ソフトマターを対象とした時間分割小角X線散乱測定技術

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 篠原佑也

Yuya SHINOHARA: Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering for Soft Matter

Soft matter generally shows a hierarchical structure both spatially and temporally. Time-resolved small-angle X-ray scattering is effective in revealing this spatio-temporal hierarchical structure of soft matters. Increase in X-ray brilliance and developments of X-ray detectors have contributed to improve the technique. Here recent progress in time-resolved small-angle X-ray scattering including X-ray photon correlation spectroscopy is briefly described.

1. はじめに

ソフトマターは高分子、液晶、コロイドなどのやわらかい物質の総称である。¹⁾ ソフトマターの構造は、階層性、不均一性、非対称性などにより特徴付けられる。ソフトマターの多くは非晶性であり、結晶性のソフトマターであっても通常は結晶・非晶が入り交じり結晶性が低く、さらに不均一な階層構造を有していることが多い。したがっていわゆる結晶性の試料と比較すると精密な構造解析が簡単ではない場合が多い。このようなソフトマターの構造解析の手法として、小角X線散乱は実験室X線光源から放射光X線まで広く用いられてきている。特に近年の放射光X線の高輝度化や光学系・検出器の高性能化に伴い、散乱像の時間分割測定が広く実施されている。歴史的にも、例えばPhoton Factoryの旧BL-15Aは筋肉回折計として建設され、筋肉からの回折の時間分解測定が当初から主要な目的であったように、²⁾ 小角X線散乱の時間分割測定そのものが重要な手法として古くから認識され、実施されてきた。

ソフトマターの時間分割小角X線散乱の対象をおおまかに分類すると、(1) 試料に連続的にX線を照射して散乱像の時間変化を測定することで試料の構造変化を逐次追跡していくもの、(2) ポンプ・プローブ測定により、外的刺激への試料の応答の時間発展を測定するもの、(3) 準弾性散乱を通して構造の揺らぎを測定するものが挙げられる。いずれの測定においても、ソフトマターの特徴である柔らかさ、そして構造の多分散性により、特に小角X線散乱が対象としているナノメートルからマイクロメートルの大きさでは、外場に対する応答時間や構造揺らぎがゆっくりとしている。これは構造変化を逐次追跡していくような時間分割小角X線散乱実験では、検出器や光源の明るさなどへの要求が小さくなる方向にはたらく。その一方で、ゆらぎの測定などのダイナミクスを準弾性散乱・非弾性散乱により測定するためには、エ

ネルギー領域の測定ではマイクロ秒からミリ秒のゆっくりとしたダイナミクスを測定するのは困難であるため、時間領域でダイナミクスを測定することが有効となり、特にコヒーレントX線を用いた散乱の時間分割測定によるダイナミクス測定が重要な役割を果たすことになる。

一般にX線の輝度の増大に伴い、測定することのできる時間分解能は上がる。その一方でソフトマターの場合には照射による損傷や試料温度の変化の影響が顕著であるため、連続的に試料に照射することのできるX線のフラックス密度に制限がある。実際に現状の放射光源で利用可能なX線を用いても、散乱実験における照射損傷の効果を容易に確認することができる。また、構造の不均一性や多分散性のために、ポンプ・プローブ測定などで繰り返し同じ構造を対象として実験をすることが困難な場合があり、必然的に試料の同じ場所にX線を照射することが求められる場合が多い。以上のことからソフトマターを対象とした時間分割小角X線散乱実験を高度化するためには、なるべく少ないX線照射量で最大限の情報を得なければならず、X線輝度の向上に加えて、検出器性能や解析技術の向上に多くを負っている。

本稿ではソフトマターを対象とした時間分割小角X線散乱測定技術の現状について簡単に述べるとともに、筆者らのグループが実施した2つの例^{3,4)}を紹介する。

2. 時間分割小角X線散乱測定

2.1 小角X線散乱の時間分解能

時間分割測定について述べるためには、どのような時間分解能・測定方法を対象にするかを規定しなければならない。時間分割測定の方法に関しては大きく2つに分けられる。⁵⁾ 1つは特定の瞬間の回折像を記録する方法であり、高速なシャッターもしくは短時間のX線パルスが必要となる。トリガーとなる現象と測定までの遅延時間を変えて何枚も回折像を測定することで、現象の時間発展を追うことができるため、繰り返し可能な現象や大量

の均一な試料を準備できる系に対しては、X線自由電子レーザーの発展に伴い今後の進展が期待される。X線自由電子レーザーを用いる場合には、時間分解能はX線のパルス幅で実効的に決まるため、フェムト秒領域の高速な現象の時間発展を追うことが原理的に可能となる。

もう1つの方法は、X線を試料に連続照射して回折を連続的に測定する手法である。この場合には時間分解能は検出器のフレームレートが決定するが、現実には試料の散乱能や照射損傷にどの程度まで耐えられるかにより現実的な時間分解能が決まる。ソフトマターの小角X線散乱の場合には、対象が構造の不均一性や多分散性を有していることが多いために、試料ごとに時間発展を調べる必要があることが多いため、この時間分割測定が用いられることが多い。この場合の時間分解能に関しては、パルスX線やシャッターを用いた実験と比較すると後述のように遅くなるが、小角X線散乱が対象とするのは物質の大きな構造であり、原子・分子レベルでの時間変化と比較するとゆっくりとしており、時にはほかの分野からするとゆっくり過ぎるのではないか、という時間領域までもが時間分割小角X線散乱と称される。

小角X線散乱測定は、二次元検出器を用いて実施されるのが通常である。これは異方的な構造発展を測定するためには二次元検出器が必要であることと、散乱角の小さな散乱を測定するために1台の二次元検出器を用いれば、検出器を走査することなく散乱像を広い角度範囲にわたって測定できるということによる。また等方的な散乱像の場合には、散漫な散乱像のS/Nを向上させるためには、方位角方向に適切な平均操作を行うことが有効である。このように二次元検出器を用いる場合には、時間分解能を決めているものは通常では検出器のフレームレートである。試料が溶液の場合や、繊維の紡糸過程を測定する場合などには、Stopped flow測定⁵⁾や、試料上での照射位置を変化させることで、実効的な時間分解能を向上させることは可能である。これまでに多くの検出器が時間分解小角X線散乱の検出器として用いられてきた。検出器の世界は日進月歩であり、例えば10年前の解説⁶⁾と比較すると、現在ではピクセルアレイ検出器を用いて測定されるのが実験室でも放射光施設でも一般的となってきた。この場合には検出器の時間分解能はkHz程度になる。しかし小角X線散乱実験でkHzの時間分解能で有意な散乱強度を測定可能な程度に入射X線強度を上げると、少なからず照射損傷の影響が顕在化するため^{7,8)}事前に時間分割測定をするのと同様の時間だけX線を照射して試料に構造変化などが生じないかの確認や、あるいは試料を動かしながら測定するといった工夫が必要となる。

2.2 時間分割二次元極小角X線散乱

より散乱角の小さい散乱を測定することで、より大き

な構造を測定することができる(極小角X線散乱, Ultra-Small-Angle X-ray Scattering: USAXS)。このような測定にはきわめて高い角度分解能が要求されるため、従来はチャンネルカット結晶を走査することで散乱強度を一点一点測定するBonse-Hartカメラが使われてきた。^{9,10)}放射光源などのX線輝度の上昇に伴いBonse-Hartカメラの測定時間も短縮しているが、より早い時間分解能を達成し、さらに異方的な構造発展を測定するためには、ピンホール型カメラを用いた二次元USAXSを利用するのが望ましい。このためには、発散角とビームサイズとが小さいX線の利用と、長い試料・検出器間距離が求められる。われわれはSPRING-8のBL20XUにおいてUSAXS測定をこれまで実施してきた。^{11,12)}測定系の模式図を図1³⁾に示す。このビームラインではリング棟にある第1ハッチと中尺ビームライン実験施設にある第2ハッチとを利用することができ、約160 mの試料・検出器間距離を実現することができる。利用当初はある程度以上に定量的なデータがある大きさの散乱角にわたって測定するためにはImaging Plateを利用せざるを得なく、時間分割測定もPFで開発された方法を利用することで秒オーダーでの限定的なものしか実現できなかった。^{12,13)}今では第2ハッチに設置した検出器を第1ハッチから制御することで試料に加える外場と同期した時間分割測定をすることができている。測定範囲に関しては、従来は23 keVのX線を用いて、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1} < q < 2.5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ の領域で散乱像を測定してきた。ここで q は入射X線の波長を λ 、散乱角を 2θ として $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin 2\theta$ である。最近になっ

て第1ハッチの試料上流に高調波除去のミラーを設置することで、8 keVのX線を用いた散乱実験を実施できるようになり、小角側の測定領域は、 $q > 0.25 \mu\text{m}^{-1}$ まで広がった。³⁾測定例として、銅のメッシュ(G2000HS, Glider Grids, UK)からのUSAXS像を図2に示す。³⁾メッシュは1辺が7.5 μm の正方形の開口が二次元状に配列しており、開口間の距離は5 μm である。各メッシュの開口に対応した十字状の回折像と、開口間の干渉に対応した斑点状の回折像を確認することができる。

図1 SPRING-8のBL20XUにおけるUSAXSの模式図。(Schematic view of experimental setup at BL20XU, SPRING-8.) Reproduced with permission of the International Union of Crystallography.³⁾

図2 銅メッシュからの回折像と中心付近の拡大像(右). ((Left) USAXS pattern from a copper mesh on a logarithmic scale. (Right) A blow-up of the central part.) Reproduced with permission of the International Union of Crystallography.³⁾

サブミクロンからミクロンの領域の構造は従来X線イメージングで測定するには小さすぎ、小角X線散乱で測定するには大きすぎる領域であったため、時間分割USAXSはこの領域に特徴的な構造をもつナノコンポジット材料を対象として盛んに研究が実施されている。例えばタイヤに用いられるようなナノ粒子充填ゴムは、階層構造を示すことが電子顕微鏡観察などから知られていたが、試料の変形に伴いどのような変化を示すかは不明だった。小角散乱実験の長所の1つである試料周りの自由度の高さを活かし、試料に延伸、せん断などを加えた際の構造変化を時間分割測定することで、階層構造の変化に関する知見が得られ、例えばタイヤの開発などに繋がっている。^{14,15)} さらに最近では試料に加える繰返し歪みと、小角X線散乱の検出器の測定のタイミングを同期することで、繰返し歪み下での各位相における構造変化を調べる検討が進められている。¹⁶⁾

X線輝度の増大と二次元検出器の空間分解能の向上に伴い、時間分割二次元USAXSを用いた研究はますます実施されていくと考えられるが、USAXS領域では従来のX線散乱における暗黙の仮定が2点、破綻しうることにも認識しておかなければならないであろう。1点目は、試料の電子密度コントラストの大きさ次第では、X線散乱でもRayleigh-Gans近似が成立しなくなり、可視光でRayleigh散乱ではなくMie散乱を取り扱わなければならない場合と同様の状況が生じることである。2点目は、測定領域とビームサイズならびにX線の空間コヒーレント長の大きさが近くなってくるため、散乱強度曲線の形状が試料内の構造だけでなく、入射X線の空間コヒーレント長などにも依存してくることである。¹⁷⁾

3. コヒーレントX線を用いた揺らぎの測定

3.1 コヒーレンスと小角X線散乱

光源の輝度が向上するに伴い、小角X線散乱でもコヒーレンスを活用することが重要となりつつある。コヒーレンスの影響が散乱実験で顕在化するの、空間コ

図3 スペックル像。(Speckle image.)

ヒーレント長よりもビームサイズが小さく、時間コヒーレント長よりも散乱過程での経路差が小さい場合である。¹⁸⁾ この条件を満たす場合に観察される散乱像は粒状のスペックル像(図3)になる。¹⁹⁾ スペックル像は電子密度分布のフーリエ変換の振幅を自乗したものに对应している。入射しているX線のビームサイズが空間コヒーレント長よりも長い場合には、スペックル像は平均化されてしまい、散乱から得られる情報も平均化された情報となる。しかしスペックル散乱が得られた場合には、平均化されていない構造情報が得られていることに対応している。したがって適切な位相回復操作などを行うことで、平均化されていない実空間構造が得られるため、Coherent Diffraction ImagingやX線Ptychographyとして盛んに研究が進められている。²⁰⁻²²⁾ コヒーレンスの影響は小角X線散乱実験で顕在化しやすい。小角X線散乱では散乱角が小さい領域で測定を実施するため、散乱の経路差が時間コヒーレント長よりも容易に短くなり、また元々小角散乱を測定するためにX線の角度発散およびビームサイズが小さくなっているため、コヒーレントなX線を用いた散乱実験をする条件が整っている。したがってスペックルを測定することが可能な空間分解能を有する検出器を利用し、ピンホールなどでビームサイズを数十マイクロメートル程度に絞れば、容易にスペックル散乱像を観測することができる。

3.2 X線光子相関分光法

測定中に平均的な構造は変わらなくとも、局所的な構造の変化や揺らぎが生じることで、スペックル像も対応して揺らぐ。この散乱強度の時間揺らぎの解析を通して試料中の電子密度分布の時間揺らぎを解析する手法がX線光子相関分光法(X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)である。²³⁻²⁵⁾ XPCSは可視光領域で広く用いられてきた動的光散乱法においてプローブとしてX線を用いたものであるとも言え、近年の放射光源の輝度の上昇に伴い、盛んに用いられ始めている手法である。XPCSではスペックル像を連続測定するため、その理論的な時間分解能は通常では検出器のフレームレートおよび入射X線の時間構造で決まっている。従来は単一光子を検出できる二次元検出器として直接入射CCDなどの検出器²⁶⁾が用いられてきたために、XPCSの時間

分解能は数十ミリ秒から数秒程度に限られていたが、より高感度、高空間分解能でかつ高フレームレートの検出器の開発は進められており、²⁷⁻²⁹⁾ 将来的にはマイクロ秒領域の測定も期待される。

3.3 並進運動と回転運動との同時測定⁴⁾

応用例として、ゴム中のナノ結晶の並進運動と回転運動とを同時測定した例を紹介する。ゴム材料はタイヤなどの材料として用いられる場合には、力学物性や粘弾性特性の改質のためにシリカやカーボンブラックなどのナノ粒子が充填される。しかしこの補強効果の機構には未解明な部分が多く、例えばミクロなダイナミクスとマクロな動的物性との関連の解明が求められている。XPCSはこのようなミクロなダイナミクス、あるいはミクロなレオロジーの測定手法として盛んに用いられてきているが、^{25,30)} そこで得られた運動モードの解釈については統一した見解がなかった。³¹⁾ この理由として、ナノ粒子充填ゴムのような実用的な「汚い」系では、得られたダイナミクスに関する情報を、具体的な動きに帰着させることが困難であることが挙げられる。XPCSで得られる情報は、粒子分散系を対象とした際には通常は粒子同士の相互拡散運動であると解釈される。これはXPCSで観測されるのは通常の場合には干渉性のX線散乱であり、さらにXPCSでは通常小角散乱領域の散乱が解析対象となることが多く、多くの場合にナノ粒子の大きさに対応した散乱角よりも小角側の散乱を解析しているためである。しかし階層的な構造を形成している場合には、より大きな階層に対応した構造の変形や回転もスペックル強度の時間揺らぎに寄与し、また原理的には回転運動も並進運動も区別なく測定されるため、複雑な系ではその解釈が難しくなっている。そこでわれわれはナノ結晶を充填したゴムを対象として、XPCSにDiffracted X-ray Tracking (DXT)³²⁾ を組み合わせることで、ゴム中でのナノ結晶およびナノ粒子のダイナミクスの詳細を得ることを試みた。⁴⁾ DXTでは白色X線などのエネルギーバンド幅の広いX線を利用してナノ結晶のラウエ写真の時間分割測定を実施する。ナノ結晶が実空間で回転すると、逆空間においても回折斑点が対応して位置を変える。したがって回折斑点の動きを解析することで、ナノ結晶の回転に関する情報が得られる。XPCSで測定された運動がブラウン運動のように単純にモデル化できない場合により詳細な解析を実施したい場合に、回転運動のスペックル強度揺らぎへの寄与と並進運動の寄与とを明確に区別できれば情報量を増すことができる。XPCSとDXTとを同時に測定するためにはXPCSを実施することが可能な程度の時間コヒーレンス長を保ちつつ、DXTを実施することが可能な程度に入射X線のエネルギーバンド幅が広い必要がある。この一見無理な両立は、SPring-8のBL40XUで利用可能な準単色な「ピンクビーム」のX線³³⁾ を用いるこ

図4 (A) XPCS-DXTの模式図. (B) DXTの概念の説明図. (C) SPring-8のBL40XUのX線スペクトル (ID gap : 11.4 mm). ((A) Schematic view of the XPCS-DXT experimental setup. (B) Geometry of the DXT experiment. (C) Spectrum of incident X-rays.) Reproduced with permission of the International Union of Crystallography.⁴⁾

図5 (左) XPCSで得られた強度相関関数. (右) 緩和時間 τ と指数 p の q 依存性. ((Left) Typical intensity-intensity correlation function. (Right) Dependence of relaxation time τ and the exponent p on q .) Reproduced with permission of the International Union of Crystallography.⁴⁾

とで実現可能である(図4). このビームラインではヘリカルアンジュレーターを光源としているため、高調波をスリットやミラーで除去すれば、分光器なしでアンジュレーターからの準単色なX線を利用することができる。準単色であるためにDXTで追跡可能な角度範囲は限定的なものになるが、ゴムにナノ結晶を分散させて測定した結果、十分に測定することが可能であった。図5に示したようにXPCSで観察されたナノ結晶のダイナミクスの緩和時間は数秒程度であるのに対して、DXTで観察されたナノ結晶の回転運動は、数分で数度程度の微小なものであった(図6). したがってXPCSで観測される並進

図6 (A) DXTで観測される回折像の例. (B) 002の回折点の θ と ϕ の時間発展. 白ヌキが θ に対応. ((A) Example of a diffraction image in DXT. (B) Time-evolution of θ and ϕ from two 002 diffraction spots. Open symbols correspond to θ .) Reproduced with permission of the International Union of Crystallography.⁴⁾

運動と、DXTで観測される回転運動との間には大きな差がある。この結果から、XPCSで観測されているダイナミクスの解釈として、局所的で不均一な応力の緩和に対応して歪みが生じるモデル^{34,35)}の妥当性が示唆された。

3.4 今後の展望

XPCSにより、これまで測定することが難しかったナノメートルからマイクロメートルの大きさに対応したダイナミクスが測定できるようになってきたが、その時間分解能は現状では検出器のフレームレートにより制限されており、ミリ秒程度となっている。XPCSがコヒーレントなX線を利用することを考えると、X線自由電子レーザーを活用することがまず考えられる。すでにLCLSやSACLAでXPCSが実施されているが^{36,37)}そのまま実施するとパルス間隔により時間分解能が定まってしまうため、時間分解能の観点からは必ずしも有効ではない。そこで、1つのパルスを2つのパルスに分割し、パルス間に時間差を設けることで(Split & Delay)^{38,39)}ダイナミクスを測定する試みが進められている。⁴⁰⁾この場合には、時間差のついた2つのパルスX線の散乱が重なり合って1枚の散乱像として検出される。パルスの時間間隔と試料のダイナミクスの特徴的時間との関係により、スペックル像のコントラストが変化するので、パルスの遅延時間

を制御することで系のダイナミクスに関する情報が得られる。⁴¹⁾時間分解能はパルス間の遅延時間により決まり、ピコ秒からフェムト秒程度になるため、これまでXPCSの対象となっていたのとはまったく異なる時間領域のダイナミクスの測定に応用できる。またXFELを利用せずに、連続的なX線を用いてスペックル像のVisibilityの露光時間依存性を解析することで、ダイナミクスに関する情報を得るSpeckle Visibility Spectroscopyの検討も進められている。^{42,43)}XPCSとは異なり連続的な測定は要求されないためフレームレートではなく1枚当たりの露光時間をどの程度柔軟に変更できるかが時間分解能を決定するうえで重要となる。高速なX線シャッターと検出器とをうまく組み合わせることで柔軟に時間分解能を変更させることができ、マイクロ秒領域のダイナミクスに適用できることが期待される。連続的な照射も必要としないので、照射損傷の観点からも応用が期待される。

最近になって、放射光のバンチ特性を活かした核共鳴散乱の時間領域における干渉法を用いることで、100ナノ秒よりも遅い時間領域の測定が進められている。^{44,45)}この場合には、核共鳴散乱を活用することでエネルギー分解能が非常に高いX線を用いているため、X線光子数を確保するためには角度分解能を高くしなくてもいいように比較的高角側の測定に対象が限定されている。さらなる測定効率や輝度の上昇に伴い、より角度分解能の高い測定が可能になることで、ソフトマターの小角散乱領域でのダイナミクス測定が発展していくことが期待される。

4. おわりに

X線輝度の向上と二次元検出器技術の発展に伴い、小角X線散乱を時間分割測定するのは当たり前になりつつある。しかし、本文中でも簡単に紹介したように、特にソフトマターは容易に照射損傷の影響を受けるため、時間分割測定をするためには、全部で何枚の散乱像を測定するのか、散乱像1枚当たりに必要な入射X線光子数、そのためにはフレームレートと1枚当たりの露光時間をどうするかといった実験条件を慎重に検討しないと、観察された散乱像の時間変化は単に照射損傷によるものだったということに容易に成り得る。この事情は光源の輝度が向上すると顕在化するとともに、試料に依存する課題でもあるため、結局のところ測定ごとに確認していくことが重要となるだろう。その一方で、光源および検出器の発展に伴い必然的にスペックル像を測定する機会が増すと考えられるため、今まで平均化に伴い失われていた構造揺らぎの情報が小角X線散乱の解析に活かされる機会が増すと期待される。

本稿は雨宮慶幸教授(東京大学)との長年にわたる議論が基になっております。これまで長年ご指導ご鞭撻頂

き感謝申し上げます。またゴムの研究に関しては岸本浩通博士を中心とした住友ゴム工業株式会社との共同研究であり、これまでに研究をともに進めてくれた歴代雨宮研の学生の皆様とあわせてここに感謝申し上げます。SPRING-8のBL20XUでのUSAXS測定は、JASRIの八木直人、鈴木芳生、竹内晃久、上杉健太郎の各博士のご尽力により実現したものです。本研究の一部は科学研究費若手研究(B)No.24710092の支援を受けて行われたものです。

文 献

- 1) P. G. de Gennes: *Rev. Mod. Phys.* **64**, 645 (1992).
- 2) Y. Amemiya, K. Wakabayashi, T. Hamanaka, T. Wakabayashi, T. Matsushita and H. Hashizume: *Nucl. Instrum. Methods* **208**, 471 (1983).
- 3) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Suzuki, A. Takeuchi, N. Yagi and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Radiat.* **21**, 1 (2014).
- 4) Y. Shinohara, A. Watanabe, H. Kishimoto and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Radiat.* **20**, 801 (2013).
- 5) H. Tsuruta, T. Nagamura, K. Kimura, Y. Igarashi, A. Kajita, Z.-X. Wang, K. Wakabayashi, Y. Amemiya and H. Kihara: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2356 (1989).
- 6) 八木直人: 放射光, **19**, 349 (2006).
- 7) W. Bras and H. Stanley: *J. Non-Cryst. Solids* (2016) in press.
- 8) Y. Shinohara, N. Yamamoto, H. Kishimoto and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Radiat.* **22**, 110 (2015).
- 9) U. Bonse and M. Hart: *Z. Physik*, **189**, 151 (1966).
- 10) J. Ilavsky, P. R. Jemian, A. J. Allen, F. Zhang, L. E. Levine and G. G. Long: *J. Appl. Cryst.* **42**, 469 (2009).
- 11) N. Yagi and K. Inoue: *J. Appl. Cryst.* **36**, 783 (2003).
- 12) Y. Shinohara, H. Kishimoto, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, K. Muraoka, T. Mizoguchi and Y. Amemiya: *J. Appl. Cryst.*, **40**, s397 (2007).
- 13) S. Suehiro, K. Saijo, T. Seto, N. Sakamoto, T. Hashimoto, K. Ito and Y. Amemiya: *J. Synchrotron Radiat.* **3**, 225 (1996).
- 14) http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2011/111212/
- 15) http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2015/151112/
- 16) Y. Shinohara, T. Masui, H. Kishimoto and Y. Amemiya: in preparation.
- 17) Y. Shinohara and Y. Amemiya: *J. Appl. Cryst.*, **48**, 1660 (2015).
- 18) D. L. Avernath, G. Grüber, S. Brauer, I. McNulty, G. B. Stephenson, S. G. J. Mochrie, A. R. Sandy, N. Mulders and M. Sutton: *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 37 (1998).
- 19) M. Sutton, S. G. J. Mochrie, T. Greytak, S. E. Nagler, L. E. Berman, G. A. Held and G. B. Stephenson: *Nature* **352**, 608 (1991).
- 20) J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: *Nature*, **400**, 342 (1999).
- 21) J. Miao, T. Ishikawa, I. K. Robinson and M. M. Murnane: *Science*, **348**, 530 (2015).
- 22) J. M. Rodenburg, A. C. Hurst, A. G. Cullis, B. R. Dobson, F. Pfeiffer, O. Bunk, C. David, K. Jefimovs and I. Johnson: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 034801 (2007).
- 23) F. Zontone and G. Grüber: *J. Alloy Comp.* **362**, 3 (2004).
- 24) M. Sutton: *C. R. Phys.* **9**, 657 (2008).
- 25) R. L. Leheny: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **17**, 3 (2012).
- 26) P. Falus, M. A. Borthwick, S. G. J. Mochrie: *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4383 (2004).
- 27) I. Johnson, A. Bergamaschi, J. Buitenhuis, R. Dinapoli, D. Greiffenberg, B. Heinrich, T. Ikonen, G. Meier, A. Menzel, A. Mozzanica, V. Radicci, D. K. Satapathy, B. Schmitt and X. Shi: *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 1001 (2012).
- 28) A. K. Rumaiz, D. P. Siddons, G. Deptuch, P. Maj, A. J. Kuczewski, G. A. Carini, S. Narayanan, E. M. Dufresne, A. Sandy, R. Bradford, A. Fluerau and M. Sutton: *J. Synchrotron Radiat.* **23**, 404 (2016).
- 29) Q. Zhang, E. M. Dufresne, P. Grybos, P. Kmon, P. Maj, S. Narayanan, G. W. Deptuch, R. Szczygiel and A. Sandy: *J. Synchrotron Radiat.* **23**, 679 (2016).
- 30) P. Cicuta and A. M. Donald: *Soft Matter*, **3**, 1449 (2007).
- 31) A. Madsen, R. L. Leheny, H. Guo, M. Sprung and O. Czakkel: *New J. Phys.*, **12**, 055001 (2010).
- 32) Y. Sasaki, Y. Suzuki, N. Yagi, S. Adachi, M. Ishibashi, H. Suda, K. Toyota and M. Yanagihara: *Phys. Rev. E* **62**, 3843 (2000).
- 33) K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, K. Takeshita, S. Goto and T. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **467**, 674 (2001).
- 34) J. -P. Bouchaud and E. Pitard: *Eur. Phys. J. E*, **6**, 231 (2001).
- 35) L. Cipelletti, L. Ramos, S. Manley, E. Pitard, D. A. Weitz, E. E. Pashkovski and M. Johanson: *Faraday Discuss.* **123**, 237 (2003).
- 36) J. Canis, W. Cha, J. Wingert, J. Kang, Z. Jiang, S. Song, M. Sikorski, A. Robert, C. Gutt, S. -W. Chen, Y. Dai, Y. Ma, H. Guo, L. B. Lurio, O. Shpyrko, S. Narayanan, M. Cui, I. Kosif, T. Emrick, T. P. Russell, H. C. Lee, C. -J. Yu, G. Grüber, S. K. Sinha and H. Kim: *Sci. Rep.* **4**, 6017 (2014).
- 37) F. Lehmkuhler, P. Kwaśniewski, W. Roseker, B. Fischer, M. A. Schroer, K. Tono, T. Katayama, M. Sprung, M. Sikorski, S. Song, J. Glowina, M. Chollet, S. Nelson, A. Robert, C. Gutt, M. Yabashi, T. Ishikawa and G. Grüber: *Sci. Rep.* **5**, 17193 (2015).
- 38) W. Roseker, H. Franz, H. Shulte-Schrepping, A. Ehnes, O. Leupold, F. Zontone, S. Lee, A. Robert and G. Grüber: *J. Synchrotron Radiat.* **18**, 481 (2011).
- 39) T. Osaka, T. Hirano, Y. Sano, Y. Inubushi, S. Matsuyama, K. Tono, T. Ishikawa, K. Yamauchi and M. Yabashi: *Optics Express*, **24**, 9187 (2016).
- 40) G. Grüber, G. B. Stephenson, C. Gutt, H. Sinn, Th. Tschentscher: *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **262**, 357 (2007).
- 41) C. Gutt, L.-M. Stadler, A. Duri, T. Autenrieth, O. Leupold, Y. Chuskin and G. Grüber: *Optics Express* **17**, 55 (2009).
- 42) R. Bandyopadhyay, A. Gittings, S. Suh, P. Dixon and D. J. Durian: *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 093110 (2005).
- 43) I. Inoue, Y. Shinohara, A. Watanabe and Y. Amemiya: *Optics Express*, **20**, 26878 (2012).
- 44) M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda and M. Seto: *Phys. Rev. Lett.* **109**, 115705 (2012).
- 45) M. Saito, A. Battistoni, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda and M. Seto: *Hyperfine Interact.* **226**, 629 (2014).

プロフィール

篠原佑也 Yuya SHINOHARA

国立大学法人東京大学大学院新領域創成科学研究科・物質系専攻
Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier
Sciences, The University of Tokyo

〒277-8561 千葉県柏市柏の葉5-1-5

5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

e-mail: yuya@k.u-tokyo.ac.jp

専門分野: X線回折物理, 小角X線散乱