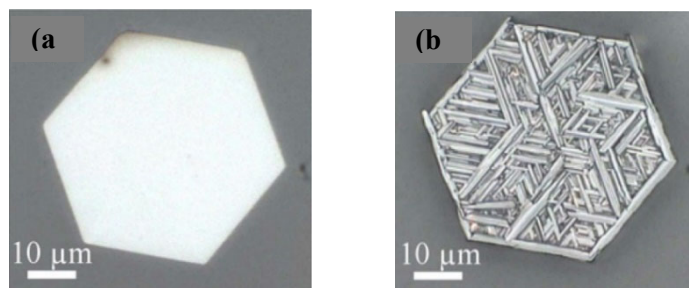


横浜市立大学との共同研究

技術補佐員 金田 祐子

当センターは、2017年より公立大学法人横浜市立大学（以下、横浜市大）橋研究室と共同研究をさせていただいており、これまで、カーボンナノウォール(CNW)、フラーレン(C₆₀)、グラフェンナノリボン(GNR)、カーボン量子ドット(C-QDs)など様々な試料の透過電子顕微鏡(TEM)観察を実施してきました。その中で、昨年、横浜市大発表の論文*に共著者として載せていただいた、C₆₀結晶のTEM観察について紹介します。

本研究の四塩化炭素(CCl₄)溶媒和C₆₀結晶は、良溶媒にトルエン、貧溶媒にCCl₄を用いて液-液界面析出法により合成されます。図1の光学顕微鏡像に示すとおり、析出する結晶は六角形であり、風乾により多くの棒状結晶が現れ、その外形は六角形の形状が保たれることがわかりました。これらの結晶について、結晶構造情報を得るため、TEM観察を実施することになりました。



(a) 乾燥前

(b) 乾燥後

図 1. C₆₀結晶光学顕微鏡像

まず、受け取った試料をTEMで観察した際に認識した課題は以下の4点です。

- ① 試料が厚い。(電子回折図形を撮影するため、ある程度薄い結晶を探す必要がある。)
- ② 結晶が壊れてばらばらになっているもの、重なっているものが多い。(六角形の形状が残っていて、結晶同士が重なっていない視野を探す必要がある。)
- ③ 電子線をしばらく当てていると試料に割れが生じてしまう。(できるだけ素早く作業する必要がある。)
- ④ 六角形全体の電子回折図形を希望されていたが、結晶一つ一つが大きく(直径20~60 μm)、電子回折図形の視野を制限するための絞り(最大直径数 μm)を入れると視野範囲が六角形の一部のみとなる。

試料にもよりますが、①~③に示したような視野探しや電子線によるダメージはTEM観察においてよく課題になります。④の視野範囲について、どのようにデータを取ればよいか考え、以下のように撮影しました。図2にC₆₀結晶のTEM観察結果を示します。図2(a)~(c)中の挿入図はそれぞれ赤枠の領域の電子回折図形となります。図2(a)に示すとおり、六角形結晶からは六方対称性を持つ単結晶に対応するスポットが得られました。また、図2(b)、(c)のTEM像に示すように、棒状結晶は六角形の辺にそれぞれ平行に配向し、

相互に約 60° の相対角度で形成されていたので、この 3 方向の棒状結晶が入る視野と、それぞれの方向の棒状結晶単体について電子回折図形を撮影しました (図 2 (C) では 1 方向のみの電子回折図形を示しています)。3 方向の棒状結晶を含む領域からは、3 つの回折パターンを重ねた電子回折図形が得られ、互いに 60° の相対角度であることが確認されました。なお、TEM 観察により得られた結晶構造情報は、横市大で測定した X 線回折のデータと一致する結果となりました。

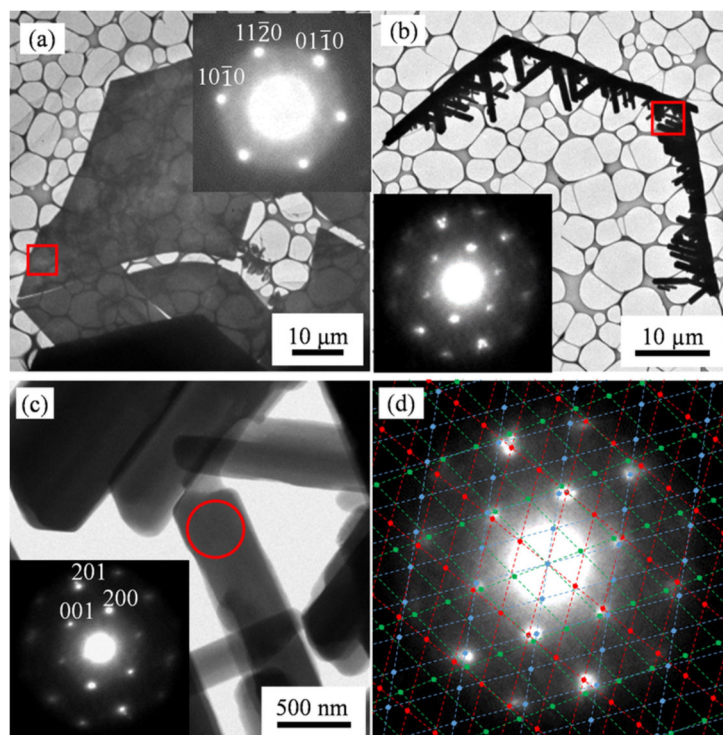


図 2. C_{60} 結晶の TEM 像および電子回折図形

- (a) 六角形結晶
- (b) 棒状結晶
- (c) 棒状結晶, (b) の赤枠部分を拡大
- (d) 棒状結晶, (b) の電子回折図形拡大図

今回、このように撮影した TEM 像および電子回折図形を論文に掲載していただきました。私が担当した部分はごく一部ですが、研究を進める中で少しでも役に立てたことは非常に有難く、実施した仕事は何らかの形になることはとても嬉しく思います。

4 年前に当センターに着任してから、TEM をはじめとする顕微鏡像観察を行っています。それぞれの試料や目的に応じた試料作製、および得られたデータの解釈が特に重要だと感じています。データの解釈では、得られた像や図形から、いかに情報を引き出すかが今後の自身の課題です。共同研究や依頼分析を実施していく中で、データの取得のみでなく依頼元の研究課題に対して有用な提案ができるように、技術向上を意識して今後の業務に取り組みたいと考えています。

* Saori Yamamoto, et al. *Chem. Phys. Lett.* 730, 105-111 (2019)