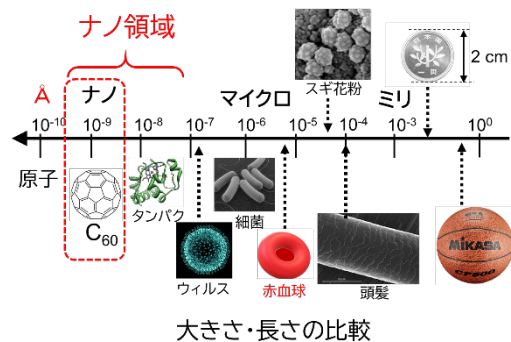


「ナノ」の世界をのぞいてみよう

クリーンエネルギー研究センター 葛目陽義

ナノとは？

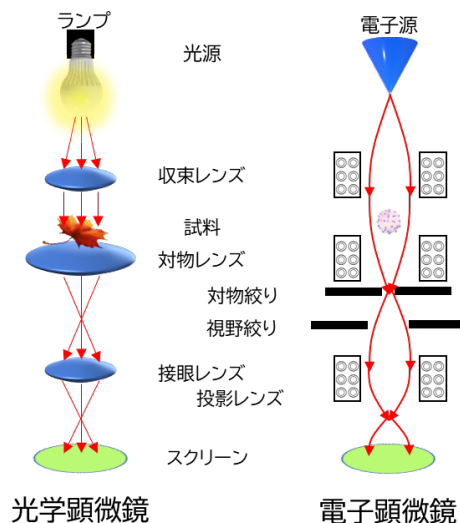
最も身近な長さの単位はメートル(m)です。その100分の1が1センチメートル($\text{cm} : 10^{-2} \text{ m}$)、1000分の1が1ミリメートル ($\text{mm} : 10^{-3} \text{ m}$) です。その1 mmをさらに1000等分した長さが1マイクロメートル ($\mu\text{m} : 10^{-6} \text{ m}$) です。1ミクロンとも呼ばれ、細菌やウイルス、赤血球などがマイクロメートル領域の物質になります。その1 μm をさらに1000等分した長さが**1ナノメートル**($\text{nm} : 10^{-9} \text{ m}$)です。この幅は金原子 3.5 個分程度しかありません。原子や分子はナノメートル領域の物質です。皆さんの生活の中には、様々なナノ素材が利用されています。携帯電話やPC、家電などに含まれる電子回路は数十 nm 程度の大きさにまで小型化されています。小さくすることで、小さなスペースに効率よく回路を作ることが出来るだけでなく、より複雑な機能を持たせることもできます。今ではナノ素材はロボットや触媒、医療の分野で注目されており、生活を便利にする重要な素材です。ナノテクノロジー分野としては、2016年に「分子マシン」、2023年に「量子ドット」の研究にノーベル化学賞が授与されています。



顕微鏡観察

化学は原子や分子、電子などを取り扱う学問です。教科書には化学記号や分子構造などが書いてありますが、実際に分子や原子を肉眼で見ることは出来ません。通常は小さいものを観察するためには顕微鏡が必要です。光学顕微鏡は光を用いてマイクロ領域を観察できる分解能があります。しかし可視光の波長（およそ 380-780 nm）の大きさのものまでしか見れません。それよりも小さな物質は光学顕微鏡では観察できません。それでは、どうすればもっと小さなものを観察できるでしょうか？

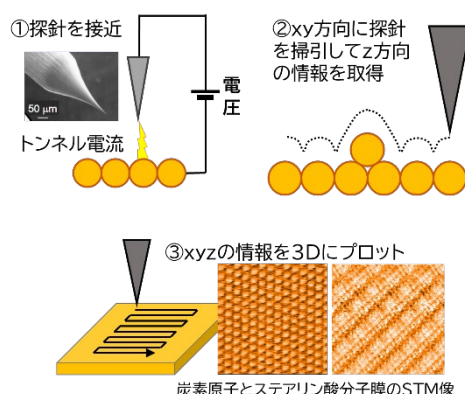
答えはもっと波長が短い光を使用すればいいのです。高速に加速された電子や波長の短いX線を用いることで、もっともっと小さなものが見えてきます。例えば**電子顕微鏡**は電子を「光」として用いることで試料を観察します。その際の波長は 0.0025 nm 程度と短いので、0.2-0.3 nm くらいの原子や分子が観測できます。顕微鏡内部の構造原理はほぼ同じです(右図)。ただし電子顕微鏡は電子を飛ばすために、顕微鏡内部は超高真空中に脱気しています。



走査型トンネル顕微鏡～先端技術で原子を直接見る～

原子を見る特筆すべき表面分析法として**走査型トンネル顕微鏡 (STM)**があります。STMは、金属表面の原子の凸凹（トポグラフィー）をナノメートル領域で検出できます。電子顕微鏡や表面分析装置の大半が超高真空中でないと観察できませんが、STMは大気中、真空中、溶液中、様々な環境でも高分解能にナノメートル領域を観測できます。

走査型トンネル顕微鏡では、金属の針を試料表面に近づけて、ぎりぎり接触する直前でとめて、表面をなぞることで表面の凹凸を記録します。先端の尖った針と金属表面との間に電圧をかけることで、稲妻や静電気のように、接触する直前に電流がピチッと流れます。これをトンネル電流といいます①。接触していないので、表面は傷つきません。そのわずかな距離（おおよそ1 nm）を維持しながら、針を左右前後（x y 方向）に掃引することで、各点での高さ方向（z 方向）の情報を集めることができます②。それを3次元に図示したのがSTM像です③。トンネル電流の条件（電圧と電流値）を調節すれば、探針と表面との距離が調節でき、金属表面の原子像だけではなく、表面に吸着している分子の配列の観察も可能です。さらには表面と探針間の電流値を記録することで、表面原子の電子状態も同時に観察できる超高分解能表面分析法です。



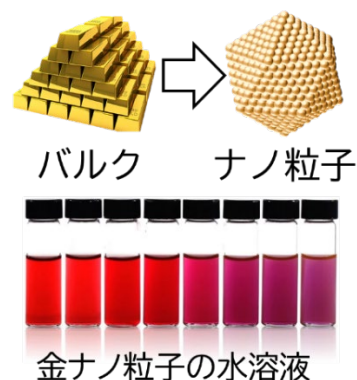
金ナノ粒子の化学

金属は一般的に電気を通して光沢のある密度の高い物質です。中でも金は独特の黄金色を有し、高い電気伝導性、延性、展性、さらに比較的低い融点を示し、その価値は世界中で下がらない貴金属です。ほとんど酸化されることもなく、化学的に非常に安定であることから、装飾品、美術工芸品、貨幣などに利用されており、これまでに「富の象徴」となってきました（黄金の仮面、金貨、金の茶室など）。

金のサイズをナノメートル領域にまで小さくすると、化学的・物理的性質が顕著に変化します。具体的には、化学的活性が発現し、その溶液は粒子の大きさや形状によって様々な色を示すようになります。

本来、金が「黄金色」を示すのはなぜでしょうか？

他の金属は可視光をほぼすべて反射するので白く光って見えます（銀色）。しかし金の場合は紫～青にかけて（波長 500 nm まで）反射せず、赤から黄色の光だけを反射することで黄金色に見えます。金がナノメートル領域にまで小さくなると、特殊な振動共鳴を起こし（表面プラズモン共鳴）、特定の光（450–500 nm）が吸収されます。そのため、大きさや形状によって金ナノ粒子水溶液の色は、赤、赤紫、ワイン色、紫、青などに変化します。



やってみよう！！

(1) 走査型電子顕微鏡で身近な物質を観察しよう。

装置の測定室に入る身近なものを観察します。見たいものがあれば持ってきてください(大きさ1 cm × 1 cm 程度)。電気が流れるものがよく見えます。光学顕微鏡と比較して、その違い・マイクロメートル領域を実感してください。

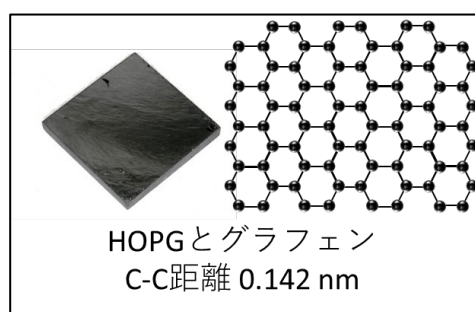
(2) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) で炭素原子を観察しよう。

HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) 基板の表面を観察します。HOPG の最表面は六角形の構造が繰り返された「ハチの巣構造」を示します。

(2-1) これを STM で観測してみましょう。まずは測定倍率を低倍率にして、表面がどのように見えてくるのかを確認しよう。

(2-2) 高倍率にしていったときに見える炭素原子の表面構造と、予想されるグラフェンのハチの巣構造と比較してみよう。

(2-3) 走査速度、走査角度を変えた場合の変化を観察し、その変化から測定原理を理解しよう。

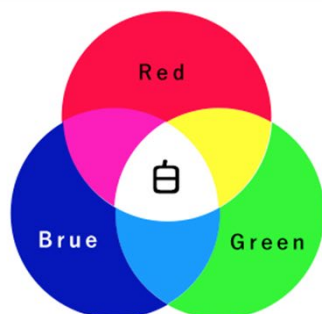


【ついでに】HOPG 表面をセロテープで剥がすと数層のグラフェンが得られます。これを繰り返していくと、1 層のグラフェンが得られる、、かも？ (2010 年ノーベル物理学賞)。

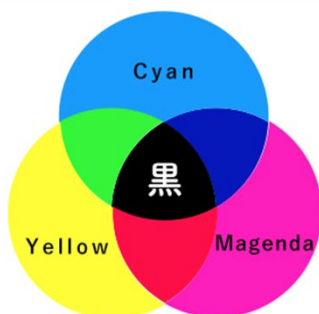
(3) 様々な金ナノ粒子を観察して、その色の変化を観察しよう。

金や銀ナノ粒子は事前に合成してあります。その形状や大きさによって、どのように色が変わるのか、さらには光の三原色、色の三原色、補色、光の吸収と散乱について考えながら、その色のメカニズムを理解しよう。

光の三原色



色の三原色



色相環と補色

