

第12回 液体中の原子をはかる

世界初!液体中の1原子の観察に成功

物質を構成する最小単位である原子。物質内での原子の並び方や振る舞いを観察できれば、それぞれの物質の特徴を理解できる。しかし、原子は非常に小さいため、実際に観察できるようになったのは2000年のことだ。以降、固体の原子の観察技術は大きく発展したものの、液体や気体中の原子、分子を観察することはできなかった。このような中、昨年12月に世界で初めて液体中の原子1個1個の動きの観察に成功したのが、東京大学生産技術研究所の溝口照康准教授だ。

液体や気体で原子の観察に挑戦

物質の特徴を理解するには原子の種類や結合の仕方、そして原子の振る舞いを知ることが重要だ。しかし原子1個の大きさは0.1ナノメートル(ナノは10億分の1)と非常に小さいため、長い間原子を見ることはできなかった。電子顕微鏡の発展により、ようやく原子1個を観察できるようになったのは2000年になってからだ。以降、さまざまな物質の特徴を原子レベルで解き明かそうという研究が世界中で進められている。このような中、東京大学生産技術研究所の溝口照康准教授は、液体中の原子1個1個や気体中の分子の観察に挑んでいる。

物質は、原子や分子の結合の違いによって、固体、液体、気体といった状態に分類される。固体は、結合が強く安定しているため観察しやすいが、液体や気体は、原子や分子が活発に動いているため観察するのが難しい。そのため、固体の原子は盛んに観察されてきたものの、液体や気体の原子や分子の観察はあまり進んでこなかった。「それならば自分が液体や気体の原子、分子観察

溝口 照康

東京大学 生産技術研究所 准教授

ナノ計測と理論計算、情報科学手法の融合により、物質の構造と機能の相関性を明らかにし、新たな物質設計指針の確立を目指す。JSTさきかけ研究者、京都大学 客員准教授。

(左: 金イオンの液体を見つめる溝口さん)

金イオンの動きの模式図。イオン液体中の五角形の分子に閉じ込められたり、そこから飛び出したりと、不均一に動く。



の第一人者になろう」と溝口さんは決意した。

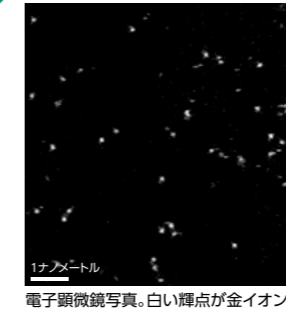
真空での液体観察の鍵、イオン液体

電子顕微鏡での観察は通常真空下で行われる。そこで着目したのが、液体でありながら真空下でも揮発しないイオン液体だ。イオン液体とは、プラスに帯電した有機分子とマイナスに帯電した有機分子からなる液体で、不燃性で電気伝導性を持つため、近年リチウムイオン電池の電解質などへの応用が期待されている。

溝口さんは、このイオン液体に金の原子がプラスに帯電した金イオンを溶かし、金イオンが液体中を動く様子を観察することにした。用いた電子顕微鏡は、走査透過型電子顕微鏡(STEM)だ。STEMは細く絞った電子線を観察したい試料に照射し、試料を透過してきた電子を検出することで像を可視化(イメージング)している。STEMには主に「明視野法」と「環状暗視野法」の2種類のイメージング手法があるが、重元素を優先的に可視化できる「環状暗視野法」を採用した。イオン液体を構成する有機分子は観察されず、重元素である金イオンのみ

を可視化できるからだ。

実はこれまでも液体中の原子を観察する試みは世界中で行われてきた。誰も成功しなかった理由の1つは、試料作製の難しさだ。STEMを使って原子の鮮明な像を得るには、試料の厚みをできるだけ薄くする必要がある。そのため、これまで透明な基板上に液体の膜を薄く張り



電子顕微鏡写真。白い輝点が金イオン。

観察する、といった試みがなされてきた。しかし、基板を電子線が透過する際に電子が散乱してしまうため、像をうまく得ることができなかったのだ。

観察のヒントはクライオ電子顕微鏡

そこでヒントにしたのが、昨年ノーベル化学賞を受賞したクライオ電子顕微鏡だった。クライオ電子顕微鏡は、透過型電子顕微鏡の一種で、たくさんの小さな穴が開いたメッシュ状の基板に凍結させたたんぱく質などの試料を固定し観察する。穴の上に載っている試料に電子線を照射し、透過した電子を観察するため、基板による散乱の影響を考えなくて済む。これにヒントを得た溝口研究室の学生が、この基板の小さい穴にイオン液体の薄い膜を張って観察すれば、基板の影響を受けない薄い試料を作製できると考えた。実際、基板に開いた直径1マイクロメートルの穴に金イオンを溶かしたイオン液体を滴下すると、最薄で6~10ナノメートルのイオン液体の膜が作製できた。そして、この膜をSTEMで観察することで、イオン液体中の金イオン1個1個の挙動を捉えることに世界で初めて成功したのだ。

「この観察により、金イオンはイオン液体中に均一に存在しているわけではなく、液体中で五角形の分子に囲まれたごく狭い領域に長く留まったり、そこから飛び出すように大きく移動したりと、かなり不均一な動きをしていることがわかりました。理由は、イオン液体を構成する有機分子の構造や、金イオンの電荷によるものと考えられます。これはコン

ピューターシミュレーションにより以前から予測されていたことではありませんが、今回その正しさが裏付けられたこととなります」。

また、金イオンの移動量から、液体中での金イオンの拡散しやすさや、金イオンが持つ運動エネルギー量を見積もることも成功した。今後は、金イオンだけでなく、他の原子の液体中での挙動などを観察していくことで、液体中で起こっているさまざまな現象の解明を進めていく。

顕微鏡技術とシミュレーションの相乗効果を狙う

溝口さんは顕微鏡技術の開発に加え、新たなコンピューターシミュレーション手法も開発している。電子顕微鏡で得られたスペクトルを理論計算により解析することで、より多くの情報が得られるのだ。液体原子の観察と並行して、従来法では困難だった気体分子の観察にも成功している。「『分光シミュレーション』は、私の研究室が最も得意としている手法です。これを電子顕微鏡で測定した電子分光と融合することにより、ナノメートルレベルで気体の挙動を解析できるようになりました」。

計測手法と計算手法を組み合わせ、固体、気体、液体の界面での挙動を高い空間分解能や時間分解能で捉えることができれば、化学反応がどのようなプロセスで進行しているのかが詳細にわかるようになる。

これまでに2次元での可視化に成功している溝口さん。原子の挙動をより詳細に理解するため、次に目指すのは3次元だという。観測技術とシミュレーションをさらに進化させ、原子や分子の動きから、反応の仕組みを明らかにできれば、新たな溶媒や触媒反応、燃料電池の開発などさまざまな材料開発の道が開けるだろう。

「原子と電子は全ての物質の根源です。私の夢は、液体や気体に限らず、原子と電子の挙動を理解し、物質の特徴がどのように生まれるのか、その根本原理を解明することです。それにより、画期的な材料や製品開発に結び付けられたいですね」。