

■第2回放射光科学賞受賞研究報告

X線計測技術と放射光X線産業利用による放射光科学への貢献

雨宮慶幸 (東京大学 新領域創成科学研究科)

1. はじめに

放射光源の高輝度化に伴い、それまで不可能であった研究が可能になる。しかし、そのためには、光源性能を最大限に利用できる光学系と検出器の開発が必須である。すなわち、光源 (Kogen)、光学系 (Kougakukei)、検出器 (Kenshutsuki) の3Kは放射光科学における三種の神器であると考えている。私はこれまで、小角X線散乱実験 (SAXS) において、光源性能を最大限に活用するために必要なX線計測技術 (X線光学系及びX線検出器) の開発を行ってきた。また、それらを用いて種々の応用研究を展開してきた。本稿では、X線計測技術としてはX線検出器の開発に関して、応用研究としては小角X線散乱実験の産業利用に関して、その概要を述べる。

2. 放射光用X線検出器に求められる性能とイメージングプレート

放射光実験用X線検出器に最も求められる性能は、1) 入射するX線光子を一個一個確実にカウントできる高感度性、2) 瞬間的に多数の光子が入射しても数え落とすことのない高計数率能力、である。換言すると、微弱な光でも、眩しい光でも正確にカウントできる性能である。しかし、この2つの性能は相反するので、その両立が大変に難しい。X線光子を一個一個カウントするパルス型検出器は高感度であるが、カウント毎に伴う不感時間 (dead time) があるために、高計数率能力には限界がある。X線光子を別な物理量 (電流、電圧、黒化度、熱等) に変換してその積分量を計測する積分型検出器は、高計数率能力は高いが、検出器に混入するノイズが避けられないために感度が低下する。私が放射光実験に関わり始めた1980年代前半は、高計数率能力を有するパルス型検出器の開発に取り組んでいた。希ガスをを用いた1次元位置敏感比例計数管の開発、2次元多線式比例計数管の開発である。しかし、高感度性は実現できたものの、高計数率能力に関しては、画素あたり $10^4 \sim 10^5$ photon/sが限度であった。そこで、X線検出器の原点であり、積分型検出器の典型である写真フィルムの高感度化を目指すべく蛍光増強X線フィルムの探索に取りかかることにした。そのような時に、富士写真フィルムが新しい原理に基づく写真フィルムを開発したとのニュースを聞き、X線アンジオグラフィに用いられようとしていることを知った。それがイメージングプレート (以後、IP) であった。蛍光体を利用した写真フィルムであるが、普通の蛍光体とは異なり、X線の

エネルギーを一旦着色中心に変換し、その着色中心をレーザー光で励起して蛍光 (=輝尽性蛍光) を放出させる蛍光フィルムである。医用に開発されたフィルムであるが、定量性を有する放射光実験にも使えるかも知れないと考え、その性能評価を行うことにした。感度、ダイナミックレンジ、直線性、不均一性、フェーディング効果等々を調べ、その結果に基づき、放射光実験に最適化された性能を有するイメージングプレートの読み取り装置を開発した^{1,2)}。その後、民間企業で製作された読み取り装置も含めて、イメージングプレートが広く放射光実験で用いられるようになった。放射光実験用IP読み取り装置を開発するに当たり、最も重要であったことは、IPのような積分型検出器の感度をどのように定量的に評価するかという問題であった。パルス型の場合は、感度は、検出光子数/入射光子数、で簡単に定義できる。しかし、積分型検出器では検出された光子の個数が分からない。そこで私が導入したのは、検出量子効率 (DQE: Detective Quantum Efficiency) と呼ばれる物理量で、次式で表される²⁾。

$$DQE = \frac{\left(\frac{\text{signal}}{\text{noise}}\right)^2_{\text{output}}}{\left(\frac{\text{signal}}{\text{noise}}\right)^2_{\text{input}}} \quad (1)$$

もちろん、上式で定義されるDQEは、パルス型の場合には、検出光子数/入射光子数で与えられる感度に一致する。私は、DQEは検出器に固有な値を持つのではなく、空間分解能 (またはピクセルサイズ) と入射X線量に依存することを示した^{3,4)}。このことを通して、IPの感度および検出器としての他の特性を定量的にかつ客観的に示すことができ、IPに対する評価を欧米においても定着させることができた。「綺麗な回折像が短時間で取れます。」だけでは欧米の研究者は納得してくれなかったのである。その意味で、DQEの導入は大変に重要であった。Fig. 1は、DQEが入射X線量にどのように依存するかを示した一例である。

その次に重要であったことは、読み取り装置の性能を最大化する上でIPの出力信号とその揺らぎが、読み取り装置内の信号変換を通してどのように伝搬するかを定量的に解析することであった。その際、下記の、揺らぎ (誤差) の伝搬式⁵⁾ (下記) が大いに役に立った。

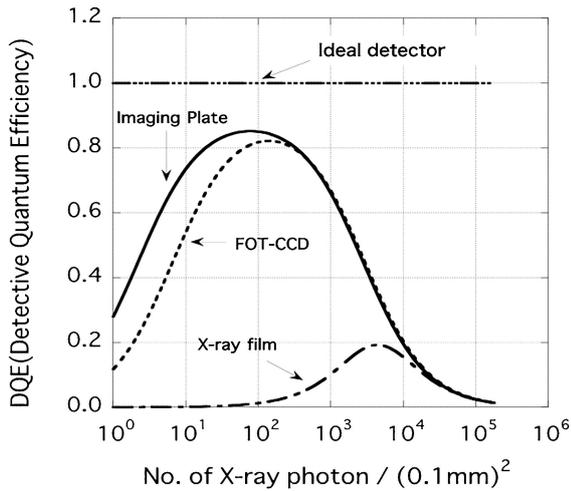


Fig. 1 Dose dependence of DQE (Detective Quantum Efficiency) of X-ray detectors.

DQE also depends on spatial resolution (or pixel size). See text.

FOT-CCD: Fiber optic taper coupled CCD

$$\sigma_u^2 = \left(\frac{\delta u}{\delta x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\delta u}{\delta y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\delta u}{\delta z}\right)^2 \sigma_z^2 + \dots \quad (2)$$

ここで、 $u = u(x, y, z, \dots)$ は検出器の出力信号であり、 x, y, z, \dots は検出器の入力信号、および、検出器内部の各種変換パラメータである。また、 σ_i は変数 i の揺らぎである。ただし、この式が成り立つためには、 x, y, z, \dots が各々独立である必要がある。

放射光実験用に開発した IP 読取り装置を用いて、これまで不可能であった種々の応用研究を共同研究者と行うことができた^{3,4,6-15)}。その代表的な例が、大阪大学の若林克三氏と行った収縮中の筋肉から小角 X 線散乱像を得る実験であった^{6,13)}。それらの結果は、Science に掲載され、新聞でも大きく取り上げられた。

IP 自体には時間分解能力がないので、時間的に変化する X 線散乱像を記録することはできない。その問題を解決するために開発したのが、IP をストリークカメラとして用いる手法である¹⁶⁾ (Fig. 2)。回転するドラム上に IP を巻き付け、その前方の一次元スリットを通して入射した一次元 X 線散乱像の時間変化をドラム周上に沿って記録する。20 μ s の時間分解能で一次元 X 線散乱像の時間変化を測定することができる。ドラムの回転に同期して試料にトリガーを与えるので繰り返し露光が可能であり、積算により微弱な X 線散乱像の時間変化を高速で記録することができる。露光後は、IP を取り外すことなく、背面に設置したレーザー読取り装置で IP のデータを読み取ることができる。

次には、二次元 X 線散乱像の時間変化を記録できる IP コマ送り装置を開発した¹⁶⁾。一秒間に 3 コマのレートで

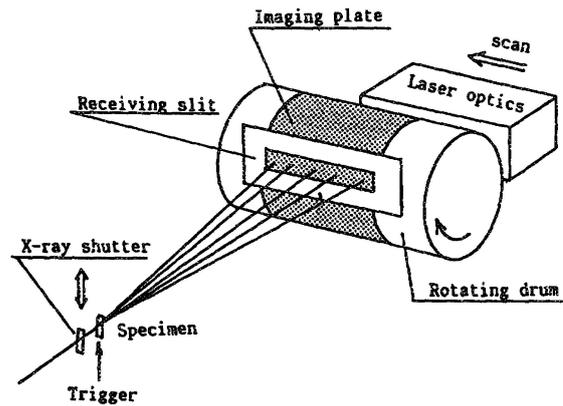


Fig. 2 Schematic drawing of the rotating drum with imaging plate used to measure the time course of one-dimensional X-ray patterns based on a streak-camera method. One-dimensional time-resolved X-ray patterns can be recorded with a time-resolution of 23 μ s for a total duration of up to 46 ms.¹⁶⁾

IP をコマ送りでき、試料上流に設置したシャッターと試料へのトリガーに同期させることにより、多重露光が可能であり、微弱な二次元 X 線散乱像の時間変化を記録することができる。この装置の場合は、IP の読取りはオフラインで行う必要がある。いずれの装置も多くのユーザーに利用された。

3. CCD 型 X 線検出器の開発

IP は優れた性能を持つものの実時間 (real time) で測定できないということが大きな欠点である。IP では原理的に露光と読取りを同時に行うことはできないからだ。米国では実時間測定ができる CCD (Charge Coupled Device) を用いた CCD 型 X 線検出器の開発が 1980 年代前半から行われていた。X 線を蛍光体で可視光に変換し、その可視光像を光ファイバーで CCD 画面に結像させる方式である。ダイナミックレンジ、感度、有効面積では IP に劣るが、実時間測定ができるという性能が重視され、タンパク質結晶構造解析実験では、1990 年代後半以降、世界で広く用いられるようになった。

我が国においては IP が普及していたこともあり、CCD 型 X 線検出器の開発は遅れを取っていた。その遅れを取り戻すべく、我々は、IP の読取り装置開発での経験を活かして、上記の米国方式に比べて感度が飛躍的に高い、新しいタイプの CCD 型 X 線検出器の開発に取り組むことにした。それは、日本が誇る技術の一つである X 線イメージインテンシファイヤー (以後、XII) と CCD を組み合わせた X 線検出器である。医用の XII は入射窓にアルミニウムを使用しているため吸収が大き過ぎて放射光実験には使用できない。そこで、アルミニウム窓をベリリウム窓に替えた XII を浜松ホトニクスとの協力を得て開発することにした¹⁷⁾。XII の出力像をレンズで CCD に結像させる

3 x 6 array CCD detector

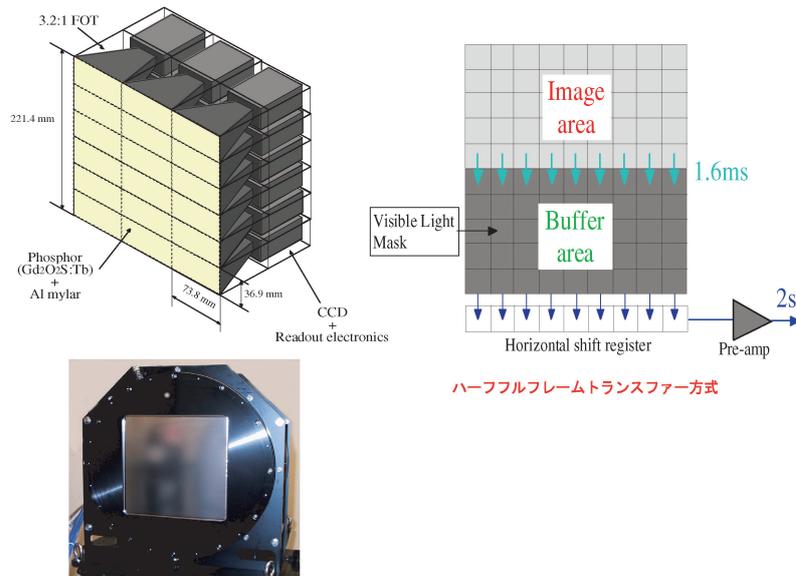


Fig. 3 (Color online) 3×6 arrayed CCD X-ray detector system. Frame-transfer type CCD is used, where the image recorded in image area is transferred into buffer area within 1.6 ms, so that successive scattering images can be recorded without stopping the rotation of a sample.

方式である。この方式は、入射 X 線量が低い領域での DQE が IP より更に高い。更に、XII に内蔵する電圧ゲートを活用するとマイクロ秒の時間幅でのスナップショットで、X 線散乱像を高い S/N で記録することができる。

二番目に開発した CCD 型 X 線検出器は、蛍光体と CCD を光ファイバーで接続する方式である。欧米で開発された方式と同じであるが、露光と読取りをほぼ同時に行えるように一つの CCD を露光部とバッファ部に二分して用いる方式であり、これにより結晶を連続回転しながらタンパク質結晶構造解析実験を行うことが可能である (Fig. 3)。露光部の面積が半分になるので、その分、使用する CCD の個数が増えるという問題はありますが、総研大の博士課程の学生であった伊藤和輝氏のソフトウェア面での貢献により開発することに成功した¹⁸⁾。

三番目に開発したのは、高空間分解能を有する CCD 型検出器で、蛍光体と CCD を光ファイバーではなく光学レンズを通して結合する方式である¹⁹⁾。この検出器は X 線偏光顕微鏡用検出器として開発したもので、5.3 μm の空間分解能を有する。本稿では詳細は割愛するが、我々が開発したユニバーサル X 線ポラリメータ²⁰⁾と組み合わせて、8~12 keV 領域 X 線の円二色性、線二色性の偏光顕微像を観察することに成功した。このユニバーサル X 線ポラリメータは、私が BNL に滞在中に P. Siddons, M. Hart, J. Hasting らと共同開発した X 線偏光子と X 線検光子、および、平野、石川、菊田らによって開発された透過型 X 線位相子を組み合わせたものである。直線偏光、円偏光、楕円偏光を含め任意の偏光状態を作り出すことがで

き、それを試料に入射して、試料から透過または散乱される X 線の偏光状態を解析できる機能を有している²⁰⁾。

四番目に開発したのは、XPCS (X-ray Photon Correlation Spectroscopy) を行うための検出器で、縮小比が 1:1 のストレートな XII と CCD を光学レンズで結合する方式である。有感面積は小さいが、高感度かつ高空間分解能を有する。XPCS 実験にはコヒーレントフラックスが高い高輝度光源が必要であるが、コヒーレントフラックスが低い既存光源 (SPring-8) を用いて XPCS 実験が実現できたのは、この検出器のお陰である²¹⁾。

4. 先端的小角 X 線散乱法の開発とその産業利用

小角 X 線散乱は、散乱角が数度以下の散乱像を得て、1~100 nm スケールの物質構造を観測する手法であり、合成高分子、生体高分子、合金等の構造解析に広く用いられている。この手法は光源の高輝度化によるメリットが非常に大きい手法であることに注目し、高輝度光源を用いた先端的的小角 X 線散乱法の開発に取り組んだ。輝度 (Brilliance) は次式で与えられる。

$$\text{Brilliance} = \frac{\Delta^4 N}{\Delta t \cdot \Delta \Omega \cdot \Delta S \cdot \Delta \lambda / \lambda} \quad (3)$$

上式で、 N は光子数、 t は時間、 Ω は発散角、 S は面積、 λ は波長である。高輝度光源では、上式の子分子 N (光子数) が增大するのではなく、分母の各項 ($\Delta t, \Delta \Omega, \Delta S, \Delta \lambda$) が減少することによって、輝度が大きくなる。先端的的小角

Table 1 Advanced SAXS methods and the corresponding terms in the denominator of the equation (3) of Brilliance to give the benefit to the respective methods.

分母の各項	先端的小角X線散乱法	得られる構造情報
• small $\Delta t, \Delta \Omega$	time-resolved SAXS	時間変化するナノ構造
• small $\Delta t, \Delta \Omega, \Delta S$	XPCS	ナノ構造ダイナミクス
• small $\Delta t, \Delta \Omega$	pump-probe SAXS	外場応答ナノ構造
• small $\Delta \Omega$	wide- q SAXS/USAXS	階層構造
• small $\Delta \Omega$	multi-probe SAXS	物性相関ナノ構造
• small $\Delta S, \Delta \Omega$	scanning μ -beam SAXS	不均一ナノ構造
• small $\Delta S, \Delta \Omega$	grazing-incidence SAXS	表面・界面ナノ構造
• small $\Delta \lambda, \Delta \Omega$	anomalous SAXS (ASAXS)	元素識別ナノ構造

X線散乱の各手法が、分母のどの項が小さくなることを活用しているかの対応を **Table 1** に示す。

先端的小角X線散乱を用いて行った産業利用を2例、以下に紹介する。

4.1 scanning μ -beam SAXS 法による毛髪のナノ構造の不均一度の解析^{22,23)}

毛髪は、人種または個人により、直毛・カール毛・縮れ毛など曲がり形状が異なる。曲がり形状が毛髪内部のナノ構造、特にナノ構造の不均一性とどのような相関があるかを調べるために、scanning μ -beam SAXS法を用いて、株式会社花王と共同研究を行った。毛髪（直径約100 μm ）軸と直角に μ ビーム（直径約6 μm ）を入射させ、毛髪軸と μ ビーム方向の両方に直角な方向に試料を走査して、毛髪内のナノ構造を形成する中間径フィラメントの直径、間隔、平行性が場所によってどのように変化するか（不均一度）を測定した。その結果、フィラメントの直径は均一であるが、間隔と平行性の不均一度が、曲がり形状と極めて強い相関を示すことが判明した。また、その不均一度は毛髪の光沢と相関があることも明らかになった。このことが株式会社花王による、毛髪の光沢を失わないシャンプーの開発に繋がった。 μ ビームを得ようとする透過ビームの発散が大きくなるため、透過光と散乱光の分離が困難になり、その結果、小角領域のS/Nが低下する。そのため、種々の工夫が必要であった。根気を要する6年がかりの研究であったが、産学がしっかりとタッグを組み、製品開発までたどり着くことができた。 μ -beam SAXS法の初期段階での開発には、研究室の博士課程の学生であった野末佳伸氏（現：住友化学株式会社）が大きな貢献をした。現在では μ -beam SAXS法は広い分野で利用されている。

4.2 wide- q SAXS/USAXS 法と XPCS による低燃費タイヤ開発研究²⁴⁻³⁰⁾

タイヤゴムの粘弾性特性とナノ構造の相関を明らかにするために住友ゴム工業株式会社と2003年に共同研究を開始した。タイヤの転がり抵抗は自動車が走行する際の全抵

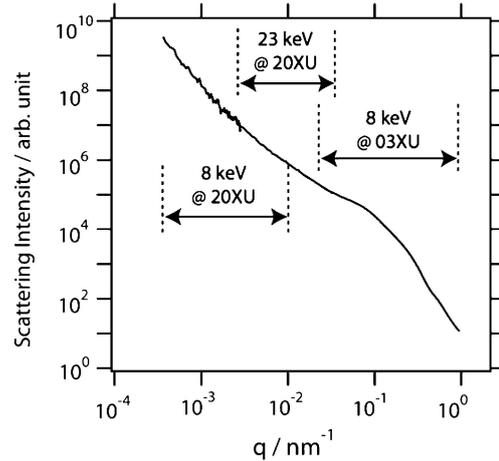


Fig. 4 Scattering intensity profile of silica particles in styrene-butadiene rubber which is obtained in combination of SAXS @BL03XU and USAXS@BL20XU with two different X-ray energies (8 keV and 23 keV).²⁸⁾

抗の20%を占めている。転がり抵抗を低減し、かつ、停止時のグリップ抵抗を高めるという相反する性能を実現するために、ゴム中に混ぜ込むフィラー構造とその動的特性に注目し、それらを最適化するパラメータを見つける研究である。ゴム中のフィラーとして用いられるカーボンブラック（以後CB）（炭の微粒子、粒径：数～数10 nm）は、複数段階の大きさにわたった凝集構造を形成するので、サブnm～数 μm に渡る広い階層構造を精確に測定する必要がある。従来のSAXSでは100 nmが測定できる最大サイズであった。そこで、我々は、SPring-8の中尺BL20XUを使って、160 mに及ぶカメラ距離（試料-検出器間距離）でのUSAXS（Ultra-Small Angle X-ray Scattering）に挑戦した。カメラ距離が長いと微小角の散乱強度プロファイル、即ち、大きいサイズの構造情報を得ることができるからである。CBの散乱強度プロファイルは、ピーク形状を持たずにブロードであるため、そのプロファイルから構造情報を引き出すことは難度が高い。その上、 q レンジを広げるために、二つの異なるBLで、しかも異なるX線エネルギーを用いて測定した散乱プロファイルを精確に合成して解析することは難度が極めて高い実験であった。**Fig. 4**にシリカ粒子の場合における測定例を示す。 q レンジは4桁、強度レンジは9桁におよび、精度の高い測定が必要であることが分かる。この測定により、CBの各次の凝集構造の大きさとその比率を得ることができ、それらから得られるパラメータとタイヤゴムの粘弾性特性との相関をパソコンを用いたシミュレーションを併用して求めることができた。

CBの動的特性に関しては、XPCS法を用いて、各 q における散乱強度の時間領域での自己相関関数を求め、その時定数 $\tau(q)$ の q 依存性や、温度や架橋条件との相関を調べた。

上記の実験結果を総合的に考察した結果を、CBの混入条件や架橋条件に反映させることにより、低燃費タイヤの開発が可能になった。共同研究を始めた最初の5年近くは思うような研究成果は出なかった。最終的に研究成果が得られたことは、社会人博士課程で雨宮研で博士号を取得した岸本浩通氏（住友ゴム工業株式会社）と篠原佑也氏（当時、雨宮研助教）の二人の高い研究推進能力と、私も含めた専門領域の相補性が高く信頼関係が高いチームワーク力によるものであると考えている。

5. おわりに

今回、期せずして放射光科学賞を受賞できたことを大変に光栄に感じています。共同研究者を始め、本賞に推薦して下さった方々、そして、本学会の会員の皆様に心からお礼申し上げます。今後も、放射光科学の推進のために微力を尽くしたいと思っていますので、よろしくお願ひします。

参考文献

- 1) J. Miyahara *et al.*: Nucl. Instr. & Methods **A246**, 572 (1986).
- 2) Y. Amemiya *et al.*: Nucl. Instr. & Methods **A266**, 645 (1988).
- 3) Y. Amemiya: Synchrotron Radiation News **3**, No. 2, 21 (1990).
- 4) Y. Amemiya: Journal of Synchrotron Radiation **2**, 13 (1995).
- 5) G. F. Knoll: Radiation detection and measurement, 2nd ed. Wiley (1989).
- 6) Y. Amemiya *et al.*: Science **237**, 164 (1987).
- 7) Y. Amemiya *et al.*: Biophysics and Synchrotron Radiation (Springer-Verlag), 61 (1987).
- 8) Y. Amemiya *et al.*: Topics in Current Chemistry (Springer-Verlag) **141**, 121 (1988).
- 9) Y. Amemiya and J. Miyahara: Nature **336**, 89 (1988).
- 10) Y. Amemiya *et al.*: SPIE **1140**, 167 (1989).
- 11) Y. Amemiya: Synchrotron Radiation and Biophysics (Ellis Horwood Limited) Hasnain Ed. 261 (1990).
- 12) Y. Amemiya and K. Wakabayashi: Advances in Biophysics **27**, 115 (1991).
- 13) K. Wakabayashi *et al.*: Science **258**, 443 (1992).
- 14) Y. Amemiya: Macromolecular crystallography in Methods in Enzymology **A276**, 233 (1997).
- 15) Y. Amemiya: International Tables for Crystallography vol. C, 618 (2006).
- 16) Y. Amemiya *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **60**, 1552 (1989).
- 17) Y. Amemiya *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **66**, 2290 (1995).
- 18) K. Ito *et al.*: Journal of Synchrotron Radiation **14**, 144 (2007).

- 19) K. Sato *et al.*: Journal of Synchrotron Radiation **8**, 1021 (2001).
- 20) 上工地義徳 他: 放射光 **13**, 48 (2000).
- 21) Y. Shinohara *et al.*: Journal of Synchrotron Radiation **17**, 737 (2010).
- 22) Y. Kajiura *et al.*: Journal of Applied Crystallography **38**, 420 (2005).
- 23) Y. Kajiura *et al.*: Journal of Structural Biology **155**, 438 (2006).
- 24) H. Kishimoto *et al.*: Rubber Chemical & Technology **81**, 541 (2008).
- 25) Y. Shinohara *et al.*: IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **24**, 012005 (2011).
- 26) Y. Shinohara *et al.*: Soft Matter **8**, 3457 (2012).
- 27) Y. Shinohara *et al.*: Journal of Synchrotron Radiation **20**, 801 (2013).
- 28) H. Kishimoto *et al.*: Journal of Synchrotron Radiation **21**, 1 (2014).
- 29) Y. Shinohara *et al.*: Journal of Synchrotron Radiation **22**, 119 (2015).
- 30) Y. Shinohara *et al.*: Polymer **105**, 368 (2016).

● 著者紹介 ●



雨宮慶幸

JASRI 理事長
産総研・東大 先端 OPERANDO 計測技術 OIL ラボ長
東京大学 名誉教授
E-mail: amemiya@edu.k.u-tokyo.ac.jp, amemiya@spring8.or.jp
専門: 放射光科学, X線計測学, X線結晶学, 小角X線散乱, 回折物理, ソフトマター

【略歴】

- 1979.3 東京大学工学系研究科 物理工学専攻 博士課程修了 (工学博士)
1979.4 日本学術振興会・特定領域奨励研究員
1982.4 高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設 助手
1988.10~1989.9 米国ブルックヘブン国立研究所 客員研究員
1989.7 高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設 助教授
1996.4 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻 助教授
1998.4 同上 教授
1999.4~2017.3 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 教授
2017.6 東京大学 名誉教授