

X射线自由电子激光： 原理、现状及应用

赵璇 张文凯

(北京师范大学物理学系 应用光学北京市重点实验室 100875)

20世纪70年代,研究人员提出了自由电子激光的概念并建造了远红外自由电子激光器。随后,许多国家都开展了相关的理论研究与实验探索,并于21世纪初建造了X射线波段的自由电子激光器。X射线自由电子激光器是一种基于直线电子加速器的大型科学研究装置,可以产生波长可调的超短超强相干X射线激光脉冲。在过去的十多年中,X射线自由电子激光引起了科学界的广泛关注,各个国家的大力投入和支持使其在很短的时间内取得了迅速的发展,在物理、化学、生命科学、材料科学等领域都发挥了重要的作用。本文将简要介绍X射线自由电子激光的基本原理、发展现状、及其在各学科领域中的应用。

一、X射线自由电子激光简介

光子是人类获取信息、认知世界的最重要的媒介。最初人们借助阳光看到缤纷的世界,而后发明的望远镜和显微镜将人类的认知范围拓展到了广袤的宇宙和细小的微观世界。但是,受限于光学衍射极限,人们无法借助光学仪器观测原子尺度的微观结构,首先突破这一限制的是X射线。1895年,伦琴在研究阴极射线的过程中发现了X射线,随后,X射线的相关研究和应用快速开展。由于X射线的巨大影响,伦琴获得了1901年第一届诺贝尔物理学奖。X射线帮助科学家们在原子层次认识物质世界,催生了包括X射线晶体学在内的一批新颖的研究领域。但是当时产生的X射线没有相干性、

亮度不高、偏振性也很差,这在很大程度上限制了其应用。20世纪中叶,同步辐射的发现弥补了之前X射线在亮度和偏振性方面的不足,它是接近光速的带电粒子在径向加速时沿切线方向发出的电磁辐射,并且其电磁辐射的波长范围可以通过控制电子速度和磁场强度进行调整。同步辐射光源的出现使得X射线晶体学得到了极大的发展,被广泛应用于生命科学和材料科学等领域,到目前为止,绝大多数蛋白质的结构仍然是通过X射线来测定的。但是同步辐射光源产生的X射线依然不具有相干性。不过,在同步辐射出现的同一时代,人类发明了一种高亮度全相干的新型光源——激光。经过半个多世纪的快速发展,激光已经广泛的应用于科学研究和日常生活中,发挥着不可替代的作用。激光是在增益介质中通过受激辐射产生的,一般特定的增益介质只能产生特定波长的激光。而X射线由于波长极短,目前仍未发现可以用于产生X射线的增益介质,故难以发展X射线激光器。

在20世纪70年代,斯坦福大学的研究人员提出了自由电子激光(FEL)的概念并发明了远红外自由电子激光器。自那以后,许多国家都开展了关于自由电子激光的理论实验研究,自由电子激光器向着更高能量、更短波长的方向稳步发展。21世纪初,德国率先建造了X射线自由电子激光器(XFEL)。顾名思义,XFEL就是利用自由电子作为介质来产生X射线的激光器。它天然地同时具有X射线和激光的优点,与典型的第三代同步辐射光源相比,XFEL的峰值亮度高9个数量级,脉冲宽度

短3个数量级,相干性提高3个数量级以上。这些特点突破了现有常规激光和同步辐射光源的许多禁区,使得XFEL自诞生之日起就备受科学工作者的青睐。

二、X射线自由电子激光基本原理

不同于传统激光器,FEL的产生过程中没有增益介质,也不需要粒子数反转。而是通过将加速至接近光速的电子束的动能转换为光子能量来产生高亮度的相干激光脉冲。FEL的波长能够覆盖从远红外到X射线波段的范围,并且可以通过改变电子能量、磁场周期和强度来改变输出激光的波长。FEL的特点是激光波长和脉冲结构可以根据需要进行设计,并可在大范围内连续调节。按照放大增益,可将FEL分为低增益和高增益FEL装置。振荡器型FEL是典型的低增益FEL装置,由于缺乏适用于真空紫外及更短的波长的反射材料,振荡器型FEL多用于THz和远红外波段。高增益FEL装置一般包含电子枪、直线加速器及波荡器等组成部分。目前,世界上运行及建设中的XFEL装置主要包括自放大自发辐射(SASE)和高增益高次谐波放大(HGHG)类型。自放大自发辐射的基本原理是直线加速器中的电子束被加速至接近光速,然后该相对论电子束在周期性横向磁场(波荡器)作用下以近似正弦轨迹运动,并在电子束运动的切线方向产生自发辐射,初始的自发辐射是低能不相干的且在电子束内均匀分布;沿着电子束运动方向的自发辐射能在波荡器中与相对论电子束持续耦合,具体来说,发射的光子在每个波荡器周期内会与电子相互作用,使得电子束密度被自发辐射周期性地调制,并在足够长的波荡器内形成微聚束。微聚束又反过来仅放大某些能量的光子,从而加强自发辐射形成正反馈放大直到系统进入饱和状态,得到FEL(如图1所示)。SASE模式的优点是输出波长连续可调,并且结构简单;缺点是其中心波长和脉冲能量的抖动都较大,并且所产生的辐射是部分相干的。为了改善高增益XFEL的相干性,研究人员尝试引

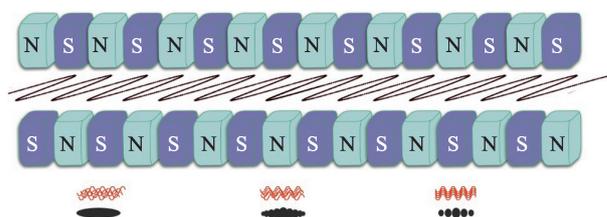


图1 电子束在波荡器中通过自放大自发辐射产生FEL
(该图选自自物理, 2018,47(8):481,并进行了修改)

入外种子激光。由于缺乏X射线波段的种子激光,只能采用高次谐波产生作为种子光。但是由于高次谐波技术目前还不成熟,所以直接种子型XFEL的研发并不是很顺利。研究人员发现当电子束中包含微聚束时,可以利用共振在种子激光高次谐波频率的波荡器来放大该高次谐波辐射,从而发展出了高增益高次谐波放大的外种子型FEL。为了将HGHG进一步向X射线波段推进,研究人员又进一步提出了级联HGHG和回声谐波产生(EHGH)运行机制。

由于XFEL卓越的性能及其在基础学科发展领域和科技创新方面的广泛应用,多个国家和机构大力投入积极开展XFEL装置的建设。目前,建成并投入使用的XFEL装置包括德国电子同步加速器实验室的FLASH软X射线自由电子激光装置(FLASH)、美国SLAC国家加速器实验室的直线加速器相干光源(LCLS)、日本理化学研究所的SACLA装置(SACLA)、意大利FERMI软X射线自由电子激光装置(FERMI)、欧洲X射线自由电子激光装置(European-XFEL)、韩国浦项自由电子激光装置(PAL-XFEL)、以及瑞士自由电子激光装置(SwissFEL)。除此之外,许多国家正在建设或计划在不久的将来建设X射线自由电子激光器,例如正在建设中的美国直线加速器相干光源二期(LCLS-II)。我国也在早年就提出了建设FEL的逐步实施规划,早在1994年就建成了中红外波段的北京自由电子激光装置(BFEL),率先在亚洲实现了饱和出光。鉴于国外FEL装置的快速发展,以及国内科学界的迫切需求,最近国家大力支持FEL装置的建设,并取得了丰硕的成果。极紫外波段的大连相干光

源(DCLS)和位于成都的高平均功率太赫兹自由电子激光装置(CTFEL)于2017年相继建成;上海软X射线自由电子激光试验装置(SH-XFEL Test Facility)也于2017年出光,目前正在进行升级改造成为用户装置——上海软X射线自由电子激光装置(SXFEL);基于可调谐红外激光的能源化学研究大型实验装置(FELiChEM)也将于2019年完成验收并对用户开放。上海高重复频率硬X射线自由电子激光装置(SHINE)也于2018年4月破土动工。目前国际上XFEL装置的光子能量范围见图2。

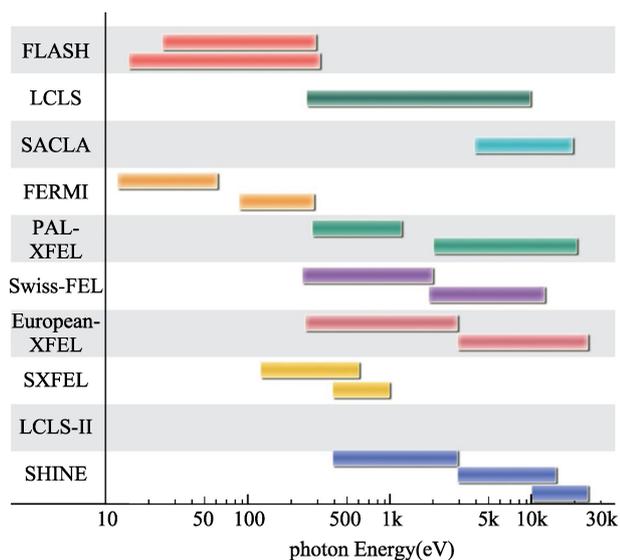


图2 国际上各XFEL装置的光子能量范围

特别值得指出的是,超短超强XFEL脉冲的出现使得人们能够研究原子尺度的飞秒超快过程。基于泵浦——探测方法的飞秒X射线技术是以纳米空间分辨率和飞秒时间分辨率直接研究超快动力学的最有力工具之一。其过程为:先利用飞秒激光脉冲泵浦样品使其处于激发态,而后利用延迟的飞秒X射线脉冲进行探测。在过去的几年中,人们发展了飞秒X射线吸收光谱、飞秒X射线发射光谱、飞秒共振非弹性X射线散射、飞秒X射线衍射、飞秒X射线漫散射、飞秒X射线磁圆二色性、飞秒角分辨光电子能谱等一系列新技术。其中,X射线吸收光谱(XAS)探测的是芯能级电子与未占据轨道的信息,而X射线发射光谱(XES)则反映了芯能级电子空穴与占据轨道的信息。当入射光子能量的

一部分被转移到系统中,使得入射和出射光子的能量彼此不同时,就会发生共振非弹性X射线散射(RIXS)过程。RIXS可以用来探测样品的原子轨道、电荷、电子自旋与轨道耦合和磁自由度等信息。X射线漫散射则是研究非晶系统结构的一个有效的方法。这些实验方法的发展和用已经在各学科领域产生了大量有影响力的成果,并催生了一系列新现象的发现。本文下面几节将简要介绍XFEL在物理、化学、生命科学和材料科学中的应用。如果读者想要深入了解相关领域的进展,可以参阅《物理》杂志2018年第七期和第八期的X射线自由电子激光专题。

三、X射线自由电子激光在物理学中的应用

超短超强的XFEL脉冲能够产生一些极端条件下的奇异物态。比如,在LCLS开展的首批实验中,Young等人观测了氖原子在强场中的电离过程。实验表明,聚焦的超强飞秒X射线脉冲能在100飞秒内将氖原子的所有10个电子依次剥离:内层的1s电子首先吸收一个光子而被电离,紧接着外层电子通过俄歇过程填补1s轨道;接下来光电离和俄歇过程依次重复直到只剩两个1s电子因而无法再发生俄歇过程;如果光子能量大于 Ne^{9+} 离子的电离能,那么氖原子的所有十个电子都会被X射线电离。而如果光子能量小于某个中间离子态 Ne^n 的电离能,那么 Ne^n 就不会被继续电离(如图3所示)。

前所未有的超高亮度XFEL脉冲也使得人们对硬X射线波段的非线性过程展开研究并发现了一系列硬X射线波段的非线性光学现象。比如,Glover等人以钻石作为混频晶体,将8000 eV和1.5 eV的光子混频得到了能量为8001.5eV的光子,首次观察到了硬X射线波段的混频效应。Shwartz等人观察到了硬X射线在钻石中的倍频效应。Fuchs等人发现了反常X射线双光子康普顿效应,即两个X射线光子和一个束缚电子作用产生一个高能光子。

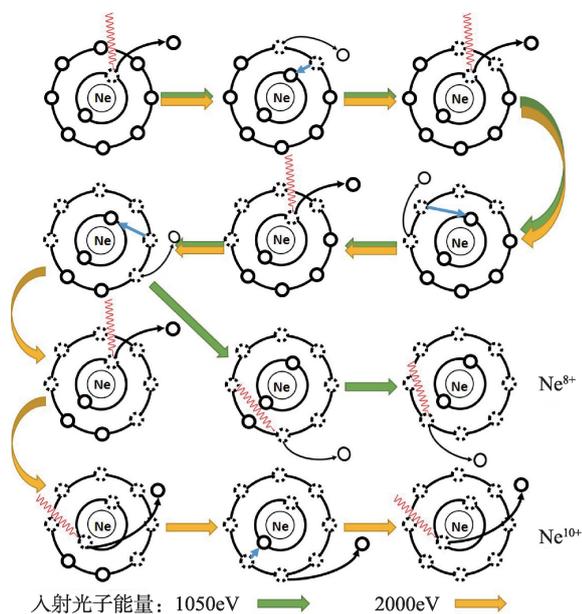


图3 氖原子在超短超强X射线脉冲作用下的多光子吸收过程

在凝聚态物理的研究中, Gerber 等人利用飞秒 X 射线散射方法研究了强磁场下铜氧化物超导体中的条纹相电荷有序态, 发现了可能与超导有紧密关系的三维电荷有序态信号, 从而解释了以往不同实验中观察到的电荷密度波不同的现象, 而且对于建立铜氧化物超导体完整的物理图像有很大的意义。Sellberg 等人对快速冷却过程中的水滴进行 X 射线相干衍射成像, 研究了 227K 温区的亚稳态液相水及其相变过程。利用超快 X 射线衍射方法和高能激光冲击波的结合, Milathianaki 等人测量了铜在超高压下发生在皮秒尺度下的结构弛豫过程。

四、X 射线自由电子激光在化学中的应用

化学键的断裂和形成是发生化学反应的必经过程, 过渡态是化学过程中最核心的部分, 人们一直希望能够直接观测到过渡态。化学家们发展了一系列技术方法来研究该过程, 但这仍然是一个基本而且具有挑战性的科学难题, 在很大程度上是由于我们缺乏同时具有足够空间和时间分辨率的方法在原子尺度与飞秒时间尺度上来研究化学反应过程。XFEL 的出现从根本上解决了这一难题。X 射线由于它固有的短波长特性, 因而天然具有原子

尺度的空间分辨率。XFEL 产生的飞秒 X 射线脉冲将纳米尺度空间分辨率和飞秒尺度时间分辨率完美地结合在了一起, 从而为我们提供了前所未有的技术手段去从本质上研究化学反应过程。

张文凯等人利用飞秒 XES 完整地跟踪了多联吡啶铁配合物电子激发态的超快弛豫动力学过程 (如图 4 所示), 首次发现电荷转移激发态在 200 飞秒内从低自旋态经过配位场三重态中间态最后弛豫到高自旋的配位场五重态。这是配位场三重态中间态存在的第一个直接的实验证据。细胞色素 c 通过调节血红素铁与甲硫氨酸之间的结合, 在电子传输和细胞凋亡中起着关键作用。Mara 等人利用飞秒 XAS 和 XES, 研究了亚铁细胞色素 c 中 Fe—S 键的光解过程, 展现了生物系统如何利用化学键的熵状态来调节其化学功能。Wernet 等人利用飞秒 RIXS 技术探测了五羰基铁的价电子结构在乙醇溶液中的变化, 跟踪了其中复杂的激发态动力学过程。Öström 等人利用飞秒 XAS 研究了固体催化剂催化一氧化碳氧化过程中形成过渡态的过程, 获得了电子分布在飞秒时间尺度的变化, 得到了过渡态中化学键形成的信号。Kim 等人用飞秒 X 射线漫散射直接观测了光激发后 Au 三聚物在水溶液中形成过程中的动态结构变化, 包括 Au-Au 共价键的形成、从弯到直的过渡、化学键收缩以及四聚体的形成, 并确定了反应中间体的亚埃级分辨率的三维结构。该研究首次在溶液中实时观测到化学键形成过程中的动态变化, 为未来对化学反应过程的研究提供了一个强有力的工具。

五、X 射线自由电子激光在生命科学中的应用

生物大分子是一切生命活动的基础, 其结构与功能研究一直是生命科学研究中的重大前沿课题, X 射线晶体学是研究生物大分子三维结构最主要的方法。目前蛋白质数据库中接近 89% 的蛋白质结构是通过同步辐射 X 光源来获得的, 由此可见 X 射线晶体学在蛋白质结构解析中的重要地位。但是 X 射线的辐射损伤限制了 X 射线晶体学在蛋白

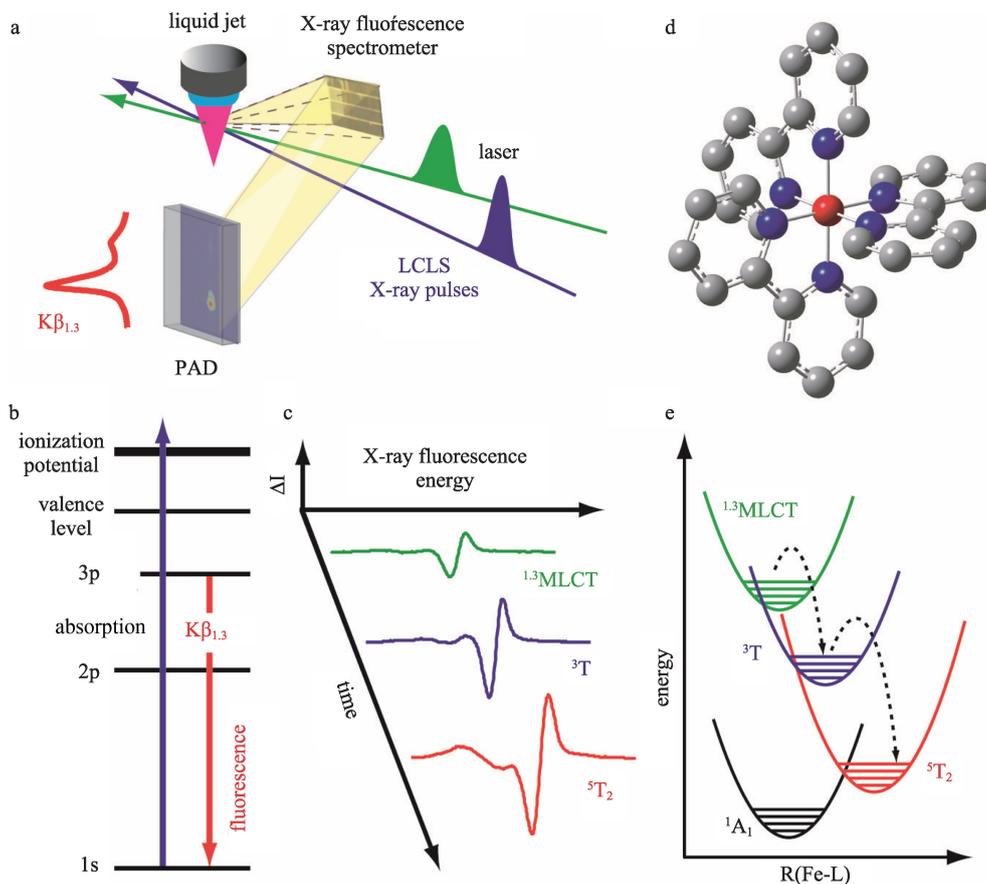


图4 多联吡啶铁配合物电子激发态的超快弛豫动力学过程(该图选用自 Nature, 2014,509:345)

质结构和动力学研究中的应用,并且其对无法结晶的蛋白质也束手无策。幸运的是,XFEL产生的超短超强飞秒X射线脉冲为蛋白质结构和动力学研究提供了新的契机。超短超强飞秒X射线脉冲能够在X射线损伤样品之前就获得高分辨率的结构和电子态信息,也就是所谓的“损伤前探测法”(如图5所示)。

X射线晶体学探测的是晶体的布拉格衍射信号,并由此来解析晶体样品的结构。而当样品是单粒子或者非晶材料时,就需要利用相干X射线光源测量其衍射信号,并利用相位恢复算法来获取样品结构图像,这就是X射线相干衍射成像技术。XFEL的出现极大地推动了相干衍射成像技术的发展和应。根据样品的状态和实验设置的不同,XEFL成像技术一般分为串行晶体衍射成像(SFX)和单颗粒成像(SPI)。SFX利用晶体对于XFEL的衍射强度分布,建立结构模型,适用于微米量级的晶体;SPI是XFEL与全同的纳米量级的微小样品

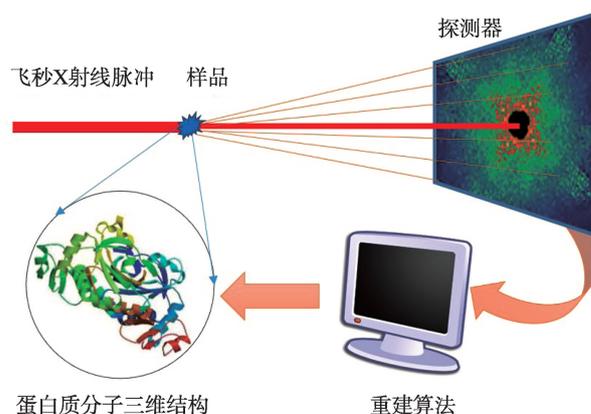


图5 利用XFEL进行“损伤前探测”(该图选用自物理, 2018,47(7): 426和47(8):491,并进行了修改)

相互作用,适用于无法结晶的样品的结构探测。

目前XFEL在SFX技术中的应用已经较为成熟。在实验中,人们首先获得大量微小晶体的散射实验数据,然后筛选有效数据进行样品模型的重建,从而得到被测样品的结构信息。如非洲昏睡病

的病原布氏锥虫内部的半胱氨酸蛋白酶B是一种决定该寄生虫生死的关键的酶,有望成为治疗非洲昏睡病的药物靶点,因此获得该酶的结构就非常重要。为实现这一目标,德国科学家先在细胞内表达这种蛋白,得到微米量级的蛋白质晶体,接着利用SFX技术获得该酶的结构。这些研究证明了XFEL解析微小蛋白质晶体的能力,被美国Science杂志选为2012年度十大科学突破之一。SPI针对的样品主要是体积较大的生物样品或者纳米量级的颗粒,具体而言,可以是细胞、细菌、病毒以及细胞器蛋白质等。类似于SFX,人们通过散射测量、数据筛选、模型重建从而获得样品的结构信息。SPI方法目前建立在样品全同的假设之上,但实际上样品存在尺寸和构型的差异,目前人们正在通过对实验和理论方法的改进和优化来减少这方面的影响。整体而言,SPI技术目前并不成熟,还面临诸多挑战。但由于其重要性,SPI是国际上诸多新建XFEL装置的一个重要发展方向。

六、X射线自由电子激光在材料科学中的应用

除了在生物体系结构测定中的广泛应用,相干衍射成像技术还能够对材料结构进行原位、定量、高分辨成像研究。XFEL产生超高亮度飞秒X射线脉冲不仅可以研究以前探测不到的超快微观结构动力学过程,还可以进行相干成像,获得材料纳米尺度结构演化的“3D电影”。从而极大地推动了人们对材料结构动力学和相变过程的研究。

利用时间分辨X射线磁圆二色性方法,Boeglin等人研究了Co/Pd合金材料在激光激发后磁矩的超快动力学过程,并得到了轨道磁矩和自旋磁矩各自不同的动力学。利用相干衍射成像技术并结合时间飞行质谱仪,Loh等人实现了原位自由飞行状态下的气溶胶颗粒的形貌及化学组成分析。利用超快X射线相干衍射方法,Clark等人首次观测到了单个金纳米晶体在皮秒时间尺度上的亚纳米尺度晶格动力学过程(如图6所示)。Wehrenberg等人利

用原位X射线衍射方法在晶格水平上研究了体心立方金属钽在冲击波驱动下的微结构形变过程,发现孪晶的出现和相关的晶格旋转的时间尺度在几十皮秒量级。结合飞秒X射线散射和超快电子衍射方法,Reid等人发现铁铂纳米粒子光照后的150飞秒左右消磁,磁化强度的改变反过来又推动了结构的变化并引起力学应变。除了能够探测材料的结构和动力学过程,XFEL还有可能制造新的晶型。Abbey等人利用聚焦的XFEL照射富勒烯晶体后获得了一种新类型的瞬态晶型。

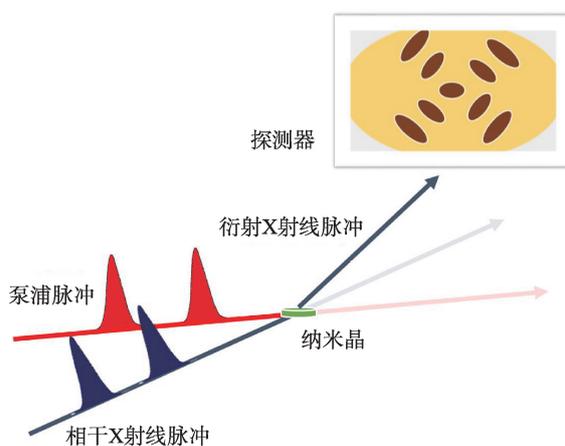


图6 超快X射线相干衍射成像示意图

七、总结与展望

近年来,XFEL已经在物理、化学、生命科学、材料科学等领域发挥了重要的作用,产生了重大的影响。基于超导直线加速器的高重复频率XFEL是未来的发展方向,其平均亮度比低重复频率XFEL装置提高了3个数量级。目前正在建的上海高重复频率硬X射线自由电子激光装置(SHINE)重复频率高达1MHz,不但将大大提高已有实验方法的效率,而且将使一些新的实验方案成为可能,有望产生更多有影响力的新成果,并催生一系列新奇现象的出现。可以预见,随着XFEL的不断发展与改进,我们相信它将促进基础学科研究的发展、重大科学问题的解决以及尖端技术的发明,使人类对于物质世界的探索进入一个全新的时代。