

2017年3月13日
小角散乱UGミーティング

KEK-PF 清水伸隆

<http://pfwww.kek.jp/saxs/>

メンバー(2017年3月現在)

●PF小角散乱ビームラインメンバー

- BL全般・BL高度化整備

五十嵐教之、清水伸隆、森丈晴、大田浩正(三菱)

- X線小角散乱測定解析、ユーザー支援

西條慎也、米澤健人(2016年10月～)(BioSAXS分野)、
高木秀彰(マテリアル分野)

- 解析ソフトウェア開発/データベース開発

谷田部景子(SAngler)、高橋正剛(Synthesizer/Serial data解析)

- 秘書

小針美由紀

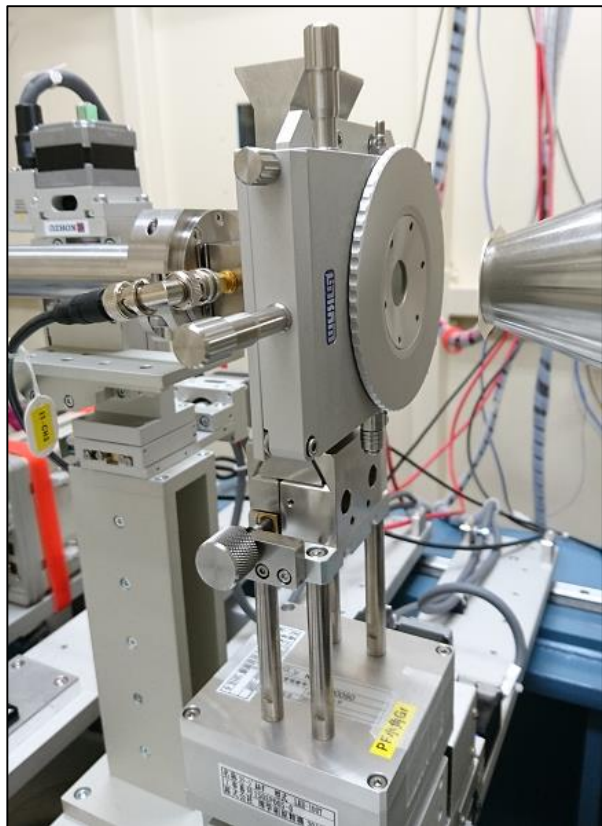
●PF制御グループ(BL測定制御・SSCソフトウェア開発)

永谷康子、小菅隆

装置整備1

(1) 加熱冷却ステージ2種の導入

どちらも試料位置は再現良く
利用出来る。

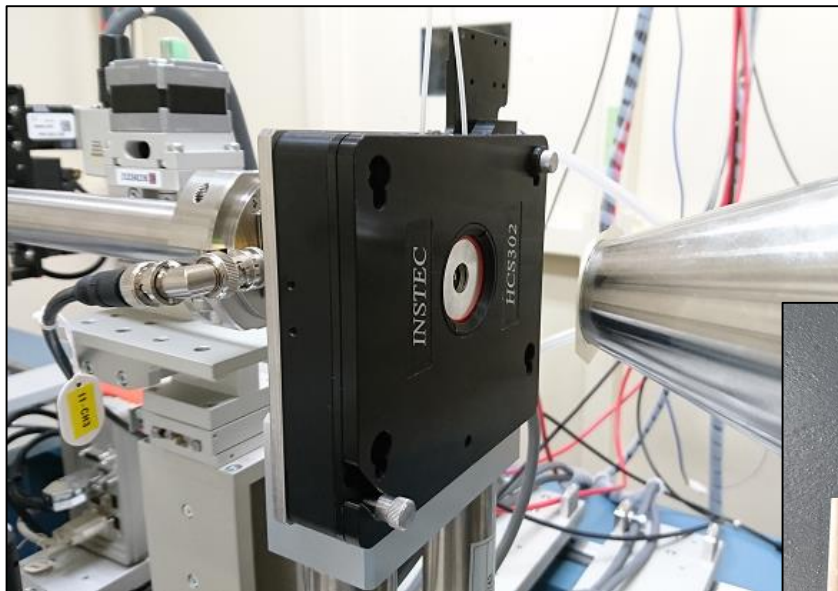


10002L

(Linkam Scientific)

-190~600 ° C

- PCからのリモート制御に

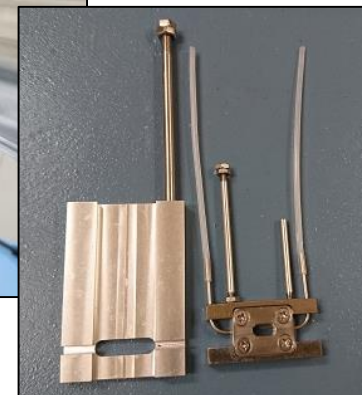


HSC302-LN190

(Instec)

-190~400 ° C

- Spring-8 BL40B2の大田さんより紹介して頂きました。
- 実際の温度範囲はもう少し狭い？(今のところ-100~230°Cまでは利用実績があります)

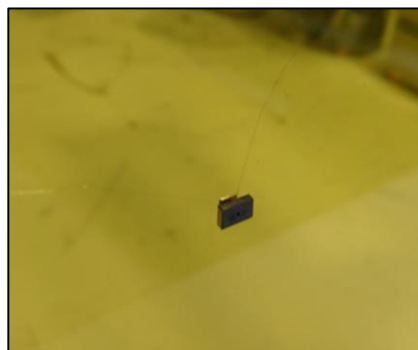
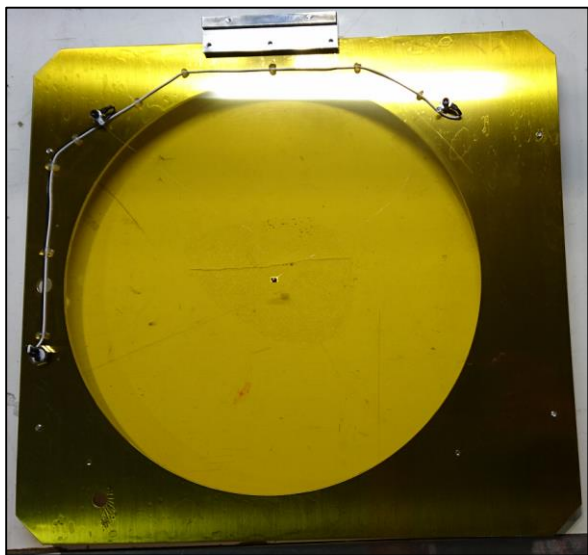


Sample Cells for
Instec stage

Capillary,
Powder,
Plate,
Solution

装置整備2

(2) 柄の影がないPD入りビームストッパー & PD入りGI用ビームストッパー



V3 × H5 mm

V4 × H6 mm

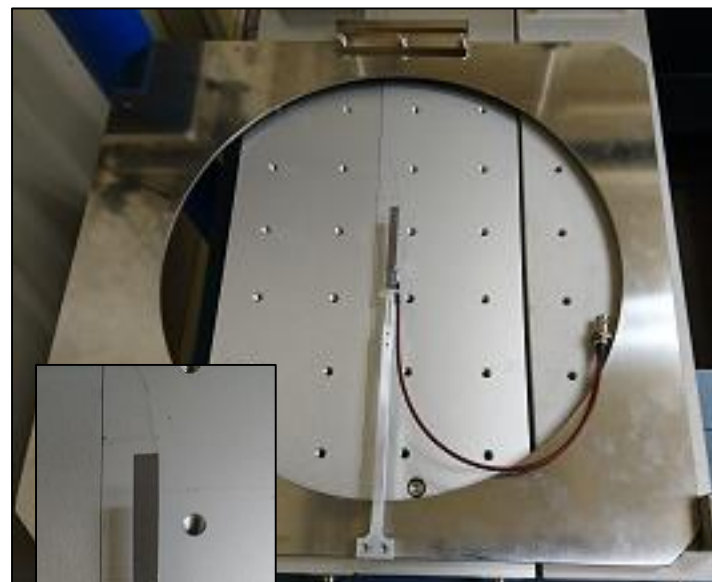
V5 × H6 mm

Φ3 mm@BL-15A2

(2017年4月～)

Φ25 μm Al-Si (1%) wire

SPring-8 BL45XUで最初に導入され、その後BL03XU、PFでも同様のタイプを導入しました(理学相原精機製)。



試料で半割を行なう際に利用できるPDを仕込みました。

装置整備3

(3) 積分強度計測系の変更

Pico. Amp. → Current Amp.



低ノイズ電流アンプ (DLPCA-200 (FEMTO Messtechnik))

- 積分強度(カウント値)の直線性の向上
 - ダークレベルを差し引く必要あり。
 - SAngler対応済み
- 全計測チャンネルにアンプ導入
 - 試料前 μ C(Ch2)、試料後 μ C(Ch3)、試料後ビームストッパー内PD(Ch4)

(4) SDD(シリコンドリフト検出器)の導入



- 異常小角散乱のために蛍光検出器を導入
 - XR-100FastSDD(C1窓、He/真空環境)
 - XR-100SDD(0.5mil Be窓)(Amptek)
 - デジタルパルスプロセッサは現状兼用。
 - 真空での利用のために、今後BL-15A2のTender-GIチャンバを改造する計画。

<http://amptek.com/products/c-series-low-energy-x-ray-windows/>

装置整備4

(5) ファイルサーバーの更新@BL-6A, 10C

- BL-6A、10Cともに設置から5年経過し、どちらも不調気味。
- PILATUS導入後の容量・速度不足を解消。

@BL-6A(2016年10月～) @BL-10C(2016年4月～)
: 2.7 TB → 12 TB : 2.7 TB → 12 TB



装置整備5

(6) 微量分光光度計の更新@10C



Astra Gene II(昭光サイエンティフィック)

- 玉突きで、旧BL-10C機をBL-6Aに移設。
- 3BL共にオンサイトに整備完了。

(7) 分注機の高度化@10C

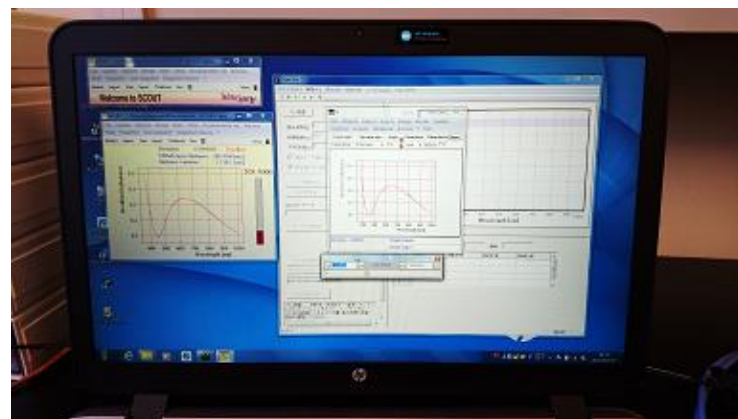


(日京テクノス)

- 試料部に冷却機構を導入。
- 96穴プレートだけでなく、0.5mlチューブにも分注可能に。
- BL-15A2のサンプルチェンジャーと同じGUIで操作可能。

装置整備6

(8) 光学膜厚計測システム(数10~数100nm) @生理試料準備室



DF-1045R1(テクノ・シナジー)

ファイバマルチチャンネル分光器flame
(Ocean Optics)を利用した光学膜厚計測
システム

解析ソフトウェアSCOUT

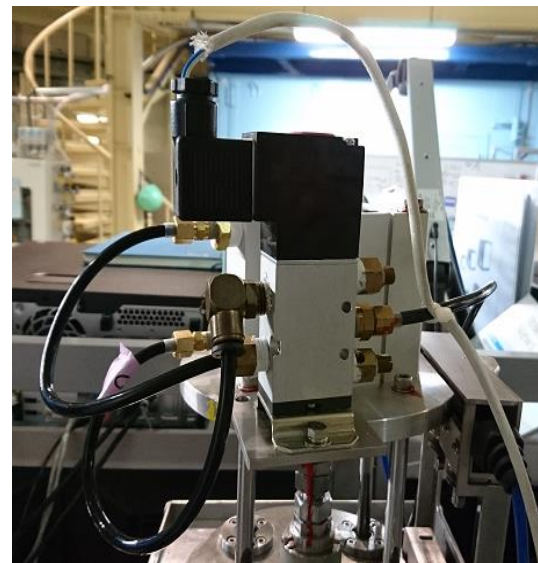
GI用の薄膜試料の事前膜厚計測に活用下さい。

装置整備7(トラブル対応)

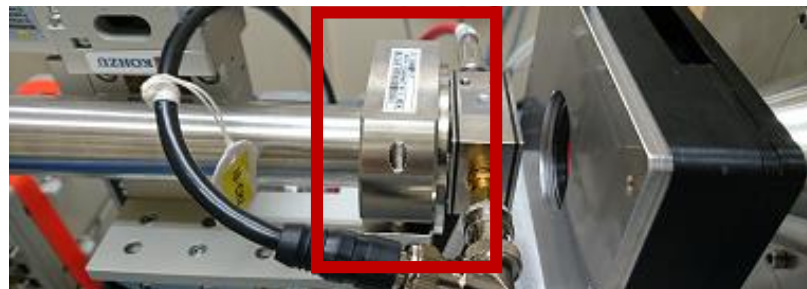
(9) VC2ゲートバルブ交換
@BL-10C



(10) DSS用圧空電磁弁交換
@BL-10C



(11) SiN窓カバークランプの導入



測定制御更新

(1) 全自動測定系の導入

◆ 試料側

回転サンプルチェンジャー (RSC)
グリッドスキャン
GISAXS時の入射角変動

+

■ 検出器側

PILATUSでGAPの無いイメージ
を取得するための検出器駆
動 (3カ所での計測)

全自動化

Pilatus 1

Directory: Z:\user\#nshimizu\#20170309test

File prefix: SAXS File type: tif cbf

No. images: 1

Exp. time [sec]: 0.5

Exp. period [sec]: 0.5

Exp. delay [sec]:

Start wait [sec]: 0 A: [Exp. Delay] B: [Exp. period] - [Exp. time]

No. cycle: 10 Cycle interval [sec]: 0.001 + A + B + 0

Detector position: Fix Change

Auto Manual

Relative to Current

Pos. 1 Ver: 0 Hor: 0

Pos. 2 Ver: 0 Hor: 0

Internal mode Single trigger mode Multi trigger mode External enable mode

Stage control

Stage control

Select stage type

Unuse stages

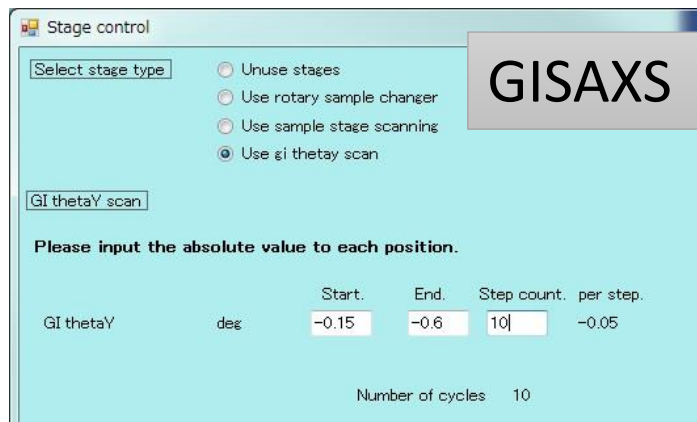
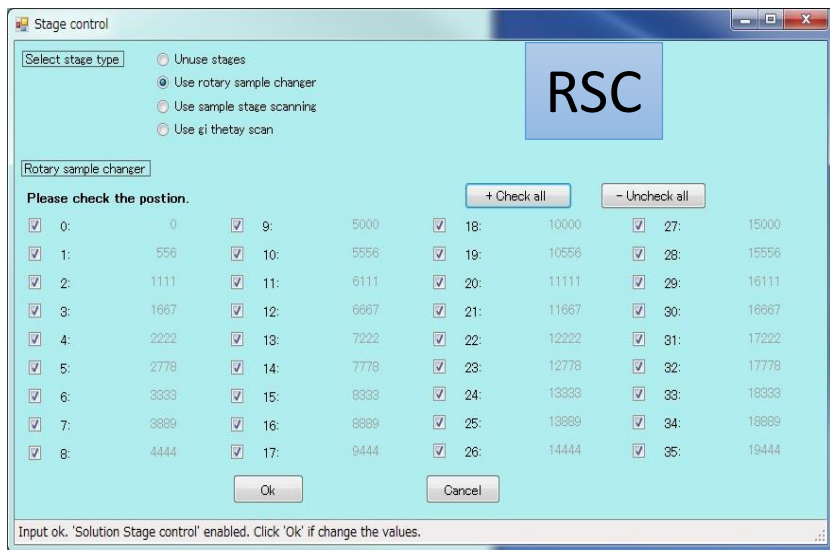
Use rotary sample changer

Use sample stage scanning

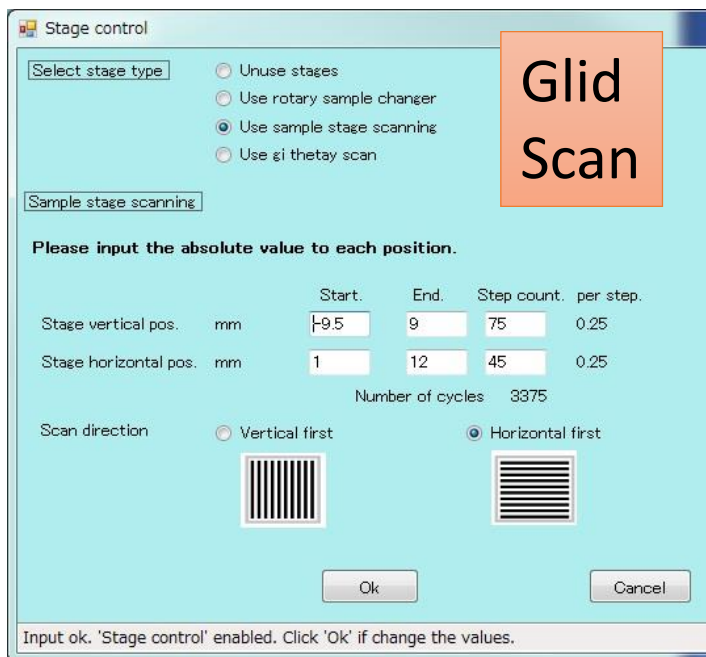
Use gi thetay scan

いずれかのステージ変動を設定すると、ボタンが黄色に表示される。

測定制御更新

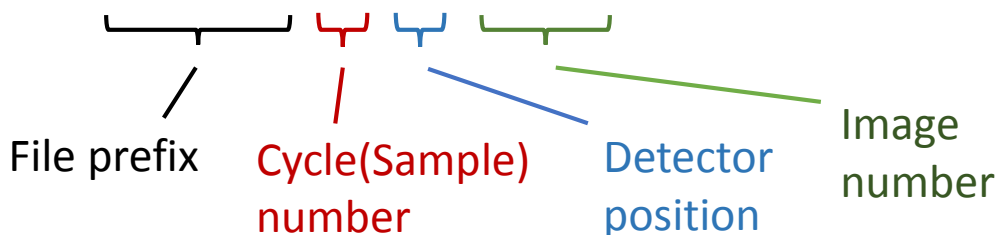


自動生成されるファイル名



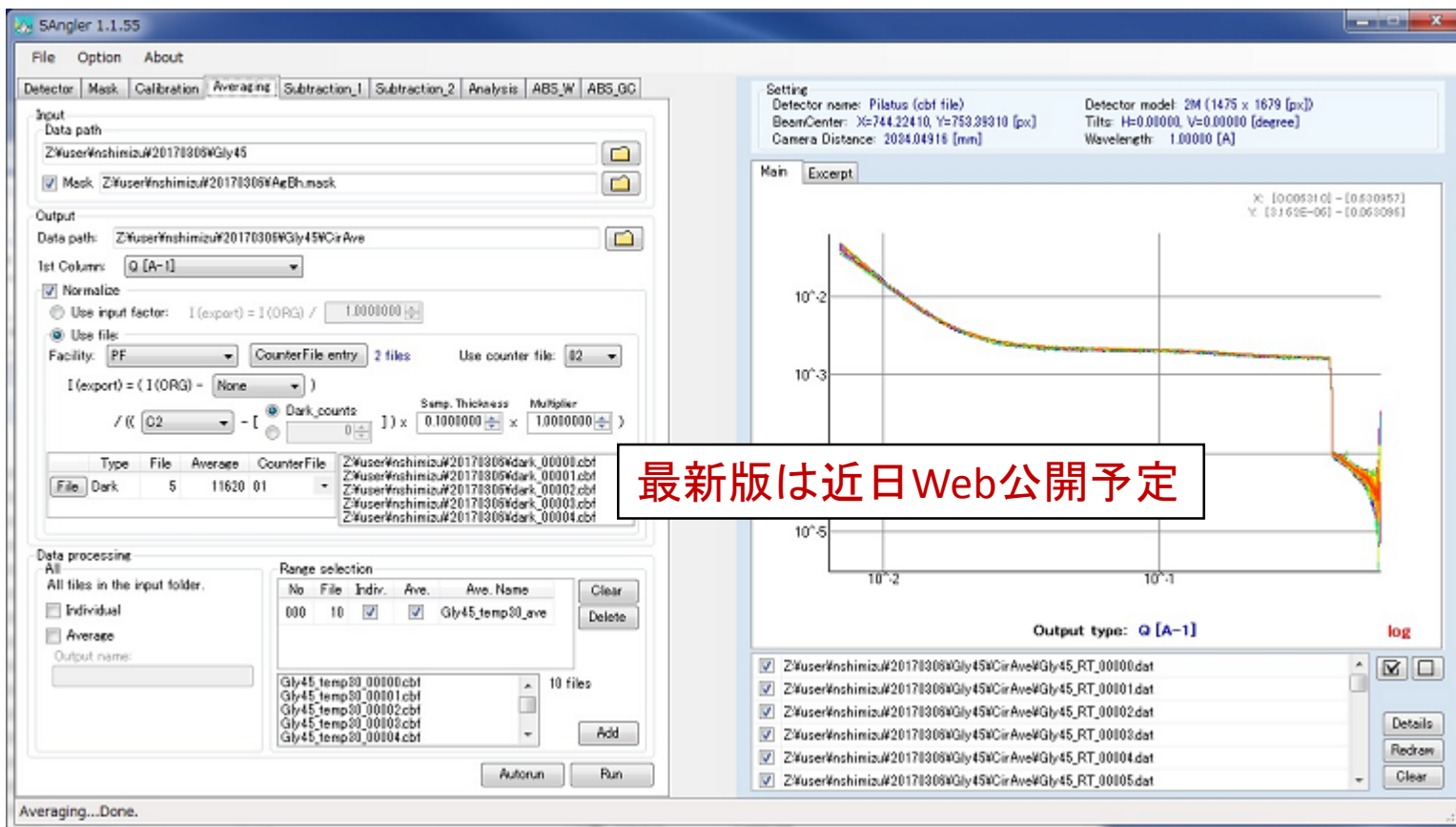
- sample_00_d0_00000.tif
- sample_00_d1_00000.tif
- sample_00_d2_00000.tif
- sample_01_d0_00000.tif
- sample_01_d1_00000.tif
- sample_01_d2_00000.tif

Synthesizer の
フォルダー監視
モードを使えば、
一定時間間隔
で画像データが
自動合成される





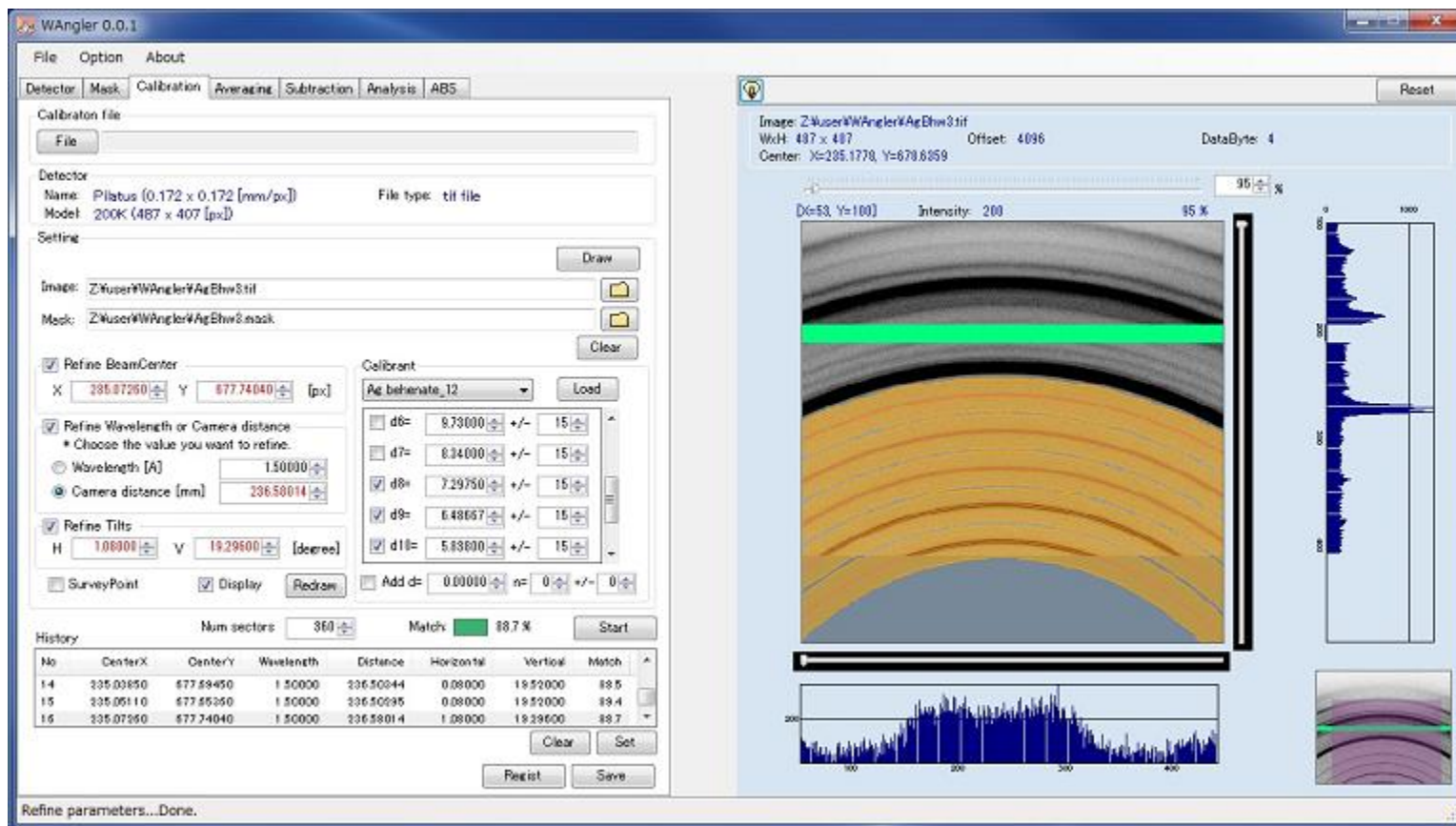
SAngler高度化 - <http://pfwww.kek.jp/saxs/SAngler.html>



- 絶対散乱強度への変換ファクターの算出(水・Glassy Carbon)
 - GCはSRM3600(NIST)を利用
- バックグラウンドの差し引き方法を2種類用意
 - (Sample-Back) or (Sample-Cell)-Φ(Back-Cell)
- X線強度で規格化する場合のダークレベルの差し引きに対応。



WAnglerテスト中



- AgBhによるキャリブレーションに対応。(CeO₂等もコンフィグメニューから作成すれば利用可能)
- 1次元化して、単純にバックを引くなどの処理は行える。
- GUIを一部修正中。修正完了後、Web公開する予定。

この1年の主なトラブル

- 2016年5月22日@BL-10C
 - BL-10Cでカメラ長3mのために真空パス1を利用すると真空引けず。真空パスの蓋が支柱部でズレて、蓋がちゃんと閉まらなくなっていた。固定部を調整して対応。その後問題なし。
- 2016年11月1日@BL-6A
 - 4×6mmPD入りBS破損
- 2016年11月6日@BL-6A
 - BL-6Aの試料前μイオンチャンバステージ水平軸が脱調。いったん、BL-15A2の同じステージと交換。メーカーにて修理。修理後のステージをBL-15A2に設置。
- 2016年11月13日@BL-6A
 - GI用WAXDチャンバ1の真空窓破損。翌日修復。
- 2016年11月30日、12月16-18日@BL-10C
 - ビーム強度測定に不具合発生。BIN電源、HV、V/F等を再起動。復旧。
- 2016年12月1日@BL-10C
 - 試料ステージと間違えて、ビームストッパーを激しく動かしてしまい、長時間検出器にダイレクトビームが入った。BSの方にも原因が不明だが問題が発生し、脱調して停止。
 - 不要な軸を誤って動かさないように、制御ソフトウェア上で操作が必要な軸以外をロックできるように修正した。

この1年の主なトラブル

- 2016年12月3日@BL-15A2
 - Tender-GIチャンバー内Omega軸動作不調。最終的にユーザーが制御PCを再起動して復帰。制御用LANのネットワークが瞬間的に切断されたこと&(こういった状況での)自動復帰プログラムにバグが有り復帰に失敗していたことが原因と判明。制御LAN用ネットワークスイッチ交換&バグ修正。
- 2016年12月6日@BL-6A
 - ビーム強度を計測したカウンタファイルに問題発生。計測中にカウンタファイルを開いて、閉じるときにファイルを上書きしたため、計測を続けていてファイルが裏で更新されていたのだが、ファイルを開いた時点で内容が戻されてしまった。同時にバックアップのファイルも同じ操作を行ってしまっていたため、その間のカウンタファイルの内容が完全に消失した。
 - カウンタや測定ログのバックアップファイルを、隠しファイル化した。もし、上記のようなトラブルでカウンタのバックアップファイルが必要になった場合は、Windowsの設定で「隠しファイルも表示する」ように設定を変更すればファイルが見えるようになる。
- 2016年12月18日@BL-15A2
 - BL-15A2小角検出器直前のΦ300mmカプトン窓破裂。その影響で、3×5mmBS、ノーズ窓(スペリオ)損傷。PILATUS無傷。
- 2017年2月26日@BL-10C
 - DSSの動作不良でDisturb発生。原因は圧空供給用の電磁弁の動作不良。交換し対応。

来年度の状況

● 創薬等ライフサイエンス研究支援基盤事業

- 創薬等支援技術基盤プラットフォーム(PDIS)の後継プラットフォーム事業が、4月から始まります(5年間です)。11月以降、PDIS同様にビームタイム供出が始まります(BL-10CとBL-15A2。BL-6Aはありません)。
- ビームラインの基盤整備・高度化を実施します。BioSAXS中心ですが、光学系や測定系などは利用に関して分野は関係ありません。ご協力のほど、よろしくお願いいたします。

● 高度化/整備予定

- BL-15A2の不具合のある垂直方向集光ミラーの更新。
- BL-15A2への μ 流路システムの導入。
- SAXSデータのWeb閲覧等を可能とするデータベースシステムの導入。
- (計画中)BL-15A2のTender-GIチャンバの改造・更新。BL-6Aのサイズ成形スリット更新など。
- TenderGI専用の測定GUIを新たに開発予定。
- 校正用の新しいベヘン酸銀、絶対散乱強度への規格化用Glassy Carbonを各BLに設置します。ご利用下さい(詳しい情報を後で説明します)。

● ビームタイム運営

- H29年度より、ビームラインの技術支援スタッフを段階的に3名雇用する計画です。特に秋のビームタイムからは現場での実践実習を行っていきます。ご協力、よろしくお願いいたします。

メンバー(2017年4月以降の予定)

●PF小角散乱ビームラインメンバー

- BL全般・BL高度化整備
五十嵐教之、清水伸隆、森丈晴、大田浩正(三菱)
- X線小角散乱測定解析支援
米澤健人(BioSAXS分野)、
高木秀彰、富田翔伍(2017年4月～)(マテリアル分野)
- 解析ソフトウェア開発/データベース開発
谷田部景子(SAngler/WAngler)、高橋正剛(Synthesizer/
Serial Data解析)
- BLユーザー支援
4月から2名、10月から1名追加の計画
- 秘書
小針美由紀

●PF制御グループ(BL測定制御・SSCソフトウェア開発)

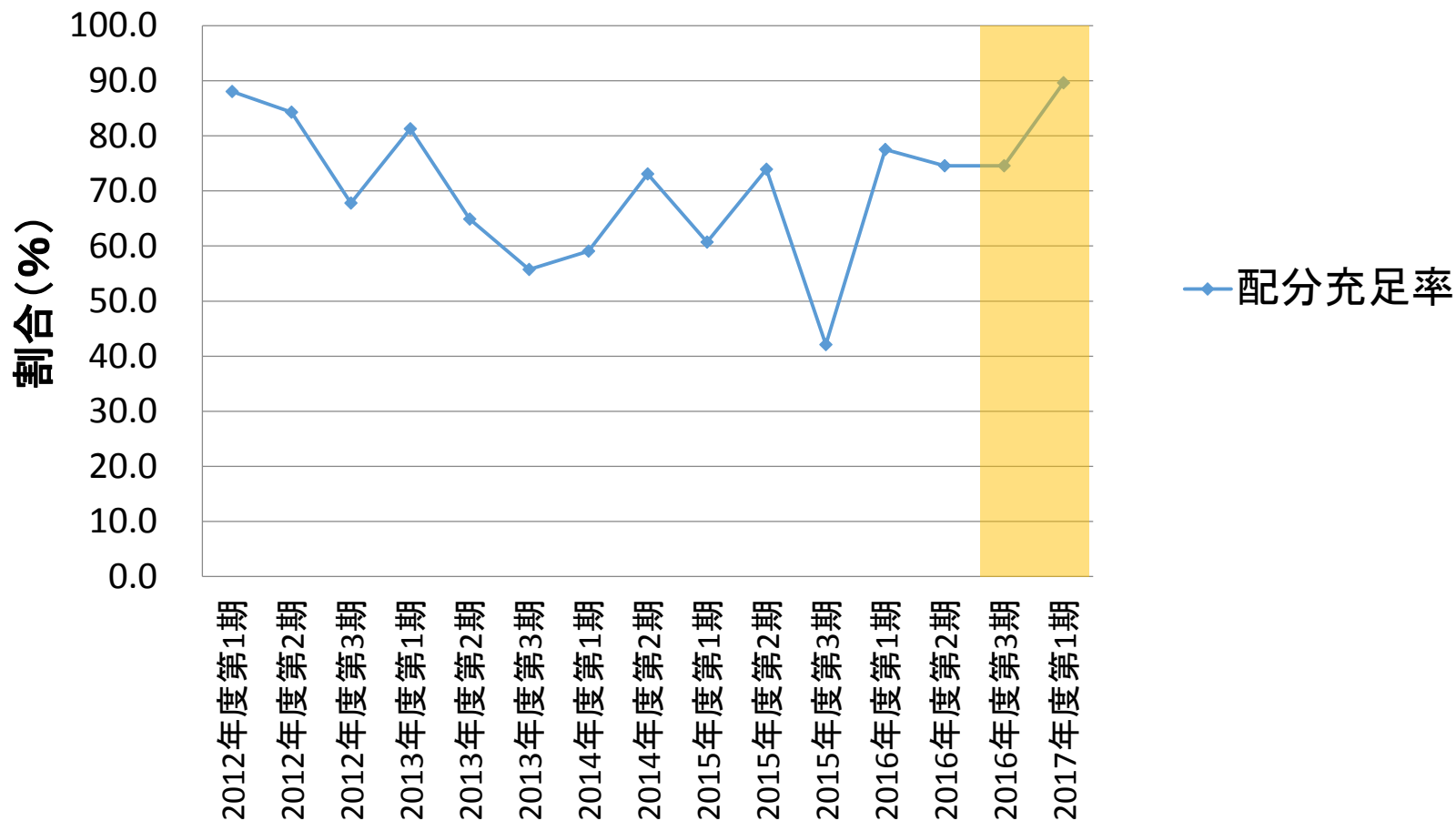
永谷康子、小菅隆

BT配分の状況

	2016年度第1期	2016年度第2期	2016年度第3期	2017年度第1期
配分充足率	77.5	74.5	74.5	89.6
有効課題	114	114	110	117
希望課題	94	97	79	50
希望後未配分課題	14	11	0	0
BT配分可能時間（時間）	2808	2832	2832	1872
ユーザー総希望時間（時間）	2880	3111	3111	1620
一般課題（G, P, スタッフ優先）（時間）	2160	2208	2208	1416
一般課題（G, P, スタッフ優先）（%）	76.9	78.0	78.0	75.6
創薬等PF留保（時間）	288	264	264	0
創薬等PF留保（%）	10.3	9.3	9.3	0.0
先端共用PF（時間）	0.0	0.0	0.0	0.0
先端共用PF（%）	0.0	0.0	0.0	0.0
民間共同研究（時間）	36.0	36.0	36.0	0.0
民間共同研究（%）	1.3	1.3	1.3	0.0
施設利用（時間）	36.0	75.0	75.0	36.0
施設利用（%）	1.3	2.6	2.6	1.9
その他留保（時間）	36.0	12.0	12.0	36.0
その他留保（%）	1.3	0.4	0.4	1.9
調整（時間）	252	237	237	384
調整（%）	9.0	8.4	8.4	20.5
未配分課題の割合（%）	14.9	11.3	0.0	0.0
15A2を第1希望だが他BLに配分（件数）	4.0	4.0	4.0	5.0
10Cを第1希望だが他BLに配分（件数）	9.0	9.0	18.0	10.0
6Aを第1希望だが他BLに配分（件数）	0.0	0.0	0.0	0.0

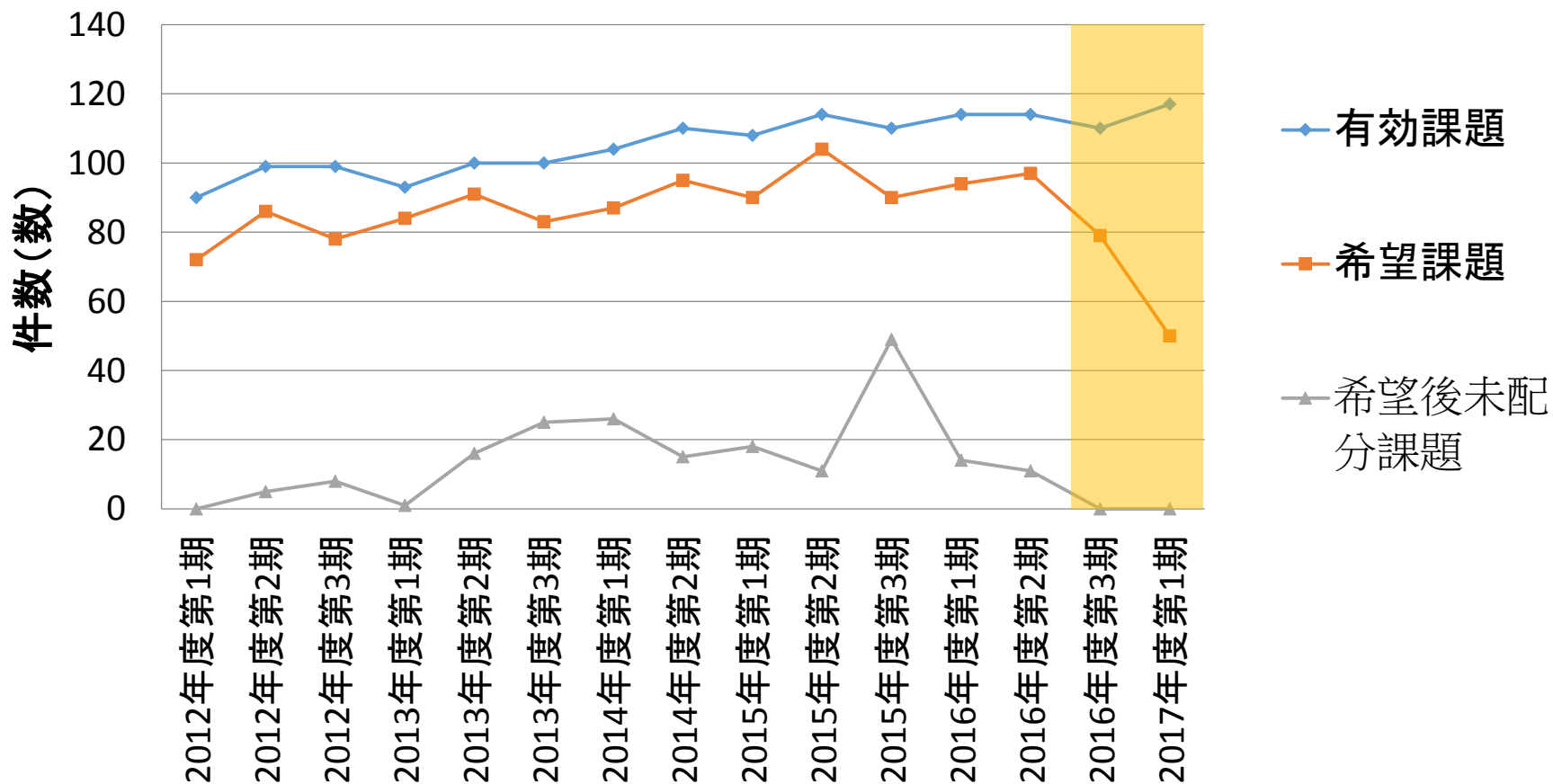
※2017年度の運転期間が特殊なため、2016年度第3期と2017年度第1期を1期間と見なして配分ルールを検討

配分充足率



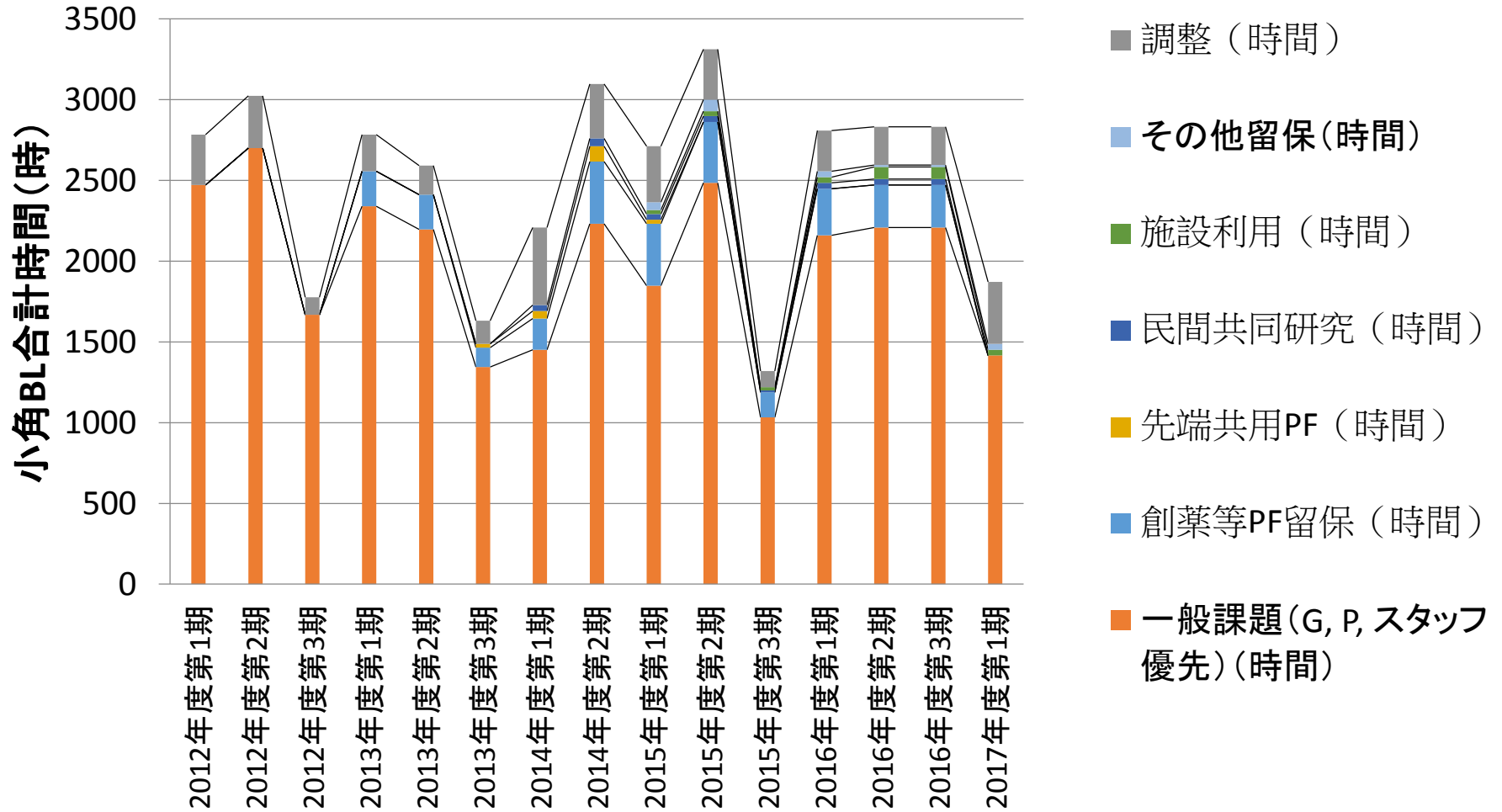
※2017年度の運転期間が特殊なため、2016年度第3期と2017年度第1期を1期間と見なして配分ルールを検討

課題数



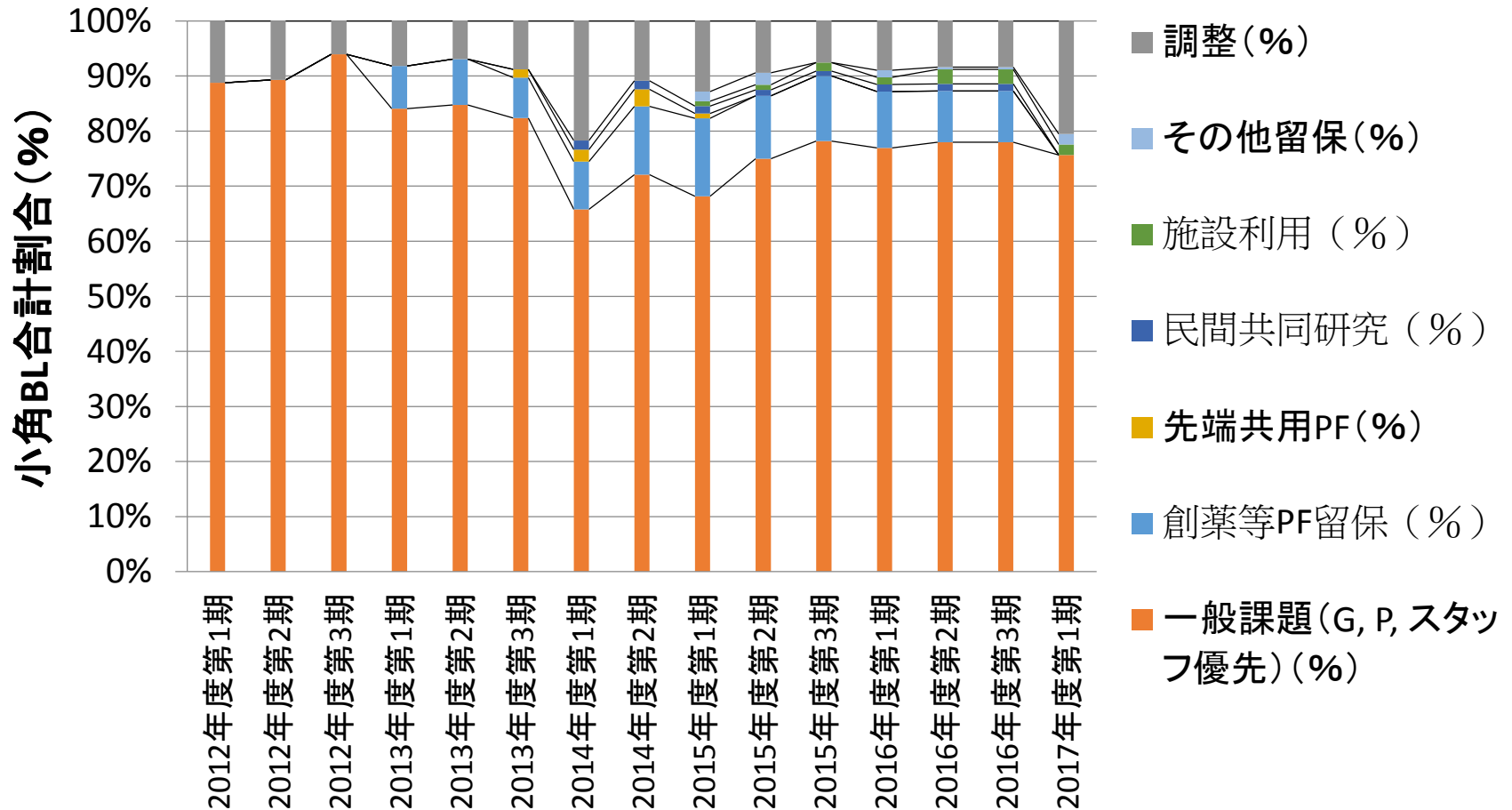
※2017年度の運転期間が特殊なため、2016年度第3期と2017年度第1期を1期間と見なして配分ルールを検討

BT配分の内訳(時間)



- 先端共用プラットフォームは2015年度で終了。
- 創薬等プラットフォームは2016年度で終了。

BT配分の内訳(割合)



- 先端共用プラットフォームは2015年度で終了。
- 創薬等プラットフォームは2016年度で終了。

補足1: 絶対散乱強度への規格化

- 論文投稿後にレフェリーからの指摘を受け、ご相談を頂くこともあります。IUCrで投稿規定としてルール化されておりますので、ご注意ください。
- SAS2015で案内されていましたが、APSのJan Ilavsky博士のUSAXSビームラインで評価済みのGlassy CarbonがNISTより販売を開始しました (SRM3600)。ビームラインでは、SRM3600がやや高額のため、別のGlassy Carbon (BAS社製) を3枚購入して各BLでお貸しいたします。(<http://www.bas.co.jp/1508.html#defaultTab14>)
- BAS社から購入したGlassy CarbonとNISTのGlassy Carbon間の変換値をそれぞれ箱に記載致しますので、絶対散乱強度化する際に計算に適用下さい。

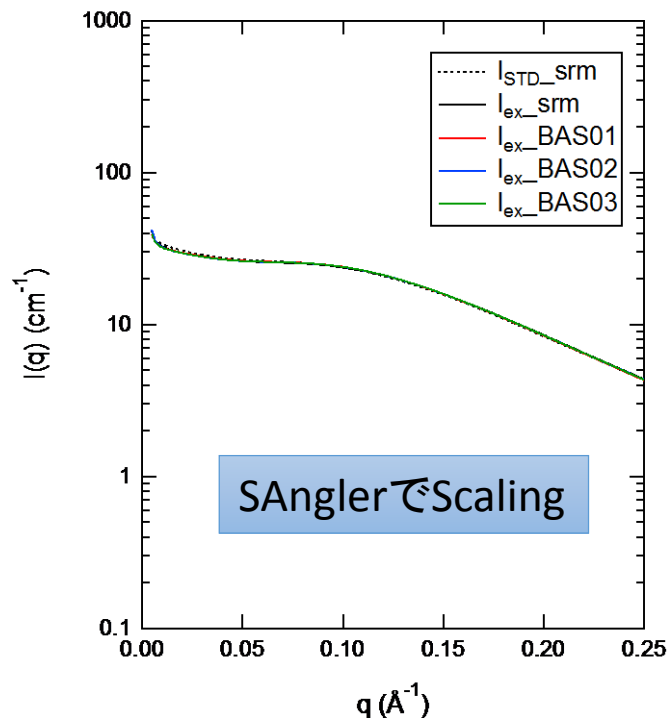
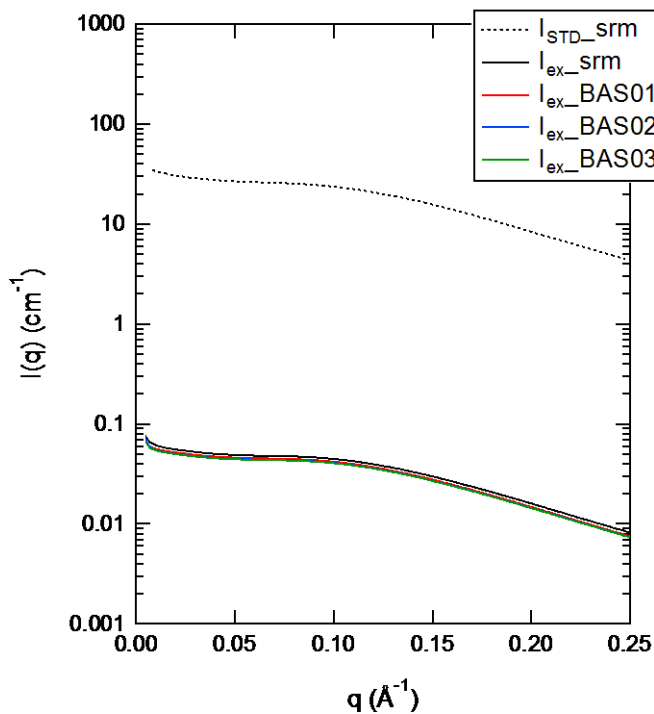
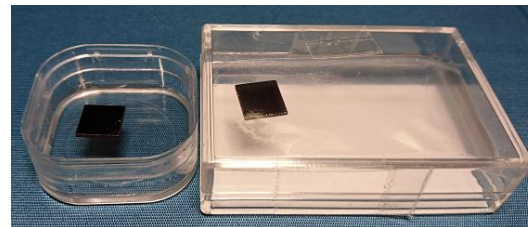
$$[\text{Scaling Factor}] = I_{\text{experiment}} / I_{\text{STD_RM3600}}$$

$$SF_{\text{SRM3600}} = \alpha \times SF_{\text{BAS}}$$

$$\Rightarrow \text{Conversion factor for absolute intensity} = [\text{Scaling Factor}] \times \alpha$$

- 溶液散乱の場合は、水を利用した絶対散乱強度化も可能です。SAnglerは水とGlassy Carbonの両方に対応しています。

規格化例



$$\text{Scaling Factor} = I_{\text{experiment}} / I_{\text{SRM3600}}$$

SF_{SRM3600}	$= 0.0018755$
SF_{BAS01}	$= 0.0017458$
SF_{BAS02}	$= 0.0017028$
SF_{BAS03}	$= 0.0016913$



$$SF_{\text{SRM3600}} = \alpha \times SF_{\text{BAS}}$$

α_{BAS01}	$= 1.074293$
α_{BAS02}	$= 1.101421$
α_{BAS03}	$= 1.108910$

※SAnglerのABC_GCタブに、この機能が実装されています。

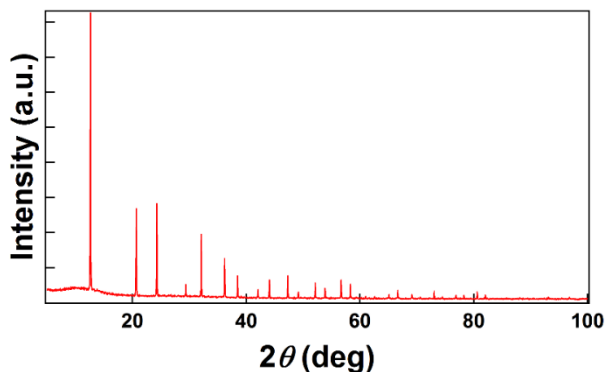
補足2: SAXS用の校正試料

- SAXS用の校正試料として、コラーゲン、ベヘン酸銀、セリア (CeO_2)などが活用されています。
- しかし、ベヘン酸銀に関しては、単一の結晶形の物を以前は米国から購入できましたが、現在は購入できなくなり、PFで持っていた分も底をついてしまい大変困っていました。
 - ネットで検索すると「東京化成工業」の商品が掛かってきますが、結晶多形があるので絶対に購入しないで下さい。正しいキャリブレーションができません。
- 京大・奥田先生からのご紹介で、岐阜にある長良サイエンスという会社が作成してくれることになりましたので、早速購入して評価してみました。
 - このベヘン酸銀を含む幾つかの校正用試料を、PFの熊井さん、春木さんにBL-08Aで計測して頂き、高木さんが解析しました。

入射X線エネルギー及びビームセンターの決定方法

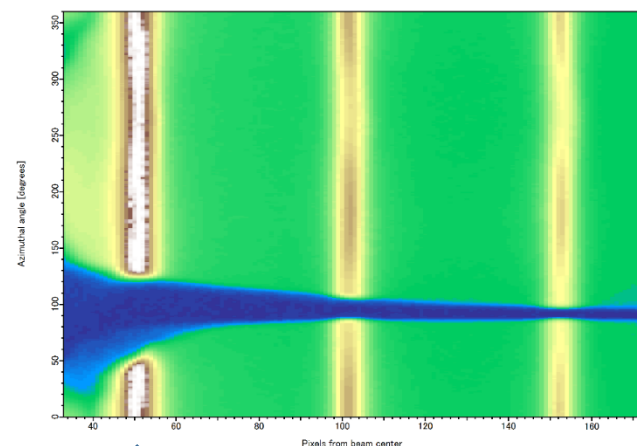
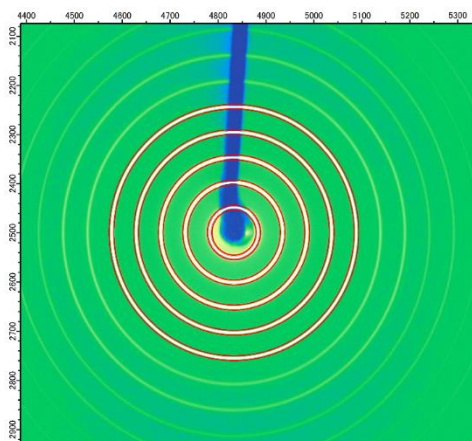
- ✓ カメラ長は191.3mmで固定なので、X線エネルギーをパラメータとする。
- ✓ Si(NIST 640d)の回折ピークの散乱角を、文献値と一致するようにエネルギーを求めた。
- ✓ ビームセンターはIGORのNikaを用いてセンターを決めた。最終的に散乱角とピクセル(散乱ベクトル)への極座標変換によりセンターが正確か目視で確認した。
- ✓ 一次元化はRigaku R-AXISの変換機能を使用

SiのXRDプロファイル



一次ピークの散乱角が保証書に記載された角度になるようにX線エネルギーを計算した。

ベヘン酸銀の2Dイメージ及び極座標変換後の2Dイメージ



直線なのでOK

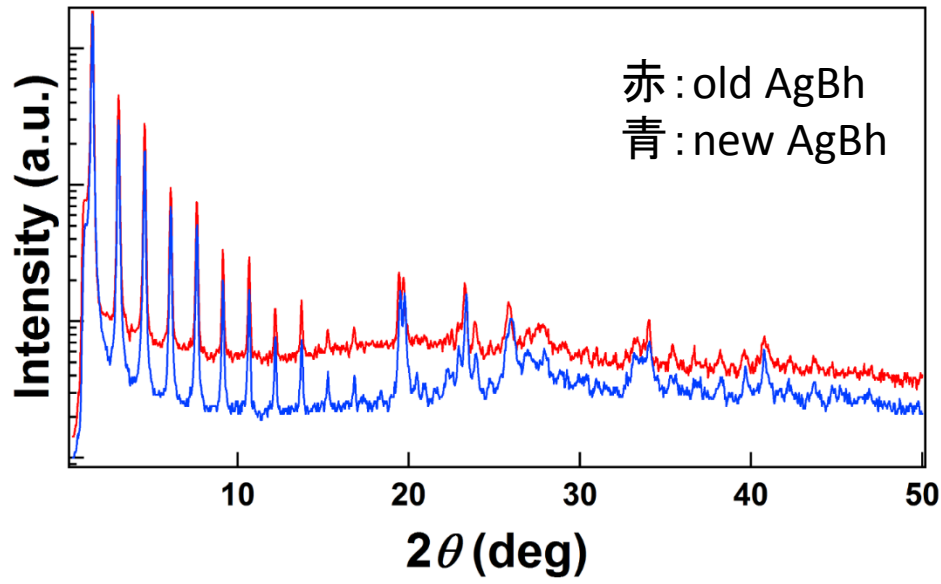
AgBh: Old & 長良サイエンス

2017.2.21

カメラ長:191.3mm

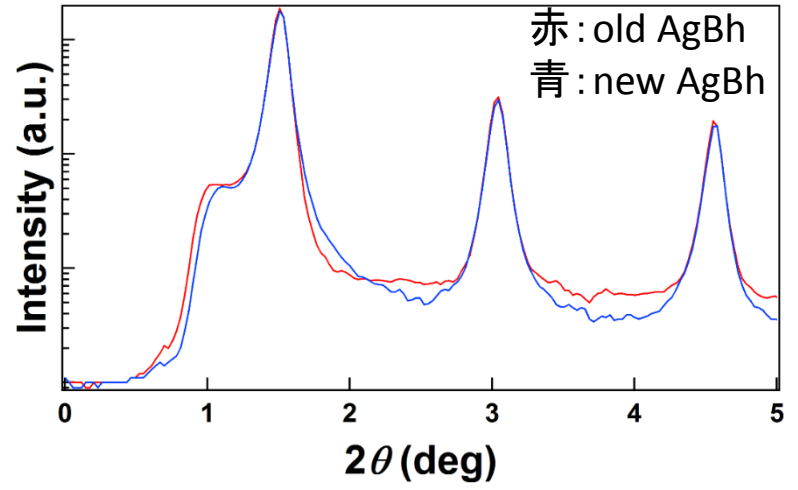
X線エネルギー:8.00771 keV (0.154831nm)

ベヘン酸銀(AgBh)のXRDプロファイル



Newとoldの散乱角はほぼ一致した。
またnewの方がバックが低い。

AgBhのXRDプロファイルの拡大図



一次ピークの周期

公称値 $d = 5.838 \text{ nm}$

実験値(old) $d = 5.83473 \text{ nm}$

実験値(new) $d = 5.83688 \text{ nm}$

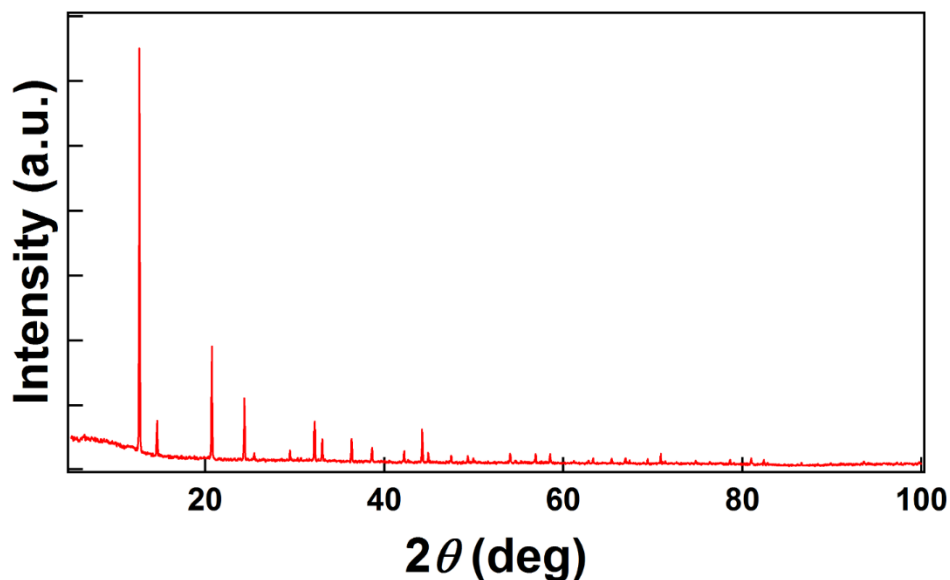
CeO₂:SRM674b

2017.2.9

カメラ長:191.3mm

X線エネルギー:17.9876 keV (0.0689275nm)

CeO₂のXRDプロファイル



一次ピークの散乱角
@0.15405929nm

文献値 28.61 °
(d = 0.311756 nm)

実験値 28.51 °
(d = 0.312792 nm)

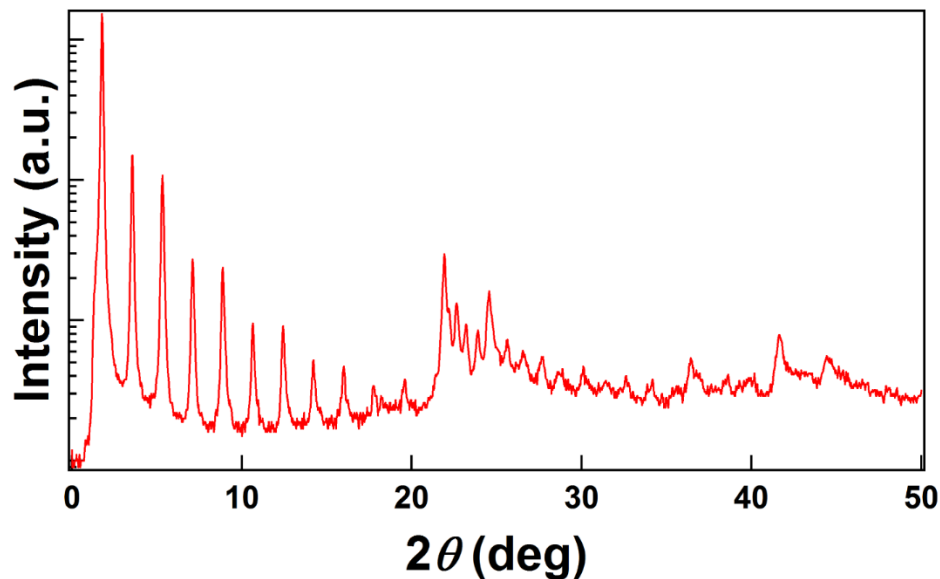
StPb : 和研薬

2017.2.21

カメラ長:191.3mm

X線エネルギー:8.00771 keV (0.154831nm)

ステアリン酸鉛(StPb)のXRDプロファイル



一次ピークの周期

公称値 $d = 4.97 \text{ nm}$?

(施設によって異なる値が公表されている)

実験値 $d = 4.98092 \text{ nm}$

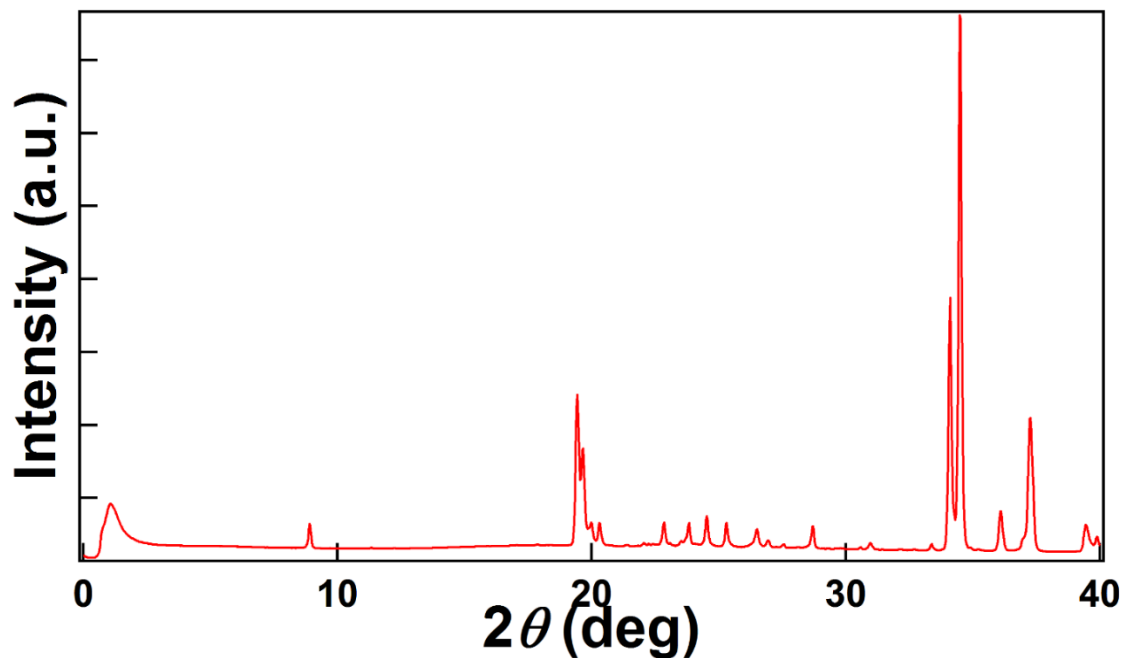
フッ素金雲母 : SRM675

2017.2.21

カメラ長:191.3mm

X線エネルギー:8.00771 keV (0.154831nm)

フッ素金雲母のXRDプロファイル(円周平均)



一次ピークの散乱角
@0.15405981nm

文献値 8.853 °
(d = 0.998053 nm)

実験値 8.86702 °
(d = 0.996478 nm)

まとめ

- (新・旧)ベヘン酸銀、 CeO_2 、ステアリン酸鉛、フッ素金雲母の周期(散乱角)はほぼ文献値と同じであった。
 - WAnglerにベヘン酸銀だけでなく CeO_2 のコンフィグファイルを追加します。
- 新・旧ベヘン酸銀を比較すると、ピーク位置は新・旧でほぼ一致した。新ベヘン酸銀の方がバックが下がっている分、ピークがシャープに観察された。
 - どちらも $d=58.38\text{\AA}$ として利用する。

ご協力をお願い

- 様々な場面でPF SAXSビームラインを活用した成果を紹介することを求められております。
- そこで、論文発表された成果に関して、発表に使用されたファイルの一部(スライド1枚)等をお送り頂けないでしょうか？
 - BL-15A2ハッチ背面通路側には大画面の液晶ディスプレイを準備しており、そこでスライドショーを表示することを考えております(BL-10C背面通路側にも設置を計画しております)。
 - また、施設側の講演等で活用させて頂ければと存じます(実際に使用する場合は、事前にご一報致します)。