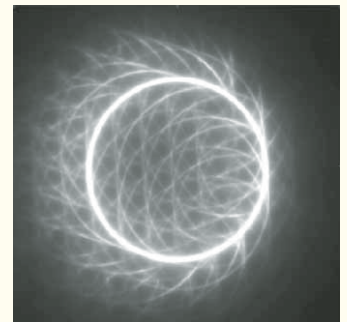
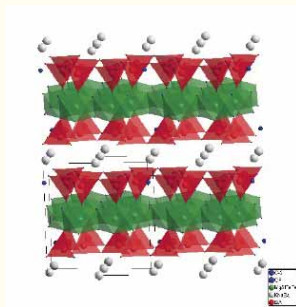




SPINNING STAR

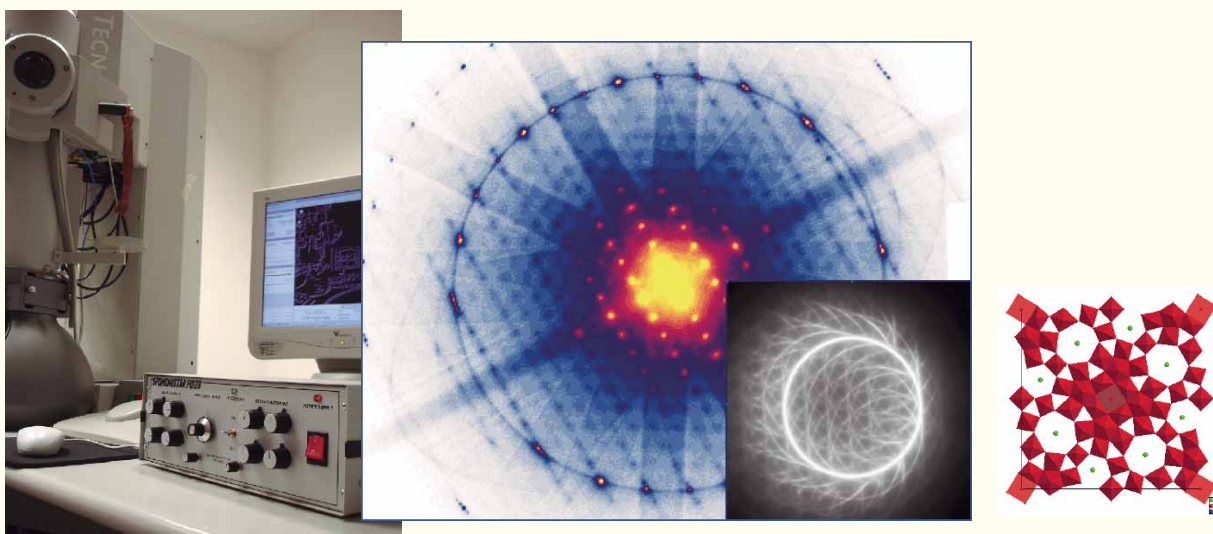
スピニングスター

どのタイプの透過電子顕微鏡でもプリセッション電子回折技術を使用して
超微結晶の構造決定が可能な新しい技術



- 新旧問わず各社の電子顕微鏡（100～300KV）への取付けが簡単
- 第一原理計算で構造決定が出来るように、プリセッション電子回折輝度が使用できる
- あらゆる電子ビームサイズで（300～50nm以下まで）、プリセッション回折が可能
- 平行ビーム・収束ビームの両方で、プリセッション回折が可能
- プリセッションが動力的回折による禁制反射をなくす
- 正確な結晶の対称性を見るために、プリセッション角度が
0～4° まで連続的に変更できるので直接、空間群や点群の決定ができる

既存のTEMでプリセッション電子回折法で超微結晶の構造を確定



[技術の説明]

あるナノ結晶より直径が小さい領域で、簡単に回折像が出来るのでナノ結晶の画像や分析をするのに透過電子顕微鏡は特に最適です。

これらの興味深い特徴にも関わらず、電子回折は今まで基準ツールとして結晶を確認するのに滅多に使用されませんでした。その理由は、X線に比べて電子と物質の相互作用が一万倍強いために反射は運動学的より動力的となり、回折線の輝度は不正確で結晶構造を決定するのに使えませんでした。ただし、結晶が非常に薄いか、動的な計算を引受ける場合には結晶の構造決定は可能になります。

最近VincentとMidgley[1]により提案されたプリセッション電子回折技術は、動力的効果を減らすことで、この問題に目新しい解決策を与えます。

プリセッション電子回折は、X線回折で使うパーガープリセッション技術と同等ですが、試料がX線ビームに対してプリセッション運動する代わりに、電子ビームが傾斜・プリセッションしTEMの光軸や晶帯軸と平行し円錐を描くことになります。

このプリセッション電子回折の結果、極わずかな反射が同時に起こり、非常に多くの回折点が回折パターンに現れます。回折像には積分された各々の回折ビームの輝度が出来るので、その結果を利用して第一原理「アブイニシオ」計算もできます。ほぼ運動学的なプリセッション輝度を利用して、複雑な鉱物・触媒や酸化物の構造が第一原理法で既に確定されました。

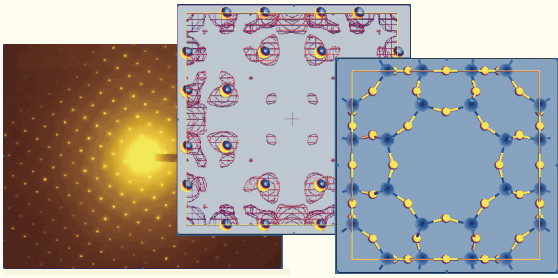
NanoMEGAS社によって開発・製造された「スピニングスター」は特殊プリセッション回折手法として、新旧の各社TEMでも簡単に増設可能

プリセッション電子回折による触媒構造の確定

ゼオライトは石油化学企業で一般に使用されている微多孔珪酸物です。その触媒特性は直接立体構造に関連します。ゼオライトはまれに単結晶の形で成長するので、構造決定にはX線粉末技術しか使われません。しかし単位セルが小さいためにピークオーバーラップが強く、粉末技術には制限があります。

この場合、個々のゼオライトナノ結晶の構造決定に電子回折とプリセッションの併用が特に最適です。

下記は100KVTEMにスピニングスターを使用した例です。



【図1】 左) LTAゼオライトプリセッション電子回折
中) EDデータから精製した構造モデル
右) LTAフレームワーク

A/LTA ゼオライト (cubic, Pm3m, a=1.2 nm, [4]) はユニークな元素多孔構造のため、ガス分離や洗浄剤に幅広く利用されています。
電子回折輝度の正確な測定と第一原理法「アブイニシオ」技術を利用し、0.05nmの精度で正しい構造が解かります。これは一般のX線技術の結果 (0.12nm) よりもはるかに精度が高いです。

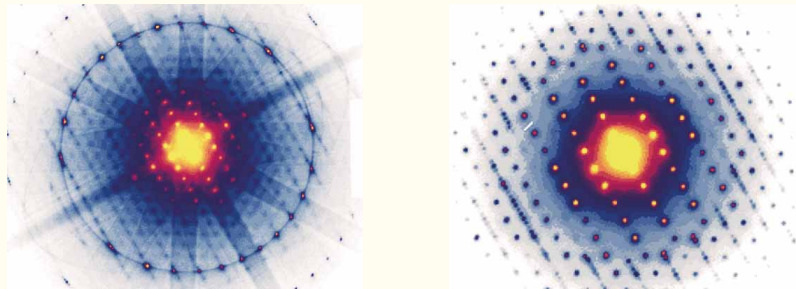
分解能はシンクロトンでの測定とほぼ同じです。

プリセッション電子回折を用いた単微結晶の対称確定

プリセッション電子回折を使用すると、ラウエ帯にある反射数が増加するので特定の晶帯軸回折上のそれぞれのラウエ帯に位置する反射間の移動や周期変更を簡単に明らかにします。

シフトはブラベー格子と関連し、周期変更は映進面と関係があるのでその両方を利用すると空間群の識別ができます。

【図2】

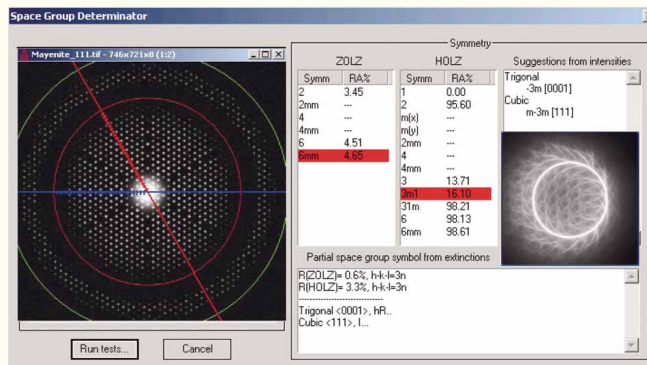


左) プリセッション OFF 右) プリセッション ON (0.7°)
4h SiC の [1 -1 0 0] 帯軸にとった回折像。ZOLZとFOLZは、はっきり重なり合っています。

図2に示す例では、帯軸 [11-20] と [1-1 0 0] の2つだけの電子回折を利用して SiC 4Hの空間群を次の3つ P63mc、P-62c and P63/mmc に限定しています[3]

プリセッション回折による自動対称点群決定

【図3】 ZOLZやFOLZに見える対称を適用なソフトにインプットすると、空間群が自動的に抽出します



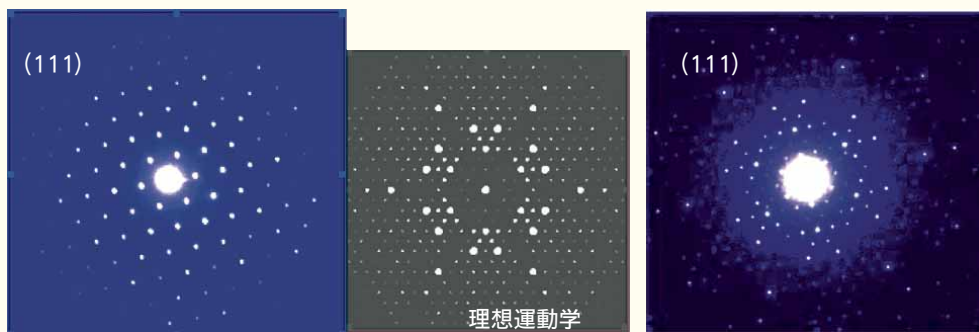
プリセッション電子回折像にはZOLZ、FOLZ反射が現れるので、自動的に周期の比較をソフトで識別できます。

Mayenite 鉱物 (cubic) のZOLZとFOLZの自動比較で試料の事前情報無しで、複数の可能なインデックスが写真に表示されます。

電子ビーム・プリセッション第一原理によるナノ結晶構造決定

鉱物は一般的に綺麗な宝石として使用されるが化学、物理、産業用途にも利用されます。その特性は直接的に結晶の複雑な立体構造と密接な関係があります。

[図4] ウバロバイト結晶の電子回折像 左) プリセッション OFF 右) プリセッション ON
中) 理想計算した運動学的なパターン



多くの場合、鉱物が単微結晶の形で成長したり、微多形晶や微双晶を持つこともあります。第一原理法で0.05nmの分解能で構造を確定するための透過電子顕微鏡でのプリセッション電子回折は唯一の方法です。それは、X線結晶学で出来る分解能と同等です。

ウバロバイトは化学成分が $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ をもつ緑色のざくろ石です。a定数は1.2nmの立方体構造で、空間群は $la-3d$ です。図4で示した様にプリセッション電子ビームを利用すると、この結晶の対称は容易に解かります。それは、回折像が運動的なパターンに近いからです。そして、回折の輝度を第一原理で構造解析もできます。

4つの晶帯軸で出来た輝度をまず $la-3d$ 空間群で対称されます。

そして、直接法のソフトでそれぞれの元素を確かな位置に定義し、

結果の立体構造は「表参照」X線データで確定した理想的な構造と一致します。

[表1] プリセッション電子回折でできる位置はX線データで出来たものと一致します

元素	x	x_{exp}	y	y_{exp}	z	z_{exp}
Ca	1/8	1/8	0	0	1/4	1/4
Si	3/8	3/8	0	0	1/4	1/4
Cr	0	0	0	0	0	0
O	0.547	0.544	0.153	0.160	0.539	0.530

[参考文献]

1. Vincent & Midgley Ultramicroscopy 53 (1994) 271
2. T Weirich, J Portillo, G Cox, H Hibst, S Nicolopoulos Ultramicroscopy 106 164-175 (2006)
3. JP Morniroli, A Reijimia, S.Nicolopoulos Ultramicroscopy April (2007)
4. A Corma et al Nature, vol 431 2004 P 287-290

※仕様は予告なく変更することがあります[08_08]

製造元



NanoMEGAS
Advanced Tools for electron diffraction
www.nanomegas.com

日本輸入販売代理店

ADS (株) アド・サイエンス

〒273-0005 千葉県船橋市本町2-2-7
TEL:047-434-2090 FAX:047-434-2097
http:// www.ads-img.co.jp