

专题: 关联电子材料与散射谱学

基于自由电子激光的散射技术及谱学方法进展

仲银鹏^{#†} 杨霞[#]

(深圳综合粒子设施研究院, 深圳 518107)

(2024 年 7 月 5 日收到; 2024 年 8 月 15 日收到修改稿)

自由电子激光 (free electron laser, FEL) 凭借高相干性、高亮度、覆盖远红外至 X 射线波段的连续可调性, 在基础科学研究、新材料、新能源、生物医学、环境监测等众多领域有着广泛的应用前景. 特别是 X 射线自由电子激光 (X-ray free-electron laser, XFEL) 以其独特的超高亮度、超短脉冲、极好相干性, 强力地推动了超快 X 射线散射和超快光谱学领域的发展. 基于 XFEL 的超快散射技术不仅实现了对晶格动力学、电荷和自旋序的超快时间和动量分辨研究, 还能够测量大动量转移范围的声子色散. 将基于 XFEL 的超快散射与光谱学手段相结合, 有望同时测量元激发能态变化及其相关的原子或序结构变化. 基于 XFEL 的光谱学正尝试充分利用自放大自发辐射模式 (self amplified spontaneous emission, SASE) 的全带宽, 以减少脉冲延展, 最终实现时间和能量分辨接近傅里叶变换极限的光谱测量. 基于 XFEL 的非线性光学技术为探测元激发开辟了新途径, 正在发展的新方法有望为探索表面和界面过程、手性、纳米尺度传输提供独特的机会, 并实现多维度芯能级光谱学.

关键词: 自由电子激光, 超快 X 射线散射, 超快 X 射线谱学, X 射线非线性光学

PACS: 41.60.Cr, 78.70.Ck, 75.78.Jp, 78.70.En, 78.47.je

DOI: 10.7498/aps.73.20240930

CSTR: 32037.14.aps.73.20240930

1 引言

2005 年, 世界上第一台短波长的自由电子激光 FLASH (free electron laser in Hamburg) 在德国电子加速中心 DESY (Deutsches Elektronen synchrotron) 建成, 其波长范围跨越极紫外 (extreme ultra-violet, EUV) 达到了软 X 射线波段^[1], 开创了 FEL 技术应用的新纪元. 2009 年, 美国的直线加速器相干光源 LCLS (Linac coherent light source) 投入使用^[2], 成为世界首台硬 XFEL 装置, 这标志着 XFEL 技术迈入了一个全新的发展阶段. 在此之后, 全球 FEL 进入密集建设期: 日本的 SACLA (Spring-8 angstrom compact free electron laser)^[3]、意大利的 FERMI (free electron laser radiation for

multidisciplinary investigations)^[4]、中国的 EUV-FEL 装置-大连相干光源 (Dalian coherent light source, DCLS)^[5]、韩国的浦项加速器实验室 X 射线自由电子激光 (Pohang Accelerator Laboratory X-ray Free Electron Laser, PAL-XFEL)^[6]、瑞士的 SwissFEL (Swiss X-ray free electron laser)^[7] 以及中国的上海软 X 射线自由电子激光装置 (Shanghai soft X-ray free electron laser, SXFEL)^[8]. 为增加实验效率, 新一代 FEL 基于超导加速技术实现了高重频脉冲输出. 其中 2017 年建成的 European XFEL 已经实现了每秒输出最高 27000 个脉冲^[9]. 其他装置有建设中的美国的 LCLS-II^[10]、中国上海的 SHINE (Shanghai high repetition rate XFEL and extreme light facility)^[11], 以及深圳筹建中的 S³FEL (Shenzhen superconducting soft X-

[#] 同等贡献作者.

[†] 通信作者. E-mail: zhongyp@mail.iasf.ac.cn

ray free electron laser). 这三大装置的目标均为实现 1 MHz 均匀时间间隔脉冲的输出。

历史上, 超快激光的诞生和时间分辨反射、吸收谱及非线性光学手段, 已经极大推进了量子关联材料的研究. 另一方面, 同步辐射技术的发展, 使得我们能够在原子、元素层面、大的动量转移空间以及突破光学波段禁止跃迁定则来清晰地捕捉量子关联材料体系中的元激发和集体激发态. 然而, 根据海森伯不确定性原理, 元激发和集体激发态的时间尺度 τ 与所涉及的特征能量尺度 E 符合关系式 $\tau = \hbar/E$. 具有典型能量百毫电子伏特 (meV) 的元激发或集体激发的寿命大概在百飞秒的时间尺度, 而同步辐射脉冲长度通常超过 50 ps, 无法进行元激发和集体激发的动态研究, 只能测量平均结果. XFEL 产生的飞秒 X 射线脉冲和高相干特性, 原则上可以将超快激光和同步辐射技术的上述优势结合在一起, 使之能够动态捕捉元激发或集体激发的非平衡态行为细节, 科学研究前景极为广阔. 然而, 新散射和谱学技术的开发不能简单地移植超快光学和同步辐射的技术, 而是需要融合和新的技术开发. 本文将从 XFEL 装置上十几年散射技术的发展视角出发着重介绍这些区别和发展. 希望这一总结能让读者对 XFEL 新散射和谱学方法得到一个大概的印象, 引起国内量子材料领域学者的兴趣, 对探索使用这些新工具进行交叉研究有所帮助. 当然, 本文由于作者的知识限制和篇幅限制, 无法涉及有关 XFEL 散射与谱学领域全部相关工作, 这些只能寄望于未来其他的论文予以总结提炼.

2 超快 X 射线散射技术发展

声子是凝聚态体系中最基本的研究对象和研究概念之一, 声子和电子-声子耦合的研究占据了量子关联材料研究的重要位置. 声学支声子的典型能量低于 10 meV. 要测量这类低能激发, 仪器装置需要非常高的能量分辨, 但目前最好的 X 射线谱仪也达不到这样的能量分辨. 近年来, 超快 X 射线散射 (ultrafast X-ray scattering, UXRS) 方法的出现, 部分地解决了声子研究中能量分辨能力不足的问题, 其根本优势在于能够在超快时间尺度内直接测量相干声子的原子位移振荡, 包括非平衡态下相干声子的动态行为^[12].

2.1 超快 X 射线衍射

超快 X 射线衍射 (ultrafast X-ray diffraction, UXRD) 是 UXRS 技术中最常用的方法, 其基本原理是使用时间延迟的 X 射线脉冲来探测经过飞秒泵浦光激发后的凝聚态物质中的原子运动, 实际上是 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测量的时间分辨版本. 在 XRD 过程中, X 射线光子动量转移的强度与材料中电子密度的傅里叶变换成正比. 由于原子核内壳层电荷分布较为紧凑, 通常主导着材料中的电子密度, 因此 XRD 峰的形状主要反映了原子集体位置的关联函数. 因此, UXRD 可测量由原子运动引起的原子间关联性的变化, 非常适合用于凝聚态体系中非平衡态的超快结构相变和相干声学支声子动力学研究. 相干声学支声子代表晶格间距的周期性变化, 从而使衍射峰的形状和位置发生变化 (计算常用 takagi-taupin 动力学衍射方法); 而相干光学支声子则会导致衍射峰强度的调制, 因为光学声子模式下, 平均晶格间距不改变, 随时间变化的是晶面之间原子的相关性.

在 FEL 出现之前, UXRD 测量的实现主要基于两种装置技术方案. 第一种是飞秒激光等离子体源 (fs laser plasmas source, fs-LPS), 通过飞秒激光打靶金属材料产生亚皮秒脉冲长度的 K_α 线发射^[13,14]. 实验室常见超快 X 射线源有钛丝靶产生 4.5 keV 和铜带产生 8 keV^[15]. 第二种技术是同步辐射飞秒激光切片 (laser slicing source, LSS), 通过激光将储存环中 50—100 ps 的电子脉冲切出约百飞秒的电子脉冲, 并利用波荡器产生百飞秒 X 射线脉冲. 基于这两种技术, 在凝聚态体系中实现了原子分辨的声子动力学研究、超快熔化现象观测以及相变过程的测量, 取得了一系列重要成果^[16–20]. 然而, 这两种装置较低的 X 射线脉冲光子数、大发散角和低调谐性限制了它们在更广泛科学问题上的应用. 在过去的十几年中, XFEL 的出现开启了一个新时代, 使得产生可调谐、高脉冲光子数、全相干和飞秒级超短时间的 X 射线脉冲成为可能. 与 fs-LPS 和 LSS 相比, FEL 在脉冲光子数、信噪比和时间分辨率上具有显著优势^[21]. XFEL 的每个脉冲中大概有 10^{12} — 10^{14} 个光子, 比 fs-LPS 和 LSS 高出数十亿倍, 能够更快速、更准确地收集衍射信号. XFEL 产生的脉冲宽度可达飞秒量级, 时间分辨率高且稳定, 优于 fs-LPS 并远超 LSS. 由于光子数的大幅增

加, 背景噪声相对较低, UXR D 技术的信噪比理论上提高了千倍. 此外, FEL 的高光子数使得可以设计更复杂的光束线系统 (图 1), 以实现更高的单色性、更小的聚焦光斑和更小的光束发散角, 从而显著地增强 UXR D 技术的信噪比、动量分辨率和空间分辨率. 这种进步使得对 X 射线扭摆曲线 (rocking curve) 上小角度变化的精细测量成为可能, 甚至能够进行背景漫散射的时间分辨测量.

值得指出的是, FEL 通常采用 SASE 模式作为其发光机制 (图 2)^[22]. 电子枪产生的电子束首先被直线加速器加速至接近光速, 随后进入波荡器做近似正弦振荡. 电子束沿其切线方向辐射光子, 光子与电子束相互作用, 导致在每个波荡器周期内电子束密度被自发辐射调制, 形成微聚束. 其中某些特定频率光子辐射强度得到增强, 又进一步调制电子束密度, 形成正反馈放大循环, 直至辐射强度趋于饱和得到 FEL^[23]. 由于 SASE 初始阶段依赖于电子束的固有噪声, 导致脉冲到达时间存在百飞秒级的抖动, 并且由于机器因素还会出现皮秒级的慢漂移, 这些因素都会直接影响 UXR D 的时间分辨.

为了解决这个问题, 斯坦福直线加速器中心 (Stanford linear accelerator center, SLAC) 的科学家在 LCLS 先期验证装置 SPPS (sub-picosecond pulse source) 上进行了铋单晶 (111) 面相干光声子动力学 UXR D 测量的原型实验^[24]. 为了获得低至飞秒级的时间测量精度, 该项研究使用了电光采

样 (electro-optic sampling, EOS) 技术作为时间工具 (timing tool), 测量电子束脉冲与泵浦激光之间的时间抖动 (率先在 FLASH 上开发成功). 通过对这些时间抖动进行索引和重新排序, 能够间接获得电子脉冲经电磁场产生的亚皮秒 X 射线脉冲与泵浦激光脉冲之间精确的时间对齐. 解决了时间抖动问题后, 研究人员清晰地观察到, 在泵浦激光作用下, 铋晶格中的派尔斯畸变在 200 fs 内得到了缓解及至超调, 进而触发了相干光声子振荡, 见图 3(a)^[24]. 铋原子间势能随载流子密度变化的函数也得到了系统的研究, 见图 3(b)^[24].

时间工具对时间分辨的 FEL 实验至关重要, 已经在 FEL 装置上得到了广泛应用和布局. 目前在 FEL 实验普遍使用的时间工具实际上基于 FEL 泵浦-飞秒激光探测. 这一方法的基本原理是利用半导体在受到 FEL 激发后, 电子和高能空穴经历一系列弛豫过程, 最终聚集在带隙附近, 从而改变半导体的光学性质. 通过飞秒探测激光捕捉这些光学性质的变化, 可以提取 FEL 和泵浦激光之间的时间抖动信息. 常用设置如图 4, 其中时间延迟的泵浦激光分束用来探测半导体 (常见 GaAs 和 SiN) 经 FEL 激发后的吸收或光谱变化, 从而获取时间抖动信息^[25].

除了时间工具之外, FEL 泵浦-探测实验还需要确定时间零点, 即泵浦光与 FEL 脉冲在样品上的时间重合点. 上述铋单晶的相干光声子 UXR D

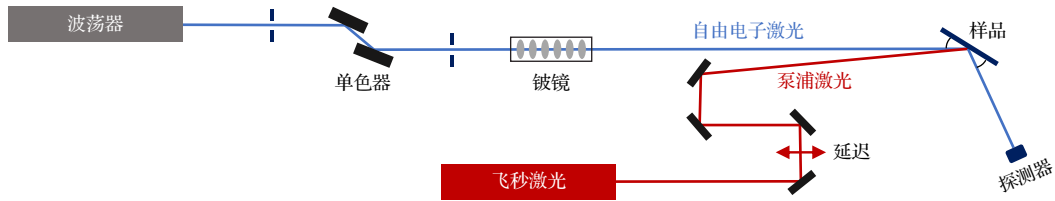


图 1 基于 FEL 的 UXR D 实验布局, 铍透镜组被用来实现 FEL 聚焦

Fig. 1. Schematic layout of UXR D set up based on FEL, a group of Be lens is used for focusing the FEL.

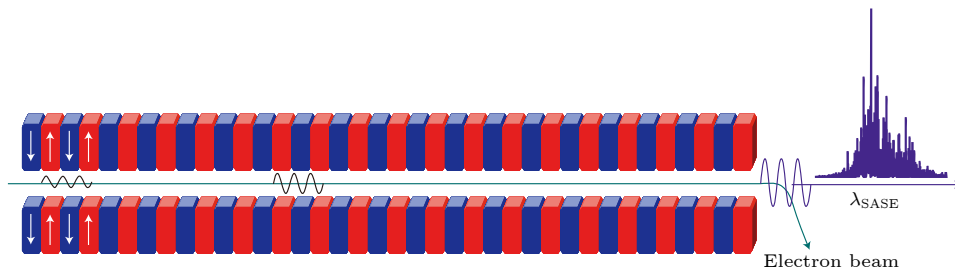


图 2 FEL 的 SASE 模式^[22]

Fig. 2. SASE mode of FEL^[22].

信号在时间零点之后几百飞秒内会出现显著的强度下降, 这一特性常被用于快速定位时间零点. 2010 年, 在美国 LCLS 硬 X 射线 FEL 装置的第一批实验中, 作者与所在马克斯-普朗克高等研究团队即采用了这一方法. 使用铋单晶超快熔化找到时间零点后再切换到待测样品, 但因为切换时仍会引进位置误差, 带来时间误差, 团队进一步开发了特殊的样品架和监测装置, 以保证待测样品与铋单晶切换时, 两者的泵浦-探测中心点能够严格保持在同一点.

然而, 这种时间零点确定方法不适用于劳厄几何构型 (透射衍射) 下的 UXRD 实验. 同时, 由于时间零点还会随机器运行漂移而变化, 因此必须进行持续监控. 为此, 我们设计了如图 5(a) 所示的实验设置, 利用劳厄构型下铋薄膜在泵浦激光作用下的超快熔化过程 (可短至百飞秒) 来进行 UXRD 测量, 从而确定时间零点^[26]. 具体来说, 这一设置

利用了铋超快熔化时 UXRD 衍射强度会有极大变化这一特性: 固态的衍射峰强度下降接近于零, 而液相的衍射环则快速升起, 如图 5(b) 所示. 该方法适用于不同泵浦激光波长, 因此对用户的泵浦激光波长需求比较友好. 在该实验设置中, 一个透射光栅用于对 FEL 脉冲进行分束, 将一阶衍射作用于半导体 GaAs 薄膜上. 然后, 利用泵浦激光的基频 (800 nm) 对薄膜的光学变化进行探测, 以确定时间零点, 这一原理与图 4 中的方法类似. 在确定时间零点后, 可以持续监控时间零点的漂移, 并对单个脉冲的时间进行索引.

UXRD 测量中, X 射线扭摆曲线上的角度对应动量空间, 因此角分辨的 UXRD 可以用来测量不同动量转移位置的相干声子动力学. 这一方法被发现可以用来间接反映材料中短程自旋序^[27]的动力学行为. 在铁磁相变过程中, 一般是长程自旋关联导致的连续宏观磁化相变引起声速持续变化.

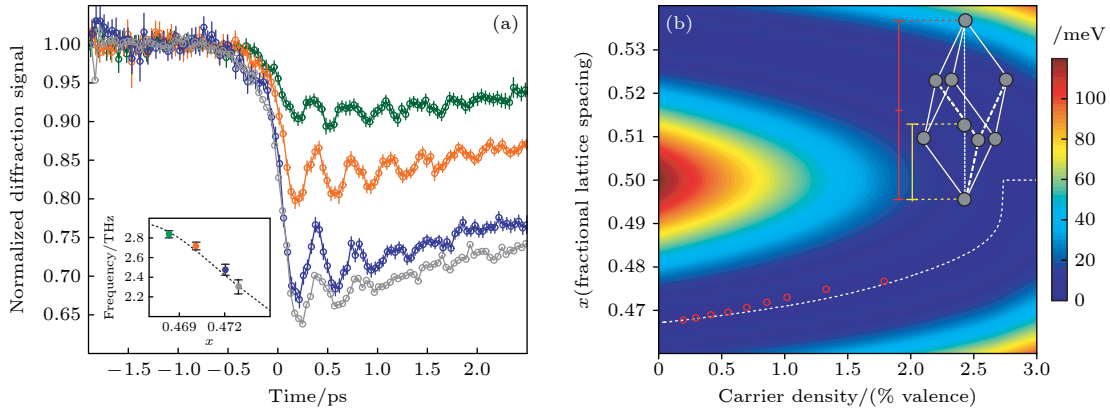


图 3 (a) 铋的相干光声子在高载流子密度下的频率软化^[24]; (b) 被激发电子百分比与原子间距的函数关系^[24]

Fig. 3. (a) Softening of the coherent phonon in Bi at high carrier densities^[24]; (b) percentage of excited electrons as a function of interatomic distance^[24].

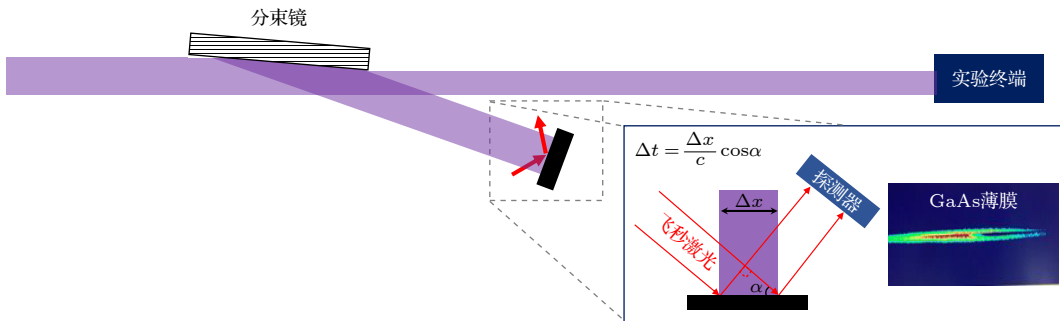


图 4 FEL 与飞秒激光到达时间的差表现为飞秒激光经 GaAs 反射后的光斑在空间上被调制. 小插图为本在 SACLA 装置上的单脉冲实测数据, 明亮区别即为 FEL 激发产生的飞秒激光反射斑的空间调制

Fig. 4. Time difference between the FEL and the femtosecond laser is manifested as a spatial modulation of the femtosecond laser spot reflected by GaAs. The inset shows single-shot experimental data from the SACLA facility, where the bright contrast represents the spatial modulation of the femtosecond laser reflection spot induced by FEL excitation.

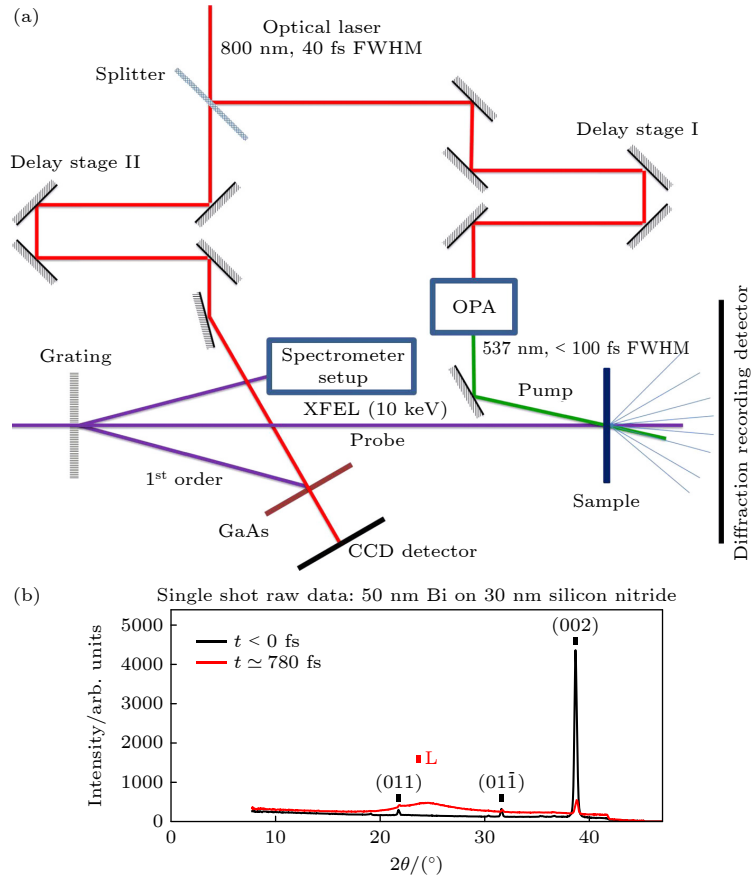


图 5 (a) 劳厄情形下时间零点的确定. FEL 经过透射光栅产生的 1 级衍射被用来做时间工具, 和用于实验的 0 级光自然同步^[26]. (b) 泵浦激光超快熔化 30 nm 铋薄膜, 引起固态铋 (002) X 射线衍射峰强度下降和产生新的液态铋衍射环 L^[26].

Fig. 5. (a) Determination of the time zero in the Laue geometry. The first-order diffraction of FEL light through a transmission grating is used as a timing tool, synchronized naturally with the zero-order light used for the experiment^[26]. (b) Pump laser induces ultrafast melting of a 30 nm Bi film, causing a decrease in the intensity of the solid Bi (002) X-ray diffraction peak and the formation of a new liquid Bi diffraction ring L^[26].

然而, Krasniqi 等^[27]通过对稀磁半导体 (Ga, Mn) As 的声子动力学测量 (图 6), 发现相干声子被散射的情况在居里温度附近达到了极值, 并在此之后产生了回落, 而不是随着连续铁磁相变而持续变化. 分析认为, 相干声子的散射应该主要是由短程自旋序导致的, 类似晶格缺陷对声子的散射. 这种由短程自旋序产生的缺陷随温度变化, 在相变点前达到极值. 其微观机制在于, 在居里相变温度之前, 随着温度下降, 短程自旋序持续增加, 直到紧邻相变点之前达到极值. 之后由于部分结成长程自旋序, 残余的短程自旋序数量开始减少. 因此, 短程自旋序数量在相变位置之前达到极值, 之后开始回落 (符合图 6(g) 小插图). 在 140 K 温度下, 即高于居里温度 50 K, 超导量子干涉仪的测量未观测到宏观磁化. 然而在这一温度下, 相干声子的强烈被调制已经暗示了大量局域短程自旋序的形成, 这表明 UXRD 方法对短程自旋关联具有很高的敏感性.

2.2 共振 X 射线弹性散射

量子材料中轨道、自旋和晶格等之间的强耦合不仅导致奇异的量子相, 而且量子相之间的竞争往往会导致不同类型的序参量的形成, 这些序参量描述了系统的对称性破缺情况. 常见的序包括自旋序 (spin order)、电荷序 (charge order) 和轨道序 (orbital order), 其空间上表现为纳米尺度的周期调制. 软 X 射线波长能够解析这些周期调制, 但经常由于软 X 射线吸收太强, 无法形成相干衍射. 但如果将软 X 射线的能量调到吸收边, 配合元素吸收边附近散射截面的共振增强, 则可以产生强度较高的相干散射信号, 这种散射技术叫做共振弹性 X 射线散射 (resonate elastic X-ray scattering, REXS).

图 7(a) 为 tr-REXS 测量设置^[28], 率先得到研究的是磁序在泵浦激光作用下的破坏, 由图 7(c)

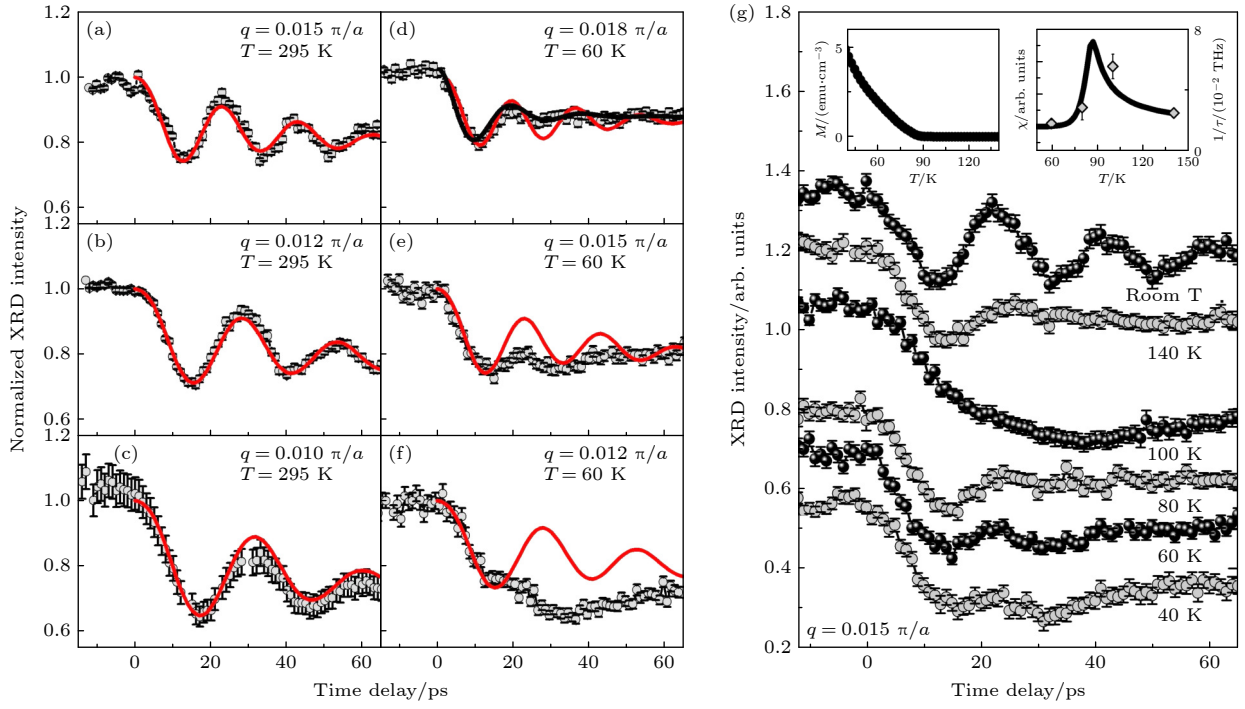


图 6 $\text{Ga}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{As}$ 样品在不同温度不同声子波长下测量 (实心圆) 和模拟 (实线) XRD 随时间变化^[27] (a)–(c) 室温; (d)–(f) 60 K; (g) 居里温度前后测量得到的 UXRD 信号, 小插图是自旋关联函数

Fig. 6. $\text{Ga}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{As}$ was measured (solid circles) and simulated (solid lines) using XRD over time at different temperatures and phonon wavelengths^[27]: (a)–(c) At room temperature; (d)–(f) at 60 K; (g) UXRD signals measured below and above the Curie temperature, and the inset shows the spin correlation function.

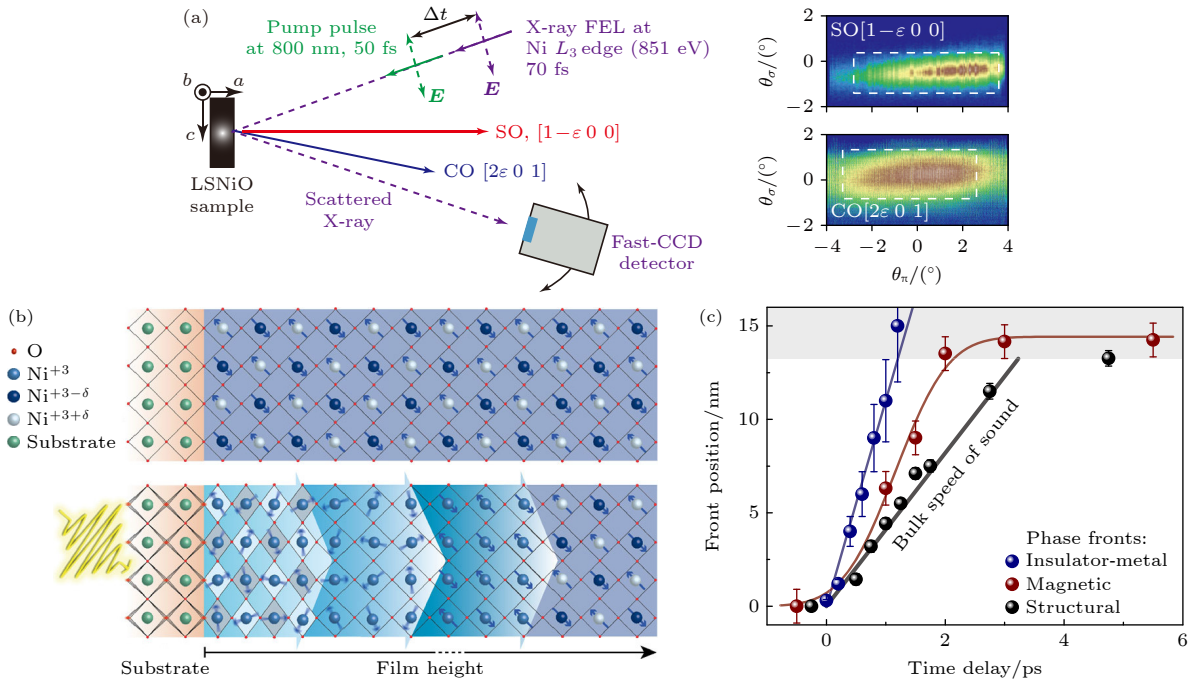


图 7 (a) 典型的时间分辨共振弹性 X 射线散射 (time resolved resonant elastic X-ray scattering, tr-REXS) 测量设置^[28]; (b) 在 $\text{LaAlO}_3/\text{NdNiO}_3$ 异质结构中飞秒中红外激发诱导的各相前沿传播的示意图^[29]; (c) 电荷激发 (绝缘体-金属相变)、磁有序的熔化 (tr-REXS 测量) 以及晶格变化 (UXRD) 在图 (b) 中薄膜的差异化传播速度^[29]

Fig. 7. (a) Typical tr-REXS measurement setup^[28]; (b) schematic of the propagation of various phase fronts induced by femto-second mid-infrared excitation in the $\text{LaAlO}_3/\text{NdNiO}_3$ heterostructure^[29]; (c) the different propagation speeds of electronic excitation (insulator to metal transition), magnetic order melting (tr-REXS measurement), and lattice changes (UXRD) in the film shown in panel (b)^[29].

可见, 磁序的“熔化”速度比晶格动力学速度要快, 揭示了其电驱动的本质, 而非被晶格动力学驱动^[29].

飞秒 tr-REXS^[30,31] 已经在 FEL 装置上实现, 成为了研究量子材料中序“准纳米结构”动力学的利器, 并且和时间分辨 UXRD 一样成为了 FEL 装置上研究量子材料的标准散射方法. 利用元素选择特性, 甚至可以用来研究深埋的界面层.

2.3 傅里叶变换 X 射线非弹性散射

近年来, 硬 XFEL 提供了超高亮度的飞秒 X 射线脉冲, 使得 UXRD 方法可用来测量时间与动量分辨的 X 射线漫散射 (X-ray diffuse scattering), 由于 X 射线光子能量高, 散射可测量的动量转移范围远超可见光和紫外波段, 使得通过对观察到的时间分辨的漫散射信号进行傅里叶变换, 即可

直接给出声子的色散, 甚至是非平衡态下的声子色散, 这种方法叫做傅里叶变换 X 射线非弹性散射 (Fourier transform inelastic X-ray scattering, FT-IXS)^[32]. 声子、磁振子都是低能激发, 能量尺度在 meV 量级, 共振非弹性散射 (resonate inelastic X-ray scattering, RIXS) 谱学的方法目前还难以达到这样的能量分辨. FT-IXS 可以部分解决这个问题, 通过测量相干声子的散射信号, 经过傅里叶变换就可以得到能量信息. 如果对非平衡态下振荡信号进行小波变换就可以得到非平衡态下随时间演化的声子色散. 2015 年, Zhu 等^[33] 通过 FT-IXS 技术, 对 Ge(100) 晶体的声子色散关系进行了重建. FT-IXS 实验的原理图示于图 8(a) 中, 而图 8(b) 则清晰地展示了相对散射强度随时间变化的趋势^[33]. 通过对这种时间依赖性的散射强度进行傅里叶变

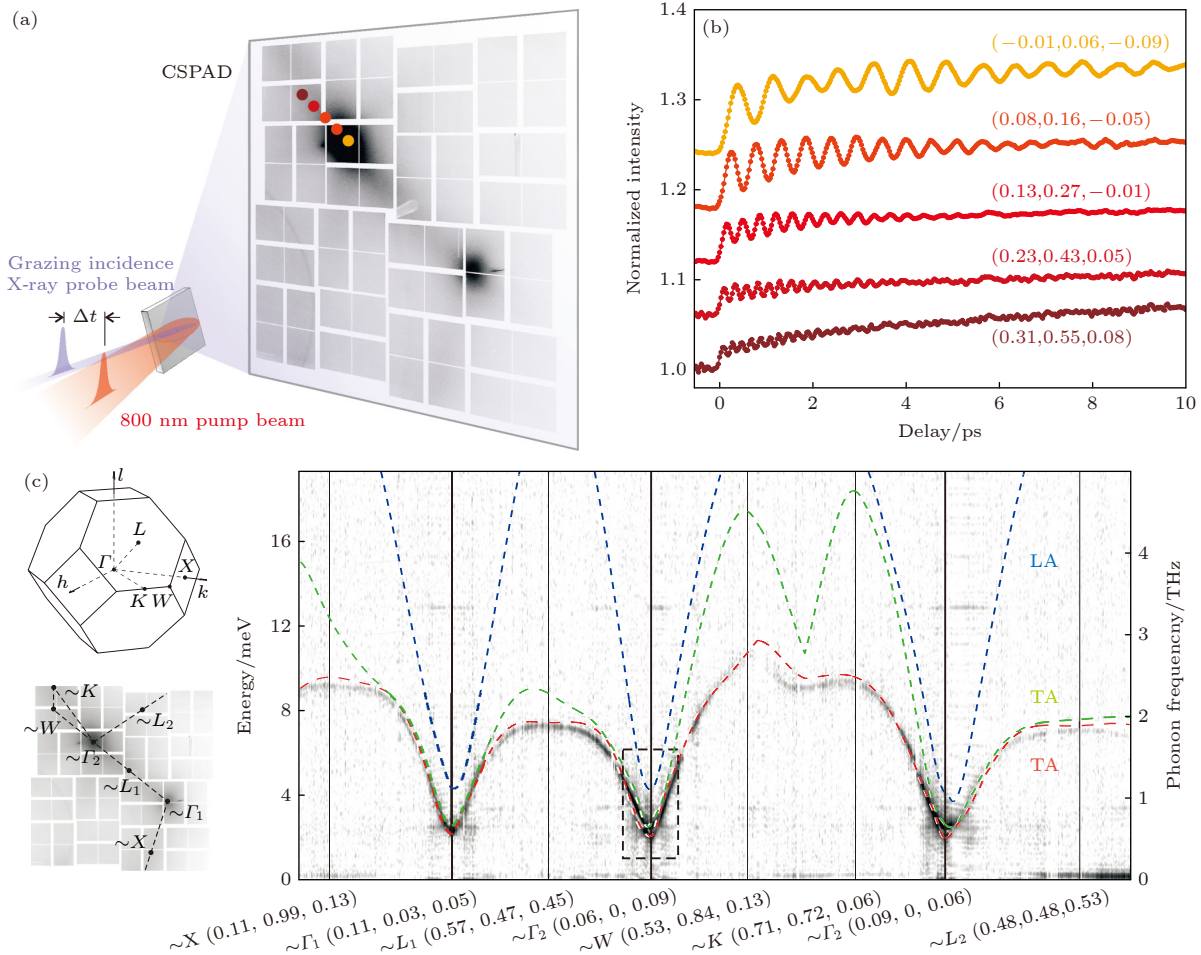


图 8 (a) 傅里叶变换 X 射线非弹性散射示意图. 灰度图像为多次平均的热漫散射图案^[33]; (b) 不同动量空间位置处声子强度随泵浦-探测延迟时间的演变^[33]; (c) 将图 (b) 测量曲线经傅里叶变换得到的声子色散关系^[33]

Fig. 8. (a) Schematic of FT-IXS. The grayscale image shows a multi-shot averaged thermal diffuse scattering pattern^[33]; (b) evolution of phonon intensity as a function of pump-probe delay time at different momentum space positions^[33]; (c) phonon dispersion relations obtained by performing a Fourier transform on the measurement curves from panel (b)^[33].

换处理, 能够直接且精确地测量出声子的频率分布, 如图 8(c) 所示^[33].

3 超快 X 射线谱学发展

在关联量子材料中, 带隙附近的占据态、元激发、集体激发非常重要. 时间分辨 X 射线吸收谱 (time resolved X-ray absorption spectroscopy, tr-XAS)、时间分辨 X 射线共振发射谱 (time resolved resonant X-ray emission spectroscopy, tr-RXES) 和时间分辨共振非弹性 X 射线散射谱 (time resolved resonant inelastic X-ray scattering, tr-RIXS) 是研究这些现象的有效手段. 此外, 电子和声子关联性也是核心研究课题之一. 利用散射方法对原子结构的高分辨能力, 结合谱学对电子结构的探测, 同时测量电子态和原子结构随时间的演变, 可以直接揭示两者之间的关联.

目前, 同步辐射装置上已普遍建立了 X 射线谱学技术, 但是由于元激发、集体激发态的能量和寿命满足海森伯不确定关系, 纳秒至皮秒级的脉冲宽度无法满足超快动力学、超快相变等领域的研究. 因此, 新 FEL 谱学技术正在追求时间分辨和能量分辨接近傅里叶变换极限, 技术开发也围绕这一目标展开.

3.1 时间分辨 X 射线吸收谱

XAS 的基本原理基于 X 射线与物质相互作用时, X 射线能量被精细调控以激发样品中特定元素的电子跃迁. 当 X 射线穿过材料时, 会因为吸收而

发生强度衰减, 这种衰减可以通过吸收系数来表示. 特定能量的 X 射线被物质中特定元素的原子吸收, 从而形成的吸收谱线来对物质进行定量或定性分析的方法. 另外, 通过调节入射光的偏振模式, 例如线偏振、圆偏振可以进一步表征轨道极化和磁性. 基于 XAS 结合泵浦-探测技术, 先利用激光脉冲激发样品, 随后在极短的时间内 (如纳秒、皮秒甚至飞秒量级) 用 X 射线脉冲探测样品中特定元素的电子结构变化, 即时 tr-XAS. 在 FEL 装置上已经广泛建立 tr-XAS, 可以在飞秒到皮秒尺度追踪元素价态、轨道和自旋杂化.

如上所述, FEL 常用的发光模式为 SASE 模式, 其光谱的强度和能量分布具有随机性. 使用单色器获得高能量分辨率, 会因为光谱波动, 而使得光通量的起伏更加显著, 叠加探测器非线性响应, 严重影响采谱归一化, 因此, 对于 FEL 上的 XAS 测量, 必须实施监测每一发入射光谱的强度. 此外, 也造成光子浪费. 由于单色器光栅引起的脉冲波前倾斜效应, 会显著拉长 FEL 的脉冲长度. 这种效应会随着光栅的刻线密度增加而加剧, 在高的光谱分辨率下尤其严重, 在 EUV-软 X 射线波段可达数皮秒, 直接破坏 tr-XAS 测量的时间分辨能力.

为了解决上述问题, 德国 FLASH 研制了时间分辨的 SASE 吸收谱仪^[34] (原理如图 9 所示). 具体来说, 利用样品表面反射测量折射率的实部, 通过 Kramers-Kronig 变换获得光谱吸收系数 (折射率的虚部), 实现时间分辨的 SASE 吸收谱的测量. 不同于使用单色光的 XAS 测量方法, MUSIX 装置是在样品与软 X 射线相互作用后进行光谱分析,

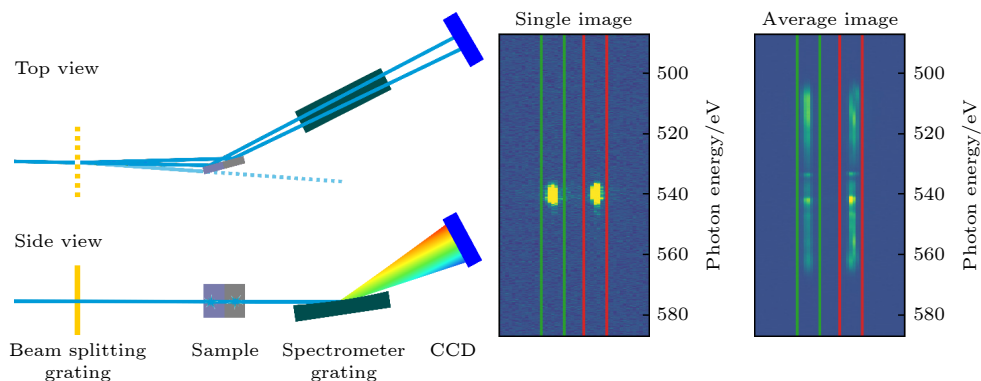


图 9 FLASH-MUSIX 装置上进行的时间分辨 SASE 吸收谱设置, 0 级光用来进行泵浦探测实验, 而 1 级衍射被用来做光谱信号归一化^[34]

Fig. 9. Time-resolved SASE XAS setup on the FLASH-MUSIX endstation: the 0th-order is used for pump-probe experiments, while the 1st-order diffraction is employed for spectral signal normalization^[34].

从而充分利用了整个 SASE 带宽. 由于反射光具有良好的指向性, 相对于收集 4π 立体角发散的荧光, 反射信号更容易探测. 为了实现泵浦-探测的光谱归一化, 该装置还使用了透射光栅作为分束器, 将 FEL 分成形状几乎相同的信号束和参考束. 这两个光束在与样品相互作用后, 通过相同的光谱仪并行能谱分析, 由于两个信号具有一致的 FEL 强度波动以及探测器的非线性响应, 一级衍射可对零级光做高质量的光谱归一化. 由于一级衍射的脉冲会有时间展宽, 因此泵浦激光作用于零级 FEL 光照射的位置.

3.2 时间分辨共振发射谱

量子材料、关联体系研究中, 带隙附近电子态, 以及原子结构变化 (相变、光声子等) 之间的耦合非常重要, 比如超导体中的电-声子耦合. 2017 年, 沈志勋等 [35] 利用时间分辨角分辨光电子能谱 (time- and angle-resolved photoemission spectroscopy, tr-ARPES) 和 UXRD 分别对 FeSe 材料的带隙附近电子态和光声子动力学进行了测量, 观测到了电子和声子之间的耦合关系, 这一方法的成功演示打开了电-声子耦合“直接测量”的大门.

上述方法的研究尚不能在同一实验腔体进行, 因此, 泵浦和探测环境也很难严格一致. 作者与当时所在马克斯-普朗克高等研究团队曾在 2012 年提出过一套方案, 可确保测量在同样的泵浦和探测环境下进行 (图 10) [36], 即在进行 UXRD 测量原子

结构动力学的同时, 用 tr-RXES 来同时测量带隙附近电子态的变化, 其中, tr-RXES 的原理如图 11 所示. FEL 光子能量的调节使得芯能级与带隙附近的能级之间发生共振跃迁, 泵浦激光则产生了带隙附近电子-空穴对的布居状态, 电子态和原子结构变化的耦合会对电子态布居状态和位置进行调制, 进而影响 X 射线的共振吸收, 最终通过 RXES 发射谱的变化来得到反映 [36]. 结合 UXRD 测量的原子结构动力学, 原则上就可以同时测量得到带隙附近电子态与原子结构变化的耦合.

2010—2011 年间, 作者与当时所在马克斯-普朗克高等研究团队在 LCLS-XPP 实验站进行了两次实验. 由于当时 FEL 装置上尚未建立硬 X 射线谱学装置, 实验使用了自带的 pnCCD 直接收集发射荧光, 并通过直方图操作 (Histogram) 获得光谱. 为了尽量避免较强的弹性散射信号, 收集方向与入射 FEL 呈 90° 夹角 (弹性散射截面是散射矢量与入射矢量点乘, 90° 夹角意味着散射截面为 0).

SASE 模式产生的 X 射线脉冲包含众多符合傅里叶变换极限的脉冲模式, 随机分布形成约 0.3%—1.0% 光子能量的光谱带宽, 实验使用的光子能量为 10.36 keV, 经过前置晶体单色器后能够达到约 10000 的分辨率, 对应单色能量约 eV 量级, 在带隙附近是相当大的能量尺度了, 这些都限制了实验的能量分辨率. 近年来, 在 XFEL 装置上逐渐建立了更加先进的硬 X 射线谱学装置, 典型的如 European XFEL 的高能量密度科学装置 (high

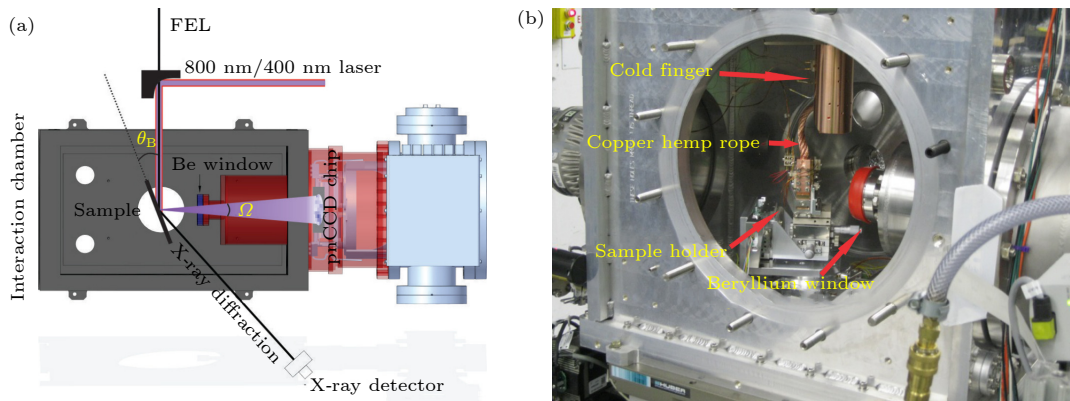


图 10 (a) UXRD 和 tr-RXES 测量装置. pnCCD 用来实现 tr-RXES 的采集, 铍窗用来隔开 pnCCD 与实验腔体的真空, 同时保持较高的 X 射线荧光透过率 [36]. (b) 实验腔体内部环境, 闭循环氦冷指通过铜辫与样品架连接, 降温的同时隔振 [36].

Fig. 10. (a) The UXRD and tr-RXES measurement setup. The pnCCD is used for tr-RXES collection, and the Be window separates the pnCCD from the vacuum of the experimental chamber while maintaining a high X-ray fluorescence transmission rate [36]. (b) Internal environment of the experimental chamber: the closed-loop helium cooling system is connected to the sample holder via copper braids, providing cooling while also isolating vibrations [36].

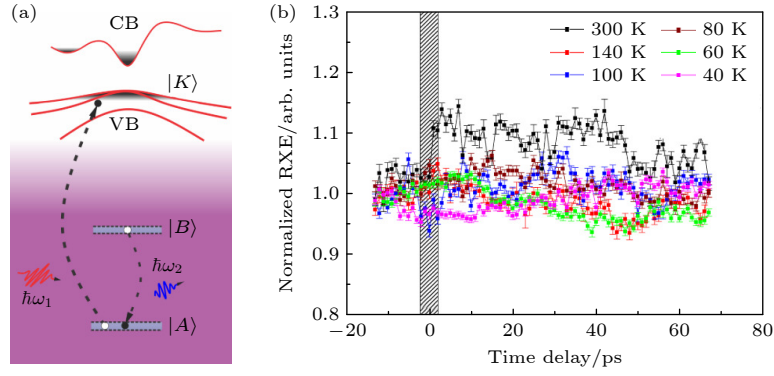


图 11 (a) tr-RXES 测量原理, 当能带被占据时, 跃迁 (红色脉冲) 是禁止的. 而当泵浦激光激发产生带隙跃迁后产生空穴, 则引起吸收增强. 随后产生从 B 能级到 A 跃迁的发射谱, B 能级的位置可以在内壳层, 也可以在带隙附近. (b) 实验观测的时间分辨 RXE 数据, 可见在时间零点之后的变化

Fig. 11. (a) Principle of tr-RXES measurement: when the valence band is occupied, transitions (represented by the red pulse) are forbidden. However, when pump laser excitation induces a bandgap transition and creates holes, it leads to enhanced absorption. This is followed by an emission spectrum resulting from the transition from energy level B to A. The B energy level can be in the inner shell or near the bandgap. (b) Experimental observation of RXE data showing changes after time zero.

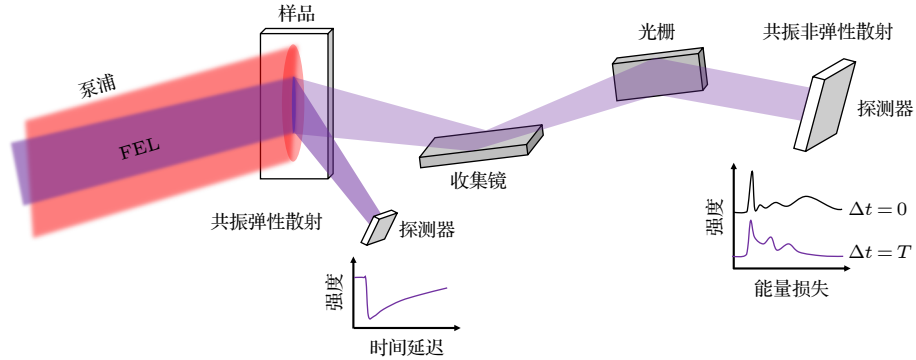


图 12 共振弹性散射和非弹性散射的同时测量设想

Fig. 12. Simultaneous measurement concept of resonant elastic scattering and inelastic scattering.

energy density, HED) 实验站. 其使用了两级硅晶体单色器, 分别实现 10^{-4} 和 10^{-6} 能量分辨^[37], 综合能量分辨在硬 X 射线波段可以达到 meV 量级, 其散射谱仪, 已经实现了综合能量分辨 44 meV^[38]. HED 可进行 UXRD 的测量, 其散射谱仪的能量分辨也已经达到或接近量子关联材料低能激发测量的要求, 我们期望未来可以看到期待目标的实现.

深圳正在筹建的 S³FEL 装置中, 设计了类似概念的时间分辨多维度散射装置 (multi-dimensional scattering instrument). 其基本功能如图 12 所示, 目标是实现序结构和序能态随时间变化的同时测量, 从而直接获得两者之间的关联性.

3.3 时间分辨共振非弹性散射谱

RIXS 技术基于 X 射线与物质相互作用时发生的非弹性散射过程. 在这个过程中, 调节入射的

X 射线光子与芯能级到价态或更高能级共振, 这个过程中, X 光子与物质中的激发态发生相互作用散射, 其中散射光子的能量有损失的叫做共振非弹性散射, 即 RIXS. 通过分析出射 RIXS 光子的能量和动量变化, 可以获取关于物质中激发态的能量、动量信息. 时间分辨 RIXS, 通常使用泵浦激光来对物质中的元激发、集体激发进行操作, 然后收集不同时间延迟下的 RIXS 信号, 可以简单认为是时间分辨的 RIXS 技术.

同步辐射上的 RIXS 装置主要是追求高能量分辨和动量转移分辨, 因此, 主要是建设长摆臂 RIXS. 目前, 在台湾光子源 (Taiwan photon source, TPS)、欧洲同步辐射装置 (European synchrotron radiation facility, ESRF)、英国钻石光源 (diamond light source, DLS) 和美国国家同步加速器光源 (national synchrotron light source II, NSLS

II) 装置上已经建成的谱仪尺寸达到 8—12 m 长, 装置能量分辨可达 20—50 meV.

X 射线 FEL 出现以来, 国际上开始开展时间分辨 RIXS 研究. 2016 年, 中国科学院物理研究所、美国布鲁克海文国家实验室、德国马克斯-普朗克物质的结构与动力学研究所等多个研究机构的科学家团队通过 XFEL 与 tr-RIXS 的结合, 首次在准二维体系 Sr_2IrO_4 中实现了对自旋关联超快时间演化的测量^[39]. 可以明显看到, 激光泵浦后, 磁有序布拉格峰的强度迅速降低, 表明三维磁长程有序被迅速破坏 (图 13(a))^[39]. 激光泵浦后恢复过程表明, 磁有序的恢复与材料的维度密切相关, 二维磁关联的恢复在皮秒量级的时间尺度, 三维磁长程有序的恢复在百皮秒量级的时间尺度 (图 13(b) 和图 13(c))^[39]. 这一研究成果不仅加深了我们对量子材料动态行为的理解, 也为未来的量子材料研究和应用开辟了新的方向.

国际上也正在建设一批基于软 X 射线 FEL 的 RIXS 装置, 鉴于 FEL 光束的稳定性远不如同步辐射, 这些装置在能量分辨率方面并未与现有的高分辨率同步辐射 RIXS 装置相竞争, 而是将重点放在时间分辨率的提升上. 这主要体现在单色器的设计上, 由于软 X 射线波段通常使用光栅单色器实现单色化, 存在光栅引起的波前倾斜, 导致单色化后的 FEL 脉冲长度变长. 为了缓解这一问题, 目前的光束线设计普遍采用低线密度光栅配合长的出射臂, 以实现较高的能量分辨同时实现较好的时间分辨率. 德国 European XFEL 的 Heisenberg-RIXS (h-RIXS) 装置即采用这种设计理念. 该谱仪在 Cu 的 L_3 共振边 (930 eV) 实现了 92 meV 的

整体能量分辨率, 同时还能达到约 150 fs 的时间分辨^[40].

FEL 装置造价高昂, 机时费用昂贵, 为了提高光子使用效率, 束线科学家们也设计了新的谱学方法. 其中, 对于单色器狭缝卡光造成的光子浪费问题, 2019 年瑞士 SwissFEL-Furka 实验站的设计借鉴了飞秒光学协方差谱学^[41], 计划通过实时检测单发 FEL 入射光谱和散射光谱, 并利用反卷积算法生成 2D 的 tr-RIXS 谱, 从而有效地利用 SASE 光谱带宽内光子. 2023 年, 斯德哥尔摩大学和德国 European XFEL 的 SQS (small quantum systems) 实验站合作建成了一台能直接实现 2D tr-RIXS 谱的装置, 名为 1D-imaging XUV spectrometer, 同样, 省去了前置单色器, 避免了 SASE 光谱浪费. SQS 的实验装置巧妙地利用了 X 射线透射吸收的特性, 即不同能量的光子在液体中可以到达的透射深度不同, 实现能量由低至高分布的长条形光斑, 再通过 Wolter 镜的广角成像能力, 实现了 2D-RIXS 谱的观测.

目前, 深圳正在筹建的 S^3FEL , 也布局了时间分辨的共振散射实验站. 其中 2D tr-RIXS 谱仪的建设目标是逼近傅里叶转换极限的时间分辨与能量分辨, 并充分利用 SASE 带宽内全光谱. 谱仪设计借鉴了 SwissFEL-Furka 装置和 European XFEL-SQS 实验站的 1D 谱仪, 主要区别在于该装置使用光束线单色器低线密度光栅来实现竖直方向能量色散, 但不关闭狭缝来卡光, 而是将一级衍射中所有 SASE 带宽光子都用于实验, 在样品上实现位置依赖的光子能量入射 (图 14). 再利用 Wolter 镜组将样品上不同位置处产生的 RIXS 信号成像于探

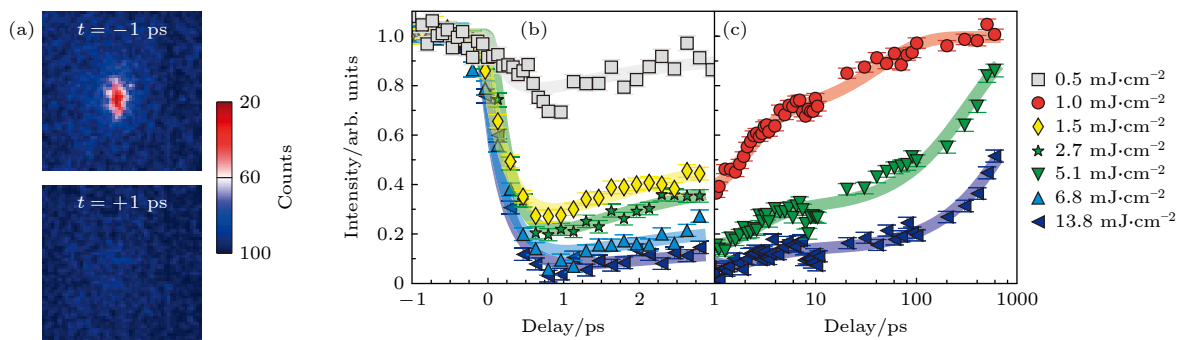


图 13 在激光泵浦作用下, Sr_2IrO_4 中三维磁有序的动态变化过程^[39] (a) 在激光泵浦前后 1 ps 时间内, $(-3, -2, 28)$ 磁有序布拉格峰的强度变化; (b), (c) 在不同强度的激光泵浦后, 磁有序布拉格峰强度随时间演化的过程

Fig. 13. Dynamic changes of three-dimensional magnetic ordering in Sr_2IrO_4 under laser pumping^[39]: (a) Intensity variation of the $(-3, -2, 28)$ magnetically ordered Bragg peak within 1 ps before and after laser pumping; (b), (c) the evolution of magnetic ordered Bragg peak intensity over time after laser pumping at different intensities.

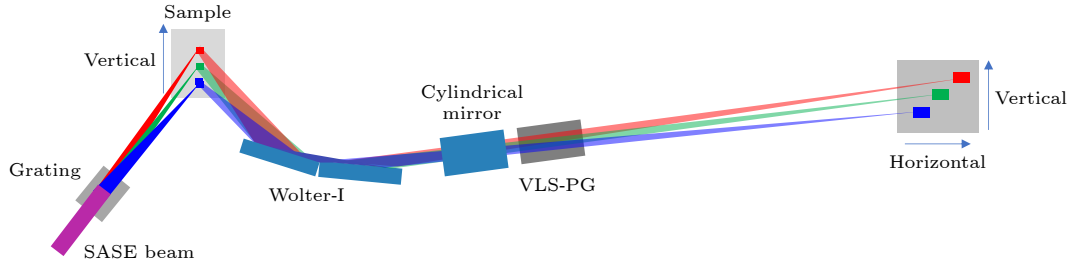


图 14 软 X 射线 2D-RIXS 装置光路示意图

Fig. 14. Schematic of the optical layout for a soft X-ray 2D-RIXS spectrometer.

测器上, 从而实现 2D-RIXS 谱的直接测量 (光路原理如图 14 所示). 前置单色器使用低线密度光栅, 使得 FEL 脉冲被拉长后仍然保持在 100 fs 以内, 2D 能量测量的覆盖范围约 20 eV, 能谱分辨率和前置光栅单色器分辨率保持一致, 在 900 eV 光子能量下可以达到 3000.

4 X 射线非线性光学及新谱学方法进展

20 世纪 60 年代激光器出现后, 随着激光技术的发展, 非线性光学得以诞生. 几十年来, 非线性光学已经成为表征量子关联材料中元激发、集体激发的重要工具. EUV 到 XFEL 的诞生, 促使了非线性光学扩展到 X 射线波段. X 射线的优势, 诸如元素分辨、原子尺度和飞秒时间尺度的分辨与非线性光学技术结合, 可预见将为量子材料的研究带来新的突破. 尽管该领域目前仍处于初级阶段, 但在过去十年里的一些原型实验已经得到了成功演示并取得重要成果. 例如, 几乎所有最基本的非线性光学方法都已在 EUV 和 XFEL 上得到初步的验证^[42].

4.1 X 射线三波混频: 谐波产生

二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG) 是最常见的非线性光学三波混频过程, 具有与二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 成正比的二阶光学易感性. 由于晶体的体对称性和倒置中心的存在等因素决定了二阶极化率是否为零, 近年来, SHG 被广泛用于量子材料对称性的探测, 谐波产生的角各向异性通常用于表征固体中的电子和磁序, 提供了超敏感的晶体对称性探测手段^[43-45]. 近年来, X 射线波段的 SHG 也因为高相干、高亮度 FEL 的出现而得以实现^[44,46,47], X 射线波段 SHG 可使用元素共振边吸收来增强谐波信号 (图 15), 同时元素选择性使得

X 射线 SHG 可用于界面研究.

4.2 X 射线三波混频: FEL 与光波段混频

X 射线波段非线性光学, 特别是和光波段混频产生 (sum-frequency generation, SFG), 半个世纪前就被提出作为光与物质相互作用的原子尺度探测方法. SFG 过程可理解为在进行 XRD 的同时使用光波段激光去扰动原子的电荷分布, 即 X 射线与光诱导的电荷振荡产生非弹性的散射. 与标准 XRD 探测基态下原子电荷关联性相似, 只是非弹散射强度与泵浦激光极化方向有关. 在硬 XFEL 出现之前, 尽管非线性 XRS 理论已经建立, 但实验观察主要局限于 RIXS 的自发过程, 随着 FEL 的出现, SFG 得以实现^[48]. 当 FEL 和飞秒激光同时施加的场共同驱动相干电子响应以产生 SFG 或差频 (difference frequency generation, DFG) 辐射时, 第二个场必须在由第一个场引起的极化消退之前去叠加极化, 意味着两个脉冲的时间重合要求很高, 这也再次明确在 FEL 超快实验中时间同步、时间工具和时间零点工具的关键性.

LCLS 进行的实验显示, XFEL 透过金刚石产生 X 射线散射的同时, 使用飞秒光波段激光激发, 使得散射中不仅包含弹性的衍射信号还包含了微弱的非弹性散射和频分量. 混合信号通过双晶单色器做能量分析后, 非弹性信号可以被区分出来 (图 16). 由于金刚石内的电荷极化被激光偏振调控, 因此非弹散射信号呈现与激光偏振方向的依赖.

4.3 X 射线四波混频: FEL 与光波段混频

FEL 与光波段混频也已经在 EUV-FEL 波段被实现, FLASH 进行了 FEL 光子与两个近红外光子的和频和差频的实验^[49] (图 17). 研究发现, 在共振散射情况下, 四波混频对 LiF 中的电子局域化非常敏感.

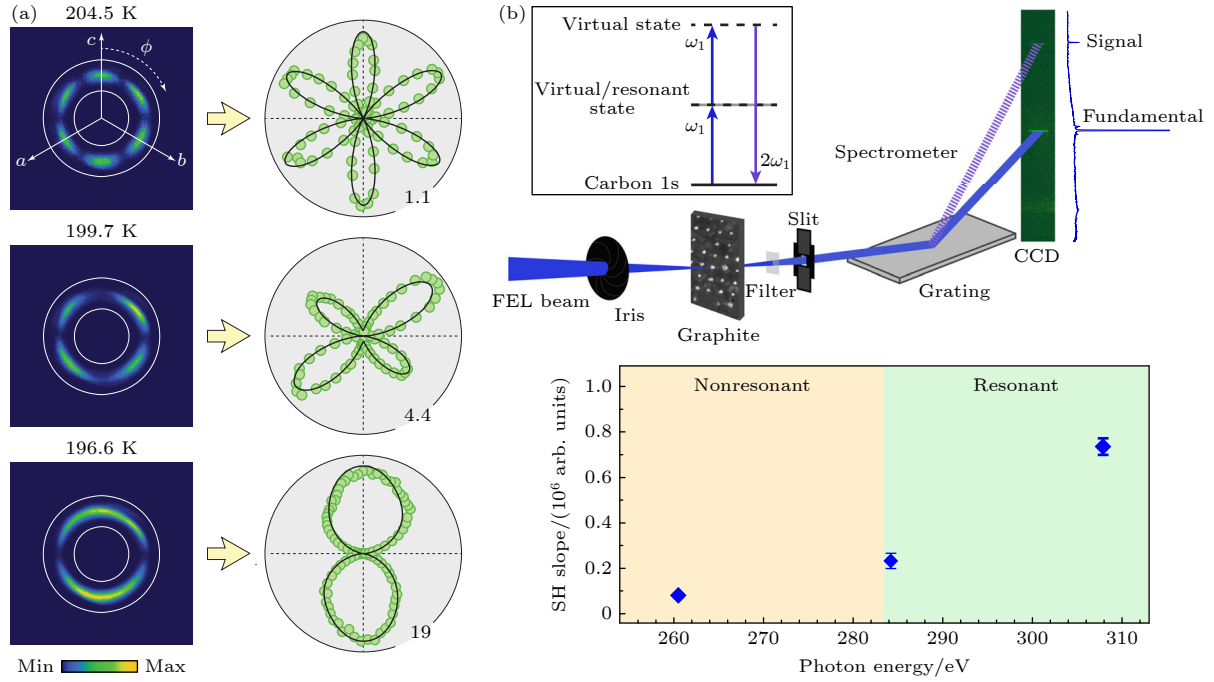


图 15 (a) 由 800 nm 激光在自旋轨道耦合金属 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 中产生的 SHG 信号, SHG 信号的角分布代表了材料中的极化方向^[43]; (b) 软 X 射线 FEL 作用于石墨产生 SHG(上图), 波长调至共振边使得 SHG 信号增强^[44]

Fig. 15. (a) SHG signal generated by the 800 nm laser in the spin-orbit coupled metal $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, and the angular distribution of SHG represents the polarization direction in the material^[43]; (b) soft X-ray FEL is applied to the graphite generating SHG (above), and the resonance enhances the generated SHG signal^[44].

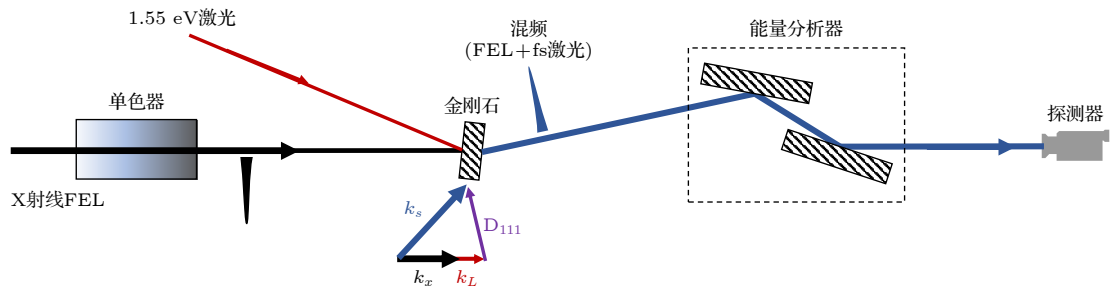


图 16 LCLS 实现硬 X 射线与光学波段混频的装置

Fig. 16. LCLS setup for hard X-ray and optical wave mixing.

4.4 X 射线四波混频: FEL 瞬态光栅技术

光学波段的瞬态光栅 (transient grating, TG) 技术是一种泵浦-探测方法. 首先使用两个短脉冲激光束在样品表面形成一个瞬态的干涉驻波 (瞬态光栅), 再使用延迟探测光去探测被“光栅”调制(激发)的样品动力学信息. TG 被广泛应用于获取有关输运和扩散过程、基态或激发态的振动、电荷及磁动力学的信息.

XFEL 的出现, 将瞬态光栅技术扩展到了 X 射线领域^[50], 突破了光学波段波长较长的限制, 达到了更极致的时间和空间分辨率 (亚飞秒至亚纳米级), X 射线短波长使得测量的动量转移范围大为

增加, 并带入元素选择特异性, X 射线较大的穿透能力也允许该技术用于材料块体性质的研究. 在过去的十年中, 人们已经付出了大量努力将这项技术扩展到 EUV 波段, 从而在固体中研究电荷输运、相干声子和自旋系统动力学等内在纳米空间和飞秒时间尺度上的现象^[50,51].

通常, 瞬态光栅需要复杂的分束和延迟线来实现^[52], 见图 18(a). 最近, 一种相对简单的新装置方法在 SwissFEL 上进行了原型实验, 该技术使用单个透射光栅在样品中产生瞬态激发图案^[53], 见图 18(b). 这些结果为将 X 射线瞬态光栅应用于半导体、纳米结构和量子关联材料的研究提供了可能.

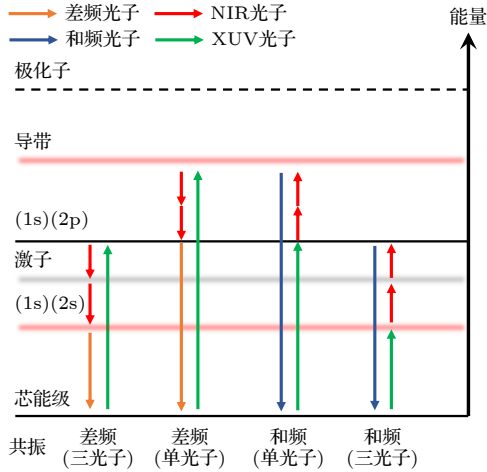


图 17 飞秒激光和 FEL 混频示意, 箭头代表激发和产生 SFG, DFG 的顺序^[49]

Fig. 17. Schematic view of the fs laser and FEL wave mixing, the arrows represent the sequence of excitation and generation of SFG and DFG^[49].

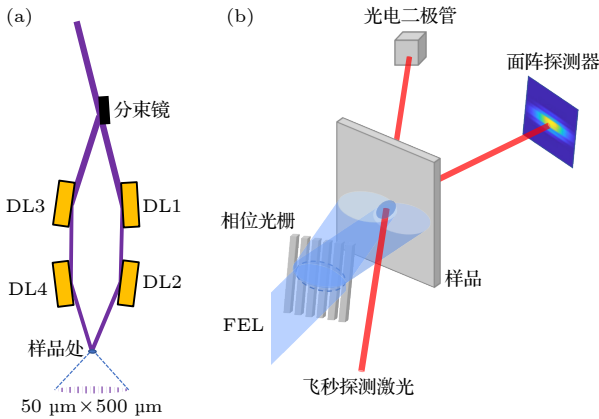


图 18 TG 装置原理 (a) 入射的 FEL 光经分束镜后由 DL1—4 镜组形成两束时间延迟可调的束线, 于样品表面重合形成 TG^[52]; (b) 入射的 FEL 脉冲 (蓝色部分) 被一个传输相位光栅衍射。衍射阶之间的干涉产生了周期结构。探测光脉冲 (红色) 被瞬态光栅衍射到面阵探测器上, 通过调节探测光的时间延迟来测量 TG 激发后样品上的动力学^[53]

Fig. 18. Schematic of the X-ray TG set-up: (a) The incident FEL light is split by a splitting mirror and then reflected by the DL1—4 mirror group to form two beams with adjustable time delays, which overlap on the sample surface to form the TG^[52]; (b) the incident FEL pulse (blue) is diffracted by a transmission phase grating. Interference between the diffraction orders creates a periodic structure. The probe pulse (red) is diffracted by the transient grating onto the area detector. By adjusting the time delay of the probe pulse, the dynamics of the sample following TG excitation can be measured^[53].

对上述章节芯能级非线性谱学方法的更深和更全面的理解, 是发展未来“多维度芯能级谱学”的要素。最终目标是实现可以实时监测不同原子中心

之间的电子串扰。这方面的理论框架已经建立^[42,49,53–57], 初期原型实验也在逐渐实现, 相信在不久的将来得以推广。

5 结 论

FEL 上的散射和谱学方法正在逐渐建立, 表现为超快激光和同步辐射技术的优势融合, 能够在原子层面捕捉量子材料体系中超快的非平衡态动力学的行为细节。由于脉冲强度稳定性、谱稳定性和较大的位置抖动, FEL 在能量分辨、空间分辨等一些极端分辨下, 尚无法与同步辐射散射与谱学技术竞争, 主要优势在于利用时间分辨和全相干特性的散射和谱学方法。FEL 上的散射和谱学方法的研究内容, 与超快光学散射和谱学方法更为相似, 甚至是拓展和传承关系, 尤其在 X 射线非线性光学领域, 基本的参量转换、三波和四波混频技术已经得到演示, 这正是传统超快光学研究领域, 而在同步辐射上则无法实现。FEL 的脉冲时间抖动使得散射和谱学发展要求进行单脉冲采集, 再使用时间工具进行索引重排, 这就要求脉冲光子数够高, 单脉冲散射探测的信噪比足够好。FEL 的脉冲高光子数已经使得散射的信噪比比实验室超快 X 射线源大幅提升, 诸多散射技术也已经能够实现单脉冲采集, 但是对于诸如 RIXS 这类重要的谱学方法上, 归咎于 RIXS 散射截面太低 (百万分之一产率), 且信号 4π 立体角发散而难以实现。目前, 光栅单色器导致脉冲展宽, 单色化造成大量光子浪费是直接面临的问题, 近年来, 起源于超快光学的协方差谱学及时间分辨 2D-RIXS 技术为这个问题的解决带来新的希望。此外, 人们寄希望于借助 FEL 的相干性开发非线性光学研究手段, 以代替包括 RIXS 在内的谱学方法来测量量子材料的元激发和集体激发态。比如产生受激 RIXS 相干过程, 使之产生确定的动量转移方向, 提高散射截面、简化信号采集。实验上出现了使用高光子通量来抑制俄歇复合, 产生受激 RIXS 的研究, 然而这些研究还有很多争议, 没有列入本文介绍。

随着国内外众多 FEL 的建成, 新散射和谱学实验装置的建设, 相信这一领域的技术会加速发展, 也期待更多科研工作者能贡献与本文互补的或者更进一步的认识, 以及去完善尚待填补的空白。

参考文献

- [1] Rossbach J, Schneider J R, Wurth W 2019 *Phys. Rep.* **808** 1
- [2] Emma P, Akre R, Arthur J, et al. 2010 *Nat. Photonics* **4** 641
- [3] Ishikawa T, Aoyagi H, Asaka T, et al. 2012 *Nat. Photonics* **6** 540
- [4] Allaria E, Castronovo D, Cinquegrana P, et al. 2013 *Nat. Photonics* **7** 913
- [5] Wang H L, Yu Y, Chang Y, et al. 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 124301
- [6] Kang H S, Min C K, Heo H, et al. 2017 *Nat. Photonics* **11** 708
- [7] Milne C J, Schietinger T, Aiba M, et al. 2017 *Appl. Sci.* **7** 720
- [8] Zhao Z T, Wang D, Gu Q, Yin L X, Fang G P, Gu M, Leng Y B, Zhou Q G, Liu B, Tang C X, Huang W H, Liu Z, Jiang H D 2017 *Synchrotron Radiat. News* **30** 29
- [9] Ball P 2017 *Nature* **548** 7669
- [10] Halavanau A, Decker F J, Emma C, Sheppard J, Pellegrini C 2019 *J. Synchrotron Radiat.* **26** 635
- [11] Zhu Z Y, Zhao Z T, Wang D, Liu Z, Li R X, Yin L X, Yang Z H 2017 *Proceedings of the 38th International Free-Electron Laser Conference* Santa Fe, NeW Mexico, August 20–25, MOP055
- [12] Sinnermacher M, Moreno Carrascosa A, E Henriksen N, B Möller K, Kirrander A 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 174302
- [13] Reich C, Gibbon P, Uschmann I, Förster E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4846
- [14] Corde S, Ta Phuoc K, Lambert G, Fitour R, Malka V, Rousse A, Beck A, Lefebvre E 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1
- [15] Zamponi F, Ansari Z, V. Korff Schmising C, Rothhardt P, Zhavoronkov N, Woerner M, Elsaesser T, Bargheer M, Trobitzsch-Ryll T, Haschke M 2009 *Appl. Phys. A* **96** 51
- [16] Rose-Petruck C, Jimenez R, Guo T, Cavalleri A, Siders C W, Rksi F, Squier J A, Walker B C, Wilson K R, Barty C P J 1999 *Nature* **398** 310
- [17] Cavalleri A, Tóth C, Siders C W, Squier J A, Ráksi F, Forget P, Kieffer J C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 237401
- [18] Sokolowski-Tinten K, Blome C, Blums J, Cavalleri A, Dietrich C, Tarasevitch A, Uschmann I, Förster E, Kammeler M, Horn-von-Hoegen M, Von der Linde D 2003 *Nature* **422** 287
- [19] Fabricius N, Hermes P, Von der Linde D, Pospieszczyk A, Stritzker B 1986 *Solid State Commun.* **58** 239
- [20] Rethfeld B, Sokolowski-Tinten K, Von der Linde D, Anisimov S I 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092103
- [21] Huang N S, Deng H X, Liu B, Wang D, Zhao Z T 2021 *The Innovation* **2** 100097
- [22] Zhao Z T, Wang D, Chen J H, et al. 2012 *Nat. Photonics* **6** 360
- [23] Kondratenko A M, Saldin E L 1980 *Part. Accel.* **10** 207
- [24] Fritz D M, Reis D A, Adams B, et al. 2007 *Science* **315** 633
- [25] Harmand, M, Coffee R, Bionta M R, et al. 2013 *Nat. Photonics* **7** 215
- [26] Epp S W, Hada M, Zhong Y, et al. 2017 *Struct. Dyn.* **4** 054308
- [27] Krasniqi F S, Zhong Y, Epp S W, Foucar L, Trigo M, Chen J, Reis D A, Wang H L, Zhao J H, Lemke H T, Zhu D, Chollet M, Fritz D M, Hartmann R, Englert L, Strüder L, Schlichting I, Ullrich J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 105501
- [28] Chuang Y D, Lee W S, Kung Y F, et al. 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 127404
- [29] Först M, Beyerlein K R, Mankowsky R, Hu W, Mattoni G, Catalano S, Gilbert M, Yefanov O, Clark J N, Frano A, Glownia J M, Chollet M, Lemke H, Moser B, Collins S P, Dhesi S S, Caviglia A D, Triscone J M, Cavalleri A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 027401
- [30] Doering D, Chuang Y D, Andresen N, Chow K, Contarato D, Cummings C, Domning E, Joseph J, Pepper J S, Smith B, Zizka G, Ford C, Lee W S, Weaver M, Patthey L, Weizcorick J, Hussain Z, Denes P 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 073303
- [31] Jang H Y, Kim H D, Kim M, et al. 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 083904
- [32] Trigo M, Fuchs M, Chen J, et al. 2013 *Nat. Phys.* **9** 790
- [33] Zhu D L, Robert A, Henighan T, T. Lemke H, Chollet M, Glownia J M, A. Reis D, Trigo M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 054303
- [34] Engel R Y, Miedema P S, Turenne D, Vaskivskyi I, Brenner G, Dziarzhytski S, Kuhlmann M, Schunck J O, Döring F, Styrvoyedov A, Parkin S S P, David C, Schöffler-Langeheine C, Dürr H A, Beye M 2020 *Appl. Sci.* **10** 6947
- [35] Gerber S, Yang S L, Zhu D, et al. 2017 *Science* **357** 71
- [36] Krasniqi F S, Zhong Y P, Reis D A, et al. 2012 *Research in Optical Sciences*, IW1D. 2
- [37] Zastrau U, Appel K, Baetz C, et al. 2021 *J. Synchrotron Radiat.* **28** 1393
- [38] Wollenweber L, Preston T R, Descamps A, et al. 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 013101
- [39] Dean M P M, Cao Y, Liu X, et al. 2016 *Nat. Mater.* **15** 601
- [40] Gerasimova N, La Civita D, Samoylova L, et al. 2022 *J. Synchrotron Radiat.* **29** 1299
- [41] Tollerud J O, Sparapassi G, Montanaro A, Asban S, Glerean F, Giusti F, Marciniak A, Kourousias G, Billè F, Cilento F, Mukamel S, Fausti D 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **116** 5383
- [42] Chergui M, Beye M, Mukamel S, Svetina C, Masciovecchio C 2023 *Nat. Rev. Phys.* **5** 578
- [43] Harter J W, Zhao Z Y, Yan J Q, Mandrus D G, Hsieh D 2017 *Science* **356** 295
- [44] Lam R K, Raj S L, Pascal T A, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 23901
- [45] Zhao L, Belvin C A, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Armitage N P, Hsieh D 2017 *Nat. Phys.* **13** 250
- [46] Uzundal C B, Jannuch S, Berger E, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 237402
- [47] Patterson B D 2010 *SLAC Technical Note* SLAC-TN-10-026
- [48] Glover T E, Fritz D M, Cammarata M, et al. 2012 *Nature* **488** 603
- [49] Rottke H, Engel R Y, Schick D, Schunck J O, Miedema P S, Borchert M C, Kuhlmann M, Ekanayake N, Dziarzhytski S, Brenner G, Eichmann U, von Korff Schmising C, Beye M, Eisebitt S 2022 *Sci. Adv.* **8** 5127
- [50] Beye M 2021 *Nat. Photonics* **15** 490
- [51] Bencivenga F, Mincigrucci R, Capotondi F, et al. 2019 *Sci. Adv.* **5** 5805
- [52] Mincigrucci R, Foglia L, Naumenko D, et al. 2018 *Nucl. Instrum. Meth. A* **907** 132
- [53] Rouxel J R, Fainozzi D, Mankowsky R, et al. 2021 *Nat. Photonics* **15** 499
- [54] Jonnard P, André J M, Le Guen K, Le, Wu M Y, Principi E, Simoncig A, Gessini A, Mincigrucci R, Masciovecchio C, Peyrusse O 2017 *Struct. Dyn.* **4** 054306
- [55] Foglia L, Mincigrucci R, Maznev A A, et al. 2023 *Photoacoustics* **29** 100453
- [56] Sumi T, Horio M, Senoo T, et al. 2022 *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **20** 31
- [57] Robin Y E, Oliver A, Kaan A, et al. 2023 *Struct. Dyn.* **10** 054501

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Advances in free-electron-laser based scattering techniques and spectroscopic methodsZhong Yin-Peng ^{#†} Yang Xia [#]*(Institute of Advanced Science Facilities, Shenzhen 518107, China)*

(Received 5 July 2024; revised manuscript received 15 August 2024)

Abstract

In 2005, the FLASH soft X-ray free-electron laser (FEL) in Hamburg, Germany, achieved its first lasing, which began an intensive phase of global FEL construction. Subsequently, the United States, Japan, South Korea, China, Italy, and Switzerland all began building such photon facilities. Recently, the new generation of FEL has started to utilize superconducting acceleration technology to achieve high-repetition-rate pulse output, thereby improving experimental efficiency. Currently completed facility is the European XFEL, ongoing constructions are the LCLS-II in the United States and the SHINE facility in Shanghai, and the facility in preparation is the Shenzhen superconducting soft X-ray free-electron laser (S³FEL).

These FEL facilities generate coherent and tunable ultrashort pulses ranging from the extreme ultraviolet to hard X-ray spectrum, which advances the FEL-based scattering techniques such as ultrafast X-ray scattering, spectroscopy, and X-ray nonlinear optics, thereby transforming the way we study correlated quantum materials on an ultrafast timescale.

The self-amplified spontaneous emission (SASE) process in FEL leads to timing jitter between FEL pulses and the synchronized pump laser, influencing the accuracy of ultrafast time-resolved measurements. To address this issue, timing tools have been developed to measure these jitters and reindexed each pump-probe signal after measurement. This success enables ultrafast X-ray diffraction (UXRD) to be first realized, and a systematic study of Peierls distorted materials is demonstrated. In addition, the high flux of FEL pulses enables Fourier transform inelastic X-ray scattering (FT-IXS) method, which can extract the phonon dispersion curve of the entire Brillouin zone by performing the Fourier transform on the measured momentum dependent coherent phonon scattering signals, even when the system is in a non-equilibrium state.

The UXRD is typically used to study ultrafast lattice dynamics, which requires hard X-ray wavelengths. In contrast, time resolved resonant elastic X-ray scattering (tr-REXS) in the soft X-ray regime has become a standard method of investigating nano-sized charge and spin orders in correlated quantum materials on an ultrafast time scale.

In correlated quantum materials, the interplay between electron dynamics and lattice dynamics represents another important research direction. In addition to Zhi-Xun Shen's successful demonstration of the combined tr-ARPES and UXRD method at SLAC, this paper also reports the attempts to integrate UXRD with resonant X-ray emission spectroscopy (RXES) for the simultaneous measurement of electronic and lattice dynamics.

Resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) is a powerful tool for studying elementary and collective excitations in correlated quantum materials. However, in FEL-based soft X-ray spectroscopy, the wavefront tilt introduced by the widely used grating monochromators inevitably stretches the FEL pulses, which degrades the time resolution. Therefore, the new design at FEL beamlines adopts low line density gratings with long exit arms to reduce pulse stretch and achieve relatively high energy resolution. For example, the Heisenberg-RIXS instrument at the European XFEL achieves an energy resolution of 92 meV at the Cu L_3 edge and

[#] These authors contributed equally.[†] Corresponding author. E-mail: zhongyp@mail.iasf.ac.cn

approximately 150 fs time resolution.

In recent years, scientists at SwissFEL's Furka station have drawn inspiration from femtosecond optical covariance spectroscopy to propose a new method of generating two-dimensional time-resolved resonant inelastic X-ray scattering (2D tr-RIXS) spectra. This method involves real-time detection of single-shot FEL incident and scattered spectra, followed by deconvolution calculation to avoid photon waste and wavefront tilt caused by monochromator slits. The SQS experimental station at European XFEL, built in 2023, features a 1D-XUV spectrometer that utilizes subtle variations in photon energy absorption across the sample to induce spatial energy dispersion. Using Wolter mirrors, it directly images spatially resolved fluorescence emission from the sample onto the detector to generate 2D tr-RIXS spectra without the need for deconvolution. However, this design is limited to specific samples. Currently, the S³FEL under designing has a novel 2D tr-RIXS instrument that uses an upstream low line density grating monochromator to generate spatial dispersion of the beam spot, allowing the full bandwidth of SASE to project spatially dispersed photon energy onto the sample. Subsequently, an optical design similar to the 1D-XUV spectrometer will be employed to achieve 2D tr-RIXS spectra, thereby expanding the applicability beyond specific liquid samples. These new instruments are designed to minimize pulse elongation by fully utilizing SASE's full bandwidth, approaching Fourier-transform-limited RIXS spectra in both time and energy resolution.

Nonlinear X-ray optical techniques, such as sum-frequency generation (SFG) and second-harmonic generation, are adapting to X-ray wavelengths and opening up new avenues for detecting elementary excitations. The X-ray transient grating spectroscopy extends its capabilities to studying charge transport and spin dynamics on an ultrafast timescale. The future development of these scattering methods provides unique opportunities for detecting dynamical events in various systems, including surface and interface processes, chirality, nanoscale transport, and so-called multidimensional core-level spectroscopy.

Keywords: free electron laser, ultrafast X-ray scattering, ultrafast X-ray spectroscopy, X-ray nonlinear optics

PACS: 41.60.Cr, 78.70.Ck, 75.78.Jp, 78.70.En, 78.47.je

DOI: [10.7498/aps.73.20240930](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240930)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240930](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240930)

基于自由电子激光的散射技术及谱学方法进展

仲银鹏 杨霞

Advances in free-electron-laser based scattering techniques and spectroscopic methods

Zhong Yin-Peng Yang Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 194101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240930

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240930>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于超快激光调制的纳秒脉冲X射线发射源

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

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

高重频硬X射线自由电子激光脉冲到达时间诊断方法研究

Arrival time diagnosis method of high refrequency hard X-ray free electron laser

物理学报. 2023, 72(10): 105203 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222424>

上海软X射线自由电子激光单脉冲成像定时的设计与实现

Design and implementation of timing system for single-shot imaging at Shanghai soft X-ray free-electron laser

物理学报. 2024, 73(12): 120701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240383>

自由电子激光制备高强度亚稳态氦原子和类氦离子

Free electron laser prepared high-intensity metastable helium and helium-like ions

物理学报. 2024, 73(15): 150201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240554>

强场X射线激光物理

High field X-ray laser physics

物理学报. 2021, 70(8): 084101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210096>

面向先进光源线站等大科学装置的低温X射线能谱仪原理及应用进展

Development of basic theory and application of cryogenic X-ray spectrometer in light sources and X-ray satellite

物理学报. 2021, 70(18): 180702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210350>