

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21710116

研究課題名（和文） 複数分子のナノ構造体への固定法の開発

研究課題名（英文） Preparation of multi-molecules into/onto nano space for TEM analysis

研究代表者

越野 雅至（KOSHINO MASANORI）

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究員

研究者番号：00505240

研究成果の概要（和文）：様々な大きさのフラーレン分子を分子よりもやや直径の大きなカーボンナノチューブに導入するため、真空式ガラス管昇華装置を開発し、大きさの異なるフラーレン分子をチューブ内部へ導入可能とした。これら異種の分子が同じチューブ内に存在することを電子顕微鏡で観察し、さらにこれら大きさの異なる分子同士が電子線照射により融合反応を行う際には、ある特定の分子面が反応しやすいことも明らかになった。さらに有機結晶の分析から、有機分子デバイスなどの構造制御に関する重要な知見を得るのに分析電子顕微鏡が有効な分析手法であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Various sizes of fullerene molecules were introduced into a relatively large diameter of carbon nanotubes by a vacuum-sublimating them in a glass tube device. The arrangement of fullerene molecules with different diameters were confirmed by high-resolution transmission electron microscopy (TEM), unveiling that each molecule has a specific reactive facet during their reactions. Another investigation of organic crystal demonstrated the performance of analytical TEM.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測

## 1. 研究開始当初の背景

これまで有機単分子を観察するためには、有機結晶を作製して規則正しく配列した構造を電子顕微鏡で観察する、あるいは基板上に分子を配向させてSPMで観察する、という方法が一般的であった。一方、光学顕微鏡などでは光の波長が分解能を決定するため、有機分子の集合体である巨大なタンパク分子くらいの大きさがないと動きを解析できなかった。そのため、極小の単一有機分子の

動きを個別に解析する手段はこれまで皆無であった。

## 2. 研究の目的

本研究では生物の最小構成単位である有機分子に注目し、有機分子一つ一つがどのように相互作用するか、あるいは有機分子がどのように反応するかを直接観察するための試料作製法を開発することを目的とする。具体的には、分子をナノチューブなどのナノ構

造体に固定する方法を開発するとともに、超高分解能電子顕微鏡を用いて近原子分解能で分子の相互作用あるいは反応の直接観察を目指す。

### 3. 研究の方法

平成 21 年度には高真空で複数の有機分子を同時に昇華させる真空昇華装置を導入し、同種あるいは異種の分子をナノ空間に固定する手法の開発を目指した。また計画では平成 22 年度にチューブ内部での反応を見る予定であったが、21 年度に前倒してこれを達成した。22 年度には複数分子の集合体である有機結晶の分析電子顕微鏡観察の可能性を模索した。

### 4. 研究成果

本研究は、個々の分子をナノ構造体へ導入し、分子同士の反応を直接観察する手法を開発することを目的として開始した。具体的には気相法や液相法など様々な状態でナノ構造体の内部あるいは外部へ分子を導入する手法を開発するとともに、ナノチューブなどの直径を変化させてナノ空間の自由度を広げ、さらには異種の分子を効率的にナノ構造体へ導入するための装置を準備し、複数の分子を様々な大きさのナノ空間へ導入する方法を検討した。同種の  $C_{60}$  分子はこれまで 1 次元的に配列することが知られていたが、 $C_{60}$  や  $C_{82}$  など異なる大きさのフラーレンを同じチューブ内に配置することに成功した報告例はまだなかった。申請者は、大きさの異なるフラーレン分子を直径が十分に大きなカーボンナノチューブを用い、気相法でチューブの内部に導入することを検討した。様々な大きさのフラーレン分子が混在する粉末試料とあらかじめ開口処理をした直径の大きなカーボンナノチューブをガラス管の中へ真空封入した後、加熱昇華させることにより、大きさの異なるフラーレン分子をチューブ内部へ導入可能とした。これら異種の分子が同じチューブ内に存在することを電子顕微

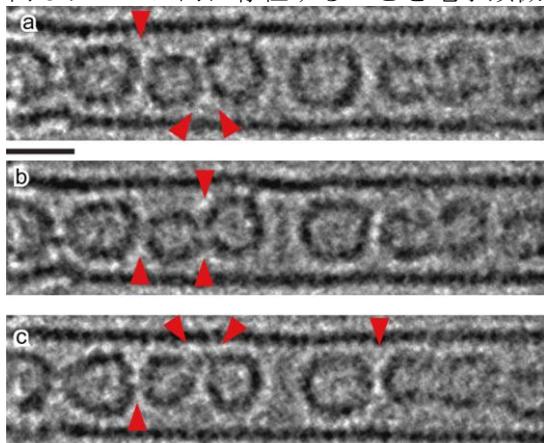


図 1. 大きさの異なるフラーレン分子をカーボンナノチューブに内包した電子顕微鏡像。加速電圧 120kV. スケール 1nm.

鏡で観察した結果を図 1 に示す。

電子線を照射するに従って(図 1a-c)、フラーレン分子は融合反応を起こす。大きさの異なる分子同士が電子線照射により融合反応を行う際には、赤い矢印の頭で示すように、ある特定の分子面で反応しやすいことが分かった。

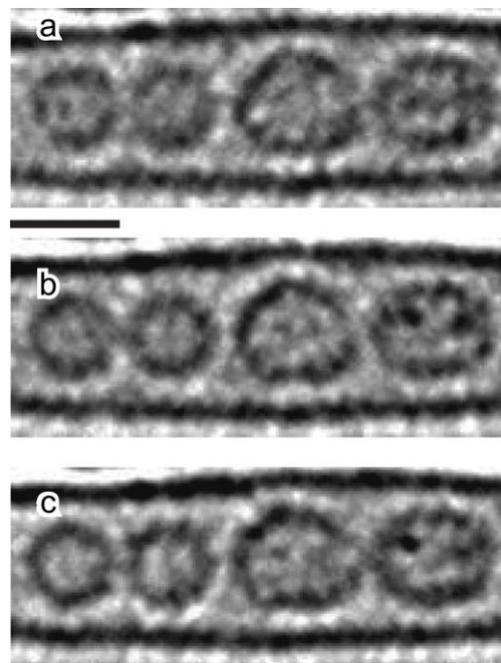


図 2. 低加速(80kV)だと、融合反応を遅くでき、小さい分子( $[2+2]C_{120}$ )の回転の様子を観察できる。スケール 1nm.

加速電圧を低くすると、融合反応を遅くすることができる(図 2)。

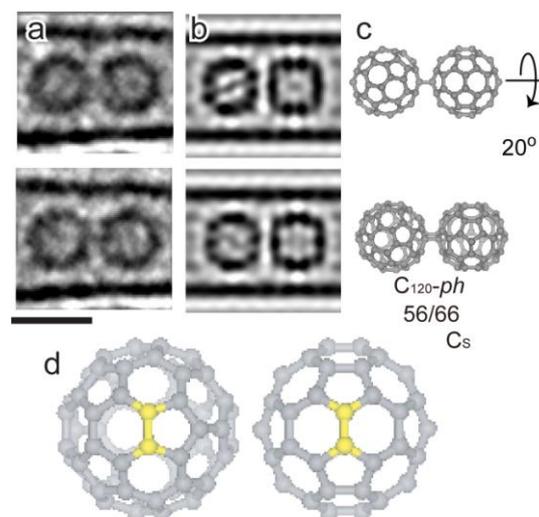


図 3. a) 図 2 の左側の分子 2 個の反応、b) TEM 像の simulation、c) 分子のモデル図、d) 向き合った分子の結合辺(黄色)。

この図の中の左側の小さい分子(C<sub>60</sub>)の反応を詳しく見てみると、初期段階の分子同士の結合は[2+2]縮合で、左側の分子は5角形と6角形の間の辺、右側の分子は2つの6角形の間の辺が隣り合って結合していることが分かった。

この成果は2010年発行の学術雑誌Nature Chemistryに報告し、産総研、東大、科学技術振興機構のウェブサイトでプレスリリースされた他、新聞4紙に記事が掲載された。

平成22年度は、単分子から分子集合体へと研究を展開し、結晶性の有機薄膜を作製し、その高分解電子顕微鏡像(HRTEM)、電子回折(TEM)、電子エネルギー損失分光(EELS)、エネルギーフィルター像観察(EFTEM)、理論計算などを駆使して欠陥などの局所構造の解析を行った(図4)。

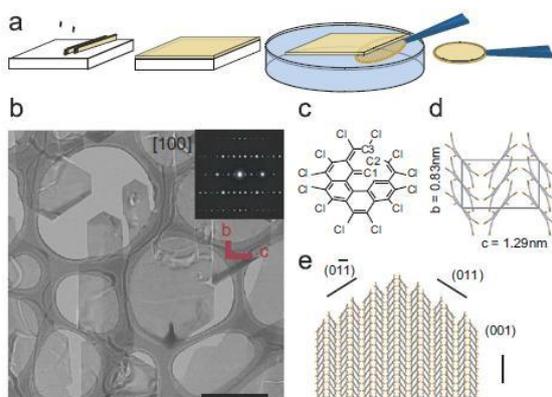


図4 塩素化コロネン有機薄膜試料の電子顕微鏡観察。(a)岩塩上に蒸着させた試料を水面剥離して試料作製、(b)低倍像(スケール1 μm)、(c)モデル構造、(d)結晶格子、(e)結晶面。

界面のHRTEM像からは、分子が周期性を失

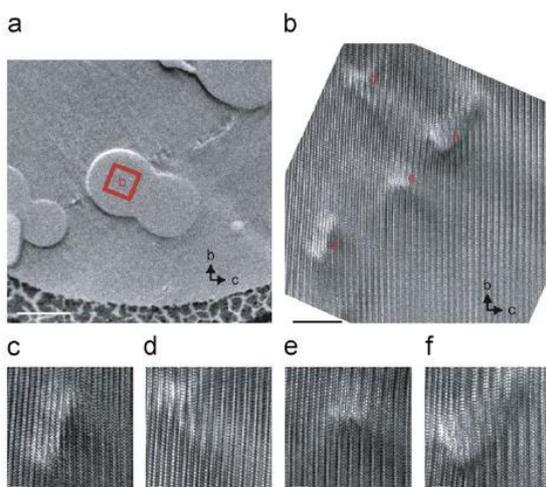


図5 塩素化コロネン有機薄膜試料の界面付近の電子顕微鏡像。(a)低倍(b)中倍、(c-f)高倍像、スケール100 nm (a)、10 nm (b)、1 nm (c-f)。

いながらも2つの粒界をつなぐようにb軸方向に連続的な配列をした分子配置が観察された(図5)。観察中の試料に対する電子線の影響は、界面付近から試料全体へ非周期構造が広がっていく様子がフィルター像により明らかになった。ED、EELS、EFTEMからは電子線による試料損傷が塩素の切断と拡散による損失が主なものであることが分かった。

このように炭素と塩素を持つ結晶性有機薄膜の欠陥構造、界面構造を解析するにはHRTEM、ED、EELS、EFTEMなどを用い総合的に判断することで有機結晶の局所領域での特性を理解することが可能となることが分かった。

これら有機単分子および結晶性有機分子の分析技術は、有機分子デバイスなどの構造制御に関する重要な知見を得るのに有効な分析手法であることを示した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Masanori Koshino, Hiroki Kurata, Seiji Isoda, Study of structures at the boundary and defects in organic thin films of perchlorocoronene by high-resolution and analytical transmission electron microscopy, Ultramicroscopy, 査読有, 110巻, 2010, 1465-1474
- ② M. Koshino, Y. Niimi, E. Nakamura, H. Kataura, T. Okazaki, K. Suenaga, S. Iijima, Analysis of the reactivity and selectivity of fullerene dimerization reactions at the atomic level, Nature Chemistry, 査読有, 2巻, 2010, 117-124

[学会発表] (計9件)

- ① Masanori Koshino, Elucidation of a chemical reaction of fullerene molecules by high-resolution electron microscopy, 第39回フラーレン・ナノチューブシンポジウム, 2010年9月7日、京都大学百周年記念講堂
- ② 越野 雅至, ナノ空間にゆるく固定した分子の動きの電子顕微鏡解析, 講演予稿集, p. 54, 指定講演(指定講演), 日本化学会第4回関東支部大会(2010), 2010年8月31日, 筑波大学
- ③ 越野 雅至, ナノカーボン材料に固定した分子の動きや反応観察から見えてくる電子線の影響(指定講演), 日本顕微鏡学会第66回学術講演会, 2010年5月25日, 名古屋国際会議場
- ④ Masanori Koshino, Interpretation of

molecular behaviors during motions and reactions by HRTEM (invited), First Japanese-Finnish workshop on carbon and boron-nitride nanostructures, 2010年5月19日, ヘルシンキーストックホルム間ボートミーティング

⑤ Masanori Koshino, Imaging organic molecules in motions, and molecules in reactions, XXIVth INTERNATIONAL WINTERSCHOOL ON ELECTRONIC PROPERTIES OF NOVEL MATERIALS, 2010年3月9日, Kirchberg, Austria,

⑥ Masanori Koshino, Imaging organic molecules in motions and reactions, 日豪若手研究者交流促進事業, 2010年2月19日, CSIRO, Clayton, Australia

⑦ Masanori Koshino, Nano carbon materials for molecular science, 日豪若手研究者交流促進事業, 2010年2月18日, Centre for Electron Microscopy, Monash University, Australia

⑧ Masanori Koshino, Towards imaging atomic resolved single molecular reactions: an example of fullerene fusion, 日豪若手研究者交流促進事業, 2010年2月16日, Centre for Advanced Microscopy, Australian National University (ANU), Australia

⑨ 越野 雅至, ナノカーボンを利用した単分子の電子顕微鏡解, SORST シンポジウム(4), 2010年1月29日, 品川コクヨホール

[その他]

ホームページ等

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2010/pr20100112/pr20100112.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2010/pr20100112/pr20100112.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

越野 雅至 (KOSHINO MASANORI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究員  
研究者番号: 00505240

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: