

HEPS-ID33：高压下物质电子结构、晶格动力学研究平台¹

何俊霖^{1,2}, 张玉骏¹, 郭志英¹, 靳硕学¹, 贾逊¹, 王舒阳³, 迟振华³,

徐伟^{1*}

(¹中国科学院高能物理研究所, 高能同步辐射光源, 北京 100049)

(²中国科学院大学, 北京 100049)

(³中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031)

摘要: 压力不仅显著改变物质内原子间距, 还可以调制电子结构, 诱导出新奇物相, 获得独特物性。研究高压下物质原子的振动和电子结构的演化是物质科学的关键环节。本文介绍三种前沿 X 射线散射谱学方法——X 射线拉曼散射(XRS)、共振非弹性 X 射线散射(RIXS)和核共振振动能谱(NRVS)。三类散射谱学方法能够提供电子结构、声子态密度、轨道及自旋激发等关键信息, 在高压领域有重要的应用价值。第四代同步辐射光源 HEPS 上已建成高能量分辨谱学线站 ID33, 专注于此类散射谱学手段, 将为国内外高压前沿研究提供关键利器。

关键词: 第四代同步辐射光源; HEPS; ID33; 高压; X 射线拉曼散射; 核共振振动能谱; 共振非弹性 X 射线散射;

中图分类号: 0434.19; 0521.3

文献标识码: A

前言

高压为现代凝聚态物理、地球与行星科学、材料科学和化学等多学科交叉领域提供了重要的调控手段^[1-4]。通过外部施加压力, 可在保持化学组分不变的前提下, 改变晶格间距、原子结构序, 从而调控原子轨道重叠程度, 拓宽能带带宽, 改变局域自旋磁交换相互作用^[5]。高压下, 材料的结构、化学键、磁性和极化方向均有可能发生变化, 从而诱导出电子强关联体系发生绝缘体-金属转变(Mott 相变)、磁性自旋态交叉、结构相变及超导特性等量子临界行为, 从而调控出全新量子物态^[6-10]。

通过金刚石压砧(DAC)可以在实验室实现极高压力, 经过多年的持续发展, 结合 DAC 原位测量技术取得极大的发展, 包括激光拉曼、布里渊散射、红外和太赫兹光谱, 还可以结合电、磁、热等多项输运性能测量, 研究者利用高压 DAC 技术, 可观测高压下的量子临界相变^[11, 12]、金属氧化物体系化学键在高压下由离子性向共价性转变^[13, 14]。也可以开展金属氢的形成^[15-18]、高温氢化物超导体^[19-21] 等前沿探索。

然而, DAC 虽然能产生极高的压力, 但也同时为信号探测上带来了巨大挑战: 金刚石压砧中的样品极其微小, 直径往往仅有几微米, 被金刚石和垫片材料包围。非样品区域会

¹收稿日期: xxxx-xx-xx; 修回日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 基金项目全称(批准号); 基金项目全称 2(批准号)

作者简介: 何俊霖(2002—), 男, 学士, 研究生, 开展 d, f 电子轨道体系的散射谱学研究。

通讯作者: 徐伟(1984—), 男, 博士, 研究员, 主要从事同步辐射谱学方法及应用研究.E-mail: xuw@ihep.ac.cn

产生强烈的背底信号。传统的实验室常规光源根本无法穿透这么厚的吸收层,更难以在微小样品区产生并分离所需信号,同时高压下样品的自吸收效应也变得显著。

高准直度的同步辐射光源为高压科学研究提供了许多先进实验方法,特别是高能的同时

辐射硬 X 射线能够穿透金刚石,探测压腔内的微小样品。微米或亚微米级聚焦光斑可适配超高压下极小样品,利用晶体的衍射,可以获得高压物质中的长程有序晶体结构^[22-25],为研究物质状态方程、结构相变提供了不可或缺的工具。另一方面,高压下超导、磁性及弹性性能往往与材料中的电子结构、独特的低能激发态有关,结合光谱与输运测量揭示声子或电子激发尤其关键^[26, 27]。基于 X 射线的谱学技术,与高压 DAC 技术的融合,又为人们提供了精细电子结构、晶格声子特征的直接测量,因此具有独特的优势^[28]。

本文将着重介绍其中三种 X 射线散射谱学手段: X 射线拉曼散射(X-ray Raman Scattering,

XRS),共振非弹性 X 射线散射(Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS)或共振 X 射线发射谱(Resonant X-ray Emission Spectroscopy, RXES)和核共振振动能谱(Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy, NRVS)。三种实验手段在不同的能量、动量转移尺度上获得物质的基本电子、声子结构特征。X 射线拉曼散射利用硬 X 射线测量软 X 射线能区内的芯能级电子激发,特别适合于在极端条件(如高压环境)研究,在低动量转移近似下,可获得含低 Z 元素(B, C, Si, O)物质在高压下的电子结构、原子配位等信息。在高动量转移近似下,突破偶极跃迁禁戒条件,获得多极或单极跃迁,探测未占据轨道信息。例如稀土中镧系的 N 边和铜系元素的 O 边,获得 f 电子轨道信息^[29, 30]。核共振振动能谱是基于同步辐射发展起来的 Mössbauer 谱学实验方法,它利用特定 Mössbauer 同位素(⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn, ¹⁵¹Eu 等)的核能级跃迁与晶格振动(声子为准粒子)的耦合,可获得毫电子伏(meV)能量尺度上的核共振非弹性散射谱,实现声子投影态密度的测量,获得各类热力学参数^[31]。共振非弹性 X 射线散射是结合吸收与发射过程的精细结构谱学。可揭示 d-d 轨道激发、电荷转移、磁振子等低能元激发。可以探测芯能级激发信号获得芯电子激发自旋依赖性的信息^[32],突破传统吸收谱的谱学展宽极限,揭示精细电子结构。

由于散射截面极低(比弹性散射低 5 个量级),此类非弹性散射谱学实验往往需要极高的光子通量。因此,上个世纪 90 年代末期建成的第三代高能同步辐射光源(APS, ESRF, SPring-8),都大力发展了此类散射谱学技术,建立独特的实验装置,不断完善实验条件及数据分析手段,为高压领域前沿研究做出独特的贡献,成为高压谱学研究的重要组成部分。本文针对三类实验方法的特点,分别举例介绍其典型应用案例。第四代高能同步辐射光源(High energy photon source, HEPS)^[33, 34]建设,为此类实验技术提供了重要的契机。最后,本文将重点介绍硬 X 射线高分辨谱学线站 HEPS-ID33,及其在这三类特色散射谱学方法上的主要硬件配置、性能、前期高压实验。

1 X 射线拉曼散射(XRS)

在 X 射线谱学中,核外电子与光场相互作用会导致出射(散射)光子发生动量、能量的转移。X 射线光谱学能反映物质的电子结构,利用特定元素的芯能级可实现对电子结构的局部探测。在共振相互作用中,电子主要受电场光场驱动,其线性响应特性使得所有共振方法,如 X 射线吸收谱(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS),需满足偶极跃迁规则,电场矢量起关键作用。X 射线拉曼散射(X-ray Raman Scattering, XRS)也被称为非共振非弹性 X 散射(Non-resonant Inelastic X-ray Scattering, NIXS),本文统称为 XRS。

值得注意的是,能量分辨达到毫电子伏级的超高能量分辨非弹性 X 射线散射,英文缩写为 meV-IXS,尽管 meV-IXS 与激光拉曼光谱都可用于研究分子振动、声子激发信息,

meV-IXS 是一种用于研究声子色散关系极具特色实验技术，并非 X 射线拉曼散射，需要区分开来。

作为一种非共振的散射技术，XRS 实验中采用的入射光光子能量远高于待测元素吸收边能量。此类非共振相互作用由电子与势场的相互作用驱动，而非电场的作用。仅需改变动量转移 q 的大小，就可实现偶极、单极或多极跃迁的探测。例如低动量转移条件下，偶极跃迁占主导，能谱与 XAS 接近，高动量转移条件下非偶极跃迁的贡献占主导。XRS 技术的应用十分广泛，可探测的原子内壳层谱包括低原子序数元素的 K 边^[35-37]，中原子序数元素的 L 边和 M 边^[38-40]，到高原子序数元素的 N 边及 O 边研究^[41-44]。

1.1 基本原理

XRS 是一种光子入射-光子出射技术。如图 1 所示，入射光子的动量 k_{in} 和能量 $\hbar\omega_{in}$ ，经过样品散射，散射光子的动量和能量发生改变，分别为 k_{out} 和 $\hbar\omega_{out}$ 。根据动量、能量守恒可知，入射光子的动量转移 $q = k_{in} - k_{out}$ 以及能量转移 $\hbar\omega = \hbar\omega_{in} - \hbar\omega_{out}$ 传递给系统中的电子，散射角为 2θ 。实验上，探测器被放置在不同的散射角处同时采集不同动量转移大小的信号。图 1 对应于下对 $q \parallel [100]$ 晶向进行的扫描，即表面法线与动量转移方向平行，此时 $\varphi_0 = \theta$ 。通过选择样品，可以针对单晶的特定晶向进行 XRS 谱学探测。

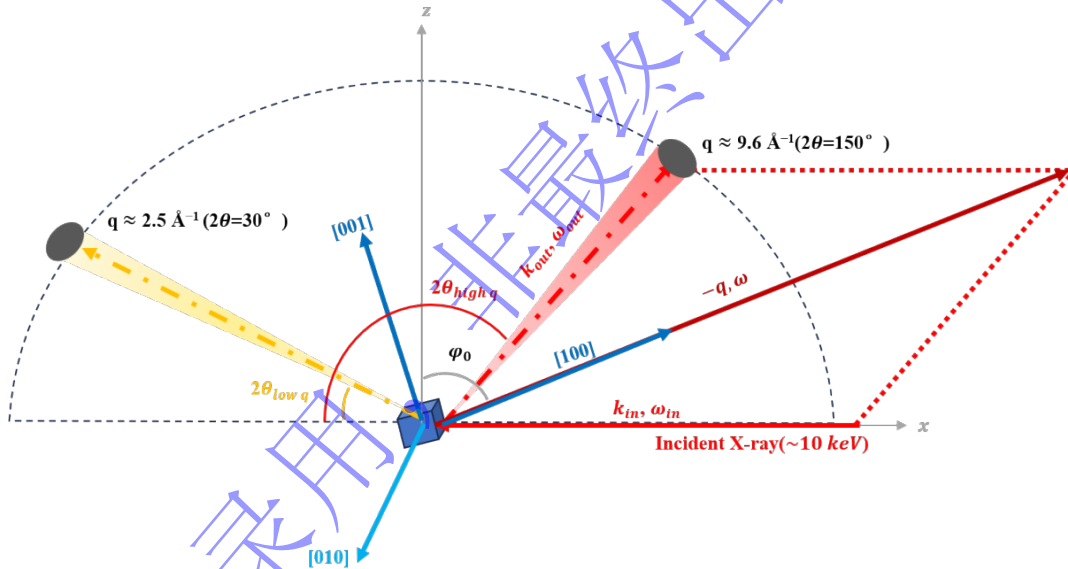


图 1 XRS 散射几何示意图

Fig.1 Schematic diagram of XRS scattering geometry

在 XRS 实验中，实验观测量为双微分散射截面，其表达式可表示为^[45]：

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th} S(\mathbf{q}, \omega), \#(1)$$

其中 $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Th}$ 为 Thomson 散射截面， $S(\mathbf{q}, \omega)$ 为动力学结构因子。Thomson 散射本身不包含结构信息，在光子能量变化不大时几乎保持恒定，其反映的是光子的偏振特性，而所研究系统的物理行为则由 $S(\mathbf{q}, \omega)$ 决定，其表达式为

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_f |\langle f | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega), \#(2)$$

其中 $\mathbf{q}$ 和 $\hbar\omega$ 分别表示动量转移和能量转移。第一项表示从初态 $|i\rangle$ 到终态 $|f\rangle$ 的跃迁概率， δ 函

数表示散射前后能量守恒遵循 Fermi 黄金法则(Fermi's golden rule)。描述散射过程的跃迁算符 $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 可产生不同的终态 $|f\rangle$, $\mathbf{r}$ 代表原子特定轨道的半径。当 $|\mathbf{q}|$ 足够小时, 满足 $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\ll 1$ 时, 该矩阵元可近似为偶极跃迁, 获得类似 X 射线吸收谱的信息。然而, 针对 XRS 能量转移 1keV 以内的谱学, 采集同一能段的 X 射线吸收谱的探测深度极浅, 仅几埃到几纳米之间, 仅可探测表面电子结构。硬 X 射线 XRS 谱学, 入射光能量 10 keV 左右, 穿透深度很高, 可达到几十微米甚至到毫米级, 体现出体相探测。当 $|\mathbf{q}|$ 值增加, 则 $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ 的展开式包含了更多贡献项, 非偶极跃迁的贡献的不可忽略甚至占有主导。利用此特点, 可利用 XRS 获得更多的芯能级跃迁激发信息, 可直接探测多重态效应。对于常规 XRS 实验, 动量转移 $|\mathbf{q}|$ 范围在 0.1 至 $10\text{ \AA}^{-1}$ 之间, 适用于弱束缚的芯能级跃迁。 $|\mathbf{q}|\approx 10\text{ \AA}^{-1}$ 时可观察到更强的多极跃迁。此外, 相比软 X 射线($<1\text{ keV}$), 硬 X 射线实验样品无需放置在超高真空腔内。因此 XRS 适用于高压等原位样品环境。与此同时, 对于低动量近似的谱学分析, 与 XAS 类似, 对于广大的 XAS 谱学用户群体几乎没有太多技术门槛。

实验上, 入射的高能 X 射线光子 $E_0(\sim 10\text{ keV})$ 到达样品然后经过样品散射, 传递一小部分能量 $\hbar\omega$ (该能量对应于电子激发过程), 随后散射光子以略低的能量 E 被探测器接收。可通过测量 X 射线能量 E_0 与 E 之差 (即能量转移) 获取软 X 射线能量范围的 XRS 谱。

诚然, XRS 实验具有一定的挑战性。由于非弹性 X 射线散射截面比吸收截面低 4-5 个量级, 实验时间因样品而异, 通常在数小时甚至天的量级, 因此获得机时的难度较大。XRS 模式下能量分辨和光子通量直接相关, 为保证足够的光子通量, 需牺牲一定的能量分辨, 仅保持亚电子伏量级。而软 X 射线吸收谱, 在同等能区的能量分辨可以到几十毫电子伏量级非弹性 X 射线散射采集式, XRS 谱的信号可能与价电子散射信号的叠加, 比如低动量转移条件下, 等离子体激元或粒子-空穴激发谱的背底贡献较大。高低动量转移条件下, 价电子与芯电子的 Compton 散射信号很强。Compton 谱峰宽度及其最大能量损失位置均随 q 值显著变化。有些元素的 XRS 谱可能会叠加在 Compton 散射峰上。因此, 实验前需大致评估预期的信号, 选择合适的激发能量, 考虑如何准确扣除 Compton 散射峰背景, 提取 XRS 谱^[46-48]。

1.2 高压 XRS 实验

软 X 射线既无法穿透金刚石压砧、亦或高密度材料制备的密封垫片, 因此, 软 X 射线根本无法触及样品, 与高压不兼容。XRS 谱学与高压完美匹配、优势显著, 利用硬 X 射线的非弹性散射来探测 DAC 内的样品, 能够在小动量转移条件下获取与软 XAS 同等的信息 (如 Be, B, C, N, O 等元素 1s-2p 激发), 深得高压研究者的青睐。同时, 高压 XRS 实验有一定的技巧, 需抑制或区分样品自身及环境 (对顶砧金刚石、垫片) 产生的强散射背景。一种方式采用狭缝、针孔或多毛细管聚焦透镜进行后准直抑制背底散射, 提取有效信号^[49]。另一种方式是利用 XRS 的成像特性^[46]——XRS 采用的是二维探测器, 通过多模块协同能够记录具有空间分辨的能量转移谱, 在高压实验中 XRS 信号会包含沿入射光通路路径上所有核外电子产生的信号贡献, 利用二维像素探测器空间分辨能够区分样品的信号与高压环境背景散射信号, 包括金刚石压砧、密封垫片或传压介质产生的干扰散射信号。近期, 席等人也提出了结合毛细管聚焦透镜与二维成像谱仪的抑制方案^[50]。

尽管硬 X 射线有一定的穿透性, 但由于物质对 X 射线的吸收, 依然还有一定的信号损失, 因此往往选用 Be 等低密度材料作为垫片, 或者减薄金刚石对顶砧, 通过旋转 DAC, 实现非弹散射信号的最大化。样品待测元素的吸收边能量可能与入射光路径上经过的垫片、金刚石等包含的元素的吸收边能量相同或相近, 导致待测 XRS 谱无法分离。例如常用的 Be 垫片与 Ce 的 $N_{4,5}$ 边, Si 的 $L_{2,3}$ 边能量相近; 而测量样品中 C 的 K 边时需区分金刚石的贡献。因而, 若垫片材料与待测样品的吸收边有接近, 可以通过更换垫片材料如氮化硼(c-

BN)提高信噪比。X 射线经过垫片到达样品,避免金刚石的散射信号。直至今日,高压 XRS 实验依然存在较大的挑战性。尽管如此,高压 XRS 持续为高压物质科学研究提供新的机遇,下面将举例说明。

1.3 高压 XRS 应用

多数材料的物性研究主要关注金属阳离子局域电子结构,阴离子如氧,仅被认为只提供金属配位或晶胞位点。然而在高压下,离域电子比局域金属离子更容易反映结构演化规律。O 的 K 边($1s \rightarrow 2p$)芯能级跃迁,将包含金属离子 d 轨道相关的晶体场分裂、成键信息。其次高压还可引起能带展宽、带隙闭合,电子不再局域在金属离子上,可能在 O 的 p 轨道、金属 d 轨道之间发生转移, p 轨道也会参与相变过程,如利用第一性原理计算压力诱导追踪结构转变,随着压力增大,O 离子 p 轨道与金属离子 d 轨道发生强烈的重叠和杂化^[51-55]。

碳(C)、氧(O)、硅(Si)原子与过渡金属如铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)所形成的结晶态、非晶态硅酸盐、氧化物玻璃,高压下,伴随原子几何结构的变化,原子化学键—离子-共价性、局域电子结构发生剧烈变化,XRS 谱学是研究此类体系中氧化态、化学键等电子结构信息的利器,特别是在揭示地球及行星科学中,XRS 在特定压力范围内物质的结构状态研究中发挥重要的作用^[10, 36, 56]。

固态氢是现代高压研究的核心,因为它既具有极简的结构,又展现出丰富的物理行为其重要性亦源于其丰度:氢是宇宙中最常见的元素,也是恒星和巨行星的主要成分,因此其固态和致密态与理解宇宙尺度的物质直接相关。正因如此,氢在极端压力和温度下的行为被广泛视为凝聚态物理学、行星科学和天体物理学的核心^[57, 58]。氢仅由 1 个质子和 1 个电子构成,在高压和低温条件下呈现出多种固态相、强烈的量子效应,随着压力增加,氢原子 $1s$ 电子会从其紧密束缚于单个 H_2 分子内的双原子轨道上离域,转变为自由电子,从而形成金属甚至超导体,因此成为凝聚态理论与实验研究的基本模型^[59-61]。

Li 等人利用 XRS 技术可以在 90 GPa 高压下测量固体氢的电子带隙,实现对氢的宽带隙和电子结构直接实验观测^[16]。DAC 是目前唯一能够将氢气压缩至数百 GPa 静态压力的技术,此前所有关于绝缘氢中带隙随压力变化关系的研究均基于采用光学测量的间接方法,如光吸收或反射光谱学,但探测光子必须穿过金刚石压砧,固体氢的宽带隙使得这些光子会被金刚石完全阻挡,基于标定折射率的方法测量带隙在超高压下定量计算将变得不可靠。XRS 提供了一种解决方案:既能避免金刚石的干扰,又能通过非共振 X 射线散射过程直接研究高能电子跃迁。

如图 2(a)所示,XRS 实验通过扫描入射光束的能量并采集能量损失谱。在 6.6 GPa 压力下,氢原子表现出典型的宽带绝缘体特性——激发强度在 9.37 eV 以下均不显著,零强度对应的低能量损失区域对应电子禁带。9.37 eV 处的陡峭上升曲线代表边前峰的阈值,该峰在实验上与导带连续谱无法区分;而 9.37 eV 以上的连续谱则反映了价带电子到导带各能级激发信号的总和。随压力从 6.6 GPa 增至 90.2 GPa,固体氢的带隙不断变窄,激发阈值向更低能量方向移动,伴随着谱峰跳边斜率降低。氢的带隙随密度(及压力)变化的关系如图 2(b)所示,从 6.6 GPa 时的 9.37 eV 至 90.2 GPa 时的 6.57 eV,结果表明,在此压力范围内,带隙与电子密度之间存在线性关系。对实验结果曲线进行线性外推,氢金属化对应压力值约为 550 GPa。尽管该外推结果仅适用于具有相同相态和晶体结构的情况,氢在高压下还会经历多次相变,但 XRS 实验提供了带隙精确测量方案,因此可作为观测氢金属化的重要手段。

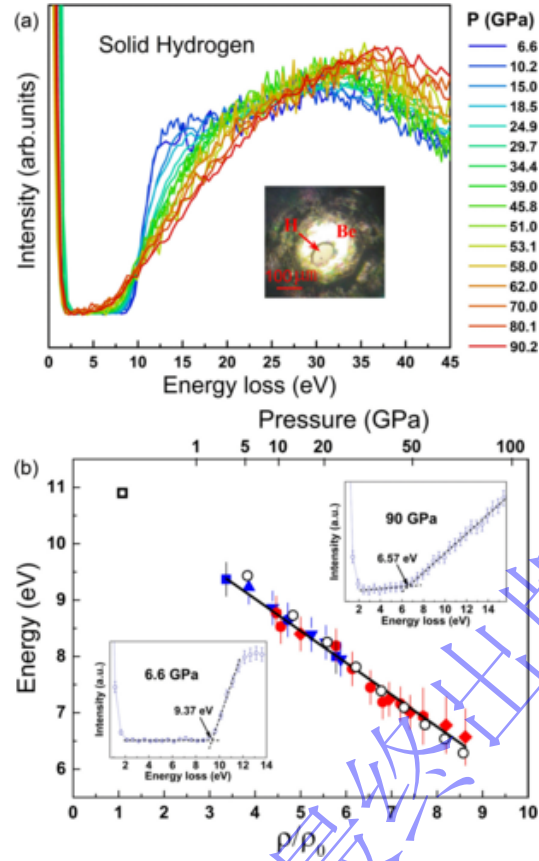


图 2 (a)高压(6.6 至 90.2 GPa)下固态氢的 XRS 光谱。(b)根据 IXS 光谱斜率拐点确定的固体氢带隙。实心符号代表不同的 DAC IXS 实验数据；空心圆圈为理论计算值；实线为 IXS 实验数据的线性回归曲线。
数据来源于^[16]

Fig.2 (a) IXS spectra of solid hydrogen under high pressure (6.6 to 90.2 GPa). (b) Bandgap of solid hydrogen determined from the inflection points in the IXS spectra. Solid symbols represent experimental data from different DAC IXS experiments; hollow circles represent theoretical calculations; the solid line is the linear regression curve of the IXS experimental data. Data sourced from^[16]

稀土金属或镧系元素中 4f 电子具有独特电子特性。许多镧系金属在高压条件下会表现出复杂的体积坍塌转变现象，这通常与 4f 电子的离域化密切相关。压力可增强 f 电子的屏蔽效应并有效减弱电子关联作用，最终导致电子呈现更易迁移且非磁性的状态，从而有利于形成更小的晶胞体积^[4, 62, 63]。这种屏蔽效应的微观起源仍存在争议并缺乏实验上对 f 态电子行为的直接观测。XRS 可突破偶极禁戒，探测 4d 芯能级到 4f 未占据态的电子跃迁，直接测量 4f 电子态。

稀土铈(Ce)金属在常温下 $P_t=0.8\text{GPa}$ 左右发生体积坍塌相变，低压 γ 相中，4f 电子更倾向于局域化于单个 Ce 原子位点；而在高压 α 相中，由于铈原子间杂化作用增强，这些电子形成离域能带。在低压相中，局域态与导电态之间的杂化程度较低，从而形成稳定的局域磁矩和磁有序结构；而在高压相中，局域磁矩被非局域化电子所屏蔽，形成非磁性的近藤单态。为了理解 4f 电子结构在体积坍塌转变过程中的压力演化，如图 3(a)-(d)所示，分别在 0.48 GPa 的 γ 相和 1.97 GPa 的 α 相下采集的纯 Ce 金属的 q 依赖性 XRS 谱^[64]。101 至 115 eV 范围内的吸收边前区域对应芯能级 4d 电子向未占据的 4f 多极激发。当体系从低压相转变为高压相时，约 106 eV 处的预峰宽度变窄，其强度降低约 27%；预峰位置亦向低能区移动约 0.4 eV。经过详细理论模拟推导发现，同构转变过程中，铈 $N_{4,5}$ 能级谱线的重新分布可由近藤机制解释。XRS 的实验和计算结果不仅成功验证了理论模型，还揭示出高压下铈

体积坍塌的机制。XRS 也为探究多种压力诱导现象(包括体积坍塌、价态转变及量子临界涨落)，特别是稀土化合物的局域电子结构开辟了新途径。近年来，氢化物超导研究是凝聚态物理的热点之一，其中，稀土、轻元素及氢构成了主要的成分，揭示其电子结构演化将是 XRS 谱学应用的方向之一。

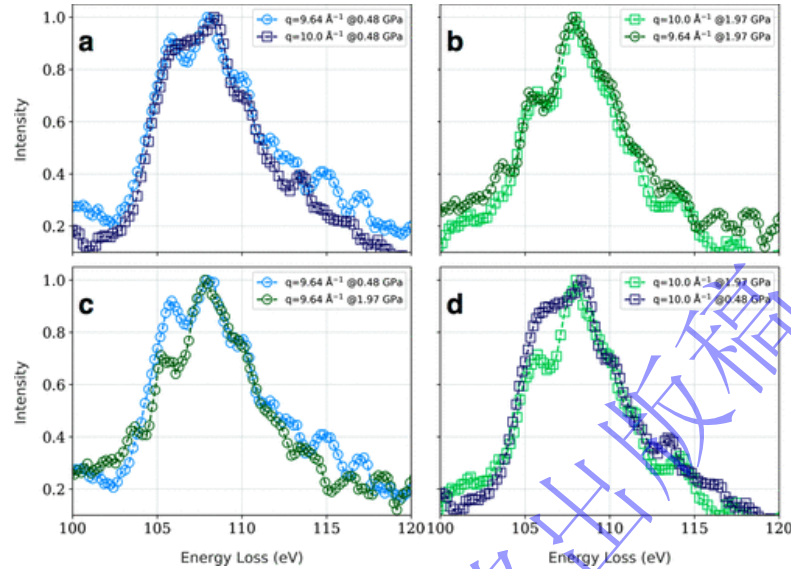


图3 体积坍塌相变压力 P_t 前后的 $\text{Ce N}_{4.5}$ XRS 实验光谱。(a)0.48 GPa(γ 相)下 XRS 光谱的动量转移 q 依赖性。(b)1.97 GPa(α 相)下 XRS 光谱的动量转移 q 依赖性。(c) 0.48 GPa(蓝色曲线, P_t 以下)与 1.97 GPa(绿色曲线, P_t 以上)下 XRS 光谱在 $q = 9.64 \text{ \AA}^{-1}$ 的对比。(d) 0.48 GPa(蓝色曲线, P_t 以下)与 1.97 GPa(绿色曲线, P_t 以上)XRS 光谱在 $q = 10.0 \text{ \AA}^{-1}$ 的对比。数据来源于^[64]

Fig.3 XRS spectra of the $\text{Ce N}_{4.5}$ before and after the volume collapse phase transition pressure (P_t). (a)

Momentum transfer q dependence of the XRS spectrum at 0.48 GPa (γ phase). (b) Momentum transfer q dependence of the XRS spectrum at 1.97 GPa (α phase). (c) Comparison of XRS spectra at 0.48 GPa (blue curve, below P_t) and 1.97 GPa (green curve, above P_t) at $q = 9.64 \text{ \AA}^{-1}$. (d) Comparison of XRS spectra at 0.48 GPa (blue curve, below P_t) and 1.97 GPa (green curve, above P_t) at $q = 10.0 \text{ \AA}^{-1}$. Data from^[64]

2 共振非弹性 X 射线散射(RIXS)

共振非弹性 X 射线散射 RIXS 是一种“光子进-光子出”的技术，这类叫法主要是与“光子进-电子出”的光电子能谱作区分。首先，将入射 X 射线能量调至待测元素的特定吸收边 (如 K 边或 L 边) 附近，激发内层电子到未占据价带，随后高壳层电子回落空穴辐射出 X 射线。通过分析散射光子的能量损失，动量转移和偏振方向，RIXS 可以探测量子材料中的集体元激发，包括电荷转移激发、d-d 轨道激发、磁子激发以及电声耦合^[65]。同时，RIXS 结合了 X 射线吸收光谱(XAS)与 X 射线发射光谱(XES)，能够同时给出电子占据态和未占据态信息以及它们之间的相互作用。实验上通过在 K 边或 L 边区域附近扫描发射能量，可获得二维 RIXS 平面数据。

2.1 RIXS 原理

RIXS 属于相干二阶光学过程，它对比 X 射线吸收光谱(XAS)和 X 射线光电子能谱(XPS)这类一阶光学过程包含更多的信息，但与此同时 RIXS 的信号强度却显著弱于 XAS 和 XPS。近年来 RIXS 研究取得的重大进展，主要得益于同步辐射产生的波荡器辐射技术以及高效率探测器的应用。理想情况下，该分析仪的能量展宽应与储存环光束线上的主单色器相近，且小于谱特征的寿命展宽值。在 RIXS 中，可直接获取与特定中间态直接相关跃迁信息——该中间态的能量正是通过入射 X 射线能量控制。RIXS 可视入射光子在金

属离子共振能级处发生的非弹性散射，数学描述由 Kramers–Heisenberg 方程给出，该方程属于二阶过程。其数学表达式如下^[32, 66]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = r_0^2 \omega \sum_j \left| \sum_i \frac{\langle f | T_2 | i \rangle \langle i | T_1 | g \rangle}{E_g + \hbar\Omega - E_i + i\Gamma_i} \right|^2 \times \delta(E_g + \hbar\Omega - E_f - \hbar\omega), \#(3)$$

其中 σ 为散射截面； r_0^2 为电子半径； $\hbar\omega$ 表示发射光子能量， $\hbar\Omega$ 表示吸收光子能量； T_1 和 T_2 为跃迁算符； Γ_i 描述中间态的寿命展宽。下标 g 、 i 和 f 分别代表跃迁过程的基态、中间态和终态。 E 表示 $|g\rangle$ 、 $|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 态的能量。在 RIXS 散射过程中，系统吸收一个 X 射线光子后，会从基态 $|g\rangle$ 激发至一个短暂的中间态 $|i\rangle$ 随后发射一个光子而至最终态 $|f\rangle$ 。如前文所述，我们将 RIXS 根据发射类型分为两类。对于第一类 RIXS 实验，共振散射具有元素、晶格位点以及轨道选择性，也会显著增强非弹性散射截面，有助于获得电荷、磁性、晶格、自旋、轨道等低能元激发^[67]，以及此类激发在倒格矢空间的色散依赖关系，更体现出动量空间散射特征。第一类 RIXS 实验，激发过程和发射过程均发生在价带，也称为价带 RIXS。价带 RIXS 可以分为直接 RIXS 和间接 RIXS，两种方式的散射截面差异显著，理论上上有明确区分^[67]，下面将从原理上简要阐述：

如图 4(a), (b)给出了直接和间接 RIXS 的跃迁过程。对于直接 RIXS，入射光子激发芯电子跃迁至空价带。随后，价带中其他填充的电子衰变从而湮灭芯能级空穴，同时伴随着 X 射线的发射，在这个过程中光子将能量和动量传递至激发态。对于直接 RIXS，首先实现芯能级电子被激发到空价带，随后，价带中其他电子态弛豫，湮灭芯-空穴态。例如，过渡金属元素 L_3 边 RIXS 实验中，电子从 2p 轨道受激跃迁到 3d 轨道，随后出现 3d 到 2p 辐射弛豫。而对于氧、碳这类元素的 K 边 RIXS，在 1s 到 2p 轨道激发跃迁之后，2p 轨道另外一个电子弛豫到 1s 基态。换句话说，直接 RIXS 能够直接探测价带和导带电子态。

而对于间接 RIXS，芯电子被激发至能量在 Fermi 能级以上几个电子伏的空态，随后该电子发生弛豫回填芯-空穴态。以过渡金属 K 边(1s→4p)为例，若不发生任何相互作用，则不会观察到任何非弹性散射。然而，芯空穴中间态给 3d 价电子施加势场，3d 电子将屏蔽空穴。芯空穴势场会散射价电子，导致在价带中产生新的电子-空穴激发。当 4p→1s 弛豫时，在体系中保留了该电子-空穴激发。因此间接 RIXS 归因于芯空穴中间态引起的振激(shake-up)激发。换句话说，可以认为是 1s 芯空穴与 4p 电子形成的激子(exciton)对价电子的散射。

理论上将等式(3)中的 Kramers–Heisenberg 方程写为传播子的形式^[68]，直接 RIXS 散射振幅可表示为

$$A_{\text{direct}} = \langle f | T^\dagger G_0 T | g \rangle \#(4)$$

其中 $T^\dagger, T$ 分别为光子发射和吸收算符， G_0 表示未考虑光子吸收扰动的传播子。传播子算符是通过系统总哈密顿量 H 来定义，它可分解为基态哈密顿量 H_0 (描述不含核心空穴的量子系统)和光子吸收后受扰动系统的芯空穴哈密顿量 H_c 。因此，完整的传播子算符可写为 $G = G_0 + G_0 H_c G$ ， G 为考虑 H_c 后的完整哈密顿量，此时间接 RIXS 的散射振幅可表示为

$$A_{\text{indirect}} = \langle f | T^\dagger G_0 H_c G T | g \rangle \#(5)$$

对于直接 RIXS 的散射振幅，光子吸收与发射矩阵元决定允许哪种电子跃迁。因此，在直接 RIXS 散射中，无论是光电激发还是价电子弛豫辐射都需要满足跃迁定则。例如，对过渡金属 L 边，无论是 2p→3d 还是 3d→2p 的跃迁都是满足偶极跃迁，所以才可能发生直接 RIXS 散射。

而间接 RIXS 散射振幅微扰芯空穴哈密顿量 H_c 直接相关, 若无此项, 则间接散射振幅为零。一般来说, 间接 RIXS 的散射振幅是由芯空穴哈密顿量 H_c 和跃迁矩阵共同贡献的。对于间接 RIXS, 在远高于 Fermi 能级的态产生或湮灭电子。例如, 对过渡金属 K 边, 发生 $1s \leftrightarrow 4p$ 跃迁过程时, 在高于 3d 价电子轨道的 4p 轨道上的电子被产生或湮灭。由于局域的芯空穴相关的库仑(Coulomb)相互作用更强, 对散射截面的贡献占主导, 离域的 4p 电子可被视作“旁观者(spectator)”。值得一提的是, 在直接散射中, 如过渡金属 L 边, 原则上间接散射也有一定的贡献, 但主要是高阶效应, 远远小于直接散射振幅的贡献。根据定义, 在间接散射中, 则一定不存在直接散射。

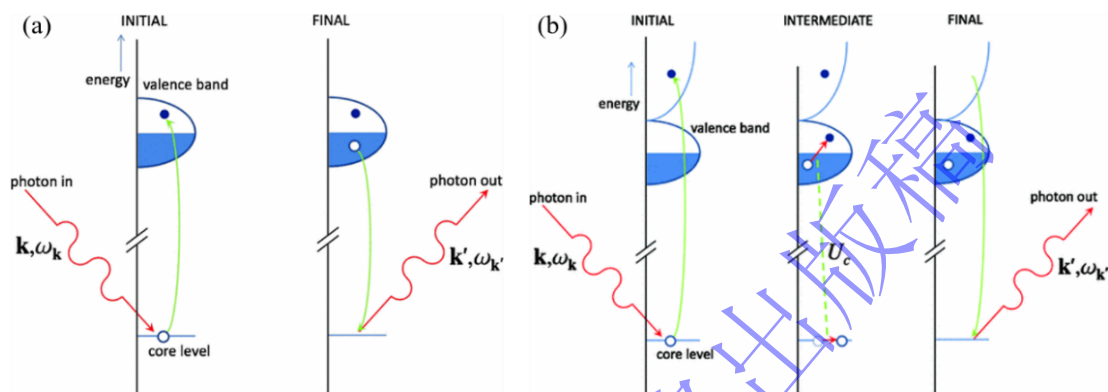


图 4 第一类 RIXS 中两种形式的散射示意图^[67]。(a)直接 RIXS; (b)间接 RIXS

Fig.4 Schematic diagrams of two kinds of scattering in first category RIXS ^[67]. (a) Direct RIXS; (b) Indirect RIXS.

第二类 RIXS 实验主要关注能量损失, 不考虑动量转移。归因于: 一)芯能级无色散; 二)样品体系非单晶, 包括多晶、金属复合物分子体系, 无特定指向, 因而可采用多块分析晶体扩大信号接受立体角, 叠加获得动量积分的 RIXS 能量损失谱。与第一类 RIXS 研究的低能元激发相比, 第二类 RIXS 探测的能量转移范围更大。其辐射弛豫主要涉及局域芯电子, 因而被称为共振 X 射线发射谱(Resonant X-ray Emission Scattering, RXES)或芯态激发 RIXS。

RXES 主要涉及价电子层到内壳层间跃迁, 对吸收原子化学配位环境敏感, 特别是金属氧化态、位点对称性以及晶体场分裂效应^[69, 70]。并且如原子的 $K\alpha(2p \rightarrow 1s)$ 跃迁线和 $K\beta(3p \rightarrow 1s)$ 跃迁线对自旋-轨道耦合及局部磁矩具有高度敏感性^[71]。典型例子是过渡金属元素中从 1s 激发态到 3d 激发态后发生的 2p 或 3p 向 1s 弛豫辐射, 这种称为 1s(2,3)p RXES。如图 5 所示, 1s(2,3)p RXES 中, 中间态 $|i\rangle$ 是通过公式(3)中的跃迁算符 T_1 从基态 $|g\rangle$ 跃迁而来。按照原子组态简化模型, 1s 轨道上的电子被 X 射线激发跃迁到 3d 轨道上, 基态和中间激发态写为可以 $|g\rangle = 3d^n$ 和 $|i\rangle = 1s3d^{n+1}$ 。事实上, RXES 的中间态 $|i\rangle$ 是常规 K 边 X 射线吸收谱(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)的终态。常规 XAS 谱的边前峰来源于芯能级到最低未占据态的共振激发, 可用于解释金属离子的局域电子结构, 对金属氧化态、位点对称性及晶体场分裂敏感, 但谱峰强度远低于主吸收峰, 提取边前峰谱峰结构具有较大的不确定性, 尤其是, 前过渡金属原子(d 电子少于 5, 如 Sc、V、Ti、Cr 等)的 K 边 XAS 谱中, 随着原子序数 Z 降低, 边前峰与主峰间的劈裂减小, 提取边前峰更为困难^[72]。

然而, 利用 RXES 可获得精细的吸收边前峰结构。公式(3)中跃迁算符 T_1 的具体形式依赖于配位环境中金属离子的局域对称性。原本具有球对称性(SO_3)原子 3d 轨道, 在较低对称性的金属位点上发生劈裂。在某些对称性下, 3d 与 4p 轨道无混合, 金属 1s 轨道与最低价电子轨道之间的偶极跃迁矩阵元为零, T_1 是四极跃迁算符 $(\hat{\epsilon}_\lambda \vec{r})(\vec{k} \vec{r})$ 。例如, 具有相同元素六配位化合物中, 配体散射原子呈八面体构型(O_h 对称性), 金属离子 3d 轨道劈裂为 t_{2g}

和 e_g 轨道。在金属位点具有反演对称性的配合物中, 3d 轨道(偶态)与 4p 轨道(奇态)不发生混合, 偶极跃迁是禁戒的。如果把上面的配体原子中的其中一个替换成不同元素, 对称性降低成 C_{4v} 。或者四配位体系, 对称性为 T_d 四面体对称性, 这类对称性下, T_1 中还会包含偶极算符 $\hat{\epsilon}_\lambda \vec{r}$ 。一部分 3d 轨道晶体场劈裂和金属 4p 轨道属于同一点群不可约表示^[73], 从而部分 3d 轨道可以和 4p 轨道混合, 1s 到 3d4p 混合态的跃迁满足偶极跃迁要求。RXES 可用于提取边前峰谱峰结构, 相比常规 XAS, 利用 RXES 可获取边前峰谱形更多细节, 以对比理论模型。例如。过渡金属 1s2p RXES 的偶极和四极跃迁具有不同的角度依赖性^[74, 75], 可用于分析偶极-四极跃迁比例。

如图 5 所示, 1s(2,3)p RXES 的终态是 2p 或 3p 电子弛豫到 1s 轨道, T_2 为偶极算符。RXES 的终态可写作: $|f\rangle = (2,3)p^5 3d^{n+1}$, 即 2p 或 3p 轨道存在一个芯空穴, 3d 轨道有附加电子。形式上, 该终态分别与软 X 射线 L 边或 M 边吸收谱终态相同。吸收谱中, L 边或 M 边发生 2p 或 3p 一次直接跃迁到 3d 轨道。而 RXES 谱中, 需经过两个跃迁矩阵元才能获得带芯空穴的终态。但由于遵循不同的选择规则, RXES 过程还可获得其他 $(2,3)p^5 3d^{n+1}$ 终态。因此, 不同跃迁矩阵元或相干效应^[76], 导致 RXES 谱峰强度也会有所差异。即使两种实验的仪器能量分辨相同, 软线 XAS 和 RXES 得到的能谱形状也会有差异。然而, 由晶体场、多重态及自旋-轨道相互作用引起的能级分裂并不因为跃迁过程不同而产生差异。

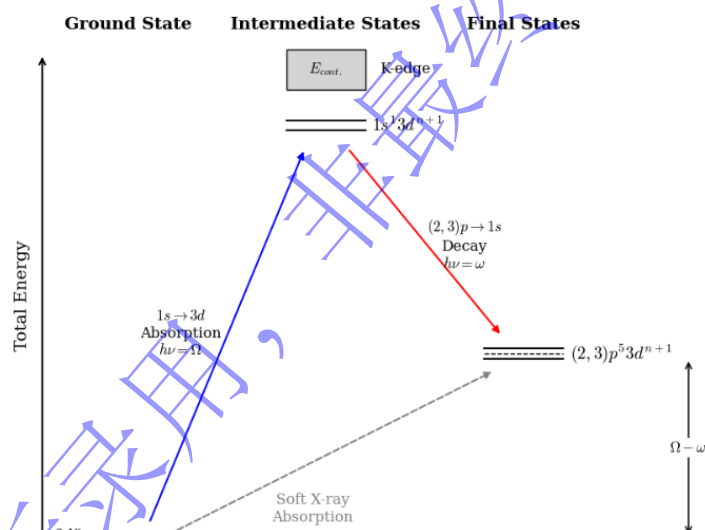


图 5 过渡金属离子 K 边-1s(2,3)p RXES 过程的能级示意图^[72]。其中 Ω 和 ω 分别为激发光子和发射光子的能量, E_{Cont} 表示 Fermi 能级以上未占据的连续能级。

Fig.5 Schematic diagram of the K-edge -1s(2,3)p RXES process of transition metal ion. Here, Ω and ω represent the energies of the excitation and emission photons, respectively, and E_{Cont} denotes the unoccupied continuum states.

Bagger 等在 Kramers-Heisenberg 近似基础上, 提出两种简化模型^[66]。一是激子模型(exciton model), 首先采用 Hartree-Fock 近似, 计算孤立原子电子间相互作用, 根据原子参考数据库进一步参数化, 引入自旋轨道相互作用、微扰晶体场、电荷转移激发, 描述局域配位原子电荷分布。基于该模型的简化方程, 主要应用电荷转移多重态(charge transfer multiplet, CTM)计算方法^[78, 79]。对于 K 边 RIXS 可获得类似局域四极跃迁。但因无法描述芯-空穴态的屏蔽作用, 无法从第一性原理计算跃迁能^[77]。二是连续谱模型(continuum model)。Tulkki 和 Aberg 提出, 假设存在单一电子态、且中间态与终态彼此正交, 此时微

分截面可写作^[80]:

$$\frac{d\sigma(\omega_1)}{d\omega_2} = k \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega_2 g_{2p,1s}(\Omega_{1s} - \omega) \left(\frac{dg_{1s}}{d\omega} \right)}{\omega_1 (\Omega_{1s} + \omega - \omega_1)^2 + \frac{\Gamma_{1s}^2}{4\hbar^2}} \times \delta(\omega_1 - \Omega_{2p} - \omega - \omega_2) d\omega, \#(6)$$

其中 $k = 2\pi r_0^2 (\Omega_{1s} - \Omega_{2p})$ 。其中 ω_1 和 ω_2 分别表示吸收和发射光子能量，而 1s 和 2p 分别初

态和终态。 $g_{2p,1s}$ 表示跃迁振子强度， Γ_{1s} 表示寿命展宽； $\frac{dg_{1s}}{d\omega}$ 是振子强度随态密度的变化；

δ 函数描述弛豫过程。1s2p RXES 对应的 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 弛豫跃迁谱函数为 Lorentz 线型。而 $K\beta$ 或 K_{valence} 弛豫相关 RXES 谱，Lorentz 线性替换为占据态密度函数。连续模型属于单电子激发近似，这意味着该模型仅描述对未占据态的跃迁激发，描述 RXES 实验中的偶极跃迁。结合两种模型，计算 RXES 二维扫描图，与实验印证。可以近似认为 RXES 是吸收谱 (XAS) 与非共振发射谱 (XES) 的卷积^[81]，需注意，此近似仅对核心空穴与光激发电子之间的相互作用较弱的情形成立。

稀土 4f 电子体系具有重要的应用和研究价值。与离域过渡金属 3d 轨道不同，通常固体材料中稀土 4f 电子是局域化的，受导带影响甚微。然而，对于杂化轨道的 f 电子，可以被视为 f 电子具有混合价态，这部分电子具有部分导带电子的特征。这种杂化态或混合价态可以按照组态相互作用定义，基态由若干简并态线性组合而成， $|g\rangle = c_{n-1}|f^{n-1}v^{m+1}\rangle + c_n|f^n v^m\rangle + \dots$ ，其中 v 表示价电子数， c_n 表示 f 组态在混合价态的权重。由于存在强烈的库仑排斥作用，不会出现大的价态涨落。在 f 电子线宽特征时间尺度内，f 电子价态在基态附近涨落。对于窄带宽的 f 电子体系，其涨落的时间较长，超过 X 射线谱学中典型的芯空穴态寿命。因此，存在芯空穴态时，基态简并提升，原则上利用吸收谱 XAS 或光电子能谱 XPS 可以区分混合组态。而在 RXES 过程中，中间态与终态都对应基态简并提升，因此可用于开展精细混合价态研究^[82, 83]。有趣的是，在压力作用下，导带宽度和 Fermi 能级发生改变，4f 轨道电子占据数改变，导致晶体对称性降低甚至发生体积坍塌转变^[10]。

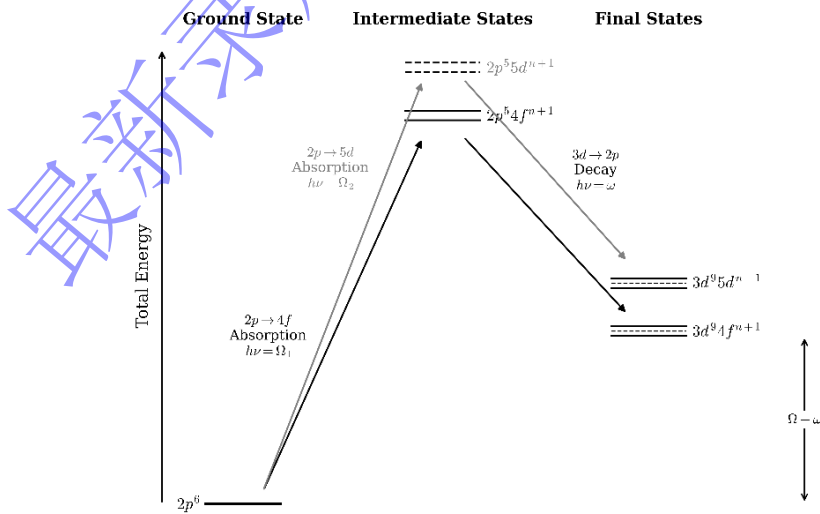


图 6 4f 混合价态体系稀土元素 L 边-2p3d RXES 过程的能级示意图^[10]

Fig.6 Schematic diagram of the rare-earth L-edge-2p3d RXES process in 4f mixed valence rare-earth system^[10]

如图 6 所示, 4f 混合价态体系稀土元素 L 边(2p3d)RXES 的物理过程涉及到 $2p^5 4f^{n+1}$ 和 $2p^5 5d^{n+1}$ 中间态, 终态分别为 $3d^9 4f^{n+1}$ 和 $3d^9 5d^{n+1}$ 两种组态, 此时 RXES 过程的中间态也是 XAS 吸收谱的终态。在共振吸收 $L_{2,3}$ -edge ($2p \rightarrow 5d$)条件下, 测量 $L \alpha_{1,2}$ 发射荧光光子($3d \rightarrow 2p$)。f 电子基态处于混合态, 但在 RXES 过程的 f 电子终态能够清晰分开, 在存在 2p 空穴态的前提下, 若将入射光能量调节到特定中间态能量, 共振效应能够增强特定 f 电子态, 因此 RXES 可用于分析 4f 电子体系的混合价态分布^[10]。

2.2 高压 RIXS 实验

压力导致电子密度变化, 将诱导电子结构演化、杂化作用及磁性转变, 涉及电荷, 自旋和轨道等多种自由度相互作用, 属于硬 X 射线 RIXS 研究的范畴^[65]。RIXS 为高压下 d 和 f 电子体系提供了独特视角。仅硬 X 射线波段可开展高压 RIXS 实验, 因而聚焦在过渡金属氧化物、稀土化合物等强关联体系中的研究。例如, 3d 过渡金属化合物中的高压诱导的磁性坍塌和绝缘体-金属转变; 稀土 4f 电子体系中的价态涨落或近藤效应特征; 分子固体和玻璃中的配位与成键行为; 混合价态材料中的电子离域过程等^[10, 84]。

RIXS 实验主要采用全景式 DAC, 轴向和侧向开口分别高达 85° 和 110° , 某些特殊设计侧向开口还可以高达 140° , 以提供足够大的探测立体角^[29]。硬 X 射线 RIXS 谱仪均采用基于聚焦、非色散的 Rowland 圆几何, 并使用像素型高分辨分析晶体。样品、分析器和探测器均位于一个圆上, 其直径与分析器的弯曲半径相匹配。通过改变分析晶体的布拉格角并同步移动探测器, 扫描过程中始终维持 Rowland 几何条件, 分析散射光子能量^[84]。限于篇幅, 我们仅挑选近年高压 RIXS 实验案例, 说明 RIXS 在高压研究的独特优势。

2.3 高压 RIXS/RXES 应用

高分辨硬 X 射线 RIXS^[85] 能够探究压力条件下磁振子激发、轨道激发的演变。Rossi 等人开展了 Ir L_3 RIXS 测量, 研究了 Ruddlesden-Popper 双层体系 $Sr_3Ir_2O_7$ 在 12 GPa 下的低能磁激发^[86]。双层 Ruddlesden-Popper($n=2$)材料 $Sr_3Ir_2O_7$ 具有相对论性的 Mott 绝缘基态^[87], 在 $T_N \sim 230$ K 时形成反铁磁有序^[88], 然而对于其磁性行为的微观机制存在两种不同的理论模型解释其磁结构与动力学行为^[89, 90], 这两种理论模型均能很好地解释 $Sr_3Ir_2O_7$ 在常压下的磁动力学行为, 对体系施加扰动例如压力, 来检验磁激发态的演化过程, 可以实现两种模型的区分。如图 7 所示, 入射光能量调至 11.2165 keV, 在动量转移 $q=(3.5, 3.5, 0.0)$ 时, 分别测量了从 0 到 6 GPa 改变压力时, Ir L_3 的高分辨 RIXS 谱。常压下 100 meV 附近存在单磁振子激发峰^[89, 90], 随着压力增大, 峰位向低能移动, 即磁振子软化, 6.0 GPa 时磁振子峰位于 80 meV 附近。表明, 随着压力增大, 层内自旋轨道耦合增强, 而层间自旋轨道耦合减弱。

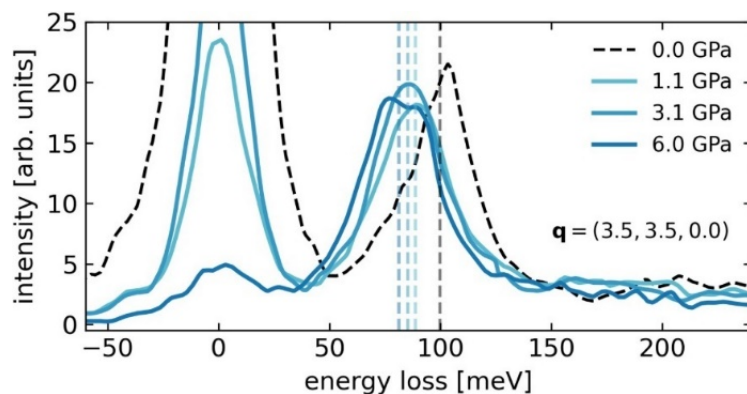


图 7 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 在常压(黑色, 虚线)至 6.0 GPa(深蓝色, 实线)范围内、温度 $T=150\text{ K}$ 、动量转移 $q=(3.5, 3.5, 0.0)$ 的 Ir L_3 边 RIXS 谱。磁振子激发的能量损失位置用垂直虚线标出。数据来源于^[86]

Fig.7 Ir L_3 RIXS spectra of $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ in the pressure range from ambient pressure (black, dashed line) to 6.0 GPa (dark blue, solid line), at a temperature of $T = 150\text{ K}$ and a momentum transfer of $q = (3.5, 3.5, 0.0)$. The energy loss positions associated with magneton excitation are marked by vertical dashed lines. Data are taken from Reference^[86]

在稀土元素金属中, 二价铕(Eu)的 4f 轨道处于半填充状态, 施加足够压力可导致 4f 电子离域, 使铕转变为三价金属, 然而关于价态的相变点存在争议^[91-93]。Chen 等人^[94] 开展了高压 2p3d RXES 实验, 并揭示了对单质金属铕(Eu)在 80 GPa 下的新价态转变, 分离出 $4f^7$ 和 $4f^6$ 两种构型对应的 RXES 峰。其中, $4f^7$ 峰在 52 GPa 以下完全消失, $4f^6$ 峰在 80 GPa 以下仅轻微增强。对比俩峰强度比, 可以发现了价态跃变出现在约 80 GPa 处, 并逐渐增强直至 160 GPa。但 Eu L_3 边的吸收谱(XANES 和 PFY-XAS)数据中并未观测到此类规律, 证明了 RXES 对 Eu 高压价态转变具有更高的灵敏度。结合 RXES 和 XRD 的数据可得出结论: 当压力增至 80 至 160 GPa 时, Eu 转变为正交晶系结构: 其价态在约 80 GPa 处快速升至 2.4, 随后在 160 GPa 附近逐渐升至 2.56, 价态转变主要是由 4f 电子向 5d 能带的跃迁驱动。

高分辨率 RXES 还可揭示高压下的自旋结构转变。Ding 等人^[95] 利用高压 RXES 开展 CoO 中自旋调制轨道杂化研究。Mott 绝缘体中, 源于 3d 轨道局域库仑相互作用, 3d 电子同时表现出局域化和非局域化行为。两种行为的竞争决定了 3d 过渡金属化合物的输运性能、磁性、电子行为。CoO 中的非局域跃迁与压力相关, 而局域跃迁则与压力无关, RXES 光谱中直接区分非局域激发与局域激发。

图 8 展示不同压力下 CoO 和 Co_3O_4 的 RXES 二维图。随着压力增大到 12GPa, 峰 3 的强度从低压到高压呈现出显著增加, 而峰 1 和峰 2 则基本保持恒定。峰 3 与峰 2 的强度比在近静水压测量中增大近 1 倍, 在非静水压中增幅约为 26%。然而, 在压力大于约 12 GPa 时, 晶格结构并无显著改变, 表明峰 3 的变化是 CoO 体系的电子结构相变, 而作为对照组的 Co_3O_4 中未观察到类似的变化。

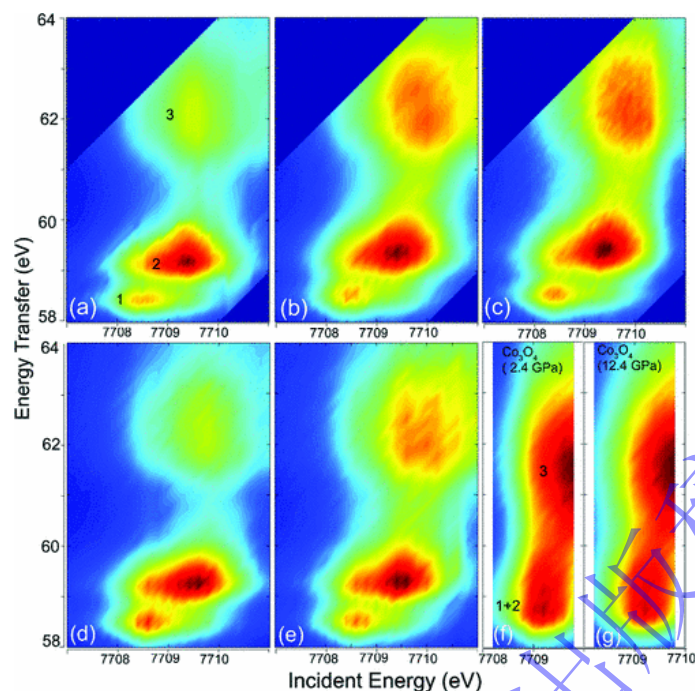


图8 高压 CoO 的 1s3p RXES 二维图。标记为 1、2 和 3 的峰分别对应不同能量转移下的拉曼散射信号。(a)、(b)和(c)分别是在无介质条件下, 于 0.2、12 和 28 GPa 压力下在 CoO 上采集的 RXES 数据。(d)和(e)是分别在 3.3 和 6 GPa 下, 以硅油为介质时在 CoO 上采集的 RXES 数据。(f)和(g)是分别在 2.4 和 12.4 GPa 下, 以硅油为介质时在 Co_3O_4 上采集的 RXES 数据。数据来源于文献^[95]

Fig.8 Two-dimensional 1s3p RXES maps of CoO under high pressure. The peaks labeled 1, 2, and 3 correspond to Raman scattering signals at different energy shifts. (a), (b), and (c) show RXES data collected on CoO at pressures of 0.2, 12, and 28 GPa, respectively, in the absence of a medium. (d) and (e) show RXES data collected on CoO at 3.3 and 6 GPa, respectively, with silicone oil as the medium. (f) and (g) show RXES data collected on Co_3O_4 at 2.4 and 12.4 GPa, respectively, with silicone oil as the medium. Data are taken from Reference^[95]

CoO 的 RXES 模拟计算表明, 图 8 中的峰 1 和 2 归因于局域的四极跃迁, 峰 3 归因于 4p 态与 3d 能带的混合所产生的非局部偶极贡献, 该贡献源于 4p 态与邻近格点上的 Co 的 3d 轨道之间的混合, 因此近邻原子耦合会显著改变光谱权重。CoO 晶格参数随压力持续减小, 且在 40 GPa 以下的压力下不会发生异常变化, Co-O 键长无法解释非局域偶极跃迁相对于局部四极跃迁增加一倍。除了键长发生变化外, CoO 还会经历由压力诱导的顺磁性 (PM) 向反铁磁性 (AFM) 的有序相变。在随后的分析中表明了同位点 4p 轨道与邻位 3d 轨道之间的杂化程度便会持续增加, 跃迁强度的比值变化反映了相变进程。RXES 为高压下磁性结构演化提供了一种探测手段。

3 核共振振动能谱(NRVS)

核共振振动能谱(简称核振能谱, Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy), 是一种基于原子核共振激发的非弹性散射光谱技术, 用于测量与激发核相关的声子振动模式, 优势在于其原子核同位素选择性^[96]。此类原子核同位素包括 ^{57}Fe , ^{83}Kr , ^{119}Sn 等, 其中 ^{57}Fe 的研究占 90% 以上。同步辐射核共振散射(Nuclear Resonant Scattering)方法源于固体中特定原子核的 Mössbauer 效应, 即原子核发生无反冲吸收。当入射光子能量偏离核共振能级, 由于固体或分子材料中的声子湮灭或产生, 发生能量转移, 因而获得物质中与激发原子核相关的振动能谱。实验上, NRVS 谱学属于 X 射线与物质相互作用发生非弹性散射, 因而也被称为

核共振非弹性 X 射线散射(Nuclear Resonant Inelastic X-ray scattering, NRIXS, NIXS or NIS)。文献中非共振非弹性散射(Non-resonant Inelastic X-ray scattering)也被简称为 NRIXS 或 NIXS, 需要注意区分,。为避免混淆, 后文中将只采用 NRVS 缩写。

传统振动光谱(激光拉曼散射、红外振动光谱)探测活性相关的所有振动模式。与此不同, NRVS 只对特定核同位素原子在入射光偏振方向上的振动敏感, 因此标记特定结构单元中的原子, 利用 NRVS, 可获得标记原子相关的振动光谱信号, 无其他原子振动干扰。此外, 红外、拉曼振动谱有对称性选择约束条件, 而 NRVS 不受光学选择定则的限制, 因而可以获得与特定原子相关的完整振动谱。

铁是一种典型的 3d 过渡金属元素, 是重要的磁性元素, 是超导、永磁铁等材料的核心组成元素; 铁也是地球及类地行星地核的主要成分; 同时, 生命体中广泛存在含铁蛋白。因而, 过去几十年, NRVS 被广泛应用于凝聚态物理、行星科学、地球物理、及生物无机化学等领域^[96-100]。

得益于加速器束团脉冲技术、高分辨光学、时间分辨探测器技术的进步, 核向前散射(Nuclear Forward Scattering, NFS)方法被用于穆斯堡尔谱学研究, 研究原子自旋态、价态及磁有序分布。同步辐射具备极高亮度、微米级聚焦光斑等优势, 因此 NFS 实验方法特别适用于高压领域。而近年来, 结合传统穆斯堡尔谱多普勒扫描穆斯堡尔谱方法, ESRF, SPring-8 等光源发展了 ^{57}Fe 同步辐射穆斯堡尔谱源(Synchrotron Mössbauer Source, SMS), 简化了实验数据分析难度。限于篇幅, 本文将不再赘述 NFS 和 SMS 方法, 感兴趣读者可参考相关文献^[101-107]。

3.1 NRVS 原理

图 9(a)展示了 ^{57}Fe NRVS 的实验基本原理: 入射 X 射线能量在共振能级 14.41425 keV 附近扫描, 与核共振能级相同的光子将激发原子核到核能级上, 随后回落到基态, 散射光子能量为 $h\nu_1$, 由于声子湮灭或产生, 可以在锐利的共振峰附近获得宽化的声子激发峰, 这种情况下样品中的 ^{57}Fe 可被视作是极高能量分辨($\sim\text{neV}$ 量级)的能量分析器, 只需扫描入射光, 即可声子振动谱。此外, 被激发的原子核在弛豫过程, 会产生二次荧光信号, 此类荧光(Fe K_α 6.4keV)光子比 14.4125keV 的散射光子更多, 因此要求探测器能够探测到 6.4keV 的光子。鉴于原子核质量远大于电子质量, 核散射与电子散射相比有延迟。通过时间分辨的探测技术, 即可区分 X 射线被原子核散射($\sim\text{ns-}\mu\text{s}$ 级)、被核外电子散射的信号($\sim\text{fs-ps}$ 级), 获得非弹性散射谱。

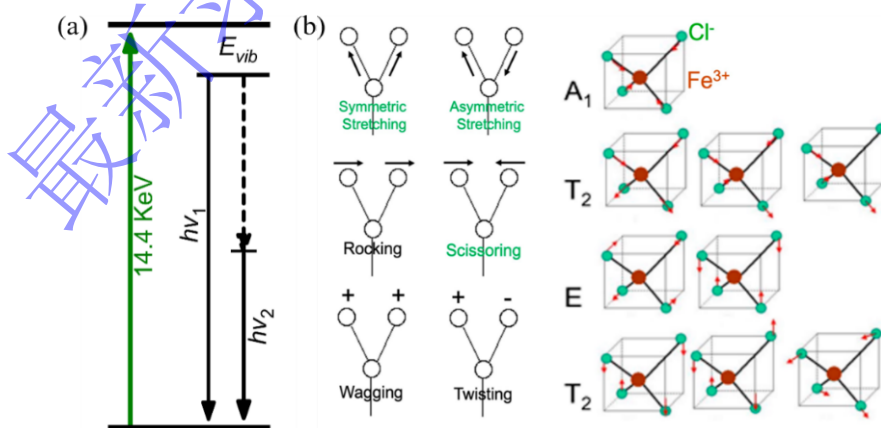


图 9 (a)Fe 核共振振动散射跃迁能级示意图; (b)局域振动模态和 $[\text{FeCl}_4]^-$ 离子中的九个简正振动模态及其对称性^[99]

Fig.9 (a) Schematic diagram of Fe nuclear resonance vibrational scattering transition energy levels; (b) Local

vibrational modes and the nine normal vibrational modes of the $[\text{FeCl}_4]^-$ ion with their symmetries^[99].

下面简要介绍振动谱的基本特点。双原子体系只存在伸缩振动。如图 9(b)所示, 三原子体系存在六种振动模式, 包括不对称伸缩、对称伸缩、摆动(Wagging)、扭转(Twisting)、剪切(Scissoring)、摇摆(Rocking)。包含更多原子体系将存在更复杂的多体振动模式。晶格中每个原子在各自平衡位置附近振动, 同时受到其他原子势场作用。忽略高阶非谐效应, 仅考虑一阶简谐振动, 可依据 Bloch 定理, 得到晶格振动的集体模式。每一组简正振动都具有特定的能量和方向。将所有局域振动坐标的线性组合, 并将这些局域振动重新表示为整个体系的振动, 它们之间彼此独立, 就称为简正振动模态。对三原子体系, 除对称、非对称伸缩, 其余四种模式都可以表示为化学键的弯曲振动, 化简为只有三类独立的谐振振动。由于每个振动模态都具有唯一的振动频率, 不受跃迁选择定则限制时, 每个振动态与 NRVS 特定能量的谱峰相对应。由于结构的对称性, 多个振动模态也可能具有相同的能量, 从而简并成单峰。例如, 对 n 个原子组成的非线性分子, 有 $3n-6$ 个简正振动自由度, 如图 9(b)所示的 $[\text{FeCl}_4]^-$ 离子中只有九个简正振动模态, 根据其四面体(Td)对称性, 这些模态可划分为以下四类: (1)具有 A_1 对称性的对称伸缩, 该振动能量处仅存在一种振动模态; (2)具有 T_2 对称性的不对称伸缩, 具有三重简并性, 在该振动模态处存在三种振动模态; (3) 具有 E 对称性且二重简并的对称弯曲; (4)具有 T_2 对称性且三重简并的非对称弯曲。这四类中, 对称模态指 Cl^- 离子呈对称方式向内或向外移动, 中心的 ^{57}Fe 保持静止因而无 NRVS 信号; 而非对称模态则指部分 Cl^- 离子向内移动而其他离子向外移动, 此时 ^{57}Fe 会发生位移因而产生 NRVS 信号。原始 NRVS 谱还可转化为投影振动态密度(PVDOS)。

按上述理论, 则总跃迁几率 $S(E)$ 可分解为核共振跃迁几率 $\delta_{\text{r}}(E)$ 、单声子跃迁几率 $S_1(E)$ 以及多声子跃迁几率 $S_n(E)$ ^[99]

$$S(E) = f_{\text{LM}} \left(\underbrace{\delta_{\text{r}}(E)}_{\text{Mössbauer}} + \underbrace{S_1(E) + \sum_{n=2}^{\infty} S_n(E)}_{\text{NRVS}} \right) \#(7)$$

其中 f_{LM} 是 Lamb-Mössbauer 因子, NRVS 信号强度与其成正比。对于较大的 f_{LM} 值, 例如低温下 $f_{\text{LM}}(^{57}\text{Fe})=0.8$, $S_1(E)$ 将贡献 NRVS 的主要强度, 单声子跃迁占主导, 而 $S_1(E)$ 与模态组成因子 $e_{j\alpha}^2$ 成正比

$$S_1(E) \propto e_{j\alpha}^2 = \frac{m_j r_{j\alpha}^2}{\sum_k m_k r_{k\alpha}^2} \#(8)$$

其中 $r_{j\alpha}$ 表示特定原子 j 在该振动模态 α 下的位移。因此, 振动模态 α 的 NRVS 强度与 $r_{j\alpha}^2$ 成正比。(8)式代表了 NRVS 理论的核心内容, 并给出了 NRVS 的选择定则: 只要 ^{57}Fe 原子核在特定振动模态中发生了移, 那么在 NRVS 谱上该振动模态能量处就会产生信号。该公式也为 PVDOS 的 DFT 理论计算奠定了基础^[108]。

3.2 高压 NRVS 实验

NRVS 反映了样品中特定同位素元素的振动强度, 这种同位素选择性在高压实验中尤为有用, 因为非同位素产生的背底信号能够被有效抑制, 只获得样品中同位素原子振动信号, ^[31, 109]。利用 PVDOS, 可以一次性定量获得若干热力学参数, 包括振动熵、比热、动能、德拜温度、波速、同位素分馏系数等^[110, 111], 因此成为地幔含铁矿物研究的重要手段,

是地球物理研究的利器。结合高压、低温条件^[112], NRVs 研究与磁性、超导、金属-绝缘体及其他压力驱动相变相关的声子变化,能够在凝聚态物理学、超导研究及材料科学等领域体现重要价值。

NRVS 实验也需要采用全景式 DAC,为获得足够大的探测立体角,探测器务必尽可能贴近 DAC 腔室内的样品,通常与样品距离约为 2–3 mm。在垂直压缩轴方向一般会插入 2 到 3 个 APD 探测器,还可进一步增加散射信号探测立体角。实验中,光沿金刚石入射,探测器收集经过样品和垫片材料的散射信号,NRVs 实验所用的 DAC 密封垫片通常为 Be。

3.3 高压 NRVs 应用

俯冲板块及下地幔储水相关的致密氢氧化物研究是高压地学研究的热点^[113-115]。在高压矿物研究中,地幔氧化物、硅酸盐和含水矿物等含铁化合物是主要的研究对象,NRVs 即使在复杂样品和 DAC 环境中也能分离出铁的振动作用。如图 10 所示,对两种

$\delta - (\text{Al}_{0.873}^{57}\text{Fe}_{0.127})\text{OOH}(\delta - \text{Fe13} - \text{r1})$ 和 $\delta - (\text{Al}_{0.867}^{57}\text{Fe}_{0.133})\text{OOH}(\delta - \text{Fe13} - \text{r2})$ 样品的

NRVS 测量了从常压到 79 GPa 的数据。通常情况下,矿物的振动峰位置随压力增加而稳定向更高能量方向移动,然而 $\delta - \text{Fe13}$ 的 pDOS 峰位置在压力从常压增至 10.8 GPa 时向更低能量方向移动,超过该压力后则转为向更高能量方向移动。高压测量显示低压下声子软化,随后在 Fe^{3+} 自旋转变区域内弹性行为发生变化,由此推导出的声速可延伸至下地幔条件。这表明 NRVs 能够追踪真实矿物相中压缩、氢键重排与铁自旋状态的耦合效应。原则上,单晶高压 NRVs 能够解析振动各向异性,并有助约束各向异性热应力。

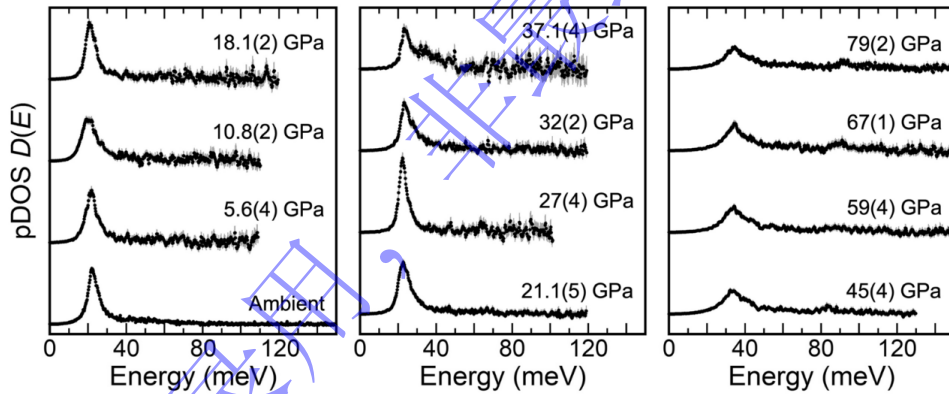


图 10 $\delta - (\text{Al}_{0.873}^{57}\text{Fe}_{0.127})\text{OOH}(\delta - \text{Fe13} - \text{r1})$ 和 $\delta - (\text{Al}_{0.867}^{57}\text{Fe}_{0.133})\text{OOH}(\delta - \text{Fe13} - \text{r2})$ 的部分投影声子态密度(pDOS)。数据来源于^[115]

Fig.10 Partial projected density of states (pDOS) for $\delta - (\text{Al}_{0.873}^{57}\text{Fe}_{0.127})\text{OOH}(\delta - \text{Fe13} - \text{r1})$ and $\delta - (\text{Al}_{0.867}^{57}\text{Fe}_{0.133})\text{OOH}(\delta - \text{Fe13} - \text{r2})$. Data from^[115]

除了硅酸盐和氧化物矿物外,高压 NRVs 技术已被应用于更广泛的含铁材料,以追踪在压缩作用下,随着结构和电子状态的变化,铁的振动光谱如何发生改变。 FeSi 是一个具有代表性的高压材料。 FeSi 是具有 d 电子的强关联电子体系的一个典型代表,其磁性、非中心对称晶格等方面表现出非常规的温度依赖性^[116],在压力下存在 B20 和 B2 两个相,然而其压力下的结构稳定性和相变并没有得到更进一步的研究。在该体系中,Fermi 面附近的电子主要来源于铁的 3d 电子,Fermi 面的电子态密度变化首先会影响铁原子之间的相互作用,进而引起晶格振动及电子能谱的变化。如图 11 所示,利用 NRVs 研究了在高达 120 GPa 的压力下的相稳定性和晶格动力学。随着着压力增加,实验上的 PDOS 峰整体向更高能量方向移动。在 30 GPa 和 39 GPa 下采集的数据表明:声子模式在较低能量处出现展宽现象,且由于晶格进一步压缩,峰开始合并。随后结合第一性原理计算,表明在 36 GPa 附

近存在由非静水压力诱导的 B20-B2 相变的证据。

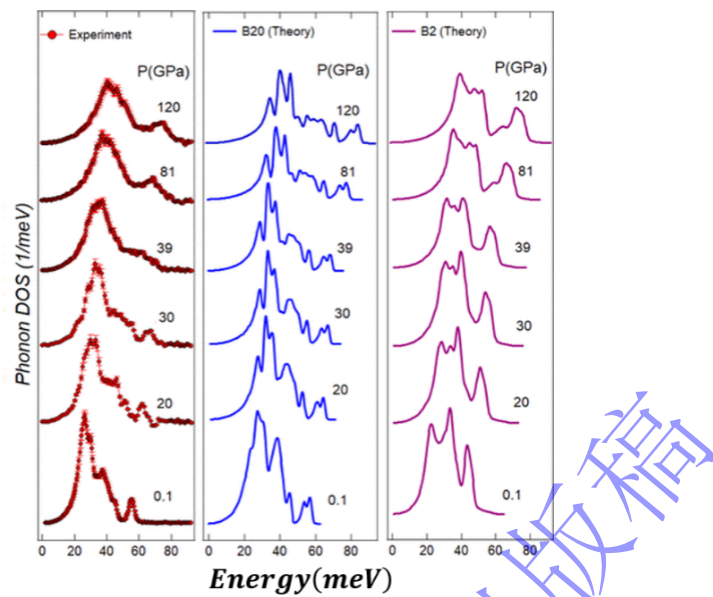


图 11 FeSi 在选定压力下的实验声子态密度(DOS)以及 B20 和 B2 相的理论计算结果。数据来源于^[116]
Fig.11 Experimental density of states (DOS) for FeSi at selected pressures, along with theoretical results for the B20 and B2 phases. Data are taken from^[116]

4 HEPS-ID33 硬 X 射线高分辨谱学线站

接下来，我们将着重介绍第四代高能同步辐射光源(HEPS)上高能量分辨谱学线站。四代光源 HEPS 的发射度几十皮米·弧度($\text{pm} \cdot \text{rad}$)量级，具有极高相干性和极高亮度，在聚焦、相干性、高亮度得到代际提升^[34, 117]。硬 X 射线高分辨谱学(Hard X-ray high energy resolution spectroscopy, H²O)光束线站由 33 直线节引出，采用真空内波荡器插入件(磁铁长度 4m, 周期长度 18.6mm)，一线两站，可提供硬 X 射线 XRS、RIXS 、NRVS 等实验模式。线站于 2025 年 10 月建成并完成三种实验模式试运行，2026 年 9 月开始正式面向全球开放运行。

为更加清晰地说明 ID33 线站的价值，笔者梳理并罗列出全球同步辐射光源中同类线站性能。如表 1、表 2 对比了全世界 XRS、RIXS、NRVS 光束线站及其性能，特别是针对高压科学研究相关的性能参数。

表 1 全世界 XRS, NRVS, RIXS 实验线站列表
Table 1 List of XRS, NRVS, RIXS beamlines

Spectroscopy	Synchrotron Radiation Facilities	Beamline	Feasibility for HP
XRS	High Energy Photon Source (HEPS), Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China	ID33	YES

	European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France	ID20	YES
	Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory, IL, US.	16-ID-D	YES
		25-ID-D (previously 20ID)	YES
	Super Photon ring-8 GeV (SPring-8), Hyogo, Japan	BL12XU	YES
	PETRA III, Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY Hamburg, Germany	P01	YES
	Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), Stanford, SLAC National Accelerator Laboratory, CA, US.	BL15-2	NA
	SOLEIL synchrotron, Paris-Saclay, France	GALAXIES	YES
NRVS	HEPS	ID33	YES
	ESRF	ID14	YES
	APS	3-ID-B,C,D	YES
		30-ID-B	YES
		16-ID-D	YES
	SPring-8	BL35XU	NA
		BL19LXU	NA
	PETRA III	P01	YES
RIXS/RXES	HEPS	ID33	YES
	ESRF	ID20	YES
		ID24-DCM	NA
		ID26	NA
	APS	27-ID-B	YES
		16-ID-D	YES
	SPring-8	BL12XU	YES
		BL11XU	NA
	PETRA III	P64	NA
	SSRL	BL15-2	NA
	SOLEIL	MARS	NA
		GALAXIES	NA

表 2 高压 XRS, NRVS, RIXS 线站关键技术参数

Table 2 Key parameters of high pressure XRS, NRVS, and RIXS beamlines

Spectroscopy	Facility	Beamline	Focal spot size(μm)	Incident energy(keV)	Resolution
XRS	HEPS	ID33	4(H) $\times$ 3(V)	9.7keV for Si(660)	0.7 eV
	ESRF	ID20	7(H) $\times$ 9(V)	9.7keV for Si(660)	0.7 eV
	APS	16-ID-D	6(H) $\times$ 4(V)	9.8keV for Si(555)	1eV
		25-ID-D	2(H) $\times$ 2(V)	9.8keV for Si(555)	1.3 eV

	SPRing-8	BL12XU	120(H) × 80(V)	9.8keV for Si(555)	70 meV_2m Rowland circle
	PETRA III,	P01	10(H) × 10(V)	9.7keV for Si (660)	0.7 eV
	SOLEIL	GALAXIES	10(H) × 5(V)	7.9 keV for Si(444)	1.2 eV
NRVS	HEPS	ID33	5(H) × 5(V)	7 – 26	1.5 meV
	ESRF	ID14	0.3(H) × 0.5(V)	6.5 - 100	0.47 - 6.4 meV
	APS	3-ID-B,C,D	1(H) × 1(V)	7 – 27	1 meV
		30-ID-B	35(H) × 15(V)	23.7 - 23.9	1.5 meV
		16-ID-D	5(H) × 5(V)	4.5 - 60	1 meV
	PETRA III	P01	10(H) × 10(V)	2.2 - 74	0.9 - 1.7 meV
RIXS/RXES	HEPS	ID33	5(H) × 5(V)	7 – 12	30 - 100 meV
	ESRF	ID20	7(H) × 9(V)	4 – 20	30 - 100 meV
	APS	27-ID-B	10(H) × 10(V)	5 – 14	10 - 100 meV

4.1 线站布局示意图

如图 12 所示，三种实验(XRS, RIXS, NRS)模式的光学布局。从插入件引出的 X 射线经白光镜(图中未给出)水平偏转后进入液氮冷却的双晶单色器(Double Crystal Monochromator, DCM),可切换使用一对 Si(111)或一对 Si(311)晶体，相对能量分辨率可达 10^{-4} 或 10^{-5} 量级。高分辨谱学线站可提供 X 射线能量集中在硬 X 射线波段，基波能量覆盖 7~17 keV，3 次谐波可以覆盖 21~51 keV，但由于白光反射镜截断，最高能量截止到 27keV。

XRS 模式下，只采用 Si(311)双晶单色器一次单色化，单色光通过 KB 聚焦镜获得微米级聚焦光斑，用于高压实验。XRS 谱采集依赖于大型 Johahn 型谱仪。RIXS 模式下，采用 Si(111)双晶单色器，以及四晶中能量分辨单色器(MRM)进行二次单色化，单色光通过 KB 聚焦镜获得微米级聚焦光斑，RIXS 谱采集依赖搭载单块高分辨分析晶体的 Johahn 型谱仪探测。NRVS 实验模式，采用 Si(111)双晶单色器一次单色化后，单色光进一步被复合折射透镜(CRL)准直后，进入高分辨四晶单色器(HRM)进行二次单色化，达到毫电子伏带宽。毫电子伏级单色光通过 KB 聚焦镜获得微米级聚焦光斑，NRVS 谱较为复杂，在特定注入束团模式(63 束团或 28 束团均匀填充)下，参照加速器储存环定时触发，将核散射信号与电子散射信号分离，整套数据采集除了扫描高分辨单色器，还需要具有高动态范围、单光子计数、亚纳秒级时间分辨的雪崩光电二极管(APD)探测器系统。

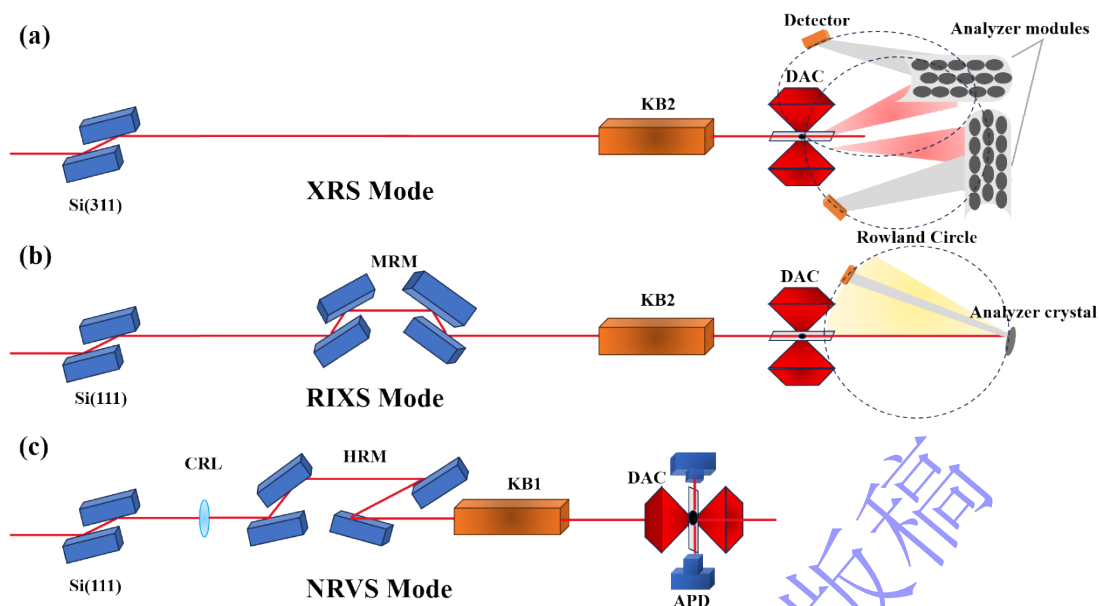


图 12 高压散射谱学实验光路布局

Fig.12 Optical layout of the high pressure experiments for (a) XRS, (b) RIXS and (c) NRVS

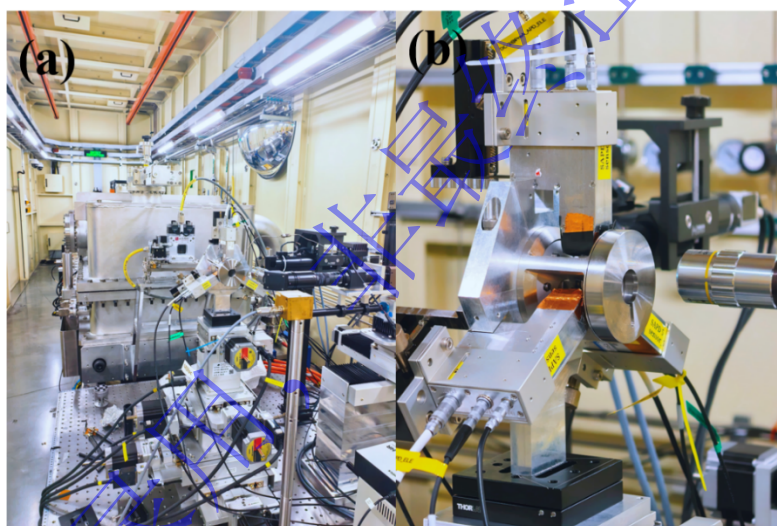


图 13 核共振振动能谱 (a)实验平台和(b)探测器与压腔

Fig.13 NRVS (a)Experimental platform and (b) detector and high pressure cell

图 13 为实际的 NRVS。入射光从金刚石进入，经样品散射后的 NRVS 信号在侧面探测。如图 13(b)所示,实验采用 3 只雪崩光电二极管探测器(APD)，间隔 120° 分布在位于 DAC 的圆周侧面，采集信号。

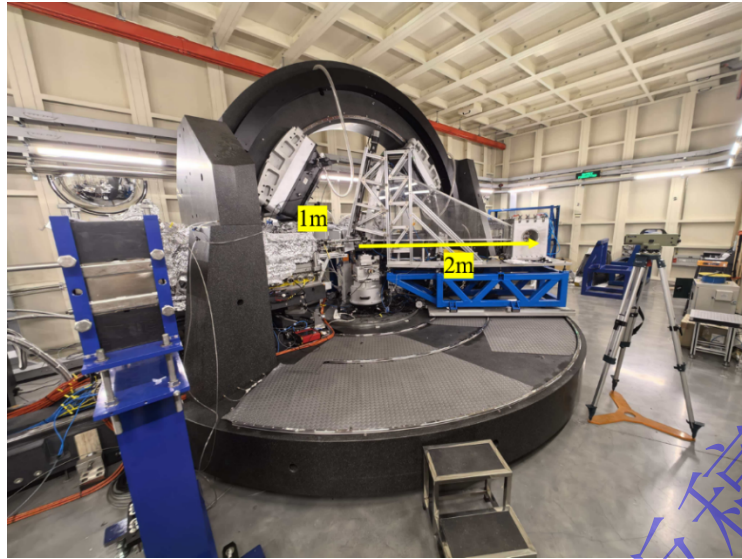


图 14 RIXS 和 XRS 谱仪

Fig.14 RIXS and XRS spectrometers

如图 14 所示，线站配置了完全自主设计的“乾坤”谱仪，搭载的 X 射线拉曼散射谱仪拥有 90 组分析晶体，是国际上覆盖探测立体角最大的 XRS 谱仪。谱仪由花岗岩基座、六维运动调姿样品台、6 台探测模组组成，其中 3 台探测模组悬挂于垂直拱桥上，位于样品散射几何的垂直散射面内；3 台直接落在水平面内的基台上，位于样品散射几何的水平散射面内。通过移动模组可以实现散射角的全覆盖，最大散射角高达 163° 。单台模组内包含 3×5 阵列的 Si(660) 分析晶体，每个分析晶体拥有聚焦、Bragg 角及偏转角的电动调节机构，6 台探测模组总计 270 轴分析晶体姿态调节，以优化分析晶体衍射光在探测器上的位置、焦斑尺寸。为减小空气吸收，XRS 探测模组都采用了低真空版的锥形飞行管，真空度约 100Pa。

XRS 实验模式下，经 DCM Si(311) 单色化后的 X 射线被 K-B 镜聚焦到谱仪中心。通过调节高压压腔的空间位置，使入射光与压腔内的待测样品位置重合，散射光子被谱仪记录，通过扫描插入件磁间隙和双晶单色器的 Bragg 角，实现入射能量的扫描，谱仪分析晶体的能量固定为 9.689 keV。每个模组均采用独立的 Lambda-flex 探测器(像素尺寸 $55\mu\text{m}$ ， 256×256 像素)。因此 XRS 谱学探测会获得图像的数据，用户登录 HEPS-torch 平台，使用线站开发的软件包，将二维图像数据转化成强度信息，最终获得 XRS 谱。得益于多模组同时探测，一次 XRS 实验可同时获得动量转移依赖的 XRS 实验谱，提供丰富的信息。截止到 2026 年初，在兼容 RIXS 谱仪的模式下，XRS 谱仪可同时放置 5 台探测模组，总计 75 组分析晶体，平均能量分辨约 $0.7\text{eV}@9.7\text{keV}$ 。

在“乾坤”谱仪基座上，将 RIXS 探测模组移入，即可实现 RIXS 探测模式。在高分辨 RIXS 模式下，X 射线经过双晶单色器和中分辨单色器两次单色化，其入射光能量分辨率可达 10^{-6} 量级，达到几十 meV 量级。RIXS 谱仪采用 2m 罗兰圆几何，样品散射光经过氦气罩，到达高分辨像素型分析晶体，通过扫描分析晶体的 Bragg 角，并维持探测器、样品、分析晶体的罗兰圆几何条件不变，可以实现散射光的能量分析。通过扫描 RIXS 谱仪的散射角，可以覆盖一定动量转移范围。一维条带 Mythen 探测器像素尺寸 $50\mu\text{m}$ ，结合高指数面像素型分析晶体，2m 罗兰圆 RIXS 的综合能量分辨(入射带宽与谱仪分辨的卷积)实测达到 $70\text{meV}@8.9\text{keV}$ (Cu K-edge), $30\text{meV}@11.2\text{keV}$ (Ir L_3 -edge)。

图 15 给出了高压下的 XRS 实验结果。HoB₄ 样品装入 DAC 压腔并逐步加压到 82GPa。通过夹具将 DAC 固定在 6 维样品台上方，适当旋转到特定方位，确保入射、散射

光均不会被 DAC 自身遮挡, 移动垂直散射面的背散射探测模组, 对准散射光出口 (图 15a,b)。首先通过扫描样品位置, 测量样品后的光电二极管信号, 确定出样品位置, 是入射光与样品相交(图 15c)。如图 15d 所示, 不同模组探测器上的数据差异较大, 而其中一个模组信号最强。

图 15e 中给出了在高动量转移下($q=8\cdot 10\text{\AA}^{-1}$)的散射谱全谱。弹性散射峰强度极高, 而非弹性散射峰在对数坐标轴下方可见。XRS 信号位于 Compton 散射峰的起步位置, 转移能量为 120eV 的谱峰结构是 Be 垫片的 K 边信号, 而转移能量 160eV 位置处的谱峰结构才是样品中 Ho $N_{4.5}$ 边的 XRS 信号。

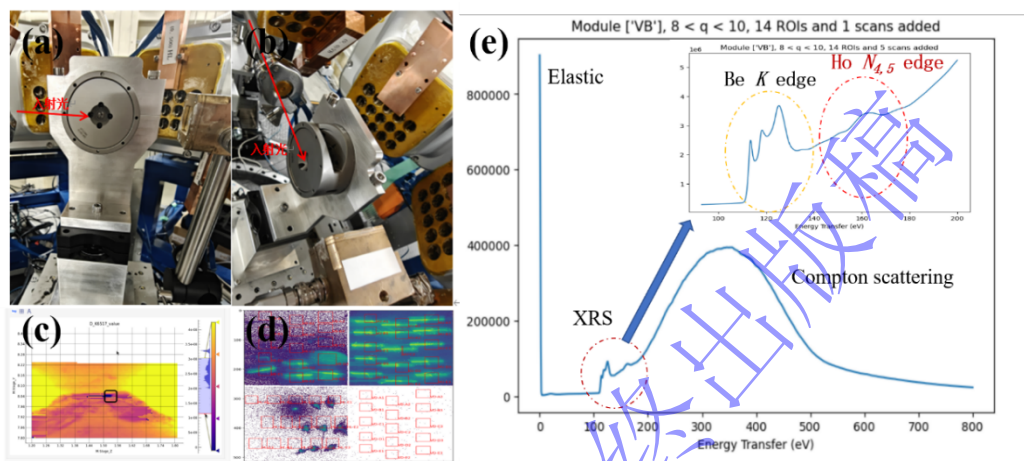


图 15 高压 XRS 实验: (a)正视图(b)俯视图;(c)样品扫描结果;(d)探测器上的图像;(e)包含弹性峰、康普顿散射峰、XRS 峰的原始数据; 插图为 Be K-edge 和 Ho $N_{4.5}$ -edge 的 X 射线拉曼散射谱

Fig.15 High pressure XRS experiment (a) front view; (b) top view; (c)sample scanning results; (d) images on detectors; (e) raw data with elastic scattering, Compton scattering and XRS spectra; inset: Be K-edge and Ho $N_{4.5}$ K-edge XRS spectra

4.2 散射谱学高压对顶砧的选择

高压散射谱学实验用的金刚石对顶砧, 需要着重考虑散射信号的收集几何、背景压制等因素。通常采用全景型 DAC, 它在沿压缩轴方向及垂直于该轴方向均具有较大的开口^[86, 112, 118]。

在使用带有 Be 或 c-BN/Be 垫片的 DAC 的情况下, 通常选择以下散射几何: X 射线沿侧面(垂直压缩轴方向)穿透全景型 DAC 的透明垫片。而针对一些实验需求可采用非标准的 DAC 结构, 在其中一个金刚石内部设有凹槽, 此时 X 射线沿侧面穿过金刚石, 探测凹槽内的样品, 从而可使用不透明垫片。该几何结构有助于在保持较大样品体积的同时减少 X 射线通过金刚石的散射路径。还有一种方案是 X 射线经金刚石入射后沿垫片出射, 带孔金刚石可降低 X 射线穿过时的吸收效应。后两种方法在尽量减少金刚石的吸收与避免使用 Be 作为垫片材料之间取得良好平衡, 不过也会牺牲立体角采集范围, 降低信号采集效率。

5 总结与展望

压力通过改变原子间距, 进而改变材料的结构、弹性、磁性、价态、声子及化学键, 高压研究则是探究这些性质对压力的响应。这种变化在凝聚态物理学、化学、地球科学和行星科学中具有重要意义, 因为地球深处及行星内部均处于高压环境, 且许多材料在受压时会呈现新相、金属化、自旋态改变。高压 X 射线拉曼散射的强穿透性, 为研究轻元素、过渡金属 d 电子轨道、稀土 f 电子轨道的电子结构提供了便利。高压 RIXS 实验为提供丰富的精细电子结构、轨道激发信息, 探究压力下的电荷, 自旋和轨道等多种自由度的耦合。

NRVS 突破了高压下常规拉曼/红外光谱受限于金刚石强背景荧光的劣势, 提供了特定元素的振动模态密度, 获得高压下材料的热力学参数和动力学特征。依托极高亮度第四代光源 HEPS, ID33 线站能够提供 XRS, RIXS, NRVS 三种“光子饥渴”型谱学实验方法, 为高压科学前沿研究提供了重要的平台。未来通过线站和用户的共同努力, 基于 HEPS-ID33 的高压谱学研究将大大促进我国高压学科的发展。

致谢

本项目得到国家重点研发计划资助(2023YFA1608903、2024YFA1610900)。感谢高能同步辐射光源 ID33 线站(<https://cstr.cn/31138.02.HEPS.ID33>)提供机时。此工作得到高能同步辐射光源国家重大科技基础设施项目支持。

参考文献:

- [1] Yoo C-S. Chemistry under extreme conditions: Pressure evolution of chemical bonding and structure in dense solids [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2020.
- [2] Zhang L, Wang Y, Lv J, et al. Materials discovery at high pressures [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2: 17005.
- [3] Mao H-k, Chen B, Chen J, et al. Recent advances in high-pressure science and technology [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2016, 1: 59-75.
- [4] Mao H-K, Chen X-J, Ding Y, et al. Solids, liquids, and gases under high pressure [J]. Reviews of Modern Physics, 2018, 90(1): 015007.
- [5] Wang Y, Rosenbaum T F, Feng Y. X-ray magnetic diffraction under high pressure [J]. IUCrJ, 2019, 6: 507 - 20.
- [6] Ma Y, Eremets M I, Oganov A R, et al. Transparent dense sodium [J]. Nature, 2009, 458: 182-5.
- [7] Schilling J S. High-Pressure Effects [J]. arXiv: Superconductivity, 2006: 427-62.
- [8] Flores-Livas J A, Boeri L, Sanna A, et al. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials [J]. arXiv: Superconductivity, 2019.
- [9] Mao H-K, Chen B, Chen J, et al. Recent advances in high-pressure science and technology [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2016, 1(1): 59-75.
- [10] Rueff J-P, Shukla A. Inelastic x-ray scattering by electronic excitations under high pressure [J]. Reviews of Modern Physics, 2010, 82(1): 847-96.
- [11] Cai P, Hu J, He L P, et al. Drastic Pressure Effect on the Extremely Large Magnetoresistance in WTe_2 : Quantum Oscillation Study [J]. Physical review letters, 2014, 115 5: 057202.
- [12] Tafti F, Juneau-Fecteau A, Delage M, et al. Sudden reversal in the pressure dependence of T_c in the iron-based superconductor KFe_2As_2 [J]. Nature Physics, 2013, 9: 349 - 52.
- [13] Xie S-Y, Wang L, Liu F, et al. Correlated High-Pressure Phase Sequence of VO_2 under Strong Compression [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(9): 2388-93.
- [14] Jiao P, Qian C, Mao N, et al. Hydrostatic Pressure-Enhanced Correlated Magnetism and Chern Insulator in Moir'e WSe_2 [J]. Physical Review X, 2026, 16(1): 011068.
- [15] Cheng B, Mazzola G, Pickard C J, et al. Evidence for supercritical behaviour of high-

- pressure liquid hydrogen [J]. *Nature*, 2020, 585(7824): 217-20.
- [16] Li B, Ding Y, Kim D Y, et al. Probing the Electronic Band Gap of Solid Hydrogen by Inelastic X-Ray Scattering up to 90 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(3): 036402.
- [17] Ji C, Li B, Liu W, et al. Ultrahigh-pressure isostructural electronic transitions in hydrogen [J]. *Nature*, 2019, 573(7775): 558-62.
- [18] Dias R P, Silvera I F. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [J]. *Science*, 2017, 355(6326): 715-8.
- [19] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. *Nature*, 2019, 569(7757): 528-31.
- [20] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, et al. Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122(2): 027001.
- [21] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system [J]. *Nature*, 2015, 525(7567): 73-6.
- [22] Bruno P, Biasci J-C, Detlefs C, et al. X-ray science using the ESRF—extremely brilliant source [J]. *The European Physical Journal Plus*, 2024, 139.
- [23] Le Godec Y, Courac A. In Situ High-Pressure Synthesis of New Outstanding Light-Element Materials under Industrial P-T Range [J]. *Materials*, 2021, 14.
- [24] Mao H-k, Chen B, Gou H, et al. 2020—Transformative science in the pressure dimension [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2021, 6: 013001.
- [25] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L S. Crystallography taken to the extreme [J]. *Physica Scripta*, 2018, 93.
- [26] Lü X, Yang W, Jia Q, et al. Pressure-induced dramatic changes in organic–inorganic halide perovskites [J]. *Chemical Science*, 2017, 8: 6764 - 76.
- [27] Li M, Liu T L, Wang Y, et al. Pressure responses of halide perovskites with various compositions, dimensionalities, and morphologies [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2020, 5: 018201.
- [28] Huang C-Y, Cai Y Q, Hiraoka N, et al. Cost-effective upgrade of a focusing system for inelastic X-ray scattering experiments under high pressure [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2007, 15: 50 - 4.
- [29] Sahle C J, Petitgirard S, Spiekermann G, et al. ID20 – opportunities for inelastic X-ray scattering at extreme conditions [J]. *High Pressure Research*, 2024, 44(3): 337-60.
- [30] Frati F, Hunault M O J Y, de Groot F M F. Oxygen K-edge X-ray Absorption Spectra [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(9): 4056-110.
- [31] Kuppenko I, Li X, Müller S C, et al. Nuclear resonance techniques for high-pressure research: example of the ID18 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility [J]. *High Pressure Research*, 2024, 44(3): 310-36.
- [32] De Groot F. Core level spectroscopy of solids. CRC Press, Boca Raton [J]. 2008.
- [33] Tao Y. Groundbreaking Ceremony at the High Energy Photon Source in Beijing [J]. *Synchrotron Radiation News*, 2019, 32(5): 40-.
- [34] Jiao Y, Xu G, Cui X-H, et al. The HEPS project [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2018, 25(6): 1611-8.

- [35] Bergmann U, Di Cicco A, Wernet P, et al. Nearest-neighbor oxygen distances in liquid water and ice observed by x-ray Raman based extended x-ray absorption fine structure [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(17).
- [36] Sternemann C, Wilke M. Spectroscopy of low and intermediate Z elements at extreme conditions: in situ studies of Earth materials at pressure and temperature via X-ray Raman scattering [J]. *High Pressure Research*, 2016, 36(3): 275-92.
- [37] de Clermont Gallerande E, Cabaret D, Lelong G, et al. First-principles modeling of x-ray Raman scattering spectra [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(21): 214104.
- [38] An L, Swallow J E N, Cong P, et al. Distinguishing bulk redox from near-surface degradation in lithium nickel oxide cathodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(21): 8379-91.
- [39] Longo A, Wernert R, Iadecola A, et al. An Original Empirical Method for Simulating V L_{2,3} Edges: The Example of KVPO₄F and KVOPO₄ Cathode Materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(46): 19782-91.
- [40] Silva R S, Rodrigues J E, Santos C, et al. Unveiling the structure-magnetism interplay in the ferrimagnetic pyrochlore Gd₂CrSbO₇ with significant cryo-magnetocaloric performance [J]. *Communications Materials*, 2025, 7(1): 6.
- [41] Sen Gupta S, Bradley J A, Haverkort M W, et al. Coexistence of bound and virtual-bound states in shallow-core to valence x-ray spectroscopies [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(7): 075134.
- [42] Christovam D S, Ferreira-Carvalho M, Marino A, et al. Spectroscopic Evidence of Kondo-Induced Quasiquartet in CeRh₂As₂ [J]. *Physical Review Letters*, 2024, 132(4): 046401.
- [43] Sundermann M, Chen K, Yavas H, et al. The Quartet Ground State in CeB₆: an Inelastic X-Ray Scattering Study [J]. *Europhysics Letters*, 2017, 117(1): 17003-.
- [44] Sundermann M, van der Laan G, Severing A, et al. Crystal-field states of UO₂ probed by directional dependence of nonresonant inelastic x-ray scattering [J]. *Physical Review B*, 2018, 98(20): 205108.
- [45] Gordon R A, Seidler G T, Fister T T, et al. High multipole transitions in NIXS: Valence and hybridization in 4f systems [J]. *Europhysics Letters*, 2008, 81(2): 26004.
- [46] Sahle C J, Mirone A, Niskanen J, et al. Planning, performing and analyzing X-ray Raman scattering experiments [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2015, 22(2): 400-9.
- [47] Sternemann H, Sternemann C, Seidler G T, et al. An extraction algorithm for core-level excitations in non-resonant inelastic X-ray scattering spectra [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2008, 15(2): 162-9.
- [48] Fister T, Seidler G, Wharton L, et al. Multielement spectrometer for efficient measurement of the momentum transfer dependence of inelastic x-ray scattering [J]. *Rev Sci Instrum*, 2006, 77.
- [49] Chow P, Xiao Y M, Rod E, et al. Focusing polycapillary to reduce parasitic scattering for inelastic x-ray measurements at high pressure [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(7): 072203.
- [50] 席帅彬, 郭志英, 张玉骏, 靳硕学, 迟振华, 赵艳, 徐伟. X 射线拉曼散射谱测量中一种基于后准直多毛细管透镜系统的光学设计 [J]. *中国激光*, 2027, 54(02): 01

- DOI: 103788/CJL251445.
- [51] Jang B G, Kim D Y, Shim J H. Metal-insulator transition and the role of electron correlation in FeO_2 [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(7): 075144.
- [52] Shan P, Lu T, Liu Z, et al. Discovery of record-breaking high- T_c superconductivity among 5d transition-metal-oxides up to 17.8 K in ReO_3 [J]. *National Science Review*, 2026: nwag425.
- [53] Geisler B, Hamlin J J, Stewart G R, et al. Structural transitions, octahedral rotations, and electronic properties of $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ rare-earth nickelates under high pressure [J]. *npj Quantum Materials*, 2024, 9(1): 38.
- [54] Pakhomova A, Aprilis G, Bykov M, et al. Penta- and hexa-coordinated beryllium and phosphorus in high-pressure modifications of $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2800.
- [55] Mellaerts S, Seo J W, Afanas'ev V, et al. Origin of supertetragonality in BaTiO_3 [J]. *Physical Review Materials*, 2022, 6(6): 064410.
- [56] Lee S K, Eng P J, Mao H-k. Probing of Pressure-Induced Bonding Transitions in Crystalline and Amorphous Earth Materials: Insights from X-ray Raman Scattering at High Pressure [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2014, 78(1): 139-74.
- [57] Monacelli L, Casula M, Nakano K, et al. Quantum phase diagram of high-pressure hydrogen [J]. *Nature Physics*, 2022: 1-6.
- [58] Monserrat B, Drummond N, Dalladay-Simpson P, et al. Structure and Metallicity of Phase V of Hydrogen [J]. *Physical review letters*, 2018, 120 25: 255701.
- [59] Gregoryanz E, Ji C, Dalladay-Simpson P, et al. Everything you always wanted to know about metallic hydrogen but were afraid to ask [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2020, 5: 038101.
- [60] Herrero C P, Ramírez R. Path-integral simulation of solids [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26.
- [61] Wigner E, Huntington H B. On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1935, 3(12): 764-70.
- [62] Pflleiderer C. Superconducting phases of f-electron compounds [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(4): 1551-624.
- [63] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, et al. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(7): 821-42.
- [64] Chen B, Pärschke E M, Chen W-C, et al. Probing Cerium 4f States across the Volume Collapse Transition by X-ray Raman Scattering [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(24): 7890-7.
- [65] de Groot F M F, Haverkort M W, Elnaggar H, et al. Resonant inelastic X-ray scattering [J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2024, 4(1): 45.
- [66] Bagger A, Haarman T, Puig Molina A, et al. 1s2p resonant inelastic X-ray scattering combined dipole and quadrupole analysis method [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2017, 24(1): 296-301.
- [67] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P, et al. Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(2): 705-67.

- [68] Brink J v d, Veenendaal M v. Correlation functions measured by indirect resonant inelastic X-ray scattering [J]. *Europhysics Letters*, 2006, 73(1): 121.
- [69] Spiekermann G, Harder M, Gilmore K, et al. Persistent Octahedral Coordination in Amorphous GeO_2 Up to 100 GPa by $\text{K}\beta''$ X-Ray Emission Spectroscopy [J]. *Physical Review X*, 2019, 9.
- [70] Spiekermann G, Sahle C J, Niskanen J, et al. Sensitivity of the $\text{K}\beta''$ X-ray Emission Line to Coordination Changes in GeO_2 and TiO_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, 14(7): 1848-53.
- [71] Lafuerza S, Carluotano A, Retegan M, et al. Chemical Sensitivity of $\text{K}\beta$ and $\text{K}\alpha$ X-ray Emission from a Systematic Investigation of Iron Compounds [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(17): 12518-35.
- [72] Glatzel P, Bergmann U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249(1): 65-95.
- [73] Donahoe F J. The theory of transition-metal ions [J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1961, 272(4): 330-1.
- [74] Matsubara M, Uozumi T, Kotani A, et al. Polarization Dependence of Resonant X-Ray Emission Spectra in 3dn Transition Metal Compounds with $n = 0, 1, 2, 3$ [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2002, 71(1): 347-56.
- [75] Taguchi M, Parlebas J C, Uozumi T, et al. $\text{K}\beta$ resonant x-ray emission spectra in MnF_2 [J]. *Physical Review B*, 2000, 61(4): 2553-60.
- [76] Caliebe W A, Kao C C, Hastings J B, et al. 1s2p resonant inelastic x-ray scattering in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Physical Review B*, 1998, 58(20): 13452-8.
- [77] Juhin A, de Groot F, Vankó G, et al. Angular dependence of core hole screening in LiCoO_2 : A DFT+U calculation of the oxygen and cobalt K-edge x-ray absorption spectra [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(11): 115115.
- [78] Stavitski E, de Groot F M F. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges [J]. *Micron*, 2010, 41(7): 687-94.
- [79] Zimmermann P, Green R J, Haverkort M W, et al. Quanty4RIXS: a program for crystal field multiplet calculations of RIXS and RIXS-MCD spectra using Quanty [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2018, 25(3): 899-905.
- [80] Tulkki J, Aberg T. Behaviour of Raman resonance scattering across the K X-ray absorption edge [J]. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1982, 15(13): L435.
- [81] Jiménez-Mier J, van Ek J, Ederer D L, et al. Dynamical behavior of x-ray absorption and scattering at the L edge of titanium compounds: Experiment and theory [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(4): 2649-58.
- [82] Zaslomov P, Amidani L, Retegan M, et al. HERFD-XANES and RIXS Study on the Electronic Structure of Trivalent Lanthanides across a Series of Isostructural Compounds [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(4): 1817-30.
- [83] Ramanantoanina H, Schacherl B, Kovács A, et al. High-energy resolution X-ray spectroscopy reveals bonding characteristics of La^{3+} homologues of actinium radiopharmaceuticals [J]. *Communications Chemistry*, 2026.
- [84] Balédent V, Rueff J P. RIXS in correlated electron systems under extreme conditions

- [J]. High Pressure Research, 2016, 36(3): 371-80.
- [85] Kim J. Advances in high-resolution RIXS for the study of excitation spectra under high pressure [J]. HIGH PRESSURE RESEARCH, 2016, 36(3): 391-403.
- [86] Rossi M, Henriquet C, Jacobs J, et al. Resonant inelastic X-ray scattering of magnetic excitations under pressure [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2019, 26(5): 1725-32.
- [87] Moon S J, Jin H, Kim K W, et al. Dimensionality-Controlled Insulator-Metal Transition and Correlated Metallic State in 5d Transition Metal Oxides $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$, and ∞) [J]. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2008, 101(22).
- [88] Boseggia S, Springell R, Walker H C, et al. Antiferromagnetic order and domains in $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ probed by x-ray resonant scattering [J]. PHYSICAL REVIEW B, 2012, 85(18).
- [89] Sala M M, Schnells V, Boseggia S, et al. Evidence of quantum dimer excitations in $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [J]. PHYSICAL REVIEW B, 2015, 92(2).
- [90] Kim J, Said A H, Casa D, et al. Large Spin-Wave Energy Gap in the Bilayer Iridate $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$: Evidence for Enhanced Dipolar Interactions Near the Mott Metal-Insulator Transition [J]. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2012, 109(15).
- [91] Bi W, Lim J, Fabbri G, et al. Magnetism of europium under extreme pressures [J]. Physical Review B, 2016, 93(18): 184424.
- [92] Röhler J. The valence of Eu under high pressure [J]. Physica B+C, 1986, 144(1): 27-31.
- [93] Pi S-T, Savrasov S Y, Pickett W E. Pressure-tuned Frustration of Magnetic Coupling in Elemental Europium [J]. Physical Review Letters, 2019, 122(5): 057201.
- [94] Chen B, Tian M Q, Zhang J, et al. Novel Valence Transition in Elemental Metal Europium around 80 GPa [J]. Physical review letters, 2022, 129 1: 016401.
- [95] Ding Y, Fernandez-Rodriguez J, Kim J, et al. Spin-ordering mediated orbital hybridization in CoO at high pressures [J]. Physical Review B, 2012, 86(9): 094107.
- [96] Scheidt W R, Durbin S M, Sage J T. Nuclear resonance vibrational spectroscopy – NRVS [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2005, 99(1): 60-71.
- [97] 王宏欣, 周朝晖, 徐伟. 同步辐射核共振振动能谱学(下):应用篇 [J]. 物理, 2014, 43(10): 640-9.
- [98] 王宏欣, 周朝晖, 徐伟. 同步辐射核共振振动能谱学(上):原理篇 [J]. 物理, 2014, 43(09): 579-88.
- [99] Wang H, Braun A, Cramer S P, et al. Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy: A Modern Tool to Pinpoint Site-Specific Cooperative Processes [J]. Crystals, 2021, 11.
- [100] Scheidt W R, Li J, Sage J T. What Can Be Learned from Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy: Vibrational Dynamics and Hemes [J]. Chemical reviews, 2017, 117(19).
- [101] Seto M. Condensed Matter Physics Using Nuclear Resonant Scattering [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2012, 82(2): 021016.
- [102] Rudolf R. Nuclear resonance scattering [J]. Comptes Rendus Physique, 2008, 9(5-6): 595-607.
- [103] van Bürc U, Siddons D P, Hastings J B, et al. Nuclear forward scattering of synchrotron radiation [J]. Physical Review B, 1992, 46(10): 6207-11.
- [104] Scherthan L, Schmidt S F M, Auerbach H, et al. 161Dy Time-Domain Synchrotron

- Mössbauer Spectroscopy for Investigating Single-Molecule Magnets Incorporating Dy Ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(11): 3444-9.
- [105] Sergueev I, Chumakov A I, Beaume-Dang T H D, et al. Nuclear Forward Scattering for High Energy Mössbauer Transitions [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(9): 097601.
- [106] Sergueev I, Dubrovinsky L, Ekholm M, et al. Hyperfine Splitting and Room-Temperature Ferromagnetism of Ni at Multimegabar Pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(15): 157601.
- [107] Gerdau E, DeWaard H. Nuclear resonant scattering of synchrotron radiation [J]. *Hyperfine Interactions*, 1999, 123(1): 0-.
- [108] Petrenko T, Sturhahn W, Neese F. First-principles calculation of nuclear resonance vibrational spectra [J]. *Hyperfine Interactions*, 2007, 175(1): 165-74.
- [109] Bommannavar A, Chow P, Ferry R, et al. Overview of HPCAT and capabilities for studying minerals and various other materials at high-pressure conditions [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2022, 49(9): 36.
- [110] Antonangeli D, Ohtani E. Sound velocity of hcp-Fe at high pressure: experimental constraints, extrapolations and comparison with seismic models [J]. *Progress in Earth and Planetary Science*, 2015, 2(1): 3.
- [111] Strozewski B T, Rautela O, Buchen J, et al. Sound velocities of (Al,Fe)-phase H and the seismic visibility of dense oxyhydroxides in Earth's lower mantle [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2025, 369: 107466.
- [112] Bi W, Zhao J, Lin J-F, et al. Nuclear resonant inelastic X-ray scattering at high pressure and low temperature [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2015, 22(3): 760-5.
- [113] Ohira I, Jackson J M, Solomatova N V, et al. Compressional behavior and spin state of δ -(Al,Fe)OOH at high pressures [J]. *American Mineralogist*, 2019, 104: 1273 - 84.
- [114] Buchen J, Sturhahn W, Ishii T, et al. Vibrational anisotropy of δ -(Al,Fe)OOH single crystals as probed by nuclear resonant inelastic X-ray scattering [J]. *European Journal of Mineralogy*, 2021.
- [115] Ohira I, Jackson J M, Sturhahn W, et al. The influence of δ -(Al,Fe)OOH on seismic heterogeneities in Earth's lower mantle [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 12036.
- [116] Kumar R S, Liu H, Li Q, et al. Effect of Pressure on Crystal Structure and Phonon Density of States of FeSi [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(21): 8774-84.
- [117] 李晓东, 袁清习, 徐伟, 郑黎荣. 第四代高能同步辐射光源 HEPS 及高压相关线站建设[J]. *高压物理学报*, 2020, 34(5): 050101. [J].
- [118] Petitgirard S, Jacobs J, Cerantola V, et al. A versatile diamond anvil cell for X-ray inelastic, diffraction and imaging studies at synchrotron facilities [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2019, 90(9): 095107.

HEPS-ID33: a Platform for Studies on Electronic Structure and Lattice

Vibrations of Matter Under High Pressure

HE Junlin^{1,2}, ZHANG Yujun¹, GUO Zhiying¹, JIN Shuoxue¹, JIA Xun¹, WANG

Shuyang³, CHI Zhenhua³, XU Wei^{1*}

(¹*Institute of High Energy Physics, High Energy Photon Source, Beijing 100049, China*)

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

(³*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

Abstract: Pressure can not only alter interatomic distances within materials, but also manipulate electronic structure to induce exotic phases emerging with unique physical properties. Uncovering the evolution of atomic vibration and electronic structures of matters under high pressure is of utmost importance in physical sciences. This article introduces three state-of-the-art X-ray scattering spectroscopies, namely, X-ray Raman scattering (XRS), Resonant inelastic X-ray Scattering (RIXS) and Nuclear resonant vibrational spectroscopy (NRVS). Exploring these scattering spectroscopies to provide key information including electronic structures, phonon density of states, orbital and spin excitations, etc., are of great value in high-pressure studies. At the 4th generation High Energy Photon Source (HEPS), the hard X-ray high energy resolution spectroscopy beamline ID33 is constructed and dedicated to such scattering spectroscopies. It is envisaged the suite of scattering spectroscopies will help the advancement of high-pressure researches world widely.

Keywords: 4th-generation synchrotron radiation source, HEPS, ID33, high pressure; X-ray Raman scattering, Nuclear resonant vibrational spectroscopy, Resonant inelastic X-ray scattering