

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790003

研究課題名(和文)電子顕微鏡による極限環境に於けるアミノ酸を初めとする物質の安定性と新奇物性の解明

研究課題名(英文)The elucidation of the stability and novel physical properties of amino acid and related substances in the extreme environment by an electron microscopy

研究代表者

小林 慶太(Keita, Kobayashi)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・助教

研究者番号：40556908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電子顕微鏡内部に再現する擬宇宙空間ならびにカーボンナノチューブ内部のナノ制限空間二つの極限環境において物質が示す特異な構造・性質をTEMとそれに付属する分析手法により調査した。その結果イオン液体の被覆によりアミノ酸を高エネルギー線から保護し得る事がわかった。この結果は適切な保護があれば宇宙空間をアミノ酸が安定して存在し得る事を示唆する。またナノ制限空間に於いては制限空間を形成するホスト物質と内部に導入されるゲスト物質のファンデルワールス相互作用がゲスト物質の構造や物性に無視できない影響を与える事を明らかにした。これはナノ制限空間を用いた電子素子開発の理論に極めて重要な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Unusual structures and properties of materials at two extreme environments, outer space mimicked by inner column of an electron microscope and confined nano spaces in inner of carbon nanotubes, were studied by transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. Experimental results suggest that amino acids may be able to be protected from high energy ray irradiation by ionic liquid coating. The results imply that amino acids can survive at outer space when the amino acids are protected by these materials. Also we found that van der Waals interaction between host materials which form the confined nano space and guest materials significantly affects structure and properties of the guest materials in the confined nanospace. The results provide important theoretical suggestions for development of nano devices by applying the confined nano space.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノマテリアル カーボンナノチューブ カルコゲン 氷 構造相転移 透過電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光分析

1. 研究開始当初の背景

我々の持つ物質の構造と性質に関する知見は主として我々の生活圏とその近傍に於ける環境で現れる現象に基づいて構築されている。しかしながら宇宙全般で想定し得る環境のバリエーションと比較すると、我々が実験室に於いて通常取り扱える環境は極めて制限された狭い範囲に過ぎない。これは我々の物質に対する知見が、常温常圧周りのごく特殊な環境下のみに限られた極めて狭隘な物であることを意味する。従って、我々の生活圏から隔絶した環境に於ける物理現象を論じるに当たっては、改めて極限環境を構築し、実験的にその様な環境下に於ける物質の構造と性質を明らかにする事が必要となる。

これを踏まえて、研究代表者らはこれまでも高真空である超高圧電子顕微鏡鏡筒内部を液体窒素で冷却する事で木星もしくは土星軌道に類した環境を模倣し、これを用いて氷薄膜に 2 MV の超高加速電圧電子線を照射しつつその場観察する事で、この様な環境に於ける氷が高エネルギー宇宙線に曝露される事により強誘電体へと容易に相転移する事を明らかとした[1, 2]。これにより研究代表者らは太陽系形成初期に於いて重力のみならず氷が示す静電引力が惑星形成に大きく関わってきた事を強く示唆する知見を得た。この研究を通して研究代表者らは極限環境に於ける巨視的な現象を物質の微視的観察を通して明らかにする独自の研究手法に先鞭をつけた。研究代表者はこの方法を更に発展させ、宇宙空間で現れる様々な物理をこれに関わる物質の構造・性質を微視的に明らかにすることで理解し、また宇宙探査で観測された事象を補完する理論の構築の為の知見を大いに得られるのではないかと考えている。

また、近年の電子工学の発展に伴う電子素子の超高集積化ならびに超微細化は、これを構築するナノ配線として、ボトムアップ的な手段によって形成されたナノ材料の利用を強く求める。このナノ材料の有力な候補としてカーボンナノチューブ(CNT)とこのナノ制限空間に内包された物質の複合体が強く注目されている。ある種の物質は、この CNT 等の中空ナノ物質内部の、ナノオーダーにサイズを制限された極限環境に内包される事で、既知のバルク状態に於ける構造とは異なる特異な構造を安定してとる事が知られている。更にこの様な極限空間に内包された物質は、バルク状態の物質が温度、圧力、磁場、電場といった外的な環境の変化により構造相転移を起こすのと同様に、この空間のサイズの変化に依存して構造の変化を示す。これらの実験事実は、物質の構造相転移を考える上で対象とする物質の周囲の空間のサイズもまたパラメーターとして作用する事を示している。この事は、これを構築するナノ配線として、CNT とこのナノ制限空間に内包

された物質の複合体を実際に用いる際に、この複合体がナノ制限空間という極限環境に於いて実際如何なる構造を取り、またこれに伴ってどのような性質を示すのか、その詳細な知見が要求される事を意味する。

2. 研究の目的

本研究は上述の背景を踏まえ、擬宇宙空間及びナノ制限空間の二つの極限環境に於ける物質の挙動・構造・物性を透過電子顕微鏡(TEM)その場観察やそれに付随する電子分光分析等を駆使して微視的な観点から解明する事を目的とした。

特に TEM 鏡筒内を利用して構築した擬宇宙空間に於いては、アミノ酸の高エネルギー照射下に於ける分解機構を解明する事で宇宙空間に於けるアミノ酸の安定性とパンスペルミア説の妥当性についての説明を試みた。

またナノ制限空間に於ける物質に関する研究では、主として無機固体を用いて、これらの物質にナノ空間に於いて現れる構造相転移と物性の変化についてそれぞれの発現機構と共に解明する事で、これらのナノデバイス応用の為の基礎的な知見の構築を目指した。

3. 研究の方法

(1) 高エネルギー線照射下のアミノ酸に関する実験は、L-アラニンならびに D-アラニンを試料として用いてこれをそのまま、あるいは氷、イオン液体に埋包、または CNT 内部に導入して、TEM 鏡筒内で電子線照射しつつその場観察する事で行った。

(2) 硫黄、セレン、テルルといったカルコゲン、超伝導セラミックである炭化ニオブ、キセノンガス、および水を、空気中に於いて 823-873 K にて 10-30 分間加熱する事で端部を開いた CNT に導入して試料とした。硫黄、セレン、テルル、および水は開端 CNT と共に、これをホウケイ酸ガラス管中に真空封入 ($\sim 10^{-4}$ Pa) し、対象の物質の沸点以上の温度で 8-27 時間加熱する事で、CNT 内部に導入した [3, 4]。キセノンガスは開端 CNT をホウケイ酸ガラス管中で真空引きした後これを直接導入後封管して CNT 内部へと内包した。炭化ニオブは融点が 3227 K と極めて高い為上述の方法は不適である。したがってこれに関しては開端 CNT を還元雰囲気中にある五塩化ニオブ蒸気に曝露する事で導入した [5]。これらの CNT 内包物質を TEM で観察し CNT の直径ごとに構造を確認し、また無機物質内包 CNT 一本ごとあるいはこのバンドル束ごとに電子エネルギー損失分光(EELS)分析する事により電子状態を確認した。加えて炭化ニオブ内包 CNT は超伝導量子干渉計および二端子電気抵抗測定により超伝導相転移温度の確認を行った。

4. 研究成果

(1) 高エネルギー線照射によるアミノ酸の分解機構と、その旋光性の差異を解明するため L-アラニンおよび D-アラニンに対して TEM を用いて加速電圧それぞれ 125 および 200 kV に於いて電子線照射を行った。その結果 L 体 D 体共にアラニンそのままではいずれの加速電圧に於いても極めて僅かな電子線量でサブミリメートルオーダーの結晶が分解・消滅した。例えば加速電圧 125 kV に於いて直径およそ 100 μm の L-アラニン結晶が完全に分解し消滅に至るまで要した電子線量は 24 electrons $\cdot\text{nm}^2$ であった。これは加速電圧 120 kV に於いてサブマイクロメートルオーダーの水のナノ結晶を分解し消滅するのに要した電子線量が 2.0×10^5 electrons $\cdot\text{nm}^2$ である[2]事と比較して、アミノ酸の電子線照射に対する反応性の高さを強く示す。またかかる理由からこの方法では旋光性に依存したアラニンの電子線照射に対する反応性の差異ならびにその詳細な分解機構を明らかにする事は出来なかった。

これに対してアラニンをイオン液体によって被膜する事でこれが電子線照射によって完全に分解されるまでに要する照射線量を大幅に増加させられる事を見出した。これは宇宙空間に於ける高エネルギー線照射下の環境にあっても適切な物質で被膜される事により安定にアミノ酸が存在し続け得る事を示唆している。しかしながらイオン液体のバックグラウンドにより電子線照射によるアラニンの電子励起状態の EELS による分析、ならびに詳細な分解機構の解明等に関しては達成出来なかった。

結果として残念ながら本研究実施期間内に所定の目的の達成は完遂出来なかったが、本研究で得られた知見を基にこの研究に関しては引き続き精力的に行っていく所存である。

(2) テルルは常温常圧のバルクの状態に於いては三回螺旋軸を持つ鎖状分子がファンデルワールス力により凝集する事で六方晶系の結晶を構築する。しかしながら内径 1.7 nm 以下の CNT の内部空間では直鎖上のテルルによる原子鎖が CNT 壁面を螺旋状に沿うような形で内包される事が TEM 観察により確認された。また内径 1.7 nm を超える CNT 内部では通常の螺旋状鎖状分子からなる六方晶系の結晶としてテルルは内包される事が明らかとなった。これは CNT 内壁とテルルのファンデルワールス的な相互作用により直鎖上の分子が CNT 内部の内壁よりで安定化される事と、この相互作用が CNT 内径の増加に伴い減少する傾向がある事に起因すると考えられる。即ち比較的小さな内径の CNT 内部では CNT とゲストとなる物質の相互作用が構造に無視しえない影響を及ぼす事をこの結果は示しており、より小さな電子素子の設計に於いてはこの効果を強く考慮

せねばならない事を示唆している。また硫黄およびセレンに対しても同様の実験を行ったところ、テルルと同様に直線状分子鎖として CNT に内包される事が分かった。しかしながらセレンでは内径 4 nm 以上の CNT でのみ通常相の結晶が内包される事が確認され、また硫黄では通常相は確認出来なかった。これは硫黄やセレンの通常相を形成する分子構造がテルルと比較して安定ではない事に起因すると考えられる[3]。

カルコゲンと同様に CNT 内部では特異な構造を取ると考えられている水[6]に関して TEM と EELS を用いてナノ制限空間の大きさに比例した構造・物性の変化を実験的に確認した。予備実験としてラマン分光分析により水蒸気に曝露された CNT が室温に於いて内部に水を内包する事を確認したうえで、これを液体窒素で 100 K まで冷却し TEM 観察ならびに電子回折により CNT 内部の水の構造を分析した。その結果 CNT 内部には結晶に起因する構造を確認する事が出来なかったが EELS により内径 1.2 nm の CNT 内部からは液体或いはイオン化された水と考えられるピークを確認する事が出来た。このピークが電子線によりイオン化された水に起因するのか、あるいは 100 K に於いて水が液体として CNT に内包されているのか未だ明らかではないが、これは TEM を用いて直接的に CNT 内部に水が導入されていることを初めて示す特記すべき成果である。これに対して内径 1.5 nm の CNT からは、常温におけるラマン分光分析の結果からは水の内包が示されたのにもかかわらず、液体窒素温度に於ける EELS からは水に起因すると考えられるピークは確認出来なかった。これは内径 1.5 nm の CNT に内包された水が液体窒素による冷却により wet-dry 転移[6]により CNT から抜け出している事を示唆しており、これもまた初めて直接的な実験により得られた CNT に内包された水の dry-wet 転移を示すデータである事を強調したい[4]。

炭化ニオブを内包した CNT はその構造の安定性もあってカルコゲンや水とは異なり、ナノ制限空間に於いてもバルクと同様の塩化ナトリウム構造を示すことが TEM 観察によって明らかとなった。しかしながらバルクの炭化ニオブが 11.1 K に於いて超伝導相転移を示すのと対照的に CNT のナノ制限空間内の炭化ニオブはおよそ 4 K に至るまで超伝導相転移を示す事はなかった。この現象に関しては測定手法の適切性や不純物の混入等を再度検証する必要があるが、ナノ制限空間内に於けるホスト物質とゲスト物質の相互作用によるゲスト物質の物性の変化を示唆すると考えられる。加えて、電気抵抗測定に於いて CNT 単体が半導体的な電気伝導度の温度依存性を示したのに対し、炭化ニオブを内包した CNT は金属的な傾向を示した。この結果は CNT 内部の炭化ニオブが電気伝導に大きく関わっている事を示し、また CNT を

用いた導電性素子構築に於いて障害となるCNTの半導体・金属分離をCNTへの導電性物質の内包で解決し得る可能性を示す[5]。

またカーボンナノ物質内部にアミノ酸を始めとする有機物を導入しその構造等をTEM観察するための基本的な知見を得るために、一般的に有機物のTEM観察をする際にC₆₀ フラーレンを目的の有機物に共有結合させて目印とする[7]事を踏まえて、カーボンナノホーン(CNH)へのC₆₀ 誘導体の導入に於いて、その官能基が与える影響をTEM観察により調べた。その結果CNHへのC₆₀ 誘導体の導入され易さはCNH内壁とC₆₀との電子的な相互作用(- 相互作用)が支配因子ではなくむしろ官能基の極性による誘導体の凝集性に左右される事を明らかとした[8]。

- [1] K. Kobayashi, H. Yasuda, *Chem. Phys. Lett.*, **547**, 9 (2012).
- [2] K. Kobayashi, M. Koshino, K. Suenaga, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 206101 (2011).
- [3] K. Kobayashi, H. Yasuda, *Chem. Phys. Lett.*, in press (2015).
- [4] 黒岩良祐, 学士論文, 大阪大学 (2015).
- [5] K. Kobayashi, R. Kitaura, Q. Wang, I. Wakamori, H. Shinohara, S. Anada, T. Nagase, T. Saito, M. Kiyomiya, H. Yasuda, *Appl. Phys. Express*, **7**, 015101 (2014).
- [6] H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79**, 083802 (2010)
- [7] Z. Liu, K. Yanagi, K. Suenaga, *et al.*, *Nature Nanotechnol.*, **2**, 422 (2007).
- [8] K. Kobayashi, H. Ueno, K. Kokubo, M. Yudasaka, H. Yasuda, *Carbon*, **68**, 346 (2014).

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5件)

"Synthesis of refractory conductive niobium carbide nanowires within the inner space of carbon nanotube templates"

Keita Kobayashi, Ryo Kitaura, Qing Wang, Ikuya Wakamori, Hisanori Shinohara, Satoshi Anada, Takeshi Nagase, Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Hidehiro Yasuda
Appl. Phys. Express, **7**, 015101 (2014). 有査読
<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.015101>

"Effect of functional group polarity on the encapsulation of C₆₀ derivatives in the inner space of carbon nanohorns"

Keita Kobayashi, Hiroshi Ueno, Ken Kokubo, Masako Yudasaka, Hidehiro Yasuda
Carbon, **68**, 346 (2014). 有査読
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.011>

"Structural transition of tellurium

encapsulated in confined one-dimensional nanospaces depending on the diameter"

Keita Kobayashi, Hidehiro Yasuda
Chem. Phys. Lett., in press (2015). 有査読
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.047>

"官能基の極性に依存したC₆₀誘導体の中空状ナノ炭素物質内部空間への内包の傾向"

小林慶太, 上野裕, 小久保研, 湯田坂雅子, 保田英洋
New Diamond, **31**(1), 28 (2015). 無査読

"ナノ制限空間における物質の構造と挙動についての透過電子顕微鏡観察"

小林慶太
まてりあ, **54**, 291 (2015). 有査読
<http://dx.doi.org/10.2320/materia.54.291>

[学会発表](計17件)

"カーボンナノチューブ内部に調製した炭化ニオブの結晶構造"

小林慶太, 穴田智史, 永瀬丈嗣, 斎藤毅, 清宮維春, 保田英洋
日本顕微鏡学会第69回学術講演会
2013年5月20日-22日, ホテル阪急エキスポパーク (大阪府吹田市)

"改良鋳型法によるカーボンナノチューブ内部空間への金属炭化物の導入"

小林慶太, 穴田智史, 永瀬丈嗣, 斎藤毅, 清宮維春, 保田英洋
ナノ学会第11回大会
2013年6月6日-8日, 東京工業大学百年記念館 (東京都目黒区)

"One-step synthesis of NbC nanowire within inner space of carbon nanotubes by template method"

Keita Kobayashi, Satoshi Anada, Takeshi Nagase, Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Ikuya Wakamori, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Hidehiro yasuda
NT'13: 14th International Conference on the Science and Application of Nanotube
24th June - 28th June 2013, Espoo (Finland)

"Interaction between the inner space of carbon nanohorns and functionalized C₆₀ molecules depending on their functional group"

Keita Kobayashi, Hiroshi Ueno, Ken Kokubo, Hidehiro Yasuda
第45回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
2013年8月5日-7日, 大阪大学大阪大学会館 (大阪府豊中市)

"改良鋳型法によるカーボンナノチューブ内部への炭化ニオブナノワイヤーの形成"
小林慶太, 永瀬丈嗣, 保田英洋, 穴田智史,

斎藤毅, 清宮維春, 北浦良, 王青, 若森育也, 篠原久典
日本金属学会 2013 年秋期(第 153 回)講演大会
2013 年 9 月 17 日-19 日, 金沢大学角間キャンパス (石川県金沢市)

"Phase transition of crystalline ice thin film from I_c phase to XI phase under high energy electron beam irradiation"

Keita Kobayashi, Hidehiro Yasuda
2013 MRS Fall Meeting & Exhibit
1st December - 6th December 2013, Boston (USA)

"Effect of functional groups on encapsulation of C_{60} derivatives inside carbon nanohorns"

Keita Kobayashi, Hiroshi Ueno, Ken Kokubo, Masako Yudasaka, Hidehiro Yasuda
1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, P41
3rd February - 4th February 2014, Osaka (Japan)

"Containment method for transmission electron microscopy of gas molecules within the inner space of carbon nanotubes under high vacuum"

Keita Kobayashi, Takeshi Saito, Masaharu Kiyomiya, Hidehiro Yasuda
第 46 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
2014 年 3 月 3 日-5 日, 東京大学伊藤国際学術研究センター伊藤謝恩ホール (東京都文京区)

「カーボンナノチューブアンブルを利用した希ガス原子の透過電子顕微鏡分析」

小林慶太, 斎藤毅, 清宮維春, 保田英洋
日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会
2014 年 5 月 11 日-13 日, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県千葉市)

「共沈法により合成した糖被膜酸化鉄超微粒子に含まれる鉄イオンの価数の粒径依存性とそれに伴う飽和磁化の変化」

小林慶太, 野尻和成, 寺井智之, 掛下知行, 保田英洋
ナノ学会第 12 回大会
2014 年 5 月 22 日-24 日, 京都大学おうばくプラザ (京都府宇治市)

"Analytical transmission electron microscopy of Xe gas encapsulated within the inner space of fullerene-capped single-wall carbon nanotubes"

Keita Kobayashi, Hidehiro Yasuda
第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
2014 年 9 月 3 日-5 日, 名古屋大学 IB 電子情報館 (愛知県名古屋市)

"Relation between valence of iron ions in maghemite nanoparticles and their saturation magnetization"

Keita Kobayashi, Kazunari Nojiri, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, Hidehiro Yasuda
ISSPIC XVII: International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters
7th September - 12th September 2014, Fukuoka (Japan)

「電子顕微鏡内で極限状態の物質を観察する: 擬宇宙空間とナノ空間」(招待講演)

小林慶太
日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会
2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)

「ナノ空間内部におけるテルルの特異な結晶構造」

小林慶太, 保田英洋
日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会
2014 年 9 月 24 日-26 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)

「ナノ空間における希ガスその場観察の検討」(招待講演)

小林慶太
日本顕微鏡学会その場観察研究部会第二回研究討論会
2014 年 11 月 21 日, ファインセラミックスセンター (愛知県名古屋市)

"Anomalous structure of tellurium encapsulated within confined nanospaces of carbon nanotubes, and relation between carbon nanotube diameter and the structure"

Keita Kobayashi, Hidehiro Yasuda
2014 MRS Fall Meeting & Exhibit
30st November - 5th December 2014, Boston (USA)

"Structural transformation of tellurium encapsulated in the inner space of carbon nanotubes depending on tube diameter"

Keita Kobayashi, Hidehiro Yasuda
第 48 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2p-25
2015 年 2 月 21 日-23 日, 東京大学伊藤国際学術研究センター伊藤謝恩ホール (東京都文京区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 慶太 (KOBAYASHI, Keita)
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・助教

研究者番号: 40556908