

反応科学超高压電子顕微鏡による研究支援

Supports of the study using Reaction Science HVEM

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成28年度「優秀技術賞」受賞

実地機関担当者：荒井重勇（名古屋大学 微細構造解析プラットフォーム）

Key Words > Gas Reaction Experiments, High Voltage Electron Microscopy

概要 / Overview

● 反応科学超高压電子顕微鏡は、 3×10^{-6} Paの高真空から 1×10^4 Paまでのガス環境下でのその場観察ができます。また、ガス環境下での電子エネルギー損失分光（EELS）も可能です。ガスは2系統で導入でき、 N_2 , O_2 , H_2 , CO ガスなどを常備しています。生物試料などの3次元CTでは試料ステージは $\pm 70^\circ$ の傾斜が可能です。このRS-HVEMによるナノテクノロジープラットフォーム事業での研究支援例を紹介します。

Reaction Science High Voltage Electron Microscopy (RS-HVEM) allows in situ observation and EELS in a gas atmosphere (N_2 , O_2 , H_2 , CO , air, etc.), with a pressure range from 3×10^{-6} to 1.3×10^4 Pa. The holder inclinable up to $\pm 70^\circ$ holder for HVSTEM are effective for 3D observations of thicker biological and non-biological specimens. This report describes some studies provided to use RS-HVEM.

ガス環境その場実験

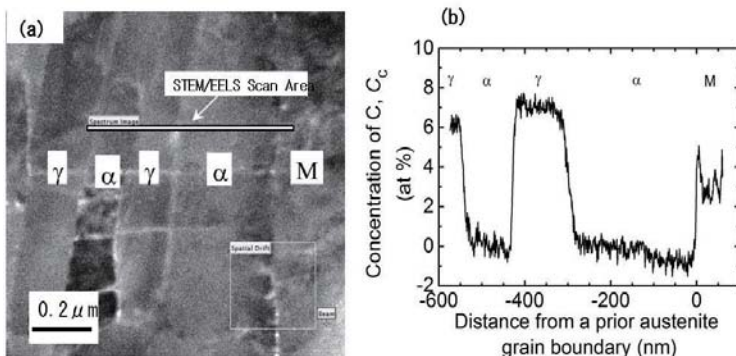
In-situ observation of the gas atmosphere experiment

● 酸素ガスによるコンタミネーションの除去実験

Removal experiment of the contamination using oxygen gas

電子顕微鏡で鉄鋼材料中の炭素濃度を求めるには、試料に付着するコンタミネーションが大きな問題となる。本研究では、試料に酸素ガス(約13Pa)を導入し、試料に付着するコンタミネーションを除去させる手法を開発した。炭素濃度はSTEM-EELSを用い計測した。試料には炭素を含まない α 相と、炭素含む γ 相のある鉄を用いた。図(a)中の非常に狭い領域に電子を65分間照射したにも関わらず、鉄の α 相において炭素濃度は0%を示した。利用者：新日鐵住金株式会社 網野岳文

A contamination attaching to a sample becomes the problem to find carbon density in steel materials. In this study, we developed a method to removal the contamination which introduced oxygen gas (about 13Pa), and attached to a sample. Electron beam were irradiated for 65 minutes in the very small area (in Fig. a). As a results of measurement of carbon density using EELS, the carbon concentration showed 0% in α phase (α : not include carbon, γ : include carbon). User affiliation: Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp. T. Amino



鉄のSTEM像 (a)と、EELSによる炭素濃度の計測結果 (b)
Fig. (a): STEM-Image, Fig. (b): Concentration of carbon using EELS

Reference: (1) 網野ら、日本顕微鏡学会第72回学術講演会発表要旨集 (2016)
(2) 荒井ら、金属 第86巻第12号 (2016)

生物試料の立体構築像

3D observation of the biological sample

● HV-STEMによる毛髪中のメラニン顆粒の立体構築像

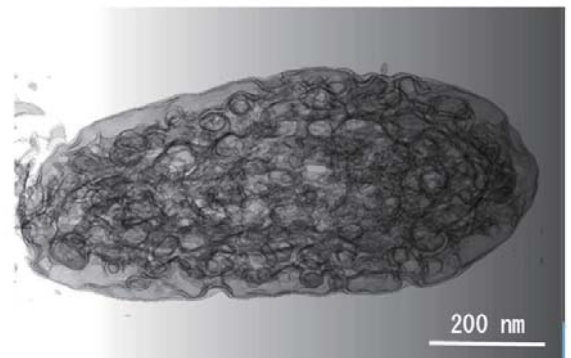
3D observation of human hair melanin using high voltage STEM

超高压電子顕微鏡(HVEM)は高い透過能力を有している。本研究ではSTEM機能を利用し、毛髪中のメラニン顆粒を立体構築した。観察の結果、メラニン顆粒は多くの球形の小胞やメラニン顆粒の細長い方向にシート状構造とシート状配列構造を含む膜のような外皮で構成されていたことが分かった。この外皮の構造は非常に堅牢な構造であり、メラニン顆粒を分解する毛髪の脱色剤の暴露後も維持されることが判明した。

利用者：ホーユー株式会社 今井健仁

The ultrastructure of melanin granules in human hair was studied using 1,000 kV high voltage scanning transmission electron microscopy to successfully reconstruct three dimensional images of the whole melanin granule. It was revealed that the melanin granule was composed of a membrane-like outer structure that included many spherical vesicles, and an inner matrix containing a sheet-like structure in the elongated direction of the melanin granule and a sheet-like arrays structure in the cross direction.

User affiliation: Hoyu Co.,Ltd, T. Imai



超高压電子顕微鏡のSTEMで撮影した毛髪中のメラニン顆粒の立体構築像
The three dimensional image of melanin granules in human hair using HV-STEM

Reference: T. Imai et. al, *Microscopy* Vol. 65, No.2, (2016)

Contact

荒井重勇 名古屋大学 未来材料・システム研究所 微細構造解析プラットフォーム

ネットワークを重視したX線装置利用支援体制

Support system for X-ray apparatuses utilizing computer network

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成28年度「技術支援貢献賞」受賞

実地機関担当者：沖津 康平（東京大学）

Key Words

X-ray single-crystal diffractometer, XPS, Remote assistance

概要 / Overview

- 2台の単結晶構造解析装置,1台の光電子分光(XPS)分析装置利用に対して支援を行っている。X線単結晶構造解析は,機能性分子の分子構造決定手段として物性物理,触媒化学,生命化学,薬学などの研究分野に欠かせない実験手段である。また光電子分光は,試料表面元素の化学状態評価技術として非常に重要である。これらの装置ユーザーに対して行っている支援体制のポイントは3つある。①装置制御画面を投射する130~200インチ大型スクリーンの利用,②ホームページから閲覧,ダウンロードできるマニュアル作成と提供,および③ネットワーク環境,特にリモートアシスタンスの有効利用である。
- Advanced Characterization Nanotechnology Platform at The University of Tokyo provides technical support for the single-crystal XRD and the XPS utilizing the remote assistance systems.

単結晶XRD,およびXPSから得られる情報

Information available from the single-crystal XRD and the XPS

● 単結晶構造解析装置

図1および図2は,それぞれ低分子結晶(サイズ,10×10×20μm)およびタンパク質結晶用X線単結晶構造解析装置により得られた分子構造である。前者は,機能性分子がその機能をどのようにして発現するかを知るために,物性物理,化学,薬学等の分野に欠かせない情報である。後者は,生命科学および創薬などの研究に必要な不可欠である。

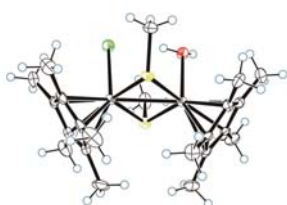


図1 低分子の構造(東大,工学系,総合研究機構,西林研究室よりご提供)

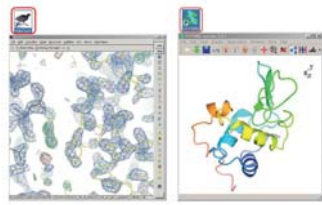


図2 タンパク質(リゾチーム)分子の構造。電子密度マップ(左)とリボンモデル(右)

● 光電子分光分析装置(XPS)

図3および図4は,光電子分光分析装置(XPS)により得られた,光電子スペクトルおよび光電子マップである。これらの情報は,触媒や電池の電極など,表面がその機能を担う物質の化学結合状態を調べるために,欠かせない。

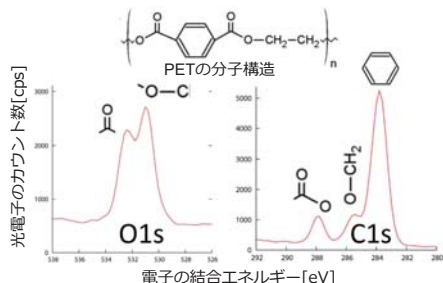


図3 PETの光電子スペクトル

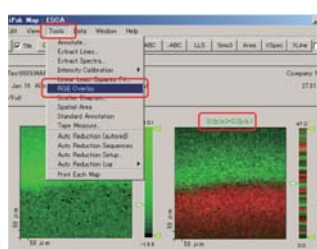


図4 酸化皮膜付きSiウェハ-上のSiとSiO₂による光電子マップ

装置・技術の高度化

Development of Research Equipment and Systems

● 放射光X線の偏光コントロール

図9は,装置管理者により考案,開発された放射光X線任意偏光生成システムである(2006年完了)。これの開発,応用過程で,博士4名,修士10数名の研究を支援した。この経験が現在の支援業務に生かされている。

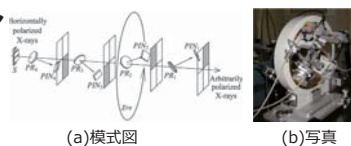


図9 任意偏光生成X線移相システム

装置管理と利用支援を効率化することにより,研究での経験を支援業務に生かすことができる。例:スーパーコンピュータ利用支援。

● タンパク質結晶構造解析における位相問題解決に向けた研究

図10は,装置管理者により導出されたX線多波力学理論と数値解法を記述した論文原稿表紙である。2波理論を多波理論に置き換えることによる,タンパク質結晶構造位相決定の可能性に言及している。(査読中)。

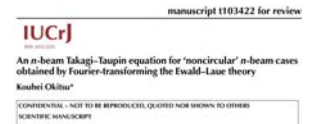


図10 査読中の論文の表紙(Invited)

Contact

沖津 康平

粒径評価のための新規電顕画像解析法の提案

Suggestion for Particle Size Analytical Method of Electron Micrograph

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成28年度「若手技術奨励賞」受賞

実地機関担当者：山本 悠太（名古屋大学）

Key Words

Morphological image processing, Global/Atomic HAADF-STEM

概要 / Overview

名古屋大学超高压電子顕微鏡施設では、高性能電子顕微鏡群による観察・分析を主軸としつつ、目的に即した試料作製法やデータ解析法などの提案も含めて支援事業を実施している。本発表では、アルミナに担持した金単原子および金サブナノクラスターの粒径について、定量的な分布を得るために、原子分解能での大域的なHAADF-STEM観察と、モフォロジー演算画像処理を用いた画像解析を組み合わせた、新規画像解析法を提案した支援例を紹介する。

High voltage electron microscope laboratory at Nagoya University provides technical support of observation and/or analysis by state-of-the-art electron microscopes including appropriate suggestions for how to fabricate, analyze etc.. In this presentation, we introduce a practical example of the appropriate suggestions for a quantitative particle size analytical method of an electron micrograph.

大域的な原子分解能HAADF-STEM観察とモフォロジー演算画像処理を用いた画像解析によるアルミナ担持金単原子および金サブナノクラスターの定量的粒径分布評価

Quantitative evaluation for particle size distribution of supported gold single atom and gold sub-nano cluster on aluminum oxide by smart image-analysis method using morphological image-processing operation with global atomic-resolution HAADF-STEM observation

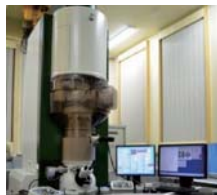
● 背景

担持金ナノ粒子触媒は、粒子直径(粒径)に依存して特異な活性を示すことが知られており、触媒メカニズムの解明のために粒径評価は重要である。

本課題では、当初は、既往の画像解析法ではアルミナに担持した金単原子や金サブナノクラスターの粒径が評価できず、課題申請者のグループが全て手作業で解析を行っていた。しかし、手作業での粒径解析は、粒径の見積もりにおける恣意性や、解析結果の個人依存性、解析に膨大な時間が費やされることなどの問題点があった。

そこで、これらの問題を解決するために、定量的かつ効率良い粒径評価が可能で、モフォロジー演算画像処理を効果的に用いたこれまでにない画像解析法を開発し、提案した。

● 装置と観察条件

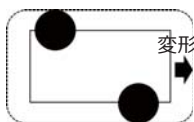


JEOL製 Cs corrected TFE S/TEM
Acc. : 200kV
Detector angle : 68 - 174.5 mrad
Image size : 1024 x 1024 pixel²
Pixel size : 0.021 nm / pixel
Number of images : 50 images / sample

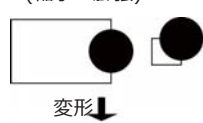
● モフォロジー演算画像処理

構造化要素によるオブジェクトの変形処理

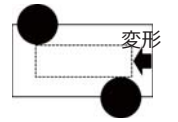
○ 膨張処理



○ オープニング処理
(縮小→膨張)



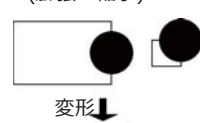
○ 縮小処理



構造化要素

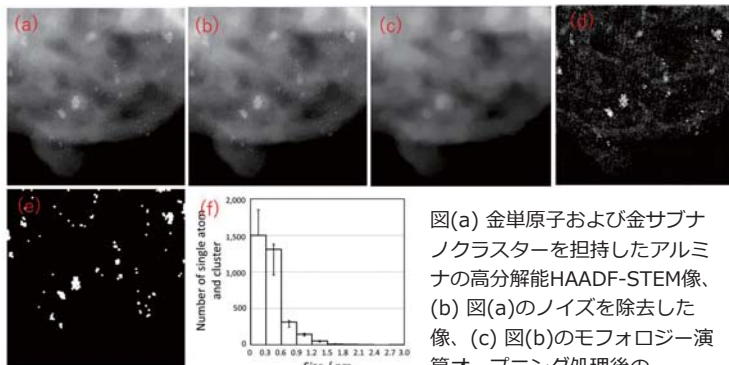
○ オブジェクト

○ クロージング処理
(膨張→縮小)



Ref.) R. M. Haralick et al., IEEE TPAMI (1987) 9, 532-550

● 結果



図(a) 金単原子および金サブナノクラスターを担持したアルミナの高分解能HAADF-STEM像、(b) 図(a)のノイズを除去した像、(c) 図(b)のモフォロジー演算オープニング処理後の

バックグラウンド像、(d) 図(c)と図(b)の差分像、(e) 図(d)を二値化し、モフォロジー演算クロージング処理によりSTEMプローブ径と原子直径のサイズ差を補正した後の像、(f) 図(e)を含む、図(a)→(e)と同じ画像処理を施された50枚の画像から求めた粒径分布の一例

提案した新規解析手法により、定量的かつ効率の良い、担持金単原子および金サブナノクラスターの粒径の評価が可能になった。

Ref.) Yuta Yamamoto et al., Microscopy (2014) 63, 1-10

● 本手法を基軸とした、その後の研究成果

- “原子レベルで構造解析した担持Au触媒によるフルフルール類の選択的水素化反応”, 大山順也ほか, 第51回触媒研究懇親会
- “Atomic Scale Investigation of Gold Particle Size Effect on Hydrogenation Reaction”, Junya Ohyama et al., TOCAT7, GP2066
- “水素化反応におけるアルミナ担持金触媒のサイズ効果の原子スケールでの解析”, 大山順也ほか, 第116回触媒討論会, 1F18(AY)
- “Atomic-scale insight into the structural effect of a supported Au catalyst based on a size-distribution analysis using Cs-STEM and morphological image-processing”, Junya Ohyama et al., Journal of Catalysis, 335 (2016) 24-35

Contact

山本悠太