

国内放射光施設横断 X線小角散乱ラウンドロビン実験 Synchrotron Radiation Facility Crossing Round Robin Experiments of Small Angle X-ray Scattering

杉山 信之^a, 山元 博子^a, 加藤 裕和^b, 大坂 恵一^c, 佐藤 真直^c, 杉本 泰伸^d
Nobuyuki Sugiyama^a, Hiroko Yamamoto^a, Hirokazu Kato^b,
Keiichi Osaka^c, Masugu Sato^c, Yasunobu Sugimoto^d

^a(公財)科学技術交流財団, ^bあいち産業科学技術総合センター,
^c(公財)高輝度光科学研究センター, ^d名古屋大学

^aAichi Science & Technology Foundation, ^bAichi Center for Industry and Science Technology,
^cJASRI, ^dNagoya University

本研究では、X線小角散乱測定ができるビームラインの特徴把握及び情報共有を目的とし、金コロイド溶液を測定試料としてX線小角散乱測定を行った。その結果、金コロイド粒子はサイズと濃度の情報から散乱プロファイルを計算でき、それが実測の散乱プロファイルに近似していることが判明した。さらに、30 nmの金コロイドの場合、BL19B2では濃度 2×10^{-5} wt%程度まで粒径の評価が可能だった。

キーワード： 金コロイド溶液、X線小角散乱、ラウンドロビン実験

背景と研究目的：

X線小角散乱(SAXS: Small Angle X-ray Scattering: SAXS)は、nm領域の構造に対して平均的な解を与える手法として広く一般的に用いられている[1,2]。SAXSでは、ダイレクトビーム近傍の散乱X線を観察するために試料-検出器間の距離を長くする必要があり、指数関数的に強度が落ちる散乱をより広い範囲でとるために強度が強い光源が必要であること、などの理由により、放射光を用いた測定に利点があり、国内にある主要な放射光施設で測定できるように整備されている。近年では様々な産業分野への応用も進んでおり、申請者らもSAXS技術を用いた研究を精力的に進めている。しかしながら、同じSAXS測定でも、施設間でやれることや得意なことなどに大きな差があり、その差はWebサイト等を参照しても見えてこないのが実情である。

そこで、本研究では産業界を中心とした利用ユーザーがそれぞれの測定試料や測定目的に合致したビームラインを選択できるような情報を施設側が提供するため、施設横断的に実験を行うこととした。具体的に、施設横断的にSAXSを測定することで、

- ・ビームラインの特徴を洗い出し、各施設の得意分野を可視化すること
 - ・統一された標準試料を用いて機能や性能の絶対値を把握すること
- を目標として、放射光施設横断ラウンドロビン実験を行った。

実験：

施設間の機能や性能の絶対値の算出を容易にするため、典型的な試料の測定を行った。特に金コロイド粒子は散乱プロファイルが予測しやすく、検出器の感度や装置全体の輝度、散乱プロファイルのダイナミックレンジの比較、ビームサイズやエネルギー幅等が影響する波数分解能を検討するために適していると思われるため、本報告書では金コロイド粒子の実験結果を記述する。

Sigma-Aldrich製金コロイド溶液(平均粒子径5 nm、10 nm、20 nm、30 nm、100 nm、200 nm)を用意し、それぞれを試料セルに入れて粒子径5 nm、10 nm、20 nm、30 nmの金コロイド溶液についてはSAXS測定を、粒子径100 nm、200 nmの金コロイド溶液についてはUSAXS測定を行った。各試料について、バックグラウンド散乱と同程度の散乱強度になるまで3倍希釈と測定を繰り返した。希釈は0.025w/v%Tween20水溶液を用いた。測定条件は表1のとおりである。あいちシンクロトロン光センターのBL8S3でも同じ試料を用いて実験を行う予定(実験番号201804060)である。その条件も表1に示す。なお、カメラ長はBL19B2のSAXS測定でペヘン酸銀の回折ピーク

を用いて較正し、BL19B2 の USAXS 測定ではコラーゲンの回折ピークを用いて較正した。

表 1. 各ビームラインでの実験条件

ビームライン	SPring-8 BL19B2	SPring-8 BL19B2	AichiSR BL8S3
エネルギー	18 keV	18 keV	13.5 keV
ビームサイズ	H0.3 mm×V0.3 mm	H0.3 mm×V0.3 mm	H0.4 mm×V0.3 mm
カメラ長	3045 mm	40840 mm	約 4 m
検出器	PILATUS 2M	PILATUS 2M	PILATUS 100K
露光時間	60 s	300 s	60 s(予定)

用意した試料セルは光路長 3 mm で、窓材に人造マイカ(厚み 20 μm)を用いた。窓材の差による影響を減らすため、試料セルは 3 個のみ用意し、洗浄及び共洗いをしながら繰り返し使用した。バックグラウンドは、希釈用の 0.025w/v%Tween20 水溶液を入れた溶液セルを測定した。また、バックグラウンドはそれぞれの試料セルで測定し、同じ試料セルで測定した試料の散乱から引いた。得られた散乱画像は全周で次元化処理を行い、絶対強度に変換して比較検討を行った。

なお、実験に用いた金コロイド溶液のカタログ上のサイズおよび濃度は表 2 のとおりである。また、粒子径の分散はすべての粒子サイズにおいて 10%以下である。

表 2. 金コロイド溶液の濃度

サイズ(nm)	濃度(mL ⁻¹)
5	5.47×10 ¹³
10	5.98×10 ¹²
20	6.54×10 ¹¹
30	1.79×10 ¹¹
100	3.84×10 ⁹
200	1.9×10 ¹¹

結果および考察：

- ・希釈前試料の測定

今回 SAXS 測定した 4 種類の試料について、濃度と粒子径、粒径分布から散乱プロファイルを計算したところ、4 種類すべてで実際に測定した散乱プロファイルと近い形になった。典型的な例として、粒子径 30 nm の金コロイド粒子での結果を図 1 に示す。このことは、金コロイド粒子が SAXS の標準試料として理想的であり、各施設の特徴を明確化するのに適した試料であったことを示す。最大強度がわずかに異なるのは、公表されている濃度の誤差と考えられる。また、極大、極小の位置がずれているのは金コロイド粒子の粒径が異なるためと思われる。なお、濃度及び粒子径は、カタログ上の値を初期値としてパラメータフィットを行うことで試料真値を求めることができ、それぞれ $1.33 \times 10^{11} (\text{mL}^{-1})$ 、30.6 nm となった。

散乱プロファイルのダイナミックレンジは、図 1 の 30 nm 金コロイド粒子の場合において、約 2×10^4 となった。強度が弱い部分は装置由来のバックグラウンドの影響が出るため、ダイナミックレンジが大きい施設ほど、バックグラウンドの低い、いいかえると試料からの散乱が観察しやすいビームラインといえる。ただし、検出器の面積の違い、施設間の輝度の違いなども影響するため、これらは別に評価する必要がある。

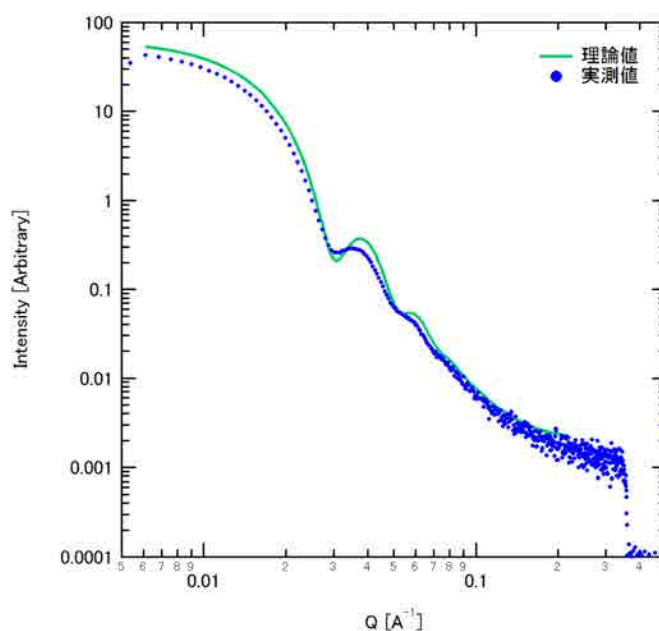


図 1. 金コロイド粒子からの散乱プロファイル

・希釈試料の測定

今回 SAXS で測定した中でもっとも散乱強度が強いのは粒子径の大きい 30 nm の金コロイド粒子である。また、USAXS で測定した中では 200 nm の金コロイド粒子である。これらを用いて、3 倍ずつ希釈して測定したときの散乱プロファイルを図 2 及び図 3 に示す。強度の最大値は希釈するたびにおよそ 1/3 に下がっており、希釈は正しく行われたことを示している。ただし、最後の希釈倍率である 1/729 はバックグラウンドの影響などにより、1/243 の 1/3 の強度になっていない。つまり、今回の実験では、1/243 が測定の限界であった。30 nm 粒子の場合、濃度に換算すれば $5.5 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$ で、重量%濃度に変換するとおおよそ $2 \times 10^{-5} \text{ wt\%}$ であった。この値をビームライン間で比較することにより、各ビームラインの性能把握が可能になると思われる。

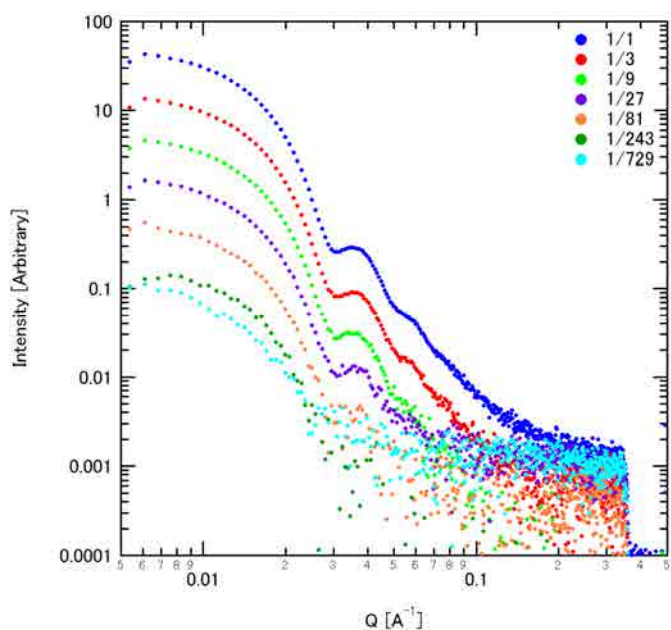


図 2. 金コロイド希釈溶液の散乱プロファイル (サイズ 30 nm、SAXS 測定)

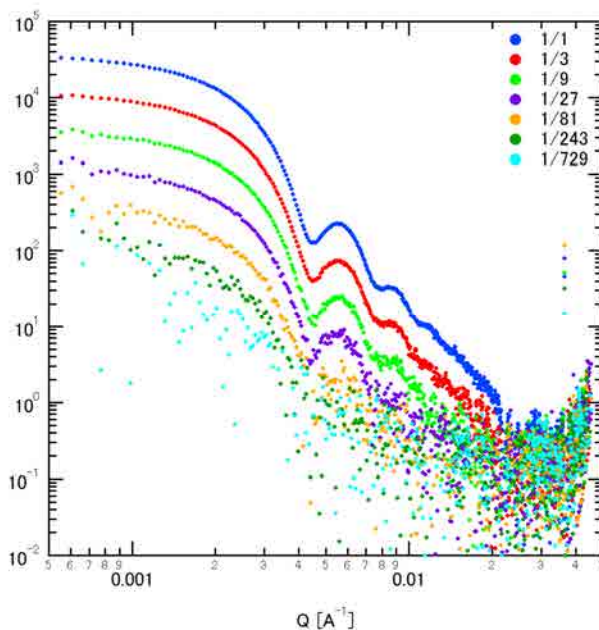


図 3. 金コロイド希釈溶液の散乱プロファイル (サイズ 200 nm、USAXS 測定)

今後の課題：

スメアリング、角度分解能について、Aichi SR での実験が終わっていないために本格的な議論ができていない。今後、Aichi SR のデータが出た時点で、詳細な評価を行いたい。

参考文献：

- [1] 橋本竹治、X 線・光・中性子散乱の原理と応用、講談社、日本、2017、第 1 章
- [2] 松岡秀樹、日本結晶学会誌、41、213、1999