

時分割小角 X 線散乱法を用いたダイナミクスの解析 Study of Dynamics using Time-resolved Small-Angle X-ray Scattering

*篠原佑也、雨宮慶幸
Yuya Shinohara and Yoshiyuki Amemiya

¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, Kashiwa 277-8561, Japan.

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

はじめに

本 PF 研究会の趣旨にも挙げられているように、小角 X 線散乱法 (Small-Angle X-ray Scattering: SAXS) はさまざまな試料を対象として幅広くナノ構造のキャラクタリゼーションに用いられており、ナノ構造解析に欠かせない測定手法の 1 つとなっている。電子顕微鏡などの同様のサイズ領域における他の測定手法と比べて、時間分割測定が可能であるという点が SAXS を特徴付けている。これには、シンクロトロン放射光源から得られる高輝度な X 線と、時間分割測定機構を有する高感度検出器の発展が重要な寄与をしている。本発表では特に BL-15A において可能な時分割 SAXS について、検出器を中心として事例を交えて簡単に紹介するとともに、より高輝度な光源を利用した時分割 SAXS の展開について、問題提起を行いたい。

BL-15A における時分割 SAXS

時分割 SAXS には、シャッターを用いて特定の瞬間の散乱像を取得する方法と、時間分解能を有する X 線検出器を用いて連続的に散乱像を取得する方法の 2 通りがある[1]。現在 BL-15A では主に後者の方法で実験が実施されており、PSPC [2], Imaging Plate (IP) [3], X 線 Image Intensifier と組み合わせた CCD 型検出器 (XRII-CCD) [4] の 3 種の検出器が用いられている。PSPC は 1 次元検出器であるものの、最高 1 ms の時間分解能が可能で光子計数型検出器であり、現在でも使用頻度は高い。IP については時間分解能が低いものの、ダイナミックレンジや空間分解能について非常に優れているため、たとえば小さく切った IP を高速

で交換することで、3 Hz の時分割 SAXS 測定などに利用されている[5]。BL-15A での時分割 SAXS 測定では XRII-CCD の使用頻度が最も高い。現在 BL-15A では C4880-10 と C7300 (共に浜松ホトニクス(株)) の 2 台の検出器が利用されている。C4880-10 がフルフレームトランスファー型であるのに対して C7300 がインターライン型であり、測定に必要な時間分解能やダイナミックレンジ等を考慮して CCD を選択できることも、XRII-CCD を非常に有用なものとしている。また Image Intensifier の利用は、過渡的な相の測定など、非常に微弱かつ異方的に出現する回折 X 線の測定に威力を発揮する[6]。さらに XRII のゲート機構と BL-15A 設置の刺激装置とを組み合わせることで、繰り返し現象に関してはミリ秒オーダーの時分割測定が可能である。

近年、光子計数型 2 次元検出器として、Dectris 社から PILATUS [7] が販売されている。ピクセルサイズは 172 μm 角で IP や XRII-CCD とあまり変わらず、 10^6 photons/s 程度の光子が入射しても飽和しない。基本的にはダークノイズや読み出しノイズはなく、8 keV で利用すれば吸収効率もほぼ 100%であるため、BL-15A のような偏向電磁石 BL における SAXS については、大変有効な検出器であると考えられる。検出器サイズが小さいので、SAXS-WAXS 同時測定にも容易に応用することができ、実際にアルカン結晶化過程の SAXS-WAXS 同時測定などを実施している。1 モジュールでは有効面積の不足 ($83.8 \times 33.5 \text{ mm}^2$) を懸念する向きもあるが、検出器のダイナミックレンジが 20 bit であることを考えれ

ば、複数モジュールを利用しても実際にはダイナミックレンジを有効に活用できない場合が多いだろう。たとえばナノ粒子を充填したゴムのように階層構造を有する場合には、カメラ距離にもよるが、1モジュールで20 bit を使い切ってしまうため、複数モジュールが並んだ大面積検出器を有効活用できない。このような検出器を導入し有効活用できれば、第3世代光源の SAXS に全く劣らないアウトプットが十分に期待できる。

その他、BL-15A に設置されているシャッターや刺激装置などをうまく活用すれば、試料に応じた様々な時分割測定が可能であろうが、残念ながらこれらの機器はあまり有効に活用されていないようである。BL-15A での SAXS を発展させ多様な試料・現象に応用するには、これらの機器の使用法やその管理方法（たとえばシャッターは取扱いによりすぐ壊れる）などを真剣に考える必要がある。

コヒーレント光を利用した時分割 SAXS

本研究会の他の発表からもわかるように SAXS に関しては第2世代放射光源の X 線でも、十分インパクトのある成果を残すことができ、またその需要も極めて高い。一方で、FEL や ERL などの次世代光源を見据えて、SAXS の立場から高輝度コヒーレント光を有効活用するような研究を提案することも様々な意味で重要であろう。現在でも国内では SPring-8 では条件を整えればコヒーレント光を用いた SAXS は可能である。具体的にはコヒーレント回折顕微法 (Coherent Diffraction Microscopy: CDM) [8], X 線光子相関法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) [9] などである。また軟 X 線領域ではあるものの、パルスコヒーレント光を用いた小角散乱のホログラフィー測定 (Fourier Transform Holography: FTH) も注目を集めている[10]。CDM と FTH はそれぞれ Oversampling と Holography の

手法を用いて、散乱強度測定で失われた位相情報を復元する方法であり、試料サイズ < 有効コヒーレンス長とすることで試料の電子密度分布を実空間で復元することができる。一方 XPCS はスペックル像の強度揺らぎの測定から、構造揺らぎの情報を得る手法である。これらの測定法は、必ずしも SAXS と対応づけられて紹介されているわけではないが、コヒーレント X 線を用いているだけで (FTH の場合には Zone Plate や Pinhole を用いて更に参照光を作成する必要がある)、高精度な測定に必要な実験技術に関しては、時分割 SAXS に要求される技術そのものである。CDM や FTH などをパルス光源と組み合わせれば、現在秒程度に平均化された散乱像をピコ秒・フェムト秒で測定し、さらに実像復元につながる可能性もあり、例えばタンパク質合成過程などを直接観察できるようになるかもしれない。XPCS を用いれば今は観察することのできない試料内部の構造揺らぎを測定できる。これらの手法は SAXS と離れたところにあるものではなく測定手法の上でも測定対象の上でも SAXS に極めて近いものがあり、しっかりとした SAXS の知見を有する研究者が取り組んでいくことは重要ではないだろうか。

References

- [1] 八木直人、放射光、**19**, 349-355 (2006).
- [2] Y. Amemiya *et al.*, *Nucl. Instrum. Meth.*, **208**, 471-477 (1983).
- [3] Y. Amemiya, *J. Synchrotron Rad.*, **2**, 13-21 (1995).
- [4] Y. Amemiya *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2290-2294 (1995).
- [5] Y. Amemiya & K. Wakabayashi, *Adv. Biophys.*, **27**, 115-126 (1991).
- [6] Y. Shinohara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 097801 (2005).
- [7] Ch. Brünnemann *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **13**, 120-130 (2006).
- [8] J. Miao *et al.*, *Nature*, **400**, 342 (1999).
- [9] Y. Shinohara *et al.*, *JJAP*, **46**, L300-L302 (2007).
- [10] S. Marchesini *et al.*, *Nature Photonics*, **2** (2008) in press.