

# 光源实验数据处理

杨龙

同济大学

[long\\_yang@tongji.edu.cn](mailto:long_yang@tongji.edu.cn)



# 个人介绍

- 2011-2015 复旦大学, 光学, BS
- 2015-2021 哥伦比亚大学, MS, PhD
- 2017-2020 美国橡树岭国家实验室, Joint PhD
- 2021-2022 加州大学洛杉矶分校, 博士后
- 2022-至今 同济大学, 研究员/博导



同步辐射x射线光源

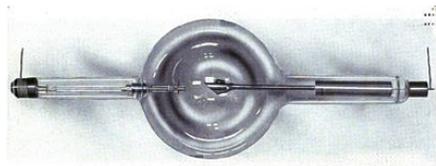


中子源

# 光源的发展

X射线在1895年首先被发现

X-ray tubes



X-ray diffractometer

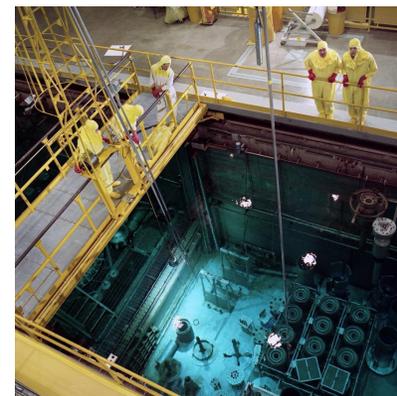
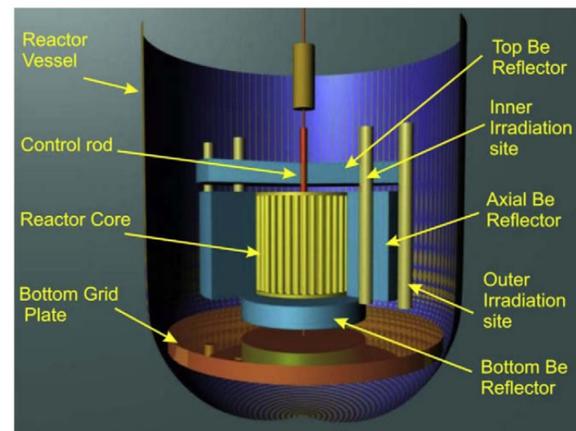


Synchrotron light source

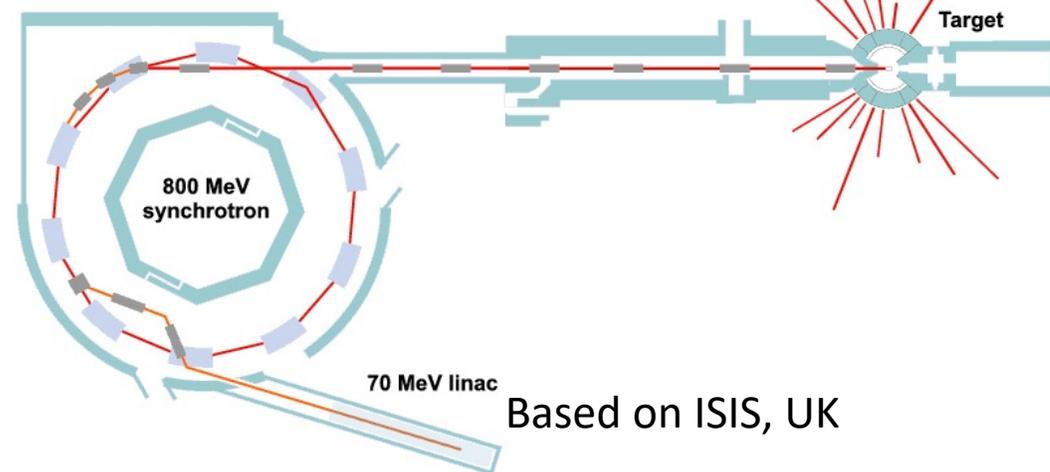


中子在1932年被发现

Reactor neutron source



Spallation neutron source



# 光源的介绍

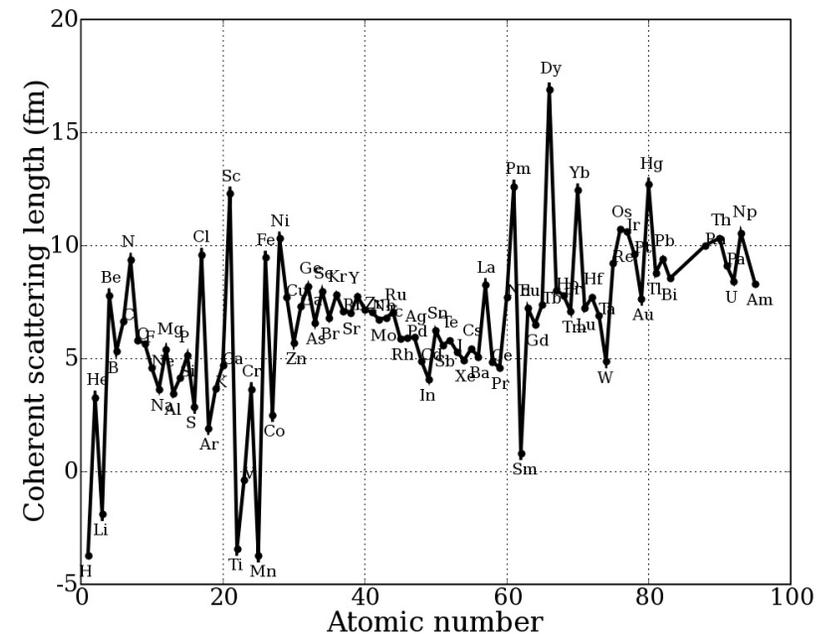
## X射线

- 主要与原子中的电子作用.
- 重元素 (High-Z) 作用更强.
- 可获得材料的原子结构信息.

## 中子

- 只与原子核作用.
- 适用于一些轻元素(C, O, N).
- 还可获得材料的磁性结构信息.

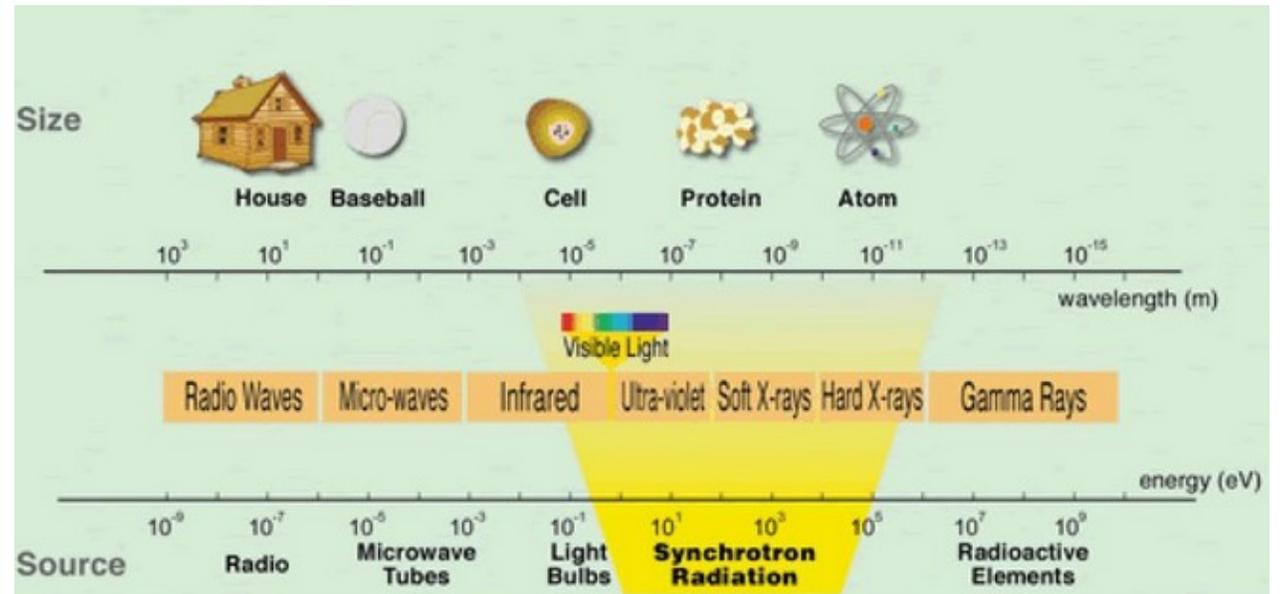
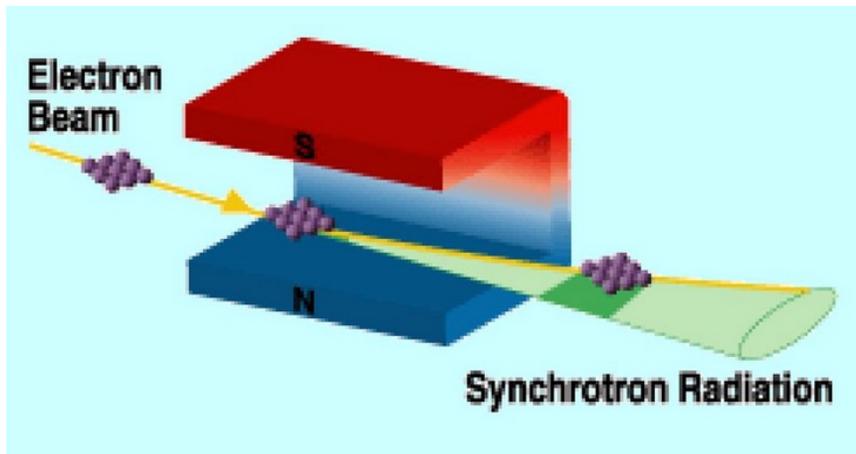
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.0026	Prictogens Chalogens Halogens																											
3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.0122	C Solid Hg Liquid H Gas Rf Unknown																											
5 Na Sodium 22.990	6 Mg Magnesium 24.305	Metals: Alkali metals, Alkaline earth metals, Lanthanoids, Actinoids, Transition metals, Post-transition metals, Metalloids, Other metalloids, Noble gases																											
7 K Potassium 39.098	8 Ca Calcium 40.078	9 Sc Scandium 44.956	10 Ti Titanium 47.867	11 V Vanadium 50.942	12 Cr Chromium 51.996	13 Mn Manganese 54.938	14 Fe Iron 55.845	15 Co Cobalt 58.933	16 Ni Nickel 58.693	17 Cu Copper 63.546	18 Zn Zinc 65.38	19 Ga Gallium 69.723	20 Ge Germanium 72.630	21 As Arsenic 74.922	22 Se Selenium 78.971	23 Br Bromine 79.904	24 Kr Krypton 83.798												
25 Rb Rubidium 85.468	26 Sr Strontium 87.62	27 Y Yttrium 88.906	28 Zr Zirconium 91.224	29 Nb Niobium 92.906	30 Mo Molybdenum 95.95	31 Tc Technetium (98)	32 Ru Ruthenium 101.07	33 Rh Rhodium 106.42	34 Pd Palladium 106.42	35 Ag Silver 107.87	36 Cd Cadmium 112.41	37 In Indium 114.82	38 Sn Tin 118.71	39 Sb Antimony 121.76	40 Te Tellurium 127.60	41 I Iodine 126.90	42 Xe Xenon 131.29												
55 Cs Cesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)												
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (284)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)												
For elements with no stable isotopes, the mass number of the isotope with the longest half-life is in parentheses.																													
Periodic Table Design & Interface Copyright © 1997 Michael Dayah. Ptable.com Last updated Jun 16, 2017																													
57 La Lanthanum 138.91	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.91	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.96	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.93	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93	70 Yb Ytterbium 173.05	71 Lu Lutetium 174.97	89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.04	91 Pa Protactinium 231.04	92 U Uranium 238.03	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)



# 同步辐射X射线光源

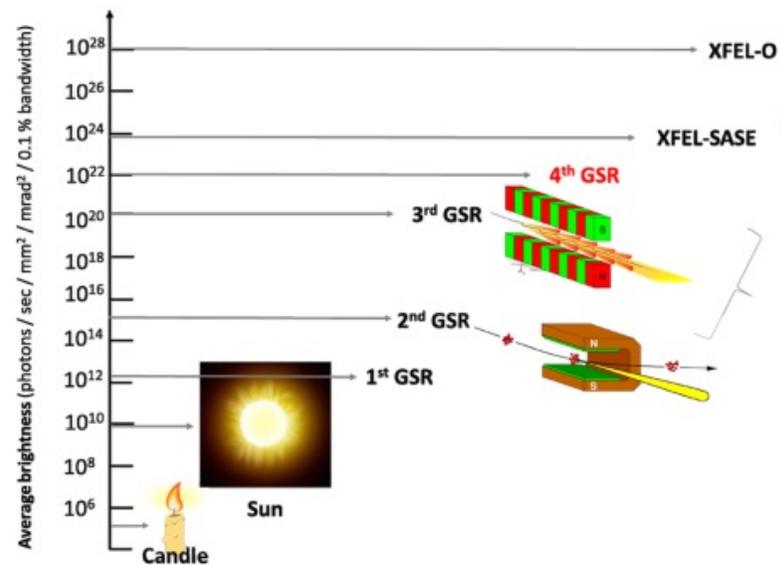
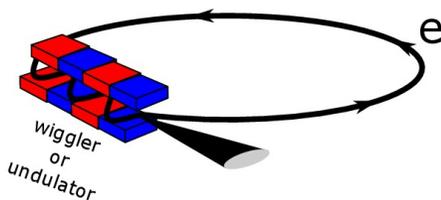
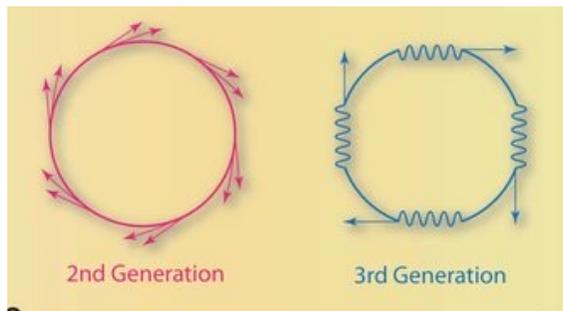
**同步辐射：**高速带电粒子在近圆轨道上运行时，沿轨道切线方向发射的一种电磁波。

- 高通量（辐射功率）
- 高亮度（功率密度）
- 高准直性
- 宽频谱
- 高时间分辨



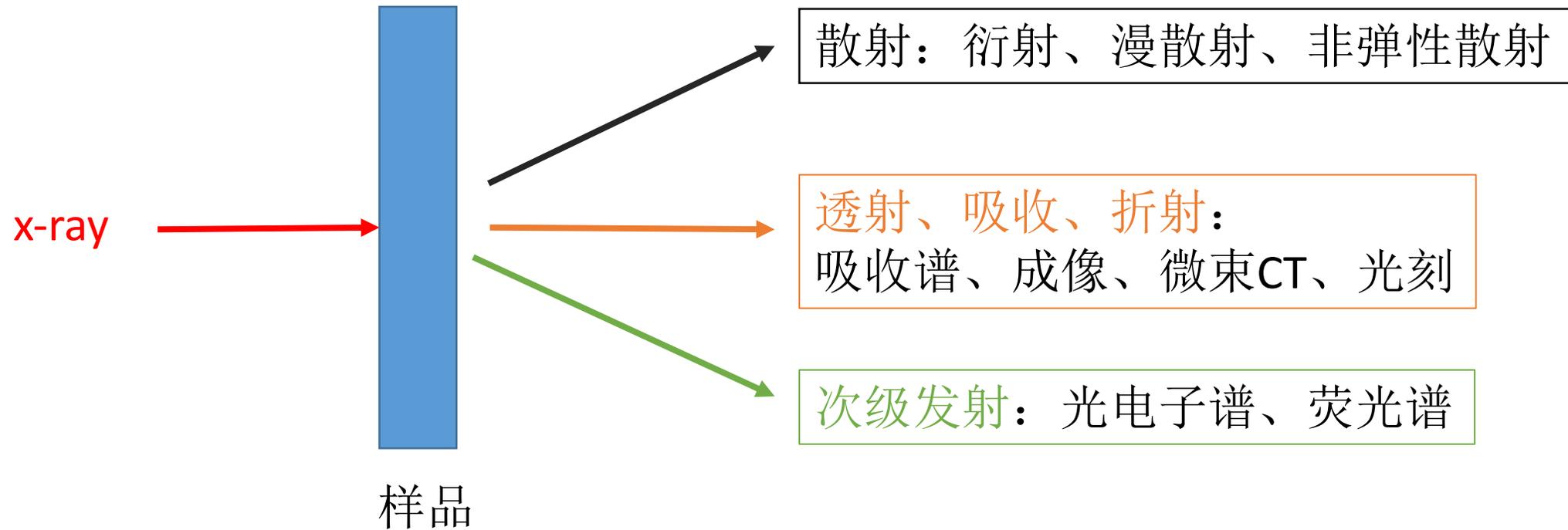
# 同步辐射X射线光源

一代	同步辐射光源与高能物理实验加速器共用储存环
二代	专门为同步辐射应用建造的加速器和电子储存环，主要从偏转磁铁 (bending magnet) 引出同步辐射光
三代	在电子储存环中装入特殊的插件磁铁 (undulator and wiggler)
四代	采用衍射极限环，具有极低的发射度、极高的空间相干性、亮度比三代提升了100-1000倍



# X射线实验方法

- 散射、衍射、折射、反射、吸收、荧光等检测方式



# X射线实验方法

## 1. X射线散射和衍射

- 用于物质结构的倒空间探测
- 包括原子结构、体相、表界面的纳米尺度结构分析等

## 2. X射线光谱学

- 探测原子周围的局域结构、电子结构和电子态
- 包括电子能级、能带结构、自旋和轨道磁矩、原子配位等

## 3. X射线成像

- 物质结构和形貌的实空间观测
- 包括形貌结构、磁畴结构、元素及化学态空间分布等



# X射线散射及衍射

散射波:

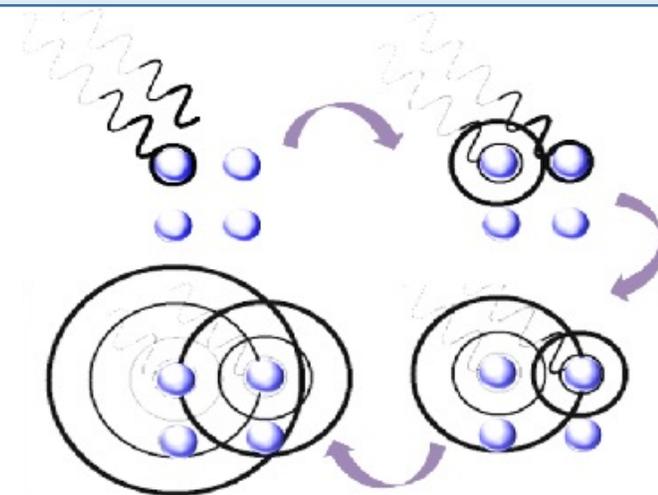
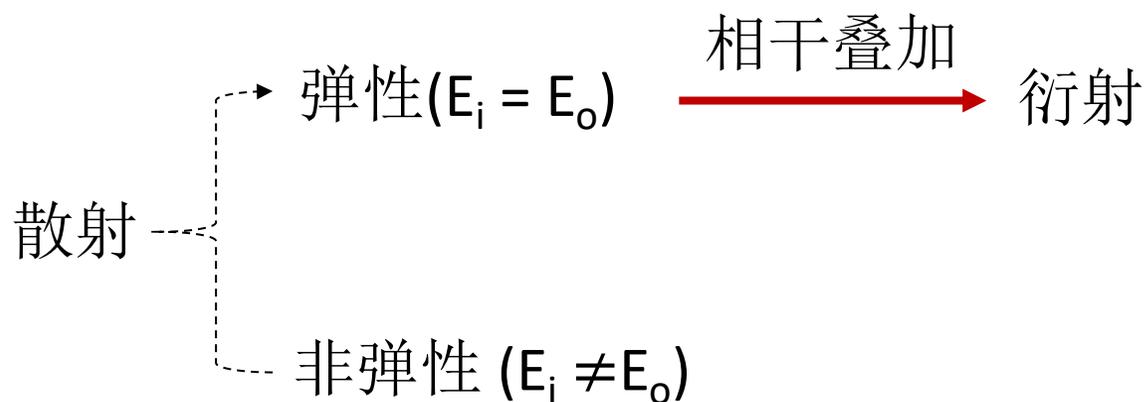
材料中的原子在入射X射线作用下,核外电子受到激发产生振动,对外发射球面波

干涉现象:

这些散射波的波长与入射光一致,且相互之间存在固定的位相关系,产生干涉现象

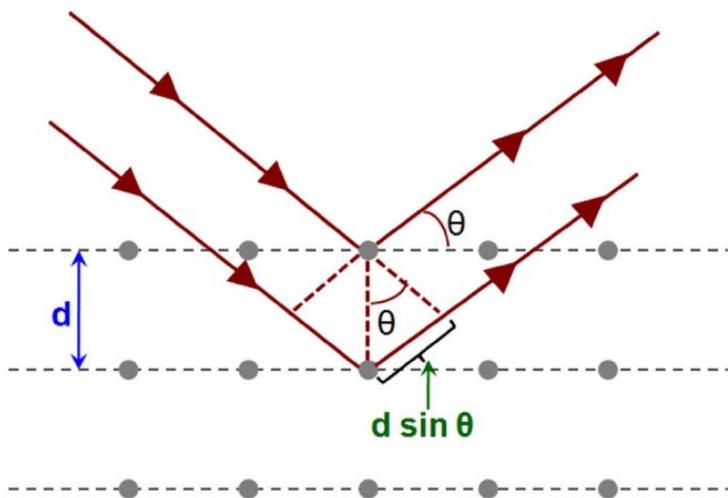
X射线衍射  
XRD:

大量原子散射波在空间上相互干涉的结果。  
是研究原子结构最有效的实验方法之一。

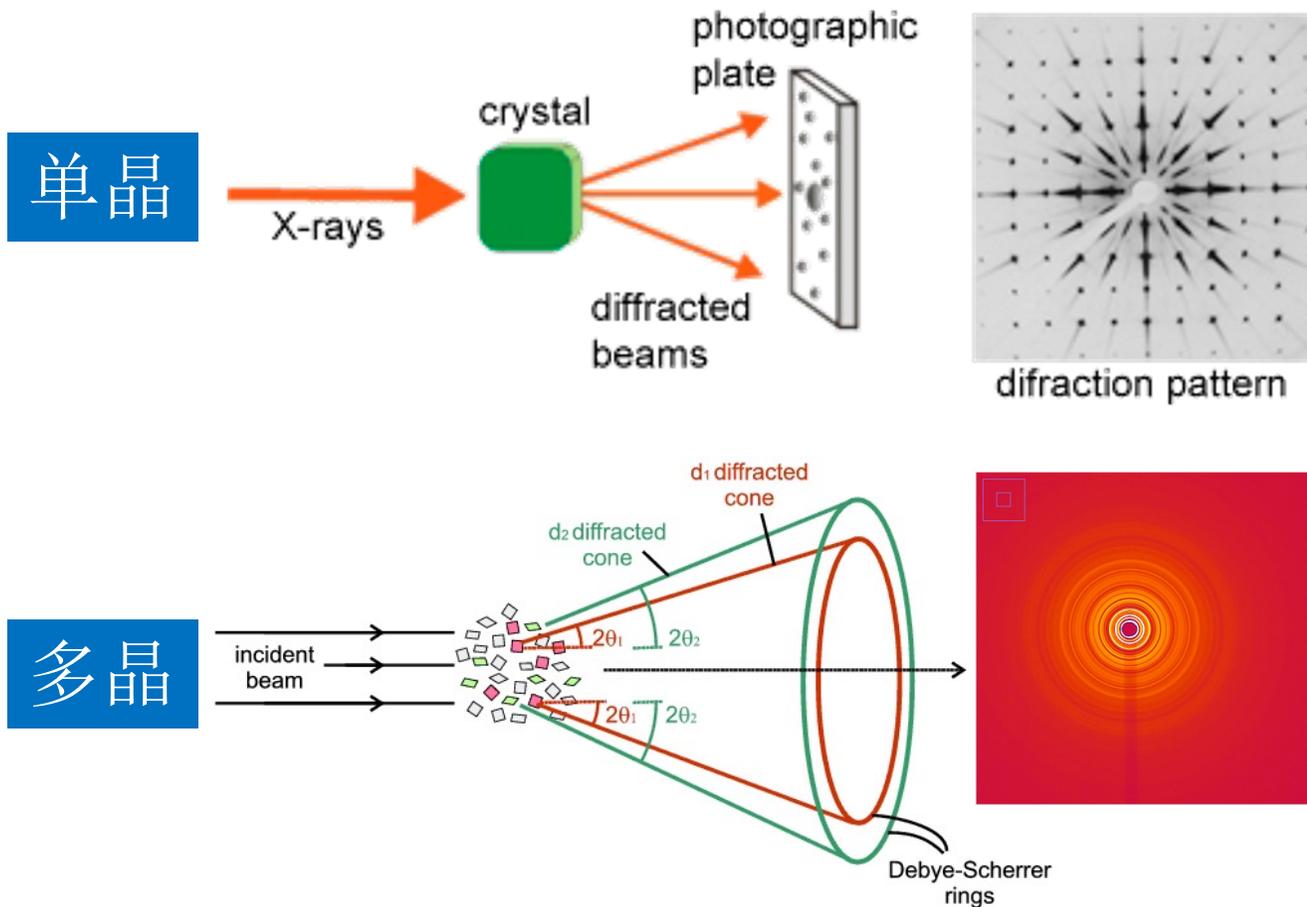


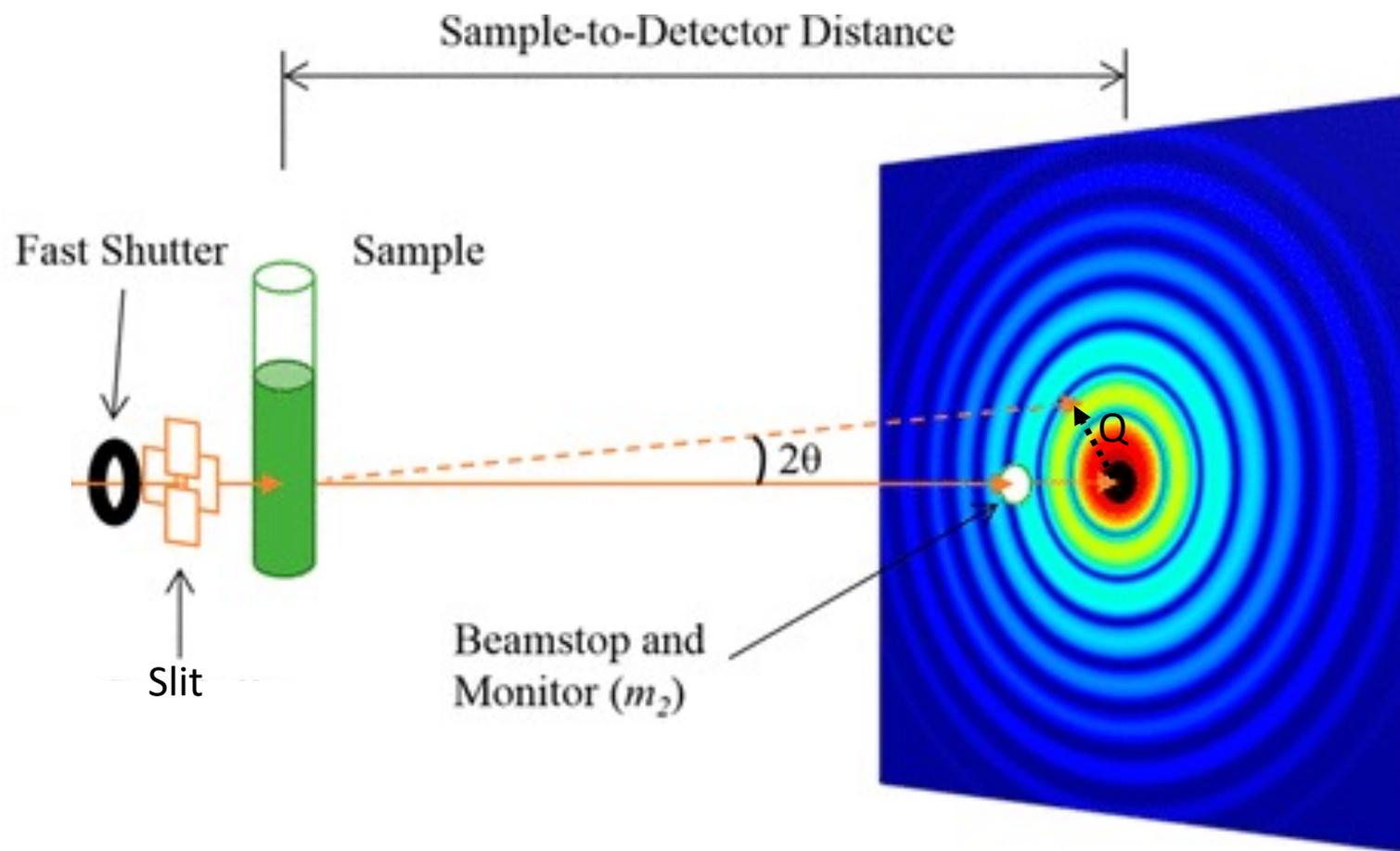
# 布拉格衍射公式

- 根据布拉格Bragg公式，可通过已知波长的X射线测量衍射角度，求解出晶体晶面间距 $d$ 。

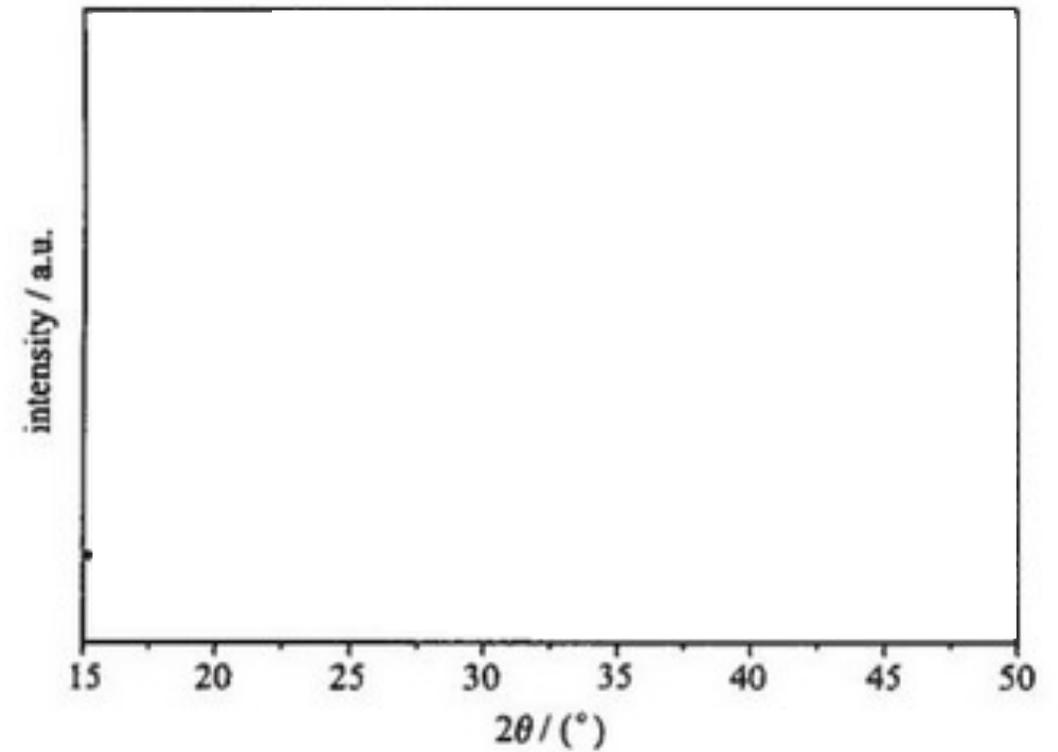
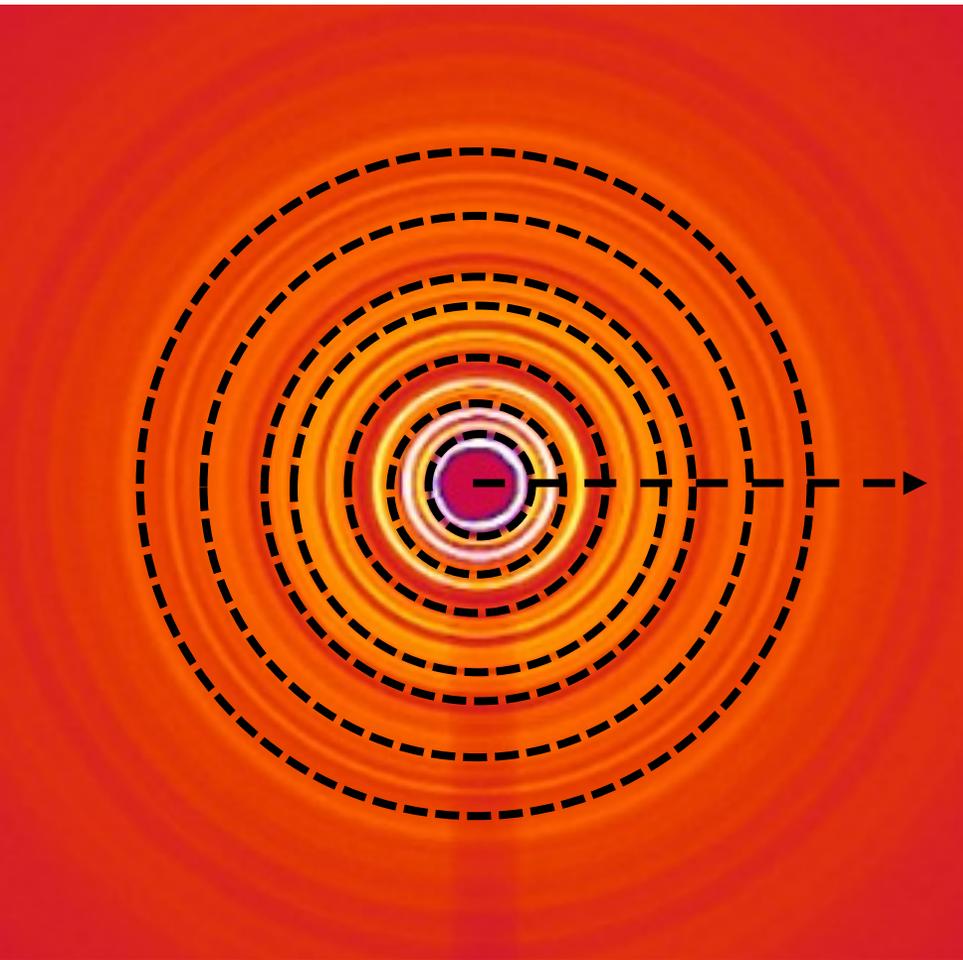


$$n\lambda = 2d \sin \theta$$





# XRD数据处理



# XRD数据分析

## 峰的位置

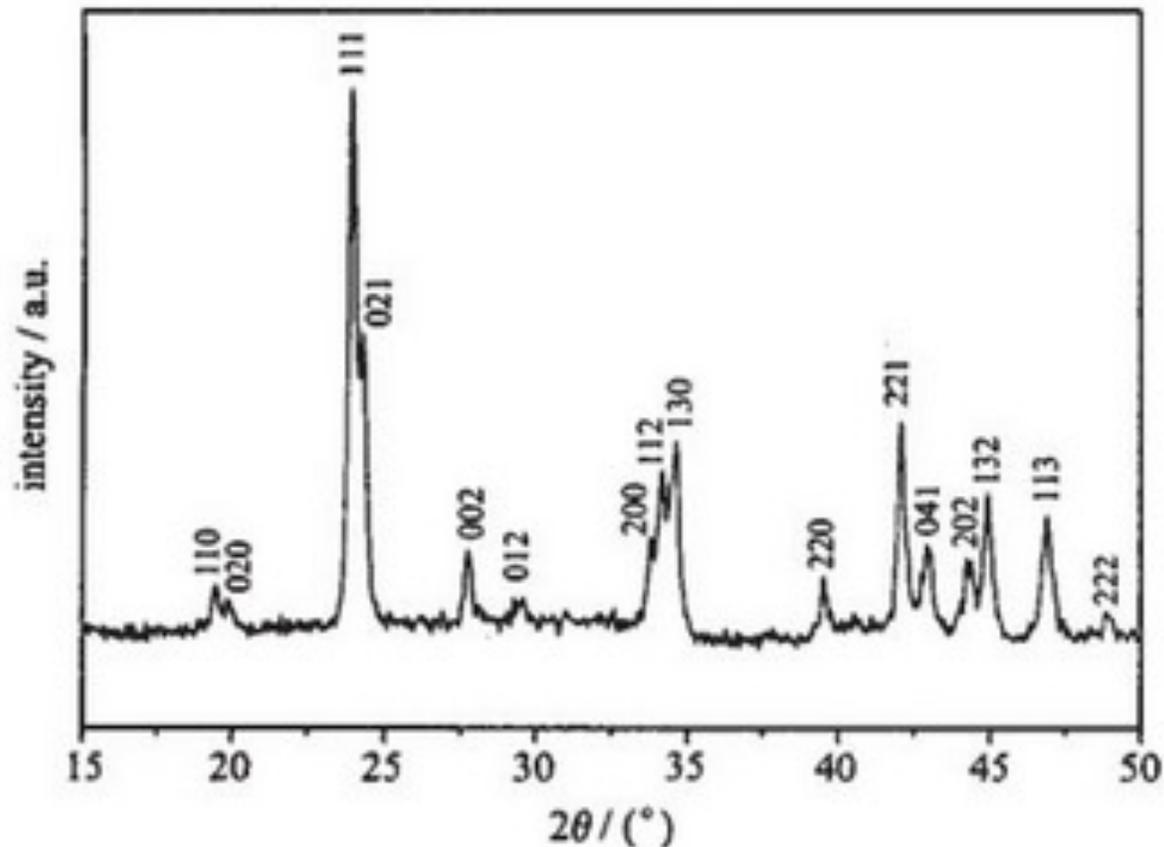
面间距：点阵参数、空间群

## 峰的强度

定量相分析，获得三维晶体结构

## 峰的形状

晶粒尺寸、结晶性



# XRD数据分析

实验XRD衍射谱线由如下因子影响：

1. 结构因子
2. 多重性因子
3. 洛伦兹因子
4. 吸收因子
5. 温度因子

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{32\pi R V_0^2} F^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \frac{1}{2u}$$

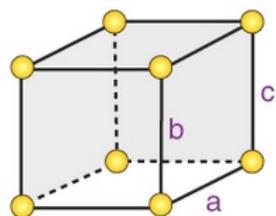
$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

$$\text{结构因子: } F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

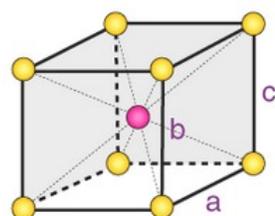
结构因子定量表征了原子个数、原子位置以及原子种类对衍射强度影响规律的参数，是消光规律产生的原因。

# XRD数据分析

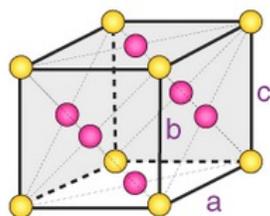
衍射 线序 号	简单立方			体心立方 (奇数)			面心立方 (奇偶混杂)		
	HKL	N	N/N <sub>1</sub>	HKL	N	N/N <sub>1</sub>	HKL	N	N/N <sub>1</sub>
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1
2	110	2	2	220	4	2	200	4	1.33
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33
8	221,300	9	9	400	16	8	420	20	6.67
9	310	10	10	411,330	18	9	422	24	8
10	311	11	11	420	20	10	333	27	9



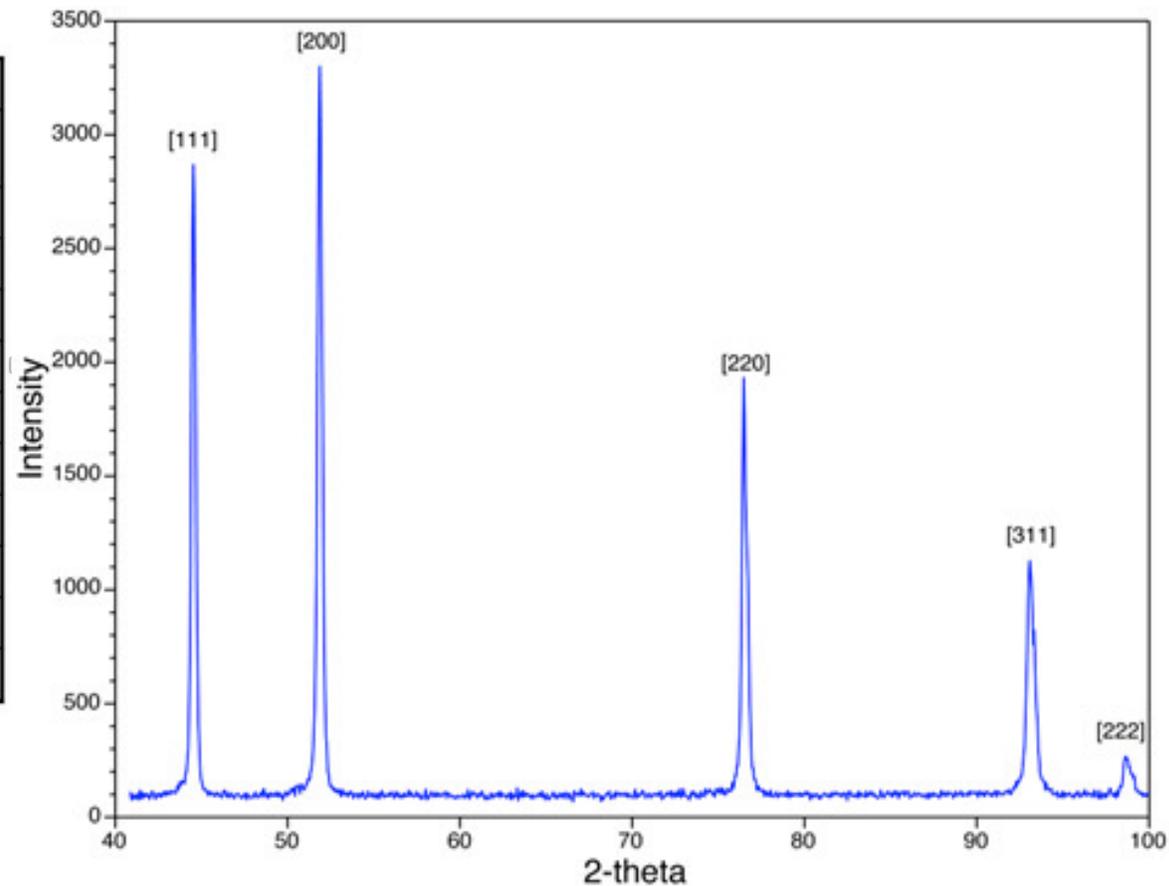
Simple cubic



Body-centred  
Cubic Unit Cell  
(BCC)



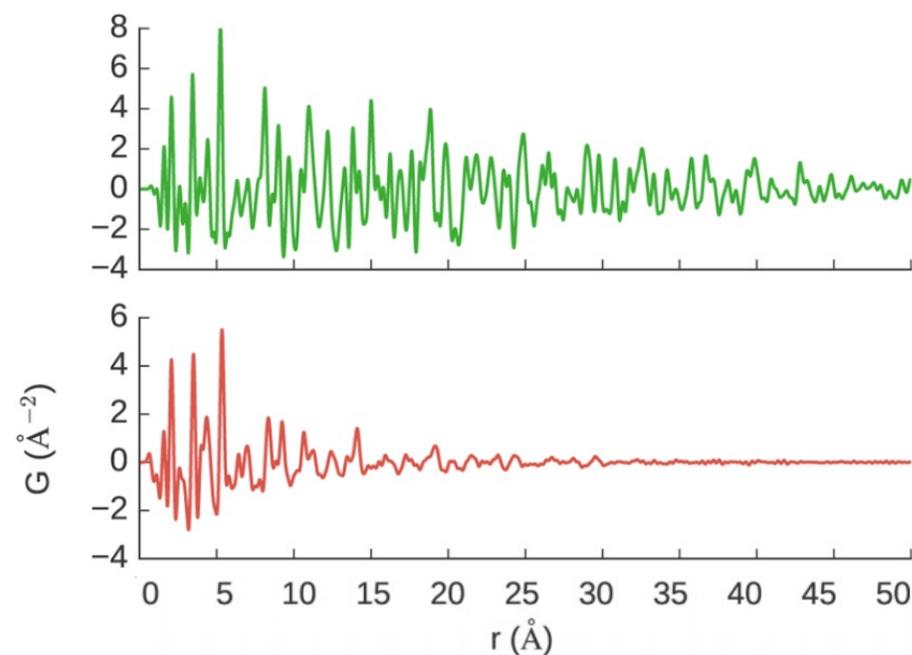
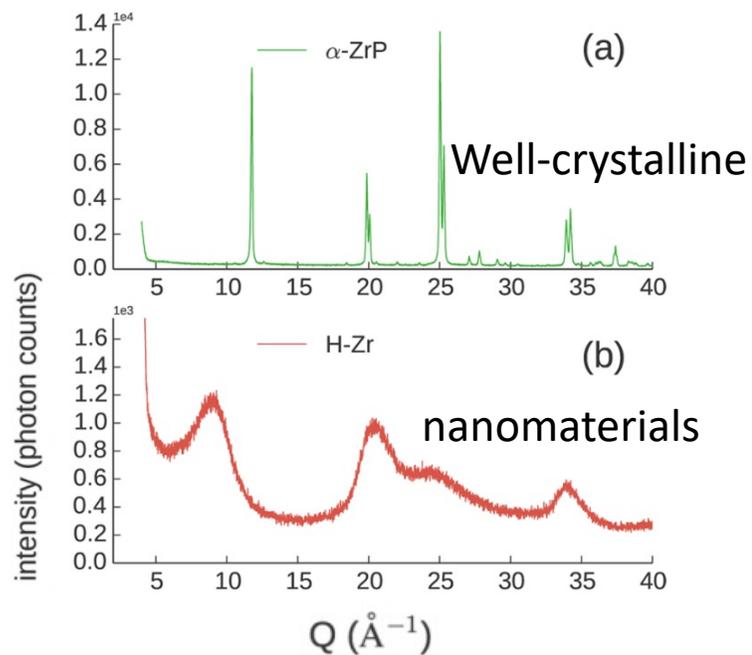
Face-centred  
Cubic Unit Cell  
(FCC)



XRD定性物相分析：衍射峰位

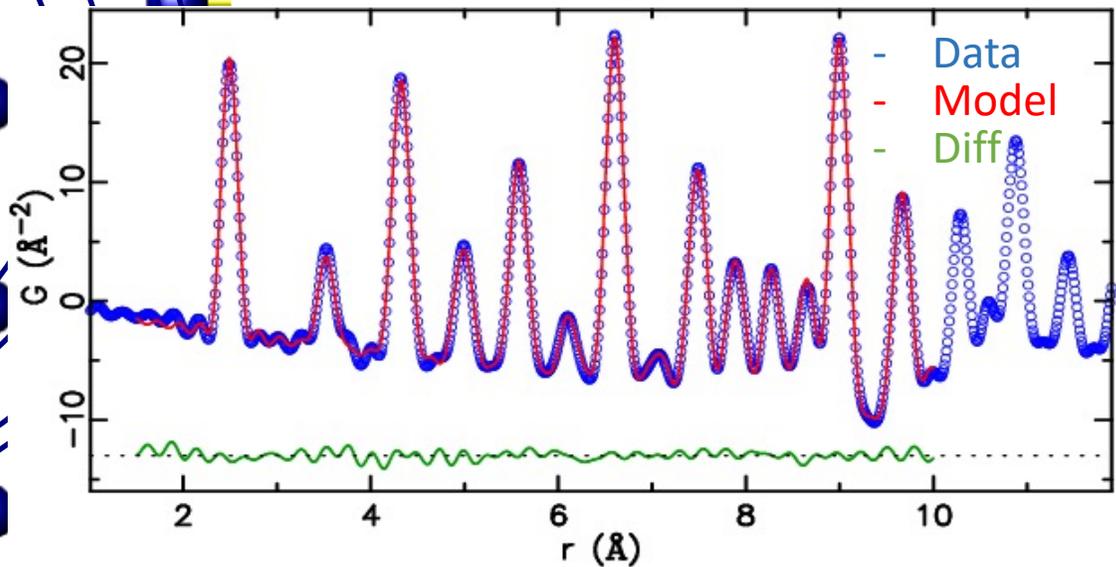
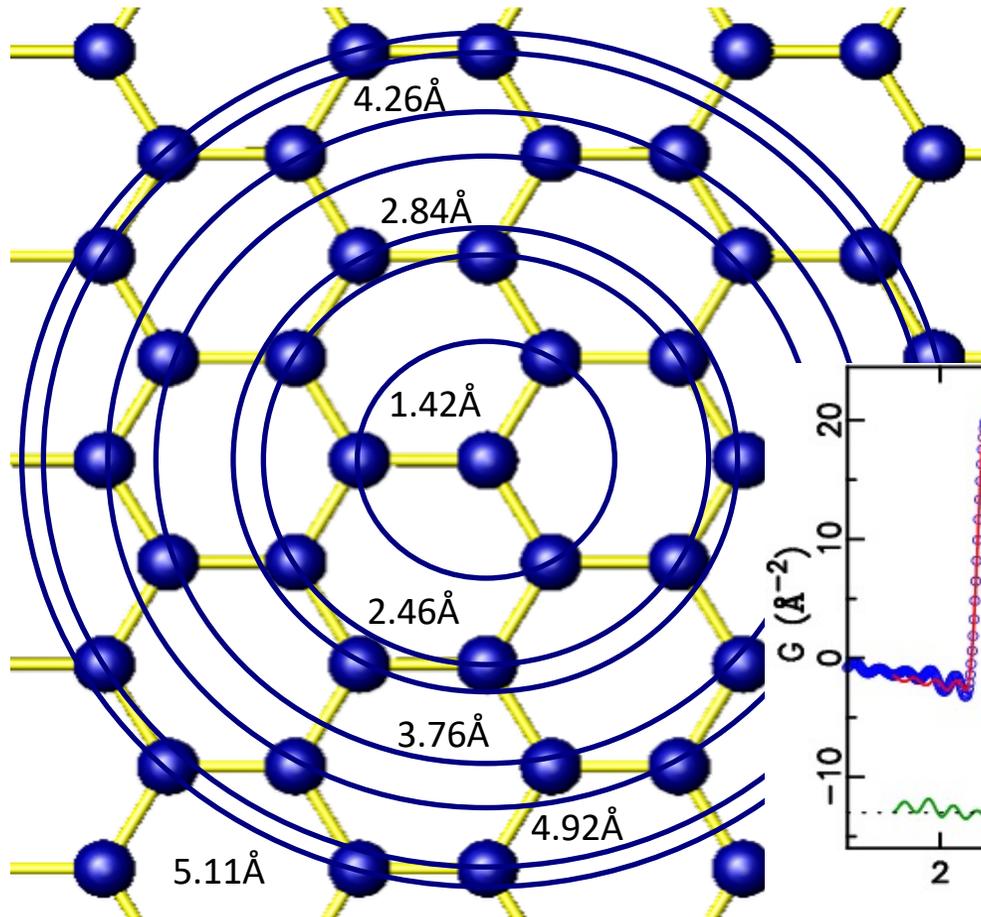
# PDF原子对分布函数

- XRD: 长程周期性结构
- 当晶体尺寸有限时, Bragg peak将变宽。
- PDF: 原子对分布函数 (pair distribution function), 局域原子结构
  - 无需晶体周期性条件, 可极大拓展X射线结构表征的分析范围。
  - 样品不再局限于晶态材料。非晶、纳米、液体等均可测量。



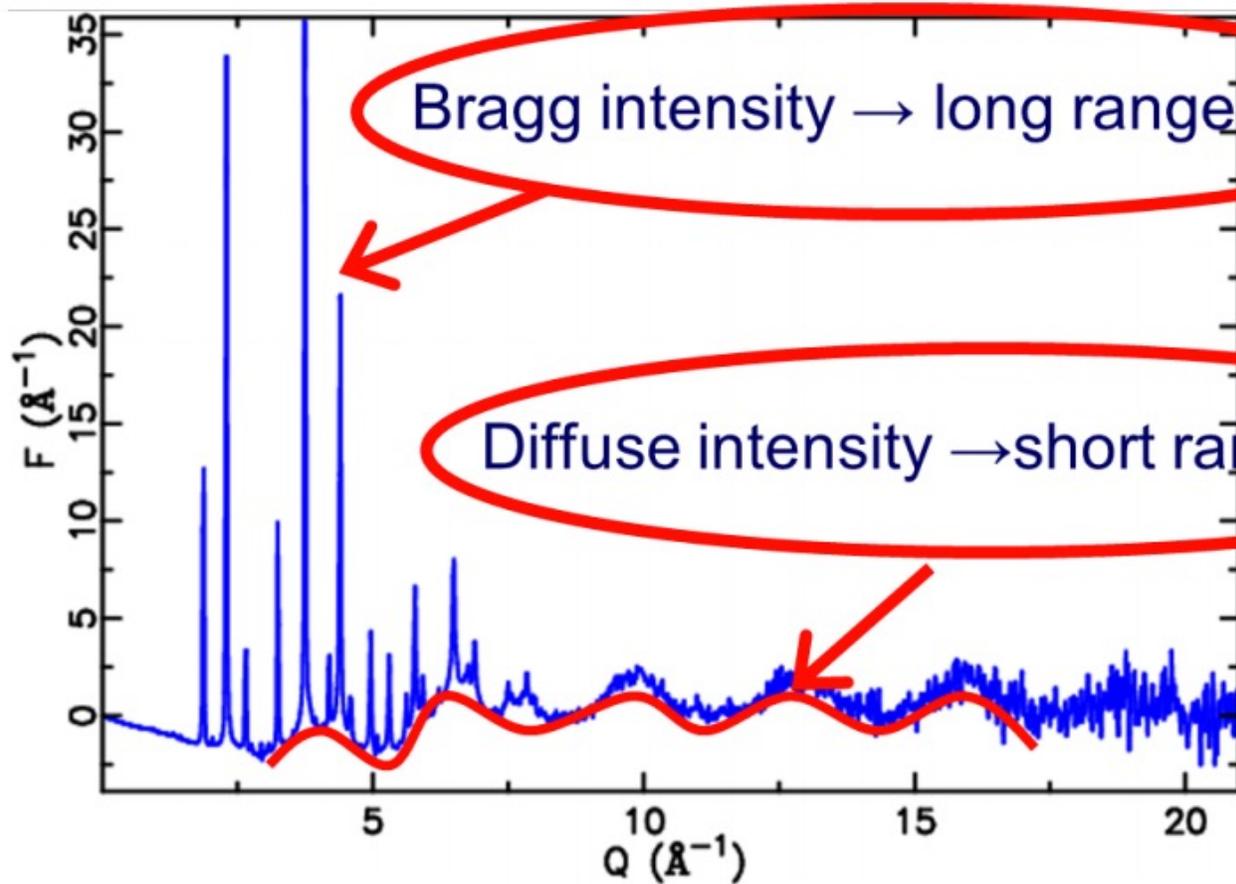
# Pair distribution function (PDF)

- Direct probe on local structures.
- Pair distribution function (PDF) gives the probability of finding an atom at a distance “r” from a given atom.
- Neutron, x-ray, .....

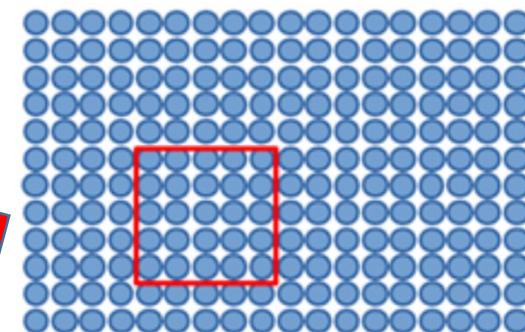


# 全散射实验

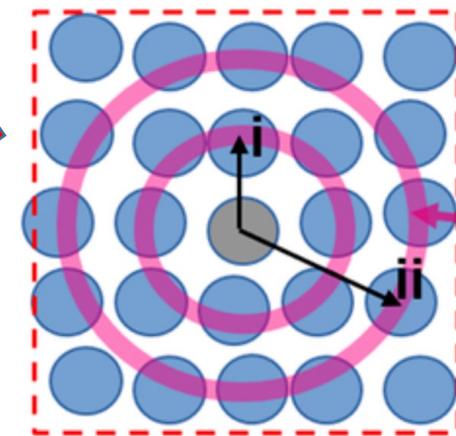
- 全散射 Total scattering technique



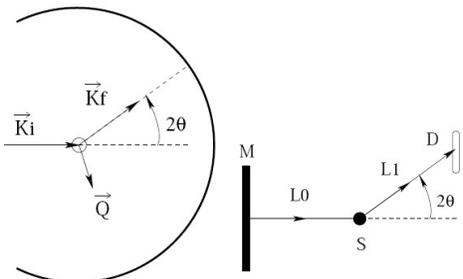
**Global structure**



**Local structure**



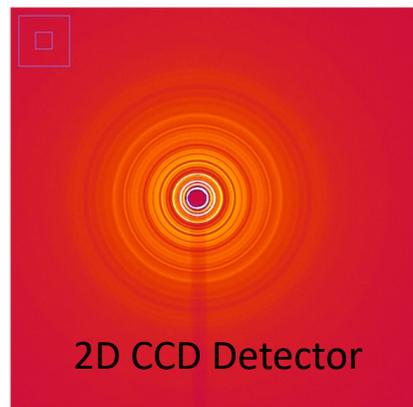
# PDF数据处理



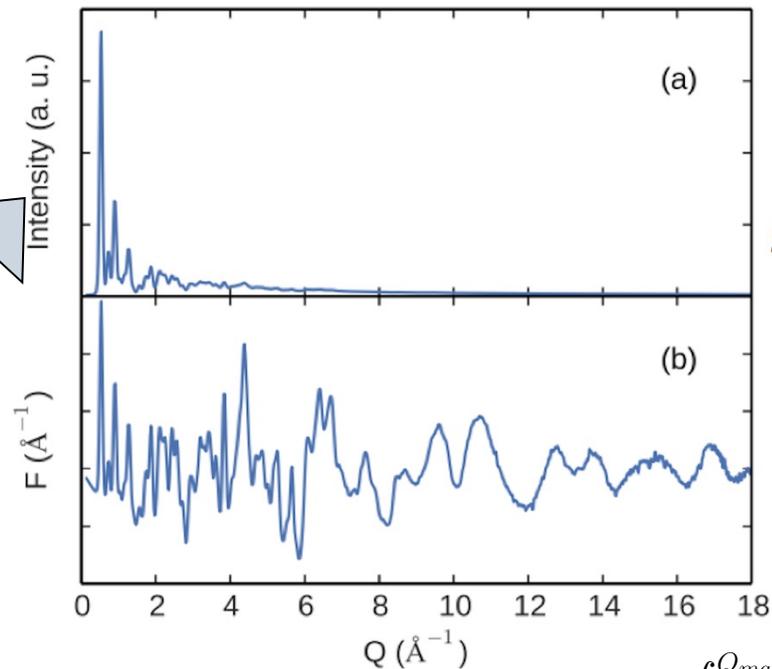
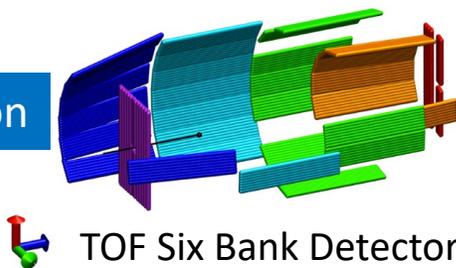
Scattering vector:

$$Q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$$

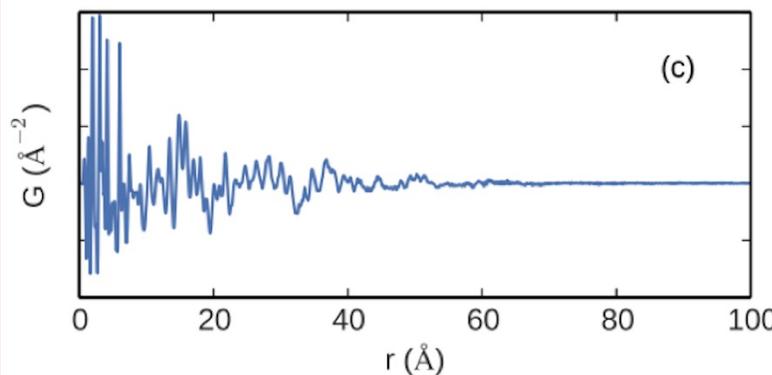
X-ray



Neutron



$$G(r) = (2/\pi) \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} F(Q) \sin(Qr) dQ$$



Integrated 1D data

$$s(Q) - 1 = \frac{I(Q)}{N \langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2}$$

$$F(Q) = Q [S(Q) - 1]$$

Data correction

Structure Function

Fourier Transform

PDF

PDFgetXN3 package

# PDF数据处理

## Standard data correction:

- subtraction of background scattering
- sample self-absorption
- x-ray polarization
- multiple scattering
- unwanted Compton intensity (inelastic scattering)
- normalization by the average atomic scattering power.

$$I_m = I_c + I_{ine} + I_{multi} + I_{bac}$$

Coherent elastic scattering

## Additional data correction for 2D area detector: (Rapid Acquisition):

- oblique incident angle dependence
- detector energy dependence

Billinge S.J.L, et al. PDFgetX. J. Appl. Crystallogr., 2001  
Billinge S.J.L, et al. PDFgetX2. J. Appl. Crystallogr., 2004  
Billinge S.J.L, et al. PDFgetX3. J. Appl. Crystallogr., 2013

# 为何PDF实验需要高能光源？

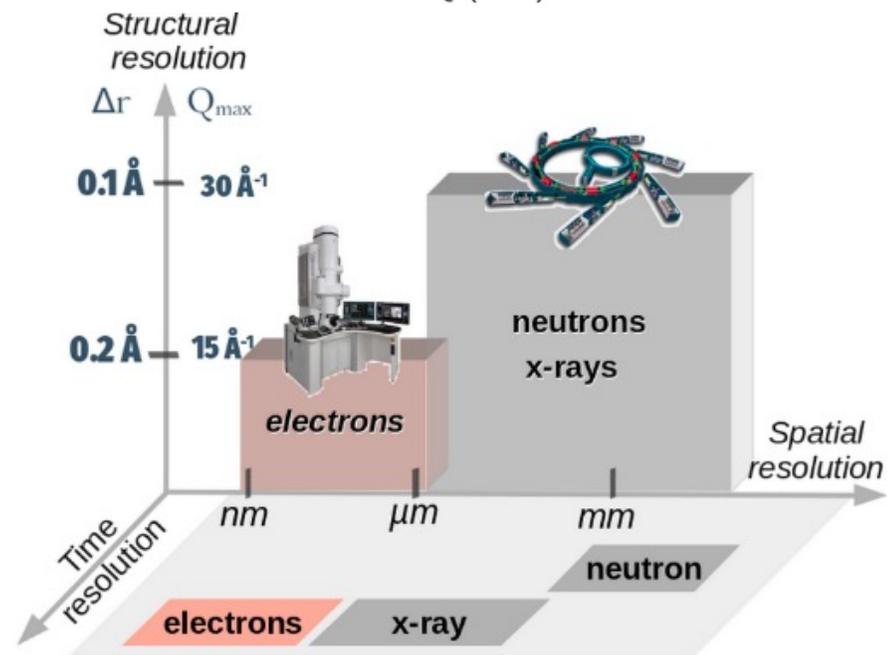
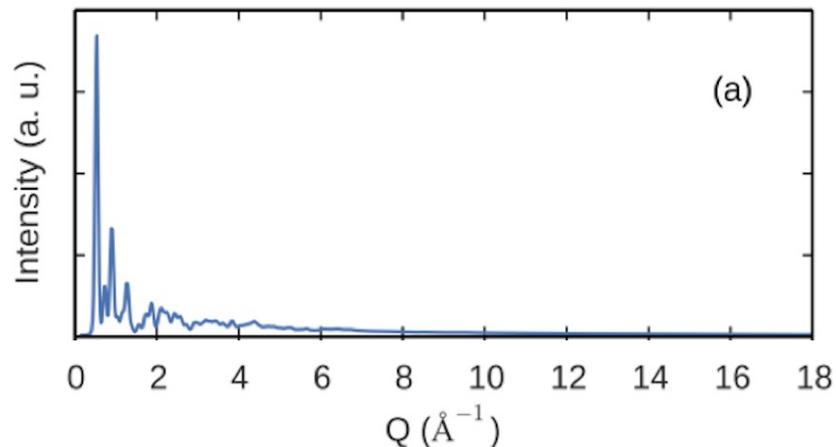
Low-Q: 强Bragg衍射峰为主

High-Q: 弱漫散射峰

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

- 需要尽可能小的波长（高能量）以获得尽可能大的Q值范围，提升实空间分辨率

$$\Delta r \sim \frac{\pi}{Q_{\max}}$$

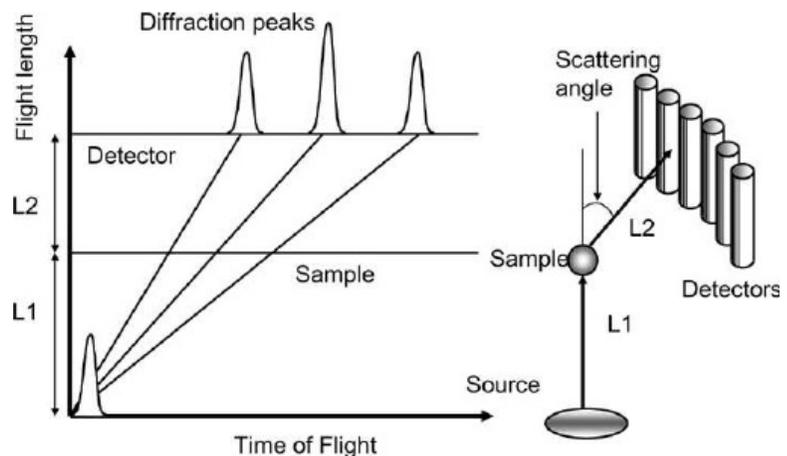


# 中子衍射实验数据处理

多物理谱仪 MPI, CSNS, China

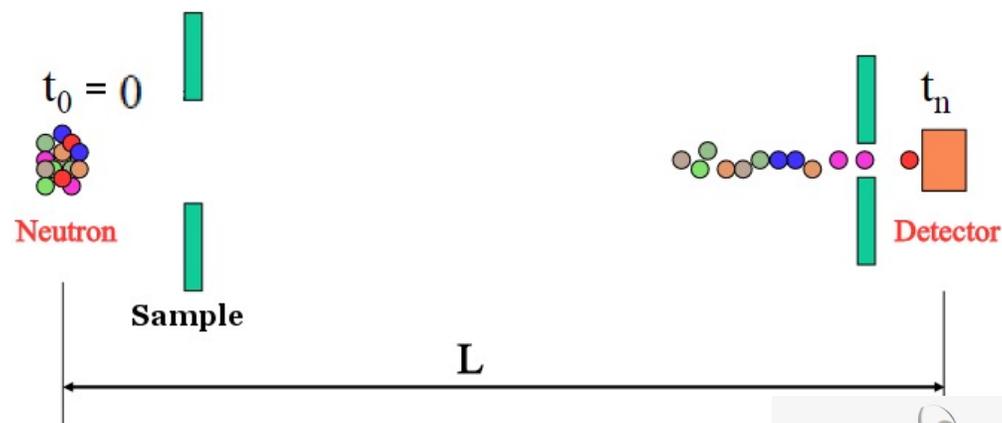


$^3\text{He}$  detector tubes



Time of flight (TOF) neutrons:

$$Q_i = \frac{4\pi m_N}{h} \frac{l_i}{\text{TOF}} \sin \theta_i = 3176 \text{ \AA}^{-1} \mu\text{s/m} \frac{l_i}{\text{TOF}} \sin \theta_i,$$

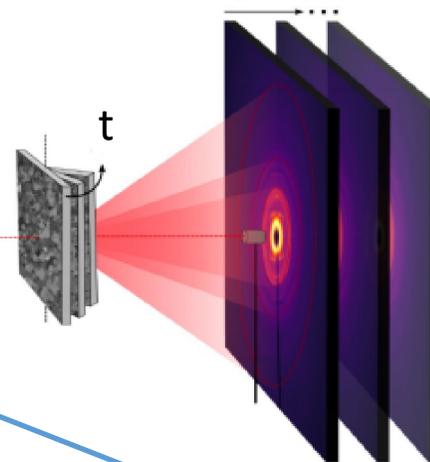


J. Neufeind et al, Nucl Instrum Methods Phys Res B . 2012

J. Xu et al, Nucl Instrum Methods Phys Res A . 2021

# 大数据衍射实验

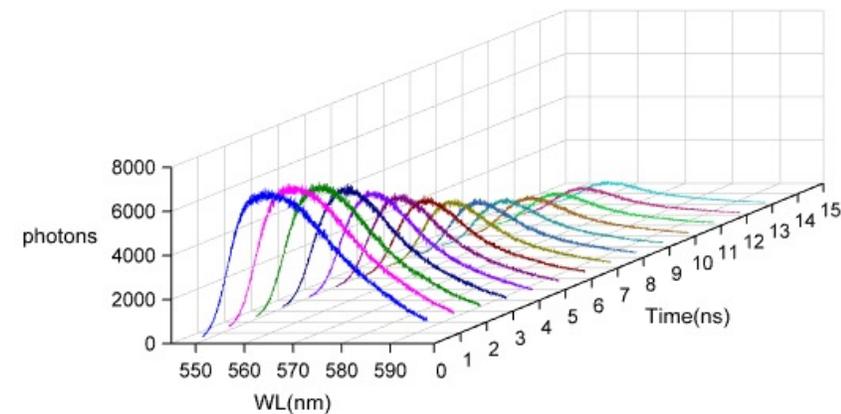
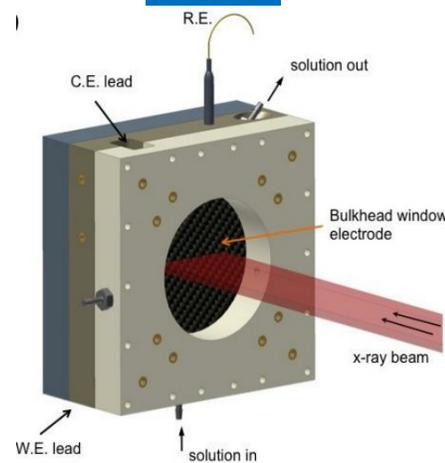
- 新一代光源的**实时数据**采集与分析



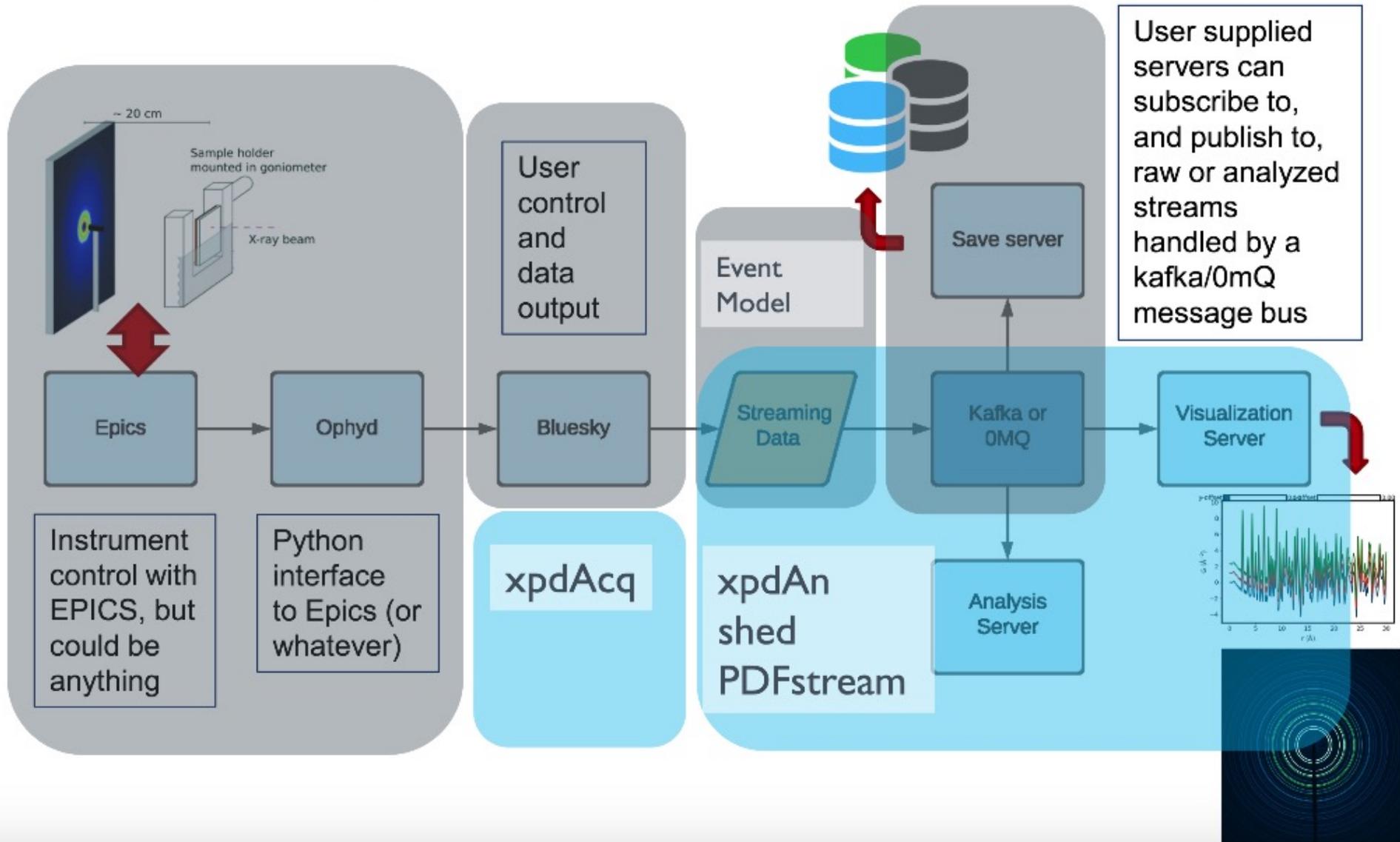
高通量

原位

超快过程



# 衍射线站实时数据处理





# PDF软件界面

- 合作者：高能所 孙浩凯 胡誉

The screenshot displays the PDF software interface with several components:

- Environment Selection Panel:** A central panel titled "应用分析环境列表" (Application Analysis Environment List) with a sub-header "启动已选择的分析环境" (Start the selected analysis environment). It lists three categories: "物理分析环境" (Physical Analysis Environment), "光源分析环境" (Light Source Analysis Environment), and "开发者环境" (Developer Environment). Under "开发者环境", the "daisydev" option is selected and highlighted with a red dashed box.
- Code Editor:** A Jupyter Notebook interface showing a file named "cli\_demo.ipynb" with the following code:

```
[1]: from pdfheps.cli import integrate one file:  
  
[3]: integrate(  
    "calib.poni",  
    "exp1_100K.tiff"  
)  
  
calib.poni  
exp1_100K.tiff  
{'filename': 'exp1_100K.tiff'}  
  
[3]: [PosixPath('exp1_100K.chi')]
```
- File Explorer:** A sidebar showing a file tree with "cli\_demo.ipynb" selected.
- Terminal:** A terminal window showing the execution of a shell script that runs the PDF pipeline, including commands like "gr", "sq", and "iq".
- Plots:** Two plots are shown: "fres-60s.svg" and "waterfall\_fig\_sq.svg". Both plots show multiple data series (lines) representing different experimental conditions or parameters, with the x-axis labeled "Q (Å⁻¹)" and the y-axis labeled "I (a.u.)".

# SAXS 小角衍射

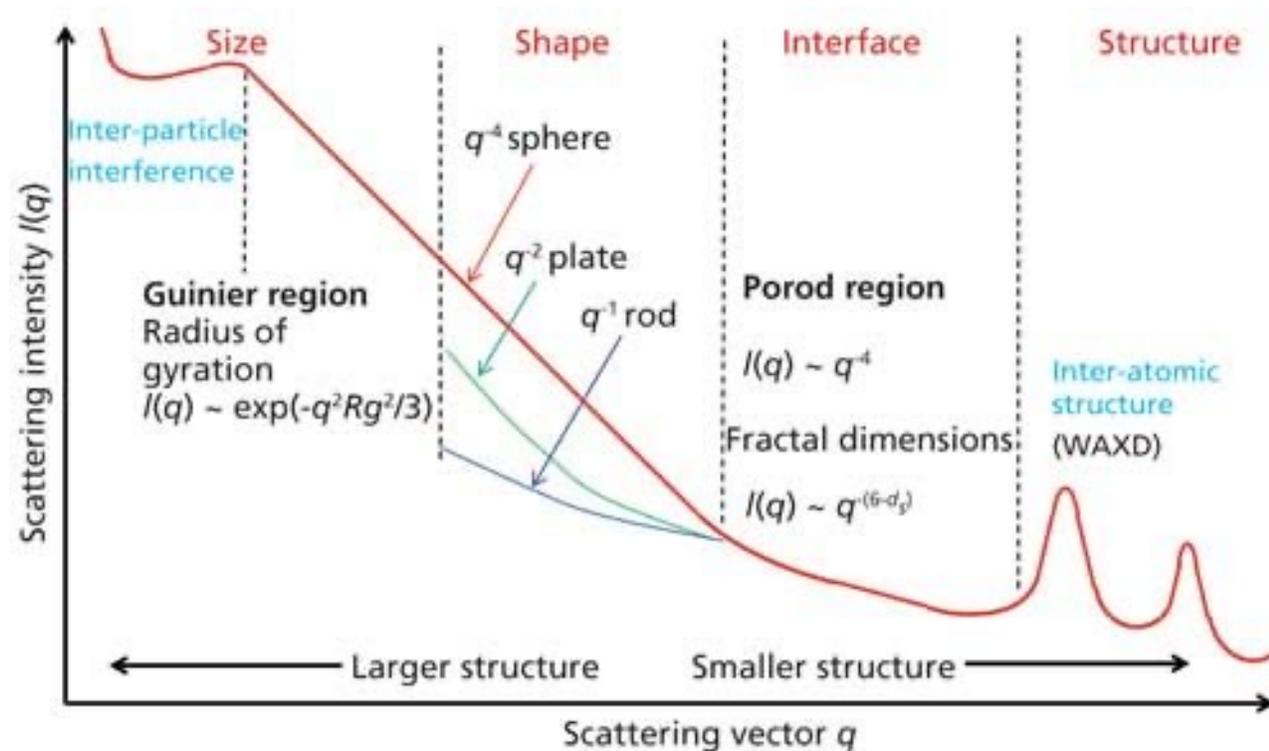
## 小角X射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS):

- 探测到更小的散射角度, 即更小的散射矢量 $Q$ , 从而获得更大尺度的实空间信息 (几十到数百纳米)。
- 获得物质内部微观结构单元的形状、大小、距离、电子密度分布等。



## 超小角X射线散射 (USAXS)

- 超小角X射线散射 (USAXS) 可探测更大尺度范围 (纳米到微米)。
- 新一代光源具有更小的发射度和光斑尺寸。



# 光源实验方法

## 1. X射线散射和衍射

- 用于物质结构的倒空间探测
- 包括原子结构、体相、表界面的纳米尺度结构分析等

## 2. X射线光谱学

- 探测原子周围的局域结构、电子结构和电子态
- 包括电子能级、能带结构、自旋和轨道磁矩、原子配位等

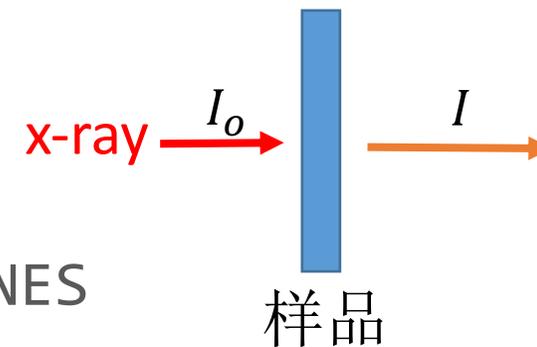
## 3. X射线成像

- 物质结构和形貌的实空间观测
- 包括形貌结构、磁畴结构、元素及化学态空间分布等



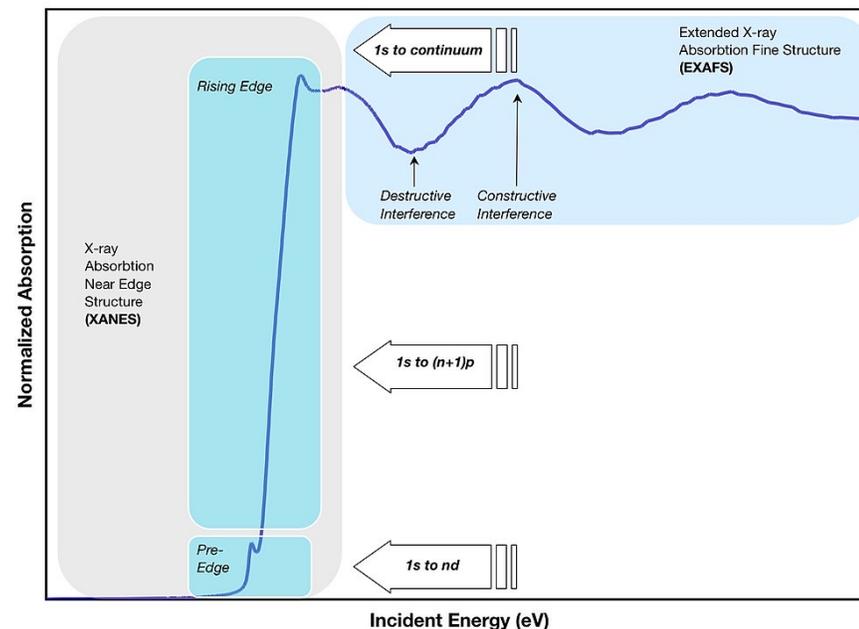
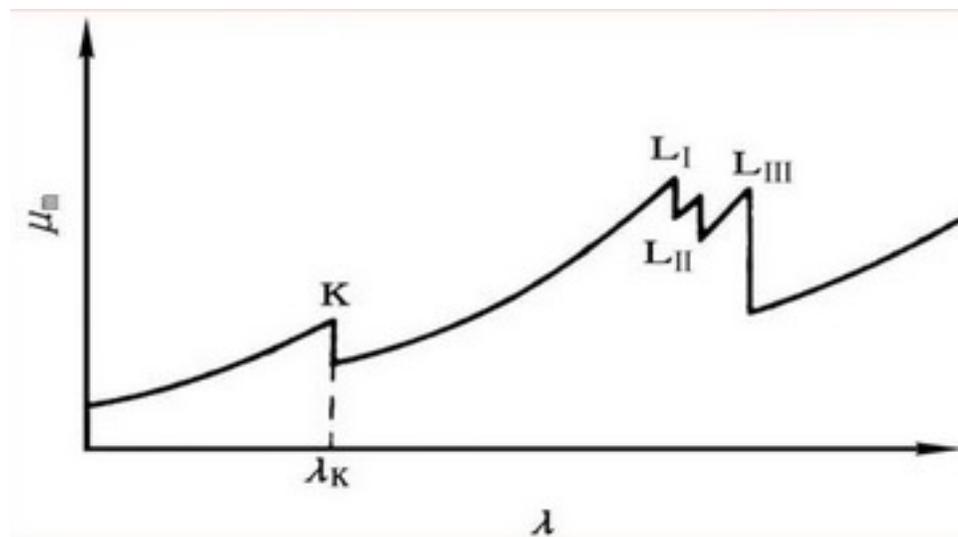
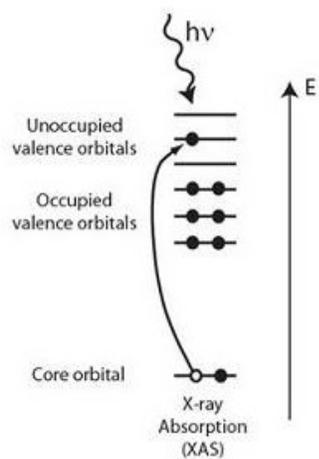
# X射线吸收谱

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$



## X-ray absorption spectroscopy (XAS)

- X-ray Absorption Fine Structure, XAFS
  - X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES
  - Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS
- 当光子能量与电子层跃迁能量相等时，光子被原子共振吸收，吸收增强。



# X射线吸收谱

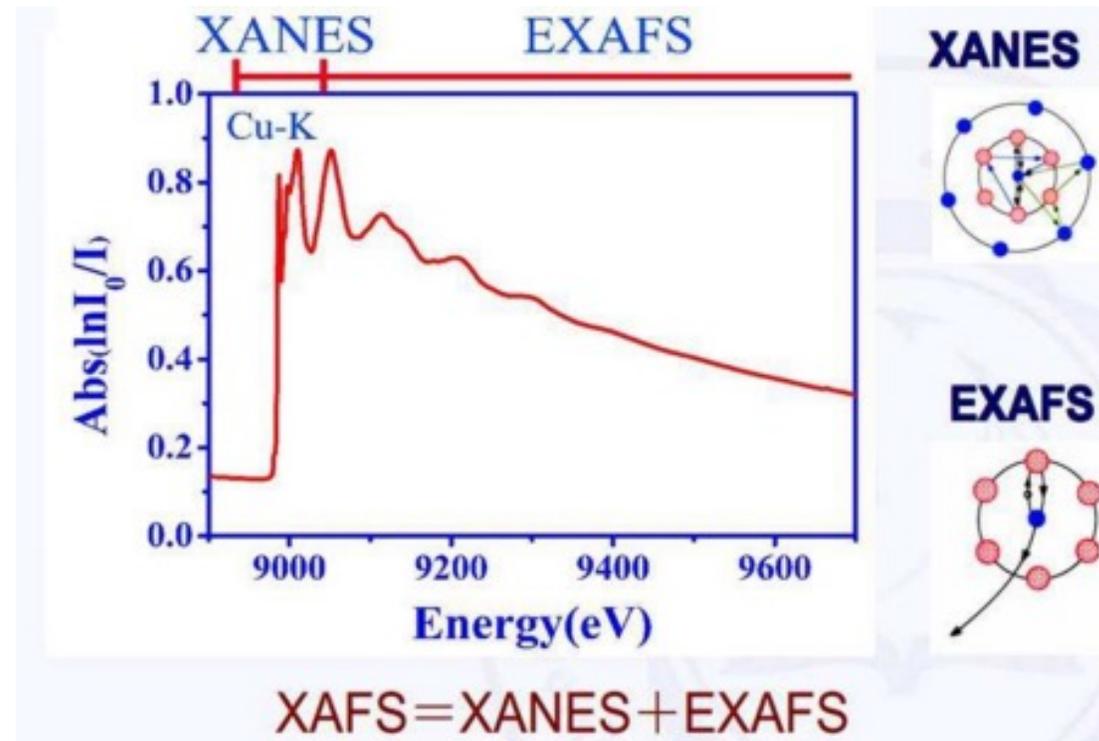
XANES

EXAFS

可获得价态、未占据电子轨道和电荷转移等化学信息。

可获得吸收原子周围的配位数和无序度等结构信息。

- 常用数据分析软件有Continuum, MXAN, Feff, GNXAS等。



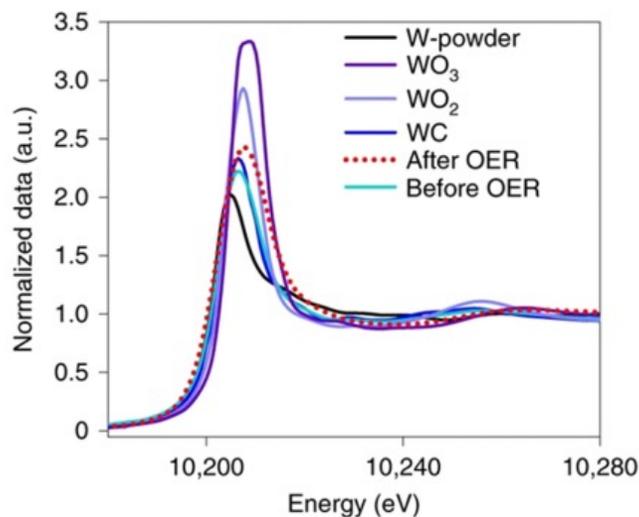
# XANES

## 价态分析

- 对未知样品，将对于吸收边的位置与标准样品比较，可获得对应元素的平均价态。
- 还可以对吸收边高度或者对应区间面积进行归一化处理等。

## 组分分析

- 价态分析获得的非整数价态，可进一步分析获得不同组分的比例。



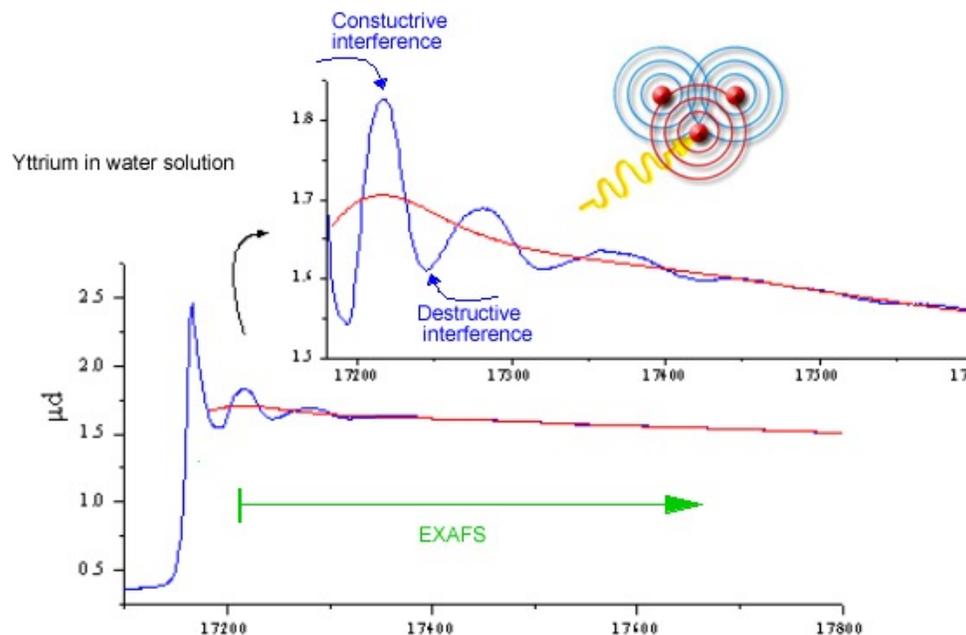
不同样品存在不同的XANES图谱，对应不同的价态，可作为样品的fingerprint

# EXAFS

**EXAFS:** 可以看作是中心元素内层电子吸收X射线跃迁到外层形成光电子，光电子以波的形式发射出去，单次散射后再回到吸收原子与出射波发生干涉形成震荡波谱。

## 数据处理:

- 将能量E空间的谱图转为倒易K空间
- 通过傅里叶变换获得R实空间信息
- 小波分析: 将K空间与R空间结合分析



# EXAFS数据处理

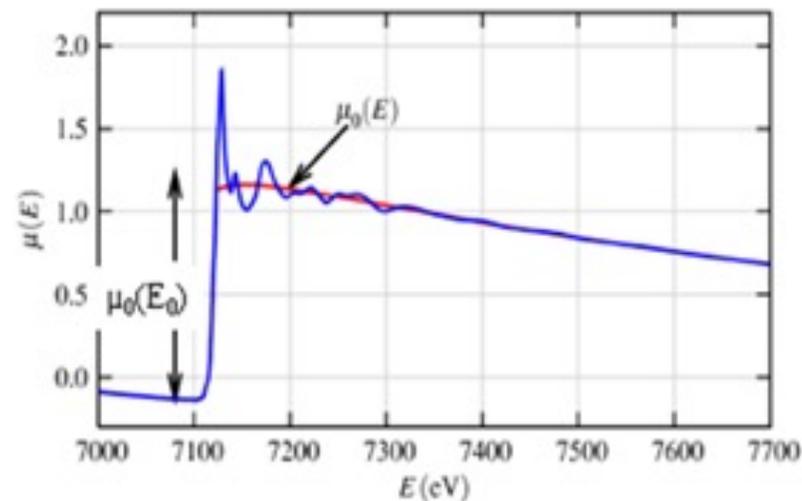


归一化

## 1) 归一化

- 不同样品、不同样品浓度、不同入射光强度导致实验获得的吸收边高度不一致。
- 人为规定XAFS谱的吸收边强度为1.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)}$$



- $E_0$ 为吸收边， $\mu_0(E)$ 则是原子的X射线吸收。
- 根据边前、边后数据进行多项式拟合得到，再将两者外推至 $E_0$ 位置，即得到吸收边处的跳高，也就是 $\mu_0(E)$

# EXAFS数据处理

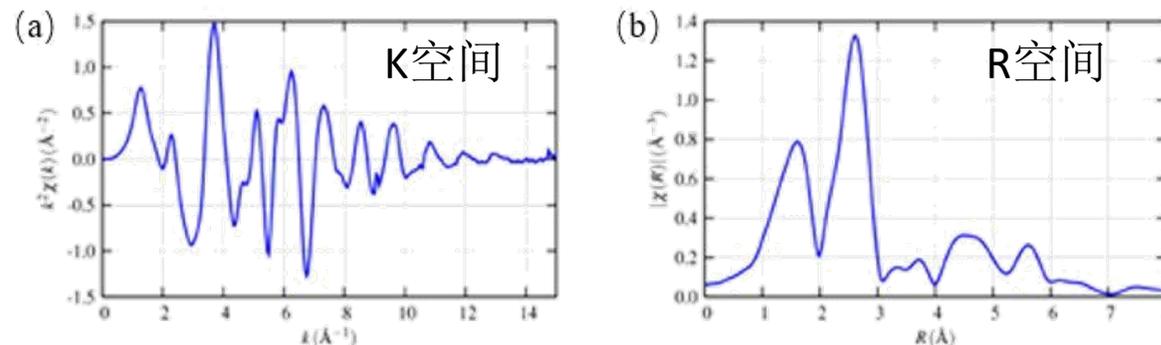


## 2) E-k转换

- 将能量空间E数据转换到波矢k空间  $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2}$
- 为了变换到等k间距，以进行后续的傅里叶变换
- 高k部分衰减，在实际计算中为了恢复这部分的权重，一般会进行n次幂的加权

## 3) 傅里叶变换

- 将加权后的k空间数据转换得到径向分布函数，即R空间曲线，不同的峰代表了不同位置的配位原子。



# EXAFS数据处理



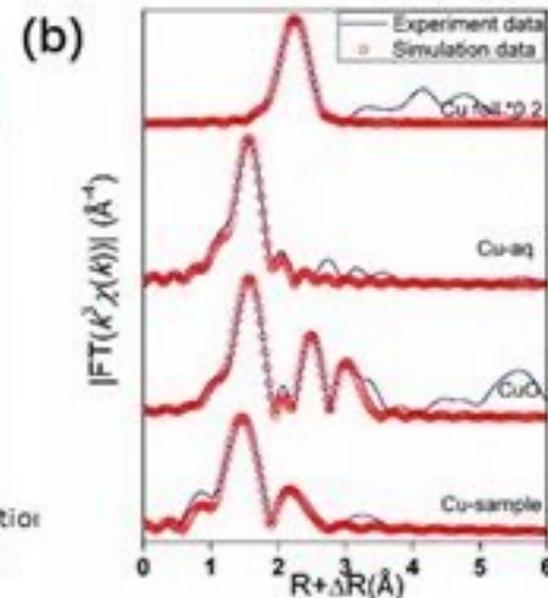
## 4) 壳层拟合

- 输入初始结构模型来计算理论EXAFS谱
- 可以得到配位元素Shell, 对应配位数N, 键长R, 体系的Debye Waller factor, 能量校正 $\Delta E_0$

(a) Table1. EXAFS fitting parameters at the Cu K-edge for various samples ( $S_0^2=0.916$ )

Sample	Shell	$N^a$	$R(\text{\AA})^b$	$\sigma^2(\text{\AA}^2)^c$	$\Delta E_0(\text{eV})^d$	R factor
Cu foil	Cu-Cu	12	2.55	0.0088	5.7	0.0006
CuO	Cu-O	4.0	1.95	0.0049	7.0	0.0011
	Cu-O	6.6	2.93	0.0107		
	Cu-Cu	7.0	3.14	0.0107		
Cu-aq	Cu-O	6.0	1.94	0.0010	0.7	0.0009
Sample-Cu	Cu-O	3.2	1.95	0.0049	-3.5	0.0005
	Cu-O	1.9	2.79	0.0046		

<sup>a</sup>N: coordination numbers; <sup>b</sup>R: bond distance; <sup>c</sup> $\sigma^2$ : Debye-Waller factors; <sup>d</sup> $\Delta E_0$ : the inner potential correction  
R factor: goodness of fit.  $S_0^2$  was set to 0.916, according to the experimental EXAFS fit of Cu foil by fixing CN as the known crystallographic value.

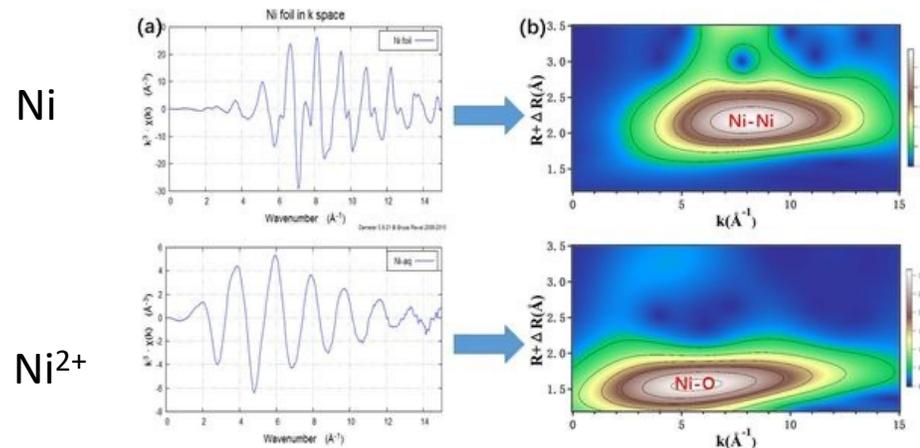


# EXAFS数据处理



## 5) 小波变换Wavelet Transform

- 使用有限长度的Morlet小波作为基波，取代了傅里叶变换中无限长度的正弦波基波，可同时展示配位键长和原子种类。
- 横轴显示的是波矢数 $k$ ，这是区分不同种类的配位原子的关键。
- 原子序数小的原子对光电子的散射能力弱，其最强振荡会出现在低 $k$ 部分
- 原子序数大的原子则恰恰相反，其最强振荡会出现在高 $k$ 部分



# 光源实验方法

## 1. X射线散射和衍射

- 用于物质结构的倒空间探测
- 包括原子结构、体相、表界面的纳米尺度结构分析等

## 2. X射线光谱学

- 探测原子周围的局域结构、电子结构和电子态
- 包括电子能级、能带结构、自旋和轨道磁矩、原子配位等

## 3. X射线成像

- 物质结构和形貌的实空间观测
- 包括形貌结构、磁畴结构、元素及化学态空间分布等

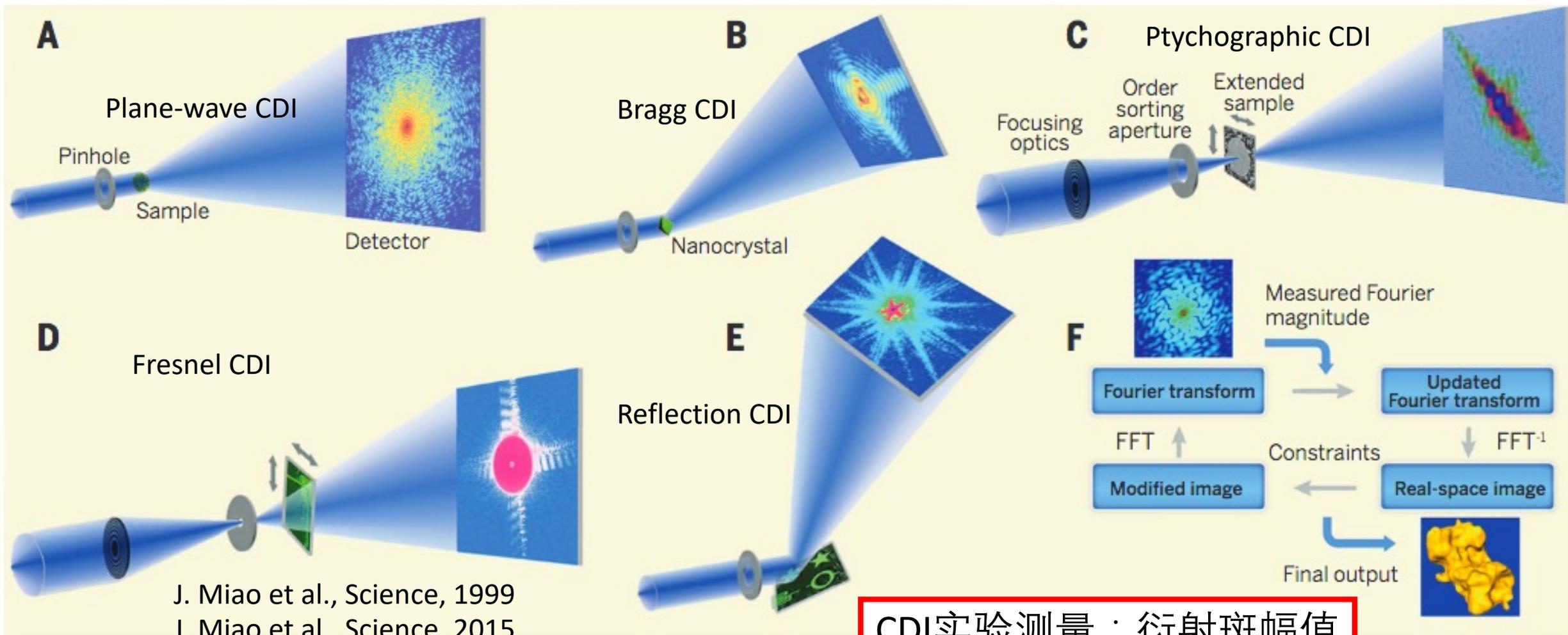


# X射线成像

- 相干衍射成像 Coherent diffraction imaging, CDI
- 测量相干光经过样品后的衍射斑幅值，通过算法反推出相位信息
- 无需透镜，可突破传统光学成像极限，实现小于**10nm**的空间分辨



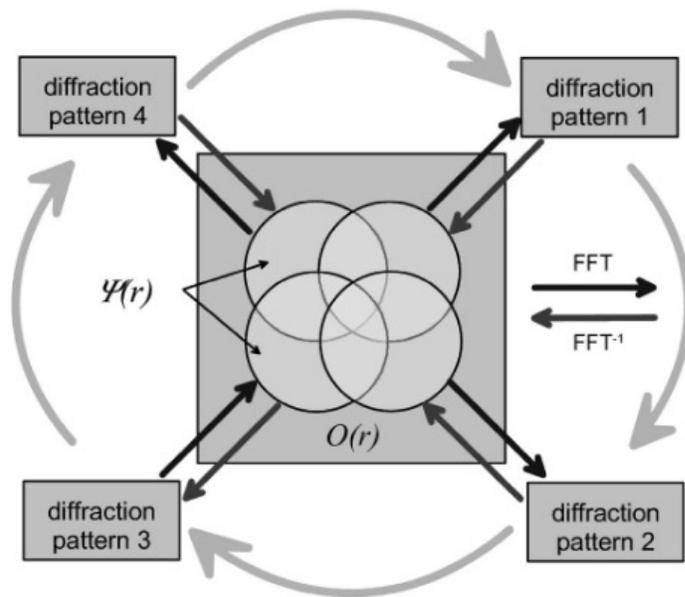
# X射线成像



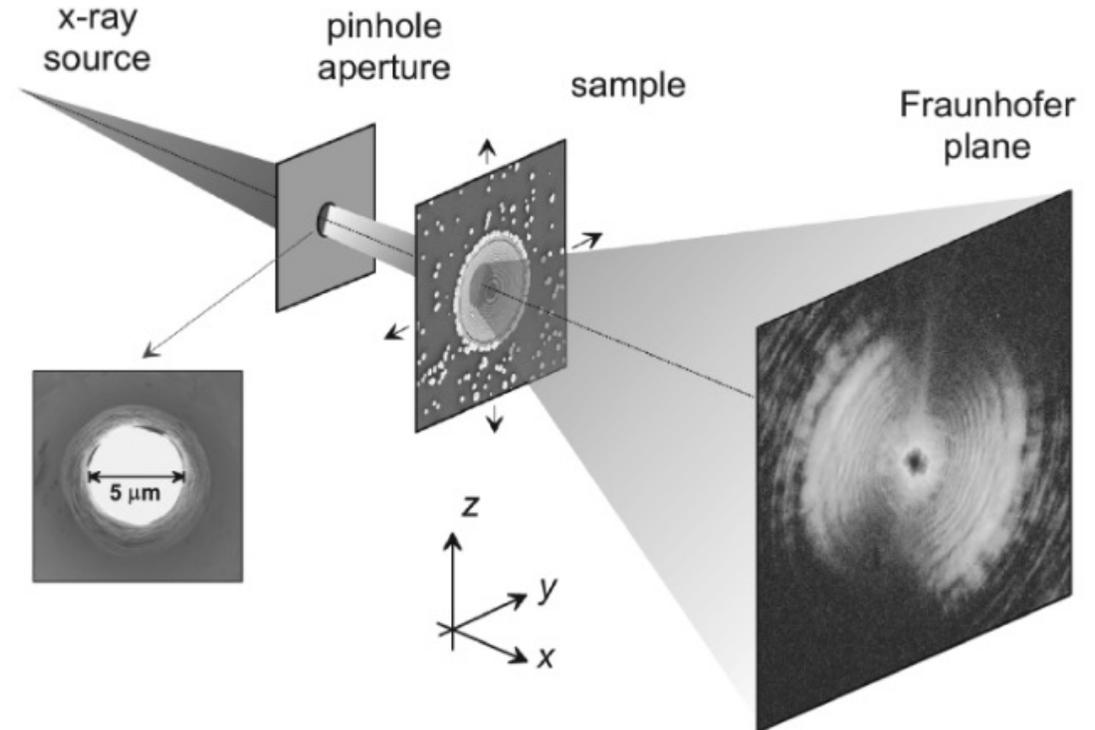
CDI实验测量：衍射斑幅值  
算法输出：相位信息

# X射线叠层相干成像技术

叠层相干成像技术(Ptychography): 又称为扫描CDI, 可进一步提升成像分辨率, 要求有一部分重叠区域 (60-70%)。



phase-retrieval algorithm



J.M. Rodenburg and H.M.L. Faulkner, Appl. Phys. Lett. 2004

# 相位恢复算法

## Ptychographical iterative engine (PIE)

- 在扫描过程中，假设probe (illumination) function,  $P(\mathbf{r})$ 已知且保持不变

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = O_n(\mathbf{r})P(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

$$O_{n+1}(\mathbf{r}) = O_n(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r} - \mathbf{R})[\psi_{c,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})],$$

Corrected exit wave after backpropagation

J.M. Rodenburg, Phys. Rev. Lett., 2007

# 相位恢复算法

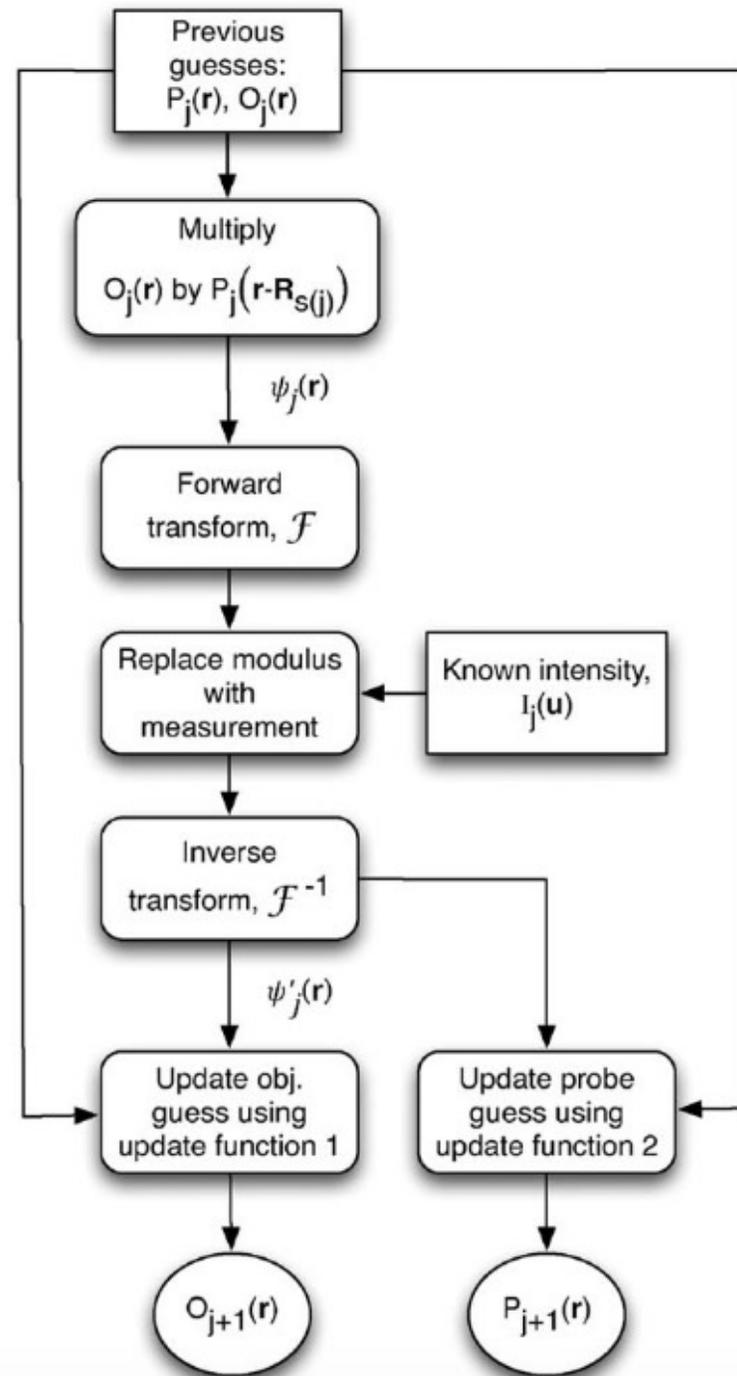
## Extended PIE (ePIE)

- Probe function和object function均未知
- 每一步迭代同时更新 $P(r), O(r)$

$$O_{j+1}(\mathbf{r}) = O_j(\mathbf{r}) + \alpha \frac{P_j^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{s(j)})}{|P_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{s(j)})|_{\max}^2} (\psi'_j(\mathbf{r}) - \psi_j(\mathbf{r})).$$
$$P_{j+1}(\mathbf{r}) = P_j(\mathbf{r}) + \beta \frac{O_j^*(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{s(j)})}{|O_j(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{s(j)})|_{\max}^2} (\psi'_j(\mathbf{r}) - \psi_j(\mathbf{r})).$$

Step size: 0.1~1.0

A.M. Maiden and J. M. Rodenburg, Ultramicroscopy, 2009



# 小结

- 同步辐射X射线、散裂中子源、自由电子激光等先进光源产生机制不同，粒子特性不同，具有很好的互补。
- 光源实验的数据处理根据不同的实验方法有所差异，如X射线衍射、谱学、成像等。
- 新一代同步辐射光源实验使得短时间内可以采集大数据的X射线实验，急需新式**软件、算法**的开发支持。



# 致谢



Prof. Simon Billinge  
Columbia University



Dr. Matt Tucker  
Oak Ridge National Lab



Prof. Jianwei Miao  
UCLA

## IHEP:

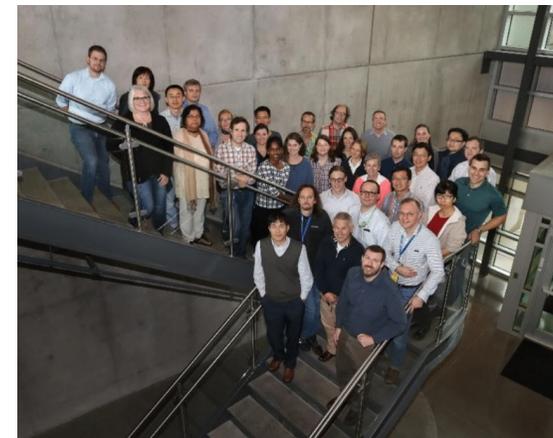
- 胡誉
- 孙浩凯
- 师彩娟
- 齐法制
- ...

## IHEP (CSNS):

- 徐菊萍
- 殷雯
- ...



NSLS-II XPD PDF Beamline



SNS Diffraction Section

# Thank you!



