

第 67 回デンバー X 線会議 (DXC2018) 報告

公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門 今井 康彦

1. はじめに

デンバー X 線会議 (Denver X-ray Conference, DXC) が、2018 年 8 月 6 日～10 日の 5 日間、米国コロラド州ウェストミンスターのホテル (The Westin, Westminster) で開催された。ウェストミンスターは、デンバーから北西へ車で 20 分ほどのところにある。この辺りは、米国で 8 月上旬に雨が少なく気温も高過ぎないことから、会場として選ばれたそうである。DXC は X 線分析をテーマとした年次開催の会議であり、今回が第 67 回目という長い歴史をもった会議である。会議のメインテーマは、実験室系の X 線を使った分析であるが、放射光や中性子ビームライン (BL) の装置のアップグレードや新しい手法の開発なども取り上げられていた。プログラムは、前半の 2 日間のワークショップとポスターセッション、後半の 3 日間の口頭発表セッションで構成されていた。例年このような構成になっているようである。セッションの会場は 4 つあり、平行に設定されていた。事前登録の参加者は 211 名、企業展示の参加者が 146 名、企業展示が 33 社であった (日本からの参加者は 14 名)。企業展示からの参加者が非常に多いのが特徴である。企業展示は、実験室系の X 線分析装置とその周辺機器などの実機を持ち込んで行われ、この規模の会議とは思えないほど力が入った本格的なものであった。

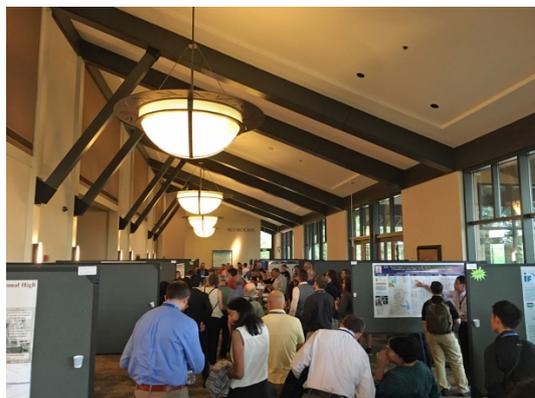


図 1 ポスターセッションの様子

2. ワークショップ

ワークショップのプログラムを次に示す。

8 月 6 日 (月) 午前

- Material Identification – The good, bad and ugly
- Selecting Software for Rietveld Refinement I
- Basic XRF
- Quantitative Analysis of XRF I

8 月 6 日 (月) 午後

- Quantitative Phase Analysis
- Two-Dimensional Detectors
- Selecting Software for Rietveld Refinement II
- Quantitative Analysis of XRF II
- Energy Dispersive XRF

8 月 7 日 (火) 午前

- Characterization of Thin Films
- Line Profile Analysis
- Micro XRF
- Sample Preparation of XRF

8 月 7 日 (火) 午後

- Imaging
- Non-Ambient
- Trace Analysis
- Handheld XRF – The Silver Bullet or Fools Gold?

この中から 3 件のワークショップについて報告する。

(1) Material Identification – The good, bad and ugly
本ワークショップでは、会議のオーガナイザーの一人でもある International Centre for Diffraction Data (ICDD) の Timothy Fawcett 氏と Justin Blanton 氏から粉末 X 線回折による相同定 (phase identification) に関する講義が行われた。

はじめに、相同定は指紋照合と同じような技術を用

いていると紹介された。指紋の照合は、指紋から中心点・分岐・端点・三角州といった特徴点を抽出し、登録されているデータベースと比較することで行われているらしい。これと同様に、構造が分からない物質の相同定は、X線回折のデータを測定し、データベースと照合することで行われる。この分析でしばしば問題となるのが、X線回折データの質であり、相同定を難しくし、誤った答えを導くこともある。データの質を悪くする典型的な要因には、粒度が大きい・試料が配向している・重元素が入っている・表面のラフネスが大きい・非晶質が混ざっている・相の種類が多過ぎる・格子変形がある・異なる相が似たような構造を持っている・データベースにない分野の相である・固溶体を作っている、などがある。データの質は、good、bad and ugly に分けられ、それぞれの説明があった。Good データとは、回折ピーク強度が 10,000 カウント以上あり、ピークが重なっておらず、回折パターン全体のバックグラウンドが低い、というデータであり、例として牡蠣の炭酸カルシウムが示された。また、Bad case にはポルトランドセメントが、Ugly case には、ローマ時代の硬貨・フェキソフェナジン (医薬品)・デスベンラファキシニコハク酸塩水和物 (医薬品) が例として示され、悪い原因と解決のための実践的な方法が説明された。難しいデータからの相同定には、まだ人の手を必要としていたが、ソフトウェアによる解析の自動化も進んでいることが分かった。

(2) Two-Dimensional Detectors

2次元検出器のワークショップは、Bob He 氏 (Bruker)、M. Mueller 氏 (DECTRIS)、Scott Speakman 氏 (Panalytical)、Joe Ferrara 氏 (Rigaku) の4名が講師となり、40分ずつ講演が行われた。

Bob He 氏は、Innovations and Recent Development in Two-Dimensional XRD というタイトルで、2次元X線検出器の一般的な説明と、Bruker が開発した VÅNTEC-500 検出器と DECTRIS の EIGER2 R 500K 検出器の紹介を行った。VÅNTEC-500 は、不活性ガスを媒体とした 2次元 MikroGAP™ 検出器であり、比較的容易に大面積化できるという特徴がある。この検出器は直径 140 mm の Be 窓を持っており、3~15 keV の間のエネルギーで使うことができ、8 keV に対

しては 80% の量子効率と、約 20% のエネルギー分解能がある。Bruker は、自社の装置に DECTRIS の PILATUS や EIGER も付けて販売しており、この講演で EIGER2 の紹介も行われた。

M. Mueller 氏は、HPC Detectors in Synchrotron PXRD というタイトルで、世界の放射光施設で使われはじめた EIGER2 検出器を、測定例を示しながら紹介した。

Joe Ferrara 氏からは、RIGAKU が開発しているハイブリッド型光子計数型検出器 Hypix が紹介された。ASIC のアップグレードによってエネルギー分解能が 25% から 15% へと良くなり、その結果、Cu の特性 X 線を使った試料による回折の測定で、バックグラウンドとしてカウントされる試料に含まれる Fe からの蛍光 X 線の強度が下がったというデータが示された。これはノイズが少なくなったということの意味する。ハイブリッド型ピクセル検出器はノイズゼロとされているが、厳密には電気ノイズと入射 X 線の 1 光子が生成する電気信号レベルとを比較した場合に、前者の方が小さいということであり、Threshold によってノイズを切ることができる、という意味である。エネルギー分解能が悪く、シグナルとエネルギーの近いバックグラウンドがある場合には、これを落とすため Threshold のエネルギーをシグナルの半分よりも高く設定する方法が取られる。この場合には検出効率が犠牲となる。

(3) Characterization of Thin Films

X線回折による薄膜評価に関するワークショップでは、ウィーン工科大学の Klaudia Hradil 氏と Werner Artner 氏が講師となり、測定原理の基礎的なところから、放射光を使った先端的な実験例まで、データ解析の方法も含めて幅広く紹介された。ここでいう薄膜とは 1 nm~数 μm まで幅広い厚さの膜のことであり、実験手法としては、微小角入射 X線回折と X線反射率測定に加えて、集光 X線 (実験室で数 10 μm、放射光で 100 nm 程度) を用いた高空間分解能の逆格子マップ測定も取り上げられた。これらの手法で分かる、応力・歪み、テクスチャー、構造層、膜厚、表面ラフネス、結晶性などが、実験データの例を交えて説明された。

3. オーラルセッション

オーラルセッションは、Special Topic、XRD、XRF の3つのカテゴリーからなっていた。構成を以下に示す。

8月8日(水) 午前

- ・Plenary Session: Minerals and Gems

8月8日(水) 午後

- ・New Developments in XRD and XRF Instrumentation I
- ・Microcalorimeter Detectors & Applications
- ・Non-Ambient
- ・Industrial Applications of XRF

8月9日(木) 午前

- ・New Developments in XRD and XRF Instrumentation II
- ・Rietveld
- ・Trace Analysis including TXRF

8月9日(木) 午後

- ・Cultural Heritage
- ・General XRD
- ・Advanced Fundamental Parameters
- ・General XRF

8月10日(金) 午前

- ・Imaging
- ・Advanced Methods
- ・Industrial Applications of XRD
- ・Quantitative Analysis of XRF F

プログラムやアブストラクトはWEBで公開されているので¹⁾、興味のある方はそちらも参照いただきたい。これらのセッションの中から、興味深かった発表について幾つか紹介する。

Beatriz Moreno 氏 (Canadian Light Source (CLS)) は、CLS で建設の最終段階にある Brockhouse sector の3本のBLの紹介を行った。1本は真空封止アンジュレータを光源とし、2本は1つの真空封止ウィグラーを低エネルギー (7~22 keV) と高エネルギー (20~95 keV) で分けて使う形のBLである。アンジュレータとウィグラーの光源には光軸に4 mradの角度差しかなく、そのままではBLが設置できないため、ウ

ィグラーからのX線を横振りのミラーによって曲げることでBLの設置を可能としていた。挿入光源は中国の上海から購入し、BLの光学系の設計は Brazilian Synchrotron Light Laboratory の協力を得て行われた、とのことであった。アンジュレータは周期長20 mmで、5~24 keVのエネルギー範囲をカバーしている。基本の分光器が、2枚の水冷マルチレイヤーミラー ($\Delta E/E \sim 10^{-2}$ 、フラックス: $10^{13} \sim 10^{14}$ ph/sec) というのが特徴である。オプションとしてチャンネルカットの結晶分光器も用意されている。このBLでは6軸の回折計を使って、単結晶構造解析、薄膜の構造解析、異常散乱、非弾性散乱の測定などが行われるようである。ウィグラーの低エネルギー側のBLは、低分子結晶構造解析、高分解能粉末X線回折、in-situ X線回折測定用に3つの実験ステーションが整備されている。一方、高エネルギー側のBLは、pair distribution function 解析のためのX線全散乱測定と高圧極限環境下でのX線回折測定が行われる予定とのことであった。

Chengjun Sun 氏 (Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory) は、APSのアップグレード計画APS-Uを視野に入れた小型のX線発光分光器 (miniature X-ray emission spectrometer (miniXES)) のアップグレードについて発表を行った。miniXESは、フラットな結晶を pseudo-von Hamos 配置にすることで、アナライザー結晶をスキップすることなく、ワンショットでスペクトルを取ることができる²⁾。エネルギーの変更は、カセットタイプのアナライザー結晶を交換することで簡単に行えるようになっている。しかし、この装置ではサンプル周りのクリアランスが少ないため、触媒の in-situ 測定や、試料に高圧をかけることなどができなかった。そこで、クリアランスを拡大させると共に、アナライザー結晶の数を増やし、検出器を PILATUS 100K から PILATUS 2M へと大面積化し、更に APS-U と合わせることで、約500倍の効率向上を目指した装置開発の状況が紹介された。アナライザーには $\phi 80$ mm の Si(531)結晶を63個も使い、マウントの製作には3D printingの技術を使うようであった。これらの開発によって、複数の元素種や吸収端の非共鳴 XES の

時間分解同時測定と、続けて同じ環境での共鳴 XES の in-situ 測定が可能にするとのことであった。実験例として、従来の miniXES タイプのスペクトロメーターで測定した Fe K β と Cu K β の非共鳴 XES を同時測定し、続けて同じ実験条件のまま Fe K β と Cu K β の共鳴 XES を測定した結果が示された。

Jiliang Liu 氏 (Brookhaven National Laboratory) は、“Healing X-ray scattering images” というタイトルで、2次元検出器で測定した X線回折・散乱像の修復に関する講演を行った。2次元検出器に存在する欠陥ピクセルの影響を除去するだけでなく、大面積の検出器を構成するモジュール間のギャップの位置にあたる像を修復するという技術である⁹⁾。一般的な絵画の修復のような手法ではなく、一定の仮定の下で物理的な原理に基づいて行われていた。欠損のある実空間の回折像をフーリエ変換して逆空間へ持って行き、逆格子の周期性を仮定して、逆格子点の周期性が連続的になるようにコピー&ペーストし、実空間に戻すという手法である。本来は不可能なはずのダイレクトビームストップの後ろの透過強度まで修復している結果もあり、ディスカッションは盛り上がった。欠損のあるデータの解析には、従来の解析ソフトウェアをそのまま使うことはできないが、この方法で修復すればそれが可能になる。対称性を仮定しているため、特異点は復元できないが、小角散乱などのデータであれば、適応可能な例は多そうに思われた。しかし、現時点ではこのような修復がデータの加工にあたるのではないかと、という懸念が残る。

4. 企業展示

近年の実験室系の X線分析機器の発展には目を見張るものがあった。特に X線 CT では、voxel サイズ 0.25 μm 角の 3次元像がスイッチ 1つで得られるようになっていた。マルチパースの測定装置の紹介もあった。ロボットのサンプルチェンジャーを備え、サンプル毎に、粉末回折・単結晶構造解析・小角散乱・反射率測定・蛍光 X線マッピングなど、異なる測定を自動で行うことが可能となっていることには驚かされた。夜間や週末に人手を必要とせず、装置を休ませることなく、効率的にデータが取得できるようになっ

ている。これらを可能にしているのは、ソフトウェアの力が大きい。ソフトウェアの面では、市販の装置に学ぶことが多いと感じた。放射光施設の中にいると、実験室系の X線分析装置を使う機会が少ないため、大変勉強になった。

5. おわりに

ウェストミンスターは西にロッキー山脈を望み、北西にはスポーツ選手が高地トレーニングに訪れることで有名なボルダーがある。ボルダーまで行かなくても、この辺りは標高が 1,600 m 以上ある。そのため、デンバーは mile height city とも呼ばれている。会場となったホテルの近くには、トレイルランニングコースなどが整備されており、歩いたり、ジョギングしたり、自転車で走ったりしている人達が見受けられた。

次回の第 68 回デンバー X線会議は、2019 年 8 月 5~9 日の 5 日間、シカゴ (The Westin Lombard Yorktown Center, Lombard) で開催される。

参考文献

- [1] <http://www.dxcicdd.com/18/program.htm>
- [2] B. A. Mattem, G. T. Seidler, M. Haave, J. I. Pacold, R. A. Gordon *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **83** (2012) 023901.
- [3] J. Liu, J. Lhermitte, Y. Tian, Z. Zhang, D. Yu *et al.*: *IUCrJ* **4** (2017) 455-465.

今井 康彦 *IMAI Yasuhiko*

(公財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-2750
e-mail : imai@spring8.or.jp