

広角 X 線回折による自己組織化ナノ構造体の構造解析 Structural Analyses of Self-Assembled Nano-Objects by Wide-Angle X-Ray Diffraction

山本 洋平^a, 金 廷恩^b, 加藤 健一^c, 相田 卓三^{a,d}

Yohei Yamamoto^a, Jungeun Kim^b, Kenichi Kato^c, Takuzo Aida^{a,d}

^a 科学技術振興機構 ERATO-SORST, ^b 高輝度光科学研究センター, ^c 理化学研究所, ^d 東京大学

^aJST ERATO-SORST, ^b JASRI/SPring-8, ^cRIKEN, ^dThe University of Tokyo

ヘキサベンゾコロネン (HBC) 誘導体からなる自己組織化ナノチューブが一軸配向したファイバー試料を作製し、SPring-8 の BL02B2 による X 線回折測定を行い、分子の集積構造の解析を行った。その結果、HBC 平面はナノチューブの長軸方向に対し垂直に配向し、45 度方向にスリップしながら積層してらせんを形成していることを明らかとした。また、様々な HBC 誘導体からなる構造体の X 線回折測定を行い、ナノチューブを形成するために必要な因子を推定した。

We conducted a structural analysis of self-assembled hexabenzocoronene (HBC) nanotubes by X-ray diffraction using a synchrotron radiation beam on 02B2 beam line at SPring-8. For the experiments, we prepared a fiber sample, in which most nanotubes were oriented toward the longer axis direction of the fiber. We found that the HBC disc plane in the nanotube lies perpendicular to the longer axis of the nanotube, and stacked on one another toward 45° direction. We investigated various HBC derivatives, and determined which factors are essential for the formation of nanotube.

キーワード：ヘキサベンゾコロネン、自己組織化、ナノチューブ、X 線回折、シンクロトロン放射光

背景と研究目的： 分子の自己組織化は自然界で広く見られる現象で、例えば私たちの体も生体分子の自己組織化により形成されている。最近我々の研究グループでは、自己組織化を利用して、有機半導体材料として知られている分子から、直径 20 ナノメートル、長さ数十マイクロン以上にもおよぶチューブ状構造体が形成することを報告した¹⁾。用いた分子は、グラファイトの一部を切り取った構造のヘキサペリヘキサベンゾコロネン (HBC) という平板状分子である。この分子に親水部位と疎水部位を左右非対称に取付けると(図 1)、二分子膜といわれる構造へと分子が自己組織化してテープ状構造体を形成し、そのテープが巻き上がることによってナノチューブを形

成する。しかし、ナノチューブの壁内部において分子がどのような配列構造をとっているのか詳細は明らかとなっていなかった。今回、大型放射光施設 SPring-8 のシンクロトロン放射光 (ビームライン 02B2) を用いてナノチューブの X 線回折実験を行い、得られた回折パターンを解析することにより、分子配列構造を検討したので、報告する。

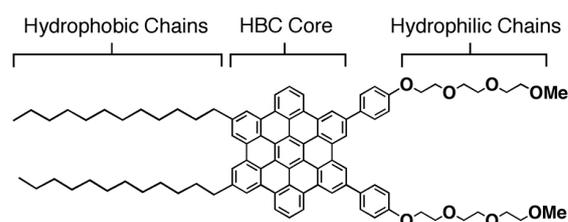


Fig. 1. Molecular structure of Gemini-shaped HBC.

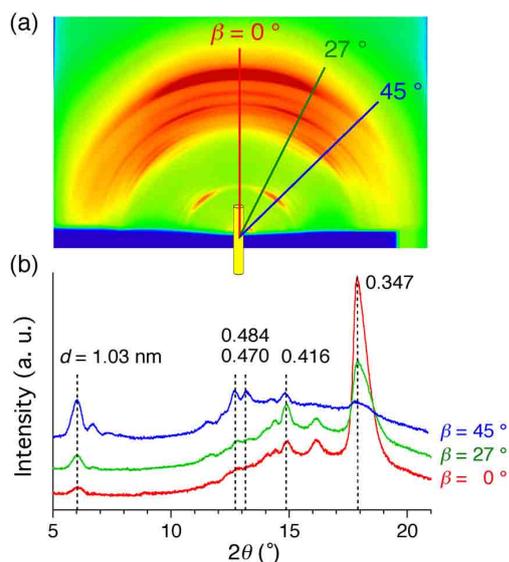


Fig. 2. (a) 2D-WAXD image of a macroscopic fiber consisting of aligned HBC nanotubes. (b) X-ray diffraction Profiles of the fiber at β -angles of 0 (red), 27 (green), and 45° (blue).

実験： X線回折法により詳細な構造解析を行うためには、測定を行うに先立ち、たくさんのナノチューブを一方向に配列させる必要がある。これまでに我々は、糸を紡ぐ要領で、多くのナノチューブの方向を揃え、直径 0.2 ミリ、長さ数センチ程度の繊維へと束ねることに成功していた²⁾。このファイバー試料を鉛直方向に立てた状態で横から放射光 X線を入射し、ナノチューブの回折パターンを得た (図 2)。

結果・考察： 得られた回折パターンを詳細に解析した結果、図 3 に示すような分子配列構造を導いた³⁾。ナノチューブの壁内部において HBC 分子は、分子面をナノチューブの長軸に対し直交した面内に向けて二分子膜を形成し、HBC 部位同士がナノチューブの長軸方向に対し 45° の方向にらせん状に積み重なりながらチューブを形成する。また、HBC 部位に結合した 2 つのベンゼン環ユニットは

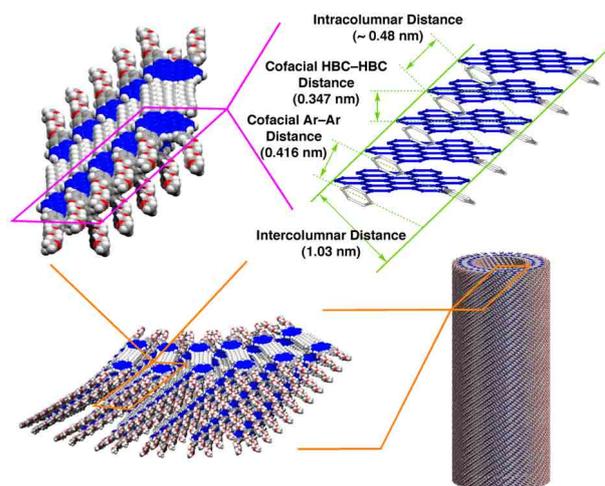


Fig. 3. Schematic representations of the hierarchical self-assembled structures of HBC derivative. (top) π -Stacked arrays, (Bottom left) bilayer wall, and (bottom right) nanotube.

HBC 平面に対して約 27° 回転しており、このねじれの向きがらせんの巻き方向を決定していることが示唆された。

結論： 双頭型 HBC 誘導体の自己組織化により形成するナノチューブから、鮮明な X線回折パターンを得ることに成功した。その詳細な解析により、ナノチューブの壁内部の分子配列構造を決定した。

参考文献

- 1) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **304** (2004) 1481.
- 2) Y. Yamamoto, T. Fukushima, W. Jin, A. Kosaka, T. Hara, T. Nakamura, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, T. Aida, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1297.
- 3) W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 9434