

European XFEL : 高繰り返し XFEL が拓く 新たなサイエンス

中堤基彰

European XFEL, HED instrument, Holzkoppel 4, 22869 Schenefeld, Germany

要旨

欧州 XFEL (European XFEL) は超電導加速器を用いた世界で初めてのメガヘルツ (MHz) 高繰り返し硬 X 線自由電子レーザーである。多くのショット積算が必要な実験が極めて短時間で行えるようになり、XFEL を用いた研究の裾野が更に広がろうとしている。本稿では、高繰り返し特性を利用した近年の実験結果を紹介し、MHz の出現によりどんな新たな知見が得られようとしているのか掘り下げる。また、計測器、サンプル供給、データ解析など MHz ゆえの技術的課題についても言及し、現状の課題、今後の展望について述べる。

1. はじめに

X 線自由電子レーザー (XFEL) はその輝度、パルス幅、空間コヒーレンスに於いて他の X 線源を凌駕する。2005 年にドイツ・ハンブルクにおいて最初の軟 X 線領域における FEL ユーザー施設 FLASH が共用開始され¹⁾、2009 年には米国カリフォルニア州の SLAC 線形加速器を再利用した LCLS で硬 X 線領域においても FEL が実現した²⁾。我が国では、コンパクト光源が提案され SACLA 建設に繋がり、2012年にユーザー利用を開始している³⁾。一方欧州ではドイツ・ハンブルクにおいてリニアコライダー計画の付帯設備として提案された XFEL 部分が EU の施設として建設され2018年に European XFEL として軟・硬 X 線領域でのユーザー共用が開始された⁴⁾。日本のコンセプトを踏襲して、スイスでも光源建設が始まり、2017年からユーザー利用が開始され⁵⁾、韓国もアメリカと日本のコンセプトに基づく光源建設を始め、2017年からユーザー利用が開始されている。中国・上海においても硬 X 線 FEL が建設中で、それに先立ち軟 X 線 FEL 施設の実験が開始されようとしている。イタリア・トリエステにおいては波長20–4 nm の軟 X 線領域においてレーザー高調波をシード光とした軟 X 線 FEL が2016年から供用開始している。本稿では世界初の MHz 繰り返し XFEL である European XFEL (以下 EuXFEL) に焦点を当て、高繰り返し XFEL によって得られた新たな知見、新たに見えてきた現象、近い将来の展望について紹介する。

2. 世界初の MHz 繰り返し XFEL

Fig. 1 に European XFEL (EuXFEL) の概略を示す。地下 6–38メートルに建設されたこの施設は、超電導線形加速器によってピーク電流 5 kA, 0.5 nC, エネルギー 8–

17.5 GeV の電子バンチを最大で2700回、長さ600マイクロ秒のRF (radio-frequency) パルス内で加速する能力を持つ。RF パルスは10 Hz で繰り返されしたがって1秒間で最大27,000の X 線 FEL パルスを実験室へ送り込むことができる。対応する繰り返しは4.5 MHz, パルス間隔222 ns に相当する。執筆時点において、フォトンエネルギー約10 keV においてパルス当たり 2–4 mJ の X 線、すなわち光子エネルギー10 keV において約 10^{12} 個の光子が供給されている。電子ビームは20–1000 pC の間で可変で、これは電子バンチ時間幅 3–150 fs に相当する。可変アンジュレータギャップにより0.25–25 keV の軟 X 線から硬 X 線領域まで発生することができる。電子ビームは高速磁場スイッチにより2つの電子ビームラインに振り分けられ、それぞれ独立の全長213.5メートルのアンジュレータ (SASE1, 2) に送られる。SASE1 アンジュレータの後方には更に磁場スイッチが設置され、軟 X 線 FEL を供給する SASE3 アンジュレータに送られる。これにより、現在では SASE1–3 に付随する3つの実験ステーションで同時に実験を遂行することが可能である。電子源から実験ステーションまでの距離は3.3 km で、世界で最も大きな XFEL 装置となっている。

3. 高繰り返しを利用した近年の研究成果

3.1 結晶構造解析, 高分子構造解析

構造生物学の分野において、結晶構造解析、高分子構造解析、光励起に伴うたんぱく質およびリガンドの状態変化などこれまで放射光、XFEL は大きな貢献を果たしてきた。高繰り返し XFEL の登場により、更に高速に高品質のデータが得られるようになってきている。

X 線回折は固体の結晶構造を直接決定するための強力な計測手法であるが、XFEL の特性を利用した主なタン

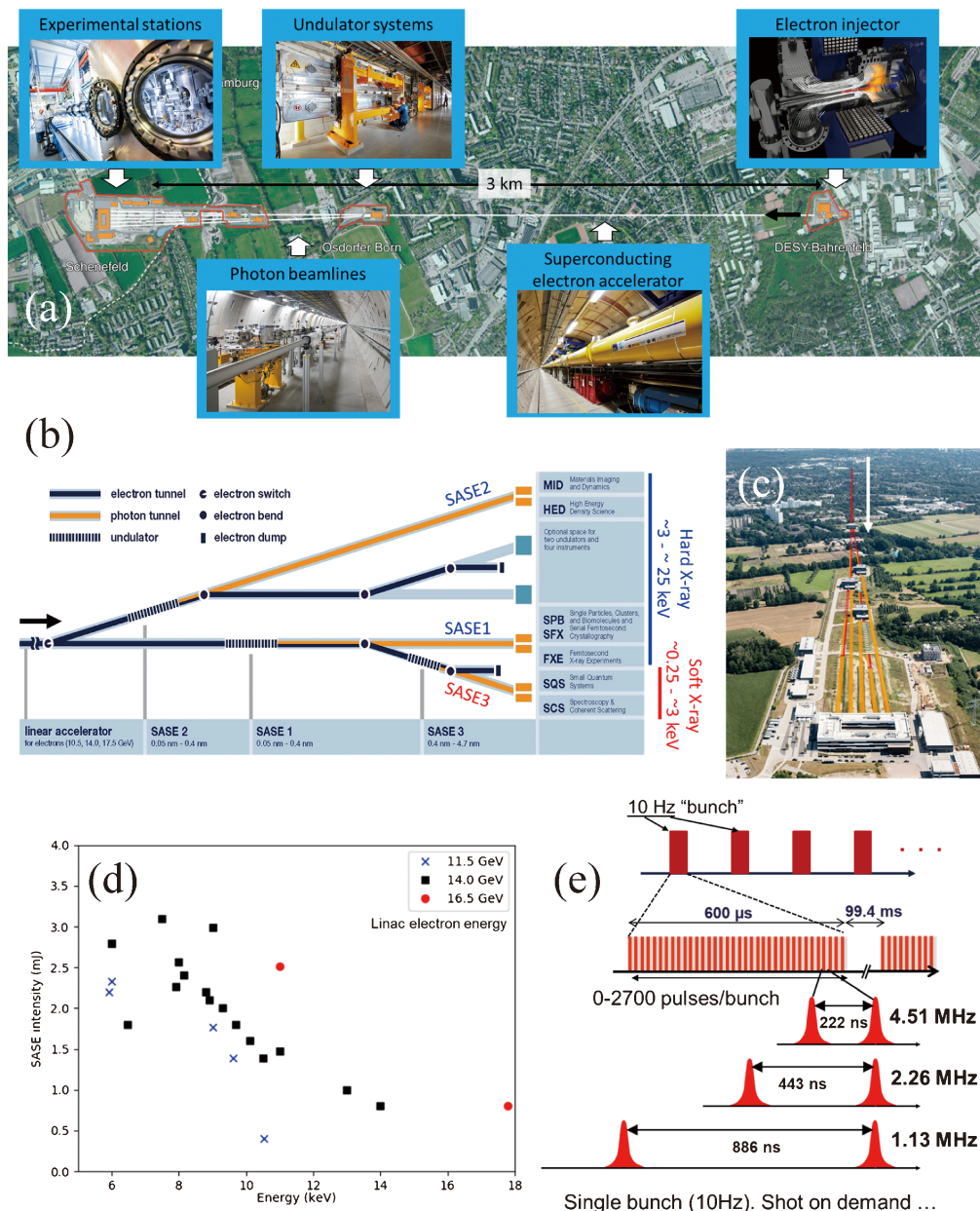


Fig. 1 (Color online) (a) Bird's-eye view of the European XFEL (EuXFEL) showing the location of the tunnel buildings and their photos. X-ray comes from the right. (b) Schematic layout of SASE1-3 undulators and the X-ray beam transport to 6 different experimental stations. X-ray comes from the left. (c) Bird's-eye view looking from the building of the experimental station. X-ray comes from the top. (d) Current peak performance of the SASE2 XFEL at photon energies between 6 and 18 keV measured at the HED instrument. The data points represent peak pulse energies measured in 2019 and 2020 (https://xfel.desy.de/operation/performance/). The linac was operated at 11.5 GeV (blue crosses), 14 GeV (black rectangles) and 16.5 GeV (red circles) electron energy. (e) Unique bunch pattern of European XFEL. Within an up to 600 μs-long RF-pulse window, between a single and 2700 X-ray pulses can be created. The facility can deliver pulses at difference repetition rates of 4.51, 2.26, or 1.13 MHz, resulting in a pulse spacing of 222, 443 or 886 ns, respectively. Single bunch (10 Hz) and pulse-on-demand is also possible. (a-c) Copyright ©European XFEL. (d-e) Figures adapted from U. Zastra *et al.*: *J. Sync. Rad.* **28** 1393 (2021), in accordance with the Creative Commons Attribution (CC BY) license.

パク質の構造決定法として、シリアルフェムト秒結晶構造解析 (SFX)⁶⁾がある。これはタンパク質のような巨大分子からなる分子微結晶を X 線照射ポイントに連続的に供給し、多数のランダムな配向の結晶からの回折イメージを

収集して構造解析を行う手法である。最終目標はオンゲストローム (Å) の精度で原子配置を決定することであり、結晶を用いる主な理由は十分な回折強度を得ることにある。結晶化が原理的に難しい生体非結晶粒子においてはコ

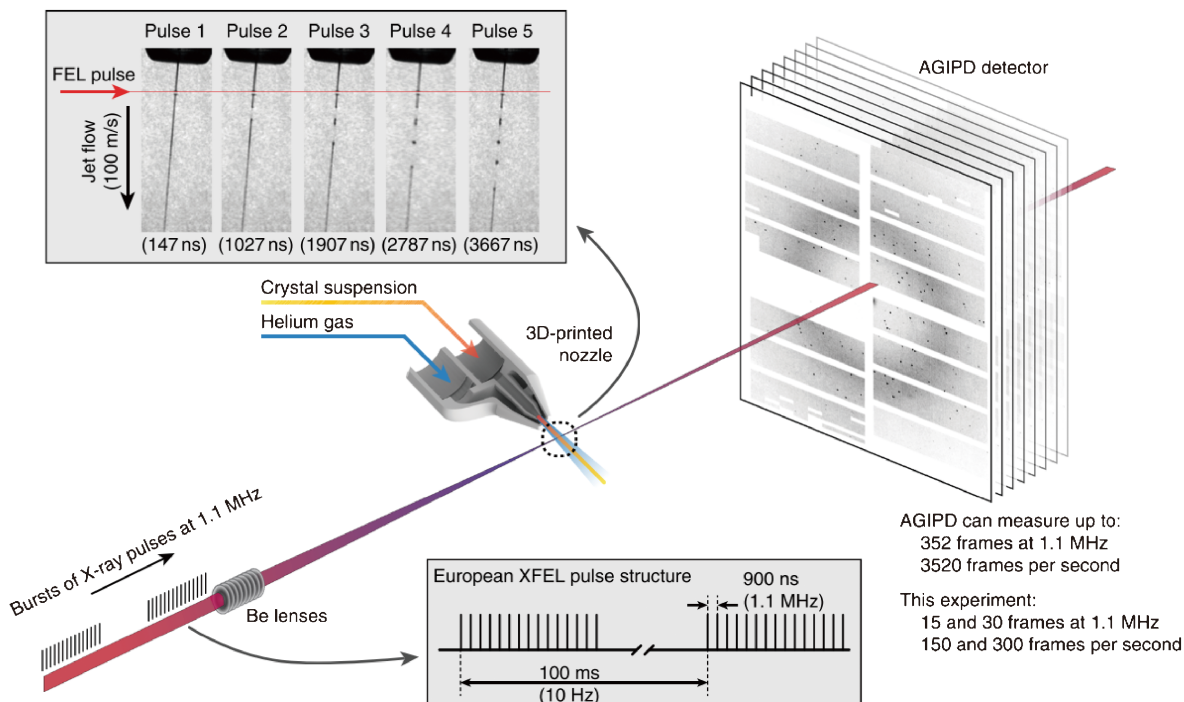


Fig. 2 (Color online) Schematic view of a Megahertz serial femtosecond crystallography (SFX) experiment performed at the SPB/SFX instrument at European XFEL. Pulses from the European XFEL were focused on the interaction region. Protein crystals were introduced into the focused XFEL beam using a liquid jet of $1.8 \mu\text{m}$ diameter moving at speeds between 50 m/s and 100 m/s. Diffraction from the sample was measured using an AGIPD, which is capable of measuring up to 3520 pulses per second at megahertz frame rates. In-situ jet imaging (inset) showed the liquid jet with a speed of 100 m/s which explode under the X-ray illumination. The liquid jet is however recovered in less than $1 \mu\text{s}$ to deliver fresh sample in time for arrival of the next X-ray pulse. The figure is reproduced from M. O. Wiedorn *et al.*: *Nat. Comm.* **9**, 4025 (2018), in accordance with the Creative Commons Attribution (CC BY) license.

ヒーレント X 線回折イメージング法 (CXDI) により、スペックル回折パターンの構造振幅から反復的位相回復法⁷⁾を用いて、粒子の入射 X 線方向への投影電子密度を復元することが試みられる。単分子からの散乱強度は極めて弱く、現時点では高輝度の XFEL を用いても単粒子構造解析はいまだに非常に困難と考えられている⁸⁾が、後述するように高繰り返しの XFEL の活用により少ない回折光子数をデータ数で補完し、機械学習法によるデータ解析の高度化、高速化が更に進めばタンパク質分子の単粒子構造解析も近い将来可能となるかもしれない。

XFEL は輝度が非常に高いため 1 パルスの照射後に測定試料は崩壊してしまう。一方、X 線吸収による加熱、損傷によって化学結合が切断される時間スケールは 10 fs 程度と考えられており、これは XFEL のパルス幅と同程度である。言い換えれば、XFEL の短パルス性により、原子が壊れる前に電子が双極子放射を生じ回折像を生じることができれば放射線損傷が顕在化する前の構造情報が得られることになる。実際、軟 X 線 FEL である FLASH で 2006 年に行われたコヒーレント X 線回折イメージング実験により放射線損傷が顕在化する前の構造情報が位相回復法により再構築できることが報告された⁹⁾。この“Diffrac-

tion before destruction”により、放射線損傷低減のため 100 K 程度の低温条件下で行われてきた従来の放射光回折実験とは異なり常温で、より生理条件 (生体内) に近い条件でタンパク質の立体構造を得ることができるようになってきた。一方で XFEL 照射実験から得られた原子散乱因子が理論値に比べて小さいという指摘もある。放射線損傷が及ぼすフェムト秒、原子レベルでの影響はいまだ未解決の研究領域であり¹⁰⁾、完全な Diffraction before destruction 実現のためには、現状の 10 fs 程度より十分に短いパルス幅が必要、という指摘もある⁸⁾。

話を戻すが、XFEL 照射によりサンプルは損傷してしまうため、SFX 実験においては液体ジェットインjekターと呼ばれる装置を用いて多数の微結晶を含む液状試料を液体ストリームとして噴出し、X 線を照射する方法が用いられている。この手法では、X 線レーザーがサンプルにヒットする割合は液体中の結晶濃度、サンプル上での X 線のビームサイズに依存するが大体数%程度である。液体試料導入法、サンプルの結晶化手法に関する解説は菅原、南後の記事を参照されたい^{11,12)}。これまで SACLA (60 Hz), LCLS (120 Hz) を用いて SFX, CXDI の実験が数多く行われてきたが、構造解析に十分な量のデータを得

るには長い時間を要してきた。一秒間で1万パルス以上というX線を供給するEuXFELの開始により、これまでよりも桁違いに短い時間内でデータ取得が可能になりつつある。

EuXFELで初めて行われたSFX実験では、果たして本当に高質の回折像がMHzの繰り返しで取得できるかどうかの一つの焦点となった^{13,14}。前述したようにSFX実験では試料を順次照射野に連続的に投入するが、これまでの100 Hz付近での実験から比べ、4桁近く早い速度でサンプルを投入せねばならない。またX線照射後は液体ジェット中を圧縮波が伝搬し超過熱されたX線照射付近の液体を蒸発させる(Fig. 2)。本実験では、1.1 MHzの繰り返し実験において、最低でも毎秒50メートルの速度で液体ストリームを噴射する必要があることが報告された。これはパルス間隔の900ナノ秒間で45 μm の速度に相当する。X線の集光径は15–16 μm であった。

またAyyer¹⁵らは、生体非結晶単粒子構造解析に向けた原理実証実験として、大きさ数十ナノメートルの複数の異なる形状を持つ金ナノ粒子を用いて0.55 MHzの繰り返しでCXDI実験を行った。一千万に上る回折像データを統計的に処理し、異なる形状の粒子からの散乱をコンピュータプログラムにより分類分けし、over sampling (OS)条件で得た構造振幅に反復的位相回復アルゴリズムを適用⁷することでナノ粒子の形状を3 nm程度の分解能で再構築した。エアロゾルとしてX線相互作用領域に噴射された各粒子はX線に対しランダムな方向を向いている。金は散乱断面積が大きく十分な解析強度を得るのに必要とするX線強度が比較的低くて済むため、X線の集光系は3 μm 程度と比較的大きく取ることができ(光子エネルギー6 keV, パルスエネルギー約2.5 mJ), ヒット率は10%程度と同様の通常実験よりも高かった。それにも関わらず、異なる形状、異なる角度それぞれの場合において2次元投影像を構築するために十分な量の回折像を得るためには1千万程度の数のデータが必要となり、高繰り返しXFELの優位性が示された。この実験では0.55 MHz (~1800 nm 間隔)繰り返し、RFパルス窓当たり75パルス(750パルス/秒)であった。相当する1千万のデータ取得時間は3.7時間となる。

また、この実験では、2倍の1.1 MHzの繰り返し(~900 nm 間隔, 1500パルス/秒)で行った場合に、一つ前のX線パルスにより多くのナノ粒子が予備加熱されその形状が球状に変化していることが回折像から確認された。X線の波面や(集光)光学系の有限のラフネスにより、X線の半値全幅(3 μm)よりも極めて広い領域にまでX線のエネルギーが散っていたことを示唆している。このX線加熱により金ナノ粒子は正方形から球形へと変形するが、この変形ダイナミクスについても機械学習法を駆使した解析により可視化されている¹⁶。これはX線や光励起などによってダイナミックに変化する生体分子のその場解

析に道を拓くものである。一方で、X線散乱断面積が金粒子よりも低い生体非結晶単粒子構造解析の為にはより高い強度のX線、即ちサブ μm のより小さな集光系が必要であり、従ってサンプルへのヒット率減少する。生体非結晶単粒子構造解析には更に高い繰り返しでのデータ取得が求められる。

3.2 X線光子相関分光法によるサブマイクロ秒ダイナミクスの観測

単色平面波X線を物質に照射すると、その電場によって物質内の電子が振動運動し、入射X線と同じ波長のX線が生じる。この散乱波(双極子放射波)は、Maxwell方程式の線形性に従って足し合わされ、照射領域の物質内電子密度分布に起因したスペックル(speckle)と呼ばれる細かな干渉縞が生じる。X線光子相関分光法(XPCS)はコヒーレントX線による散乱像の時間分割を行い、得られるスペックル像の強度相関から系のダイナミクスに関する知見を得る手法であり、XFELの出現により大きな恩恵を受けた測定手法の一つである。XPCSの詳細な解説、近年の進展は篠原¹⁷、Lehmküler¹⁸による解説記事を参照されたい。XPCSでは被測定サンプルからの異なる時間に測定した2枚のX線散乱像を比較しそのスペックルの時間変化を解析することで物質のダイナミクスに関する情報を得る測定手法である。XPCSはX線のコヒーレンスを活かした測定手法であるため、XFELを積極的に利用する可能性が早くから検討されてきた¹⁹。

XPCSでは十分なスペックル強度を得るため比較的長い時間積算が必要とされ、放射光を用いた計測ではミリ秒から1時間単位での遅いダイナミクスの情報を得る手法として用いられてきた。高輝度短パルスのXFELの実現によりシングルパルスで、すなわち系の揺らぎの時間よりも十分短い時間内で、十分なスペックルコントラストが得られるようになり、高速ダイナミクスを得る手法としてもXPCSが活用され始めた。2枚の異なるスペックル像を得るため、XPCSで得られる時間分解能はXFELの繰り返し周波数及びX線計測器の早さで制限される。SACLA(60 Hz), LCLS(120 Hz)により水溶液中のナノ粒子ダイナミクスがミリ秒のダイナミクスで測定された²⁰。更に、EuXFELにおけるMHz繰り返しXFELの誕生により、連続XPCSを用いてサブマイクロ秒からミリ秒の領域へのアクセスが可能となった²¹。この時間スケールは、ナノ粒子や生体高分子の散乱過程、水溶液中のコロイド粒子の運動²²、タンパク質フォールディングプロセス²³の所要時間スケールに相当しており、この複雑なタンパク質のダイナミクスを観測することで、多くの病気に対する役割に対する知見を得られる可能性がある。

一方、XPCSでは一枚一枚の散乱像間での相関を測定するため、パルス毎にビームポインティングやスペクトル等の揺らぎがあると相関測定に悪影響を及ぼすためSASE

XFEL を用いた連続 XPCS において課題となっていた^{24,20)}。XPCS では測定データの揺らぎから物質の揺らぎを測定するので、散乱強度の揺らぎが試料起因なのかそれ以外、例えばビーム自身の揺らぎなのかを押さえておくことが重要となる。EuXFEL で行われた初めての MHz XPCS 実験では、超電導加速器により RF パルス内 (MHz) のコヒーレンスとポインティングずれが従来の加速器、また 10 Hz の RF パルス間と比べて大きく抑えられていることがスペックルコントラストから示され、MHz 領域での連続 XPCS の今後の大きな可能性を示した²¹⁾。この実験では、代表的なソフトマターであるシリカナノ粒子の水溶液をサンプルとして、X 線を 1.128 MHz の繰り返しで 120 パルス (106 マイクロ秒) の連続 XPCS を観測し、水溶液と X 線励起シリカナノ粒子との間の電子密度差を散乱強度として測定することで、溶液中のコロイドナノ粒子のダイナミクス、系の動的物性が調べられた。X 線によるシリカ粒子の非線形加熱により水溶液が最大で 450 K 程度にまで加熱されたにも関わらず、得られた XPCS 画像は粒子の拡散運動を示した。これは、少なくとも 100 マイクロ秒であった RF ウィンドウ内において、液体は蒸発せず過熱水状態を保ったことを示している。また 20 マイクロ秒までは、ナノ粒子の散乱が温度から予測されるよりも速い運動を示し、希薄溶液中の球粒子の拡散を示すストークスアインシュタイン関係に従わないことも示された。

今後の展開として、XPCS を原子レベルでのダイナミクスに応用しようという試みがあり、実際 SACLA でも原理実証が行われている²⁵⁾。原子レベルでの測定には high Q における観測が必要となるが、SASE XFEL では広いバンド幅により high Q でのスペックルコントラストが悪くなるため、Self-seeding XFEL によりスペクトル幅を狭めて XPCS 測定を行う必要がある²⁵⁾。SASE2 ビームラインにある MID, HED instrument ではすでに Self-seeding を利用したユーザー実験が開始されている。

最後に、少し余談になるが関連した手法として、異なる 2 枚の画像を比較する代わりに 2 枚の異なるスペックル像を「積算」してそこから系のダイナミクス情報を得る X-ray speckle visibility spectroscopy (XSVS) という手法がある。これにより X 線計測器の繰り返し速度をはるかに超えたフェムト-ピコ秒のダイナミクスへのアクセスが期待されている。系のダイナミクスが時間遅延 Δt よりも長ければ 2 枚を重ね合わせた画像はシングルショットで得られるスペックルコントラストと同じになるはずである。逆に系のダイナミクスが時間遅延 Δt よりも短かければ、それがスペックルコントラストの低下として計測される。X 線を空間的に二つに分離し数十ピコ秒²⁶⁾から数百ピコ秒²⁷⁾までの時間遅延をつける Split-and-delay デバイスを用いて、原子レベルでのサブピコ秒ダイナミクスが得られることが既に実証されている^{28,25)}。X 線パルスの時間幅を

変えることにより 1 パルスによる XSVS 実験も行われているが²⁹⁾、XFEL のパルス幅をピコ秒以上まで引き延ばすことは簡単でないため、この手法ではサブピコ秒でのダイナミクスに制限される。

3.3 MHz XFEL を活用した高圧実験

高繰り返し XFEL は高圧研究にも新たなパラダイムシフトを起こそうとしている。物質科学においては物質の構造と性質の間の関係を理解すること、すなわち物質の性質を原子レベル、ナノスケール、ミクロンスケールの構造から説明することが求められるが、圧力は物質の密度、したがって原子間距離や結晶構造などを変化させる手段であり、高圧下での物質の振る舞いを知ることは極めて重要である。また高圧実験は地球深部における物質の挙動を直接的に解明することができるほぼ唯一の手段でもある。例えば、地球質量の三割を占める外核 (液体コア) の化学組成はまだ良く分かっていない。

ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いた MHz XFEL 実験

ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) は非圧縮性である数ミリ厚のダイヤモンドを用いて、対向する二つの単結晶ダイヤモンド製のアンビルの間にガセットとその中に封入された試料を挟み込み、圧縮することで試料に高圧力を印加する小型の装置である。DAC を用いて百万気圧 (100 GPa) 以上の超高圧状態の生成が実験室で可能となっている、これは地球中心部 (内核) の圧力 (三百万気圧, 300 GPa) に迫る高圧力である。ダイヤモンドを用いる利点は透明であること、損傷閾値が極めて高いこと、非常に高い熱伝導、1 千万気圧以上の圧力に耐えられることが挙げられる。DAC は静的圧縮手法として大型容量プレス (LVP) と共に過去数十年多くの成果を創出してきた。更に従来型のダイヤモンドアンビル上に小型の第二段ダイヤモンドアンビルを形成することで 1 千万気圧 (1 TPa) までの発生も報告されている³⁰⁾。しかし試料が μm 程度と極めて小さくなることから圧縮物質の観測には不向きであり実用的には用いられていない。

また加熱用の赤外レーザー光と組み合わせることで地球深部の高温高圧環境の再現が可能である³¹⁾。これにより例えば鉄、ニッケル、マグネシウムの酸化物などの地球構成候補物質の高圧高温下での挙動の解明が世界中で行われている。高温高圧下における結晶構造や物性の変化、融点、化学反応などを測定し、これを地震学や地球物理学などにより得られる情報と比較して、地球内部の様子を推定する試みがなされている。高圧力の発生のために、試料は数十ミクロンといったサイズまで小さくなっており、その構造を決定するため高輝度 X 線の使用が不可欠となっている。高輝度放射光を用いた X 線散乱・回折により高圧下での原子構造が観測され多くの知見が蓄積されてきた。

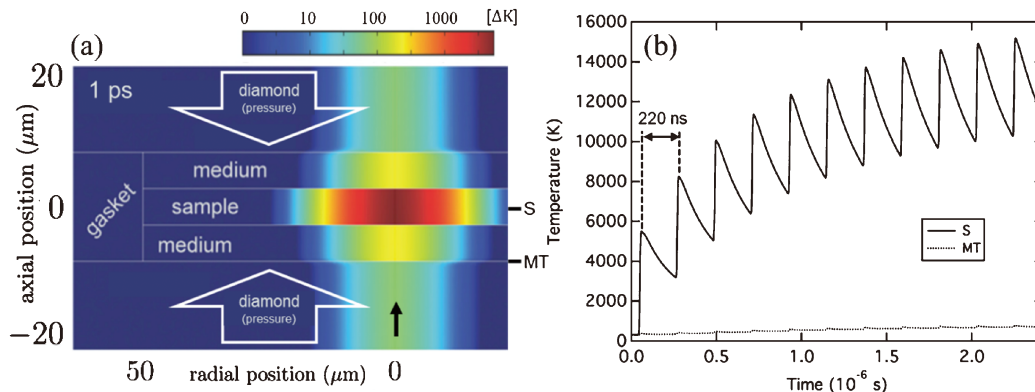


Fig. 3 (Color online) Stepwise heating of samples compressed by a diamond anvil cell (DAC). (a) Temperature color map 1 ps after X-ray irradiation at 25 keV photon energy with 0.35 mJ pulse energy. X-ray axis is indicated by the black arrow. Sample material is iron, surrounding medium is Al_2O_3 . (b) Temperature evolution at the sample center (S) and medium-tamper interface (MT) with X-ray pulse train with 220 ns separation (4.5 MHz). It shows for the first 11 pulses. The sample is efficiently heated by the X-ray pulse to several 1000 K while the pressure medium and diamond were barely heated. The figures are reproduced from J. Meza-Galvez *et al.*: *J. Appl. Phys.* **127**, 195902 (2020), with the permission from AIP Publishing. Copyright ©2020 by AIP Publishing

そして近年、高輝度、短パルス、そして高繰り返しのXFELの登場により、DACを用いた高压研究にも新たな展開が起ころうとしている。

地球内部を正しく模擬するためには測定対象の密度だけでなく温度(数千度)も正確に制御する必要があるが、試料の加熱にはこれまでミリ秒程度の長いパルス幅を持つ CO_2 レーザーなどの赤外レーザーをアンビルを通して試料部に集中照射することで加熱が行われてきた。一方、この手法では金属などの不透明物質に対し電場が表皮長程度(10–30 nm程度)しか入り込めないため、試料内部に温度勾配が得意なことが一つの課題であった。XFELの登場により、ダイヤモンドに対して透過性の高い光子エネルギー15 keV以上の高輝度X線を用いて試料を深さ方向に瞬間的かつ均一に、より制御された形で加熱する方法が提案されている³²⁾。例えば鉄の15 keVに対する減衰長は22 μm であり、これは数10 nmの光学レーザーに対する表皮長と比べると3桁長い。XFEL加熱で達成できる温度は主にX線波長、サンプル原子番号Zに依存するが、地球内部に相当する数千度までの加熱が比較的容易に達成できることが計算により示されている³²⁾。Fig. 3(a)に、一例としてDACサンプル材質に鉄を用いた場合の25 keV光子エネルギー、0.35 mJ/pulseにおけるX線照射1 ps後の温度プロファイルを示す。X線吸収は原子番号Zに強く依存するため、低ZであるダイヤモンドへのX線による加熱は低く抑えられ、サンプルは1万度を超える高温になっても、ダイヤモンドは黒鉛化(Graphitization)あるいは酸化点(1000–2000 K)以下に抑えることが可能である。4200 Kを超えるとダイヤモンドも融解してしまう。更に、熱伝導による緩和時間スケールは10 μs 程度であるので、1 μs 以下の繰り返し(MHz)でX線を照射することができれば試料を段階的に加熱し熱エネルギーを蓄

積することも可能である。Fig. 3(b)は連続照射X線による温度上昇のシミュレーションであり、X線パルスと共にのこぎり状に温度が上昇していく様子が示されている³²⁾。220 nsのパルス間隔中に熱伝導により試料の温度は下がるが、室温までは下らない。次のX線パルスが照射されるとまた電子温度が急上昇する。冷却速度は温度と主に上昇するため、パルス数と共に到達可能な温度はだんだん飽和していく。X線強度をアッテネータなどで調整したりパルス間隔を変化させたりすることで温度の制御が可能となる。ここで連続照射される各X線パルスはポンプ・プローブ両方の役割を果たす。X線パルス幅は100フェムト以下程度であるので、パルス幅中にイオンは応答できず(電子・イオン緩和時間は数ピコから10ピコ秒程度)、X線回折等によって得られる原子・分子構造は基本的に一つ前のパルスからの加熱がもたらした物質の構造変化である。従って一つ目のX線パルスは初期状態の(室温の)物質を見ている。X線パルス照射直後は電子のみが高い温度を持つ強い非平衡状態になっているが、パルス間隔の間に周りの原子や分子とエネルギーのやりとりをし、熱平衡状態となる。同時に熱伝導により温度が徐々に下がる。数百ナノ秒後に照射されるX線は完全に平衡状態になった状態を観測している。パルスをMHzで連続的に照射することで、ステップ状に上昇する温度状態を一度で観測することができる。これにより、既知の(高)密度状態下において自在に温度を制御しそれに対応する構造を直接調べることが可能となりつつある。2020年にEuXFEL, HED instrumentで行われた初めてのDACとXFELを組み合わせさせたユーザー実験において、ダイヤモンドを損傷しないまま試料を効率的に加熱できることが実際に実験的に確認された^{33,34)}。

レーザー衝撃圧縮

また HED instrument では、DAC よりも更に高圧領域へのアクセスを可能とするナノ秒高エネルギーレーザーを用いた衝撃圧縮実験プラットフォームの整備も最終段階にあり、2022年後半のユーザー実験開始を目指している。パルスエネルギー最大約100 J (波長1030 nm において)、パルス幅10ナノ秒 (2-15ナノ秒の間で可変) のレーザーを固体サンプルに照射すると、表面加熱によって噴き出すアブレーション圧力の反作用として、非線形な圧力の波面、すなわち衝撃波が形成されサンプル内部方向に伝搬し、断熱不可逆的に物質が圧縮される。サンプル上でのレーザー照射強度は 10^{12-13} W/cm² 程度である。この動的衝撃圧縮手法は DAC と異なり発生圧力が容器の機械力学的な材料強度に制限されないため、1 千万気圧 (テラパスカル) を超える超高压状態を実験室で到達できることが実際に米国 NIF や OMEGA などの超大型レーザー施設で確認されている³⁵⁻³⁷)。またパルスレーザーによる圧縮は本質的に短時間の動的現象であるため、物質のミクロな構造の実時間その場観察を可能とする XFEL を用いた回折実験とは相性が良く、SACLA でも数10 J, ナノ秒レーザーを用いた衝撃圧縮実験が活発に行われ、極限環境下での物質の振る舞いが次々と明らかになってきている^{38,39})。XFEL を用いたレーザー衝撃圧縮に関する解説記事は尾崎による記事⁴⁰)を参照されたい。一方でこれらの「大型」レーザーはレーザー媒質への熱蓄積等の影響からいわゆる高繰り返し実験は不向きである。SACLA, LCLS に設置されている衝撃圧縮用レーザー実験は現在数分に1ショットで行われている。より高エネルギーを出す先述の NIF (~1 MJ) や OMEGA (~40 kJ) などは一日数ショットが限度である。EuXFEL の HED instrument では励起用レーザーにダイオードを用いることで最大10 Hz での実験が予定されている。

ひずみ速度依存性と MHz 繰り返し実験の役割

一方で、非常に高速で物質を圧縮する動的衝撃圧縮と静的圧縮の DAC とで、高圧下での振る舞い、例えば相転移条件やメカニズムなどが同様に議論できるかは高圧コミュニティの中で大きな疑問となっている。例えば熱運動論的な力が加わった場合、局所的な不安定性が定常圧縮の時とは異なる結晶成長を促すことが報告されている⁴¹)。圧縮の「速さ」の表現にひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ (Strain rate) が用いられるが ($\dot{\epsilon} = \frac{d}{dt}(\Delta V/V_0)$; ΔV , V_0 はそれぞれ体積の変化量と初期体積)、ひずみ速度は DAC とレーザー衝撃圧縮とで $\sim 10^{-5}$ s⁻¹ から $\sim 10^8$ s⁻¹ と10桁以上の違いがある。

DAC に piezo 素子を備えて加減圧を繰り返すダイナミック DAC (dDAC) がある^{42,43})。名前の通りこれも動的圧縮の一種だが、レーザー衝撃圧縮と比べると非常にゆっくりで、ひずみ速度はちょうど静的 DAC とレーザー衝撃圧縮の中間程度 (10^{1-3} s⁻¹) である。dDAC を用いて圧縮過

程のひずみ速度依存性を調べようとする試みがなされている^{44,45})。ここで高繰り返しの X 線を用いた計測が新たなブレイクスルーが起ころうとしている。dDAC は数百マイクロ秒の時間スケールで比較的ゆっくりと (衝撃圧縮のナノ秒と比べて) 物質の圧力を上げる。マイクロ秒以下の繰り返しの高輝度 X 線と計測器を用いれば圧縮が進行している間の物質のミクロ構造を実時間で追いかけることができる。これまで第3世代放射光を用いた実験では X 線輝度の不足、あるいは高速の X 線計測器が存在しないことによりマイクロ秒で発展する物質の様子を調べるのは不可能であった³³)。dDAC と MHz XFEL, そして MHz X 線計測器を組み合わせたオリジナルな実験が始まろうとしている。

温度計測

この章の最後に、高圧物質の温度計測と高繰り返し X 線の活用について少し述べる。レーザー衝撃圧縮実験においては、衝撃波による強いせん断応力により原子や分子配列の乱れによるエントロピー増大に伴って高い温度が同時に発生する³⁷)。圧縮下での温度の決定には放射輝度温度計が一般的に用いられる。高圧高温の物質において、熱放射輝度スペクトルはプランクの熱放射則に従って5000 K を超える温度下では可視域で十分に観測可能な輝度の放射が起こり、ストリークカメラなどと組み合わせて時間分解輝度温度を得ることができる⁴⁶)。ちなみに地球中心部は5700 K 程度、圧力は330-360万気圧である。一方、先に述べた DAC を用いた X 線や赤外レーザーによる加熱実験ではこれよりも低い温度・圧力領域を対象とすることが多い。数千 K 程度以下の温度では、熱放射輝度は非常に低くなり測定が難しく、正しい温度計測が大きな課題となっている。この課題に対して一石を投じる可能性があるのが、超高分解能 X 線非弾性散乱によるイオン温度測定である^{47,48})。有限の温度を持つ固体サンプルからの X 線散乱を分光計測すると、物質の粒子の運動量に応じた運動量遷移が起こり、散乱 X 線分光計測においては非弾性散乱項としてのピークが現れる。弾性散乱からのエネルギーシフトはシステムの温度と同程度であり、数 eV-数10 eV (数万-数十万度) を超える高密度プラズマではこれを用いた温度計測が一般的に行われており、HED instrument においても数 eV の分解能を持つ分光器が整備され⁴⁹)、研究が展開されている⁵⁰)。逆に言うと数千度 (すなわち数0.1 eV) の比較的低温下での温度計測には、サブ eV の高分解能での分光計測が必要となる。SASE XFEL のスペクトル幅は数%であり、すなわち10 keV 程度の光子エネルギーにおいて数10 eV である。これではサブ eV の分光計測は不可能であるので、Si (111) モノクロメータにより単色化、あるいは self-seeding XFEL を用いて数 eV のスペクトル幅とする。更に高次の Si (533) 反射モノクロメータを用いると更に2桁程度単色化でき、7.5 keV の光子エ

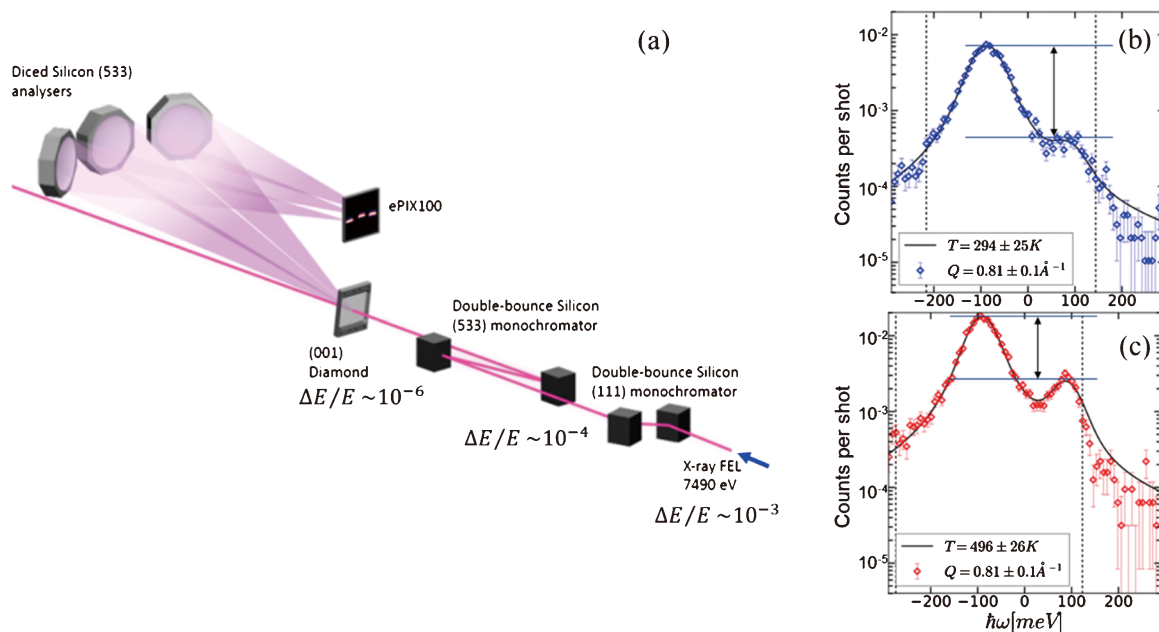


Fig. 4 (Color online) High resolution inelastic spectra measured at HED instrument. (a) Schematic experimental setup. Incident X-ray pulses at 7492 keV are monochromatized using double-bounce silicon (111) and (533) single crystal diamond. (b) Obtained inelastic spectra from room temperature (100) single crystal diamond. (c) resistively heated diamond to 503 ± 8 K. Temperature is measured from the intensity asymmetry between the positive and negative energy sides by the use of the detailed balance principle, as indicated by black arrows. Figures adopted from A. Descamps *et al.*: *Sci. Rep.* **10**, 14564 (2020), in accordance with the Creative Commons Attribution (CC BY) license.

エネルギーにおいて約30 meV のスペクトル幅を持つ極めて単色な XFEL ($\Delta E/E = 4 \times 10^{-6}$) を取り出すことができる (Fig. 4 (a))。この単色 X 線を測定対象のサンプルに入射し、その散乱光を半径 1 メートルのローランド円上にさいの目状に配列した Si(533) 結晶によって分光し計測する⁴⁸⁾。原理実証実験として、室温と 500 K に抵抗加熱した単結晶ダイヤモンドからの分光計測を 44 meV の分解能で行い、ストークス・アンチストークス成分の強度比から詳細つり合い関係を用いて絶対温度を計測することに成功した⁴⁷⁾ (Fig. 4 (b-c))。この計測は非常にフォトンハングリーな手法であり、高輝度の XFEL を用いてもシングルショット観測は現時点では不可能である。パルス当たり 10^{11} 程度あった光子も、X 線のモノクロ化に数桁、サンプルとの散乱断面積に数桁、スペクトル分解用の Si(533) クリスタルの立体角 (サンプルから 1 メートルの距離で 10 センチ径) で数桁の光子を失い、1 パルスで検出する光子は 1 個以下である。原理実証実験においては解析可能な一つのスペクトルを得るのに 10 万パルスの積算を要した。この実験ではモノクロメータのクライオ冷却が無かったために熱蓄積を避けるため 10 Hz の実験を行い、従って一つのデータ習得に約 3 時間を要している。一度の温度計測に数万 XFEL パルスを要するこの手法を DAC や衝撃圧縮実験に用いるにはまだ様々な技術的課題が残っているが、単色 XFEL の高輝度化の技術開発なども進んでおり、数

年以内には高压物質の温度測定が桁違いに高い精度で可能になる可能性がある。

3.4 X 線非線形光学

高輝度軟 X 線と高繰り返し特性を活用した非線形 X 線光学の研究も進められている⁵¹⁾。貴ガスのネオン ($1s^2 2s^2 2p^6$) の K 殻 (1s) 束縛エネルギーは 870 eV であり、この K 吸収端よりも高いエネルギーを持つ光子が照射されると 1s 内殻励起状態が生成され ($1s^1 2s^2 2p^6$, single core hole), 残りの 1s 電子の束縛エネルギーは 125 eV 上昇する。この内殻正孔状態はわずか 2.4 fs で 2p 電子が 1s 軌道に遷移することで消失し、また低 Z 物質においてはオージェ崩壊が支配的で軌道間準位差に相当するエネルギーを電離電子として放出する ($1s^1 2s^2 2p^6 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$) (Fig. 5 (a, c))。もしこのオージェ緩和時間 2.4 fs の間に十分なエネルギーを持つ光子が再び入射すると残りの 1s 電子も励起され、double core hole と呼ばれる内殻 2 重イオン状態 ($1s^0 2s^2 2p^6$) が生成される。この際、入射光子のエネルギーを 1s イオン化エネルギーの 995 eV よりもわずかに低く合わせれば 1s 電子を異なる非占有軌道へ励起 ($1s^0 2s^2 2p^6 np$; n は主量子数 = 3, 4, ...) することができる (リュードベリ状態) (Fig. 5 (b))。この極めて特異な内殻励起状態はその後のオージェ緩和過程 ($1s^0 2s^2 2p^6 np \rightarrow 1s^1 2s^2 2p^4 n' p'$) により電子を放出して緩和するが、この

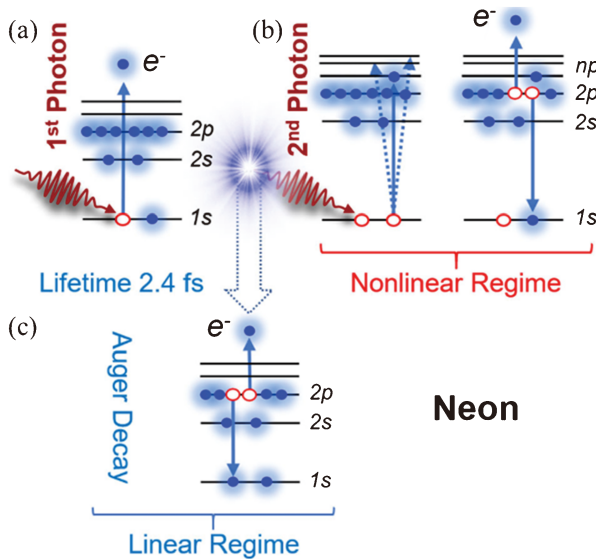


Fig. 5 (Color online) (a) The photon absorption and resulting ionization of neon is typically followed by an Auger decay after approximately 2.4 fs (from (a) to (c)). (b) Nonlinear X-ray photoexcitation. With short pulses of sufficiently high fluence, this sequence can be intercepted by a second photon that creates 1s-2np-Rydberg states in the transient ion. The relaxation of this double-core hole results in the ejection of an electron. Figures adapted from T. Mazza *et al.*: *Phys. Rev. X* **10**, 041056 (2020) in accordance with the Creative Commons Attribution (CC BY) license.

オージェ電子を分光観測することでX線非線形吸収による特異かつ極めて過渡的な内殻励起原子の緩和ダイナミクスの情報を得ることが可能となり、放射線損傷過程の定量的理解だけでなく、内殻励起による分子間相互作用の解明など化学理論モデルのベンチマークにもつながる。一見シンプルに見えるこの実験だが、この非線形吸収実験には高輝度、短パルス、短いスペクトル幅の3つの条件が必要である。本実験で使用したX線パルス幅は約25 fsでオージェ緩和時間の2.4 fsの10倍長く、SASEスペクトル幅8.5 eVもリュードベリ共鳴スペクトル幅約0.7 eVの10倍であった。従って二光子吸収の可能性は一光子吸収の確率よりも2桁以上低く、この実験を可能にするためには高輝度(2 mJ)と高繰り返しX線(この実験では毎秒2000パルス)の両方が鍵となった。

また、長年の非線形X線光学における課題であった誘導X線ラマン散乱の実験的観測にも高繰り返しX線が大きな役割を果たそうとしている。電子波動関数の高速コヒーレント制御は高輝度X線を駆使した非線形X線光学研究における大きなゴールの一つであり、誘導ラマン散乱による非線形分光をX線領域で実現することはその第一歩と考えられていた⁵²⁾。EichmannらはネオンK殻における誘導ラマン散乱を光子反跳イメージング法を用いて計測することに成功した⁵³⁾。時間幅8.5 fs、スペクトル幅8 eV、パルスエネルギー~1 mJ、強度約 10^{17} W/cm² (~1

μm 集光)の軟X線光子エネルギーを830–900 eVの間でスキャンし、毎秒1000パルスの繰り返しでネオンK殻電子をM殻非占有軌道付近に励起し(1s→3p, 867.3 eV)、自発及び誘導ラマン過程を通じてNe[2p⁻¹3p]に移行する様子を捉えている。これまでX線誘導ラマン分光の観測は入射光子によるノイズ等により困難であったが、彼らは光子ではなく中性原子を2次元計測器(マイクロチャンネルプレート)により運動量分解観測することによりこの課題を克服した。本実験条件下では、誘導ラマン散乱が自発ラマン散乱による信号と比べて支配的であったが、誘導ラマンは自発ラマンと異なり原子への運動量遷移が無いためそれぞれを二次元検出器上で空間的に分離することができる。また中性原子のみを観測しているため内殻励起生成イオンによるノイズも除去することができる。この光子反跳イメージング法はX線誘導ラマンを単原子レベルで観測できる手法として期待される。本実験で得られた中性励起原子はXFEL1パルス当たりわずか0.5–1個であり、MHzまでは必要ないもの高繰り返しX線の特徴を生かした実験となった。本実験では自発X線ラマン信号が支配的であったが、今後の展望として2色XFELを用いて、片方を1s–3p、もう片方を2p–1s共鳴線に合わせることでX線誘導ラマン散乱を桁違いに増幅できる可能性があることも計算結果から示されている。

3.5 計測器, X線光学素子

上に述べたように、MHz高繰り返しXFELの誕生により様々な分野で新たな展開が起ころうとしている。一方で、検出器に関しても、X線と同じMHzの繰り返しでデータ取得ができないと意味が無い。そのためAdaptive Gain Integrating Pixel Detector (AGIPD)という世界最速のMHz対応硬X線(7–15 keV)計測器がDESY, ハンブルク大学, ボン大学(共にドイツ), スイスPaul Scherrer Institute (PSI)との共同プロジェクトとして開発された⁵⁴⁾。ピクセルサイズは200 μm , また硬X線領域において一光子を検出できる感度を持ち、12 keVのX線に対し約 10^4 光子を検出できるダイナミックレンジを持つ。この世界最速の1M pixel (1240×1240ピクセル)X線検出器は最大4.45 MHzの繰り返しで最大352枚のデータを収集し、RFパルス間隔の10 Hzで読み出す(一秒間で最大3520枚)。一方、これは最大一秒間で27000のパルスを供給できるXFELと比べると約一桁低い値であり、現状の実験ではX線ではなく計測器が最大の繰り返しを制限している。この課題を克服するため、AGIPDにはVeto(拒否)機能が備わっている。例えばSFX実験ではサンプルへのヒット率は10%以下程度であるので、残りの90%は保存する必要が無い。これをハードウェアレベルで検知し、信号を読み込む前に消してしまうことができれば効率よくサンプルからの回折像を含んだデータだけを保存することができ、実質的に検出器の効率を一桁上げ

ることができる。この解説記事の執筆時点では Veto 機能にはまだ相当の改善が必要で、現在では全ての画像を保存した後でソフトウェアレベルで使えるデータを選択している。しかしこの先この部分も改善されれば、高輝度、高線り返し、機械学習を駆使したタンパク高分子の単粒子イメージングに対して大きな飛躍が期待される。

更に、高輝度の XFEL にさらされる光学系はすべて損傷の対象となる。低線り返しの XFEL では単ショットによる損傷だけを考慮すればよかったが、パルス間隔がサブマイクロ秒になると、高線り返し運転による熱蓄積も考慮せねばならない。X線反射・集光ミラーや X線屈折レンズ (CRL) などの光学素子、アッテネータ、モノクロメータ、アライメント確認用のスクリーンやシャッターなど全てが損傷の対象となる。特にミラーやモノクロメータなどの反射光学系は、損傷までには至らずとも格子レベルでのわずかな熱膨張によりその性能に大きく影響を及ぼし得るので、クライオ冷却されている。

4. まとめ

European XFEL は超電導線形加速器を用いることで世界最速の MHz の線り返し XFEL を実現した。これにより高輝度短パルス X線を活用した研究のすそ野が更に広がろうとしている。SFX など大量のデータが必要な実験が劇的に短時間化され、更に高輝度 XFEL を用いても難しいとされてきたタンパク質分子の単粒子構造解析への道筋も見え始めてきている。一方で、現時点では一秒間で最大 27000 のパルスを出せる EuXFEL の線り返しをフルに使った実験はされていない。それには液体ストリームサンプルの更なる高速化が必要なほか、一秒間で最大 3520 枚の画像を取り込める AGIPD の Veto 機能を駆使して本当に必要なデータだけを保存するなど、克服すべき課題もまだ多い。

参考文献

- 1) W. Ackermann *et al.*: Nat. Photon. **1**, 336 (2007).
- 2) P. Emma *et al.*: Nat. Photon. **4**, 641 (2010).
- 3) T. Ishikawa *et al.*: Nature Photon. **6**, 540 (2012).
- 4) W. Decking *et al.*: Nat. Photon. **14**, 391 (2020).
- 5) B. D. Patterson *et al.*: New J. Phys. **12**, 035012 (2010).
- 6) H. N. Chapman *et al.*: Nature **470**, 73 (2011).
- 7) J. R. Fienup: Appl. Opt. **21**, 2758 (1982).
- 8) 中迫雅由ら: 放射光 **31**, 189 (2018).
- 9) H. N. Chapman *et al.*: Nat. Phys. **2**, 839 (2006).
- 10) E. F. Garman and M. Weik: J. Sync. Rad. **26**, 907 (2019).
- 11) 菅原道泰, 登野健介, 南後恵理子, 岩田 想: 放射光 **29**, 198 (2016).

- 12) 南後恵理子, 久保 稔, 岩田 想: 放射光 **30**, 218 (2017).
- 13) M. O. Wiedorn *et al.*: Nat. Comm. **9**, 4025 (2018).
- 14) M. L. Grünbein *et al.*: Nat. Comm. **9**, 3487 (2018).
- 15) K. Ayer *et al.*: Optica **8**, 15 (2021).
- 16) Y. Zuang *et al.*: arXiv:2109.06179 (2021).
- 17) 篠原佑也: 放射光 **30**, 123 (2017).
- 18) F. Lehmkuhler *et al.*: Appl. Sci. **11**, 6179 (2021).
- 19) G. Grübel *et al.*: Nuclear Inst. Methods Phys. Res. Sec. B **262**, 357 (2007).
- 20) F. Lehmkuhler *et al.*: Sci. Rep. **5**, 17193 (2015).
- 21) F. Lehmkuhler *et al.*: PNAS **117**, 24110 (2020).
- 22) F. Dallari *et al.*: IUCrJ **8**, 775 (2021).
- 23) K. A. Dill and J. L. MacCallum: Science **338**, 1042 (2012).
- 24) J. Carnis *et al.*: Sci. Rep. **4**, 6017 (2014).
- 25) Y. Shinohara *et al.*: Nat. Comm. **11**, 6213 (2020).
- 26) T. Osaka *et al.*: Opt. Exp. **24**, 917 (2016).
- 27) W. Lu *et al.*: AIP Conf. Proc. **1741**, 030010 (2016).
- 28) W. Roseker *et al.*: Nat. Comm. **9**, 1704 (2018).
- 29) F. Perakis *et al.*: Nat. Comm. **9**, 1917 (2018).
- 30) N. Dubrovinskaia *et al.*: Sci. Adv. **2**, e1600341 (2016).
- 31) Y. Ohishi, N. Hirao, N. Sata, K. Hirose and M. Takata: High Press. Res. **28**, 163 (2008).
- 32) J. Meza-Galvez *et al.*: J. Appl. Phys. **127**, 195902 (2020).
- 33) H. P. Liermann *et al.*: J. Sync. Rad. **28**, 688, (2021).
- 34) H. Hwang *et al.*: J. Phys. Chem. Lett. **12**, 3246, (2021).
- 35) R. F. Smith *et al.*: Nature **511**, 330 (2014).
- 36) A. Lazicki *et al.*: Phys. Rev. Lett. **115**, 075502 (2015).
- 37) D. E. Fratanduono *et al.*: Science **372**, 1063 (2021).
- 38) T. Okuchi *et al.*: Nat. Comm. **12**, 4305 (2021).
- 39) K. Katagiri *et al.*: Phys. Rev. Lett. **126**, 175503 (2021).
- 40) 尾崎典雅: 放射光 **33**, 258 (2020).
- 41) Y.-J. Kim *et al.*: PNAS **116**, 8679 (2019).
- 42) W. J. Evans *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **78**, 073904 (2007).
- 43) Z. Jenei *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **90**, 065114 (2019).
- 44) R. Husband *et al.*: Sci. Rep. **11**, 14859 (2021).
- 45) V. Cerantola *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **33**, 274003 (2021).
- 46) J. E. Miller *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **78**, 034903 (2007).
- 47) A. Descamps *et al.*: Sci. Rep. **10**, 14564 (2020).
- 48) L. Wollenweber *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **92**, 013101 (2021).
- 49) T. R. Preston *et al.*: JINST **15**, P11033 (2020).
- 50) K. Voigt *et al.*: Phys. Plasmas **28**, 082701 (2021).
- 51) T. Mazza *et al.*: Phys. Rev. X **10**, 041056 (2020).
- 52) N. Rohringer: Phil. Trans. R. Soc. A **377**, 20170471 (2019).
- 53) U. Eichmann *et al.*: Science **369**, 1630 (2020).
- 54) A. Allahgholi *et al.*: J. Sync. Rad. **26**, 74 (2019).

著者紹介



中堤基彰

European XFEL 研究員

E-mail: motoaki.nakatsutsumi@xfel.eu

専門: レーザープラズマ相互作用

【略歴】

2008年3月大阪大学大学院電気電子情報工学専攻修了, 博士(工学)。JSPS 海外特別研究員(フランス エコール・ポリテクニク)などを経て2012年より現職。

European XFEL: New scientific opportunities with high-repetition XFEL

Motoaki NAKATSUTSUMI European XFEL, HED instrument, Holzkoppel 4, 22869 Schenefeld, Germany

Abstract European XFEL is the first mega-hertz (MHz) high-repetition hard X-ray free electron laser in the world, thanks to a superconducting linear accelerator. A significant reduction of the data correction time for experiments that require many accumulations of shot is foreseen, which would lead further broadening of scientific cases. In this review, we discuss new insights that can be obtained using a MHz XFEL through introducing the latest experimental results. We also discuss technical challenges that are imposed due to the MHz repetition rate, in particular, on detectors, on samples and on data analysis. Current issues and perspectives will be briefly mentioned.