

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04904

研究課題名(和文) ナノ単粒子X線回折法を用いた接触効果と粒径及び結晶構造の解明

研究課題名(英文) Studies of contact and size effects for a single nano-particle by X-ray diffraction measurements

研究代表者

福山 祥光 (Fukuyama, Yoshimitsu)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・研究員

研究者番号：20332249

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：光と試料物質の相互作用を利用して、レンズで集光したレーザー光の焦点に試料物質を保持する光トラップとよばれる手法がある。この手法を用いて、ナノ粒子の試料1粒を空気中で非接触に保持する装置を開発した。この試料保持装置とX線回折装置を組み合わせることにより、ナノ粒子1粒の構造とサイズの同時計測を実現した。

これまでナノ粒子の研究は外形や粒径にばらつきがある粒子集団に対して行われてきたため、その物性は全て平均値しか得られなかった。本研究では、その物性が外形や粒径(結晶子サイズ)に大きく左右されるナノ粒子に対して、ナノ粒子1粒の構造物性と結晶子サイズの関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、ナノ粒子の独特な物性が基礎と応用の両面から注目されている。ナノ粒子の物性では粒子のサイズ及び他の粒子や装置との接触の有無に大きく依存することが知られている。しかしナノ粒子1粒を非接触に保持する確立された方法が無かったために、ナノ粒子1粒に対する研究は進まなかった。本研究では、光トラップによるナノ粒子1粒の試料保持を実現し、X線回折法と組み合わせることにより、ナノ粒子1粒の真の構造物性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A single-beam optical-trap sample holder for X-ray diffraction measurements with synchrotron radiation was developed. The sample holder was used to obtain an X-ray diffraction image of a single nanometre-sized particle levitated in air without mechanical contact by the optical gradient force exerted by a focused laser beam. The ultimate aim of our study is to clarify the relationship between crystallite size and size-dependent physical properties of a single nanometre-sized particle. An optical trap in air environment is a useful sample holding method which determines a crystallite size and crystal structure to be determined simultaneously without mechanical contact.

研究分野：ナノ粒子

キーワード：ナノ粒子 レーザートラップ X線回折

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、可視光の波長より小さな構造やナノ粒子に対する特異な物性が明らかになりつつある。その中でも、ナノ粒子の物性は粒子のサイズや形状に大きく左右されることから、基礎と応用の両面から注目されている。

(2) 通常のナノ粒子の結晶構造や結晶子サイズの解析は粉末X線回折法で行われる。しかし、従来の粉末X線回折法では、ガラスのキャピラリーに膨大な数の試料粒子を封入しX線回折測定を行うため、結晶構造も結晶子サイズも平均値としてしか求めることが出来なかった。ナノ粒子の物性は粒径(結晶子サイズ)や形状に大きく左右されることから、平均値としての物性しか得ることが出来ない従来の粉末X線回折法ではナノ粒子の真の物性を解明することは困難であった。

(3) 一方、単結晶X線回折法を用いれば試料結晶1粒の正確な物性を得ることが可能である。しかし、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の粒子に対しては確立された試料保持法がないことから、ナノ粒子(特に試料粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子)1粒に対するX線回折実験は世界的に見ても前例がない。

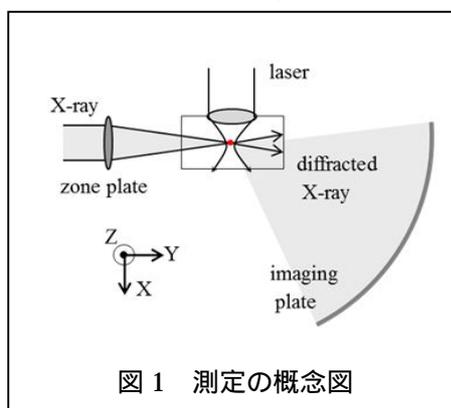
### 2. 研究の目的

(1) 集光したレーザー光の強い光電場と物質の相互作用を利用することにより、誘電体粒子を空中に捕獲・保持する光トラップとよばれる手法がある。本研究の第一の目的は、小型レーザーによる光トラップを用いて粒径 $200\text{nm}$ 以下のナノ粒子1粒を空中に捕獲・保持し、ナノ粒子1粒に対するX線回折法を確立することである。

(2) 第二の目的は、確立した手法を用いてナノ粒子1粒のX線回折測定を行い、ナノ粒子1粒の結晶構造と結晶子サイズを同時に決定しその関係を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

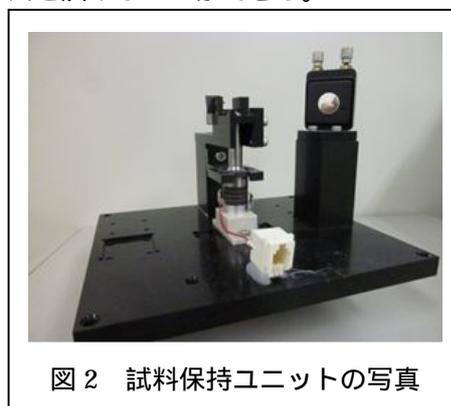
(1) 誘電体粒子をレンズで集光したレーザー光の焦点付近に置くと、レーザーの進行方向に散乱力を、焦点の方向に勾配力を受ける。レーザー光の波長、強度、集光度、誘電体粒子の粒径、誘電率などの条件を最適化すると、重力や散乱力に勾配力が勝り、誘電体粒子をレーザー光の焦点位置に捕獲・保持することが出来る。この方法は光トラップと呼ばれる。この光トラップを用いて誘電体ナノ粒子を空中に保持し、集光したX線を照射することによりナノ粒子1粒のX線回折測定を行う。測定概念図を図1に示す。



(2) ナノ粒子1粒のX線回折測定で得られた回折線の線幅と装置固有の装置幅との差から、シェラーの方法を用いて結晶子サイズを決める。本研究では、ナノ粒子の集団ではなくナノ粒子1粒のX線回折測定を行っているため、ナノ粒子集団の平均値ではなく、測定したナノ粒子1粒の結晶子サイズを決めることができる。

### 4. 研究成果

(1) 光トラップを利用した非接触式試料保持装置を完成させた。光源に波長 $532\text{nm}$ 及び $1064\text{nm}$ の小型レーザーを採用し、試料保持装置を小型化・ユニット化することにより、試料位置の安定性を高めた。作成した試料保持ユニットの写真を図2に示す。レーザー光のパワーは $500\text{mW}$ 。レーザー光の集光には焦点距離 $8\text{mm}$ 、開口数(NA) $0.5$ の非球面レンズを用い、焦点位置で直径 $3.1\mu\text{m}$ に集光した。



(2) この試料保持装置で粒径約 $200\text{nm}$ の酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )粒子を1粒保持し、X線マイクロビームを照射することにより、酸化亜鉛粒子を1粒のX線回折像を得ることに成功した(文献)。試料保持装置に保持されている酸化亜鉛粒子1粒の写真を図3に示す。保持されている粒子はブラウン運動しているバックグラウンドガス(空気)との衝突により、常に位置や回転状態に攪乱を受けている。位置の攪乱(ジッター)はX線の進行方向をy軸としたとき、x, y, z軸方向にそれぞれ、 $0.56\mu\text{m}$ ,  $0.42\mu\text{m}$ ,  $0.15\mu\text{m}$ であった。X線回折測定は大型放射光施設 SPring8 の

BL40XU で行った。X線のエネルギーは 15keV とした。X線はゾンプレートで縦 3.0 $\mu\text{m}$ 、横 1.5 $\mu\text{m}$  に集光し、フラックス密度を  $2.82 \times 10^9 \text{ photon s}^{-1} \mu\text{m}^{-2}$  まで高めた。酸化亜鉛粒子 1 粒の X 線回折像を図 4(a) に示す。試料保持装置に保持されている酸化亜鉛粒子はブラウン運動に起因する攪乱により不規則に回転しているため、粉末 X 線回折像に酷似したデバイリングパターンを示した。X 線回折像から測定した酸化亜鉛粒子 1 粒の格子定数が  $a=3.2505 \pm 0.0005$  ,  $c=5.207 \pm 0.006$  と決定できた。試料保持装置に保持されている粒子は常に強いレーザー光の照射下にある。加熱による格子膨張や電子状態の変化による影響を評価するために、レーザー光に 100Hz の強度変調 (ON/OFF 変調) をかけて測定を行ったが、有意な差は検出できず、レーザー光の照射が測定に大きな影響を与えていないことが確認できた。

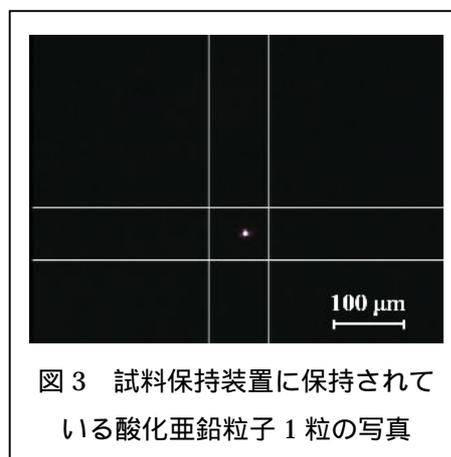


図 3 試料保持装置に保持されている酸化亜鉛粒子 1 粒の写真

(3) 酸化亜鉛粒子 1 粒の X 線回折像からシェラーの方法を用いてこの粒子の結晶子サイズを  $193.4 \pm 26.2 \text{ nm}$  と決めた。この粒子 1 粒の X 線回折像を解析し各回折線から算出した結晶子サイズを図 5 に示す。比較のため、同じ試料瓶から採取した酸化亜鉛粒子をキャピラリーに封入し従来の粉末 X 線回折測定を行った (図 4(b))。X 線回折像の各回折線から算出した結晶子サイズも図 5 に合わせて示す。従来の粉末 X 線回折測定と比べると、ナノ粒子 1 粒からの回折信号の強度は弱く統計精度が低いため、各回折線から算出した結晶子サイズのバラツキはやや大きい。一方、従来の粉末 X 線回折測定では回折信号の強度が強いため統計精度は高く結晶子サイズのバラツキは小さい。また、ナノ粒子 1 粒の測定では試料の配向等の影響がないために、算出した結晶子サイズに極端に外れた値が無いという事も新たに明らかになった。

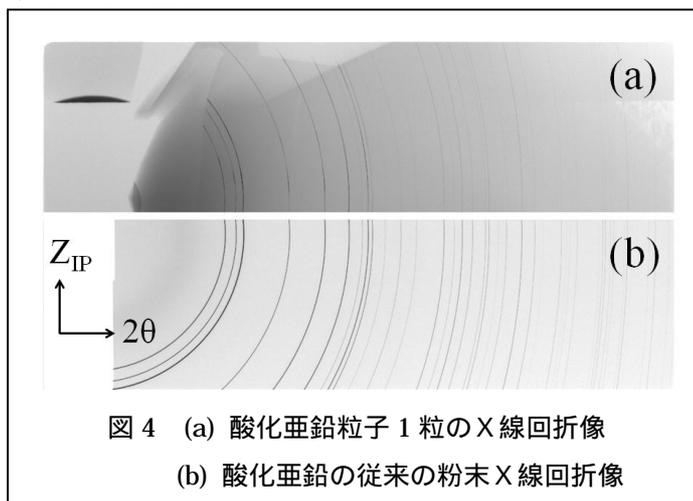


図 4 (a) 酸化亜鉛粒子 1 粒の X 線回折像

(b) 酸化亜鉛の従来の粉末 X 線回折像

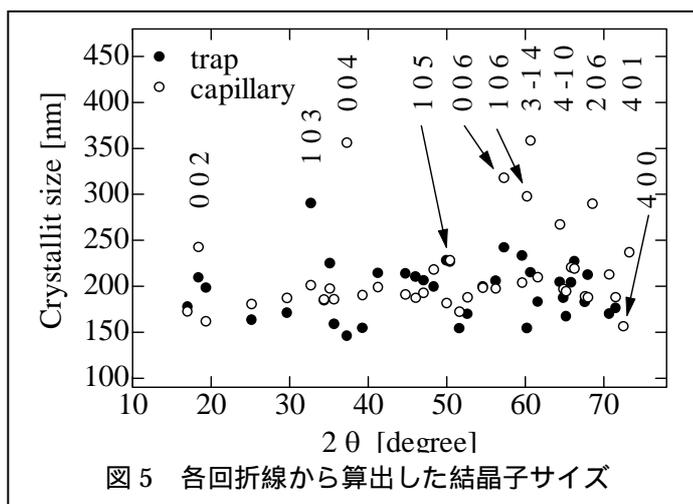


図 5 各回折線から算出した結晶子サイズ

(4) 国内外で空気中の光トラップによる試料保持を利用したナノ粒子 1 粒の X 線回折測定は例がない。また、粒径が 200nm のナノ粒子 1 粒の X 線回折測定に成功した前例もない。本研究で開発した方法では、ナノ粒子 1 粒の結晶構造と結晶子サイズを同時に決定し、結晶構造と結晶子サイズの 1 : 1 の関係性を評価できる。またナノ粒子は、粒子同士の接触や粒子と壁 (試料保持装置も含む) の接触の有無によって、物性が容易に身変化することが予想される。本装置では、試料粒子を空気中に非接触に保持するので、接触の有無による影響も評価できる。これらのことはナノ粒子の真の物性を解明する上で非常に重要でインパクトも大きい。この方法を活用することで、今後ナノ粒子の真の物性の解明が大きく進むことが期待される。

< 引用文献 >

Yoshimitsu Fukuyama, Nobuhiro Yasuda, Kuniyoshi Sugimoto, and Shigeru Kimura, "X-ray diffraction measurement of a single nanometre-sized particle levitated in air by an optical-trap sample holder", J. Synchrotron Rad. **27**, 67–74 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fukuyama Yoshimitsu, Yasuda Nobuhiro, Sugimoto Kunihisa, Kimura Shigeru	4. 巻 27
2. 論文標題 X-ray diffraction measurement of a single nanometre-sized particle levitated in air by an optical-trap sample holder	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 67 ~ 74
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S1600577519013651	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------