

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 24 年度  
修士論文

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

2013 年 1 月提出  
指導教員： 雨宮 慶幸 教授

47-116008 井上 伊知郎

# 目次

第 1 章 序文	1
<b>Part I: コヒーレント X 線散乱法の基礎</b>	<b>5</b>
第 2 章 X 線散乱の基礎とコヒーレンス理論	6
2.1 フラックス・散乱断面積・強度	6
2.2 単色平面入射波の下での散乱理論	7
2.3 小角 X 線散乱法	9
2.4 コヒーレンス理論	11
第 3 章 シンクロトロン放射光の発生原理とその特徴	16
3.1 輝度と光子縮重度	16
3.2 放射光の特徴	17
3.3 放射光の発生原理とその指向性	18
3.4 偏向電磁石光源の放射光のスペクトルと高輝度性	19
3.5 挿入光源の放射光のスペクトルと高輝度性	23
3.6 特殊なアンジュレータ	26
3.7 エミッタンスと輝度との関係	26
第 4 章 コヒーレント X 線散乱法の実現条件	28
4.1 コヒーレント X 線散乱法と通常の散乱法	28
4.2 コヒーレント X 線散乱法の実現条件	29
4.3 SPring-8 BL40XU における実験条件	31
<b>Part II: X-ray Speckle Visibility Spectroscopy 法の開発</b>	<b>35</b>
第 5 章 イントロダクション	36
第 6 章 XPCS の原理と実際	39
6.1 XPCS の原理	39

6.2	XPCS に用いる検出器とその時間分解能の限界 . . . . .	42
6.3	XPCS の解析方法 . . . . .	43
6.4	Two-time correlation function . . . . .	44
<b>第 7 章</b>	<b>SVS から XSVS への理論展開</b>	<b>47</b>
7.1	SVS の原理 . . . . .	47
7.2	XSVS への理論展開 . . . . .	50
7.3	XSVS の XPCS に対する利点 . . . . .	55
<b>第 8 章</b>	<b>XSVS のコロイド懸濁液への応用</b>	<b>56</b>
8.1	実験の目的と概要 . . . . .	56
8.2	実験 . . . . .	56
8.3	結果と考察 . . . . .	59
8.4	結論 . . . . .	68
<b>第 9 章</b>	<b>XSVS の応用の可能性</b>	<b>71</b>
9.1	検出器の装置関数の測定 . . . . .	71
9.2	1 枚のスペックルパターンによる動的構造解析の検討 . . . . .	76
<b>Part III: X-ray Cross Correlation Analysis 法の検討</b>		<b>82</b>
<b>第 10 章</b>	<b>イントロダクション</b>	<b>83</b>
<b>第 11 章</b>	<b>XCCA の濃厚コロイド懸濁液への応用</b>	<b>89</b>
11.1	実験の目的と概要 . . . . .	89
11.2	実験 . . . . .	89
11.3	実験結果と考察 . . . . .	95
11.4	結論 . . . . .	102
<b>第 12 章</b>	<b>XCCA の問題点と今後の発展性</b>	<b>105</b>
12.1	既存の理論の適用限界と実験におけるその対処法 . . . . .	105
12.2	コヒーレンス長およびビームサイズの XCCA への影響 . . . . .	109
12.3	XCCA と fluctuation X-ray microscopy の併用の提案 . . . . .	112
<b>第 13 章</b>	<b>全体のまとめ</b>	<b>115</b>
	謝辞	<b>117</b>

## 第1章 序文

光と物質との相互作用の原理の解明や応用は現代科学の様々な分野において興味の対象となっている。光は波長、別の言い方をすれば周波数によって、その性質や物質との相互作用の様子が決まる。例えば 1895 年に Röntgen によって発見された X 線は波長がオングストロームオーダーの光であるが、X 線の電場および磁場が物質中の電子と相互作用すると入射 X 線の散乱、吸収、蛍光 X 線や光電子あるいはオージェ電子の放出といった現象が生じる。これらの相互作用の様子は物質における電子密度の空間分布や電子のエネルギー状態を反映しているため、X 線は物質の構造、さらにはその機能発現のメカニズムを調べるための優れたプローブであると言える。

X 線の物質研究への応用は 20 世紀を通して精力的に行われてきたが、21 世紀に入った現在においても次々と新たな実験結果や実験手法が発表されている。X 線の応用が留まること無く拡大し続ける一因として X 線の質の基準である輝度 (brilliance) という物理量が光源の進歩、特に放射光光源の発展によって加速度的に向上してきたことが挙げられる。現代の放射光施設におけるアンジュレータ光源の輝度は従来のテーブルトップの光源のそれと比較して 10 の 12 乗倍という非常に大きな値を持つ。実験で用いることが出来る光子数は輝度に応じて増加するため、放射光光源の進歩は同じ S/N のデータを従来の光源を用いるよりも短時間で測定することを可能にしている。この短時間での測定可能性を応用して系の時間発展の様子を捉えようとする試みは、現代の放射光施設における散乱・イメージング・光電子分光などの様々な実験手法が目指している 1 つの方向性である。

このように輝度の向上は既存の手法の高速化をもたらすが、その向上によって初めて可能になる実験手法がある。位相の揃った干渉性の良いコヒーレント X 線を用いた実験手法は近年の放射光光源の発展に伴って初めて可能になったものの 1 つの例であり、その種々の手法は Nugent による詳細なレビュー [1] の中で述べられている。ではなぜコヒーレント X 線を用いた手法がこれまで行われて来なかったのだろうか？それは可視光領域のレーザーと異なり、放射光や実験室系の X 線光源がインコヒーレントであることに起因する。これらの光源からコヒーレント X 線を形成するためには伝搬によるコヒーレンスとスリットなどの光学系を利用する必要があり、この形成の過



程で光源から出る大部分の X 線は切り捨てられる。実験に足る強度を持ったコヒーレント X 線を得るために十分な輝度を持った光源を用いることが出来なかったことがコヒーレント X 線を用いた測定手法がこれまで実施されてこなかった理由である。しかし、現代における最先端の高輝度放射光光源は実験に足る十分な強度を持つコヒーレント X 線を供給することが可能であるし、さらには世界各国で開発・改良が進められている X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser: XFEL) [2–6]、エネルギー回収型ライナック (Energy Recovery Linac: ERL) [7]、究極の蓄積リング型放射光 (Ultimate Storage Ring: USR) [8] といった次世代の光源やライナック加速器を用いることで現代の第3世代の放射光よりも格段にコヒーレントな光を近い将来において使用できることが期待される。このような背景があるために、コヒーレント X 線を用いた測定手法の将来における発展性は疑いのない事実である。

なかでもコヒーレント X 線を用いた散乱手法は近年大きな注目を集めている手法である。通常の散乱実験ではコヒーレンスの有限性のために、ある空間的な距離以上離れた電子によって散乱された X 線は位相関係を持たず、観測される散乱強度は各コヒーレントな領域の強度和になる。そのため実験によって得られるのは空間的に平均化された構造情報である。一方でコヒーレント 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てスペックルパターンと呼ばれる粒状の散乱像を検出器面上に形成する [9]。このスペックルパターンは試料全体の構造情報を反映しているため、従来の散乱手法よりも示唆に富んだ情報を得ることが出来る場合がある。

例えば、試料が X 線のビームよりも十分に小さいという条件でスペックルパターンを検出器面上で空間分解能良く測定すれば、オーバーサンプリングによる位相回復 [10, 11] によって試料の電子密度の実像を得るコヒーレント回折顕微鏡 (Coherent Diffraction Imaging: CDI) [12] を実現することが出来る。この手法は透過型配置 [13] や Bragg 配置 [14] を問わず実現可能で、その3次元化 [15] や生物試料・物質科学への応用 [16–24] が展開されている。さらには、試料を走査しながらそれぞれの位置に対応するスペックルを測定することでオーバーサンプリングを達成して位相回復を行うという X 線タイコグラフィーの理論的・実験的研究もここ数年で急速に発展してきている [25–30]。

別のコヒーレント X 線散乱手法の例として、X 線光子相関分光法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) が挙げられる [31–33]。この手法は、一言で言えばスペックルパターンの時間分割測定である。試料が時間的に揺らぐ場合にはスペックルパターンも時間的に揺らぐので、散乱強度の時間相関関数を様々な散乱ベクトルで測定することによって対応する空間スケールでの構造の時間揺らぎの様子を調べるこ

が出来る。この手法のメリットは X 線や中性子の非弾性・準弾性散乱法などでは測定が難しいような、1 Å から 100 nm 程度の空間スケールのミリ秒よりも遅い時間スケールダイナミクスを測定することが出来るということである。XPCS はこれまでコロイド分散系 [34–36] やポリマーブレンド・ブロックコポリマー [37–39] のようなソフトマターから合金 [40–42] や強磁性体 [43] といったハードマターに及ぶ広範な物質のダイナミクスの解明に寄与してきた。

これらの例から分かるように、コヒーレント X 線散乱法は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、試料の構造の揺らぎ（ダイナミクス）の情報や、空間平均化によって埋もれてしまう構造情報を実験的に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 Laue の X 線散乱現象の発見から約 100 年間の X 線散乱手法の歴史から見て革新的な可能性を有している。前述の通り、今後の X 線光源の進化は X 線のコヒーレンスを急激な向上をもたらす。そのため、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学術的に興味深いだけでなく、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。

本論文では、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 線散乱手法を開発・発展させることを目指した。1. は著者らのグループによって開発された物質のダイナミクスを測定する手法である [44]。この手法は XPCS と同じようにスペックルパターンから物質のダイナミクスを測定する手法であるが、XPCS と比較してより高い時間分解能を達成しうる。さらに、放射線に対する放射損傷を XPCS の場合よりも低減できるという利点もある。2. は Wochner ら [45] によって提唱された、スペックルパターンの方位角方向の相関関数からクラスター構造などの物質の中距離秩序構造を引き出す手法である。本研究では日本で初めてその実験装置を立ち上げた。そして XCCA を濃厚コロイド試料に応用して、様々な位置からのスペックルパターンによって XCCA を行うことで実験装置の妥当性を検証することを試みた。

本論文は Part I, Part II, Part III から構成される。Part I ではコヒーレント X 線散乱法の基礎を述べる。2 章では X 線散乱とコヒーレンス理論について、3 章ではシンクロトン放射光の特性について、4 章ではコヒーレント X 線散乱法を行うために必要な実験条件について、それぞれ議論する。Part II では XSVS の開発について述べる。5 章ではイントロダクションとして XPCS の概要とその適用限界について、6 章では XPCS の原理と実際について、7 章では XSVS の解析理論について、8 章では XSVS をブラウン運動するコロイド溶液へ応用した実験結果について、9 章では XSVS の応用の可

能性について、それぞれ議論する。Part III では XCCA の開発について述べる。10 章ではイントロダクションとして散乱像の強度相関による構造決定の方法論について、11 章では XCCA を濃厚コロイド溶液へ応用した実験結果について、12 章では XCCA の問題点と今後の発展性について議論する。最後に、13 章で本論文全体を通した結論を述べて論文を締める。

## *Part I*

# コヒーレントX線散乱法の基礎

## 第2章 X線散乱の基礎とコヒーレンス理論

X線の物質による散乱には、散乱波が入射波と同じ波長になる弾性散乱と散乱の際にエネルギーを失って波長が長くなる非弾性散乱がある。前者は散乱波が互いに干渉するのに対し、後者はそのような干渉は起こらない。本論文で実験を行ったような小角散乱の領域では後者の散乱強度に及ぼす寄与が前者のそれに比べて圧倒的に小さく無視できるため [46]、後者の影響は本論文では取り扱わないことにする。本章ではX線散乱の基礎的な事項および、入射光のコヒーレンスが散乱X線の干渉に及ぼす影響について述べる。

### 2.1 フラックス・散乱断面積・強度

ここでは散乱を議論するに当たって重要な物理量である、フラックス・散乱断面積・散乱強度の定義を与える。

フラックス  $J$  はX線ビームの強さを表す物理量である。平面波の場合には、単位時間当たりに単位面積を通過する光子数の総量である。また、散乱波を十分遠方で観測する場合のような、球面波を取り扱う時のフラックス  $J$  は単位時間当たりに単位立体角を通過する光子数と定義される。平面波・球面波どちらの場合もX線の電場の振幅  $E_0$  を用いてフラックス  $J$  は適当な比例定数  $C$  を用いて

$$J = C|E_0|^2 \quad (2.1)$$

と表されるが、平面波と球面波の場合でフラックス  $J$  の次元が異なっていることに注意する必要がある。

散乱断面積  $d\sigma/d\Omega$  は試料が入射光を散乱する能力を表す物理量であり、散乱X線のフラックス  $J_s$  と入射X線のフラックス  $J_0$  との比、

$$d\sigma/d\Omega = \frac{J_s}{J_0} \quad (2.2)$$

と定義される。本論文では散乱強度  $I$  を散乱断面積  $d\sigma/d\Omega$  で定義する。散乱実験では強度  $I$  の相対値が実験で測定される物理量である。ふつうX線散乱の分野では散乱

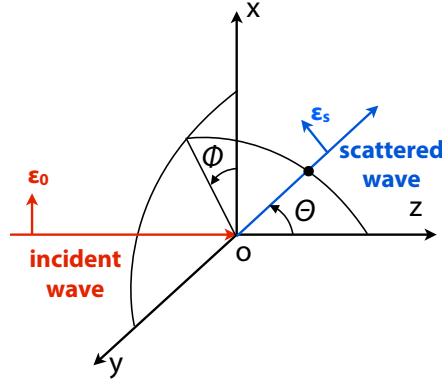


図 2.1: 1 電子による散乱を考えるための 3 次元直交座標系。

強度の相対値で物質構造を議論することが多いが、近年の小角 X 線散乱の分野ではグラッシーカーボン [47] や水 [48] を標準試料として観測された散乱強度から、散乱断面積に電子数密度を乗じた微分散乱断面積という物理量の絶対値を求めるという試みもある。

## 2.2 単色平面入射波の下での散乱理論

ここでは単色平面入射波の下で X 線散乱がどのように表現されるかについて古典論の観点から述べる [46, 49–52]。量子論的な取り扱いについては他の文献 [49, 51, 53] に譲ることとする。

### 2.2.1 1 電子による散乱

図 2.1 のような 3 次元直交座標系を考え、原点に束縛された 1 つの電子に z 軸方向に進む x 軸方向に偏光した X 線が入射しているとする。このとき電子は x 軸方向の振動電場  $E_0 \exp(-i\omega t)$  によって振動させられており、電子の座標  $x$  に関して

$$m \left( \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x \right) = -e E_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.3)$$

の運動方程式が成り立つ。ただし、 $\gamma$  は消衰因子で入射波に対する散乱波のエネルギーの散逸に関係している。この運動方程式を解くと

$$x = \frac{e E_0 \exp(-i\omega t)}{m (\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.4)$$

という解が得られ、電子に起因する電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$  は  $x$  軸方向の単位ベクトル  $\mathbf{i}$  を用いて

$$\mathbf{p} = -\frac{e^2 E_0 \exp(-i\omega t)}{m(\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{i} \quad (2.5)$$

となる。原点にあるこの電気双極子から放射される電磁波の電場は波動帯と呼ばれる十分遠方の位置  $\mathbf{r}$  において真空中の誘電率  $\epsilon_0$  と光速  $c$  を用いて

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \ddot{\mathbf{p}}(t - r/c))}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} \quad (2.6)$$

のように表されるので、この式に式 (2.5) を代入すると

$$\frac{\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t)}{E_0} = r_e \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \frac{1}{r} \hat{\mathbf{r}} \times (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{i}) \exp(-i\omega(t - r/c)) \quad (2.7)$$

が導かれる。ここで  $r_e = e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2$  は古典電子半径と呼ばれる物理量である。また、 $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$  と置いた。この式を入射波および反射波の偏光ベクトルをそれぞれ  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_s$  として整理すると

$$E_s = -r_e \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_s}{r} E_0 \quad (2.8)$$

となるので、1 電子による散乱振幅は

$$I = P r_e^2 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.9)$$

と与えられる。ここで  $P$  は偏光因子で  $P = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_s)^2$  である。偏光因子は図 2.1 における角度  $\Phi$ 、 $\Theta$  を用いて

$$P = \sin^2 \Phi + \cos^2 \Theta \cos^2 \Phi \quad (2.10)$$

と表されるが本論文で取り扱うような小角散乱の領域では  $P = 1$  としても差し支えない。また、以降の議論では偏光因子と古典電子半径は省略して考えることにする。この節では円偏光や楕円偏光の場合の 1 電子からの散乱について取り上げなかったが、これらの偏光は直交する直線偏光の足しあわせで表せるため磁気散乱などの特別な場合を除いてその議論は簡単である。

### 2.2.2 異なる電子からの散乱波の干渉

異なる電子からの散乱波は位相差を持つ。物質中で 2 回以上散乱が起こらないという Born 近似の下で試料からフラウンホーファー領域と呼ばれる十分離れた地点で散乱波を観測することを考える。異なる電子間の位相差は入射波と散乱波の波数ベクトル

ル  $\mathbf{k}_0$  と  $\mathbf{k}_s$  の差である散乱ベクトル  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$  を用いて  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$  と表すことが出来る。そのため位置  $\mathbf{r}$  の電子の数密度に  $-r_e \omega^2 / (\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega)$  を乗じた散乱長密度分布  $\rho(\mathbf{r})$  を用いると、入射波の振幅で規格化した散乱波の振幅  $A(\mathbf{q})$  は

$$A(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

というように散乱長密度分布の Fourier 変換の形で表される。散乱強度は上式の絶対値の 2 乗となるが、散乱体の単位体積あたりの散乱長密度分布の自己相関関数

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

を用いて単位体積あたりの散乱強度は

$$I(\mathbf{q}) = \frac{A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})}{V} = \int_V \gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

と書ける。実験によって測定される物理量は散乱振幅ではなく散乱強度なので、実験からは散乱長密度分布の自己相関関数の情報が得られる。通常の散乱実験においては電子の固有エネルギーから十分に離れたエネルギーの X 線を用いるが、このとき電子密度分布と散乱長密度分布が比例するため電子密度の空間分布の情報を得ることが出来る。

## 2.3 小角 X 線散乱法

小角 X 線散乱法 (small-angle X-ray scattering: SAXS) では散乱角が数度以下の小さな散乱 X 線を測定する。散乱強度は電子密度の自己相関関数の Fourier 変換に相当するため、小さな散乱角の X 線を測定することで大きなスケールの構造情報が得られる。例えば、試料が粒子系の場合に散乱強度の  $q$  依存性からどのような情報が得られるかを図 2.2 にまとめた。これらの細かな理論については他の文献に詳しく記述されているため [50]、以下では本論文において必要な概念だけを述べる。

### 2.3.1 形状因子と構造因子

粒子系からの散乱強度は各粒子の形状と粒子間の干渉効果によって決まる。それぞれが散乱強度に及ぼす寄与を形状因子 (form factor)、構造因子 (structure factor) と呼び、それぞれ  $F(q)$ 、 $S(q)$  と表記することが一般的である。この表現を用いると散乱に寄与する粒子数を  $N$  として

$$I(q) = NF(q)S(q) \quad (2.14)$$



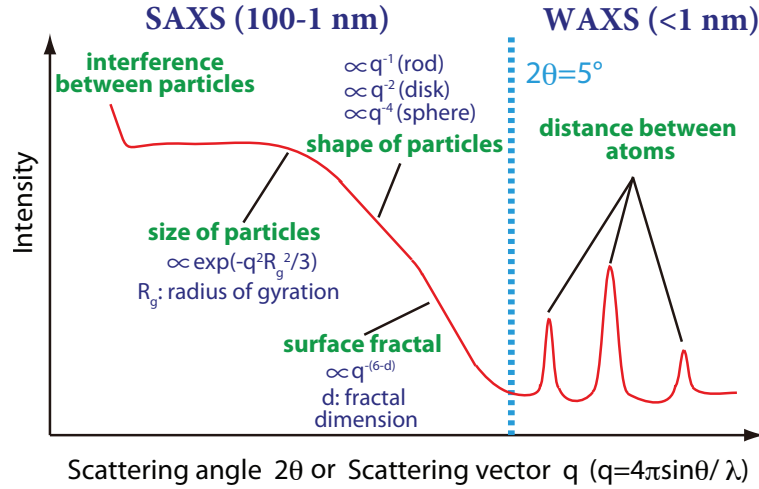


図 2.2: 粒子系の試料の散乱強度の  $q$  依存性から得られる情報。

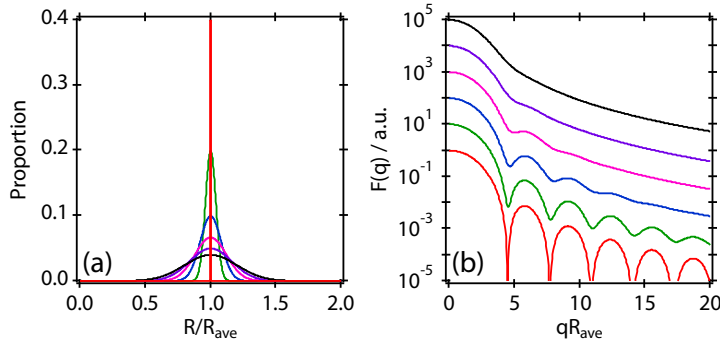


図 2.3: (a) Gauss 分布 ( $\sigma = 0\%, 4\%, 8\%, 12\%, 16\%, 20\%$ ) を仮定した球の半径の分散 (b) それぞれの場合に対応する球の形状因子。

のように表される。例えば、散乱長密度が  $\rho_0$  の半径  $R$  の球の形状因子は球の体積  $v = 4/3\pi R^3$  を用いて

$$F(q) = (\rho_0 v)^2 \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3} \quad (2.15)$$

と表される。球の半径に分散がある場合には図 2.3 のように分散の様子に応じて形状因子の  $q$  依存性が変わり、散乱強度プロファイルのフリンジが鈍されていく。

粒子間の干渉効果についても考えると散乱強度は粒子の重心の位置座標  $r_i$  および粒

子間の相対位置  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  を用いて

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= F(\mathbf{q}) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}} \\ &= NF(\mathbf{q}) \left[ 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}} \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

となる。ここで  $\langle \rangle$  はアンサンブル平均を表す。この式から構造因子は

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{ij}} \right\rangle \quad (2.17)$$

で与えられることが分かる。

### 2.3.2 2体分布関数

$\langle n \rangle$  を粒子の数密度とする。系の中の粒子から1つを任意に選び、この粒子から距離  $\mathbf{r}$  離れた微小体積  $d\mathbf{r}$  の領域に他の粒子が存在する確率が  $\langle n \rangle g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  で与えられるとする。この  $g(\mathbf{r})$  のことを2体分布関数と言う。この関数を用いると構造因子は

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \langle n \rangle \int g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

と表すことができる。この式は構造因子と2体分布関数がFourier変換で結びついていることを意味している。系が等方的な場合には式をさらに整理することができて、

$$S(q) = 1 + \langle n \rangle \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.19)$$

となる。

## 2.4 コヒーレンス理論

ここまでは波が単色平面波ですべての散乱波が干渉する条件下での散乱について考えてきたが、次に光源が有限サイズであり、さらに発せられる光に波長の分散があるような光を試料に照射した際の散乱について述べる [54,55]。

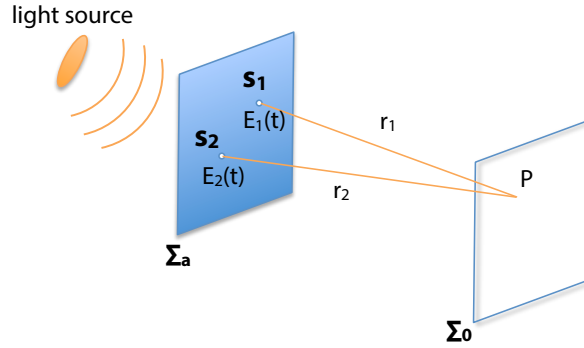


図 2.4: ヤングの実験。

### 2.4.1 複素コヒーレンス度

図 2.4 のようなヤングの実験を考える。このとき光源は有限の大きさを持ち、また、そこから発せられる光には波長の分散があるとする。光源から出た光は 2 つの開口を持つスリット  $s_1$  と  $s_2$  に入射し、それぞれの開口が 2 次波の光源となっている。この時、それぞれのスリットにおける時間  $t$  の電場を  $E_1(t)$ 、 $E_2(t)$  とするとスクリーン  $\Sigma_0$  上の点  $P$  の電場は

$$E_P(t) = K_1 E_1(t - t_1) + K_2 E_2(t - t_2) \quad (2.20)$$

と表される。ここで  $t_1 = r_1/c$ 、 $t_2 = r_2/c$  であり、 $K_1$ 、 $K_2$  は伝搬関数と呼ばれ、開口の形状と開口と観測点との距離によって決まる純虚数である [54]。光の 1 周期と比較して十分長い時間  $T$  で測定される  $P$  での強度の平均は

$$\begin{aligned} I &= \langle E_P(t) E_P^*(t) \rangle_T \\ &= |K_1|^2 \langle E_1(t - t_1) E_1^*(t - t_1) \rangle_T + |K_2|^2 \langle E_2(t - t_2) E_2^*(t - t_2) \rangle_T + 2|K_1||K_2|\text{Re}[\Gamma_{12}] \end{aligned} \quad (2.21)$$

となる。ここで  $\tau = t_2 - t_1$  であり、 $\Gamma_{12}(\tau) = \langle E_1(t + \tau) E_2^*(t) \rangle_T$  を  $s_1$  と  $s_2$  の相互コヒーレンス関数と呼ぶ。ところで式 (2.21) の右辺第 1 項と第 2 項はそれぞれ開口が単独で開いているときに観測される強度に対応している。これらを  $I_1$ 、 $I_2$  と置くと相互コヒーレンス関数との間に

$$I_1 = |K_1|^2 \Gamma_{11}(0), \quad I_2 = |K_2|^2 \Gamma_{22}(0) \quad (2.22)$$

という関係が成り立つ。

次に式 (2.21) の右辺の第 3 項に着目しよう。この項は 2 つの開口間の干渉効果を意

味している。複素コヒーレンス度はこの干渉効果の大きさを評価する関数であり、

$$\gamma_{12}(\tau) = \frac{\Gamma_{12}(\tau)}{\sqrt{\Gamma_{11}(0)\Gamma_{22}(0)}} \quad (2.23)$$

で定義される。この関数は Schwarz の不等式から明らかに  $0 \leq \gamma_{12}(\tau) \leq 1$  である。この関数を用いると

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \text{Re}[\gamma_{12}(\tau)] \quad (2.24)$$

と表現される。 $|\gamma_{12}(\tau)| = 0$  の時は 2 つの開口からの光は干渉性を持たず、インコヒーレントであると言う。 $|\gamma_{12}(\tau)| = 1$  の時は Schwarz の不等式の等号条件から 2 つの開口からの光は常に位相関係を持つのでコヒーレントと言う。 $0 < |\gamma_{12}(\tau)| < 1$  の時は部分コヒーレントと言う。

#### 2.4.2 スペクトルコヒーレンス度と部分コヒーレント X 線の散乱

前節の相互コヒーレンス関数は時間・空間領域における関数である。位置座標も変数であるとする一般的な相互コヒーレンス関数は  $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau)$  と記述することができる。この相互コヒーレンス関数を時間領域で Fourier 変換した

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (2.25)$$

のことを相互スペクトル密度と呼ぶ。特に  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  の時の相互スペクトル密度はスペクトル密度  $S(\mathbf{r}, \omega)$  と呼び、その定義から

$$S(\mathbf{r}, \omega) \equiv W(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\mathbf{r}, \tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \right|^2 \quad (2.26)$$

なる関係が成り立つ。相互スペクトル密度を位置  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  におけるスペクトル密度を用いて規格化を行なったものをスペクトルコヒーレンス度と呼び

$$\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \frac{W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)}{\sqrt{S(\mathbf{r}_1, \omega)} \sqrt{S(\mathbf{r}_2, \omega)}} \quad (2.27)$$

で表される。スペクトルコヒーレンス度は複素コヒーレンス度を空間・周波数領域で考えたものに相当している。 $0 \leq |\mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)| \leq 1$  が成り立ち、 $|\mu_{12}(\tau)| = 0$  の時はインコヒーレント、 $|\mu_{12}(\tau)| = 1$  の時はコヒーレント、 $0 < |\mu_{12}(\tau)| < 1$  の時は部分コヒーレントである。

以上を踏まえて、Born 近似のもとでの X 線のフラウンホーファー領域における散乱がどのように表されるのかを紹介しよう [55]。試料と検出器の距離を  $r$  として、周

波数  $\omega$  の波動に対応する散乱ベクトルが  $\mathbf{q}$  となるような点で散乱波を観測する場合を考える。このとき散乱波のスペクトル密度  $S^{(s)}(\mathbf{r}, \omega)$  は

$$S^{(s)}(\mathbf{q}(\omega), \omega) = 1/r^2 \int_V \int_V \mu(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \sqrt{S(\mathbf{r}_1, \omega)} \sqrt{S(\mathbf{r}_2, \omega)} \rho(\mathbf{r}_1) \rho^*(\mathbf{r}_2) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.28)$$

となる。ここで  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  である。一般的にスペクトルコヒーレンス度は  $|\mathbf{r}_{12}|$  に対して単調減少である。そのため、 $|\mathbf{r}_{12}|$  が次に説明するような空間コヒーレンスよりも小さな場合にのみ散乱強度に寄与することが出来る。また、入射 X 線に波長の分散がある場合にはそれぞれの波長が単独で試料に入射している場合の散乱強度を足しあわせたものが観測される散乱強度になる。

### 2.4.3 時間コヒーレンス長と空間コヒーレンス長

時間コヒーレンス長および空間コヒーレンス長は複素コヒーレンス度を特別な場合について考えたものである。 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  の複素コヒーレンス度  $\gamma(\mathbf{r}, \tau)$  は光が単色であれば

$$\gamma(\mathbf{r}, \tau) = e^{-i\omega\tau} \quad (2.29)$$

となる。しかし光の波長に幅がある場合には複素コヒーレンス度の絶対値は  $\tau$  の増加と共に小さくなっていく。これは例えば、マイケルソン干渉計を考えたときに時間差あるいは光路差がある程度以上であると 2 つの経路に由来する光同士が干渉しなくなるということに相当している。周波数の幅を  $\Delta\omega$  として  $\tau_t = 1/\Delta\omega$  程度の時間差であれば光が干渉すると見なすことができるので、この時間に進む光の距離を時間コヒーレンス  $\xi_t$  と呼び

$$\xi_t = c\tau_t = \frac{\lambda}{2\Delta\lambda} \quad (2.30)$$

と定義される。ここで  $\bar{\lambda}$ 、 $\Delta\lambda$  はそれぞれ平均の波長と波長の幅である。時間コヒーレンスはどの程度の光路差であれば光が干渉するかを表す目安である。

次に空間コヒーレンス長について考える。インコヒーレントな光源  $S$  が周波数  $\omega$  の単色の光を発しているとする。このとき  $\tau = 0$  の  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  の同時刻コヒーレンス度  $j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau = 0)$  を考えると、この関数は van Cittert-Zernike の定理から

$$J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_{\sigma} I(s) \frac{e^{ik(R_2 - R_1)}}{R_1 R_2} ds \quad (2.31)$$

となることが知られている [55]。ここで  $I(s)$  は光源のある点  $s$  における発せられる光の強度、 $k = 2\pi/\lambda$  は光の波数、 $R_1$ 、 $R_2$  はそれぞれ光源から  $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$  までの距離であり、右辺の積分は光源の面積要素に関しておこなう。同時刻コヒーレンス度は更に

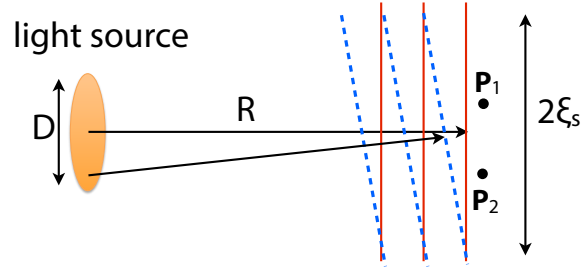


図 2.5: 有限な大きさの光源から発せられる光の様子と空間コヒーレンス  $\xi_s$ 。

$$j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{I(\mathbf{r}_1)} \sqrt{I(\mathbf{r}_2)}} \int_{\sigma} I(s) \frac{e^{ik(R_2 - R_1)}}{R_1 R_2} ds \quad (2.32)$$

と表すことが出来る。ここで  $I(\mathbf{r}_1)$ 、 $I(\mathbf{r}_2)$  は

$$I(\mathbf{r}_j) = \int_{\sigma} \frac{I(s)}{R_j^2} ds \quad (j = 1, 2) \quad (2.33)$$

で  $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$  における平均強度を意味する。光源が点光源であれば、 $R_1 - R_2$  は  $s$  に関する積分において定数と見なせるので、 $|j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)| = 1$  となる。しかし、有限な大きさの光源の場合には  $R_1 - R_2$  は  $s$  に依存するため同時刻コヒーレンス度が低下し、2点の干渉の程度が小さくなる。 $R_1 - R_2$  の  $s$  に対する変化の幅が  $1/k$  程度、およそ半波長よりも短い場合には干渉がすると見なせる。図 2.5 は光源の中心付近と端のそれぞれから出た光が伝わる様子を表している。図中の  $2\xi_s = \lambda R/D$  は丁度光源の中心からの光と端からの光が 1 波長ずれる距離を表している。この距離の半分以下のところに  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  があれば干渉がおこると見なせるため、この距離

$$\xi_s = \frac{\lambda R}{2D} \quad (2.34)$$

のことを空間コヒーレンス長といい、空間的に離れた 2 点が干渉するかどうかの目安である。

## 第3章 シンクロトロン放射光の発生原理と その特徴

シンクロトロン放射光あるいは単に放射光とは高エネルギーの荷電粒子が加速度運動する際に放射される電磁波のことをいう。X線の光源として放射光を利用する場合には電子を光速近くにまで加速した後に、蓄円形軌道を周回させたり、微小に振動させることによって光を発生させている。シンクロトロン放射光はコヒーレントX線散乱法を行う上で必要不可欠なものであり、その原理を理解しておくことは実験の計画や遂行、データの解釈において有益である。本章ではこのシンクロトロン放射光の発生原理とその特徴に関して述べる。

### 3.1 輝度と光子縮重度

輝度  $B$ (brilliance) は可視光光源や放射光光源の性能を評価する物理量である。X線の場合には0.1%相対バンド幅・単位時間当たりの光子数をビームの角度発散(単位は $\text{mrad}^2$ )、光源サイズ(単位は $\text{mm}^2$ )で割った量で定義される。図3.1は輝度が時代と共にどのように向上してきたかを図示している。新たなX線の光源が生まれることによって輝度はその都度増加してきており、特に1970年代に登場したシンクロトロン放射光光源は革新的な輝度の増加をもたらした。シンクロトロン放射光光源はその段階に応じて第1世代から第3世代に分けられる。第1世代は陽子加速器などの素粒子実験用の加速器で寄生的にX線を利用していた世代のことである。第2世代はX線の発生を目的として作られた放射光光源のことをいい、円周上に配置された偏向電磁石によって電子の軌道を円形にすることによって光を発生させている。第3世代は挿入光源が中心の放射光光源のことをいう。挿入光源とは周期的な磁場を電子に与えることにより光を発生させる装置のことである。挿入光源によって電子は蛇行運動し、蛇行の度に発生する光を利用することが出来るので従来よりも高い輝度の光を利用することができる。現在ではこの第3世代光源から次世代の光源へと移っていく過渡期に相当しており、X線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser: XFEL)、エネルギー回

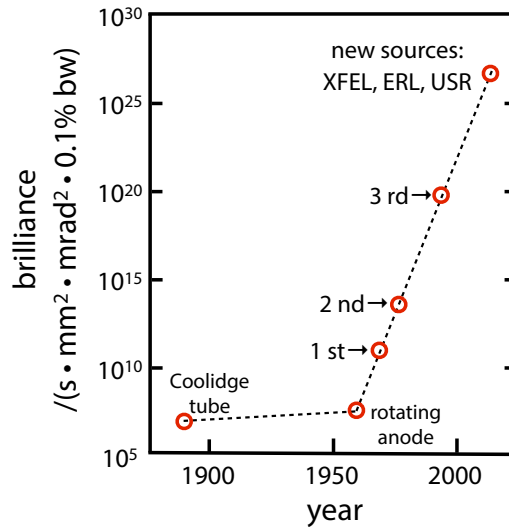


図 3.1: X 線の輝度の進化の歴史。1 st、2 nd、3 rd はそれぞれ第 1 世代、第 2 世代、第 3 世代の放射光源を意味している。

収型ライナック (Energy Recovery Linac: ERL) や究極の蓄積リング型放射光 (Ultimate Storage Ring: USR) などの新しい光源は既存の第 3 世代放射光光源と比較して更なる輝度の向上をもたらすことが期待されている。

このような輝度の増加はコヒーレント X 線散乱法において実験に利用出来る光子数の増加と密接に関係している。前章の議論からコヒーレントなビームの体積は時間コヒーレンス長と空間コヒーレンス長の積程度と考えることができる。量子力学的な観点から見ると、この体積の中に存在する光子は同じ固有状態にあると見なせる。コヒーレントなビームの体積に含まれる光子数のことを光子縮重度  $D_{\text{photon}}$  といい、光子縮重度が大きければコヒーレント X 線散乱法で用いることができる入射 X 線の強度が大きくなることを意味している。光子縮重度はおよそ

$$D_{\text{photon}} = \frac{B\lambda^3}{4c} \quad (3.1)$$

のようになり [46]、輝度に比例する。そのため高輝度 X 線光源はコヒーレント X 線散乱法を行う上で重要な要素である。

## 3.2 放射光の特徴

放射光には以下のような特徴がある。



1. 従来の管球型の実験室光源と比較して  $10^4$  倍から時には  $10^{15}$  倍におよぶ桁違いに高い輝度をもつ。
2. 偏向電磁石光源の場合には遠赤外線から硬 X 線領域におよぶ広大な連続スペクトルをもつ。挿入光源の場合には磁場周期と磁場の強さに応じて準単色な光が発せられる。
3. 電子は蓄積リング内をバンチと呼ばれる塊を形成して周回しており、そのバンチの時間幅が 0.1 ns 程度であるので放射光はこの時間幅に対応したパルス光である。
4. 放射光は一般に偏光性をもつ。例えば、偏向電磁石光源や通常の挿入光源の場合に電子の軌道面と同じ面内において、放射された光を観測する場合には水平方向の直線偏光になる。

このうち 1、2 がコヒーレント X 線散乱法を議論するに当たって特に重要なので以下の節で詳しく取り上げる。また、3 のとおり放射光はパルス光ではあるが、異なるバンチの時間間隔に比べて測定時間が十分長い場合には連続光と見なすことができる。本論文で扱うような測定時間のスケールではこの条件に当てはまるため、本論文では X 線は連続光として扱う。

### 3.3 放射光の発生原理とその指向性

一般に加速度をもつ荷電粒子からは光の放射が起こる。偏向電磁石によって円運動する電子を考えると、電子の速さ  $v$  が光速  $c$  と比較して十分小さな非相対論的な  $\beta = v/c \ll 1$  の場合には電子からの放射は円運動の中心方向を軸とした電気双極子放射をする。この場合には電子系および観測系における放射の様子は一致しているとみなせる。しかし、電子が相対論的速度で運動している場合には電子系と観測系では放射の様子が異なる。電子系の場合には図 3.2 (a) のように非相対論的な場合と同様に加速度方向を軸とする双極子放射をする。一方で観測系では図 3.2 (b) のように放射は電子の進行方向に鋭い指向性を持ったものになる。両者の座標系はローレンツ変換で結び付けられており、電子系の放射場から観測系の放射場を解析的に計算することができる。電子系における双極子放射において加速度方向の放射は起こらないが、観測系ではこの方向は図 3.2 (b) の角度  $1/\gamma$  に対応している [49,51]。ここで  $\gamma$  は電子エネルギー

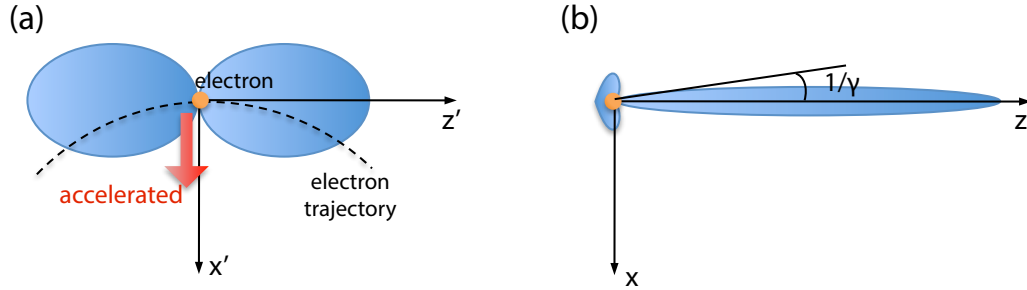


図 3.2: 相対論的速度で円運動する電子からの放射の (a) 電子系での様子と (b) 観測系での様子。

ギー  $E$  を電子の静止エネルギー  $mc^2 (=511 \text{ keV})$  で規格化したもので

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (3.2)$$

と表される。そのため観測系では放射される光は角度  $\pm 1/\gamma$  を接線方向とした鋭い円錐内に集まる。例えば名前の通り 8 GeV のエネルギーの電子が蓄積リングを周回している SPring-8 (Super Photon Ring 8 GeV) においては  $1/\gamma$  は  $\mu\text{rad}$  のオーダーである。ビームの角度発散は輝度を決める 1 つの重要なパラメーターであるので、この指向性が放射光の高輝度性の 1 つの所以である。

### 3.4 偏向電磁石光源の放射光のスペクトルと高輝度性

偏向電磁石光源からの放射光はスペクトル幅をもつ。これは以下のように理解される [46, 49, 56]。図 3.3 のように電子が曲率半径  $R$  の円軌道で運動しており、同じ面内で放射光を観測することを考える。ただし、半径  $R$  と偏向電磁石の電場  $B$  との間には電子の質量を  $m$  として

$$R = \frac{\gamma mc}{eB} \quad (3.3)$$

という関係が成り立つ。

図 3.3 の状況で電子が図中の点 A と点 B の間に発せられる光のみが観測者に届く。すなわち観測者はパルス状の放射光を見ていることになる。放射光のスペクトルは電場の時間に関する Fourier 変換の絶対値の 2 乗であるため、偏向電磁石光源からの光はスペクトル幅を持つ。観測者が光を受ける時間間隔  $\Delta t$  は電子が円弧 AB を進むのに要

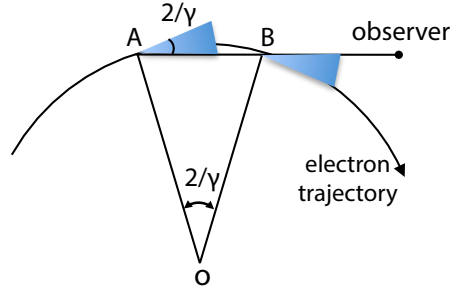


図 3.3: 観測点における時間幅を持つパルス状放射光。

する時間から光が弦 AB を進むのに要する時間を差し引いたものになる。すなわち、

$$\Delta t = \frac{2R}{v\gamma} - \frac{2R}{c} \sin \frac{1}{\gamma} \approx \frac{1}{\gamma^3 \omega_0} \quad (3.4)$$

となる。ここで  $\omega_0 = c/R$  は電子の円運動の角周波数である。 $2\pi/\Delta t$  の程度の周波数の光が放射の典型的な周波数であるが、特に

$$\omega_c = \frac{3}{2} \gamma^3 \omega_0 \quad (3.5)$$

のことを臨界振動数と呼ぶ。また、 $E_c = \hbar \omega_c$  のことを臨界エネルギーと呼び、偏向電磁石光源からの放射の典型的な光子エネルギーを規定する物理量として扱われる。

放射光のスペクトルを定量的に理解するためには、Liénard-Wiechert のベクトルポテンシャルおよびスカラーポテンシャルを導入して計算を行う必要がある [57]。この計算は他の文献 [58,59] に詳しく示されているため、ここでは重要な結論だけを述べる。

1 つの電子からの放射の角度発散が電子ビームに由来する角度発散に比べて十分に大きな場合には輝度にビームサイズを乗じたスペクトルフラックス密度は以下の式の [ ] で示された実用単位を用いて

$$\frac{d^2 F}{d\Omega^2} [\text{photon/s/mrad}^2/0.1\% \text{bw}] = 1.33 \times 10^{13} E_{el}^2 [\text{GeV}] I_{el} [\text{A}] \left( \frac{\omega}{\omega_c} \right)^2 K_{2/3}^2 \left( \frac{\omega}{2\omega_c} \right) \quad (3.6)$$

と書ける [56]<sup>1</sup>。ここで  $E_{el}$  は電子のエネルギー、 $I_{el}$  は蓄積リングを流れる電子の電流値、 $K_{2/3}$  は

$$K_{2/3}(\eta) = \sqrt{3} \int_0^\infty u \sin \left[ \frac{3}{2} \eta \left( u + \frac{u^3}{3} \right) \right] du \quad (3.7)$$

で定義される次数 2/3 の第 2 種変形ベッセル関数である。

<sup>1</sup>文献 [56] では  $d^2 F/d\Omega^2 [\text{photon/s/mrad}^2/0.1\% \text{bw}] = 1.33 \times 10^{33} E_{el}^2 [\text{GeV}] I_{el} [\text{A}] (\omega/\omega_c)^2 K_{2/3}^2 (\omega/2\omega_c)$  とあるが、これは誤りで本論文の表式が正しい。

表 3.1: SPring-8 および PF における各種パラメーター。

	SPring-8	PF
電子エネルギー $E$	8 GeV	2.5 GeV
磁場 $B$	0.68 T	1 T
曲率半径 $R$	39.3 m	8.7 m
電流値 $I_e$	0.1 A	0.45 A
臨界エネルギー $E_c$	28.9 keV	4.0 keV

日本の放射光施設である SPring-8 および Photon Factory (PF) について各種パラメーターをまとめたものを表 3.1 に示す。この表を見ると臨界エネルギーが keV のオーダーとなっているため放射光は X 線領域の光を発生させることが分かる。

表のパラメーターと式 (3.6) を用いてそれぞれの放射光施設におけるスペクトルフラックス密度を計算したものが図 3.4 である。通常の放射光光源の場合の光源サイズは水平方向が  $10^{-1}$  mm、垂直方向が  $10^{-2}$  mm のオーダーであるため、輝度は  $10^{15}$  photon/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bw 程度になる。これは実験室光源の輝度と比較して数桁大きな値であり、放射光が高輝度光源であることを意味している。

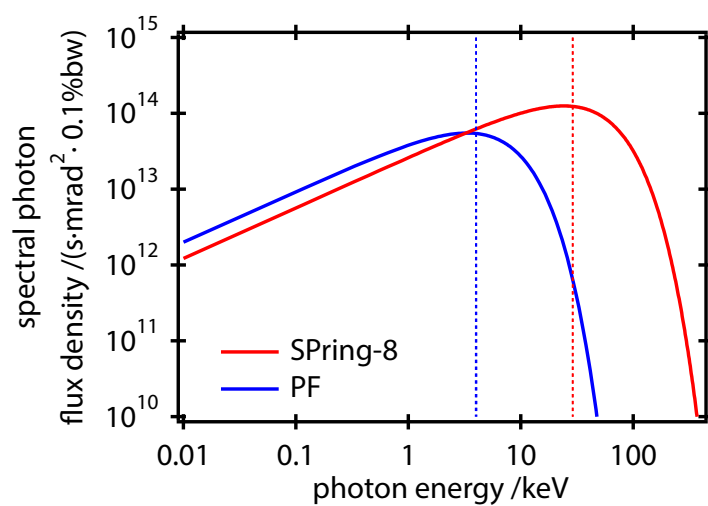


図 3.4: SPring-8 および PF における偏向電磁石光源のスペクトルフラックス密度。 $E_c$  はそれぞれの光源における臨界エネルギーを表し、 $E_c = 28.9\text{keV}$  (SPring-8)、 $E_c = 4.0\text{keV}$  (PF) である。

### 3.5 挿入光源の放射光のスペクトルと高輝度性

電子は加速度運動をさせられるたびに光を放射する。そのため、繰り返し電子を蛇行運動させて放射された光を利用することで偏向電磁石光源よりも高い輝度の光を得ることが出来る。これが挿入光源のアイデアである。挿入光源は蓄積リング内の直線部分に設置されており、この直線の向き（挿入光源の軸）に対して周期的な磁場を与える。図 3.5 は磁場周期を  $\lambda_0$  として一般的な挿入光源を図示したものである。電子は周期的な磁場の影響を受けて挿入光源と同じ空間周期  $\lambda_0$  で蛇行運動する。大きな磁場の下では電子の蛇行は大きくなり、逆に小さな磁場の下では蛇行は小さくなる。蛇行運動の進行方向と挿入光源の軸との最大ずれ角を  $K/\gamma$  と定義すると、

$$K = \frac{eB_0\lambda_0}{2\pi mc} \quad (3.8)$$

となる [46]。ここで  $B_0$  は挿入光源の磁場の振幅である。この  $K$  のことを  $K$  パラメーターと呼ぶ。放射光の広がりや電子の運動方向に対して  $1/\gamma$  程度であるので  $K$  パラメーターが 1 より小さな場合と大きな場合で放射光の性質が異なる。

$K$  パラメーターが 1 よりも大きな場合の挿入光源のことをウィグラーと呼ぶ。ウィグラーの軸上で放射光を観測する場合には、図 3.6 (a) に示すように電子軌道の頂点付近からの放射光のみしか観測者に届かない。これは、この頂点付近での曲率半径を  $R$  とすると各頂点付近からの放射光のスペクトルは曲率半径  $R$  の偏向電磁石光源のそれと等しくなることを意味している。よって、ウィグラー光源のスペクトルは偏向電磁石光源の場合と同じエネルギー既存性を示す。また、磁場の周期数を  $N$  としたときにウィグラー光源の輝度は対応する偏向電磁石光源と比較して  $2N$  倍になる。

一方、 $K$  パラメーターが 1 よりも小さいか同程度の場合の挿入光源のことをアンジュレータと呼ぶ。図 3.6 (b) に示すように、アンジュレータの軸上で放射光を観測する場合には各位置の電子から発せられたすべての放射光が観測者に届く。そのため偏向電磁石光源とは異なり、1 電子からの放射光は長い時間幅を持つ。よって偏向電磁石光源と比較して得られる光のスペクトルの幅は狭い。さらに、電子の軌道が周期的なので観測者に届く放射光の時間構造も周期的になる。よってアンジュレータからの放射光はピーク状のスペクトルを持ち、準単色性を示す。このピークでは各周期の等価な点で発せられた光が同位相で観測者に届いていることに対応しており、スペクトルの大きさは磁場周期の数  $N$  の 2 乗に比例する。

$K$  パラメーターでアンジュレータとウィグラーを区別する方法をこの論文では採用したが、放射された光がコヒーレントに足しあわされるか否かで 2 つを区別するという考え方もあることを明記しておく [60]。

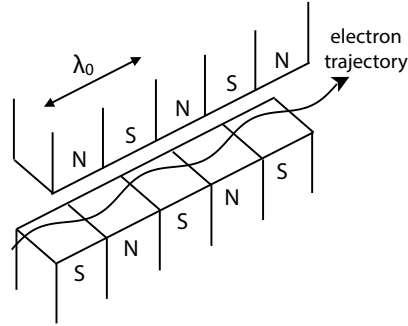


図 3.5: 挿入光源による電子の蛇行運動。

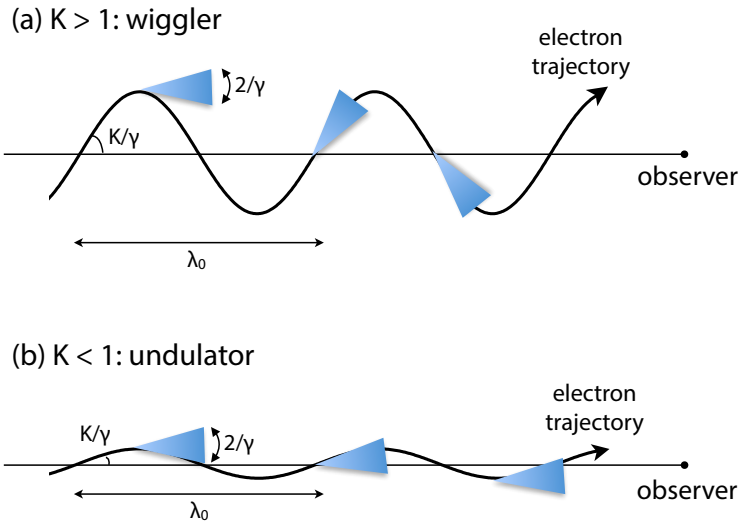


図 3.6: (a) ウィグラーの場合の放射の様子 (b) アンジュレータの場合の放射の様子。

アンジュレータからの放射光のスペクトルも偏向電磁石と同様に Liénard-Wiechert のベクトルポテンシャルおよびスカラーポテンシャルから計算することが出来るが [58, 59]、ここでは重要な結論だけ述べる [61]。アンジュレータの軸上でのスペクトルは

$$\omega_n = \frac{4\pi c n \gamma^2}{\lambda_0} \left(1 + \frac{K^2}{2}\right)^{-1} \quad (n = 1, 3, 5 \dots) \quad (3.9)$$

の付近のみ値を持ち、そのバンド幅は磁場周期の数を  $N$  としたとき

$$\frac{\Delta\omega_n}{\omega_n} \approx \frac{1}{nN} \quad (3.10)$$

で与えられる。すなわち、角周波数  $\omega_1$  の光を基本波としてその奇数次の高調波が観測される。偶数次の高調波が観測されないのは電子軌道の対称性から時間  $t$  における

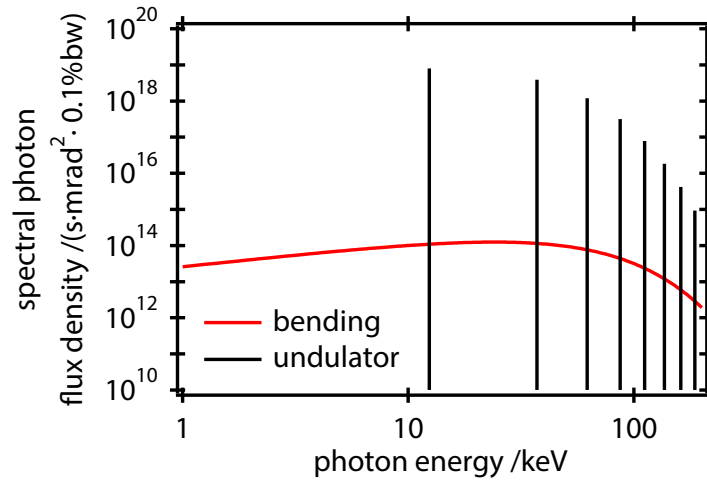


図 3.7: 偏向電磁石光源とアンジュレータのスペクトルフラックス密度の分布。偏向電磁石光源については表 3.1 の SPring-8 のパラメーターを用いて計算を行った。アンジュレータについては SPring-8 の標準アンジュレータの値 ( $\lambda_0 = 32$  mm、 $N = 140$ ) を用いて基本波の波長が  $1 \text{ \AA}$  になるような  $K$  パラメーター ( $K = 1.03$ ) で計算した。

観測者地点での電場  $E(t)$  について

$$E(t) = -E\left(t + \frac{\pi}{\omega_1}\right) = E\left(t + \frac{2\pi}{\omega_1}\right) \quad (3.11)$$

なる関係が成り立つからである。

定量的には  $n$  次 ( $n = 1, 3, 5 \dots$ ) のスペクトルフラックス密度は

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F^n}{d\Omega^2} [\text{photon/s/mrad}^2/0.1\%bw] &= 1.74 \times 10^{17} E_{el}[\text{GeV}] I_{el}[\text{A}] \frac{K^2 n^2}{(1 + K^2/2)^2} \\ &\times \left\{ J_{(n-1)/2} \left[ \frac{nK^2}{4(1 + K^2/2)} \right] - J_{(n+1)/2} \left[ \frac{nK^2}{4(1 + K^2/2)} \right] \right\}^2 \end{aligned} \quad (3.12)$$

と表される [56, 58]。ここで  $J_n$  は  $n$  次の第 1 種ベッセル関数である。

式 (3.12) と SPring-8 における各種のパラメーターを用いてスペクトルフラックス密度を計算し、偏向電磁石光源と比較したものが図 3.7 である。後述するように現在の放射光光源の場合の光源サイズは電子ビームの広がりによって決定されており、挿入光源と偏向電磁石光源における光源の大きさは同じ程度である。そのため、輝度で比較するとアンジュレータの 1 次光や低次高調波は偏向電磁石光源と比較して数桁大きな輝度を持つ。



### 3.6 特殊なアンジュレータ

ここまでは挿入光源として電子が面内方向で振動運動するものを考えてきたが、電子の軌道を3次元で制御するアンジュレータも存在している。これらは磁場を3次元的に電子に加えることによって3次元の電子軌道を作り出している。例えば、8の字アンジュレータ [62–64] やヘリカルアンジュレータ [58] はそれぞれアンジュレータの軸方向から見たときに名前のとおり電子が8の字に動いたり、円軌道を描いたりする。通常のアンジュレータからの放射X線は水平方向の直線偏光であるのに対して、アンジュレータの軸方向で8の字アンジュレータは水平方向から傾いた直線偏光の光を発する。また、ヘリカルアンジュレータからの光は円偏光になる。これらのアンジュレータでも通常のアンジュレータと同様に得られる光は準単色である。しかし、ヘリカルアンジュレータの光軸上で得られる放射光は基本波のみである。これは光軸の観測者からみると電子は等速円運動しているため、得られるX線の電場の大きさは常に一定で、その向きが同じ角速度で変化しているからである。本論文の実験ではSPRING-8 BL40XUのヘリカルアンジュレータ [65,66] を用いた。このビームラインは光源の直後に設置されたフロントエンドスリットによって光源の軸の外に放射される高次光を除去して基本波のみを実験に利用出来るようにしている。通常のアンジュレータ光源は高調波を除去する際にシリコンのモノクロメータを使って単色度  $\Delta\lambda/\lambda$  を  $10^{-4}$  のオーダーにすることが多いが、このビームラインでは高調波を除去する必要が無いためモノクロメータが無く、単色度は  $10^{-2}$  のオーダーである。そのため実験に利用出来る光子数が通常のアンジュレータと比較して2桁多いというメリットがある。

### 3.7 エミッタンスと輝度との関係

偏向電磁石や挿入光源の議論の中では1電子からの放射を考えてきた。1つの電子から発せられる光について見たときに、観測者から見た光源のサイズと光の角度発散をそれぞれ  $\sigma_r$ 、 $\sigma'_r$  とする。すると  $\sigma_r$  と  $\sigma'_r$  の積は定数となり、

$$\sigma_r \sigma'_r = \frac{\lambda}{4\pi} \quad (3.13)$$

の関係がある [60]。この  $\lambda/4\pi$  のことを回折限界と呼び、また、一般に光源サイズと角度発散の積をエミッタンスと呼ぶ。

放射光光源の場合に実験で用いられる光は単独の電子が発したのではなく、多数の異なる電子から放射されたものである。電子ビームは有限の広がり  $\sigma$  や有限の角度発散  $\sigma'$  がある。そのため放射光の光の位置の分布は1電子からの光の位置の分布と

電子ビームの位置の分布のたたみ込みで表され、また、発散角の分布についても同様にそれぞれの発散角の分布のたたみ込みで表される。光の位置や発散角、電子ビームの位置や発散角がすべて Gauss 分布に従うとすると放射光の光源サイズ  $\Sigma$  および角度発散  $\Sigma'$  は

$$\Sigma = \sqrt{\sigma_r^2 + \sigma^2}, \quad \Sigma' = \sqrt{\sigma_r'^2 + \sigma'^2} \quad (3.14)$$

と評価できる。この式から放射光のエミッタンス  $\epsilon = \Sigma\Sigma'$  は回折限界よりも大きくなることが分かる。典型的には電子ビームの光源サイズや角度発散は  $\sigma_r \sim 10^2 \mu\text{m}$  (水平),  $10^0 \mu\text{m}$  (垂直)、 $\sigma_r' \sim 10^1 \mu\text{rad}$  (水平),  $10^0 \mu\text{rad}$  (垂直) のオーダーである。ところで、アンジュレータの場合には  $\sigma_r \sim 10^0 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_r' \sim 10^0 \mu\text{rad}$  のオーダーになる [60]。現代の放射光光源では電子ビームのエミッタンスは光のエミッタンスと比較して無視できない大きさを持っており、放射光のエミッタンスを低下させる原因になっている。特に水平方向の電子ビームの広がり放射光のエミッタンスの低下に大きく影響している。

輝度の定義から放射光のエミッタンスを小さくすることは輝度の増加につながるため、電子ビームのエミッタンスを小さくすることで更なる高輝度化を果たすことができる。電子ビームの高品質化によって放射光のエミッタンスを回折限界まで近づけることを試みているのが USR や ERL をベースとした次世代シンクロトン放射光光源である。

## 第4章 コヒーレント X 線散乱法の実現条件

放射光 X 線は高輝度であるためコヒーレントフラックスは実験室光源と比べて格段に高い。しかし光源から出てくる光そのままを実験に用いようとしても、この光は一般にコヒーレントではない。本章ではコヒーレント X 線散乱法を行うための実現条件について述べた後に、実際に実験に用いる SPring-8 BL40XU での実験条件を議論する。

### 4.1 コヒーレント X 線散乱法と通常の散乱法

コヒーレントな X 線が非晶質の試料に照射されるとスペックルパターンと呼ばれる粒状の散乱像が所得される [9]。一方、同じ試料を用いて通常の散乱実験を行うとかなだらかな散乱像が得られる。なぜこのような違いがあるのだろうか？

この違いは次のようにして説明される。通常の散乱実験において、ある試料位置からの散乱波は入射波の部分コヒーレンスのためにその近傍の試料位置からの散乱波としか干渉しない。そのため、ある距離以上離れた 2 点からの散乱波は干渉を起こさない。ある点  $P$  と他の点  $Q$  からの散乱波が干渉する時、点  $Q$  は点  $P$  のコヒーレント領域に含まれると定義することにとすると観測される散乱強度は各コヒーレント領域からの散乱強度の和として

$$I(q) \sim \sum_{P \in V} I_P(q) \quad (4.1)$$

のように書ける。ここで  $V$  は X 線の照射位置の散乱体の集合を意味しており、 $I_P$  は点  $P$  のコヒーレント領域からの散乱強度である。コヒーレント領域からの散乱はスペックルパターンになるため、この式は通常の散乱法で観測される散乱強度がスペックルパターンの強度和になることを意味している。この足しあわせによって通常の散乱実験では得られる散乱像はかなだらかなものになる。

コヒーレント X 線散乱法を行うためには試料の照射位置全体がコヒーレント領域に含まれる必要がある。コヒーレント領域は  $q$  依存するが、本論文ではその厳密解を求めるのではなく、文献 [67] および [68] の議論を参考にしてコヒーレント X 線散乱法を行うための必要条件を求める。

(a) conventional scattering (b) coherent scattering

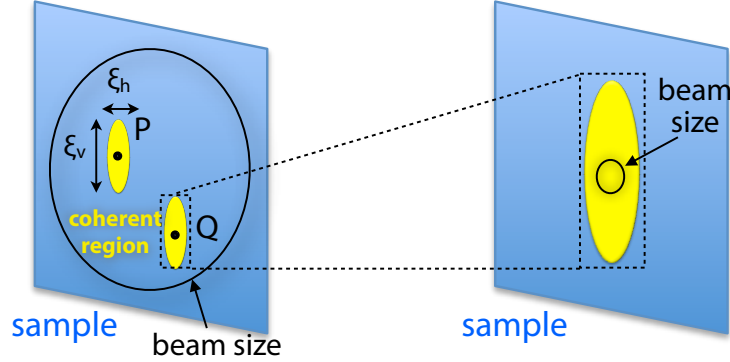


図 4.1: (a) 通常の X 線散乱法の場合および (b) コヒーレント X 線散乱法の場合の空間コヒーレンスとビームサイズとの関係。

## 4.2 コヒーレント X 線散乱法の実現条件

### 4.2.1 ビームサイズ

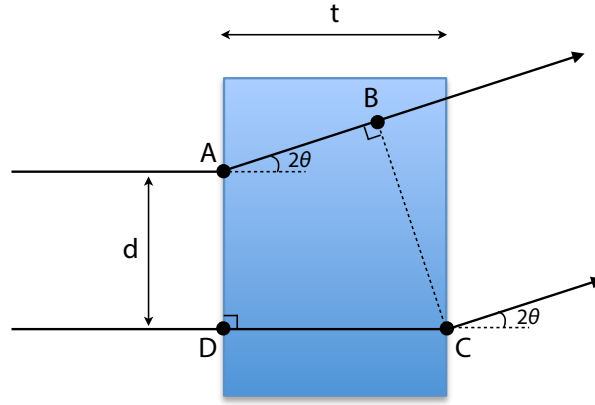
ある時刻における X 線の進行方向と垂直なビームの断面を考える。コヒーレント X 線散乱を行うためには、この断面全体で X 線がコヒーレントである必要がある。この断面においてコヒーレント領域の大きさは水平・垂直方向で  $\xi_h$ 、 $\xi_v$  程度と見なせる。ただし、 $\xi_h$ 、 $\xi_v$  はそれぞれ水平・垂直方向の空間コヒーレント長である。コヒーレント散乱法では図 4.1 で示すように試料位置におけるビームサイズ  $d$  を空間コヒーレンス長よりも小さくする必要がある。すなわち、

$$d < \xi_h, \xi_v \quad (4.2)$$

である。アンジュレータ光源であれば  $\xi_h \sim 10 \mu\text{m}$ 、 $\xi_v \sim 100 \mu\text{m}$  程度であるので、ビームサイズを  $10 \mu\text{m}$  程度にしてコヒーレント X 線散乱法を行う必要がある。これはビーム全体の光子のうち、わずか 0.1% 程度しかコヒーレント X 線散乱実験には用いることが出来ないことを示唆している。

### 4.2.2 最大経路差

ビームサイズを  $d$ 、試料の厚みを  $t$  として試料からの散乱角  $2\theta$  の散乱波をフラウンホーファー領域の十分遠方で測定することを考える。すべての散乱波のうち最大経路

図 4.2: 散乱角  $2\theta$  の場合の最大経路差。

差が生じるのは図 4.2 における点 A と点 C での散乱波の組み合わせであり、この長さを  $l$  と置く。コヒーレント X 線散乱を行うためには点 A と点 C で散乱された波がコヒーレントである必要がある。そのための必要条件は時間コヒーレンス長を  $\xi_t$  としたときに

$$l < \xi_t \quad (4.3)$$

が成り立つことである。 $l = |AB - CD|$  であるが、簡単な計算から

$$AB = t \cos 2\theta - d \sin 2\theta \quad (4.4)$$

が示されるので式 (4.3) は

$$2t \sin^2 \theta + d \sin 2\theta < \xi_t \quad (4.5)$$

と表される。散乱角が数度以下の小角散乱領域であるとし、また、 $2t \sin^2 \theta$  と  $d \sin 2\theta$  の値が大きく異なるとすると式 (4.5) は

$$q \leq \frac{2^{3/2}\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\xi_t}{t}}, \quad q \leq \frac{2\pi\xi_t}{\lambda d} \quad (4.6)$$

となる。

### 4.2.3 検出器の空間分解能

コヒーレント X 線散乱法ではスペックルパターンを空間分解能良く測定する必要がある。なぜならば、スペックルサイズよりも大きな空間分解能の検出器を用いると散乱像が鈍されてしまい、通常の散乱実験と同等になだらかな散乱像になってしまうからである。スペックルサイズの大きさは次のように見積もられる [69]。

散乱ベクトル  $\mathbf{q}_1$  と  $\mathbf{q}_2$  における電場  $E(\mathbf{q}_1)$  と電場  $E(\mathbf{q}_2)$  の積  $E(\mathbf{q}_1)E^*(\mathbf{q}_2)$  を考える。散乱体の形状が同一であると仮定し、 $i$  番目の散乱体の位置を  $\mathbf{R}_i$  とすると

$$E(\mathbf{q}_1)E^*(\mathbf{q}_2) = \sum_i \exp[i(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) \cdot \mathbf{R}_i] = \sum_i \exp[i\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (4.7)$$

となる。ここで  $\Delta\mathbf{q} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$  である。この式は  $\Delta\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i$  が  $2\pi$  よりも大きければ  $E(\mathbf{q}_1)$  と  $E(\mathbf{q}_2)$  の相関が失われることを意味している。そのため  $\Delta\mathbf{q}$  と平行な方向のビームの照射領域の長さを  $L_v$  とすれば、

$$\Delta q L_v = 2\pi \quad (4.8)$$

なる  $\Delta q$  がスペックルサイズに対応した散乱ベクトルの差と見積もられる。この  $\Delta q$  は角度に直すと

$$\Delta\theta = \frac{\Delta q}{k} \sim \frac{\lambda}{L_v} \quad (4.9)$$

となる。ここで  $k = 2\pi/\lambda$  は X 線の波数である。検出器の空間分解能を  $r$ 、試料と検出器までの距離を  $R_c$  と置くとコヒーレント X 線散乱法を実現するためには  $\lambda R_c/L_v$

$$r < \frac{\lambda R_c}{L_v} \quad (4.10)$$

が成り立つ必要がある。さらに小角散乱領域では  $L_v = d$  なので、この式は

$$r < \frac{\lambda R_c}{d} \quad (4.11)$$

と書き直すことができる。

### 4.3 SPring-8 BL40XU における実験条件

SPring-8 BL40XU は世界でも類を見ない高フラックスビームラインである。図 4.3 にビームラインの概略図を示す [66]。このビームラインはヘリカルアンジュレータを光源として用いているが、3 章で述べたようにヘリカルアンジュレータの場合は基本波以外の高次高調波はアンジュレータの軸外へと放出される。このビームラインでは光源から 33 m の位置にある XY スリットによって高調波を除去しており、光を単色化するためのモノクロメータなしにビームを実験ハッチまで導いている。そして、ビームは光源から 40 m の位置にあるミラーによって実験に応じて集光されている。このビームラインでは単色度  $\Delta\lambda/\lambda$  は  $10^{-2}$  のオーダーである。一例として基本波が 12.4 keV の時の X 線ビームのスペクトルを図 4.4 に示す。また、光源サイズは水平方向が 600 – 1000  $\mu\text{m}$ 、垂直方向が 10 – 20  $\mu\text{m}$  と見積もられている。

10.5 keV の X 線を用いて実験を行うことを想定して表 4.1 の値を採用し、4.2 の 3 つのコヒーレント X 線散乱法の実現条件について考える。まず、水平・垂直方向の空間コヒーレンス長  $\xi_h$ 、 $\xi_v$  は式 (2.34) から

$$\xi_h = 5.9 \mu\text{m}, \xi_v = 295 \mu\text{m} \quad (4.12)$$

となる。そのため試料位置でのビームサイズ  $d$  について

$$d < 5.9 \mu\text{m} \quad (4.13)$$

が満たされる必要がある。ただしこの見積もりは光源から試料までの間にスリットなどの仮想光源が無いと仮定して計算を行ったものであり、実際の空間コヒーレンスはこの値よりも大きくなる可能性が有ることに注意すべきである。例えば、XY スリットの幅が水平方向、垂直方向ともに 0.1 mm であったとすると水平方向はこのスリットが仮想光源になり、 $\xi_h = 10 \mu\text{m}$  となる。一方で、垂直方向に関してはこのスリットは仮想光源にならず、 $\xi_v = 295 \mu\text{m}$  のままである。

また、時間コヒーレンス長  $\xi_t$  は 3.0 nm と見積もることができるので、式 (4.6) から測定可能な散乱ベクトル  $q$  について

$$q / \text{nm}^{-1} < \frac{1.6}{d / \mu\text{m}} \times 10^{-1}, q / \text{nm}^{-1} < \frac{1.8}{\sqrt{t / \text{mm}}} \times 10^{-1}, \quad (4.14)$$

なる関係が成り立つ。

さらに、検出器の空間分解能  $r$  については式 (4.11) から

$$r / \mu\text{m} < \frac{3.5 \times 10^3}{d / \mu\text{m}} \quad (4.15)$$

が必要である。

本研究では図 4.5 に示すように、XSVS と XCCA の両方の実験において共に直径 5  $\mu\text{m}$  のピンホールを仮想光源としたコヒーレント X 線を試料の直前で成形した。しかし、2つの実験においてスリットの光軸に垂直な面内での配置の仕方が異なる。これについてはそれぞれの実験の章で詳しく述べる。また、試料の厚みは両方の実験において 2 mm 以下であった。式 (4.15) からこの実験系で測定可能な散乱ベクトルの領域は

$$q < 3.2 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \quad (4.16)$$

である。そして、検出器の空間分解能  $r$  に関する条件は

$$r < 71 \mu\text{m} \quad (4.17)$$

となる。

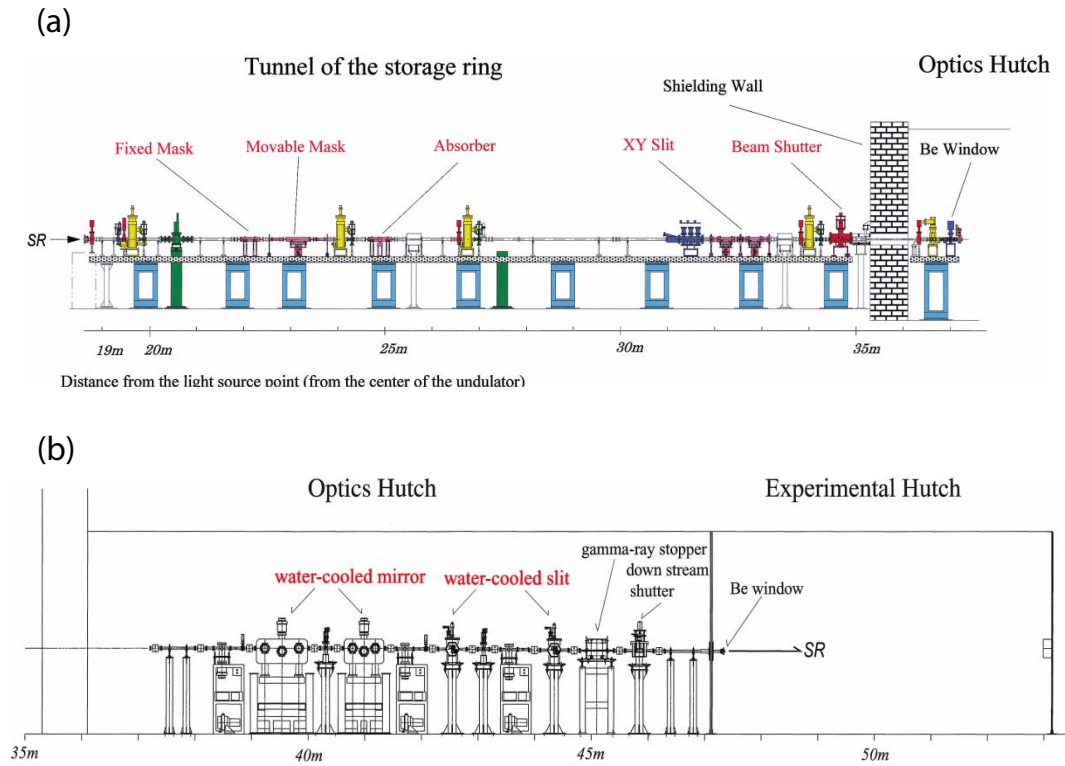


図 4.3: ビームラインの概略図 [66]。(a) 蓄積リングから光学ハッチまでのフロントエンド (b) 光学ハッチ。

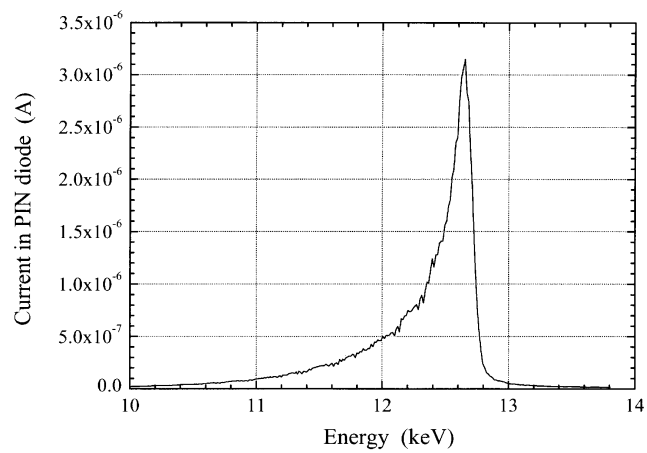


図 4.4: Si (1 1 1) 面からのブラッグ反射を用いて測定した、基本波が 12.4 keV の時の X 線ビームのスペクトル [66]。



表 4.1: SPring-8 BL40XU における各種パラメーター。

水平方向の光源サイズ $D_h$	1000 $\mu\text{m}$
垂直方向の光源サイズ $D_v$	20 $\mu\text{m}$
光源と試料の距離 $R$	50 m
試料と検出器の距離 $R_c$	3m
波長 $\lambda$	1.18 $\text{\AA}$
単色度 $\Delta\lambda/\lambda$	$2 \times 10^{-2}$

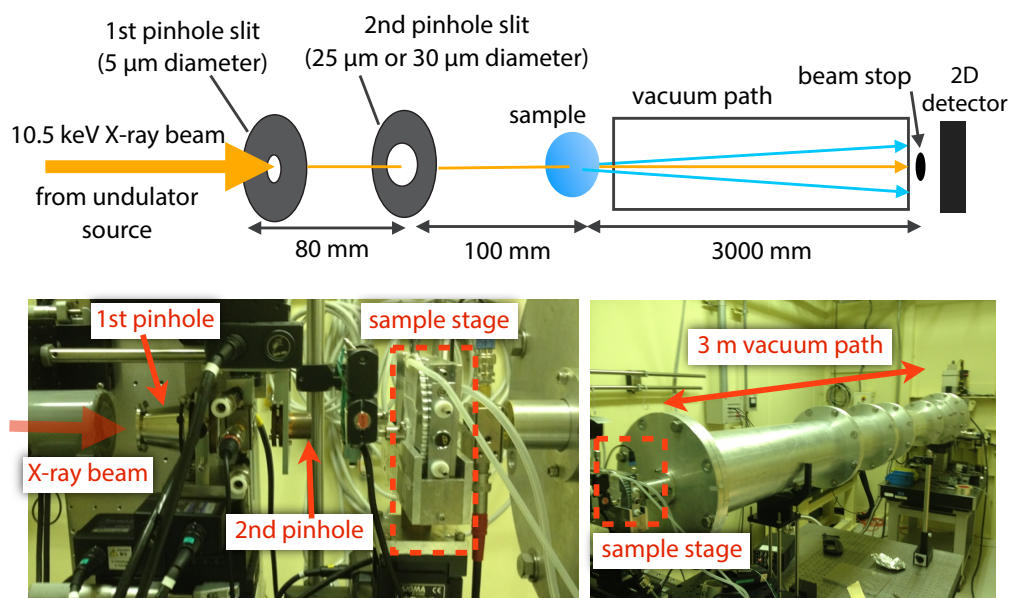


図 4.5: SPring-8 BL40XU における実験セットアップ。

## ***Part II***

### **X-ray Speckle Visibility Spectroscopy 法の開発**

## 第5章 イン트로ダクション

多くの物質は空間的に不均一であり、原子スケールからナノメートルスケール、そしてマクロなスケールに至る数層の階層構造を取る。例えば高分子系のソフトマターの階層構造は図 5.1 のような構造を取る。これらの物質を理解するためには単一の階層構造の時空間の構造を調べるだけでは不十分で、それぞれの階層構造を理解することが必要である。近年では、結晶性の物質が主な主役である固体物理の分野でも電荷ストライプ相の発現 [70] などのように不均一な構造が物性の発現と強い相関を持つ例が発見されたり、また、複数の相を共存させることで外場に対して巨大な応答を生じさせ得ることが実証されてきている [71]。

ソフトマターおよびハードマターのいずれにおいても時空間領域の構造を調べることは学術的にも産業的にも重要な課題であるが、ナノメートルスケールの時空間領域の構造解析ではコヒーレント X 線散乱法が強力な実験手法である。コヒーレントな光が物質に入射するとスペックルパターンと呼ばれる粒状の散乱パターンが生じる。スペックルパターンはこれまで可視光レーザーの分野で測定されてきたが [72]、近年では放射光の高輝度化によって X 線領域でも測定が可能になってきた [9]。このスペックルパターンは物質中の散乱体の構造全体を反映しているため、散乱体が時間的に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。

X 線スペックルを利用する X 線光子相関分光法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) は散乱強度の時間相関から物質のダイナミクスを測定する手法である [31,32]。この方法では様々な散乱ベクトルについて測定を実施することで対応する空間スケールにおけるダイナミクスがどのようなものなのかを知ることができるため、核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) や誘電緩和分光法 (dielectric spectroscopy) などの他のダイナミクス測定手法と比較して広い範囲の空間スケールのダイナミクスを測定できるという利点がある。XPCS は可視光領域の動的光散乱法 (Dynamic Light Scattering: DLS) を X 線領域へと拡張したものであり、両者から得られる情報は等価である [74]。しかし、XPCS は DLS と比較してより小さなナノメートルスケールのダイナミクスを調べることができるという利点がある。さらに XPCS は DLS の適用が難しいような可視光に対して不透明な試料に対しても適用可能である。XPCS は第 1 章

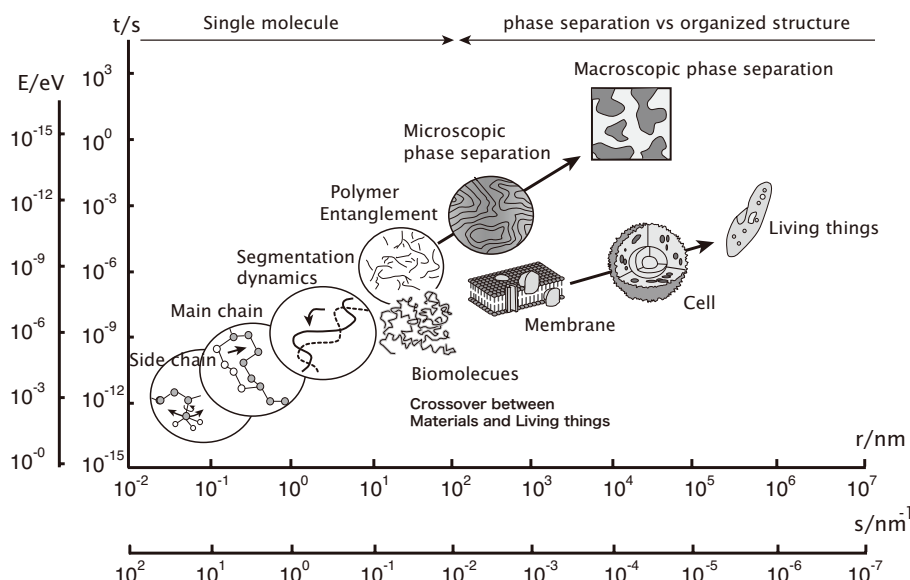


図 5.1: 高分子系のソフトマターにおける時空間構造 [73]。

で例を挙げたように、これまでコロイド分散系 [34–36] やポリマーブレンド・ブロックコポリマー [37–39] のようなソフトマターから合金 [40–42] や強磁性体 [43] といったハードマターに及ぶ広範な物質に対して応用されており、大きな成果を挙げている。

しかし、現状の XPCS では 2 つの問題点がある。1 つ目は XPCS の時間分解能に関するものである。XPCS では測定可能なダイナミクスの時間スケールが検出器の読み取り速度の制約により、およそミリ秒程度よりも遅いものに制限されている。図 5.2 は XPCS や他の手法が測定可能な時空間領域を図示したものであるが、X 線や中性子による非弾性散乱を用いたダイナミクスの測定手法はナノメートルスケールのナノ秒よりも速いダイナミクスを対象としている。そのため、XPCS と非弾性散乱法の間には測定困難な時間領域が存在してしまっている。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それに伴うダイナミクスの変化が試料に生じる場合がある。

本研究では可視光領域の Speckle Visibility Spectroscopy (SVS) という手法 [75] に着目し、この手法を X 線領域に拡張した X-ray Speckle Visibility Spectroscopy (XSVS) という新たな手法を開発することで XPCS の上記の 2 つの問題点を解決することを試みた。放射光 X 線は可視光レーザーと比較して格段に輝度が小さいために散乱される光

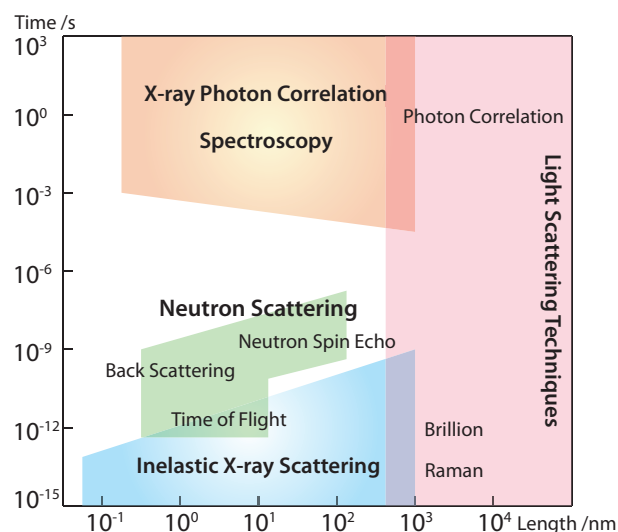


図 5.2: XPCS および他の手法が測定可能な時空間構造。

子数が少なく、光子統計性の影響から逃れることが出来ない。既存の SVS の理論では可視光レーザーによって散乱される光子数が十分に大きく、これまで光子統計性の影響は考えられてこなかったが、本研究では光子統計性や検出器のノイズの影響も組み込んだ理論を検討した。そしてコロイド溶液からのスペックルパターンを実験によって測定し、得られたスペックルパターンを検討した理論を用いて解析した。Part II では、まず、XPCS の原理と実際について第 5 章で述べる。そして、XSVS の理論については第 6 章で、実験の結果と考察については第 7 章で述べる。Part II の最後の章である第 8 章で XSVS の応用の可能性について議論する。

## 第6章 XPCSの原理と実際

本章ではXPCSの原理について述べた後に、XPCSの実験における実際的な事項について述べる。そして本章の最後で時分割のXPCSである、two-time correlation functionという解析方法について紹介する。

### 6.1 XPCSの原理

散乱体に平面波単色X線が入射している場合を考える。時刻 $t$ におけるフラウンホーファー領域でのX線の散乱電場は電子の共鳴エネルギーから離れている場合には電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて

$$E(\mathbf{q}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6.1)$$

と書ける。ここで電子密度のFourier変換と電場を結びつける比例定数は省略した。X線の照射位置に $N$ 個の電子が含まれるとすると、散乱電場は $i$ 番目の電子の重心位置 $\mathbf{r}_i(t)$ を用いて

$$E(\mathbf{q}, t) = \sum_i^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i(t)} \quad (6.2)$$

と表される。 $\langle \rangle$ をアンサンブル平均として $\langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, t) \rangle$ を考えると、(6.2)から

$$\langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, t) \rangle = \sum_{i,j}^N \exp[-i\mathbf{q} \{ \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0) \}] \quad (6.3)$$

となる。この左辺を $N$ で規格化したものを中間散乱関数 $F(\mathbf{q}, t)$ と呼ぶ。すなわち、

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j}^N \exp[-i\mathbf{q} \{ \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0) \}] \quad (6.4)$$

である。中間散乱関数は散乱体の揺らぎを表現するvan Hoveの時空間相関関数 [76]

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N \delta[\mathbf{r} - \{ \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0) \}] \right\rangle \quad (6.5)$$

との間に

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad (6.6)$$

なる Fourier 変換で結びつく関係が成り立つ。ところで式 (6.3) と式 (6.4) から電場の時間相関関数  $g^{(1)}(\mathbf{q}, t) = \langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, t) \rangle / \langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, 0) \rangle$  は  $F(\mathbf{q}, 0)$  で規格化した中間散乱関数  $f(\mathbf{q}, t)$  と等しくなり、

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, t) = f(\mathbf{q}, t) \equiv \frac{F(\mathbf{q}, t)}{F(\mathbf{q}, 0)} \quad (6.7)$$

と表される。この式は散乱電場の時間相関から物質のダイナミクスの様子をを知ることができることを示唆している。

しかし、XPCS において実験で測定される物理量は電場の時間相関関数ではなく、強度の時間相関関数  $g^{(2)}(\mathbf{q}, t)$ :

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle^2} \quad (6.8)$$

である。入射 X 線がコヒーレントであり、散乱電場  $E(\mathbf{q}, t)$  の振幅が平均 0 の Gauss 分布に従い、位相がランダムな場合には Siegert relation [77] が成り立ち、 $g^{(2)}$  と  $g^{(1)}$  の間に

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, t) = 1 + |g^{(1)}(\mathbf{q}, t)|^2 \quad (6.9)$$

なる関係がある。実際には検出器のピクセルサイズが有限であることや入射 X 線が部分コヒーレントであることから、この式は厳密には成り立たない。しかし、この場合でも各コヒーレント領域からの散乱電場の振幅が平均 0 の Gauss 分布に従い、位相がランダムな場合には

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, t) = 1 + \beta(\mathbf{q})|g^{(1)}(\mathbf{q}, t)|^2 \quad (6.10)$$

なる関係が成り立つ。ここで  $\beta(\mathbf{q})$  は入射 X 線のコヒーレンス、試料の形状、検出器のピクセルサイズ、試料と検出器間の距離によって決まっている定数で [72, 78]、 $0 \leq \beta \leq 1$  である。 $\beta(\mathbf{q})$  を実験で求める方法もあるものの [79, 80]、多くの場合は  $\beta(\mathbf{q})$  はフィッティングパラメータとして決められる。

以上の議論から XPCS では  $G(\mathbf{r}, t)$  の空間に関する Fourier 変換である  $F(\mathbf{q}, t)$  を散乱強度の時間相関関数から求めることができる。一方で、X 線や中性子の非弾性散乱法では  $G(\mathbf{r}, t)$  を空間と時間に関して Fourier 変換した動的構造因子  $S(\mathbf{q}, \omega)$  と呼ばれる物理量が求まる [50]。  $S(\mathbf{q}, \omega)$  と  $F(\mathbf{q}, t)$  は時間-周波数に関する Fourier 変換で結びついていて両者は等価である。

非弾性散乱法では測定可能な時間領域は X 線や中性子のエネルギー分解能によって決まっており、エネルギー分解能を高めれば小さなエネルギー変化、すなわち長い時

間スケールのダイナミクスを捉えることができる。一方で、XPCS では測定可能な時間領域は測定の時間分解能によって決まっているが、これに関しては 6.2 で詳しく述べる。

### 6.1.1 中間散乱関数の例

ここでは中間散乱関数の例として希薄な粒子系におけるブラウン運動における中間散乱関数と濃厚な系における中間散乱関数の 2 つを取り上げる。

#### 希薄な粒子系におけるブラウン運動

同一形状の球状の粒子が溶液中をブラウン運動している場合を考える [69, 72]。粒子の数は十分に少ないとして ( $S(\mathbf{q}) = 1$ )、異なる粒子に運動の相関が無いと仮定する。さらにそのダイナミクスは 3 次元の等方的なものであるとする。このとき中間散乱関数は 1 粒子の運動の様子で記述でき、時間  $t$  における粒子位置  $\mathbf{r}(t)$  を用いると

$$f(q, t) = \langle \exp[-iq\Delta\mathbf{r}(t)] \rangle \quad (6.11)$$

と表される。ここで  $\Delta\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$  は時間  $t$  における粒子の変位である。試料がブラウン運動をしていることから、変位  $\Delta\mathbf{r}(t)$  の確率密度は

$$P[\Delta\mathbf{r}(t)] = \left( \frac{3}{2\pi\langle\Delta r^2(t)\rangle} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\Delta r^2(t)}{2\langle\Delta r^2(t)\rangle}\right) \quad (6.12)$$

となる。ここで粒子の平均 2 乗変位  $\langle\Delta r^2(t)\rangle$  は拡散係数  $D_0$  との間に

$$\langle\Delta r^2(t)\rangle = 6D_0t \quad (6.13)$$

なる関係がある。ここで拡散係数  $D_0$  は Stokes-Einstein の関係式より温度  $T$ 、粘性係数  $\eta$ 、粒子の流体力学的半径  $R$  を用いて

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (6.14)$$

と表される。式 (6.11) を式 (6.12) を用いて計算すると

$$f(q, t) = \exp\left[-\frac{q^2}{6}\langle\Delta r^2(t)\rangle\right] = \exp(-q^2 D_0 t) \quad (6.15)$$

という関係式が導かれ、これが希薄な粒子系におけるブラウン運動の中間散乱関数である。



粒子間に流体力学的あるいは電氣的な相互作用が働く場合には中間散乱関数は Stokes-Einstein の関係式から導かれる拡散係数だけでは表すことができない。このような場合には

$$f(q, t) = \exp(-q^2 D(q)t) \quad (6.16)$$

の様に拡散係数が  $q$  依存する形の関数で表わせることがコロイド系の DLS や XPCS で実験的に示されている [81–83]。

### Compressed exponential function

XPCS が対象としている物質の多くは光を通さないような物質である。そのような物質は濃厚な系であることが一般的で、異なる散乱体の間の相互作用を無視できない。濃厚な系の中間散乱関数を理論的に記述することは未解決な問題であるが、経験的に compressed exponential function (CEF)

$$f(q, t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^p\right] \quad (6.17)$$

が実験データと一致する場合が多いことが知られており、Leheny による XPCS のレビュー [84] で多くの例が紹介されている。ここで  $p$  は 1 から 2 程度の定数であり、 $p = 1$  はブラウン運動に相当する。中間散乱関数が CEF の形になる理由としては、粒子の変位が物質中の応力中心からの距離の 2 乗に反比例する双極子的な分布になるためという説 [85] や、時折粒子のケージが壊れるマイクロコラプスが起こるためという説 [86] がある。しかしこれらの説が正しいかどうかは議論の余地があり、今後の理論面の進展が待たれる。

## 6.2 XPCS に用いる検出器とその時間分解能の限界

ほとんどの XPCS の実験では 2 次元検出器が用いられる。2 次元検出器では広い  $q$  領域の強度相関関数を同時に測定することができる。また、後述する two-time correlation function を用いることで放射損傷や非平衡なダイナミクスを評価することができる。更に、ダイナミクスが等方的な場合には同じ散乱ベクトルの大きさのピクセルを用いて強度相関関数を計算することができる。Falus らによる XPCS の S/N (signal to noise ratio) の定義 [87, 88] によると、この S/N はピクセルの数と測定時間の積の 1/2 乗に比例する。XPCS ではコヒーレントフラックスが限られているために散乱される光子数

がDLSと比較して圧倒的に少ない。そのため散乱される光子を有効に利用する2次元検出器は0次元検出器や1次元検出器と比較してXPCSとの相性がよい。

現在のXPCSでは直接入射型CCD検出器[87,89]、直接入射型CMOS検出器[90,91]、PILATUS[92]、イメージンテンシファイア[93,94]による間接入射型CCD・CMOS検出器[95]などの2次元検出器が実験に用いられている。これらの検出器の時間分解能はすべてミリ秒のオーダーであり、この時間分解能の限界がXPCSの時間分解能がミリ秒程度にとどまっていることの一因である。

## 6.3 XPCS の解析方法

XPCSの解析の際には必ず試料への放射損傷の影響を評価し、適切な範囲の連続した散乱像から強度相関関数を計算する必要がある。ここでは著者の東京大学工学部卒業論文[96]におけるナノ粒子充填加硫ゴムのXPCSの実験データを例として本論文におけるXPCSの解析の手順を述べる。

### 6.3.1 試料の放射損傷の評価

図6.1(a)は加硫ゴム中のナノ粒子からの典型的なスペックルパターンである。XPCSの実験では試料からのスペックル状の散乱像を検出器の撮影時間間隔 $\Delta t$ ごとに多数の散乱像を測定する。測定を始めてからどの程度の時間の散乱像まで強度相関関数を計算して良いかは試料の放射損傷の有無によるが、放射損傷がどの程度で生じるかを見積もる方法としては散乱像の円周平均の時間変化を調べるのが簡便な方法である。図6.1(b)はスペックルパターンについて円周平均した散乱強度の時間変化を示したものである。測定を開始してから1200 sまでは散乱強度プロファイルは変化していないが、それ以後の時間スケールでは放射損傷の影響が現れている。そのため、この例では1000 s程度までの散乱像を用いて強度相関関数を計算すればよいと判断できる。

### 6.3.2 強度相関関数の計算方法とそのフィッティング

本論文ではダイナミクスは等方的であるとして強度相関関数 $g^{(2)}(q, t)$ をLummaら[78]やCipellettiら[97]の方法

$$g^{(2)}(t = k\Delta t) = \frac{\left\langle \frac{1}{N-k} \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t) I(n\Delta t + k\Delta t) \right\rangle_p}{\left\langle \frac{1}{N-k} \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t) \right\rangle_p \left\langle \frac{1}{N-k} \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t + k\Delta t) \right\rangle_p} \quad (6.18)$$

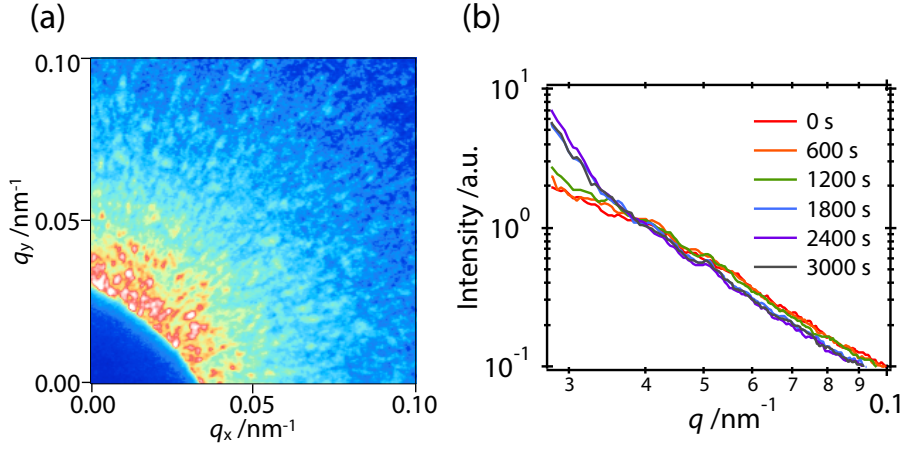


図 6.1: (a) コヒーレント X 線散乱によって得られる加硫ゴム中のナノ粒子からのスペックルパターン (b) 円周平均した散乱強度の時間変化。ただし測定を開始した時間を 0 s とした。

によって計算する。ここで  $\langle \rangle_p$  は同じ散乱ベクトルの大きさに対応するピクセルに関する平均で、 $N$  は撮影した散乱像の枚数である。中間散乱関数が CEF の場合には

$$-\log \left[ \left( g^{(2)}(q, t) - 1 \right) / \beta \right] = 2 \left( \frac{t}{\tau} \right)^p \quad (6.19)$$

の関係が成り立つ。 $\beta$  を  $g^{(2)}(q, t)$  の  $t=0$  への外挿値として求め、 $-\log \left[ \left( g^{(2)}(q, t) - 1 \right) / \beta \right]$  の時間依存性を図 6.2 (a) のように log-log プロットを行えば、このグラフにおける直線領域が中間散乱関数を CEF としてフィッティングを行える領域である。これを各  $q$  において判断した後に、図 6.2 (b) のようにフィッティングを行う。

## 6.4 Two-time correlation function

2次元の検出器を用いると2つの時間における構造の相関の度合いを調べることができる。例えば

$$C(q, t_1, t_2) = \frac{\langle I(q, t_1) I(q, t_2) \rangle_p}{\langle I(q, t_1) \rangle_p \langle I(q, t_2) \rangle_p} \quad (6.20)$$

で定義される関数は時刻  $t_1$  と  $t_2$  の構造の相関の度合いを表しており、この  $C(q, t_1, t_2)$  のことを two-time correlation function (TCF) と呼ぶことにする。 $t_2 = t_1 + \Delta t$  と置きなると TCF は  $t = t_1$  とその  $\Delta t$  後にどの程度散乱像に強度相関があるかを表す関数と見なすことができるため、TCF は時間的に変化するような非平衡系のダイナミクスを調べ

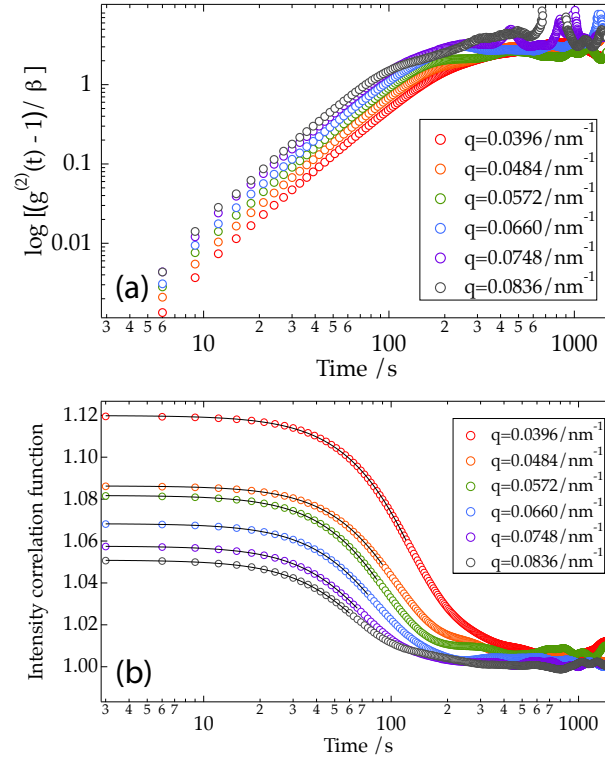


図 6.2: (a) 強度相関関数のフィッティング範囲を決めるための関数  $-\log[(g^{(2)}(t) - 1)/\beta]$  の時間依存性 (b) 強度相関関数のフィッティング。

るのに有効なものである。TCF は本論文の定義以外にも様々存在するが、いずれもコンセプトは同じで時分割の強度相関を目的としている。図 6.3 には例として Shinohra らによるナノ粒子充填ゴムの加硫過程における TCF の測定結果を示した [98]。この実験では試料は  $30^\circ\text{C}$  に保たれた状態から  $60^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で温度上昇させられ、 $150^\circ\text{C}$  に試料温度が達した瞬間を時刻  $t = 0$  として、そのままの温度を保っている。図において TCF の対角方向の幅が時間と共に広がっていくことが読み取れるが、これは加硫が進行することによってナノ粒子の動きがゆっくりしたものになっていっていることを示唆している。

TCF は DLS と XPCS の分野に 2000 年ごろにもたらされた若いアイデアであり [83, 99–105]、今後の非平衡系への応用が期待されている。

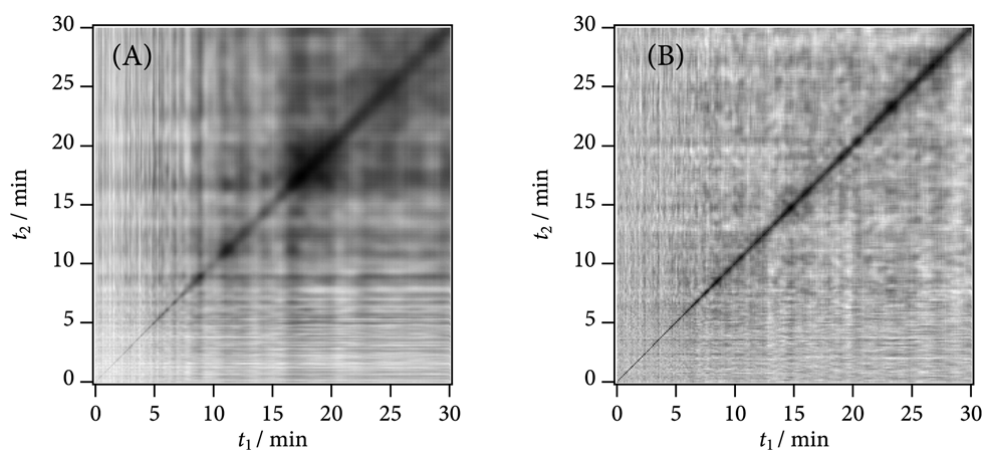


図 6.3: ナノ粒子充填ゴムの加硫過程における (A)  $q = 2.45 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  (B)  $q = 4.55 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$  での two-time correlation function [98]。

## 第7章 SVS から XSVS への理論展開

本章では speckle speckle visibility (SVS) の原理を述べた後に、SVS の理論を X 線領域に拡張するための議論を展開する。そして本章の最後に XPCS に対する XSVS の利点を述べる。

### 7.1 SVS の原理

試料にコヒーレント光が照射されている場合にそのスペックルパターンを 2 次元検出器で撮影することを考える。このとき検出器の露光時間がスペックルパターンの揺らぎの時間スケールよりも短い場合には、スペックルがはっきりした散乱像が得られる。一方で、露光時間が長い場合には露光の間にスペックルパターンが揺らぐためにスペックルが鈍された散乱像が得られる。そのため露光時間を変えたときのスペックルパターンの鈍され具合を評価することで、散乱体が露光時間のスケールで揺らいでいるかどうか分かる。これが SVS のエッセンスである。SVS では 1 枚の散乱像の同じ散乱ベクトル  $q$  に対応したピクセルでの強度の分散 (visibility)

$$v(q, T) = \frac{\langle S^2(q, T) \rangle_p - \langle S(q, T) \rangle_p^2}{\langle S(q, T) \rangle_p^2} \quad (7.1)$$

を求める。ここで  $S(q, T)$  は露光時間  $T$  のときの 1 ピクセルの散乱強度である。visibility はスペックルの鈍され具合を評価する尺度であり、露光時間がスペックルの揺らぎより短い場合には  $\beta$  になり、露光時間を長くしていくにつれて 0 に近づいていく。

SVS は Dixon と Durian によって導入され [75]、非平衡な系への応用が行われてきた [75, 106–109]。これらの例では露光時間を一定にして visibility から散乱体の揺らぎの時間変化を定量的に評価している。

例として Dixon と Durian による実験を紹介しよう [75]。彼らは基盤を正弦波的に上下させたときの基盤の上に載せた粉粒体のダイナミクスを SVS によって調べた。図 7.1 (a) は周期的に基盤を上下したときの粉粒体の振る舞いの概念図と実験のセットアップを表している。基盤が鉛直上向きに動いているとき、ある時点で粉粒体は基盤から離

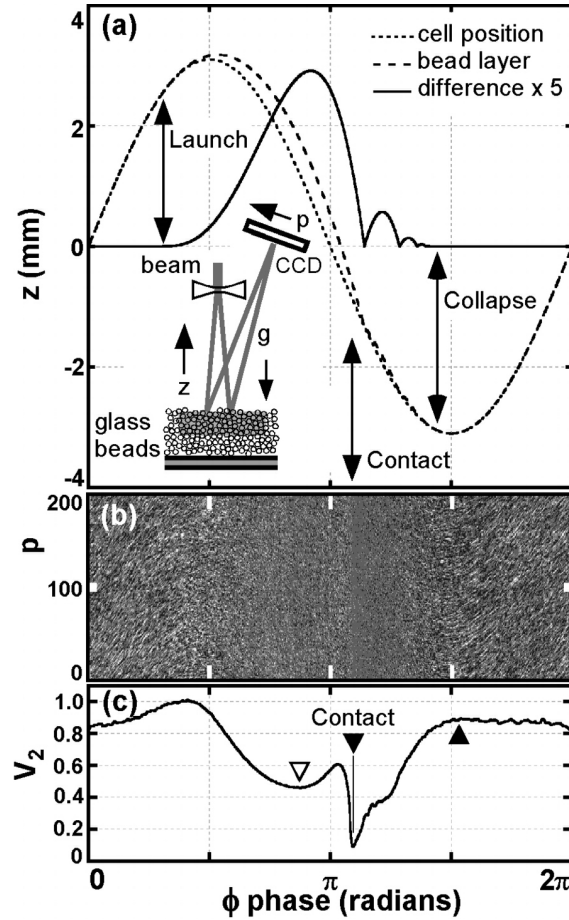


図 7.1: Dixon と Durian による SVS の実験 [75]。 (a) 周期的に基盤を上下したときの粉粒体の振る舞いの概念図と実験のセットアップ (b) 検出器の各ピクセルにおける散乱強度の時間変化 (c) (b) から計算した規格化した visibility の時間変化。

れる。そして基盤が鉛直下向きに動いている時に粉粒体は基盤のもとに戻ってくるが、基盤と粉粒体との間に速度の差があるために再び粉粒体は基盤から離れる。何度か粉粒体と基盤が衝突した後に最終的に基盤と粉粒体は同一となって運動する。図 7.1 (b) は異なるピクセルにおける散乱強度の時間変化の測定結果であり、グラフの鉛直方向がある時間におけるスペckルパターンに対応している。図 7.1 (c) は図 7.1 (b) から  $\beta$  で規格化した visibility を計算したものである。visibility の極大値、極小値はそれぞれ異なる粉粒体間の速度差が小さい場合、および大きい場合に対応している。本論文では詳しくとりあげないが、彼らはこの visibility の振る舞いから粉粒体のジャミングを議論している。

visibility の大小は散乱体の揺らぎと露光時間の関係性によって決まるが、その値は強

度相関関数  $g^{(2)}$  や中間散乱関数  $f(q, t)$  を用いて定量的に表現できる [75, 106]。  $S(q, T)$  および  $S^2(q, T)$  は時刻  $t$  における散乱強度  $I(q, t)$  を用いて

$$\langle S(q, T) \rangle_p = \left\langle \int_0^T I(q, t) dt \right\rangle_p \quad (7.2)$$

$$\langle S^2(q, T) \rangle_p = \left\langle \int_0^T \int_0^T I(q, t_1) I(q, t_2) dt_1 dt_2 \right\rangle_p \quad (7.3)$$

と表される。ピクセルに関する平均  $\langle \rangle_p$  とアンサンブル平均  $\langle \rangle$  は厳密には等価では無いが、  $\langle S(q, T) \rangle_p$  の期待値は  $\langle S(q, T) \rangle$  と等しい [110]。また、ピクセルの数  $N$  に対して  $\langle S^2(q, T) \rangle_p$  の期待値と  $\langle S^2(q, T) \rangle$  との相対誤差は  $1/N$  以下になる [110]。  $N$  は十分大きく  $\langle \rangle_p$  とアンサンブル平均  $\langle \rangle$  は等価であると仮定し、さらに定常的なダイナミクスを考えると、  $\langle S(q, T) \rangle_p$  と  $\langle S^2(q, T) \rangle_p$  について

$$\langle S(q, T) \rangle_p = \int_0^T \langle I(q, t) \rangle dt = T \langle I(q, t) \rangle \quad (7.4)$$

$$\begin{aligned} \langle S^2(q, T) \rangle_p &= \int_0^T \int_0^T \langle I(q, t_1) I(q, t_2) \rangle dt_1 dt_2 \\ &= \langle I(q, t) \rangle^2 \int_0^T \int_0^T g^{(2)}(q, t_1 - t_2) dt_1 dt_2 \\ &= 2 \langle I(q, t) \rangle^2 \int_0^T (T - t) g^{(2)}(q, t) dt \end{aligned} \quad (7.5)$$

の関係がある。式 (7.1) に式 (7.4) と式 (7.5) を代入して、  $g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta |f(q, t)|^2$  の関係を用いると

$$v(q, T) = 2/T \int_0^T (1 - t/T) (g^{(2)}(q, t) - 1) dt \quad (7.6)$$

$$= 2\beta/T \int_0^T (1 - t/T) |f(q, t)|^2 dt \quad (7.7)$$

の関係が導かれる。この式は SVS と DLS や XPCS との等価性を表している。すなわち、露光時間を変えたときの visibility を調べることによって中間散乱関数の情報を引き出すことができることを意味している。

中間散乱関数が compressed exponential function  $f(q, t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^p\right]$  である場合には visibility の露光時間依存性は

$$v(q, T) = 2\beta\tau \frac{-\tau \frac{\Gamma(2/p) - \Gamma_{inc}(2/p, 2T^p/\tau^p)}{p 2^{1/p} T} + \Gamma(1/p) - \Gamma_{inc}(1/p, 2T^p/\tau^p)}{p 2^{1/p} T} \quad (7.8)$$

となる。ここで  $\Gamma$  はガンマ関数、  $\Gamma_{inc}$  は不完全ガンマ関数である。図 7.2 は中間散乱関数の絶対値の 2 乗および visibility の時間依存性を  $p = 1, 3/2, 2$  についてに示したもの



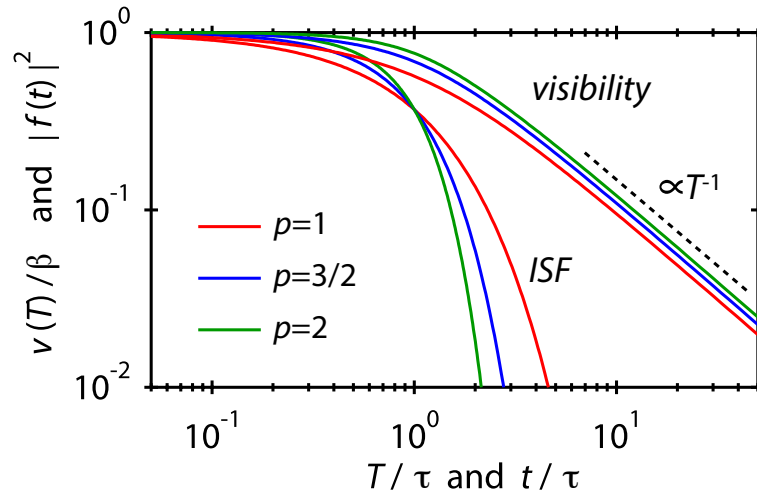


図 7.2: compressed exponential function で表される中間散乱関数の 2 乗の時間依存性と対応する visibility の露光時間依存性。

である。visibility は中間散乱関数の絶対値の 2 乗と比較して長時間側でも値が小さくならないことが読み取れるが、これは定性的に次のように理解できる。ある時間間隔に対応する中間散乱関数の値が小さくなるということは、その時間の前後で散乱体の構造あるいは対応するスペックルパターンが相関を持たないことに相当している。それに対して visibility が小さくなる時には露光時間の間にスペックルが検出器面のあらゆる場所を動きまわり、散乱像が等方的になる必要がある。そのためには散乱体の構造が相関を持たなくなる時間スケールの露光時間では不十分であり、より長い露光時間が必要である。これが visibility が中間散乱関数の絶対値の 2 乗よりもゆっくりと時間に対して減少していく理由である。この性質を用いると SVS では DLS や XPCS と比較して 1 桁近く速いダイナミクスを測定できる可能性がある。また図から読み取れるように visibility は長い露光時間の極限では  $1/T$  に比例して減少するが、中間散乱関数の形によらずこの性質が成り立つ [106]。

## 7.2 XSVS への理論展開

X 線領域で SVS を応用しようとするとき散乱光の光子統計性が問題になる。例として露光時間が系の緩和時間と比較して十分に長い場合に光子統計性がどのように visibility に影響を与えるのかを考えてみよう。散乱される光子数が十分多い場合には、同じ散乱ベクトルのピクセルにおける散乱強度は等しくなるため visibility は 0 になる。一方

で、光子数が少ない場合にはピクセルの間に強度の分散が生じるため visibility は 0 よりも大きな値を取る。この例から分かるように、visibility と中間散乱散乱の関係を表す式 (7.7) において左辺は光子統計に依存するのに対して右辺は物質のダイナミクスによって決まり、光子統計とは関係がない。そのため XSVS の実験・解析を行うためには、式 (7.7) は光子統計性を考慮に入れるような補正が必要である。ここでは、我々が提案した光子統計性を考慮した visibility と中間散乱関数との関係を議論する [44]。

まず初めに、(1) あるピクセルに入射した光子は他のピクセルの散乱強度に影響を及ぼさない、(2) 検出器のバックグラウンドノイズが無視できる、という仮定を置いて議論する。

検出器の 1 ピクセルが時間  $t$  から  $t + dt$  の間に検知する光子数は  $n_m(q, t)dt$  としよう。たとえ散乱体の構造が全く同じであっても  $n_m(q, t)dt$  の値は光子統計性の影響のために同じになるとは限らない。そこで、散乱体の構造が同じ場合に  $n_m(q, t)dt$  の値が従う確率分布としてポアソン分布を仮定して、 $n_m(q, t)dt$  の期待値を  $n(q, t)dt$  と置く。

時間  $t$  から  $t + dt$  の間の散乱強度の積分値  $I(q, t)dt$  は適当な比例係数  $C$  を用いて

$$I(q, t)dt = Cn_m(q, t)dt \quad (7.9)$$

と書けるので  $\langle \rangle_p$  と  $\langle \rangle_c$  をそれぞれ光子統計、散乱体の構造に関するアンサンブル平均とすると  $\langle S(q, T) \rangle$  および  $\langle S^2(q, T) \rangle$  について以下の関係が成り立つ。すなわち、

$$\langle S(q, T) \rangle = C \left\langle \left\langle \int_0^T n_m(q, t)dt \right\rangle_p \right\rangle_c = C \left\langle \left\langle \int_0^T n(q, t)dt \right\rangle_p \right\rangle_c = C \left\langle \int_0^T n(q, t)dt \right\rangle \quad (7.10)$$

$$\begin{aligned} \langle S^2(q, T) \rangle &= C^2 \left\langle \left\langle \left( \int_0^T n_m(q, t)dt \right)^2 \right\rangle_p \right\rangle_c = C^2 \left\langle \left\langle \left( \int_0^T n(q, t)dt \right)^2 + \int_0^T n(q, t)dt \right\rangle_p \right\rangle_c \\ &= C^2 \left\langle \left( \int_0^T n(q, t)dt \right)^2 \right\rangle + C^2 \left\langle \int_0^T n(q, t)dt \right\rangle \end{aligned} \quad (7.11)$$

である。ここでポアソン分布に従う事象ではその分散と平均が等しいという性質を用いた。式 (7.10) と式 (7.11) から visibility が

$$v(q, T) = v_0(q, T) + \frac{1}{\langle N(q, T) \rangle} \quad (7.12)$$

と表される。ここで

$$v_0(q, T) = \frac{\left\langle \left( \int_0^T n(q, t)dt \right)^2 \right\rangle - \left\langle \int_0^T n(q, t)dt \right\rangle^2}{\left\langle \int_0^T n(q, t)dt \right\rangle^2}, \quad (7.13)$$

$$\langle N(q, T) \rangle = \left\langle \int_0^T n(q, t) dt \right\rangle \quad (7.14)$$

である。この  $v_0$  は散乱される光子数によらず散乱体の構造とその揺らぎによって決まっている。 $N(q, t)$  が無限大の極限で visibility は  $v_0$  と一致するので式 (7.7) から

$$v_0(q, T) = 2\beta/T \int_0^T (1 - t/T) |f(q, t)|^2 dt \quad (7.15)$$

の関係がある。よって、式 (7.12) と式 (7.15) から、光子統計性を考慮した visibility と中間散乱関数の関係は

$$v(q, T) = 2\beta/T \int_0^T (1 - t/T) |f(q, t)|^2 dt + \frac{1}{\langle N(q, T) \rangle} \quad (7.16)$$

となる。

### 7.2.1 隣接したピクセルにおける信号の共有

ここまでは、あるピクセルに入射した光子は他のピクセルの散乱強度に影響を及ぼさないという仮定のもとで議論してきた。この仮定はフォトンカウンティング型の検出器を用いて光子がどのピクセルに入射したかを特定できる場合には適切である。しかし、用いる検出器によってはこの議論は成り立たない。例えば検出器として積分型 CCD 検出器を用いる場合にはあるピクセルに入射した 1 光子が作る信号は隣接する数ピクセルに及ぶ場合がある [111]。

このような場合を考えるために、実効検出光子数  $n_e(q, t)dt$  を時間  $t$  から  $t + dt$  の間での 1 ピクセルの散乱強度と、1 光子が各ピクセルに与える信号の総和の比と定義しよう。すると、1 光子が作る信号が各ピクセルに分散するために散乱体の構造が同じであるときの  $n_e(q, t)dt$  が従う確率分布はポアソン分布にならない。 $n(q, t)dt$  を先程と同様に  $t$  から  $t + dt$  の間に 1 ピクセルが検知する光子数と定義すると、一様照明の場合について

$$\langle n_e(q, t)dt \rangle = \langle n(q, t)dt \rangle \quad (7.17)$$

$$\langle n_e^2(q, t)dt \rangle - \langle n_e(q, t)dt \rangle^2 = \epsilon \langle n(q, t)dt \rangle \quad (7.18)$$

が成り立つ [112]。ここで  $\epsilon$  は 1 光子の信号が検出器面上でどのように広がるか、あるいは別の言い方をすれば装置関数によって決まる定数であり、 $0 < \epsilon < 1$  である。この  $\epsilon$  を導入することで

$$\langle S^2(q, T) \rangle = C^2 \left\langle \left( \int_0^T n_e(q, t)dt \right)^2 \right\rangle = C^2 \left\langle \left( \int_0^T n(q, t)dt \right)^2 \right\rangle + C^2 \epsilon \left\langle \int_0^T n(q, t)dt \right\rangle \quad (7.19)$$

が導かれる。また、 $\langle S(q, T) \rangle$  については

$$\langle S(q, T) \rangle = C \left\langle \int_0^T n_e(q, t) dt \right\rangle = C \left\langle \int_0^T n(q, t) dt \right\rangle \quad (7.20)$$

となるので、結局、

$$v(q, T) = 2\beta/T \int_0^T (1 - t/T) |f(q, t)|^2 dt + \frac{\epsilon}{\langle N(q, T) \rangle} \quad (7.21)$$

が visibility と中間散乱関数との間の関係式である。

### 7.2.2 検出器のノイズ

次に検出器のノイズが無視できない場合について考える。ピクセル間のノイズの相関は無いとし、各ピクセルにおけるノイズのアンサンブル分散は等しく  $\langle \sigma^2(T) \rangle$  とする。散乱像からノイズのアンサンブル平均値を引いてから visibility を計算することになると、簡単な計算から

$$v(q, T) = 2\beta/T \int_0^T (1 - t/T) |f(q, t)|^2 dt + \frac{\epsilon}{\langle N(q, T) \rangle} + \frac{\langle \sigma^2(T) \rangle}{\langle S(q, T) \rangle^2} \quad (7.22)$$

となることが示される。

### 7.2.3 ブラウン運動の XSVS

本節の最後に希薄な粒子のブラウン運動の場合の visibility の露光時間依存性を考える。ただし簡単のために  $\beta = 0$ 、 $\langle \sigma^2(T) \rangle = 0$ 、 $\epsilon = 1$  とする。さらに  $N(q, T) = TN(q, \tau)/\tau$  というように検出光子数は露光時間に比例すると仮定する。ブラウン運動の場合の中間散乱関数は前章で見たとおり  $f(q, t) = \exp(t/\tau)$  となる。ここで  $D$  を拡散係数として  $\tau = 1/(Dq^2)$  である。このとき式 (7.8) はより簡単に書くことができ

$$v(q, T) = \beta \frac{\exp(-2T/\tau) - 1 + 2T/\tau}{2(T/\tau)^2} + \frac{1}{\langle N(q, t) \rangle} \quad (7.23)$$

となる。図 7.3 (a) は式 (7.23) に基づいて visibility に露光時間依存性を  $N(q, \tau)$  が 4 つの場合： $N(q, \tau) = \infty, 100, 10, 1$  について計算したものである。観測される光子数が少なくなるに連れて光子統計性が visibility に及ぼす影響が大きくなり、散乱体の揺らぎに起因する visibility が埋もれていくことが図から読み取れる。図 7.3 (b) は図 7.3 (a) の縦軸に露光時間を掛けたものである。この図における露光時間が 0 への外挿値が光子統計性の影響の程度を表している。

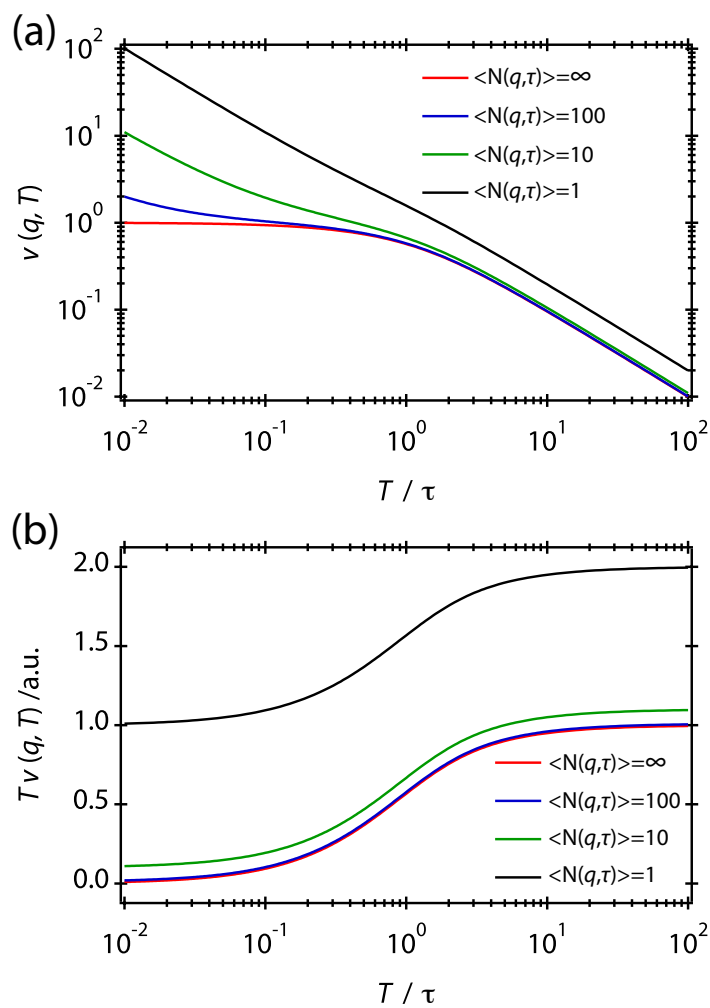


図 7.3: (a) ブラウン運動の場合の visibility の露光時間依存性 (b) (a) の縦軸に露光時間を掛けたグラフ。

## 7.3 XSVS の XPCS に対する利点

本章の最後に XSVS の XPCS に対する利点をまとめておく。XPCS の時間分解能は検出器の時間分解能によって決まっている。XPCS では散乱される光子数が光子統計性を考慮しなければならないほど少ない場合が多いため、光子を効率よく集めるという観点から 2 次元の検出器を使うのが一般的である。5 章で述べたように 2 次元の検出器の時間分解能はミリ秒程度なので XPCS の時間分解能の限界も同程度であると言える。

一方で、XSVS の時間分解能は検出器の時間分解能ではなく、露光時間をどれだけ短く出来るかによる。この露光時間は現状の 2 次元検出器でもナノ秒程度にまで短くすることは可能である。また、パルス状の光源を用いることで露光時間を短くするというアプローチもできる。この XSVS の特徴を活かすことで XPCS や他の手法で測定が困難なナノメートルスケールのマイクロ秒・ナノ秒のダイナミクスを測定することが可能になるであろう。

さらに、XSVS が XPCS よりも優れている点として試料への放射損傷の影響を低減することが可能であることが挙げられる。XPCS では試料の 1 点に X 線を当て続ける必要がある。特に試料からの散乱が少ない場合には統計性を稼ぐために長時間 X 線を当て続ける必要があり、試料を変質させてしまう可能性がある。一方で XSVS では散乱像を 1 枚取るごとに X 線の照射位置を変えて、多くの異なる場所からの散乱像を所得することで統計性を稼ぐことが出来る。そのため XPCS では放射損傷のために測定が困難な試料でも XSVS を適用出来る可能性がある。放射損傷の問題は放射光光源の高輝度化に伴って今後顕在化していくことが予測される。XSVS はこの問題を解決することができるため、次世代光源の性能を活かすダイナミクスの測定手法として将来の応用が期待される。

## 第8章 XSVSのコロイド懸濁液への応用

本章では SPring-8 BL40XU で行った XSVS のコロイド懸濁液への応用の結果とその考察について述べる。

### 8.1 実験の目的と概要

本実験の目的は XSVS を実験的に応用して前章の XSVS の理論の妥当性を検証することにある。そのために試料としてコロイド懸濁液を用いて試料からのスペックル状の散乱の時間変化を小角散乱領域で測定した。このとき連続した2枚の散乱像の測定の間隔が露光時間に比べて十分短く、無視できるような条件下で実験を行った。そして得られた散乱像を XSVS および XPCS の2通りの解析によって系の緩和時間の  $q$  依存性をそれぞれ求めて結果を比較した。

### 8.2 実験

#### 8.2.1 試料の作製

今回の実験では XSVS と XPCS の結果を比較することが必要であるため、試料のダイナミクスが XPCS の時間分解能で測定出来る領域に該当しなければならない。XPCS の時間分解能は検出器のそれによって決まっているが、後で述べるように今回用いた検出器の時間分解能は 36 ms である。そのため測定する  $q$  領域における試料の緩和時間は 10 ms 程度かそれよりも長くなければならない。この条件を満たすために、球状コロイドのグリセリン懸濁液を以下のように作製した。

球状コロイドとして米国 Alfa Aesar 社製のポリスチレンビーズの水溶液を採用した。このポリスチレンビーズは球状であり、その直径が 100 nm であることが小角 X 線散乱の実験結果から確かめられている。この水溶液を適当な量のグリセリンと混合することで水を完全に蒸発させたときのコロイドの体積分率が 5% になるような混合液を作製し、この混合液を真空デシケータの中に入れて 205 時間の間、水分を蒸発させた。

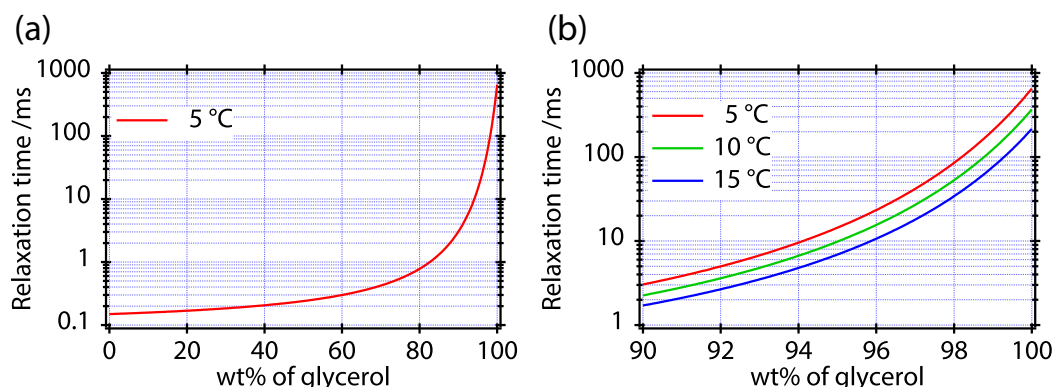


図 8.1: 文献 [113] から計算した 100 nm 径粒子のグリセリンと水の混合液における  $q = 0.05 \text{ nm}^{-1}$  の緩和時間。(a) 5 °C のときの緩和時間の温度依存性 (b) 5 °C, 10 °C, 15 °C のときの緩和時間の温度依存性。

図 8.1 はグリセリンと水の重量分率および温度を変えたときの 100 nm 径のコロイド粒子懸濁液の  $q = 0.05 \text{ nm}^{-1}$  における緩和時間を文献 [113] と式 (6.16) から計算したものである。図 8.1 (a) には温度が 5 °C のときのグリセリンの重量分率が 0-100% のときの緩和時間を示し、図 8.1 (b) には温度が 5 °C、10 °C、15 °C のときの緩和時間の重量分率依存性を示した。この計算例から分かるように、この系における緩和時間は温度やグリセリンと水の重量分率に応じて劇的に変わりうる。しかし本論文で作製した試料において蒸発した溶液の重量からグリセリンの水に対する重量分率を見積もったところ 90% 以上あったため 0 °C 以下で測定を行えば XPCS と XSVS の両方の手法でそのダイナミクスが測定可能な領域であると期待される。作製した試料は中空の厚さ 1 mm のサンプルセルに注入し、ポリエステルフィルムでその両側をはさみ溶液が漏れないようにして測定に用いた。

### 8.2.2 コヒーレント X 線散乱実験における光学系と検出器

実験は SPring-8 BL40XU で行った。コヒーレント X 線散乱実験の概略は図 4.5 に示したとおりであるが、ピンホール光学系を図 8.2 のように Kratky 配置 [114, 115] と呼ばれる方式で配置した。この配置では図の右下方向にピンホールの淵からの強い寄生散乱が生じる一方で、図の左上方向への寄生散乱は弱くなる。ビームの進行方向から見たときにピンホールの中心を一致させる通常の小角散乱の光学系と比較して、この Kratky 配置は 1 つの象限への散乱が寄生散乱のために測定できなくなる代わりに通常の小角散乱よりも散乱角が小さな散乱を測定出来るという利点がある。



検出器は図 8.3 で示されている間接入射型 CCD 検出器を用いた [95]。この検出器はイメージインテンシファイアと CCD 検出器によって構成されている。検出器に入射した X 線は以下のようにして検出される。

X 線はベリリウム窓を通過した後、蛍光体 ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ , 通称 P46) によって可視光に変換される。ここで P46 の発光には  $100\ \mu\text{s}$  程度の残光が伴うが [116, 117]、この時間は今回実験における露光時間と比較して十分に短く無視できる。P46 の発光によって生じた可視光はファイバーによって光電面に導かれ、そこで電子に変換される。この電子はマイクロチャンネルプレート [118] によって増倍され、その後再び蛍光体によって可視光に変換される。変換された可視光は光学レンズによって CCD 検出器の検出面上に集光されて散乱像として最終的に記録される。

XPCS に用いられる他の検出器 [87, 89–92] と比較したときの、この検出器の特徴はイメージインテンシファイアのゲインを調整することで 1 光子が作る信号の大きさを調整でき、更に後置検出器を目的に応じて選ぶことが出来ることにある。そのため実験目的に応じて検出器系を最適化することが可能であり、場合によってはフォトンカウンティングモードで測定をすることも可能であるが今回の実験では積分モードで実験を行った。

実験に用いる CCD 検出器は浜松ホトニクス社製の CCD 検出器 (C4880-80) を採用した。C4880-80 の各種パラメータのカatalog値を表 8.1 に示す。インターライン型 CCD と呼ばれるタイプの CCD 素子からなるこの検出器を用いると散乱像を撮影しながらほぼ同時並行で散乱像の読み出しが可能であり、連続する 2 枚の散乱像の間の測定が行えない時間のギャップは  $\mu\text{s}$  のオーダーである [111]。この検出器の時間分解能は最速フレームレート (28 Hz) によって決まっており、36 ms となっている。そのため 2 枚の連続する散乱像の時間ギャップは露光時間と比較して十分に短いため以下では X 線の露光は連続的に行われているとする。

### 8.2.3 測定条件

試料は英国 Linkam Scientific Instruments 社製の温度コントローラーに設置して温度を  $-20\ ^\circ\text{C}$  に保った。図 8.2 のスリット光学系によって成形したエネルギー 10.5 keV のコヒーレント X 線を試料に照射し、3 m 下流の検出器によってスペックル像を時分割で測定した。このとき検出器のフレームレートを最速にして散乱像 1 枚あたりの露光時間が 36 ms の条件で 2000 枚の散乱像を測定した。また、X 線を止めた状態での検出器の出力 (検出器のダーク画像) を同じ露光時間で 2000 枚撮影した。

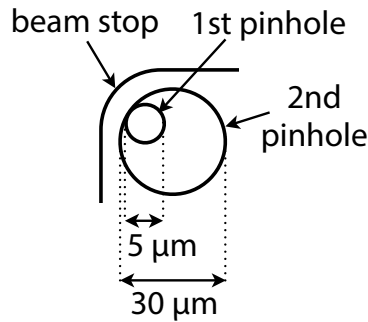


図 8.2: ビームの進行方向から見た Kratky 配置のピンホール光学系とビームストップ。

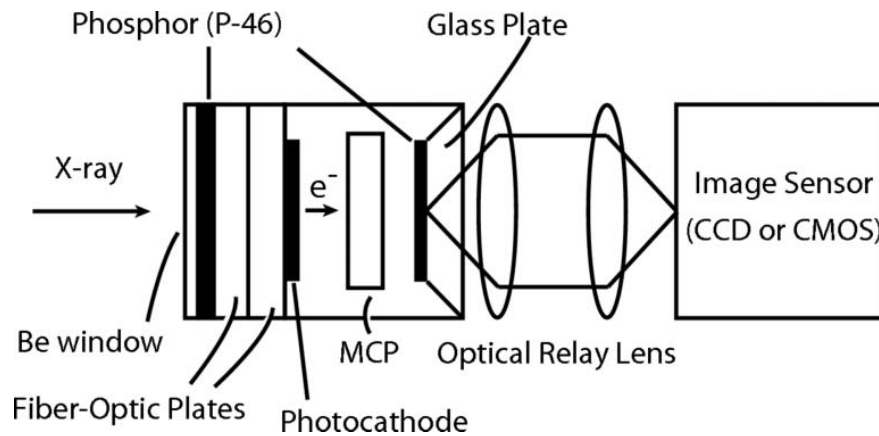


図 8.3: 間接入射型 CCD 検出器 [95]。

## 8.3 結果と考察

### 8.3.1 検出器の評価

試料からの散乱の解析を行う前にまず検出器のダークノイズの評価および実効ピクセルサイズの見積もりを行った。図 8.14 は 2000 枚のダーク画像から各ピクセルにおけるダークノイズの時間平均とその標準偏差を ADU (analog-digital unit) で求めたものである。ダークノイズの平均と分散はそれぞれピクセルの場所に関わらず ADU で 638.5 および 1.5 程度であった。以下の解析においては散乱像はすべて実験データからこの平均ダークノイズを差し引いたものとして扱う。

一方で、検出器の実効ピクセルサイズは 100 nm ピッチの回折格子からの散乱を用いて見積もった結果、20  $\mu\text{m}$  であった。4 章で議論したように検出器面上でのスペックルサイズは 70  $\mu\text{m}$  程度であるので検出器の信号を有効に活用するために、XSVS お

表 8.1: C4880-80 の各種パラメータ。

ピクセル数	656 (h) × 494 (v)
ピクセルサイズ	9.9 $\mu\text{m}$ (h) × 9.9 $\mu\text{m}$ (v)
最速フレームレート	28 Hz
A/D コンバーター	12 bit (4096)
読み出しノイズ	5-7 electrons r.m.s.
暗電流	3 electrons /pixel /sec
full well	30000-50000 electrons

よび XPCS の解析においては 4×4 ピクセルをビンニングして解析を行った。

### 8.3.2 スペックルパターンとその時間変化

図 8.5 は実験で得られた典型的な散乱像である。散乱像は粒状の強度分布を持っているが、 $q$  がおよそ  $0.04 \text{ nm}^{-1}$  を境に検出器面上でのスペックルの粒の大きさが異なる。 $q$  がおよそ  $0.04 \text{ nm}^{-1}$  よりも大きな領域では散乱される光子数が少ないために、検出された X 線 1 光子によって生じる信号の広がり、すなわち検出器の装置関数の影響を見ているのに対して、 $q$  が小さな領域では光子統計性の影響は少なく、スペックルの広がりを見ていることに起因している。

次に放射損傷の影響について考えるために、スペックルパターンの時間変化について

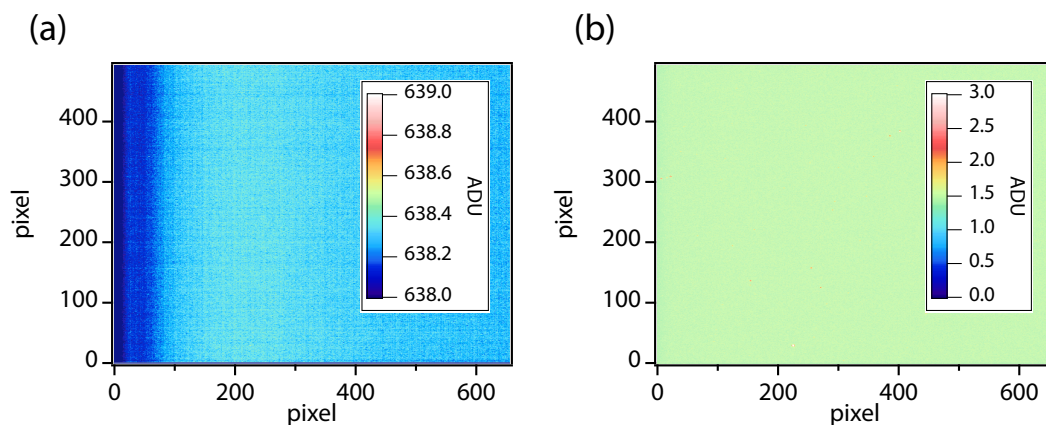


図 8.4: 検出器のダークノイズの (a) 時間平均および (b) 標準偏差。

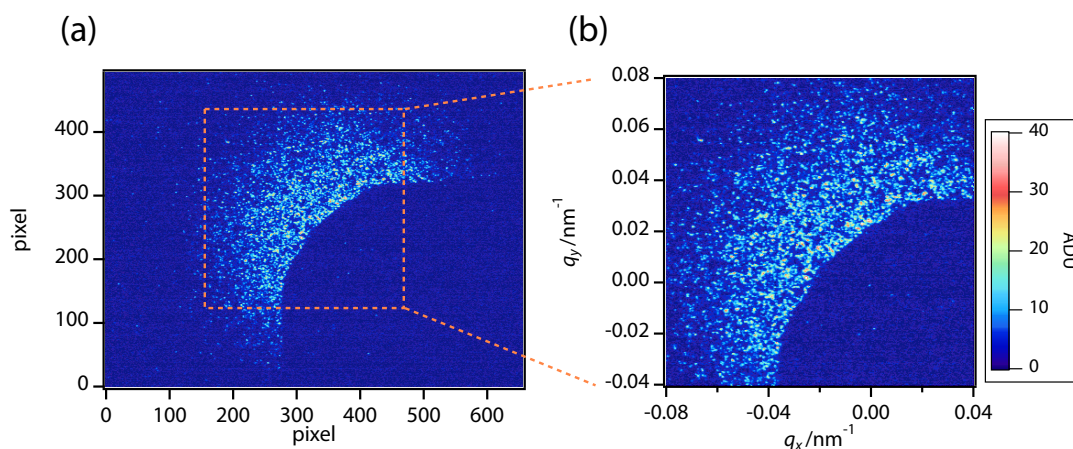


図 8.5: (a) 検出器で測定したスペックル状の散乱像。(b) (a) の一部の拡大図。縦軸および横軸は対応する散乱ベクトルを表す。

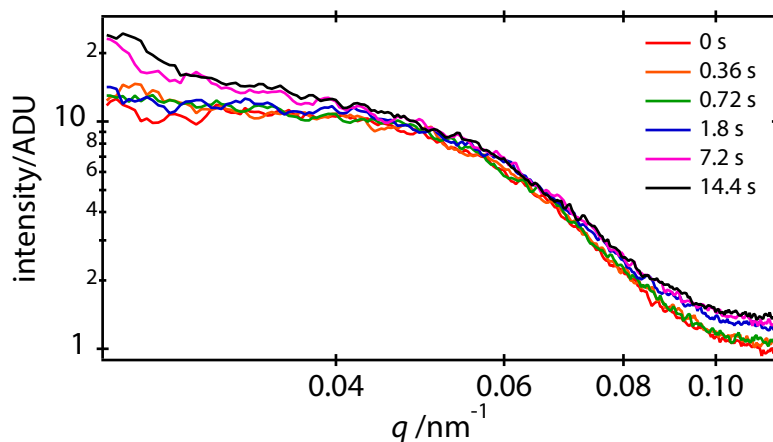


図 8.6: 連続する 10 枚のスペックルパターンの平均画像から求められた散乱強度の時間変化。

て解析を行った。図 8.6 は連続する 10 枚のスペックルパターンの平均画像を円周平均することで求めた散乱強度の時間変化の様子である。照射時間が経過するにつれて  $q$  が  $0.03 \text{ nm}^{-1}$  および  $0.10 \text{ nm}^{-1}$  付近の領域の散乱強度が向上している。これらは試料への放射損傷が生じていることを意味している。そのため X 線を試料に照射し始めてから、このような散乱強度の変化が起こらないような測定時間の部分だけを以下の解析に用いた。この散乱強度の上昇の原因は、ナノサイズの気泡の生成やコロイド粒子の凝集などであると現在のところ考えている。

### 8.3.3 試料からの散乱強度と検出器のダークノイズの大きさの比較

スペックルパターンの visibility は7章で示したように

$$v(q, T) = 2\beta/T \int_0^T (1 - t/T) |f(q, t)|^2 dt + \frac{\epsilon}{\langle N(q, T) \rangle} + \frac{\langle \sigma^2(T) \rangle}{\langle S(q, T) \rangle^2} \quad (7.22)$$

で表され、検出器のダークノイズの標準偏差と散乱強度の大きさの比が visibility に影響を与える。図 8.14 (b) と図 8.6 および XSVS を解析する際に 4×4 ピクセルをビニングしたことを考えると、この比は  $q$  が  $0.06 \text{ nm}^{-1}$  よりも小さいときには 0.01 程度で、 $q$  がこの値よりも大きい時には 0.1 程度と見積もられる。この値が大きいと試料の散乱由来の visibility の変化が埋もれてしまうため、本研究では  $q$  が  $0.06 \text{ nm}^{-1}$  よりも小さい領域のみを解析で取り扱った。

今回の XSVS の解析においては後で述べるように連続した散乱像を  $k$  枚足し合わせることで露光時間  $k\Delta t$  の散乱像を作成する。異なる散乱像におけるダークノイズが相関を持たないとする、このときのダークノイズの分散は  $k$  に比例する。一方で散乱強度も  $k$  に比例するため、

$$\frac{\langle \sigma^2(k\Delta t) \rangle}{\langle S(q, k\Delta t) \rangle^2} = \frac{\langle \sigma^2(\Delta t) \rangle}{k \langle S(q, \Delta t) \rangle^2} \quad (8.1)$$

なる関係が成り立つ。この式と式 (7.22) から分かるように、今回の実験では系の緩和時間よりも長い露光時間の下で visibility は露光時間に反比例して減少するという特徴が期待される。また、この節の検討から露光時間  $k\Delta t$  のときの式 (7.22) の右辺第3項は  $1/k \times 10^{-3}$  程度と見積もることが出来ることが分かった。

### 8.3.4 XPCS による解析

得られたスペックルパターンから式 (6.18)

$$g^{(2)}(t = k\Delta t) = \frac{\left\langle \frac{1}{N-k} \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t) I(n\Delta t + k\Delta t) \right\rangle_p}{\left\langle \frac{1}{N-k} \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t) \right\rangle_p \left\langle \frac{1}{N-k} \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t + k\Delta t) \right\rangle_p} \quad (6.18)$$

を用いて強度の時間相関関数  $g^{(2)}$  を計算した結果を図 8.7 に示す。得られた  $g^{(2)}$  はブラウン運動を仮定したときのモデル関数

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta \exp(-2t/\tau) \quad (8.2)$$

によってよくフィッティングすることが出来た。このときフィッティングに用いるデータの時間領域は得られた  $g^{(2)}$  から  $-\log[g^{(2)} - 1]$  を計算し、図 6.2 (b) のような解析を

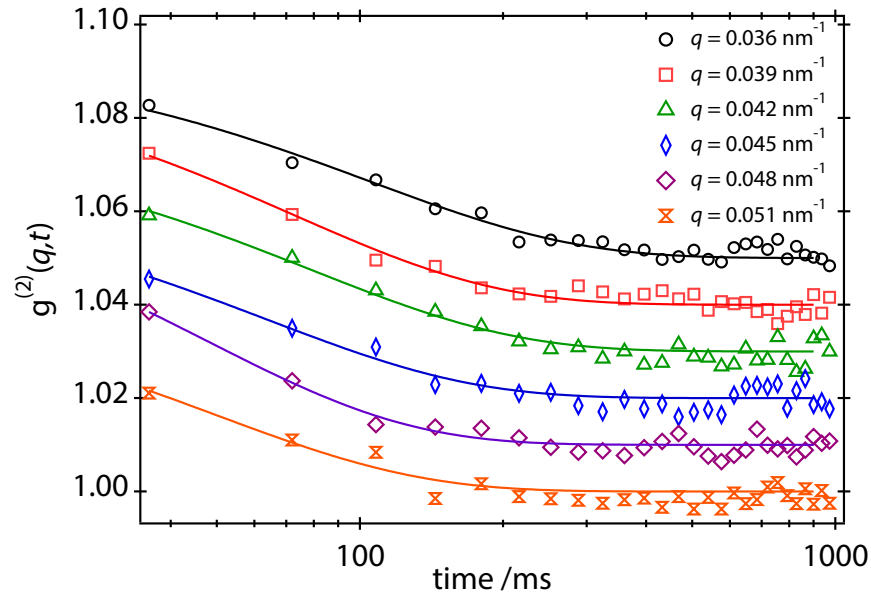


図 8.7: 強度の時間相関関数とブラウン運動を仮定してフィッティングした結果。データおよびフィッティング結果は適当にオフセットしている。

行うことで定めた。図 8.8 はフィッティングによって求めた系の緩和時間  $\tau$  を示したものであり、 $\tau$  が  $q$  の-2 乗に比例していることが読み取れる。6 章で述べたように希薄なブラウン運動系の場合は  $\tau$  が  $q$  の-2 乗でスケーリングされるため、この結果はブラウン運動を仮定したことの妥当性を保証している。

### 8.3.5 XSVS による解析

次に XSVS による解析について述べる。露光時間  $T = k\Delta t$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, 55$ ) の散乱像を作成するために連続して撮影した散乱像を  $k$  枚ごとの組に分けた。そして各組において  $k$  枚の画像を足し合わせることで図 8.9 のような露光時間  $k\Delta t$  の画像を作製した。 $S_{n,m}$  を散乱ベクトル  $q$  に対応する  $n$  番目のピクセルの  $m$  組目の画像の散乱強度として各  $q$  における visibility を

$$v(q, T) = \frac{\frac{1}{NM-1} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M (S_{n,m} - \frac{1}{NM-1} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M S_{n,m})^2}{\left( \frac{1}{NM} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M S_{n,m} \right)^2} \quad (8.3)$$

によって計算した。ここで  $N$  は 1 枚の散乱像において散乱ベクトル  $q$  に対応するピクセルの数、 $M$  は露光時間  $T$  の散乱像の枚数である。実際に露光時間  $T = k\Delta t$  ( $k =$

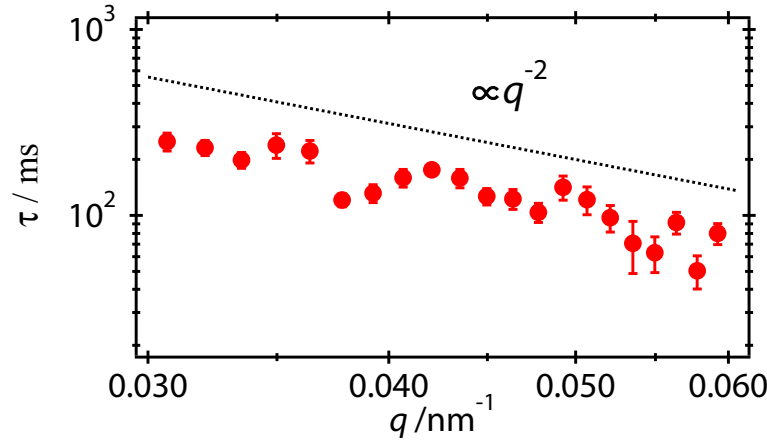


図 8.8: XPCS によって求められた系の緩和時間。

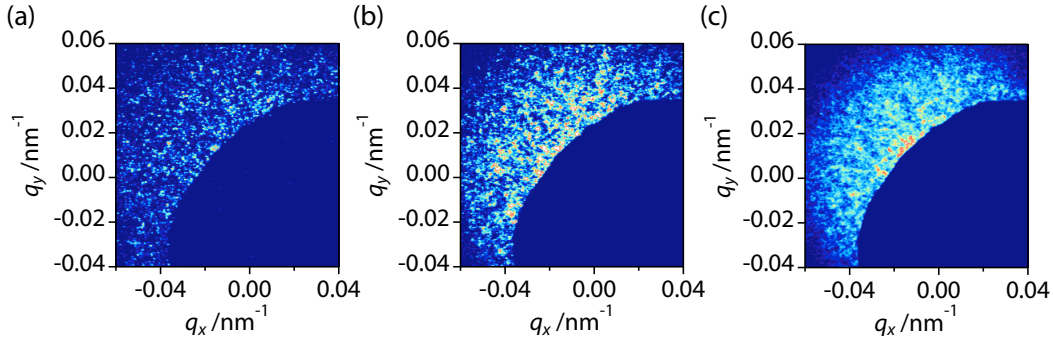


図 8.9: XSVS の解析のために作製した (a) 露光時間 36 ms (b) 露光時間 180 ms (c) 露光時間 900 ms の場合の散乱像の例。

1, 2, 3, ..., 55) の visibility の計算に使ったピクセル数は各  $q$  でそれぞれ 3600 以上であり、ピクセル平均とアンサンブル平均の相対誤差は  $10^{-3}$  以下であると考えられるので [110]、両者は同等であるとみなして解析を行った。

ブラウン運動する系を仮定すると、visibility の露光時間依存性は

$$v(q, T = k\Delta t) = \beta \frac{\exp(-2k\Delta t/\tau) - 1 + 2k\Delta t/\tau}{2(k\Delta t/\tau)^2} + \frac{\epsilon}{k\langle N(q, \Delta t) \rangle} + \frac{\langle \sigma^2(\Delta t) \rangle}{k\langle S(q, \Delta t) \rangle^2} \quad (8.4)$$

となる。この式の右辺第 2 項と第 3 項をまとめて

$$\frac{1}{k\langle N'(q, \Delta t) \rangle} = \frac{\epsilon}{k\langle N(q, \Delta t) \rangle} + \frac{\langle \sigma^2(\Delta t) \rangle}{k\langle S(q, \Delta t) \rangle^2} \quad (8.5)$$

として visibility の露光時間依存性を式 (8.4) でフィッティングした。 $q = 0.0335 \text{ nm}^{-1}$  におけるこの式による visibility のフィッティング結果を図 8.10 に示す。参考のために光

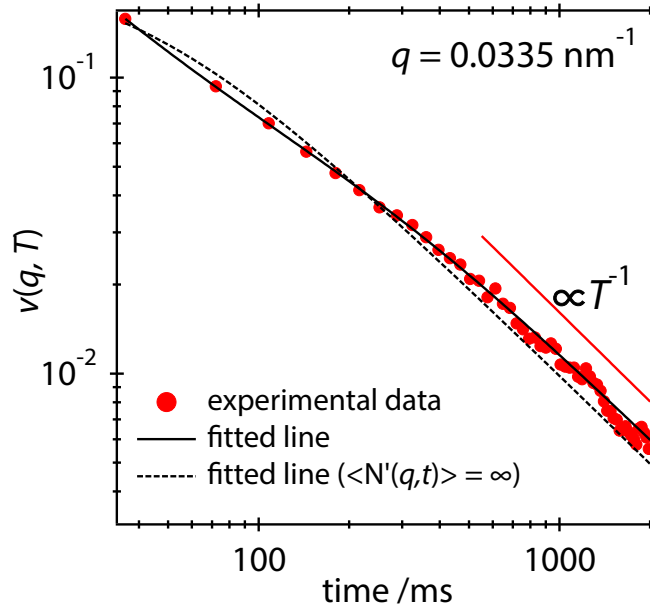


図 8.10:  $q = 0.0335 \text{ nm}^{-1}$  における visibility の露光時間依存性とそのフィッティング。実線は光子統計と検出器のダークノイズを考慮した場合の結果であり、破線はそれらを考慮しなかった場合の結果である。

子統計や検出器のダークノイズを考慮せずに  $\langle N'(q, \Delta t) \rangle = \infty$  としてフィッティングを行った結果も合わせて示してある。

実験によって得られた visibility は露光時間  $T$  が 1000 s の付近で  $T^{-1}$  のスケーリングを示すが、これはこれまでの議論と矛盾しない。図の実線で示された、式 (8.4) によるフィッティング曲線は実験データとよく一致している。このフィッティングによって系の緩和時間  $\tau$  が  $206.6 \text{ s} \pm 21.7 \text{ s}$  と求まるが、この値は XPCS によって求めた緩和時間  $\tau = 197.7 \text{ s} \pm 19.5 \text{ s}$  と矛盾しない。一方で光子統計や検出器のダークノイズを考慮せずに同じ実験データをフィッティングした場合には、 $\tau = 38.2 \text{ s} \pm 1.5 \text{ s}$  となり、XPCS の結果とは大きく異なる値になってしまう。このことは XSVS において今回の場合のように散乱される光子数が少なく光子統計性を無視できない場合や散乱 X 線が検出器に作る信号が検出器のダークノイズと比較して十分に大きくない場合にはこれらの影響を取り込まずに解析を行うと誤った結果を導くことを示唆している。

他の  $q$  についても同様にブラウン運動を仮定して visibility の露光時間依存性をフィッティングした結果、図 8.11 のようにフィッティング曲線と実験データはよく一致した。図 8.12 は、この結果を元にしてそれぞれの  $q$  において XSVS によって求められた緩和



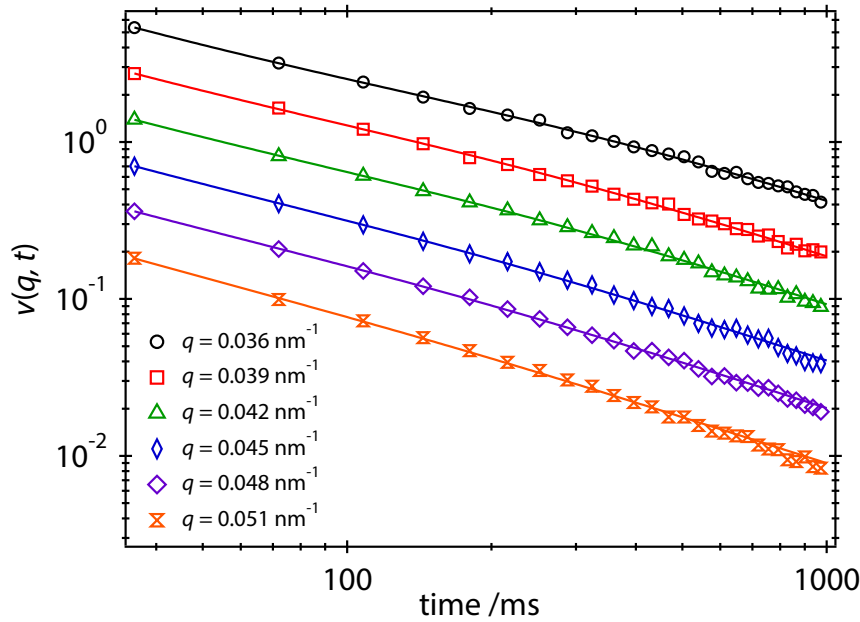


図 8.11: 様々な  $q$  における visibility の露光時間依存性とそのフィッティング。

時間を XPCS で求められた緩和時間と比較した結果である。XSVS の結果は XPCS の結果と良く一致しており、この結果は XSVS を用いても XPCS と同様に物質のダイナミクスを測定し得ることを示唆している。

実験データのフィッティングからは  $\langle N'(q, \Delta t) \rangle$  の値も緩和時間と同時に得ることが出来る。今回の実験では  $1/\langle N'(q, \Delta t) \rangle$  は  $10^{-1}$  のオーダーであったが、これは  $k = 1$  のときの式 (8.1) の右辺が  $10^{-3}$  であることを考慮すると、検出器のダークノイズの visibility に及ぼす影響は光子統計のそれに比べて小さく

$$\langle N'(q, \Delta t) \rangle \sim \langle N(q, \Delta t) \rangle / \epsilon \quad (8.6)$$

と見なすことができる。図 8.13 には、このフィッティングによって求められた  $\langle N(q, \Delta t) \rangle / \epsilon$  の  $q$  依存性を散乱強度プロファイルとともに示した。 $\langle N(q, \Delta t) \rangle$  の定義から検出器の装置関数がピクセルの場所に依存しないとすると  $\langle N(q, \Delta t) \rangle / \epsilon$  は散乱強度に比例する。そのため、図 8.13 において  $\langle N(q, \Delta t) \rangle / \epsilon$  と散乱強度の  $q$  依存性が類似していることから光子統計性や検出器のダークノイズの影響を考慮した visibility の式 (7.22) の妥当性が言える。

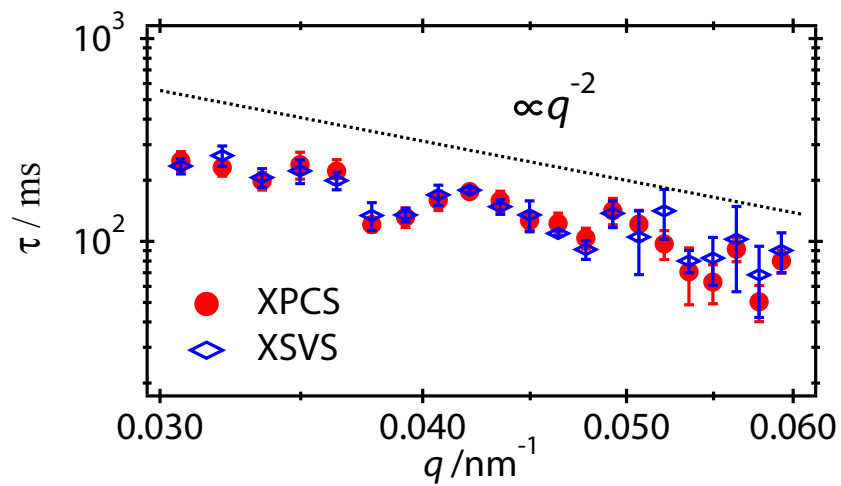


図 8.12: XSVS と XPCS から求められた緩和時間の比較。

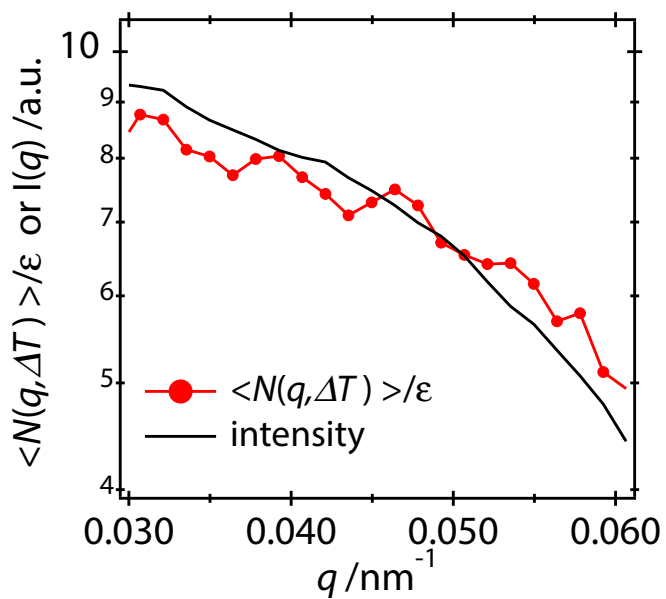


図 8.13:  $\langle N(q, \Delta T) \rangle / \epsilon$  と散乱強度の  $q$  依存性。

## 8.4 結論

本実験では XSVS の妥当性をブラウン運動をするコロイド懸濁液からのスペックルパターンを XPCS と XSVS の2通りの解析を行うことで検証することを試みた。その結果、2つの手法で得られた各  $q$  における系の緩和時間はよく一致し、また、XSVS の解析によって得られた  $\langle N(q, \Delta t) \rangle / \epsilon$  の  $q$  依存性は散乱強度のそれと類似しており、これらのことから XSVS の妥当性が保障されたと言える。

XSVS は究極的には光の時間的な不均一構造、すなわち放射光の場合には電子バンチの不均一構造がみえてくるような時間スケール程度までの動的構造を捉えることが出来ると期待される。図 8.14 は第3世代放射光施設の例として ESRF、究極の蓄積リング型放射光施設の例として NSLS-II、そしてエネルギー回収型ライナック (ERL) を用いた放射光施設において発せられる X 線の強度の時間相関関数を示したものである [7]。この相関関数が 1 になるような時間領域では、試料に入射する X 線の強度揺らぎは無視できる。よって、XSVS の究極的な時間分解能は放射光施設を光源として用いる場合にはマイクロ秒からナノ秒である。この時間分解能をもってすれば、XSVS は図 8.15 のように XPCS と X 線・中性子の非弾性散乱法の間の測定領域を埋めることが可能であり、この手法は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十分に寄与することが期待される。

近年では、X 線を用いた動的解析手法として X 線自由電子レーザー (XFEL) からのパルス X 線を図 8.16 のように 2 つに分離して光路長をつけてパルスの時間間隔を変えながら散乱像を測定することで物質のダイナミクスを測定する手法が提案されているが [119–121]、この手法はナノ秒よりも速いようなダイナミクスを対象としている [122, 123]。そのため、XSVS および XFEL を用いた動的解析手法は共存しうるものであり、光源の進化に伴って互いにそのアプリケーションが広まっていくと期待される。

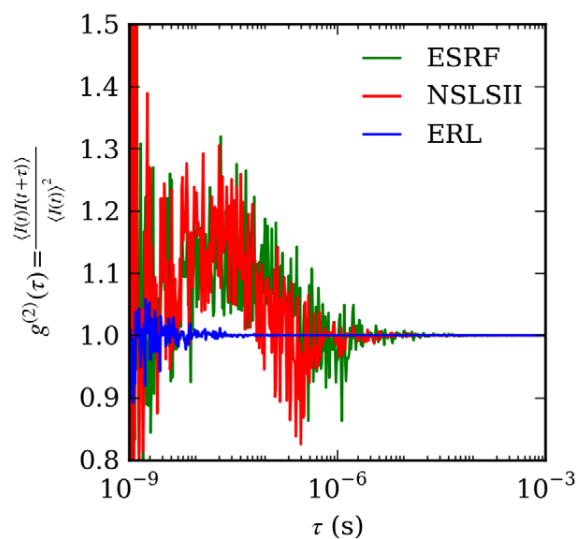


図 8.14: 第 3 世代放射光施設 (例として ESRF)、究極の蓄積リング型放射光施設 (例として NSLS-II)、エネルギー回収型ライナック (ERL) を用いた放射光施設において発せられる X 線の強度の時間相関関数 [7]。

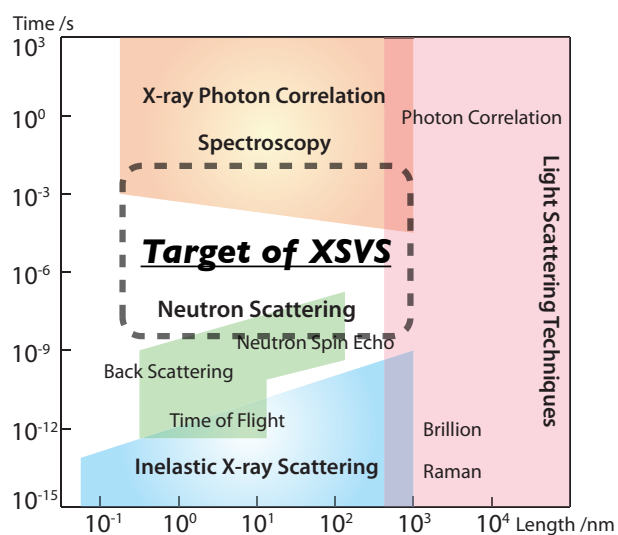


図 8.15: XSVS での動的構造解析が期待される時空間領域と他の手法が測定対象とする時空間領域。

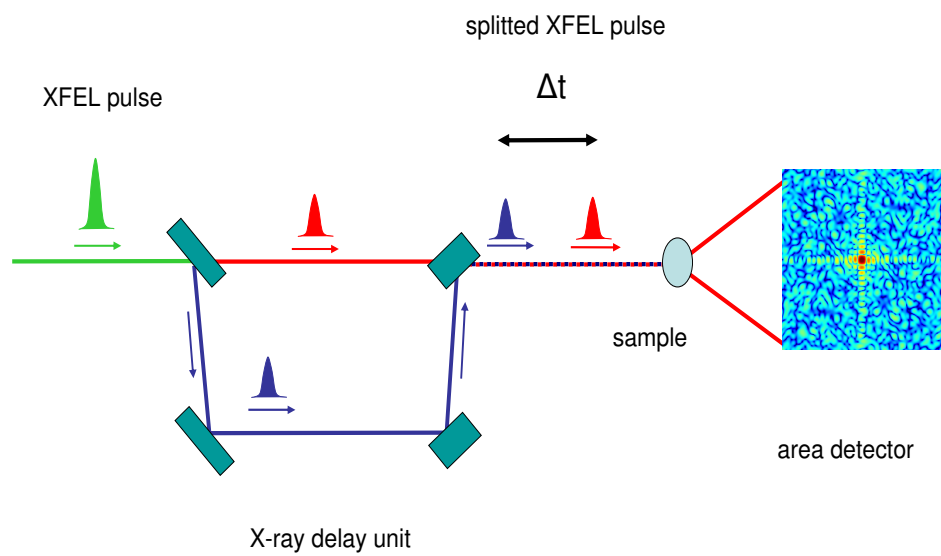


図 8.16: X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いた動的解析手法 [121]。

## 第9章 XSVSの応用の可能性

本章では XSVS の応用の可能性について、1. 検出器の装置関数の測定、2. 1 枚のスペックルパターンによる動的構造の解析、という 2 つの事項について議論を行う。

### 9.1 検出器の装置関数の測定

通常、検出器の装置関数を評価するためには入射する X 線光子の数を少なくしてその光子が検出器面上に作る信号が重ならないような条件で 1 光子が作る信号を解析する方法 [89,95] や一様照明を入射して検出器の各ピクセルにおいて観測される X 線強度の分散を調べる [112] といった方法が用いられている。そのような手法を行うためにはそれぞれ入射する X 線光子の数を適度に少なくしたり、ビームを成形して一様照明を作る、といった特別な実験条件を整える必要がある。ここではそのような実験条件を整えなくとも、スペックルパターンの visibility に着目するとコヒーレント X 線散乱の実験データから装置関数を求めることが出来る、というアイデアについて示す。

7章で示したように露光時間  $T$  のときのスペックルパターンの visibility は

$$v(q, T) = 2\beta/T \int_0^T (1 - t/T) |f(q, t)|^2 dt + \frac{\epsilon}{\langle N(q, T) \rangle} + \frac{\langle \sigma^2(T) \rangle}{\langle S(q, T) \rangle^2} \quad (7.22)$$

となる。ここで検出器の隣り合うピクセルをビンングして XSVS を行なったとすると、式 (7.22) の右辺がどのように変化するかを考えよう。このとき数値が変化するのは  $\beta$ 、 $\epsilon$ 、 $N(q, T)$ 、 $\langle \sigma^2(T) \rangle$ 、 $\langle S(q, T) \rangle$  である。ビンングするピクセルの数  $p_B$  がそれほど多くなくてビンングしている範囲内で散乱強度が同程度とみなせると場合には、 $\langle N(q, T) \rangle$ 、 $\langle \sigma^2(T) \rangle$ 、 $\langle S(q, T) \rangle$  はすべて  $p_b$  に比例する。この関係を利用するとピクセルのビンングを変えたときの visibility から  $\epsilon$  のビンング依存性を求めることが出来て、X 線 1 光子が検出器に入射したときのその信号の検出器面上での広がり、すなわち装置関数を評価することが出来る。

図 9.1 は装置関数の評価のための a: XSVS、b: XPCS における具体的なフローチャートを示している。XSVS の場合にはさまざまなビンングのもとでの visibility の露光時間依存性を計算して  $\epsilon/\langle N(q, T) \rangle$  を求める。その後  $\langle N(q, T) \rangle$  がビンングするピクセ

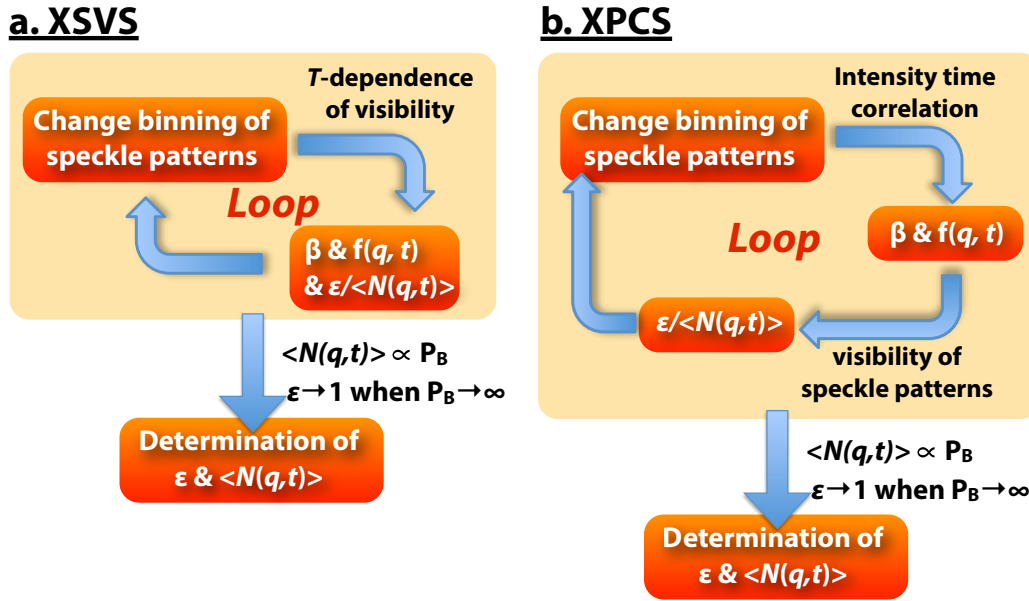


図 9.1: a: XSVS、b: XPCS における装置関数の評価のフローチャート。

ルの数  $p_B$  に比例すること、および  $p_B$  が十分大きな極限で  $\epsilon = 1$  となる、という束縛条件を用いて  $\epsilon$  のビニング依存性を求める。XPCS の場合には、まず連続したスペックルパターンの強度の相関関数から  $f(q, t)$  および  $\beta$  を求める。そして、この 2 つとスペックルパターンの visibility から式 (7.22) を利用して  $\epsilon/\langle N(q, T) \rangle$  を求める。さまざまなビニングのもとでこの操作を行い、XSVS の場合と同様の束縛条件によって  $\epsilon$  のビニング依存性を求める。 $\epsilon$  のビニング依存性が分かれば文献 [112]などを参考にすれば、簡単に装置関数の広がり进行评估することが出来る。

ここでは例として、8 章においてコヒーレント X 線散乱法を適用した試料からのスペックルパターンを用いて検出器の装置関数の評価を行う。まず、検出器の水平方向・垂直方向のビニングをさまざまに変えて、その visibility の露光時間依存性を 8 章と同様にして光子統計性を考慮したブラウン運動モデル [44] によってフィッティングを行った。図 9.2 (a) は水平方向のみのピクセルをビニングしたときの  $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  における visibility の露光時間依存性とそのフィッティングの様子を表している。フィッティングと実験データはよく一致しており、また、図 9.2 (b) に示すようにこのフィッティングから得られた緩和時間の  $q$  依存性はピクセルのビニングに依らず良く一致しており、どのビニングによっても適切に XSVS の解析が行われていることを意味している。ところで図 9.2 (b) において  $q = 0.040 \text{ nm}^{-1}$  付近よりも大きな  $q$  において緩和時

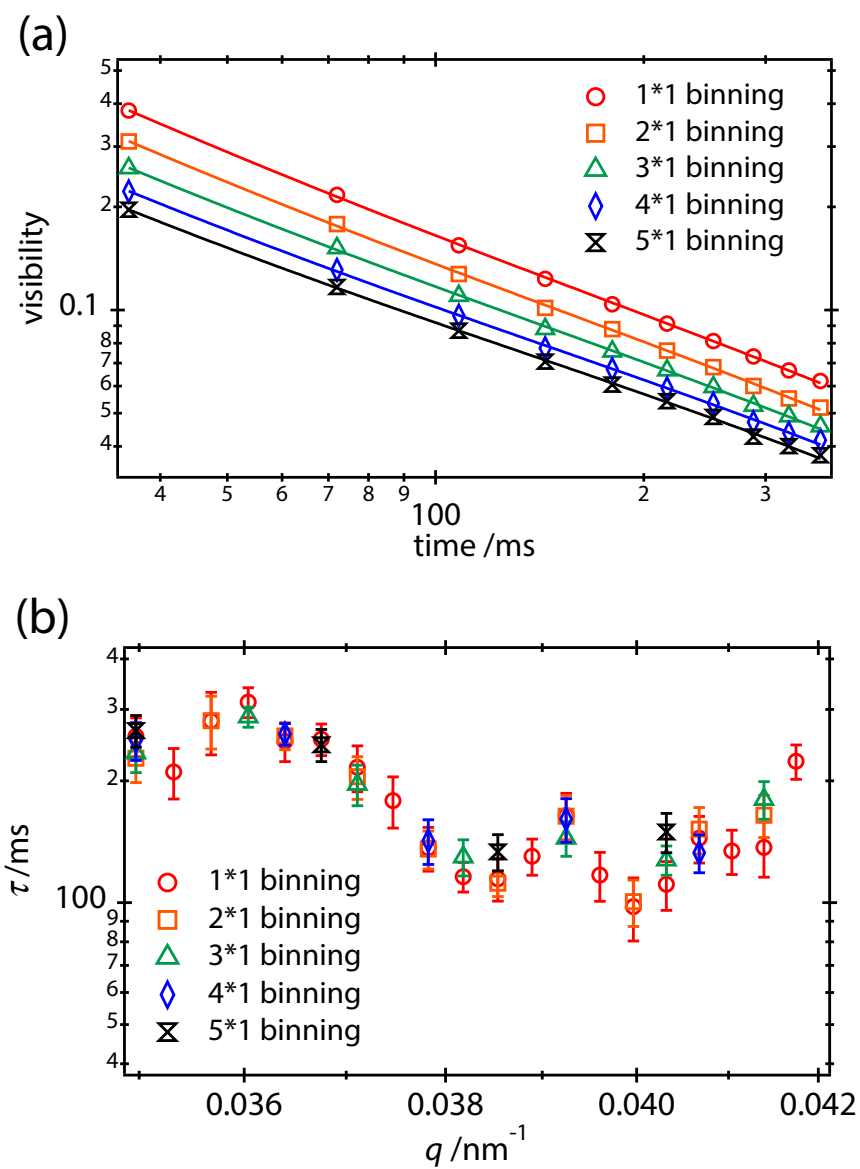


図 9.2: (a)  $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  における水平方向のピクセルをビンニングしたときの visibility の露光時間依存性とそのフィッティング (b) フィッティングによって得られた緩和時間の  $q$  依存性。



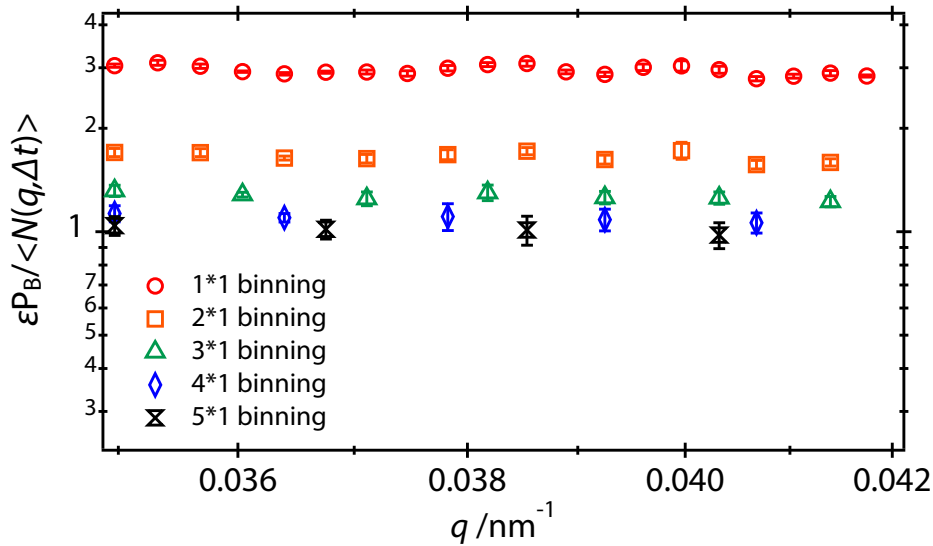


図 9.3: 水平方向にピクセルをビンニングしたときの  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の  $q$  依存性。

間が増加している。これはコロイド粒子間の流体力学的な相互作用 [81, 83] によるものと考えているが、ここでは議論しないことにする。水平方向のビンニングだけでなく、垂直方向のビンニングや、両方の方向に関するビンニングを最大  $5 \times 5$  ピクセルのビンニングまでさまざまに変えて同等な解析を行った結果、得られた緩和時間はピクセルのビンニングに依らず良く一致していた。

次に visibility の露光時間依存性のフィッティングから求めた  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  について議論しよう。ただし  $\Delta t$  は 8 章と同様に 36 ms とする。図 9.3 は水平方向にピクセルをビンニングしたときの  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の  $q$  依存性である。各  $q$  においてもビンニングを変えたときの  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の変化の割合はほとんど一定であった。そのため、以下の解析において 1 つの  $q$  だけに着目して  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の変化の割合から装置関数の情報を引き出すことを試みた。

図 9.4 は visibility の露光時間依存性のフィッティングから求めた  $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  における  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  を図示したものである。 $P_B$  や  $\langle N(q, \Delta t) \rangle$  の定義から  $P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  は定数であるため、 $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の相対的な大きさは  $\epsilon$  のみによって決まる。ところで  $\epsilon$  はその定義から装置関数を 1 つのピクセルについて積分したものに相当する [112]。そのため図 9.4 は水平方向や垂直方向に積分範囲を広げていったときに装置関数の積分値がどのように変化していくのか、ということを表している。図における青色の領域ではそれ以上ピクセルをビンニングしても  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の相対変化は 5% 程度であり、ほとんど変わらない。これはこの場合において装置関数よりもピクセルの広がり

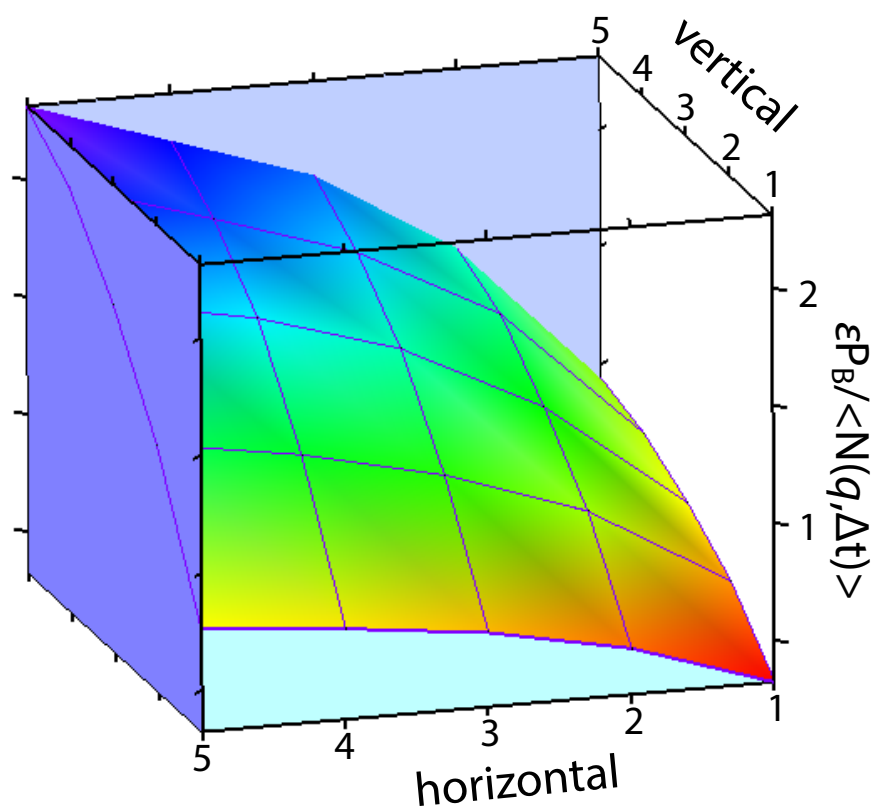


図 9.4:  $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  において水平方向および垂直方向にピクセルをビンングしたときの  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の変化の様子。

の方が大きいことを意味している。また、水平方向と垂直方向のビニングに対応したグラフにおける2軸は  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle$  の振る舞いに関して等価であるため、この検出器において装置関数の異方性は無いと考えられる。

以上のことから1光子が作る信号の大きさとしては3-4ピクセル(水平)×3-4ピクセル(垂直)と見積もられるが、この値は同じ検出器においてフォトンカウンティングによって求められた1光子が作る検出器面上での信号の面積と矛盾する値ではない[95]。また、 $P_B$ が無限大の極限では  $\epsilon = 1$  となる関係を利用して  $P_B = 25$  のとき、 $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  において  $\epsilon = 1$  かつ  $\epsilon P_B / \langle N(q, \Delta t) \rangle = 1$  と置き、また図8.6からこのときの1ピクセルの散乱強度が10 ADU 程度であることを思い出すと、X線1光子が作る信号の総量は250 ADU と見積もられる。

このような検出器の装置関数を評価したり、X線1光子の作る信号の総量を解析することはどのような場合に役に立ちうるのだろうか？例えば、光子の作る信号の大きさが検出器のダークノイズに対して十分大きく、かつ異なるX線光子の信号が検出器面上で重なり合わない場合には、1つ1つの光子がどのピクセルに入射したのかを特定するというフォトンカウンティングモードで解析を行うことが出来る。フォトンカウンティングでは検出器のダークノイズの寄与をなくすことが出来る。このことは微弱な散乱や散乱強度の変化を測定することにおいて有意義なことである。ここで議論した解析方法は実験データがフォトンカウンティングモードで解析可能かどうか、を判断するための基準に成りうるためコヒーレントX線散乱の実験データの解析の質を向上させることに貢献しうるだろう。

また、X線1光子の作る信号の総量が既知であれば、試料の厚みや入射X線の強度、検出器の量子効率から特定の方向に散乱された光子数を求めることが出来るため、試料の絶対散乱強度を求めること可能になる。絶対散乱強度からは試料における電子密度のコントラスト差の絶対値などの情報を引き出すことが出来るため、通常の散乱から得られること以上の情報をもたらす可能性がある。

## 9.2 1枚のスペックルパターンによる動的構造解析の検討

X線自由電子レーザーを用いた散乱実験ではX線1パルスによる散乱像を測定して位相回復によって実像を再生するという1枚のスペックルパターンによる静的構造解析[124, 125]が行われている。そのアナロジーとして1枚のスペックルパターンからvisibilityを解析することによって動的構造解析が出来るか、否かについてピクセルの数と1ピクセルに入射する光子数をパラメータとして検討してみよう。

このシングルショットによる動的構造解析が可能になるためには試料のダイナミクスが同じであるときに測定ごとの visibility の値が大きく変わってはならない、すなわち visibility の測定ごとの相対誤差が十分小さくなければならない。この相対誤差を評価するために visibility の測定に用いる散乱ベクトル  $q$  に対応したピクセルの数を  $N$  とし、ある露光時間  $T$  の下で  $i$  番目のピクセルにおいて検出された X 線光子の数を  $n_{mi}$  として  $N$  ピクセルにおける平均ピクセル強度および平均ピクセル 2 乗強度のアンサンブル平均とアンサンブル分散について考えよう<sup>1</sup>。ただし簡単のために異なるピクセル間での散乱強度の相関はないとし、また検出器のダークノイズは無視できるものと仮定する。

まず平均ピクセル強度  $I_{ave}$  のアンサンブル平均  $\langle I_{ave} \rangle$  はその定義から

$$\langle I_{ave} \rangle = \frac{1}{N} C \sum_i^N n_{mi} = C \langle n \rangle \quad (9.1)$$

と表される。ただし、 $C$  は観測強度と検出光子数との間の比例定数であり、 $n$  は  $n_i$  の期待値である。また、平均ピクセル強度のアンサンブル分散  $\sigma^2[I_{ave}]$  は

$$\sigma^2[I_{ave}] = \left\langle \left( \frac{1}{N} C \sum_i^N n_{mi} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{N} C \sum_i^N n_{mi} \right\rangle^2 \quad (9.2)$$

と書くことができ、この式を 7 章と同様に光子統計性を利用して整理すると

$$\sigma^2[I_{ave}] = \frac{C^2}{N} \langle n^2 \rangle \quad (9.3)$$

と書き表すことが出来る。そのため平均ピクセル強度の相対誤差は

$$\sqrt{\frac{\sigma^2[I_{ave}]}{\langle I_{ave} \rangle^2}} = \sqrt{\frac{\langle n^2 \rangle / \langle n \rangle^2}{N}} \sim \frac{\sqrt{1 + \beta}}{\sqrt{N}} \quad (9.4)$$

となる。平均ピクセル 2 乗強度のアンサンブル平均  $\langle V_{ave} \rangle$  は

$$\langle V_{ave} \rangle = C^2 \langle n^2 + n \rangle \quad (9.5)$$

となる。また、平均ピクセル 2 乗強度のアンサンブル分散  $\sigma^2[V_{ave}]$  は

$$\sigma^2[V_{ave}] = \left\langle \left( \frac{1}{N} C^2 \sum_i^N n_{mi}^2 \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{N} C^2 \sum_i^N n_{mi}^2 \right\rangle^2 \quad (9.6)$$

<sup>1</sup>7 章ではある露光時間での検出光子数を  $\int_0^T n_m dt$  の様に積分記号を用いて表したが、ここでは式の簡潔さのためにこのような表記にした。

と表されるが、これを整理すると

$$\begin{aligned}
 \sigma^2[V_{ave}] &= \frac{C^4}{N^2} \left( \left\langle \sum_{i \neq j}^N n_{mi}^2 n_{mj}^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i^N n_{mi}^4 \right\rangle - \left\langle \sum_i^N n_{mi}^2 \right\rangle^2 \right) \\
 &= \frac{C^4}{N^2} \left( N \langle n_{mi}^4 \rangle - N \langle n_{mi}^2 \rangle^2 \right) \\
 &= \frac{C^4}{N} \left( \langle n^4 + 6n^3 + 7n^2 + n \rangle - \langle n^2 + n \rangle^2 \right) \quad (9.7)
 \end{aligned}$$

が導かれる。したがって平均ピクセル 2 乗強度の相対誤差は

$$\sqrt{\frac{\sigma^2[V_{ave}]}{\langle V_{ave} \rangle}} = \sqrt{\frac{\langle n^4 \rangle - \langle n^2 \rangle^2 + 6 \langle n^3 \rangle - 2 \langle n^2 \rangle \langle n \rangle + 7 \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 + \langle n \rangle}{N (\langle n^2 \rangle^2 + 2 \langle n^2 \rangle \langle n \rangle + \langle n \rangle^2)}} \quad (9.8)$$

と表される。この式は  $\langle n \rangle$  が 1 より十分大きい極限においては

$$\sqrt{\frac{\sigma^2[V_{ave}]}{\langle V_{ave} \rangle}} = \frac{\sqrt{a + b/\langle n \rangle}}{\sqrt{N}} \quad (9.9)$$

となる。ここで

$$a = \frac{\langle n^4 \rangle - \langle n^2 \rangle^2}{\langle n^2 \rangle^2}, \quad b = \frac{6 \langle n^3 \rangle \langle n \rangle - 2 \langle n^2 \rangle \langle n \rangle^2}{\langle n^2 \rangle^2} \quad (9.10)$$

であり、この  $a, b$  のオーダーは 1 程度である [126]。また、 $\langle n \rangle$  が 1 より十分小さい極限においては

$$\sqrt{\frac{\sigma^2[V_{ave}]}{\langle V_{ave} \rangle}} = \frac{\sqrt{c + 1/\langle n \rangle}}{\sqrt{N}} \quad (9.11)$$

となる。ただし

$$c = \frac{7 \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle^2} \quad (9.12)$$

であり、この  $c$  もオーダーは 1 程度である [126]。

$I_{ave}$  の分布を正規分布で近似することになると  $I_{ave}^2$  の分布はカイ二乗分布になり、その分散は  $I_{ave}$  の分散の 2 倍の値になる。1 枚のスペックルパターンにおける visibility は  $V_{ave}/I_{ave}^2 - 1$  と表されるので、1 枚のスペックルパターンから求めた visibility と真の visibility との相対誤差が  $\alpha \ll 1$  程度であるような実験を行うための十分条件は式 (9.4) と式 (9.8) の右辺が共に  $\alpha$  と同程度か小さくなることである。

これらの式から次のようなことが言える。

- $\langle n \rangle$  が 1 よりも小さい極限では  $\langle n \rangle$  あるいはピクセルの数を増やしていくと visibility の相対誤差はそれに応じて減少する。

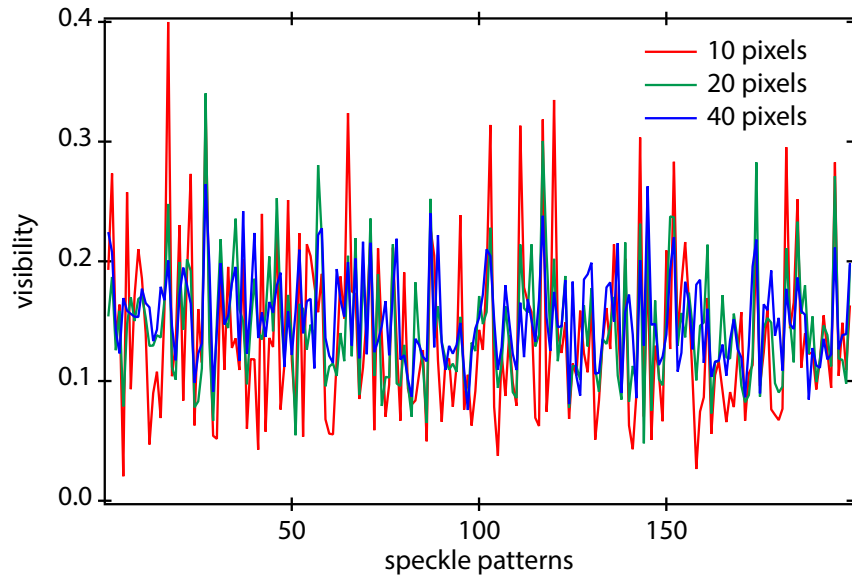


図 9.5:  $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  においてピクセルの数を変えたときの 200 枚のスペックルパターンそれぞれについて求められた visibility。

- $\langle n \rangle$  が 1 よりも大きい極限では、 $\langle n \rangle$  を増やしていったとしても visibility の相対誤差には限界がある。この限界よりも小さな相対誤差にするためにはピクセルの数を増やす必要がある。

以上の考察の妥当性を検証するために、8 章においてコヒーレント X 線散乱法を適用した試料からの 200 枚のスペックルパターンを用いて visibility の計算に用いるピクセルの数を変えたときに visibility の値がどのように分散するのかを調べた。今回の実験条件は  $\langle n \rangle = 30$  程度に対応しており、また計算に用いたピクセルは検出器の装置関数の広がりやスペクトルの大きさよりもお互いに距離が離れているものを使った。これは、異なるピクセル間の強度の相関が無いことに対応している。

図 9.5 は  $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  において計算に用いるピクセルの数を 10、20、40 と変えたときの 200 枚のスペックルパターンそれぞれについて求められた visibility を表している。ピクセルの数を増やすにつれてスペックルパターンごとの visibility の揺らぎが小さくなっていることが見受けられ、これは式 (9.4) と式 (9.8) の右辺の値がピクセルの数の増加とともに小さくなっていることと対応している。図 9.6 (a) はピクセルの数を変えたときの 200 枚のスペックルパターンにおける visibility の平均値を表している。この平均値がピクセルの数に依存せずに一定であることから、この値が真の visibility に対応していると考えられる。図 9.6 (b) はこの平均値で規格化した visibility の標準偏

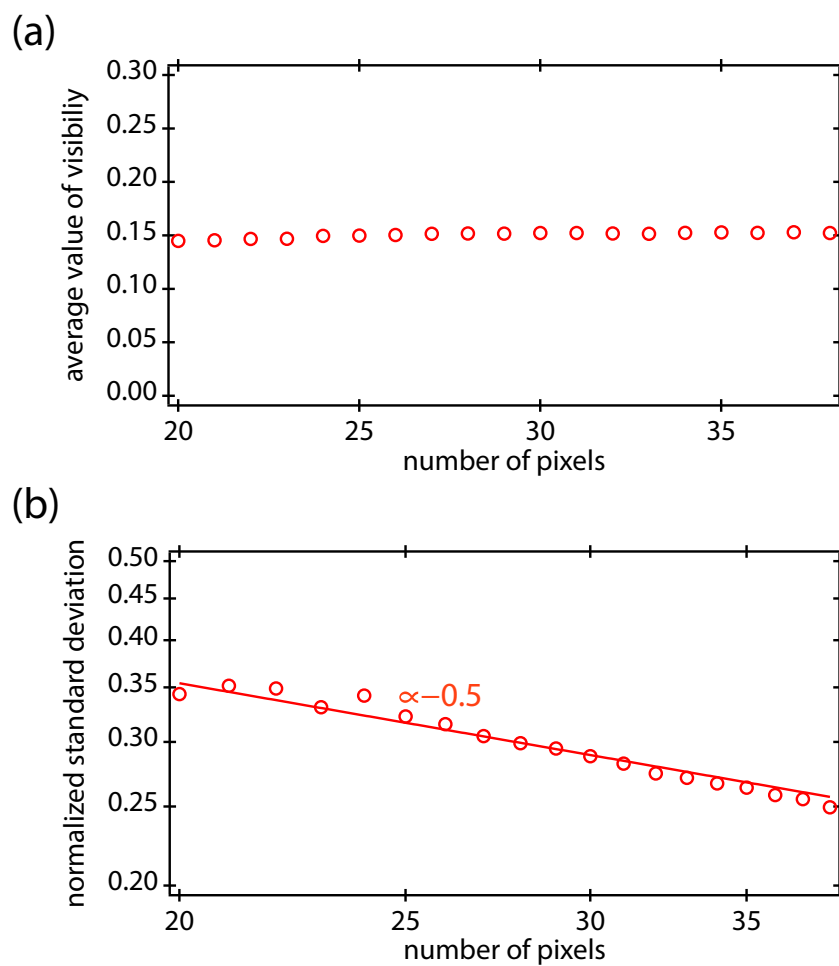


図 9.6:  $q = 0.035 \text{ nm}^{-1}$  においてピクセルの数を変えたときの 200 枚のスペックルパターンそれぞれについて求められた visibility の (a) 平均値 (b) 平均値で規格化した標準偏差。

差、すなわち相対誤差を表している。この相対誤差はピクセルの数の $-0.5$  乗に比例して減少しているが、この傾向は式 (9.4) と式 (9.8) の  $N$  依存性と類似している。visibility の相対誤差が  $N^{-0.5}$  に比例して減少する理由については今後検討が必要であるが、少なくともこの結果はここまでの議論とは矛盾しない。

1 枚のスペックルパターンによる動的構造解析は様々な応用が期待される。例えば、周期的な外場の下で物質のダイナミクスを測定するといったことやミクロスコピックな観点から物質のインパルス応答を理解する上でこの手法は有意義であろう。そのような実験の実現可能性を検討する上で式 (9.4) と式 (9.8) は実験の指針を与える重要な関係式であると考えられる。



## ***Part III***

### **X-ray Cross Correlation Analysis 法の検討**

## 第10章 イントロダクション

X線散乱による物質の構造解析は物質科学や分子生物学などの分野において欠かすことの出来ない非常に強力な実験手法である。これまでX線光源の進化はこの実験手法の適用範囲の拡大に大きく貢献してきた。近年ついに実現した硬X線領域のX線自由電子レーザー (XFEL) [3,4] は物質の構造解析に革命をもたらす夢の光として期待されており、従来光源では測定が難しかった超分子複合体やタンパク質のナノサイズの結晶の構造解析がなされつつある [127–129]。XFELの究極の目的の1つはフェムト秒オーダーの極端パルス光によって放射損傷の影響なしに1分子構造解析、すなわち1つの分子からの散乱を測定してその構造を解き明かすことにある [130–133]。この1分子構造解析では方位の異なる1分子からの散乱の様子を多数観測して、それぞれの散乱像における分子の方位を数学的な取り扱い [134–136] によって特定することで構造解析を行う。しかし現状では1分子に照射される入射X線の光子数が限られているために、実用化に足る散乱X線の光子数は達成されていない。

一方で別の1分子構造解析へのアプローチとして、約30年前に Kam が提案した correlated X-ray scattering [137–141] という手法が近年再注目されている [142–152]。この方法では分子構造の構造変化やそのダイナミクスが測定時間のスケールで起こっていない場合に散乱ベクトル  $\mathbf{q}_i$  と  $\mathbf{q}_j$  における強度の相関を  $M$  枚の異なる散乱像について平均した相関関数  $C(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$ :

$$\begin{aligned} C(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) &= \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M I_k(\mathbf{q}_i) I_k(\mathbf{q}_j) \\ &= \langle I_k(\mathbf{q}_i) I_k(\mathbf{q}_j) \rangle_k \end{aligned} \quad (10.1)$$

を測定する。ここで  $I_k$  は  $k$  番目の散乱像における散乱強度を意味する。散乱が  $N$  個の同一形状の分子によって生じており、その濃度が非常に低い、あるいは空間コヒーレンス長が粒子間距離に比べ十分短いと仮定すると観測される散乱強度は各分子からの散乱強度の和となり、

$$I_k(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N I(\mathbf{q}; \omega_k^i) \quad (10.2)$$

と書ける。ここで  $\omega_k^i$  は  $i$  番目の分子の方位を表す。このときの  $C(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$  は式 (10.1) と式 (10.2) から

$$C_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \left\langle \sum_{l,m}^N I_k(\mathbf{q}_i; \omega_k^l) I_k(\mathbf{q}_j; \omega_k^m) \right\rangle_k \quad (10.3)$$

と書けて、この式を更に書き換えると

$$C_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \left\langle \sum_l^N I_k(\mathbf{q}_i; \omega_k^l) I_k(\mathbf{q}_j; \omega_k^l) + \sum_{l \neq m} I_k(\mathbf{q}_i; \omega_k^l) I_k(\mathbf{q}_j; \omega_k^m) \right\rangle_k \quad (10.4)$$

と表すことが出来る。ここで異なる粒子間で方位の相関が無いとすれば、

$$C_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \langle I_k(\mathbf{q}_i; \omega) I_k(\mathbf{q}_j; \omega) \rangle_{k,\omega} + (N^2 - N) \langle I(\mathbf{q}_i; \omega) \rangle_\omega \langle I(\mathbf{q}_j; \omega) \rangle_\omega \quad (10.5)$$

となる。 $N \langle I(\mathbf{q}_i; \omega) \rangle_\omega$  は散乱像における  $|\mathbf{q}| = |\mathbf{q}_i|$  なる  $\mathbf{q}$  における散乱強度の平均値と同等と見なせるためこれを  $\bar{I}_{exp}(\mathbf{q}_i)$  と置くと、実験で求まる  $\mathbf{q}_i$  と  $\mathbf{q}_j$  での強度相関関数  $C_{exp}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$  から 1 分子の  $\mathbf{q}_i$  と  $\mathbf{q}_j$  の強度相関関数  $C_1(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$  を

$$C_1(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \langle I(\mathbf{q}_i; \omega) I(\mathbf{q}_j; \omega) \rangle \sim \frac{1}{N} [C_{exp}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) - \bar{I}_{exp}(\mathbf{q}_i) \bar{I}_{exp}(\mathbf{q}_j)] \quad (10.6)$$

のように求めることが出来るということが導かれる。この式は分子の方位の特定を行うこと無く 1 分子からの散乱に関する情報を得ることが出来るということを意味している。分子の方位角方向の情報は平均化されてしまう通常の散乱実験から得られる実験データに対して  $C_1(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$  は分子の方位角情報に敏感である。そのため、散乱像におけるこのような 2 点の強度相関を取ることで通常の散乱実験以上の分子の構造情報を得ることが出来る。これが correlation X-ray scattering のコンセプトである。例えば分子の 3 次元形状を定義する shape function [153, 154] に関して correlation X-ray scattering は小角散乱を用いるよりも実際の分子構造に近い解を与えることが出来る [142]。あるいは別の例として、測定対象が入射 X 線の軸に関してランダムな方向を向いている場合には軸に垂直な平面に関して投影した電子密度分布を求めることが出来ることがシミュレーションや実験によって実証されている [143, 147]。今後、この correlated X-ray scattering は希薄な系に应用されて 1 分子の構造解析法として発展していくことが期待される。

一方で濃厚な系への correlated X-ray scattering の応用が本論文における興味の対象である。そもそも correlated X-ray scattering から意味のある情報を引き出すためには散乱像がスペックル状である必要がある。そのような散乱像を得るためには 1. X 線ビームを成形してビーム断面に含まれる散乱体の数を少なくする、2. コヒーレントな X 線を用いてスペックルパターンを所得する、という 2 つのアプローチがある。

1. に関しては fluctuation microscopy という手法 [155–157] が提唱されている。この方法ではスペックルパターンにおける各散乱ベクトルの相関を測定するというよりも、試料位置やビームサイズを変えたときのスペックルパターンの強度変化の様子から物質の構造情報を得るというアプローチが行われている。この手法はナノメータースケールに絞った X 線ビーム [158, 159] と組み合わせることで物質の局所構造解明への応用が期待できるだろう。

2. に関しては Wochner ら [45] が濃厚な系への correlated X-ray scattering の応用である X-ray Cross Correlation Analysis (XCCA) 法という手法を提唱した。散乱ベクトル  $q$  を極座標  $(q, \varphi)$  で表すことにすると、この方法では散乱強度の方位角方向の相関関数  $C(q, \Delta)$ :

$$C(q, \Delta) = \frac{\langle I(q, \varphi)I(q, \varphi + \Delta) \rangle_{\varphi} - \langle I(q, \varphi) \rangle_{\varphi}^2}{\langle I(q, \varphi) \rangle_{\varphi}^2} \quad (10.7)$$

を求める。Wochner らは XCCA を半径が 117 nm コロイドガラスに対して応用した。図 10.1 (a) はそのときに得られたスペックルパターンから求めた散乱強度の時間相関関数である。この結果から測定している  $q$  に対応した空間スケールの構造揺らぎは数 10 秒程度は起きていないことが分かる。図 10.1 (b) は測定を始めた時間を 0 秒として、100 秒後、300 秒後、600 秒後の  $q = 0.040 \text{ nm}^{-1}$  における  $C(q, \Delta)$  の結果である。 $C(q, \Delta)$  は時間と共に変化していき、 $\Delta$  に関して何も対称性を示さなかったり (300 秒後)、6 回の対称性を示したり (100 秒後)、5 回の対称性を示したする (600 秒後)。ここで特筆すべきはこの  $C(q, \Delta)$  の 5 回の対称性である。このことはスペックルパターンが方位角方向に関して 5 回対称性を持っていることを意味しており、すなわちコロイドガラスの構造も 5 回対称性を持っていることを示唆している。Wochner らは  $C(q, \Delta)$  の 5 回の対称性の起源として図 10.2 (c) のような正 20 面体のコロイドクラスターの存在を提唱し、それらが立方格子の格子点においてランダムな方向を向いている場合に特定の  $q$  における  $C(q, \Delta)$  が 5 回対称性を持つことをシミュレーションによって明示した。この結果はガラス状態にあるコロイド粒子における局所的な対称性を実験によって直接観測したという点で興味深い。

物質のガラス化現象や過冷却のメカニズムについては未だ理解されていない部分が多い。例えばガラス化の起源についての理論的な研究においても、結晶化による並進対称の要請が局所安定構造の生成に対するフラストレーションになっている為にガラス化が誘起されるという説 [160–162] やそれとは全く逆に局所安定構造が結晶化に対するフラストレーションとなるために誘起されるという Tanaka らによる説 [64, 163–165] がある。

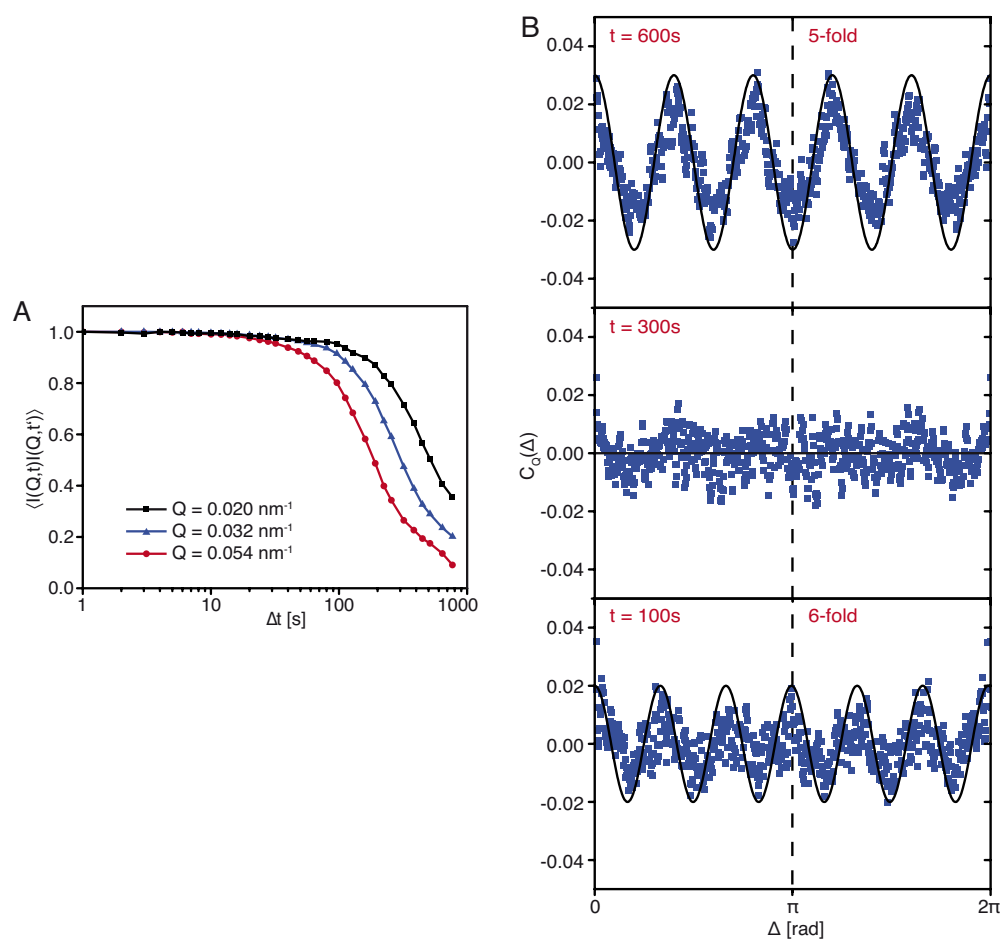


図 10.1: (a) コロイドガラスにおける強度の時間相関関数 (b)  $q = 0.040 \text{ nm}^{-1}$  における  $C(q, \Delta)$  の時間変化 [45]。

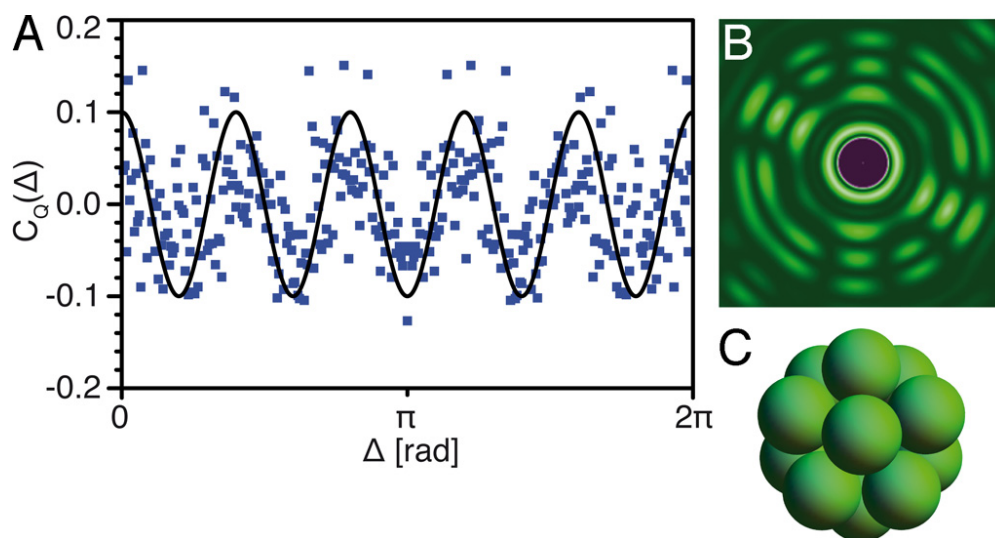


図 10.2: (a) 正 20 面体のクラスターが単純立方格子の格子点にランダムな方向で存在しているときのある散乱ベクトルでの  $C(q, \Delta)$  (b) 1 つのクラスターの散乱強度 (c) 正 20 面体のクラスターの 5 回対称性 [45]。

理論的な研究が近年著しい進展をみせている一方で、実験の側面からガラス化や過冷却現象、特に局所安定構造を明らかにするという試みは X 線吸収分光 [166]、表面回折 X 線散乱 [167]、中性子散乱 [168]、共焦点レーザー顕微鏡 [169]、逆モンテカルロ法と組み合わせた X 線・中性子散乱法 [170] などによってなされている。しかし共焦点レーザー顕微鏡を用いた手法 [169] では分解能の限界のため、光の波長程度のスケールよりも小さな構造情報は得られないという欠点がある。また、文献 [170] における逆モンテカルロ法による原子配置の収束解は唯一解とは限らないため注意が必要である。さらに文献 [166] や [168] のような X 線や中性子を用いた手法では実験データを解析するモデルを設定することが不可欠であり、実験データの解釈はこのモデルに依存し得るという問題点がある。例えば、図 10.3 は Ni, Fe, Zr の 2 体分布関数の温度依存性であるが、文献 [168] ではこの散乱強度プロファイルの微妙な変化をモデルを用いて考察することによってガラス状態における正 20 面体のクラスター構造の存在を主張している。

XCCA は物質のなかの隠れた対称性、例えば局所安定構造のような中距離秩序に関する情報を引き出すことが出来る。そのため X 線・中性子散乱、X 線吸収分光などの従来の実験手法と組み合わせることによって、よりモデルに依存しない実験データの解釈や他の手法ではバックグラウンドに埋もれてしまう無秩序のなかの秩序のような情

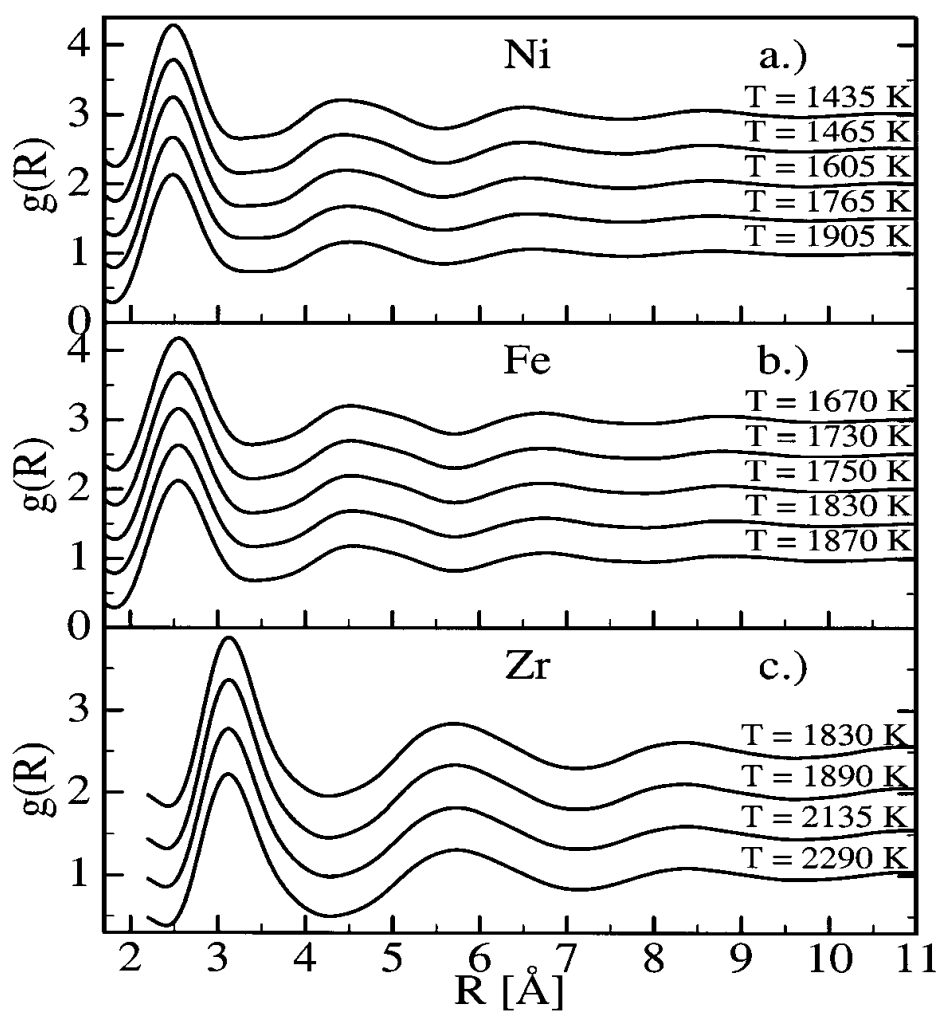


図 10.3: 中性子散乱実験によって測定された (a) Ni (b) Fe (c) Zn の 2 体分布関数 [168]。

報を引き出すことが可能になるだろう。XCCA はこのように、ガラス物質や非ニュートン流体、液体などにおける中距離秩序構造を解き明かす重要な手段と今後成りうることが期待されている。

現在 XCCA は 欧州 (European Synchrotron Radiation Facility: ESRF) 及び、米国 (Linac Coherent Light Source: 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。

## 第11章 XCCAの濃厚コロイド懸濁液への 応用

本章では SPring-8 BL40XU で行った XCCA の実験装置の概要と XCCA を濃厚コロイドへと応用した結果とおよびその考察に関して述べる。

### 11.1 実験の目的と概要

本実験の目的は XCCA の実験装置の立ち上げとその妥当性の検証である。実験では立ち上げた実験装置を用いて、X 線の照射位置を散乱像を測定するごとに変えながら直径 120 nm のシリカコロイド懸濁液からの小角散乱領域のスペックルパターンを測定した。そして XCCA を得られたスペックルパターンに応用してその結果の妥当性を検証した。

### 11.2 実験

#### 11.2.1 試料の作製

試料は平均粒子径が 120 nm のシリカコロイド粒子のエチレングリコール懸濁液 (KE-E10, 日本触媒) から作製した。この懸濁液から真空デシケータによってエチレングリコールを蒸発させてシリカ粒子の体積分率が45%になるように調整して試料を作製した。作製した試料を中空の厚さ 1 mm のサンプルセルに注入し、ポリエステルフィルムでその両側をはさみ溶液が漏れないようにして測定に用いた。シリカ粒子のエチレングリコール懸濁液はせん断を加えると急激に粘性がおおきくなるというダイラタンシー現象を示す [171, 172]。コロイド懸濁液におけるダイラタンシー現象の起源は諸説あるものの [173, 174]、近年ではせん断に伴うクラスターの形成が原因であると示唆する実験報告がある [175]。ダイラタンシー現象を XCCA を用いて実験的に理解することは興味深いテーマであるが、本研究では試料にせん断を加えない状態で実験を行った。



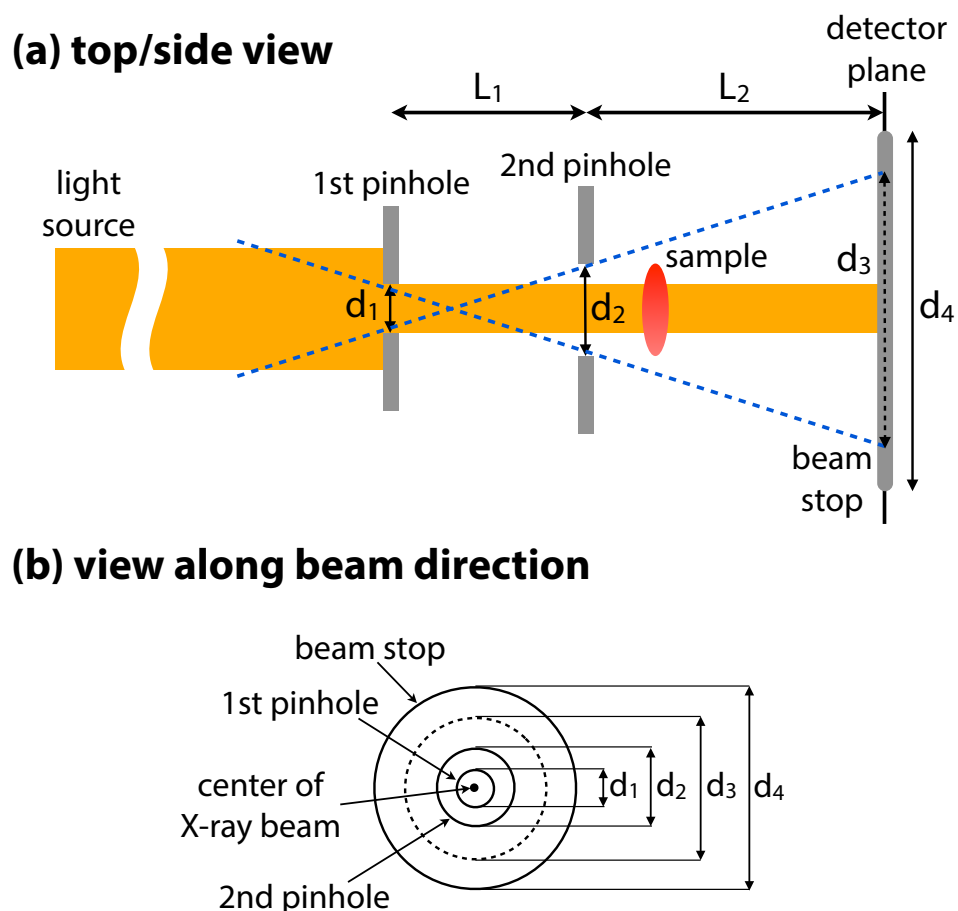


図 11.1: XCCA の光学系。

### 11.2.2 光学系への要請とその概要

Part II での XPCS や XSVS の実験においては Kratky 配置の 2 つのピンホールスリットを用いてスペックルパターンを測定したが、スペックル像の強度の方位角方向の相関関数を求める XCCA においては全方位角方向のスペックルパターンを測定することが要請される。今回の実験ではコロイド粒子の直径のおよそ 1.5 倍の長さに対応する  $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$  よりも大きな  $q$  に関して全方位各方向のスペックルパターンを測定可能な光学系を立ち上げた。

SPring-8 BL40XU で立ち上げた実験装置の概要を図 11.1 に示す。光源からの X 線はまず第 1 ピンホールによってビームの形状を整形される。このときこのピンホールの淵からストリーク状の全反射が生じるが、この全反射を止めるために第 2 ピンホールを設置した。第 2 ピンホールでは大部分の全反射を止めることが出来るものの、一

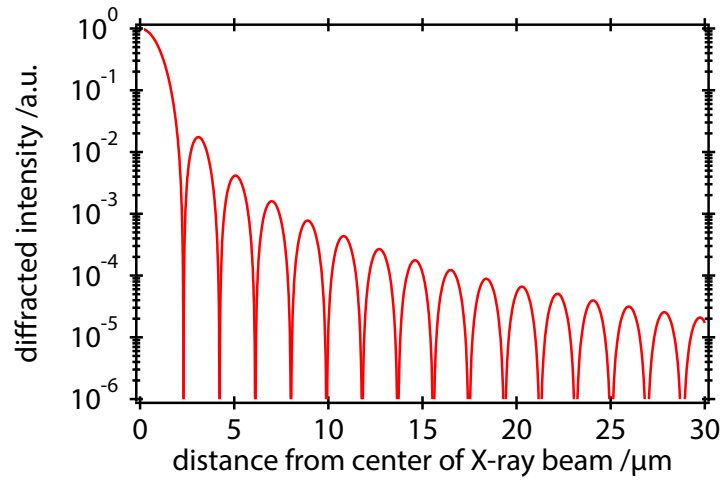


図 11.2: 第 2 ピンホール位置における第 1 ピンホールからのフラウンホーファー回折。

部の全反射やビームラインの上流からの迷光は図の  $d_3$  の領域に入ってしまう。図 11.1 において簡単な幾何学的関係から  $d_3$  は

$$d_3 = d_2 + \frac{L_2}{L_1}(d_1 + d_2) \quad (11.1)$$

と求まる。検出器の直前でこれらの X 線を止める必要があるためビームストップの大きさ  $d_4$  は安全係数  $\epsilon > 1$  を用いて

$$d_4 = \epsilon d_3 \quad (11.2)$$

にする必要がある。このビームストップの大きさこそがどの程度小さな散乱ベクトルまでスペックルパターンを測定出来るかを決めている。

以上の議論から  $d_1$  が同じ場合に出来る限り小さな  $q$  まで測定出来るようにするためには  $d_2$  と  $d_1$  を同じ程度の大きさにすることで  $d_3$  を小さくすればよいように思われる。これは確かに通常の小角散乱実験の場合には当てはまるのだが、今回のような第 1 ピンホールの大きさが X 線の空間コヒーレンス長と同程度の場合にはこのピンホールからの回折が問題になる。

図 11.2 は  $d_1 = 5 \mu\text{m}$ 、 $L_1 = 80 \text{ mm}$  として、入射 X 線がエネルギー 10.5 keV のコヒーレントな光を仮定したときの第 2 ピンホール位置における回折の強度をフラウンホーファー回折を仮定して、この位置におけるビームの中心からの距離の関数として計算したものである<sup>1</sup>。この回折光が第 2 ピンホールの淵によって全反射されてビーム

<sup>1</sup>実際にはこの距離は Fresnel 回折領域 [54, 176] になるのだが、その回折強度の大まかの見積りとしてフラウンホーファー回折を仮定した。

ストップで覆われていない検出面に入射してしまう。図 11.2 において回折強度はビームの中心に近づくにつれて急激に大きくなるため小さなピンホールを用いることは検出器に入射する第 2 ピンホールからの全反射の強度が大きくなってしまうために、この光学配置においては必ずしも適切なものとは言えない。

以上を踏まえて今回の実験では、この第 2 スリットからの寄生散乱が試料からの散乱と比較して十分小さく、かつ  $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$  よりも大きな  $q$  に関して全方位各方向のスペックルパターンを測定可能となるように  $d_1 = 5 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $d_1 = 25 \text{ }\mu\text{m}$ 、 $L_1 = 80 \text{ mm}$ 、 $L_2 = 300 \text{ mm}$ 、 $d_4 = 4 \text{ mm}$  となるような光学系を組み、エネルギーが  $10.5 \text{ keV}$  の X 線を用いて実験を行った。

### 11.2.3 検出器

本研究では図 11.3 に示すように間接入射型 CCD 検出器 [111] の一種である、ビームモニターと CCD 検出器を組み合わせた検出器 [118, 177, 178] を用いて散乱 X 線を測定した。この検出器に入射した X 線は Be 窓を通った後に蛍光体によって可視光に変換され、変換された可視光はミラーやレンズなどの光学系によって CCD 素子に集光されて画像として記録される。CCD カメラと入射 X 線の向きが  $90$  度異なっているのは CCD 素子への X 線の入射を防ぐためである。

この検出器は放射光光源からの直射光を測定出来る程度に X 線の放射損傷に対して強いという特徴がある。XCCA の実験では光学系の調整の際に強い寄生散乱が検出器に入射してしまうおそれがあるので Part II での XSVS や XPCS の実験で用いたイメージインテンシファイアと組み合わせた検出器ではなくこの検出器を用いた。

今回の実験ではビームモニターとして浜松ホトニクス社製 A20、CCD 検出器として浜松ホトニクス社製冷却 CCD カメラ C4792-98(ORCA-II ER) を用いた。表 11.1 および表 11.2 にそれぞれの仕様や各種パラメータを示す。

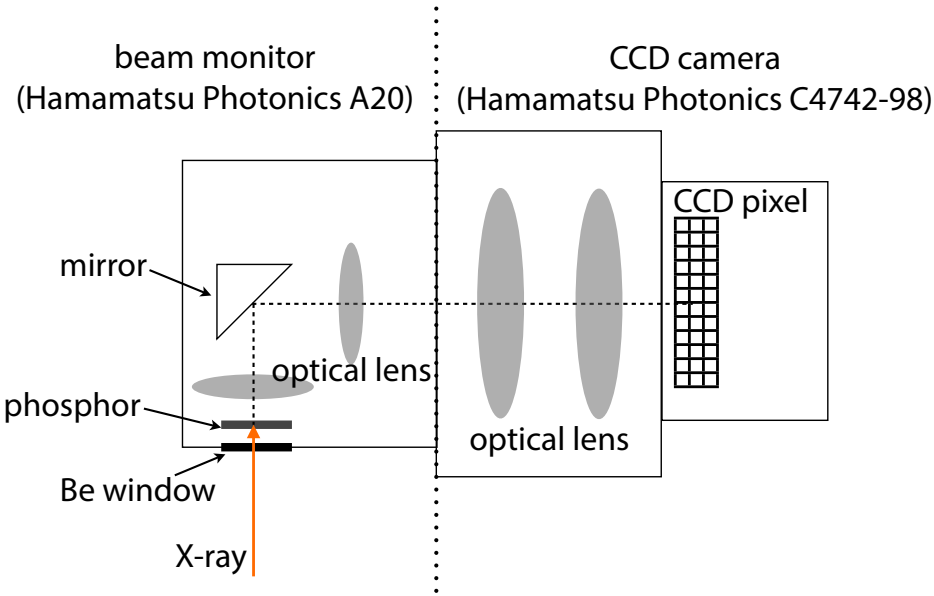


図 11.3: XCCA の実験に用いるビームモニターと組み合わせた CCD 検出器。

表 11.1: ビームモニター A20 の仕様。

蛍光体	種類	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S:Tb (通称 P43)
	厚さ	10 $\mu$ m
レンズ	組み合わせ	同一レンズの タンデム光学系
	直径	50 mm
	F 値	1.24

表 11.2: CCD 検出器 C4742-98 の仕様。

ピクセル数	1344 (h) $\times$ 1024 (v)
ピクセルサイズ	6.45 $\mu\text{m}$ (h) $\times$ 6.45 $\mu\text{m}$ (v)
最速フレームレート	1 Hz
A/D コンバーター	14 bit (16384)
読み出しノイズ	4 electrons r.m.s.
暗電流	0.002 electrons /pixel /sec
full well	18500 electrons
冷却方式	ペルチエ冷却+強制空冷
冷却温度	-60 $^{\circ}\text{C}$

### 11.2.4 測定手順

試料は英国 Linkam Scientific Instruments 社製の温度コントローラーに設置して室温に保った。そして図 11.1 のスリット光学系によって成形したコヒーレント X 線を試料に照射し、3 m 下流の検出器によって散乱像を測定した。このとき散乱像 1 枚あたりの露光時間を 0.5 秒に設定して 2500 枚の画像を測定した。また、X 線を止めた状態での同じ露光時間での検出器の出力 (検出器のダーク画像) を同じ露光時間で 250 枚撮影した。さらに XPCS の測定も露光時間を 0.5 秒とし、フレームレートを 1/3 Hz として行った。

## 11.3 実験結果と考察

### 11.3.1 検出器の評価

試料からの散乱の解析を行う前にまず検出器のダークノイズの評価および実効ピクセルサイズの見積もりを行った。図 11.4 は 250 枚のダーク画像から各ピクセルにおけるダークノイズの時間平均とその標準偏差を ADU(analog-digital unit) で求めたものである。散乱 X 線が長時間入射したことによる残光が残っておりダークノイズの平均値はピクセルの場所毎に異なっていたものの、その大きさは ADU で  $468 \pm 1$  程度であった。また、ダークノイズの標準偏差はピクセルの場所によらず ADU で 3 程度の大きさであった。以下の解析においては散乱像はすべて実験データからこの平均ダークノイズを差し引いたものとして扱う。

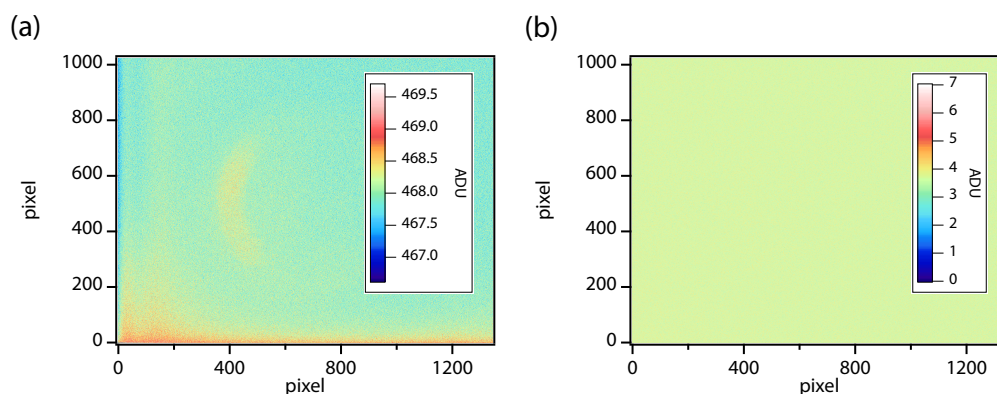


図 11.4: 検出器のダークノイズの (a) 時間平均および (b) 標準偏差。

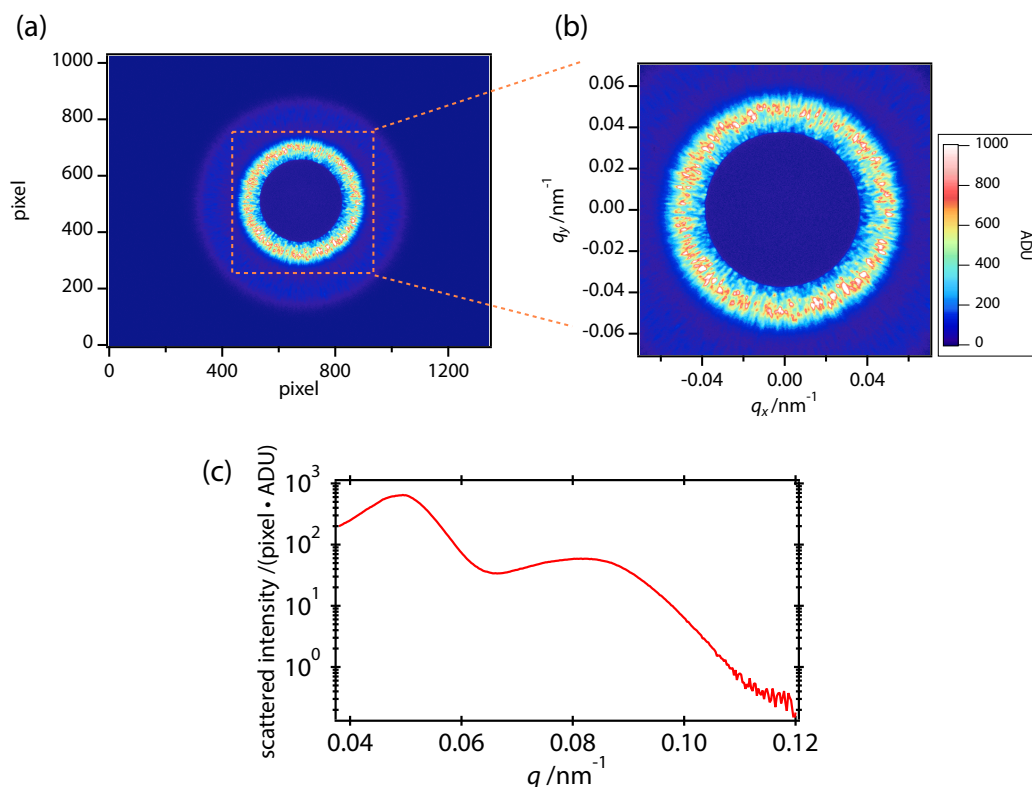


図 11.5: (a) 検出器で測定したスペックル状の散乱像 (b) (a) の一部の拡大図。縦軸および横軸は対応する散乱ベクトルを表す。(c) 円周平均した 1 ピクセルあたりの散乱強度。

また、検出器の実効ピクセルサイズは 100 nm ピッチの SiN の回折格子からの散乱を用いて見積もった結果、 $52\ \mu\text{m}$  であった。4 章で議論したように検出器面上でのスペックルサイズは  $70\ \mu\text{m}$  程度であるので、この検出器はスペックルパターンを測定するのに十分な空間分解能を持っていると言える。

### 11.3.2 スペックルパターンとその時間変化

図 11.5 (a) および (b) は実験で得られた典型的な散乱像である。本研究で観測することを目的としていた  $q=0.04\ \text{nm}^{-1}$  よりも大きな散乱ベクトルの領域でストリーク状の寄生散乱の強度は試料からの散乱強度と比較して十分小さく無視できる。このことは本研究の光学設計が適切であったことを意味している。図 11.5 (c) は図 11.5 (a) を円周平均したものである。 $q=0.05\ \text{nm}^{-1}$  付近の散乱強度のピークが最近接粒子間距離に

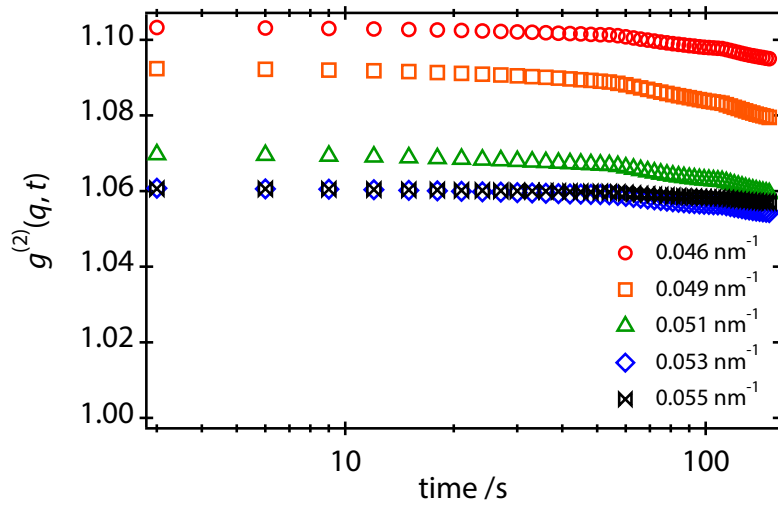


図 11.6: XPCS によって得られた  $q=0.05 \text{ nm}^{-1}$  付近での散乱強度の時間相関関数。

対応したものであり、中距離秩序が存在するとすればこの  $q$  の付近で方位角方向の相関関数  $C(q, \Delta)$  がその秩序構造に応じた振る舞いをする事が期待される。

次に XPCS の解析結果を示す。図 11.6 は XPCS の測定によって得られた  $q=0.05 \text{ nm}^{-1}$  付近における散乱強度の時間相関関数  $g^{(2)}(q, t)$  である。測定した  $q$  では 50 s 程度まで  $g^{(2)}(q, t)$  はほとんど一定である。これはこの時間スケールでコロイド粒子の相対的な配置が変わっていないことを意味している。XCCA の実験においては X 線の照射中に散乱体が揺らいでしまうとそれに応じてスペックルも揺らいでしまうため、散乱像の露光時間は散乱体の揺らぎの時間スケールよりも短くする必要がある。今回の XCCA の露光時間は 0.5 s であったので十分にこの条件を満たしていると言える。

### 11.3.3 X-ray Cross Correlation の解析

XCCA では 1 枚の散乱像から強度の方位角相関関数  $C(q, \Delta) = \langle I(q, \varphi)I(q, \varphi + \Delta) \rangle_{\varphi} / \langle I(q, \varphi) \rangle_{\varphi}^2$  を計算する。このとき散乱される光子数が非常に少なく光子統計性が散乱像に顕著に表れる場合には、たとえ散乱体の構造が同じであったとしても  $C(q, \Delta)$  は全く異なったものになる可能性がある。そこで XCCA の解析において、まず始めにこの光子統計性が  $C(q, \Delta)$  にどの程度影響し得るのかを先程の露光時間 0.5 s の XPCS の実験データを用いて検討した。図 11.7(a) は  $q = 0.049 \text{ nm}^{-1}$  での連続する 2 枚の散乱像  $C(q, \Delta)$  を比較したものであり、図 11.7(b) は図 11.7(a) の  $\Delta$  が 0 度から 30 度の角度範囲を拡大して表示したものである。連続する 2 枚の散乱像において  $C(q, \Delta)$  はよく



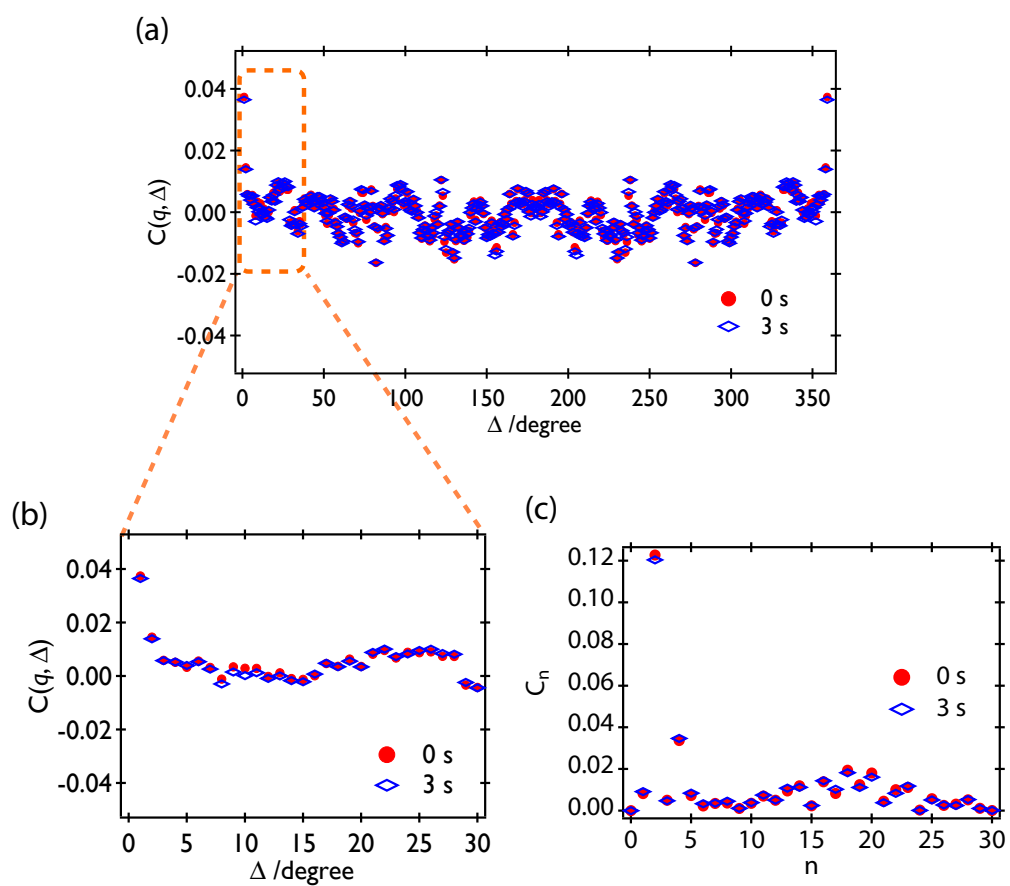


図 11.7: (a) XPCS 測定において連続する 2 枚の散乱像での  $q = 0.049 \text{ nm}^{-1}$  における方位角相関関数  $C(q, \Delta)$  (b) (a) の拡大図 (c)  $C(q, \Delta)$  の  $\cos$  級数展開から求められた  $n$  次の係数  $C_n$ 。

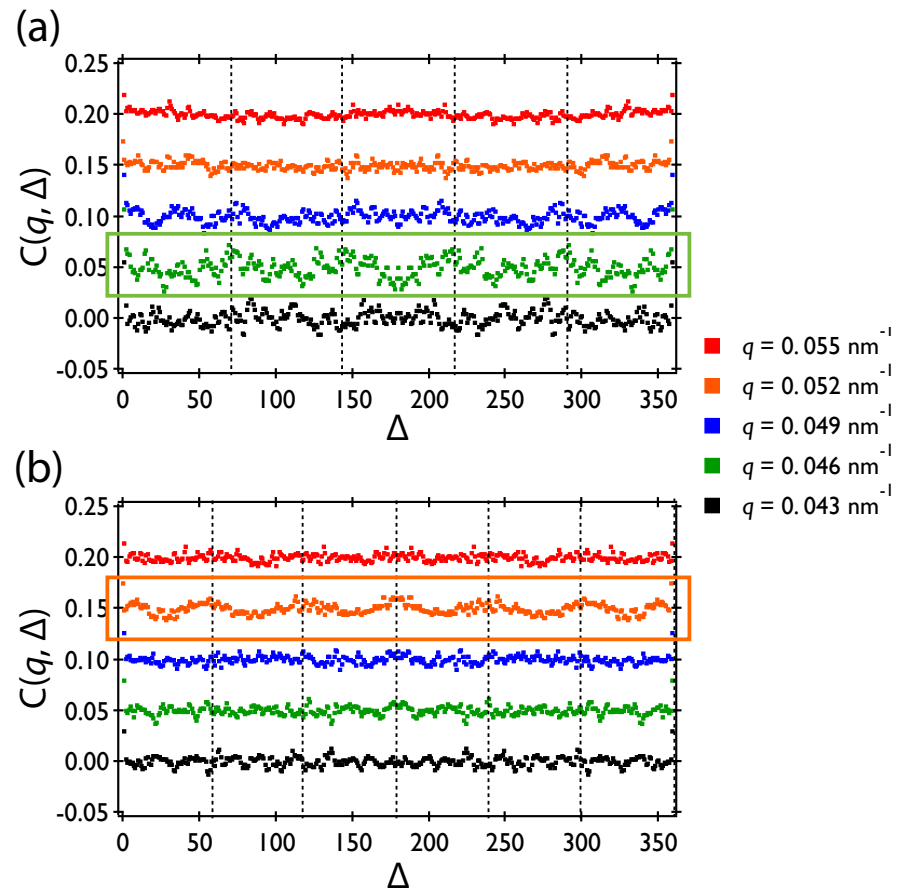


図 11.8: ある  $q$  における  $C(q, \Delta)$  の  $\Delta$  に関する (a) 5 回対称性および (b) 6 回対称性の例。

一致しており、そのため後述する  $C(q, \Delta)$  を  $\cos$  級数展開した際の係数である  $C_n$  も図 11.7 (c) のようにその違いは数パーセント程度の相対差異しかない。この相対差異の起源がコロイド粒子の構造揺らぎなのか、あるいは光子統計なのかは定かでは無いが、少なくとも  $C_n$  を考える上では露光時間 0.5 s の散乱像を用いると数パーセントの精度 (確度ではない) で  $C_n$  を求めることが出来ると言える。また、図 11.7 (a) の特徴として  $C(q, \Delta = 0)$  が他の  $\Delta$  における  $C(q, \Delta)$  と比較して大きな値をとっていることが挙げられるが、これは検出器のノイズが原因なのではなく、試料の構造に由来する。なぜならば、検出器のダークノイズにピクセル間の相関が無いとするとある 1 ピクセルにおけるダークノイズの分散を  $\sigma^2$  として  $C(q, \Delta = 0)$  は

$$C(q, \Delta = 0) = \frac{\langle I^2(q, \varphi) \rangle_\varphi}{\langle I(q, \varphi) \rangle_\varphi^2} + \frac{\langle \sigma^2 \rangle_\varphi}{\langle I(q, \varphi) \rangle_\varphi^2} \quad (11.3)$$

のように表されるが、図 11.4 (b) と図 11.5 (c) からこの式の右辺第 2 項は  $10^{-3}$  のオーダーであり、ほとんど  $C(q, \Delta = 0)$  の大きさに寄与しないからである。

次に 2500 枚の試料の異なる場所からのスペックルパターンを露光時間 0.5 s で測定した結果について議論する。それぞれの散乱像において  $C(q, \Delta)$  を求めた結果、時折、図 11.8 に示すような特定の  $q$  における  $C(q, \Delta)$  の  $\Delta$  に関する 5 回や 6 回の対称性が確認された。その頻度は目視でそれぞれ 1000 枚あたり数枚の程度の割合であった。この対称性は Wochner らの報告 [45] と同様のものである。

本研究では、この  $C(q, \Delta)$  の対称性についてより定量的に調べるために Altarelli ら [179] や Kurta ら [180] の XCCA の理論に関する文献において提唱されている  $C(q, \Delta)$  の  $\cos$  級数展開

$$C(q, \Delta) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n(q) \cos(n\Delta) \quad (11.4)$$

によって評価を行うことを試みた。ここで  $C(q, \Delta)$  は  $\Delta$  に関して  $2\pi$  の周期性を持っていることと散乱強度は必ず正であることから  $C_n(q) \geq 0$  が成り立つ [179]。図 11.9 は  $\cos$  級数展開の例として図 11.8 (a) の  $q = 0.052 \text{ nm}^{-1}$  と  $q = 0.046 \text{ nm}^{-1}$  の  $\cos$  級数展開の結果を示したものである。図 11.8 (a) の  $q = 0.052 \text{ nm}^{-1}$  の場合には  $C(q, \Delta)$  は  $\Delta$  に関して特定の対称性を示さないため、 $C_n(q)$  の大きさも特定の  $n$  で大きな値にならず、各  $n$  で同程度の大きさである。一方で  $q = 0.046 \text{ nm}^{-1}$  の場合には  $C(q, \Delta)$  の 5 回対称性を反映して、 $C_n(q)$  は  $n = 5$  で他の  $n$  と比較して数倍大きな値をとる。このような明確な対象性が表れる起源としては、1. 局所安定構造の存在、2. 液体状態であっても偶然に粒子の配置が正 20 面体クラスターなどの対称性の高い構造をとる、といったことが考えられる。しかし  $C_n(q)$  における特定の対称性の起源がこの 2 つのうちのどちら

であるのかを判断するのは困難である。なぜならば1枚の散乱像はX線が照射された瞬間の構造を反映しているため、両者の違いである構造が時間的に安定か否かについては分からないためである。そこで本研究では試料の様々な位置からのスペックルパターンを測定してその $C_n(q)$ を平均することを試みた。液体状態にある粒子は特定の対称性を持っていないため $C_n(q)$ に関して明確な対称性を持たないと考えられるため、1.と2.の場合における $C_n(q)$ の平均値への寄与は異なったものになると考えられる。

2500枚のスペックルパターンに関する $C_n(q)$ の平均を計算するとスペックルパターンの枚数が増えていくにつれて $C_n(q)$ はある値へと収束して言った。図11.10にはその例として $q = 0.049 \text{ nm}^{-1}$ の場合の $C_n(q)$ の収束の様子を表している。2500枚のスペックルパターンによって算出した $C_n(q)$ の平均値は母平均、すなわち試料のあらゆる場所からのスペックルパターンについての $C_n(q)$ の平均値、と十分に近いとみなして以下の議論を行った。図11.11は2500枚のスペックルパターンに関する $C_n(q)$ の平均値を表しており、 $n = 2$ を除いて $C_n(q)$ は $n$ に関してほぼ一定である。この結果はスペックルパターンが方位角方向に関して2回の対称性を除いて特定の対称性を持っていないことを意味している。2回の対称性は次章で詳しく議論するが、これは試料の構造に由来するものではなく、平面波が散乱体に入射したときに $I(\mathbf{q}) = I(-\mathbf{q})$ になるというFriedel 則 [46] に対応していると考えられる。 $n = 2$ を除いて $C_n$ はほぼ一定である理由については1. 局所安定構造のような中距離秩序構造は存在せず、試料であるコロイド分散系は液体状態であった、2. 中距離秩序構造の数が少なすぎて、その情報が $C_n(q)$ の平均操作によって埋もれてしまった、という2つが考えられる。このどちらかが今回の実験に対応するか検証するためには、まず液体状態を仮定したときに $C(q)$ における5回や6回の対称性がどの程度の頻度で現れうるのかということをシミュレーションや数値計算によって確かめて、その頻度と今回の実験結果を比較することで1と2の区別を行う必要がある、この解析に関しては今後の課題である。

いずれにせよ今回の実験結果からは用いた試料においてコロイド粒子に秩序構造が無く液体状態にある、あるいは、XCCAにおいて観測可能な数の中距離秩序構造が存在していないとあるということが言える。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 [181]。そのためコロイド分散系における相図と矛盾しない結果が今回のXCCAから得られた、と結論づけられる。

## 11.4 結論

本研究では X-ray Cross Correlation Analysis の実験装置の構成を検討し、その立ち上げおよび濃厚コロイド懸濁液への応用を SPring-8 BL40XU において実施した。試料の異なる位置からのスペックルパターンを解析した結果、本研究で用いたコロイド懸濁液が液体状態であることを示唆する結果が得られた。今後の展開としては、液体状態とは異なるコロイド分散系の試料を測定することで XCCA の妥当性を確認した上で、コロイド分散系・金属ガラス・液体といった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。

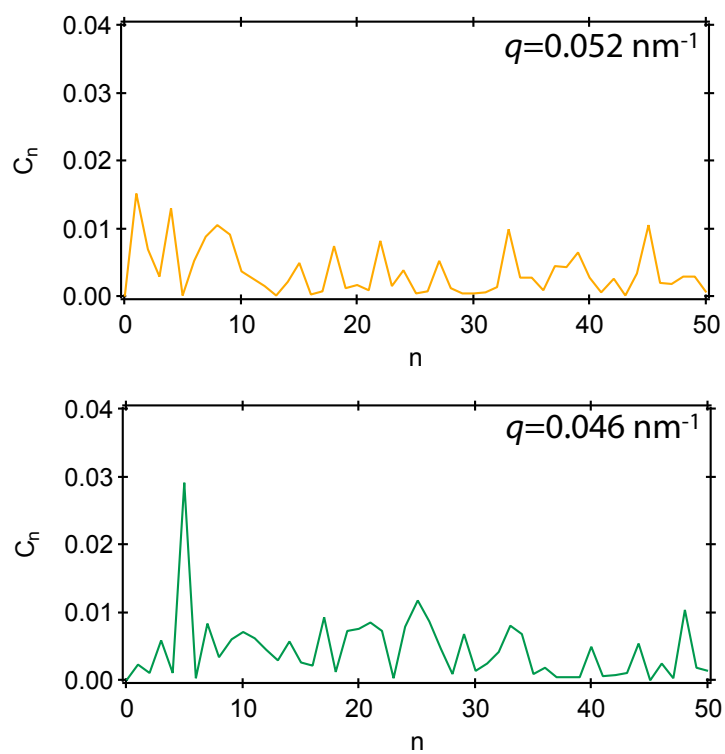


図 11.9: 図 11.8 (a) の cos 級数展開の結果。

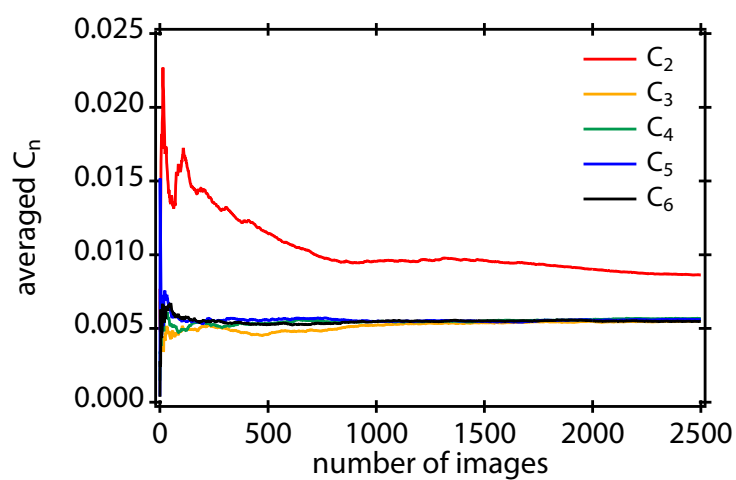


図 11.10: スペックルパターンの枚数を増やしていった  $C_n(q = 0.049\text{nm}^{-1})$  の平均値の収束の様子。

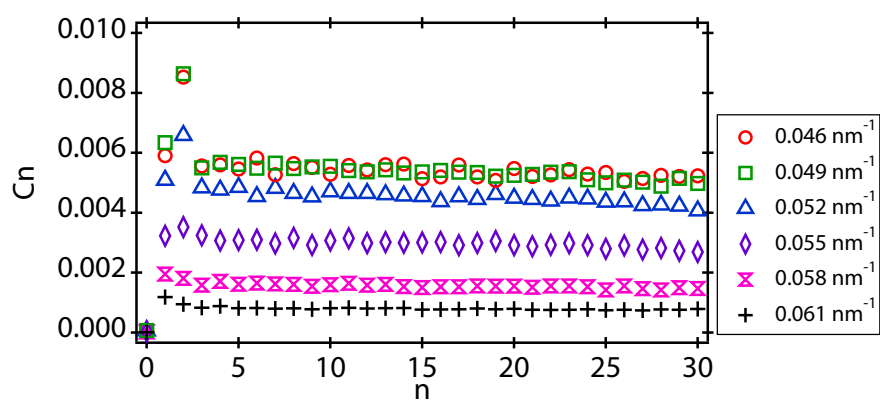


図 11.11: 2500 枚のスペックルパターンにおける  $C_n(q)$  の平均値。

## 第12章 XCCAの問題点と今後の発展性

本章では現状のXCCAにおける問題点と今後の発展性について議論する。

### 12.1 既存の理論の適用限界と実験におけるその対処法

#### 12.1.1 $C_n(n = 1, 3, 5 \dots)$ が0でない理由の考察

単色平面波が散乱体に入射するとその散乱強度は2章で述べたように

$$I(\mathbf{q}) = \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (12.1)$$

のように表される。このとき  $\rho(\mathbf{r})$  が実数であるとすれば Friedel 則 [46] と呼ばれる

$$I(\mathbf{q}) = I(\mathbf{q}) \quad (12.2)$$

なる関係が成り立つ。今回の実験のような小角散乱領域においては  $C(q, \Delta)$  と  $C(q, \Delta + \pi)$  について以下の関係:

$$\begin{aligned} C(q, \Delta) &= \frac{\langle I(q, \varphi) I(q, \varphi + \Delta) \rangle_\varphi}{\langle I(q, \varphi) \rangle_\varphi^2} = \frac{\langle I(q, \varphi) I(q, \varphi + \Delta + \pi) \rangle_\varphi}{\langle I(q, \varphi) \rangle_\varphi^2} \\ &= C(q, \Delta + \pi) \end{aligned} \quad (12.3)$$

が成り立つ。この関係によって  $\int_{-\pi}^{\pi} C(q, \Delta) \cos(-n\Delta) d\Delta$  は  $n$  が奇数次の場合には0になるために  $C_n$  の奇数次の項は0になる。

ところが Wochner らの研究 [45] や 11 章での XCCA の実験結果では  $C_n$  の奇数次の項は0にならず、その上  $C(q, \Delta)$  の  $\Delta$  に関する5回対称性が見られる散乱像が存在しており、Friedel 則に矛盾しているように思われる。 $C_n$  の奇数次の項は0にならない原因としては

1. Ewald 球における曲率の影響
2. 散乱体の構成元素による吸収



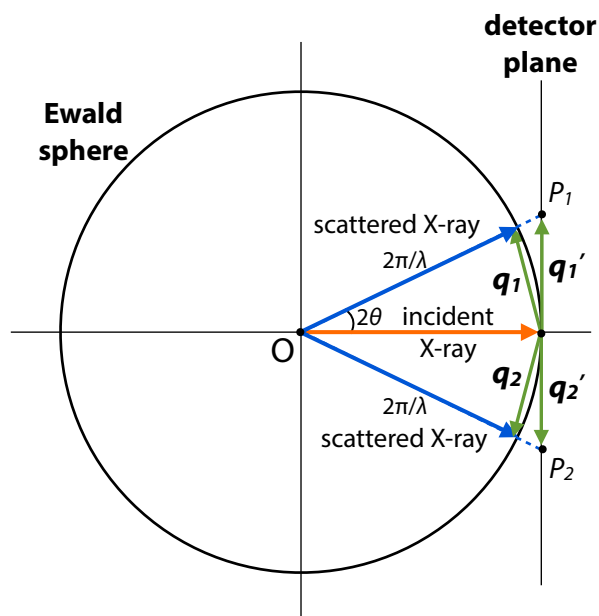


図 12.1: 散乱実験における Ewald 球の曲率の影響。

### 3. 試料位置における入射ビームの波面の乱れ

の3つが考えられる。

まず始めに1つめの Ewald 球における曲率の影響について考える。小角散乱で得られる散乱像ではふつう Ewald 球の曲率を無視して、Ewald 球を Ewald “平面” としてみなして、ビームの中心に対して対称な位置の散乱強度を逆向きの散乱ベクトルに対応させる。これは図 12.1 のような Ewald 球を考えたときに  $q_1$  と  $q_1'$  および  $q_2$  と  $q_2'$  を同等とみなしていることに相当する。この曲率の影響を厳密に考えると点  $P_1$  と点  $P_2$  に入射する散乱 X 線に対応する散乱ベクトルは反平行にならないため、この2点における散乱強度は一般に等しくならない。小角散乱領域では散乱角を  $2\theta$  として

$$\frac{|q_1 - q_1'|}{|q_1|} \sim \sin 2\theta \quad (12.4)$$

となるが、今回実験を行った  $q$  の領域ではこの値は  $10^{-3}$  程度に相当する。図中の散

乱ベクトル  $\mathbf{q}_1$  および  $\mathbf{q}'_1$  に対応した散乱振幅をそれぞれ  $E(\mathbf{q}_1)$ 、 $E(\mathbf{q}'_1)$  とすると、

$$\begin{aligned} |E(\mathbf{q}_1) - E(\mathbf{q}'_1)| &= \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}} \left( 1 - e^{-i(\mathbf{q}'_1 - \mathbf{q}_1) \cdot \mathbf{r}} \right) d\mathbf{r} \right| \\ &\sim \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}} (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}'_1) \cdot \mathbf{r} d\mathbf{r} \right| \\ &\sim \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right| \sin 2\theta \\ &= |E(\mathbf{q}_1)| \sin 2\theta \end{aligned} \quad (12.5)$$

となる。ところで  $E(\mathbf{q}_1)$ 、 $E(\mathbf{q}'_1)$  が複素数であることから

$$\frac{|E(\mathbf{q}_1) - E(\mathbf{q}'_1)|}{|E(\mathbf{q}_1)|} > \frac{||E(\mathbf{q}_1)| - |E(\mathbf{q}'_1)||}{|E(\mathbf{q}_1)|} \quad (12.6)$$

なる関係が成り立つので、これと式 (12.5) から  $\sin^2 2\theta$  が  $\sin 2\theta$  に比べて十分小さいとして

$$\frac{|I(\mathbf{q}_1) - I(\mathbf{q}'_1)|}{I(\mathbf{q}_1)} < 2 \sin 2\theta \quad (12.7)$$

なることが分かる。同様の関係が  $I(\mathbf{q}_2)$  と  $I(\mathbf{q}'_2)$  についても成り立つので、以下の関係:

$$|C(q, \pi)/C(q, 0) - 1| \sim \sin 2\theta \quad (12.8)$$

が成り立つはずである。しかし、図 11.7 から分かるようにこの関係は実験データと矛盾する。このことから Ewald 球における曲率の影響は  $C_n$  の奇数次の項が 0 にならない原因では無いと考えられる。

次に散乱体の構成元素による吸収の影響について考える。散乱体に吸収がある場合には散乱長密度分布は複素数になるため、 $I(\mathbf{q})$  と  $I(-\mathbf{q})$  の値が異なる。しかし、本研究で用いた X 線のエネルギーである 10.5 keV は試料におけるいかなる構成元素の吸収端から十分離れているために吸収の効果は小さく  $|I(\mathbf{q})/I(-\mathbf{q}) - 1| < 10^{-2}$  と見なせる。先程の議論と同様に  $|C(q, \pi)/C(q, 0) - 1|$  に着目して吸収の影響によって生じる  $C(q, \pi)$  と  $C(q, 0)$  の比について考察すると、吸収の影響も  $C_n$  の奇数次の項が 0 にならない原因では無いと結論づけられる。

最後に試料位置における入射ビームの波面の乱れについて考える。本研究や先行研究ではスリットを用いてコヒーレント X 線を成形している。このときにコヒーレント X 線独自の問題点として、11 章でも述べたようにスリットからの回折がおこる。ピンホールスリットと試料の距離  $l$  とすると

$$l \gg \frac{d_1^2}{\lambda} \quad (12.9)$$

の場合には試料の位置はピンホールスリットから見たときにフラウンホーファー領域 [54] に相当する。円形開口や方形開口に平面単色波が入射した場合にはフラウンホーファー領域では回折波の波面はビームの進行方向に対して垂直である。

しかし、本研究の実験条件では  $l=180\text{ mm}$ ,  $d_1^2/\lambda=212\text{ mm}$  であるので試料の位置は第 1 ピンホールから見て Fresnel 領域に相当する。Fresnel 領域における円形開口からの回折波がどのようなようになるのかを解析的に解くことは難しいが、そのビームの進行方向に垂直な面内での回折波の振幅や位相は不均一であり [182, 183]、この領域では回折波は波面が乱れている、と言える。このとき試料からの散乱強度は  $u(\mathbf{r})$  と  $\phi(\mathbf{r})$  を適切な実数として

$$I(\mathbf{q}) = \left| \int \rho(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) e^{i\phi(\mathbf{r})} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (12.10)$$

と表すことが出来る。ここで  $\rho(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) e^{i\phi(\mathbf{r})}$  は複素数であるので Friedel 則  $I(\mathbf{q}) = -I(\mathbf{q})$  が成り立たず、 $C(q, \Delta) \neq C(q, \Delta + \pi)$  となる。このことから試料位置における入射 X 線の波面の乱れこそが、 $C_n(n = 1, 3, 5 \dots)$  が 0 でない理由だと考えられる。

実験において最近接粒子間の距離に対応した散乱強度のピークが測定されていることから少なくともこの距離に対応した位相差はないと考えられる。図 11.11 において小さい側から 3 つの  $q$  に関しては  $C_2(q)$  が他の  $C_n(q)$  と比較して大きな値を持っているが、これは位相が均一であると見なせる領域  $i$  からの散乱電場  $E_i(\mathbf{q})$  について  $E_i(\mathbf{q}) = E_i^*(-\mathbf{q})$  および  $|E_i(\mathbf{q})|^2 = |E_i(-\mathbf{q})|^2$  が成り立つが、試料全体からの散乱強度についてもこの“局所的な”Friedel 則が影響を及ぼしているため、と現状では考えている。実験結果では  $q$  が大きくなるにつれて  $C_2(q)$  が他の  $C_n(q)$  と同程度の大きさになっていくが、この理由に関しては今後の検討すべき課題である。

### 12.1.2 既存の理論の限界

Altarelli ら [179] や Kurta ら [180] の提唱している XCCA の理論においては単色平面波を仮定している。一方で、今回の XCCA の実験条件や先行研究 [45] では試料の位置はコヒーレント光を成形しているピンホールスリットから見ると Fresnel 領域に存在しており、入射ビームの断面における位相の不均一性がある。そのため実験で得られた  $C(q, \Delta)$  から上記の理論 [179, 180] を用いて解析を行うことは出来ないため、実験データから定量化な議論を行うことは難しい。

### 12.1.3 実験におけるその対処

既存の理論に実験を対応付けるためには、波面の乱れがない入射波の下で XCCA の実験を行う必要がある。そのためには、1. ピンホールスリットや十字スリットなどを用いてそのフラウンホーファー回折を用いる、2. コヒーレント X 線を形成するスリットからサブミリメートル程度の密着領域 [46] に試料を置く、という 2 つの方法が考えられる。

1 の方法については以下の 4 つの事項に気をつけて実験を行う必要がある。1 つめはワーキングスペースの問題である。例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$  径のピンホールスリットを用いてコヒーレント X 線を切り出す場合には試料の位置はピンホールから  $212\text{ mm}$  よりも十分に大きい距離を離さなければならない。2 つめは検出器の分解能の問題である。回折光はピンホールからの距離が離れていくにつれて広がっていく。スペックルの検出器面上での大きさは試料位置でのビームサイズによって決まるため、このような広がった回折光を入射光として用いる場合には現在コヒーレント X 線散乱実験で用いられている検出器よりも高い空間分解能を持つものが必要になる可能性がある。あるいは、検出器を遠ざけることによって検出器面上でのスペックルサイズを大きくするというアプローチも考えられる。3 つめは光学系の不完全性に起因する波面の乱れの影響である。実際のピンホールスリットや十字スリットは厳密には加工精度の問題や形状の経年変化などによる影響のために円形開口や方形開口ではない。そのため試料位置では波面の乱れが生じるが、どの程度の波面の乱れなら許容されるかは、ビームサイズや測定する  $q$  の大きさによって決まる。実際の実験においては、波面の乱れを理論的に見積もったり、暗視野ナイフエッジスキヤン [184]、X 線 Talbot 効果 [185] を利用したグレーティングによる波面計測 [186]、あるいは文献 [29] のような X 線タイコグラフィによる位相回復などによって入射 X 線の断面における X 線の振幅とその位相を調べることで波面の乱れを評価する必要があるだろう。4 つめは広がったビームを用いるために小角散乱には応用できないという問題である。

一方で 2 の方法では上に挙げた 4 つの問題点は解決されるものの、実験的なアライメントの難しさがある。既存の理論に実験結果を対応させることを目的として実験を行う場合には、この 2 つの方法を目的に応じて使い分ける必要があると考えられる。

## 12.2 コヒーレンス長およびビームサイズの XCCA への影響

次にビームサイズや空間および時間コヒーレンス長が XCCA にどのような影響を与えるのかについて定性的な考察を行ない、どのような実験の条件が好ましいのかを考

える。

空間コヒーレンス長および時間コヒーレンス長はある散乱体における可干渉距離を決める。ここで可干渉距離は空間コヒーレンスと時間コヒーレンスだけでは無く、散乱ベクトルにも依存して変わることを明記しておく。図 12.2 のように中距離秩序を形成している粒子が液体状態の粒子に囲まれていて、中距離秩序構造に X 線が照射されている状況を考える。このとき中距離秩序を形成している 1 つの粒子からみたときに可干渉距離が a. 最近接粒子間距離よりも短い、b. 中距離秩序構造の大きさと同程度、c. 中距離秩序構造の大きさよりも長い、という 3 つの場合について考えよう。ただし、a, b, c でビームサイズは同じとする。a の場合には粒子間の干渉は起こらないので、観測される散乱強度は中距離の秩序構造などの粒子間距離に関する情報を反映せず、1 つの粒子の構造がどのようにになっているのかによって決まる。b の場合には観測される散乱強度は中距離秩序構造における粒子間干渉、中距離秩序構造とその周りの粒子間の干渉、中距離秩序構造以外の粒子間の干渉、の 3 要素によって決まる。c の場合にも b と同様に上記の 3 つの干渉によって散乱強度が決まるが、c の場合は中距離秩序構造とその周りの粒子間の干渉が散乱強度に寄与する割合が b と比較して大きくなっていく。XCCA によって中距離秩序を測定することを目的とする場合には b および c の条件で実験を行う必要があるが、b の場合には c と比較して中距離秩序そのものの構造情報が散乱像の強度に寄与する割合が高い。そのため b の条件で実験を行うと c の条件と比較して中距離秩序構造そのものの情報を効率良く引き出すことが出来る可能性がある。このことはシミュレーションの結果 [180] から実際に数値的に確かめられている。また、実際の実験においては試料の様々な場所からのスペックルパターンを測定してそこから中距離秩序の情報を引き出すことを試みるが、この時もビームサイズが同じであれば b の条件で実験を行うと c の条件と比較して中距離秩序構造そのものの情報を効率良く引き出すことが出来る可能性がある。

しかしコロイド粒子や分子、原子を対象とする場合にこの b の条件を達成するには、空間コヒーレンス長がサブマイクロメートル程度である必要がある。これは放射光を用いた実験における空間コヒーレンス長としては短すぎるため、現実的ではない。そのためこの b の条件を達成するためには、サブマイクロメートルのビームサイズにすることが必要である。この場合には X 線の照射位置によってはその場所に中距離秩序が存在しない可能性があるが、このビームを用いて試料のあらゆる場所からのスペックルパターンを測定したときに得られる情報は、同じ空間コヒーレンス長を持っているより大きな断面を持つビームを用いて同じ試料の領域からのスペックルパターンを測定した場合と比較して、以下に述べるスペックルのコントラストの影響を除いて等

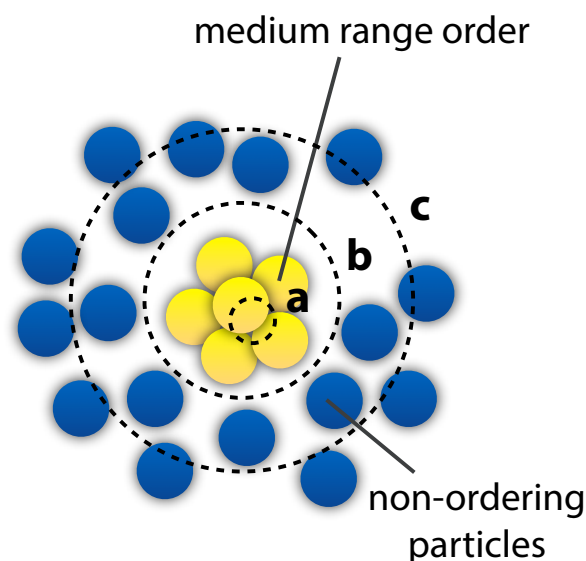


図 12.2: XCCA におけるコヒーレンスの影響。

価である。以上の議論から XCCA における最適なビームサイズは中距離秩序構造の大きさと同程度であると考えられる。

次に X 線のビームサイズが XCCA におよぼす影響について述べる。XCCA を行う上では得られる  $C(q, \Delta)$  に光子統計性の影響が表れない程度の散乱光子数が必要である。そのため試料によってはスペックルのコントラストが下がることを覚悟でビームサイズを大きくして散乱光子数を増やす必要がある。試料が測定の時間スケールで揺らぐ、また、試料の各領域からの散乱波の位相がランダムであるときにビームサイズを大きくして試料の照射位置に含まれるコヒーレント領域の数を  $N$  倍にしたとすると、散乱光子数が多くて光子統計性を無視できる極限ではスペックルパターンのコントラストは  $1/\sqrt{N}$  倍になる [126]。

以上の考察から、XCCA にとっては中距離秩序構造の大きさ程度の X 線ビームを用いて XCCA を行うことが理想的である。しかし、光子統計性の影響が XCCA に表れない程度の散乱光指数が必要であるので、ビームサイズを試料に応じて適宜調整することが将来的な実験にとって必要であると結論づけられる。また、ビームサイズを空間コヒーレンス長よりも大きくしていく場合には検出器の XCCA の信号を捉えるのに十分広いダイナミックレンジを持つ検出器を用いる必要があると考えられる。

### 12.3 XCCA と fluctuation X-ray microscopy の併用の提案

本章の最後に fluctuation X-ray microscopy (FXM) [155–157] と XCCA を組み合わせるというアイデアについて提案する。FXM とは図 12.3 (a) や (b) のようにピンホールスリットやフレネルゾーンプレートを用いて成形したビーム径の絞った X 線を試料の様々な位置に照射し、その散乱強度の分散から中距離秩序の情報を得る手法である。図 12.4 は FXM の濃厚コロイド溶液への応用結果を表したものである [155]。試料はピンホールスリットに対して近接場領域に置かれており、(a)(b)(c)(d) はそれぞれ異なる大きさの径のピンホールスリットを用いた場合の試料の各位置からの散乱像の強度の平均と分散を表したものである。図の矢印で示した様にこの分散はある  $q$  においてピークをもつがこれが中距離秩序における粒子間距離に対応している。

XFM では試料の各位置からの散乱像を所得すれば良いので、その実験は XCCA のそれと基本的に変わらない。XFM は中距離秩序における粒子間距離に関する情報を引き出すことが出来るため、XCCA と組み合わせることによってよりモデル依存しない試料の構造解析が可能になることが期待される。

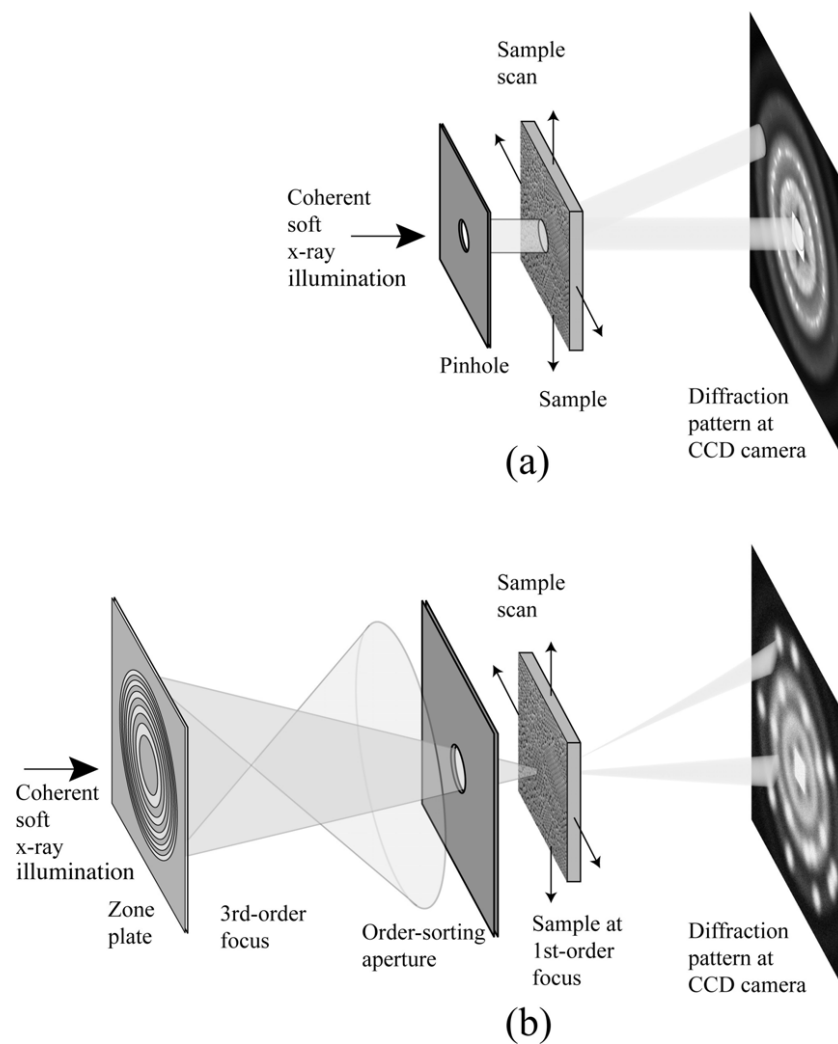


図 12.3: fluctuation X-ray microscopy の概要図 [155]。



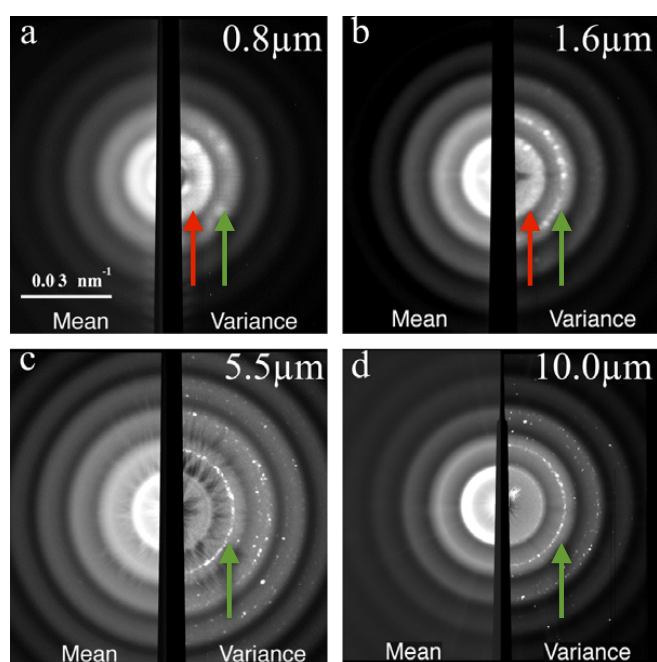


図 12.4: (a) 0.8  $\mu\text{m}$  (b) 1.6  $\mu\text{m}$  (c) 5.5  $\mu\text{m}$  (d) 10.0  $\mu\text{m}$  のピンホールを用いて図 12.3 (a) のような試料配置で濃厚コロイド溶液からの異なる試料位置からの散乱を測定したときの散乱強度の平均と分散 [155]。赤の矢印は中距離秩序における最近接粒子間隔、緑の矢印は第二近接粒子間隔に対応している。

## 第13章 全体のまとめ

本論文では、1. X-ray Speckle Visibility Spectroscopy (XSVS) 法と 2. X-ray Cross Correlation Analysis 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・開発することを目指した。

XSVS に関しては、可視光領域の Speckle Visibility Spectroscopy の理論を元にして検出器のノイズや X 線領域のコヒーレント X 線散乱において無視できない特徴である、散乱光の光子統計性について考慮して SVS の理論を X 線領域に拡張した。そしてその妥当性を検証するために SPring-8 BL40XU においてブラウン運動をするコロイド懸濁液からのスペックルパターンを測定を行って XPCS および XSVS によって得られた情報を比較した。その結果、2つの手法で得られた各  $q$  における系の緩和時間はよく一致し、また、XSVS の解析によって得られた  $\langle N(q, \Delta t) \rangle / \epsilon$  の  $q$  依存性は散乱強度のそれと類似していることから XSVS の妥当性が確認された。

XSVS の究極的な時間分解能は放射光施設を光源として用いる場合にはマイクロ秒からナノ秒である。ナノメータースケールにおける、マイクロ秒・ナノ秒の時間領域は XPCS や X 線・中性子非弾性散乱法のいずれを用いても測定が難しい時空間領域であったが、今後 XSVS を用いてこの時空間領域に対応するダイナミクス、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、などを実験的に理解することが可能になると期待される。

XCCA に関しては光学系や検出器系の検討を行い、SPring-8 BL40XU での実験装置の開発を遂行した。そして、欧州、米国に続いて日本で初めて XCCA の実験を実現した。今回の実験装置においては寄生散乱の影響は試料からの散乱強度と比較して無視できるほど小さく、当初の目標としていた  $q$  が  $0.040 \text{ nm}^{-1}$  よりも大きな領域において XCCA を行うことが可能であった。

この実験装置を用いて濃厚コロイド懸濁液に XCCA を適用した結果、コロイド分散系の相図と矛盾しない結果が得られた。今後の展開としては、さまざまな相に対応したコロイド分散系のモデル試料を測定することで XCCA の妥当性を確認した上で、コロイド分散系・金属ガラス・液体といった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。

現在は第 3 世代放射光施設から X 線自由電子レーザー (XFEL)、エネルギー改修型ライナック (ERL) や究極の蓄積型リング (USR) をもとにした放射光施設といった次世代の X 線光源への過渡期に相当している。次世代光源の大きな特徴の 1 つが X 線のコヒーレンスが非常に高いことであり、近い将来 X 線のコヒーレンスを利用した研究が大きく進展することは間違いないだろう。自分自身もこれからの博士課程において X 線のコヒーレンスを利用した研究の発展および学術や産業への応用、社会還元に貢献するような研究をすることに努めたいと思う。

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: 2011A1112、2011B1131、2012A1562）。また、X-ray Cross Correlation Analysis 法の開発については SPring-8 萌芽的研究支援課題（X-ray Cross Correlation Analysis の開発とダイラタンシー現象解明への応用）として実施された。

## 謝辞

雨宮研究室での修士、学部課程の生活ではたくさんの方々のお世話になりました。最後になりましたがお礼を申し上げたいと思います。

指導教員である雨宮慶幸教授にはいい意味での自由を頂き、おかげさまで自分自身の修士での研究をのびのびと遂行することが出来ました。また相談に伺ったり、論文などの原稿のチェックをお願いするとお忙しいにも関わらず丁寧に指導していただきました。研究の面だけではなく、日常生活も含めた様々な事柄について有り難いお言葉を頂きました。先生の優しい人柄によって自分自身が博士課程に進学を決心したといっても過言ではないと思います。雨宮研究室での学部・修士で学んだ研究の進め方をベースにして来年度以降 SACLA で新しい研究分野を切り開けるように頑張りたいと思います。

助教の篠原佑也さんには実験や研究を遂行する際に大変お世話になりました。研究の方針に対してアドバイスを頂いたり、放射光実験での実験技術を教えていただきました。また学会発表の要旨やポスター、学術論文に対する的確なコメントをして頂きました。研究者として一流である篠原さんの立ち振る舞いは自分にとって学ぶべきところがとても多かったです。

社会人ドクターの岸本浩通さんとは、修士課程に入学後は直接研究の関わりは無くなってしまいましたが、SPring-8 での実験や学会で一緒になった際には食事につれて行って頂きました。岸本さんの研究に対する情熱はとても刺激になりましたし、また、岸本さんのおおらかで明るい人柄のおかげで楽しく実験や学会を過ごすことが出来ました。

高輝度放射光科学研究センター (JASRI) の八木直人博士、太田昇博士、青山光輝博士には SPring-8 での実験をサポートして頂きました。八木さんには放射光実験以外にも SPring-8 夏の学校でお世話になったり、また、海外の学会でお会いした際には今後の研究の進め方や SACLA での研究の可能性、などといったお話を聞かせて頂き本当に勉強になりました。

前秘書の川尻幸代さんには出張に関わる事務手続きや雨宮研究室の各種イベントの運営で大変お世話になりました。いつもお菓子をくださったり、健康の心配をしてく

ださった川尻さんは雨宮研究室の母と言っても過言ではないとおもいます。

秘書の八島恵子さんには出張手続きや備品の購入の際にお世話になりました。実験の前後のときに体調を気遣ってくださる八島さんのやさしさが心にしみました。

芋焼酎が好きな研究室の同期の清家はるかさんには様々な相談に乗っていただきました。修士課程から雨宮研究室に入って ASAXS を一人で実験や解析を遂行出来るまで成長したことはとても立派なことだと思っています。また、よく一緒にお酒を飲みに行ったことも大切な思い出です。シドニーの学会での清家さんの伝説は生涯に渡って忘れません。

修士 1 年の渡部慧君には XSVS と XCCA の実験の際に大変お世話になりました。特に XCCA のデータが目標通りに測定出来たのは一重に渡部君の活躍（的確なマウスクリック）のおかげです。

同じく修士 1 年の名越健誠は深夜の話相手になってもらうことが多かったです。来年から研究室が離れてしまいますが、今後の活躍を期待しています。

学部 4 年生の山本奈央子さんと吉井輝明君はよくなかなかやでお酒に付き合ってもらいました。お互いに酔っ払ってやらかしたことは無かった事にしましょう。

そして雨宮研究室の卒業生である、田村豪主さん、半田昌史さん、仲旭さん、坂井崇人君には研究の基礎を教えて頂いたこと、楽しい研究室生活を一緒に過ごさせていただいたことを感謝します。

楽しい大学院生活を過ごすことが出来たのは、これらの皆様と友人や家族を始めとする多くの方々のおかげです。お世話になった方々に深く感謝の意を表して本論文の結びとさせていただきます。ありがとうございました。

## 参考文献

- [1] K. A. Nugent, “Coherent methods in the x-ray sciences,” *Advances in Physics*, vol. 59, no. 1, pp. 1–99, 2010.
- [2] T. Shintake *et al.*, “A compact free-electron laser for generating coherent radiation in the extreme ultraviolet region,” *Nature Photon.*, vol. 2, no. 9, pp. 555–559, 2008.
- [3] T. Ishikawa *et al.*, “A compact x-ray free-electron laser emitting in the sub-angstrom region,” *Nature Photon.*, vol. 6, no. 8, pp. 540–544, 2012.
- [4] P. Emma *et al.*, “First lasing and operation of an angstrom-wavelength free-electron laser,” *Nature Photon.*, vol. 4, no. 9, pp. 641–647, 2010.
- [5] K. Tiedtke *et al.*, “The soft x-ray free-electron laser FLASH at DESY: beamlines, diagnostics and end-stations,” *New J. Phys.*, vol. 11, no. 2, p. 023029, 2009.
- [6] K.-J. Kim, Y. Shvyd’ko, and S. Reiche, “A proposal for an x-ray free-electron laser oscillator with an energy-recovery linac,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 244802, 2008.
- [7] D. H. Bilderback, J. D. Brock, D. S. Dale, K. D. Finkelstein, M. A. Pfeifer, and S. M. Gruner, “Energy recovery linac (ERL) coherent hard x-ray sources,” *New J. Phys.*, vol. 12, no. 3, p. 035011, 2010.
- [8] M. Bei, M. Borland, Y. Cai, P. Elleaume, R. Gerig, K. Harkay, L. Emery, A. Hutton, R. Hettel, R. Nagaoka, D. Robin, and C. Steier, “The potential of an ultimate storage ring for future light sources,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, vol. 622, no. 3, pp. 518 – 535, 2010.
- [9] M. Sutton, S. G. J. Mochrie, T. Greytak, S. E. Nagler, L. E. Berman, G. A. Held, and G. B. Stephenson, “Observation of speckle by diffraction with coherent x-rays,” *Nature*, vol. 352, no. 6336, pp. 608–610, 1991.

- [10] D. Sayre, "Some implications of a theorem due to Shannon," *Acta Cryst.*, vol. 5, no. 6, p. 843, 1952.
- [11] J. Miao, D. Sayre, and H. N. Chapman, "Phase retrieval from the magnitude of the fourier transforms of nonperiodic objects," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 15, no. 6, pp. 1662–1669, 1998.
- [12] H. N. Chapman and K. A. Nugent, "Coherent lensless x-ray imaging," *Nature Photon.*, vol. 4, no. 12, pp. 833–839, 2010.
- [13] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, and D. Sayre, "Extending the methodology of x-ray crystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specimens," *Nature*, vol. 400, no. 6742, pp. 342–344, 1999.
- [14] I. K. Robinson, I. A. Vartanyants, G. J. Williams, M. A. Pfeifer, and J. A. Pitney, "Reconstruction of the shapes of gold nanocrystals using coherent x-ray diffraction," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 195505, 2001.
- [15] J. Miao, T. Ishikawa, B. Johnson, E. H. Anderson, B. Lai, and K. O. Hodgson, "High resolution 3d x-ray diffraction microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 088303, 2002.
- [16] J. Miao, K. O. Hodgson, T. Ishikawa, C. A. Larabell, M. A. LeGros, and Y. Nishino, "Imaging whole escherichia coli bacteria by using single-particle x-ray diffraction," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 100, no. 1, pp. 110–112, 2003.
- [17] D. Shapiro, P. Thibault, T. Beetz, V. Elser, M. Howells, C. Jacobsen, J. Kirz, E. Lima, H. Miao, A. M. Neiman, and D. Sayre, "Biological imaging by soft x-ray diffraction microscopy," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 102, no. 43, pp. 15 343–15 346, 2005.
- [18] C. Song, H. Jiang, A. Mancuso, B. Amirbekian, L. Peng, R. Sun, S. S. Shah, Z. H. Zhou, T. Ishikawa, and J. Miao, "Quantitative imaging of single, unstained viruses with coherent x rays," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 158101, 2008.
- [19] H. Jiang, D. Ramunno-Johnson, C. Song, B. Amirbekian, Y. Kohmura, Y. Nishino, Y. Takahashi, T. Ishikawa, and J. Miao, "Nanoscale imaging of mineral crystals inside biological composite materials using x-ray diffraction microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 038103, 2008.

- [20] H. Jiang, C. Song, C.-C. Chen, R. Xu, K. S. Raines, B. P. Fahimian, C.-H. Lu, T.-K. Lee, A. Nakashima, J. Urano, T. Ishikawa, F. Tamanoi, and J. Miao, “Quantitative 3d imaging of whole, unstained cells by using x-ray diffraction microscopy,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 107, no. 25, pp. 11 234–11 239, 2010.
- [21] Y. Nishino, Y. Takahashi, N. Imamoto, T. Ishikawa, and K. Maeshima, “Three-dimensional visualization of a human chromosome using coherent x-ray diffraction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 018101, 2009.
- [22] M. A. Pfeifer, G. J. Williams, I. A. Vartanyants, R. Harder, and I. K. Robinson, “Three-dimensional mapping of a deformation field inside a nanocrystal,” *Nature*, vol. 442, no. 7098, pp. 63–66, 2006.
- [23] I. Robinson and R. Harder, “Coherent x-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale,” *Nature Mater.*, vol. 8, no. 4, pp. 291–298, 2009.
- [24] M. C. Newton, S. J. Leake, R. Harder, and I. K. Robinson, “Three-dimensional imaging of strain in a single ZnO nanorod,” *Nat Mater.*, vol. 9, no. 2, pp. 120–124, 2010.
- [25] H. M. L. Faulkner and J. M. Rodenburg, “Movable aperture lensless transmission microscopy: A novel phase retrieval algorithm,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 023903, 2004.
- [26] J. M. Rodenburg, A. C. Hurst, A. G. Cullis, B. R. Dobson, F. Pfeiffer, O. Bunk, C. David, K. Jefimovs, and I. Johnson, “Hard-x-ray lensless imaging of extended objects,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 034801, 2007.
- [27] M. Guizar-Sicairos and J. R. Fienup, “Phase retrieval with transverse translation diversity: a nonlinear optimization approach,” *Opt. Express*, vol. 16, no. 10, pp. 7264–7278, 2008.
- [28] M. Dierolf, A. Menzel, P. Thibault, P. Schneider, C. M. Kewish, R. Wepf, O. Bunk, and F. Pfeiffer, “Ptychographic x-ray computed tomography at the nanoscale,” *Nature*, vol. 467, no. 7314, pp. 436–439, 2010.
- [29] Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Yamauchi, and T. Ishikawa, “Towards high-resolution ptychographic x-ray diffraction microscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 214109, 2011.



- [30] Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, K. Yamauchi, and T. Ishikawa, “Multiscale element mapping of buried structures by ptychographic x-ray diffraction microscopy using anomalous scattering,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 13, p. 131905, 2011.
- [31] G. Grübel and F. Zontone, “Correlation spectroscopy with coherent x-rays,” *J. Alloys and Compounds*, vol. 362, no. 1–2, pp. 3–11, 2004.
- [32] M. Sutton, “A review of x-ray intensity fluctuation spectroscopy,” *C. R. Physique*, vol. 9, no. 5–6, pp. 657–667, 2008.
- [33] G. Grubel, A. Madsen, and A. Robert, *Soft-matter characterization*, R. Borsali and R. Pecora, Eds. Springer, 2008.
- [34] S. B. Dierker, R. Pindak, R. M. Fleming, I. K. Robinson, and L. Berman, “X-ray photon correlation spectroscopy study of brownian motion of gold colloids in glycerol,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 449–452, 1995.
- [35] T. Thurn-Albrecht, W. Steffen, A. Patkowski, G. Meier, E. W. Fischer, G. Grübel, and D. L. Abernathy, “Photon correlation spectroscopy of colloidal palladium using a coherent x-ray beam,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 5437–5440, 1996.
- [36] C. Caronna, Y. Chushkin, A. Madsen, and A. Cupane, “Dynamics of nanoparticles in a supercooled liquid,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 055702, 2008.
- [37] D. Lumma, M. A. Borthwick, P. Falus, L. B. Lurio, and S. G. J. Mochrie, “Equilibrium dynamics in the nondiffusive regime of an entangled polymer blend,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 2042–2045, 2001.
- [38] S. G. J. Mochrie, A. M. Mayes, A. R. Sandy, M. Sutton, S. Brauer, G. B. Stephenson, D. L. Abernathy, and G. Grübel, “Dynamics of block copolymer micelles revealed by x-ray intensity fluctuation spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 1275–1278, 1997.
- [39] P. Falus, M. A. Borthwick, and S. G. J. Mochrie, “Fluctuation dynamics of block copolymer vesicles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 016105, 2005.

- [40] S. Brauer, G. B. Stephenson, M. Sutton, R. Brünig, E. Dufresne, S. G. J. Mochrie, G. Grübel, J. Als-Nielsen, and D. L. Abernathy, “X-ray intensity fluctuation spectroscopy observations of critical dynamics in  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, pp. 2010–2013, 1995.
- [41] A. Fluerasu, M. Sutton, and E. M. Dufresne, “X-ray intensity fluctuation spectroscopy studies on phase-ordering systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, p. 055501, 2005.
- [42] M. Leitner, B. Sepiol, L.-M. Stadler, B. Pfau, and G. Vogl, “Atomic diffusion studied with coherent x-rays,” *Nature Mater.*, vol. 8, no. 9, pp. 717–720, 2009.
- [43] O. G. 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, “Direct measurement of antiferromagnetic domain fluctuations,” *Nature*, vol. 447, no. 7140, pp. 68–71, 2007.
- [44] I. Inoue, Y. Shinohara, A. Watanabe, and Y. Amemiya, “Effect of shot noise on x-ray speckle visibility spectroscopy,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 24, pp. 26 878–26 887, 2012.
- [45] P. Wochner, C. Gutt, T. Autenrieth, T. Demmer, V. Bugaev, A. D. Ortiz, A. Duri, F. Zontone, G. Grübel, and H. Dosch, “X-ray cross correlation analysis uncovers hidden local symmetries in disordered matter,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 106, no. 28, pp. 11 511–11 514, 2009.
- [46] D. M. Jens Als-Nielsen, *Elements of modern x-ray physics*. A John Wiley and Sons, Ltd Publication, 2011.
- [47] F. Zhang, J. Ilavsky, G. Long, J. Quintana, A. Allen, and P. Jemian, “Glassy carbon as an absolute intensity calibration standard for small-angle scattering,” *Met. Mater. Trans. A*, vol. 41, pp. 1151–1158, 2010.
- [48] D. Orthaber, A. Bergmann, and O. Glatter, “SAXS experiments on absolute scale with kratky systems using water as a secondary standard,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 33, no. 2, pp. 218–225, 2000.
- [49] 菊田惺志, *X線回折・散乱技術 上*. 東京大学出版会, 1996.

- [50] R.-J. Roe, *Methods of x-ray and neutron scattering in polymer science*, K. Binder, Ed. Oxford University Press, 2000.
- [51] 菊田惺志, *X線散乱と放射光科学 基礎編*. 東京大学出版会, 2011.
- [52] D. S. Sivia, *Elementary scattering theory*. Oxford University Press, 2011.
- [53] J. J. Sakurai, *Advanced quantum mechanics*. Addison-Wesley, 1967.
- [54] E. Hecht, *Optics*. Addison-Wesley, 2002.
- [55] E. Wolf, *Introduction of coherence and polarization of light*. Cambridge University Press, 2007.
- [56] B. D. Patterson, “A simplified approach to synchrotron radiation,” *Am. J. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 1046–1052, 2011.
- [57] J. Schwinger, “On the classical radiation of accelerated electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 75, pp. 1912–1925, 1949.
- [58] A. Hofmann, *The physics of synchrotron radiation*. Cambridge University Press, 2004.
- [59] H. Wiedemann, *Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag Berlin, 2003.
- [60] 大橋治彦、平野馨一, *放射光ビームライン光学技術入門*. 日本放射光学会, 2008.
- [61] C. A. Brau, “Undulator radiation,” *Am. J. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 662–666, 1996.
- [62] T. Tanaka and H. Kitamura, “Figure-8 undulator as an insertion device with linear polarization and low on-axis power density,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. A*, vol. 364, no. 2, pp. 368 – 373, 1995.
- [63] ———, “Analysis of figure-8-undulator radiation,” *J. Synchrotron Rad.*, vol. 3, no. 2, pp. 47–52, 1996.
- [64] T. Tanaka, T. Hara, M. Oura, H. Ohashi, H. Kimura, S. Goto, Y. Suzuki, and H. Kitamura, “Construction and performance of a figure-8 undulator,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 70, no. 11, pp. 4153–4160, 1999.

- [65] T. Hara, T. Tanaka, T. Seike, T. Bizen, X. Maréchal, T. Kohda, K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, and H. Kitamura, “In-vacuum x-ray helical undulator for high flux beamline at spring-8,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. A*, vol. 467 - 468, Part 1, pp. 165 – 168, 2001.
- [66] K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, K. Takeshita, S. Goto, and T. Ishikawa, “Present status of high flux beamline (BL40XU) at SPring-8,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. A*, vol. 467 - 468, Part 1, pp. 674 – 677, 2001.
- [67] B. Lengeler, “Coherence in x-ray physics,” vol. 88, no. 6, pp. 249–260, 2001.
- [68] T. Thurn-Albrecht, F. Zontone, G. Grübel, W. Steffen, P. Müller-Buschbaum, and A. Patkowski, “Photon correlation spectroscopy with high-energy coherent x rays,” *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 031407, 2003.
- [69] P. Lindner and T. Zemb, Eds., *Neutrons, x-rays and light: scattering methods applied to soft condensed matter*. North-Holland, 2002.
- [70] S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, “Pairing of charge-ordered stripes in (La,Ca)MnO<sub>3</sub>,” *Nature*, vol. 392, no. 6675, pp. 473–476, 1998.
- [71] Y. Tokura, “Critical features of colossal magnetoresistive manganites,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 69, no. 3, p. 797, 2006.
- [72] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Publications, 2000.
- [73] Y. Shinohara, “Advanced small-angle x-ray scattering applied to rubbery materials,” *The University of Tokyo*, 2011.
- [74] D. O. Riese, W. L. Vos, G. H. Wegdam, F. J. Poelwijk, D. L. Abernathy, and G. Grübel, “Photon correlation spectroscopy: X rays versus visible light,” *Phys. Rev. E*, vol. 61, pp. 1676–1680, 2000.
- [75] P. K. Dixon and D. J. Durian, “Speckle visibility spectroscopy and variable granular fluidization,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 184302, 2003.
- [76] L. Van Hove, “Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles,” *Phys. Rev.*, vol. 95, pp. 249–262, 1954.

- [77] P.-A. Lemieux and D. J. Durian, “Investigating non-gaussian scattering processes by using nth-order intensity correlation functions,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 16, no. 7, pp. 1651–1664, 1999.
- [78] D. Lumma, L. B. Lurio, S. G. J. Mochrie, and M. Sutton, “Area detector based photon correlation in the regime of short data batches: Data reduction for dynamic x-ray scattering,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 71, no. 9, pp. 3274–3289, 2000.
- [79] S. K. Sinha, M. Tolan, and A. Gibaud, “Effects of partial coherence on the scattering of x rays by matter,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 2740–2758, 1998.
- [80] D. L. Abernathy, G. Grübel, S. Brauer, I. McNulty, G. B. Stephenson, S. G. J. Mochrie, A. R. Sandy, N. Mulders, and M. Sutton, “Small-angle x-ray scattering using coherent undulator radiation at the ESRF,” *J. Synchrotron Rad.*, vol. 5, no. 1, pp. 37–47, 1998.
- [81] P. N. Pusey, “The study of brownian motion by intensity fluctuation spectroscopy,” *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 293, no. 1402, pp. 429–439, 1979.
- [82] O. K. C. Tsui and S. G. J. Mochrie, “Dynamics of concentrated colloidal suspensions probed by x-ray correlation spectroscopy,” *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 2030–2034, 1998.
- [83] D. Orsi, A. Fluerasu, A. Moussaïd, F. Zontone, L. Cristofolini, and A. Madsen, “Dynamics in dense hard-sphere colloidal suspensions,” *Phys. Rev. E*, vol. 85, p. 011402, 2012.
- [84] R. L. Leheny, “XPCS: Nanoscale motion and rheology,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 3 – 12, 2012.
- [85] L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. E. Pashkovski, and M. Johansson, “Universal non-diffusive slow dynamics in aging soft matter,” *Faraday Discuss.*, vol. 123, pp. 237–251, 2003.
- [86] J. P. Bouchaud and E. Pitard, “Anomalous dynamical light scattering in soft glassy gels,” vol. 6, no. 3, pp. 231–236, 2001.

- [87] P. Falus, M. A. Borthwick, and S. G. J. Mochrie, “Fast CCD camera for x-ray photon correlation spectroscopy and time-resolved x-ray scattering and imaging,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 11, pp. 4383–4400, 2004.
- [88] E. Jakeman, *Photon correlation and light beating spectroscopy*, H. Z. Cummins and E. R. Pike, Eds. New York: Plenum, 1973.
- [89] F. Livet, F. Bley, J. Mainville, R. Caudron, S. Mochrie, E. Geissler, G. Dolino, D. Abernathy, G. Grbel, and M. Sutton, “Using direct illumination CCDs as high-resolution area detectors for x-ray scattering,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. A*, vol. 451, no. 3, pp. 596 – 609, 2000.
- [90] X. Llopart, M. Campbell, R. Dinapoli, D. San Segundo, and E. Pernigotti, “Medipix2: A 64-k pixel readout chip with 55-  $\mu\text{m}$  square elements working in single photon counting mode,” *Nucl. Sci., IEEE Tran.*, vol. 49, no. 5, pp. 2279 – 2283, 2002.
- [91] C. Ponchut, J. M. Rigal, J. Clément, E. Papillon, A. Homs, and S. Petitdemange, “MAXIPIX, a fast readout photon-counting x-ray area detector for synchrotron applications,” *J. Instrum.*, vol. 6, no. 1, p. C01069, 2011.
- [92] F. Westermeier, T. Autenrieth, C. Gutt, O. Leupold, A. Duri, A. Menzel, I. Johnson, C. Broennimann, and G. Grübel, “Fast two-dimensional detection for x-ray photon correlation spectroscopy using the PILATUS detector,” *J. Synchrotron Rad.*, vol. 16, no. 5, pp. 687–689, 2009.
- [93] Y. Amemiya, K. Ito, N. Yagi, Y. Asano, K. Wakabayashi, T. Ueki, and T. Endo, “Large-aperture TV detector with a beryllium-windowed image intensifier for x-ray diffraction,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 66, no. 2, pp. 2290–2294, 1995.
- [94] T. Fujisawa, Y. Inoko, and N. Yagi, “The use of a Hamamatsu X-ray image intensifier with a cooled CCD as a solution X-ray scattering detector,” *J. Synchrotron Rad.*, vol. 6, no. 6, pp. 1106–1114, 1999.
- [95] Y. Shinohara, R. Imai, H. Kishimoto, N. Yagi, and Y. Amemiya, “Indirectly illuminated x-ray area detector for x-ray photon correlation spectroscopy,” *J. Synchrotron Rad.*, vol. 17, no. 6, pp. 737–742, 2010.

- [96] I. Inoue, “Dynamics of nanoparticles in vulcanized rubber,” *The University of Tokyo*, 2011.
- [97] L. Cipelletti and D. A. Weitz, “Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator,” *Rev.Sci. Instrum.*, vol. 70, no. 8, pp. 3214–3221, 1999.
- [98] Y. Shinohara, H. Kishimoto, T. Maejima, H. Nishikawa, N. Yagi, and Y. Amemiya, “Observation of microscopic dynamics of carbon black in rubber during the vulcanization process,” *Soft Matter*, vol. 8, pp. 3457–3462, 2012.
- [99] A. Malik, A. R. Sandy, L. B. Lurio, G. B. Stephenson, S. G. J. Mochrie, I. McNulty, and M. Sutton, “Coherent x-ray study of fluctuations during domain coarsening,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 5832–5835, 1998.
- [100] E. Geissler, A.-M. Hecht, C. Rochas, F. m. c. Bley, F. Livet, and M. Sutton, “Aging in a filled polymer: coherent small angle x-ray and light scattering,” *Phys. Rev. E*, vol. 62, pp. 8308–8313, 2000.
- [101] F. Livet, F. Bley, R. Caudron, E. Geissler, D. Abernathy, C. Detlefs, G. Grübel, and M. Sutton, “Kinetic evolution of unmixing in an alli alloy using x-ray intensity fluctuation spectroscopy,” *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 036108, 2001.
- [102] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. J. Pine, “Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 73, no. 6, pp. 2336–2344, 2002.
- [103] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer, “Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, no. 1, p. S257, 2003.
- [104] M. Sutton, K. Laaziri, F. Livet, and F. Bley, “Using coherence to measure two-time correlation functions,” *Opt. Express*, vol. 11, no. 19, pp. 2268–2277, 2003.
- [105] A. Madsen, R. L. Leheny, H. Guo, M. Sprung, and O. Czakkel, “Beyond simple exponential correlation functions and equilibrium dynamics in x-ray photon correlation spectroscopy,” *New J. Phys.*, vol. 12, no. 5, p. 055001, 2010.

- [106] R. Bandyopadhyay, A. S. Gittings, S. S. Suh, P. K. Dixon, and D. J. Durian, “Speckle-visibility spectroscopy: A tool to study time-varying dynamics,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 9, p. 093110, 2005.
- [107] A. R. Abate, H. Katsuragi, and D. J. Durian, “Avalanche statistics and time-resolved grain dynamics for a driven heap,” *Phys. Rev. E*, vol. 76, p. 061301, 2007.
- [108] A. S. Gittings and D. J. Durian, “Statistics of bubble rearrangement dynamics in a coarsening foam,” *Phys. Rev. E*, vol. 78, p. 066313, 2008.
- [109] H. Katsuragi, A. R. Abate, and D. J. Durian, “Jamming and growth of dynamical heterogeneities versus depth for granular heap flow,” *Soft Matter*, vol. 6, pp. 3023–3029, 2010.
- [110] S. E. Skipetrov, J. Peuser, R. Cerbino, P. Zakharov, B. Weber, and F. Scheffold, “Noise in laser speckle correlation and imaging techniques,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 14, pp. 14 519–14 534, 2010.
- [111] S. M. Gruner, M. W. Tate, and E. F. Eikenberry, “Charge-coupled device area x-ray detectors,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 73, no. 8, pp. 2815–2842, 2002.
- [112] E. Dufresne, R. Brüning, M. Sutton, B. Rodricks, and G. B. Stephenson, “A statistical technique for characterizing x-ray position-sensitive detectors,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. A*, vol. 364, no. 2, pp. 380–393, 10 1995.
- [113] N.-S. Cheng, “Formula for the viscosity of a glycerol – water mixture,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 9, pp. 3285–3288, 2008.
- [114] L. A. Feigin and D. I. Svergun, *Structural analysis by small-angle X-ray and neutron scattering*. Plenum Press, 1987.
- [115] O. Kratky and H. Stabinger, “X-ray small angle camera with block-collimation system an instrument of colloid research,” vol. 262, no. 5, pp. 345–360, 1984.
- [116] G. Blasse and A. Bril, “A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television: Yellow-emitting  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Ce}_3$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 53–55, 1967.
- [117] T. Matsuo and N. Yagi, “Measurement of persistence in  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  scintillator with pulsed synchrotron X-rays,” *J. Synchrotron Rad.*, vol. 18, no. 4, pp. 601–604, 2011.



- [118] 岸本俊二、田中義人, 放射光ユーザーのための検出器ガイド. 日本放射光学会, 2011.
- [119] G. Grübel, G. B. Stephenson, C. Gutt, H. Sinn, and T. Tschentscher, “XPCS at the European X-ray free electron laser facility,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. B*, vol. 262, no. 2, pp. 357–367, 2007.
- [120] G. Grübel, “X-ray photon correlation spectroscopy at the european x-ray free-electron laser (XFEL) facility,” *C. R. Phys.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 668–680, 2008.
- [121] C. Gutt, L.-M. Stadler, A. Duri, T. Autenrieth, O. Leupold, Y. Chushkin, and G. Grübel, “Measuring temporal speckle correlations at ultrafast x-ray sources,” *Opt. Express*, vol. 17, no. 1, pp. 55–61, 2009.
- [122] W. Roseker, H. Franz, H. Schulte-Schrepping, A. Ehnes, O. Leupold, F. Zontone, A. Robert, and G. Grübel, “Performance of a picosecond x-ray delay line unit at 8.39 keV,” *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 12, pp. 1768–1770, 2009.
- [123] W. Roseker, H. Franz, H. Schulte-Schrepping, A. Ehnes, O. Leupold, F. Zontone, S. Lee, A. Robert, and G. Grübel, “Development of a hard X-ray delay line for X-ray photon correlation spectroscopy and jitter-free pump–probe experiments at X-ray free-electron laser sources,” *J. Synchrotron Rad.*, vol. 18, no. 3, pp. 481–491, 2011.
- [124] H. N. Chapman *et al.*, “Femtosecond diffractive imaging with a soft-x-ray free-electron laser,” *Nature Phys.*, vol. 2, no. 12, pp. 839–843, 2006.
- [125] A. Barty, S. Boutet, M. J. Bogan, S. Hau-Riege, S. Marchesini, K. Sokolowski-Tinten, N. Stojanovic, R. Tobey, H. Ehrke, A. Cavalleri, S. Dusterer, M. Frank, S. Bajt, B. W. Woods, M. M. Seibert, J. Hajdu, R. Treusch, and H. N. Chapman, “Ultrafast single-shot diffraction imaging of nanoscale dynamics,” *Nature Photon.*, vol. 2, no. 7, pp. 415–419, 2008.
- [126] J. W. Goodman, *Speckle Phenomena in Optics*. Roberts and Company Publishers, 2007.
- [127] R. A. Kirian *et al.*, “Structure-factor analysis of femtosecond microdiffraction patterns from protein nanocrystals,” *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 67, no. 2, pp. 131–140, 2011.

- [128] H. N. Chapman *et al.*, “Femtosecond x-ray protein nanocrystallography,” *Nature*, vol. 470, no. 7332, pp. 73–77, 2011.
- [129] L. Redecke *et al.*, “Natively inhibited trypanosoma brucei cathepsin B structure determined by using an x-ray laser,” *Science*, vol. 339, no. 6116, pp. 227–230, 2013.
- [130] S. Marchesini, H. Chapman, S. Hau-Riege, R. London, A. Szoke, H. He, M. Howells, H. Padmore, R. Rosen, J. Spence, and U. Weierstall, “Coherent x-ray diffractive imaging: applications and limitations,” *Opt. Express*, vol. 11, no. 19, pp. 2344–2353, 2003.
- [131] M. R. Howells, T. Beetz, H. N. Chapman, C. Cui, J. M. Holton, C. J. Jacobsen, J. Kirz, E. Lima, S. Marchesini, H. Miao, D. Sayre, D. A. Shapiro, J. C. H. Spence, and D. Starodub, “An assessment of the resolution limitation due to radiation-damage in x-ray diffraction microscopy,” *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 170, no. 1–3, pp. 4–12, 2009.
- [132] R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert, and J. Hajdu, “Potential for biomolecular imaging with femtosecond x-ray pulses,” *Nature*, vol. 406, no. 6797, pp. 752–757, 2000.
- [133] K. J. Gaffney and H. N. Chapman, “Imaging atomic structure and dynamics with ultrafast x-ray scattering,” *Science*, vol. 316, no. 5830, pp. 1444–1448, 2007.
- [134] G. Huldt, A. Szőke, and J. Hajdu, “Diffraction imaging of single particles and biomolecules,” *J. Struct. Biol.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 219–227, 2003.
- [135] V. L. Shneerson, A. Ourmazd, and D. K. Saldin, “Crystallography without crystals. i. the common-line method for assembling a three-dimensional diffraction volume from single-particle scattering,” *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 64, no. 2, pp. 303–315, 2008.
- [136] R. Fung, V. Shneerson, D. K. Saldin, and A. Ourmazd, “Structure from fleeting illumination of faint spinning objects in flight,” *Nature Phys.*, vol. 5, no. 1, pp. 64–67, 2009.
- [137] Z. Kam, “Determination of macromolecular structure in solution by spatial correlation of scattering fluctuations,” *Macromolecules*, vol. 10, no. 5, pp. 927–934, 1977.

- [138] ———, “The reconstruction of structure from electron micrographs of randomly oriented particles,” *J. Theor. Biol.*, vol. 82, no. 1, pp. 15–39, 1 1980.
- [139] Z. Kam, M. H. Koch, and J. Bordas, “Fluctuation x-ray scattering from biological particles in frozen solution by using synchrotron radiation,” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 78, no. 6, pp. 3559–3562, 1981.
- [140] Z. Kam, I. Gafni, and M. Kessel, “Enhancement of two-dimensional projections from electron microscope images using spatial correlations,” *Ultramicroscopy*, vol. 7, no. 4, pp. 311–320, 1982.
- [141] Z. Kam and I. Gafni, “Three-dimensional reconstruction of the shape of human wart virus using spatial correlations,” *Ultramicroscopy*, vol. 17, no. 3, pp. 251–262, 1985.
- [142] D. K. Saldin, V. L. Shneerson, R. Fung, and A. Ourmazd, “Structure of isolated biomolecules obtained from ultrashort x-ray pulses: exploiting the symmetry of random orientations,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, no. 13, p. 134014, 2009.
- [143] D. K. Saldin, H. C. Poon, V. L. Shneerson, M. Howells, H. N. Chapman, R. A. Kirian, K. E. Schmidt, and J. C. H. Spence, “Beyond small-angle x-ray scattering: Exploiting angular correlations,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 174105, 2010.
- [144] D. K. Saldin, V. L. Shneerson, M. R. Howells, S. Marchesini, H. N. Chapman, M. Bogan, D. Shapiro, R. A. Kirian, U. Weierstall, K. E. Schmidt, and J. C. H. Spence, “Structure of a single particle from scattering by many particles randomly oriented about an axis: toward structure solution without crystallization?” *New J. Phys.*, vol. 12, no. 3, p. 035014, 2010.
- [145] D. K. Saldin, V. L. Shneerson, D. Starodub, and J. C. H. Spence, “Reconstruction from a single diffraction pattern of azimuthally projected electron density of molecules aligned parallel to a single axis,” *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 66, no. 1, pp. 32–37, Jan 2010.
- [146] D. K. Saldin, H.-C. Poon, P. Schwander, M. Uddin, and M. Schmidt, “Reconstructing an icosahedral virus from single-particle diffraction experiments,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 18, pp. 17 318–17 335, 2011.

- [147] D. K. Saldin, H. C. Poon, M. J. Bogan, S. Marchesini, D. A. Shapiro, R. A. Kirian, U. Weierstall, and J. C. H. Spence, “New light on disordered ensembles: *Ab Initio* structure determination of one particle from scattering fluctuations of many copies,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 115501, 2011.
- [148] V. Elser, “Strategies for processing diffraction data from randomly oriented particles,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 7, pp. 788–792, 2011.
- [149] —, “Three-dimensional structure from intensity correlations,” *New J. Phys.*, vol. 13, no. 12, p. 123014, 2011.
- [150] R. A. Kirian, K. E. Schmidt, X. Wang, R. B. Doak, and J. C. H. Spence, “Signal, noise, and resolution in correlated fluctuations from snapshot small-angle x-ray scattering,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, p. 011921, 2011.
- [151] H. C. Poon and D. K. Saldin, “Beyond the crystallization paradigm: Structure determination from diffraction patterns from ensembles of randomly oriented particles,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 7, pp. 798–806, 2011.
- [152] R. A. Kirian, “Structure determination through correlated fluctuations in x-ray scattering,” *J. Phys. B*, vol. 45, no. 22, p. 223001, 2012.
- [153] H. B. Stuhrmann, “Interpretation of small-angle scattering functions of dilute solutions and gases. A representation of the structures related to a one-particle scattering function,” *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 26, no. 3, pp. 297–306, 1970.
- [154] D. I. Svergun and H. B. Stuhrmann, “New developments in direct shape determination from small-angle scattering. 1. Theory and model calculations,” *Acta Cryst. Sect. A*, vol. 47, no. 6, pp. 736–744, 1991.
- [155] M. M. J. Treacy, J. M. Gibson, L. Fan, D. J. Paterson, and I. McNulty, “Fluctuation microscopy: a probe of medium range order,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 12, p. 2899, 2005.
- [156] L. Fan, I. McNulty, D. Paterson, M. M. J. Treacy, and J. M. Gibson, “Fluctuation microscopy –a tool for examining medium-range order in noncrystalline systems,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Sect. B*, vol. 238, no. 1–4, pp. 196–199, 2005.

- [157] L. Fan, D. Paterson, I. McNulty, M. M. J. Treacy, and J. M. Gibson, “Fluctuation x-ray microscopy: a novel approach for the structural study of disordered materials,” *J. Microsc.*, vol. 225, no. 1, pp. 41–48, 2007.
- [158] H. Mimura, S. Handa, T. Kimura, H. Yumoto, D. Yamakawa, H. Yokoyama, S. Matsuyama, K. Inagaki, K. Yamamura, Y. Sano, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, “Breaking the 10 nm barrier in hard-x-ray focusing,” *Nature Phys.*, vol. 6, no. 2, pp. 122–125, 2010.
- [159] G. E. Ice, J. D. Budai, and J. W. L. Pang, “The race to x-ray microbeam and nanobeam science,” *Science*, vol. 334, no. 6060, pp. 1234–1239, 2011.
- [160] F. C. Frank, “Supercooling of liquids,” *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 215, no. 1120, pp. 43–46, 1952.
- [161] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti, “Bond-orientational order in liquids and glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 784–805, Jul 1983.
- [162] M. Dzugutov, “Glass formation in a simple monatomic liquid with icosahedral inherent local order,” *Phys. Rev. A*, vol. 46, pp. R2984–R2987, 1992.
- [163] H. Tanaka, “Roles of local icosahedral chemical ordering in glass and quasicrystal formation in metallic glass formers,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 15, no. 31, p. L491, 2003.
- [164] ———, “Two-order-parameter model of the liquid–glass transition. I. relation between glass transition and crystallization,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, no. 43–45, pp. 3371–3384, 2005.
- [165] H. Shintani and H. Tanaka, “Frustration on the way to crystallization in glass,” *Nature Phys.*, vol. 2, no. 3, pp. 200–206, 2006.
- [166] A. Di Cicco, A. Trapananti, S. Faggioni, and A. Filipponi, “Is there icosahedral ordering in liquid and undercooled metals?” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 135505, 2003.
- [167] H. Reichert, O. Klein, H. Dosch, M. Denk, V. Honkimaki, T. Lippmann, and G. Reiter, “Observation of five-fold local symmetry in liquid lead,” *Nature*, vol. 408, no. 6814, pp. 839–841, 2000.

- [168] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent, and D. M. Herlach, “Icosahedral short-range order in deeply undercooled metallic melts,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 075507, 2002.
- [169] M. Leocmach and H. Tanaka, “Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition,” *Nature Commun.*, vol. 3, p. 974, 2012.
- [170] S. Kohara, K. Suzuya, K. Takeuchi, C.-K. Loong, M. Grimsditch, J. K. R. Weber, J. A. Tangeman, and T. S. Key, “Glass formation at the limit of insufficient network formers,” *Science*, vol. 303, no. 5664, pp. 1649–1652, 2004.
- [171] H. Watanabe, M.-L. Yao, A. Yamagishi, K. Osaki, T. Shitata, H. Niwa, and Y. Morishima, “Nonlinear rheological behavior of a concentrated spherical silica suspension,” vol. 35, no. 5, pp. 433–445, 1996.
- [172] Y. Lee and N. Wagner, “Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions,” vol. 42, no. 3, pp. 199–208, 2003.
- [173] R. L. Hoffman, “Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions,” *J. Rheol.*, vol. 42, no. 1, pp. 111–123, 1998.
- [174] J. R. Melrose and R. C. Ball, “Continuous shear thickening transitions in model concentrated colloids—the role of interparticle forces,” *J. Rheol.*, vol. 48, no. 5, pp. 937–960, 2004.
- [175] X. Cheng, J. H. McCoy, J. N. Israelachvili, and I. Cohen, “Imaging the microscopic structure of shear thinning and thickening colloidal suspensions,” *Science*, vol. 333, no. 6047, pp. 1276–1279, 2011.
- [176] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, 7th ed. Cambridge University Press, 1993.
- [177] A. Koch, C. Raven, P. Spanne, and A. Snigirev, “X-ray imaging with submicrometer resolution employing transparent luminescent screens,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 15, no. 7, pp. 1940–1951, 1998.
- [178] N. Yagi and T. Endo, “A CCD-based beam monitor,” *SPRING-8 Annual Report*, pp. 230–230, 1997.

- [179] M. Altarelli, R. P. Kurta, and I. A. Vartanyants, “X-ray cross-correlation analysis and local symmetries of disordered systems: General theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 104207, 2010.
- [180] R. P. Kurta, M. Altarelli, E. Weckert, and I. A. Vartanyants, “X-ray cross-correlation analysis applied to disordered two-dimensional systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 184204, 2012.
- [181] W. Russel, D. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*. Cambridge University Press, 1989.
- [182] D. S. Burch, “Fresnel diffraction by a circular aperture,” *Am. J. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 255–260, 1985.
- [183] C. J. R. Sheppard and M. Hrynevych, “Diffraction by a circular aperture: a generalization of fresnel diffraction theory,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 9, no. 2, pp. 274–281, 1992.
- [184] Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takano, and H. Takenaka, “Performance test of Fresnel zone plate with 50 nm outermost zone width in hard x-ray region,” *Jan. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 4A, pp. 1994–1998, 2005.
- [185] A. Momose, S. Kawamoto, I. Koyama, Y. Hamaishi, K. Takai, and Y. Suzuki, “Demonstration of x-ray talbot interferometry,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. Part 2, No. 7B, pp. L866–L868, 2003.
- [186] S. Matsuyama, H. Yokoyama, R. Fukui, Y. Kohmura, K. Tamasaku, M. Yabashi, W. Yashiro, A. Momose, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, “Wavefront measurement for a hard-x-ray nanobeam using single-grating interferometry,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 22, pp. 24 977–24 986, 2012.