

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710092

研究課題名(和文) コヒーレントX線を用いたナノ結晶の並進・回転運動の同時計測

研究課題名(英文) Combined Measurement of Translational and Rotational Motion of Nanocrystals using Coherent X-rays

研究代表者

篠原 佑也 (SHINOHARA, YUYA)

東京大学・新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：60451861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では媒質中に加えたナノ粒子の運動性の計測を通して、その媒質のミクロスコピックな粘弾性・力学特性を理解することを目的とした。具体的には、SPring-8で利用可能な準単色・準コヒーレントなX線を用いることで、ナノ結晶の並進運動・回転運動を測定できる手法を考案・確立した。またデータを高速に処理するためのソフトウェアを開発した。本手法を結晶性カーボンブラックを充填したゴムに応用し、これまで未解明なダイナミクスの詳細について情報を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we have developed an experimental technique for the observation of translational and rotational motion of nanocrystals in soft matter by using quasi-monochromatic and quasi-coherent X-rays. When coherent X-rays illuminates samples, granular scattering patterns called speckle are observed. By analyzing temporal fluctuation of the speckle intensity, information on the translational motion of nanocrystals can be obtained. Rotational motion of nanocrystals is analyzed by tracking the movement of diffraction spots from nanocrystals. By combining these techniques, we have successfully analyzed complex dynamics of crystalline carbon black nanoparticles in styrene-butadiene rubber. This study opens up the possibility of using X-rays as a probe of microrheology.

研究分野：X線回折物理

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：X線光子相関分光法 ダイナミクス コヒーレントX線

1. 研究開始当初の背景

放射光X線源の発展とともに、X線測定技術の高度化が進んできている。特に日本では大型放射光施設 SPring-8 や高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory などに代表される放射光X線源を用いることで、コヒーレントなX線など、実験室X線源では得ることのできないX線を利用することが可能となる。コヒーレントなX線を試料に照射すると、スペックルと呼ばれる粒状の散乱像が得られる。このスペックル像は、試料の電子密度分布を直接反映しているため、試料中の電子密度分布の時間揺らぎ、すなわちダイナミクスを、散乱強度の時間揺らぎとして観察することができる (X線光子相関分光法: XPCS)。申請者らはこれまでに XPCS をタイヤなどで用いられているナノ粒子充填ゴムに応用し (Y. Shinohara et al., *Macromolecules*, 2010 など)、力学物性・粘弾性特性を決定する上で重要な情報が得られることを示し、構造解析にとどまらず試料の局所力学物性のプローブとしてのX線の有用性を示した。

ナノ粒子充填ゴムを対象とした場合、XPCS で得られる情報は主にナノ粒子の並進運動に関する情報であり、たとえばナノ粒子の回転運動に関する情報を得ることは困難である。しかしナノ粒子としてナノ結晶を用いると、結晶からのX線回折像を解析することで、結晶の方位に関する情報を得ることができるため、時間分割測定をするとナノ結晶の方位変化を実時間観察することが可能である (回折X線追跡法: DXT)。

ナノ粒子が充填されているような系では、ナノ粒子と媒質との相互作用によって、ナノ粒子が複雑な運動を示し、また逆にこれによってナノ粒子充填系の力学物性・粘弾性特性が変化する。したがってナノ粒子の運動性を並進・回転運動の両面から解明することが材料設計・レオロジー的観点から求められている。

2. 研究の目的

上記の背景をもとに、本研究では媒質に加えたナノ粒子の運動性の計測を通して、その媒質のミクロスコピックな粘弾性・力学特性を理解することを目的とした。特に本研究課題ではナノ結晶を充填したゴムに着目し、(1) XPCS によるナノ結晶の並進運動測定と DXT による回転運動測定の同時計測法を確立し (2) ゴム中でのナノ結晶のダイナミクス観察をすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、(1) 準単色・準コヒーレントX線を用いた並進・回転運動性の同時測定法開発、(2) ナノ結晶を加えた溶液、ナノコンポジット材料の運動性測定の2つの研究を並行して行った。具体的には、大型放射光施設 SPring-8 の BL40XU において、準単色・準コヒーレントX線を用い、小角散乱領域で

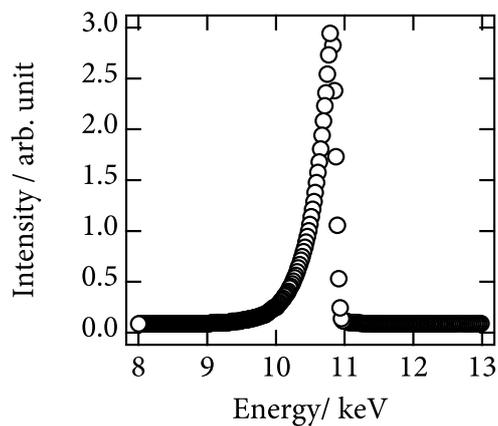


図1: 試料位置でのX線スペクトル。半値幅は2.7%, 1/10となる値では8.1%の幅をもっている。

観察されるスペックル像と、高角散乱領域で観察される結晶からの回折像とを高精度に時間分割測定するシステムをくみ上げた。従来の XPCS 実験では、コヒーレントなX線の利用が必要不可欠であるため、単色度の高いX線が用いられることが多かった。それに対して本研究では BL40XU が採用している特徴的なヘリカルアンジュレーターからの準単色X線 (ピンクビーム) を用いることで、小角散乱領域におけるコヒーレント散乱実験と、DXT で要求される波長幅のあるX線を用いた回折実験とを両立することが可能であることをまず確認した。図1にシリコンの (111)面を用いて測定した試料位置でのX線スペクトルを示す。通常のコヒーレントX線を用いた実験と比べて波長幅が数百倍あるため、コヒーレント長は短くなっているが、散乱ベクトルの絶対値 q に対して、 $q < 4.7 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ の領域ではコヒーレント散乱の条件を満たしている。

XPCS の測定には、本グループがこれまで構築してきた測定系 (Y. Shinohara et al., *JJAP*, 2007) を用いた。試料直前に $5 \mu\text{m}$ 径のピンホールを挿入することで、XPCS を実施するために必要な準コヒーレントなX線を得ることができる。試料位置でのX線光子数は1秒あたり 3×10^{10} であった。試料からのコヒーレント小角散乱は試料より3m下流に設置した CCD 型X線検出器 (Y. Shinohara et al., *J. Synchrotron Rad.*, 2010) で測定した。この小角散乱を遮らないように、DXT 用の検出器を試料の直下に設置した。DXT 用の検出器としては当初はフラットパネル型検出器 (浜松ホトニクス (株)) を利用していたが、感度の観点などからピクセルアレイ型検出器 PILATUS 100K (Dectris ltd.) に変更した。

幾何学的な考察から、試料として用いるナノ結晶の種類、分量を決定し、実際に本システムでの測定に供して、ナノ結晶の並進運動・回転運動の同時測定を実施した。試料としては結晶性カーボンブラックをスチレンブタジエンゴムおよびグリセリンに混ぜた

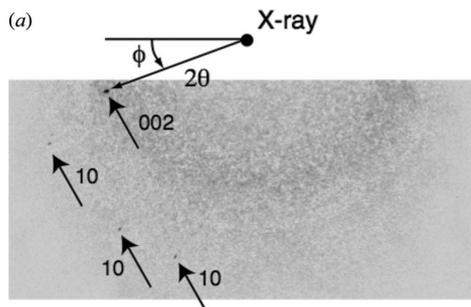


図2：DXT測定で得られたX線回折像。002, 10回折が観察されている。Y. Shinohara et al., *J. Synchrotron Rad.*, **20**, 801 (2013) から引用。

ものを用いた。この結晶性のカーボンブラックからは002回折 (18.8 nm^{-1}), 004回折 (37.5 nm^{-1}), 10回折 (30.03 nm^{-1}) が観察され、例えば002回折に関しては本実験で用いるピンクビームを用いると Bragg 角 θ について、 $9.28^\circ < \theta < 12.6^\circ$ の範囲で観察される。

4. 研究成果

(1) XPCS-DXT 同時測定の実現

図2に XPCS-DXT 同時測定で観察された典型的な DXT 回折像の例を示す。結晶性カーボンブラックからの002回折、10回折が観察されていることがわかる。幾何学的な考察から、本測定の条件では1枚につき10個弱の回折が観測されると見積もられており、おおむね一致している。また結晶1つからの回折を観察できるためには、対象としている結晶面の繰り返し周期数および結晶に照射される X 線強度がある程度以上の大きさであることが求められるが、今回の実験条件ではこれが満たされていることが確認された。

研究開始時には DXT 測定の検出器としてフラットパネル型検出器を用いていたが、より微弱な回折を高速で測定するために、PILATUS に検出器を変更した。その結果、0.5 Hz であった時間分解能を、10 Hz に改善することができた。

本 XPCS-DXT システムの妥当性を検討するために、結晶性カーボンブラックをグリセリンに分散した試料を対象に測定を実施した。その結果、XPCS, DXT とともに並進運動と回転運動についてブラウン運動を観察することに成功した。

(2) DXT 解析ソフトウェアの開発および XPCS 解析系の高速化

DXT データでは多量の2次元X線回折像が得られる。ここから粒子の回転運動に関する情報を抽出するためには、まず個別の回折スポットの動きを追跡する必要がある。これを効率的に実行するために、Java を用いて GUI を備えた解析ソフトウェアを開発した。本解析ソフトウェアでは、ある画像について回折スポットを選択すると、その前後の時間の対応する回折スポットを認識し、動径方向と方位角方向の角度変位を出力するもので

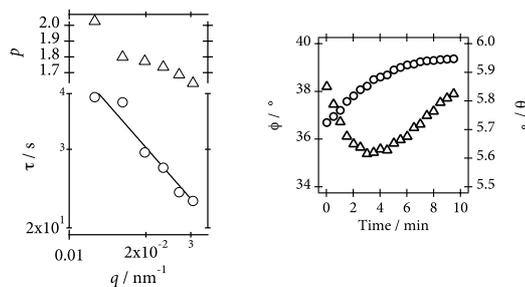


図3：(左) XPCSの結果。実線は指数関数によるフィッティング結果。(右) DXTの結果。ある回折スポットについて、 ϕ 方向(○)と θ 方向(△)の変化を示している。Y. Shinohara et al., *J. Synchrotron Rad.*, **20**, 801 (2013) から引用。

ある。

一方、XPCSにおいては多量の2次元スペックル散乱像が得られる。各ピクセル位置において散乱強度の時間相関関数をとる必要があるが、データ処理にかかる時間が解析を進める上で課題となっていた。これに対してマルチコアのCPUをもつコンピュータを導入し、処理過程を並列化し、さらにアルゴリズムを見直すことで、本グループで従来の解析に要していた時間を100分の1程度に短くすることができた。

(3) ナノ結晶充填ゴム材料への応用

図3に試料温度を 150°C としたときの XPCS-DXT 同時測定の結果を示す。XPCSの強度相関関数 $g^{(2)}(q,t)$ はナノコンポジットの系などで一般に用いられるのと同様に、単一の指数関数 $g^{(2)}(q,t) = 1 + \exp(-2(t/\tau)^p)$ で近似することができた。ここで p は指数、 τ は緩和時間である。図より、指数 p は1.5から2.0の間の値をとることが明らかとなった。これはナノコンポジットなどの系で広く観察されている Compressed 指数関数であることを示している。Compressed 指数関数で記述されるダイナミクスは、通常の拡散運動ではなく、superdiffusive motion を観察していることに対応しているが、その物理的な描像については見解がわかれている (*New. J. Phys.*, **12**, 055001, (2010))。ダイナミクスの時間スケールに関しては、XPCS では数十秒の緩和時間であることが明らかとなった。図3(右)に DXT で得られた回折スポットのうち典型的なものの結果を示す。図から明らかなように回転運動は XPCS で観察しているダイナミクスと比べると極めて「遅く」、数分間で数度という微小な回転運動が観察された。他の回折スポットについても同様の時間スケールでの回転運動が観察された。統計的な処理をした回転運動の定量化に関しては、現在論文投稿準備中である。

今回、XPCS と DXT とで観察されたダイナミクスの時間スケールは異なっている。これに関しては、DXT で観察されているのが個別のナノ結晶の回転運動であるのに対して、

XPCS で観測しているのが個別のナノ結晶の並進運動ではなく、ナノ結晶同士の相関、即ちナノ結晶分布の時間揺らぎを反映していると考えたと説明できる。一方、Compressed Index Function の解釈に関しては Continuous Random Time Walk (CTRW) という運動をしているというモデルと、ナノ粒子が局所的で不均一な応力場に対応して動いていることを反映しているというモデルの二つのモデルが現在の主流となっている。しかし個別の対象に対して、どちらが正しいのかを XPCS からだけで判断することは難しかった。今回の DXT 測定では、粒子は回転運動をほぼしていない、あるいは非常にゆっくりであると結論づけることができ、CTRW のモデルとは矛盾する。したがって、ゴム中ではナノ結晶が局所的な応力場に対応して揺らいでおり、その密度揺らぎの時間発展を XPCS により観察していると考えられる

(4) まとめと今後の展望

本研究では、準単色・準コヒーレントな X 線を用いることで、用いる X 線のスペクトルに相反する要求をする XPCS と DXT との同時測定を確立し、それをナノ結晶充填ゴムに適用して、ナノ結晶の並進運動と回転運動に関する知見を得られることを確認した。近年、ソフトマター材料においては、微視的な時空間階層構造、特に微視的な力学特性、粘弾性特性を直接観察するマイクロレオロジーと呼ばれる実験手法が注目を集めている。マイクロレオロジーでは可視光がプローブとして用いられることが多く、そのためナノ粒子充填ゴムのような可視光に対して不透明で濃厚な系へと適用することが難しかった。本研究で実施した XPCS-DXT 測定は、X 線を用いたマイクロレオロジーと見なすことができ、特に X 線を用いているため、(a) 微小なダイナミクスを測定できる、即ち高い粘度の試料にも適用が可能である、(b) 不透明な試料に対しても適用できる、(c) 散乱像を測定しているため、対応した構造情報を同時に得ることができる、といった特徴がある。一方で本手法を汎用的な実験手法として広範な試料に適用するには、今後解決すべき課題がある。たとえば DXT を実施するためには、ナノ結晶の繰り返し数がある程度大きい必要がある。現状の放射光 X 線の強度で、数Åの面間隔の回折を対象として回折スポットを追跡するためには、100 nm 弱の結晶サイズが必要であるが、実際に条件を満たすナノ結晶をプローブとして充填できるかどうかは試料に依存する。また仮に X 線強度が増大したとしても、ソフトマターを対象とする場合には、照射損傷の課題がある。これはコヒーレント X 線実験のように、ビームサイズが小さくかつ大強度な X 線を用いる場合には常に課題となるが、X 線が照射することにより構造変化やそれに伴うダイナミクスの変化が生じることがある。実際に今回の試料でも、

XPCS による測定から、数分間の X 線照射により試料の構造変化が生じることが明らかとなった。これは DXT で観察されている時間スケールが分のオーダーであることを考えると、X 線の強度を増すことで回折スポットそのものは容易に観察できるようになっても、ダイナミクスを測定するのに十分な時間を確保できない場合があることを示している。このように XPCS-DXT 測定を広範な試料に応用する場合には、試料や実験条件を慎重に検討する余地はあるが、XPCS-DXT で実施可能なナノ結晶の並進運動・回転運動の同時測定は、他の実験手法では代替が難しいものであり、今後検出器系や、本測定をするのに最適なナノ結晶を選択することで、マイクロレオロジーの測定手法の 1 つとして発展していくことが期待できる。

XPCS-DXT 実験は SPring-8 BL40XU において課題番号 2012A1070, 2012B1101, 2013A1163, 2013B1059 のもとで行われた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Yuya Shinohara, Akira Watanabe, Hiroyuki Kishimoto, and Yoshiyuki Amemiya, "Combined Measurement of X-ray Photon Correlation Spectroscopy and Diffracted X-ray Tracking using Pink Beam X-rays," *Journal of Synchrotron Radiation*, **20**, 801-804 (2013). DOI: 10.1107/S090904951301844X 査読有り

[学会発表] (計 10 件)

1. 篠原佑也, 渡部慧, 岸本浩通, 雨宮慶幸, "Observation of Rotational and Translational Motion of Nanocrystals using Pink-beam X-rays," The 6th Japan-Taiwan Joint Meeting on Neutron and X-ray Scattering, 2014 年 3 月 9 日-12 日、台北、台湾, invited.
2. 篠原佑也, 渡部慧, 岸本浩通, 雨宮慶幸, "Translational and Rotational Motion of Nanocrystals in Rubber," APS March Meeting 2014, 2014 年 3 月 3 日-7 日, Denver USA.
3. 渡部慧, 篠原佑也, 岸本浩通, 雨宮慶幸, 「ゴム中のナノ粒子の並進及び回転運動の同時測定」日本放射光学会年会、2014 年 1 月 11 日-13 日、広島国際会議場.
4. 篠原佑也, 渡部慧, 岸本浩通, 雨宮慶幸, 「準単色コヒーレント X 線を用いたナノ結晶の並進・回転運動の観察」第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 11 日-13 日、金沢大学.
5. 篠原佑也, 渡部慧, 岸本浩通, 雨宮慶幸, "Observation of Translational and Rotational Motion of Nanocrystals with Coherent X-rays," Light and Particle Beams in Materials Science 2013, 2013 年 8 月 29 日

- 31日、つくば国際会議場, invited.
6. 篠原佑也、「小角X線散乱法を用いたタイヤゴム中でのナノ粒子構造・ダイナミクスの観察」、SPring-8 利用推進評議会、2013年4月16日、神戸クリスタルタワー、招待講演.
 7. 渡部慧、篠原佑也、岸本浩通、雨宮慶幸、「コヒーレントX線を用いたナノ結晶の並進運動と回転運動の同時測定」、日本放射光学会年会 2013年1月12日-14日、名古屋大学.
 8. 篠原佑也、渡部慧、岸本浩通、雨宮慶幸, “Translational-Rotational Motion of Nanocrystals with Coherent X-rays,” SAS2012, 2012年11月18日-23日, Sydney, Australia.
 9. 篠原佑也, “Dynamics of Nanoparticles in Rubber Observed with Coherent X-rays,” SAS2012, 2012年11月18日-23日, Sydney, Australia, plenary.
 10. 篠原佑也、「コヒーレントX線を用いたナノ結晶の並進・回転運動の同時測定法」第61回高分子討論会、2012年9月19日-21日、名古屋工業大学.

6. 研究組織

(1)研究代表者

篠原 佑也 (SHINOHARA Yuya)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：60451861