

X線光子相関分光法の現状と展望

篠原佑也

Department of Materials Science and Engineering, The University of Tennessee, Knoxville
1 Bethel Valley Road, Oak Ridge, TN 37830 U.S.A.

要旨 近年の放射光 X 線の高輝度化, X 線検出器の発展に伴い, コヒーレント X 線を用いた散乱測定が盛んに実施されている。コヒーレントな X 線を試料に入射すると, スペックル (Speckle) と呼ばれる粒状の散乱が観察され, その時間変化から系のダイナミクスを測定できる。この X 線光子相関分光法と呼ばれる実験手法について, 本稿では基本的な事から測定における実際を概説し, そして展望についての私見を述べる。

1. はじめに

非晶性の試料に X 線を照射して散乱, 特に小角散乱を測定すると, 散漫で特徴の捉えがたい散乱像が観測される (Fig. 1(Left))。ここで試料に照射する X 線のビームサイズを小さくし, さらに試料・検出器間距離を長くし, 空間分解能の高い検出器を用いると, 粒状の散乱像が観察されることがある (Fig. 1(Right))。一見, 光子統計が足りていないようにも見えるが, 固体試料の場合には測定時間を長くしてもそのまま粒状の散乱像がしっかり観察される。ここで観察される粒状の散乱像 = 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が X 線光子相関分光法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) である (Fig. 2)。可視光領域ではレーザーの出現以降, スペックルを活用したダイナミクス測定手法である動的光散乱 (Dynamic Light Scattering: DLS) は盛んに実施されているが, X 線領域でも回折におけるスペックル像が観察されて以降¹⁾, 同様にスペックルを用いたダイナミクス測定が実施されるようになってきた^{2,3)}。XPCS は (部分) コヒーレントな X 線を用いた時間分割散乱実験である。したがって利用可能なコヒーレント X 線の量が本質的に重要であり, 高輝度な光源の利用が必須となる。

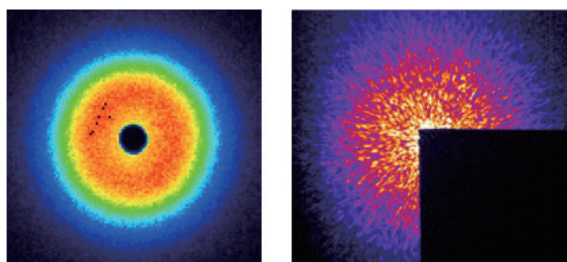


Fig. 1 (Color online) (Left) Scattering image with conventional X-rays. (Right) Speckle image with coherent X-rays. The black region is the area covered with a beamstop.

20世紀は X 線回折による結晶構造解析が発展し応用された時代であった。21世紀になりコヒーレント X 線の散乱を用いた回折顕微鏡^{4,5)}など, 非晶性の試料に関しても X 線散乱による静的構造解析が進められている。これと併せて, 物質の動的構造, ダイナミクスの解析は今後ますます重要なものとなる。ソフトマターを例にとると, nm から数十 μm の幅広い階層的内部構造を有し, その構造が時間的・空間的に揺らいでいる。このためソフトマターは外部刺激に対して柔軟な応答を示すとともにゆっくりとしたダイナミクスを発現し, 構造をもつ流体として捉えられる。そのため, ソフトマターの構造・物性を議論する上で, 時間・空間での階層的な揺らぎが本質的に重要な概念となる。これらの時空間の階層的揺らぎの微視的な描像を得ることを目的として, X 線や中性子等を用いた様々な測定法が用いられている。その中で XPCS は他の非弾性・準弾性散乱法とは異なりエネルギー領域ではなく時間領

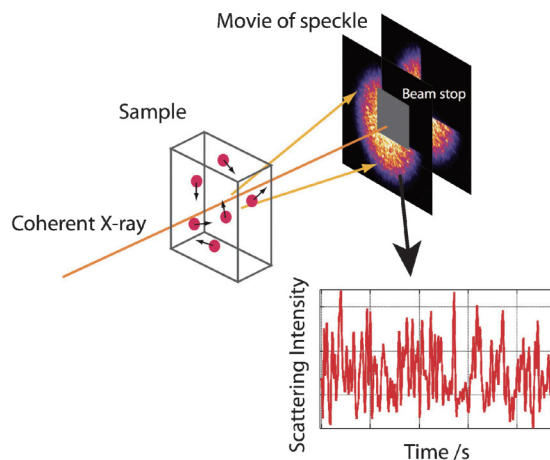


Fig. 2 (Color online) Schematic view of X-ray Photon Correlation Spectroscopy. As the sample changes its structure, speckle intensity changes accordingly. Consequently, by analyzing the temporal fluctuation, information about the dynamics is obtained.

域でダイナミクスを測定する手法であり、比較的ゆっくりとしたダイナミクスの測定に用いられてきた。実際に測定できる時間分解能、空間分解能に関しては、対象の構造や実験系に依存するが、大抵の場合、時間分解能はミリ秒よりもゆっくりとした領域、空間分解能は小角 X 線散乱で観察される領域 (10–1000 nm 程度) となる。

XPCS の利用例は国際的には着実に増えており、定常的に XPCS を実施できるビームラインもあり^{6,7)}、XPCS の解説も数多くある^{8–11)}。しかし国内的な認知度や実際に経験のある人は依然少なく、XPCS の日本語での解説も限定的である^{12,13)}。そこで本解説では XPCS に関して、なるべく基本的なところから論文に書くでもない細かいノウハウ的なことも含めて、測定上の課題、最新の話まで盛り込むことを心がけた。また XPCS において影響が顕在化してきた照射損傷や今後の展開への期待についても述べた。著者の浅学非才による不完全な記述・定量性に欠ける議論の箇所は、適宜、文献を参照されたい。

2. X 線光子相関分光法

2.1 コヒーレントな X 線の散乱とスペックル

簡単のために Born 近似が成り立つとし、試料中で X 線は高々 1 回散乱されるとする。また散乱の前後で X 線のエネルギーは観測にかかる範囲では変化しないとする。試料の散乱長密度 (X 線の場合、共鳴現象を無視すれば電子数密度に古典電子半径をかけたもの) を $\rho(\mathbf{r})$ とすると、散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は、

$$I(\mathbf{q}) = \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2$$

の形で記述できる。ここで入射 X 線、散乱 X 線の波数ベクトルをそれぞれ $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ とし、 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ は散乱ベクトル (もしくは運動量遷移) である。簡単のために球状粒子が試料である場合を考えよう。単一の粒子がコヒーレント X 線により照射された場合、その散乱強度は粒子形状のフーリエ変換から簡単に計算できる (Fig. 3(A))。この散乱強度を逆フーリエ変換すれば実空間構造を計算できそうだが、実際には上の散乱強度の式で絶対値をとる際に位相項が消えており、結晶構造解析では種々の位相回復操作が必要となり、非晶質の構造解析では回折顕微鏡法として位相回復の手法が盛んに研究されている^{4,5,14)}。次に粒子が複数の状況を考える。この場合には粒子形状を反映した散乱だけではなく、粒子間の干渉項も観測される。粒子形状と大きさが粒子間で同一な場合、実空間構造は粒子形状と粒子の重心位置とのたたみ込みで表されるため、逆空間では粒子形状を反映した項 $F(\mathbf{q})$ (Fig. 3(A)) と粒子間干渉を反映した項 $S(\mathbf{q})$ との積で表される (Fig. 3(B))。実空間で粒子が格子状の配置をしていれば、結晶からの X 線回

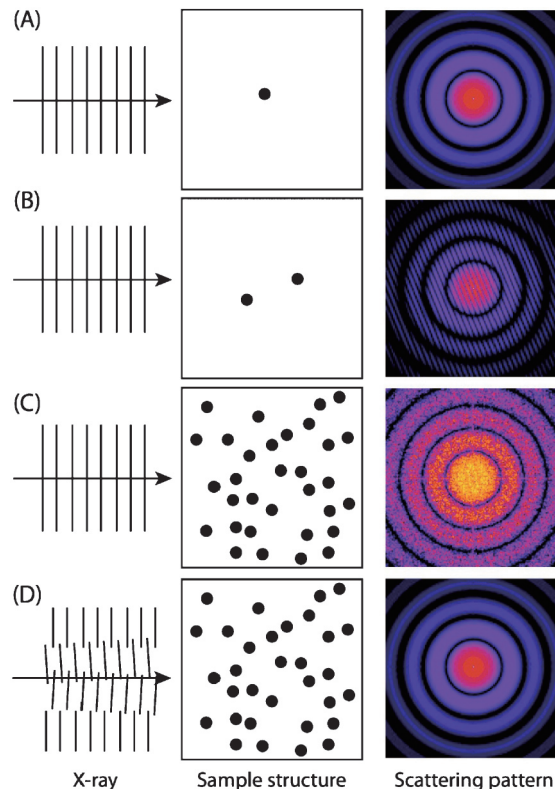


Fig. 3 (Color online) Conceptual views on scattering of X-rays by particles. Coherent X-rays are scattered by (A) single particle, (B) two identical particles and (C) multiple particles. (D) Group of coherent X-rays is scattered by multiple particles.

折で観測されるように $S(\mathbf{q})$ は離散的な回折像を示す。しかし粒子配置がランダムである場合には、Fig. 3(C)のように粒子間干渉も粒子のランダムな配置を反映して特徴の見出しがたい粒状の散乱像となる。これが X 線散乱におけるスペックル像である。ここではランダムな構造を有する非晶性試料でスペックル像が現れるとしたが、たとえば結晶性試料であっても種々の構造乱れ、揺らぎなど散漫散乱を生じる構造や、構造の不均一性・階層性などを有する場合には、同様にスペックルが生じる。非晶性試料では $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ の小角散乱のスペックル像が主な測定対象となるが、結晶性試料では $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ の各回折点でのスペックルも観測対象となる。

ここまでのスペックルに関する記述の元となった式は、コヒーレントな X 線の散乱に関して一切記載のない大抵の X 線散乱の本に書いてある式と同じである。実は X 線散乱を取り扱った本の記述では、入射 X 線がコヒーレントであることを暗黙のうちに仮定している。つまり、上式の積分の積分範囲 V はビームが照射されている領域であり、かつその領域が全てコヒーレントだと暗黙に仮定している¹⁾。しかし放射光を用いた実際の測定では入射 X 線が完全にコヒーレントであることはなく、上式の積分範囲 V はビームサイズよりも小さい、つまり Fig. 3(D) の状況

に近い。この場合にはコヒーレンス長に対応した散乱項が小角領域で観察される¹⁵⁾に加えて、各コヒーレンス領域からの散乱強度が足しあわされるためスペックルパターンは平均化され消失してしまう。スペックルが観察されない条件はもう1つあり、試料の構造揺らぎが高速な場合である。たとえば溶液散乱では通常の実験条件では1枚の散乱像を測定中に試料構造が大きく揺らぐため、散乱像を時間分割測定しても揺らぎに起因する構造変化は観察されない。しかしコヒーレントX線を用いて、かつ測定時間が系の揺らぎの時間よりも短ければ、系の構造の時間揺らぎ $\rho(\mathbf{r}, t)$ を、散乱強度の時間揺らぎ $I(\mathbf{q}, t)$ として観察することができるのである²⁾。

コヒーレントなX線の散乱が観測される条件は主に(1)入射X線のビームサイズが空間コヒーレンス長 ξ_T よりも小さい、(2)散乱の経路差が時間コヒーレンス長 ξ_L よりも短い、の2点である。空間コヒーレンス長は光源サイズ a 、光源から観測点までの距離 R 、波長 λ によって決まり、 $\xi_T = \lambda R/a$ で与えられる。時間コヒーレンス長は波長幅 $\Delta\lambda$ を用いて、 $\xi_L = \lambda^2/\Delta\lambda$ により与えられる。したがって、光源サイズが小さく、かつ光源から観測点までの距離が長い条件で単色度の高いX線を用いることが必要となる。これらの条件は仮想光源や分光器の導入で満たすことができるが、その上で実用に足るX線光子数を得るには輝度の高いX線源が必要となることがわかる。

2.2 散乱強度の時間相関と時空間相関関数

静的構造解析を実施する場合、散乱長密度の自己相関関数を対象とするが、ダイナミクスを解析する場合には、van Hoveにより導入された時空間相関関数が用いられる¹⁶⁾。時間依存する散乱長密度分布を $\rho(\mathbf{r}, t)$ とすると、その時空間相関関数は以下の式で与えられる。

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho_0} \int \rho(\mathbf{R}, 0) \rho(\mathbf{R} + \mathbf{r}, t) d\mathbf{R}.$$

この相関関数は、Fig. 4に示すように系の中間散乱関数 $F(\mathbf{q}, t)$ 、動的散乱関数 $S(\mathbf{q}, \omega)$ と Fourier 変換の関係が

$$G(\mathbf{r}, t) \longleftrightarrow F(\mathbf{q}, t) \longleftrightarrow S(\mathbf{q}, \omega)$$

FT in space FT in time

Fig. 4 Concept of correlation function. van Hove correlation function, $G(\mathbf{r}, t)$ intermediate scattering function, $F(\mathbf{q}, t)$ and dynamic structure factor, $S(\mathbf{q}, \omega)$.

¹ したがって教科書を読んでいてX線がコヒーレントになったらこの記述はどう変わるのだろうと考えると混乱することがある。むしろコヒーレンス長がビームサイズよりも小さくなったらどうなるかを考えた方が教育的であろう。

² 正確には構造の時間揺らぎというよりは、後述の van Hove の時空間相関関数 $G(\mathbf{r}, t)$ が観察される。

ある。液体や粘弾性体では試料中の構造は刻一刻と変化しており、これらの時空間相関関数こそが物質に関する本質的な情報を提供してくれる。X線・中性子非弾性散乱では $S(\mathbf{q}, \omega)$ を測定するが、XPCS では以下のように中間散乱関数 $F(\mathbf{q}, t)$ を取り扱う。

XPCS ではスペックル像を測定して、その像に関して様々な相関を計算して構造およびダイナミクスに関する情報を引き出す。時刻 t における散乱強度を $I(\mathbf{q}, t)$ と書くと、その時間相関関数と中間散乱関数とは次式の関係がある (Siegert の関係式)。

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle I(\mathbf{q}, t_0) I(\mathbf{q}, t_0 + t) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle^2} = 1 + A |F(\mathbf{q}, t)|^2.$$

ここで A は入射X線のコヒーレンスや実験配置により決まる量であり、スペックルのコントラストを定める。また平均の操作は二次元検出器を用いた場合には同じ \mathbf{q} におけるアンサンブル平均および時間平均を指す。通常、第3世代放射光源のコヒーレントX線は全体の0.1%程度であるため、 A の値が小さくなる。XPCS が適用される系では多くの場合で

$$F(\mathbf{q}, t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau(\mathbf{q})}\right)^{\beta(\mathbf{q})}\right)$$

という式を用いて近似される。ここで $\tau(\mathbf{q})$ は相関時間、 $\beta(\mathbf{q})$ は系の運動モードを特徴づける量である。具体例については後述する。上の強度相関の式から明らかなように、XPCS の時間分解能は散乱を測定する時間周波数で決まる。

ところでDLSでよく行われるように、系がブラウン運動に従うと仮定して β を無批判に1に固定したり、得られた τ から Stokes-Einstein の式を用いて拡散係数なる量を計算したりする例がみられる。これはDLSの教科書では、試料が粒子状でかつ粒子間相関がなく、各粒子を同一と見なせる場合を導入で用いていることから来ているのだろう。もちろん測定しているのが希薄な系であり、 $\tau(\mathbf{q})$ の q 依存性が $\tau \sim q^{-2}$ に従い、自己拡散を観測していることなどや、ゲルの動的光散乱で協同拡散モード¹⁷⁾ が観測されているのと状況が同じことなどを確認できていれば問題ないが、XPCS の観測量は自己拡散ではなく相互拡散であること、XPCS はたいてい希薄とはいえない試料に応用されることを念頭におくと話はそう簡単ではない。つまり実験条件として希薄試料を要求しているDLSの解析方法を無批判に導入すると、誤った議論を導き出し得る。

3. XPCS 測定の実際

日本国内の放射光施設では、ユーザーが何も測定系を持ち込むことなくXPCS実験を実施できる共用ビームライ

ンは、本稿執筆時点で筆者の知る限りない³。したがって XPCS を実施するには測定系を自ら構築する必要がある。XPCS の測定を試みたことがある人ならばわかるように、アンジュレーター光源でビームサイズを小さくすれば、スペックル像は容易に測定できる。しかし、解析に足るデータを測定可能な計測系の構築、測定したデータが解析に足るデータになっているかの判断、そして実際の解析は、かなりの習熟と試行が必要となっており、XPCS が利用されるための壁となっている。本節では実際に XPCS を実施してみようと思った人向けに、測定の実際について述べる。

3.1 コヒーレント X 線の利用方法

X 線のコヒーレンスは空間コヒーレンスと時間コヒーレンスにわけて考えるのが便利である⁴。時間コヒーレンスに関しては、通常のモノクロメーターを通過した X 線であれば、小角散乱の領域を測定している限り時間コヒーレンス長はおおよそ散乱の経路差よりも長くなる。またヘリカルアンジュレーターからの準単色 X 線をそのまま用いるなどして単色度をある程度犠牲にしても、小角散乱の領域ではスペックルを観察することができる。しかし散乱角の大きな構造を対象とする場合には、経路差が長くなるので、より高い単色度が求められることもある。空間コヒーレンスは前述の通り $\xi_T = \lambda R/a$ で与えられるため、光源と試料位置との間の距離 R 、および光源サイズ a により決定される。したがって空間的にコヒーレントな X 線を得るためには、(1)十分にビームサイズおよび発散角の小さなビーム（低エミッタンス光源からの X 線）を用いるか、スリットなどを用いて仮想光源を設置することで、試料位置でのある程度の空間コヒーレンスを確保し、(2)ピンホールやスリットを試料直前に挿入して、空間コヒーレント長と同程度のビームサイズの X 線をつくることが求められる。SPring-8 などの大型放射光施設では、小さな光源サイズと併せて、光源から試料位置までの距離も長くとることができ、コヒーレント X 線を用いた実験を行いやすい。筆者らは SPring-8 の BL40XU, BL03XU, BL19LXU や PF の BL-15A2 で数 μm から 20 μm 程度のピンホールを設置することで、スペックル状の X 線散乱およびその揺らぎを観察している。ただし上で述べた条件でスペックルの観察はできるが、実際にはそのスペックル強度の時間変化、時間相関をとらなければならない。この時間相関をとらなければならないというのが厄介であり、ある程度以

上の散乱 X 線強度が得られないと、検出器のある受光位置に 1 つ X 線光子が入ってくることはあっても、相関をとるための 2 個以上の X 線光子がなかなか入ってこない。したがって XPCS を実施するためには、対象となる時間領域を見積もり、その時間範囲内で十分に散乱 X 線光子を検出できるように条件を選択する必要がある。

3.2 XPCS の測定系

XPCS の基本的な測定系はミラーや分光器などを除くと上流から順に(1) (仮想) X 線源、(2)試料直前で (準) コヒーレント X 線をつくるためのスリット/ピンホール、(3)小角散乱領域を測定する場合には前述のスリット/ピンホールからの寄生散乱を除去するためのスリット/ピンホール、(4)試料、(5)検出器となる。試料より上流や試料・検出器間は真空パスが設置されるが、X 線の単色度が十分に高い場合には、真空パスや試料セルの窓からの散乱と試料からの散乱とが干渉することで後述のヘテロダイナミック XPCS と同様の状況になり得る。干渉した場合は窓からの散乱を試料からの散乱から「引く」という操作はできないことに注意する。

XPCS では散乱強度の時間揺らぎから、物質中の散乱長密度分布の時間揺らぎを解析する。したがって物質起因の揺らぎ以外の要素の揺らぎを極力低減する必要がある。揺らぐ要素としては、光源、光学ハッチなどの上流側の光学系、(部分)コヒーレント X 線をつくるためのピンホール、そして試料環境がある。ビームタイム毎に対象時間領域で静的な試料（たとえば小角散乱領域では Glassy Carbon など）を用いてスペックル像を連続測定することで、ビームの揺らぎが XPCS を実施する上で許容範囲か否かを確認することができる。

XPCS で厄介なのは、測定対象は物質の揺らぎなので、本質的に測定データは揺らぐことである。つまり、何か散乱強度の揺らぎが観測された際に、それが試料起因なのか、それ以外に起因するのかをその都度見定める必要がある。光学系が安定していても、試料の取付の加減で試料が若干ドリフトすることで揺らいでしまうこともあるし、逆に試料は安定でも途中でバンチモードの変更や別ビームラインでのキッカー導入でキッカー周波数と同じ周波数の揺らぎが観測されたこともあった。ビームタイム毎に揺らぎの要素をつぶすのだが、毎度のように新たな揺らぎの要素が出てきて頭を悩ませることになる。入射 X 線強度が揺らいでいる場合の対処も要注意である。多くの実験手法では適切にその強度揺らぎを用いて規格化すれば済むところが、XPCS のようにコヒーレント X 線を用いている場合には、強度の揺らぎは試料への入射波面の揺らぎを伴っている場合がある。この場合にはこの揺らぎに伴いスペックルパターンが変化してしまうため、どうデータ処理で努力しても得られる情報は試料のダイナミクスではなくビーム揺らぎのダイナミクスになってしまう。したがってビーム

³ 日本国外に目を向ければ XPCS 実験の測定系を定常的に提供しているビームラインは、ESRF の ID10, APS の 8-ID, PETRA-III の P10, NSLS-II の 11-ID, TPS の 25A など数多い。ただし本文中で記載したように、ある程度の X 線輝度があれば簡単な装置を持ち込めばどこでも XPCS 実験は可能である。

⁴ ただし厳密には時間コヒーレンスと空間コヒーレンスとは別個の量ではなく、相互コヒーレンスとして統一的に扱わなければならない¹⁸⁻²⁰⁾。

安定性については実験中に確実に抑えておく必要がある。

3.3 XPCSの検出器

XPCSの検出器には、(1)スペックルを解像できる程度の空間分解能を有し、(2)スペックル強度の時間揺らぎを追える程度の時間分解能を有することがまず求められる。また現状の放射光ではコヒーレントX線光子数が十分ではないことや仮にコヒーレントフラックスが十分であっても照射損傷の観点から試料への入射X線量は極力制限する必要があるため、検出器には単一X線光子を検出出来る程度の性能が望ましい。検出面でのビームサイズによる広がりを見れば、試料位置でのビームサイズもしくは空間コヒーレンス長のうち短い方を ξ として、スペックルサイズは ξ と試料から検出器までの距離 L およびX線波長 λ で決まり、おおよそ $\lambda L/\xi$ で与えられる。これよりも検出器の空間分解能が多少低くても、スペックルの解像度が落ちるだけで測定は可能である。たとえばカメラ長を3m、試料位置での空間コヒーレンス長を $10\ \mu\text{m}$ 、波長を $0.1\ \text{nm}$ とすると、検出面でのスペックルサイズは $30\ \mu\text{m}$ 程度となり、X線散乱で従来から用いられてきた検出器では空間分解能が不十分である。この空間分解能を満たし、かつ時間分割測定ができる検出器として、XPCSが実施され始めた初期は直接入射型の背面照射CCD型X線検出器が専ら用いられていた²¹⁻²³⁾。前述の通り時間分解能は検出器のフレームレートで決まるが、特にfull frame transfer型のCCDを用いた場合は画像読み出しに時間がかかるため、測定可能なダイナミクスが限定されること、および容易に飽和してしまうため入射X線のフラックスを制御する必要があるなどの難点があった。それに対して、高感度な間接入射型のCCD型X線検出器の導入²⁴⁾や、空間フィルターを導入したピクセルアレイ検出器の利用²⁵⁾などがされてきたが、近年はピクセルアレイ検出器で空間分解能・時間分解能ともに向上したものや、XPCS用に開発された検出器などが導入され始め^{26,27)}、測定可能な時間領域が広がるとともに、データの質も大幅に向上している。それに伴い、以前は妥協して限定的なデータを取得していたところに多量のデータを取り扱える環境になったため、如何にして多量のデータを取り扱うかという課題が顕在化してきている。より多くのデータの時間相関関数を効率的に処理するためには従来の動的光散乱で実施されているようにハードウェアとして相関器をも組み込んだ検出器の開発が有効であろう。ただ後述のように単なる時間相関関数の計算ではなく、高次な相関、定常的な揺らぎ以外の間欠的なスペックルの変動などの解析も必要となっており、今後は解析環境も考慮にいたれた検出器系のデザイン・開発が重要となってくるであろう。

3.4 測定の際の注意事項

安定な光学系を構築でき、高空間分解能な検出器も設置

すれば、スペックルの測定は可能であるが、誤ったデータを出さないためにはまだ色々と配慮が必要である。XPCSの測定対象には、緩和時間が秒オーダーから長いものでは数千秒のものもあるだろう。このように緩和時間がゆっくりとしている場合には、測定前の試料の取扱に細心の注意を払わねばならない。ナノ粒子充填ゴムを例にとると、作成時にはゴムにナノ粒子が練り込まれるが、ゴムは粘弾性体であるので練り込んだ後にナノ粒子は局所応力を解放するように動き回る。練り込んでからの経過時間 t_w をパラメーターとしてシリカ充填未加硫ゴムについてXPCS実験をした結果をFig. 5に示す²⁸⁾。経過時間 t_w に応じて相関関数の緩和が遅くなり(Fig. 5(A))ゴム中でのナノ粒子の運動が遅くなっていることがわかる。また緩和時間 τ の q 依存性が $\tau \sim q^{-1}$ であることから、速度の次元をもつ $v = (\tau q)^{-1}$ の時間発展を様々な試料について調べると、試料の詳細に依らずに $v \sim 1/\sqrt{t_w}$ となることがわかり、ゴムにシリカを練り込んでからの応力緩和過程を反映したダイナミクスを観察していることが示唆されている。ここで厄介なのが、試料を測定位置に設置する際などに何らかの刺激が加わり試料に応力がかかると、再び系内部のダイナミクスが影響を受けてしまうことである。今回の場合ではナノ粒子をゴムに練り込んだ後と同様の状態になってしまい再び t_w が小さい時と同じ状況になってしまう。緩和時間がとても長い場合、限られたビームタイム内で刺激が加わる前と同じ試料の状態にはなかなか戻らない。その結果、同一条件で実験したつもりでも、系への力学的刺激の履歴が異なる試料だらけになり、再現性のない結果となる。試料に触れたくらいでは平均的な構造は変化しないので散乱強度曲線を解析しても違いは観察されないが、ダイナミクスには顕著な影響が出るのである。また、照射損傷の効果を見ていたという場合もあるが、これに関しては本質的に重要な項目であるため節を改めて後述する。いずれにしても測定毎に、散乱強度曲線の時間発展、それからTwo-time correlation²⁹⁾などの計算を通して、測定中の構造およびダ

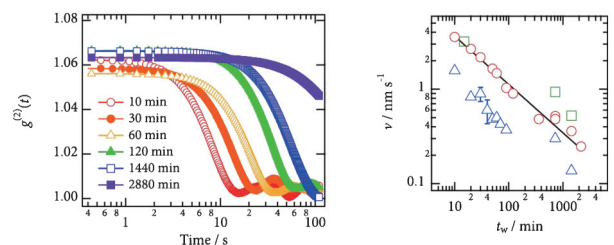


Fig. 5 (Color online) (Left) Intermediate scattering function. The inset time represents the time interval between the mixing of nanoparticles and rubber and XPCS measurements. (Right) Dependence of v on the waiting time t_w since the mixing of samples. The difference in symbol represents that in the sample types. The line indicates the best-fit result for a sample (circles) obtained using a power function ($v \sim t_w^{-0.5}$). Reprinted with permission from Ref. 28. Copyright (2010) American Chemical Society.

イナミクスが時間変化しているかどうかを判断する必要がある。

試料に関する条件としては、試料厚さの選択が重要になる。XPCSは小角散乱領域で行われることが多いが、小角散乱領域では多重散乱の影響も受けやすい。通常は透過率から考えて散乱強度が最適になる厚さに設定することが多いが、この場合に多重散乱の効果があるとスペックルのVisibilityが小さくなり、結果としてXPCSのS/N比が小さくなり得る。緩和時間が大きく変化するほどの多重散乱はなかなか生じないが、定量的な議論をする際には注意が必要である。

4. XPCSの応用例

XPCSは初期のブラウン運動の観察^{2,30})以降、コロイド、液晶、高分子などのソフトマターをはじめとして、過冷却液体³¹)、合金³²⁻³⁴)、金属ガラス³⁵)、磁性材料³⁶)など幅広く応用されている。透過型配置だけでなく薄膜試料などを対象に反射型配置でも多くの実験が実施されている³⁷⁻⁴²)。反射型配置の場合には実験条件によっては解釈が複雑になることもある^{43,44})。多くの場合には試料の電子密度分布の時間揺らぎそのものを対象とするが、特にソフトマターや薄膜試料などで散乱強度が十分ではない場合には、ナノ粒子をプローブとして導入してナノ粒子のダイナミクスを測定することで、系の動的物性を測定する場合もある^{37,45-48})。ここではナノコンポジット材料のダイナミクス測定を例にとって紹介する。ナノコンポジットの1つであるタイヤ用ゴム材料は、破壊強度、グリップ性能、燃費性能などの向上のために、シリカやカーボンブラックなどのナノ粒子をゴムに充填することによる補強効果が用いられている。補強効果の機構については、ゴム中でのナノ粒子の構造などについては理解が進んできたが、マイクロダイナミクスがマクロな動的物性にどのように影響するのことは未解明であった。この課題に取り組むためには、ゴム中でナノ粒子が形成する様々な階層構造における動的構造を理解する必要がある。ナノ粒子充填ゴムの場合に小角散乱領域で散乱を測定すると、測定される散乱強度は、ゴムとナノ粒子との間の電子密度差に起因する。したがって、XPCSからゴム中でのナノ粒子ダイナミクスを測定することができるのである。例としてカーボンブラック充填ゴムのダイナミクスの温度依存性をFig. 6に示す⁴⁹)。ここでは緩和時間 τ の q 依存性が $\tau \sim q^{-1}$ であることを利用して、速度の次元をもつ $(\tau q)^{-1}$ の温度依存性を示している。図から明らかなように低体積分率では温度に依存して緩和時間が増加するのに対して、高体積分率では温度にダイナミクスが依存しない。これは高体積分率ではカーボンブラックがネットワークを形成し、その運動がゴムの粘弾性に影響を受けないことを示唆している。他にもシリカ充填ゴムではシリカ・ゴム界面の状態によりシリカ粒子の運動性が

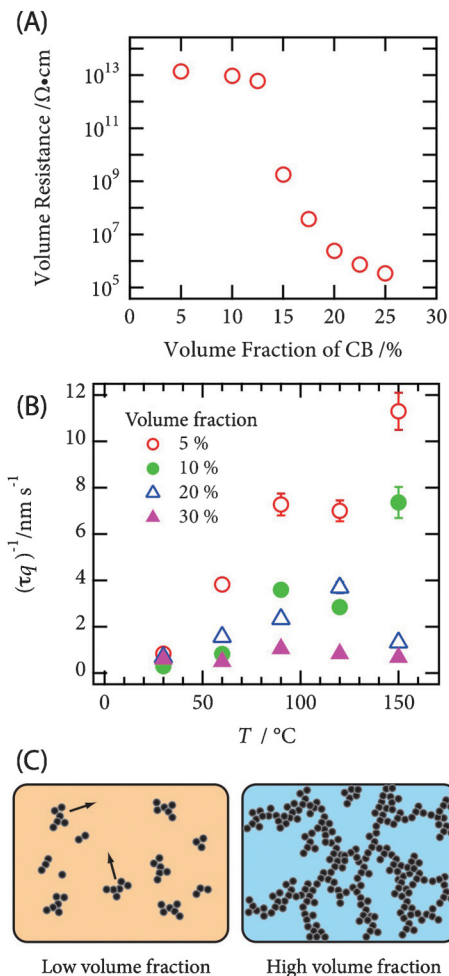


Fig. 6 (Color online) XPCS result of styrene-butadiene rubber filled with carbon black: (A) Volume resistance of sample. Low resistance for the samples with a high volume-fraction indicates that the nanoparticles are percolated in rubbery materials. (B) Dependence of $(\tau q)^{-1}$ on the sample temperature. (C) Schematic view of sample structure.⁴⁹⁾

異なっていることをXPCSから確認でき、非弾性中性子散乱で得られるゴム分子のダイナミクス、小角X線・中性子散乱、中性子反射率法、XAFS、X線イメージングなどと併せて総合的に構造・ダイナミクスを調べることで、タイヤ材料の高性能化につながっている⁵。

XPCS応用の際に現状で大きな課題となるのは、結果の解釈が希薄溶液を対象としたDLSのように単純ではないことである。多くの対象について次のような特徴的な傾向が観察されている^{50,51})。①中間散乱関数がcompressed指数関数で記述される、②緩和時間 τ の q 依存性が $\tau \sim q^{-1}$ (Superdiffusiveな運動)で記述される。この傾向を記述する模型として、Continuous Time Random Walk (CTRW) や局所的で不均一な応力の緩和過程など様々な

⁵ 住友ゴム工業株式会社からのプレスリリースは http://www.srigroup.co.jp/newsrelease/2015/sri/2015_130.html。東京モーターショー2015でもその成果が紹介されている。

模型が提案されている^{50,52}。XPCS では van Hove の相関関数そのものを観察しており、系の構成要素がそれぞれどのように動いているのか、素励起に対応する過程は何かを分離するのが複雑な系の場合は難しい。この課題を克服する方法として、中性子の非干渉性散乱を用いた準弾性散乱・非弾性散乱などとの組合せは有効であろう。系に分散しているものがナノ結晶であるならば、Diffracted X-ray Tracking (DXT) 法⁵³と組み合わせることで、XPCS による並進運動も含めた系全体のダイナミクスと、個々のナノ結晶の自己回転運動⁵⁴とを同時に測定することが可能である⁵⁵。白色の X 線を用いることが望ましい DXT と時間コヒーレンス長が長い方が望ましい XPCS とは一見相容れないが、XPCS の測定を小角散乱領域に限定すると経路差が短くなるため、準単色な「ピンクビーム」の X 線⁵⁶であっても XPCS 測定が可能になる。この場合には、ナノ結晶の大きさ次第では XPCS でナノ結晶同士の相互並進拡散運動を観察し、DXT で個別のナノ結晶の回転運動を観察できる。XPCS-DXT 同時測定をナノ結晶充填ゴム材料に適用した結果、XPCS で観察される運動と比較して、個々のナノ結晶の回転運動は圧倒的にゆっくりとしていることがわかり、XPCS で観測されるダイナミクスの解釈として、局所的で不均一な応力の緩和に対応して歪みが生じる模型^{50,52}の妥当性が示唆された⁵⁵。

5. X線光子相関分光法の最近の展開

5.1 X線自由電子レーザーを用いた XPCS

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、X 線自由電子レーザー (XFEL) を積極的に用いる可能性が検討されてきた⁵⁷。たとえば XFEL の短パルス性を活用することで、これまでとは全く異なる時間分解能での XPCS を実現できる⁵⁸。現状で XPCS の時間分解能は、検出器の時間分解能により制限されている。仮に十分な散乱強度が得られる状況で Avalanche Photodiode のような高速測定が可能な検出器を用いたとしても、ナノ秒程度の時間分解能を目指す場合には放射光のバンチ構造に起因する入射 X 線の時間構造の影響が顕在化し得る⁵⁹。XFEL のパルス特性、高空間コヒーレンスを活かすと、XFEL からのパルス X 線を 2 つのパルスに分割し、時間差をつけた上で試料にそれぞれ入射して、2 つのパルスからの散乱 X 線を重ねて測定できる^{60,61}。この場合の時間分解能は 2 つのパルスの時間差に対応しており、ピコ秒オーダーのダイナミクスの測定手法として期待されている。この方法 (Split-and-delay) の詳細については本号の大坂による記事を参照されたい。

上記のような Split-and-delay の方法をとらなくとも、XFEL を用いた XPCS は SACLA や LCLS で報告されているが^{62,63}、この場合には XFEL のパルス X 線の繰り返し周波数で時間分解能が決まるため、現状ではサブ秒程度

の時間分解能に限定されている。より高繰り返し周波数の XFEL を用いることで、より高速なダイナミクスを測定可能になることが期待される。XPCS では 1 枚 1 枚の散乱像間での相関を測定するため、パルス毎にビーム位置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。将来、共振器型の XFEL⁶⁴などが利用できれば、S/N が大きく向上して、現状の光源では測定困難なダイナミクスに関する情報が得られることが期待される。

5.2 X-ray Speckle Visibility Spectroscopy

Split-and-delay と同様の考え方で、可視光領域では Speckle Visibility Spectroscopy (SVS) という手法があるが^{65,66}、コヒーレント X 線を用いても SVS を実施することができる (X-ray SVS: XSVS)。通常の XPCS では一定間隔でスペックル像を連続的に測定し、その時間相関を解析するが、XSVS では露光時間をパラメーターとする。露光時間よりも系のダイナミクスがゆっくりであれば露光中に構造が変化せず散乱像も変化しないため測定される散乱像はスペックル像となるが、露光時間が系の特徴的な時間スケールよりも長い場合には、露光中に構造が時間変化し、結果的に積算して得られる散乱像ではスペックルの Visibility が小さくなる。したがって Visibility の露光時間依存性を測定することで、XPCS と同様な情報を得られる⁶⁷。この方法はパルス光よりも連続光が適しており、XFEL よりはリング型光源での展開が期待される。時間分解能は検出器のフレームレートではなく 1 枚あたりの露光時間で決まるため、XPCS では測定が困難なマイクロ秒領域のダイナミクスを測定できる可能性があり、また後述の照射損傷が顕著な場合に照射位置を変えながら SVS 測定を実施することで、測定結果に対する照射損傷の影響を低減できる可能性がある。

5.3 時間変化する系、時間的に不均一な系に対する応用

XPCS では強度の時間揺らぎの時間相関の平均を測定している。したがってそのままではダイナミクスの時間変化や時間的な不均一性に関しては情報を得られない。Two-time correlation²⁹を用いることで、時間発展するダイナミクス^{33,68,69}や間欠的なダイナミクス³²などを可視化できる。Two-Time correlation は時刻 t における散乱強度を $I(q, t)$ として、次式で定義される。

$$C(q, t_1, t_2) = \frac{\langle I(q, t_1)I(q, t_2) \rangle}{\langle I(q, t_1) \rangle \langle I(q, t_2) \rangle}$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は方位角に関する平均を表している。Two-Time correlation を用いた解析例を Fig. 7 に示す。左側はカーボンブラック充填ゴムの架橋過程における XPCS 測定の結果であり、架橋反応が進行するにつれて左下から右

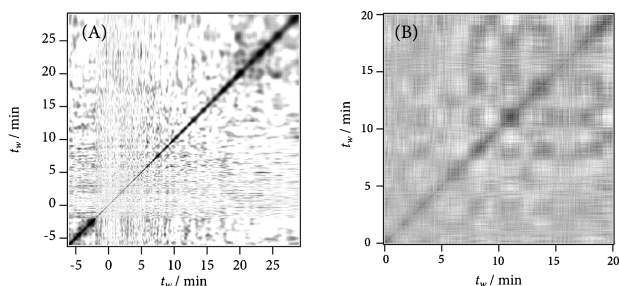


Fig. 7 Examples of two-time correlation function. (A) Temporary-evolving dynamics during cross-linking process of rubber⁶⁸⁾, (B) intermittent dynamics of stretched rubber.

上への対角線と垂直方向の幅が広がっていき、ゴム中でのカーボンブラックのダイナミクスが遅くなっていくことがわかる⁶⁸⁾。一方で右側は延伸したシリカ充填ゴムの応力緩和過程における測定例である。非連続な強度変化が確認されるが、これはこのタイミングで非連続に電子密度分布が変化したことを反映している。この場合にはマクロには連続に応力緩和している試料であっても、微視的には粒子配置が不均一に緩和していることを示唆している。

多くの XPCS の研究ではダイナミクスは定常的であるとして時間平均した相関関数が示されているが、一方で多くの研究が同様な系で Aging 挙動を報告している。また間欠的なダイナミクス、希に生じる構造揺らぎ・変化は、時間相関をとることで観察が困難になる。3.4で述べたことも考慮に入れると、系のダイナミクスが時間発展しないという前提があったとしても、 $g^{(2)}(q, t)$ の経時変化や、生の散乱強度の時間揺らぎ、Two-Time correlation 等を通したダイナミクスの時間発展の様子を確認する必要があるだろう。

5.4 High-Angle XPCS

3.1節に記したように、XPCS は小角散乱領域で実施するのが比較的容易である。散乱角の大きな条件で実験を実施すると、スペックルの visibility 低下や、時間コヒーレンス長を長くするためにエネルギーバンド幅を狭くすることに伴う入射 X 線光子数の減少などの影響で、多くの場合 S/N が極めて小さくなる。近年の検出器などの高度化に伴い、S/N が極めて小さな条件でも測定が実施されるようになってきており、より散乱角の大きな条件での研究が実施され始めている。現状では軽元素からなる物質を対象とした実験は困難で、比較的重い元素を対象は限定されており、金属ガラスや酸化物ガラスの研究に応用されている。ガラス転移点近傍では緩和時間が極めて遅くなるため、微視的ダイナミクスと粘弾性、熱量、誘電緩和などの測定とを直接対応させることが困難であった。XPCS ではこのような極めて遅いダイナミクスを測定することができる^{35,70,71)}。また実験条件が極めて厳しいために限定的ではあるが、固体中の原子拡散の観察も実施されている³⁴⁾。

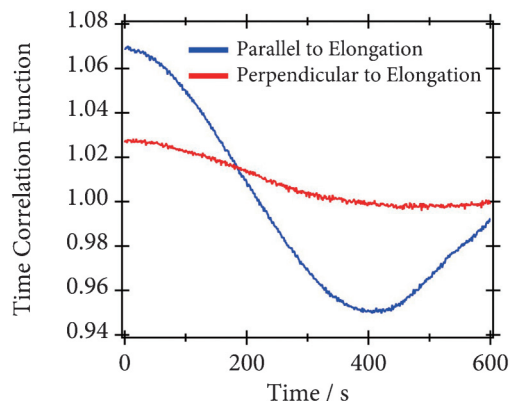


Fig. 8 (Color online) Intensity correlation function of silica filled rubber under uniaxial elongation measured with heterodyne XPCS.

散乱角の大きな条件での XPCS を実施する上での現状の課題は、コヒーレントな X 線光子数の圧倒的不足につきる。XPCS では X 線光子数の相関をとる必要があるために、測定時間中にあるピクセルで必ず複数個の X 線光子を検出しなければならない。より低エミッタンスでコヒーレントフラックスの大きな X 線源の発展が望まれる。

5.5 マイクロレオロジーとしての XPCS

通常の XPCS では、平衡状態での揺らぎの観測を通じて、系の動的物性を測定している。最近はこれをマクロなレオロジー測定と関連づけ、XPCS を微視的な粘弾性特性を測定するためのマイクロレオロジー^{72,73)}として積極的に利用する例が増えてきている^{74,75)}。その一方で、非平衡な条件下での系の応答、揺らぎの情報に関する要求も近年増してきており、様々な外場下での XPCS 測定が実施されている⁷⁵⁾。たとえばせん断流動下での XPCS は盛んに実施されており⁷⁶⁻⁷⁸⁾、希薄なコロイド分散体の場合には強度相関関数にコロイドの拡散運動、せん断流れ、そして移送項の3つを反映した緩和が観察される。流動下での XPCS を扱う場合、中間散乱関数 $F(q, t)$ の絶対値だけでなく位相に関しても知りたい場合がある。このような場合には DLS で実施されているのと同様に、試料の直前に静的な散乱体（ガラス状カーボンブラックや、ナノ粒子を充填した樹脂など）を設置し、静的な散乱体からの散乱と試料からの散乱とを干渉させることで、情報を分離する Heterodyne XPCS が用いられることもある⁷⁹⁻⁸¹⁾。たとえば一軸延伸したゴム材料は応力緩和挙動を示すが、延伸方向に流れの成分がある場合には Fig. 8 に示すように振動成分として観測される。また、スペックル像間の相関を解析することで、繰り返し大変形下の試料中での塑性変形成分と弾性的な変形成分とを区別して測定する研究なども実施されており⁸²⁾、今後、単なる緩和時間の議論から脱却してスペックルの揺らぎ・相関を活かした研究の発展が期待される。

5.6 高エネルギー、低エネルギーへの展開

一般的に XPCS は 8–12 keV 程度のエネルギーの X 線を用いて行われることが多い。より高エネルギーの X 線を用いるとコヒーレンス長は短くなり、一般に XPCS の S/N は小さくなるが⁸³⁾、より重い元素への応用や多重散乱、照射損傷の影響を低減させることを考えると、高エネルギー X 線を用いた XPCS も今後展開されていくだろう。一方で低いエネルギーの X 線では従来 8–12 keV の X 線で展開されてきた散乱実験が盛んに実施されるようになってきており、XPCS も共鳴磁気散乱の条件で微視的な磁気ドメインの揺らぎの観察に応用されている^{84,85)}。真空対応した散乱実験用の 2 次元検出器の開発も進んでおり、今後より一層の展開が期待される。

6. 照射損傷について

XPCS を実施する上での障壁は照射損傷である。X 線解析は非破壊測定であるとの巷の言説に反し、試料が様々なかたちで損傷することはよく知られている⁸⁶⁾。照射損傷と言っても、対象とする時間スケール、照射線量などに応じて、考慮しなければならない機構は全く異なる。ここではソフトマター材料の XPCS を対象として、筆者がこれまで経験した照射損傷に関して紹介すると同時に、最近になって報告が続くガラスでの例についても紹介する。

ソフトマターで XPCS を実施する場合にまずしなければならないことは、測定前後での散乱強度曲線 $I(\mathbf{q})$ の確認である。たとえば SPring-8 の Undulator 光源で XPCS を実施すると、小角側での散乱強度の立ち上がりは往々にして観測される。原因としては(1)試料中でなんらかの構造が凝集した、あるいは void が発生しそれが成長したことにより、小角散乱として観測された、(2)試料表面で X 線が照射している部分が X 線により「削られ」、その部分からの回折効果などが確認されている。後者は測定を続けているビームサイズに対応した回折像が試料からの回折像に追加して現れ始め、測定後に顕微鏡観察すると同様のサイズの削れた痕が視認できることから確認できる。これらの場合には照射により構造変化が生じているので、測定毎に散乱強度曲線の時間変化の確認を怠らなければ照射損傷の有無を判断できる。

XPCS で真に問題となる照射損傷は、構造変化として観察することのできない損傷を伴う場合である。たとえばナノ粒子を分散したナノコンポジットの場合、通常 XPCS で観察されるのは媒質の粘弾性特性の影響下にあるナノ粒子の運動である。仮にナノ粒子の周辺環境が X 線照射により粘弾性特性や温度を変えたとしてもナノ粒子の分散状態の構造変化としては観察されない一方で、緩和時間は確実に変化する。厄介なことに試料の緩和時間は 3.4 節で述べたように熱履歴や力学履歴などに応じて経時変化を示すことが多い。このような試料で XPCS の測定中にダイナ

ミクスの変化が観察された場合には、その変化が試料に由来するものなのか、それとも X 線照射に伴う環境の変化によるダイナミクス変化なのかを慎重に見極めねばならない。我々が論文として報告している例では、有機溶媒で膨潤したナノ粒子充填ゴムに関して照射損傷に伴うダイナミクス変化を観察しているが、その挙動が一般にナノコンポジット材料で観察されるものと酷似しているために、単なるダイナミクス測定からだけでは照射に伴う影響なのかを判別困難であった⁸⁷⁾。膨潤ゴムの場合には $I(\mathbf{q})$ から判断する限りにおいては構造の変化は観察されないのだが、実験結果を総合的に判断すると実際には照射に伴う架橋の破壊が起きていると考えられ、それにより照射部のシリカ粒子周りの粘弾性特性が変わると同時に架橋の破壊による応力源の発生が生じ、それを反映したダイナミクスが観察されていると解釈される。ダイナミクス測定の場合、試料を凍結させるわけにもいかず、また照射損傷の度合いも事前に見積もることは困難であるため、測定したダイナミクスが果たして照射損傷の影響下にあるか否かを試料毎にビームタイム中に適切に判断しなければならない。

一方で、無機試料であっても構造変化を伴わないダイナミクスへの照射損傷の影響が確認されている。酸化ガラスにおいて最近報告された例⁸⁸⁾では入射 X 線フラックスに逆比例した緩和時間が観測され、緩和挙動が入射 X 線光子数でスケールリングされることが確認された。すなわちこの測定ではダイナミクスそのものが XPCS 測定の X 線により誘起されていることになる。興味深いことに金属ガラスでは同様の X 線によるダイナミクスの誘起は観察されておらず⁸⁹⁾、結合様式の違いや伝導性の有無と関連づけられて議論されている。

本来 XPCS などの準弾性散乱法は試料の揺動をとらえるものであり、X 線の照射が系のダイナミクスに影響を与えてしまうと解釈に注意が必要となる。コヒーレント X 線を使わない場合には X 線照射による影響が平均化されて見えないものでも、スペックルの強度変化としては敏感に検出され得る。準弾性散乱であっても X 線でダイナミクスを pump すると同時に probe しているのだという視点が、今後より高輝度な光源を用いた XPCS 測定を進める上で必要となるだろう。

7. 展望

今後の展開を考えたときに、量的な発展と質的な発展の 2 点が考えられる。現状では上流に仮想光源を設けたり、試料直前にピンホールを設置したりすることで部分コヒーレントな X 線を利用しており、利用可能な光子数が制限されている。光源の低エミッタンス化に伴いこれらの操作が不要になれば、光子数が増大し S/N 比が向上するだけでなく、同じフラックスのコヒーレント X 線を用いるとしてもより大面積のビームを用いる事も期待され、照射損

傷の低減が期待できる。時間コヒーレンスを向上させるための単色度向上も可能になり、より散乱角の大きい条件での XPCS の実施が容易になることも期待される。ただし、仮想光源などを撤廃することで、試料位置での X 線揺らぎは光源の揺らぎ、それに対応した下流の分光器などでの波面に対する揺動などをより直接的に反映することになる。3.2 で述べたように、種々の揺動は XPCS の解析を極めて困難なものにする。個々のユーザーが各ビームラインでこれらの揺らぎを意識すると同時に、1 つのビームラインだけではなく光源全体としての安定性がより一層求められるだろう。

質的な展開に関しては、単なる時間相関関数の計算からの脱却が挙げられる。系が平衡ではない場合には単に時間相関関数をとるのではなく、相関関数の時間変化なども追跡していくことが求められる。またさらに高次の相関関数を計算することで、系の動的感受率に関する情報を得たり⁹⁰⁾、あるいは間欠的に生じる系への揺動に関しては平均操作を伴わない相関の計算などが必要となるだろう。さらに動的不均一性⁹¹⁻⁹³⁾に関する情報を得ることも期待される。近年は単に時間領域における相関をとるだけでなく、方位角方向への相関⁹⁴⁾やより高次の相関をとるなど、より広い意味合いで X-ray Correlation Spectroscopy (XCS) と総称されることもある⁶。このように、コヒーレント X 線の散乱実験から様々な形で相関関数を計算することで系の動的物性を探る XPCS という手法は、コヒーレント X 線源の発展から直接的な恩恵を受ける手法である。

実験系や検出系の発展だけでなく、解析系の発展も今後重要となっていくだろう。XPCS が相関をとる手法であり、単に積算したり積分量を計算したりする手法で無いために、処理しなければならないデータ量は必然的に膨大となり、それを圧縮するのは既存の延長線では困難である。また前述の通り、ビームタイム中の限られた時間でデータ処理も迅速に進める必要があり、自前のコンピューターを持ち込んだだけでは対応が困難になってきている。施設側とユーザー側とが協力して計算機を用いたデータ処理もより積極的に発展させていく必要があるだろう。

現状の XPCS はコヒーレンスに関して深く考えずとも実験できてしまっている。それは実験条件としてコヒーレンスが十分でないことと、強度に関する時間相関関数を計算する際に平均処理が行われ、細かい成分は埋もれてしまって正確に測定できないからである。しかし今後、よりコヒーレンスのいい X 線を用いて高次の相関をとるなどの操作をすることを考えると、コヒーレンスそのもの^{19,96)}についてより深く考えなければならないであろう。そもそも本稿ではコヒーレントな X 線からの散乱を取り扱っているながら、1 次コヒーレンスと 2 次コヒーレンスの違い⁹⁷⁾に

ついても全く触れていない。偏光は無視しているし、光源性質の違いに伴う光子統計の違いについても触れていない。干渉という現象を扱うのだから当然必要になる量子力学的な取扱にも本稿では触れていない^{96,98)}。このように、コヒーレント X 線の散乱を利用した X 線散乱の相関をとる測定・解析手法に関してもまだ未発展な部分は多々ある。それは実験的には非線形 X 線光学などと共に、より質のいいコヒーレント X 線を用いることのできる次世代 X 線源を用いて楽しむことのできる対象だろう。

8. おわりに

X 線光源の高輝度化・X 線検出器の高分解能化に伴い、好むと好まざるとに関わらず必然的に散乱実験でスペックル像を観測する機会は増えるであろう。従来解析手法ではスペックル像は邪魔者だが、これまで平均化に伴い失われてきた情報を利用可能になる好機でもある。このためには利用者が X 線のコヒーレンスとは何か、X 線のコヒーレンスを利用することでどのような情報を利用可能であるかを理解した上で、解析法の開拓も求められるだろう。昨今、放射光施設では、汎用的な測定に関しては測定・解析過程のブラックボックス化も進んでいるが、汎用的な測定であってもコヒーレンスの影響が顕在化することが予想される今後の最先端光源を利用するにあたり、いま一度、原理原則に立ち返って、どのような構造・ダイナミクスの情報が得られるのかを改めて考える必要があるだろう。

謝辞

指導教員でもあり現在の上司でもある雨宮慶幸教授には、研究を推進するにあたり折に触れ本質的な質問を投げかけていただくとともに暖かく見守っていただき感謝申し上げます。住友ゴム工業株式会社の岸本浩通博士には初回の測定からお付き合いいただき、特に再現性の問題もあんなかなか結果が出ない中でも一緒に研究を進めて下さりました。JASRI の八木直人博士には様々な形で励ましていただきました。雨宮研の歴代学生の皆様、特に前島健人、西川尚志、高田昌和、仲旭、井上伊知郎、渡部慧、山本奈央子、吉井輝明、佐々木誓良、菊竹大樹の各氏には XPCS の研究と一緒に進めてもらいました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) M. Sutton, G. B. Stephenson, G. A. Held, S. G. J. Mochrie, T. Greytak, S. E. Nagler and L. E. Berman: *Nature* **352**, 608 (1991).
- 2) S. B. Dierker, R. Pindak, R. Fleming, I. K. Robinson and L. Berman: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 449 (1995).
- 3) S. Brauer, G. B. Stephenson, M. Sutton, R. Brüning, E. Dufresne, S. G. J. Mochrie, G. Grübel, J. Als-Nielsen and D. L. Abernathy: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2010 (1995).

⁶ LCLS のビームラインはまさにこの名称を採用している⁹⁵⁾。

- 4) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: *Nature* **400**, 342 (1999).
- 5) J. Miao, T. Ishikawa, I. K. Robinson and M. M. Murnane: *Science* **348**, 530 (2015).
- 6) A. R. Sandy, L. B. Lurio, S. G. J. Mochrie, A. Malik, G. B. Stephenson, J. F. Pelletier and M. Sutton: *J. Synchrotron Rad.* **6**, 1174 (1999).
- 7) D. L. Abernathy, M. Sutton, G. Grübel, S. Brauer, I. McNulty, G. Stephenson, S. G. J. Mochrie, A. R. Sandy and N. Mulders: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 37 (1998).
- 8) M. Sutton: *C. R. Phys* **9**, 657 (2008).
- 9) G. Grübel, A. Madsen and A. Robert: Chap. 18 in *Soft Matter Characterization*, R. Borsali and R. Pecora ed., Springer (2008).
- 10) O. Shpyrko: *J. Synchrotron Rad.* **21**, 1057 (2014).
- 11) F. Zontone and G. Grübel: *J. Alloys Compounds* **362**, 3 (2004).
- 12) 大和田謙二: *高圧力の科学と技術* **23**, 245 (2013).
- 13) 篠原佑也: *高分子* **60**, 178 (2011).
- 14) Y. Shechtman, Y. C. Eldar, O. Cohen, H. N. Chapman, J. Miao and M. Segev: *IEEE Signal Processing Mag.* **32**, 87 (2015).
- 15) Y. Shinohara and Y. Amemiya: *J. Appl. Cryst.* **48**, 1660 (2015).
- 16) L. van Hove: *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
- 17) T. Tanaka, L. O. Hocker and G. B. Benedek: *J. Chem. Phys.* **59**, 5151 (1973).
- 18) H. Yamazaki and T. Ishikawa: *J. Appl. Cryst.* **37**, 48 (2004).
- 19) J. W. Goodman: *Statistical Optics*, John Wiley & Sons (1985).
- 20) L. Mandel and E. Wolf: *Optical Coherence and Quantum Optics*, Cambridge University Press (1995).
- 21) F. Livet, F. Bley, J. Mainville, R. Caudron, S. G. J. Mochrie, E. Geissler, G. Dolino, D. L. Abernathy, G. Grübel and M. Sutton: *Nucl. Instrum. Meth. A* **451**, 596 (2000).
- 22) P. Falus, M. A. Borthwick and S. G. J. Mochrie: *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4383 (2004).
- 23) D. Lumma, L. B. Lurio, S. G. J. Mochrie and M. Sutton: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3274 (2000).
- 24) Y. Shinohara, R. Imai, H. Kishimoto, N. Yagi and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.* **17**, 737 (2010).
- 25) T. Hoshino, M. Kikuchi, D. Murakami, Y. Harada, K. Mitamura, K. Ito, Y. Tanaka, S. Sasaki, M. Takata, H. Jinai and A. Takahara: *J. Synchrotron Rad.* **19**, 988 (2012).
- 26) A. K. Rumaiz, D. P. Siddons, G. Deptuch, P. Maj, A. J. Kuczewski, G. A. Carini, S. Narayanan, E. M. Dufresne, A. Sandy, R. Bradford, A. Fluerasu and M. Sutton: *J. Synchrotron Rad.* **23**, 404 (2016).
- 27) Q. Zhang, E. M. Dufresne, P. Grybos, P. Kmon, P. Maj, S. Narayanan, G. W. Deptuch, R. Szczygiel and A. Sandy: *J. Synchrotron Rad.* **23**, 679 (2016).
- 28) Y. Shinohara, H. Kishimoto, N. Yagi and Y. Amemiya: *Macromolecules* **43**, 9480 (2010).
- 29) M. Sutton, K. Laaziri, F. Livet and F. Bley: *Optics Express* **11**, 2268 (2003).
- 30) T. Thurn-Albrecht, W. Steffen, A. Patkowski, G. Meier, E. Fischer, G. Grübel and D. L. Abernathy, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5437 (1996).
- 31) C. Caronna, Y. Chushkin, A. Madsen and A. Cupane: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 055702 (2008).
- 32) L. Mueller, C. Gutt, A. Madsen, M. Waldorf, G. Grübel, T. R. Finlayson and U. Klemradt: *Phys. Rev. Lett.* **107**, 105701 (2011).
- 33) F. Livet, D. L. Abernathy, F. Bley, R. Caudron, E. Geissler, C. Detlefs, G. Grübel and M. Sutton: *Phys. Rev. E* **63**, 036108 (2001).
- 34) M. Leitner, L. M. Stadler, B. Sepiol, B. Pfau and G. Vogl: *Nat. Mater.* **8**, 717 (2009).
- 35) B. Ruta, Y. Chushkin, G. Monaco, L. Cipelletti, E. Pineda, P. Bruna, V. M. Giordano and M. Gonzalez-Silveira: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 165701 (2012).
- 36) O. Shpyrko, E. D. Isaacs, J. M. Logan, Y. Feng, G. Aeppli, R. Jaramillo, H. C. Kim, T. F. Rosenbaum, P. Zschack, M. Sprung, S. Narayanan and A. R. Sandy: *Nature* **447**, 68 (2007).
- 37) T. Koga, C. Li, M. K. Endoh, J. Koo, M. Rafailovich, S. Narayanan, D. R. Lee, L. B. Lurio and S. K. Sinha: *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066101 (2010).
- 38) Z. Jiang, H. Kim, X. Jiao, H. Lee, Y. J. Lee, Y. Byun, S. Song, D. Eom, C. Li, M. H. Rafailovich, L. B. Lurio and S. K. Sinha: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 227801 (2007).
- 39) C. Gutt, M. Tolan, T. Ghaderi, V. Chamard, A. Madsen, T. Seydel, M. Sprung, G. Grübel and S. K. Sinha: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 076104 (2003).
- 40) H. Kim, A. Rühm, L. B. Lurio, J. K. Basu, J. Lal, D. Lumma, S. G. J. Mochrie and S. K. Sinha: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 068302 (2003).
- 41) T. Seydel, A. Madsen, M. Tolan, G. Grübel and W. Press: *Phys. Rev. B* **63**, 073409 (2001).
- 42) A. Madsen, T. Seydel, M. Tolan and G. Grübel: *J. Synchrotron Rad.* **12**, 786 (2005).
- 43) E. Sloutskin, P. Huber, M. Wolff, B. M. Ocko, A. Madsen, M. Sprung, V. Schoen, J. Baumert and M. Deutsch: *Phys. Rev. E* **77**, 060601 (2008).
- 44) C. Gutt, M. Tolan, T. Ghaderi, S. K. Sinha and G. Grübel: *Phys. Rev. B* **77**, 094133 (2008).
- 45) T. Koga, N. Jiang, P. Gin, M. K. Endoh, S. Narayanan, L. B. Lurio and S. K. Sinha: *Phys. Rev. Lett.* **107**, 225901 (2011).
- 46) B. Ruta, O. Czakkel, Y. Chushkin, F. Pignon, R. Nervo, F. Zontone and M. Rinaudo: *Soft Matter* **10**, 4547 (2014).
- 47) S. Narayanan, D. R. Lee, A. Hagman, X. Li and J. Wang: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 185506 (2007).
- 48) A. Grein-Iankovski, I. C. Riegel-Vidotti, F. F. Simas-Tosin, S. Narayanan, R. L. Leheny and A. R. Sandy: *Soft Matter* **12**, 9321 (2016).
- 49) Y. Shinohara, H. Kishimoto, T. Maejima, H. Nishikawa, M. Takata and Y. Amemiya, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **24**, 012005 (2011).
- 50) L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. Pashkovski and M. Johansson: *Faraday Discuss.* **123**, 237 (2003).
- 51) A. Madsen, R. L. Leheny, H. Guo, M. Sprung and O. Czakkel: *New J. Phys.* **12**, 055001 (2010).
- 52) J.-P. Bouchaud and E. Pitard: *Eur. Phys. J. E* **6**, 231 (2001).
- 53) Y. Sasaki, Y. Okumura, S. Adachi, Y. Suzuki and N. YAGI: *Nucl. Instrum. Meth. A* **467**, 1049 (2001).
- 54) M. Liang, R. Harder and I. K. Robinson: *IUCrJ* **1**, 172 (2014).
- 55) Y. Shinohara, A. Watanabe, H. Kishimoto and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.* **20**, 801 (2013).
- 56) K. Inoue, T. Ishikawa, T. Suzuki, T. Oka, N. Yagi, K. Takeshita and S. Goto: *Nucl. Instrum. Meth. A* **467**, 674 (2001).
- 57) S. O. Hruszkewycz, M. Sutton, P. H. Fuoss, B. Adams, S. Rosenkranz, K. F. Ludwig, D. M. Fritz, W. Roseker, M. Cammarata, D. Zhu, S. Lee, H. Lemke, C. Gutt, A. Robert, G. Grübel and G. B. Stephenson: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 185502 (2012).
- 58) G. Grübel, G. B. Stephenson, C. Gutt, H. Sinn and T. Tschentscher: *Nucl. Instrum. Meth. B* **262**, 357 (2007).

- 59) D. Bilderback, J. Brock and D. Dale: *New J. Phys.* **12**, 035011 (2010).
- 60) T. Osaka, T. Hirano, Y. Sano, Y. Inubushi, S. Matsuyama, K. Tono, T. Ishikawa, K. Yamauchi and M. Yabashi: *Opt. Express* **24**, 9187 (2016).
- 61) W. Roseker, H. Franz, H. Schulte-Schrepping, A. Ehnes, O. Leupold, F. Zontone, S. Lee, A. Robert and G. Grübel: *J. Synchrotron Rad.* **18**, 481 (2011).
- 62) J. Carnis, W. Cha, J. Wingert, J. Kang, Z. Jiang, S. Song, M. Sikorski, A. Robert, C. Gutt, S.-W. Chen, Y. Dai, Y. Ma, H. Guo, L. B. Lurio, O. Shpyrko, S. Narayanan, M. Cui, I. Kosif, T. Emrick, T. P. Russell, H. C. Lee, C.-J. Yu, G. Grübel, S. K. Sinha and H. Kim: *Sci. Rep.* **4**, (2014).
- 63) F. Lehmkuhler, P. Kwaśniewski, W. Roseker, B. Fischer, M. A. Schroer, K. Tono, T. Katayama, M. Sprung, M. Sikorski, S. Song, J. Glowina, M. Chollet, S. Nelson, A. Robert, C. Gutt, M. Yabashi, T. Ishikawa and G. Grübel: *Sci. Rep.* **5**, 17193 (2015).
- 64) K.-J. Kim, Y. Shvyd'ko and S. Reiche: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 244802 (2008).
- 65) R. Bandyopadhyay, A. Gittings, S. Suh, P. Dixon and D. J. Durian: *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 093110 (2005).
- 66) P. Dixon and D. J. Durian: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 184302 (2003).
- 67) I. Inoue, Y. Shinohara, A. Watanabe and Y. Amemiya: *Opt. Express* **20**, 26878 (2012).
- 68) Y. Shinohara, H. Kishimoto, T. Maejima, H. Nishikawa, N. Yagi and Y. Amemiya: *Soft Matter* **8**, 3457 (2012).
- 69) D. Orsi, L. Cristofolini, M. P. Fontana, E. Pontecorvo, C. Caronna, A. Fluerasu, F. Zontone and A. Madsen: *Phys. Rev. E* **82**, 031804 (2010).
- 70) B. Ruta, G. Baldi, Y. Chushkin, B. Ruffle, L. Cristofolini, A. Fontana, M. Zanatta and F. Nazzani: *Nat. Commun.* **5**, 3939 (2014).
- 71) Z. Evenson, B. Ruta, S. Hechler, M. Stolpe, E. Pineda, I. Gallino and R. Busch: *Phys. Rev. Lett.* **115**, 175701 (2015).
- 72) T. A. Waigh: *Rep. Prog. Phys.* **68**, 685 (2005).
- 73) P. Cicuta and A. M. Donald: *Soft Matter* **3**, 1449 (2007).
- 74) R. L. Leheny: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17**, 3 (2012).
- 75) R. L. Leheny, M. C. Rogers, K. Chen, S. Narayanan and J. L. Harden: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **20**, 261 (2015).
- 76) S. Busch, T. H. Jensen, Y. Chushkin and A. Fluerasu: *Eur. Phys. J. E* **26**, 55 (2008).
- 77) A. Fluerasu, P. Kwasniewski, C. Caronna, F. Destremaut, J.-B. Salmon and A. Madsen: *New J. Phys.* **12**, 035023 (2010).
- 78) A. Fluerasu, A. Moussaid, P. Falus, P. Falus, H. Gleyzolle and A. Madsen: *J. Synchrotron Rad.* **15**, 378 (2008).
- 79) F. Livet, F. Bley, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, E. Geissler and M. Sutton: *J. Synchrotron Rad.* **13**, 453 (2006).
- 80) F. Livet, F. Bley, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, E. Geissler and M. Sutton: *J. Appl. Cryst.* **40**, S38 (2007).
- 81) F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, F. Bley, F. Livet, G. Heinrich, S. Richter, L. Piche and M. Sutton: *Macromolecules* **45**, 8691 (2012).
- 82) M. C. Rogers, K. Chen, L. Andrzejewski, S. Narayanan, S. Ramakrishnan, R. L. Leheny and J. L. Harden: *Phys. Rev. E* **90**, 062310 (2014).
- 83) T. Thurn-Albrecht, F. Zontone, G. Grübel, W. Steffen, P. Muller-Buschbaum and A. Patkowski: *Phys. Rev. E* **68**, 031407 (2003).
- 84) S. W. Chen, H. Guo, K. A. Seu, K. Dumesnil, S. Roy and S. K. Sinha: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 217201 (2013).
- 85) S. Konings, C. Schüßler-Langeheine, H. Ott, E. Weschke, E. Schierle, H. Zabel and J. B. Goedkoop: *Phys. Rev. Lett.* **106**, 077402 (2011).
- 86) W. Bras and H. Stanley: *J. Non-Cryst. Solids* **451**, 153 (2016).
- 87) Y. Shinohara, N. Yamamoto, H. Kishimoto and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Rad.* **22**, 119 (2015).
- 88) B. Ruta, F. Zontone, Y. Chushkin, G. Baldi, G. Pintori, G. Monaco, B. Ruffle and W. Kob: arXiv:1610.09236 (2016).
- 89) M. Leitner, M. Stana, M. Ross and B. Sepiol: arXiv:1510.01918v1 (2015).
- 90) V. Trappe, L. Berthier, P. Mayer, H. Bissig, L. Cipelletti, J. Garrahan and P. Sollich: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 115701 (2004).
- 91) L. Berthier: *Physics*, **4**, 42 (2011).
- 92) L. Berthier and G. Biroli: *Rev. Mod. Phys.* **83**, 587 (2011).
- 93) V. Trappe, E. Pitard, L. Ramos, A. Robert, H. Bissig and L. Cipelletti: *Phys. Rev. E* **76**, 051404 (2007).
- 94) P. Wochner, C. Gutt, T. Autenrieth, T. Demmer, V. Bugaev, A. D. Ortiz, A. Duri, F. Zontone, G. Grübel and H. Dosch: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 11511 (2009).
- 95) R. Alonso-Mori, C. Caronna, M. Chollet, R. Curtis, D. S. Damiani, J. Defever, Y. Feng, D. L. Flath, J. M. Glowina, S. Lee, H. T. Lemke, S. Nelson, E. Bong, M. Sikorski, S. Song, V. Srinivasan, D. Stefanescu, D. Zhu and A. Robert: *J. Synchrotron Rad.* **22**, 508 (2015).
- 96) L. Mandel and E. Wolf: *Rev. Mod. Phys.* **37**, 231 (1965).
- 97) 宮原恒暉, *放射光* **11**, 166 (1998).
- 98) R. Glauber: *Phys. Rev.* **130**, 2529 (1963).

著者紹介

篠原佑也

Visiting Scientist, The University of Tennessee, Knoxville

E-mail: shinohara.yuya@gmail.com

専門: 小角 X 線散乱, X 線回折物理

【略歴】

2006年4月-2007年3月 日本学術振興会特別研究員, 2007年3月 東京大学大学院新領域創成科学研究科博士課程中退, 2007年4月-2017年3月 東京大学大学院新領域創成科学研究科助教, 高輝度光科学研究センター外来研究員兼務。2011年東京大学大学院新領域創成科学研究科博士(科学)。2016年10月-2017年3月 理化学研究所客員研究員兼務。2017年4月-5月 東京大学理学系研究科附属フォトンサイエンス機構 特任研究員。2017年5月より現職。



Current status and future of X-ray photon correlation spectroscopy

Yuya SHINOHARA Department of Materials Science and Engineering, The University of Tennessee, Knoxville 1 Bethel Valley Road, Oak Ridge, TN 37830 U.S.A.

Abstract X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) is a technique for measuring microscopic dynamics using coherent X-rays. In this review, the principles and the prospect of XPCS is briefly described.