

三维差分原子对分布函数方法在上海光源的应用与发展

李晶^{1,2} 张弘堯^{1,2} 李昌源³ 王志军² 鲁同所¹ 杨龙³ 林鹤²

1(西藏大学 拉萨 850000)

2(中国科学院上海高等研究院 上海 201204)

3(同济大学 上海 201804)

摘要 近几年,三维差分原子对分布函数(3D-ΔPDF)方法因其在材料局域结构研究中的独特优势,受到合成化学、凝聚态物理学和材料科学领域研究人员的广泛关注。得益于新一代同步辐射光源的高亮度和高强度特性,3D-ΔPDF能够提供前所未有的原子级精度材料局部结构表征。本文旨在推动该方法在上海光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)不同能量线站的应用,并验证其在单晶材料局域结构分析中的有效性和可重复性。在SSRF的BL12SW光束线站上,针对PbTe和Zr_{0.91}Y_{0.09}O₂(YSZ)等样品开展了方法学实验,成功获得了三维总散射数据集。运用3D-ΔPDF方法去除布拉格衍射信号后,直接分析了三维空间的关联函数。实验结果表明,在低温条件下,热振动引起的漫散射信号显著减弱,从而提高了3D-ΔPDF实验的分辨率。并揭示了PbTe体系中存在的局域对称性破缺现象,有助于理解其优异热电性能的结构起源。此外,实验发现5858E探测器在相同光束条件下表现出较高的信号检测效率,能够显著提升实空间分辨率,获得更加精细的3D-ΔPDF细节。

关键词 三维差分原子对分布函数, 上海同步辐射光源, X射线衍射, 局域结构表征

中图分类号 TG115.22⁺³

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2025.hjs.48.240481

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2025.48.240481

Application and development of three-dimensional differential pair distribution function method in Shanghai Synchrotron Radiation Facility

LI Jing^{1,2} ZHANG Hongyao^{1,2} LI Changyuan³ WANG Zhijun² LU Tongsuo¹ YANG Long³ LIN He²

1(Xizang University, Lhasa 850000, China)

2(Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

3(Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract [Background] In recent years, the three-dimensional differential atomic pair distribution function (3D-ΔPDF) method has gained extensive attention from researchers in synthetic chemistry, condensed matter physics, and materials science due to its unique advantages in probing local material structures. The high brightness and intensity of next-generation synchrotron radiation sources enable 3D-ΔPDF to provide unprecedented atomic-level precision in characterizing local material structures. **[Purpose]** This study aims to implement the 3D-ΔPDF method at different

国家重点研发计划(No.2021YFA1601102)、国家自然科学基金(No.52302193)和中央高校基本科研业务费专项资金资助

第一作者: 李晶, 男, 1994年出生, 2017年毕业于集宁师范学院, 现为硕士研究生, 研究领域为X射线方法学

通信作者: 杨龙, E-mail: long_yang@tongji.edu.cn; 林鹤, E-mail: linh@sari.ac.cn

收稿日期: 2024-11-26, 修回日期: 2025-03-17

Supported by National Key R&D Program (No.2021YFA1601102), National Natural Science Foundation of China (No.52302193), and Fundamental Research Funds for Central Universities

First author: LI Jing, male, born in 1994, graduated from Jining Normal University in 2017, master student, focusing on X-ray methodologies

Corresponding author: YANG Long, E-mail: long_yang@tongji.edu.cn; LIN He, E-mail: linh@sari.ac.cn

Received date: 2024-11-26, revised date: 2025-03-17

energy beamlines of Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) and validate its effectiveness and reproducibility for analyzing local structures in single-crystal materials. **[Methods]** Firstly, single crystal X-ray diffraction experiments were conducted on PbTe and Zr_{0.91}Y_{0.09}O₂ (YSZ) samples at the BL12SW beamline of SSRF using energies of 101.2 keV ($\lambda=0.122\text{5}\text{\AA}$) and 98.5keV ($\lambda=0.125\text{8}\text{\AA}$), respectively. Then, three-dimensional total scattering datasets were collected by rotating the samples continuously through more than 180° around the phi axis, with diffraction images captured at 1° intervals. Finally, the 3D-ΔPDF method was applied to remove Bragg diffraction signals, allowing direct analysis of correlation functions in three-dimensional space. **[Results]** The experimental results show that under low-temperature conditions (150 K), thermal vibration-induced diffuse scattering is significantly reduced, enhancing the resolution of 3D-ΔPDF experiments by approximately 18% compared to room temperature measurements. Local symmetry breaking in the PbTe system and strong correlations along the <100> direction are revealed by 3D-ΔPDF analysis, providing structural insights into its exceptional thermoelectric properties. Additionally, comparative results show that the 5858E detector exhibits 22.5% higher signal detection efficiency (Q_{\max} of 383.1 nm⁻¹ vs. 312.8 nm⁻¹ for PILATUS 2M) under identical beam conditions, significantly improving real-space resolution and capturing finer 3D-ΔPDF details. **[Conclusions]** The successful implementation of the 3D-ΔPDF method at SSRF, proposed in this study, validate its accuracy and reproducibility for precisely identifying and analyzing local structural changes in materials, making it as an essential characterization method for advancing materials science research in SSRF with implications for energy, environmental, and high-technology applications. The improved experimental setup, including low-temperature capabilities down to 28 K and advanced detectors, establishes a robust platform in SSRF for investigating structure-property relationships in functional materials.

Key words Three-dimensional differential pair distribution function, Shanghai Synchrotron Radiation Facility, X-ray diffraction, Local structure characterization

同步加速器辐射(简称同步辐射)是指运动速度接近光速的电子在曲线运动过程中切线方向上发出的辐射^[1],于1947年在美国通用电气公司研制的一台能量为70 MeV的电子同步加速器上观测到。相比于常规的X射线光管,同步辐射装置发出的X射线具有高光强度、高准直性、高稳定性的特点。近些年,国际上同步辐射技术发展非常迅速,以低发射度高亮度为特征的第四代同步辐射装置建设已广泛展开^[2]。

中国的同步辐射光源的发展经历了三代,第一代为北京正负电子对撞机,每年只有特定的时间开放运行;第二代为合肥光源,是专用同步辐射光源,主要以软X射线分析为主;第三代为上海同步辐射光源,利用插入件来提高光的品质和光强度^[3]。目前中国的两个第四代同步辐射装置北京高能同步辐射光源(High Energy Photon Source,HEPS)^[4]和合肥先进光源(Hefei Advanced Light Facility,HALF)正在积极建设之中。同步辐射的快速发展为原子对分布函数技术(Pair Distribution Function,PDF)的发展与应用提供了前所未有的条件。

1 原子对分布函数方法(PDF)

X射线与完美周期性晶体相互作用时,散射光

会相互干涉形成衍射,产生尖锐的衍射峰。但X射线与含有“无序”(可能是热振动引起的,也可能是局域结构畸变本身引起的,局域结构畸变是指原子并不处在整个晶体的平均结构位置上)的晶体相互作用时,除了产生尖锐的衍射峰之外,还会产生漫散射。漫散射和布拉格衍射,统称为全散射(Total Scattering)。原子对分布函数(PDF)是全散射数据的傅里叶变换,表示在实空间里特定的距离处发现原子对的概率密度。如图1(a)所示,峰的位置表示化学键长^[5](如图1(b),PDF测量的是红色的“真实”键长,而不是黑色的平均结构距离,即“表观”键长);峰宽、峰形携带了原子对的无序信息^[6];峰的高度则表示在该距离处找到原子对的概率密度。在过去,PDF分析主要研究无定形材料,如玻璃^[7]和液体^[8]。随着同步辐射光源(如第三代和第四代光源)和散裂中子源的发展,极大地推动了该技术在无序材料、纳米晶体^[9]的研究。PDF处理和分析软件从PDFgetX、RMCProfile、PDFgui、PDFItc^[10-13]、Python语言到最新的机器学习、云计算,与计算科学的发展紧密结合,这些技术的发展不仅提升了PDF数据处理的效率和精确度,还扩展了其应用范围。总之,该方法在不超过一定复杂性时,已经成为常规解析局部结构的工具。但其局限性主要是粉末样品特有的

角投影,只能提供原子间距的一维信息。这是因为PDF分析的一个重要假设是各向同性,这在数学处理上需要对各个方向进行平均才能得到一维的原子

对分布函数。图1(a)是上海光源BL12SW线站101.2 keV($\lambda=0.1225 \text{ \AA}$)能量下测得的Ni粉末的PDF拟合结果。

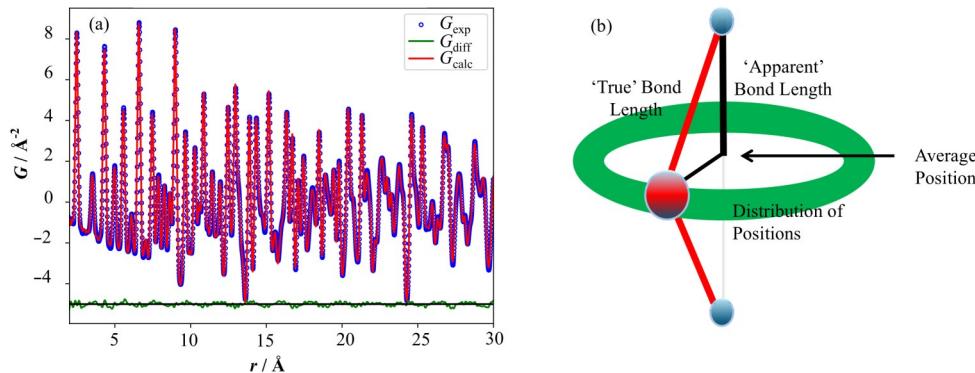


图1 Ni粉末拟合结果及原子结构无序模型示意图(彩图见网络版)

(a) G_{\exp} 为Ni粉末实验的 $G(r)$, G_{calc} 为结构模型得出的理论的 $G(r)$, G_{diff} 代表二者差值,拟合结果 $R_w=0.039$; (b) 原子结构无序模型
Fig.1 Ni powder fitting results and schematic diagram of the atomic structure disordered model (color online)

(a) G_{\exp} represents the experimental $G(r)$ of Ni powder, G_{calc} is the theoretical $G(r)$ derived from the structural model, and G_{diff} represents the difference between them, with a fitting result of $R_w=0.039$; (b) Atomic disordered structure model

2 三维差分原子对分布函数方法(3D-ΔPDF)

关于漫散射的研究覆盖了从无序和部分有序材料^[14],到催化材料^[15]、生物大分子材料^[16],再到医药和生物小分子材料^[17],以及从电子和光学材料^[18]到铁电材料^[19]的广泛领域。但解释和分析漫散射的方法的发展远落后于使用布拉格峰的传统平均结构测量的发展。其原因是漫散射强度比布拉格峰弱得多,使得实验观测的要求和耗时较高。近些年,随着同步辐射X射线光源亮度和探测器性能的大幅提升,现在可以相对常规地获得高质量的三维漫散射数据^[20]。

与粉末PDF方法相比,针对单晶样品的局部结构研究,三维差分原子对分布函数(3D-ΔPDF)方法则给出了很好的处理办法。3D-ΔPDF的推广部分受益于常规PDF方法在过去几十年的普及。通过去除布拉格衍射信号,该方法直接研究三维空间关联函数相对于平均原子结构关联(patterson函数:全散射数据的傅里叶变换,它是晶体平均结构的自相关函数)的偏移^[21],同时保留了常规PDF实空间分析这一非常直观的优点。因此,粉末PDF方法固有的问题可以通过3D-ΔPDF方法克服:关于原子间矢量的完整3D信息得以保存。3D-ΔPDF方法已成功应用于一系列难以用传统方法(如蒙特卡罗模拟)解决的无序问题。特别是,该方法并不局限于准周期化合物,同样也适用于无序的周期性结构^[22]。3D-ΔPDF方法在2012年被正式提出,逐渐成为材料科

学研究中的重要工具。该方法不仅被广泛应用于同步辐射X射线分析,同时也在中子源和电子衍射领域得到了尝试和应用^[23-24]。2024年美国物理学会March Meeting就专门设有邀请会议专场“量子材料结构关联研究的先进探测”(Advanced Probes of Structural Correlations in Quantum Materials),全部报告都是关于漫散射和3D-ΔPDF的应用。

3 3D-ΔPDF方法的数学推导

这里,将介绍3D-ΔPDF理论的数学框架^[21],用更强调总的3D-PDF和3D-ΔPDF方面的符号来描述,以避免人们在阅读来自不同领域的文章时可能产生的混淆。完整的公式推导细节可以在Thomas Weber、Arkadiy Simonov的文章中找到^[25]。

总的3D-PDF的表达式为:

$$P_{\text{tot}}(x) = \sum_{R_{uvw}}^{\text{cryst}} \sum_{mn}^{\text{cell}} p_{uvw}^{mn} \varrho_m(x) \cdot \varrho_n(-x) \cdot \delta(x - R_{uvw} - r_{mn}) \cdot \langle \delta(x - u_{uvw}^{mn}) \rangle \quad (1)$$

式中: p_{uvw}^{mn} 是在一个晶胞中同时 m 处找到的一个原子和在 R_{uvw} 分隔的晶胞中 n 处找到另一个原子的联合概率。 $\langle \delta(x - u_{uvw}^{mn}) \rangle$ 是随机变量 u_{uvw}^{mn} 的概率密度分布,它表示 m 和 n 的原子对之间真实距离和平均距离之间的差值。

帕特森函数描述了晶体中所有原子相对于其他原子的位置关系。因此,每个原子位点 m 将被填充为一个概率 c_m 。每对平均原子的联合概率等于单个

原子占据率的乘积, 即 $p_{uvw}^{mn} = c_m c_n$ 和 u_{uvw}^{mn} 的分布将分为两个独立的 u_m 和 u_n 分布。描述帕特森函数的完

$$P_{\text{Pat}}(x) = \sum_{R_{uvw}}^{\text{cryst}} \sum_{mn}^{\text{cell}} c_m c_n \varrho_m(x) \cdot \varrho_n(-x) \cdot \delta(x - R_{uvw} - r_{mn}) \cdot \langle \delta(x - u_m) \rangle \cdot \langle \delta(x - u_n) \rangle \quad (2)$$

通常, 在研究真实结构之前, 平均结构是众所周知的。因此, 为了更好地理解局部无序现象, 最好关注与平均结构的偏差, 即分析 $P_{\Delta}(x) = P_{\text{tot}}(x) - P_{\text{Pat}}(x)$ 。 $P_{\Delta}(x)$ 由式(1~2)可得:

$$\begin{aligned} P_{\Delta}(x) = & \sum_{R_{uvw}}^{\text{cryst}} \sum_{mn}^{\text{cell}} \left[p_{uvw}^{mn} \langle \delta(x - u_{uvw}^{mn}) \rangle - \right. \\ & \left. c_m c_n \langle \delta(x - u_m) \rangle \cdot \langle \delta(x - u_n) \rangle \right] \cdot \varrho_m(x) \cdot \varrho_n(-x) \cdot \delta(x - R_{uvw} - r_{mn}) \end{aligned} \quad (3)$$

总 3D-PDF 和 3D-ΔPDF 在无序的情况下都不是周期性的。因此, 对称性不能用空间群来描述, 而是用与总衍射图或漫散射具有相同对称性的劳厄点群来描述。3D-ΔPDF 提供了与平均结构不同的真实结构特征的信息。当 3D-ΔPDF 值为正时, 表示在对应向量分离的散射密度的概率高于平均结构; 负值

整公式是:

则表示较低的概率。

使用 3D-ΔPDF 来分析结构无序性, 而不是总的 3D-PDF 有以下几个原因:

1) PDF 空间中的峰值数量变少, 这是因为那些在真实结构和平均结构属性上有所不同的原子向量会对 3D-ΔPDF 有贡献。这样的处理排除了那些近似完全有序的原子以及完全不相关的原子对, 例如那些因距离较远而互不相关的原子对。

2) 通过消除布拉格强度, 同时也去除了任何相关的系统误差和统计误差。这预期将显著提高局部结构信息的质量, 因为布拉格强度的积分误差通常与漫散射的积分强度相当, 甚至更大。

3) 3D-ΔPDF 图的更高对比度允许仅通过对图像的视觉检查就能得出关于潜在无序问题的定性和半定量结论(如图 2)。

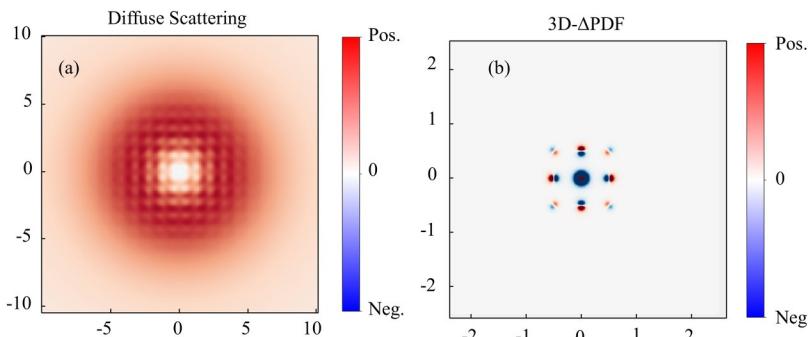


图2 漫散射与 3D-ΔPDF 示意图(来自 Yell 程序)(彩图见网络版)
(a) 尺寸效应无序模型的漫散射,(b) 3D-ΔPDF(具体细节参考文献[25])

Fig.2 Diffuse scattering and 3D-ΔPDF schematic diagram (from the Yell program) (color online)
(a) Diffuse scattering from a size effect disorder model, (b) 3D-ΔPDF (For details, see Ref.[25])

4 同步加速器 X 射线中 3D-ΔPDF 实验的过程

4.1 实验过程

以上海光源 BL12SW 超硬线的 3D-ΔPDF 实验为例, 讲述整个 3D-ΔPDF 的实验流程。12SW 是 SSRF 中唯一一个配备 4.2 T 超导扭摆仪的线站, 装备了两种单色器系统: 一种是液氮冷却的纵向弯曲双劳厄单色器; 另一种是水冷的横向弯曲双劳厄单色器^[26]。该线站能够在 30~120 keV 能量范围内提供聚焦光束, 适应不同的复杂实验需求。

单晶样品的实验可以采用步进和连续旋转的方式进行。如图 3 所示, 在不影响实验数据的前提下, 样品台与探测器可以接近, 以此来增加散射角, 减少空气散射。对于每次测量, 样品在围绕位于水平面的 phi 轴连续旋转超 180°, 探测器每隔 1° 采集一张散射信号图像, 图像帧被用来确定布拉格峰的位置和强度。

如图 4(a)除了测量单晶样品的室温全散射数据, 图 4(b)还展示了低温条件下的全散射数据测量。随着温度的降低, 原子和分子的热运动减弱, 导致由热振动引起的漫散射信号减弱, 进而可以提取

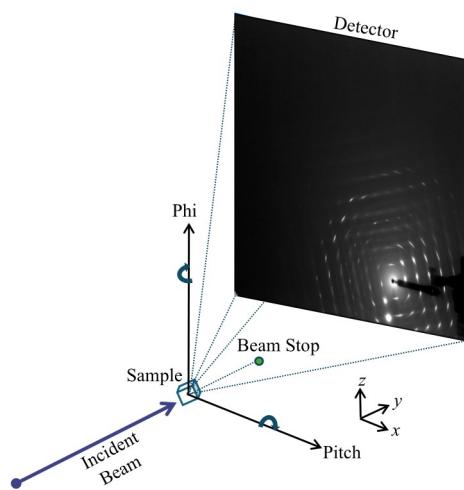


图3 3D-ΔPDF实验原理示意图
Fig.3 Schematic diagram of 3D-ΔPDF experiment

热振动以外的结构无序所带来的漫散射信息。低温实验环境能够提高3D-ΔPDF实验的分辨率,这种高精度的测量对于解析复杂的微观结构具有极其重要的价值^[27]。图4(c)为PbTe单晶衍射图像,图4(d)为PbTe_{0.8}Se_{0.2}单晶衍射图像,随着固溶获得的化学压力调控,材料结构的无序性具有更强的漫散射强度。

4.2 PbTe单晶的3D-ΔPDF数据处理

下面将以BL12SW测得的PbTe衍射数据为例讲述数据处理。选择PbTe单晶作为标准样品来测试数据质量,样品直径约300 μm,它拥有简单的立方晶体结构,这有助于验证实验的准确性和重现性。在安装晶体前,探测器的位置调整及其偏角修正通过CeO₂粉末标准来确定,并利用pyFAI软件包^[28]进行数据分析。

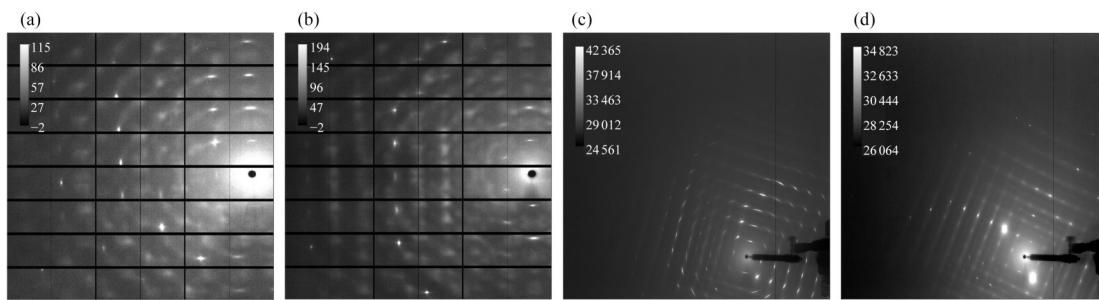
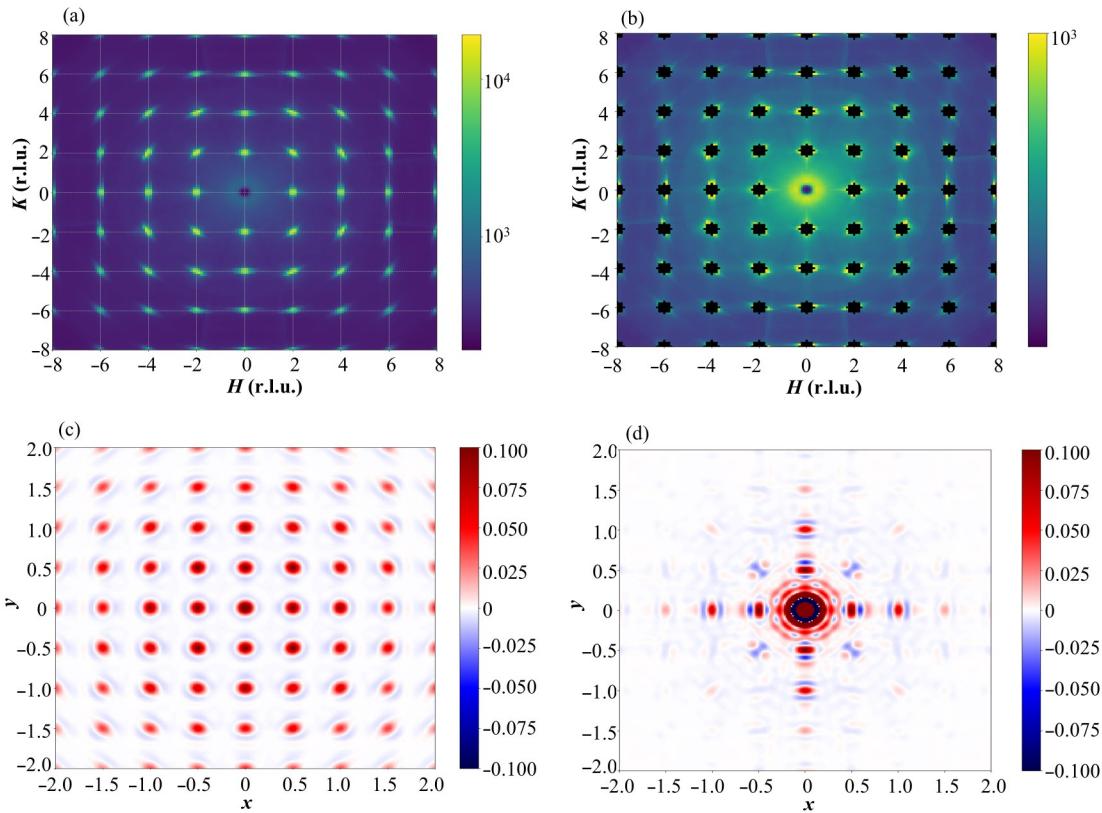


图4 上海光源BL12SW线站测得的几种典型单晶样品的衍射图像 (a) 室温与(b) 150 K温度下,98.5 keV($\lambda=0.1258\text{ \AA}$)能量下测得的高温陶瓷材料掺钇氧化锆Zr_{0.91}Y_{0.09}O₂(YSZ)单晶样品衍射图像;(c) 热电半导体材料碲化铅PbTe与(d) 掺硒碲化铅PbTe_{0.8}Se_{0.2},在上海光源12SW线站101.2 keV($\lambda=0.1225\text{ \AA}$)能量下室温测得的衍射图像

Fig.4 Diffraction images of several typical single crystal samples measured at beamline BL12SW of SSRF
Diffraction images of high-temperature ceramic material yttria-stabilized zirconia Zr_{0.91}Y_{0.09}O₂ (YSZ) single crystal samples measured at room temperature (a) and 150 K (b) under the energy of 98.5 keV ($\lambda=0.1258\text{ \AA}$); Diffraction images of thermoelectric semiconductor material lead telluride PbTe (c) and selenium-doped lead telluride PbTe_{0.8}Se_{0.2} (d) measured at room temperature under the energy of 101.2 keV ($\lambda=0.1225\text{ \AA}$)

样品旋转后,三维数据集堆叠为HDF5格式阵列,并记录了实验条件元数据^[29],如二维图像数据的光束中心坐标等。随后,通过NXRefine和CCTW软件包^[30-31]对单晶布拉格峰进行分析获得UB旋转矩阵,进而将数据转换至倒易空间。处理获得的三维数据可用NeXPy等可视化软件^[32]。图5(a)展示了由PbTe单晶X射线衍射数据重建得到的三维倒易空间,以HK0切面为例,可观察到高强度的布拉格峰。在布拉格点附近圆弧状分布的强度是由于探测器的余晖效应导致^[33]。进而,我们在晶体结构对应的布拉格峰处进行挖孔与填充将布拉格峰移除,仅保留漫散射信号。去除布拉格峰后的3D倒易空间HK0切面,如图5(b)所示,可以观察到明显的漫散射带。图5(c)展示了对倒易空间进行整体三维傅里叶变换得到的总3D-PDF在实空间XY0的切面,其中的红色区域表示了原子在实空间中的占据分布,与理想的岩盐晶体结构保持一致。图5(d)展示了3D-ΔPDF在实空间XY0的切面,即仅由剩余漫散射信号进行傅里叶变换获得。在x+y+z为整数处,对应于Pb-Pb或Te-Te的原子间距离矢量,在半整数处对应于Pb-Te,与其立方晶体结构相符。Pb具有较大的X射线散射因子,因此大部分散射信号是来源于Pb。其中的红色与蓝色区域代表了在局部结构中偏离长程周期性平均位置的信号,其负-正-负的强度分布(图5(d)中蓝-红-蓝信号)是偏离平均周期性的局部结构特征。可以观察到样品在<100>方向上具有较强的相关性,与先前的实验结果相近^[34-35],通过3D-ΔPDF方法揭示了PbTe体系里存在的局部对称性破缺现象,有望进一步理解其优异的热电性能的结构起源。



(a) PbTe 单晶 X 射线衍射数据重建后三维倒易空间 (HK0 切面), (b) 挖孔与填充后去除布拉格峰后的 3D 倒易空间 (HK0 切面),
(c) 倒易空间三维傅里叶变换总 3D-PDF (实空间 XY0 切面), (d) 3D-ΔPDF (实空间 XY0 切面)

Fig.5 3D-ΔPDF data processing procedure for a PbTe single crystal (color online)

(a) Reconstructed 3D reciprocal space (HK0 plane) from X-ray diffraction data of PbTe single crystal, (b) 3D reciprocal space (HK0 plane) after Bragg peak removal by hole-digging and filling, (c) Total 3D-PDF from 3D Fourier transform of reciprocal space (real space XY0 plane), (d) 3D-ΔPDF (real space XY0 plane)

5 PILATUS 2M 与 5858E 探测器

3D-ΔPDF 实验中非常关键的是探测器的选择。Pilatus 2M 探测器,由瑞士保罗谢勒研究所(Paul Scherrer Institute)开发,是一种基于光子计数技术的高端面阵探测器,专门用于 X 射线晶体学领域。基于光电转换的光子计数技术,可以设置光子能量阈值,有效减少读出噪声和暗电流的干扰,保证了图像质量与信噪比的优越性。快速的读取速度、单光子计数、高动态范围提高了数据采集的效率,而其模块化设计则为各种科研需求提供了极大的灵活性和适应性。但其缺点是存在芯片拼接引起的间隙,另外其高昂的成本使预算有限的实验室难以承担。

5858E 探测器是上海品臻影像科技有限公司设计制造的基于氧化物半导体技术的间接积分式(CsI 闪烁体)探测器。它的最大特点是其超大面积(65 cm×57 cm)无间隙(no-gap)设计,这种设计使得探测器可以实现更加连续和一致的数据收集。该探

测器在高能 X 射线下效率增加,适合于 PDF 实验。该产品核心技术全面国产化,低廉的成本使得更多的研究机构和实验室能够负担得起先进的探测技术。缺点是背景噪声较大,且背景噪声会随温度变化。一个可能的改进方案是可以利用热电降温技术减少探测器本身的噪音,同时保持温度恒定本底可以有效地消除。对于低能(特别是低于 5 keV 的射线)低通量射线,图像质量较差。在射线能量较低的情况下,单光子所产生的闪烁光子数较少,加上单位时间光子数较少,可能导致积分时间内累积的光电子不足以产生有效的图像。

表 1 和图 6 表明,在相同的光束条件下,5858E 探测器能更有效检测信号,除了可以收集到完整的散射信号,甚至可以收到更高角度的信号,拥有更高的实空间分辨率($\Delta r \approx \pi/Q_{\max}$),其中 Q_{\max} 是 Q 的最大值($Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$),提供更多的 3D-ΔPDF 细节。

表1 PILATUS 2M与5858E探测器实验参数对比
Table 1 Comparison of experimental parameters for PILATUS 2M and 5858E detectors

光束线站 Beamline	X射线能量 X-ray energy / keV	实验样品 Sample	探测器型号 Detector model	探测器尺寸 Detector size / cm×cm	单像素大小 Pixel size / $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	Q_{\max} / nm^{-1}
12SW	101.2	Ni粉末 Ni powder	PILATUS 2M 5858E	28×30 65×57	172×172 140×140	312.8 383.1

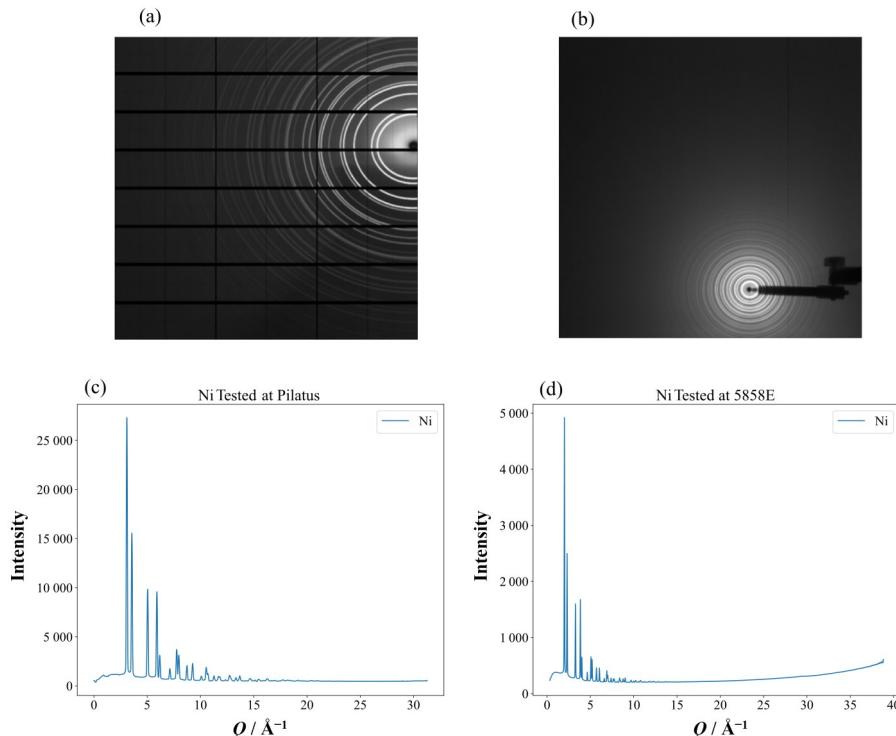


图6 两种探测器获得的衍射图象及积分图像 (a) Pilatus 2M 衍射图像,(b) 5858E 衍射图像,(c) Pilatus 2M 积分图像,(d) 5858E 积分图像

Fig.6 Diffraction images and integrated images from two types of detectors (a) Pilatus 2M diffraction image, (b) Diffraction image of 5858E, (c) Pilatus 2M integral image, (d) 5858E integral image

6 基于SSRF对3D-ΔPDF的展望

目前,SSRF不仅在12SW高能线站成功应用了3D- Δ PDF技术,还计划在其他线站如13SSW、03HB、02U2中推广这一技术。另外,上海光源多条蛋白质单晶结构线站能量都可以达到20 keV以上,配备大面积光子计数探测器,如果能加入探测器的横向移动或者再加一个样品旋转轴以填补探测器固有的倒易空间gap,则完全具备进行3D- Δ PDF漫散射分析的条件。可以预见,随着北京高能光源和其他未来先进光源的建成,未来国内X射线漫散射技术和材料局部结构研究会得到更大的发展。

此外,我们在SSRF配置了一套能自动转换氮氦气体的低温设备,该设备来自牛津冷冻系统公司的N-Helix系统,如图7。通过对样品喷射冷却气体,能将样品温度降至约28 K。这一系统的优点在于更简便的样品更换和较低的背景噪声,可支持变

温3D- Δ PDF实验研究无序结构随温度变化的相关工作。

未来,SSRF将继续优化和升级相关的实验设施和数据处理软件,以保持在国内同步辐射设施中的领先地位。通过与国内外科研机构和企业的合作,SSRF希望推动3D- Δ PDF技术的发展,拓宽其在材料科学领域的应用范围。这将不仅增强对现有材料



图7 牛津N-Helix冷冻系统照片
Fig.7 Snapshot of Oxford N-Helix cryogenic system

的理解,也将促进新材料的发现和开发,特别是那些对能源、环境和高科技产业具有重要意义的功能材料。

致谢 感谢上海同步辐射光源BL12SW线站和BL03HB线站在单晶实验方面提供的指导。同时衷心感谢苏黎世联邦理工学院的Thomas Weber教授对我们实验提供的宝贵建议和帮助。

作者贡献声明 李晶负责研究的提出及设计、数据的收集和整理、文章的起草、文章的修改和最终版本的修订;张弘堯负责数据的收集;李昌源负责数据的收集和处理;王志军负责项目的监督和管理;鲁同所负责项目的监督和管理;杨龙负责数据的收集和整理、文章的修改;林鹤负责研究的提出及设计、文章的修改、数据的收集和整理、项目的监督和管理。

参考文献

- 1 Booklet X R D. X-ray data booklet[J]. Laboratory University California, 2001: 1–2. DOI: 10.2172/6359890.
- 2 Eriksson M, Friso van der Veen J, Quitmann C. Diffraction-limited storage rings - a window to the science of tomorrow[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2014, **21**(Pt5): 837 – 842. DOI: 10.1107/S1600577514019286.
- 3 Current status and progresses of SSRF project[J]. Nuclear Science and Techniques, 2008, **19**(1): 1 – 6.
- 4 焦毅,潘卫民.高能同步辐射光源[J].强激光与粒子束,2022, **34**(10): 220080. DOI: 10.11884/HPLPB202234.220080.
JIAO Yi, PAN Weimin. High energy photon source[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2022, **34**(10): 220080. DOI: 10.11884/HPLPB202234.220080.
- 5 Egami B T, Billinge S J L. Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials[M]. Kidlington, Oxford, UK: Pergamon, 2003.
- 6 Jacques S D M, Di Michiel M, Kimber S A J, et al. Pair distribution function computed tomography[J]. Nature Communications, 2013, **4**: 2536. DOI: 10.1038/ncomms3536.
- 7 Zhou X J, Tao J C, Guo H, et al. Atomic pair distribution function method development at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility[J]. Chinese Physics B, 2017, **26**(7): 076101. DOI: 10.1088/1674-1056/26/7/076101.
- 8 Cargill G S III. Structure of metallic alloy glasses[M]. Solid State Physics. Amsterdam: Elsevier, 1975: 227 – 320. DOI: 10.1016/s0081-1947(08)60337-9.
- 9 Narten A H, Thiessen W E, Blum L. Atom pair distribution functions of liquid water at 25 °C from neutron diffraction[J]. Science, 1982, **217**(4564): 1033 – 1034. DOI: 10.1126/science.217.4564.1033.
- 10 Jeong I K, Thompson J, Proffen T, et al. PDFgetX: a program for obtaining the atomic pair distribution function from X-ray powder diffraction data[J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, **34**(4): 536. DOI: 10.1107/s0021889801009207.
- 11 Tucker M G, Keen D A, Dove M T, et al. RMCProfile: reverse Monte Carlo for polycrystalline materials[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, **19**(33): 335218. DOI: 10.1088/0953-8984/19/33/335218.
- 12 Farrow C L, Juhas P, Liu J W, et al. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, **19**(33): 335219. DOI: 10.1088/0953-8984/19/33/335219.
- 13 Yang L, Culbertson E A, Thomas N K, et al. A cloud platform for atomic pair distribution function analysis: PDFItc[J]. Acta Crystallographica Section A, Foundations and Advances, 2021, **77**(Pt1): 2 – 6. DOI: 10.1107/S2053273320013066.
- 14 Gallardo-López A, Martínez-Fernández J, Domínguez-Rodríguez A, et al. Origin of diffuse electron scattering in yttria-cubicstabilized zirconia single crystals with 24 – 32 mol% yttria[J]. Philosophical Magazine A, 2001, **81**(7): 1675 – 1689. DOI: 10.1080/01418610010019053.
- 15 Nenoff T M, Parise J B, Jones G A, et al. Flexibility of the zeolite RHO Framework. *In situ* X-ray and neutron powder structural characterization of cation-exchanged BePO and BeAsO RHO analogs[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, **100**(33): 14256 – 14264. DOI: 10.1021/jp9604296.
- 16 Cross L E. Relaxor ferroelectrics[J]. Ferroelectrics, 1987, **76**(1): 241 – 267. DOI: 10.1080/00150198708016945.
- 17 Chan E J, Goossens D J. Study of the single-crystal X-ray diffuse scattering in paracetamol polymorphs[J]. Acta Crystallographica Section B, Structural Science, 2012, **68**(Pt 1): 80 – 88. DOI: 10.1107/S0108768111046295.
- 18 Matsuda M, Fujita M, Yamada K, et al. Static and dynamic spin correlations in the spin-glass phase of slightly doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J]. Physical Review B, 2000, **62**(13): 9148.
- 19 Park S E, Shroud T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J].

- Journal of Applied Physics, 1997, **82**(4): 1804 – 1811. DOI: 10.1063/1.365983.
- 20 Welberry T R, Goossens D J. Diffuse scattering and partial disorder in complex structures[J]. IUCrJ, 2014, **1**(6): 550 – 562. DOI: 10.1107/s205225251402065x.
- 21 Welberry T R, Butler B D. Diffuse X-ray scattering from disordered crystals[J]. Chemical Reviews, 1995, **95**(7): 2369 – 2403. DOI: 10.1021/cr00039a005.
- 22 Welberry T R. Diffuse X-ray scattering and models of disorder[M]. 2nd Ed. UK: Oxford Science Publications, 2022.
- 23 Schmidt E M, Neder R B, Martin J D, et al. Direct interpretation of the X-ray and neutron three-dimensional difference pair distribution functions (3D- ΔPDFs) of yttria-stabilized zirconia[J]. Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 2023, **79**(2): 138 – 147. DOI: 10.1107/s205252062300121x.
- 24 Schmidt E M, Klar P B, Krysiak Y, et al. Quantitative three-dimensional local order analysis of nanomaterials through electron diffraction[J]. Nature Communications, 2023, **14**(1): 6512. DOI: 10.1038/s41467-023-41934-y.
- 25 Weber T, Simonov A. The three-dimensional pair distribution function analysis of disordered single crystals: basic concepts[J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 2012, **227**(5): 238 – 247. DOI: 10.1524/zkri.2012.1504.
- 26 Yang K, Dong Z H, Zhou C Y, et al. Ultrahard X-ray multifunctional application beamline at the SSRF[J]. Nuclear Science and Techniques, 2024, **35**(6): 98. DOI: 10.1007/s41365-024-01468-4.
- 27 Goeta A E, Howard J K. Low temperature single crystal X-ray diffraction: advantages, instrumentation and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2004, **33**(8): 490 – 500. DOI: 10.1039/b312763j.
- 28 Ashiotis G, Deschildre A, Nawaz Z, et al. The fast azimuthal integration Python library: pyFAI[J]. Journal of Applied Crystallography, 2015, **48**(Pt 2): 510 – 519. DOI: 10.1107/S1600576715004306.
- 29 Könnecke M. The state of the NeXus data format[J]. Physica B: Condensed Matter, 2006, **385** – **386**: 1343 – 1345. DOI: 10.1016/j.physb.2006.06.106.
- 30 Osborn R, Krogstad M, Wozniak J. NXrefine[ED/OL]. [2014-8-9]. <https://github.com/rayosborn/nxrefine>.
- 31 Jennings G. Crystal coordinate transformation workflow (CCTW) [ED/OL]. [2014-8-9]. <https://sourceforge.net/projects/cctw/>.
- 32 Osborn R, Wozniak J. NeXpy[ED/OL]. [2014-8-9]. <https://github.com/nexpy/nexpy>.
- 33 Koch R J, Roth N, Liu Y, et al. On single-crystal total scattering data reduction and correction protocols for analysis in direct space[J]. Acta Crystallographica Section A, Foundations and Advances, 2021, **77**(Pt 6): 611 – 636. DOI: 10.1107/S2053273321010159.
- 34 Božin E S, Malliakas C D, Souvatzis P, et al. Entropically stabilized local dipole formation in lead chalcogenides[J]. Science, 2010, **330**(6011): 1660 – 1663. DOI: 10.1126/science.1192759.
- 35 Sangiorgio B, Bozin E S, Malliakas C D, et al. Correlated local dipoles in PbTe[J]. Physical Review Materials, 2018, **2**(8): 085402. DOI: 10.1103/physrevmaterials.2.085402.