

高次構造とコヒーレントX線利用 次世代構造物性

日本原子力研究開発機構
大和田謙二

本日の目次

序
キーワード

高次構造

次世代構造物性

コヒーレントX線利用 (XPCS)

現状

強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

将来

新光源で期待されること

New Generation SR Use

本日の目次

序
キーワード

高次構造

次世代構造物性

コヒーレントX線利用 (XPCS)

現状

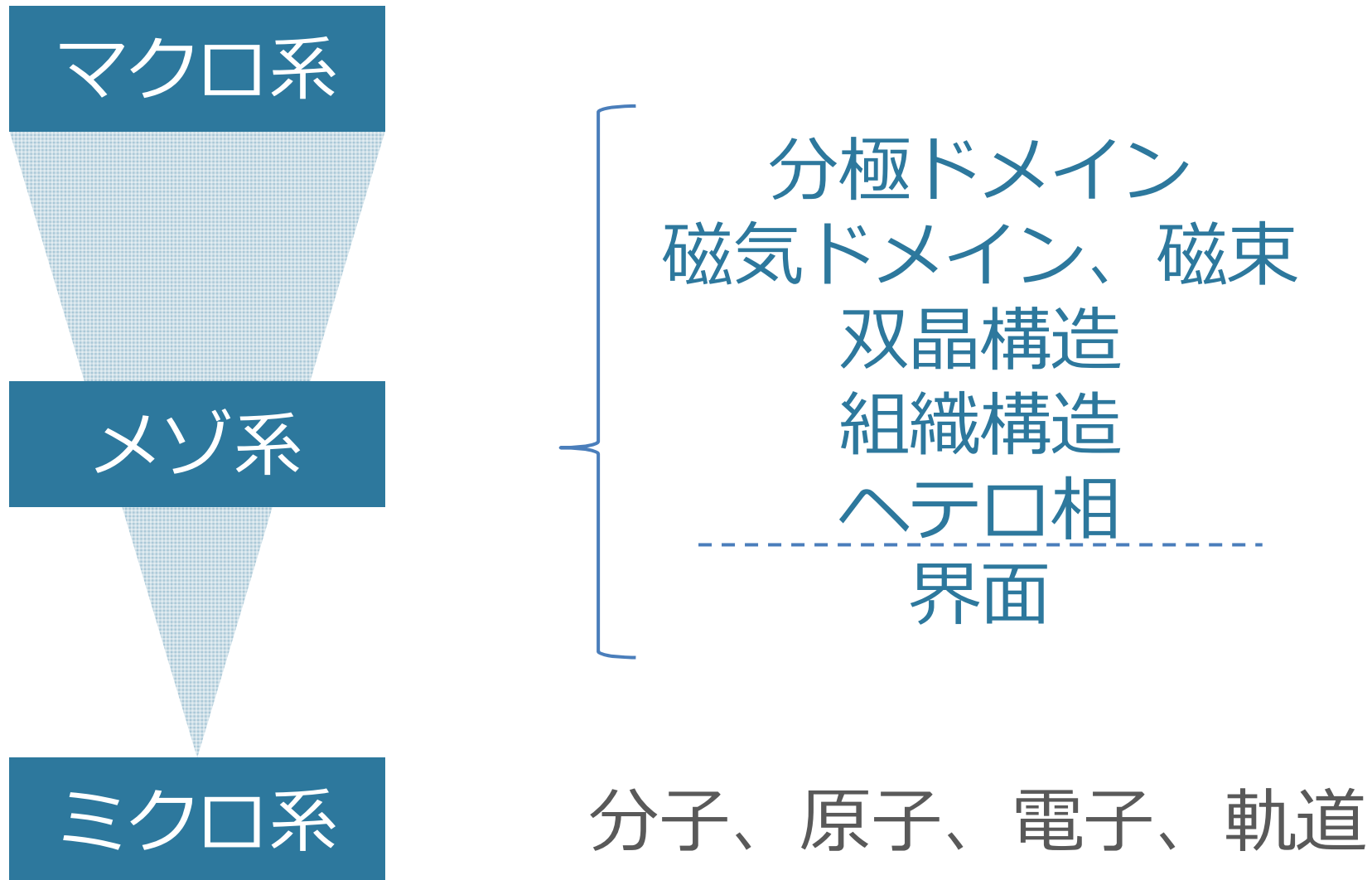
強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

将来

新光源で期待されること

New Generation SR Use

高次構造：応答への影響



本日の目次

序
キーワード

高次構造

次世代構造物性

コヒーレントX線利用 (XPCS)

現状

強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

将来

新光源で期待されること

New Generation SR Use

構造物性

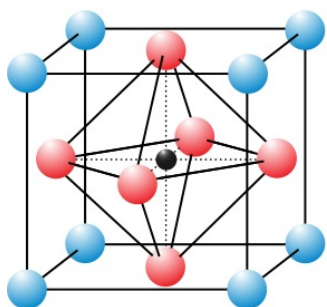
X線や中性子散乱によって物質の結晶構造や磁気構造を決定するだけでなく、その構造と物性の関係を明らかにするのが構造物性で、前者だけは構造解析です (YF)。

構造

ゆらぎ

物性

peovskite



中性子非弾性散乱

$$\chi''(\mathbf{K} \sim \mathbf{0}, \omega)$$

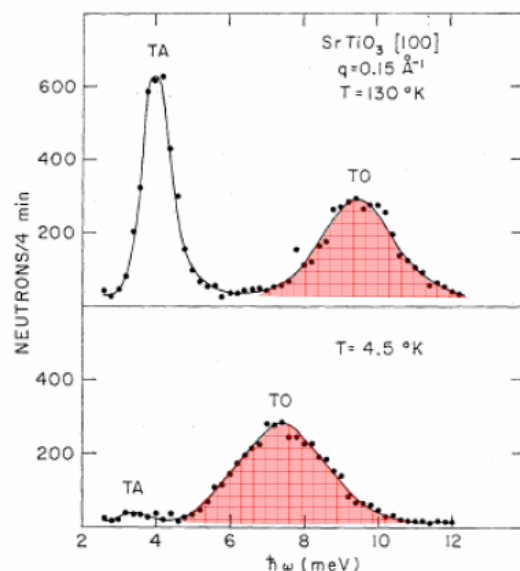
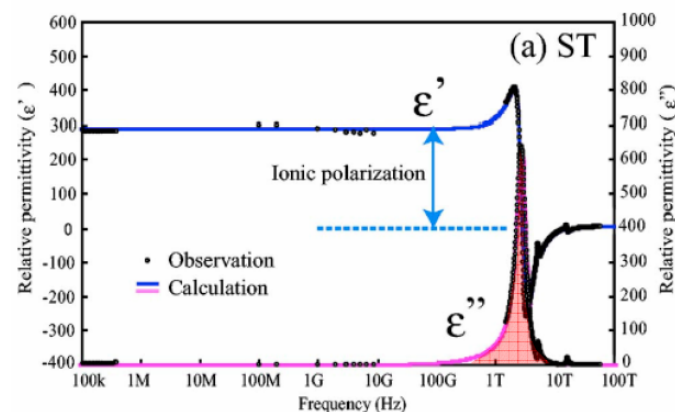


Fig. 1. Energy spectrum of scattered neutrons due to TO mode and TA mode excitation taken at $T=130^\circ\text{K}$ and 4.5°K . Incident neutron energy utilized was 35 meV.

Y. Yamada *et al.*, JPSJ 26, 396 (1969).

誘電率測定

$$\chi(0, \omega) = \chi'(0, \omega) + i\chi''(0, \omega)$$

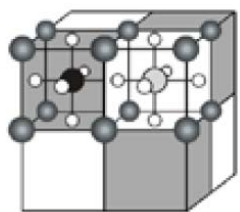


T. Tsurumi *et al.*, APL 91, 182905 (2007).

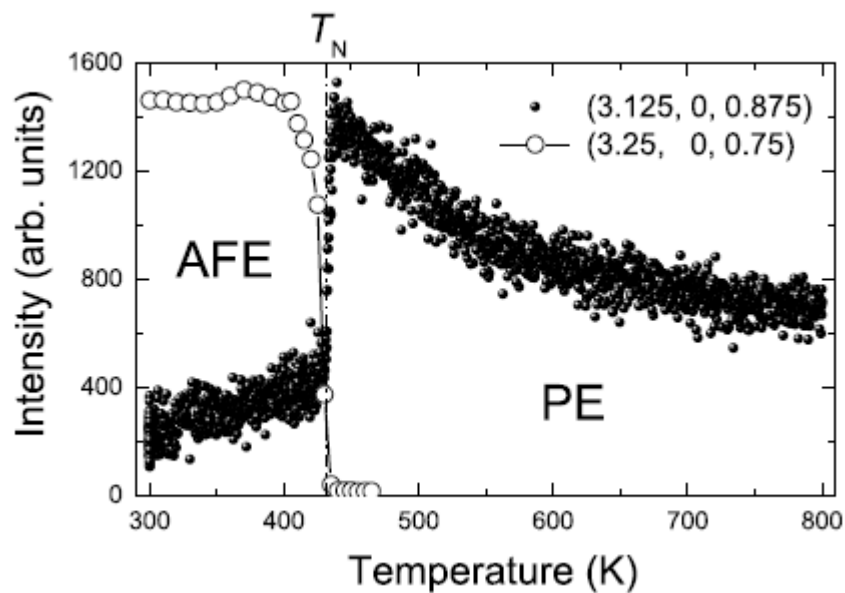
SrTiO_3

構造物性

構造

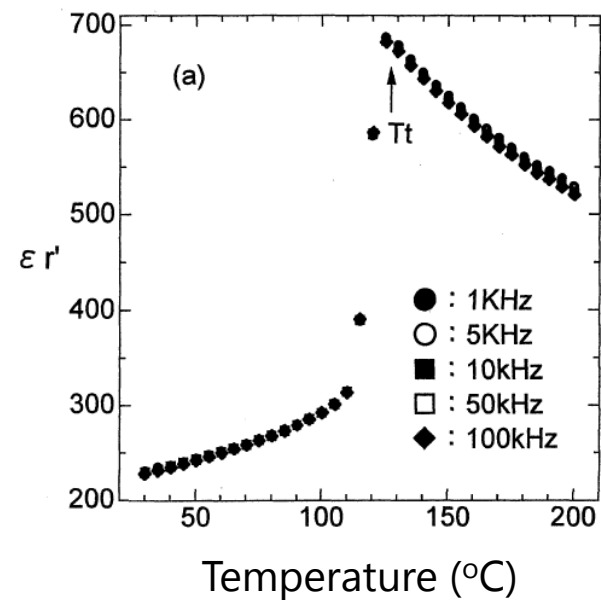


ゆらぎ



$$\chi'(q, 0)$$

物性



$$\chi'(0, 0)$$

反強誘電体 ordered-Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃

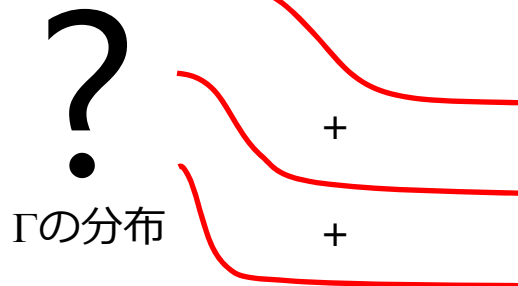
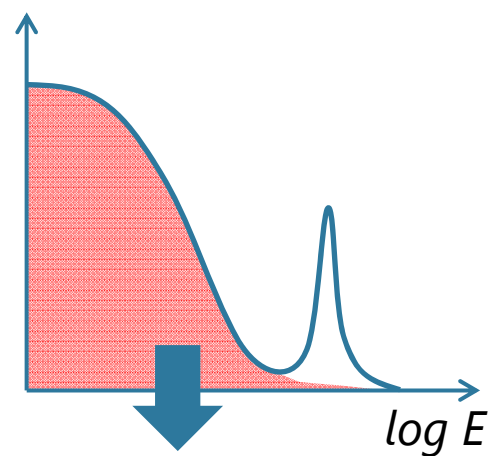
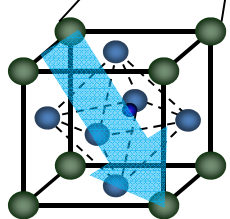
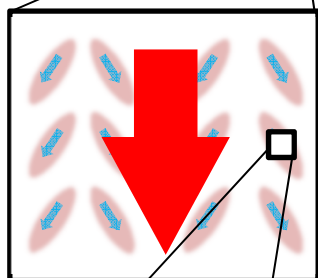
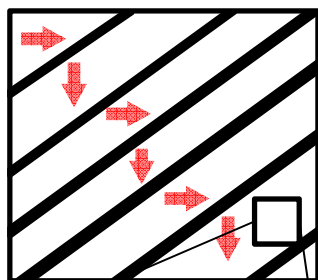
構造物性

構造

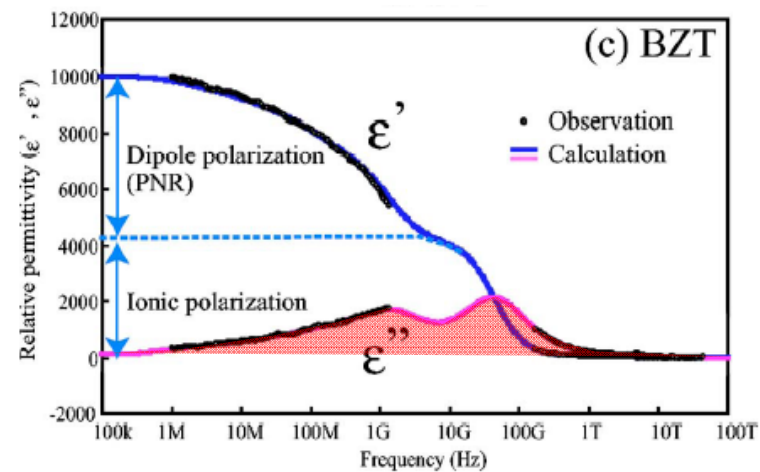
ゆらぎ

物性

高次構造群

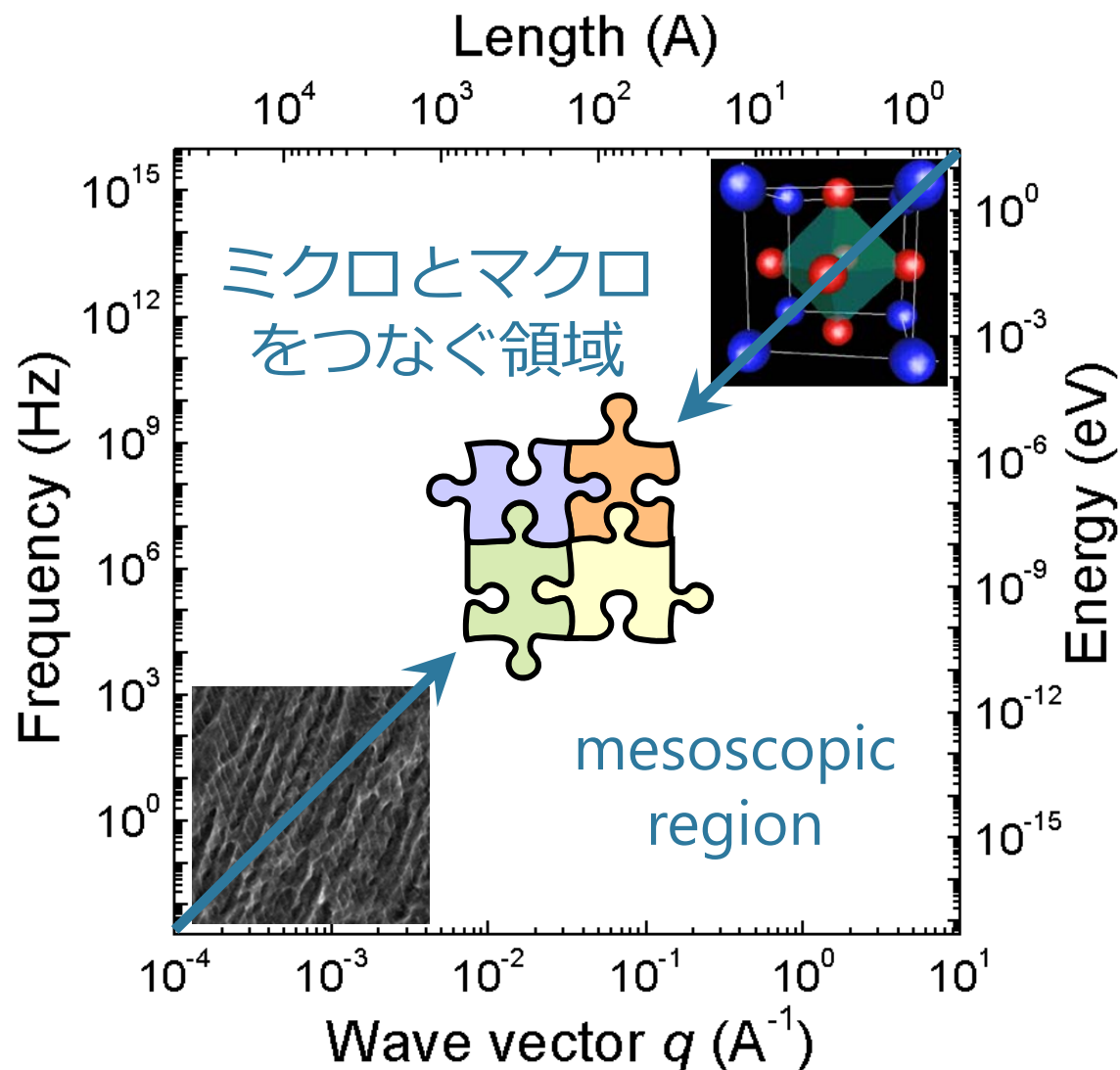


リラクサー強誘電体



T. Tsurumi et al., APL 91, 182905 (2007).

次世代構造物性： q, E, r, t 空間を俯瞰



◆ マルチスケール
特にメゾスケール

◆ 階層

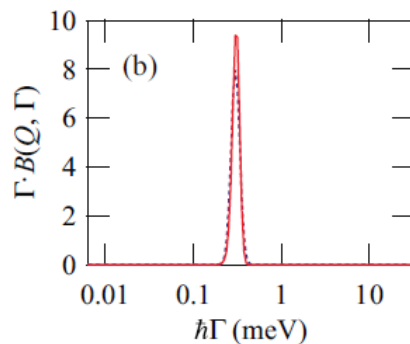
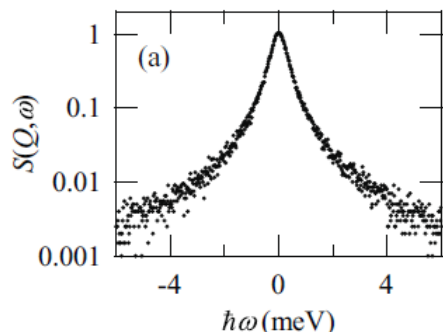
1. 構造
2. 運動モード

(準弾性領域に隠れた)

◆ 階層連結

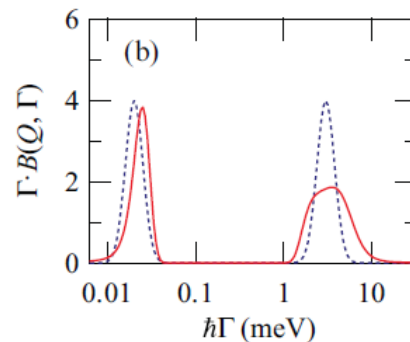
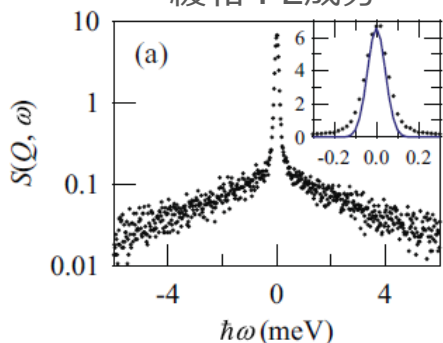
準弾性散乱：緩和モード分布MEM解析

緩和：シングルモード



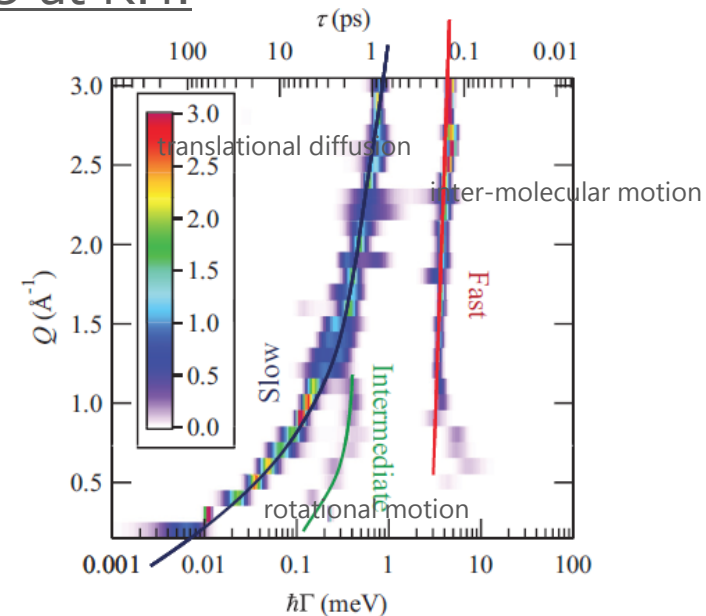
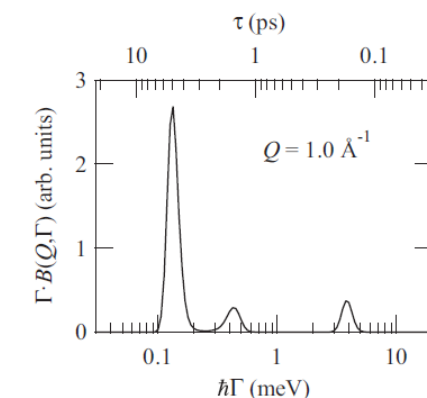
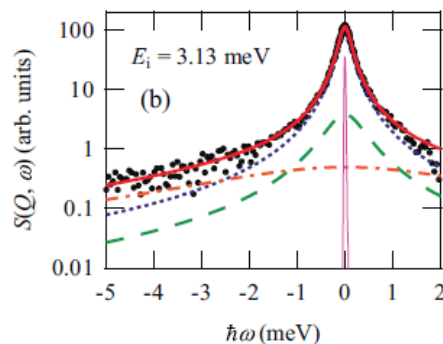
$$S(Q, \omega) = A(Q)\delta(\omega) + \int \frac{B(Q, \Gamma)}{\pi} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} d\Gamma$$

緩和：2成分



緩和モードの幅Gの分布

H₂O at R.T.



本日の目次

序
キーワード

高次構造

次世代構造物性

コヒーレントX線利用 (XPCS)

現状

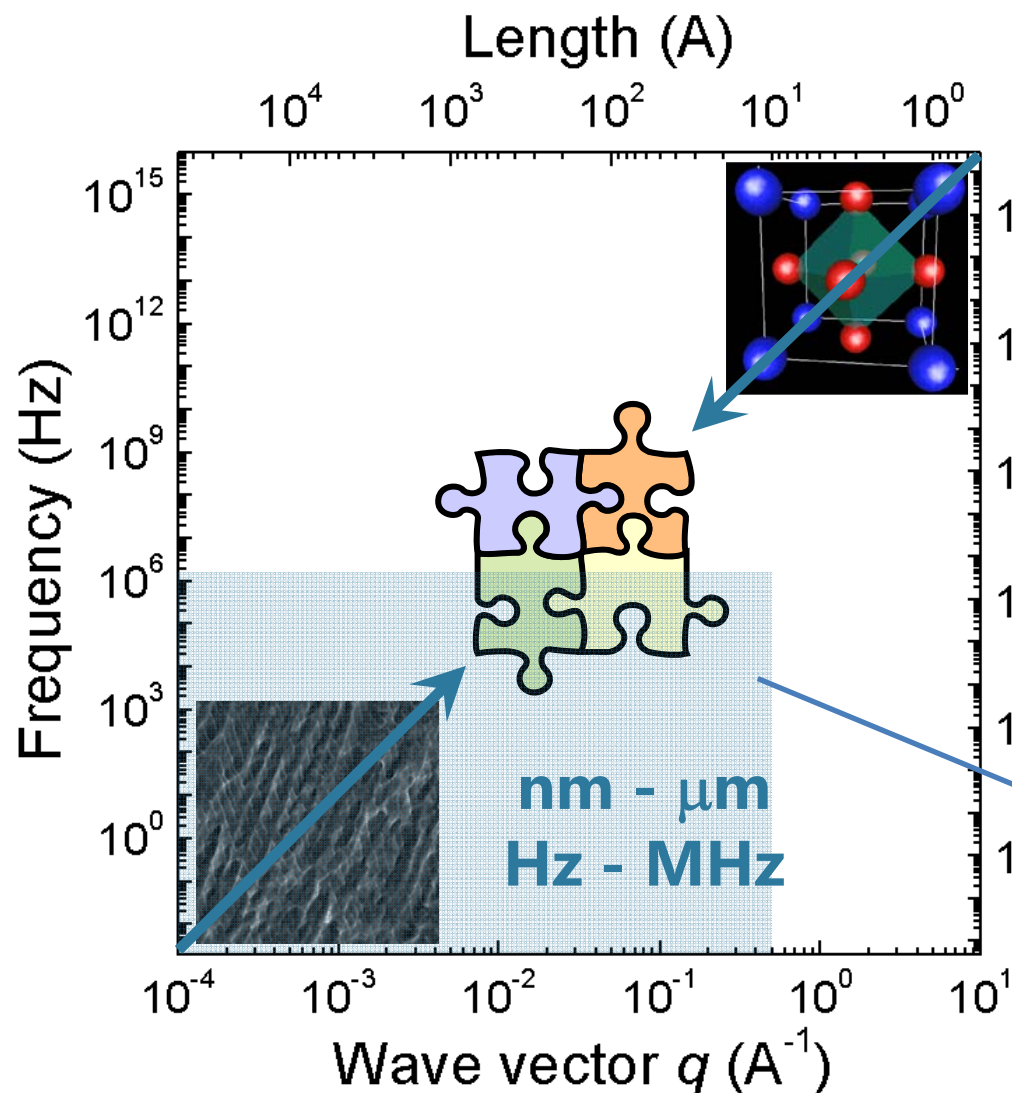
強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

将来

新光源で期待されること

New Generation SR Use

次世代構造物性： q, E, r, t 空間を俯瞰



マルチプローブ

X線非弾性散乱

中性子非弾性散乱

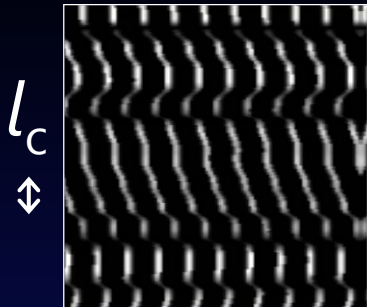
光散乱

X線メスバウアー分光

X線光子相関分光

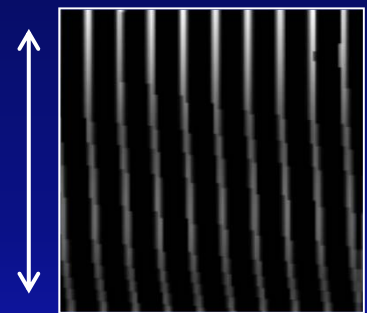
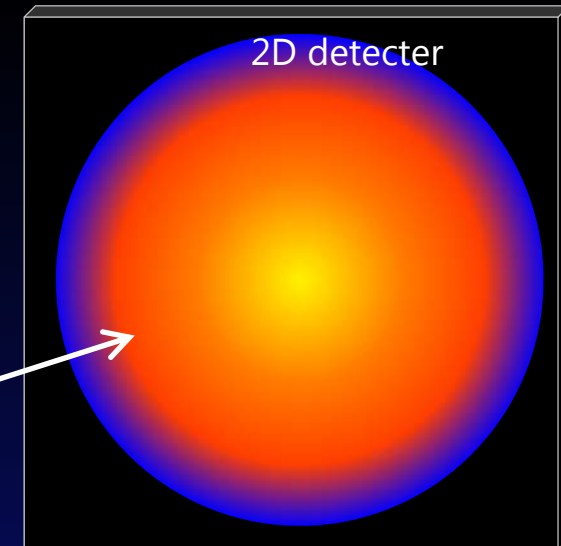
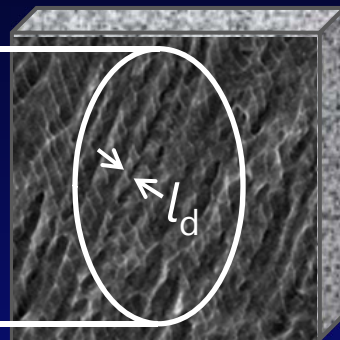
コヒーレントX線利用：スペックル

散乱体に対して部分が完全か



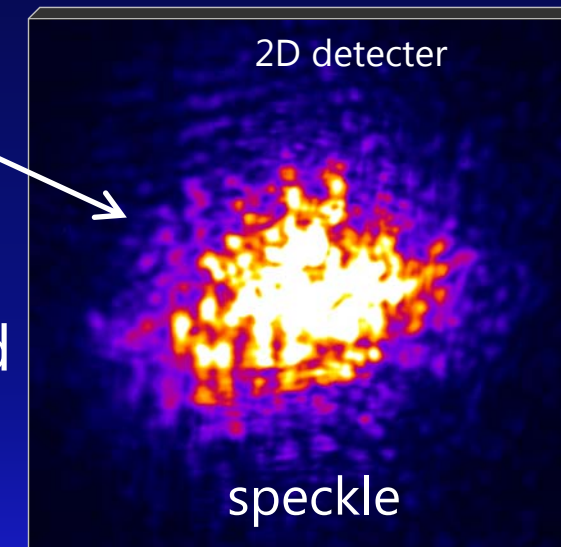
partial coherent x-ray

$$l_c < l_d$$



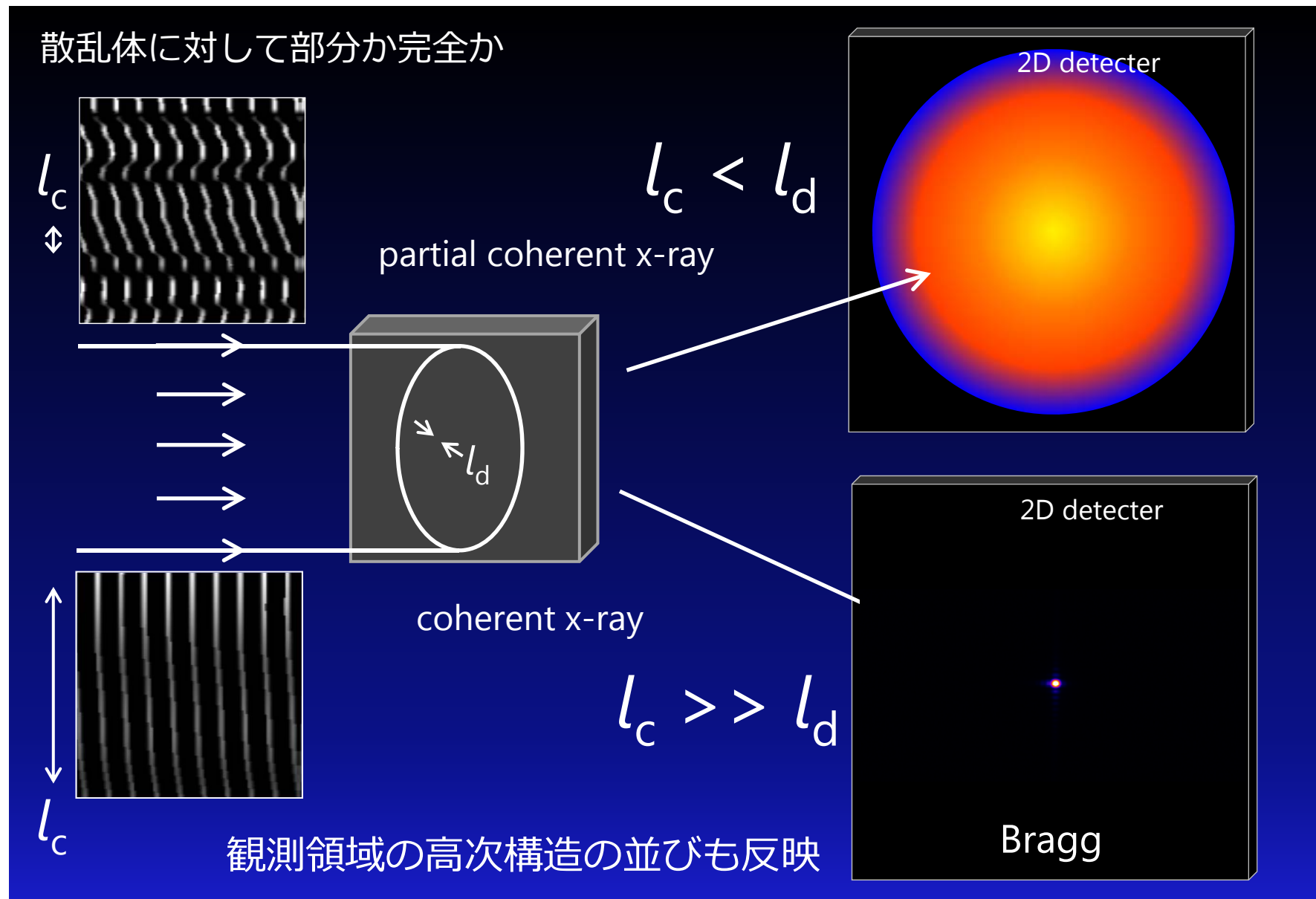
coherent x-ray

$$l_c \gg l_d$$



観測領域の高次構造の並びも反映

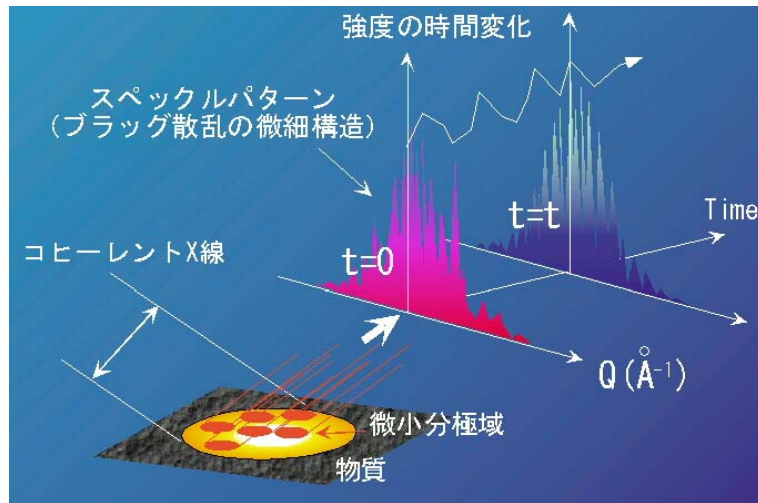
コヒーレントX線利用：スペックル



コヒーレントX線利用 (XPCS)

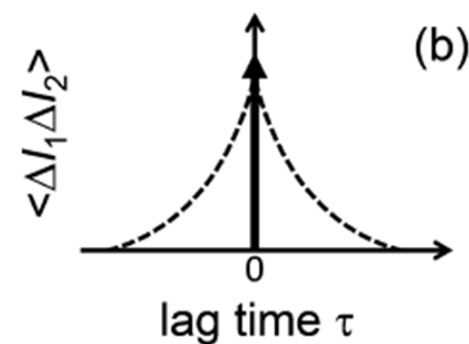
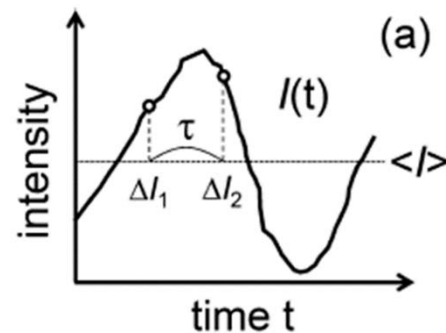
X-ray Photon Correlation Spectroscopy (X線光子相関分光)

大和田謙二, 高圧力の科学と技術 **23** (2013) 245



ひとつの時系列信号 $I(t)$ から
自己相関関数 $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ を求める

$$\begin{aligned} \langle I(t)I(t+\tau) \rangle &= \langle (\langle I \rangle + \Delta I_1) (\langle I \rangle + \Delta I_2) \rangle \\ &= \langle \langle I \rangle^2 + \langle I \rangle (\Delta I_1 + \Delta I_2) + \Delta I_1 \Delta I_2 \rangle \\ &= \langle I \rangle^2 + \underline{\langle \Delta I_1 \Delta I_2 \rangle} \end{aligned}$$

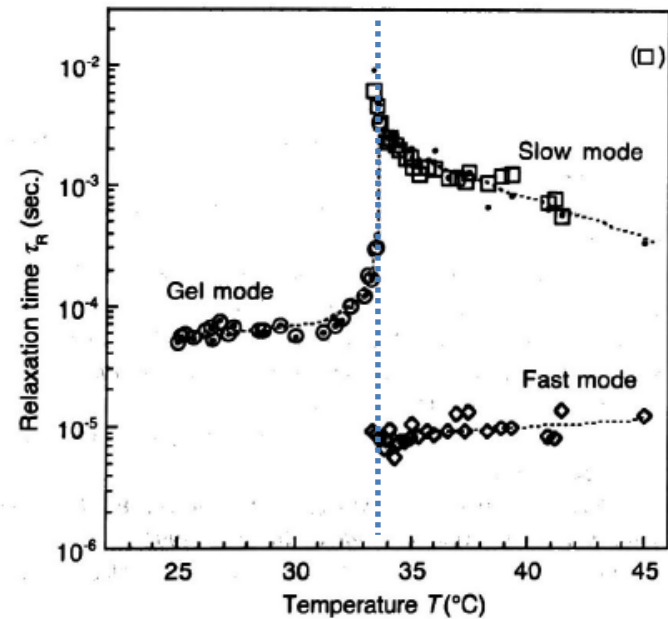
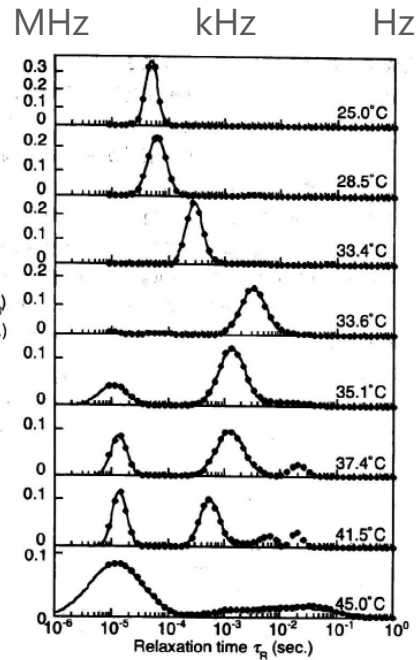
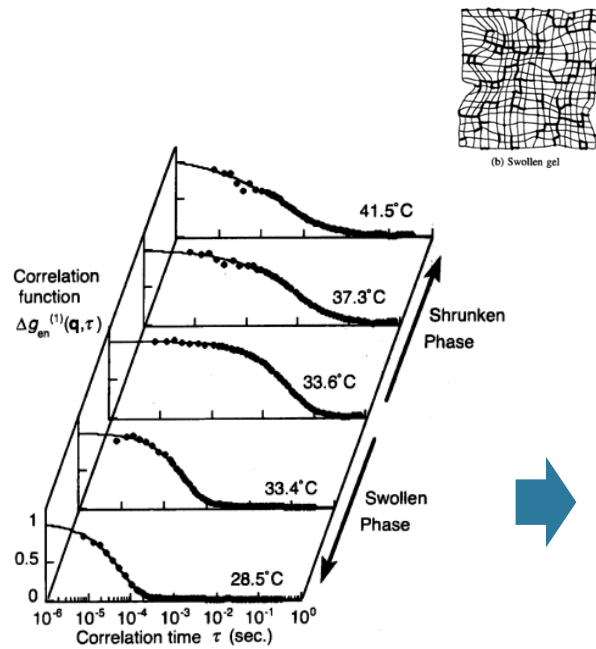


光子相関分光：Gelの例

相関関数 $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$

緩和時間分布

臨界緩和



逆ラプラス変換

走査型顕微光散乱による高分子ゲルの微細網目構造のキャラクタリゼーション,
古川 英光, 堀江 一之, 高分子論文集**59** (2002) 578-589.

本日の目次

序
キーワード

高次構造

次世代構造物性

コヒーレントX線利用 (XPCS)

現状

強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

将来

新光源で期待されること

New Generation SR Use

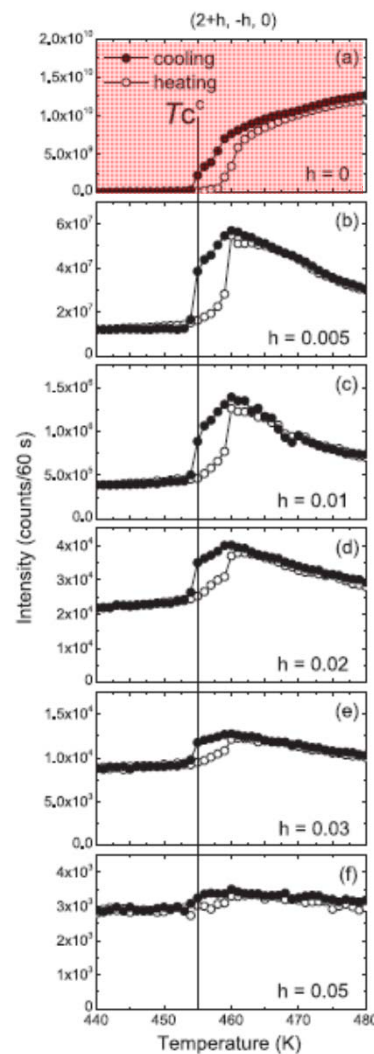
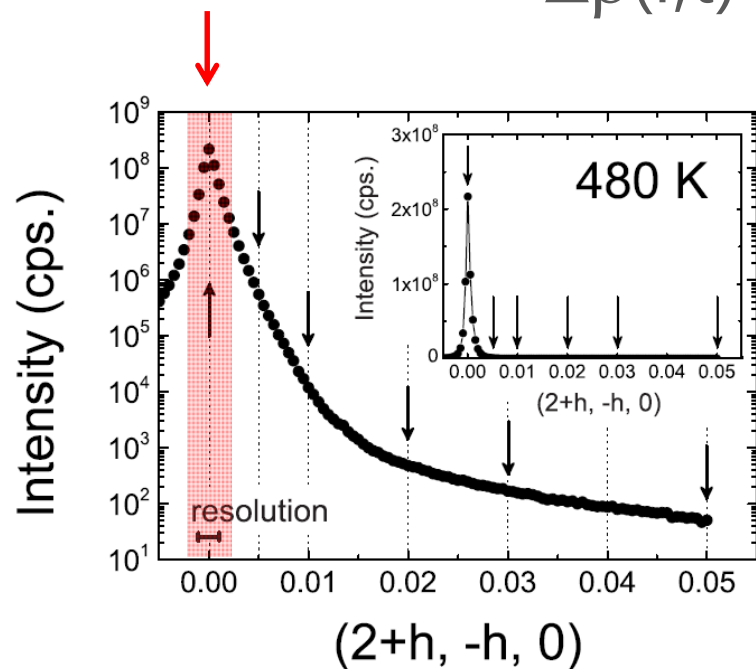
強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

partial coherent x-ray

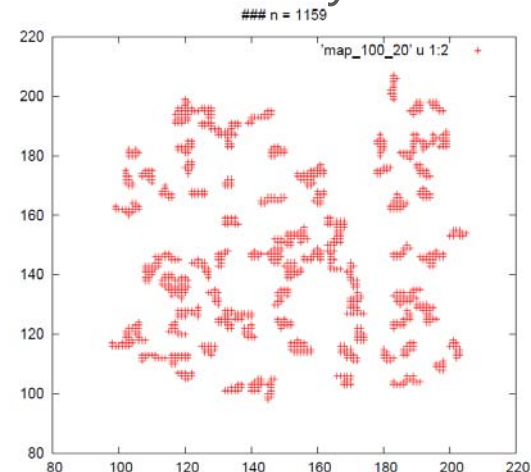
$$\rho(r,t) = \langle \rho(r) \rangle_t$$

+

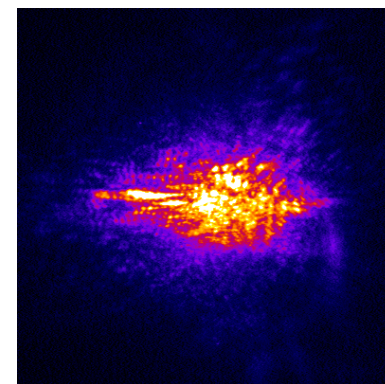
$$\Delta\rho(r,t)$$



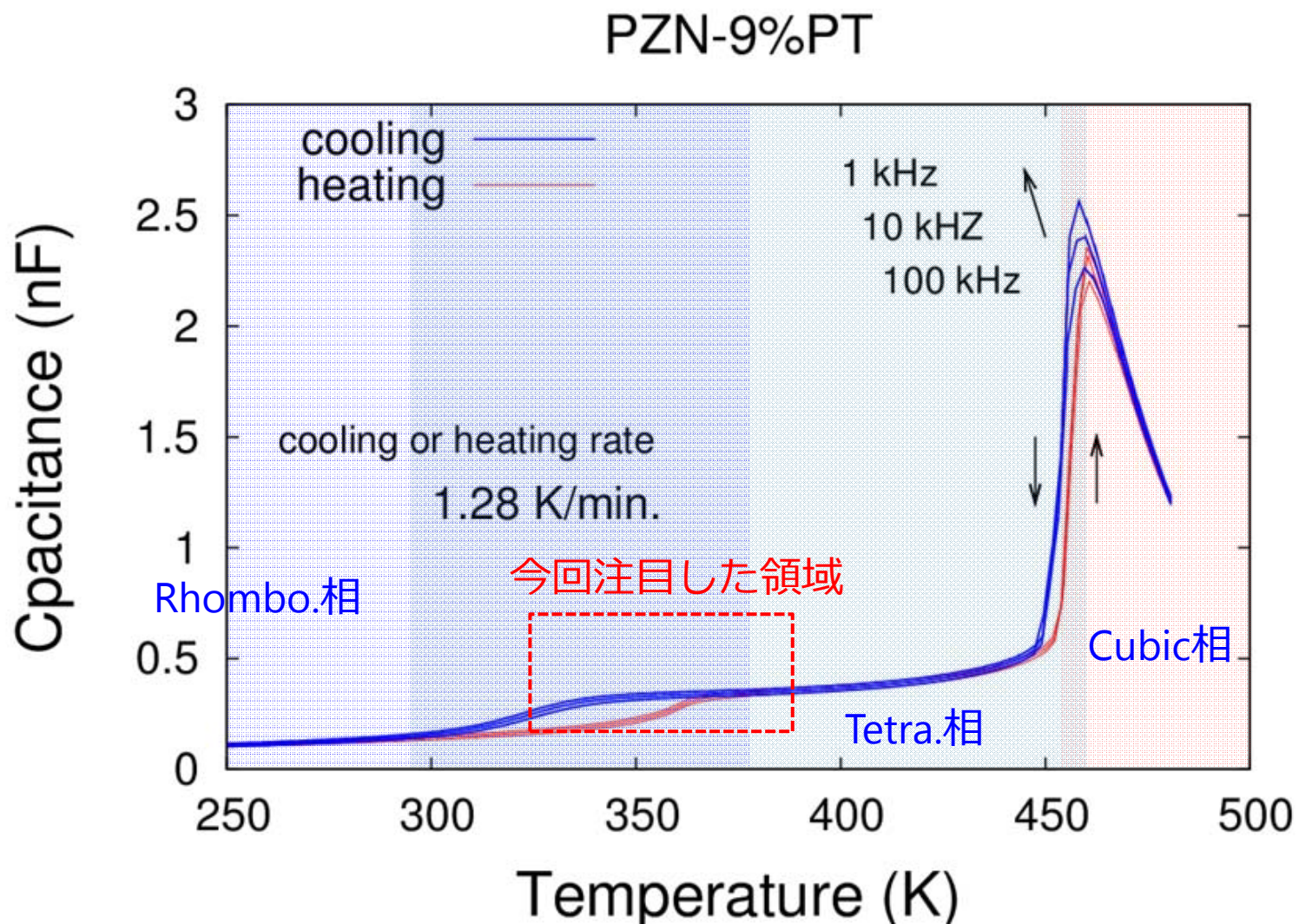
coherent x-ray



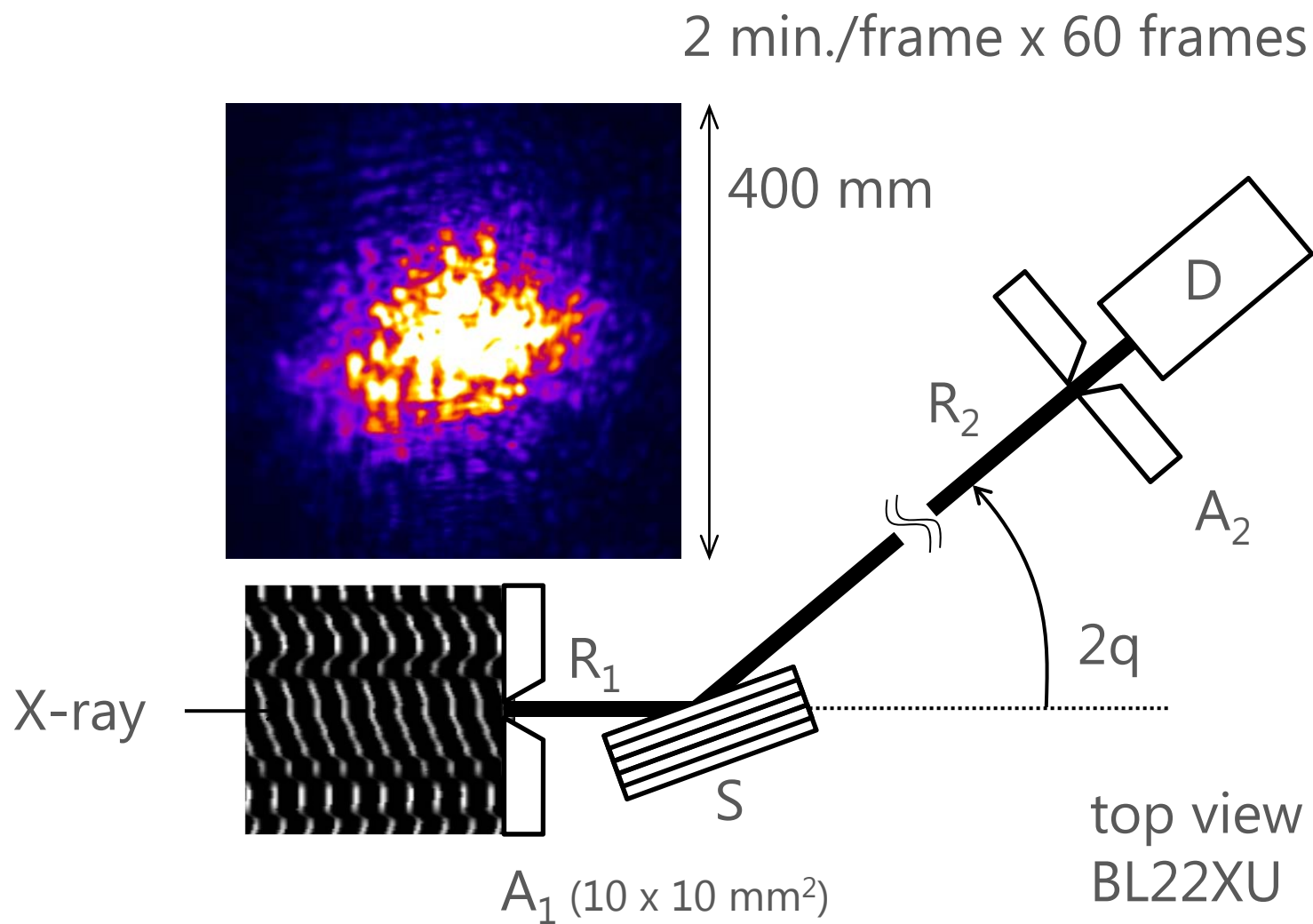
$$\Sigma \langle \rho_i(r) \rangle$$



強誘電体におけるコヒーレントX線散乱



強誘電体におけるコヒーレントX線散乱



X線散乱

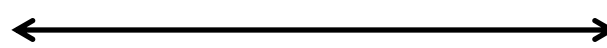
electron density

scattering factor

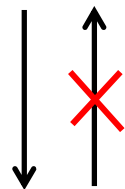
$$\rho(r)$$

$$F(k)$$

FT



Autocorrelation



$$\langle \rho(r)\rho(r+r') \rangle_r$$

power

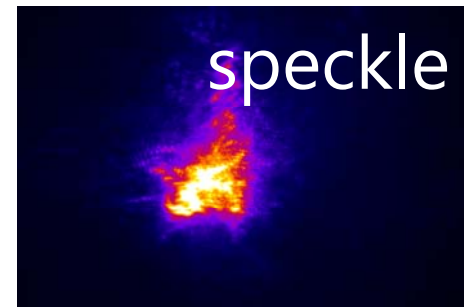
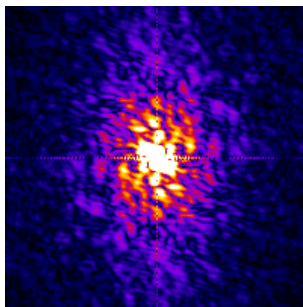
$$F^*F$$



FT

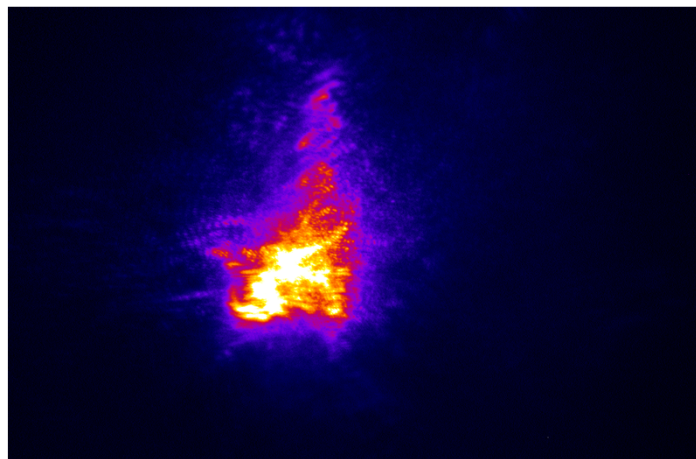


$$I(k)$$



強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

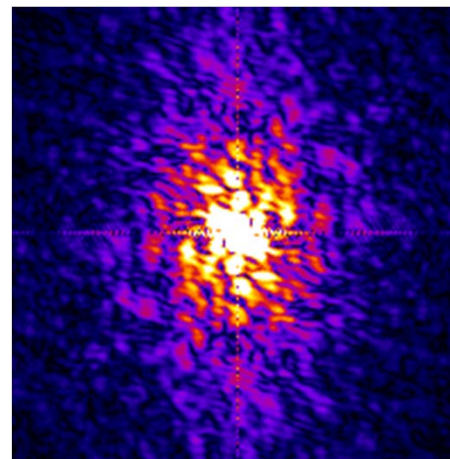
385 K tetragonal phase



コヒーレントX線散乱パターン

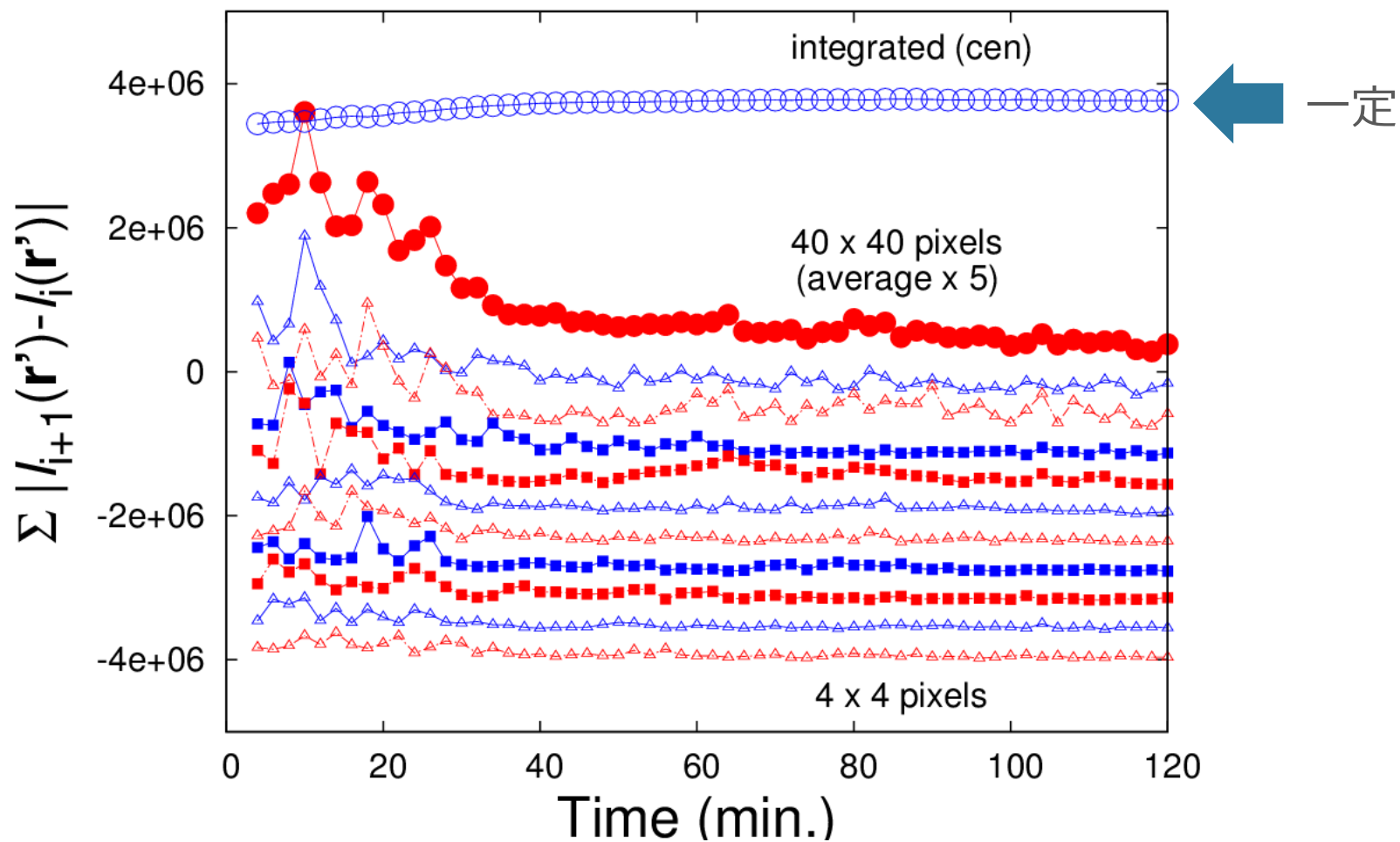
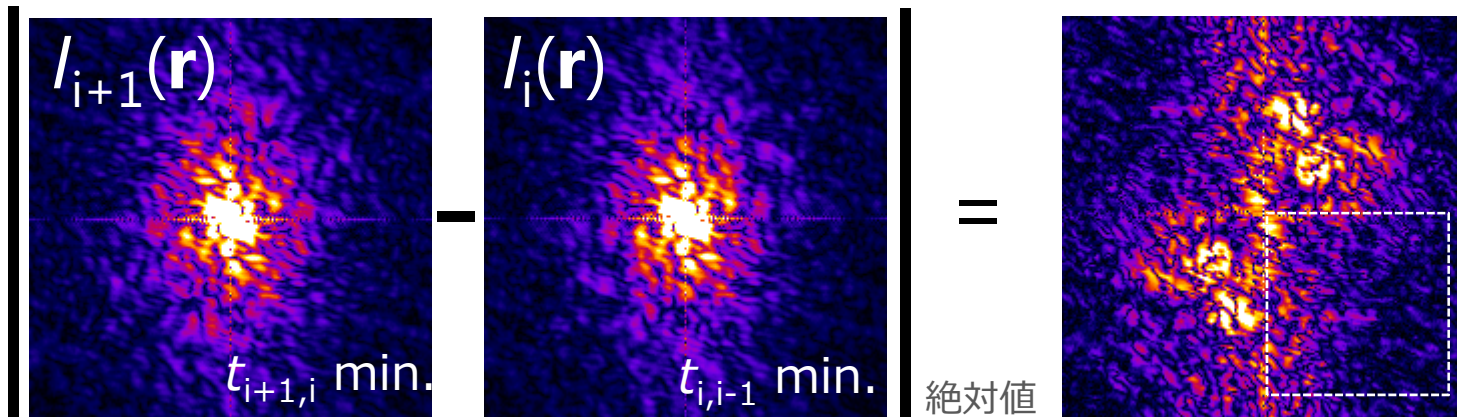


FT

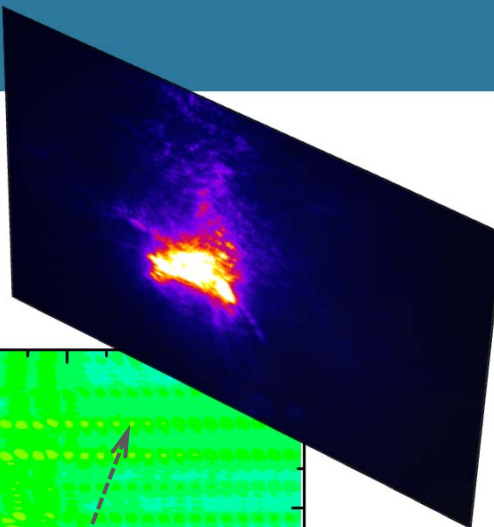
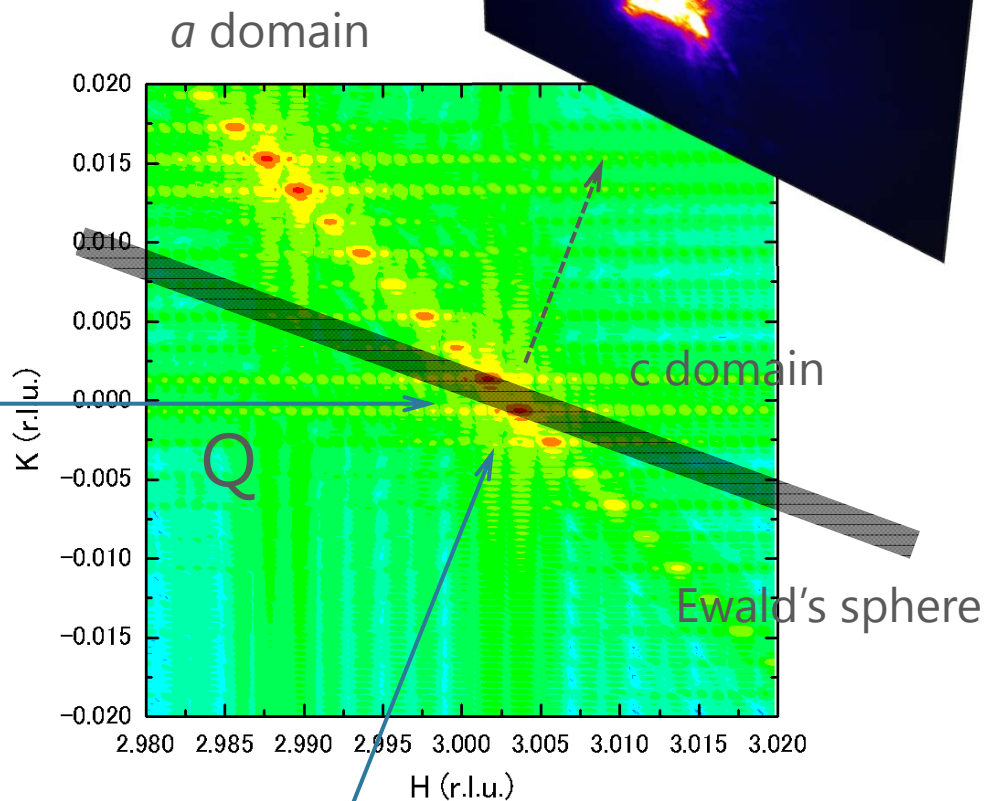
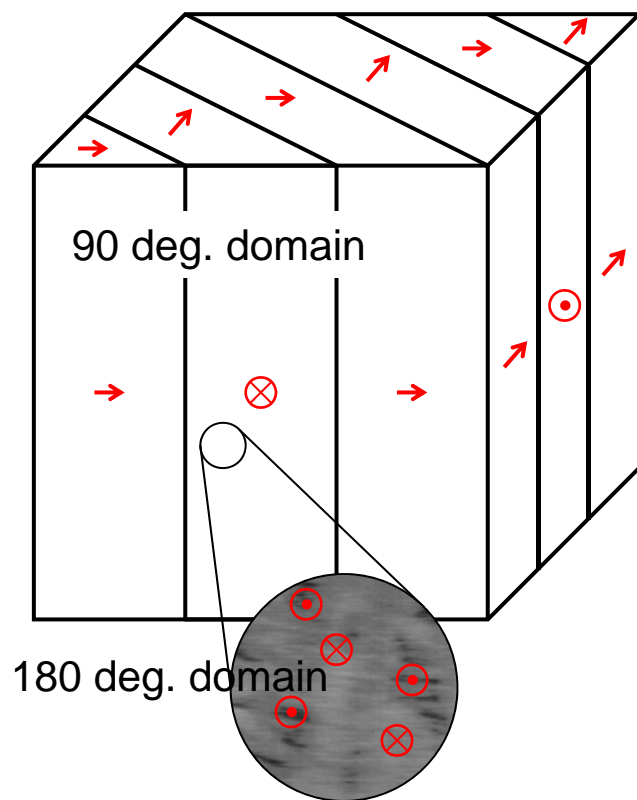


自己相関関数

変化 Δ
(=差分)

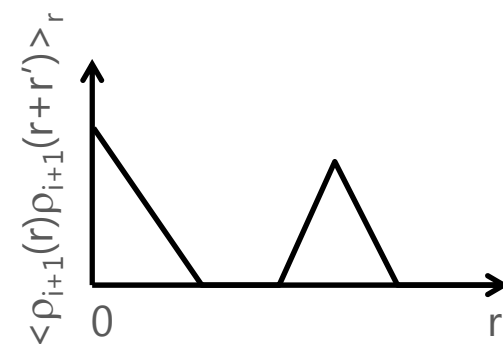
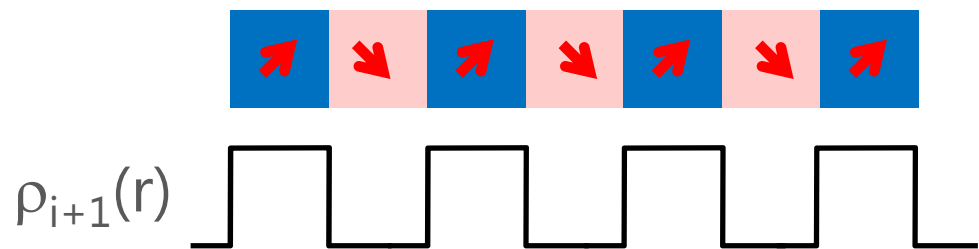
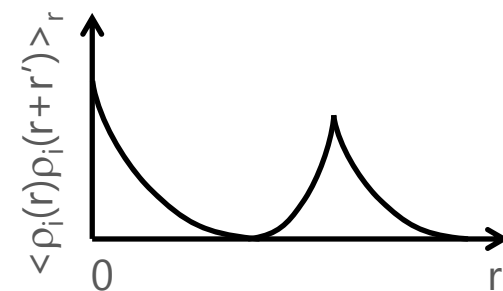
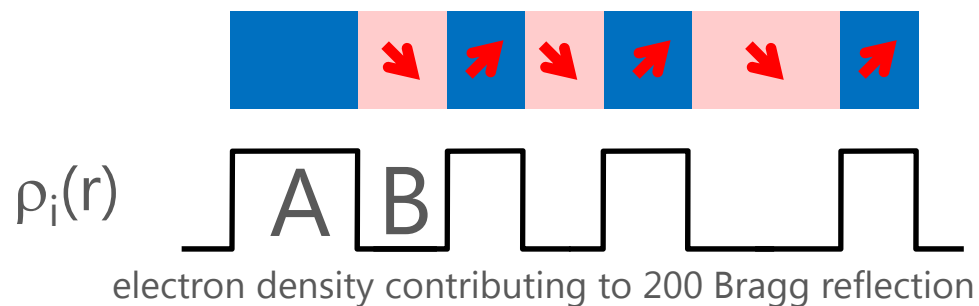


90度、180度ドメイン

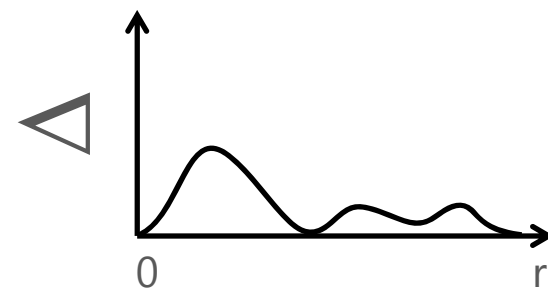


2500 x 2500 cells
100 nm width

差分 Δ の意味



Δ は実効的にドメイン壁の動き/
再構成を捉えていると思われる



本日の目次

序
キーワード

高次構造

次世代構造物性

コヒーレントX線利用 (XPCS)

現状

強誘電体におけるコヒーレントX線散乱

将来

新光源で期待されること

New Generation SR Use

新光源で期待されること

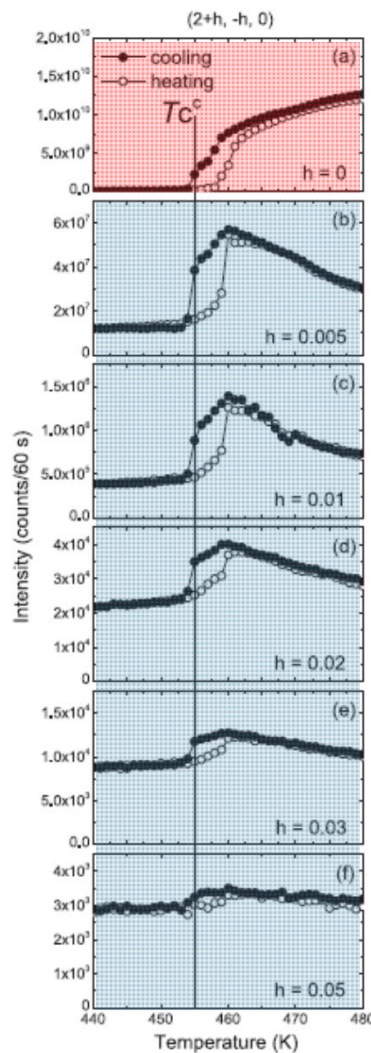
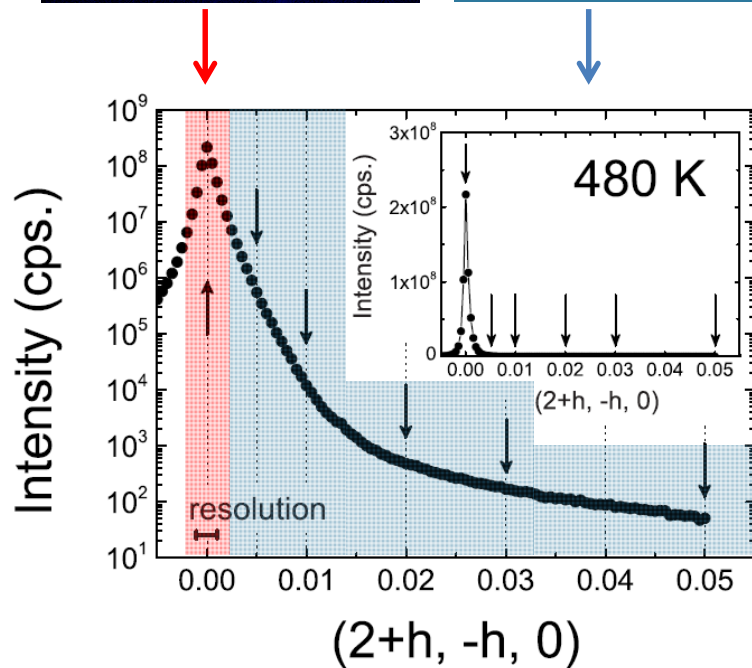
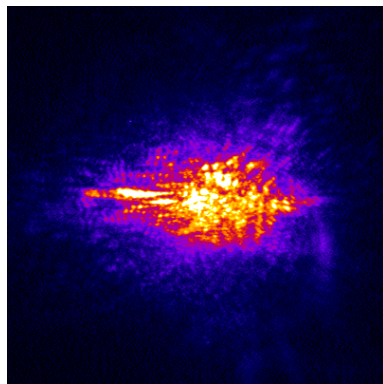
コヒーレント
フラックス ↗

場所の特定
機能発現の場所・環境

参照光利用
「ヘテロダイン」

波面制御技術
波面利用技術

コヒーレントフラックス ↗



マクロスケール

から

メゾスケールへ

検出器 (ex. PILATUS)

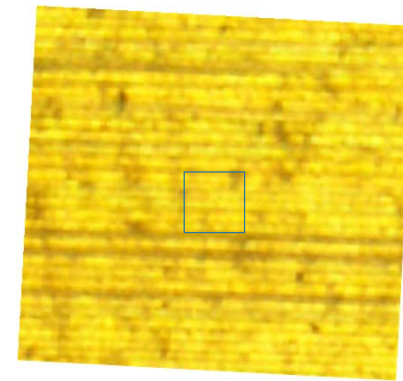
Single photon counting

Dynamic range : 20bit

Framerate : 数百Hz

場所の特定：機能発現の場所・環境

BaTiO₃正方晶ドメイン



光学顕微鏡

ドメイン境界の応答
エンジニアードドメイン
ナノ集光が有効

顕微 + XPCS

参照光の利用

VOLUME 91, NUMBER 7

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
15 AUGUST 2003

Observation of Heterodyne Mixing in Surface X-Ray Photon Correlation Spectroscopy Experiments

C. Gutt,^{1,*} T. Ghaderi,¹ V. Chamard,¹ A. Madsen,² T. Seydel,³ M. Tolan,¹ M. Sprung,¹ G. Grübel,² and S. K. Sinha⁴

¹Experimentelle Physik I, Universität Dortmund, Dortmund, Germany

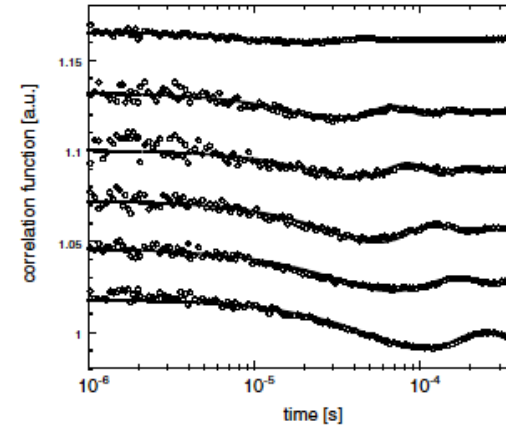
²European Synchrotron Radiation Facility, B.P. 220 F-38043 Grenoble, France

³Institut Laue-Langevin, B.P. 156, F-38042 Grenoble, France

⁴Department of Physics, University of California–San Diego, La Jolla, California 92093, USA

(Received 4 February 2003; published 15 August 2003)

We report measurements of propagating capillary waves on a liquid water surface at $T = 5^\circ\text{C}$ with x-ray photon correlation spectroscopy. The experiment has been performed under grazing incidence conditions with an incoming x-ray beam below the critical angle of total external reflection. In the \mathbf{q} region investigated the measured intensity-intensity autocorrelation functions of the liquid water surface were found to be heterodyne signals, i.e., a combination of first- and second-order correlation functions $g_1(\tau)$ and $g_2(\tau)$.



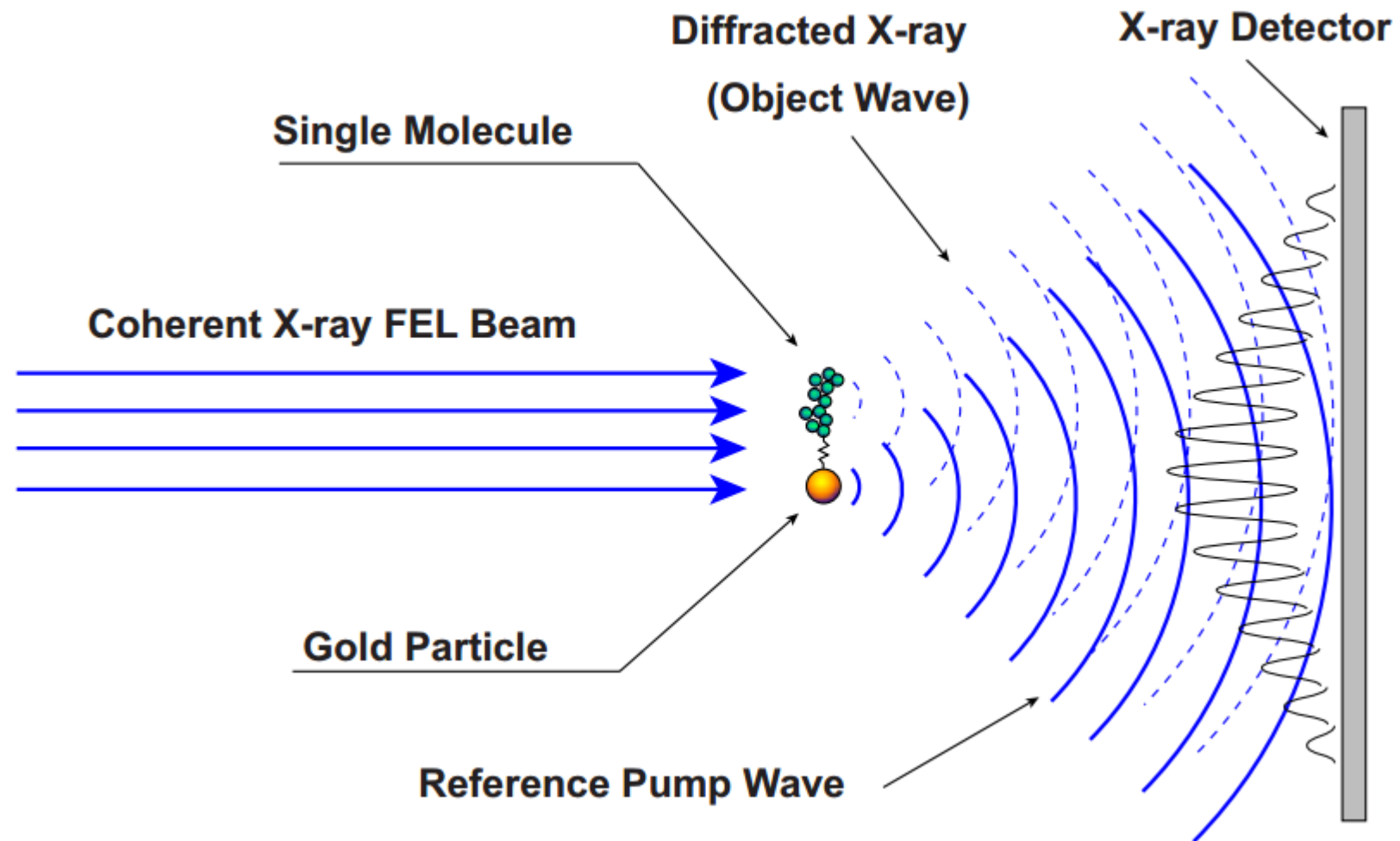
$$E(\mathbf{q}, t) = E_d(\mathbf{q}, t) + E_s(\mathbf{q}) \quad \text{散乱光と参照光の重ね合わせ}$$

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, t)I(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle_t &= \langle E_d^*(\mathbf{q}, t)E_d(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle_t^2 + \langle I(\mathbf{q}, t) \rangle_t^2 \\ &\quad + \underline{2I_s(\mathbf{q}) \langle E_d^*(\mathbf{q}, t)E_d(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle_t}, \end{aligned}$$

H. Furukawa *et al.*, JPSJ 71 (2002) 2873.

参照光の利用

金粒子によるX線増幅とタンパク質単分子解析への応用



New Generation SR Use

コヒーレント
フラックス 

場所の特定
機能発現の場所・環境

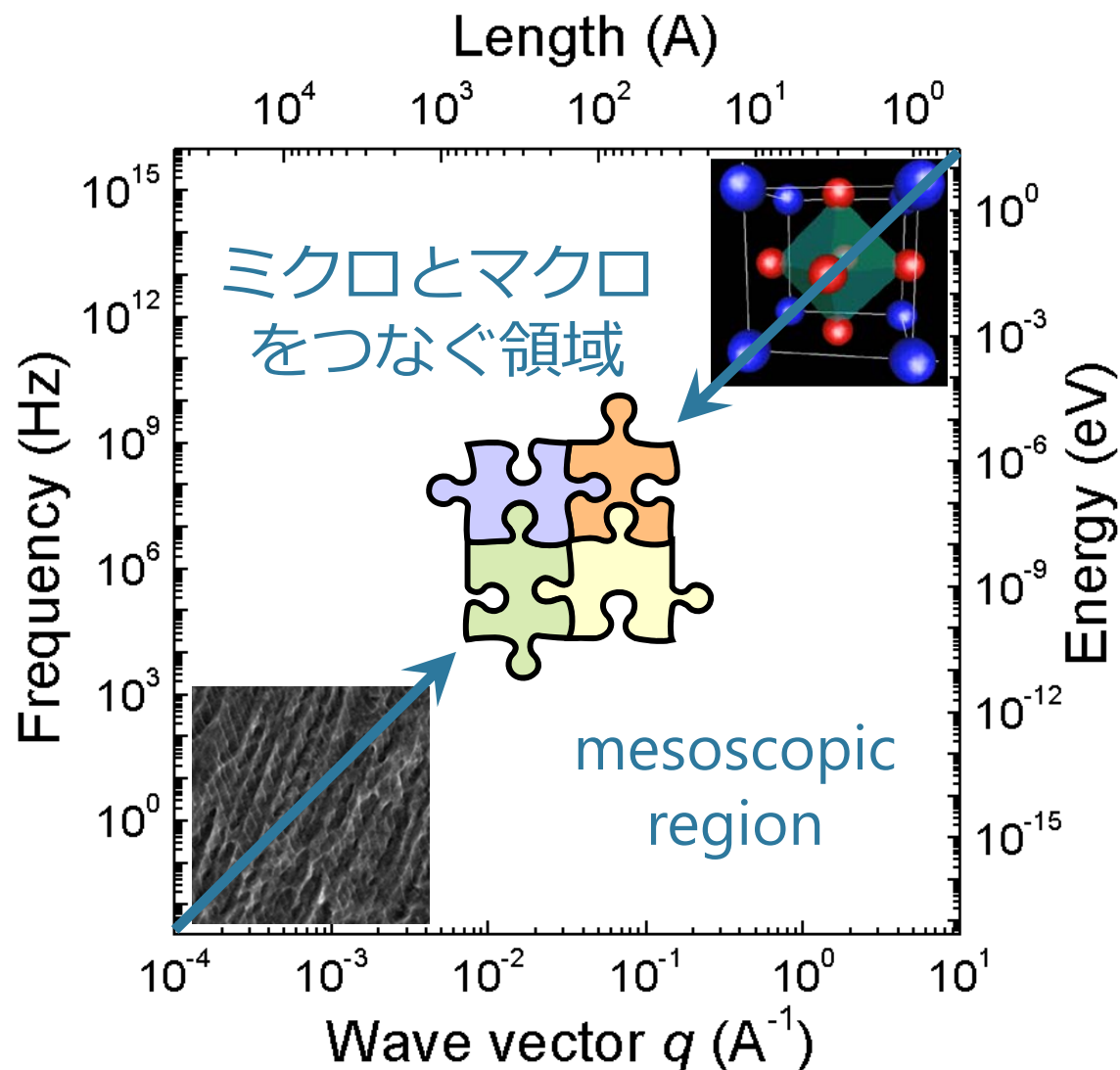
参照光利用
「ヘテロダイン」

波面制御技術
波面利用技術

X線ナノ集光技術研究会2015「X線の波面を作る・測る — 分野横断的研究のフロンティア」

形状可変ミラー、ベクトルビーム、
ベッセルビーム、、、

次世代構造物性： q, E, r, t 空間を俯瞰



◆ マルチスケール
特にメゾスケール

◆ 階層

1. 構造
2. 運動モード
(準弾性領域に隠れた)

◆ 階層連結