

X線極小角散乱イメージングを用いた微粒子径測定手法の開発

Development of particle size measurement technique using ultra small-angle X-ray scattering imaging

○植原爽¹, 早川恭史², 高橋由美子³, 境武志²*So Uehara¹, Yasushi Hayakawa², Yumiko Takahashi³, Sakai Takeshi²

Abstract: We are developing a particle size measurement method for fine particles using ultra small-angle X-ray scattering (USAXS) imaging. The experimental setup is the same as that adapted in diffraction-enhanced imaging (DEI) known as a kind of X-ray phase-contrast imaging method. In this method, the width of the rocking curve of scattering due to the structure of about μm size in the sample is widened. This time, we tried to measure the particle size by USAXS imaging using polystyrene standard solution as a sample.

1. はじめに

電子線利用研究施設(LEBRA: Laboratory for Electron Beam Research and Application)では, 125 MeV 電子線形加速器を用いたパラメトリック X 線放射(PXR: Parametric X-ray Radiation)による X 線源の開発, 運用がされている. これまでも, PXR は X 線位相コントラストイメージングの手法の 1 つである回折強調イメージング^[1]や分散型 X 線吸収構造解析^[2]などに応用されてきた.

近年, 新たなイメージング手法として X 線極小角散乱を用いたイメージングが注目を集めている. そこで, PXR による X 線極小角散乱を用いた微粒子計測定を試みた.

2. LEBRA-PXR

PXR とは, 加速器によって加速された相対論的電子と単結晶(周期的なポテンシャルをもつ媒質)との相互作用によって発生する電磁放射現象のことである. LEBRA では, 電子リニアックで 100 MeV に加速した電子を Si(220)結晶のターゲットに入射して, PXR を発生させる. この PXR の特徴は, 準単色であり, 電子の入射角を変えることで, 6.5 keV~34 keV のエネルギー範囲で連続可変であることである^[3]. LEBRA-PXR の仕様を Table 1 に示す.

Table 1. Parameters of LEBRA-PXR

X-ray energy	6.5~34 keV
Energy resolution	~0.01
Photon flux	$10^6\sim 10^7$ photon/s
Angular divergence	5 mrad
Source size	$\sim 0.5 \times 1\text{mm}^2$
Beam size on sample	$\sim \phi 100\text{mm}$
Macro pulse duration	4~5 μs
Macro pulse repetition	2~5 Hz

2. 回折強調イメージング(DEI)

回折強調イメージング(Diffraction Enhanced Imaging: DEI)とは, 物質を透過した X 線の位相シフトを検出する手法の 1 つであり, 結晶によるブラッグ回折を利用している. 結晶によるブラッグ回折は, 極めて狭い角度範囲で発生するため, 試料を通過した X 線を結晶で回折させると, 回折条件を満たす入射角の X 線のみを回折, 反射し, 特定の成分のみを強調した画像を得ることができる^[4]. この方法は, X 線が試料と透過する際に生じた散乱や回折の成分を強調するのに有効である.

3. X線極小角散乱イメージング

一般に, X 線小角散乱とは散乱角が数度以下の散乱を X 線で測定する手法であり, さらに小さい角度のものは極小角散乱と呼ばれる. 本実験では, DEI 実験のセットアップを用いた極小角散乱イメージング手法を採用した.

X 線は試料を透過する際, 試料と X 線の間には吸収, 回折, 散乱の 3 つの相互作用が生じる. これらの効果は, 画像検出器の各ピクセルのロッキングカーブに影響するため, DEI の結果を用いて 2 次元画像として評価できる. また, 極小角散乱の成分は, ロッキングカーブの裾野部分にその効果が強く表れることを考慮し, 以下のようにして極小角散乱の成分を強調する. ここで, 吸収像としてアナライザー結晶を振り, その際に得られた像を積算したものを扱い, これを吸収像 I_R とする. また, Fig. 1 は, ナライザー結晶を振って, ロッキングカーブをとり, そのピークの角度をブラッグ角 θ_B としたものである. θ_B 及び θ_P , θ_N における画像をそれぞれ I_B , I_P , I_N とすると, 極小角散乱像 I_U は,

$$I_U = \frac{I_B}{I_R} - \frac{1}{2} \left(\frac{I_P}{I_R} + \frac{I_N}{I_R} \right) \quad (1)$$

と表せる. この方法を用いると, 極角散乱を受けたピクセルを強調することができるため, 極角散乱の影響を強調した2次元画像が得られる.

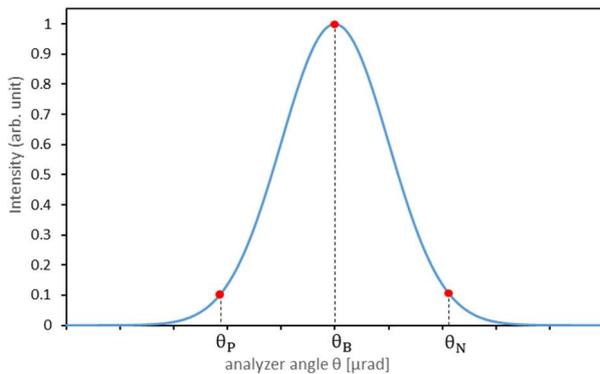


Figure 1. Rocking curve

4. 測定概要

測定のセットアップを Fig. 2 に示す. 試料を通して X 線をアナライザー結晶で回折, 反射し, イメージインテンシファイアで可視光に変換したのち, CCD カメラで検出した. はじめに, アナライザー結晶を振り, ロッキングカーブを測定した. 次に, Fig. 1 に示すロッキングカーブ上の3点(ロッキングカーブのピークの位置を $\theta=0$ (ブラッグ角 θ_B) として, 左右にそれぞれ $2.3 \mu\text{rad}$ (θ_P, θ_N)) の点を測定点と決め, 1 点当たり 10 分の積算でイメージングを行った. また, 吸収像として, アナライザー結晶を振り, 積算したものを用いた.

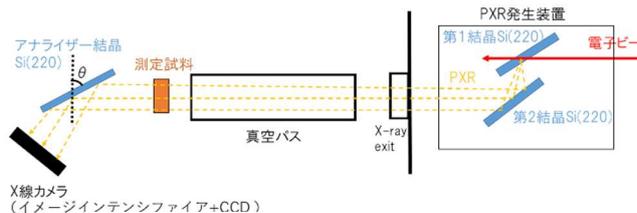


Figure 2. Schematic top view of the setup

また, 測定試料には液中ポリスチレン標準粒子 ($\phi 1 \mu\text{m}, \phi 0.5 \mu\text{m}, \phi 0.1 \mu\text{m}$) を用いた. 照射した X 線のエネルギーは 20 keV (波長 $\lambda=0.062 \text{ nm}$) を選択した. なお, 今回用いた CCD の有効画素数及び画素は $1344 \times 1024 \text{ pixel}$ で $24 \mu\text{m}/\text{pixel}$ である.

5. 測定結果

試料及び得られた DEI のイメージング像を Fig. 3 に示す. 試料は, 左から順に $\phi 0.1 \mu\text{m}, \phi 1.0 \mu\text{m}, \phi 0.5 \mu\text{m}$ の液中標準粒子である (Fig. 3-(a)). また DEI の結果については, $\theta_N (2.3 \mu\text{rad})$ が Fig. 3-(b), $\theta_B (0 \mu\text{rad})$

が Fig. 3-(c) である.

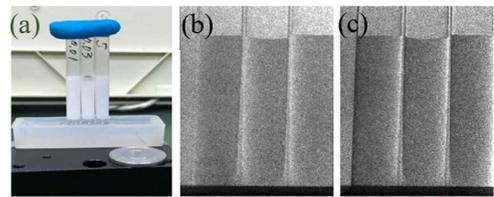


Figure 3. Image of samples (a) and Results of DEI experiment for the samples (From left to right, $2.3 \mu\text{rad}$ from the Bragg angle (b), the Bragg angle (c))

Fig. 4-(d) を吸収像 I_R として (1) 式から極小角散乱イメージング像 I_U を求めると Fig. 4-(e) のようになる. 試料全体の形状を反映する位相コントラスト (屈折) は見ら

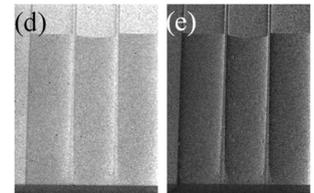


Figure 4. Absorption contrast imaging (d) and USAXS imaging (e)

れたが, 試料の粒子径による違いは明確でなかった. この理由として, 極小角散乱は, 試料の電子密度にも依存している^[5] ため, 試料内のポリスチレンと溶媒である水の密度 (電子密度) が近かったことが考えられる.

6. まとめ及び今後の展望

今回, ポリスチレンの溶液では, 極小角散乱イメージングにおける微小粒子径の判別ができなかった. これは, 溶質と溶媒の密度 (電子密度) が近かったことが理由であると考えられる. そこで, 今後は粉末状の試料等でも実験を行う予定である.

6. 参考文献

- [1] 高橋由美子他:「パラメトリック X 線を用いた位相コントラスト法による生体軟組織イメージング」, 生体医工学, Vol.48, No.6, pp.566-571, 2010.
- [2] Y Hayakawa, *et al.*, “X-ray imaging based on small-angle X-ray scattering using spatial coherence of parametric X-ray radiation”, Journal of Physics, Conference Series **517**, 012017, 2014.
- [3] 早川恭史:「日本大学電子線研究施設 (LEBRA) におけるパラメトリック X 線源開発」, 加速器, Vol.6, No.2, pp.166-177, 2009.
- [4] 百生敦:「位相コントラスト X 線イメージング」, 放射光, Vol.10, No.3, pp.273-285, 2010.
- [5] G. Glatter and O. Kratky ed., Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, London, 1982.