

◇研究報告◇

イメージングプレートシステムを使ったX線回折実験

理学部 野崎浩二

1. はじめに

イメージングプレート（以下IP）は輝尽発光現象（Photo-Stimulated Luminescence, PSL）を応用した二次元型放射線画像センサーである。輝尽発光とは物質に放射線などの1次光で刺激を与えた後に、2次光をその物質に照射すると、2次光よりも短波長であり1次光の照射強度に対応した3次光が発する現象である¹⁾。輝尽発光現象そのものが発見されたのは1898年であるがIPとして応用され始めたのは1980年代に入ってからである。これはIPは二次元画像を画素1点1点のデジタルデータとして取り扱うためデータ数が膨大であり、近年、それを処理するコンピュータの性能がアップしたためと考えられる。

最近、IPを利用したX線回折実験による研究が著しく増加している。X線回折実験におけるIPの使用原理は写真法と同じである。いわば極めて感度の高い、強度スケールの直線性のよい写真法と考えられる。X線、 γ 線、電子線などの広範囲の放射線に適用でき、高感度で低雑音、広いダイナミックレンジと良好な直線性、高分解能、繰り返し使用可能など写真フィルムにはない特徴もある。また、強度の二次元分布が定量的なデジタルデータとして収集できるためコンピュータを使った種々のデータ処理が可能である。X線回折実験分野では、IPの特徴を最大限利用し、迅速測定や精度の良い二次元強度分布解析が可能になり、回折強度の比較的低い蛋白質の構造解析に威力を発揮し、極点図、トポグラフィー、結晶化過程相転移における構造の経時変化観察などにも利用されている。

機器分析センターにもIPシステムを搭載した動的構造解析装置（DIP3000, DIP220）が導入された。いまさら言うまでもないが、新しい装置を使って実験を始める時は予備実験を行い、その装

置の特性をあらかじめ把握しておくことが必要である。特にイメージングプレートX線回折システムは開発されて間もない装置である。また、IP自体にも解決されていない問題（後述するフェーディング現象等）が残されている。さらに、我々は最近のX線回折実験ではカウンタ法に慣れているので、写真法独特の問題に疎くなっている。ここでは主に小角散乱光学系を備えたDIP220の概要と基本的特性把握実験、簡単な時分割測定実験例、小角散乱測定例について報告する。

2. DIP220

DIP220はDIP3000同様、イメージングプレートシステムを搭載したマックサイエンス（株）製のX線回折装置である。X線発生部は回転対陰極型であり出力は18kWである。通常DIP220は50kV、300mA前後の出力で使用している。DIP220の特徴はIPを使った時分割連続測定ができることである。DIP3000がワイセンベルグカメラ（円筒カメラ²⁾）を搭載しているのに対してDIP220は図1のように6枚の円筒フィルム形のIP（曲率半径150mm、幅200mm、周方向150mm）が六角柱の側面に取り付けてある。6枚のIPの連続使用、1枚のIPの分割使用により物質の構造変化等の連続測定や時分割測定が可能である。さらにカメラ長（試料からIPまでの距離）が約100mm～1000mmの範囲で可変であり、小角散乱スリット（3スリット系）、X線吸収低減のための真空パス（入射側）、Heパス（受光側）を使用しての小角散乱測定が可能である。カメラ長が150mm程度であれば小角散乱光学系でもCu-K α 線で 2θ が約50°までの広角側の測定も可能である。

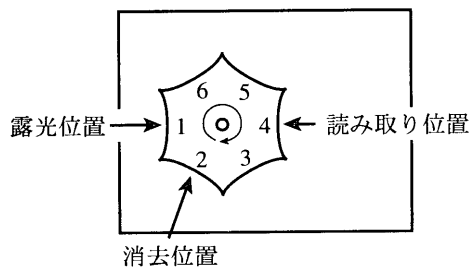


図1 DIP220における6枚のIPと露光、読み取り消去位置。ここでは平面で描かれているが実際は円筒状

装置の制御や簡単なデータ処理は付属のEWS (NS-SUN IPX) で行う。積分処理、スムージング、波形分離などの簡単なデータ処理や粉末回折データベース検索、Rietveld解析、結晶化度決定、粒径解析などのソフトも使用できる。また、二次元強度データをアスキー形式に変換することによりパソコンなどの自前のソフトによる処理³⁾も可能である。

DIP220のIPに使用されている輝尽発光体はBaFBr:Eu²⁺である。X線が照射されるとEu²⁺がEu³⁺にイオン化され電子1つが伝導帯に励起されカラーセンターであるF⁺にトラップされる(露光)。このカラーセンターに可視光を照射するとトラップされていた電子が再び伝導帯に励起され、最終的に元のEu³⁺に戻りEu²⁺に変化する。その時に390nmの光を発する。この光の強度を光電子増倍管で測定する(読み取り)。IP上の100 μ m \times 100 μ mの点のカラーセンターの濃度がIP上の1点(ピクセル)の強度データである。読み取りによってはカラーセンターにトラップされた電子は完全には元に戻らないので読み取り後にハロゲンランプ(He-Ne633nm)を照射し、カラーセンターにトラップされた電子を完全に落とし残像を消す(消去)。DIP220におけるIPの露光、読み取り、消去の各過程の位置関係は図1に示されている。IPは高分子フィルムに輝尽発光体を均一に塗ったものであるがどうしても位置による不均一性やIP独自の個性が出てしまう。さらに、放射線を照射した後、時間とともに発光強度が減少するフェーディングと呼ばれる現象(メカニズムについては不明な点が多い)という問題がある。宇宙線などの自然放射線の影響も高感度ゆえに無視できない。

3. DIP220におけるIPシステムの特性把握

種々のIP特性を把握する前に入射X線の強度の変動を把握した。入射X線は真空パスを通し空気によるX線の吸収を低減する。真空パスを使用することにより使用しないときの2倍弱の入射強度になる。発生源の変動と真空パスの変動を含めた入射X線の変動をシンチレーションカウンターで測定した結果、2時間で約2%程度であった。

ただし、出力設定後1時間程度は大きく変動するので測定は設定後1時間半以上経過後に行った。

DIP220のIPの基本特性を把握するため次のような実験を行った。

- ・同一IPでの測定強度の再現性
- ・6枚のIP間の同一強度データの比較
- ・1枚のIPの各位置間の同一強度データの比較
- ・消去時間の影響
- ・露光後の強度の経時変化(フェーディング)

標準的な測定条件は次のとおりである。

IP消去時間: 90sec

消去後露光までの時間: 0min

露光後読み取りまでの時間: 0min (or 30 min)
(dark time)

露光時間: 60sec

付属の自動測定プログラムでは消去時間等の条件が変更できないため、すべての測定はマニュアル操作で行った。測定に使用した回折線はLiF粉末の111反射とポリエチレン(PE)の110反射であり、両試料共に室温付近では構造的には安定している物質である。強度データはIP上の回折像を適当な範囲で積分し 2θ -intensityのデータに変換し、さらに付属のソフトを使用して積分強度を計算して評価した。図2にポリエチレンの回折像と積分範囲を示しておく。また、図3には得られた 2θ -intensityデータを示す。

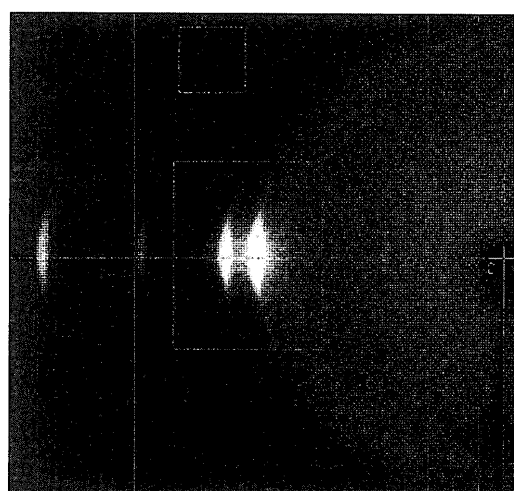


図2 DIP220で撮影したポリエチレンの広角X線回折像

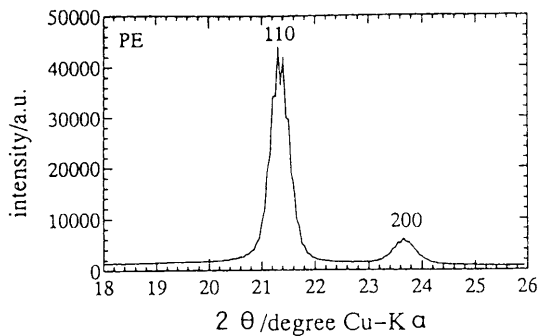


図3 IP画像を積分した得たポリエチレンの回折パターン

3.1 同一IPでの測定強度の再現性

図4は同一のIPを使用し、同一の回折線（PE）の強度を5回繰り返し測定した結果である。読み取りは露光終了直後に開始した。測定強度のばらつきは最大で5%程度であった。

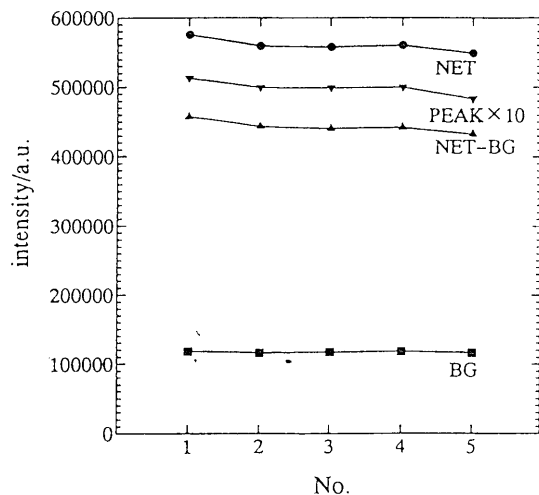
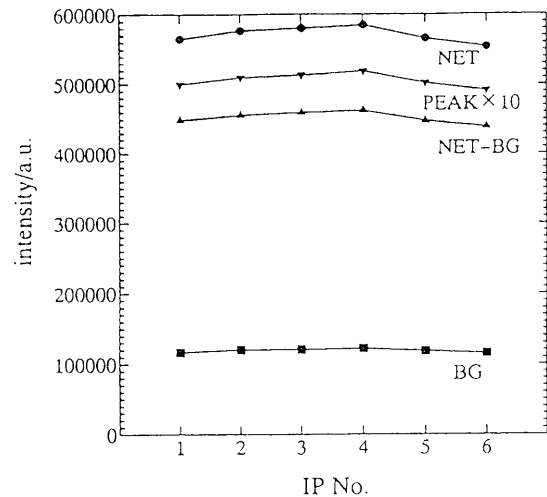


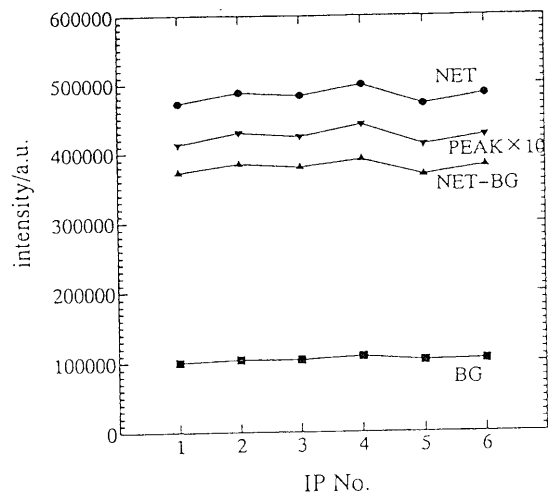
図4 同一IPを用いたときの測定データの再現性

3.2 6枚のIP間の同一強度データの比較

6枚のIPはそれぞれ感度やフェーディングの程度などに個性を持つ可能性がある。図5は6枚のIP（No.1~No.6）を使用して同一の回折線（PE）の強度を測定した結果である。図5（a）は露光終了直後に読み取りを開始した場合であり、図5（b）は露光終了後30分間dark timeを設けた場合である。両者とも約6%の測定データのばらつきがある。



(a)



(b)

図5 6枚のIPを使用したときの測定データの再現性

(a) dark time : 0min

(b) dark time : 30min

3.3 1枚のIPの露光位置の測定強度への影響

図6は1枚のIPのみを使いそのカセットステージを変化させることにより、回折線を受けるIP内の位置を変えて同一回折線（PE）の強度を測定した結果である。位置による測定強度のばらつきは、この結果の場合、5%以内である。

3.4 消去時間の影響

図7は同一IPを使用して露光前の消去時間を変化させた時の測定強度への影響を調べた結果で

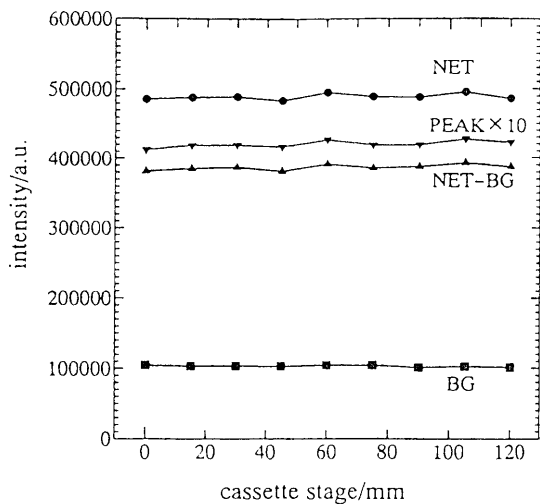


図6 1枚のIPの中の位置を変えたときの測定データの再現性（カセットステージを変えている）

ある。測定は数回繰り返して行った。消去の前にはあらかじめ強度を測定するものと同じ回折像を60秒間露光してある。消去時間が10秒の場合は90秒の場合よりは6%程度強度が高い傾向にある。これは10秒程度の消去時間ではこの測定の前に撮った像の影響が残っていることをうかがわせる。ただし、最適な消去時間は消去前の残像の強度によって異なる。使用したPEの回折線の1ピクセル当たりの強度は最大で1500counts程度である。今回の測定はこの回折像をそのまま残像として消去したわけであるが、実際の測定ではその間に読み取り過程が入る。1回の読みとりによってIP上の残像強度は露光後の強度の約25%程度なることに注意してほしい。

3.5 露光後の強度変化

IPでは露光により記録されたカラーセンターは時間と共に減少していく。この現象はフェーディングと呼ばれその速度は温度に依存する。しかし、露光レベルには依存しないので測定強度比には影響を与えない。

図8に露光終了後から読みとりまでの時間、すなわちdark timeを変化させた場合の測定強度を示す。測定は6枚のIPすべてについて行い、平均値を測定値としている。露光直後の強度の減衰は急激であり、60分程度で落ち着き、直後に読み取ったの強度データより22%の減衰が見られる。

さらに時間が経過するとフェーディングの影響ではなく、バックグラウンドの増加により、全体の強度が増加し始める。このバックグラウンドの増加は、宇宙線や熱輻射による感光に影響しているものと思われる⁴⁾。

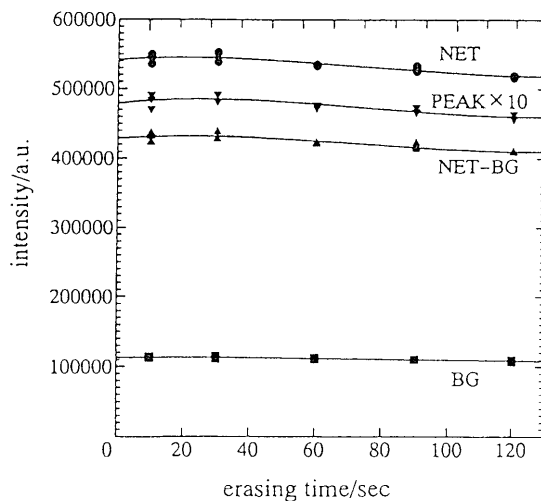


図7 消去時間の影響

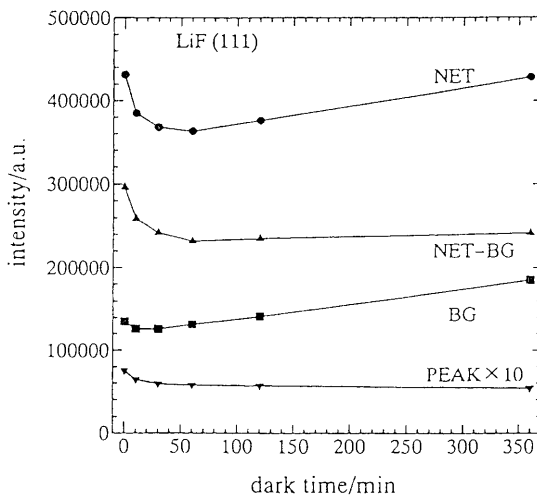


図8 露光終了後読み取りまでの時間 (darktime) と測定強度の関係

フェーディングによる強度の減衰は、

$$I(t) = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$$

で近似されることが知られている⁹⁾。室温でのパラメータは、

$$1/k_1 \cong 30\text{min}, \quad 1/k_2 \cong 120\text{hr}, \quad A_1 : A_2 = 1 : 2$$

程度である。露光直後に読み取るとフェーディングが無視できない。例えば、DIP220の場合、一枚のIPの読み取りに約4分もの時間を要す。すなわち、読み取りの最初の段階で読み取ったデータと終わりの段階で読みとったデータが整合しない。DIP3000の場合でも同様のことが起こる。現段階ではDIP220、DIP3000共に補正のプログラムは組み込まれていない。

4. 時分割測定

時分割測定の例としてn-C₂₅H₅₂の固相転移(V→I)の観測結果を図9に示す。I相は最低温相であり、V相はそのすぐ上の温度域に存在する構造が少し異なる相である⁹⁾。その間の相転移は1次相転移であり転移速度は比較的遅い。測定はV相の温度域から冷却し転移温度を少し下回った37°Cで温度を一定に保ち、0分、2分、6分後に行った。時間経過にともないV相が減りI相が増えているのが観測できた。試料はかなり密に詰めているが、露光時間が2分程度ならばこの程度のS/N比しか得られなかった。最近の時分割測定による研究は主に放射光のような強い線源とIPとを組み合わせたものが多く、実験室レベルのX線発生装置を用い、さらに粉末試料を用いる場合はS/N比のよいデータをとるには照射体積を増やすなど何らかの工夫が必要である。DIP220では粉末試料を用いる限りでは数分のオーダーの変化を追うのがやっとであろう。

5. 小角散乱測定

図10は延伸したポリエチレンの小角散乱像をDIP220を使用して測定したものである。カメラ長は1000mm、露光時間は5minである。延伸ポリエ

チレン独特の“4点像”と呼ばれる回折像が得られた。通常写真法ではこのような像を撮影するのに数時間を要する。IPは実験時間の短縮に威力を発揮した。さらに強度の二次元分布も容易に得られ、延伸による高次構造形成の解析等には有効であると思われる。

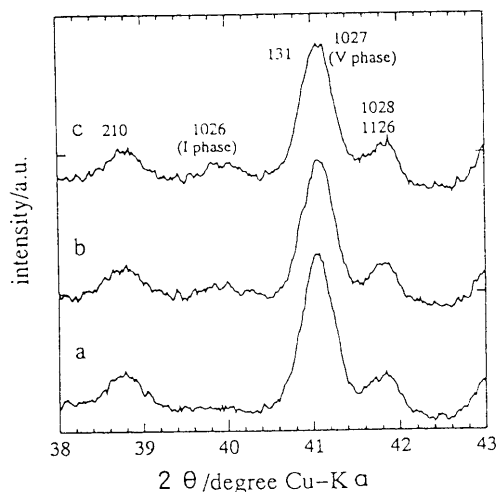


図9 n-C₂₅H₅₂のV→I転移の時分割測定
37°Cに冷却してから0分後(a)、2分後(b)、6分後(c)

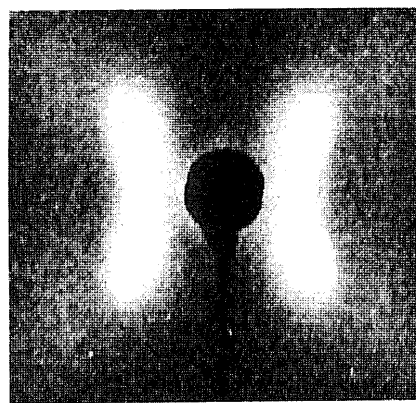


図10 DIP220で撮影した延伸ポリエチレンの小角散乱像(4点像)

6. おわりに

今回は主にDIP220に搭載されているIPシステムの基本的な特性について調べた。筆者自身、定量的なX線回折のデータはカウンタ法に頼ってきたため、IP法(写真法)による定量的なデータの収集は始めてであり、最初はIPを操作が簡単で

データがすばらしく早い速度で収集できとても便利な道具と考えていた。しかし、実際に実験をやってみると写真法ならではの問題やIP独特の問題が多々起こった。この問題の大部分は測定データの定量性に関してであり、定性的な測定や2次元強度分布にはさほど問題にはならないであろう。今回の測定においてさまざまなIPの特性を把握できたが、実際にそれをどう補正していくが今後の大きな課題になりそうである。

DIP220に限らずIPシステム自体開発されて間もない装置であり、これからも改良が進むと思われる。さらに、ハードウェアだけでなく、IPのデータ処理ソフトウェア（特に定量的データを得るための補正ソフト）の開発も進み、IPのデータ解析法も新しいものが出てくると考えられる。そのような動向に注目し、よいものは積極的に取り入れることでDIP3000,DIP220のようなIPシステムを登載した装置が本当の威力を発揮し、それを使った研究成果が充実してくるものと期待される。

参考文献

- 1) 宮原諄二, (1995) ; イージングプレートとその応用. 固体物理, 30, 674-680.
- 2) 山本愷史, (1994) ; 動的構造解析装置. 山口大学機器分析センター報告, 2, 2-8
- 3) 濱田 亮, 山本愷史, (1995) ; X線散漫散乱の強度分布の画像処理. 山口大学機器分析センター報告, 3, 25-27.
- 4) 田代孝二, (1994) ; 高分子結晶のX線構造解析結果の信頼性を取り戻すための高性能システムの開発. 平成5年度科学研究費補助金 [試験研究(B)] 研究成果報告書.
- 5) 雨宮慶幸, 大隅一政, 竹村謙一, 村上洋一, 川田肇, (1994) ; イメージングプレートの放射光X線回折実験への応用. 固体物理, 29, 789-794.
- 6) Koji Nozaki, Naoki Higashitani, Takashi Yamamoto, and Tetsuhiko Hara, (1995) ; Solid-solid phase transitions in n-alkanes $C_{23}H_{48}$ and $C_{25}H_{52}$: X-ray powder diffraction study on new layer stacking in phase V. J.Chem.Phys., 103, 5762-5766.