# 小角散乱における施設横断測定の検討

あいちシンクロトロン光センター　杉山信之

# 経緯・目的

光ビームプラットフォームによる施設連携の一環で、さまざまな計測手法について施設横断測定が行われている。
今年度、小角散乱測定についても同様に施設横断測定を行った。

## 施設横断測定の目的

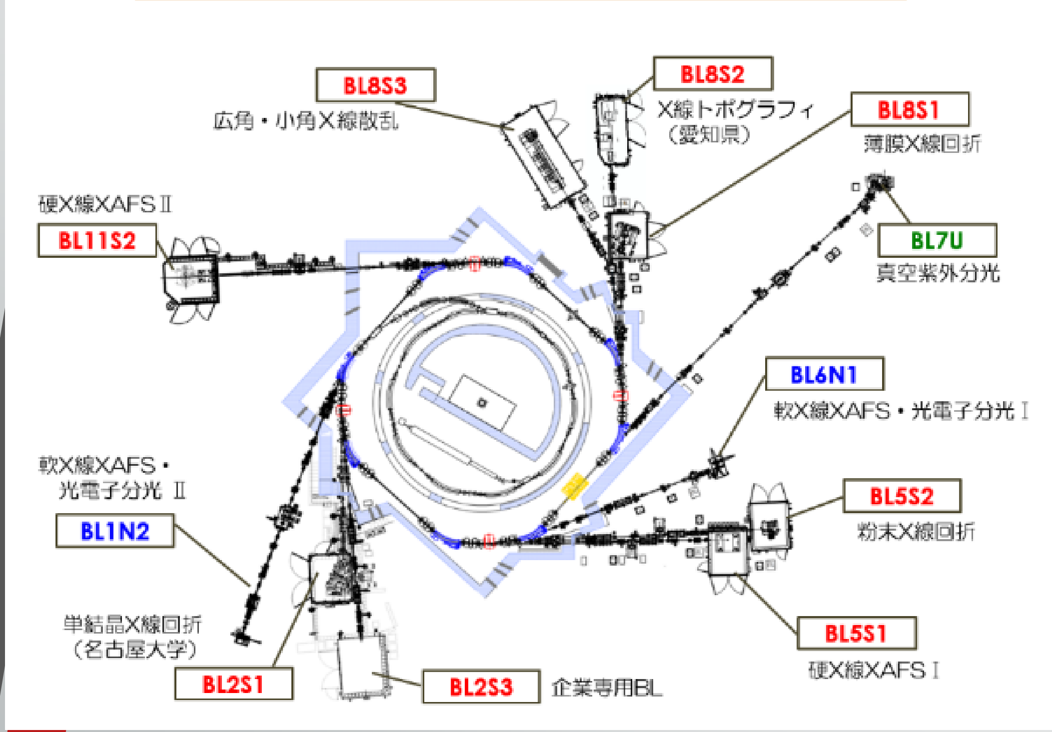
- ◆ 参加ビームラインで小角散乱測定及び解析が同様に行えることを確認する
- ◆ 各ビームラインで目的の解析ができるqレンジ・濃度等を把握する
- ◆ ビームラインの横断利用をさらに促進する

↓

- ・実験データの互換性を図る
- ・ユーザーサービスの向上
- ・ビームラインの横断利用を促進する

# 参加BeamLine

## AichiSR BL8S3 広角・小角X線散乱

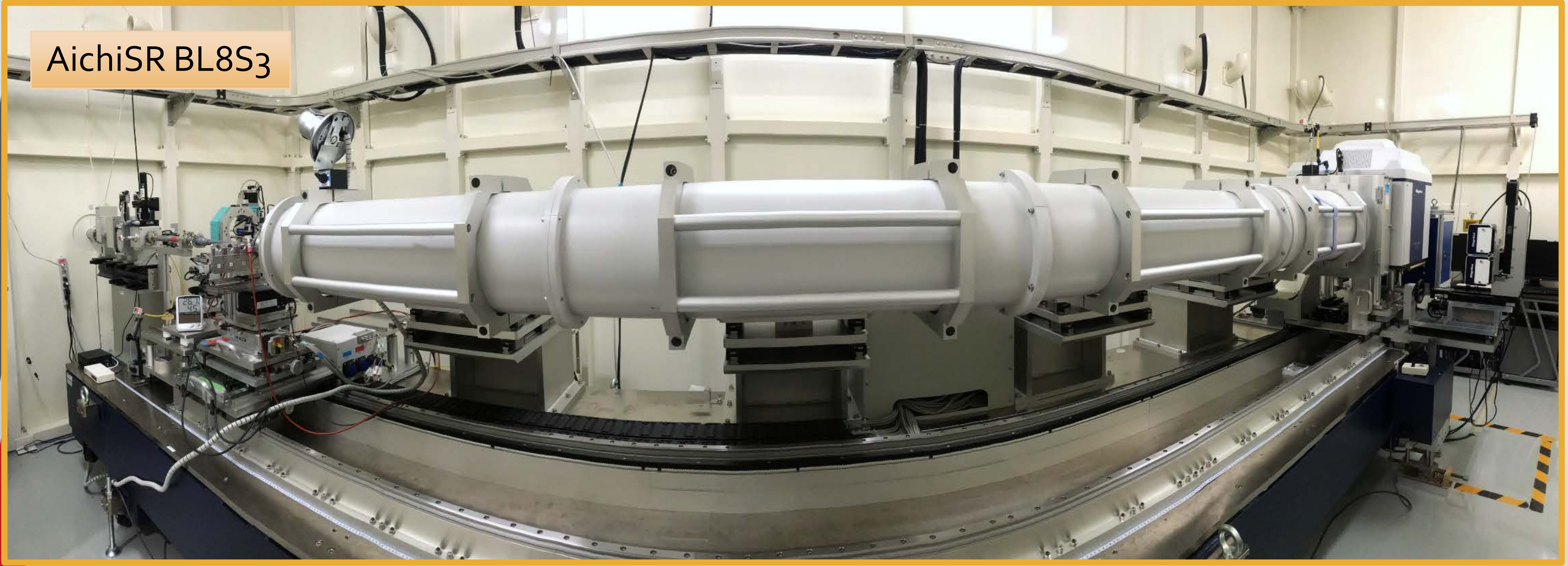



## SPring-8 BL19B2 産業利用I

BL選定の理由

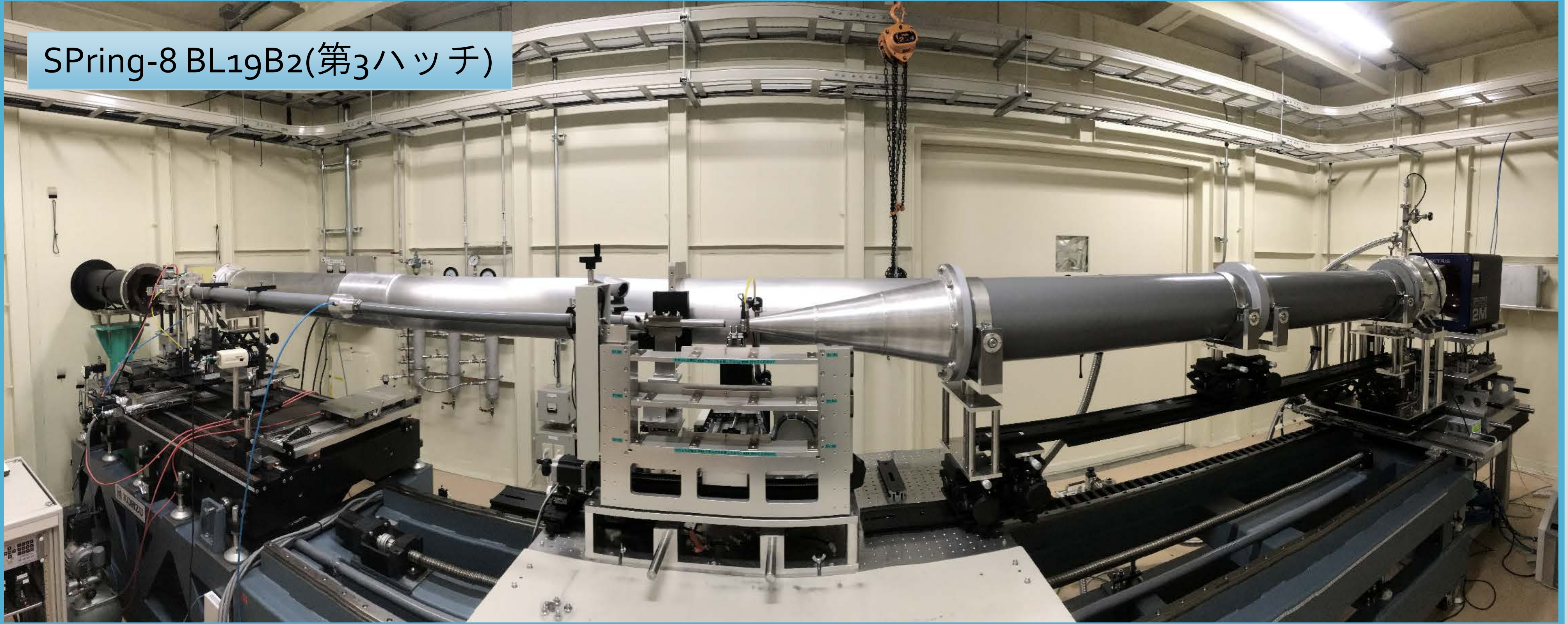
小角散乱BLのうち、産業利用に強いBLで施設横断測定を行い、ユーザーの利便性の向上を図るため

# BL8S3




X線小角散乱法により、分子薄膜や繊維など、主に有機・高分子材料の構造を解析する。数オングストロームから約100ナノメートルまでの範囲の構造の測定が可能。自動読取イメージングプレート検出器（R-AXIS Ⅳ++）と二次元半導体検出器(PILATUS 100K)を備え、高精度静的測定と時分割測定を可能とする。さらにフラットパネル検出器を併設することで小角と広角の同時測定を可能とする。他、サンプルチェンジャーを備え測定の効率化も実現。カメラ長は最大4mとし、試料位置に自由度を持たせることでユーザー持ち込みの大型な試料環境装置にも対応する。

# BL19B2




BL19B2の小角X線散乱装置の特徴は、最長42mを実現できるカメラ長の長さにある。検出器は大型ピクセル検出器PILATUS2Mを用いており、第3ハッチの最下流に設置している。その第3ハッチ内の検出器上流側にサンプルを設置することで、通常の0.7～3mのカメラ長の小角X線散乱（SAXS）測定を実施することが可能であるが、第2ハッチにサンプルを設置することでカメラ長42mの極小角X線散乱（USAXS）測定装置を構成することが可能である。使用可能なX線エネルギーは15～30keV、X線エネルギー＝18keVの時、測定可能なqレンジはSAXS（カメラ長＝3mの時）：q=0.06～3nm$^{-1}$、USAXS：q=0.005～0.2nm$^{-1}$である。SAXS⇔USAXSのレイアウト変更は約2時間で可能である。自動試料交換ロボットHummingbirdを導入しており、自動試料交換による高能率な測定の実施も可能である。

# 実験条件

| | SPring-8 BL19B2 | SPring-8 BL19B2 | AichiSR BL8S3 |
|---|---|---|---|
| 実験内容 | USAXS | SAXS | SAXS |
| カメラ長 | 40840 mm | 3045 mm | 4016 mm |
| X線エネルギー | 18 keV | 18 keV | 13.5 keV |
| 検出器 | PILATUS 2M | PILATUS 2M | PILATUS 100K(Dual) |
| ピクセル数（H×V） | 1475×1679 | 1475×1679 | 195×487(×2) |
| ピクセルサイズ | 0.172 mm | 0.172 mm | 0.172 mm |
| ビームサイズ @検出器(H×V) | 0.8 mm×0.5 mm | 0.5 mm×0.5 mm | 0.8 mm×0.4 mm |
| 較正用試料 | コラーゲン | ベヘン酸銀 | コラーゲン |
| 測定日 | 2018年8月2日 | 2018年8月2日 | 2018年11月16日 |
| 露光時間 | 300 s | 60 s | 300 s |

# 試料及び測定手法

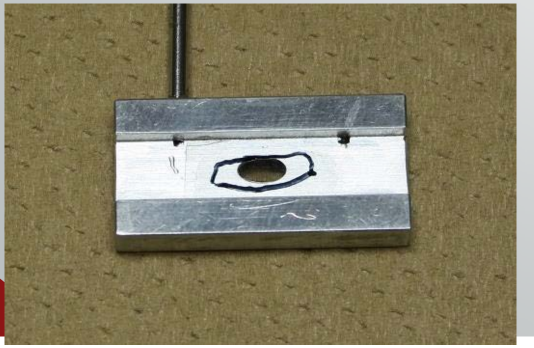
単分散Auコロイド溶液　Sigma-Aldrich製

| 平均粒子径 | 粒子濃度(g/mL) | 測定 |
|---|---|---|
| 5 nm | $6.95\times10^{-5}$ | SAXS |
| 10 nm | $6.05\times10^{-5}$ | SAXS |
| 20 nm | $5.29\times10^{-5}$ | SAXS |
| 30 nm | $4.89\times10^{-5}$ | SAXS |
| 100 nm | $3.88\times10^{-5}$ | USAXS |
| 200 nm | $1.54\times10^{-4}$ | USAXS |

5 nm　10 nm　20 nm　30 nm

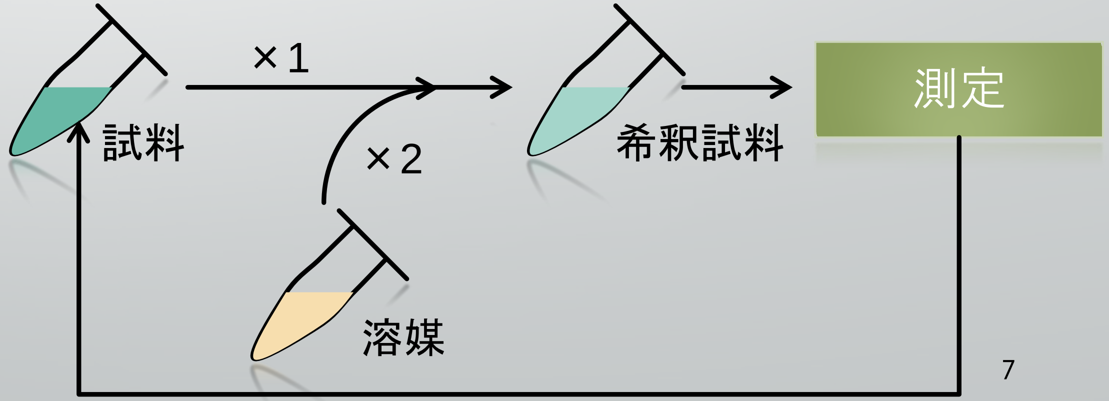
すべて球状
CV <10%

使用した溶液セル(30×15×5 mm)



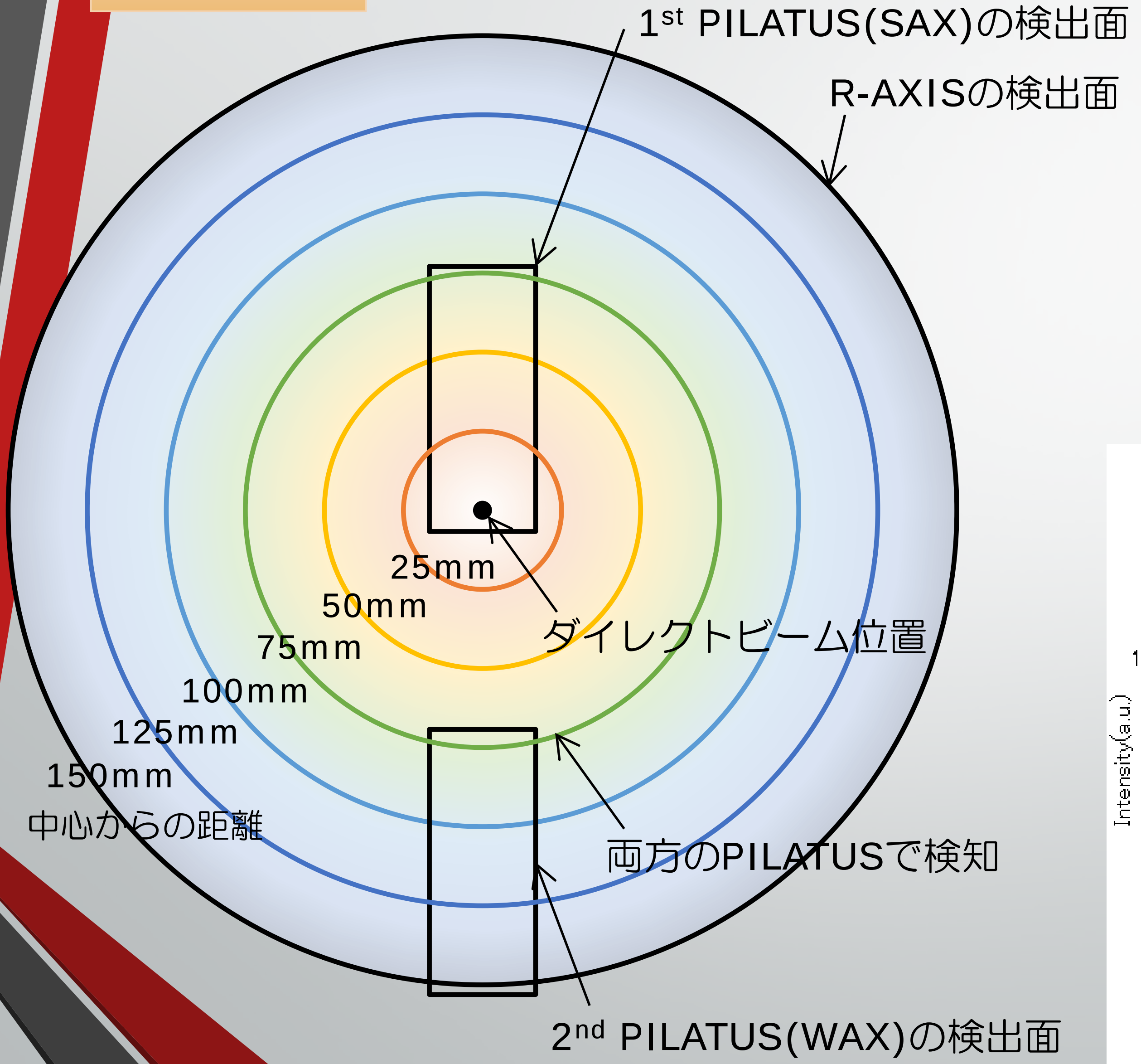
光路長3 mm
窓材：人工マイカ(厚さ 20 μm)

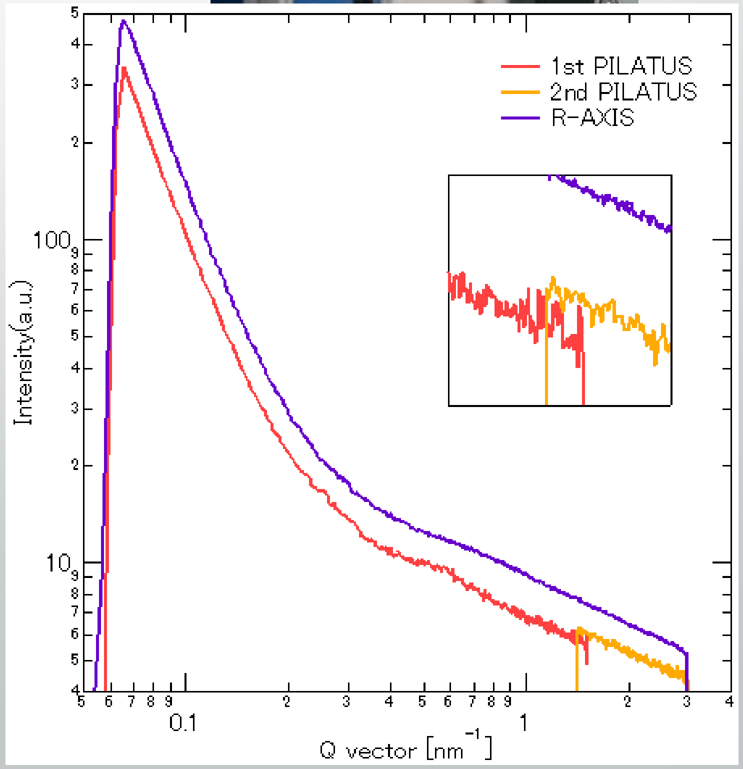
測定手法



# Dual PILATUS

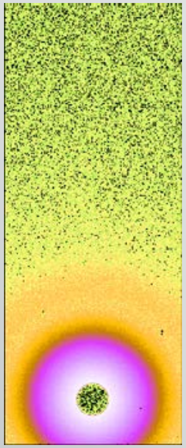
BL8S3 SAXS



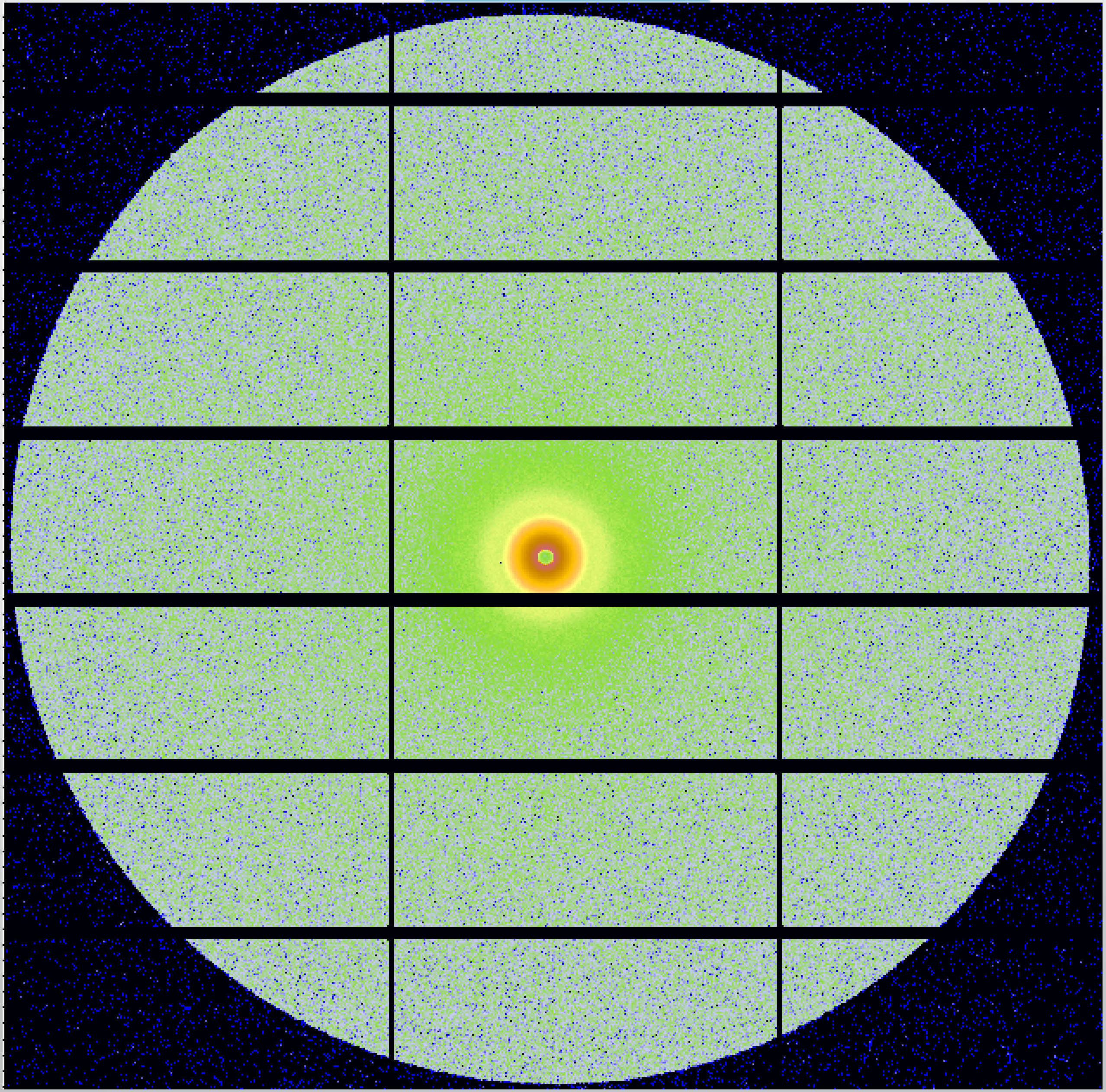


# 二次元画像

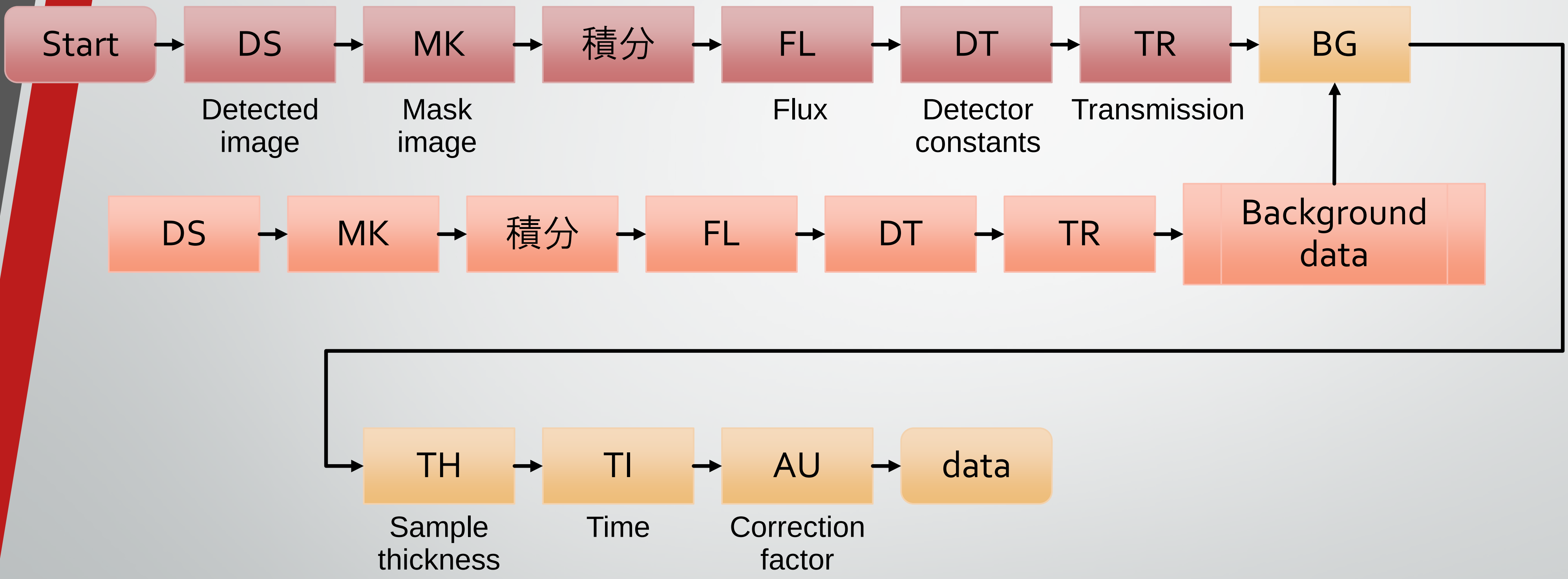
BL8S3 SAXS



BL19B2 SAXS



# 今回の解析手順

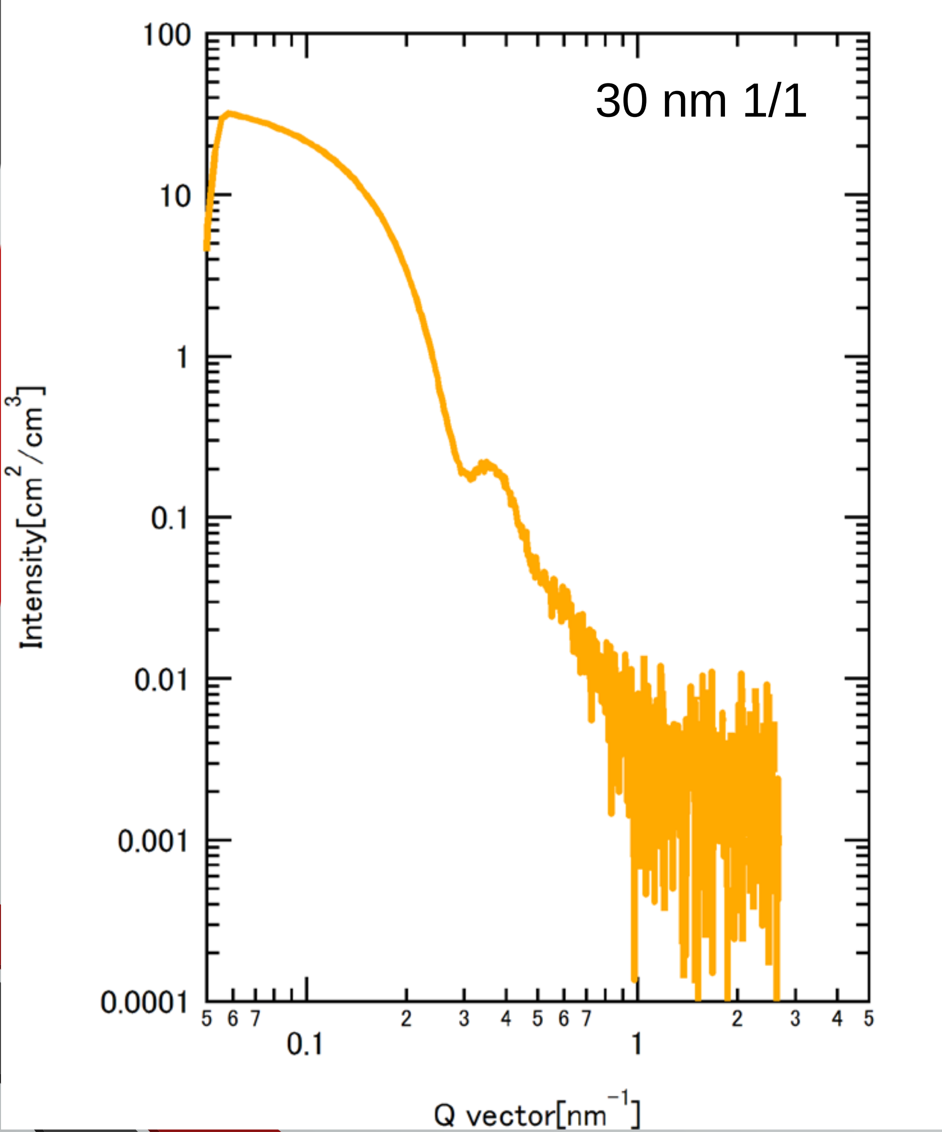




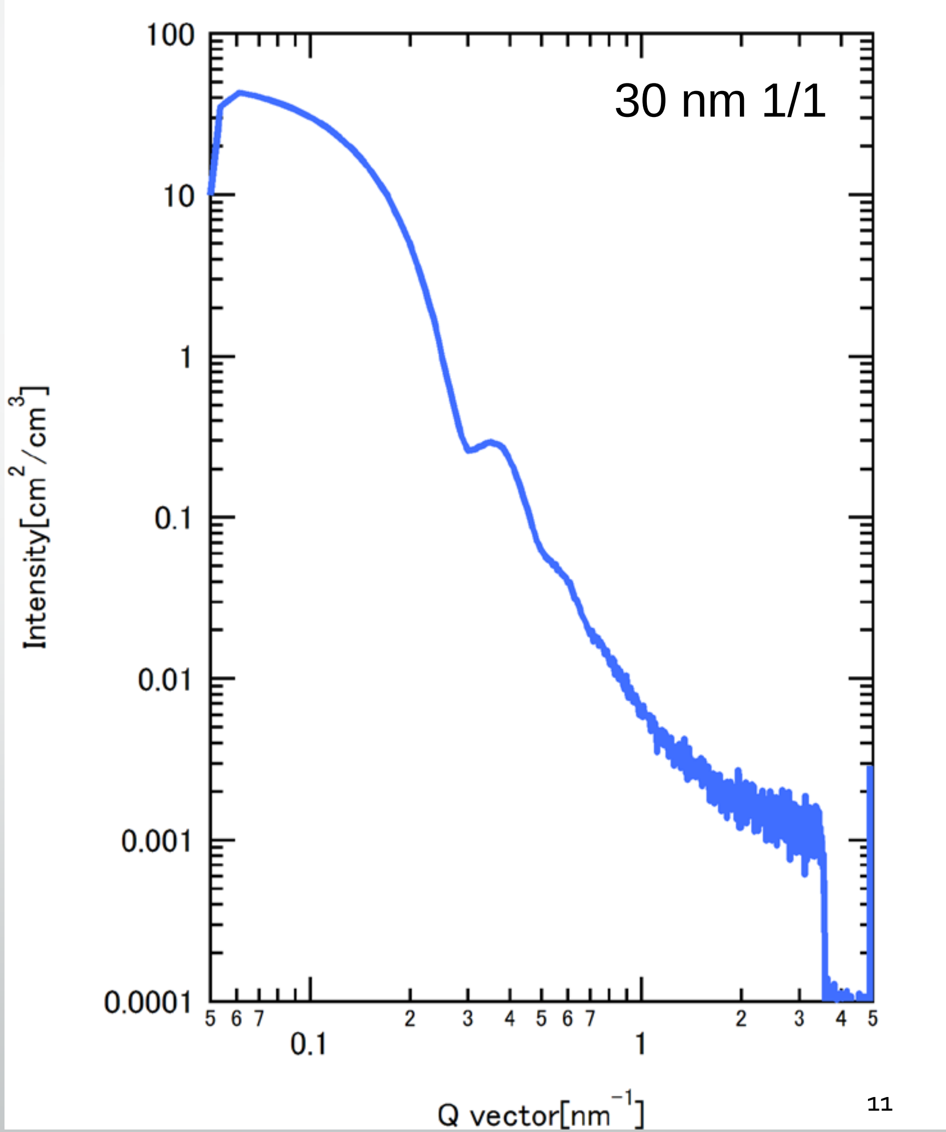

Brian Richard Pauw 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 383201

# 一次元化

BL8S3 SAXS




BL19B2 SAXS



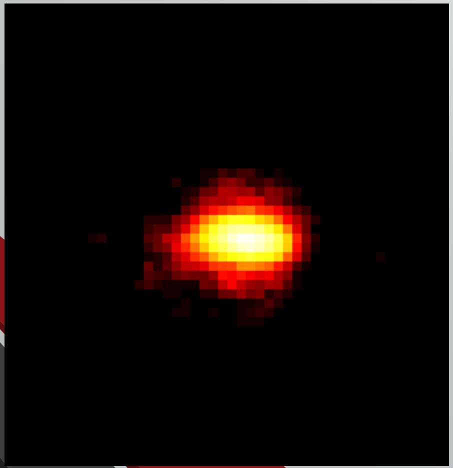
# 波数分解能の試算

| | BL8S3 | BL19B2 SAXS | BL19B2 USAXS |
|---|---|---|---|
| ビームサイズdr(mm) | 0.6333 | 0.47855 | 0.6333 |
| カメラ長L(mm) | 4016.4 | 3045 | 40840 |
| 波長λ(nm) | 0.092 | 0.0689 | 0.0689 |
| 波数分解能$\sigma_q$(nm-1) | 0.0108 | 0.0143 | 0.00141 |

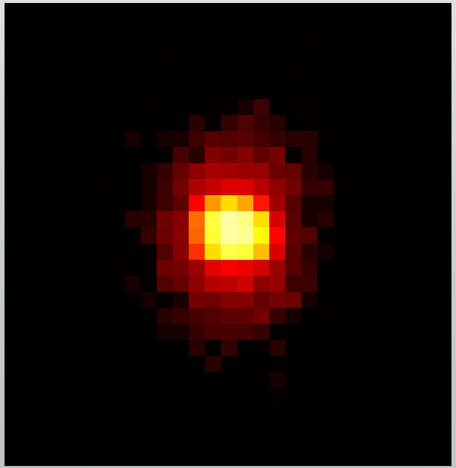
角度分解能 $\sigma_{2\theta} = \frac{dr}{L}$

波数分解能 $\sigma_q = \sqrt{\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 - q^2} \cdot \left(\frac{\sigma_{2\theta}}{2}\right)$

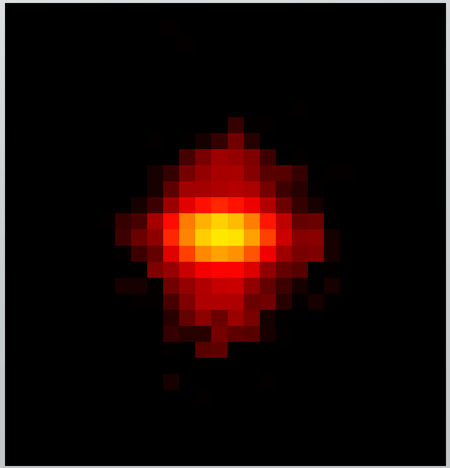
BL8S3



BL19B2@SAXS



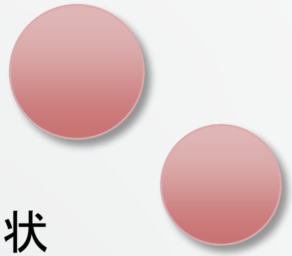
BL19B2@USAXS



# モデルフィッティング

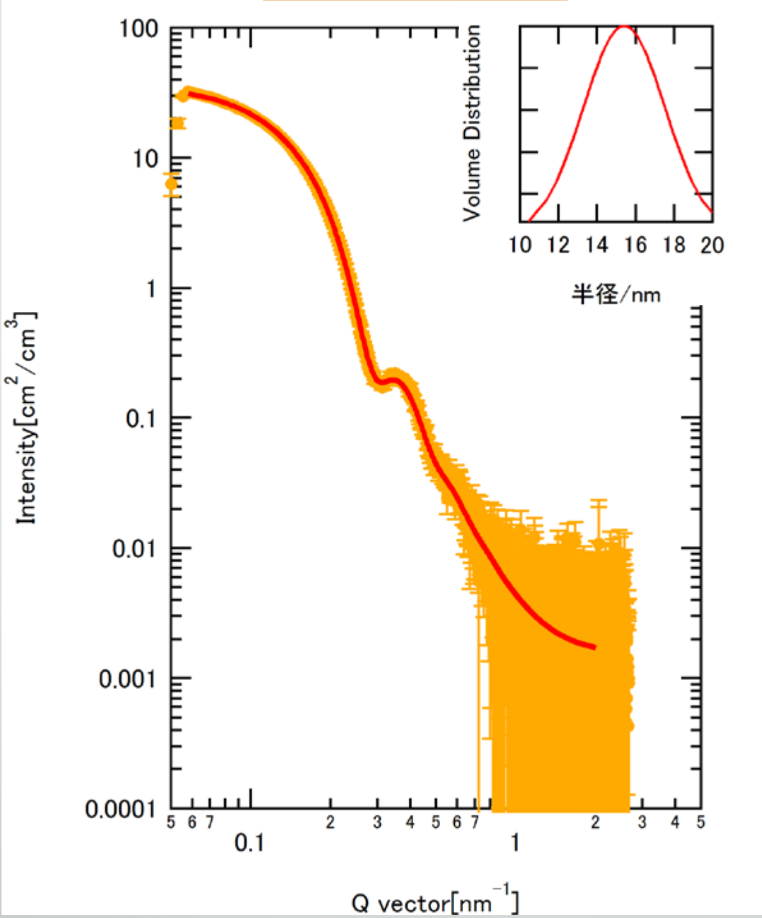
30 nm(1/1)

解析条件

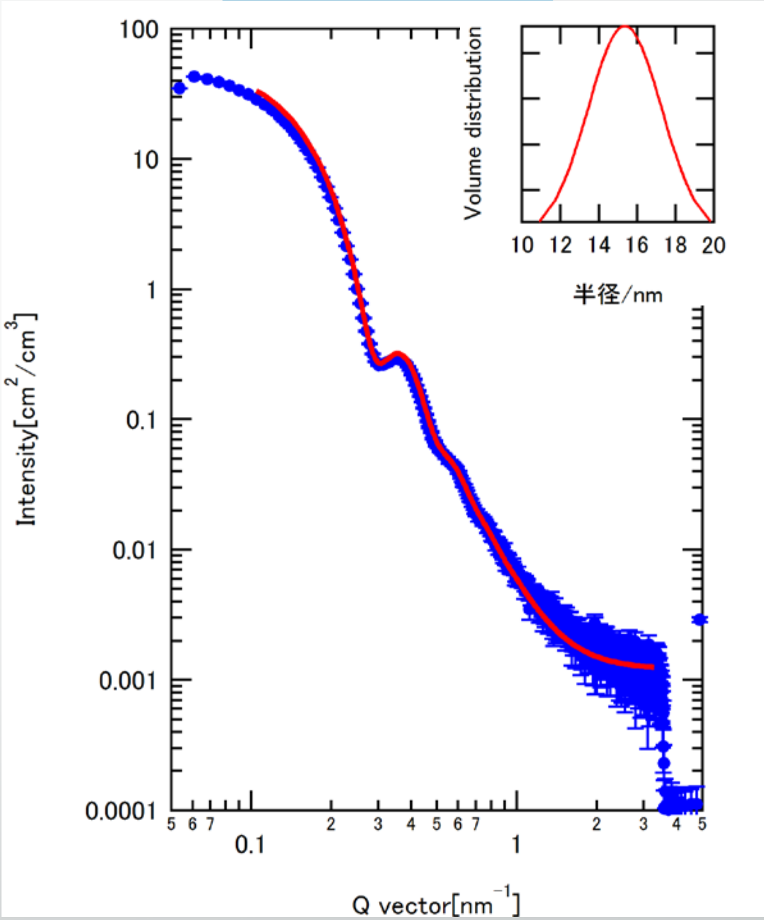


球状
希釈系
ガウス分布

BL8S3 SAXS




BL19B2 SAXS

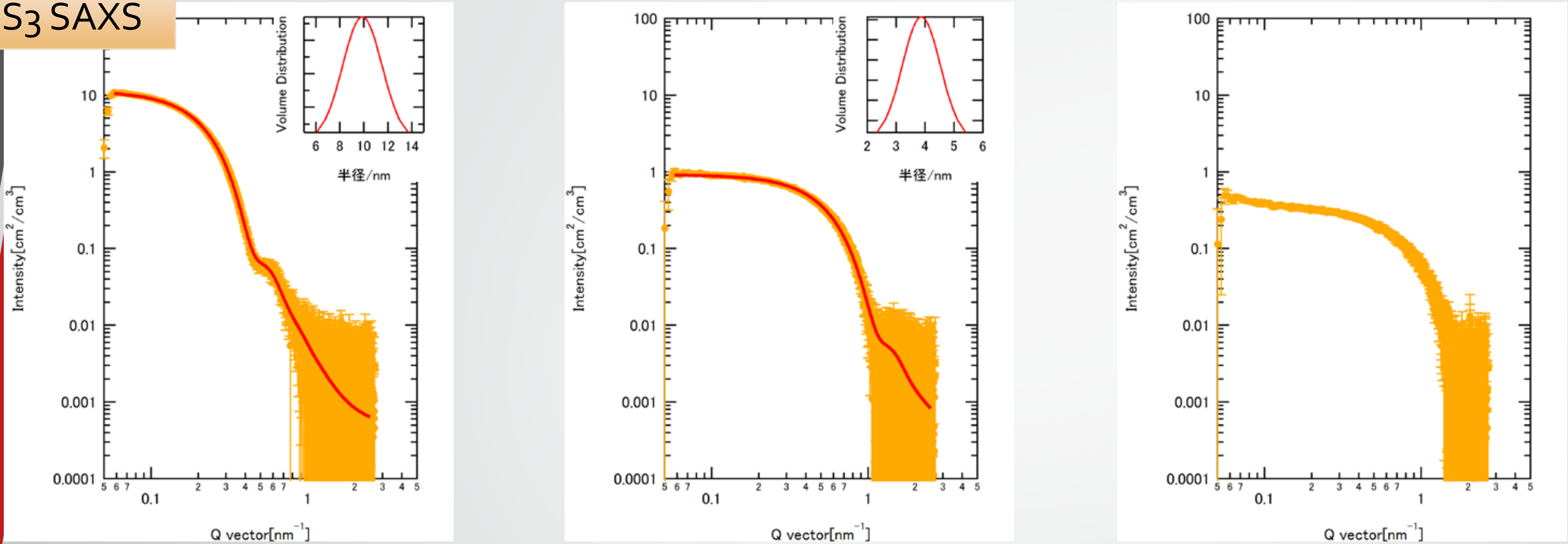



解析結果

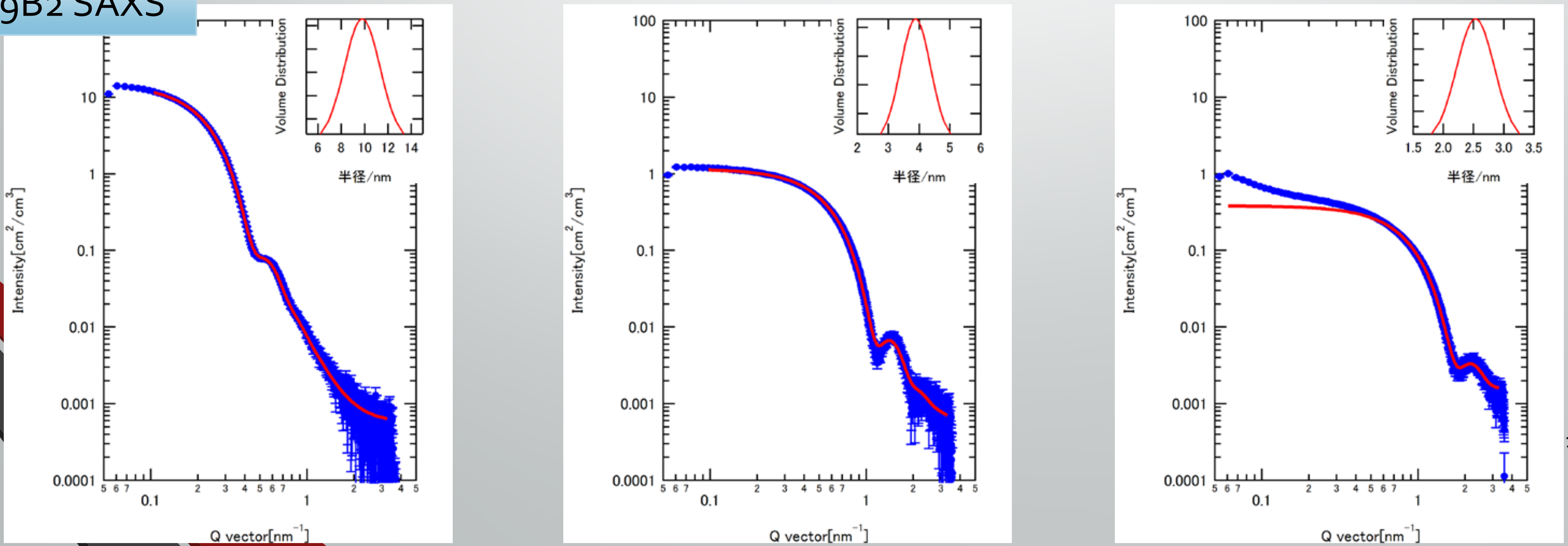
| | 平均粒子半径(nm) | FWHM(nm) | Scale |
|---|---|---|---|
| BL19B2 | 15.31 | 4.9 | 0.0018829 |
| BL8S3 | 15.38 | 5.0 | 0.0013762 |

# 20nm、10nm、5nmでの結果

BL8S3 SAXS



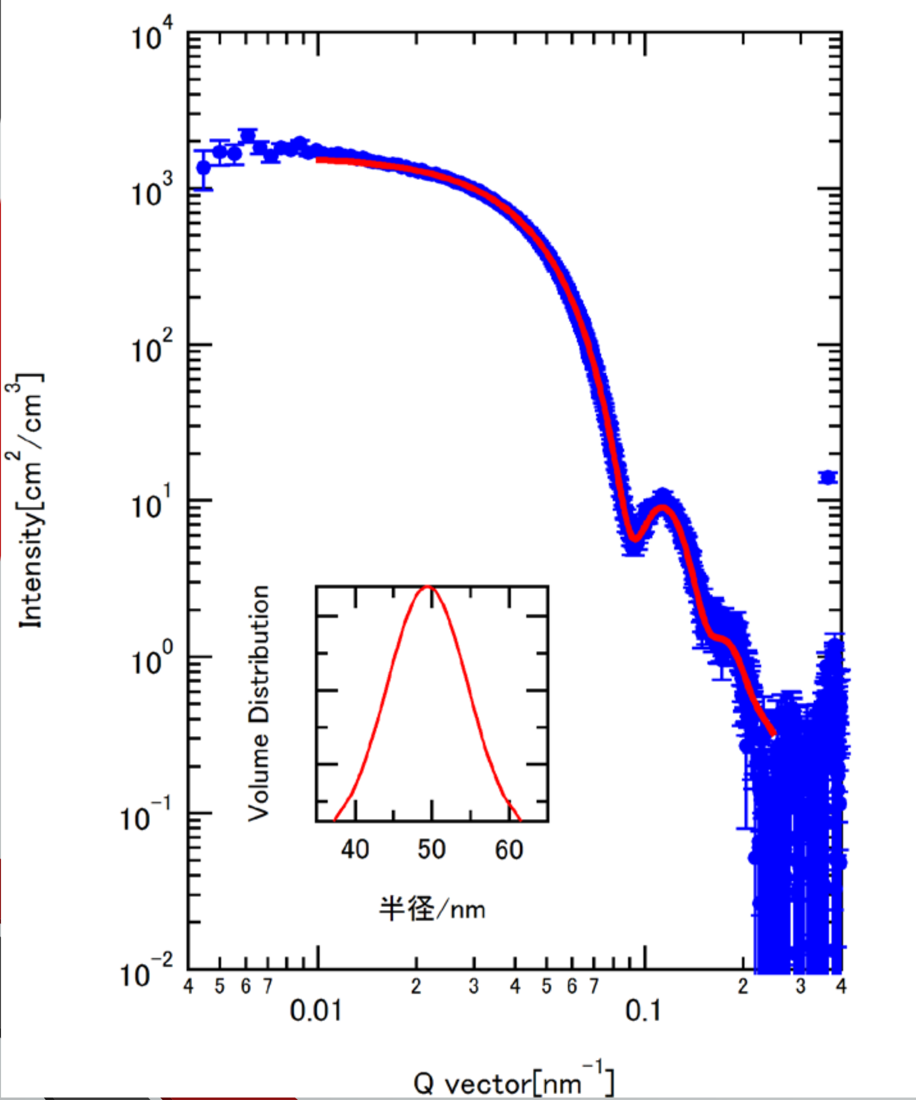

BL19B2 SAXS



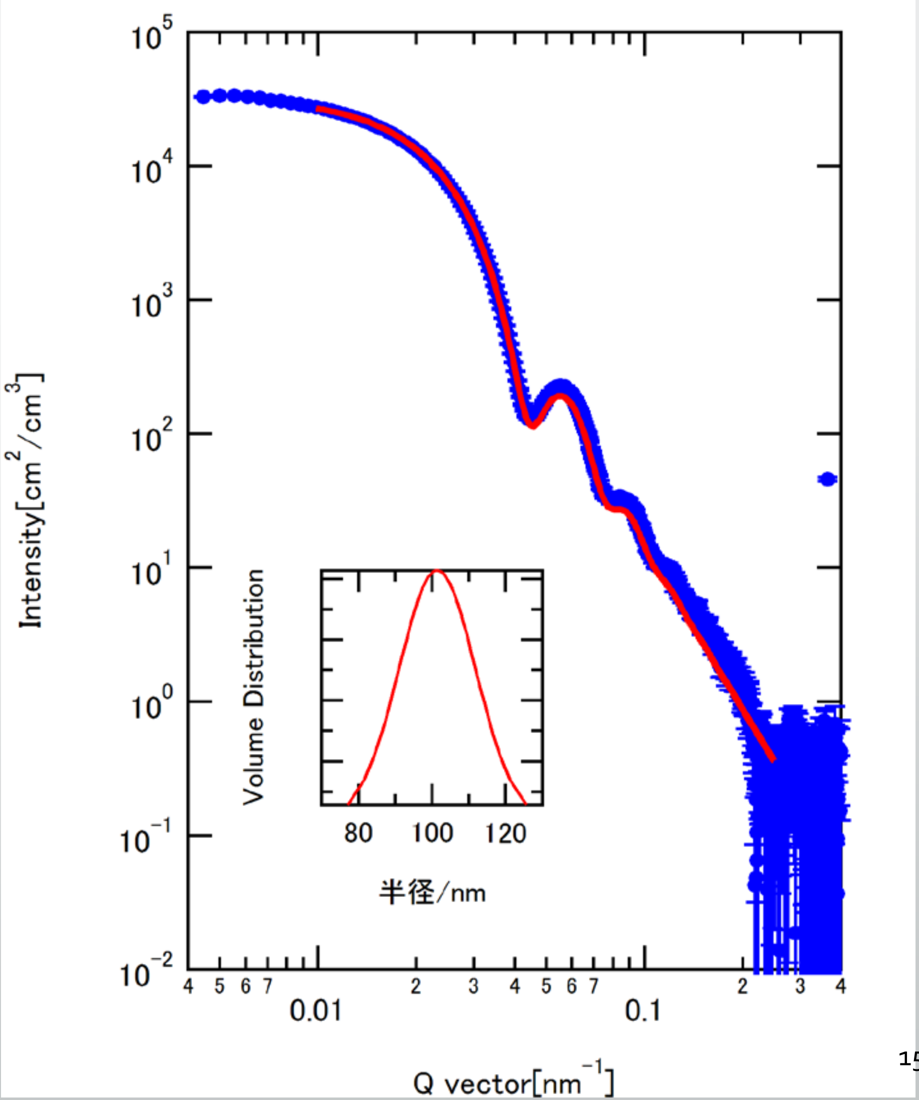
# USAXSでの測定結果

BL19B2 USAXS

100 nm 1/1

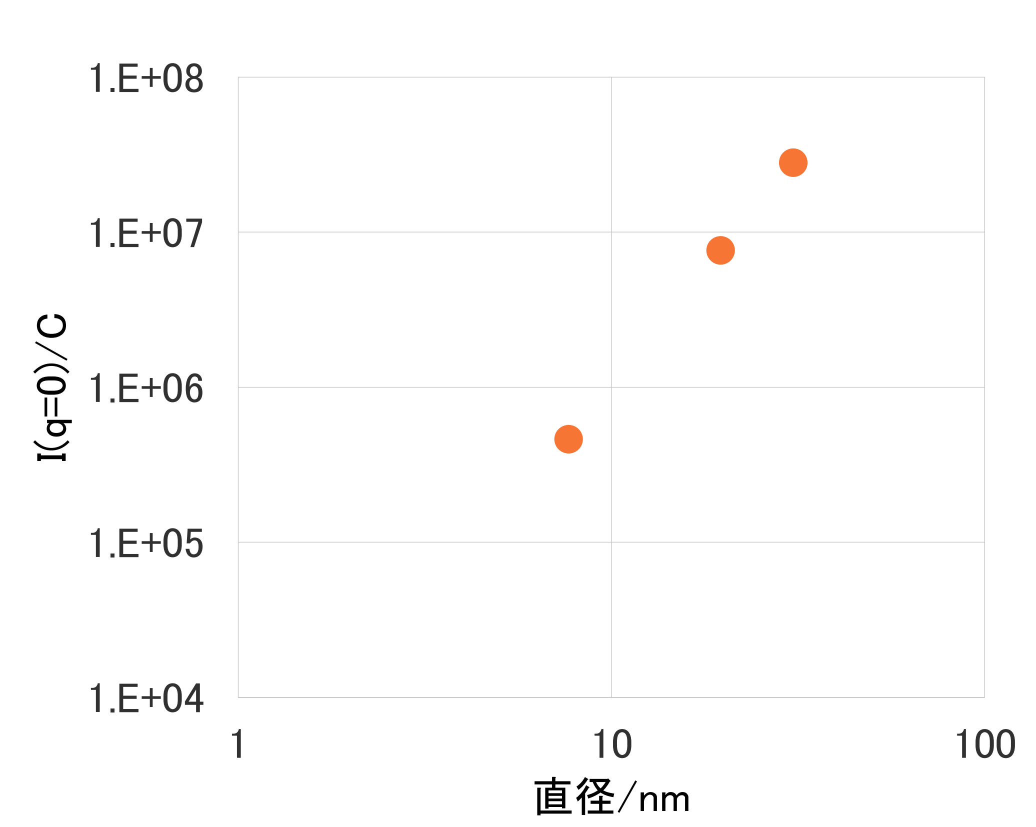



200 nm 1/1



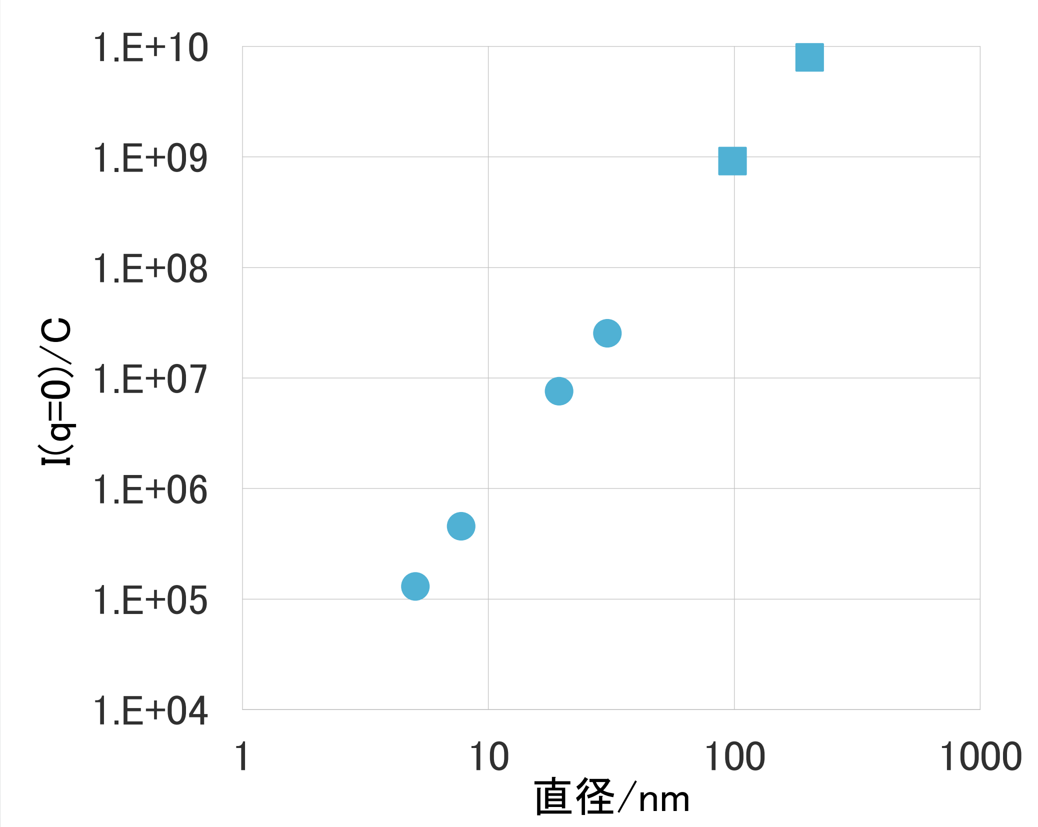
# 粒子サイズと散乱強度

BL8S3 SAXS




$I(q=0)/C = 1080.4D^{2.968}$

BL19B2 SAXS & USAXS




$I(q=0)/C = 1005.4D^{2.985}$

散乱強度は粒子サイズの6乗に比例する

$$I(q) \propto N(\Delta\rho)^2 V^2$$

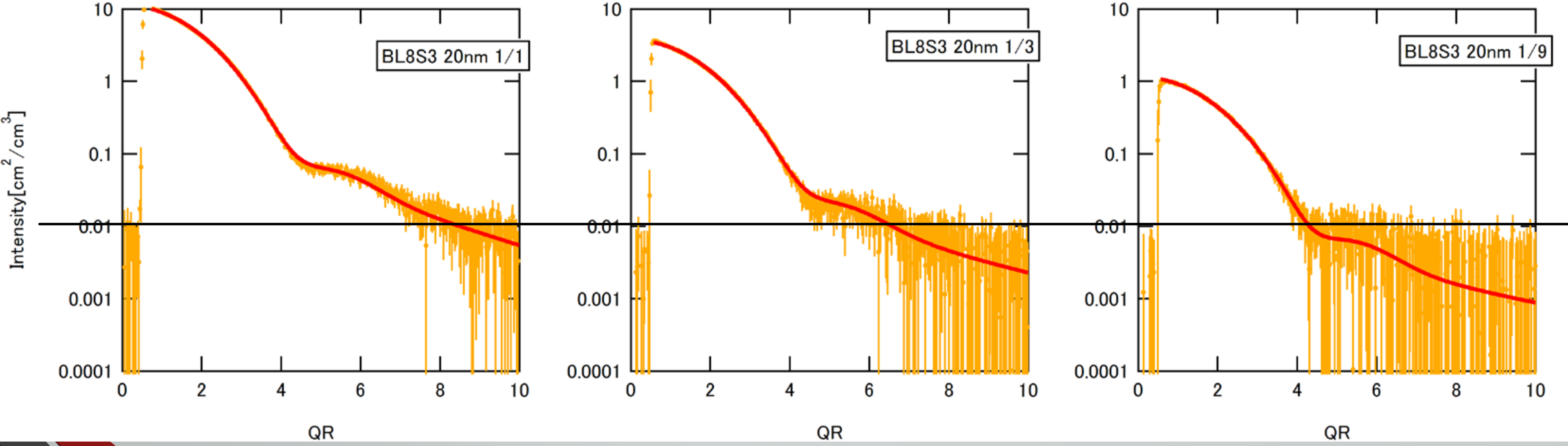
# 検出下限値

1個の球状粒子からの理論散乱強度

$$I(q) = \left( \frac{3 \sin qR - 3qR \cos qR}{(qR)^3} \right)^2$$

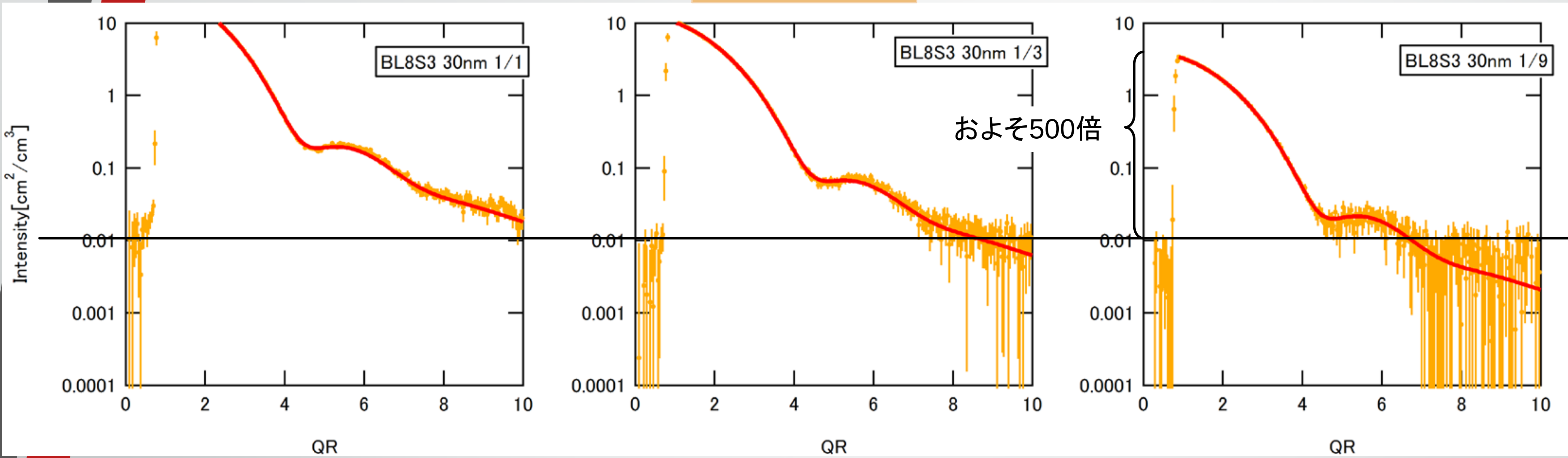
たとえ分布のある粒子でもqRの関数であるため、横軸をqRとした

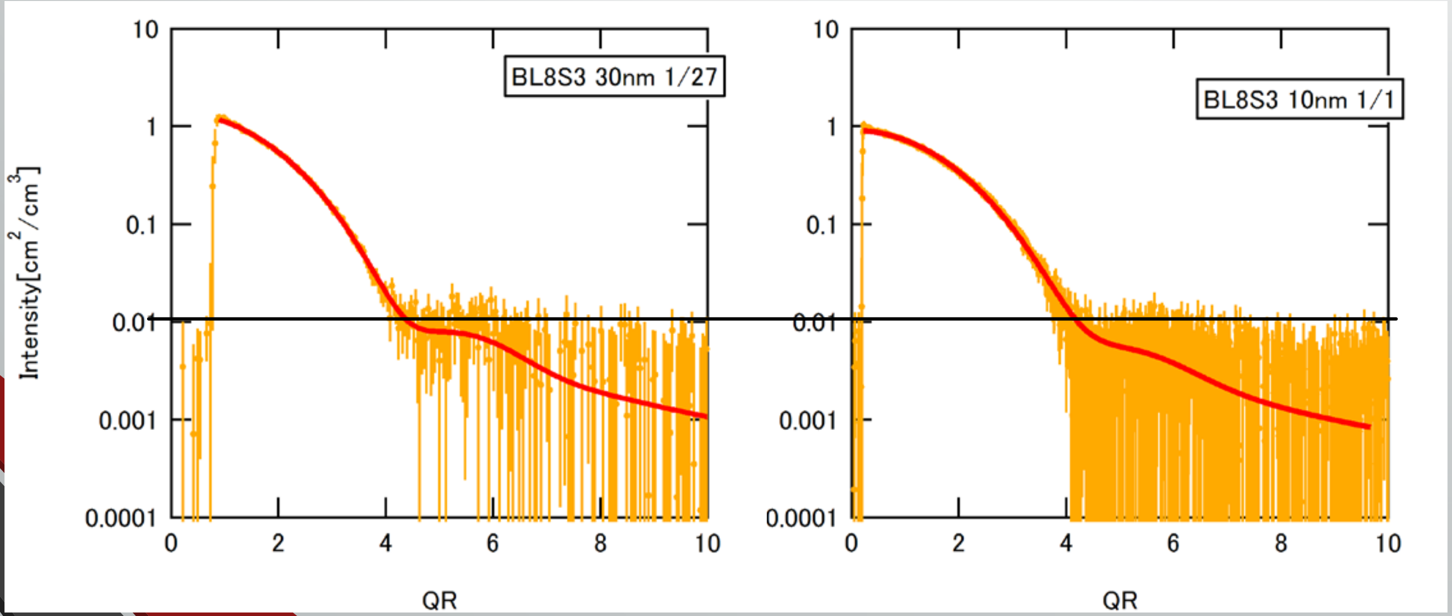
BL8S3 SAXS



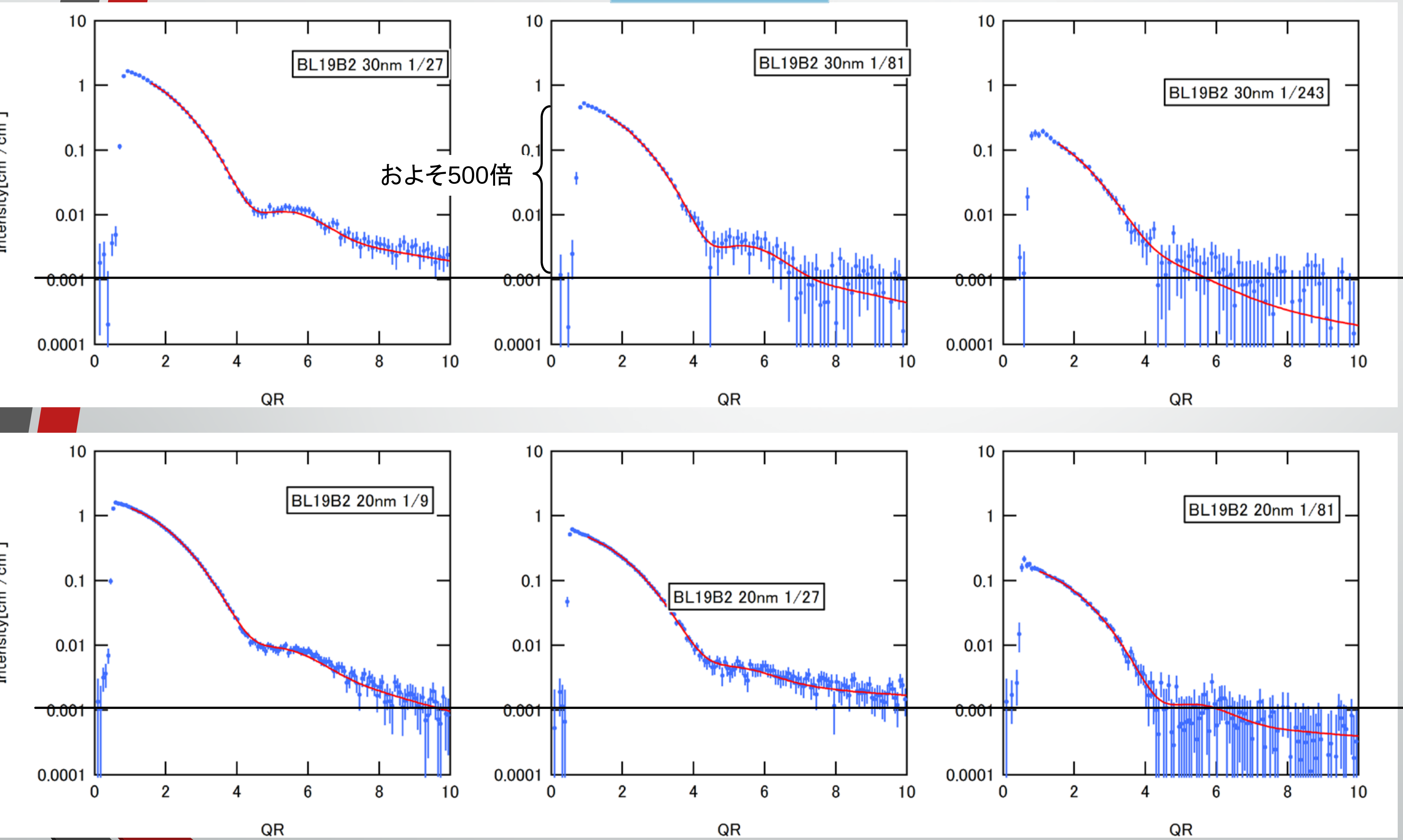
# 検出下限値

BL8S3 SAXS



# BL19B2 SAXS




分布を決めるには、qR=7程度まで検出下限値を下回らないことが必要

# まとめ

- 波数分解能はBL8S3、BL19B2(SAXS)で大きな差はない
- 5 nmを除き、どちらのビームラインでも希釈前の原液は解析可能
- 分布まで解析する場合、qR=7程度まで測定できる必要がある
- 検出下限値は絶対強度換算でBL8S3が0.01 $cm^2/cm^3$、BL19B2が0.001 $cm^2/cm^3$程度
- 今回の場合、I(q=0)が検出下限値の500倍あれば、分布測定が可能

およその粒子サイズがわかっていれば、必要な濃度・カメラ長が概算できる

例）40 nmの金粒子

粒子サイズと散乱強度の関係から、$I(q=0)/C = 6.1 \times 10^7$

$I(q=0) > 5$より、$C > 8.2 \times 10^{-8}$（BL8S3の場合）

qR=7より、$q=0.35\ nm^{-1}$

GuinierプロットをするにはqR<1が必要なので、$q<0.05\ nm^{-1}$の測定も必要

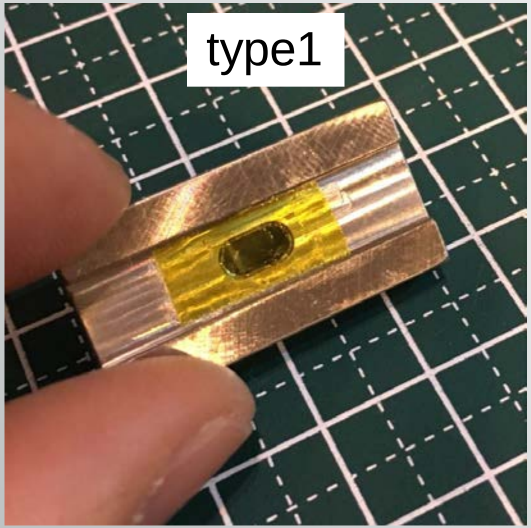
金ではない場合においても、散乱強度が$\Delta\rho^2$に比例することを使えば適用できる

# 溶液セルの共通化

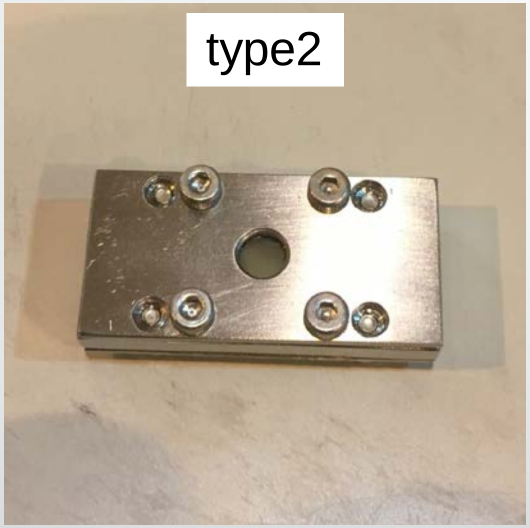
**現状**

・BL19B2・・・キャピラリーのみ
・BL8S3・・・キャピラリー or 溶液セル（専用のホルダが必要）

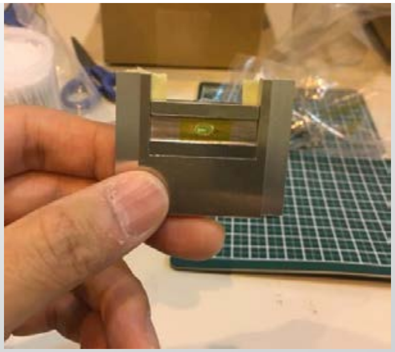
type1



type2



アダプターを介した自動測定
（BL19B2, BL8S3）



専用ホルダによるバッチ測定（BL8S3）

**溶液試料の測定代行の実施を可能にする**
**現在、BL19B2にて試験運用中**

# 謝辞

今回の施設横断測定は光ビームプラットフォーム事業により行いました。
関係者の方々には大変お世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

高輝度光科学研究センター
産業利用推進室　　　　廣沢一郎　様
　　　　　　　　　　　佐藤眞直　様
　　　　　　　　　　　大坂恵一　様

高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所　　伴　弘司　様

名古屋大学
シンクロトロン光研究センター　　杉本泰伸　様