

【ノート】

【令和3年度 先端技術等調査研究事業】

小角X線散乱(SAXS)による構造解析に関する技術調査

遠藤 崇正, 伊藤 桂介
材料開発・分析技術部

近年、ナノテクノロジーの発展を背景に、サブミクロン～ナノ領域を対象とした分析・評価技術として小角X線散乱(SAXS)の有用性が再認識されている。SAXSは工業・食品分野等の幅広い分野での研究開発において、今や欠かせない分析手法である。しかし、SAXS測定結果の解析やその解析結果の解釈は必ずしも容易とはいえず、当センターにおける研究開発や県内企業への技術支援業務においてSAXSが普及するに至っていない。そこで本調査では職員個々人の解析技術の向上及び、ナノ材料評価におけるSAXSの有用性調査を目的として、金ナノ粒子のSAXS測定、及び各種解析を行い、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果と比較した。その結果、各金ナノ粒子のSAXSの解析結果とTEMの観察結果は概ね良く一致した。

キーワード: ナノ粒子, 小角X線散乱(SAXS), 構造解析

1 緒言

近年、ナノテクノロジーの発展を背景に、ナノ材料を扱った研究開発・技術革新が盛んに行われている。代表的な例としてはナノ粒子が挙げられる。ナノ粒子は粒子径が100nm以下にまで減少すると、表面物性の顕在化や量子サイズ効果により、バルクとは異なった物理的・化学的機能が発現される¹⁾。したがって、ナノ制御技術を用いたナノ構造材料開発にはサブミクロン～ナノスケールを対象とした分析・評価技術が今後ますます重要になると考えられる。

一般的に、ナノ粒子の分散状態や形態観察といった材料評価には電子顕微鏡が用いられる。電子顕微鏡による観察はナノ粒子を代表とするナノ材料評価において、非常に有効な評価手法である。しかし、その性質上、観測対象が局所的な箇所となることや、高真空下での観察になるため、試料観察にはいくつかの制約がある。

一方で小角X線散乱(SAXS)は、特殊な前処理が不要で非破壊で分析できること、系全体の平均的な構造情報を評価できること、多種多様な試料形態(スラリー、エマルジョン等)での測定が可能であること等の電子顕微鏡にはない利点がある。このような理由から、SAXSはタンパク質の構造解析や、ゴム中に分散したフィラーの凝集構造、階層構造の解析等、幅広い分野で欠かせない分析手法となっている。しかし、SAXSは測定結果の解析やその解析結果の解釈は必ずしも容易とはいえないことから、当センターにおける研究開発や県内企業

への技術支援業務においてSAXSが普及するに至っていない。

そこで本調査では職員個々人の解析技術の向上及び、ナノ材料評価におけるSAXSの有用性調査を目的として、金ナノ粒子のSAXS測定、及び各種解析を行い、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果と比較した。

2 測定試料

測定試料はシグマ・アルドリッチ製の金ナノ粒子, 5nm diameter, silica coated, OD 1, dispersion in H₂O(以下金ナノ粒子5nm), 及び金ナノ粒子, 20nm diameter, silica coated, OD 1, dispersion in H₂O(以下、金ナノ粒子20nm)を用いた。

3 SAXS測定

3.1 測定光学系と測定条件

SAXS測定はあいちシンクロトロン光センターのビームラインBL8S3の小角散乱測定光学系にて実施した。SAXS測定におけるカメラ長は約4m, X線のエネルギーは8.3keV(1.5Å)とした。各試料溶液に対するX線の露光時間は600秒とした。検出器はPILATUS-100Kを用いた。測定は図1に示す溶液セルを用い、各金ナノ粒子の試料溶液を充填した溶液セルを6連サンプルチェンジャーにセットして実施した。また解析の際のバックグラウ

ンドデータとして同様の測定条件で蒸留水についても測定を実施した。

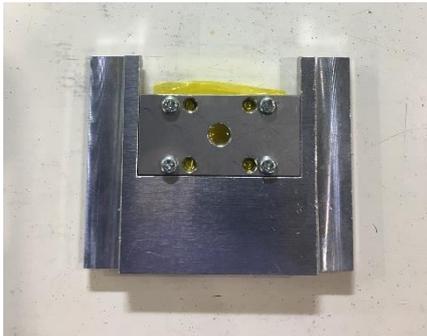


図1 溶液セル

3.2 測定結果

図2に金粒子5nmと20nmの散乱プロファイルを示す。ここで、図の横軸は散乱ベクトル($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$), 縦軸は散乱強度($\ln(q)$)である。各強度分布は重複を避けるため、縦方向にシフトした。図中の各散乱プロファイルは測定試料の透過率補正を考慮し、バックグラウンド減算したものである。金ナノ粒子5nmと20nmの散乱プロファイルと比較すると、金ナノ粒子5nmでは周期的な極大の振動構造が見られ、球に特徴的な曲線形が見られた。一方で金ナノ粒子20nmは緩やかな極大の振動が観測されており、粒径に分布があることがこれまでの報告から解釈される²⁾。

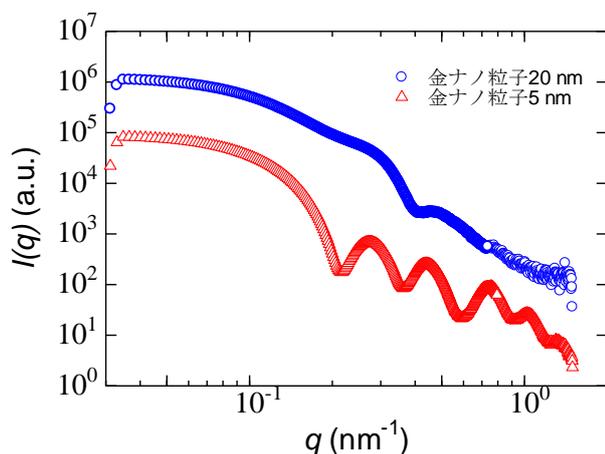


図2 金ナノ粒子(5nm, 20nm)のSAXS散乱プロファイル
(○)金ナノ粒子5nm, (△)金ナノ粒子20nm

3.2.1 Guinier近似による解析

続いて、各金ナノ粒子の散乱プロファイルにGuinier近似による解析を試みた。Guinier近似による解析は散乱体が単分散で、かつ散乱体間の相互干渉が無視で

きる希薄溶液系において、粒子の大きさを慣性半径として求めることができる解析手法である。Guinierの近似式は以下のように表される³⁾。

$$I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (1)$$

(1)式より、散乱ベクトル(q^2)に対して散乱強度の自然対数($\ln I(q)$)をプロット(Guinier plot)したときに、Guinier領域における直線部の傾きから、散乱体の慣性半径(R_g)を求めることができる。なお、 I_0 は $q = 0$ に外挿したときの散乱強度である。Guinier plotにおける直線の傾きを算出する際にはGuinierの近似式が成り立つ領域(一般的に $q < 1/R_g$)に注意する必要がある⁴⁾。

金ナノ粒子5nmと20nmのSAXS測定結果から導出されたGuinier plotの結果を図3に示す。図2と同様に各強度分布は重複を避けるために、縦方向にシフトしてある。各図中の実線の各直線は、Guinier領域において算出された回帰直線である。Guinier領域よりも小角側の部分で直線の傾きをとり、 R_g をそれぞれ算出した。得られた R_g の値から粒子の形状パラメータである金ナノ粒子5nmと20nmの半径 R を算出したところ、それぞれ約20.7nm, 約20.5nmとなった。

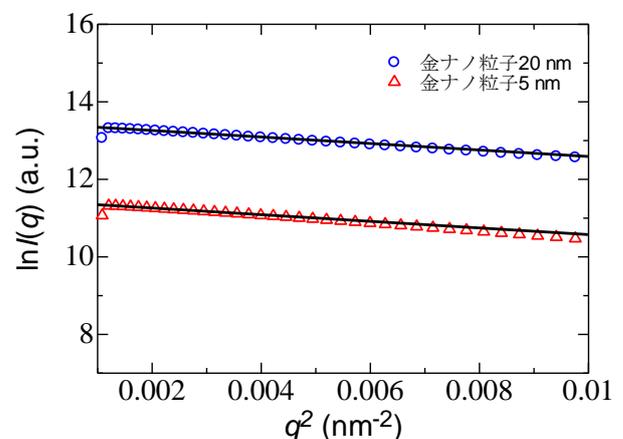


図3 金ナノ粒子(5nm, 20nm)のGuinier plot. (○)金ナノ粒子5nm, (△)金ナノ粒子20nm

3.2.2 理論散乱曲線フィッティングによる解析

散乱体の大きさを評価する他の解析手法として、理論散乱曲線フィッティングによる解析を行った。理論散乱曲線フィッティングによる解析では、散乱体のモデルを仮定し、それに応じた各構造パラメータを与えることで、粒径や粒径分布等の構造情報を得ることができる。今回測定した金ナノ粒子は粒子表面に二酸化ケイ素に

よる被覆処理がされていることから、コアシェルモデルを仮定した理論散乱関数を用いて、金ナノ粒子5nmと20nmについてフィッティングを行った。図4、5に金ナノ粒子5nmと20nmの実験曲線に対して理論散乱関数によるフィッティングを行った結果を示した。

図4、5の結果より、実測で得られた散乱プロファイルと理論散乱曲線を比較すると、金ナノ粒子5nmと20nmのフィッティングは概ね一致しているものの、測定データと理論散乱曲線にずれが生じている。これは用いたモデルの簡略化が原因であり、シェル内の密度分布を考慮する等の検討が必要とされている^{5), 6)}。シェル内密度分布を考慮した解析を含む、フィッティング解析技術については今後の課題としたい。

フィッティングの結果、金ナノ粒子5nmではコア半径 R_1 が3.1nm、シェル半径 R_2 が21.2nmであった。また、金ナノ粒子20nmではコア半径 R_1 が10.8nm、シェル半径 R_2 が24.5nmであった。

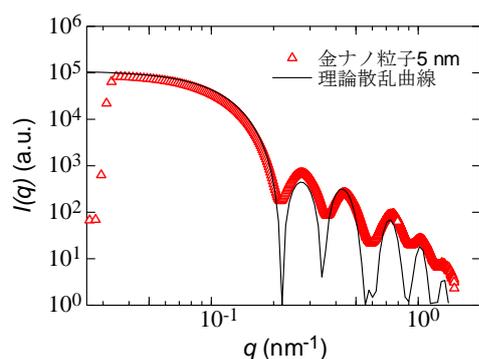


図4 金ナノ粒子5nmのフィッティング解析結果

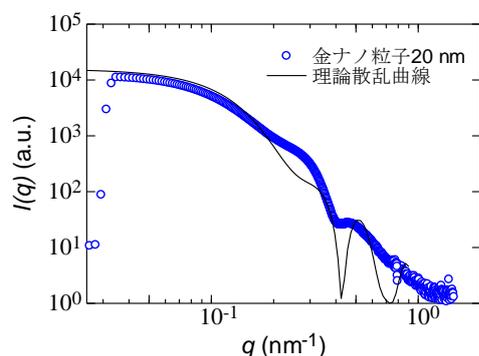


図5 金ナノ粒子20nmのフィッティング解析結果

4 電子顕微鏡観察

SAXS解析結果の妥当性を評価するため、TEMを用いて、各金ナノ粒子の観察を行った。

4.1 測定装置及び観察方法

装置は日立透過電子顕微鏡HT7800(日立ハイテク)を使用した。試料観察前に金ナノ粒子溶液を少量の界面活性剤(ドライウェル, 富士フィルム)とよく混合し、グリッド(コロジオンCOL-C15 Cu150Pグリッド, 応研商事(株))に滴下し乾燥させて観察試料とした。

4.2 観察結果

図6、7に各金ナノ粒子のTEM観察結果を示す。観察結果から5nmと20nmの両方で、中心の金ナノ粒子の周りがシリカ被覆膜で覆われている様子が確認された。コアである金ナノ粒子の直径は金ナノ粒子5nmで約4.9nm、金ナノ粒子20nmで約21.5nmであった。またシェルの厚さは金ナノ粒子5nmで約18.3nm、金ナノ粒子20nmで約17.8nmであった。これらTEM観察結果とSAXSによる各種解析(Guinier plot, 理論散乱フィッティング)の結果を比較すると概ね良く一致した。

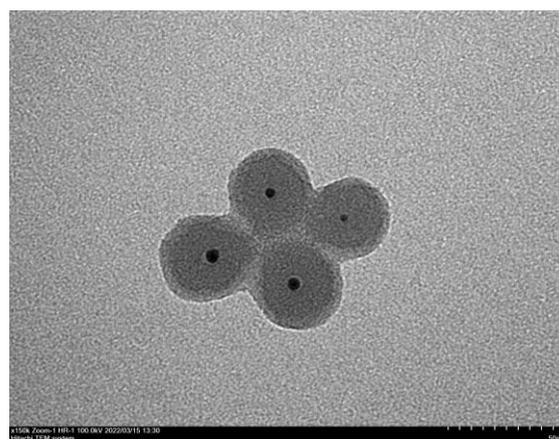


図6 金ナノ粒子5nmのTEM観察像

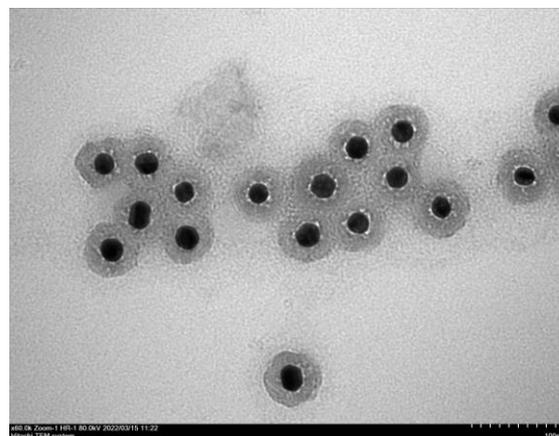


図7 金ナノ粒子20nmのTEM観察像

5 結言

SAXS による解析技術の有用性を調査することを目的として、ナノ材料評価手法である粒径の異なる金ナノ粒子(5nm, 20nm)の SAXS による各種構造解析(Guinier 近似, 理論散乱曲線フィッティングによる解析)を行った。また, 解析結果の妥当性評価のため, TEM を用いて観察を行った結果, SAXS 解析結果と概ね良く一致した。

今回実施した Guinier plot や理論散乱曲線フィッティングによる解析は SAXS における各種解析手法の一部である。SAXS の解析には他にも様々な手法があり, 一つの散乱曲線から試料の形状や表面構造等, 様々な情報を得ることができる。これらの解析手法を用途や目的に応じて適切に使い分けることで, 測定試料について詳細な情報を得ることが期待される。

謝辞

本事業を進めるにあたり多大なご協力をいただきました, 宮城県農業・園芸総合研究所の板橋建副主任研究員, あいちシンクロトン光センターの山本博子産業利用コーディネータ, 神谷和孝氏にこの場をお借りして深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) ナノ粒子分散薄膜標準物質に関する調査研究
林田美咲 産総研軽量標準報告 Vol.8, No1 (2010).
- 2) 小角散乱の基礎～X線・中性子の小角散乱から何がわかるか～ 松岡秀樹 日本結晶学会誌 第41巻 第4号 (1999).
- 3) Small-Angle Scattering of X-rays
A. Guinier and G. Fournet John Wiley & Sons Inc., New York (1955).
- 4) 小角散乱解析でみる古くて新しいタンパク質グリアジンのナノ凝集体構造 食品の内部構造を量子ビームで読み解く 佐藤信浩 杉山正明 裏出令子 化学と生物 Vol.55 No.4 (2017).
- 5) コロイド, ミセル, 高分子溶液への応用
松岡秀樹 日本結晶学会誌 第41巻 第5号 (1999).
- 6) X線・中性子小角散乱法-高分子ミセルへの応用を例として- 松岡秀樹 日本油化学会誌 第49巻 第10号 (2000).