, 而非光栅系统. 这是因为随着入射光子能量升高, 光栅的反射效率迅速下降, 通常难以有效拓展至约 3000 eV 以上能区. 中能区精准覆盖了 P, S, 氯 (Cl)、钙 (Ca) 等中低 Z 元素的 K 边、4d 过渡金属的 L 边及铜系元素的 M 边. 这一能量窗口恰好对应催化、能源材料、生命金属中心及环境科学中大量关键元素的吸收边位置, 例如, S, P 等元素是硫基/磷配体调控、多硫化物转化及生物金属酶活性位点研究中的核心对象; 钯 (Pd)、钌 (Ru)、铑 (Rh)、钼 (Mo) 等 4d 过渡金属则是工业催化中最常用的活性组分. 尤其值得强调的是, 4d 过渡金属 L 边光谱源于 $2p \rightarrow 4d/4s$ 跃迁, 对价层轨道高度敏感. 此外, $2p$ 轨道空穴寿命比 $1s$ 轨道 (K 边) 更长, 其谱线展宽更小, 在谱图中能呈现更为锐利且结构丰富的特征峰. 与 K 边相比, L 边谱学往往能更清晰地地区分吸附物种、碳化物/氢化物或羰基等表面中间体, 为催化反应机理解析提供更直接的电子结构证据. 因此, 中能 X 射线谱学在技术实现上与硬 X 射线体系具有更强的连续性与兼容性, 但在研究对象上则弥补了硬 X 射线 K 边对价层信息不够敏感的不足. 此外, 相较于软 X 射线装置偏向超高真空和非原位结构设计, 中能区由于穿透能力明显增强, 可更灵活地构建氦气环境、独立样品腔体及原位/工况反应池, 更适用于催化反应、电化学过程及液态体系研究. 基于此, 下一节将专门围绕中能 XES 谱仪的发展与应用展开系统讨论.

4 基于中等 X 射线能区 XES 谱仪的发展及应用

4.1 中能 XES 的应用场景与技术现状

中能 XES 技术的深入研究与应用, 不断推动着能源催化、生命科学等领域从静态结构表征向动态电子动力学解析的跨越, 对这些元素电子结构的精准表征将为可持续能源新材料开发、新型催化剂研发、金属蛋白作用机制解析等研究提供新机遇. 在含 P, S 的复杂体系中, 这两类典型的轻元素具有丰富的价态, 该技术展现出卓越的化学环境敏感性, 能够突破传统价态分析的局限, 实现对分子间相互作用的精准识别. 例如, 通过分析 P 的 ν_{tc} XES 峰形、峰位并结合 DFT 可以精准识别三磷酸腺苷 (ATP)/二磷酸腺苷 (ADP) 中磷酸基团的质子化状态、脱氧核糖核酸 (DNA) 磷酸骨架与蛋白质的非共价相互作用 (如氢键结合强度), 这对解析细胞代谢中 ATP 水解的能量传递机制、酶与磷酸底物的结合动力学等至关重要^[59]; 该技术还可以用于量化 P 在均相催化中作为过渡金属旁观配体的给电子能力与共轭效应, 明确配体电子结构对金属活性中心氧化态、催化选择性的调控机制, 为设计更高活性的磷配体催化剂提供实验依据, 这些结果超越了仅对过渡金属 ν_{tc} XES 表征得到的信息^[60,61], 更加全面地获得体系电子结构变化带来的动力学效应. 另一方面, S 的 $K\alpha$ XES 谱虽然对配位以及局部结构敏感性较低, 但可以通过能量位移、相对跃迁概率等量化 S 的氧化态^[62,63]. 对其 $K\beta$ 谱的精细结构与理论计算结果相结合可用于表征 S 的化学状态和化学环境^[2,64,65]、硫酸水溶液的质子化状态^[66]、区分不同有机硫化物^[67,68]等. 对于一些生物酶活性中心、烯烃活化催化剂中的含 S 金属配合物, S 的非共振 XES 将受限于线宽展宽, 导致某些特征重叠, 对电子构型、共价性变化不敏感. 而 RIXS 因其主要取决于最终价态激发态的寿命展宽, 具有更窄的线宽, 可以获得更加清晰的光谱特征^[69], 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 借助这一技术, 可以对配体与金属轨道的混合程度、电荷转移特性及价态变化等进行深入分析, 从而为理性设计用于生物催化和生物医学领域的硫配体过渡金属功能材料提供重要指导.

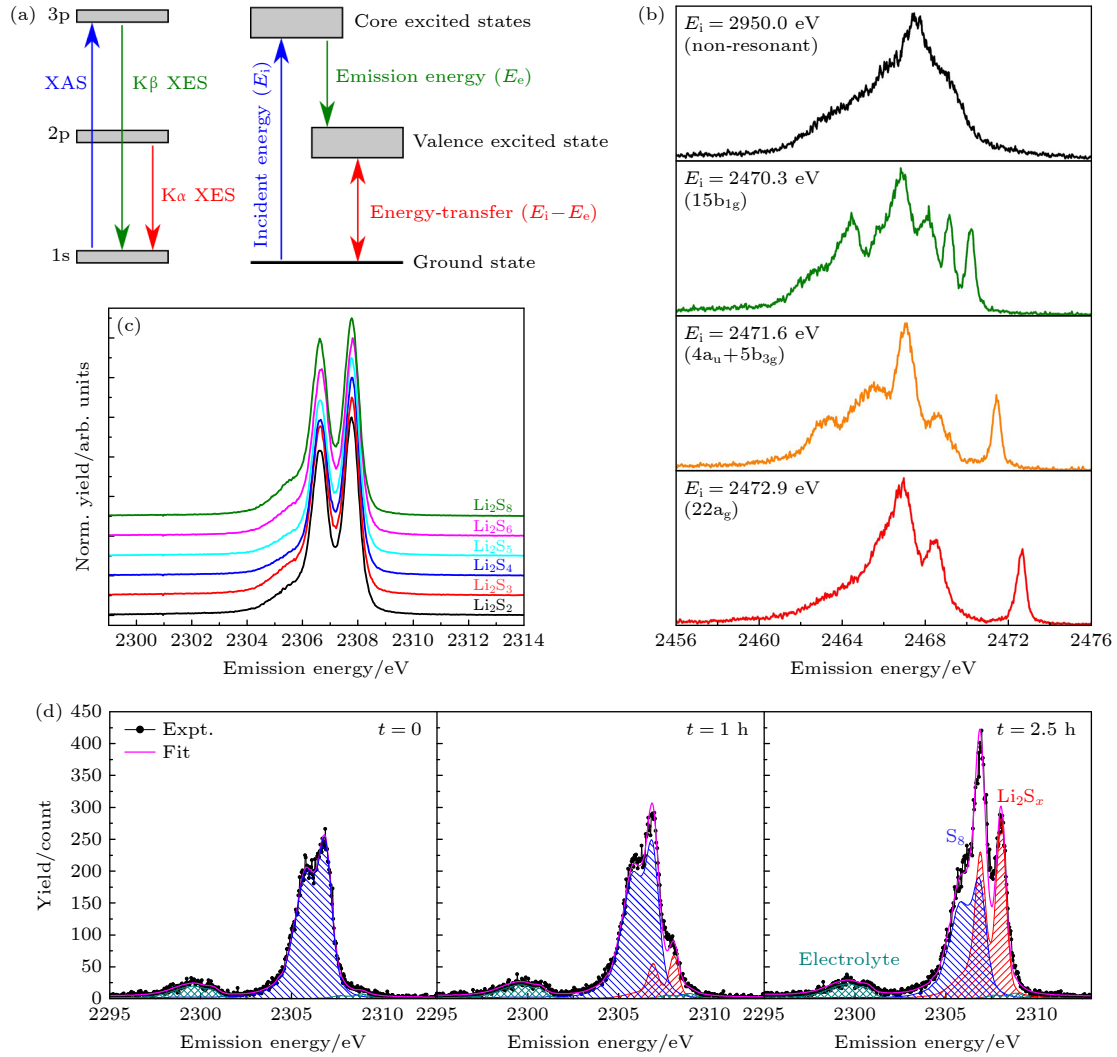


图 3 (a) S 的 NXES 和 RIXS 示意图^[69]; (b) $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$ 的非共振和共振 S $\text{K}\beta$ X 射线发射光谱, * 表示入射光子能量的弹性散射峰值^[69]; (c) Li_2S_x 标准样品在前边峰能量共振下激发的 RXES 光谱^[70]; (d) 2470.7 eV 激发能量下记录的锂硫电池在放电过程初期三个时间点原位 S RXES 光谱^[70]. 出自文献 [69,70], 已获得授权

Fig. 3. (a) S NXES and RIXS schematic illustration^[69]; (b) nonresonant and resonant S $\text{K}\beta$ X-ray emission spectra for $[\text{Cu}(\text{mnt})_2]^{2-}$. * denote the elastic scattering peak of the incident photon energy^[69]; (c) RXES spectra of Li_2S_x standards excited at the pre-edge resonance^[70]; (d) Operando sulfur RXES spectra at 2470.7 eV excitation energy from a Li-S battery recorded at three points at the beginning of the discharge process.^[70] Reproduced with permission from Ref. [69,70].

除了上述的生物、催化领域外, 中能 XES 在能源领域中电池电极材料的开发也发挥着不可替代的作用. RIXS 凭借其独特的元素选择性与亚自然线宽分辨能力, 可避免 XANES 中因同元素电解质信号 (如硫酸盐、磷酸盐) 干扰的问题, 并能够动态观测特征峰的变化, 精准捕捉所测元素的电子态演变与相转变过程, 识别 X 射线衍射 (XRD) 中难以检测的无定形中间相. 特别是目前备受关注的锂硫电池, 原位 RIXS 可以追踪锂硫电池充放电过程中 S 物种的动态演变信息; 通过线性拟合标准样品的参考光谱^[70], 还可定量地分析放电过程中不同 S 物种 (Li_2S_x , $x = 2-8$) 的相对含量, 如图 3(c) 和

图 3(d) 所示. 这为深入地理解电池充放电过程中活性物质的相变规律与核心反应机制提供了依据, 进而有助于优化电极结构、抑制副反应 (如多硫化物穿梭)、提升电池循环稳定性与能量密度, 对高性能电池材料的开发、机理阐明及性能优化具有重要意义.

对于 4d 过渡金属而言, 中能区对应其 $\text{L}_{2,3}$ 吸收边, 承载着揭示 4d 金属物理化学特性的关键信息, 包括低能磁激发 (如自旋涨落)、电荷或轨道有序态、金属与配体共价相互作用, 以及反应过程中的价态动态变化 (如 $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{2+}$). 因此, 中能区是揭示 4d 过渡金属结构与性能关联、突破

相关领域科学瓶颈的核心区域. 然而, 对于涉及几十毫电子伏量级能量尺度的精细物理信息 (例如高温超导体系中的自旋涨落信号或轨道激发行为), 对表征技术的分辨率要求极高, 必须依赖超高分辨RIXS技术. 尽管中能段超高分辨技术发展较为缓慢, 但近几年在德国 PETRA III 同步辐射的 IRIXS 光谱仪上已经实现了 0.035 eV 的超高分辨率^[74], 该水平足以清晰分辨 4d 金属的低能磁激发、价态细微变化等关键信号. 这一技术突破不仅满足了 4d 过渡金属精细表征的需求, 更填补了长期以来中能区缺乏超高分辨表征手段的空白, 为 4d 体系在高温超导、高效催化等领域的深入开辟了新路径.

尽管中能 XES 技术在科学问题层面具有显著优势, 其装置的发展仍显著滞后于软、硬 X 射线区. 除受晶体技术的限制以外, 另一个关键原因在于基于同步辐射的中能光束线基础设施建设远落后于软、硬 X 射线, 且专门用于中能 XES/RIXS 测试的同步辐射加速器光束线数量较少, 这直接限制了中能段谱学技术的拓展与应用. 此外, 中能区 X 射线在空气中易被吸收, 实验需要在真空或者氦气环境中进行, 这对谱仪结构紧凑性与样品环境适配能力提出了更高要求. 与此同时, 不同领域的研究需求对谱仪在能量分辨、收集效率等性能方面的侧重存在差异, 这种差异化需求直接决定了中能 XES 谱仪在几何构型、晶体类型、探测器选型上的

设计方向. 考虑到催化反应, 生命现象以及电化学储能系统的真实反应过程是动态且大多在液态环境中进行的, 仅依靠静态干燥样品的表征难以捕捉动态结构和性能之间的关联. 因此, 发展兼容真空或氦气环境的原位样品池, 并优化谱仪结构以实现原位 XES/RIXS 测量, 是推动中能 XES 技术走向实际应用的重要方向.

基于上述背景, 下面将详细阐述基于中能 XES 装置几何原理、常用的几种几何构型、设计基本原则及研究进展, 并重点介绍可适配液态、活性气体、高温高压等原位环境的装置, 分析其原位功能实现逻辑、操作特性与应用场景, 以期为不同领域的原位研究提供技术参考. 并在表 4 中总结了中能 XES 谱仪的相关参数.

4.2 中能 XES 装置几何原理及不同几何 XES 构型

XES 装置主要基于样品发出的荧光 X 射线进行分析, 其采集方式可分为能量色散和波长色散两大类. 在实际应用中, 为了满足 XES 对高能量分辨率的需求, 通常使用波长色散光谱仪 (WDS). WDS 主要基于罗兰圆原理实现, 常用几何构型包括 Johann 型、Johansson 型和 Von Hamos 型, 均由样品发光源、光学色散元件和探测器三个主要部分组成. 光学色散元件利用 X 射线在晶体平面和

表 4 中能 XES 谱仪及相关参数
Table 4. Tender XES spectrometer and parameters.

| 作者 | 分析晶体 | 晶体几何 | 曲率半径 /mm | 能量范围 /(10^3 eV) | 能量分辨率 ΔE /eV | 能量分辨本领 $E/\Delta E$ | 光源(束线) |
|------------------------------|---|-----------|----------|--------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|
| Nowak等 ^[80] | 石英(10-10), Si(111), Si(220) | Johansson | 500 | 1.6—5.0 | 0.32(S K) | — | SSRL(6-2a) |
| Rovezzi等 ^[81] | Si(111), Si(110)与 β -SiO ₂ (100) | Johansson | 250和500 | 1.5—5.5 | Sub-eV | — | ESRF(ID26) |
| Ismail等 ^[82] | HAPG(002) | Von Hamos | 500 | 2—5 | 0.825 @3300 eV | — | SOLEIL (GALAXIES) |
| Ismail等 ^[83] | HAPG(002) | Von Hamos | 500 | 2—5 | <1.5; 0.87@3930 eV | — | SOLEIL (GALAXIES) |
| Shakouri等 ^[79] | Si(111)或Si(220) | Johann | 100 | 2—10 | 约1 | — | CLS (SXRMB)* |
| Kuzmenko等 ^[63] | Si(111) | Von Hamos | 150 | — | 0.59(S K) 1.35@6869 eV | — | SLS SuperXAS* |
| Anklamm等 ^[22] | HAPG | Von Hamos | 150 | 2.5—15 | — | 2000@8000 eV | — |
| Malzer 等 ^[23] | HAPG | Von Hamos | 300 | 2.3—10 | — | 4000 | — |
| Holfelder等 ^[24] | HAPG | Von Hamos | 50 | 2.4—18 | — | 1000—2700 | PTB* |
| Gretarsson等 ^[84] | 石英(102) | Johansson | 1000 | 2.5—3.5 | 0.1(Ru L ₃) | — | PETRA III(P01) |
| Bertinshaw 等 ^[85] | Ge(111)与Montel 镜 | 平面 | — | 2.5—3.5 | 0.035(Ru L ₃) | — | PETRA III(P01) |

注: *代表在相关束线测试过, 装置可用于实验室光源、同步辐射光源、自由电子激光器等.

晶格上的布拉格衍射, 遵循布拉格定律, 如下列公式所示:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1)$$

其中 d 是晶格常数; θ 是布拉格角; n 是衍射阶数 ($n = 1, 2, 3 \dots$); λ 是入射 X 射线光子的波长. 该公式表示特定能量的光子以特定角度发生衍射, 反之亦然. 迄今为止, 尽管发射谱装置使用了不同的光学元件和不同的几何形状, 但其基本原理始终保持一致. 并且光学色散元件是 XES 装置的核心元件, 很大程度上决定了谱仪的能量分辨本领和整体性能. 传统的分析晶体是完美晶体, 例如 Si, Ge, LiF 和石英等, 其原子排列高度有序、晶格缺陷极少、晶面间距均匀. 这种高度的完美性使它们能够利用布拉格衍射对 X 射线实现极高的能量分辨率. 然而, 完美晶体的主要缺点在于其衍射效率较低, 且在弯曲的时候会因局部变形而出现强烈的“分辨率下降”的问题, 因此, 研究者通常采用大曲率半径的完美晶体, 或使用沿着弯曲基底的小面积薄晶体拼接制成的分析晶体. 除了完美晶体外, 近年来一类新型分析晶体 HAPG 逐渐受到关注. HAPG 是一种由大量相对于晶体表面在很小角度范围内倾斜的独立完美微晶组成的镶嵌晶体^[72]. 这种高质量合成碳材料可大面积制备, 并能以单层形式沉积于任意几何形状的基底上, 且不会显著降低其能量分辨本领. 此外, HAPG 具有很高的反射率, 在 2000—10000 eV 范围内通常比其他已知晶体的反射率高出 1 至 2 个数量级, 是高收集效率应用中的理

想选择. 下面将介绍中能区常用晶体的几种几何构型.

Johann 型^[73] 和 Johansson 型^[74] 几何采用的构型基本相似, 二者均使用球形弯曲晶体, 且样品、分析晶体和探测器均位于罗兰圆上, 这确保了来自样品光源点的每条光束以相同的布拉格角 θ 通过分析晶体衍射并聚焦到探测器上, 并通过分析晶体与探测器的联动点对点扫描, 以覆盖整个待测发射谱区间. 这两种构型的主要区别是晶体形状不同, 如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 在传统的 Johann 型中, 衍射晶面与晶体表面平行, 曲率半径是罗兰圆曲率半径 R 的 2 倍. 这导致晶体并没有全部位于罗兰圆上, 仅有晶体的中心处于精确的罗兰圆位置. 弯曲晶体末端微小偏移导致的布拉格角微小偏移会产生像差, 导致能量分辨率下降, 并限制了可使用的布拉格角范围. 而 Johansson 型所使用的分析晶体的晶面不平行于晶体表面, 晶体内表面的曲率半径研磨至半径 R , 使整个晶体色散平面都位于罗兰圆的轨迹上, 实现精确聚焦, 解决了 Johann 型中几何因素对分辨的影响, 使光谱仪的分辨主要受晶体本身质量的影响, 这一特性也可以保证其在较低能量 (大布拉格角) 实现更高的能量分辨, 弥补了 Johann 型对大布拉格角度的限制. 虽然 Johansson 型几何晶体可实现更高的分辨以及覆盖更宽的能量范围, 但其加工工艺非常复杂, 成本也更高^[75].

Von Hamos 型几何结构是基于 Von Hamos^[76] 的早期工作. 该几何采用圆柱形弯曲的衍射晶体,

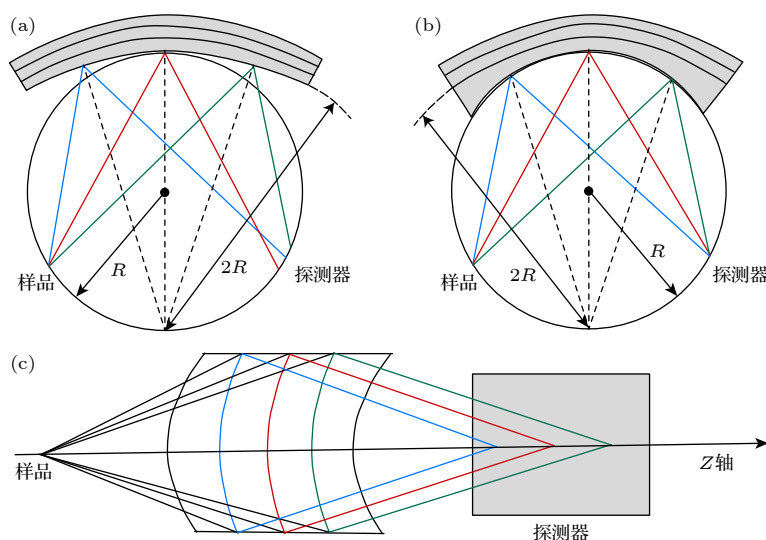


图 4 (a) Johann 型几何示意图; (b) Johansson 型几何示意图; (c) Von Hamos 几何示意图

Fig. 4. (a) Johann-type geometry; (b) Johansson-type geometry; (c) Von Hamos geometry.

如图 4(c) 所示, 晶体曲率轴位于垂直于入射光轴的 Z 轴上, 样品和探测器都位于晶体曲率半径的罗兰圆上 (Z 轴上). 从样品发射的荧光经过晶体衍射并聚焦到空间分辨探测器上, 探测器可以垂直或平行 Z 轴放置. 通过沿 Z 轴线性移动晶体和探测器, 可实现布拉格角的调节. 这种几何晶体结合了平面晶体的高能量分辨和曲面晶体大立体接收角的优势, 因而在效率与分辨率之间提供了较好的折中. 它能够在不动用任何组件的情况下单次获取较宽能量范围的光谱, 一次性完成全谱测量, 便于对入射 X 射线通量进行归一化处理.

4.3 中能 XES 谱仪设计的基本原则

中能 XES 谱仪的几何构型选择, 本质上是围绕能量分辨率、光子收集效率 (或有效立体接收角) 以及实验环境适配性这几大主要因素进行综合考量. 且不同科学问题的 XES 研究对发射能量范围、分辨能力及可扫描能区宽度的需求存在差异, 因此中能 XES 谱仪的设计必须在目标应用约束下进行针对性优化. 对于采用点对点扫描模式的 Johann 型、Johansson 型几何, 其通常以完美单晶作为分析晶体, 利用其窄本征达尔文宽度获得高能量分辨能力. 近年来, 完美晶体的弯曲工艺可实现约 100 mm 量级的小曲率半径, 使其在保证较高分辨的同时兼顾一定的光子收集效率. 但在中能区利用完美晶体作为分光元件, 若要实现宽能量范围的有效覆盖且维持分辨能力基本稳定, 往往需要更换不同的晶体, 这在一定程度上限制了谱仪跨元素表征的灵活性. 与之相比, Von Hamos 型采用线性色散探测方式, 再加上结合 HAPG 晶体较高的积分反射率, 可在无需频繁更换晶体的情况下覆盖较宽中能区范围, 同时可实现更大的立体接收角. 因此, 在注重信号强度与采集效率的应用场景中具备显著优势. 需要注意的是, HAPG 晶体的高积分反射率源于其特有的镶嵌结构, 这使其在与完美晶体相

同曲率半径条件下分辨能力略逊一筹. 若要在 Von Hamos 几何构型下进一步提升能量分辨率, 通常需采用更大曲率半径, 或选用更薄、镶嵌度更低的 HAPG 晶体, 但这两种优化方案均存在明显的性能与代价制衡, 前者会带来谱仪系统体积的增大、机械结构的复杂化以及工程成本的提高, 后者则会造光子收集效率的降低. 因此在对能量分辨需求适中、而对光子收集效率与采集时间要求较高的化学应用或原位研究中, 基于 HAPG 晶体的 Von Hamos 型几何设计往往体现出更高的综合实用性. 由此可见, 不同几何构型在分辨能力、光子收集效率与能区覆盖范围之间存在不同程度的性能权衡, 其典型特征与适用性总结如表 5 所列.

无论是上述那种几何设计的谱仪, 谱仪能量分辨率主要受限于光源尺寸、晶体本身参数 (本征宽度、镶嵌度、曲率半径、加工质量等) 以及探测器空间分辨率等多方面因素共同决定. 在这几种传统罗兰圆几何构型中, 有限的入射光源尺寸会通过几何展宽直接转化为能量展宽, 从而限制最终能量分辨能力. 而 Johann 型、Johansson 型进一步优化出的色散重聚焦罗兰 (DRR) 几何, 能够显著降低光源尺寸对能量分辨的影响. 相较之下, Von Hamos 构型则无法避免, 源尺寸展宽会直接投影至色散方向, 导致其能量分辨能力对入射光斑尺寸更为敏感.

除能量分辨率外, 立体接收角与谱仪系统的紧凑性也构成了关键的设计约束. 增加晶体曲率半径虽能有效提高能量分辨率, 但是大曲率半径往往意味着装置需要占据更大的几何空间, 同时也会以牺牲光子收集效率为代价. 而晶体有效面积及其与样品之间的距离直接决定立体接收角大小, 因此采用高积分反射率的晶体或采用紧凑化设计成为补偿光子收集效率的重要手段. 此外, 上述各类几何设计均可通过引入多晶阵列来扩大有效接收面积, 从而显著提高立体接收角与信号强度. 但多晶阵列的

表 5 中能 XES 谱仪不同几何构型的性能对比
Table 5. Performance comparison of different tender XES spectrometer geometries.

| 几何构型 | 常用晶体 | 能量分辨率 ΔE | 立体接收角 | 能区覆盖能力 | 优势与局限 |
|------------|-----------|------------------------------|-------|------------------|-------------------------------|
| Johann型 | 完美单晶 | 较高(<1 eV), 受几何误差影响 | 中等 | 需更换晶体 | 技术成熟, 可实现高分辨; 需点对点扫描, 效率有限 |
| Johansson型 | 完美单晶 | 高(<1 eV) | 中等 | 需更换晶体 | 分辨性能优于Johann型; 加工工艺复杂 |
| Von Hamos型 | 完美单晶、HAPG | 中等-较高(亚eV至数eV), 受晶体与探测器限制 | 较大 | HAPG可一次 覆盖宽能区 | 收集效率高, 操作简便; 分辨对源尺寸与探测器敏感 |

应用意味着谱仪系统空间的增加, 机械结构复杂程度的提升以及对准操作难度的加大. 因多晶阵列需要同时满足精确的布拉格衍射条件, 其装调过程复杂且耗时, 对机械稳定性和重复性精度也提出了更高要求, 相应的工程代价也将随之增加.

此外, 原位实验的开展对 XES 谱仪提出了额外的空间约束要求. 较大曲率半径晶体可为电化学池、多相反应池或独立样品池提供充足空间. 而高度紧凑的小曲率半径设计则可能限制腔体布置与气体流路的设计. 总体而言, 中能 XES 谱仪的几何设计并不存在单一的最优方案, 而需根据具体科学问题在分辨能力、光子收集效率以及实验环境兼容性之间进行综合权衡. 因此近年来国内外相关装置的发展, 便是在上述物理约束与工程条件下形成的多样化技术路径.

4.4 中能 XES 谱仪研究进展

在中能 X 射线能量范围内, 精确解析 P, S 和 Cl 等中低 Z 元素的占据态电子结构, 以及 4d 过渡金属的低能激发等现象, 是能源催化、环境科学及量子材料研究中的关键科学问题. 这些科学问题的实现, 面临着多重技术瓶颈: 不同化合价态或者配位环境导致的元素化学位移通常极小, 难以精确捕捉; 该能段光子极易被空气吸收且荧光产率较低, 进一步增加了探测难度; 随着能源转化与催化研究的不断推进, 针对液态、气态及多相动态过程的实时表征, 逐渐成为中能 XES 发展的核心目标. 基于此, 研究者们围绕上述科学问题与技术瓶颈, 在谱仪光学构型设计、能量分辨率提升、原位环境兼容性优化以及探测效率改进等方面持续攻关, 不断推动着中能 XES 技术的发展, 下面本节将结合具体的装置实例, 系统阐述研究者如何针对不同的科学诉求, 在几何设计与原位环境兼容性方面的发展进程.

在研究能源材料 (如锂硫电池、磷酸盐) 或过渡金属电子激发态时, 元素化合价及配位环境的演变导致的能谱位移极其细微, 要捕捉这些微弱的电子结构演变, 以精确解析占据态的电子分布, 首先要解决的核心技术问题便是提升谱仪的能量分辨率. 因此, 如何在中能区实现超越核孔寿命展宽的本征分辨率, 成为中能 XES 谱仪研发的核心科学驱动力. 为了应对这一挑战, 研究者多采用 Johann 型、Johansson 型这种点对点扫描几何构

型, 并在此基础上引入 DRR 模式对几何结构进行优化. DRR 几何设计是将样品置于罗兰圆内, 晶体与探测器位于罗兰圆上, 这可使装置在毫米级入射光束下仍保持亚电子伏分辨, 同时结构较为紧凑. 其紧凑便携性便于快速集成到实验室与同步辐射光源上, 这为后续的多场景应用奠定了基础.

基于 DRR 几何的基础设计, 研究者通过不断优化晶体参数与装置结构, 逐步提升谱仪的分辨率与实用性, 例如, Kavčič 等^[77] 构建了一种基于 Johansson 型的真空弯曲晶体 X 射线发射谱仪, 该谱仪采用三种不同的分析晶体石英 (10 $\bar{1}0$), Si(111) 和 Si(220) (曲率半径 $R = 500$ mm、尺寸 70 mm \times 30 mm) 可覆盖 1600—6500 eV 的能量范围, 具有亚自然线宽的能量分辨本领, 最高分辨本领可达 $E/\Delta E = 7000$, 显著优于特征发射线寿命展宽. 整个装置封装于 160 cm \times 130 cm \times 40 cm 不锈钢真空室. 研究者在约瑟夫·斯特凡研究所 (JSI) 的 Tandetron 质子加速器以及 ESRF 的 ID26 同步辐射光束线上分别对固体与气体样品进行了测试, 验证了该谱仪在高分辨与高效率方面的性能. 利用这种 DRR 几何可进行静态气相与固体样品的测量, 并兼容宽束 X 射线源. 通过使用电荷耦合器件探测器 (CCD) 进行多通道能量采集, 如图 5(a) 所示, 可一次性获取多个能量通道的信号. 然而, 该几何也存在一个缺点: 仅有小部分聚焦晶体参与到达特定探测器通道 X 射线光子的反射, 这可能导致低能量端的探测效率相对较低. Holden 等^[78] 进一步优化这种装置的紧凑性. 他们采用小曲率半径的 Johann 型 Si(111) 晶体 ($R = 100$ mm、尺寸 20 mm \times 8 mm), 仅将样品和分析晶体封装于 30 cm \times 30 cm \times 7 cm 铝制腔室, 通过 8 μ m 厚 Kapton 薄膜窗口聚焦到腔室外的背照式 CMOS 相机上, 如图 5(b) 所示. 该装置在 2000—2500 eV 能量范围 (S, P 的 K 边) 实现了亚电子伏分辨. 研究者分别在实验室环境和 ALS 同步辐射环境中对 S 和 P 进行了 XES 测试, 结果表明该谱仪具有良好的能量分辨率与计数率, 并成功应用于生物炭样品中低至 150 ppm S 的化学态分析, 有效突破了低浓度轻元素探测的技术瓶颈, 进一步拓展了 DRR 几何谱仪的应用.

在保证谱仪光学性能的前提下, 提升谱仪对多相、复杂样品的原位实验兼容性, 成为中能 XES 谱仪发展面临的一大技术挑战. 因此为将研究拓展

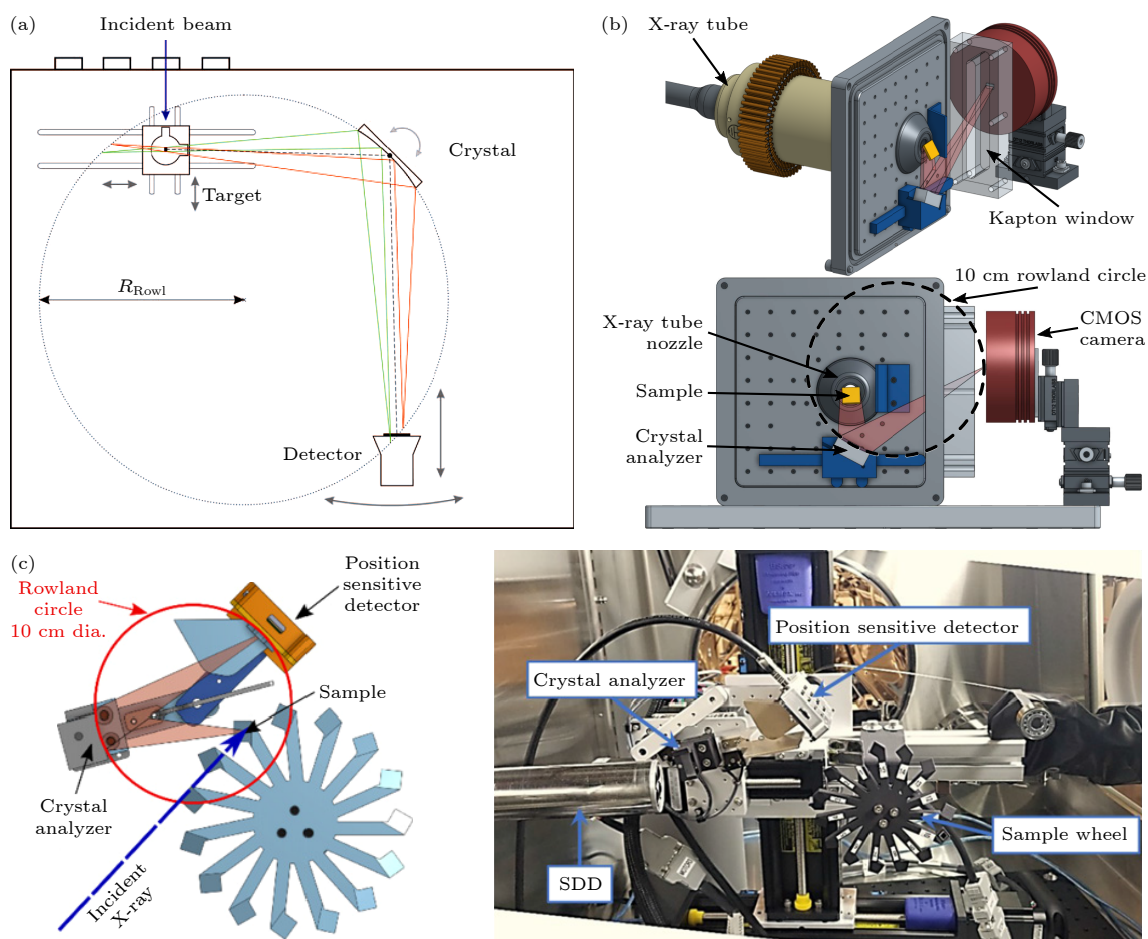


图 5 (a) 光谱仪中使用的几何设置示意图 (物体未按比例显示)^[77]; (b) 光谱仪 CAD 示意图和 DRR 设计图^[78]; (c) XES 光谱仪主要部件 (左) 布局和 (右) 手套箱内部^[79]; 出自文献 [77–79], 已获得授权

Fig. 5. (a) Schematic view of the geometrical setup used in the spectrometer (objects not to scale)^[77]; (b) CAD schematic of the spectrometer and the DRR design^[78]; (c) layout of the main components of the XES spectrometer (left) and the interior of the glovebox (right)^[79]. Reproduced with permission from Ref. [77–79].

到原位实验, Shakouri 等^[79], Nowak 等^[80] 分别通过手套箱、独立样品室等结构为液体、气体及多相样品的原位研究提供适宜的测试环境. Shakouri 等^[79] 用 DRR 几何和小曲率半径 Johann 型 Si(111) 或 Si(220) 分析晶体 ($R = 100 \text{ mm}$ 、尺寸 $20 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$), 覆盖能量范围更宽 (2000–10000 eV), 并实现了约 1 eV 的能量分辨率. 他们将这种紧凑的光谱仪组件安装在专门设计的可充满氦气的手套箱中, 既解决了中能 X 射线在空气中的衰减问题, 又为锂离子电池等液体样品提供了惰性保护氛围. 手套箱内部还预留了充足空间, 可直接搭载原位电池测试装置与硅漂移探测器 (SDD), 从而实现同一样品的 XES 与 XAS 同步测量, 无需转移样品即可获得所测元素未占据态与占据态方面的互补电子结构信息. 该装置成功集成到加拿大光源 (CLS) 的 SXRMB 束线上, 并测试了多种硫化物的 S K β

光谱以及锂离子电池充放电过程中磷负极材料的相变. 通过选择合适的激发能量, 有效避免了电解液中 PF $_6^-$ 对采集信号的干扰, 验证了谱仪的性能及其在原位实验的应用潜力. 此外, 对于常规样品, 装置可通过可容纳 15 个样品的旋转样品轮装载, 如图 5(c) 所示, 换样时无需破坏氦气环境, 仅需通过手套操控样品轮即可完成切换, 使得换样操作更加便捷、省时.

Nowak 等^[80] 则基于 SSRL 的 6-2a 束线, 设计了一种具有独立样品室的 DRR 构型 X 射线光谱仪, 大幅度提升了装置在复杂原位实验场景中的适配能力. 该谱仪使用的圆柱弯曲 Johannson 型晶体 ($R = 500 \text{ mm}$, 尺寸 $70 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$) 和背照式 CCD 相机. 晶体同样配有三种可替换的石英 (10 $\bar{1}0$), Si(111), Si(220), 可覆盖 1600–5000 eV 的能量范围, 并且可以实现亚自然线宽的能量分辨

率(在 2400 eV 处约为 0.32 eV). 如图 6 所示, 谱仪主体封装于 122 cm×96.5 cm×48.2 cm 的铝制真空室(真空度达 10^{-6} mbar(1 mbar = 100 Pa)), 其样品室与主真空室通过 13 mm×30 mm 的开口并利用 8 μm 厚的聚酰亚胺膜(镀有 0.1 μm 的铝以屏蔽可见光与紫外光)进行隔离. 样品室内配备电动 XYZ 台与磁力定位样品架, 样品架采用磁吸式安装. 这种设计使得样品室可灵活通入氦气以减少 X 射线衰减, 同时兼容液体流动池、原位电化学池、气体反应池等多种原位组件, 甚至可容纳放射性样品(如 UF_4). 在原位催化研究中, 该装置将 2 mm 直径的固定窗气体反应池(配备 25 μm Kapton 窗口)装入样品室, 通入特定比例的反应气体并加热至 300 $^{\circ}\text{C}$, 成功监测到 2 nm Pd/ Al_2O_3 催化剂的 L_3 边 XES 信号变化, 发现 Pd 的电子态随还原过程从 Pd^{2+} 逐步转变为 Pd^0 , 且 L_3 价带峰的强度与催化活性呈明显正相关. 在液相研究中, 装置还通过液体微流控池实现了稀释过渡金属化合物的原位催化信号采集, 有效避免了辐射损伤导致的样品降解.

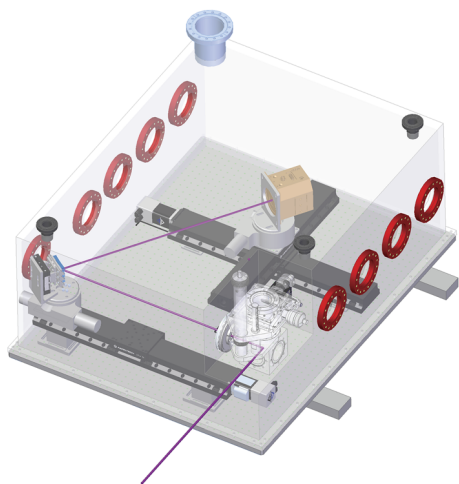


图 6 中能 X 射线光谱仪的 3D 技术模型示意图, 入射和发射的 X 射线路径用紫色线表示. 出自文献 [80], 已获得授权
Fig. 6. Schematic diagram of 3D technical model of medium energy X-ray spectrometer. The incident and emitted x-ray beam paths are represented by the purple line. Reproduced with permission from Ref. [80].

除了 DRR 几何谱仪的持续优化外, 多晶阵列技术的发展, 为探测稀释体系中微量元素的高灵敏探测提供了技术支撑, 同时其原位适配能力同样也得到了研究者的广泛关注. 相较于单一晶体的谱仪, 多晶阵列可以大幅度提升谱仪的立体接收角, 进而提升低浓度样品的信号收集效率, 这一优势对

于低浓度样品的动态原位研究具有重要的意义. 基于此, Rovezzi 等 [81] 在 ESRF ID26 束线开发一种多晶体阵列谱仪. 该设计虽以提升低浓度样品信号收集效率为首要目标, 还兼顾了原位实验的适配能力. 该装置采用由 11 个圆柱弯曲 Johansson 型晶体 ($\text{Si}(111)$, $\text{Si}(110)$ 与 $\beta\text{-SiO}_2(100)$) 构成的阵列, 如图 7(a) 和图 7(b) 所示. 所用的探测器是根据该谱仪自身许多特殊需求设计制造的有效面积为 50 mm×40 mm 的多线气体比例计数器. 样品、衍射晶体和探测器位于半径为 R ($R < 1000$ mm) 的罗兰圆上, 衍射晶体可沿 Y 轴 480 至 1020 mm 的扫描轨迹上移动, 并可根据所需布拉格角度进行旋转, 探测器亦随之移动, 其中源与晶体、晶体与探测器之间的距离相等, 满足对称布拉格反射条件. 这种多晶阵列可实现高达 87 mrad ($R = 250$ mm) 的立体接收角. 谱仪整体置于直径 174 cm、高 167 cm 的圆柱真空容器内, 并为原位高压、高温实验预留了充足空间. 研究者利用容器内集成的小型金刚石砧室 (DAC) 或高温加热台, 对 Sn 基材料进行了高温原位研究, 采集了 Sn L_3 与 L_1 线的 HERFD-XANES 谱, 清晰观察到 Sn 从金属态向氧化态 (SnO_2) 转变过程中 L_3 边峰位的连续偏移, 多晶体阵列的高收集效率还使稀释 Sn 样品(浓度低于 5×10^{-4}) 的采集时间缩短至 30 min 以内, 为低浓度样品的原位动态研究提供了可能. 然而, 该装置的换样难度相对较高: 真空容器需通过法兰密封, 换样时需破坏真空并打开容器, 且多晶体需重新通过激光定位对准, 单次换样与对准耗时约 2—3 h, 因此, 该谱仪更适合对原位时长要求高(如连续数小时的高温过程监测)但换样频率低的实验场景.

随着能源催化等领域对动态反应动力学研究需求的不断提升, 复杂工况下反应动力学的实时捕捉将是中能 XES 面临的另一大科学挑战, 相较于传统的 Johann 型、Johansson 型这种扫描模式的谱仪, 其扫描过程耗时较长, 无法满足某些动态原位过程对快速监测需求. 针对这一问题, Von Hamos 几何凭借其无需扫描即可一次性获取全谱的独特优势, 成为动态原位实验过程的优选技术方案. 例如, Kuzmenko 等 [63] 设计了一种专门用于常温高压下非均相催化剂原位研究的 Von Hamos 构型发射谱仪, 充分发挥了该几何的动态表征优势. 该装置采用 $R = 150$ mm 的 $\text{Si}(111)$ 完美晶体 (100 μm 厚, 黏附于铝基板), 整体封装于不锈钢真空腔内, 如

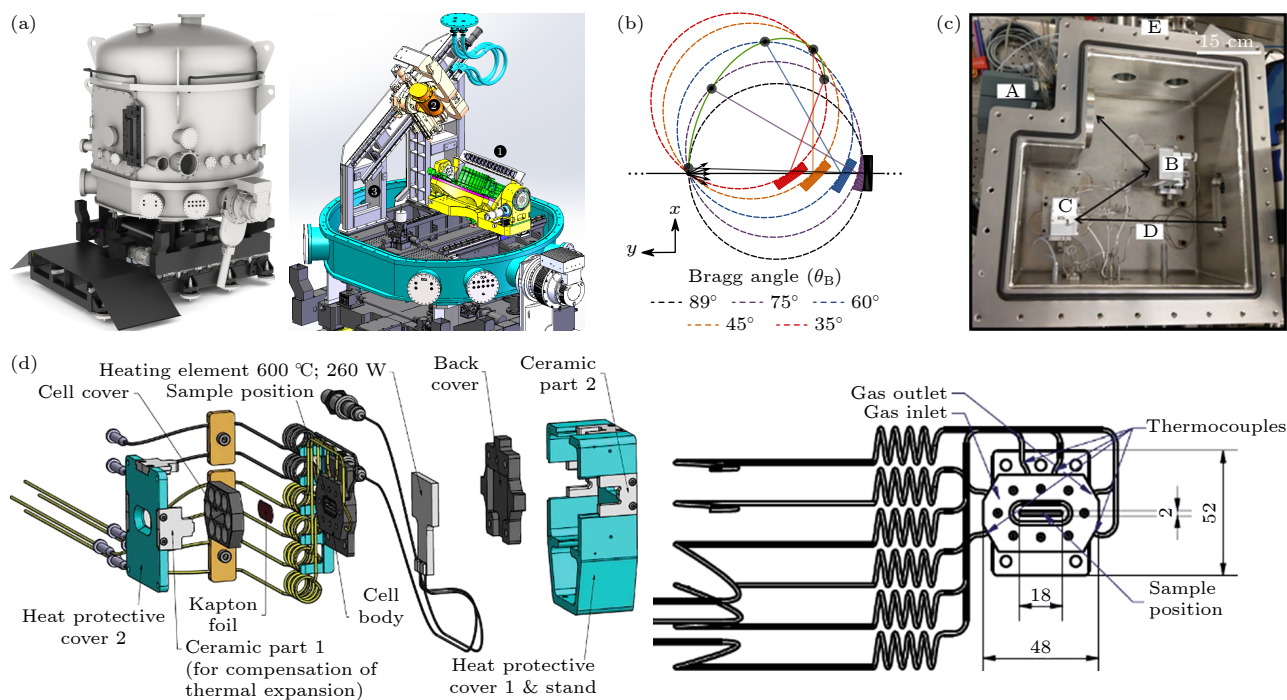


图 7 (a) 光谱仪的机械布局及其内部视图, ① 分析晶体, ② 探测器, ③ 样品环境^[81]; (b) 仪器设计采用的罗兰几何结构^[81]; (c) X射线发射光谱仪装置图. A: CCD 探测器, B: 曲率半径为 15 cm Si (111) 晶体, C: 原位池, D: X射线路径, E: 真空泵^[63]; (d) 原位池设计, 所有组件 (顶部) 和池体, 尺寸为 mm (底部)^[63]. 出自文献^[81,63], 已获得授权

Fig. 7. (a) Mechanical layout and internal view of the spectrometer: ① analyzer table, ② detector, ③ sample environment^[81]; (b) Rowland circle geometry employed for the instrument design^[81]; (c) X-ray emission spectrometer. A: CCD detector, B: Si (111) 15 cm bending radius crystal, C: in situ cell, D: X-ray path, E: Turbo pump; (d) in situ cell design: all components (top) and cell body with dimensions in mm (bottom)^[63]. Reproduced with permission from Ref. ^[81,63].

图 7(c) 所示. 采用 Andor DO440 CCD 探测器, 在探测器前配备镀有 $0.04 \mu\text{m}$ 铝层的 $6 \mu\text{m}$ 厚麦拉 (Mylar) 窗口以屏蔽可见光, 通过真空法兰与真空腔外部连接, 不置于腔体内. 装置主要针对 S 的原位形态测试, 在 S 的 K 边可实现约 0.59 eV 的能量分辨率. 其样品池采用不锈钢材质, 如图 7(d) 所示, 配备 $7 \mu\text{m}$ 厚的 Kapton 窗口 (可耐受常压与 $360 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温)、镍铬加热元件 (控温精度 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)、4 个热电偶 (分别监测样品与池壁温度), 以及 1/16 英寸的气体管路 (可通入 H_2 , CO 和 H_2S 等活性气体). 池内还设计了陶瓷轴承以抵消加热时的热膨胀, 确保样品在原位过程中不发生偏移. 研究者将装置集成到 SLS 的 SuperXAS 光束线上, 成功研究了 SiO_2 负载的 Ru 纳米颗粒催化剂在 CO 甲烷化中的 H_2S 中毒机制, 通过采集分析 S $\text{K}\alpha$ XES 谱, 发现吸附 S 物种从初始中毒阶段的 S^1 逐步转变为深度中毒时的 S^2 , 且能稳定检测低至质量百分含量为 0.2% 的 S 浓度, $\text{K}\alpha$ 线的采集时间仅需 300—1320 s, 为催化中毒机制的动态研究提供了直接证据.

在优化谱仪探测效率与结构兼容性的过程中, 晶体材料的选择也是一个关键, 相较于传统完美晶体的低反射率、弯曲易变形等问题, 可大面积制备并弯曲成任意几何形状的 HAPG 晶体可以进一步提高谱仪的收集效率. 因此被广泛应用于中能 XES 谱仪的设计中, 推动谱仪向高效、紧凑方向发展. 例如, Anklam 等^[22] 首次报道了一种基于 HAPG 的新型全圆柱 Von Hamos 几何发射谱仪. 该谱仪以低功率 X 射线管为激发源, 通过一个聚焦多毛细管将光斑聚焦到 $35 \mu\text{m}$, 搭配曲率半径 150 mm 的全圆柱 HAPG 晶体 (薄膜厚度 $30 \mu\text{m}$ 、长度 30 mm) 与 CCD 探测器. 样品源与探测器位于 HAPG 圆柱轴上, 探测器垂直于圆柱轴, 在这种光学方案中, 相同能量的光子将被映射在像平面的同一圆上, 因此 CCD 探测器将接收到不同半径大小的二维圆环图像, 如图 8(a) 所示. 该谱仪可以覆盖 2500 到 15000 eV 的能量范围. 为了减少空气对辐射荧光的吸收, 整个装置置于真空中. 通过 CCD 相机上布拉格反射圆环的均匀强度分布可验证系统对准情况, 装置具备稳定且绝对的能量校准功

能. 经测试, 在 8000 eV 处分辨本领可达 $E/\Delta E = 2000$, 并已成功用于多种氧化钛的非原位化学形态分析. 该谱仪对样品的典型采集时间为 10 min 到几小时 (厚度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的薄样品) 不等. Malzer 等^[23] 在其基础上进一步提高谱仪的能量分辨, 如图 8(b) 所示, 采用 250 W Ga-jet X 射线源与曲率半径为 300 mm 的 HAPG 晶体 (薄膜厚度 $20\ \mu\text{m}$, 长度 30 mm), 将分辨提升至 $E/\Delta E = 4000$, 能量范围拓展至 2300—10000 eV (覆盖 S 的 K 边), 可对催化领域稀释样品进行高通量非原位 XES 分析. 样品的采集时间取决于所测元素的浓度, 总采集时间一般为 5—10 h 不等.

考虑到尚未有一种结构紧凑、易于校准、兼具高分辨率、高探测效率并能覆盖宽能量范围的 XES 装置. Holfelder 等^[24] 针对性设计了一种基于 HAPG 新型双全圆柱 Von Hamos 型 X 射线发射谱仪, 如图 9 所示. 该装置主要由两个独立且串联的 HAPG 全圆柱环 ($R = 50\ \text{mm}$ 、薄膜厚度 $40\ \mu\text{m}$ 、

长度 20 mm) 和位置敏感 CCD 探测器组成, 可覆盖 2400—18000 eV 的能量范围, 在一阶衍射下可实现 $E/\Delta E = 1000$ —2700 的能量本领. 光谱仪整体封装于总长度 1450 mm 的超高真空 (UHV) 腔体内, 真空兼容性可达 $1.0 \times 10^{-8}\ \text{mbar}$ ($1\ \text{mbar} = 100\ \text{Pa}$). 双圆柱晶体的使用延长了光束路径, 从而进一步提高了能量分辨本领, 弥补了因曲率半径减小而导致的能量分辨率损失. 同时, 采用小曲率半径的 HAPG 晶体使装置更为紧凑且便于运输, 既适用于实验室环境, 也可集成于同步辐射光源, 提升了装置的场景适配性. 该谱仪使用单个衍射晶体可以用于区分不同的化学物质, 而通过两个串联可以进行价态核光谱的分析. 此外, 与具备高光谱分辨率的吸收谱装置 (如德国联邦物理技术研究院 (PTB) 的四晶单色仪) 结合使用, 还可实现对 3d 过渡金属 K 边进行 RIXS 实验. 通过对电池电极材料中 Mn 的 RIXS 测量, 展现了该装置在电池材料体系研究中的潜力.

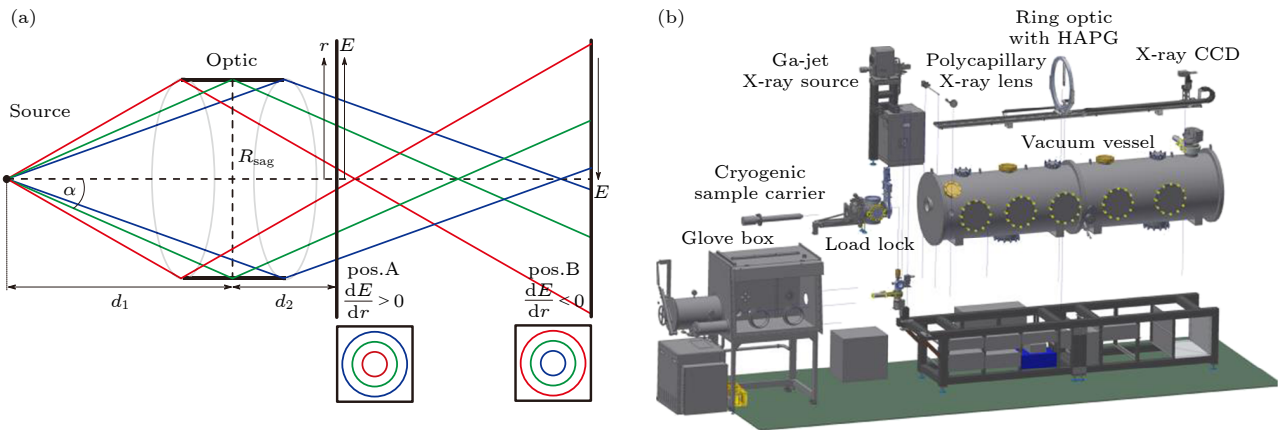


图 8 (a) 新型的全圆柱 Von Hamos 几何示意图^[22]; (b) XES 光谱仪示意图^[23]. 出自文献 [22,23], 已获得授权

Fig. 8. (a) the novel full-cylinder Von Hamos geometry^[22]; (b) XES spectrometer schematic^[23]. Reproduced with permission from Ref. [22,23].

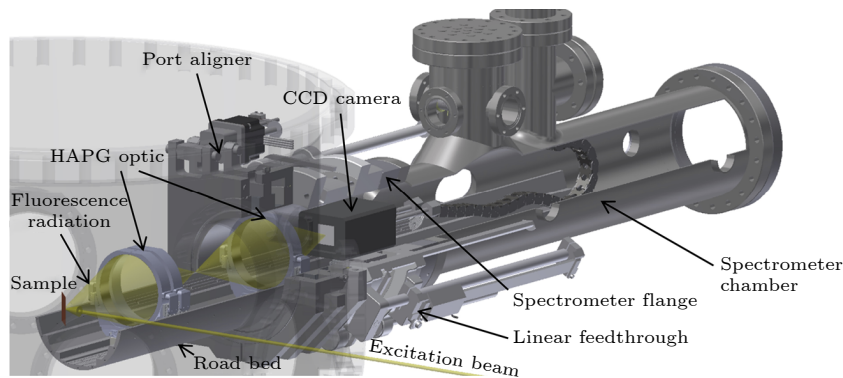


图 9 光谱仪及其 UHV 外壳的 CAD 模型. 出自文献 [24], 已获得授权

Fig. 9. CAD model of the spectrometer with UHV enclosure. Reproduced with permission from Ref. [24].

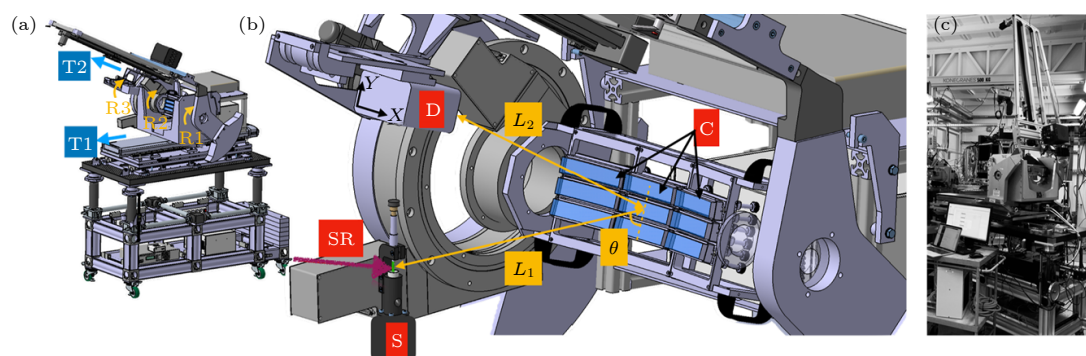


图 10 (a) 光谱仪的三维视图突出显示了其主要机械部件, 主要是三个旋转级 R1, R2, R3(黄色弯箭头) 以及两个平移级 T1 和 T2(蓝色箭头); (b) 特写显示了 9 个晶体 (C)、探测器 (D) 和液体微射流 (S), 它们都被放置在实现聚焦条件 $L_1 = L_2 = R/\sin(\theta)$ 所需的距离上. SR 是进入的光子束; (c) 光谱仪照片. 出自文献 [83], 已获得授权

Fig. 10. (a) A 3D view of the spectrometer highlights its main mechanical components, mainly the three rotation stages R1, R2, and R3 (yellow curved arrows) and the two translation stages T1 and T2 (blue arrows); (b) a close-up view shows the nine crystals (C), the detector (D), and the liquid microjet (S), all positioned at the distances required for achieving the focalizing condition $L_1 = L_2 = R/\sin(\theta)$. SR is the incoming photon beam; (c) A photo of the spectrometer. Reproduced with permission from Ref. [83].

除了上述研究外, Ismail 等 [82,83] 团队通过持续迭代, 也不断推动着 Von Hamos 几何装置向多相样品兼容、高效便捷方向发展. 他们首先在 SOLEIL 同步辐射 GALAXIES 束线搭建了一台单晶体 Von Hamos 谱仪, 采用 500 mm 曲率半径的圆柱段 HAPG 晶体 (40 μm 厚, 沿色散方向尺寸 25 mm、非色散方向 110 mm) 与自制微通道板探测器, 整体封装于高真空腔 ($<1 \times 10^{-6}$ mbar). 该谱仪在一阶反射下可覆盖 2000 到 5000 eV 的能量范围, 通过记录 GALAXIES 束线的弹性散射峰以及测量钾的 $K\alpha$ 发射, 验证了谱仪的亚电子伏级能量分辨能力, 适用于磷到砷的元素的 K 边缘和从锆到铂的元素的 L 边缘的低截面现象的研究. 进一步地, 该团队推出多晶体版本 MOSARIX. 装置将 9 个 HAPG 晶体以 3×3 阵列排列, 如图 10 所示, 实现了高达 90 msr (2.5 msr/eV) 的宽收集角, 整体效率较单晶体版本提高将近一个数量级, 能量分辨本领优于 4000. 更创新地采用氦气球环境替代传统真空腔: 气球由热塑性聚氨酯 (TPU) 制成, 内部填充氦气以减少 X 射线衰减, 配备手套箱式操作口与实时氦浓度监测器, 结合灵活的组件搭配可以实现对气、液、固不同相态样品的原位测量. 并通过对固态 S 以及 FeCl_3 水溶液测试, 成功获取了相关 RIXS 二维图谱, 验证了其在研究低截面现象和原位快速测量中的能力. 然而, 这种多晶体阵列的布局在采集重叠光谱时, 需对每个晶体进行单独对准, 该过程十分复杂且耗时, 通常需要长达数小时才能完成.

随着中能 XES 技术的不断成熟, 其应用场景逐步的拓展, 为弥补软、硬 X 射线能区之间的超高分辨 RIXS 谱学的研究空白, 突破传统中能 XES 分辨率瓶颈, 进而深入探索 4d 过渡金属 (如 Ru, Mo, Rh) 等在强关联体系的复杂动力学行为, 成为中能 XES 谱学的前沿方向. 这种对极端能量分辨率的迫切需求, 持续推动着中能 XES 谱仪向超高精度与超高灵敏度方向不断跨越. 如 Gretarsson 等 [84] 在德国电子同步加速器研究所 (DESY) 实验室正负电子串联环形加速器 III (PETRA III) 同步加速器的 P01 光束线上, 首次成功搭建了一台专用于中能区高分辨 RIXS 谱仪—IRIXS. 该束线的谱仪与常规中能 XES 谱仪不同, 不仅聚焦于分析谱仪本身的设计, 更强调入射光的高能量分辨优化, 如图 11(a). 在 Si(111) 双晶单色器 (DCM) 下游, 采用四反射 Si(111) 高分辨单色器 (4B-HRM, 构型为 (+-+)) 进一步压缩带宽, 将入射光带宽降至 0.06 eV. 经 Kirkpatrick-Baez (KB) 聚焦镜聚焦后在样品处形成了 40 $\mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ 的光斑. 分析晶体则采用曲率半径为 1000 mm 的球面石英 ($\text{SiO}_2(102)$) 晶体分析仪 (晶体单元尺寸 1.5 mm \times 1.5 mm, 单元间隙 0.2 mm), 如图 11(b) 所示. 搭配 Andor iKon L CCD 相机 (2048 pixel \times 2048 pixel, 13.5 $\mu\text{m} \times 13.5 \mu\text{m}$ /pixel), 在 Ru L_3 边 (2840 eV) 实现了 0.1 eV 的总能量分辨率. 随后, 为突破初代束线的分辨率瓶颈, Bertinshaw 等 [85] 对该 RIXS 系统进行了迭代优化. 利用色散补偿型嵌套四反射高分辨单色器 (嵌套 4B-HRM, 构型为 (++-))

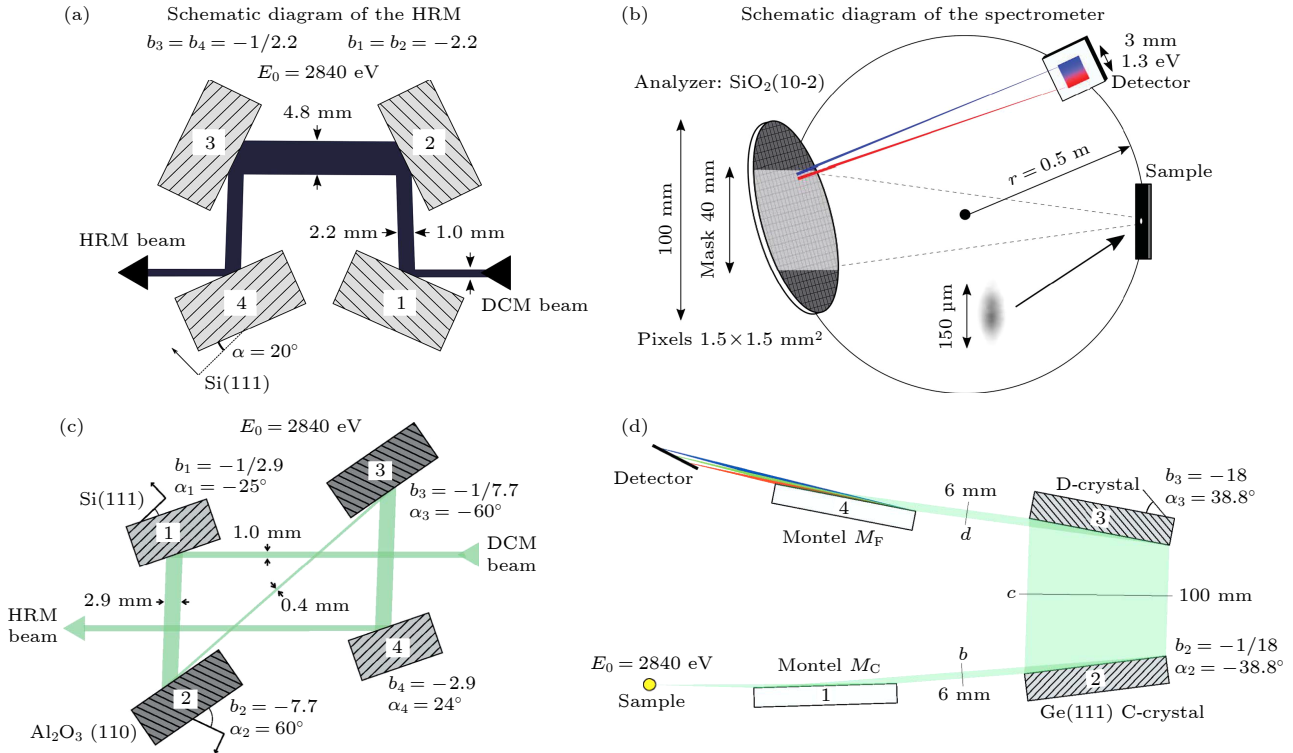


图 11 (a) HRM 示意图: 它由四个不对称切割的 Si(111) 晶体组成, 角度 $\alpha = 20^\circ$. 反射 1 和 2 准直光束, 而 3 和 4 选择能量^[84]; (b) 光谱仪示意图^[84], 显示样品、分析器和检测器的位置; (c) 嵌套 4 B-HRM 示意图^[85]; (d) 光谱仪示意图. 从样品中散射的光子被 Montel 镜 (M_C) 收集并准直, 然后被两个不对称角度为 $\alpha_2 = -38.8^\circ$ 和 $\alpha_3 = \alpha_2$ 的 Ge(111) 晶体进一步准直 c 和分散 d ^[85]. 然后使用聚焦 Montel 镜 (M_F) 将光束的获取能量色散映射到位置敏感探测器上. 出自文献 [84,85], 已获得授权

Fig. 11. (a) Schematic diagram of the HRM: it consists of four Si(111) crystals cut asymmetrically with an angle $= 20^\circ$. Reflections 1 and 2 collimate the beam while 3 and 4 select the energy^[84]; (b) schematic of the spectrometer showing the position of the sample, analyzer and detector^[84]; (c) Schematic diagram of the nested 4B-HRM^[85]; (d) schematic diagram of the spectrograph. For simplicity the horizontal components of the Montel mirrors are omitted. Photons scattered from a sample are collected and collimated by a Montel mirror (M_C) before being further collimated c and dispersed d by two Ge(111) crystals with asymmetry angles $\alpha_2 = -38.8^\circ$ ($b_2 = 1/18$) and $\alpha_3 = \alpha_2$ ($b_3 = 18$). The acquired energy dispersion of the beam is then mapped onto a position-sensitive detector using a focusing Montel mirror (M_F)^[85]. Reproduced with permission from Ref. [84,85].

替代初代的串联 4B-HRM (图 11(c)). 该新型 HRM 结合 Si(111) 与 $Al_2O_3(110)$ 晶体既解决了初代 HRM 因色散未补偿导致的光束发散增大问题, 又将入射光带宽进一步降至 0.03 eV. 在分析端, 系统地摒弃了传统罗兰型光谱仪设计, 转而采用新型几何技术, 即通过两组横向梯度抛物面 Montel 镜结合两块不对称切割的 Ge(111) 晶体将散射光子能量色散映射到定制的 ALEX CCD 探测器 (2048 pixel \times 2064 pixel, $15 \mu m^2$ /pixel) 上. 这一优化后的系统在 Ru L_3 边实现了优于 0.035 eV(FWHM) 的超高能量分辨率, 该迭代设计验证了中能区超高分辨 RIXS 新方法的可行性, 是 RIXS 技术从中能区向“超分辨”跨越的里程碑, 为研究 Ru 基化合物等 4d 材料表现出的磁振子、电荷序等复杂动力学行为提供了有力的工具.

5 总结与展望

本文首先回顾了 XES 的基本原理, 即通过激发-退激发过程获取物质的电子占据态信息. 根据激发能量的不同, XES 可分为 NXES 和 RXES (RIXS). 文章介绍了近年来基于实验室光源 XES 装置的发展与应用, 受限于光源的固有性质, 实验室装置只能用于 NXES 研究. 随着实验室光源性能与 XES 谱仪技术的持续优化, 这类装置在自旋态、氧化态、质子化态和配位环境分析等核心 NXES 测量中, 已达到与同步辐射相当的化学分析精度, 从而推动了大量常规样品 NXES 测量从同步辐射光源向实验室光源的转移, 简化 NXES 谱的获取流程. 随后, 本文阐述了同步辐射光源作为 RIXS, HERFD-XAS 等技术的重要研究平台, 可

用于精确表征元素电子结构信息、电荷转移及低能激发等现象,特别是超高能量分辨的实现为凝聚态物理领域的前沿探索提供了不可或缺的技术支撑. 文章重点围绕中能 XES 谱仪的发展展开论述. 由于晶体技术的限制及相关光束线资源的稀缺,该能区的发展进程相较缓慢. 然而,该能区涵盖了 P, S 以及 4d 过渡金属等关键元素,对这些元素的 XES 分析对于推动生命科学、催化、能源等领域的研究具有重要意义. 因此,详细介绍了近二十年来基于中能 XES 谱仪的发展状况,尤其聚焦其在化学、生物材料领域的应用场景. 从谱仪设计角度来看,不同研究领域对中能 XES 谱仪性能的需求存在差异. 不同装置在立体接收角、能量覆盖范围、能量分辨率以及样品环境兼容性等方面各有侧重. 与侧重超高分辨的磁学研究不同,催化、能源等领域的研究对中能 XES 谱仪的核心需求主要集中于高收集效率与动态原位测试能力. 当前中能区 XES 谱仪通常采用完美晶体或者镶嵌晶体作为分光元件,结合 Johann 型、Johansson 型或 Von Hamos 型几何结构设计,以适应不同科学问题的测试需求. 为持续优化谱仪的性能,研究者们提出了多种技术路线. 例如,通过减小 Johann 型、Johansson 型晶体的曲率半径或采用 Von Hamos 几何的 HAPG 镶嵌晶体来增加谱仪的收集效率,但这往往以牺牲能量分辨为代价;利用多晶阵列增加立体接收角或通过多个可替换晶体增加能量覆盖范围,则增加了操作的复杂性. 此外,由于中能 X 射线能量相对较低,在空气中易被吸收,相关实验须在真空或氦气环境下进行操作. 目前多数谱仪的设计都是工作在真空腔内,这不仅增加样品更换难度,也限制了样品环境设计. 为了拓展应用场景,例如多相测试,原位测试,一些研究者则采用了基于氦气环境的手套箱系统或在真空腔内设计独立的样品池.

从目前技术发展阶段来看,基于 Johann, Johansson 及 Von Hamos 等经典色散几何的中能 XES 谱仪在光学设计与分辨能力方面已逐步趋于成熟,常规装置的能量分辨率通常稳定在亚电子伏水平,基本接近由分析晶体本身与布拉格几何条件所决定的物理极限. 因此对于传统几何构型中能 XES 谱仪装置而言,未来的发展重点不再是单纯追求分辨率的提升,而更多的是应该围绕光子利用率、时间响应能力、辐射剂量控制、复杂环境适配

能力及应用拓展等关键指标的综合优化.

在常规色散几何条件下,中能区涉及的中低 Z 元素荧光产额较低且高分辨测量需要通过分析晶体进行二次分光,从而导致光子利用率显著下降. 这一固有特性使实验在信噪比、检测限与时间分辨之间形成明显制约. 在此背景下,提高衍射收集效率成为一大核心挑战,目前可行性路径包括构建多晶阵列、采用全圆柱 Von Hamos 型的 HAPG 晶体或者条状完美单晶拼接形成的近似全圆柱晶体等. 然而,上述方案往往伴随机械系统复杂度提升、能量分辨能力适度下降或空间布局受限等问题,尤其在中能区,大布拉格角工作条件要求晶体在有限空间内保持足够立体接收角,同时还需兼顾复杂原位样品池的布置,使谱仪机械设计面临显著的空间约束. 因此,未来谱仪发展应更加注重面向具体科学问题的差异化构型优化:对于较高分辨的静态价态分析,优先保证晶体品质与能量分辨本领;对于稀释样品体系或具有一定时间分辨需求的实验,则可在可接受范围内适度牺牲能量分辨率以换取更高光子收集效率;而在电化学液体体系、生物金属蛋白或多相催化研究中,则需在效率与分辨之间取得平衡的同时,重点提升谱仪对复杂样品环境的稳定性与兼容性. 谱仪设计的目标不应是单一性能指标的极大化,而是在多重物理约束条件下实现整体性能最优解.

在提升光子收集效率的同时,辐射损伤问题不可避免地成为限制中能 XES 原位应用的重要因素,尤其在金属蛋白、电解液环境及电化学界面研究中更为突出,因为高通量 X 射线或者长时间照射可能诱发样品价态变化、配位结构重整等问题,使测量结果偏离真实的反应路径. 因此,在提升效率的同时可以关注并建立系统化的剂量控制测量:在实验技术层面,可通过低温冷却、流动样品池、样品平移扫描或者多点测试来分散累积剂量;在数据处理与分析层面,可建立实时光谱监测与损伤阈值判断,通过在线谱型对比判断是否出现非物理演化趋势. 进一步地,可引入机器学习辅助谱形识别算法,对连续采集数据进行快速降噪与异常检测,在检测到潜在损伤征兆时自动反馈至控制系统,实现样品位置自动调整或更换,构建采集、分析、反馈闭环的一体化智能实验平台,这可显著提升敏感样品原位测量的可靠性与重复性.

随着第四代光源以及自由电子激光技术的突

破,中能 XES 在超快时间分辨能力上将迎来新的机遇.特别是与 XFEL 连用,可迈向超快电子结构动力学. XFEL 具有飞秒量级超短脉冲与极高峰值亮度,在单脉冲内获得可观的统计信号,可实现先探测、后损伤的实验模式,即在发生辐射损伤之前的超短时间内完成单次实验采集,使其对高敏感样品或瞬态激发态的探测成为可能^[11].可通过利用 Von Hamos 几何色散结构、多晶阵列等设计,在单次曝光中同时记录完整的发射谱,这可以避免逐点扫描过程对入射脉冲能量归一化的复杂处理,降低光源的逐脉冲稳定性波动带来的影响.此外,XES 技术的深入发展高度依赖理论计算与实验数据的解读能力的提升. DFT 与线性响应时间相关密度泛函理论 (TDDFT)^[86-88] 因其计算成本适中、适用于大体系高效研究,已成为 X 射线光谱模拟中应用最广泛的方法之一,可有效解释与预测复杂光谱特征.但 DFT/TDDFT 并非万能,仍存在诸多未解问题,有待新的理论突破进一步补充完善.与此同时,人工智能技术的兴起为该领域提供了新路径,例如,基于深度神经网络的正向映射(从结构到光谱)^[89],以及基于无监督机器学习的光谱反演^[90]等方法均已展现应用潜力.尽管目前许多计算方法在成本与资源效率上已具备优势,但从实际操作的角度来看,对广大终端用户,尤其是刚接触该技术的新手,或随技术普及重新涉足的研究者,仍存在较高的使用门槛.未来的发展方向不仅在于算法精度提升,更在于构建对终端用户友好的集成化分析平台,降低技术门槛,使计算模拟与实验测量形成真正高效的协同体系.

目前,国外同步辐射装置已普遍具备基础中能 XES 测量能力,而国内中能束线资源相较有限,且缺乏成熟的中能 XES 专用装置,现阶段仍需完成稳定可靠的谱仪建设与技术积累,建立标准化实验流程与数据分析体系.在此基础上,发展重心应逐步转向应用问题本身,重点面向能源转化、电化学储能、催化反应及生物金属体系等关键科学挑战.因此,未来我们将依托第四代同步辐射光源的中能束线,利用小焦斑和 Von Hamos 几何的 HAPG 晶体,构建可兼容液体原位 XES 的谱仪.通过优化光学色散元件与能量校准流程,提升静/动态样品分析的效率与重复性,建立一套高效精准、兼具非原位与原位功能的通用中能 XES 技术体系.同时,建立标准化实验流程,涵盖样品预处理、能量校

准、数据采集与分析方法,以降低操作门槛;为在材料、能源、环境等领域的广大用户提供从静态表征到动态追踪的全链条工具,助力在电池充放电电机制、催化反应路径、多相界面动态等领域取得原创性突破.

参考文献

- [1] Bergmann U, Glatzel P 2009 *Photosynth. Res.* **102** 255
- [2] Holden W M, Jahrman E P, Govind N, Seidler G T 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 5415
- [3] Pollock C J, DeBeer S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5594
- [4] Safonov V A, Vykhodtseva L N, Polukarov Y M, Safonova O V, Smolentsev G, Sikora M, Eeckhout S G, Glatzel P 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 23192
- [5] Zaharieva I, Chernev P, Berggren G, Anderlund M, Styring S, Dau H, Haumann M 2016 *Biochemistry* **55** 4197
- [6] Gambelin S D, Urch D S 2001 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **113** 179
- [7] Glatzel P, Bergmann U 2005 *Coord. Chem. Rev.* **249** 65
- [8] Bergmann U, Glatzel P, deGroot F, Cramer S P 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 4926
- [9] Bergmann U, Horne C R, Collins T J, Workman J M, Cramer S P 1999 *Chem. Phys. Lett.* **302** 119
- [10] Föhlisch A, Nyberg M, Bennich P, Triguero L, Hasselström J, Karis O, Pettersson L G M, Nilsson A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1946
- [11] Bokhoven J A van, Lamberti C 2015 *X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications* (Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Inc) pp125-149
- [12] Glatzel P, Sikora M, Fernández-García M 2009 *Eur. Phys. J.-Spec. Top.* **169** 207
- [13] Seidler G T, Mortensen D R, Remesnik A J, Pacold J I, Ball N A, Barry N, Styczinski M, Hoidn O R 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 113906
- [14] Mortensen D R, Seidler G T, Ditter A S, Glatzel P 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **712** 012036
- [15] Limandri S, Robledo J, Tirao G 2018 *Spectrochim. Acta, Part B* **144** 29
- [16] Jahrman E P, Holden W M, Ditter A S, Mortensen D R, Seidler G T, Fister T T, Kozimor S A, Piper L F J, Rana J, Hyatt N C, Stennett M C 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 024106
- [17] Sato K, Nishimura A, Kaino M, Adachi S 2017 *X-Ray Spectrom.* **46** 330
- [18] Bartzsch S, Oelfke U 2017 *Phys. Med. Biol.* **62** 8600
- [19] Thoss A, Richardson M, Korn G, Faubel M, Stiel H, Vogt U, Elsaesser T 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 224
- [20] Joe Y I, O'Neil G C, Míajaja-Avila L, Fowler J W, Jimenez R, Silverman K L, Swetz D S, Ullom J N 2016 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 024003
- [21] Németh Z, Szlachetko J, Bajnóczi É G, Vankó G 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 103105
- [22] Anklamm L, Schlesiger C, Malzer W, Grötzsch D, Neitzel M, Kanngießer B 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 053110
- [23] Malzer W, Grötzsch D, Gnewkow R, Schlesiger C, Kowalewski F, Van Kuiken B, DeBeer S, Kanngießer B 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 113111
- [24] Holfelder I, Wansleben M, Kayser Y, Gnewkow R, Müller M, Weser J, Zech C, Beckhoff B 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92**

123105

- [25] Scordo A, Curceanu C, Miliucci M, Sirghi F, Zmeskal J 2019 *Condens. Matter* **4** 38
- [26] Błachucki W, Czaplă-Masztafiak J, Sá J, Szlachetko J 2019 *J. Anal. At. Spectrom.* **34** 1409
- [27] Legall H, Stiel H, Schnürer M, Pagels M, Kamngießer B, Müller M, Beckhoff B, Grigorieva I, Antonov A, Arkadiev V, Bjeoumikhov A 2009 *J. Appl. Crystallogr.* **42** 572
- [28] Xian D C 2016 *The Beijing Synchrotron Radiation Facility and Its Applications* (Nanning: Guangxi Science and Technology Press) pp15–20 (in Chinese) [洗鼎昌 2016 北京同步辐射装置及其应用 (南宁: 广西科学技术出版社) 第 15—20 页]
- [29] Mai Z H 2013 *Synchrotron Radiation Sources and Their Applications* (Beijing: Science Press) pp30–50 (in Chinese) [麦振洪 2013 同步辐射光源及其应用 (北京: 科学出版社) 第 30—50 页]
- [30] De Groot F M F, Haverkort M W, Elnaggar H, Juhin A, Zhou K J, Glatzel P 2024 *Nat. Rev. Methods Primers* **4** 45
- [31] Li J, Nag A, Pellicciari J, Robarts H, Walters A, Garcia-Fernandez M, Eisaki H, Song D, Ding H, Johnston S, Comin R, Zhou K J 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117** 16219
- [32] Ament L J P, Ghiringhelli G, Sala M M, Braicovich L, Van Den Brink J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 117003
- [33] Brookes N B, Betto D, Cao K, Lu Y, Kummer K, Giustino F 2020 *Phys. Rev. B* **102** 064412
- [34] Martinelli L, Wohlfeld K, Pellicciari J, et al. 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 066004
- [35] Schlappa J, Wohlfeld K, Zhou K J, Mourigal M, Haverkort M W, Strocov V N, Hozoi L, Monney C, Nishimoto S, Singh S, Revcolevschi A, Caux J S, Patthey L, Rønnow H M, Van Den Brink J, Schmitt T 2012 *Nature* **485** 82
- [36] Ghiringhelli G, Brookes N B, Annese E, Berger H, Dallera C, Griioni M, Perfetti L, Tagliaferri A, Braicovich L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 117406
- [37] Brookes N B, Yakhou-Harris F, Kummer K, Fondacaro A, Cezar J C, Betto D, Velez-Fort E, Amorese A, Ghiringhelli G, Braicovich L, Barrett R, Berruyer G, Cianciosi F, Eybert L, Marion P, Van Der Linden P, Zhang L 2018 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **903** 175
- [38] Chiužbāian S G, Hague C F, Avila A, Delaunay R, Jaouen N, Sacchi M, Polack F, Thomasset M, Lagarde B, Nicolaou A, Brignolo S, Baumier C, Lüning J, Mariot J M 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 043108
- [39] Zhou K J, Walters A, Garcia-Fernandez M, Rice T, Hand M, Nag A, Li J, Agrestini S, Garland P, Wang H, Alcock S, Nistea I, Nutter B, Rubies N, Knap G, Gaughran M, Yuan F, Chang P, Emmins J, Howell G 2022 *J. Synchrotron Radiat.* **29** 563
- [40] Weinhardt L, Steininger R, Kreikemeyer-Lorenzo D, Mangold S, Hauschild D, Batchelor D, Spangenberg T, Heske C 2021 *J. Synchrotron Radiat.* **28** 609
- [41] Ghiringhelli G, Piazzalunga A, Dallera C, Trezzi G, Braicovich L, Schmitt T, Strocov V N, Betemps R, Patthey L, Wang X, Griioni M 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 113108
- [42] Agåker M, Englund C J, Ekholm V, Kjellsson L, Sjöblom P, Pickworth L, Söderström J, Johansson N, Ghosh A, Tokushima T, Caputo M, Forsberg J, Felesuti G, Fredriksson P, Malki S, Wassdahl N, Sätthe C, Rubensson J E 2025 *J. Synchrotron Radiat.* **32** 1328
- [43] Boots M, Muir D, Moewes A 2013 *J. Synchrotron Radiat.* **20** 272
- [44] Qiao R, Li Q, Zhuo Z, Sallis S, Fuchs O, Blum M, Weinhardt L, Heske C, Pepper J, Jones M, Brown A, Spucces A, Chow K, Smith B, Glans P A, Chen Y, Yan S, Pan F, Piper L F J, Denlinger J, Guo J, Hussain Z, Chuang Y D, Yang W 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 033106
- [45] Dvorak J, Jarrige I, Bisogni V, Coburn S, Leonhardt W 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 115109
- [46] Singh A, Huang H Y, Chu Y Y, et al. 2021 *J. Synchrotron Radiat.* **28** 977
- [47] Miyawaki J, Kosegawa Y, Harada Y 2024 *J. Synchrotron Radiat.* **31** 208
- [48] Zhou K J, Huang Y B, Monney C, Dai X, Strocov V N, Wang N L, Chen Z G, Zhang C, Dai P, Patthey L, Van Den Brink J, Ding H, Schmitt T 2013 *Nat. Commun.* **4** 1470
- [49] Kim J, Casa D, Said A, Krakora R, Kim B J, Kasman E, Huang X, Gog T 2018 *Sci. Rep.* **8** 1958
- [50] Pirngruber G D, Grunwaldt J D, van Bokhoven J A, Kalytta A, Reller A, Safonova O V, Glatzel P 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 18104
- [51] Glatzel P, Bergmann U, Yano J, Visser H, Robblee J H, Gu W, De Groot F M F, Christou G, Pecoraro V L, Cramer S P, Yachandra V K 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9946
- [52] Scheinost A C, Claussner J, Exner J, Feig M, Findeisen S, Hennig C, Kvashnina K O, Naudet D, Prieur D, Rossberg A, Schmidt M, Qiu C, Colomp P, Cohen C, Dettona E, Dyadkin V, Stumpf T 2021 *J. Synchrotron Radiat.* **28** 333
- [53] Guo Z, Zhang Y, Xu W, Jin S, Gan X, Zhang H, Chen D, Jia Q 2023 *Rev. Sci. Instrum.* **94** 023102
- [54] Szlachetko J, Sá J, Safonova O V, Smolentsev G, Szlachetko M, Van Bokhoven J A, Nachttegaal M 2013 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **188** 161
- [55] Alonso-Mori R, Kern J, Sokaras D, Weng T C, Nordlund D, Tran R, Montanez P, Delor J, Yachandra V K, Yano J, Bergmann U 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 073114
- [56] Duan P, Gu S, Cao H, Li J, Huang Y 2017 *X-Ray Spectrom.* **46** 12
- [57] Mei B B, Wang L X, Gu S Q, Su X Z, Zhang S, Wei Y, Ma J Y, Jiang Z, Song F 2024 *Nucl. Sci. Tech.* **35** 156
- [58] Guo Z, Diao Q, Zhang Y, Jia X, Jin S, Gan X, Zhang H, Tian Y, Han Q, Qian H, Ishii K, Xu W 2025 *X-Ray Spectrom.* **54** 247
- [59] Mathe Z, McCubbin Stepanic O, Peredkov S, DeBeer S 2021 *Chem. Sci.* **12** 7888
- [60] Petric M, Bohinc R, Bučar K, Žitnik M, Szlachetko J, Kavčič M 2015 *Anal. Chem.* **87** 5632
- [61] Mathe Z, DeBeer S 2025 *Small* **2505** 199
- [62] Holden W M, Seidler G T, Cheah S 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 5153
- [63] Kuzmenko D, Vogelsang U, Hitz S, Müller D, Clark A H, Kinschel D, Czaplă-Masztafiak J, Milne C, Szlachetko J, Nachttegaal M 2019 *J. Anal. At. Spectrom.* **34** 2105
- [64] Mori R A, Paris E, Giuli G, Eeckhout S G, Kavčič M, Žitnik M, Bučar K, Pettersson L G M, Glatzel P 2010 *Inorg. Chem.* **49** 6468
- [65] Sánchez E, Torres Delnigi M, Castellano G 2019 *J. Anal. At. Spectrom.* **34** 274
- [66] Niskanen J, Sahle C J, Ruotsalainen K O, Müller H, Kavčič M, Žitnik M, Bučar K, Petric M, Hakala M, Huotari S 2016 *Sci. Rep.* **6** 21012
- [67] Qureshi M, Nowak S H, Vogt L I, Cotelesage J J H, Dolgova N V, Sharifi S, Kroll T, Nordlund D, Alonso-Mori R, Weng T C, Pickering I J, George G N, Sokaras D 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 4500
- [68] Vogt L I, Cotelesage J J H, Dolgova N V, Boyes C, Qureshi M, Sokaras D, Sharifi S, George S J, Pickering I J, George G

- N 2023 *J. Phys. Chem. A* **127** 3692
- [69] Larsen C B, Ledbetter K, Nascimento D R, Biasin E, Qureshi M, Nowak S H, Sokaras D, Govind N, Cordones A A 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 20645
- [70] Kavčič M, Bučar K, Petric M, Žitnik M, Arčon I, Dominko R, Vizintin A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 24568
- [71] Peredkov S, Pereira N, Gröttsch D, Hendel S, Wallacher D, DeBeer S 2024 *J. Synchrotron Radiat.* **31** 622
- [72] Grigorieva I, Antonov A, Gudi G 2019 *Condens. Matter* **4** 18
- [73] Johann H H 1931 *Z. Physik* **69** 185
- [74] Johansson T 1933 *Z. Physik* **82** 507
- [75] Dikaya O, Nachttegaal M, Szlachetko J, et al. 2020 *Results Phys.* **18** 103212
- [76] Hámos V L 1933 *Ann. Phys.* **409** 716
- [77] Kavčič M, Budnar M, Mühleisen A, Gasser F, Žitnik M, Bučar K, Bohinc R 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 033113
- [78] Holden W M, Hoidn O R, Ditter A S, Seidler G T, Kas J, Stein J L, Cossairt B M, Kozimor S A, Guo J, Ye Y, Marcus M A, Fakra S 2017 *Rev. Sci. Instrum.* **88** 073904
- [79] Shakouri M, Holden W M, Hu Y, Xiao Q, Igarashi R, Schreiner B, Bree M, Li M, Li W, Sun X, Sham T K 2020 *Electron. Struct.* **2** 047001
- [80] Nowak S H, Armenta R, Schwartz C P, Gallo A, Abraham B, Garcia-Esparza A T, Biasin E, Prado A, Maciel A, Zhang D, Day D, Christensen S, Kroll T, Alonso-Mori R, Nordlund D, Weng T C, Sokaras D 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 033101
- [81] Rovezzi M, Harris A, Detlefs B, et al. 2020 *J. Synchrotron Radiat.* **27** S13
- [82] Ismail I, Journel L, Vacheresse R, Travnikova O, Marin T, Céolin D, Guillemin R, Marchenko T, Zmerli M, Koulentianos D, Püttner R, Palaudoux J, Penent F, Simon M 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 073104
- [83] Ismail I, Moussaoui R, Vacheresse R, Marchenko T, Travnikova O, Guillemin R, Verma A, Velasquez N, Peng D, Ringuenet H, Penent F, Püttner R, Céolin D, Rueff J P, Simon M 2024 *Rev. Sci. Instrum.* **95** 053103
- [84] Gretarsson H, Ketenoglu D, Harder M, Mayer S, Dill F U, Spiwek M, Schulte-Schrepping H, Tischer M, Wille H C, Keimer B, Yavaş H 2020 *J. Synchrotron Radiat.* **27** 538
- [85] Bertinshaw J, Mayer S, Dill F U, Suzuki H, Leupold O, Jafari A, Sergueev I, Spiwek M, Said A, Kasman E, Huang X, Keimer B, Gretarsson H 2021 *J. Synchrotron Rad.* **28** 1184
- [86] Nascimento D R, Biasin E, Poulter B I, Khalil M, Sokaras D, Govind N 2021 *J. Chem. Theory Comput.* **17** 3031
- [87] Besley N A 2020 *Acc. Chem. Res.* **53** 1306
- [88] Nascimento D R, Govind N 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 14680
- [89] Penfold T J, Rankine C D 2023 *Mol. Phys.* **121** e2123406
- [90] Penfold T, Watson L, Middleton C, David T, Verma S, Pope T, Kaczmarek J, Rankine C 2024 *Mach. Learn.: Sci. Technol.* **5** 021001

INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT

Methodology of X-ray emission spectroscopy and technical developments of tender X-ray emission spectrometers

LIU Dongmei¹⁾²⁾ ZHENG Lei¹⁾²⁾ TANG Kun¹⁾²⁾ MA Chenyan¹⁾²⁾

ZHAO Xiaojuan¹⁾²⁾ WANG Yongyang¹⁾²⁾ CHEN Dongliang¹⁾²⁾

ZHAO Yidong^{1)2)†} LIU Shuhu^{1)2)‡}

1) (*Multi-discipline Research Center, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 4 February 2026; revised manuscript received 8 March 2026)

Abstract

X-ray emission spectroscopy (XES) is a non-destructive photon-in/photon-out technique that provides exceptional chemical sensitivity to the occupied electronic states of materials. It enables quantitative insights into oxidation states, coordination environments, charge-transfer interactions, and spin states, and has emerged as an indispensable probe for electronic structure characterization across diverse fields, including quantum materials, energy catalysis, and life sciences. With the continuous development of laboratory X-ray sources, synchrotron radiation facilities, and X-ray free-electron lasers, XES methodologies have been progressively

† Corresponding author. E-mail: zhaoyd@ihep.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: shliu@ihep.ac.cn

refined, evolving toward higher energy resolution and enhanced sensitivity. This review first introduces the fundamental principles of both non-resonant and resonant XES, as well as the types of electronic structure information that can be extracted from these techniques. It then outlines the development and implementation of laboratory-based and synchrotron-based XES spectrometers, with particular emphasis on resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) instrumentation and its applications. At present, both hard and soft X-ray emission spectroscopy have become technologically mature platforms worldwide. In contrast, XES operating in the tender X-ray energy regime (1500—5000 eV) has progressed more slowly due to the unique photon energy range, limitations in crystal optics, and the relatively limited availability of synchrotron beamlines in this regime. Meanwhile, the tender X-ray energy range encompasses light elements such as P, S, and Cl, as well as 4d transition metals, which play pivotal roles in catalysis, energy conversion, and biological systems. Accurate characterization of their electronic structures is therefore essential for advancing research in these fields. Driven by these scientific demands, this review systematically discusses the design principles and geometrical configurations of tender XES spectrometers, analyzes their respective advantages and limitations, and compares different configurations in terms of energy resolution, diffraction efficiency, energy coverage, and experimental compatibility. Furthermore, we comprehensively summarize the technical progress achieved over the past two decades in tender XES instrumentation based on both laboratory and synchrotron radiation sources. This review aims to provide researchers with a deeper understanding of the tender XES methodology and its potential extensions to broader applications, while also laying the foundation for the development and optimization of future XES instrumentation in this energy regime.

In addition, catalytic reactions, biological processes, and electrochemical battery systems typically occur under dynamic conditions, often involving liquid phases, multiphase interfaces, and complex reaction pathways. Given these characteristics, this review places particular emphasis on the compatibility of tender XES spectrometers with sample environments under *in situ/operando* conditions. We discuss the development and application of tender XES *in situ/operando* infrastructure, including helium gloveboxes, dedicated sample chambers, and gas reaction cells. Finally, we examine the remaining technical challenges associated with practical applications of tender XES and outline future developmental directions, along with our perspective on methodological strategies for enabling *operando* XES in this energy regime.

Keywords: X-ray emission spectroscopy, synchrotron radiation, tender X-ray emission spectrometer, *in situ* experiments

DOI: [10.7498/aps.75.20260196](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260196)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260196](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260196)

X射线发射谱方法学及中能发射谱仪技术进展

刘冬妹 郑雷 唐坤 马陈燕 赵晓娟 王咏扬 陈栋梁 赵屹东 刘树虎

Methodology of X-ray emission spectroscopy and technical developments of tender X-ray emission spectrometers

LIU Dongmei ZHENG Lei TANG Kun MA Chenyan ZHAO Xiaojuan WANG Yongyang CHEN Dongliang ZHAO Yidong LIU Shuhu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 110401 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260196

CSTR: 32037.14.aps.75.20260196

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260196>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于同步辐射相位时间分辨X射线铁磁共振技术的发展

Development of phase-time-resolved X-ray ferromagnetic resonance techniques based on synchrotron radiation

物理学报. 2026, 75(6): 110401 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251577>

内壳层体系的X射线腔量子光学

X-ray cavity quantum optics of inner-shell transitions

物理学报. 2024, 73(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241218>

基于超快激光调制的纳秒脉冲X射线发射源

Nanosecond pulse X-ray emission source based on ultrafast laser modulation

物理学报. 2024, 73(4): 040701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231505>

晶体X射线劳厄衍射分束特性研究

Beam splitting characteristics of crystal X-ray Laue diffraction

物理学报. 2022, 71(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211674>

上海软X射线自由电子激光上的复合速度成像谱仪

Composite velocity imaging spectrometer on Shanghai soft X-ray free electron laser facility

物理学报. 2025, 74(24): 243203 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251176>

^{252}Cf 自发裂变K X射线发射与动能-电荷关系

K X-ray emission and kinetic energy-nuclear charge relationship of ^{252}Cf spontaneous fission

物理学报. 2024, 73(14): 142501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240563>