

Press Release

分子間相互作用を可視化して評価する手法を開発

—さまざまな有機エレクトロニクスデバイスの性能の向上に期待—

国立大学法人京都大学（総長：山極壽一）は、国立研究開発法人産業技術総合研究所（理事長：中鉢良治）およびタンペレ工科大学（学長：マルック・キヴィコスキ）と協力し、有機分子の会合体^{*1}の構造を可視化し、その特性を評価する新しい手法を開発しました。この成果は、様々な有機デバイスの性能の鍵を握る分子間相互作用^{*2}を解明する手法として期待されています。

梅山有和 京都大学大学院工学研究科 准教授、今堀博 同大学 物質—細胞統合システム拠点（iCeMS=アイセムス）教授らの研究グループは、カーボンナノチューブ^{*3}の上に有機分子の二分子会合体を形成させることで、その二分子会合体に対して、原子レベルの超高解像度を有する電子顕微鏡を用いた構造観察や、光物性^{*4}などの特性評価を可能にする手法を開発しました。一般に個々の有機分子の特性は、その分子が有する化学構造により決定されますが、薄膜中など分子が会合した状態での性質は、隣り合う分子同士がどのように相互作用しているかによっても大きく影響されます。しかしながら、有機分子の会合体の構造を簡便に知るための手法はこれまでありませんでした。本研究では、分子会合体の最小単位である二分子会合体の分子間相互作用を明らかにするために、原子レベルでその会合構造を決定し、有機分子の会合構造を初めて可視化しました。通常、有機トランジスタや有機発光ダイオード、有機太陽電池などの有機デバイスにおいては、有機半導体性分子材料^{*5}が薄膜状態で用いられていますが、本研究で開発された手法を活用することで、分子会合構造の新たな設計指針が得られ、デバイス性能の向上が実現できると期待されます。

本成果は、英国夏時間 2015 年 7 月 15 日に英オンライン科学誌「Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ)」誌で公開される予定です。

1. 背景

有機エレクトロニクスデバイスでは、大面積化、フレキシブル化、印刷技術によるデバイスの製造など、従来の無機半導体では実現が困難なデバイス形態や安価でのデバイス製造が可能で、現在、高性能な特性を有するデバイスを目指して、新しい有機半導体性分子材料を開発する研究が世界中で活発に行われています。ここで、新たな有機分子材料を設計する際に注意しなければならないのは、薄膜中などの分子が会合した状態では、分子それ自身が有する化学構造のみならず、隣り合う分子とどのような会合構造をとって相互作用しているかによって、その膜全体としての性質が大きく変化するという事です。そのため、分子の会合構造を原子レベルでイメージングし、それに基づいて会合構造と物性の相関を解明することは、重要な課題となっています。従来技術である X 線構造解析を行えば、分子同士が規則正しく並んだ結晶構造に対する情報を得ることができ、解析に適した大きな結晶を得ることは一般に困難です。その上、得られた規則的な結晶構造は、実際の有機デバイス

で用いられる薄膜での非晶質（アモルファス）構造とは大きく異なる場合が多いのが現状です。そのため、最小の会合構造である二分子会合のようなモデル系に対して、詳細に会合構造と物性の相関関係を解明する手法が求められています。

電子顕微鏡^{*6}は、光学顕微鏡などと比較すると空間分解能が非常に高く、原子レベルでの単分子構造の観察も可能です。これまでに、本研究の共同研究者である産業技術総合研究所・末永和知らは、有機分子を単層カーボンナノチューブ（SWNT=Single-Walled Carbon Nanotube）の中に閉じ込めて動きを遅くし、かつ観察時に照射される電子線の作用による熱や電荷の発生を抑制することで、単一分子を直接可視化することに成功していました。しかしながら、有機分子の会合体については観察の成功例はありませんでした。それは、会合体が電子線などによる損傷を受けやすく、会合構造が容易に失われてしまうためでした。そのため、会合体を観察するための試料の固定化法を新規に確立することが望まれていました。

2. 研究内容と成果

本研究では、有機ラジカル^{*7}の特性を活かした化学反応を利用することで、有機分子の会合体をSWNTの壁の外側に形成させて、繋ぎ止めることに成功しました。これにより、原子レベルの超高解像度を有する電子顕微鏡を用いた会合構造の観察と、その会合構造を反映した光物性などの特性評価が可能となりました。

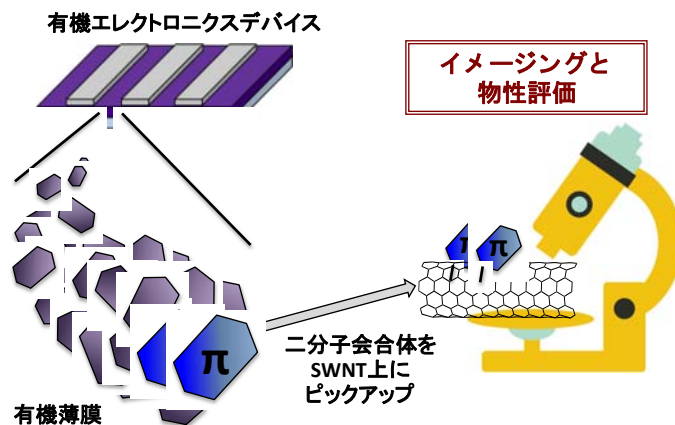


図1 本研究の概念図

有機化学反応により、SWNTの側壁に色々な有機分子を化学結合で連結できることが知られています。中でも、有機ラジカルとの反応は効率よく起こるため、頻りに利用されています。この反応を用いると、有機分子が対になってSWNTの上に繋がれるということが、理論的な研究から予想されました。しかしながら、実際に実験結果でそれを証明した例はありませんでした。本研究では、この反応を用いて、ピレン^{*8}と呼ばれるパイ共役系化合物^{*9}の二分子会合体をSWNTの上に形成させることを試みました。電子顕微鏡観察により試料の構造観察を行うと、狙い通りに2つのピレンがSWNT上で重なり合って繋ぎ止められている様子を見ることができました。得られた画像を詳細に解析する

ことで、ピレン二分子会合体におけるピレン間の距離や交差角度を見積もり、会合構造を決定することができます。なお反応の経路を工夫することにより、ピレンが対を作らずに単分子で SWNT に繋がれている試料を作製し、その様子を電子顕微鏡観察で可視化することにも成功しています。

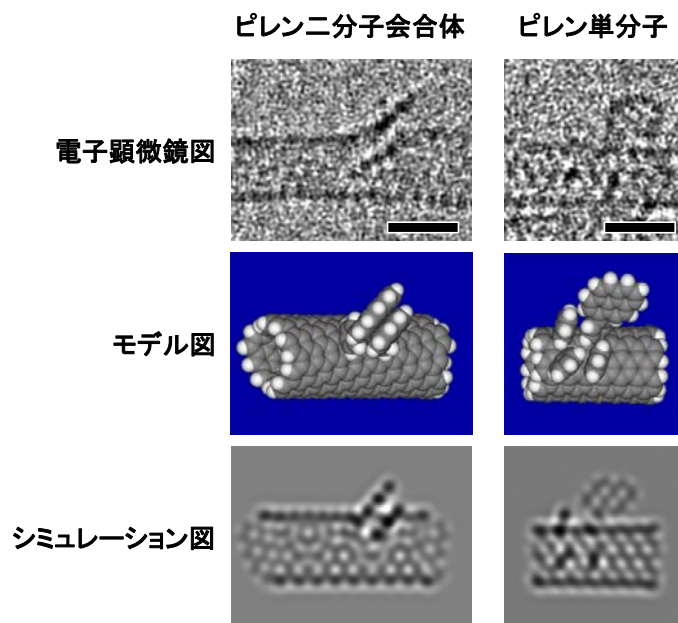


図 2 SWNT 上に繋がれたピレン二分子会合体とピレン単分子の電子顕微鏡像とモデル図およびシミュレーション図。バーの長さは1ナノメートル。

また、数十秒間電子線を照射したまま動画を撮影しても、ピレンの二分子会合体は壊れることはありませんでした。これにより、SWNT の壁が、有機分子会合体を撮像するための土台として優れていることが示されました。

本研究で得られた試料は、SWNT 上でのピレン二分子会合体構造を保ったまま溶媒中に分散させることができます。そのため、分光測定などの様々な物性測定が溶液系で行えるという利点があります。実際に、ピレン二分子会合体では、電子顕微鏡観察で見られた会合構造を反映して、ピレン単量体では見られない特異的な性質が見られました。たとえば、ピレン単量体では紫外光しか吸収しないのに対し、ピレン二分子会合体は可視光も吸収することがわかりました。さらに、二分子会合体形成により電子を放出しやすくなるために、光を吸収することでピレン二分子会合体から SWNT に電子の移動が起こり、ピレン上にプラス、SWNT 上にマイナスの電荷を形成することがわかりました。

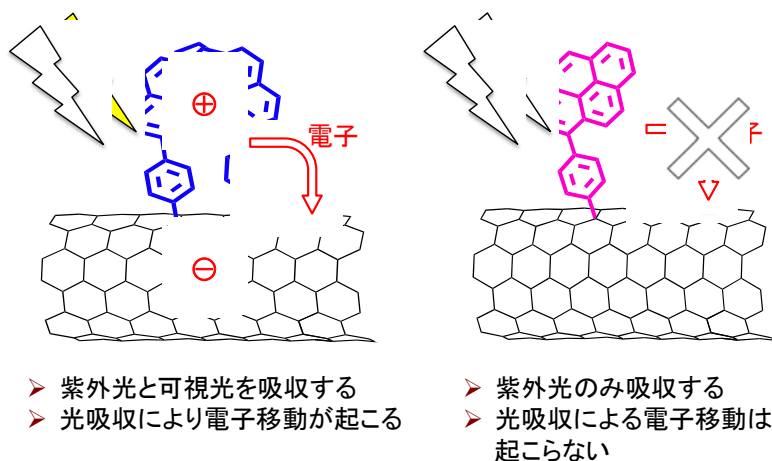


図3 SWNT 上でのピレンの会合構造を反映した光物性の違い。
(左：ピレン二分子会合体、右：ピレン単量体)

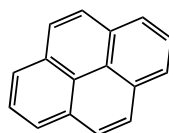
3. 今後の期待

今回、本研究グループが開発した手法は、ピレン以外の有機半導体性分子にも適用できる汎用性の高いものです。会合体構造の直接的なイメージングにとどまらず、光学的・電子的な諸物性を、会合体構造を保ったまま解明できます。今後は、天然の光合成で重要な役割を果たすクロロフィルの類縁体や、パイ共役系高分子などにも展開します。また有機分子と SWNT を繋ぐリンカーの構造を変えて相互作用の仕方を変化させつつ、それらの諸物性を明らかにして行く予定です。これにより、有機トランジスタや有機発光ダイオード、有機太陽電池などの、有機エレクトロニクスデバイスの性能の鍵を握る分子間相互作用を解明することに寄与できると期待されます。

用語解説・注釈

- ※1 **会合体**：複数の同種の分子が比較的弱い分子間力によって集合した状態。また、会合体を形成していない状態を単量体という。
- ※2 **分子間相互作用**：複数の分子の間にはたらく相互作用。分極している分子間にはたらく双極子相互作用、無極性分子間にはたらく分散力、パイ電子を有する分子間にはたらくパイ-パイ相互作用などがある。
- ※3 **カーボンナノチューブ**：飯島澄男（産業技術総合研究所 名誉フェロー）が1991年に発見した、ダイヤモンド、非晶質、黒鉛、フラーレンに次ぐ5番目の炭素材料。グラフェンシートが直径数ナノ（10億分の1）メートルに丸まった極細チューブ構造を有している。グラフェンシート1枚からなるものを単層カーボンナノチューブ、2枚以上が同心円上に重なった構造を取るものを多層カーボンナノチューブという。
- ※4 **光物性**：光が物質に入射した際に、その物質が示す変化。光吸収特性や発光特性、および光吸収による電子移動現象などを含む。
- ※5 **有機半導体性分子材料**：半導体としての性質を示す有機分子材料。多くは、低分子および高分子のパイ共役系化合物である。

- ※6 **電子顕微鏡**：観察対象に電子線をあてて拡大像を得る顕微鏡。観察対象を透過してきた電子を利用して観察する透過型電子顕微鏡（TEM）や、反射した電子を利用する走査型電子顕微鏡（SEM）があり、本研究で用いたのは前者である。
- ※7 **有機ラジカル**：不対電子をもつ有機分子。通常、有機分子においては、電子は2つずつ対になって存在し、安定な物質を形成するが、熱や光などのエネルギーにより化学結合が解裂して不対電子ができ、有機ラジカルとなることがある。有機ラジカルは一般に反応性が高い。
- ※8 **ピレン**：ベンゼン環が4つ菱形状につながった有機分子。強い蛍光性を示す。



- ※9 **パイ共役系化合物**：ベンゼン環などのパイ電子をもつ構造が連結した化合物。パイ電子は比較的動きやすいため、半導体としての導電性を示す。また、パイ共役系分子（化合物中に、単結合と多重結合が交互に存在し、多重結合上の電子が分子全体に広がった分子）が鎖状につながったものをパイ共役系高分子という。

論文タイトルと著者

“Molecular Interaction on Single-Walled Carbon Nanotubes Revealed by High-Resolution Transmission Microscopy”

Tomokazu UMEYAMA, Jinseok BAEK, Yuta SATO, Kazu SUENAGA*, Fawzi ABOU-CHAHINE, Nikolai V. TKACHENKO*, Helge LEMMETYINEN, Hiroshi IMAHORI*
Nature Communications | DOI: 10.1038/ncomms8732