

コヒーレントX線を用いた動的・静的ナノ構造解析法の研究

物質系専攻 47-116008 井上 伊知郎

指導教員：雨宮 慶幸 教授

key words: コヒーレントX線・スペックルパターン・XPCS・XSVS・XCCA・光子統計

1. 緒言

近年の放射光光源の高輝度化によって位相の揃ったコヒーレントX線を用いた実験手法の開発及び、その応用が急速に進展している[1]。なかでもコヒーレントX線散乱を用いた実験手法は次世代光源の特性を最大限に活用する手法として今後の発展に大きな期待が持たれている。コヒーレントなX線が物質に入射すると照射位置全体の散乱波が干渉し、スペックルパターンと呼ばれる粒状の散乱パターンが観測される[2]。スペックルパターンは試料全体の構造情報を反映しており、空間的に平均化された情報しか得られない通常の散乱実験と比較して、試料の動的揺らぎ（動的構造）の情報や空間平均化によって埋もれてしまう静的構造情報を捉えることが出来るという大きな利点を持っている。このことは Bragg 父子や Max von Laue に端を発するX線構造解析法の約100年間の歴史から見ても革新的な可能性を有している。今後のX線光源の進化はX線のコヒーレンスの飛躍的な向上をもたらすため、今現在においてコヒーレントX線を用いた測定手法を開発することは将来の学術・産業における物質研究や技術革新を大きく推進するための基盤と成り得ることが期待される。そこで本研究では1. X-ray Speckle Visibility Spectroscopy (XSVS) 法と 2. X-ray Cross Correlation Analysis (XCCA) 法という2つの新しいコヒーレントX線散乱手法を検討・開発および発展させることを目指した。以下にそれぞれの詳細について述べる。

2. X-ray Speckle Visibility Spectroscopy の開発

【目的】 試料の中の散乱体が揺らぐ場合にはスペックルパターンもそれに応じて揺らぐ。そのため図1の上図のように、散乱強度の時間相関を様々な散乱ベクトルで測定することで、散乱体の時間および空間に関する動的構造を知ることが出来る。この手法を X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) と呼ぶ[3,4]。XPCSはソフトウェア・ハードウェアなどの物質材料を問わず、ナノメートルスケールの動的構造の研究に用いられている。しかし現状の XPCS では2つの問題点がある。1つ目の問題点は、XPCS の時間分解能が検出器の時間分解能によって制限され、現状ではミリ秒程度であることである。そのため図2に示すように XPCS と非弾性散乱法の間には測定困難な時空間領域が存在している。2つ目の問題点は、X線が試料に及ぼす放射損傷の問題である。XPCS の実験では試料の同じ位置にX線を照射し続ける必要があり、長時間の放射線量の蓄積による構造の変質やダイナミクスの変化が試料に生じる場合がある。

この問題を解決する手法として本研究では、可視光領域の Speckle Visibility Spectroscopy (SVS) [5] をX線領域に拡張した X-ray SVS (XSVS) という手法を理論的に検討し、その実証実験を行った。XSVSあるいはSVSは図1の下図のように露光時間を変えたときのスペックル像の散乱強度の分散(visibility)から物質のダイナミクスを調べる手法である。この手法では、系の緩和時間よりも短い露光時間では visibility が大きいに対し、長い露光時間ではスペックルが時間的に揺らぐため観測される散乱像の visibility が小さくなるという性質を利用しており、時間分解能は最短の露光時間によって決まる。そのためビームラインのX線シャッターや検出器のシャッターにより、短い露光時間を実現すれば、XPCS 以上の時間分解能を達成す

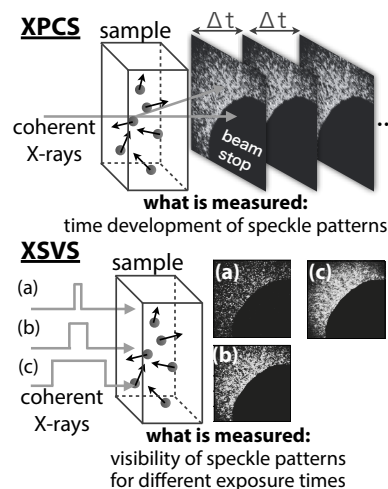


図1. XPCS と XSVS の概略図。

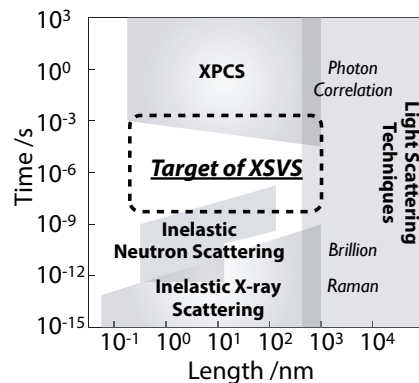


図2. 各時空間領域に対応する測定手法。

ることが可能である。さらに、XSVS では試料へのX線の照射位置を散乱像ごとに変えて実験を行なうことによって、放射損傷の問題も低減することが出来る。このような理由から XSVS は XPCS の欠点を克服しうるダイナミクスの解析手法として期待される。

【実験】 試料は粒径 100 nm のポリスチレン粒子の水懸濁液をグリセリンに混合したのち、真空デシケーターによって水分を除去してポリスチレンの体積分率が 5% になるように作製した。実験は SPring-8 の BL40XU で行った。試料に照射されるX線を空間的にコヒーレントにするために 5 μm 径のピンホールスリットをサンプルの上流に設置し、さらに、このピンホールからの寄生散乱を除去するためにピンホールと試料の間に 35 μm 径のピンホールを設置した。そして試料の 3 m 下流にイメージインテンシファイアと CCD カメラを組み合わせた間接入射型 CCD 検出器[6]を設置し、スペックルパターンの測定を行った。

【結果と考察】 得られたスペックルパターンを用いて XPCS と XSVS の2通りの解析を行った。まず、XPCS についての結果を示す。図 3 (a) はスペックルパターンから求められた強度の時間相関関数 $g_2(q,t) = \langle I(q,t) I(q,t+t) \rangle / \langle I(q,t) \rangle^2$ を様々な q について求めた結果である。これらの結果は系がブラウン運動をしていると仮定してフィッティングすることが可能であり、その結果から各 q での緩和時間を求めた。次に XSVS の結果を示す。図 3 (b) は実験によって得られた

visibility をブラウン運動を仮定して、光子統計を考慮した解析式[7]によりフィッティングした結果である。図 3 (c) は XPCS および XSVS から求めた系の緩和時間を示したものである。XSVS と XPCS の結果がよく一致していることから、この結果は XSVS を用いても動的構造解析が行えることを意味している。今後 XSVS はナノメータースケールのマイクロ秒、ナノ秒のダイナミクス、例えば、タンパク質内部のダイナミクス、過冷却液体における動的不均一性、コロイドや金属のガラス状態、高分子のレプテーション、リラクサー強誘電体のメカニズム、種々の相転移現象、などの実験的な理解に貢献することが期待される。

3. X-ray Cross Correlation Analysis 法の検討

【目的】 近年、Wochner ら[8]によって提案された X-ray Cross Correlation Analysis (XCCA) という手法は、スペックルパターンの方位角方向の相関関数 $C(q,\Delta) = \langle I(q,\phi) I(q,\phi+\Delta) \rangle_\phi / \langle I(q,\phi) \rangle_\phi^2$ から系の局所的な対称性を引き出す手法である[9,10]。 $C(q,\Delta)$ は逆空間の方位角方向の回転対称性を定量化したものである。実空間での系の対称性や秩序構造に応じてその q および Δ 依存性が大きく変化する。液体、コロイド、非ニュートン流体、金属ガラスなどといった中距離秩序が存在するような系においては局所的な構造が物性の発現に大きな影響を及ぼすため、XCCA は多様な物質へのアプリケーションが期待される。現在 XCCA は欧州 (ESRF) 及び、米国 (LCLS) において実験の報告がなされているものの、国内においては我々の知る限り XCCA の実験を行ったという報告は無い。そこで本研究では SPring-8 BL40XU において XCCA の実験装置を立ち上げて濃厚コロイド分散系をモデル試料として XCCA の実現可能性について検討を行った。

【実験】 試料は粒径 120 nm のシリカ粒子のエチレングリコール溶液を真空デシケーターによって溶媒を除去して体積分率が 45% になるように作製した。この試料はせん断が加わると急激に粘性が増加するダイラタンシー現象を示す。コロイド系のダイラタンシー現象の起源はせん断による粒子のクラスター化にあると理論的に考えられてきたが、実験によるその3次元構造解析はほとんど行われていない[9]。XCCA はこのクラスター形成に関する実験的な知見を得ることに貢献することが期待されるが、本研究では試料に

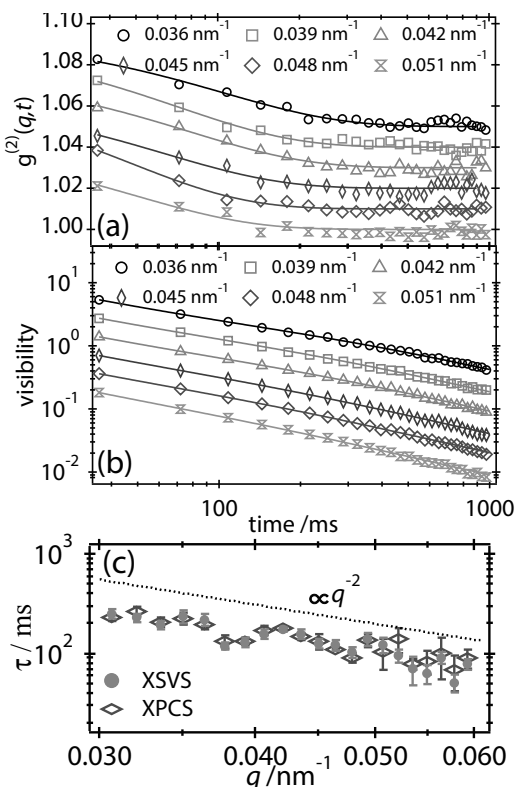


図3. (a) XPCS 法における強度の時間相関関数とそのフィッティング。(b) XSVS法における visibility の露光時間依存性とそのフィッティング。(a), (b)ではデータは適当にオフセットしている。(c) XPCS と XSVS によって求めた系の緩和時間。

せん断を加えずにXCCAを行った。実験はSPring-8のBL40XUで行った。5 μm 径および25 μm 径のピンホールスリットをXSVSと同様にサンプルの上流に設置してコヒーレントなX線を成形した。そして試料の3 m 下流に間接入射型CCD検出器を設置して試料の様々な場所からのスペックルパターンを測定した。

【結果と考察】 図4は露光時間0.5秒で得られた典型的なスペックルパターンである。 q が 0.05 nm^{-1} 付近の散乱強度の極大値は最近接粒子間距離に対応している。2500枚の異なる場所からのスペックルパターンの $C(q, \Delta)$ に関して $C(q, \Delta) = \sum_{n>0} C_n \cos(n\Delta)$ の級数展開[10,11]をそれぞれ行った後に、その平均を計算したものを図5に示す。各 q において C_n はいずれも n 依存性を示さず一定である。これはスペックルパターンが方位角方向に相関を持っていない、つまりコロイド粒子に秩序構造が無く液体状態にあるということを意味している。コロイド剛体球分散系では体積分率が秩序パラメータであるが、本研究で用いた体積分率は液体状態に対応する。そのためコロイドの相図と矛盾しない結果が今回のXCCAから得られた、と言える。今後、液体状態とは異なるコロイド分散系の試料を測定してXCCAの妥当性を確認した上で中距離秩序を持つ系への応用を図っていきたいと考えている。

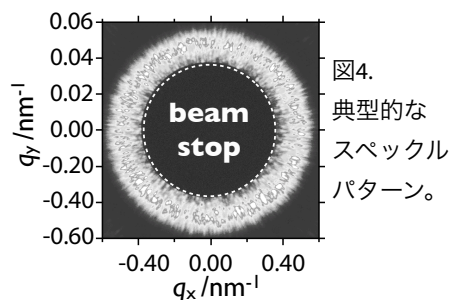


図4. 典型的なスペックルパターン。

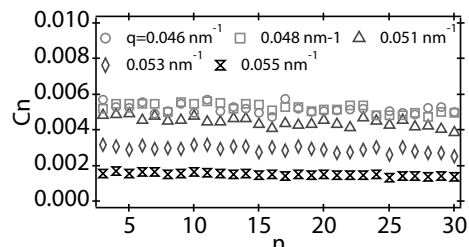


図5. 2500枚のスペックルパターンから得られた各 q における C_n の n 依存性。

4. まとめ

本研究では、X-ray Speckle Visibility Spectroscopy (XSVS) および X-ray Cross Correlation Analysis (XCCA) という2つの手法について、その検討・開発を行った。XSVSについては光子統計がvisibilityに与える影響を考慮に入れることによってSVSをX線領域に拡張し、コロイド分散系への応用の結果からその妥当性を証明した。XSVSは従来手法では測定が困難な時空間領域の動的構造にアプローチし得る手法であり、2.で述べたような多様な応用が期待される。XCCAに関しては日本で初めてその実験系を構築した。そして濃厚コロイド溶液への応用を図った結果、コロイドの相図と矛盾しない結果が得られた。今後モデル試料を用いて妥当性を検証した上で、材料研究へと拡張していきたいと考えている。

参考文献

- [1] K. Nugent, *Adv. Phys.* **59**, 1 (2010). [2] M. Sutton *et al.*, *Nature* **352**, 608 (1991). [3] M. Sutton, *C. R. Phys.* **9**, 657 (2008). [4] G. Grubel *et al.*, "Soft-matter characterization", ed. R. Borsali and R. Pecora, Springer-Verlag, Berlin, ch. 18 (2008). [5] D. J. Durian and P. K. Dixon, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 184302 (2003). [6] Y. Shinohara *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **8**, 737 (2010). [7] I. Inoue *et al.*, *Optics Express* **20**, 26878(2012). [8] P. Wochner *et al.*, *PNAS* **106**, 11511(2009). [9] X. Cheng *et al.*, *Science* **333**, 1276 (2011). [10] M. Altarelli *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 104207 (2010). [11] R. P. Kurta *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 184204 (2012).

謝辞: 本研究に関わる放射光実験はSPring-8 利用課題・選定委員会の承認の下で行われた (課題番号: 11A1112, 11B1131, 12A1562)。実験を支援して頂いた JASRI の八木直人博士、太田昇博士に感謝する。また、JASRIからSPring-8 萌芽的研究支援課題として実験機会の提供、研究資金の援助を受けさせていただいたことに感謝する。

出版物・学会発表 (出版物: 1-3, 学会発表: 4-)

1. Ichiro Inoue, Yuya Shinohara, Akira Watanabe, and Yoshiyuki Amemiya, "Effect of shot noise on X-ray speckle visibility spectroscopy", *Optics Express* **20**, 26878-26887 (2012). (Also published in *Virtual Journal of Biomedical Optics* **7** (2012) as a selected paper.)
 2. 仲旭、井上伊知郎、他「液晶-コロイド分散系の構造およびダイナミクス」, 放射光 **24**, 92-92 (2011).
 3. 井上伊知郎、他「X線光子相関分光法を用いた加硫ゴムにおけるナノ粒子ダイナミクスの観測」, 放射光 **25**, 108-109 (2012).
 4. 『X線光子相関分光法による加硫ゴムにおけるナノ粒子ダイナミクスの観測』ポスター、第25回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2012年1月 (学生発表賞)
 5. 『コヒーレントX線を用いたコロイド分散系のダイナミクス測定』、口頭、第61回高分子討論会、2012年9月
 6. "Frozen Structures in Vulcanized Rubber Revealed by X-ray Photon Correlation Spectroscopy", Poster, SAS 2012, Nov., 2012
 7. "X-ray Cross Correlation Analysis of Colloidal Suspensions at SPring-8", Poster, SAS 2012, Nov., 2012
- 他、筆頭著者として国内学会2件、共著者として国内学会6件、国際学会4件の発表。