

実空間でみる液体の動的構造

篠原佑也¹, 岩下拓哉², 江上 毅^{1,3}

¹Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, 1 Bethel Valley Rd, Oak Ridge, Tennessee 37830, U.S.A.

²大分大学理工学部 〒870-1124 大分県大分市旦野原700

³Department of Materials Science and Engineering, and Department of Physics and Astronomy, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996, U.S.A.

要旨

液体の動的構造に関する理解は、気体や固体と比べると不十分である。これまでも X 線や中性子の弾性散乱、非弾性散乱を用いた解析は実施されてきたが、放射光 X 線の高輝度化、X 線光学系の発展に伴い、エネルギー空間、逆空間の広い範囲に渡る非弾性散乱・準弾性散乱のスペクトルから実空間における時間相関関数、すなわち Van Hove 相関関数に変換することが可能になった。本稿では Van Hove 相関関数の基本概念や、非弾性 X 線散乱からどのようにして得るか、さらに X 線自由電子レーザーを用いた結果も含めて、水や水溶液への適用例を中心として紹介する。

1. はじめに

液体が固体、気体と合わせて物質の三態であることは日本でもアメリカでも小学校で習う。しかし気体や固体と比べて、液体の物理を議論できる科学者は決して多くはないだろう。例えば理想気体や結晶の比熱を原子・分子レベルで議論することは大学レベルの統計物理において必修の課題であるが、液体の比熱について分子論的立場から議論を試みた経験はあるだろうか？ マクロな流体の振る舞いを記述する流体力学も多くの大学の物理教育から外れつつある或いは初歩的な講義に限定される現在、液体は身近な物質でありながら、研究者にとって未だそのマクロな挙動もミクロな挙動も必ずしも理解されていない対象となっている。

液体の物性の理解が不十分である例として水への塩添加による粘度の変化が挙げられる。水溶液粘度のイオン濃度依存性は次の Jones-Dole の式^{1,2)}で近似できることが知られている。

$$\frac{\eta}{\eta_w} = 1 + A\sqrt{c} + Bc + \dots$$

ここで η , η_w はそれぞれ水溶液、純水の粘度を表しており、 c はイオン濃度である。係数 A はイオン間力で説明が与えられている一方で、係数 B については正負どちらの値をとるかという基本的な点についても Poiseuille による先駆的な研究³⁾以来、十分な説明が与えられていない。

Fig. 1 に室温における係数 B を示す¹⁾。係数 B が正の場合

はイオン濃度増大に伴い粘度が増加し、負の場合は粘度が減少する。この挙動は、イオン添加が水素結合ネットワークを破壊あるいは増強するとしてイオン毎に“Structure maker,” “Structure breaker” という語を用いて説明されることが多い⁴⁾。しかしこれはもちろんダイナミクスを無視した議論であり、構造を過度に強調したその描像は必ずしも適切ではない。中性子散乱、X 線散乱や分子動力学 (MD) シミュレーションを利用した対分布関数 (Pair Distribution Function: PDF) 解析⁵⁾などからは各イオンの周りの水分子の平均的な構造が得られる⁶⁾。しかし PDF 解析は瞬間像の平均に関する情報を与えるものであり、流体の物理、特に輸送現象を議論するには情報が不足している。各種スペクトロスコーピーを用いると、分子内運動や回

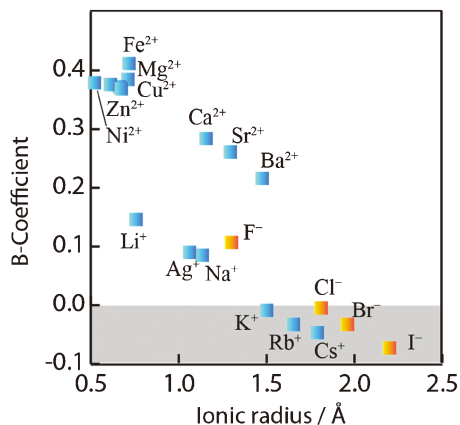


Fig. 1 (Color online) Viscosity B-coefficient at room temperature. Data taken from Ref. 1).

転運動を含めたダイナミクスに関する情報を得られるが⁷⁻¹⁰⁾、通常のスペクトロスコープで得られる情報には空間情報が含まれていない。また、各イオンの周りの水分子の局所的なダイナミクスに関する情報は限定的であり、イオンが水溶液の輸送現象に及ぼす影響への理解は未だ不十分である。もちろん基礎科学的な興味のみならず、液体の輸送現象を分子レベルで理解し、制御することは、バッテリーをはじめとしたエネルギー問題解決のために必要不可欠な課題である^{11,12)}。また生理学・生化学の観点からも、イオンが水溶液の輸送現象に及ぼす影響はタンパク質の salt-in, salt-out に用いられる Hofmeister series そのものの理解に重要である¹³⁻¹⁵⁾。

いざ液体のダイナミクスを原子分子レベルから議論しようとする、固体や気体と比べて何を出発点とすればいいのか自明ではない¹⁶⁾。液体には例えば結晶のような長距離秩序はなく、理想気体で想定できるような乱雑さがあるわけでもない。粒子の拡散挙動も、ランダムウォークではなくより強く相関している。固体物理で主に対象とする結晶を X 線や中性子散乱で調べる場合、弾性散乱からは結晶構造が、準弾性散乱からは拡散が、非弾性散乱からは格子振動(フォノン)に関する情報が得られる。これらの情報は異なるエネルギー領域、時間スケールに対応しており、個別に議論することが可能である。それに対して液体の場合にはこれらの時間スケールがピコ秒程度で一致してしまう。したがって、実験的にこれらの情報を分離することが簡単でないのみならず、液体の物理を議論するためには、固体や気体で構築された物理を単に外挿するのではなく新たな枠組みを考えなければならない。

微視的な液体ダイナミクスの測定には中性子や X 線の準弾性散乱及び非弾性散乱が用いられてきた¹⁷⁻¹⁹⁾。運動量遷移 Q が小さい場合(例えば水の場合、 $Q < 2 \text{ nm}^{-1}$)、流体力学的な取り扱いが有効であることが知られており²⁰⁾、音速の解析などさまざまな研究がなされてきた。多くの場合は記憶関数を用いた一般化 Langevin 方程式等により動的構造因子を記述し²¹⁾、逆空間及びエネルギー空間においてスペクトルをフィッティングすることで情報を抽出してきた。逆空間での記述は長距離秩序が存在する場合や隠れた長距離秩序を抽出する場合、あるいは長距離秩序構造からの摂動による記述が適切な場合には強力な手法であるが、液体の局所的なダイナミクスを議論する場合にはこれらの前提が成り立たない。つまり逆空間ではなく実空間での議論を導入する必要性を示唆している。そこで、我々は古くて新しい手法として Van Hove が導入した時間空間相関関数²²⁾に着目して、液体の局所的なダイナミクスの解析を実施している²³⁻²⁶⁾。Van Hove がこの相関関数と散乱断面積との関係を示してすぐに、Brockhouse により中性子の非弾性散乱を用いて液体鉛の Van Hove 相関関数が報告された²⁷⁾。シミュレーションでは粒子配置の時間発展を解析できるため、Van Hove 相関関数

の自己相関部分は粒子の拡散運動を解析するためにしばしば用いられ、液体物理の教科書でも必ず取り上げられる話題となっている^{21,28,29)}。その一方で実験的に原子・分子の Van Hove 相関関数を求めることは後述するように簡単ではない。そのため、Brockhouse の先駆的な研究以降、実験的に Van Hove 相関関数を求める試みは一部の例外³⁰⁾を除きほぼなかった。

次節以降で詳述するように Van Hove 相関関数は非弾性散乱から求められる動的構造因子とフーリエ変換で関係づけられているため、フーリエ変換をするに足るデータを測定できれば、Van Hove 相関関数を求められる。そのためには適切なエネルギー分解能と角度分解能で、広いエネルギー遷移 ($E = \hbar\omega$)、運動量遷移 (Q) に渡って非弾性散乱スペクトルを現実的な時間内に測定する必要がある。これは近年になって、X 線では高輝度な X 線と高分解能な分光器の導入^{31,32)}、中性子ではパルス中性子と時間飛行法とを組み合わせた広い角度領域での散乱像取得³³⁾により可能になった。また、X 線自由電子レーザーや、中性子でもより広い Q 空間でのスピンエコー測定³⁴⁾などの提案により、今後、測定可能な時間・空間領域が広がっていくことが期待される。本解説記事では、液体の動的物性を解析するための実空間解析法を、X 線散乱を用いたものを中心に紹介する。

2. Van Hove 相関関数

2.1 定義

X 線や中性子の非弾性散乱実験で測定される散乱断面積は、動的構造因子 $S(Q, E)$ と関連づけられている²²⁾。これを E に関してフーリエ変換すると、中間散乱関数 $F(Q, t)$ が得られる。中間散乱関数 $F(Q, t)$ は X 線光子相関分光 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) や中性子スピンエコーによっても観察される。ここでさらに一歩進めて、全散乱を対相関関数に変換するように、 $F(Q, t)$ を Q に関してフーリエ変換すると、逆空間でのダイナミクス情報 $F(Q, t)$ から実空間のダイナミクス情報 $G(r, t)$ 、即ち Van Hove 相関関数に変換することができる。

Van Hove 相関関数は次式で与えられる*1。

$$G(R, t) = \frac{1}{4\pi\rho NR^2} \sum_{i,j} \delta(R - |\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(t)|)$$

ここで、 ρ は平均粒子密度(粒子は原子、分子など定義による)、 N は系の粒子数、 $\mathbf{r}_i(t)$ は i 番目の粒子の時刻 t における位置であり、 $\delta(R)$ は Dirac のデルタ関数である。Van Hove 相関関数は自己相関関数 $G_s(r, t)$ と相互相関関

*1 $R \rightarrow \infty$ で 1 となるように元の定義とは係数を変えている。

数 $G_d(r, t)$ に分けることができる。X 線ではコンプトン散乱以外の散乱では通常はコヒーレントな散乱を観察する*2 ので、X 線散乱実験から得られる Van Hove 相関関数は $G = G_s + G_d$ となる。それに対して中性子のインコヒーレント散乱を用いた場合には $G_s(r, t)$ のみを観察することになる。 $t \rightarrow 0$ では $G_d(r, t)$ は対相関関数に、 $G_s(r, t)$ はデルタ関数 $\delta(r)$ に対応する。

2.2 逆空間・エネルギー空間から実空間・時間への変換

$S(Q, E)$ もしくは $F(Q, t)$ から $G(R, t)$ に変換するには、フーリエ変換を用いる。フーリエ変換は理想的には無限大の領域についてなされるべきであるが、実際に実験で測定できる領域は E, Q ともに有限である。このため実験データのフーリエ変換をする場合には、有限領域を用いることによる打ち切り効果が生じる。この影響を抑えるためには、測定領域をなるべく広く取る必要がある。また、スペクトルに不連続な点がある場合、特に測定エネルギー遷移の上限 E_{\max} および運動量遷移の上限 Q_{\max} におけるスペクトルの値がゼロよりも有意に大きい場合には、離散化した事による影響が顕在化する。分子内運動やその他の拡散運動よりも高エネルギーの励起を無視できる場合には、 $S(Q, E)$ は E に関しては減少関数になることが多いので、測定対象の時間スケールが装置の時間窓に入っていれば E に関するフーリエ変換はこれまでの経験上、問題なく実行できることが多い。それに対して、 Q に関するフーリエ変換では打ち切り効果が常に問題となる。水を対象に SPring-8 BL43LXU で実施した非弾性 X 線散乱 (IXS) 実験^{31,32,35}) の例を Fig. 2 に示す。21.747 keV の X 線を用い、 $0.94 < Q/\text{\AA}^{-1} < 10.1$ 、 $-10 < E/\text{meV} < 100$ の範囲でスペクトルを測定した。まずエネルギーに関してフーリエ変換して $F(Q, t)$ を得た (Fig. 2)。次に各 t において Q に関してフーリエ変換する。PDF 測定の場合には高エネルギー X 線を用いて広い散乱角の散乱を測定することで Q_{\max} を上げるが、IXS 実験の場合には用いることのできるエネルギーや装置の配置に関する制限があるため、 Q_{\max}

をこれ以上大きくするのは難しい。 $F(Q, t=0)$ に関しては全散乱強度に対応するため、別途測定した高エネルギー X 線散乱強度曲線を用いて $Q < 20 \text{\AA}^{-1}$ まで外挿した。 t が有限の場合には必ずしも自明ではないが、液体の場合には $Q > 10 \text{\AA}^{-1}$ では自己拡散運動の寄与が支配的であると考えて、ガウス近似を適用して $F(Q, t=0)$ の曲線から外挿曲線を構築することもできる²⁵⁾。また本測定例の場合には $t \geq 0.08 \text{ ps}$ では $F(Q > Q_{\max}, t) \approx 0$ となるため、打ち切り効果の影響が実効的になくなる。したがって、 $t < 0.08 \text{ ps}$ では外挿しない場合は打ち切りによる影響が支配的になるが、それよりも長時間側では信頼できる Van Hove 相関関数を得られる。このようにして本実験の例では $0 < t < 0.08 \text{ ps}$ を除いて信頼できる $G(R, t)$ を実験から得ることができる。

$G(R, t)$ の時間分解能が変換に用いるエネルギー範囲で決まるのに対して、長時間側の限界は装置のエネルギー分解能で決まる。そのため、ピコ秒程度の液体ダイナミクスの測定には、meV オーダーの高分解能分光器を用いるが、それでもエネルギー分解能の影響は顕在化する。測定で得られるスペクトルは真のスペクトルとエネルギー分解能関数の畳み込みで表される。エネルギー領域で IXS スペクトルを解析する際には、モデル関数に分解能関数を畳み込み、例えば分散の半値幅などが解析される。この解析法は用いるべきモデル関数が明らかな場合には問題ないが、モデルの選択そのものが困難な場合、特に信号が微弱でモデルの取捨選択が困難な場合の議論が難しい。それに対して時間領域に変換する場合、エネルギー領域での畳み込みは時間領域では積に対応するため、分解能関数のフーリエ変換を計算して中間散乱関数を割ることで、エネルギー分解能の影響を低減した結果を得ることができる。我々が利用した SPring-8 BL43LXU でのエネルギー分解能、及びその解析法に関しては詳細にまとめられているが³⁶⁾、我々は試料と同じ厚みの硼珪酸ガラスからの散乱を分解能関数として用いた。

上の定義の通り、 $G(R, t)$ と $S(Q, E)$ とはフーリエ変換で結びついているため、 $G(R, t)$ に含まれる情報は $S(Q,$

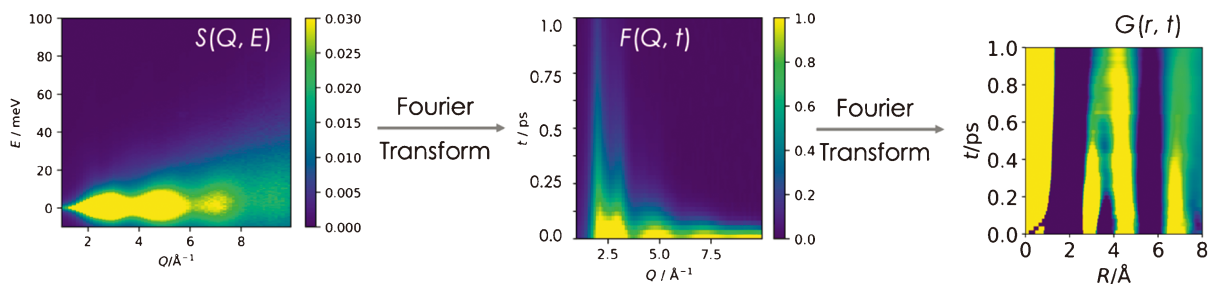


Fig. 2 (Color online) Dynamic structure factor, $S(Q, E)$, intermediate scattering function, $F(Q, t)$, and the Van Hove correlation function, $G(R, t)$, of pure water at room temperature.

*2 コヒーレント X 線の散乱とは意味が異なることに注意。

E)に含まれており、 $G(R, t)$ に変換しても何も新しい情報など得られないという批判を頻繁に受ける。しかしこの批判は必ずしも的を射ていない。まず、 $G(R, t)$ に変換するために、広い Q - E 空間における信号という従来は捨てられていた「新しい」情報を利用している。また、 $S(Q, E)$ にモデル関数を当てはめて解析する場合、解析結果がモデルの選択に過度に依存する場合がある。また、実空間 $R = \Delta R$ における相関と逆空間 $Q = 2\pi/\Delta R$ における相関とが一对一対応しているという誤解に基づいた議論も散見されるが、もちろんそれは的を外している³⁷⁾。Fig. 2を見れば、 $S(Q, E)$ から分子間のダイナミクスを認識することは困難であるが、 $G(R, t)$ からは隣接分子間の相関を見出せることは自明である。非晶質の構造解析や結晶でも局所構造の解析においてPDF解析が強力な道具立てとなったのと同様に、液体においては特に $G(R, t)$ を用いた実空間での記述が強力なものとなる。

3. 具体例

3.1 水と無機塩水溶液における実空間ダイナミクス

ここまで紹介した手法を水^{25,26)}及び無機塩水溶液^{38,39)}に適用した例を紹介する。純水のVan Hove相関関数はFig. 2のようになる。X線の場合には酸素に比べて水素からの散乱はほぼ無視することができるため、ここでは酸素・酸素間の散乱を主に観察している。第1近傍(2.8 Å)の相関は時間とともに距離が大きくなる方向に動いていくのに対して、第2近傍(4.5 Å)での相関はそれとは逆の方向に動いていることがわかる。このことは、第1近傍と第2近傍での動きが相関していることを示唆している。このような相関はIXS実験結果からだけではなく分子動力学シミュレーションからも確認されたが、液体金属のVan Hove相関関数の結果からは観察されておらず²⁵⁾、これまでのところ水に特有なものとなっている。

第1近傍の相関強度に着目すると、Fig. 3に示されるように2段階の緩和を示す。第1段階の緩和はこの温度域では温度には依存せず、隣接分子により作られるcage内部での揺らぎに対応していると考えられる。温度依存する第2段階の緩和時間は、分子動力学シミュレーションの結果と比較することで、最近接分子を1つ失うのに必要な時間 τ_{LC} に対応していることが明らかとなった。液体金属に対して、シミュレーションから粘度クロスオーバー温度 T_A 以上の温度では、Maxwell緩和時間 $\tau_M = \eta/G_\infty$ と τ_{LC} の間に $\tau_M \sim \tau_{LC}$ という関係が確認されていたが⁴⁰⁾、水でも同様の結果になることが確認された。すなわち、マクロな物性である粘度を特徴づける時間と、個別の分子間の配置変化という微視的な時間とが一对一対応しているという普遍性を示唆している。関連して他の液体に関して、中性子散乱などを用いて現在、研究を進めている。

ここまでの解析は、水という1種類の分子を対象とし

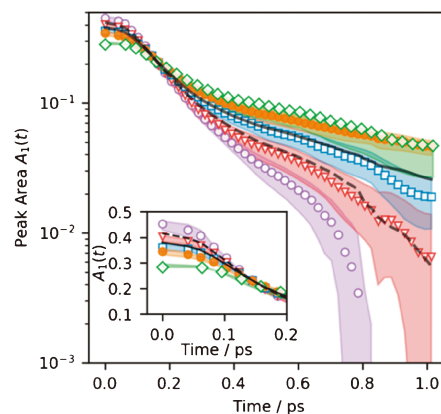


Fig. 3 (Color online) Temporal changes in the area of the first-neighbor neighbor correlation in aqueous solution of sodium chloride and their enlarged view (inset): (open circles) pure water, (triangles) molality $m = 0.75$ mol/kg, (squares) 1.5 mol/kg, (closed circles) 2.26 mol/kg, and (diamonds) 3.0 mol/kg. The shaded areas represent uncertainties of each dataset. Figures are taken from 38).

て、かつ分子内運動を無視して実施したものである。液体が2成分以上の構成分子からなる場合や分子内運動を無視できない場合には、得られるスペクトルもそれに対応してより複雑なものとなる。そこで我々は無機塩水溶液中でのダイナミクスを解析するために、多成分系の構造解析で一般的に用いられる部分相関関数と同様に、擬Van Hove部分相関関数を導入した³⁹⁾。例えば低濃度の無機塩水溶液の場合、IXS実験から得られるVan Hove相関関数は次のように近似できる。

$$G(R, t) - 1 \approx \overline{w_{ww}}[G_{ww}'(R, t) - 1] + \overline{w_{wc}}[G_{wc}'(R, t) - 1] + \overline{w_{wa}}[G_{wa}'(R, t) - 1]$$

ここでW, C, Aはそれぞれ水、カチオン、アニオンを示しており、カチオン・アニオンの相関は近距離では無視できるとした。 $\overline{w_{\alpha\beta}}$ はWarrenが導入した重み付け係数であり、散乱測定を $Q < Q_{\max}$ で実施した場合に次のように定義される。

$$\overline{w_{\alpha\beta}} = \frac{1}{Q_{\max}} \int_0^{Q_{\max}} w_{\alpha\beta}(Q) dQ.$$

$$w_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_\alpha c_\beta f_\alpha(Q) f_\beta(Q)}{[\sum_\alpha c_\alpha f_\alpha(Q)]^2}$$

c_α , $f_\alpha(Q)$ は元素 α の濃度及び原子形状因子である。中性子の場合には原子形状因子の Q 依存性を無視できるが、X線の場合には無視できないため、実空間での重み付けとしては $w_{\alpha\beta}(Q)$ の代わりに平均的な重み $\overline{w_{\alpha\beta}}$ を用いる。NaCl水溶液の場合、本研究で用いた塩濃度 (<3.0 mol/kg)、イオン間の相関に関する $w_{\alpha\beta}(Q)$ と $\overline{w_{\alpha\beta}}$ は水分子間

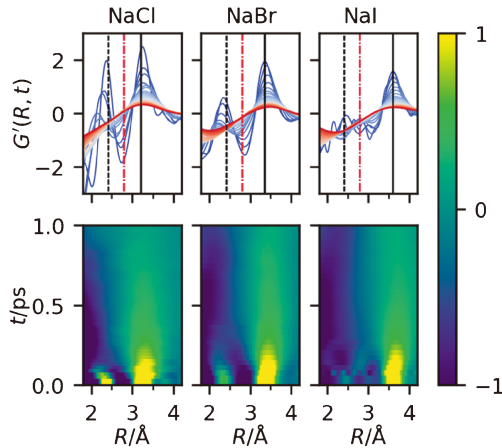


Fig. 4 (Color online) Pseudo-partial Van Hove Correlation Function of aqueous solution of NaCl, NaBr, and NaI ($m = 1.5$ mol/kg). Figures are taken from 39).

と水・イオン間と比較して有意に小さく³⁸⁾, Van Hove 相関関数を上記の3項で近似できる。Fig. 3 に示すように, 第1近傍の相関強度は, 純水及び比較的高濃度のNaCl水溶液の結果の線形和で近似できることがわかった。そこで第ゼロ近似として水溶液中の $G_{ww}'(R, t)$ に純水の Van Hove 相関関数を代入すると, $G(R, t) - 1 - \overline{w_{ww}}[G_{ww}'(R, t) - 1] = \overline{w_{wc}}[G_{wc}'(R, t) - 1] + \overline{w_{wa}}[G_{wa}'(R, t) - 1]$ を計算することで, 水-アニオン及び水-カチオンの部分相関関数を可視化することができる。これを NaCl, NaBr, NaI 水溶液 (塩濃度: 1.5 mol/kg) を対象として求めた例を Fig. 4 に示す。短時間側ではフーリエ変換に伴う打ち切り効果が観察されるものの, 2つの正の相関ピークと1つの負の相関ピークが観察される。正の相関ピークは $R_{O^{2-}}$, R_C , R_A をそれぞれ O^{2-} , カチオン, アニオンの有効イオン半径とすると, $R = R_{O^{2-}} + R_C$ と $R = R_{O^{2-}} + R_A$ で, 負の相関ピークは $R = 2R_{O^{2-}}$ で観察された。すなわち, この位置での緩和挙動を解析することで, 無機塩水溶液中での水分子-イオン間の相互ダイナミクスを解析することができる。このように時間だけでなく距離に関する相関関数を得ることで, 多成分系でも相関をある程度分離できるのが, Van Hove 相関関数を用いた実空間解析法の強みである。

Van Hove 相関関数を用いた実空間解析法により, 原子分子の相互拡散の様子を可視化できたが, 分子動力学法と組み合わせることで具体的な分子一つ一つの動きを議論することも可能である。また, 分子動力学法におけるポテンシャルを決定するための一つのベンチマークとしても利用することが可能である。水のポテンシャルに関しては, 様々なモデルが提案されており, 密度, 比熱などの量と共に, X線及び中性子散乱から決めたPDFが原子分子レベルでの一つのベンチマークとなっている。しかしPDFはあくまでもスナップショットを表しており, 原子分子の動的な物性を必ずしも反映していない。そこで種々の古典MD

や第一原理的手法により水の Van Hove 相関関数を計算し, 実験的に得られた Van Hove 相関関数がベンチマークとなることを確認した⁴¹⁾。

3.2 Van Hove 相関関数を用いた自己拡散の解析

液体中のダイナミクス解析には自己拡散運動が頻繁に用いられる。液体の自己拡散運動の測定方法としては, 同位体等を用いたトレーサー測定, NMR, 中性子準弾性散乱などが挙げられる。トレーサー, NMRを用いた自己拡散の解析は広く実施されているが, 空間分解能の制限から, これらの測定法で観察できるのはマクロな拡散運動である。中性子準弾性散乱や動的散乱からも自己拡散運動に関する情報が得られ, トレーサーやNMRを用いるよりは小さなスケールにおける自己拡散運動を得られる。これらの実験手法は測定に対応した時間・空間スケールが異なっているものの一致することが知られている²⁸⁾。

中性子準弾性散乱を用いた自己拡散運動の解析には, 通常は $Q < 1 - 3 \text{ \AA}^{-1}$ の散乱情報が用いられる。これは原子・分子スケールでは, 複数回の衝突が生じた後の空間スケールに対応している。拡散が起こる前の局所的なダイナミクスに関しては, ジャンプ拡散モデル⁴²⁾などのモデル計算に基づいてこの Q 領域でフィッティングすることで, 解析することはできるものの, そのジャンプの様子を直接観察するためには, やはりより大きな Q での解析が必要となる。

そこで, 我々は3.1で測定した Van Hove 相関関数が自

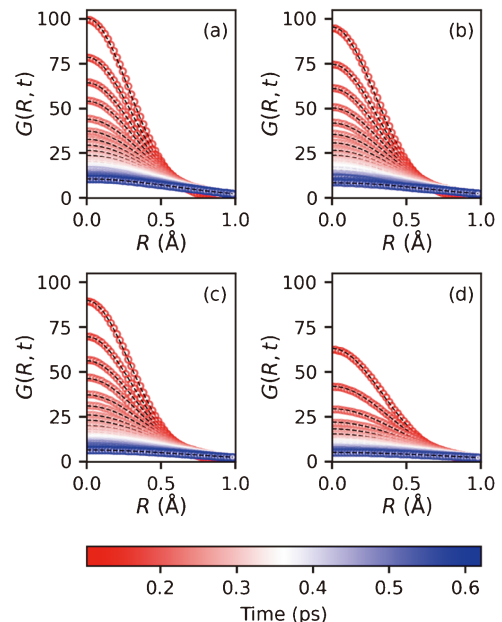


Fig. 5 (Color online) Self-part of the Van Hove correlation function of water at (a) 285 K, (b) 295 K, (c) 310 K, and (d) 318 K. The symbols represent the experimental data, and the dashed lines represent the fitting results using the Gaussian approximation. Figures are taken from 43).

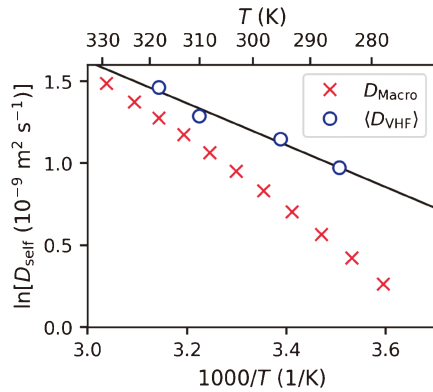


Fig. 6 (Color online) Self-diffusion coefficients extracted from the IXS experiment (D_{VHF}) and from a reference (D_{Macro})⁶²⁾. Figures are taken from 43).

己相関部分も含むことに着目し、水の自己運動の解析を実施した⁴³⁾。Fig. 5 に示すように $r=0$ 近傍での Van Hove 相関関数は理想的には次式のように R に関するガウス関数で表される (ガウス近似) :

$$G_s(R, t) = \frac{C(t)}{\rho} \left[\frac{1}{\pi\alpha(t)} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-R^2/\alpha(t)}$$

ここで、流体力学的な拡散挙動は $\alpha(t) = 4Dt$ に対応し、理想気体の場合は $\alpha(t) = \frac{2k_B T t^2}{m}$ で表される²⁹⁾。係数 $C(t)$

は、ガウス近似からのずれなどを考慮して導入した。平均二乗変位 $\langle r^2(t) \rangle$ を $\langle r^2(t) \rangle = \frac{3\alpha(t)}{2}$ から計算すると、

$t > 0.4$ ps では $\langle r^2(t) \rangle \sim t$ であり、さらに $t > 0.6$ ps では $\langle r^2(t) \rangle / t$ がほぼ一定の値を取ることがわかった。そこで $t > 0.6$ ps の結果から得られた局所的な自己拡散定数を D_{VHF} として、他の手法から知られているマクロな自己拡散定数 D_{Macro} と比較したものが Fig. 6 である。温度が低くなるにつれて、 D_{VHF} と D_{Macro} の値が乖離していくのがわかる。この不一致は、 D_{Macro} が流体力学的極限での拡散挙動を反映しているのに対して、 D_{VHF} が $\langle r^2(t) \rangle < 2 \text{ \AA}^2$ 程度の近距離での自己運動を観察しているためであると考えられる。上述の通り、これまでの準弾性中性子散乱を用いた自己拡散運動の解析では、複数回の衝突が生じた後の空間スケールに対応しており、拡散の初期過程を直接観察した訳ではなかった。本研究では、広い Q に渡って非弾性散乱を測定することで、Van Hove 相関関数の自己項も実験的に直接求められることが示された。様々な液体に対して今後適用することで、液体中の拡散に至る前の初期過程についての理解が深まることが期待される。

3.3 X線自由電子レーザーを用いたピコ秒ダイナミクスの解析

ここまで記したように、逆空間、エネルギー空間でのダイナミクス情報を実空間、実時間に変換して表現することで、液体中のダイナミクスに関する埋もれた情報を可視化することが可能になった。水に関しては SPring-8 における高分解能 IXS のエネルギー分解能が偶々ダイナミクスの時間スケールと合致していたが、例えば過冷却水の解析にはより遅い時間スケールの解析手法が必要となる。中性子の後方散乱やスピンエコー分光法を用いれば該当エネルギー領域を測定できるものの、測定可能な Q が狭い領域に限定されることが多く、実空間への変換は困難である。そこで我々は X線自由電子レーザー (XFEL) を用いた X線光子相関分光 (XPCS) 測定に着目した。

XFEL を用いた XPCS による液体のダイナミクス解析は、XFEL の提案の初期より検討されてきた^{44,45)}。通常の XPCS ではコヒーレント X線を試料に入射し、得られるスペックル散乱像の時間相関を解析することで中間散乱関数に相当する量を測定する。この場合の時間分解能は検出器の時間分解能 (放射光の場合) あるいは XFEL の繰り返し周波数 (XFEL の場合) で決まるため、ピコ秒からナノ秒の時間領域のダイナミクスの測定は困難である。さらに、散乱角が大きい場合はビームサイズ、試料サイズによっては散乱の経路差が時間コヒーレンス長よりも長くなってしまい、スペックルが観察されなくなること等から \AA オーダーのダイナミクス測定そのものも限定的であった。それに対して、XFEL パルスを 2つのパルスに分割し、時間差をつけた上で試料に入射させて 2つのパルスからの散乱 X線を同時に重ねて測定することで上記の困難を回避する方法が提案された。この手法では可視光レーザーで開発された Speckle Visibility Spectroscopy (SVS)⁴⁶⁻⁵⁰⁾ の概念を利用して、XPCS と同様に中間散乱関数に対応したものを測定している。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、フェムト秒からピコ秒、サブナノ秒オーダーのダイナミクス測定手法として活用できる。2つのパルスを使う以外にパルス幅を変えることでも同様の測定を実施でき、フェムト秒オーダーの過冷却水の測定に応用されている⁵¹⁾。ここで鍵となる技術が、1つの XFEL パルスから時間差を制御して二つのパルスを作り出す分割遅延光学系 (Split-Delay Optics: SDO) である^{52,53)}。SDO の開発は長期間続けられており、小角散乱領域での SVS への適用例 (SDO への要求が比較的少ない) は報告されていたが⁵⁴⁾、二つのパルスの時間差を変え、また原子レベルでのダイナミクスを解析した例は報告されていなかった。これは主として SDO の安定性や、特に原子レベルでのダイナミクス解析の場合には必要とされる X線光子数が十分ではないためであった。

そこで SACLA⁵⁵⁾ で開発された高い安定性を誇る SDO⁵²⁾ と、SDO を通しても高い光子数を得ることができ

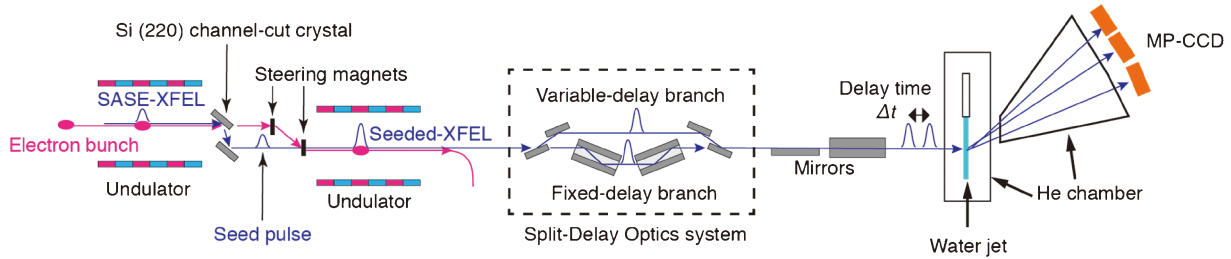


Fig. 7 (Color online) Setting of X-ray Speckle Visibility Spectroscopy (XSVS) using XFEL at SACLA BL3. The seed pulse was produced by monochromatizing the SASE from the upstream undulator segments. Then the seed was amplified in the downstream undulation. The amplified X-ray pulse was split into two sub-pulses using the SDO. The sub-pulses with a delay time are focused by mirrors and hit the water jet. Scattered X-rays were recorded by the MPCCDs. Figure taken from Ref. 57).

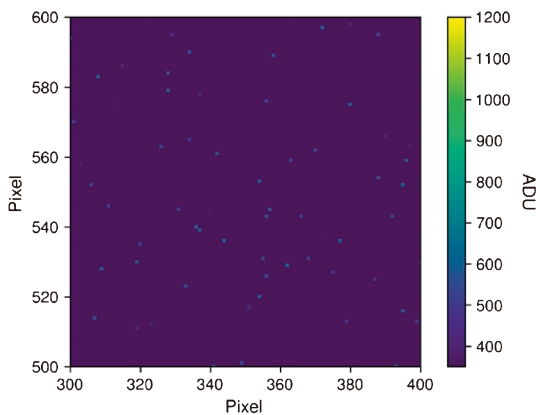


Fig. 8 (Color online) Example of single-shot scattering image from water at around $Q=2 \text{ \AA}^{-1}$. Single photon energy of 10 keV X-ray corresponds to $\sim 590 \text{ ADU}$. Figure taken from Ref. 57).

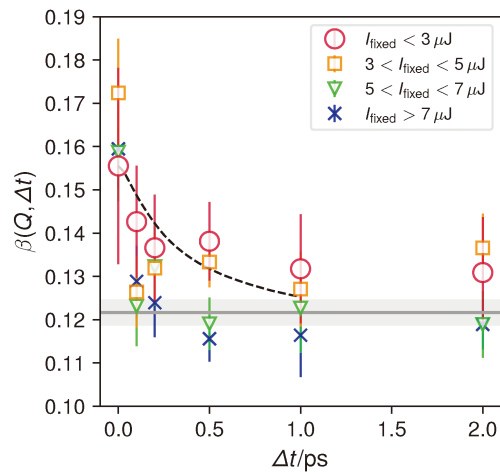


Fig. 9 (Color online) Comparison of XSVS result and IXS results at $Q=2.00 \pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$. The solid line represents the contrast measured when there was no overlap between two sub-pulses. The uncertainty was calculated using the second derivative of the log-likelihood. The dashed line represents the decaying behavior that is estimated by the result of IXS. Figure taken from Ref. 57).

るシード型 XFEL⁵⁶⁾に着目した⁵⁷⁾。実験は室温の水を対象として SACLA の BL3 で実施した。Fig. 7 に実験レイアウトを示す。光学ハッチに常設されている SDO を用いて、二つのパルス間に 0-2 ps の時間差をつけ、さらに X 線ミラーを用いて試料位置で重なるように $0.7 \mu\text{m}$ (H) \times $0.9 \mu\text{m}$ に集光されている。試料は $25 \mu\text{m}$ 径の水流であり、10 keV の X 線を用いた。散乱像は試料の 1 m 下流に設置した複数の Multi-Port CCD により測定した。試料からの散乱像の一例を Fig. 8 に示す。図から明らかな通り、観測される光子数は極めて少ない。SVS ではスペックル像のコントラストを解析するが、このような測定光子数の少ないデータからは直接コントラストを解析することができない。そこで、光子統計を考慮に入れて k 個の光子が観察される可能性が負の二項分布で表されると仮定して、対数尤度の極値からコントラストを見積もる^{50,51,54,58)}。しかしそれでも 1 つのピクセルに 2 つ以上の光子が観察される頻度が一定以上ないと解析できない。通常の自己増幅自発放射 (Self-Amplified Spontaneous Emission: SASE) XFEL では試料位置でのショット毎の平均 X 線エネルギーは $0.38 \mu\text{J}$ であり、 $25 \mu\text{m}$ 径の水を試料として用いた場合に

は意味のあるデータを測定することが困難である。シード型 XFEL を用いるとバンド幅の狭い X 線を利用でき、SDO を通した後も試料位置で平均して $7.7 \mu\text{J}$ の X 線パルスを利用可能になり、少ないながらもショット毎、ピクセル毎に複数の光子を観察することができた。

Fig. 9 に最尤推定により得られたスペックルのコントラストの見積もりを示す。 I_{fixed} は試料に入射する最初のパルスのエネルギーを示す。コントラストの時間差 Δt 依存性を IXS 測定から得られた中間散乱関数 (破線) と比較すると、推定の不確かさの範囲内で一致した。一方で $I_{\text{fixed}} > 3 \mu\text{J}$ ではこの Q 領域では IXS での見積もりとは異なる結果が得られた。詳細は本稿では省くが、これは試料の温度が一つ目の X 線パルスにより上がる効果が顕在化したことによる^{57,59)}。XFEL での測定ではショット毎にパルスエネルギーも含めた様々な量が記録されているため、このような測定後の適切なデータ処理が可能である。

米国の LCLS で初期に整備されたビームラインの 1 つが X-ray Correlation Spectroscopy であるように⁶⁰⁾, SDO を用いた原子スケールでのダイナミクス測定は, 各 XFEL 施設で積極的に開発されてきた。その中で, 本測定は SDO を用いてピコ秒オーダーで時間差を制御して原子スケールでのダイナミクスを観察した最初の報告となった。SACLA での成功例は, 安定して高パルス輝度の X 線を供給できるシード型 XFEL と, X 線光学系の極めて高い安定性が組み合わさった結果である。特に原著論文⁵⁷⁾にもあるように SACLA における SDO の長時間にわたる安定性は特筆すべきものである。今後より広範な Q , 時間差において実験することで, IXS では測定が難しい時間領域のダイナミクスの測定, Van Hove 相関関数への変換も期待できる。

4. 将来展望

本稿では X 線散乱を用いて Van Hove 相関関数によるダイナミクスの実空間解析を水および水溶液に適用した事例を中心に紹介した。本解析をする上での鍵は, 信号が極めて弱く特徴がないためにこれまで測定する価値がないと判断され, 捨てられていた領域の散乱を丁寧に測定することであった。本手法の適用範囲は液体に限ったものでなく, 特に乱れの大きな系で逆空間における記述が必ずしも適切ではない系一般に応用でき, すでに非弾性中性子散乱を用いた液体や熔融塩への応用を進めている。X 線と中性子を適切に組み合わせることでコントラストを変化させることができ, PDF による構造解析で為されているのと同様にして詳細なダイナミクスを解明できると期待される。さらに磁気散乱などの別の散乱強度コントラストを実空間での相関情報に変換することで, これまでの逆空間における散乱像の解析では見逃されていた相関情報を抽出できると期待して研究を進めている。

一昔前までは液体の広い Q - E 空間における動的構造因子の測定, そして Van Hove 相関関数の測定は多くの研究者にとっての夢であった⁶¹⁾。しかし現在では X 線や中性子を用いて, 実現可能なものとなっている。本稿が逆空間に埋もれていたダイナミクスを抽出する一助となれば幸いである。

謝辞

This work was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Science, Division of Materials Sciences and Engineering. SPring-8 BL43LXU での非弾性散乱実験は課題番号 20170075, 20180069, 20190002 で, SACLA BL3 での実験は課題番号 2018B8041, 2019A8043, 2019B8011 でそれぞれ実施された。SPring-8 BL43LXU での実験は, Alfred Q. R. Baron 博士, 石川大介博士との共同研究である。無機塩水

溶液のシミュレーションは Vanderbilt 大学の P. Cummings 教授, M. W. Thompson 博士, R. Matsumoto 博士との共同研究, Van Hove 相関関数の各種シミュレーションの比較に関しては, 3 氏に加えて ORNL の P. C. R. Kent 博士, S. Irlle 博士, ペンシルバニア州立大学の A. C. T. van Duin 教授との共同研究である。SACLA での実験は大坂泰斗, 井上伊知郎の両博士の支援の下で実施された。X 線実験はテネシー大学の C. W. Ryu 博士, W. Dmowski 博士の協力の下に実施された。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) H. D. B. Jenkins and Y. Marcus: Chem. Rev. **95**, 2695 (1995).
- 2) G. Jones and M. Dole: J. Am. Chem. Soc. **51**, 2950 (1929).
- 3) J. L. M. Poiseuille: Ann. Chim. Phys., 3rd series. **21**, 76 (1847).
- 4) Y. Marcus: Chem. Rev. **109**, 1346 (2009).
- 5) T. Egami and S. J. L. Billinge: Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials (Elsevier, Amsterdam, 2012). 2nd ed.
- 6) R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci and A. K. Soper: J. Phys. Chem. B. **111**, 13570 (2007).
- 7) H. J. Bakker: Chem. Rev. **108**, 1456 (2008).
- 8) Y. Chen, H. I. Okur, N. Gomopoulos, C. Macias-Romero, P. S. Cremer, P. B. Petersen, G. Tocci, D. M. Wilkins, C. Liang, M. Ceriotti and S. Roke: Sci. Adv. **2**, e1501891 (2016).
- 9) F. Perakis, L. De Marco, A. Shalit, F. Tang, Z. R. Kann, T. D. Kühne, R. Torre, M. Bonn and Y. Nagata: Chem. Rev. **116**, 7590 (2016).
- 10) A. Shalit, S. Ahmed, J. Savolainen and P. Hamm: Nat. Chem. **9**, 273 (2017).
- 11) Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe and A. Yamada: Nat. Energy **4**, 269 (2019).
- 12) R. D. Rogers and K. R. Seddon: Science **302**, 792 (2003).
- 13) K. D. Collins and M. W. Washabaugh: Q. Rev. Biophys. **18**, 323 (1985).
- 14) F. Hofmeister: Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. **24**, 247 (1888).
- 15) P. Lo Nostro and B. W. Ninham: Chem. Rev. **112**, 2286 (2012).
- 16) U. Balucani and M. Zoppi: Dynamics of the Liquid State Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter (Oxford University Press, New York, 1994).
- 17) A. Cunsolo, G. Ruocco, F. Sette, C. Masciovecchio, A. Mermet, G. Monaco, M. Sampoli and R. Verbeni: Phys. Rev. Lett. **82**, 775 (1999).
- 18) S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, T. Ichitsubo, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, L.E. González, D.J. González, S. Tsutsui and A. Q. R. Baron: Phys. Rev. Lett. **102**, 105502 (2009).
- 19) F. Sette, G. Ruocco, M. Krisch, U. Bergmann, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Signorelli and R. Verbeni: Phys. Rev. Lett. **75**, 850 (1995).
- 20) G. Monaco, A. Cunsolo, G. Ruocco and F. Sette: Phys. Rev. E **60**, 5505 (1999).
- 21) J. P. Boon and S. Yip: Molecular Hydrodynamics (McGraw-Hill, New York, 1980).
- 22) L. Van Hove: Phys. Rev. **95**, 249 (1954).

- 23) R. Ashcraft, Z. Wang, D. L. Abernathy, D. G. Quirinale, T. Egami and K. F. Kelton: *J. Chem. Phys.* **152**, 074506 (2020).
- 24) T. Egami: *Frontiers in Physics*. **8**, 50 (2020).
- 25) T. Iwashita, B. Wu, W.-R. Chen, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron and T. Egami: *Sci. Adv.* **3**, e1603079 (2017).
- 26) Y. Shinohara, W. Dmowski, T. Iwashita, B. Wu, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron and T. Egami: *Phys. Rev. E* **98**, 022604 (2018).
- 27) B. N. Brockhouse and N. K. Pope: *Phys. Rev. Lett.* **3**, 259 (1959).
- 28) P. A. Egelstaff: *An Introduction to the Liquid State* (Oxford University Press, New York, 1992).
- 29) J.-P. Hansen and I. R. McDonald: *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter* (Academic Press, New York, 2013).
- 30) U. Dahlborg, W. Gudowski and M. Davidovic: *J. Phys.: Cond. Mat.* **1**, 6173 (1989).
- 31) A. Q. R. Baron: *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers* (Springer International Publishing, Cham, 2016) p. 1643.
- 32) A. Q. R. Baron: *Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers* (Springer International Publishing, Cham, 2016) p. 1721.
- 33) D. L. Abernathy, M. B. Stone, M. J. Loguillo, M. S. Lucas, O. Delaire, X. Tang, J. Y. Y. Lin and B. Fultz: *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 015114 (2012).
- 34) P. Fouquet, G. Ehlers, B. Farago, C. Pappas and F. Mezei: *J. Neutron Res.* **15**, 39 (2007).
- 35) A. Q. R. Baron: *SPring-8 Information Newsletter*. **15**, 14 (2010).
- 36) D. Ishikawa and A. Q. R. Baron: *J. Synchrotron Rad.* **28**, 804 (2021).
- 37) B. Wu, T. Iwashita and T. Egami: *Phys. Rev. Lett.* **120**, 135502 (2018).
- 38) Y. Shinohara, W. Dmowski, T. Iwashita, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron and T. Egami: *Phys. Rev. Mater.* **3**, 065604 (2019).
- 39) Y. Shinohara, R. Matsumoto, M. W. Thompson, C. W. Ryu, W. Dmowski, T. Iwashita, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron, P. T. Cummings and T. Egami: *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 7119 (2019).
- 40) T. Iwashita, D. M. Nicholson and T. Egami: *Phys. Rev. Lett.* **110**, 205504 (2013).
- 41) R. A. Matsumoto, M. W. Thompson, V. Q. Vuong, W. Zhang, Y. Shinohara, A. C. T. van Duin, P. R. C. Kent, S. Irlé, T. Egami and P. T. Cummings: *J. Chem. Theory Comput.* **17**, 5992 (2021).
- 42) C. T. Chudley and R. J. Elliott: *Proc. Phys. Soc.* **77**, 353 (1961).
- 43) Y. Shinohara, W. Dmowski, T. Iwashita, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron and T. Egami: *Phys. Rev. E*. **102**, 032604 (2020).
- 44) G. Grübel, G. B. Stephenson, C. Gutt, H. Sinn and T. Tschentscher: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sec. B*. **262**, 357 (2007).
- 45) G. B. Stephenson, A. Robert and G. Grübel: *Nat. Mater.* **8**, 702 (2009).
- 46) R. Bandyopadhyay, A. S. Gittings, S. S. Suh, P. K. Dixon and D. J. Durian: *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 093110 (2005).
- 47) P. K. Dixon and D. J. Durian: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 184302 (2003).
- 48) I. Inoue, Y. Shinohara, A. Watanabe and Y. Amemiya: *Opt. Express*. **20**, 26878 (2012).
- 49) Y. Sun, J. Montana-Lopez, P. Fuoss, M. Sutton and D. Zhu: *J. Synchrotron Rad.* **27**, 999 (2020).
- 50) J. Verwohlt, M. Reiser, L. Randolph, A. Matic, L. A. Medina, A. Madsen, M. Sprung, A. Zozulya and C. Gutt: *Phys. Rev. Lett.* **120**, 168001 (2018).
- 51) F. Perakis, G. Camisasca, T. J. Lane, A. Späh, K. T. Wikfeldt, J. A. Sellberg, F. Lehmkuhler, H. Pathak, K. H. Kim, K. Amann-Winkel, S. Schreck, S. Song, T. Sato, M. Sikorski, A. Eilert, T. McQueen, H. Ogasawara, D. Nordlund, W. Roseker, J. Koralek, S. Nelson, P. Hart, R. Alonso-Mori, Y. Feng, D. Zhu, A. Robert, G. Grübel, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: *Nat. Commun.* **9**, 1917 (2018).
- 52) T. Hirano, T. Osaka, Y. Morioka, Y. Sano, Y. Inubushi, T. Togashi, I. Inoue, S. Matsuyama, K. Tono, A. Robert, J. B. Hastings, K. Yamauchi and M. Yabashi: *J. Synchrotron Rad.* **25**, 20 (2018).
- 53) T. Osaka, T. Hirano, Y. Sano, Y. Inubushi, S. Matsuyama, K. Tono, T. Ishikawa, K. Yamauchi and M. Yabashi: *Opt. Express*. **24**, 9187 (2016).
- 54) W. Roseker, S. O. Hruszkewycz, F. Lehmkuhler, M. Walther, H. Schulte-Schrepping, S. Lee, T. Osaka, L. Strüder, R. Hartmann, M. Sikorski, S. Song, A. Robert, P. H. Fuoss, M. Sutton, G. B. Stephenson and G. Grübel: *Nat. Commun.* **9**, 1704 (2018).
- 55) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiyama, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X. M. Maréchal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto, T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, R. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura and N. Kumagai: *Nat. Photon.* **6**, 540 (2012).
- 56) I. Inoue, T. Osaka, T. Hara, T. Tanaka, T. Inagaki, T. Fukui, S. Goto, Y. Inubushi, H. Kimura, R. Kinjo, H. Ohashi, K. Togawa, K. Tono, M. Yamaga, H. Tanaka, T. Ishikawa and M. Yabashi: *Nat. Photon.* **13**, 319 (2019).
- 57) Y. Shinohara, T. Osaka, I. Inoue, T. Iwashita, W. Dmowski, C. W. Ryu, Y. Sarathchandran and T. Egami: *Nat. Commun.* **11**, 6213 (2020).
- 58) S. O. Hruszkewycz, M. Sutton, P. H. Fuoss, B. Adams, S. Rosenkranz, K. F. Ludwig, W. Roseker, D. Fritz, M. Cammarata, D. Zhu, S. Lee, H. Lemke, C. Gutt, A. Robert, G. Grübel and G. B. Stephenson: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 185502 (2012).
- 59) E. Zarkadoula, Y. Shinohara and T. Egami: *Phys. Rev. Research* **4**, 013022 (2022).
- 60) 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).
- 61) 三沢正勝: 日本中性子学会誌「波紋」**18**, 108 (2008).
- 62) M. Holz, S. R. Heil and A. Sacco: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4740 (2000).

著者紹介

篠原佑也

Oak Ridge National Laboratory

E-mail: shinoharay@ornl.gov

専門：X線回折物理，非結晶の物理

[略歴]

2007年東京大学大学院新領域創成科学研究科中退，博士（工学）
2007年～2017年東京大学，2017年～2019年テネシー大学，2019年より現職。

江上 毅

University of Tennessee, Oak Ridge National Laboratory

E-mail: egami@utk.edu

専門：ランダム系の物理，X線中性子線散乱

[略歴]

1968年東京大学応用物理学科卒業，1971年ペンシルヴァニア大学博士（物質科学），1973～2003年ペンシルヴァニア大学，2003年より現職。

岩下拓哉

大分大学理工学部共創理工学科

E-mail: tiwashita@oita-u.ac.jp

専門：液体・ガラスの物理

[略歴]

2009年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻，博士（工学）
2009年から2016年テネシー大学，2016年より現職

Real-space analyses of local dynamics in liquid using X-ray scattering

Yuya SHINOHARA¹, Takuya IWASHITA², Takeshi EGAMI^{1,3}

¹Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, 1 Bethel Valley Rd. Oak Ridge, Tennessee 37830, U.S.A.

²Oita University, 700 Dannoharu, Oita, Oita 870-1192, Japan.

³Department of Materials Science and Engineering, and Department of Physics and Astronomy, The University of Tennessee, Knoxville, Knoxville, Tennessee 37996, U.S.A.

Abstract In this review, we advocate describing the liquid dynamics using the Van Hove correlation function, a temporal and spatial correlation function. Recent progress in X-ray optics and X-ray sources makes it possible to carry out inelastic and quasi-elastic x-ray scattering whose spectra can be converted into the dynamic correlation function in real space. We describe the basic concept of the Van Hove correlation function, how it is obtained from the X-ray scattering spectra using synchrotron X-rays and X-ray free electron lasers, and the atomic dynamics in water and aqueous salt solution.