

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：超高速画像分析法による溶液化学反応の研究

2. 研究代表者：鈴木 俊法（理化学研究所 中央研究所化学反応動力学研究室 主任研究員）

3. 研究内容及び成果：

化学反応途上での分子内の電子運動の高速な変化を捉えるために、さきがけ時代を通してフェムト秒光電子イメージング法を開発した。この方法は世界に類例のない独創的な化学反応追跡法であり、SORST ではこの手法を溶液化学の研究に適用しようという目標を掲げた。この場合、溶液中での光電子の平均自由行程が 5nm 程度であるということから、ナノスケールの液滴を大きさを揃えて形成し、可能であれば温度を制御して試料としなければならない。また将来的に生体分子の研究を視野に入れるならば、液滴生成時に液体を高温にすることは避けねばならない。

本研究では、中性の分子を液体から直接真空中に液滴として取り出す方法論を開発することを重点目標とした。

以下超微小液滴の開発について要点をまとめる。

(1)液滴噴霧法の開発

核心部分である液滴発生装置に関しては、様々な試行錯誤の結果、金属ディスクを用いる方法とネブライザを用いる方法の2つに絞られた。この中で前者はフェムト秒レーザーで超硬金属を微細孔加工したノズルから水を噴出させたが、実験中に孔径変質が見られた。一方、後者に関しては、液体噴霧ノズルとネブライザノズルを一体的に製作し、純液体流に高压気体(ネブライザガス)を衝突させる方法で、噴射の安定化が見られた。この方法では、連続液体流を真空中に流しながら、これと垂直な方向からアルゴンガスを1-15気圧で噴出させ、液体表面から液滴を刮ぎ取る形をとる。気体分子との多数回の衝突によって微細化されているので、散乱角度によって大きさを異にするが、条件を選ぶことで、生成した水の液滴は質量で $16,700$ 、直径約 $10\text{nm}$ 、 $1\text{cc}$ あたりの液滴量は最大 $1.5 \times 10^6$ であった。これは世界初の観測結果である。

(2)液滴サイズの分布測定装置

次に生成した液滴がどのような分布の粒径を有しているかを既存の粒径分布測定器を用いて測定した。微小液滴の粒径分布測定法は①光散乱法(Mie:ミー散乱)、②微分易動度測定法(DMA: Differential Mobility Analyzer)、③質量分析法(TOF-MS: Time of Flight Mass Spectrometer 飛行時間型質量分析計)がある。このうち①は $500\text{nm}$ 以下の液滴は測定出来ない。また③は微粒子に電荷を持たせ、真空中で加速し、飛行時間を測定するので、 $10\text{nm}$ 以下のものが望ましい。それに対し②は噴霧された液滴を装置に内包された放射性元素アメリシウムによってイオン化し、イオンの易動度からサイズを決定する方法で、本研究の目的とする $1 \sim 800\text{nm}$ オーダーの径にフィットする。よって②を採用し、ノズルの形状を変化させることや水中に塩を添加することなどにより、粒径

分布がどう変化するかを追跡した。

### (3)質量分析法

これら生成した液滴中に溶け込んだ物質の同定等に質量分析法は欠かせない。この実験系では試料となる液滴を質量分析した後、気体セル内で温度を一定にし、再度温度制御された液滴を質量選別するために、すでに備えていた質量分析器1台に加え、さらに2つの質量分析器が必要となった。気体セルには、イオンを逃さないための八重極型を、2段目の質量選別には四重極を採用した。これらを納める真空装置を新規設計し、全体を組み上げた。質量分析器全体の動作確認は終わっている。

以上、本研究は液体試料を真空中に導入するインターフェースの開発に結果的に重点を置いた型になったが、オリジナルな設計による液体導入装置を実現することが出来た。この装置は、現在市販されている液体のアトマイザーよりも一桁以上少ないガス流量を用いながら、粒径にして1桁から3桁小さな液滴を発生することが出来る世界初の装置である。ただし、超微小液滴を安定して作り出す技術に時間を費やしたため、当初の目的である溶液化学反応の研究は今後の課題として残った。

## 4. 事後評価結果

### 4-1 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

- ・発表論文 14件
- ・その他著作、レビュー 1件
- ・口頭発表 17件
- ・特許出願 国内 1件

本研究では、さきがけ研究期間で達成に至らなかった「液滴噴霧ノズル」の技術的問題に挑み、3年間の多大な努力によって、直径が10nmの液体(水)を安定的に作り出すことに成功した。世界で誰一人としてなし得なかったナノレベルの液体噴霧のためのノズルシステムの作成について試行錯誤しながらも、明晰なステップで取り組んできた。特に液体をノズルから噴出させた際に、どこまで細かい分子集合体となるか、という基本的な問題に正面から取り組んだことは高く評価出来る。時間的に間に合わなかったが、当初の目標であった光電子分光への応用が図られると、基礎反応工学からタンパク質などの生物科学の定量的解析が出来るものと期待される。また、この研究は派生的に液体の本質を解明する方法としても意味があり、微粒液体を用いる工学、例えばナノソグラーフィーへの応用や燃料の超微粒化噴霧、などにも大きなインパクトを与えると思われる。

本研究はさきがけから展開した個人研究であり、短期間の装置開発は重荷であったことは充分推察出来る。ナノスケールの液滴発生は報告例が殆ど無い未踏分野ではあるが、液体微粒化について他分野の専門家の協力も充分得ることが出来ていれば、噴出された分子種についての科学的な研究のために時間を使うことが出来、プロジェクトをより前進出来たと考えられる。

#### 4-2 成果の戦略目標・科学技術への貢献

液相は化学において最も重要な相であり、溶媒の影響下で進行する溶液化学反応は、物質開発や生命科学の基本である。これまでも、化学者は溶質・溶媒相互作用の本質を捉え、複雑な多体相互作用の絡む溶液化学を解明するために努力してきたが、反応論に終始し、液体構造や溶液の動力学の理解は極めて困難であった。また、従来よりこの溶液化学反応を分子論的にとらえようとする動きはあったが、電子分光的にも質量分析の上でも高真空下での操作になるために、バルク溶液では分解能が上がらない。そこで研究代表者は、電子が真空中に透過出来るほど十分小さな液滴を気相に生成させ、これを対象として光電子分光を行うことを発想した。この際液滴の必要条件としては、①会合数が十分大きな(100 個以上)液滴中に電子が埋め込まれていること、②内部温度が制御されていることである。この条件を達成するための微小液滴の生成および温度制御用真空チャンバーの設計から着手し、今回そのプロトタイプが完成したことになる。この超微小液滴発生装置は、各方面に大きなインパクトを与えており、単に溶液中の光化学反応のその場観測にとどまらず、広く、メゾスコピックな試料開発、たとえば溶液法を用いた電子デバイス、分子デバイス等への応用も道が開ける。また、エアロゾルなど、大気や航空、宇宙の研究や事業にも深く関連すると考えられる。これらの視野に立って、科学研究としてだけでなく、国益の増進も考慮して、知的財産権を確立しつつ、今後進められるよう期待したい。

#### 4-3 その他特記事項(受賞歴など)

2004年 International Symposium on Free Radicals から Broida Prize 受賞

世界的に権威のあるフリーラジカルの分光と反応に関する国際会議の中で分子分光と化学反応論において最も優れた成果をあげた40代の研究者に贈る賞である。  
日本人として初めて受賞した。

2005年 第1回日本学術振興会賞

2006年 第20回IBM科学賞