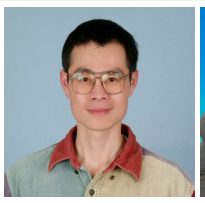
高通量寬能帶的同步輻射小角度 X 光散射在奈米結構研究上之應用

文/鄭有舜、韋光華

我們介紹近幾年來急速發展的同步輻射小角度X光散射(small-angle X-ray scattering)在材料科學及軟物質科學上的奈米結構解析應用。我們亦介紹國家同步輻射研究中心近年來在小角度X光散射光束線與相關儀器的發展成果與動態。



小角度 X 光散射 (small-angle X-ray scattering, SAXS) 是一種可提供高穿透力與有分子級解析度的結構研究方法。能以非破壞性的方式研究物質的表面、介面、與內部結構的 SAXS，爲 SEM、TEM、和 AFM 等影像術的重要互補工具之一。此方法，因可探測物質內奈米級的電子密度結構特徵，而廣泛且經常的被使用在奈米結構佔有決定性因子的材料結構、水溶液中生物分子構型(envelope morphology)、及奈米粒子等眾多領域的奈米結構研究中。

以分子級的解析度，SAXS 探測物質內奈米(nanometer)到次微米尺度內的電子密度變化。在奈米精度的解析度下，我們可方便的以連續的電子密度分佈函數ρ(r)來代表物質的結構特性(忽略各原子間的相關位置)。而 SAXS 的散射特徵主要分佈於直射光附近，因而稱之爲小角度 X 光散射，而其散射的強度分佈可表爲 $I(Q)=\left|\int \rho(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{Q}\bullet\mathbf{r}}d^3r\right|^2$ 。在此，散射向量 (wavevector transfer) Q = 4πsin(θ)/λ 是藉由散射角 θ 及波長 λ定義。根據這個定義，即使缺乏晶體結構的物質，我們仍可藉由 SAXS 的方式來取得物質內局部平均電子密度變化的特徵，從而理解物質的結構和其功能特性的關係。此特質使得 SAXS 在軟物質的奈米結構研究上特別適用[1,2]。

鄭有舜
美國羅德島大學物理系博士
現任職國家同步輻射研究中心副研究員
E-mail: usjeng@nsrrc.org.tw
http://www.nsrrc.org.tw/www/eng/endstation/17b3/saxs/
韋光華
現任職交通大學材料系教授
E-mail: khwei@cc.nctu.edu.tw

近十幾年來，因 X光 光源的開發與相關的儀器迅速發展，而大幅的增加了SAXS的應用。在先進的同步加速器輻射設施中，擁有一座以上的SAXS 實驗站，目前已相當普遍。由於有寬的可調光子能量範圍與光子通量，很多先進的同步輻射SAXS光束線的設計，已能針對特有的研究領域而發展出各有特色的小角度X光散射實驗站。例如，日本SPring-8 RIKEN beamline BL45XU的小角度X光散射實驗站、德國同步輻射中心的DESY-X33光束線及美國史丹佛大學的同步輻射(SSRL) BL4-2 生物結構研究實驗站等實驗設備皆針對蛋白質的溶液研究而設計；而在美國Brook Heaven 國家實驗室的同步輻射光源，其X27C光束線則主要提供作高分子研究用。另外，在歐洲聯盟同步輻射設施 (ESRF) 的ID02和義大利同步輻射中心 Elettra 的小角度X光散射光束線等，皆可提供多用途的SAXS應用研究，如同步小角度及廣角度的X光散射儀器，並能提供研究時間解析度達毫米等級的臨場(in-situ)動態結構研究[3]。

近年來，在台灣已有很多的科研團體，體認到小角度 X 光散射在奈米結構研究的特性及優點。陸續已

有研究機構設置安裝 in-house 的小角度 X 光散射儀器，包括在清華大學兩台專用的 SAXS 散射儀，及工研院，台灣科技大學，及中興大學各有一台對外服務的小角度散射儀器等。這些儀器對國內的奈米結構研究，如高分子，膠體，合金，和陶瓷等領域，有相當的助益，成果堪稱豐碩。雖然如此，受限於光子通量(~10^6 光子/s)，及可用的光子能量(主要爲銅靶的 8.05 keV 的特徵能量)，仍然有許多有趣的研究題目如—低密度對比系統中，蛋白質水溶液的摺疊型態變化；高分子的相分離動態；含有多相結構的系統，如殼—核殼雙金屬奈米粒子(如 Pt-Ru nanoparticles)中任一分相(Pt 或 Ru）在奈米粒子內的分佈特性等等，則非得有同步輻射之高光子通量(如 10^9 光子/s 以上)以及寬的可調光子能量(如 5-23 keV)的 X 光光源，方能一探堂奧。

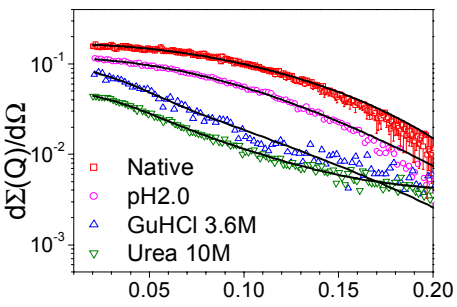
國家同步輻射研究中心(NSRRC)，在過去的數年中，感受到國際間使用同步輻射(SR)小角度 X 光散射的優勢，便已積極的發展相關儀器與可應用的研究課題。在 2002-2003 之間，NSRRC 的徐嘉鴻與李信義博士，在現有的 BL17B1 Wiggler 光束線的八環繞射儀器上疊加簡易的設置，而得以從事短暫的小角度 X 光散射實驗，以研究奈米孔洞性薄膜的結構特徵。期間並提供爲數極爲有限的使用者進行靜態的高分子結構量測。2004 年夏天，鄭有舜/孫亞賢/賴英煌博士，在超導 wavelength shifter 的 01B 光束線試組一原型的小角度 X 光散射儀器。在試運轉的期間，開發和探索新的小角度 X 光散射應用，包括—in-situ 溫度控制的小角度 X 光散射量測、時間解析式的小角度 X 光散射量測、同步小角度-廣角度散射量測、即時小角度 X 光散射與熱分析儀 (SAXS/DSC)的測量、以及蛋白質溶液中的結構量測等等[4]。此期間，亦有爲數不少的研究團體參與此試驗型的小角度 X 光散射研究。此階段的成果、用戶的熱烈參與和需求、以及在該年 NSRRC 所舉辦的軟物質專題討論會和第一屆 NSRRC 小角度 X 光散射用戶會議等等，確立了在 NSRRC 發展小角度 X 光散射的目標和動力。此後，一個新的 NSRRC 小角度 X 光散射用戶群已然成形。

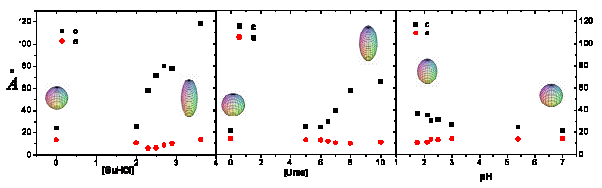
在幾個熱心於同步輻射小角度 X 光散射研究的教授如陳信龍、何榮銘、林滄浪、蘇安仲、韋光華、陳方玉、林聖賢、洪伯達、陳文章等的書面及各相關會議中提議敦促，以及 NSRRC 對國內小角度 X 光散射研究需求的調查，2005 夏天，在梁耕三博士(現中心主任)的主導下 NSRRC 即決議先行在 BL17B3 光束線設置短期的小角度 X 光散射儀，與 BL17B1 的 X 光散射實驗站，輪流使用 17B 的 wiggler X 光光源，並籌建專屬之小角度 X 光散射光束線與實驗站。於 2005 年底，在小角度 X 光散射主要用戶群的協力下，NSRRC 完成了新建專屬小角度 X 光散射的設計報告。並順利通過國外專家審查，於 2006 年正式開始籌建新的小角度 X 光散射光束線。另一方面，BL17B3 小角度/廣角度(SWAXS)散射實驗站於 2006 初設置完成，正式開放國內用戶使用，在 2006-2007 兩年的運轉期間，因儀器與可用光束時間相較過去的完備與穩定，小角度 X 光散射研究題目大幅的擴展，用戶也急速的增加。此階段的成果可觀:例如—在 2006 日本京都舉行的國際小角度散射會議中，國內參與的 15 篇論文中，即有 11 篇使用 NSRRC 的同步輻射小角度散射。目前，BL17B3 的小角度 X 光散射實驗站在兩年的極度效率運轉期間，總計參與的研究團體從十數個成長至有近五十個之多，其中包括澳洲、日本、美國、新加坡，及土耳其等國際用戶，以及工研院，核研所，及國內電池產業公司之民生產業相關研發部門等等。而新的 BL23A 專屬小角度 X 光散射光束線已完成測試，而實驗站正積極的佈建中。底下，我們介紹這幾年來，在 NSRRC 同步輻射小角度 X 光散射的部分研究成果—特別是在軟物質的研究上；我們並簡介新的 BL23A 小角度 X 光散射光束線及目前建造中的實驗站特色。

(1) 生物分子與生物磷酸脂肪膜在水溶液狀態中的結構

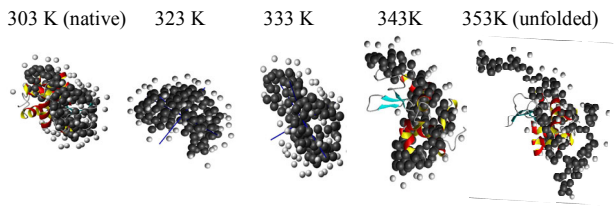
由於世界性的研究趨勢，國內關於蛋白質摺疊的理論與實驗研究，也日益增多。例如，中研院原分所的林聖賢院士，便發展了一個平均場 Ising model 以解

釋蛋白質在動態中及熱力學平衡態下的摺疊特性。而小角度 X 光散射的相關實驗，也在鄭有舜和許瑛珍博士的努力嘗試下，確立其可行性，並成功以平均場 Ising model 的蛋白質摺疊理論模型解釋小角度 X 光散射所觀測到的蛋白質摺疊結構變化。目前，利用同步輻射小角度 X 光散射，已可成功的解析蛋白質在水溶液熱平態下的摺疊過程中，整體輪廓及大小的變化，以及其因受表面電荷分佈變化影響而改變之蛋白質間的交互作用。圖一為，細胞色素 c (cytochrome c) 在不同濃度的 urea 和 GuHCl 等變性劑，及 pH 值變化下的解摺疊(unfolding)所產生的大小及形狀變化[5]。利用 Dummy residues 的模擬，黃玉山博士亦成功的利用小角度散射數據解出溶菌酵素(lysozyme)分子在溫度變化下的 unfolding 如圖二[6]；而李明道博士亦利用 SAXS 解答了 Gramicidin peptide 在不同單磷酸脂雙層膜中(unilamellar vesicle)為要匹配不同的親油性油脂層的厚度而吸附在膜內或膜外(binding)的不同行為。利用小角度 X 光散射研究不同生物分子在不同的水溶液環境中之型態變化，已經愈來愈普遍。用戶也已達十數個，研究的題目也愈來愈豐富。生物分子間的作用 (interactions/binding)(如陳金榜教授的 calmodulin-indolicidin 系統；蕭傳鐙教授的 DNA-I-C 分子系統)；含金屬蛋白分子(metalloprotein)的金屬含量；結晶不易之大分子的四級結構(如張七鳳博士的支鏈酮酸去氫酵素分子，BCKD)等等，在最近 NSRRC 的小角度 X 光散射實驗中，都可取得不少有用的結構資訊。



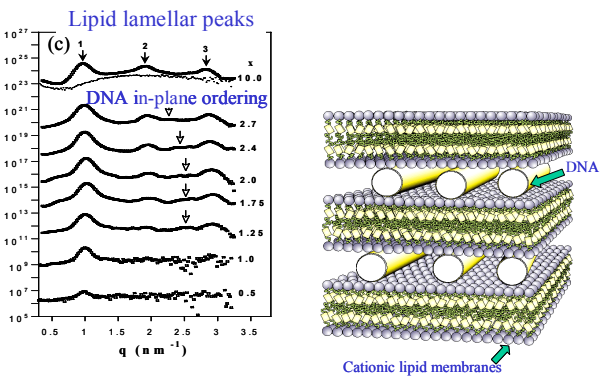


圖一：上為細胞色素 c (cytochrome c)在不同的 urea，GuHCl，及 pH 值下解摺疊的 SAXS 數據及其以橢圓體的形狀擬合的曲線。圖一下為近似該蛋白質形狀的橢圓體，其主半徑(semi-major axis)與輔半徑(semi-minor axis)在蛋白質解摺疊過程中的變化。SAXS 結果顯示，蛋白質的形體在變性劑中被大幅的拉長而解摺疊(許瑛珍/鄭有舜)。



圖二：由 SAXS 數據模擬出之 lysozyme 在昇溫過程中解摺疊的連續型態變化(黃玉山/鄭有舜)。

磷酸脂多層膜與 DNA 分子複合結構因對基因治療的藥物設計有相當的啓發性，在國外如 Safynia 等人已有深入的研究報導。而國內陳信龍教授也利用小角度 X 光散射的方式，研究膽固醇和 DNA 的複合結構，成功解析出 DNA 分子在磷酸脂多層膜中的有序排列(如圖三)[7]。

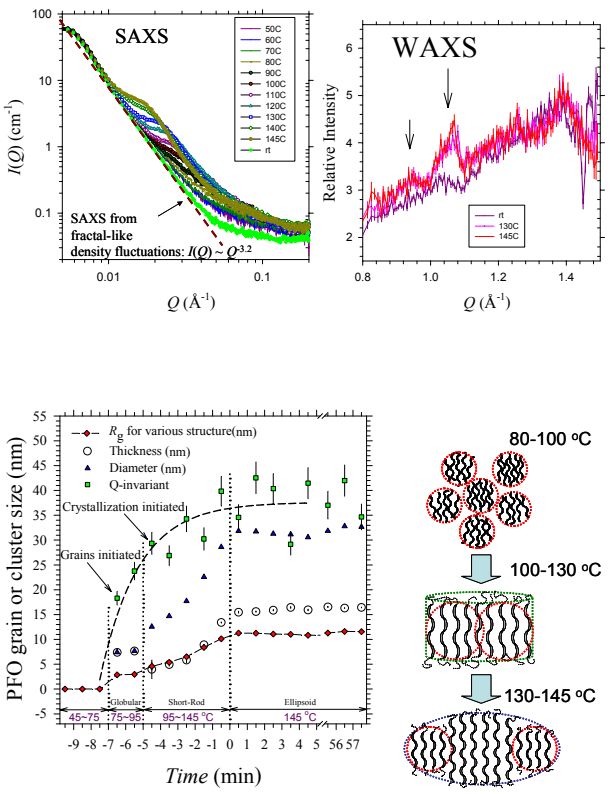


圖三：膽固醇脂質多層膜與 DNA 分子的複合結構。圖左顯示在 DNA 濃度高時，帶負點的 DNA 可在 smetic 的膽固醇雙層膜之間因電力作用而作有序的排列，造成如箭頭所示隨濃度飄移的有序散射峰。圖右為由相對應 SAXS 數據解出的 DNA 有序結構之卡通圖(陳信龍、吳清茂)。

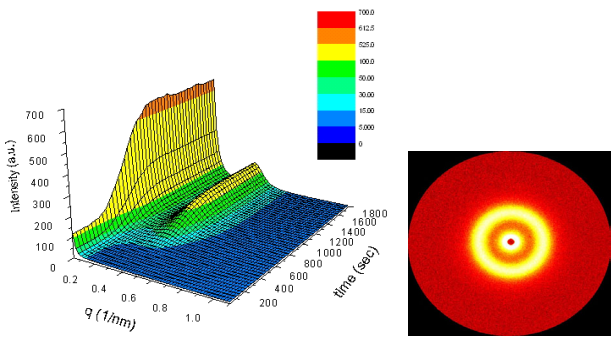
(2) 高分子與高分子複合材料

高分子爲最重要的軟物質材料之一，從一般民生商品到高科技原件之間，有非常寬的研究及應用範圍。在國內高分子材料的物性研究非常普及。但高分子的結構研究則相對較少，特別是在動力結構方面。近年來，高分子結構研究在電子顯微鏡，原子力顯微鏡等等成相式的局部微觀結構以及X光繞射、散射的交互運用下進展迅速。而小角度X光散射也逐漸成爲一個重要的、互補的高分子結構研究工具。特別是在結晶不高或高分子結晶初期等晶相不明顯但有微小的電子密度擾動特徵的結構研究，或是在結構變化快速的結晶動力研究上，高光子通量的同步輻射小角度X光散射提供了一獨特的研究工具。另外，有豐富的奈米結構有序相的團聯高分子(block copolymer) (如層狀，立方體心堆積，六角柱狀堆積等)常因與純項高分子(homopolymer)，洗劑分子(surfactant)，有催化或聯結作用的小分子，及 各類有特殊功能的奈米粒子的混參而轉化出多尺度層級(hierachical)結構，以形成功能性特異的新穎複合材料。

圖四爲蘇秋琿博士，利用NSRRC之in-situ同步SAXS/WAXS/DSC 量測，研究結晶前期，Poly(9,9-di-*n*-octyl-2,7-fluorene) (PFO)高分子如何先形成球狀奈米粒子結構，再慢慢成長轉變成短棒、片狀結構並結晶，最後片狀奈米粒(grains)再調整方位融合成大尺度(micron)層狀晶板的過程。在此in-situ的觀察中發現PFO的動態結構轉換速率遠高於所預期，(在以"每分鐘"爲單位的觀察尺度下)。圖五亦爲一典型同步輻射SAXS之結晶動力學研究結果，以每七秒爲觀察尺度，研究PCL/PEG系統從溶融態下，跳至不同的相分離溫度後，其相分離之行爲。而在高強度同步輻射小角度X光散射的輔助下，確認了該相分離初期，由spinnodal decomposition 主導結構變化的特徵；之後由於不同溫度下的結晶動力介入，整個系統動力陷入(kinetic trap)於不同相分離程度的奈米結構中[8](莊偉綜博士/洪伯達教授)。

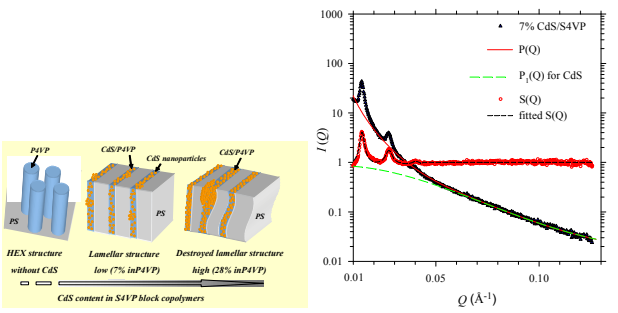


圖四：高分子 PFO 在 200 °C 溶融後退火至液氮溫度後，由室溫至 140 °C 昇溫過程中 in-situ SAXS/WAXS 量測到的 PFO 冷結晶行為(圖上)。左下圖為由分析 SAXS 數據而得的 PFO 奈米顆粒成長過程。圖中顯示了奈米顆粒的迴旋半徑 R_g，形狀，厚度，橫向直徑，與相分離程度相關的 SAXS 散射量 Q-invariant。右下圖為 PFO 奈米顆粒隨溫度成長過程中大小，形狀，與高分子鏈排列規則變化(結晶)的卡通圖示(蘇秋琿/蘇安仲/鄭有舜)。

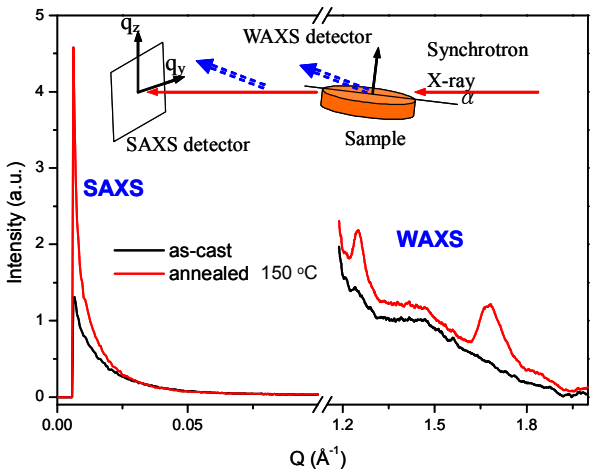


圖五：由高效率的MARCCD165 X光偵檢器截取的SAXS數據，解析出PCL/PEGo (7/3) 高分子混參系統從160 °C溶融態跳至45 °C下(低於PCL之Tm = 63 °C)，在liquid-liquid 相分離動力與結晶動力間的相互影響下，其結構的動態變化(莊偉綜/洪伯達)。

葉孝蔚博士/韋光華教授則利用同步輻射小角度散射研究 block copolymer poly (ethylene-b-4vinylpyridine) (PS-b-P4VP)的六角柱形堆積結構，因加入化學修飾過的 CdS 奈米粒子後，而系統轉化成層狀複合結構；而過多的奈米粒子，則逐漸破壞原有的有序層板結構。小角度 X 光散射可解析出此複合系統中 奈米粒子的大小形狀及其分佈及聚集行為；同時亦可從數據中分解出高分子的奈米柱半徑、層板厚度(P4VP)、及其層板有序結構的間距，如圖六[9]。在複合薄膜材料的研究中，韋光華教授也利用高強度的同步銳角小角度/廣角度 in-situ X 光散射(SAXS/WAXS)，研究太陽能電池材料之一的 poly (3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (P3HTPCBM)薄膜的奈米結構，在 in-situ 的變溫中，觀察退火溫度(thermal annealing)對薄膜奈米結構及結晶結構的影響(圖七)。並從 in-situ 的結構變化特徵理解樣品為何能在退火處理後，獲取較佳的能量轉換效率特性。



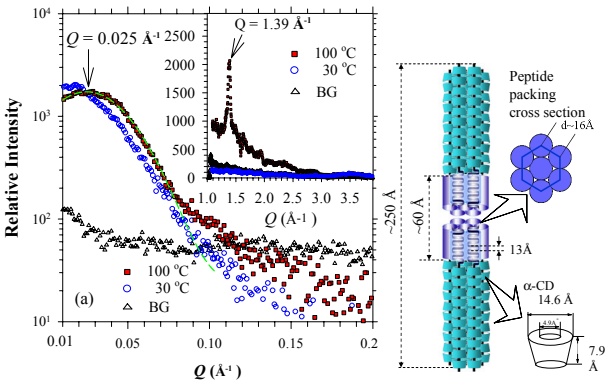
圖六：(左)團聯高分子(PS-b-P4VP)的六角柱狀結構受CdS奈米粒子影響而轉變至層板結構的卡通圖。(右)對應混參7% CdS奈米粒子的高分子-奈米粒子複合體之SAXS數據(三角形)。由此數據，可解出CdS奈米粒子 其有50%分散度、平均大小為3.6 nm的球形形式因子$P_1(Q)$；板厚為11.2 nm的P4VP板狀形狀因子$P(Q)$。而層狀結構的結構因子$S(Q)=I(Q)/P(Q)$其對應的層狀間距為43.9 nm (葉孝蔚/韋光華)。



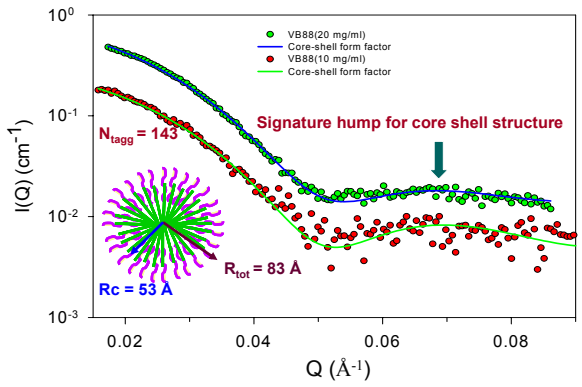
圖七：NSRRC 之薄膜銳角小角度/廣角度 X 光散射同步量測示意圖 。圖下方為 P3HT/PCBM 薄膜在 in-situ 加熱至 150 °C 過程中，先後出現的 P3HT 結晶結構 (WAXS) 與 PCBM 奈米結構成長(SAXS) 的散射訊息，從而釐清此二成份在退火過程中各自的階段性結構變化與樣品之能量轉換效率增加的關係(邱茂源/韋光華)。

另一方面，同步 SAXS/WAXS 量測也被應用在由小分子催化的自組裝多層級(hierarchical)有序結構系統 polypeptide-block-polypseudorotaxane。圖八顯示，當系統在液晶轉換溫度時，國家同步輻射研究中心的 SWAXS 散射儀器可從 WAXS 偵檢器擷取到液晶相的繞射圖譜，而同步串聯的 SAXS 偵檢器也收集到同時出現的層狀特徵散射峰。這結果指出，在液晶轉換溫度 α–cyclodextrin (α-CD) 套入高分子軟鏈段 $P(EO_n\text{-}r\text{-}PO_m)$形成液晶相的同時，也使得 peptide 鏈段 poly(γ-benzyl-L-glutamate)(PBLG)形成有序六角柱狀堆積結構；而此兩個六角柱狀有序結構更堆疊出高一層級的類層狀結構特徵(如圖八)[10]。

在微胞(micelles)的研究中，土耳其 *Hacettepe* 大學的 Semra Ida 教授研究了一具有親油性端 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMA) 和親水性端 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (DEA) 新穎的水溶液性團聯高分子。在一定的分子量下，當兩端的容積比為 1:2 時(油性：水性)，NSRRC 的 SAXS 結果(圖九)指出此高分子在水溶液中可形成核-殼(core-shell)的結構；而其堆疊參數(packing parameter)小於 1/3 也符合形成球形微胞的條件。



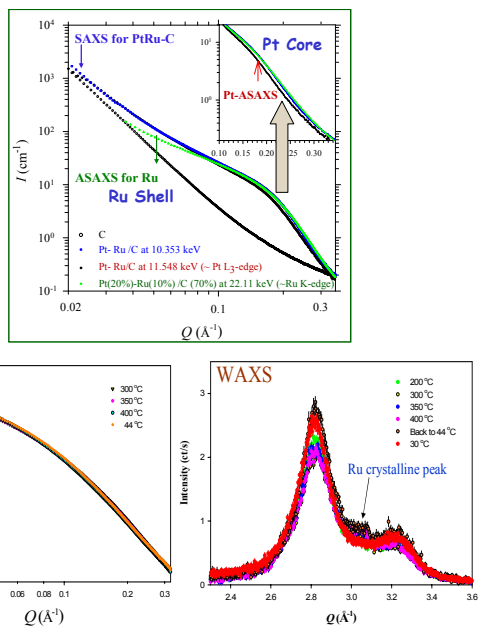
圖八：在液晶轉換溫度(100 °C)下，同步收取的 SAXS/WAXS 數據指出當 α-CD 嵌入高分子軟鏈段形成 (α-CD-P(EO_{19}-b-PO_3) complex 的液晶相同時(插圖中 WAXS，Q = 1.39 Å^{-1} 繞射峰出現)，SAXS 亦顯示與層級結構相關的散射峰，隱喻著 polypeptide PBLG 之硬鏈段和 α-CD-P(EO_{19}-b-PO_3)液晶相的兩個六角柱狀堆積互相疊加形成層狀(lamellar structure)的高階有序結構(李欣芳/張豐志)。



圖九：DMA-DEA 團聯高分子在水溶液中的 SAXS 數據，可由球形核-殼的散射形狀因子(如插圖)作適當的擬合(如曲線)。(Y. Ozcan/ S. Ida/鄭有舜)

(3) 異常小角度 X 光散射應用在多相結構系統

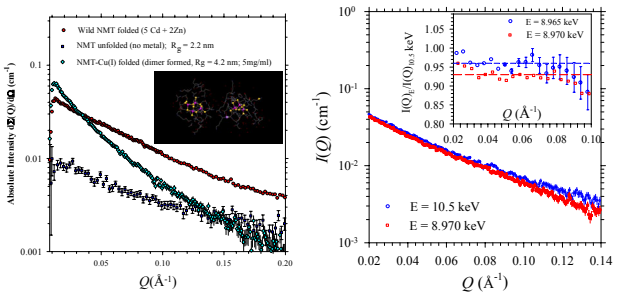
除了高光子通量外，同步輻射光源另一的特點在於有寬廣可調的光子能量，以進行所謂的異常小角度 X 光散射(anomalous SAXS)。在原子的共振吸收能量附近，原子對 X 光的散射截面(scattering cross section)會有所改變，故可利用此特性在特定原子的 X 光共振吸收附近能量，進行小角度 X 光散射，使得散射的訊號因散射對比的改變，而對共振的原子有特別的分辨力。此特性與對比顯微鏡有相同的原理。藉由 ASAXS 的特點，我們可研究多項系統內，單項原子在系統中的分佈結構特性。例如，有催化反應功能的雙金屬 Pt-Ru 奈米粒子，我們可分別在以非共振能量、靠近 Pt 共振吸收能量、及靠近 Ru 共振吸收能量等三個能量對此奈米粒子進行異常小角度 X 光散射來解析 Pt 和 Ru 原子在奈米粒子內的組成與分佈。圖十的 Pt-Ru(1:1) 奈米粒子 ASAXS 的結果清楚的說明了，在此雙金屬奈米粒子中(~2.9 nm)，Pt 原子主要聚集於核 (~2.5 nm)，而 Ru 原子主要分佈在 Pt 核的外殼之奈米結構特徵。而利用異常 SAXS/WAXS，我們也可同步研究，此雙金屬奈米粒子在氫氣的環境下，溫度對 Pt-Ru 粒子的奈米結構及結晶結構之影響。如圖八所示，當環境溫度昇高至 400 °C，ASAXS 數據指出 Pt-Ru 之奈米結構大體維持穩定的大小與形狀，但 AWAXS 數據則說明了 Pt 核之 FCC 結晶繞射特徵峰(Q = 2.8，3.2 Å^{-1}) 隨溫度明顯的鬆弛，對應至縮小的奈米 Pt 晶核；而在位置 Q =3.0 Å^{-1} 處所觀測到的 Ru 晶體特徵散射峰，則暗示在此一溫度變化過程中，Ru 已可形成晶體雛型，而且從外殼滲入至內核而和 Pt 形成 solid solution 的晶體結構[11]。



圖十：圖上為炭埋在細碳粉粒的 Pt-Ru 雙金屬奈米粒子的在三個不同能量下的 ASAXS 數據。當在 Ru 共振吸收附近時，在低 Q 值區域可觀察到明顯的強度變化(相對於非共振 SAXS 數據)，而高 Q 值區域則維持不變，由此可判定，Ru 原子主要分佈在較大尺度的區域，即奈米粒子的外圍或殼層。相對的，在 Pt 共振吸收能量附近，在低 Q 值區域沒有明顯的強度變化(相對於非共振 SAXS 數據)而高 Q 值區則明

顯下降，由此可判定 Pt 原子主要分佈於奈米粒子的核心。圖下為該奈米粒子在加熱過程中，使用 Pt 共振吸收能量附近的 X 光能量，所量得 同步 ASAXS/AWAXS 數據，以觀察 Pt 原子在 Pt-Ru 粒子內的奈米結構與結晶結構間的變化關係。

NSRRC 的 ASAXS 也被成功的利用於金屬蛋白質(metalloprotein)的金屬含量研究上。圖十一爲金屬蛋白 NMT 在其 wild type、去除其金屬原子後的 unfolding 狀態、及在高銅離子濃度的環境下 refolding 後的小角度 X 光散射數據。由 SAXS 數據可以推斷，經過此一特殊的 unfolding-refolding 的過程後，NMT 形成 dimer 而無法摺疊回該蛋白質的 native 狀態。而由外差所得的零角度散射值 $I(Q=0)$(zero angle scattering)，我們可估計該 NMT 蛋白質在經此特殊的 unfolding-refolding 過程後，其平均的銅原子含量約爲 5 個。此一銅含量的推測，在進一步以銅吸收能量附近的 X 光作 ASAXS 的量測得到印證：由散射強度因銅原子共振吸收所造成的強度衰減，確認其蛋白質含銅原子的特性； 而由 SAXS 強度在銅原子共振吸收附近(E＝8.965，8.970 keV)和遠離共振吸收(E ＝ 10.5 keV)的比值(0.96; 0.93)(如圖十一)，我們更進一步計算出此金屬蛋白質平均約含 5±2 個銅離子。經此特殊處理過的高含銅量蛋白質分子有將有機會利用蛋白質選擇性 binding 的特性來製作具方向性的分子導線。

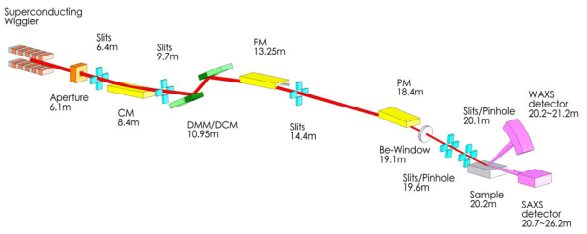


圖十一：圖左為含金屬蛋白質 NMT 在不同狀態下的 SAXS 數據和其 R_g 值。圖右為在銅 K-edge 吸收(8.979 keV)附近，含銅蛋白質水溶液的 ASAXS 結果；插圖為銅原子在兩個能量 8.965, 8.970 keV 的 ASAXS 強度與 E= 10.5 keV 的 SAXS 強度之比值(虛線)。(李美儀)。

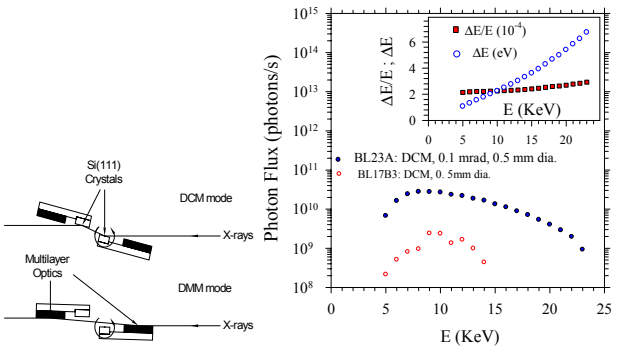
(4) NSRRC 建造中的 BL23A 小角度 X 光散射光束線及實驗站特色

BL23A 小角度 X 光散射光束線

圖十二爲建造中的 NSRRC-BL23A 小角度散射光束線的示意圖。此一光束線依小角度 X 光散射需求(詳述如下)而設計有高光子通量、高能量解析、低射束散度、及緩聚焦等特性。此一光束線使用國家同步輻射研究中心 1.5 GeV 電子儲存環內一米長的能散段超導增頻磁鐵-IASW6 (3.1 T)作爲輻射光源，其出光口可在 5-23 keV 能量範圍區間提供 10^{12}-10^{13} photons/s/0.1%bw 之光子通量。此光源在經 BL23A 之光束線之光學原件及狹縫之準直校正、單頻、聚焦後，送抵距光源二十米後小角度 X 光散射實驗站。其中使用的光學原件包括有準直鏡(collimation mirror, CM)，整合了高解析度雙單晶(Si-111)單頻器(double crystal monochromator, DCM)和高光子通量的雙多層膜單頻器(double multilayer monochromator, DMM)(圖十三)於一體的 X 光單頻器；以 1:1 聚焦比例(水平方向)設計的橢球聚焦鏡(toroid focusing mirror)，和壓制高諧頻光的(high harmonic frequency)平面鏡子(plane mirror，PM)。含兩個 Si(111)單晶的 DCM 可在 5-23 keV 範圍內提供光子通量約莫在 10^9 - 10^{10} 光子/秒的高能量解析光束($\Delta E/E \sim 0.02\%$)，適用於需有數 eV 能量解析光束線之 ASAXS 量測(圖十三)。而 DMM 則可提供 6-15 keV 能量範圍內，低能量解析($\Delta E/E \sim 1\%$)但有較高光子通量(10^{10} - 10^{11} 光子/秒)的光束，適用於次秒-秒級動態結構的 SAXS 量測[12]。



圖十二：BL23A 小角度 X 光散射光束線示意圖。



圖十三：左為整合高能量解析和高光子通量之 DCMD/DMM 雙單頻器結構圖；同軸旋轉的特性，可快速的在 DCM-DMM 模式間作轉換，而不損失光束線的位置。右為 BL23A DCM 單頻光所對應之光子通量。除了較寬的可用 X 光能量外，其 X 光強度約略十倍於 BL17B3 小角度 X 光散射實驗站的光子通量。插圖為 BL23A DCM 的能量解析度級 (ΔE/E)；其對應的能量散度(ΔE)在 5-23 keV 之間皆在 10 eV 內。

BL23A 小角度 X 光散射實驗站特性

近年來，國內相關研究者對同步輻射小角度 X 光散射的需求不僅在使用時間上，且在實驗的內容上皆大幅的提昇。針對國內 NSRRC 小角度 X 光散射用戶的研究需求，NSRRC 新的小角度 X 光散射實驗站，將以高自動化，多功能，友善介面控制系統爲目標，以期能達到高輸出成果的效能。BL23A 的小角度 X 光散射實驗站將提供幾種不同的量測模式以配合用戶的各種需求，茲簡述如下。

(1) 高空間解析模式

以 DCM 低散度 0.5 mm 直徑光束線爲基礎(5-8 keV)，配合實驗站內最大可用的樣品至 X 光偵檢器的六米距離，預計可解析之最小散射向量 Q 值將達 0.002 Å (± 10%)；其對應可解析層狀晶格間尺度達 300 nm (依據布拉格定律-Bragg law)。

(2) 高光子通量模式:

以 DMM 之單頻光爲基礎(6-15 keV)，配合高效率的 MARCCD165 二維 X 光偵檢器(frame shift 模式)，預計可達的最快偵測速度爲 10-100 毫秒 ms 等級。

(3) 異常小角度 X 光散射(ASAXS)

以 DCM 高能量解析的光(5-23 keV)，可研究相當多原子的 ASAXS 效應。從原子序大於 23 的釩(Vanadium)開始，除了 45 (Rh) and 54 (Xe)原子序之間的原子外，皆可在 5-23 keV 能量範圍內找到各原子的 K-edge 或 L-edge 的 X 光共振吸收能量，以進行 ASAXS 的多相結構系統解析。

(4) 銳角小角度 X 光散射 (grazing incidence SAXS; GISAXS) 模式

在此模式中，光束線能以 0.005 度內之精度入射至樣品薄膜，以進行銳角小角度 X 光散射，解析薄膜的結構。對鍍在 Si wafer 上之薄膜，8 keV X 光的常用入射角約爲 0.2°。

另外，對於有方向性結構的薄膜，實驗站以規劃有多維度定向的樣品載台，可有效的應用於，例如，有平面方向性的奈米單晶(如排整有序的奈米線)薄膜研究。預計可解析的最小薄膜厚度爲一個奈米尺度。

在以上所提的量測模式中，皆可配合應用同步 in-situ 的小角度 X 光散射及廣角度 X 光散射(繞射)，以方便 in-situ 動態結構變化的觀測。

預期目標

以 5-23 keV 寬能帶與 10^{10} 光子/秒的高光子通量的同步輻射光，NSRRC 的 BL23A 專屬小角度 X 光散射光束線及其實驗站預計在 2008 年中建造完成並進行試車，預計於 2009 年前後開放予全國用戶。屆時，當可大有助益於國內奈米結構研究與軟物質研究之發展，包括(1)低電子密度對比系統—如生物分子、高分子溶液或原子數相近之合金；(2)高分子系統—如毫秒級(milli-second)之動態結構之解析，結晶動力學、相變化，in-situ SAXS/WAXS/DSC 之奈米結構與結晶結構或結構與物性功能間的關聯量測；(3)多相系統的結構解析(基於 ASAXS 技術)，如奈米粒子組成、量子點的核-殼雙相及多元素磁性奈米粒子；以及(4)高分子、陶瓷、乳膠、多孔洞或生物分子等薄膜的膜內結構特徵。

結語

大型設施的國家同步輻射研究中心，以高亮度及寬廣能量的光子源作爲基礎，積極推動同步輻射小角度 X 光散射在軟物質及奈米材料上的結構解析應用。目前建造中的先進 BL23A 小角度 X 光散射實驗站，預計在 2009 年前後，將可開放給國內同步輻射光的用戶使用。在世界性的競爭研究中，提供國內研究者一個高效率、多功能的奈米結構研究利器。

致謝

作者感謝陳信龍教授、許瑛珍、蘇秋琿、莊偉綜、李欣芳、余冠禮、吳清茂博士，及李美儀、劉定國、張劍虹等提供相關資料。

參考資料：

[1] **鄭有舜，物理雙月刊**（廿六卷二期）**2004** 年 4 月 p414-424.

[2] 陳信龍、鄭有舜，科儀新知第二十九卷第二期96.10. p7-17.

[3] Y. H. Lai, Y. S. Sun, U. Jeng, J. M. Lin, T. L. Lin, H. S. Sheu, W. T. Chuang, Y. S. Huang, C. H. Hsu, M. T. Lee, H. Y. Lee, K. S. Liang, A. Gabriel, Michel H. J. Koch, Journal of Applied Crystallography, 39, 871-877 (2006).

[4] U. Jeng, C.-H. Hsu, Y.-S. Sun, Y.-H. Lai, W.-T. Chung, H.-S. Sheu, H.-Y. Lee, Y.-F. Song, K. S. Liang, and T.-L. Lin, Macromol. Res., Vol. 13, No. 6, 506-513 (2005).

[5] Ying-Jen Shiu, U-Ser Jeng, Charlene Su, Yu-Shan Huang, Michitoshi Hayashi, Kuo-Kan Liang, Yu-Lin Yeh, and Sheng-Hsien Lin, J. Appl. Cryst. 40, s195–s199 (2007).

[6] Yu-Shan Huang, U-Ser Jeng, Ying-Jen Shiu, Ying-Huang Lai, and Ya-Sen Sun, J. Appl. Cryst. 40, s165–s169 (2007).

[7] Ching-Mao Wu, Willisa Liou, Hsin-Lung Chen, Tsang-Lang Lin, and U-Ser Jeng, Macromolecule, 37, 4947 (2004).

[8] Wei-Tsung Chuang, U-Ser Jeng, Po-Da Hong, Hwo-Shuenn Sheu, Ying-Huang Lai, and Kan-Shan Shih, Polymer 48, 2919-2927 (2007).

[9] Siao-Wei Yeh, Kung-Hwa Wei, Ya-Sen Sun, U-Ser Jeng, and Keng S. Liang, Macromolecules 38, 6559-6565 (2005).

[10] Hsin-Fang Lee, Hwo-Shuenn Sheu, U-Ser Jeng, Chih-Feng Huang, Feng-Chih Chang, Macromolecules, 38, 6551-6558 (2005).

[11] U-Ser Jeng, Ying-Huang Lai, Hwo-Shuenn Sheu, Jyh-Fu Lee, Yu-Li Tai, Din-Goa Liu, Ya-Sen Sun, and Yu-Shan Huang, J. Appl. Cryst. 40, s418–s422 (2007).

[12] 鄭有舜，NSRRC內部技術報告，"BL23小角度X光散射光束線設計概念書", (2007)。