



光化学反応場と電子顕微鏡化学

北海道大学 石田洋平

タンパク質が行っている光合成系分子空間制御からエッセンスを学んだ人工光合成研究で 2013 年に学位を取得しました。その後、物理化学・光化学とは異なる分野で 5 回の海外留学や勤務をしており、化学研究の幅広さとそれぞれの奥深さを痛感しております。この度、本誌に執筆する機会を頂きましたので、最近では人工光合成研究から離れておりますが、将来的に光化学や人工光合成研究につなげ貢献したいと考えている最近の電子顕微鏡化学に関する研究を紹介させていただきます。

粘土鉱物は主に Si-O 四面体シートと Al-O や Mg-O 等の八面体シートを基本構造とする層状ケイ酸塩です。大きな比表面積や原子レベルで平滑な表面、同型置換に由来する表面電荷などの表面に特化したユニークな物理化学的特性もっており、特に単層剥離した状態の粘土鉱物ナノシートをホストとして、分子集合体構造の緻密制御をすることで光化学反応場として、特に人工光合成系への利用を行ってきました。^{*1}

グラフェンなどの原子層構造を有する安定なナノシート材料の原子分解能電子顕微鏡観察は多数の報告がありますが、粘土鉱物は単位構造が複雑かつ電子線照射に対し不安定なため、これまで単層や数層のナノシートの観察は困難でした。

ごく最近、粘土鉱物の Si、Al、Mg から成る特徴的な直径約 4Å の六角形パターンを直接観察し、得られたパターンは原子構造に対応するシミュレーション像とよく一致し、単層粘土鉱物ナノシートの安定な観察に初めて成功しました (図)。^{*2} この成果により、これまで困難だった構造が複雑な 2 次元材料や、電子線に対して不安定な酸化物材料の原子分解能観察が一部可能になり、さらに進めることで粘土鉱物の一般

的な同定方法(XRD、TG、FT-IR)やバルク体の断面方向観察では決定が困難な、同型置換原子の位置、脱水酸基反応による構造変化を決定することが将来可能になると期待しています。また、先行するグラフェンなどの原子層ナノシート材料系では有機分子との複合体中の単分子や単原子の観察に一部成功していますが、これらの系では、共有結合や、フラーレンへ閉じ込めるなどの強制的な手法によって目的分子を固定しているのに対し、粘土鉱物ナノシートは柔軟に静電的に分子を固定した状態で電子顕微鏡観察が可能であることが最近わかってきました。現在、粘土鉱物ナノシートを化学反応場として利用した際の分子の構造変化・分子集合体構造の直接観察を通じてゲスト分子がホスト反応場から受ける特異な影響を分子スケールで理解すること、そして将来的に人工光合成系などへの貢献を目指し研究を行っています。

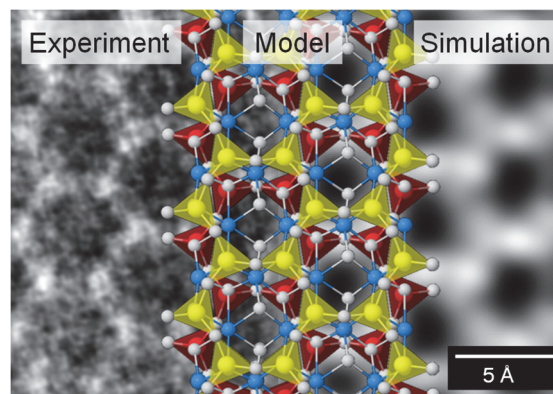


図. 単層粘土鉱物ナノシートの原子分解能電子顕微鏡観察。左：ADF-STEM 実験像、中央：原子モデル、右：電子顕微鏡像のシミュレーション

1. **Ishida, Y.** *Pure Applied Chem.* **2015**, *1*, 3–14 [Personal Account] など
2. **Ishida, Y.** et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3357–3361 [Supplemental Cover Art]; *Clay Sci.* **2019**, *23*, 41–45; *PCCP* **2020**, in press DOI: 10.1039/D0CP04659K.