

## あいちシンクロトロン光センター広角・小角X線散乱ビームライン(BL8S3)の概要

### 更なる性能向上を目指して

あいちシンクロトロン光センターBL8S3

山元博子 杉山信之\* 加藤裕和\*

#### 1. はじめに

あいちシンクロトロン光センターは、「産業利用」を主目的とした施設運営に取り組んできている。利用に際しての課題審査がないなど、機密事項の多い企業にとって利用しやすいシステムとなっていることから、日本国内の他の放射光施設に比べて産業利用が多い(図1)。ビームラインBL8S3 についても半数以上が産業利用である[1][2]。また、共用に確保しているビームタイムの年間利用率については、これまで平均 70-80%(130-140 件)程度で推移してきたが、徐々に増加傾向にある。特に 2020 年 1-3 月期は 100%を超えてキャンセル待ちが発生するほどの状況にある。更に、2020 年コロナウイルス禍の中で測定代行の需要も高まっている。このような実情に鑑み、ビームラインとしては、幅広い層のユーザーが手軽に利用できるように、かつ精度と質の高いデータが取得できるように、様々な試みを行っている。この小論では、本ビームラインの現状を紹介するとともに、将来の展望について述べたい。

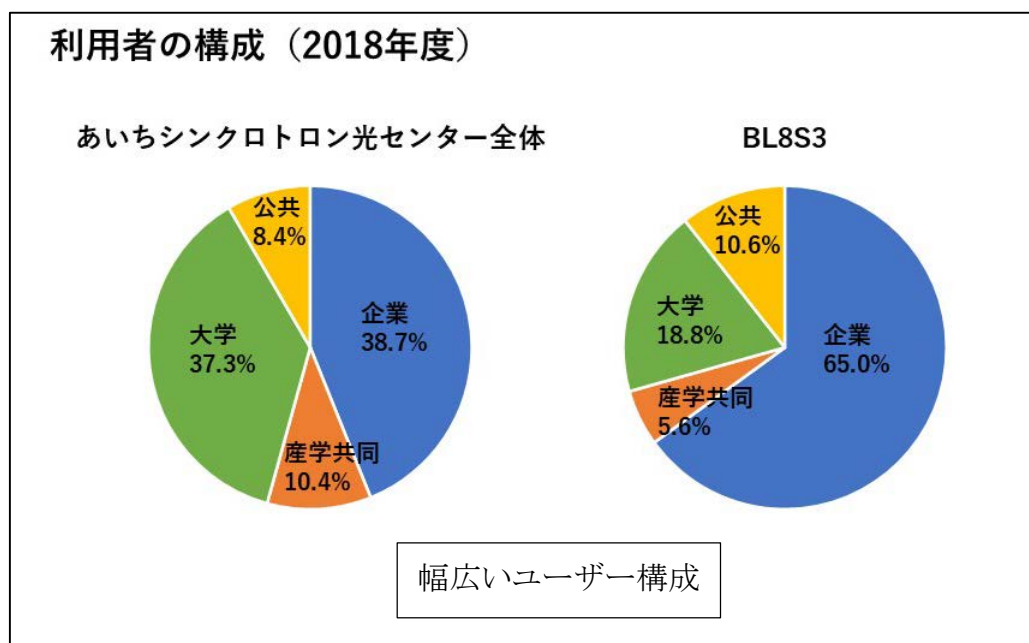


図1 あいちシンクロトロン光センター全体とビームライン 8S3 のユーザー構成

\* 現在の所属 あいち産業科学技術総合センター

## 2. 実験ハッチの概要

広角・小角 X 線散乱ビームライン (BL8S3) では、結晶中の原子配列のようなオンゲストロームオーダーをとらえる広角 X 線回折 (WAXD: Wide Angle X-ray Diffraction) から、例えば、高分子のラメラ構造や溶液中のタンパクの凝集体などナノメートルオーダーの散乱体を観測する小角 X 線散乱 (SAXS: Small Angle X-ray Scattering) の領域を取り扱う。特に SAXS 領域においては、ラボ機を用いて精度よく測定しようとする場合、長時間の露光を必要とするため、より放射光施設向きの測定といえる。ここでは、BL8S3 実験ハッチの概要について述べる。

光源から実験ハッチまでの模式図を図2に示す[1][2]。光源からの幅広い波長分布をもった光の中から、スリット(S1)、一結晶分光器(SXM: Single crystal X-ray Monochromator)で単一波長のビームを取り出す。このビームは集光ミラー(ロジウムコート平板ミラーM0)で上方にはね上げられ、スリット(S2)、シャッター(DSS: Down Stream shutter)、スリット(S3)を経由して、実験ハッチに導かれる。一結晶分光器としてはゲルマニウム結晶 Ge(111)と Ge(220)が設置されており、それぞれ波長  $1.5 \text{ \AA}$  (8.2 keV)と  $0.92 \text{ \AA}$  (13.5 keV)の X 線を用いることができる(利用できる X 線の波長を連続的に変えて測定できないことが、本ビームラインの今後の課題と言えなくもないが)。X 線は水平方向に細長い断面をしており、試料位置で縦  $0.3 \sim 0.4 \text{ mm}$ 、横  $0.4 \sim 1.0 \text{ mm}$  程度の大きさである。

表1に本ビームラインにおける測定のための仕様を示す。X 線ビームとしては、先に述べたよう

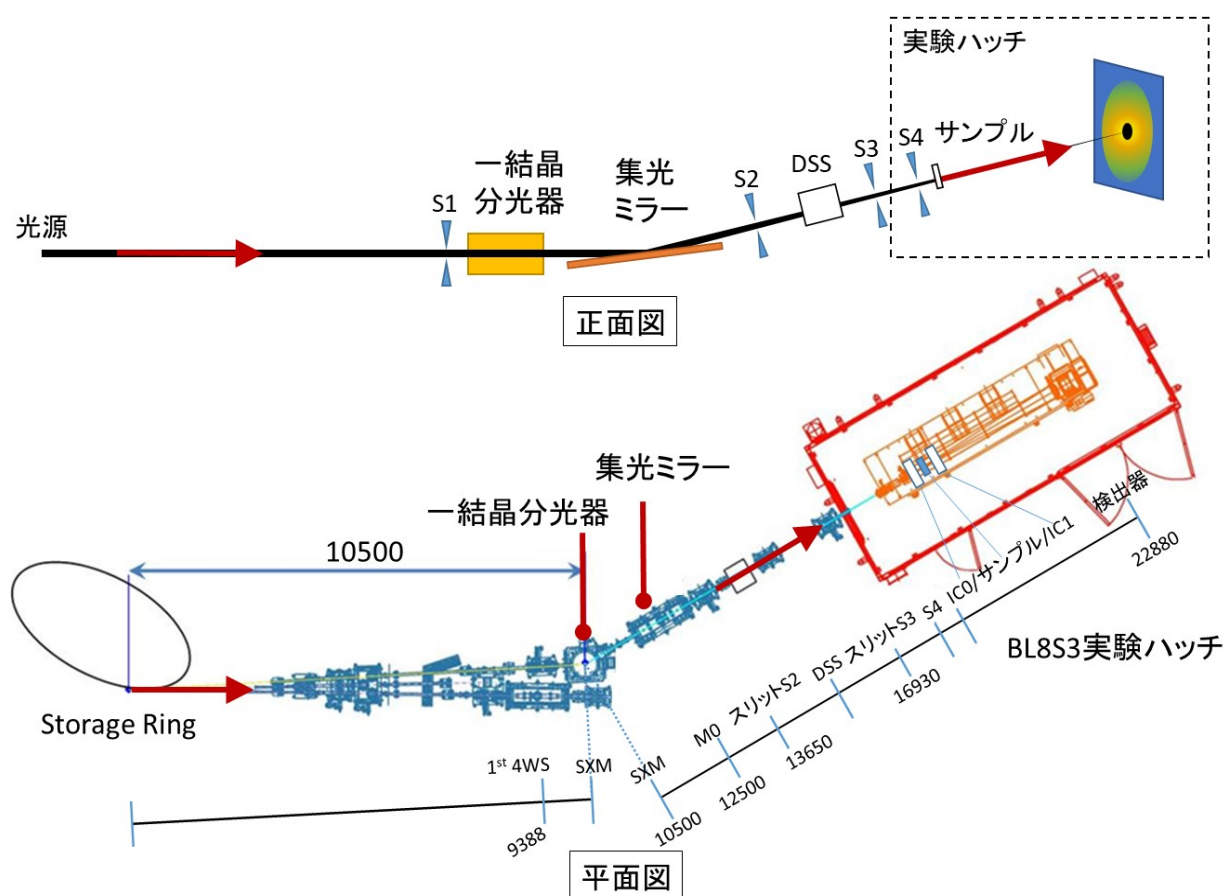
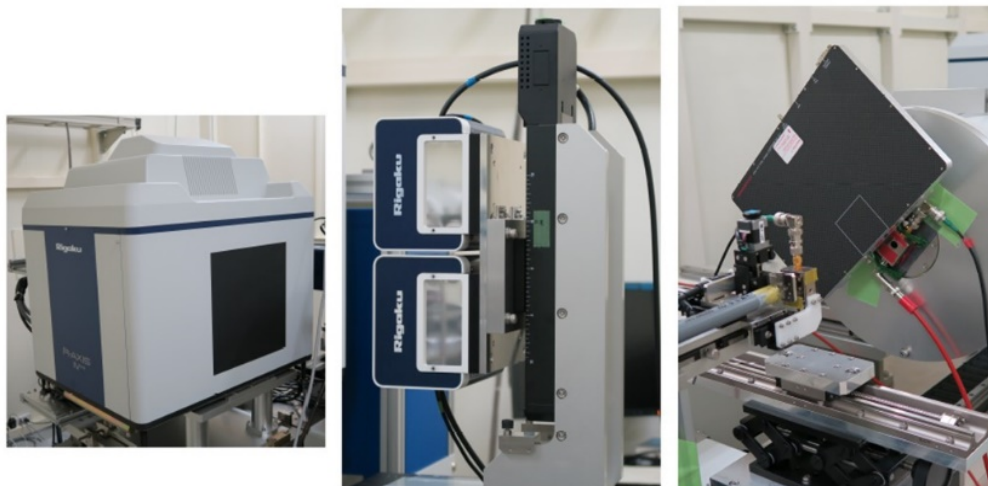


図2 BL8S3 における光軸系

に 1.5 Å と 0.92 Å の 2 波長を用いることができる。試料周辺機器については後述する。カメラ長としては、SAXS から WAXD 領域までの測定を意識して、4 m、2.2 m、1.1 m、0.45 m、0.20 m を選択することができる。なお、これまで 0.20 m および 0.45 m のカメラ長の場合、試料下流側に設置したイオンチャンバー(IC1)の形が散乱データ画像に映るため、IC1 を取り外さざるを得ず、透過率の測定ができなかった。2020 年 2 月からは、ビームストッパーとして、フォトダイオード(約 1 mm × 1 mm サイズ)を埋め込んだ直径 6 mm サイズのものを使用するようにした。試料を透過した X 線ビームの強度はフォトダイオードでモニターすることとなり、結果としてイオンチャンバーの影に邪魔されることなくすべてのカメラ長において透過率測定ができ、フルに散乱データを取得できるようになった。ビームストッパーが大きいとのクレームが時々ユーザーから出てくるが、現在、フラックスを落とさずにビームサイズを絞る調整を試みており、条件が整い次第より小さいビームストッパーに変更する予定である。

表 1 BL8S3 における測定仕様

波長	2種類 1.5 Å (8.2 keV)、0.92 Å (13.5 keV)
試料周辺	サンプルチェンジャー(6)、加熱ステージ、 溶液セル、GI-SAXS ステージ 等
カメラ長	4 m、2.2 m、1.1 m、0.45 m、0.20 m
ビームストッパー	φ 6 mm (フォトダイオード入)
検出器	イメージングプレート (R-AXIS IV++) PILATUS 100K (2 台組み合わせ) Flat Panel センサ



	R-AXIS IV++	PILATUS	Flat Panel
検出面積 pixelサイズ	30×30 cm 3000×3000 pixel 100um/pixel	8.3×3.3 cm 487×195 pixel 172um/pixel	5.1×5.1 cm 1032×1032 pixel 50um/pixel
検出面積比較	広い	狭い	
データ取得時間	長い(露光時間+4分*)	短い	

\* IP読み取り+消去時間

図3 BL8S3 の検出器とその特長

検出器としては、イメージングプレート(IP)の R-AXIS IV++を使用することが多い(図3)。これは、IPの検出面積が 30 cm × 30 cm と広いためであるが、反面、IP上の画像データの読み取りと消去に4分ほどかかり、高速の繰り返し測定には向かない。経時変化追跡測定には、現在、PILATUS 100K 2台を組み合わせで使用している(図3中央)。検出面積は限られるが、R-AXIS IV++と同じ程度の  $q$  レンジをカバーできるように設置している。しかし、PILATUS100K を利用するデメリットとして、検出面積が小さいため、円環平均などの解析データでは、同じ露光時間においても IP と比較して SN 比は悪いという点が挙げられる。検出器の位置や方位は、要望に応じて可変である。また、SAXS・WAXD 同時測定の場合は、WAXD に FlatPanel、SAXS に PILATUS を用いている。

### 3. なぜ小角領域測定が必要なのか？ -BL8S3の性能向上-

本ビームラインでは、スタティックな測定が比較的多い。しかし、幅広いユーザーの多種多様な要望に応え、異なる形状や性質に合ったデータ収集を行うためには、様々の改良が必要となる。ここでは、なぜ SAXS 領域の測定が必要なのかを意識しつつ、本ビームラインの改良に必要な課題について述べる。

図4(a) に、比較的に利用の多いカメラ長 2 m、X 線波長 1.5 Å の条件で、検出器 PILATUS 100K を用いて測定したコラーゲン繊維の二次元 SAXS パターンを示す。鋭い散乱ピークが多く観察されるが、最も低角側の一次ピーク(長周期約 670 Å)をクリアに解析するためには、できる限りカメラ長を長くとりたい。本ビームラインでも、4 m のカメラ長の使用が望ましい。勿論、ビームストッパーサイズとの兼ね合いも大事であるが、寄生散乱除去などの課題も絡んでくる。

例えば、高分子試料を高温でメルトさせ、ある一定の結晶化温度に一気に冷却する温度ジャンプ実験など、時間とともに変化する構造を追跡する動的測定を考えてみる。メルト状態での高分子鎖は、まず、その長い分子鎖が糸まり状に集まりランダムコイルを形成し、時々刻々とその形や大きさを変えていく(図4(b))。

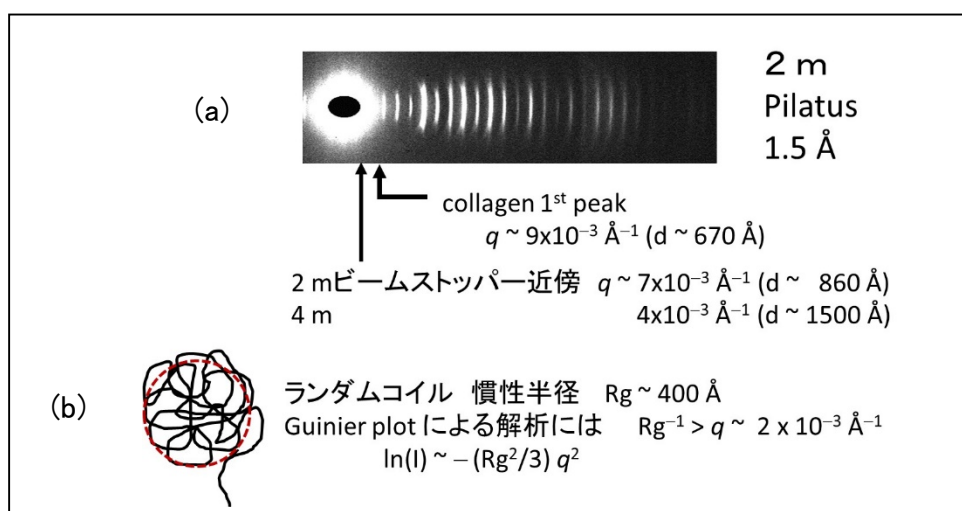


図4 (a) カメラ長 2m、波長 1.5 Å の条件で、PILATUS 100K を用いて測定したコラーゲン繊維の二次元 SAXS パターン、(b) 高分子ランダムコイルモデル図

その様子を、時分割測定によって取得した SAXS データを用い Guinier plot で解析しようとする ( $\ln(Iq^2)-q$ のプロット)、Guinier 近似の成立する  $q$  レンジ、すなわち  $q < R_g^{-1}$  ( $R_g$  はランダムコイルの慣性半径) に対応した  $q$  レンジのデータが必要となる。例えば  $R_g \sim 400 \text{ \AA}$  とすると、 $q < 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  となり、実際には、ビームストッパーのすぐ近くのデータの解析をすることになる。本ビームラインの設定では、長い波長 1.5 Å のビームを用い、カメラ長も最大の 4 m とし、ビームストッパーも、小さい 4 mm のものを用い、さらに中心付近の寄生散乱を効率よくカットしなければならない(図5)。

試料によっては異方性を持ったものもあり、二次元 SAXS パターンが重要となる。広範囲の二次元 SAXS パターンを測定するには、大面積の IP が有利である。しかし、上述のように二次元パターン取得までの時間がかかりすぎるため、高速の動的測定のためには、PILATUS 検出器でなければならない。現在、図3に示したように縦に PILATUS 100K を2台並べて測定に供している。

例えば2 m のカメラ長の場合、図6に示すように、IP で測定できる面積範囲に比べ、PILATUS 100K 2台を用いて測定できる範囲は、赤い枠で示したようになる。どの範囲を測定するかは、検出器の位置を変更することで対処も可能ではある。しかしながら、未知の試料の場合には、どのようなパターンが、どの範囲に出てくるのか分からない。例えば、中央に示した4点散乱パターン全体を PILATUS で捉えたい場合、カメラ長を1 m に変更するのも一つの手段ではある。しかし、カメラ長を変更するとなると、本ビームラインでは、現状、1.5 時間もかかっている(真空リーク、パイプ交換、ビームストッパー調整など、図5の真空パイプの交換に長い時間を要する。2019年4月からは、40 mm の大口径真空配管を導入したお陰で、それまで2時間かかっていたカメラ長交換が、30分程度短縮された。)。この問題の解決が将来の課題の一つではある。

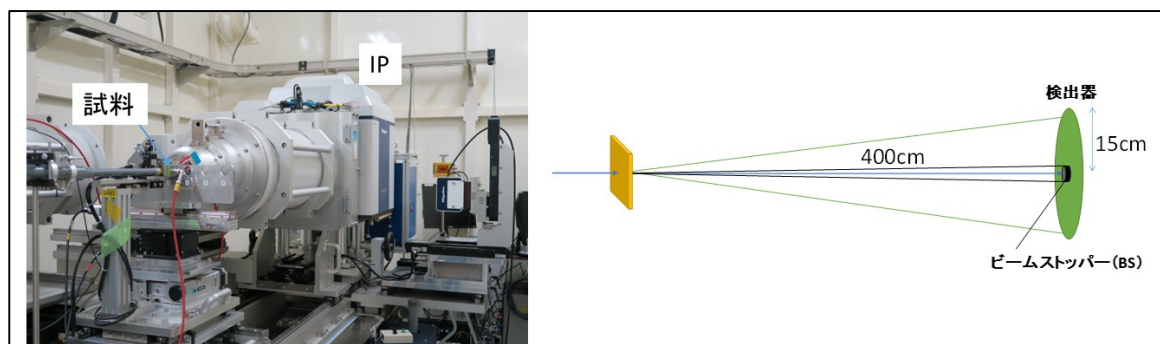


図5 試料から検出器までの外観と模式図

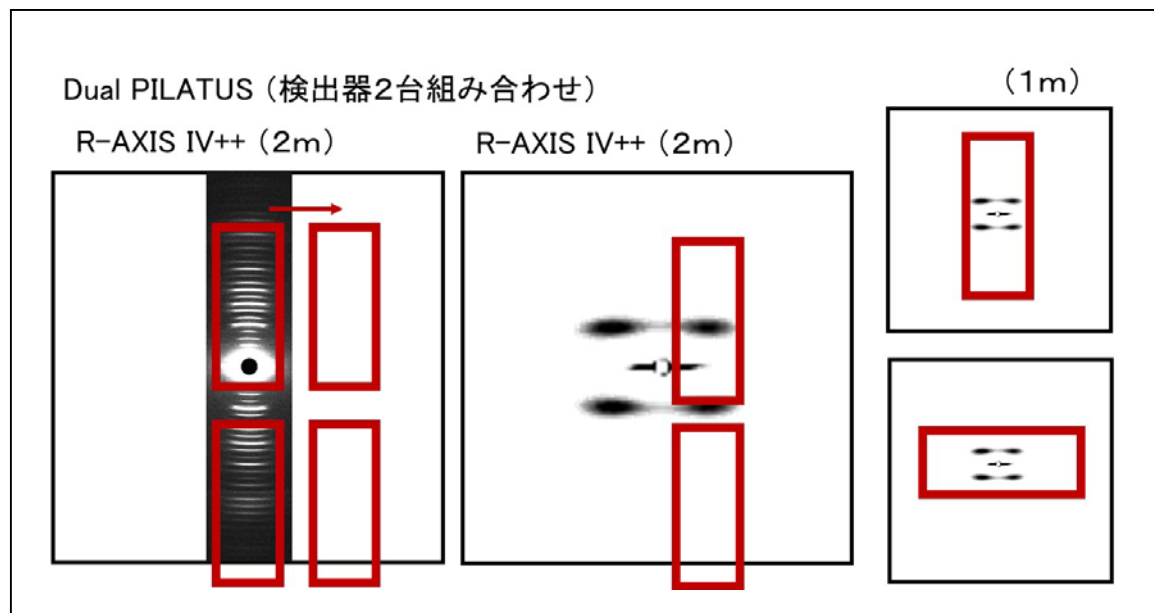


図6 広範囲の SAXS データの収集について (外枠の四角形が R-AXIS IV++ 検出器でカバーできる範囲。赤枠は PILATUS 100K 2 台を用いた場合で、2m では一部のデータが切れるが、1m の距離ではいずれも全体像がカバーできる。)

もう一つの改良の工夫としては、R-AXIS IV++相当の大面積をカバーできる光子計数器(例えば PILATUS 1Mあるいは2M)を導入したい。すでに国内外の放射光施設の SAXSビームラインでは、IPの使用を終了しており、その多くが大面積の光子計測型検出器にとって代わっている。

次に、波長について考える。既に述べたように、本ビームラインでは、 $0.92\text{ \AA}$  と  $1.5\text{ \AA}$  の2波長を選択することが可能であるが、小角散乱の測定には、 $1.5\text{ \AA}$  の波長が望ましい。BL8S3では一結晶分光器を用いている。上流からのビームは結晶分光器に  $26.6$  度の角度で入り、その角度に適したブラッグ反射をもつゲルマニウムの結晶面 Ge (111)と (220)を利用することで、先述2つの波長を作り出している。 $26.6$  度の角度をとっているのは、隣接するビームライン BL8S2、BL8S1の基幹部(光軸)と競合しないように設計しているためである。もし、二結晶分光器を導入することができれば、波長を連続的に変化させることができ、より柔軟な実験が可能となるが、隣接ビームラインとの機構上の問題などを考えると、二結晶分光器の導入は必ずしも容易ではない。その代案として、現状の一結晶分光器に、より長い波長をもつ結晶をさらに導入した3波長ビームの提供の可能性を検討している。

ビームストッパー周辺の寄生散乱のカットも重要である[3]。図7(A)のように、下流のスリット 2のエッジにビームが当たると寄生散乱が発生する。BL8S3のスリット系は図7(B)のような構造で、集光点を検出面に合わせており、寄生散乱が出にくいようになっている。設置されている4カ所のスリットの材質を、例えば Si 単結晶に変更することができれば、今以上に寄生散乱を抑えることが出来(ラフに言えば、Braggの反射条件を満たした X線成分しか散乱されないため)、さらにフラックスを向上できる可能性があり、その導入を検討しているところである。

フラックスを向上させることができれば、マイクロビームを用いた超小角X線散乱(U-SAXS: Ultra small-angle X-ray scattering)測定にも挑戦できるかもしれない。SPring-8の増永らは、図8のようにピンホールとシリコン単結晶を用いて、ガードスリット使用時には防げなかった寄生散乱(右下図(a))を効率よく除去し、マイクロビームを作り出している(図(b))。BL8S3では、2019年度にタンタル単結晶ピンホールを導入することで、それ以前と比べて、寄生散乱を大きく抑えることが出来るようになった。このように上流部分を高度化することで、マイクロビームの使用も可能性が出てくると思われる。

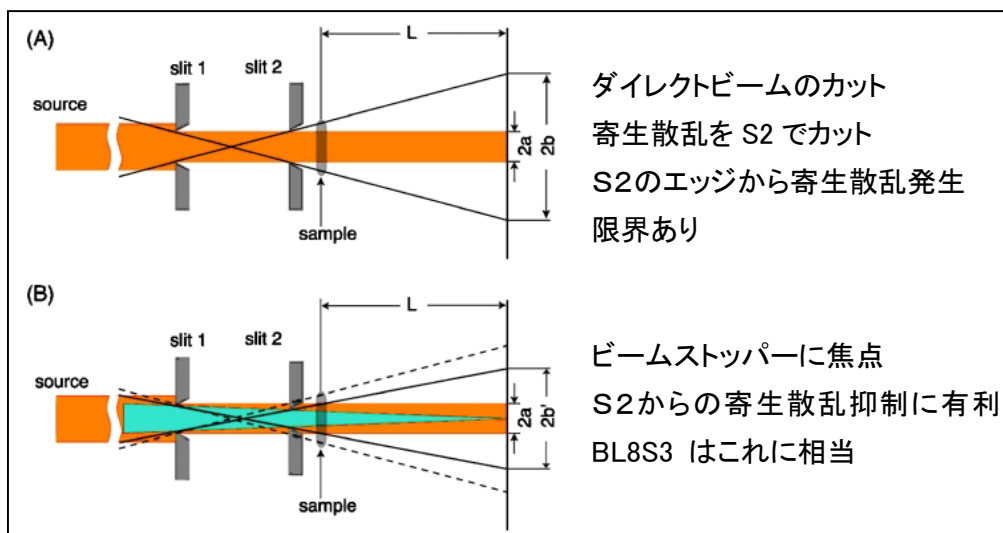


図7 ビームストッパー近傍の寄生散乱除去[3]

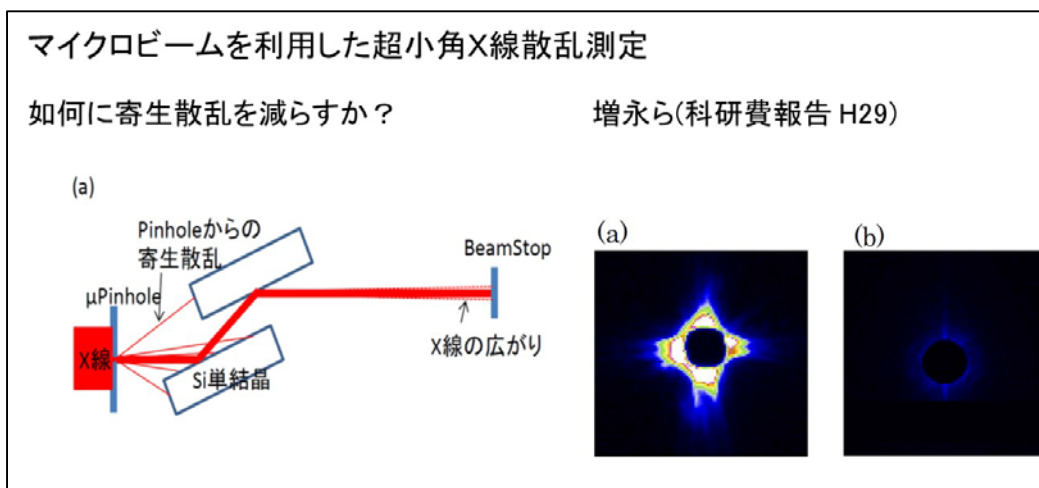


図8 マイクロビームを用いた U-SAXS 測定[4]



#### 4. 試料周りの改良

様々な条件で作製した試料の SAXS パターンを比較検討するには、数多くの試料ホルダーを並べてセットし、測定を逐次的に繰り返すオートサンプラーの利用が効率的である。現在、6連のサンプルチェンジャーを使用している（図9）。ユーザーの測定試料数が次第に増えてきていることから、より多数(80個)の試料をセットできる新しいサンプルチェンジャーをまもなく導入予定である。この試料ホルダーは、固体試料のセッティングだけでなく、キャピラリーに入れた液体試料も取り付けることができる。

液体試料の測定について補足しておく。本ビームラインでは、複数種の溶液セルが利用可能である。図10の溶液セルは、たんぱく質科学会でも図面を公開している一般的なホルダーであり、チラーによる温度制御も可能である。2020年度中に試料ホルダーを増やし、大量測定にも対応できるようにする予定である。図11の溶液セルは、中心に試料を置いて左右の注射器から液体(気体)を注入することができる。例えば、皮膚角層試料に水分を注入し、水によって生じる角層構造の時間変化過程などの用途に向いている。

**企業の多くが沢山の試料の自動測定を要望**  
(現在 6連サンプルチェンジャー)

- 80個程度の連続自動測定  
2020年度に導入予定
- 様々な形態の試料セットも可能  
(ヒーター、液体、固体、…)



図9 サンプルチェンジャーとサンプルホルダー



図10 溶液セル(1)。セルの窓板にはマイカを用いている。温度調節した水を循環させることでセルの温度を変化させることができる。(水循環装置: 名古屋大学 杉本泰伸准教授 (小角研究会メンバー)所有)

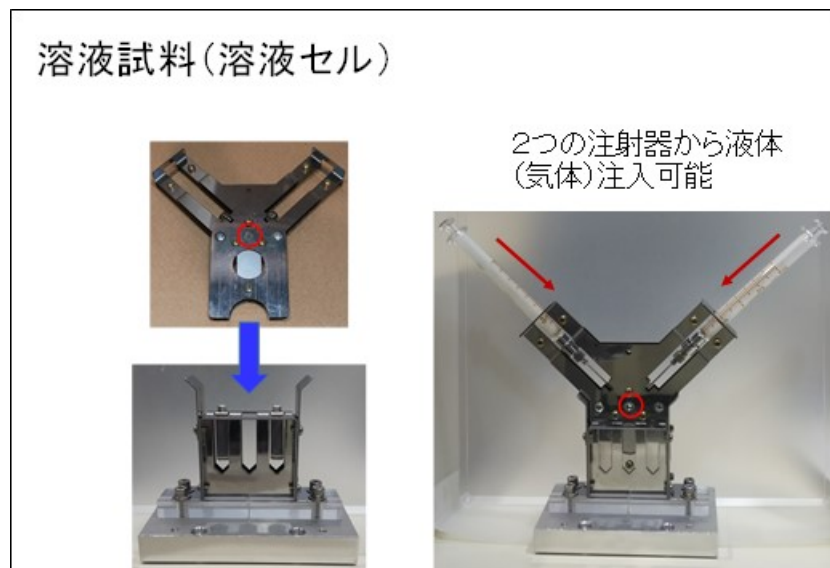


図11 溶液セル(2) 赤い丸の部分に試料がセットされている。左右の注射器から液体や気体を導入することで、環境変化に伴う試料の構造変化を逐次的に追跡可能である。(設計: 公益財団法人名古屋産業科学研究所 八田一郎博士 (小角研究会メンバー))

その他の試料周辺機器として、顕微鏡用冷却加熱ステージ Linkam があり、温度変化測定が可能である。また、試料台のセッティングを変更させることで、微小角入射 X 線散乱 (GI-SAXS: Gazing-Incidence Small Angle X-ray Scattering)測定も可能であり、シリコン基板上に展開した超薄膜などの構造研究ができる。(図12)

外部環境によって変化する試料を追跡する場合、SAXS・WAXD 同時測定が重要である。WAXD 測定用に Flat Panel、SAXS 測定に PILATUS 100K 2台組み合わせたものを用いた測定系についてはすでに触れた (図 13 (a), (b))。勿論、PILATUS 100K を広角用と小角用に一台ず

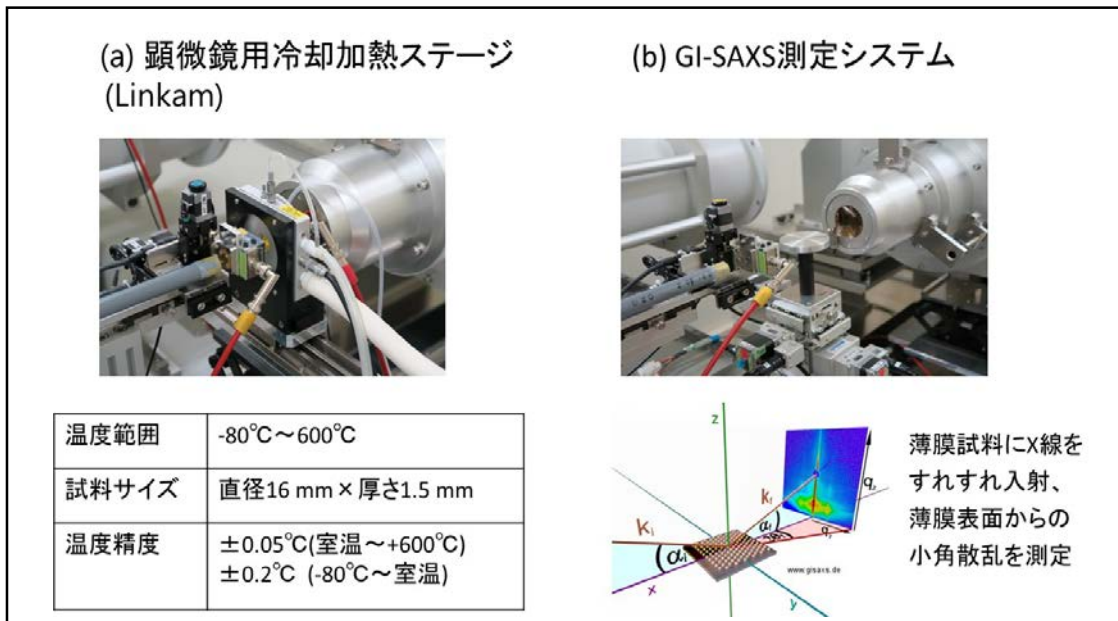


図 12 (a) 顕微鏡用冷却加熱ステージ(Linkam) (b) GI-SAXS 測定

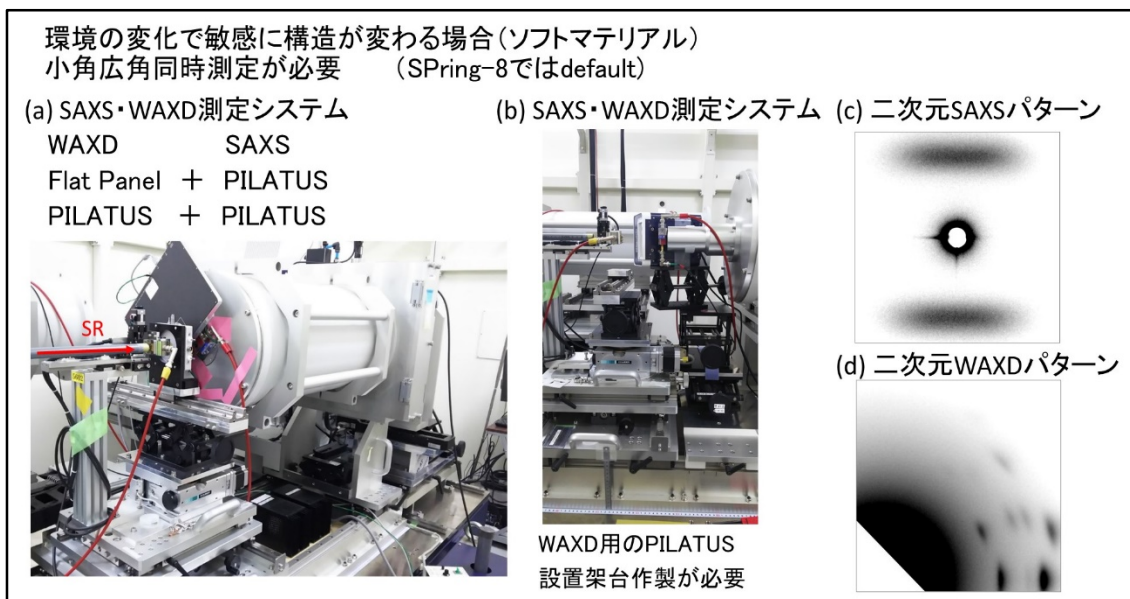


図13 (a), (b) SAXS・WAXD 同時測定系セットアップ。WAXD 測定に Flat Panel、SAXS 測定に PILATUS 100K を使用している。(c), (d) ポリテトラメチレンテレフタレート一軸延伸試料の SAXS および WAXD パターンである。

つ別々に使用することもできる。しかし実際には、試料の近くに嵩張った PILATUS を設置するには空間が狭く調整がやや困難である(図13 (b))。今後、是非とも改良したいと考えている。WAXD 測定に Flat Panel を設置する場合、図13 (a) に示すように、検出器を X 線が貫通することは許されないので、X 線ビームを避けるように多少光軸からずらせた設置をする。ずれの大きさをうまく調節することで、小角散乱成分も邪魔されずに後方の検出器に到達する。二次元 WAXD パターンの赤道線方向および子午線方向の回折を一枚のフラットパネルに収める工夫として、鉛直方向から 45 度に傾けたセッティングをする。図13 (c)、(d) は、ポリテトラメチレンテレフタレート軸延伸試料の二次元 SAXS および WAXD パターンである。SAXS パターンを邪魔することなく、限定的に赤道方向から子午線方向の回折を観察することができる。この方法が(苦しいながらも)今のところはベストである。二次元 WAXD パターン全体を一気に撮るためには、検出器の真ん中に穴を開けることが理想的である。中央の穴を通して小角散乱成分は後方に至る。高分子フィルムのイメージングプレートの場合には、中心に穴をあければ目的が達成されるが(勇気があれば、であるが)、既に述べたように、高速測定にはあまり向かない。高速測定が可能な光子計数装置の中心に穴が開いていれば、SAXS・WAXD パターンを同時に高速で撮ることが可能である。例として図14に、豊田工業大学田代孝二教授らと Advacam 社とが最近開発した穴あき検出器(Advacam QUAD)を広角にセッティングした、SPring-8 BL03XU での SAXS・WAXD 同時測定システムの全体を示す[5]。BL8S3 での導入も前向きに検討したいところである。このように様々の最新情報を得て、できる限り BL8S3 の高度化に反映させていきたい。

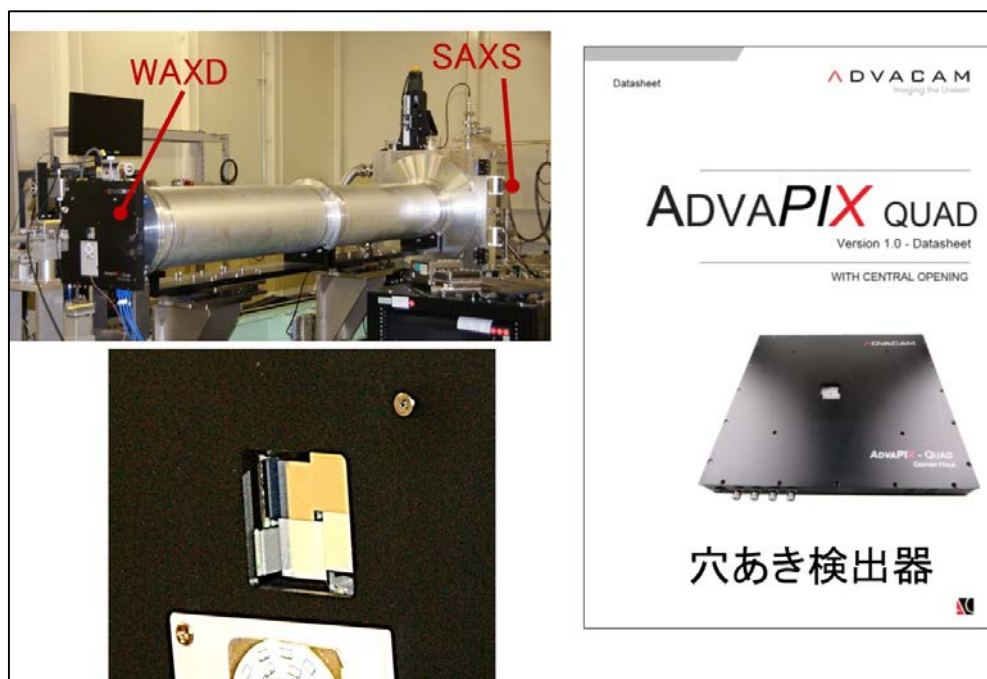


図14 WAXD 測定用に穴あき検出器を設置した SAXS・WAXD 同時測定系。穴あき検出器は4枚の小さな光子計測器をずらして貼り合わせたもので(Advacam, ADVAPIX QUAD)、中央の穴を通して小角散乱成分が後方の PILATUS 1M に到達する。写真は、SPring-8 BL03XU に設置されたもの(資料は豊田工業大学田代孝二教授提供)。

## 5. まとめ

あいちシンクロトロン光センターは、2020 年度に開所 7 年目を迎える。BL8S3 の整備も、この7年間で着実になされてきたと考えている。しかし、実際の測定時に会う様々の問題点について、この小論で述べてきたように、一層の改良が必要である。本ビームラインが、幅広い分野の数多くのユーザーに利用してもらい、彼らが満足する優れたデータを供給することができるよう、一層の努力をしていきたいと考えている。

## 6. 参考文献

- [1] あいちシンクロトロン光センターホームページ(<http://www.astf-kha.jp/synchrotron/>).
- [2] あいちシンクロトロン光センター2018 年度年次報告 (2019).
- [3] 雨宮慶幸, 篠原佑也, 日本放射光学会誌, **19**, 338(2006).
- [4] 増永啓康, 科学研究費助成事業研究成果報告書 (2017).
- [5] 田代孝二, 山元博子, 井口正俊, 増永啓康, 加部泰三, 第 68 回高分子討論会, 1D10 (2019).