

## 分子で探るモアレの化学 - 「不整合二層炭素膜」を選んで組み上げ -

### 1. 発表者：

磯部 寛之（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 教授）

松野 太輔（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 助教）

### 2. 発表のポイント：

- ◆ 炭素膜二枚をずらして重ねることで生じる「モアレ（ずれの周期性）」は超伝導物質などの材料科学分野で注目されています。本研究では、この「モアレ」を「ナノカーボン分子」で実現することに世界ではじめて成功しました。
- ◆ 数種類の組み合わせが想定されるずらした構造のうち、特定の二層膜構造が選択的に得られることを発見しました。
- ◆ 明確で一義的な構造をもつカーボンナノチューブ分子を用いたことで、定説とは異なる選択性が生じることが明らかとなりました。長い二層型カーボンナノチューブの研究からは知り得なかった事実です。

### 3. 発表概要：

東京大学大学院理学系研究科の磯部寛之教授の研究グループは、ずれから生じる周期性「モアレ」を、分子の世界に登場させました。最近、物理学分野で注目されている「モアレ（ずれの周期性）」をはじめて分子で実現したものです。研究グループは、カーボンナノチューブの部分構造をもった分子を、大小二種類の筒状分子として設計・合成したところ、それらを混ぜるだけで二層型カーボンナノチューブが組み上がりました。用いた筒状分子には、それぞれ炭素の並びに「右巻き」と「左巻き」の種類があるため、原理的には、二層型カーボンナノチューブに、4種類の組み合わせが生じるはずですが、しかし、実験的に得られた二層型カーボンナノチューブは「右巻きと左巻きの組み合わせ」のみでした。二層型カーボンナノチューブの組み上げの際に、構造の選択性が存在することを示すはじめての発見です。さらに、生じた二層型カーボンナノチューブは、炭素の六角形の並びに「不整合」とよばれる「ずれ」があり、組み合わせる前にはなかった新しい周期性が出現しました。「不整合組み合わせ」は、新しい超伝導物質などとして、とくにナノカーボンを扱う物理学・材料科学分野で注目されており、本成果は、こうした不整合性を分子の世界で実現できることをはじめて明示したものです。今後の炭素材料が発展のために、重要な基礎的知見となることが期待されます。

本研究結果は、国際学術雑誌「ネイチャー・コミュニケーションズ (*Nature Communications*)」に2021年3月10日に掲載されます。

### 4. 発表内容：

炭素原子の六角形が平面状に並んだ層状構造は、古くは黒鉛（グラファイト）としてのみ知られていました。20世紀末からナノメートルサイズの構造をもつ炭素がナノカーボン(注1)として登場し、その独特の形状・性状から新しい材料として期待されています。ごく最近、炭素の層状構造を二層重ねる際には、「ずれた配置」をとり得ることに注目が集まってきました(図1)。このずれた重ね合わせ「不整合組み合わせ」と、そこから生まれる新しい大きな繰り返し模様「モアレ（ずれの周期性）」からは、超伝導などの新しい性質をもたらすことが見

いただされています。近年、ナノカーボンの物理学や材料科学の分野を中心に、広く注目を集めている研究課題で、その代表的な例は、二層型グラフェンや二層型カーボンナノチューブです。

ところが、これまでのナノカーボンのモアレは、一つの明確な分子構造をもつ例がなく、分子の世界の言葉「化学」を用いた理解にまでは至っていませんでした。例えば、二層型カーボンナノチューブのモアレではさまざまな組み合わせが可能ですが、可能な組み合わせのうち、どのような構造が安定となるのかなどについては、推定や提唱はあるものの、確たる証拠や結果は得られていませんでした。

今回、研究グループは、カーボンナノチューブの部分構造をもったナノカーボン分子を、大小二種類の筒状分子として設計し、化学合成しました。そして、この二つの筒状分子を混ぜたところ、自発的に二層型カーボンナノチューブ分子が組み上がりました。一義的に構造の決まった「分子性物質（注2）」として「モアレ」を登場させたはじめての例です（図2）。

大きな発見は、二層型カーボンナノチューブ分子の組み上げの際、特定の組み合わせ構造が好まれて生成する「選択性」があったことです。今回の研究の筒状分子は、いずれも「らせん型カーボンナノチューブ分子（注3）」であり、それぞれに右巻きと左巻きという種類が存在しました。このため、二層型カーボンナノチューブ分子の組み上げの際には、「右巻き同士／左巻き同士」と「右巻きと左巻き」の2組、合計4種類の組み合わせが生じ得るはずですが、ところが実験的には「右巻きと左巻き」の「異なるらせんをもつ組み合わせ」のみが得られたのです（図3,4）。またこの二層型カーボンナノチューブ分子では、層間での電子的な相互作用があることが見いだされており、モアレによる物性制御が可能となることが示唆されました。先行研究では、電子顕微鏡の観察結果により「同じらせんをもつ組み合わせの二層型カーボンナノチューブが安定であろう」という提唱がなされていましたが、本成果はその定説を覆すものとなります。

本成果は、長い二層型カーボンナノチューブの研究からは解き明かせなかった特性を明確にするとともに、不整合性による「モアレ」が分子を用いて設計・合成できることをはじめて明示したものです。今回の研究成果は、「モアレの分子設計」という新しい研究課題の登場を示すものであり、こうした新研究が活発となれば、将来、機能性材料の基盤となる可能性があります。今後の炭素材料の発展に、重要な基礎的知見となることが期待されます。

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業総括実施型研究（ERATO）「磯部縮退 $\pi$ 集積プロジェクト」および科学研究費助成事業の一環として進められました。X線回折による分子構造決定には、一部、大型放射光施設 SPring-8（注4）の最先端設備が活用されています。

研究者の氏名・所属：

松野 太輔（まつの たいすけ）	： 東京大学大学院理学系研究科 助教
大友 雄太郎（おおとも ゆうたろう）	： 東京大学大学院理学系研究科 大学院生（研究当時）
染谷 真希（そめや まき）	： 東京大学大学院理学系研究科 大学院生
磯部 寛之（いそべ ひろゆき）	： 東京大学大学院理学系研究科 教授

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：「*Nature Communications*」（2021年3月10日に電子版公開予定）

論文タイトル：Stereoselectivity in spontaneous assembly of rolled incommensurate carbon bilayers  
（和訳：不整合な筒状炭素二重層の立体選択的会合）

著者：Taisuke Matsuno\*, Yutaro Ohtomo, Maki Someya & Hiroyuki Isobe\*

DOI 番号 : 10.1038/s41467-021-21889-8

URL : <https://www.nature.com/articles/s41467-021-21889-8>

(オープンアクセス論文のため、どなたでも無料でお読みいただけます)

## 6. 問い合わせ先 :

(研究に関すること)

東京大学大学院理学系研究科 化学専攻

教授 磯部 寛之 (いそべ ひろゆき)

TEL : 03-5841-4777 Fax : 03-5841-4162

E-mail : [isobe\[at\]chem.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:isobe[at]chem.s.u-tokyo.ac.jp)

東京大学大学院理学系研究科 化学専攻

助教 松野 太輔 (まつの たいすけ)

TEL : 03-5841-4778

E-mail : [tmatsuno\[at\]chem.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:tmatsuno[at]chem.s.u-tokyo.ac.jp)

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部

加藤 豪 (かとう ごう)

TEL : 03-3512-3528 Fax : 03-3222-2068

E-mail : [eratowww\[at\]jst.go.jp](mailto:eratowww[at]jst.go.jp)

(報道に関すること)

東京大学大学院理学系研究科・理学部

学術支援職員 吉岡奈々子、教授・広報室長 飯野雄一

TEL : 03-5841-8856

E-mail : [kouhou.s\[at\]gs.mail.u-tokyo.ac.jp](mailto:kouhou.s[at]gs.mail.u-tokyo.ac.jp)

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : [jstkoho\[at\]jst.go.jp](mailto:jstkoho[at]jst.go.jp)

## 7. 用語解説：

### 注1：ナノカーボン

グラファイト、ダイヤモンド、非晶質炭素に次ぐ炭素同素体で、ナノメートルサイズの構造をもつ物質の総称。近年、新しい材料として注目を集めている。大澤映二により 1970 年に予言され、クロトー、カール、スモーリーらによって 1985 年に発見された球状のフラーレン、1991 年に飯島澄男により発見された筒状のカーボンナノチューブ、2004 年にガイム、ノボセロフらによって単離されたグラフェンの三種が代表例である。

### 注2：分子性物質

同一の構造をも単種の分子からなる物質が分子性物質（Molecular Entity）と呼ばれる。一方、異なる構造を持つ分子の混合物は化学種（Chemical Species）とよばれる。一般にナノカーボンは一義的な構造を持たない化学種であるが、分子性物質として取り扱える「ナノカーボン分子」の登場により、「化学」としての理解が進みつつある。

### 注3：らせん型カーボンナノチューブ分子

カーボンナノチューブは、炭素原子の並び方の違いによってアームチェア型、らせん型、ジグザグ型の三種類に大別される。このうち、らせん型カーボンナノチューブでは炭素原子がらせん状に並んでおり、右巻きと左巻きの二種類の構造が存在する。このらせん型カーボンナノチューブの部分構造を「分子性物質」として取り出したものがらせん型カーボンナノチューブ分子である。

### 注4：大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設。SPring-8 の施設名は Super Photon ring-8 GeV（ギガ電子ボルト）に由来する。利用者支援などは高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っている。

## 8. 添付資料：

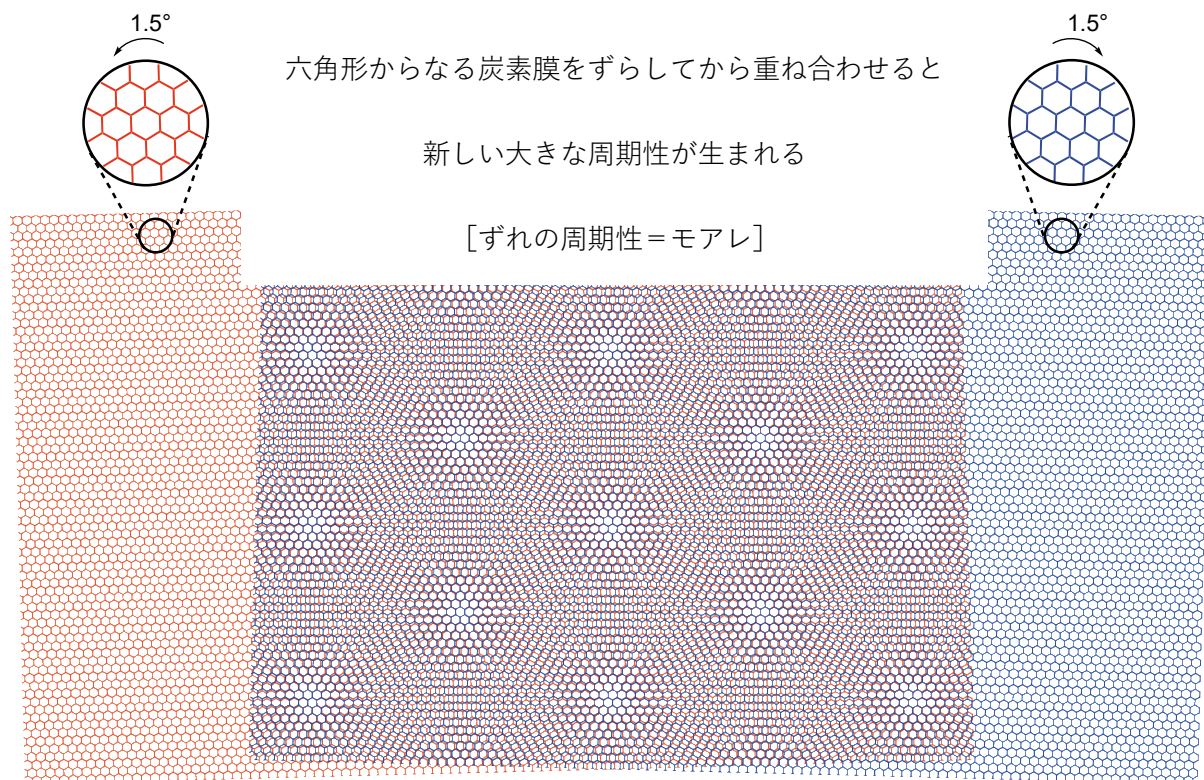


図1. 層状炭素を二層重ねる際に生じるモアレ（ずれの周期性）。赤色で示した層と青色で示した層は、ずらした角度で重なっている。「ずれた」配置から生じる大きな周期性からは、本来もっていなかった新しい性質・特性が生まれる。

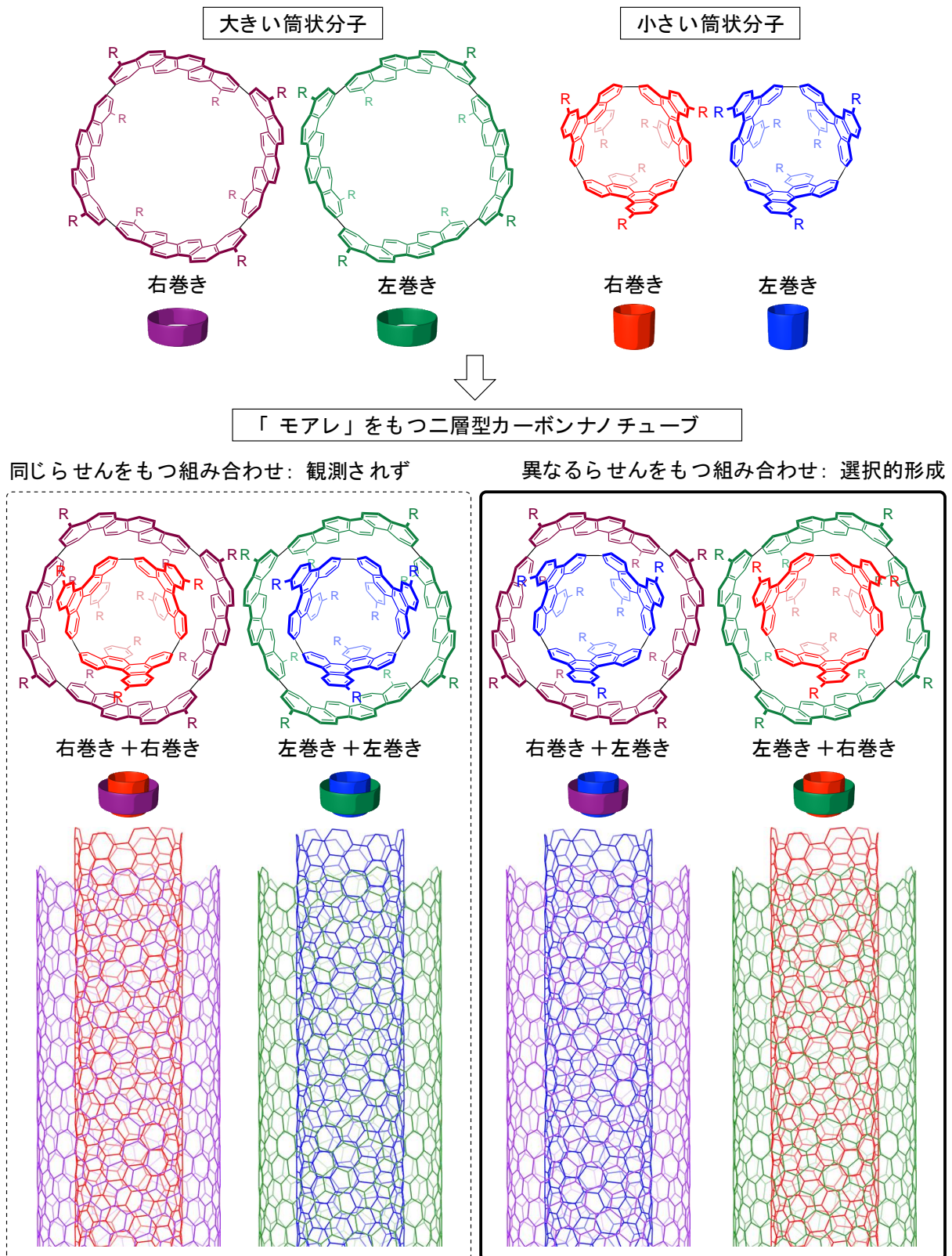


図2. 分子モアレのつくりかた。大小二種類の筒状ナノカーボン分子を混ぜて二層型カーボンナノチューブ分子を組み上げる。筒状分子には右巻きと左巻きがあり、原理的には、その組み合わせから4種類の二層型カーボンナノチューブ分子が生じ得る。実験では、右巻きと左巻きの組み合わせである「異なるらせんをもつ組み合わせ」のみが得られた。それぞれの分子の下には、対応する長い二層型カーボンナノチューブの構造を示している。

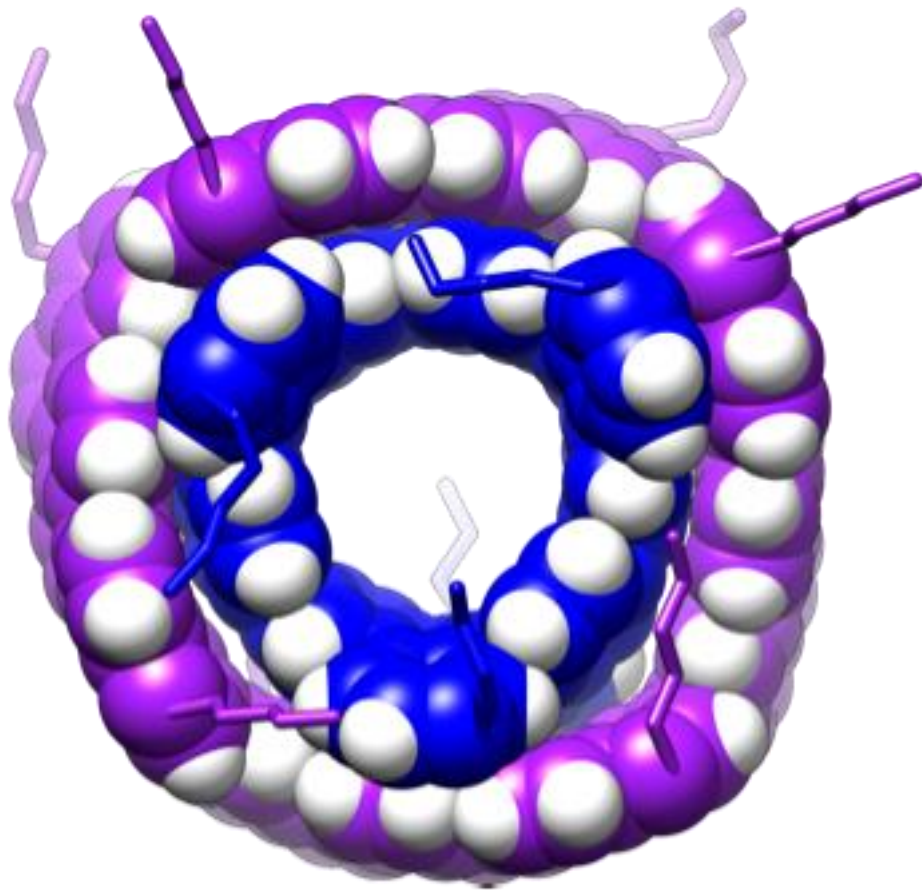


図3. 分子モアレの結晶構造。「異なるらせんをもつ組み合わせ」からなる二層型カーボンナノチューブ分子。

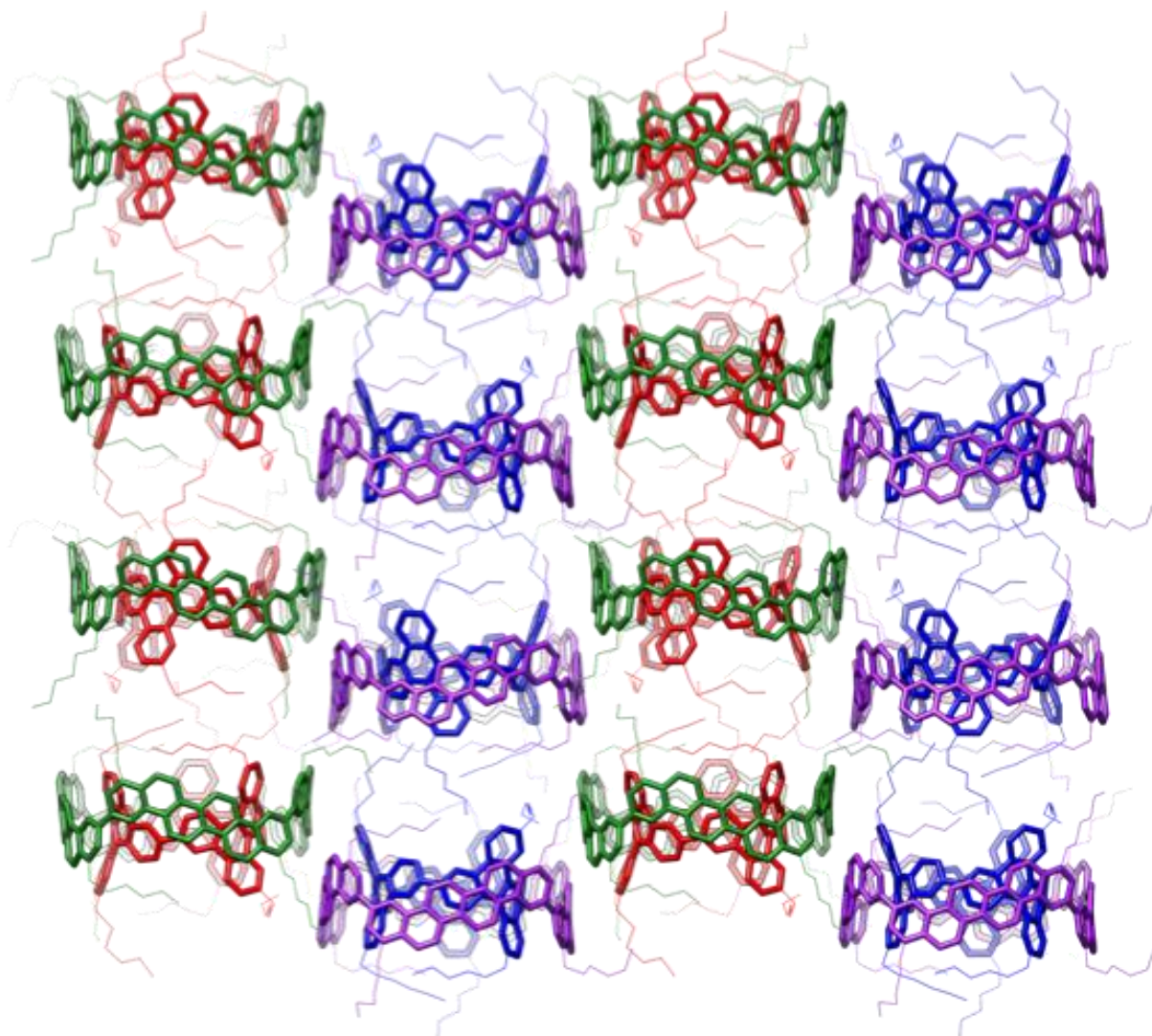


図4. 分子モアレの結晶構造の結晶内の充填構造。二層型カーボンナノチューブ分子が積み重なり縦に並んだ構造を取っている。



## 9. 参考情報：

磯部寛之教授らの代表的な関連先行研究については、以下のプレスリリースもご参照下さい。

- ・世界初 窒素ドーブ型ナノチューブ分子登場 (2020年4月14日)  
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2020/6741/>
- ・新しいナノチューブ登場 (2019年1月11日)  
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/info/6191/>
- ・研究室の扉：東京大学大学院理学系研究科による動画での研究紹介 (2018年11月21日)  
<https://youtu.be/wdI347pp4OI>
- ・水素結合のリレーで軸回転 (2018年9月17日)  
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2018/6052/>
- ・(ほぼ) 摩擦なし：分子の世界のベアリング (2018年5月15日)  
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2018/5879/>
- ・キラル筒状分子の右手と左手 (2017年11月28日)  
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/info/5661/>
- ・二輪型分子ベアリングの自発的・自己選別組み上げ (2016年11月17日)  
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2016/5139/>
- ・筒状分子の化学と数学 (2016年6月28日)  
<https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2016/4900/>
- ・ナフタレンから全固体リチウムイオン電池の負電極材料 (2016年5月16日)  
[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2016/20160516\\_000632.html](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2016/20160516_000632.html)
- ・トルエンから単層有機 EL の新材料 (2015年11月5日)  
[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20151105\\_000587.html](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20151105_000587.html)
- ・ナノサイズのコマの歳差と自転運動 (2015年3月2日)  
[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20150302\\_000541.html](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2015/20150302_000541.html)
- ・有限長カーボンナノチューブ分子内部の秘密 (2014年5月27日)  
[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2014/20140527\\_000468.html](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2014/20140527_000468.html)
- ・カーボンナノチューブの有限長指標 (ものさし) について (2014年1月22日)  
[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2014/20140122\\_000443.html](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2014/20140122_000443.html)  
<http://www.orgchem2.chem.tohoku.ac.jp/finite/>
- ・顔料から伸長型有限長カーボンナノチューブ分子 (2013年5月22日)  
[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2013/20130522\\_000388.html](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/news/press/2013/20130522_000388.html)
- ・有限長カーボンナノチューブ分子を活用した溶液中のナノベアリングについて (2013年1月9日)  
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2013/01/press20130108-01.html>
- ・世界初ジグザグ型有限長カーボンナノチューブ分子の化学合成について (2012年7月18日)  
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2012/07/press20120710-01web.html>
- ・世界初らせん型有限長カーボンナノチューブ分子の選択的化学合成について (2011年10月12日)  
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2011/10/press20111006-02.html>