

## 国内放射光施設横断 小角 X 線散乱ラウンドロビン実験 その2 Synchrotron Radiation Facility-Crossing Round-Robin Experiments of Small Angle X-ray Scattering (II)

山元 博子<sup>a</sup>, 杉山 信之<sup>a</sup>, 福岡 修<sup>b</sup>, 大坂 恵一<sup>c</sup>, 佐藤 真直<sup>c</sup>  
Hiroko Yamamoto<sup>a</sup>, Nobuyuki Sugiyama<sup>a</sup>, Osamu Fukuoka<sup>b</sup>, Keichi Osaka<sup>c</sup>, Masugu Sato<sup>c</sup>

<sup>a</sup>(公財)科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センター, <sup>b</sup>あいち産業科学技術総合センター,  
<sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Aichi Synchrotron Center, Aichi Science & Technology Foundation,

<sup>b</sup>Aichi Center for Industry and Science Technology, <sup>c</sup>JASRI

本研究では、小角 X 線散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) の測定が可能なビームラインの性能や実験ノウハウを、異なる放射光施設間で横断的に比較検討することにより、ユーザーにとってのこれら施設の利便性を明らかにすることを目指している。今回の実験では、X 線散乱断面面積が大きく異なる金コロイド溶液とポリスチレン微粒子分散液を試料に用い、異なる溶液セルの窓材やキャピラリーが SAXS データに与える影響を定量的に評価するべく、SPring-8 の BL19B2 において SAXS 測定を行った。その結果を、あいちシンクロトロン光センターBL8S3 のデータと比較検討することで、試料窓材がデータに及ぼす影響や入射 X 線エネルギーの効果を明らかにし、各施設における最適測定条件を見出すことを目指した。今回の実験条件では、窓材としてスペリオ、マイカが適し、またキャピラリーには石英製或いはボロシリケート製が適することを明らかにした。一方で、自作溶液セルの光路長ばらつきについての問題点が明らかになった。

**キーワード：** 小角 X 線散乱、放射光施設横断、ラウンドロビン、金コロイド溶液、ポリスチレン微粒子分散液

### 背景と研究目的：

小角 X 線散乱 (SAXS) は、10~100 nm オーダーの比較的大きな構造体の集合状態を解明するために有効であるが、必要な散乱がビームストッパーの近傍に位置するため、その散乱データを如何に精度よく得るかが重要な課題となる。あいちシンクロトロン光センターと JASRI に所属する我々は、2018A 期に、「国内放射光施設横断 X 線小角散乱ラウンドロビン実験 (課題番号 2018A1799)」 [1]および、あいちシンクロトロン光センターにおける実験 (課題 201804060, 201806092) [2]を実施することによって、SPring-8 BL19B2 とあいちシンクロトロン光センター BL8S3 における装置のダイナミックレンジや波数分解能、バックグラウンドの影響等についての共通点や相違点を検討してきた。その結果、波数分解能については両施設間で際立った差はみられないものの、試料濃度の検出下限値については、絶対強度換算で BL19B2 が  $0.001 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、BL8S3 が  $0.01 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  と、一桁異なることが明らかになった。しかしながら、測定時の試料セルや窓材などが SAXS データに及ぼすプラクティカルな技術上の問題点については検討に至らなかった。

今回の実験では、前回と同じく金コロイド水溶液を対象とし、窓材の異なる平板試料セルやキャピラリーが SAXS バックグラウンドに与える影響、入射 X 線エネルギーの効果などを両施設にて検討比較することで、各施設における最適測定条件を見出すことを目指した。また、様々の粒子径分布を有する高分子微粒子分散液を試料とした SAXS 測定も行い、X 線透過率の大きく異なる両試料系での SAXS データを併せることで、両施設の特徴をより明瞭化させることを試みた。これらの解析結果は、両施設におけるユーザーのニーズに対する適切な情報を提供するとともに、ユーザー利用促進にも繋がると考えている。

### 実験：

実験は、SPring-8 の BL19B2 ビームラインにおいて行った。試料には小角散乱測定の代表的標準試料である金コロイド溶液 (平均粒子径 20、30 nm、Sigma-Aldrich 社製) および、ポリスチレ

ン微粒子分散液（平均粒子径 30、50 nm、Thermo Fisher Scientific 社製）を用いた。試料セルの窓材としてはポリイミド（商標名：Kapton、7.5、12.5  $\mu\text{m}$ ）、ポリエステル（商標名：Mylar、12.0、25.0  $\mu\text{m}$ ）、ポリエーテルイミド（商標名：SUPERIO-UT、25.0、38.0、100.0  $\mu\text{m}$ ）、マイカ（20.0  $\mu\text{m}$ ）を使用した（以後、窓材は商標名で記載）。セルには BL19B2 備え付けの溶液セル（100  $\mu\text{m}$  スペリオ膜、光路長 3 mm）、または 1 mm 厚の金属ワッシャーあるいは 3 mm 厚の金属ナットの両面に窓材を貼り付け、その内側に試料をサンドイッチしたものをを用いた。ガラスキャピラリー（管径 2 mm）には、リンデマン、石英、ソーダガラス、ボロシリケートの 4 種を用いた。こうして用意した試料セルと窓材、試料との組み合わせは全部で 96 種類にもなった。検討試料が非常に多かったため、これらすべての溶液セルおよび空セルを BL19B2 搭載の自動測定ロボットにセットし、連続的に測定を行った。入射 X 線エネルギーは 18 keV および 24 keV、カメラ長 3043.0 mm、検出器には PILATUS 2M を用いた。前回、BL19B2 で測定した金コロイド溶液の露光時間は 60 秒であったが、今回、ポリスチレン微粒子分散液の散乱強度がかなり低かったことを考慮し、すべてのデータについて 300 秒間露光を行った。

## 結果および考察：

### ・散乱強度補正

PILATUS 2M で測定した二次元 SAXS パターンを全環積分によって一次元化し、その散乱強度  $I$  を透過率 ( $T=I_1/I_0$ )、露光時間  $t$ 、標準試料グラッシーカーボン測定時の入射強度を用いて、次のように補正した[3]。コロイド溶液に用いている溶媒についても SAXS を測定したが、溶媒測定時のセルは金コロイド溶液測定時のセルと異なったため、最終的な全体強度データを得るには次のようなプロセスを経た。空セルの散乱強度は、10 秒間露光の空気散乱  $I^{\text{air}}$  を用いて補正した。

試料（コロイド溶液）

$$I_{\text{Soln}}^{\text{補正}} = \{[(I_{\text{soln}}(\text{obs})/T_{\text{Soln}}^s t_{\text{Soln}}^s)(I_0^{\text{GC}}/I_0^{\text{solv}})] - [(I^e(\text{obs})/T^e t^e)(I_0^{\text{GC}}/I_0^e)]\} / d_{\text{Soln}}^s \quad (1)$$

溶媒  $I_{\text{Solv}}^{\text{補正}} = \{[(I_{\text{solv}}(\text{obs})/T_{\text{Solv}}^s t_{\text{Solv}}^s)(I_0^{\text{GC}}/I_0^{\text{solv}})] - [(I^e(\text{obs})/T^e t^e)(I_0^{\text{GC}}/I_0^e)]\} / d_{\text{Solv}}^s \quad (2)$

金コロイドからの散乱  $I_{\text{Auコロイド}}(\text{補正}) = I_{\text{Soln}}^{\text{補正}} - I_{\text{Solv}}^{\text{補正}} \quad (3)$

空セルの散乱

$$I_{\text{empty}}(\text{補正}) = \{[(I^e(\text{obs})/T^e t^e)(I_0^{\text{GC}}/I_0^e)] - [(I^{\text{air}}(\text{obs})/T^{\text{air}} t^{\text{air}})(I_0^{\text{GC}}/I_0^{\text{air}})]\} / d_{\text{film}} \quad (4)$$

### ・窓材の比較

入射エネルギー 18 keV で、窓材にカプトン、スペリオ、マイカを用いた時の光路長 1 mm および 3 mm の空セルの比較を行った(図 1)。散乱強度は、上記④式を用いて補正した。今回用いたマイラー膜はラメラの配向が見られたため窓材として適さず、図から除外している。強度補正したにも関わらず、同じ窓材で強度に違いがみられるのは、窓材の膜厚が均一ではないことに起因しているのかもしれない。一方、これらの強度の違いを加味しても、スペリオ、マイカの散乱強度は、カプトンと比べておよそ一桁低い。また、カプトンは  $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$  を中心にブロードな散乱が出ているのに対し、スペリオ、マイカでは同領域に目立った散乱はないことも利点である。散乱強度だけで比較するとマイカが窓材として最も適しているが、割れやすいため

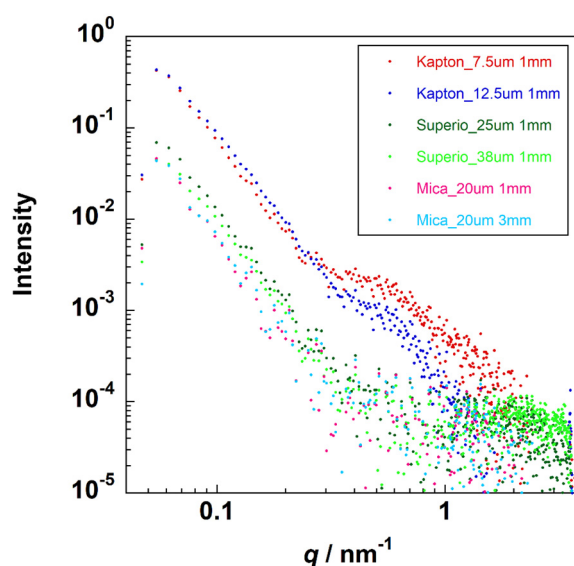


図 1. 窓材が異なる空セルの X 線散乱プロファイル

取扱いがやや困難で、均一な膜厚が得られにくい。また高価である。一方、スペリオはバックグラウンドの低さ、取り扱いやすさの両面を備えており優れた窓材といえる。

#### ・金コロイド溶液測定におけるセルの比較

粒子径 30 nm 金コロイド水溶液をカプトン、スペリオ、マイカ窓材の溶液セルにそれぞれ入れて SAXS 測定を行い、前述の①～③式に従って散乱強度を補正した。本来③式で得られた  $I$ (補正) を  $q$  に対してプロットすると、セル内の試料溶液からの窓材に関係なく同一の散乱パターンが得られるはずである。しかし実際には、各セルによって散乱強度が異なり、また窓材の種類による傾向なども全くみられなかった。これらの原因として、1つ1つのセルごとに有効光路長が異なっている可能性が高い。本測定では、1 mm 厚ワッシャーあるいは 3 mm 厚の金属ナットの両面に接着剤で窓材を貼り付け、その内側に試料を封入した。光路長はワッシャーなら 1 mm、ナットの場合 3 mm として強度補正を行ったが、接着剤の厚みや不均一性、溶液試料封入の状態によっても有効光路長は容易に変わってくると考えられる。実際、前回のラウンドロビン実験では同一の溶液セルだけを用い、中身を入れ替えて測定を繰り返した。異なる濃度の金コロイド溶液について、補正後のデータをプロットしたところ、解析可能な濃度領域では、すべてベースラインが揃った結果となった[1]。つまり、定量的な解析を行う場合、同一の溶液セルを用いて測定を行うことは必要不可欠であることが明らかになった。ワッシャーで溶液セルを自作する方法は、溶液や高粘度試料を大量に測定する場合、事前にビームライン以外の場所で準備ができ、安価で作製が容易などの利点もある。測定の目的に応じて測定手法も使い分けることが必要である。

#### ・ポリスチレン微粒子分散液測定におけるセルの比較

粒子径 30 nm、50 nm のポリスチレン微粒子分散液についても、金コロイド水溶液と同様に、各種窓材を 1 mm 厚ワッシャー、3 mm 厚ナットに貼り付けた中に封入して SAXS 測定を行った。30 nm 試料のデータは、一次ピークの散乱ベクトルが計算プロファイルとほぼ一致したが、50 nm の試料の散乱曲線は予想される計算結果よりかなりブロードで、凝集が予想されるプロファイルが得られた。なお、この系においても、光路長のばらつきに起因すると考えられるベースラインの揺らぎが認められ、今後の課題である。

#### ・キャピラリーの比較

空のガラスキャピラリー 4 種 (リンデマン、石英、ソーダガラス、ボロシリケート) について SAXS 測定し補正の上プロットした (図 2)。厚みは公称値 10  $\mu\text{m}$  を用いた。散乱強度が最も低い石英やボロシリケートガラスに比べて、リンデマンガラスは 2 桁以上強度が高い。小角散乱測定に用いるキャピラリーとしては、石英やボロシリケートが適しており、一方でリンデマンガラスは不向きであることを明確化した。管径 2 mm のキャピラリーを用いたが、その大きさには個体差があり、この系でも光路長が問題になることが明らかになった。少なくともバックグラウンドを正確に差し引くために、空のキャピラリー測定後、試料を入れて測定することが必要である。

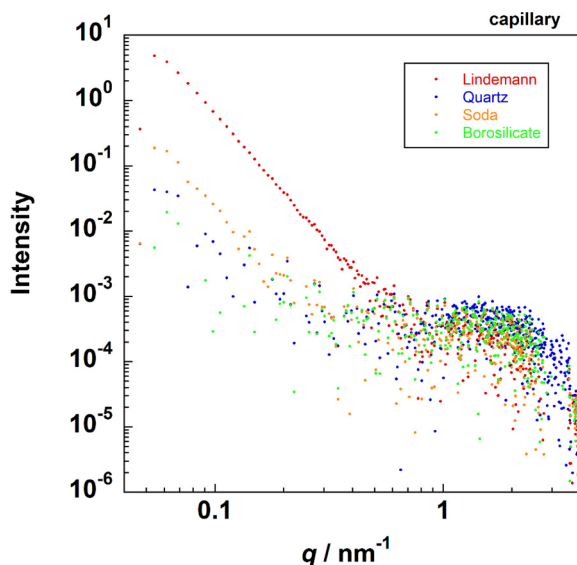


図 2. 空キャピラリーの X 線散乱プロファイル

#### 参考文献:

- [1] 杉山信之 他、放射光施設横断課題実施報告書(2018A), 2018A1799.
- [2] 杉山信之 他、あいちシンクロトロン光センター2018 年度公共利用等成果報告書(2019), 201804060.
- [3] 高分子学会編、新高分子実験学 6 高分子の構造(2) 散乱実験と形態観察 共立出版(1997).