

先進情報解析を用いた物質動態の X 線ブリッキング計測

茨城大学学術研究院 講師 倉持 昌弘 *

1. はじめに

柔軟な構造変化や物質間相互作用によって発現する動的物性は、環境や刺激への応答を通じて多様な機能を生み出す。その理解には、物質の動態を捉える量子計測技術が有効である。本研究者が開発した X 線ブリッキング法は、ピコメートル精度で回転拡散や構造変化を検出できる新しいオペランド動態計測技術であり、生体高分子に加え、ハロゲン化銀、ソフトクリスタル、ポリマーなどにも適用を広げてきた。さらに、これまで放射光で行ってきた計測を実験室 X 線装置でも実用化し、大きな波及効果を示してきた。

近年では、このコンセプトをさらに拡張し、小角散乱領域や透過領域の測定にも応用できる可能性を見出している。一方、小角散乱や透過領域では、従来の回折現象に比べて SN 比が著しく低下するため、現行の自己相関関数に依存した解析では、真の情報がノイズに埋もれ、十分な解析性を発揮できないという課題も生じてきた。また、得られる情報も主として緩和時間に限定されているが、実際の回折・散乱・透過像データには、時間変化に伴う多様な運動情報が潜在している。本研究では、機械学習などの先進的解析法を導入し、ノイズに対して頑強かつ従来取得できなかった多次元運動情報の抽出法を開発することで、機能発現と結びついた新たな動態物性の計測基盤を確立する。

2. X 線動態計測法

2.1. X 線回折・小角散乱領域の動態計測

本研究では 2018 年、単色 X 線を用いた時分

割 X 線回折動画において回折スポットが明滅する現象を発見し、この明滅挙動が結晶粒子の運動と相関することを報告した^[1]。本手法は、Diffracted X-ray Blinking (DXB) 法と命名した。放射光施設だけでなく実験室 X 線光源においても、原子スケールの動態計測が可能となった。これまでに、生体高分子に加えて、無機材料、有機材料、ポリマー、ゴム、ソフトクリスタルなど、多様な物質系へと応用を広げてきた^[2-6]。

さらに最近では、この概念を回折像に限定せず、X 線散乱像における散乱強度の揺らぎにも、物質固有の運動成分が反映され则认为、その検証を進めてきた。実際に、タイヤゴムを対象として自由電子レーザーを用いた高速時分割測定を行ったところ、カーボン微粒子とポリブタジエン高分子の相互作用に由来する動的挙動を捉えることに成功し、散乱強度の揺らぎにも運動情報が含まれることを実証した。この知見を基盤として、小角散乱領域における時分割動態計測法である Small-Angle X-ray Blinking (SAXB) 法を考案し、ナノメートルスケールの構造動態を評価可能な新たな計測法へと展開してきた^[7]。

これらの成果は、X 線透過像における透過強度の揺らぎにも、試料内部の運動成分が含まれる可能性を示唆している。X 線回折は主に原子スケール、SAXB 領域はナノスケールの構造動態を反映するのに対し、X 線透過像ではナノメートルからマイクロメートルスケールにわたるより大きな階層の動態を捉えられると考えられる (Fig. 1)。

そこで本研究では、透過 X 線強度の揺らぎを利用した新たな動態計測法として、透過 X 線明滅法

* (助成採択時) 茨城大学理工学研究科 助教

(Transmitted X-ray Blinking) を考案した^[8]。

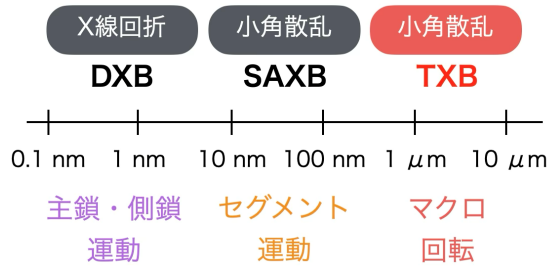


Fig. 1 X 線動態計測法の概要.

2.2. Transmitted X-ray Blinking (TXB)

TXB 測定には、独自開発した実験室 X 線管球を用いた。この X 線管球は、Cu ターゲットと LaB₆ カソードを備えており、30 kV、100 μA の条件で動作させた。Cu ターゲットに電子線を照射することで X 線を発生させ、試料全体を十分に照射できるように、試料位置では約 10 mm 径の X 線ビームとなるよう設計した。試料と検出器の距離は 3 mm とし、試料のごく近くで X 線透過像を取得した。試料を透過した X 線は、CsI シンチレータによって可視光に変換し、その光強度の時間変化を高速カメラで記録した (Fig. 2)。撮影には Photron FASTCAM Nova S20 を使い、露光時間 900 ns、約 110 万フレーム/秒の条件で、5,000 枚の時系列透過像を取得した。撮影領域は 128 × 16 pixel に切り出し、時間分解能を高めた。このときの実視野は 2.56 mm × 0.32 mm であった。CsI シンチレータの主な発光減衰成分の半減期は約 0.90 μs であり、本測定の時間分解能はこの応答速度を十分に捉えられる条件であった。わずかな残光成分が次のフレームに影響する可能性はあるが、自己相関解析の前に平均値を差し引くことで、その影響を低減した。また、PEEK と PEI は同じシンチレータ、同じ光学系、同じ撮影条件で測定しているため、CsI 由来の影響は比較解析では実質的に相殺されると考えられる。測定は暗室内で行い、

装置全体をアルミ材で覆うことで、透過像以外の外光が入らないようにした。

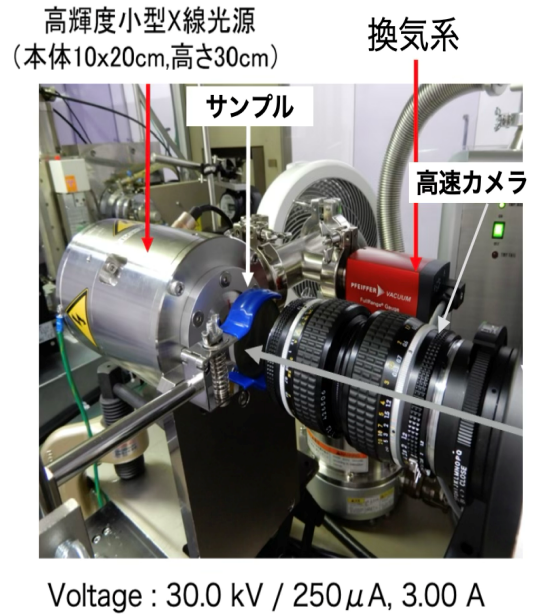


Fig. 2 X 線動態計測法の概要.

2.3. 高分子試料

測定試料には、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) およびポリエーテルイミド (PEI) (Mitsubishi Chemical Advanced Materials Inc.) を用いた。各試料は 10 mm × 10 mm × 1 mm の板状に加工し、TXB 解析に供した。使用した PEEK (PK450) は無充填の半結晶性ポリマーであり、PEI (Semitron ESd410C) は炭素充填の非晶性エンジニアリングプラスチックである。各試料について、同一条件下で 5,000 枚の時系列透過画像を取得した。撮影領域は高速撮影に適した ROI に制限し、マイクロ秒以下の時間分解能で透過強度の揺らぎを計測した。測定は暗室下で行い、装置を遮光することで外光の影響を排除した。

2.4. 1 画素自己相関解析 (single-pixel

Autocorrelation Function: sp-ACF)

PEEK および PEI の DXB、SAXB、TXB 動画から、ImageJ を用いて各ピクセルの強度ゆらぎを抽

出した。得られた強度ゆらぎに対して自己相関関数 (Autocorrelation Function: ACF) を計算した。

$$ACF = \frac{\langle I(t) + I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad \text{Eq.(1)}$$

ここで、 $I(t)$ は X 線透過強度、 $\langle \rangle$ は時間平均を表す。

ACF トレースは、単一指数関数 $ACF(\tau) = A * \exp(-\Gamma\tau) + y$ でフィッティングされた。ここで、 A は振幅、 y は収束値、 Γ は減衰定数である。パラメータ A と y は、計算された ACF データから決定される。パラメータ Γ は、Levenberg-Marquardt アルゴリズムを使用した非線形最小二乗法によって、実際の ACF 曲線に適合するように最適化された。

2.5. PCA-LDA 解析

自己相関関数 (ACF) プロファイルから動的特徴を抽出するため、主成分分析 (Principal Component Analysis: PCA) および線形判別分析 (Linear Discriminant Analysis: LDA) を行った。PEEK および PEI から得られた全 ACF 曲線に対して PCA を適用し、全分散の 83% を説明する 20 個の主成分を抽出した。得られた 20 個の主成分を特徴量として LDA に入力し、PEEK と PEI の分類を行った。機械学習解析では、全 ACF データの半分を訓練データ、残り半분을テストデータとして用いた。透過画像中の位置情報が分類に影響することを避けるため、メルセンヌツイスター乱数を用いてピクセル順序をランダム化した。訓練データから得られた PCA-LDA モデルをテストデータに適用し、分類性能を評価した。

3. 結果

3.1. TXB による PEEK・PEI の動態評価

TXB データから得られた ACF 減衰定数分布を比較したところ、PEEK は PEI よりも有意に広い

分布を示した (Fig. 3)。両者の分布には重なりが存在するが、分布形状には明確な違いがあった。この傾向は DXB、SAXB 結果とも一致し、回折・散乱ベースの測定で報告された明滅現象が X 線透過像の強度ゆらぎにも含まれていることが示唆された。

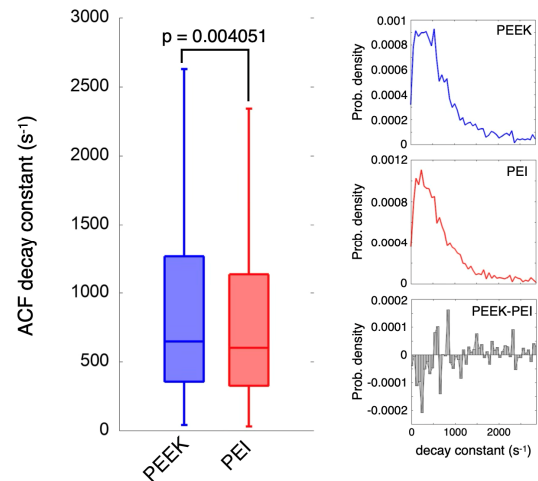


Fig. 3 PEEK および PEI における ACF 減衰定数の比較. (左) ACF 減衰定数の箱ひげ図. (右) PEEK および PEI の ACF 減衰定数の確率密度分布、その差分結果.

3.2. PEEK・PEI の 2 次元動態マップ

通常の X 線透過測定では、試料を透過した X 線強度を 2 次元画像としてマッピングすることで、試料内部の構造や吸収コントラストを可視化する。しかし、本研究で用いた PEEK と PEI は、測定条件下における実効吸収差が小さく、積分透過画像のみでは両者を明瞭に識別することは困難であった。

一方、TXB 測定では、透過強度の時間的なゆらぎを解析することで、静的な吸収画像には現れにくい動的情報を抽出できる。実際、各ピクセルの強度ゆらぎから算出した ACF 減衰定数は、PEEK と PEI の間で統計的に有意な差を示した (Fig. 3)。このことから、透過強度の時間ゆらぎには、材料

固有の動的挙動が含まれていると考えられた。そこで、ACF 減衰定数を各ピクセル位置に対応させて 2 次元マッピングし、動的情報に基づく空間的な材料識別が可能かを検討した。もし PEEK と PEI の動的挙動の違いが各領域で明瞭に反映されていれば、減衰定数マップ上で両者の間に明確なコントラストが現れると期待される。しかし、実際に得られた減衰定数マップでは、PEEK と PEI を視覚的に識別できるほどの明瞭なコントラストは得られなかった (Fig. 4)。

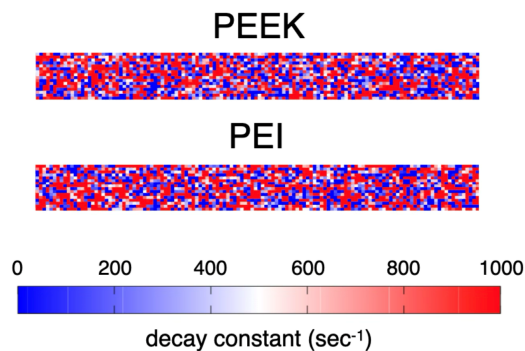


Fig. 4 PEEK および PEI における ACF 減衰定数の 2 次元マップ。

この原因として、Fig. 3 に示すように、PEEK と PEI の ACF 減衰定数分布には大きな重なりが存在することが挙げられる。PEEK は PEI に比べて広い減衰定数分布を示し、両者の動的挙動には統計的な差が認められるものの、個々のピクセル単位では共通する減衰定数範囲が多く含まれていた。そのため、単一の減衰定数のみを指標とした 2 次元マッピングでは、材料間の違いを十分に可視化することはできなかった。

3.3. PCA-LDA 解析による 2 次元マッピング

ACF 解析により、PEEK と PEI の間には統計的に有意な動的差異が認められたが、従来の X 線透過像と同様に、各ピクセルの ACF 減衰定数を 2 次元的にマッピングするだけでは、両材料を明瞭に識別することはできなかった。この結果は、PEEK

と PEI の動的差異が単一の減衰定数だけでは十分に表現できず、ACF プロファイル全体に含まれる多次元的な特徴を利用する必要があることを示している。

そこで、ACF プロファイルから材料固有の動的特徴を抽出するため、主成分分析 (Principal Component Analysis: PCA)^[9] と線形判別分析 (Linear Discriminant Analysis: LDA)^[10] を組み合わせた機械学習解析を行った。spACF 解析から得られたすべての ACF 曲線に対して PCA を適用したところ、全分散の 83% を説明する 20 個の主成分 (PC) が得られた。PC1 は主に ACF 全体の減衰傾向を反映していた一方、PC2 以降の高次主成分には、振動的または周期的な動的成分が含まれていた (Fig. 5)。

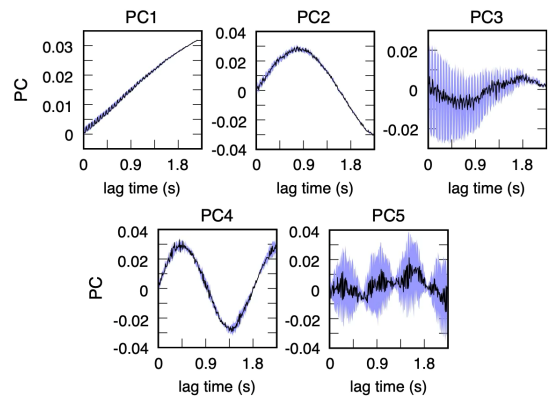


Fig. 5 PEEK および PEI の ACF データに対する主成分分析の結果。

次に、得られた 20 個の主成分を特徴量として LDA に入力し、PEEK と PEI の分類を行った。解析では、ランダムに選択した全ピクセルの半分を訓練データ、残り半分をテストデータとして用いた。その結果、LDA 分類器は訓練データで 90.9%、テストデータで 90.1% の分類精度を示し、PEEK と PEI を動的特徴に基づいて高精度に識別できることが明らかとなった (Fig. 6)。

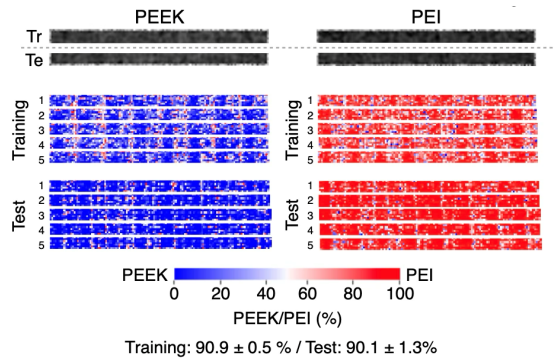


Fig. 6 主成分を用いた LDA ベースの PEEK と PEI の分類による空間マップ. (上) サンプル透過像をトレーニングセットとテストセットに分割. (下) 分類確率マップ. 青色は PEEK、赤色は PEI を示す. 5 回の独立した測定・解析を行った.

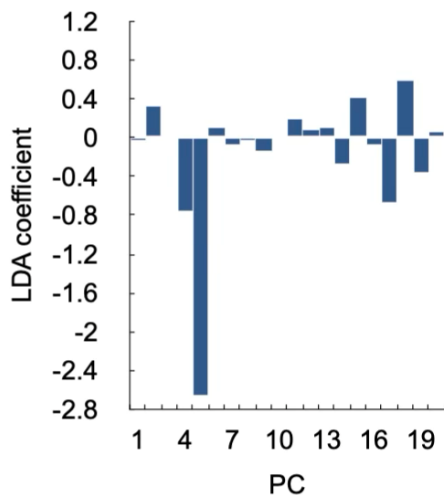


Fig. 7 各主成分に対する LDA 係数. PCA-LDA 解析において、各主成分が PEEK と PEI の分類にどの程度寄与したかを示す. PC5 成分が最も大きな LDA 係数を示し、両材料の判別に最も重要な主成分であることが明らかとなった.

さらに、LDA 軸に対する各主成分の寄与を解析したところ、PC5 および PC4 が分類に大きく寄与していることが分かった (Fig. 7)。この結果は、PEEK と PEI の識別に重要な情報が、ACF 全体の単純な減衰挙動ではなく、高次主成分に含まれる周期的または複雑な動的モードに存在すること

を示している。

以上の結果から、TXB データに機械学習解析を組み合わせることで、静的透過像や単一の ACF 減衰数マッピングでは捉えきれない、材料固有の微細な動的差異を抽出できることが示された。これは、構造や吸収コントラストが類似した材料に対しても、TXB が動的情報に基づく新たな識別手法として有効であることを示している。

3.4. PCA-LDA 特徴量の周波数解析

前述の PCA-LDA 解析により、PC5 が PEEK と PEI の判別に重要な主成分であることが示された。そこで、PC5 がどのような動的特徴を反映しているのかを調べるため、PC5 に含まれる周波数成分を解析した。まず PEEK および PEI の ACF データを PC5 軸に投影したところ、PEEK は PEI よりも大きく異なる PC5 スコアを示した。このことから、PC5 で表される動的特徴は、PEEK により強く現れていると考えられた (Fig. 8 左)。

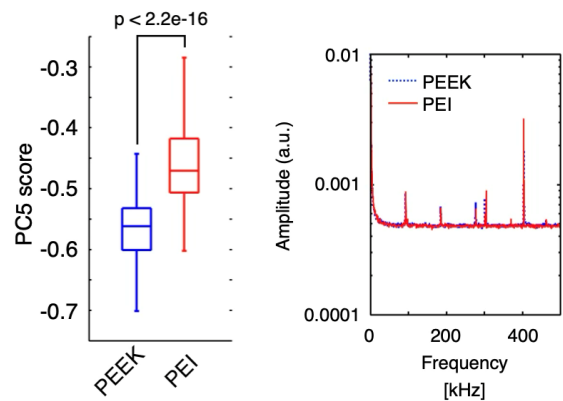


Fig. 8 PC5 の周波数特性と PEEK・PEI における高周波成分の比較. (左) PEEK および PEI の PC5 スコアの箱ひげ図. (右) PC5 に対する FFT 解析により得られた振幅スペクトル. PEEK および PEI の ACF データに対する FFT 解析結果. PC5 で顕著であった 300 kHz および 400 kHz 付近の周波数帯域に着目したところ、PEEK と PEI でピーク位置の違いが認められた。

次に、PC5 に対して高速フーリエ変換 (FFT) 解析を行った。その結果、PC5 には主に 300 kHz 付近および 400 kHz 付近の高周波成分が含まれていることが分かった。さらに、ピクセルごとの ACF データに対して FFT 解析を行い、これらの周波数帯域に注目したところ、PEEK では約 301 kHz および 403 kHz 付近に、PEI では約 304 kHz および 405 kHz 付近にピークが観察された (Fig.8 右)

このように、PEEK と PEI では ACF プロファイルに含まれる周波数成分がわずかに異なっていた。したがって、PC5 は単なる減衰速度の違いではなく、材料ごとに異なる高周波の動的モードを反映していると考えられる。この周波数成分の違いが、PCA-LDA 解析による PEEK と PEI の高精度な識別に寄与したと考えられる。

4. 参考文献

- [1] H. Sekiguchi, M. Kuramochi, K. Ikezaki, Y. Okamura, K. Yoshimura, K. Matsubara, J. W. Chang, N. Ohta, T. Kubo, K. Mio, Y. Suzuki, L. M. G. Chavas, Y. C. Sasaki; Diffracted X-ray Blinking Tracks Single Protein Motions, *Scientific Reports*, 8, (2018), 17090.
- [2] M. Kuramochi, H. Omata, M. Ishihara, S. Ø. Hanslin, M. Mizumaki, N. Kawamura, H. Osawa, M. Suzuki, K. Mio, H. Sekiguchi, Y. C. Sasaki; Tilting and rotational motions of silver halide crystal with diffracted X-ray blinking, *Scientific Reports*, 11, (2021), 4097.
- [3] T. Taniguchi, K. Ishizaki, D. Takagi, K. Nishimura, H. Shigemune, M. Kuramochi, Y. C. Sasaki, H. Koshima, T. Asahi; Superelasticity of a photo-actuating chiral salicylideneamine crystal, *Communications Chemistry*, 5, (2022), 4.
- [4] K. Ishizaki, D. Takagi, T. Asahi, M. Kuramochi, T. Taniguchi; Unraveling the Structural and Property Differences between Highly Similar Chiral and Racemic Crystals Composed of Analogous Molecules, *Crystal Growth & Design*, 23 - 7, (2023), 5330–5337.
- [5] M. Kuramochi, H. J. Kirkwood, J. C. P. Koliyadu, R. Letrun, R. Wijn, C. Kim, T. Masui, K. Mio, T. Arai, H. Sekiguchi, H. Kishimoto, A. P. Mancuso, T. Sato, Y. C. Sasaki; Direct observation of 890 nano-second dynamics of carbon black and polybutadiene in rubber materials using diffracted X-ray blinking, *Applied Physics Letters*, 123, (2023), 101601.
- [6] T. Arai, R. Inamasu, H. Yamaguchi, D. Sasaki, A. Sato-Tomita, H. Sekiguchi, K. Mio, S. Tsuda, M. Kuramochi, Y. C. Sasaki; Laboratory Diffracted X-ray Blinking to Monitor Picometer Motions of Protein Molecules and Application to Crystalline Materials, *Structural Dynamics*, 8, (2021), 044302.
- [7] T. Arai, K. Mio, H. Onoda, L.M. Chavas, Y. Umena, Y.C. Sasaki; The Blinking of Small-Angle X-ray Scattering Reveals the Degradation Process of Protein Crystals at Microsecond Timescale, *International Journal of Molecular Sciences*, 24 - 23, (2023), 16640.
- [8] M. Kuramochi, K. Hoshisashi, S. Shimomura, D. Sasaki, T. Arai, K. Mio, H. Sekiguchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, S. Akaho, Y. C. Sasaki; Sub-microsecond molecular motion analysis of polymer resins via transmitted X-ray blinking, *Optics Express*, 33 - 24, (2025), 51657–51657.
- [9] I. T. Jolliffe; *Principal Component Analysis*,

Springer Series in Statistics, 2nd ed., (2004).

- [10] J. Cohen, P. Cohen, S. G. West, L. S. Aiken;
Applied Multiple Regression/Correlation
Analysis for the Behavioral Sciences,
Routledge, 3rd ed., (2013)

5. その他成果発表等

- ・ 佐々木 裕次, 倉持 昌弘, ナノ秒 X 線動画でミ
クロ分子動態計測に成功 — 超小型 X 線光源

を用いた高速レントゲン動画の幕開け —, 共
同プレス発表, 東京大学・茨城大学・科学技術
振興機構 (JST), 2025 年 11 月 27 日.

6. 謝辞

本研究は、公益財団法人 島津科学技術振興財
団の研究助成を受けて実施された。ここに深く感
謝申し上げる。