

電子顕微鏡法を用いたメソ構造物質の三次元構造解析

Three-Dimensional Reconstruction of Mesostructured Materials by Electron Microscopy

阪 本 康 弘

Yasuhiro Sakamoto

大阪府立大学ナノ科学材料研究センター

要 旨 メソ構造物質は通常物質と比べて一桁から二桁大きなメソスケールの空間的特徴（数 nm から数百 nm）をもつ系であり、そのひとつにシリカメソ多孔体がある。シリカメソ多孔体は、メソスケールでは周期性をもつが原子スケールではアモルファスという構造上の特異性のため、その構造解析にあたり透過電子顕微鏡（TEM）法が必要不可欠である。特に電子線結晶学を用いることにより TEM 像から結晶構造因子の位相と振幅を実験的に抽出し、初期モデルを仮定すること無くシリカメソ多孔体の三次元構造を決定できる。また、電子線トモグラフィはメソ多孔性シリカナノ粒子中の細孔構造など周期配列していない三次元構造を決めることができる。本解説では、電子線結晶学および電子線トモグラフィを用いたシリカメソ多孔体の三次元構造解析について紹介する。二元系ナノコロイド結晶の電子顕微鏡法による構造解析についても触れる。

キーワード：メソ構造物質、シリカメソ多孔体、電子顕微鏡法、電子線結晶学、電子線トモグラフィ

1. はじめに

メソ構造物質は、通常物質と比べて一桁から二桁大きなメソスケールの空間的特徴（数 nm から数百 nm）をもつ系である。そこではナノ粒子や界面活性剤ミセルなどそれらを構成する原子や分子の組成と構造に依存した二次構造単位（SBU: secondary building units）の示すユニークな物理的・化学的特性に加え、ソフトマター的な特徴に由来し SBU が自己組織化することにより、協奏的に発現する新奇な特性や物性が期待される。メソ構造物質のひとつとして規則性多孔質材料であるシリカメソ多孔体がある。シリカメソ多孔体は、アモルファスシリカを骨格とした構造中に規則的に配列したメソ孔（2～50 nm）を特徴とし、狭い細孔径分布と高い比表面積を有する物質として、ゼオライトなどのマイクロ孔（2 nm 以下）をもった物質と同様、触媒や吸着剤等の分野でこれまで研究されてきた。さらに近年は細孔径の正確な制御と細孔表面の機能化により、目的に合わせ薬剤や生理活性物質の放出挙動を制御できる物質としても注目されている。

シリカメソ多孔体の歴史は、1990 年代初め柳沢と黒田ら（早稲田大学）が、界面活性剤を層状ケイ酸塩鉱物の層間にインターカレートさせることによって、メソスケールの周期性を持った有機無機複合体を作製したことに始まる¹⁾。この研究はその後、黒田（早稲田大学）と稲垣（豊田中央研究所）らによって FSM-16 と呼ばれるシリカメソ多孔体の合成²⁾ へ

と至り、後述するアモルファスシリカを原料として用いたシリカメソ多孔体とは異なった性質をもった物質として研究が進められている。また、それとは独立にアメリカの Mobil 社（現在の Exxon Mobil 社）のグループはシリカ源としてアモルファスシリカを用い同様な周期性をもったシリカメソ多孔体を作製した^{3,4)}。この発見をきっかけにシリカメソ多孔体はより多くの注目を浴びることになった。

シリカメソ多孔体を利用する上で、その構造の正確な評価は不可欠となる。ところがシリカメソ多孔体は、メソスケールでは周期性を持つが、原子スケールではアモルファスという構造の特異性から、従来の X 線を用いた原子座標を精密化して行くような構造評価法は十分な偉力を発揮しない。図 1a に立方晶 $Pm\bar{3}n$ 構造をもつシリカメソ多孔体 SBA-1 の粉末 X 線回折（粉末 XRD）パターン（CuK α 線）を示す。低散乱角側に数本の反射と、高散乱角側に散漫散乱が観測されるのみである。このような粉末 XRD パターンのみからシリカメソ多孔体の構造を決めることは到底不可能である。その点で透過電子顕微鏡像（TEM 像）は、図 1b に示すように実空間の構造情報を直接与えるため、現在、シリカメソ多孔体の構造評価を行う上で不可欠なものとなっている⁵⁾。特に、電子線結晶学（electron crystallography）を用いた三次元構造の再構築法は、シリカメソ多孔体の細孔構造に関する情報を得るための非常に強力な手段である。

本解説では、原子スケールとメソスケールに特徴的な構造をもつシリカメソ多孔体について、まずそれらがもつ特徴について述べ、続いてそのような階層構造をもった物質系の構造解析に大きな偉力を発揮する電子顕微鏡法を用いた解析結果について紹介する。特に、共連続構造をもつシリカメソ多

〒 599-8570 大阪府堺市中区学園町 1-2
TEL: 072-254-8124; FAX: 072-254-8314
E-mail: y-sakamoto@21c.osakafu-u.ac.jp
2014 年 2 月 28 日受付

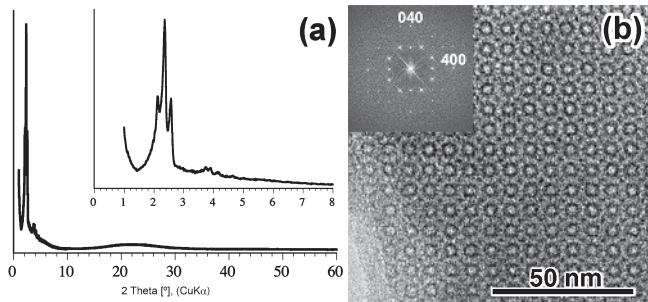


図1 立方晶 $Pm\bar{3}n$ 構造をもったシリカメソ多孔体 SBA-1 の (a) 粉末 X 線回折パターンと、(b) 高分解能透過電子顕微鏡像 (HRTEM 像: [001] 入射) およびフーリエ回折図形 (FD 図形).

孔体を例に電子線結晶学を用いた三次元構造解析について紹介する。また、シリカメソ多孔体の電子線トモグラフィを用いた三次元構造解析、二元系ナノコロイド結晶の電子顕微鏡法による構造解析についても簡単に触れたい。

2. 規則性多孔質材料：シリカメソ多孔体

2.1 ソフトマテリアルとしてのシリカメソ多孔体

シリカメソ多孔体は、界面活性剤やブロック共重合体などがもつ自己組織化能を利用して合成され、それら両親媒性物質が構造規定剤 (SDA: structure-directing agent) として働き、シリカメソ多孔体のメソ構造を決定する。これら界面活性剤やブロック共重合体は、水溶液中で数 nm から数百 nm の大きさをもつ集合体 (ミセル) を形成し、さらにその集合体が規則配列し特徴的なメソ構造を示す。一般にこのような性質を示す物質はソフトマテリアルと呼ばれ、それらが自発的に形成するメソ構造やその秩序形成過程について盛んに研究が行われている。ソフトマテリアルが作るメソ構造は通常の結晶性固体とは対照的に「原子や分子スケールでの流体的な無秩序性」と「より大きなスケール (メソスコピックなスケール) における高度な秩序性」によって特徴づけられる。特に後者は物質の物理的・化学的特性を左右するものであり、その構造が非常に重要になる。水/界面活性剤系が示す集合組織やブロック共重合体に見られるマイクロ相分離は、メソスケールのパターン形成としてみることができ、本解説で紹介するシリカ/水/界面活性剤系でつくられる有機無機複合体との間に多くの対応関係と類似性を見ることができる。

一般にミセルの形状は充填パラメータ ($g = V/a_0l$) を用いて表すことができる。ここで V は界面活性剤のアルキル鎖の体積、 a_0 は頭部の有効面積、 l はアルキル鎖長である。この充填パラメータを用いると、 $1/2 < g \leq 1$ で界面活性剤ミセルは二分子層 (bilayer)、 $1/3 < g \leq 1/2$ でシリンダー状 (cylindrical)、 $g = 1/3$ で球状 (spherical) となる。その結果、充填パラメータの減少と共に、界面活性剤ミセルの集合体を作るメソ構造は、二分子層が積層したラメラ構造、シリンダー状ミセルが配列したロッド構造 (二次元ヘキサゴナル構造など)、球状ミセルが規則配列した構造へと変化する。また、

ラメラ構造とロッド構造の間には、共連続構造 (bicontinuous 構造) と呼ばれる構造が存在する。

シリカ/水/界面活性剤の混合系では、界面活性剤がシリカオリゴマーと協奏的にシリンダー状や球状ミセルからなる有機無機複合体メソ構造を形成する。この複合体を焼成して界面活性剤を取り除くことにより、加水分解・縮重合したアモルファスシリカ部分が骨格として残り界面活性剤ミセルの部分がメソ孔となる。メソ孔の配列、形や大きさは、合成時に使用する界面活性剤の種類やシリカ/水/界面活性剤の成分比、合成温度や pH などさまざまなパラメータによって制御することができる。このようにメソ構造を目的に応じて精度良く制御できることがシリカメソ多孔体の特徴のひとつである。

2.2 結晶としてのシリカメソ多孔体

ここでは、シリカメソ多孔体の構造上の特徴について結晶学という点から考えてみる。一般に結晶構造 (crystal structure) は、空間格子 (lattice) と単位構造 (basis) のコンビネーションとして以下のように表現される。

$$\text{crystal structure} = \text{lattice} \otimes \text{basis} \quad (1)$$

また空間格子は三次元空間における周期的な点の配列であり三つの並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ によって定義され、各格子点は任意の整数 t_1, t_2, t_3 を用いて、

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 + t_3\mathbf{a}_3 \quad (2)$$

と表すことができる。そして単位構造が各格子点上に配列することによって結晶構造を構成している (ここで単位構造の構成要素は原子や分子とは限らない)。さらに空間群の概念を導入すると、結晶の単位胞はより小さな体積の非対称単位から対称操作によってつくられる。したがって通常の原子スケールにおける「結晶」構造解析は、(1) 空間群の決定、(2) その空間群に対応する非対称単位中の「原子配列」の決定というプロセスからなる。また、実空間の結晶構造は、逆空間では結晶構造因子として記述されるが、電子回折法 (ED 法) や XRD 法のような回折法を用いた場合、そこから基本的には結晶構造の振幅情報しか得られないため、位相情報は何らかの初期モデルを仮定し、構造の精密化 (refinement) というプロセスを経て非対称単位中の「原子配列」の最適解を決めていく。これが (2) のステップとして X 線構造解析で一般に用いられている手法である。

しかし、シリカメソ多孔体のようにメソスケールでは規則性をもつが、原子スケールではアモルファス構造をもつ物質の場合、空間群の決定後、非対称単位中の「原子配列」を決めるというプロセスが適用できないため、その非対称単位をアモルファスシリカからなる連続体とメソ孔に相当する空隙と考え、電子線であれば静電ポテンシャル分布を、X 線であれば電子密度分布を決めることになる。つまり、シリカメソ多孔体は、「メソスケールの規則性をもつ空間格子」と「連続体として近似できる単位構造」によって記述される「結晶」

としてみることができる。このシリカメソ多孔体が「結晶」であることを利用し、その三次元構造を電子顕微鏡法により決定する方法が、次に紹介する電子線結晶学を用いた方法である。

3. 電子線結晶学を用いたシリカメソ多孔体の三次元構造解析

3.1 TEM法とシリカメソ多孔体

電子線は、X線に比べて物質との相互作用が4桁程大きく、その特性を利用して極微小領域から物質の単結晶情報を取り出すことができる。また、TEM像には構造解析で極めて重要な結晶構造因子に関する位相情報が含まれており、これはTEM像を用いる大きな利点である。シリカメソ多孔体の電子線結晶学に基づいた三次元構造の再構築においては、このTEM像が大きな役割を果たす。つまり、TEM像を用いることによりそこに含まれている結晶構造因子の振幅と位相の情報を用い、初期モデルを仮定することなく三次元構造を決めることができる。実際の手順は、(1) TEM像をコンピュータ上でフーリエ変換して得られたフーリエ回折図形(FD図形: Fourier diffractogram)上の各反射から振幅と位相を取り出す。(2) 複数の異なった方位から撮影したTEM像から得た構造因子のセットを互いに共通な反射の振幅を用いて規格化することで、全逆格子空間の結晶構造因子を決める。(3) 最後に対物レンズによる影響(位相コントラスト伝達関数CTF: contrast transfer function)を補正した結晶構造因子を逆フーリエ変換することによって実格子空間の結晶構造(単位胞内の静電ポテンシャル分布)を一意に決定する。その後、(4) この静電ポテンシャル分布をもとに、窒素吸着実験から得られる細孔体積とアモルファスシリカの密度から細孔とシリカ壁の境界(静電ポテンシャルのしきい値)を決定した後、シリカメソ多孔体の三次元細孔構造(細孔の配列や大きさ、シリカ壁の厚さ)を見積もることができる。

3.2 電子線結晶学

電子線結晶学は、ED図形やTEM像、もしくはその両方から構造を決定する手法であり、これまでこの手法を用いた構造の決定は主に生体分野で行われて来た。ここでは、TEM像から結晶構造を決定する原理について述べる。

結晶の三次元構造(静電ポテンシャル分布: $V(x,y,z)$)はその結晶構造因子と、

$$V(x,y,z) \propto \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (3)$$

の関係にある。したがって結晶構造因子 $F(hkl)$ を決めることができれば、それをフーリエ変換することにより結晶の三次元構造を得ることができる。結晶構造因子は一般に複素数で、

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp[i\alpha_{hkl}] \quad (4)$$

と書くことができ、これは振幅と位相の部分からなる。ED図形からは振幅の情報 $|F(hkl)|$ を取り出すことはできるが位相 α_{hkl} に関する情報は含まれていない。このため回折結晶学など

で回折強度の測定から構造解析を行う上での主要な問題「位相問題」が生じる。しかしTEM法の場合、ED図形と同じ領域からTEM像を得ることができるため、像から位相情報を取り出し、結晶の結晶構造因子を決めることができる。また、TEM像のみから結晶構造因子の位相と振幅を同時に決めることもできる。TEM像から振幅を取り出す場合、観察した像の中から試料厚さの薄い領域のみを選べる利点がある。

弱位相物体近似(weak phase object approximation)が成り立つ試料をTEMで観察したときに得られる像強度 $I(x,y)$ は、投影ポテンシャル $V_p(x,y)$ を用いて以下のように書ける。

$$I(x,y) \propto 1 + 2\sigma V_p(x,y) * FT_{2D}[\sin\chi(u,v)] \quad (5)$$

ここで σ は相互作用定数、 FT_{2D} は二次元のフーリエ変換を表す。この式から、 $\sin\chi(u,v) \cong 1$ のとき像強度 $I(x,y)$ が試料の投影ポテンシャル $V_p(x,y)$ に比例することがわかる。式(5)をフーリエ変換する。

$$FT_{2D}[I(x,y)] \propto \delta(u,v) + 2\sigma FT_{2D}[V_p(x,y)] \sin\chi(u,v) \\ \propto \delta(u,v) + 2\sigma F(u,v) \sin\chi(u,v) \quad (6)$$

ここで

$$V_p(x,y) \propto \int F(hk,l=0) \exp[2\pi i(hx + ky)] dhdk \quad (7)$$

の関係を使った。すなわち式(6)に含まれる $F(u,v)$ は式(7)で示したように試料の投影構造の結晶構造因子 $F(hk)$ となる。つまり像強度 $I(x,y)$ をフーリエ変換したものは、結晶構造因子が対物レンズによる位相変化を表す位相コントラスト伝達関数($\sin\chi(u,v)$)によって変調を受けた形として書ける。したがって撮影したTEM像のフーリエ変換を行い、そこから「CTFによる変調を受けた結晶構造因子」を取り出し、これにCTFの補正を加えると、その結晶の「結晶構造因子 $F(hkl)$ 」を得ることができる。このようにして取り出した結晶構造因子を逆フーリエ変換することにより、結晶の静電ポテンシャル分布 $V(x,y,z)$ を得ることができる。

ここでシリカメソ多孔体のCTF依存性について考えてみる。シリカメソ多孔体は、低散乱角側の数本の反射で構造の基本が与えられるので、低波数領域の情報を十分取込み結像させるために大きくアンダーフォーカス(あるいはオーバーフォーカス)にする必要がある(図2a)。また、例えば図2bに示すように、AMS-10(立方晶 $Pn\bar{3}m$, $a = 9.6$ nm)を500 nm以下のディフォーカス量で撮影し、そのTEM像を300 nmのディフォーカス量を仮定したCTFで補正した場合、低散乱角側(0.21 nm^{-1} 以下)の3つの最も強度の強い反射(110, 111, 200)反射を2%以下の精度で、また高散乱角側の強度の弱い反射($F(hkl)/F(110) < 3.4$)についても規格化強度で0.1以下の誤差で決定することができる。これから明らかかなように原子スケールの周期性を持った結晶と比べてディフォーカス量依存性が小さく、その像解釈が単純化され、大まかなフォーカスの設定とCTF補正により、比較的精度良く「結晶構造因子 $F(hkl)$ 」を決定することができる。

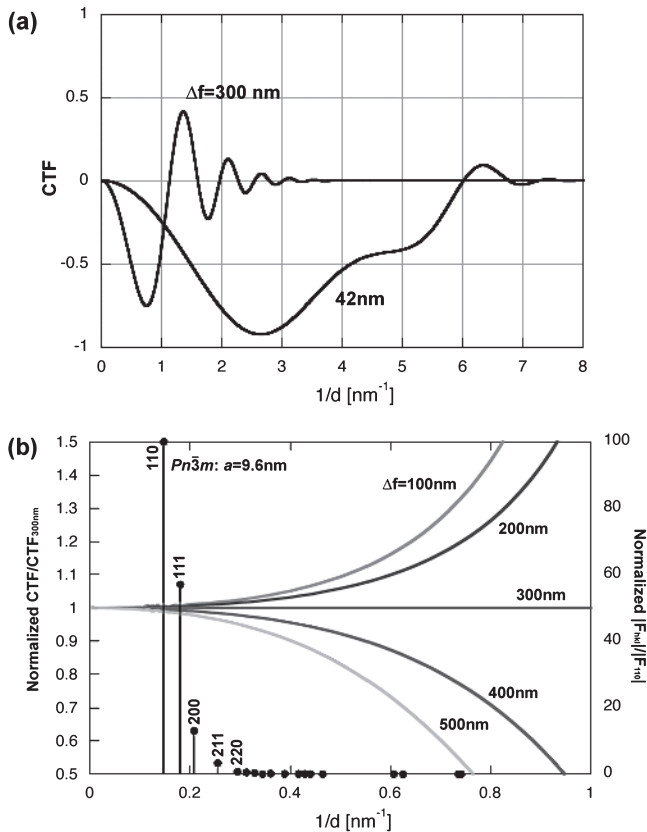


図2 (a) 加速電圧 300 kV の電子顕微鏡 (Cs = 0.6 mm) におけるシェルツァーフォーカス (42 nm) と 300 nm アンダーフォーカスでのコントラスト伝達関数 (CTF). (b) 各ディフォーカス量 (100 nm から 500 nm まで) で撮影された TEM 像を 300 nm アンダーフォーカスを仮定し CTF 補正した場合の真の値 (振幅) からのずれの波数依存性. および AMS-10 の結晶構造因子の振幅の波数依存性.

3.3 シリカメソ多孔体の三次元構造解析

これまでに電子線結晶学を用いたシリカメソ多孔体の三次元構造が多数決められている^{6~14}. これらの三次元構造は SDA として用いる界面活性剤ミセルの形状に依存して、共連続構造もつシリカメソ多孔体と、球状ミセルが三次元的に規則配列したケージ型構造をもつシリカメソ多孔体の二つのグループに分けることができる. ここでは、共連続構造をもつシリカメソ多孔体 AMS-10¹³ を紹介する. AMS-10 は、SDA として働くアニオン性界面活性剤として *N*-myristoyl-L-glutamic acid (C₁₄GluA) を、共構造規定剤 (CSDA: co-structure-directing agent) として *N*-trimethoxysilylpropyl-*N,N,N*-trimethylammonium chloride (TMAPS) を用いて合成される. AMS-10 の構造は立方晶系の対称性をもち ($a = 9.6$ nm), 消滅則から空間群 $Pn\bar{3}m$ と決定された. 図3に AMS-10 の TEM 像とその FD 図形を示す. 三次元構造の再構築には、[100], [110], [111] 入射の TEM 像を用いた. 表1にこれらの TEM 像から抽出した結晶構造因子を示す. ここで空間群 $Pn\bar{3}m$ (origin choice 2) が反転中心を原点にもつため位相は 0 もしくは π となる. この結晶構造因子を逆フーリエ変換することにより

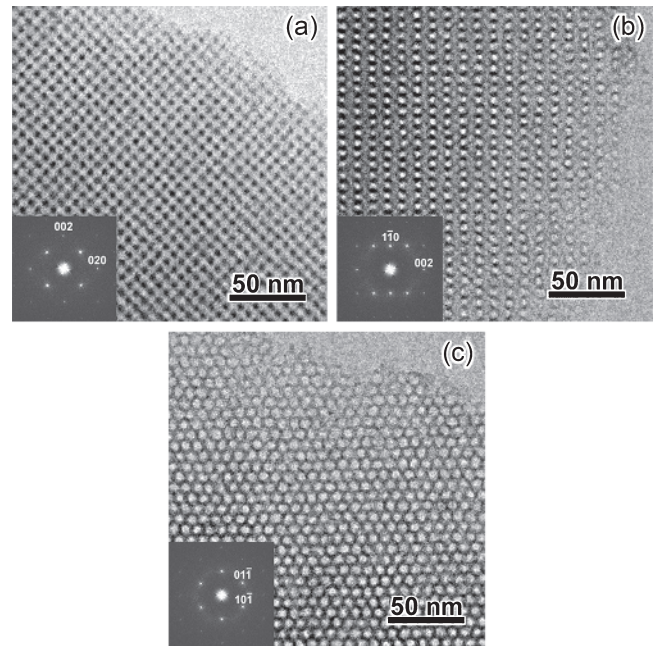


図3 シリカメソ多孔体 AMS-10 の HRTEM 像と FD 図形. それぞれ (a) [100], (b) [110], (c) [111] 入射.

表1 シリカメソ多孔体 AMS-10 の結晶構造因子.

hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	d [nm]	$ F(hkl) / F(110) $	Phase
110	2	6.80	100.00	π
111	3	5.55	57.09	0
200	4	4.81	13.13	0
211	6	3.92	3.40	π
220	8	3.40	0.79	π
221	9	3.20	0.57	0
310	10	3.04	0.42	π
311	11	2.90	0.06	0
222	12	2.77	0.20	π
321	14	2.57	0.13	0
400	16	2.40	0.10	0
322	17	2.33	0.10	π
330	18	2.27	0.07	0
420	20	2.15	0.01	π
433	34	1.65	0.05	0
442	36	1.60	0.02	0
710	50	1.36	0.01	0
633	51	1.35	0.01	0

AMS-10 の三次元静電ポテンシャル分布を得ることができ. 図4aにその (100) 断面を示す. また、窒素吸着実験から得られた細孔体積 (0.65 cm³/g) とアモルファスシリカの密度 (2.2 g/cm³) を用いて細孔とシリカの壁の境界 (静電ポテンシャルのしきい値) を決めた. その結果 AMS-10 が二つの互いに交わらない独立な細孔が三次元的にネットワークを組む共連続構造をもつことが明らかになった (図4b, d). 興味深いのは二つのネットワークを仕切るシリカの壁が、数学的に表現される極小曲面のひとつであるダイヤモンド曲面

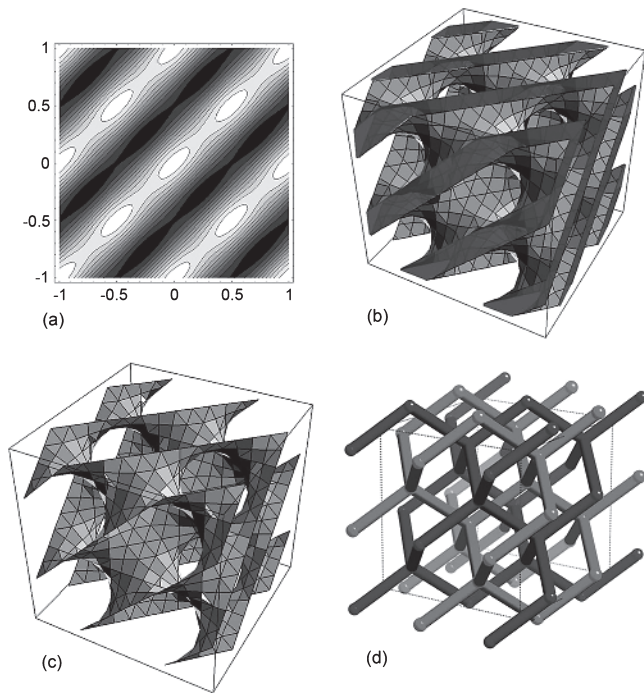


図4 シリカメソ多孔体AMS-10の三次元静電ポテンシャル分布の(100)断面(a)と三次元細孔構造(b). 極小曲面ダイヤモンド曲面(c)と曲面で仕切られた2つのネットワーク構造(c).

(diamond surface もしくは D-surface) に沿って形成されていることである (図4c). また, 三次元細孔構造から AMS-10 の細孔径とシリカ壁の厚さをそれぞれ 4.6 nm, 2.2 nm と見積もった. 前者は窒素吸着実験から得られる細孔径 (4.7 nm) とほぼ一致する. 同様の連続構造をもつシリカメソ多孔体として, 極小曲面ジャイロイド曲面 (gyroid surface もしくは G-surface) に沿ったシリカの壁に仕切られた2つの細孔ネットワークを持つ MCM-48 (空間群 $Ia\bar{3}d$)^{6,9,11} や, 極小曲面 H-surface に対応するシリカの壁に仕切られた3つのネットワーク構造 (tricontinuous 構造) をもつ IBN-9 (空間群 $P6_3/mcm$)¹⁴ がこれまでに報告されている. 一方, 球状ミセルから形成されるケージ型シリカメソ多孔体は多種多様であり, ケージ型のメソ孔が体心立方構造に配列した SBA-16 (空間群 $Im\bar{3}m$)⁷, 面心立方構造に配列した SBA-12 (空間群 $Fm\bar{3}m$)⁸, 四面体最密充填 (TCP: tetrahedrally close-packed) 構造をもった SBA-1 (空間群 $Pm\bar{3}n$)⁷ や AMS-8 (空間群 $Fd\bar{3}m$)¹⁰ など多くが立方晶系に属する. また正方晶系の対称性をもった TCP 構造として AMS-9 (空間群 $P4_2/mnm$)¹² も電子線結晶学を用いることによってその三次元構造が明らかにされている.

4. 電子線トモグラフィを用いたシリカメソ多孔体の三次元構造解析

シリカメソ多孔体の三次元構造解析を行うもう1つの手法として電子線トモグラフィ (electron tomography) がある. この手法は一般に明視野像を用い昔から生物系の分野を中心

に長い間利用されてきた. さらに近年, 試料作製装置を含めた実験装置の高性能化により, 材料系の分野でも一般的に利用されるようになってきている. 先にあげた電子線結晶学を用いた三次元再構築法がシリカメソ多孔体のもつ周期性 (結晶であること) に着目して, 複数の主要な方位から撮影した TEM 像をもとに三次元構造を決定するのに対して, この電子線トモグラフィは, 同一試料 (同一領域) をある回転軸の周りで傾斜させ連続的に撮影した一連の TEM 像から三次元構造の再構築を行う. そのため試料は結晶である必要はなく, 周期成分以外の情報も再構築に取込むことができる.

ここにメソ多孔性シリカナノ粒子の電子線トモグラフィを用いた三次元構造解析を紹介する. このメソ多孔性シリカナノ粒子は, SDA としてブロック共重合体 Pluronic P104 ($EO_{27}PO_{61}EO_{27}$) を用い Spray dry 法 (噴霧乾燥法) により合成した¹⁵. その粉末 XRD パターンは二次元ヘキサゴナル構造で指数付けが可能で, 窒素吸着実験から約 6 nm の細孔が空いていることが確認されている. しかし, 二次元ヘキサゴナル構造を形成している一次元細孔がナノ粒子中でどのように配列しているかこれまで不明であった. 一方で, 制限された空間でのブロック共重合体の相分離構造の研究は, これまでに理論と実験の両面で盛んに研究が行われてきた¹⁶. 特に一次的に制限された空間 (平板で挟まれたような空間) や二次元的に制限された空間 (一次元細孔のような空間) でのミクロ相分離構造に関して多くの報告があるが, 三次元的に制限された空間での実験的な報告は限られた系でしかない. メソ多孔性シリカナノ粒子の三次元構造再構築は, -64° から $+58^\circ$ まで 2° ステップで撮影した合計 62 枚の TEM 像を用いた. 再構築の結果, 図 5a に示すようにメソ多孔性シリカナノ粒子がコア・シェル構造を形成していることが明らかになった. コア (図 5b) はリング状の細孔とその上下にケージ型の細孔が配置したような構造をもち, シェル (図 5c) は単一の一次元細孔がらせん構造を形成しパッキングしている. コアの構造やらせん構造が三次元的に制限された球状の空間で形成されることは理論計算からも予想されており, 本結果と非常に良い類似性をもつ.

電子線トモグラフィと HAADF-STEM (high angle annular dark field-scanning transmission electron microscopy) 法を組み合わせた三次元構造解析法の無機材料への応用を, P.A. Midgley らが行っている. HAADF-STEM 法を用いることにより回折コントラストの影響を減らし, 高角度に非弾性散乱された電子から Z^2 に依存した情報を得ることができるため, シリカなどの軽元素からなるマトリックス中にランダムに分散した, 金属 (重い原子) などを効果的に観察することができるという利点がある^{18,19}. ここでは P.A. Midgley らが行ったシリカメソ多孔体 KIT-5 (立方晶 $Ia\bar{3}d$ 構造) の三次元構造解析例を紹介する²⁰. 三次元構造の再構築は, -78° から $+79^\circ$ まで 1° ステップで撮影した合計 158 枚の HAADF-STEM 像を用いて行っている. その結果, シリカの壁が極小曲面 G-surface に沿って形成されていることを明らかにする

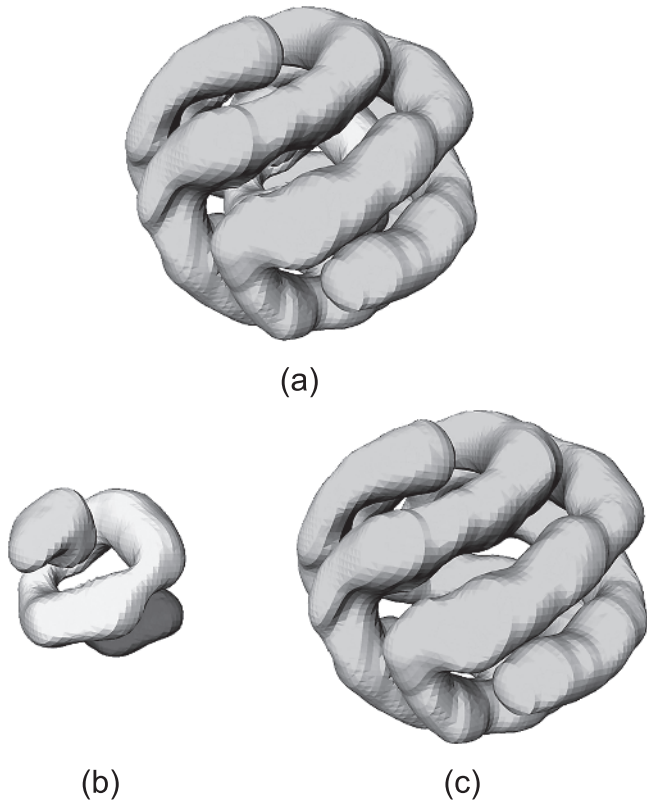


図5 (a) メソ多孔性シリカナノ粒子の三次元細孔構造. (b) コアと (c) シェルの細孔構造.

とともに、シリカ壁によって区切られた2つの独立なネットワーク間を繋ぐ孔(窓)が存在することを明らかにした. この孔は3回軸上の $\bar{3}$ サイト(16aサイト: Wyckoff notation)に存在し、電子線結晶学に基づいた三次元構造解析から得られた結果¹¹⁾と一致する.

5. 二元系ナノコロイド結晶の電子顕微鏡法を用いた構造解析

ナノ粒子が周期的に配列することにより形成させるコロイド結晶は、天然オパールからラテックス球を用いたフォトニック結晶までさまざまな物質系が知られている. 一般に単一のナノ粒子が周期配列した場合、立方最密充填(CCP: cubic close-packed)構造や六方最密充填(HCP: hexagonal close-packed)構造を取ることが知られているが、大きさの異なる二種類のナノ粒子から形成される三次元構造(二元系ナノコロイド結晶)は、そのサイズ比や粒子数比に依存して変化し多種多様である. 例えば、サイズ比 $d_s/d_L=0.5$ 、粒子数比 $n_L/n_s=1:13$ の二種類のナノ粒子から形成される構造として AB_{13} 構造がある(Aは大きい粒子を、Bは小さい粒子を示す). これまでに報告されている AB_{13} 構造には、小さい粒子(B)が正20面体クラスター(icosahedral cluster)を作っている $ico-AB_{13}$ 構造(空間群 $Fm\bar{3}c$)と、立方八面体(cuboctahedral cluster)配列した $cub-AB_{13}$ 構造(空間群 $Pm\bar{3}m$)があり、その区別は空間群の違いに由来する反射条件(reflection condi-

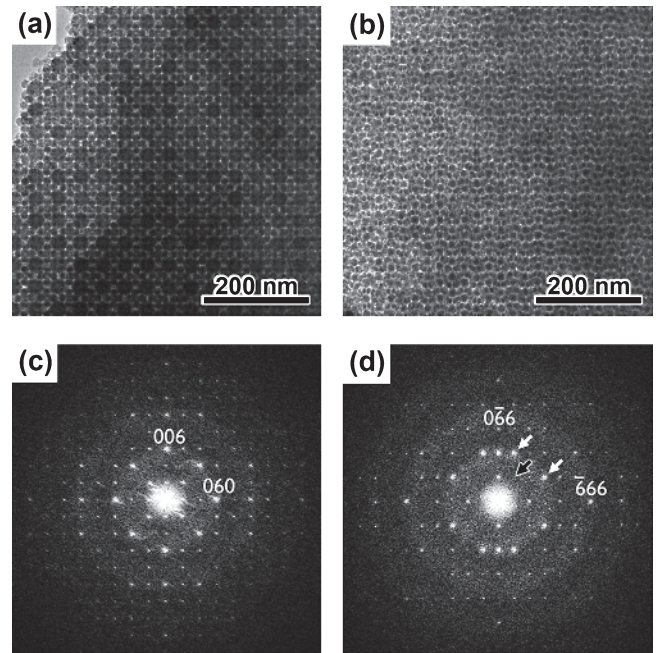


図6 $ico-AB_{13}$ 構造をもつ二元系ナノコロイド結晶の(a, b) TEM像と(c, d) FD図形. 入射方向は(a, c) $[100]$ と(b, d) $[211]$.

tions)をみれば明らかである. ここでは、二種類の大きさのシリカナノ粒子($d_s=17.1$ nm, polydispersity: 9.5%; $d_L=32.5$ nm, polydispersity: 6.7%; サイズ比 $d_s/d_L=0.526$)を粒子数比 $n_L/n_s=1:13$ で混合し作製した二元系ナノコロイド結晶のTEM法による構造解析例を紹介する. 図6に $[100]$ と $[211]$ 方向から撮影したTEM像とFD図形を示す. 図6dには、 $ico-AB_{13}$ 構造(空間群 $Fm\bar{3}c$)に由来した $\bar{3}15$ 反射とその等価な反射(白矢印)が観察されるとともに、禁制反射の $\bar{1}\bar{1}3$ ($hkl: h, l \neq 2n$)反射(黒矢印)が確かに消滅していることがわかる. 図7には、それぞれの方位について上から観察TEM像、観察像にフィルタ処理を行った像、計算TEM像である. 図7が示すように補正像と計算像が非常に良く一致することがわかる.

6. おわりに

シリカメソ多孔体は、原子スケールではアモルファス、メソスケールでは周期性を持つという階層構造をもつ特異な物質系であることから、原子スケールで周期性をもつ結晶にこれまで用いられて来た三次元構造解析法がそのまま適用できず、現在TEM法が唯一の評価法となっている. 特にTEM像から電子線結晶学に基づいて実験的に結晶構造因子(振幅と位相)を決定することができ、回折法を用いた構造解析のように初期モデルを仮定する必要がないため一意に三次元構造を決定できることは本手法の大きな利点と言える. また、近年電子線トモグラフィを用いた無機材料の三次元構造解析も盛んに行われている. 電子線トモグラフィは周期構造をもった「結晶」に限らず、ランダムな構造をもった系にも適用可能なため電子線結晶学と相補的に利用が可能であると考えられる.

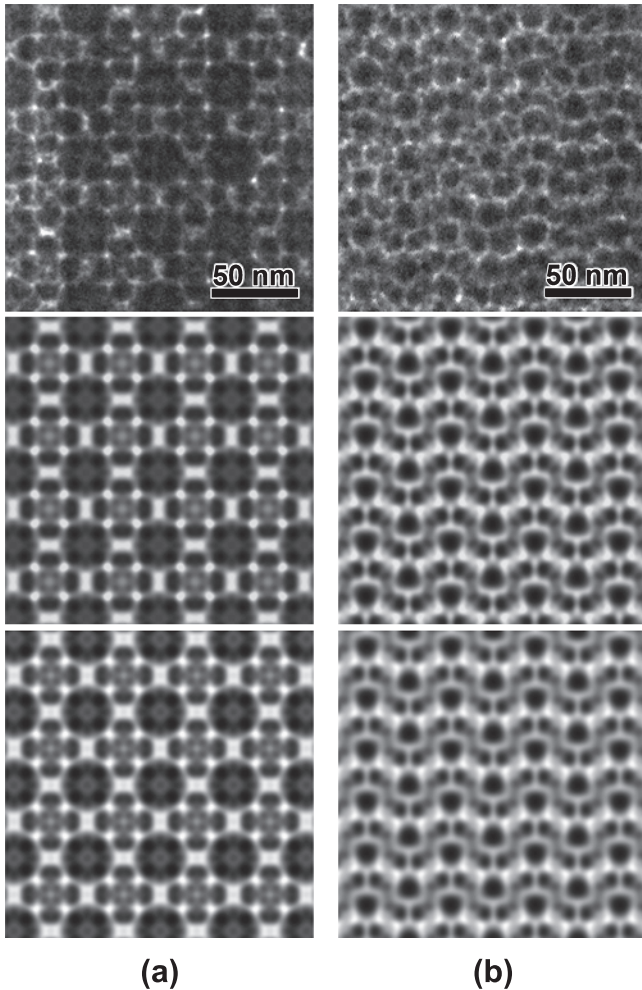


図7 $ico-AB_{13}$ 構造をもつ二元系ナノコロイド結晶のTEM像, (a) $[100]$ 入射と (b) $[211]$ 入射. 上から観察TEM像, Bragg 反射を用いフィルタ処理した像, 計算像である.

謝 辞

本研究は以下の方々との共同研究により行ったものである。ご指導ご協力を頂いたことに深く感謝申し上げます。寺崎治教授（ストックホルム大学，韓国科学技術院），車順愛教授（上海交通大学）。

- 1) Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, C.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990)
- 2) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 680 (1993)
- 3) Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. and Beck, J.S.: *Nature*, **359**, 710 (1992)
- 4) Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B. and Schlenker, J.L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
- 5) Liu, Z., Fujita, N., Miyasaka, K., Han, L., Stevens, S.M., Suga, M., Asahina, S., Slater, B., Xiao, C., Sakamoto, Y., Anderson, M.W., Ryoo, R. and Terasaki, O.: *Microscopy*, **62**, 109 (2013)
- 6) Carlsson, A., Kaneda, M., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R. and Joo, S.H.: *J. Electron Microsc.*, **48**, 795 (1999)
- 7) Sakamoto, Y., Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D.Y., Kim, J.M., Stucky, G., Shim, H.J. and Ryoo, R.: *Nature*, **408**, 449 (2000)
- 8) Sakamoto, Y., Diaz, I., Terasaki, O., Zhao, D.Y., Perez-Pariente, J., Kim, J.M. and Stucky, G.D.: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3118 (2002)
- 9) Kaneda, M., Tsubakiyama, T., Carlsson, A., Sakamoto, Y., Ohsuna, T., Terasaki, O., Joo, S.H. and Ryoo, R.: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1256 (2002)
- 10) Garcia-Bennett, A.E., Miyasaka, K., Terasaki, O. and Che, S.: *Chem. Mater.*, **16**, 3597 (2004)
- 11) Sakamoto, Y., Kim, T.W., Ryoo, R. and Terasaki, O.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5231 (2004)
- 12) Garcia-Bennett, A.E., Kupferschmidt, N., Sakamoto, Y., Che, S. and Terasaki, O.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **14**, 5317 (2005)
- 13) Gao, C.B., Sakamoto, Y., Sakamoto, K., Terasaki, O. and Che, S.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4295 (2006)
- 14) Han, Y., Zhang, D., Chng, L.L., Sun, J., Zhao, L., Zou, X. and Ying, J.Y.: *Nature Chem.*, **1**, 123 (2009)
- 15) Andersson, N., Alberius, P.C.A., Pedersen, J.S. and Bergström, L.: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **72**, 175 (2004)
- 16) Midgley, P.A., Thomas, J.M., Weyland, M. and Johnson, B.F.G.: *Chem. Commun.*, 907 (2001)
- 17) Stewart-Sloan, C.R. and Thomas, E.L.: *Eur. Polym. J.*, **47**, 630 (2011)
- 18) Midgley, P.A. and Weyland, M.: *Ultramicroscopy*, **96**, 413 (2003)
- 19) Thomas, J.M., Midgley, P.A., Yates, T.J.V., Barnard, J.S., Raja, R., Arslan, I. and Weyland, M.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6745 (2004)
- 20) Yates, T.J.V., Thomas, J.M., Fernandez, J.J., Terasaki, O., Ryoo, R. and Midgley, P.A.: *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 540 (2006)