

有機単分子の高分解能電子顕微鏡観察

Single Molecular Imaging by HR-TEM

末永 和知, 越野 雅至, 劉 崢, 佐藤 雄太, Chuanhong Jin
Kazu Suenaga, Masanori Koshino, Zheng liu, Yuta Sato and Chuanhong Jin

産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター

要旨 有機分子の電子顕微鏡観察を行う場合、いちばんの障害が電子線ダメージであることは言を俟たない。とくに有機単分子の高分解能観察においては十分な感度と分解能を達成するために、極めて大きなドーズ量が必要となる。我々は試料固定法を工夫することで、電子線ダメージの二次的な拡散をできる限り抑えることを試みた。本稿では、単分子の高分解能観察に成功した数少ない例を紹介しながら、我々なりの電子線ダメージに対する見解や将来の方針などを議論する。

キーワード：高分解能電子顕微鏡、電子線損傷、分子イメージング、フラーレン、カーボンナノチューブ

1. はじめに

電子顕微鏡を用いて有機分子の構造を直接観察しようという研究への期待はたいへん大きい。今現在、主流となっているのは観察対象となる分子を結晶化させて平均的な構造を見ようというアプローチで、単分子の観察としては藤吉らのDNA観察などを除けばあまり多くの例は見られない。分子結晶を使って構造解析を行うのであれば、もちろん結晶の大きさが小さくてすむというメリットはあるものの、電子顕微鏡ではX線回折から得られる構造解析の精度にどうしてもかなわない。最近では単粒子解析といって多くの同一分子の電子顕微鏡像から有機分子の構造を再構成するという試みも盛んに行われている¹⁾。

電子顕微鏡の特長は試料の局所的な情報が得られることであることは疑いないのであるから、多数の分子の平均的な構造ではなく、たとえ分解能や精度は悪くても単分子の高分解能観察を目指すことも重要である。ところが有機分子の場合、無機材料に比べて電子線によるダメージの影響が極めて大きく、高分解能 (HR-TEM) 観察に必要な十分なドーズを与えることが困難である。とくに軽元素からなる有機分子の観察には後述するように非常に大きな電子線量が必要なため、有機単分子のHR-TEM観察については、筆者自身を含め多くの人が今でも懐疑的である。ところがある特定の条件下では有機単分子の観察が可能であることが最近わかってきた。本稿では、筆者らのグループが進めている「軽元素からなる非周期性物質の高分解能観察と元素分析」を目指した研究の一端をご紹介させていただきたい。とくにダメージの影響をできる限り軽減して電子線のドーズを可能な限り増やすことで

のみ、軽元素からなる単分子の可視化が実現できる。ここでは我々なりの考え方と実験のアプローチそれに結果の解釈を示すが、必ずしも我々が正しい認識をしているとは限らない。その場合は読者の方々からご意見を拝受できれば幸いである。

2. 電子線ダメージの種類とその対策

ある原子がたったひとつ真空中に何らかの方法で固定されていてTEM観察中にまったく動かないと仮定した場合、その単原子を電子顕微鏡で観察するのは難しいことではない。ただ電子線のドーズ量を増やしてさえ行けば、炭素原子であろうと水素原子であろうと必ず検出できる。ところが我々がプローブとして使う電子線は、必ず観察対象の物質と相互作用を起こすため、観察対象はかならず何かしらの変化を生じるため厄介である。電子線による試料ダメージには大きく分けて、

- ①ノックオンによるはじき出し、
- ②非弾性散乱によるイオン化、
- ③フォノンによる温度上昇、
- ④欠陥の二次的拡散 (cross-link など)

が挙げられる。これ以外にも誘電応答などの相互作用が重要であるが今回は考えないことにする。有機結晶などの電子顕微鏡観察時のダメージを軽減するためには、試料冷却を行うことが有効であることが知られているが、これは上記の③と④を抑制する効果がある。①のノックオンによるはじき出しを低減するには加速電圧を下げるのが極めて効果的である。

②の非弾性散乱によるイオン化は、原子間結合の切断に直接つながるために、とくに有機分子観察においては致命的なダメージである。しかし残念ながらこの②非弾性散乱を低減させる有効な方法はない。加速電圧を上げて非弾性散乱断面積を相対的に減少させるのが有効であるという意見をときどき聞くことがあるが、これは間違いである。なぜなら散乱の

確率を下げる（すなわち電子線の透過能を上げる）ということは、その分だけ情報をもたない電子の数比を増やすだけである。試料の極めて厚い分子結晶を TEM 観察する場合は高加速電子線を用いたほうが一見有利に見える場合もあるかもしれないが、観察対象が単分子の場合、構成する原子の弾性散乱断面積と非弾性散乱断面積の加速電圧依存性がほぼ同じ振る舞いを示す限りは²⁾、高加速にするメリットは何もない。弾性散乱もしくは非弾性散乱した電子だけが我々に試料の情報をもたらしてくれるのである。積極的に散乱が起こる実験条件を選ぶのが当然である。

3. カーボン単原子検出に必要なドーズ量と各種分子結晶の許容ドーズ量

カーボン単原子の検出に必要なドーズ量を実験的に求めるには、真空中にカーボン単原子を固定して電子顕微鏡観察を行うのが理想的である。擬似的な例としてグラフェンやカーボンナノチューブなど一層のグラファイトで構成された物質中のカーボン単原子のコントラストを背景ノイズから抽出する場合を考える。2004年の我々の実験では、グラファイト層中のカーボン単原子鎖（0.21 nm 間隔）を80%以上の信頼度でHR-TEM像に捉えるために、加速電圧120 kVの場合でおよそ60,000電子/nm²のドーズ量が必要であった³⁾。ただし背景ノイズはイメージングデバイスの選択、とくに検出効率（入射電子ひとつあたりのカウント数）や読み出しノイズ、に大きく依存するのでこの数値は普遍的なものではない。もちろん必要な空間的な精度が高くなるほど必要なドーズ量は多くなるし、また観察中の試料に顕著なダメージがないことが前提である。

以前から知られているさまざまな分子の許容ドーズ量を図1に示した⁴⁾。上述のカーボン単原子の検出に必要なドーズ量は、60,000電子/nm²（≒1 C/cm²）であるので、一見するとほとんどの分子は、高分解能電子顕微鏡観察に耐えられないと思われる。たとえば脂質分子lipid（カーボン単原子鎖からなるアルキル基、 $\cdots\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdots$ ）を例にとると、文献に示された許容ドーズ量は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ C/cm²であり、我々がカーボン単原子の可視化に必要なドーズ量の1/100～1/1000でしかない。このことから有機単分子のHR-TEM観察は不可能であると考えられる人も少なくない。

ところが図1に示した許容ドーズ量は、（単分子観察ではなく）どれも分子結晶のTEM観察の際に求められた値である。分子結晶の許容ドーズ量は、回折斑点のピーク強度の減少の様子から求められるもので、個別分子のダメージメカニズムを必ずしも反映していない。個別分子と分子結晶を比較した場合、まず非弾性散乱によるイオン化がおこるのはどちらも同じであるが、分子結晶のダメージでは、切断された結合がとなりあう分子と反応するcross-linkが主なメカニズムとなり結晶性の低下に繋がるのだと考えられる（図2(a)）。繰り返しになるが、分子結晶の観察の際に試料冷却を行うのは、非弾性散乱を減らすのではなく、cross-linkなど欠陥の

二次的拡散を抑制するためである。

それならば有機分子のHR-TEM観察を行う場合、分子ひとつひとつを孤立させて、隣り合う分子をなくしてしまえば、ダメージのメカニズムひいては許容ドーズ量も大きく変化することになる。何らかの方法で、真空中に観察対象の分子ひとつだけを固定することができれば理想的である。我々はまず分子ひとつひとつをそれに適したサイズのナノチューブに閉じ込めて、分子同士が隣り合わないよう固定することにした。非弾性散乱によるイオン化は避けられないが、こうして分子を孤立させておけば、たとえラジカルな結合が発生してもcross-linkするべき隣の分子がないので、その欠陥は拡散しない。とくにナノチューブの内側は化学的に非常に安定なため、内包された分子が結合切断を起こしてもナノ

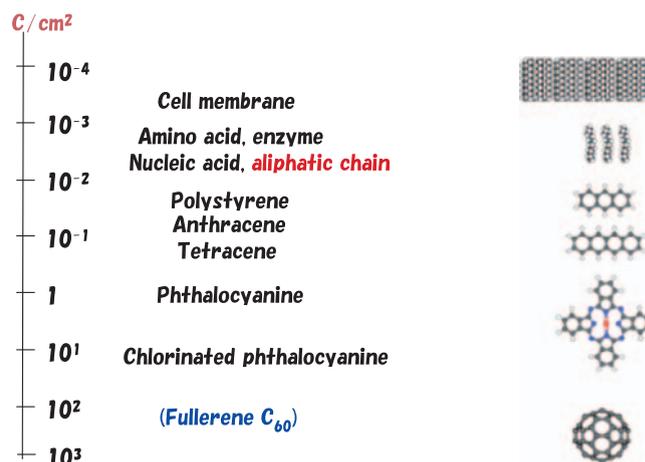


図1 各種有機分子結晶の許容ドーズ量（Reimer⁴⁾などを参考に示した）。たとえばアルキル鎖の場合、許容ドーズ量は $10^{-2} \sim 10^{-3}$ C/cm²とかなり小さい。ただし電子線回折図形の斑点強度の変化から見積もるもので、単分子の許容ドーズ量とは必ずしも一致しない。

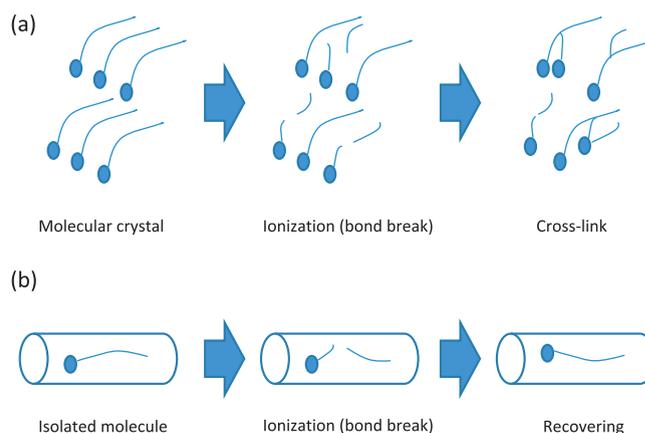


図2 有機分子の電子線ダメージの模式図。(a) 有機結晶の場合は、イオン化により生じたラジカルな結合が隣り合う分子とのcross-linkを起こし欠陥が拡散する。(b) ナノチューブ内に孤立した有機分子の場合は、イオン化による結合切断は起こるもののナノチューブ内壁が化学的に安定なため、cross-linkなど欠陥の拡散が起こらない。その場合再結合が起こる可能性も高いと考えられる。

チューブ内壁とは反応しにくい。そのため切断された結合は元通りに再結合する可能性が高い (図 2 (b))。

またカーボンナノチューブは、デフォーカス条件によってはそのコントラストを最小化させることもできるため背景ノイズの少ない (いわゆる透明な) 試験管として利用されると同時に、極めて高い熱伝導度から内包された分子の温度上昇を抑える効果もあると考えられている。また金属的な伝導を示すナノチューブだけを選択すれば、観察中のチャージを逃すのにも役立つので今後も多くの分子の支持材としての利用が期待されている。

4. 有機単分子観察の実際

4-1 カーボンナノチューブに内包されたアルキル鎖の観察
 視野らの行った脂質分子 lipid の HRTEM 観察結果を図 3 に示す。この実験のためにアルキル鎖 ($C_{12}H_{25}$ もしくは $C_{22}H_{45}$) にカルボラン (Carborane, $C_2B_{10}H_{12}$) を付加した分子を合成し、ナノチューブ内に内包させた⁵⁾。このカルボランは観察対象である lipid 分子を他の炭素系デブリと区別するためのタグである。合成したアルキル鎖の長さや本数によく対応した電子顕微鏡像が得られている。観察されているのはカーボン単原子鎖の部分だけで、水素原子は観察されていない。これらの分子は観察中にたえずナノチューブ内で動いているものの、分子構造自体は極めて安定に存在し、 $\sim 18 \text{ C/cm}^2$ (時間にしておよそ 30 秒間) のドーズ下においても結合切断など顕著なダメージが見られなかった。このドーズ量は、以前の分子結晶から得られた許容ドーズ量に比べて 3~4 桁も高い。

この実験は室温で行われたが、分子がナノチューブ内で孤立している限り、試料冷却を行うことに大きなメリットはな

い。試料冷却をした場合はおそらく分子の熱振動は抑えられるかもしれないが、観察中にたえず動いている分子の運動は電子線によるノックオンの影響によるもので、たとえ液体ヘリウム温度にしても完全には止められない⁶⁾。むしろ支持材として用いられるカーボンナノチューブの電子線ダメージ特性を考えると試料冷却はこの場合デメリットのほうが大きい。

カーボンナノチューブは 55 kV 以上の加速電圧で観察した場合、ある確率で必ずノックオンによるはじき出しがおこり欠陥が形成される。ノックオンの頻度は試料温度に無関係であるが、見かけ上ナノチューブの欠陥形成は低温のときほど顕著となる。これは主たる照射欠陥である原子空孔と格子間 (吸着) 原子の再結合が高温ほど活発になる (523 K 以上) からである⁷⁾。すなわちこの温度以上では、欠陥導入とその回復が同時におこるため、ナノチューブに見かけ上導入される欠陥量は極めて少ない。ところが低温ではこの欠陥回復が起こらないため、極めて迅速に欠陥が発生する。たまたまイオン化した内包分子とこのナノチューブの欠陥が相互作用してしまう場合は、もともとの分子構造の観察が困難になる。

このようにカーボンナノチューブを支持材に使い観察対象の有機分子を孤立させることで、分子結晶の観察の際に問題となっていた cross-link による構造変化を最小限に抑えることができる。この方法はナノチューブ内に内包できるような比較的小さな分子 (直径 1 nm 程度) の場合のみに有効で、それ以上大きな有機分子 (たとえばタンパク) などへの応用は現在のところ困難である。

4-2 フラーレン分子の直接観察

最近になって HR-TEM 観察に球面収差補正技術が適用されるようになり、加速電圧を高くしなくても高い空間分解能が得られるようになった。有機単分子の観察を目指している

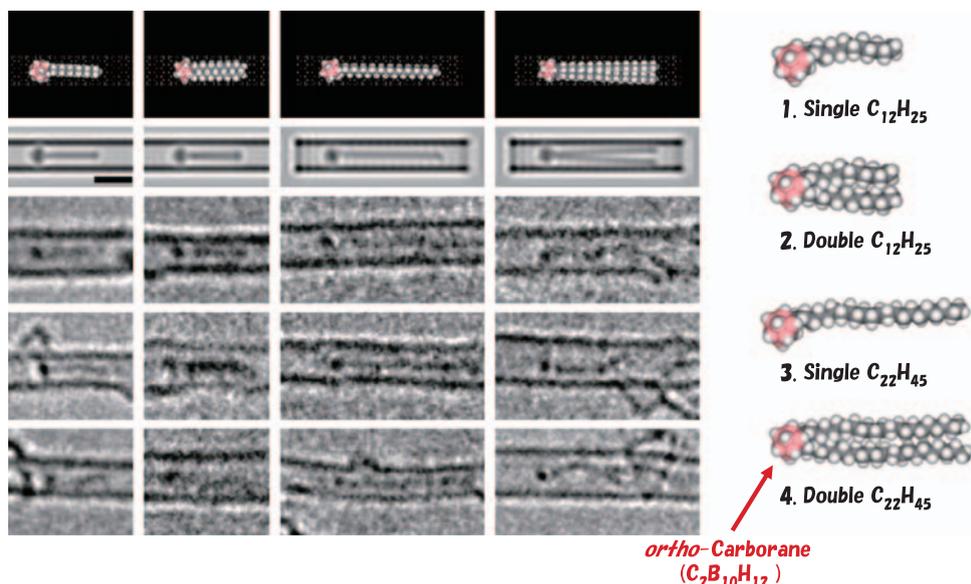


図 3 アルキル鎖の HR-TEM 観察結果 (視野らによる⁵⁾)。カルボラン分子をタグに付けたアルキル基 ($\cdots-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) を、長さや本数を変えたものを用意し、それぞれサイズの合ったナノチューブ内に包ませた。上から、モデル図、シミュレーション、実際の HR-TEM 像である。このアルキル鎖は加速電圧 120 kV においておよそ 30 秒間 (およそ 18 C/cm^2) のドーズ下でも安定に存在した。

我々にとっては、ノックオンダメージを最小限に抑えられることに加えて、高いコントラストが得られるので、低い加速電圧を保てることはたいへん望ましい。

ただし同じ加速電圧で比較した場合、空間分解能が向上する分、カーボン単原子に対する同等のコントラスト（検出信頼度）を達成するためのピクセル当たりのドーズ量は増加する。たとえば炭素—炭素間結合の長さに対応する 0.14 nm の精度（もしくは空間分解能）が要求される場合、前述の 0.21 nm 分解能の時と比べて約 2 倍にあたる 100,000 ~ 150,000 電子/nm² のドーズが必要になる（加速電圧 120 kV）。0.14 nm の空間分解能とカーボン単原子コントラストを同時に達成することができれば、多くの有機分子中の炭素—炭素結合（およそ 0.14 nm）を分離することが可能になる。たとえばフラーレン分子でいえばその構造異性体や方位を直接観察することができる。

C₈₀ というフラーレン分子は、80 個のカーボン原子で閉殻構造をとっているため、12 個の 5 員環と 30 個の 6 員環で囲まれている。そのため 5 員環と 6 員環の並べ方によって C₈₀ 分子には 7 つの異性体が存在する。ここではその中から D_{5d} という対称性をもった分子を選択してその構造解析を行った例を紹介させていただく⁸⁾。図 4 にこの D_{5d} 対称の C₈₀ 分子をカーボンナノチューブの中に閉じ込めた時の電子顕微鏡観察結果を示した。一連の高分解能像からわかるように、ナノチューブ内部で C₈₀ 分子は回転したり移動したりする（図 4 中の赤い矢印）。例えば 0 秒においてこの C₈₀ 分子は 5 員環二つが重なるような向きに配列する（モデル図では橙色）。次に 45 秒後には 4 つの六員環が重なるように向きを変えながらナノチューブの内部を 0.5 nm ほど移動していく（ピレン構造を橙色で示した）。すなわち 5 つある D_{5d} 対称鏡面のうちのひとつが電子線の方向にちょうど投影されていることになる。最後に 79 秒後には二本の zig-zag 鎖に対応する強いコントラストが現れていて、アントラセン形の構造が鮮明に捉えられている。このように分子がゆっくりと移動する場合には、単分子を異なる 3 方向から観察することができるため、同位体識別を含む分子構造の決定が容易になる。

4-3 フラーレン単分子の真空中への坦持

図 1 に見られるようにフラーレン分子は有機分子の中でも電子線に対してかなり安定であるが、たとえカーボンナノチューブに閉じ込めた場合でもナノチューブ内で隣り合う分子と cross-link して融合していくことが知られている⁹⁾。またカーボンナノチューブがいくら電子線に対してほぼ透明といえども、実際にはナノチューブ自身を構成する炭素原子が観察したい分子と重なりあうために観察が困難になる場合もある。電子顕微鏡のコントラストが高くなりすぎると、これまでは透明だとみなされてきたカーボンナノチューブ試験管の壁の構造までが見えてきてしまい内包する分子構造を直接観察できなくなるわけである。また上述したように支持材であるナノチューブに欠陥が導入されるような場合は内包分子の観察に影響を与える場合もある。そのため、たとえカーボ

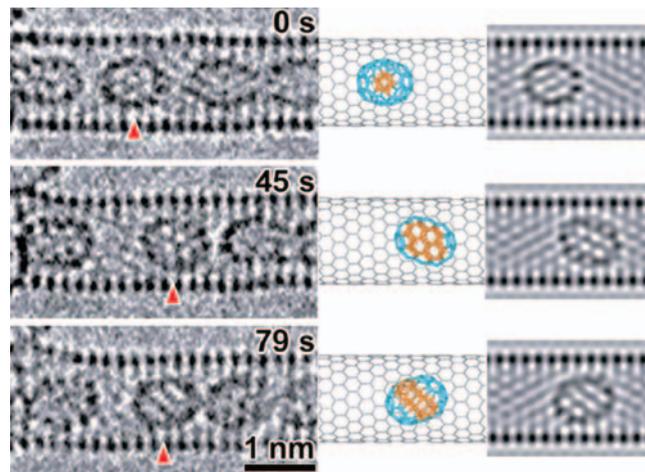


図 4 D_{5d} 対称性をもつ C₈₀ フラーレン分子の動きをとらえた一連の高分解能電子顕微鏡像（左）。対応するモデル図（中）とシミュレーション（右）。佐藤らによる⁸⁾。球面収差補正機構を導入した場合、加速電圧を 120 kV とかなり低く保ったままでも C-C 結合距離である 0.14 nm の空間分解能が達成できるため、このようなフラーレン単分子の異性体構造決定が可能になる。

ンナノチューブといえども支持材としてはないほうが理想的である。そこで観察したい分子をナノチューブの中に入れるのではなくその外壁に固定することで、ナノチューブの構造に干渉しないまま単分子の構造解析を実現することもできる。この方法を使えば、ナノチューブ内で隣り合う分子との反応も抑えることができるので、ほぼ理想的に単分子を真空中に固定することができる。図 5 にはこの手法で C₆₀ フラーレン分子を観察した例を示した。C₆₀ 分子をナノチューブの外壁に固定するために、ピリジンという官能基で C₆₀ 分子を化学修飾してある (C₆₀-C₃NH₂)。ここでピリジンをを用いたのは、ピリジンはナノチューブの表面に強く物理吸着することが知られているために C₆₀ 分子の「アンカー」として働き、分子をナノチューブ表面に固定することに役立つからである¹⁰⁾。得られた高分解能像を検証するために、いろいろな方位から C₆₀ 分子を観察した場合のシミュレーションを行った。C₆₀ 分子は I_h と高い対称性を持つが、それでも 30 通りの異なる方位からのシミュレーションが必要であった。これらシミュレーションと実験結果を比較することで、個々の分子の方位をかなり正確に決定することができる。例えば図 5 (a) および (e) に観察された C₆₀ 分子は六回対称軸に沿って投影されている。図 5 (b) では C₆₀ 分子がたがいに反対向きの 5 員環を正面に向けているため、5 回対称軸からの投影である。同様に図 5 (c) は、二回軸についての投影像であると考えられる。図 5 (d) は (b) と同じく 5 回対称軸について投影された C₆₀ 分子であるが、大きく変形していることがわかる。

以上のように観察したい分子をナノチューブの内部ではなく外部に固定することでも分子ひとつひとつの構造解析や方位決定を行うことができる。ところが図 5 (f, g, h) の分子は C₆₀ 分子を仮定する限り、対応する方位が見つからな

かった。これはすでに観察された C_{60} 分子が構造を変えるほどの変形を被ったものと考えられる。我々はこの変形をノックオンに起因するカーボン原子のロスだと考えている。たとえば単分子を真空中に突き出すかたちで担持したとしてもやはり電子線ダメージは存在するのは明らかであるが、イオン化による隣接分子との cross-link を減少させられるのは極めて重要である。

4-4 カーボン単原子鎖の観察

最後にカーボン単原子鎖を真空中に担持させた場合の HR-TEM 観察結果を紹介させていただきたい。加速電圧 120 kV において一枚のグラフェン層の観察を続けていった場合に、グラフェン端の原子が少しずつ取り除かれていき最終的にはカーボン原子が数十個連なった鎖となるところを捉えたものである (図 6)。有機合成された cumulene ($\cdots C=C=C=C\cdots$) や polyynes ($\cdots C\equiv C-C\equiv C\cdots$) 分子ではないものの、この構造は電子顕微鏡下でも非常に安定に存在することが分かった¹¹⁾。

5. おわりに

以上のように、カーボン原子からなる小さい有機分子を HR-TEM 観察することがまったく不可能ではないことがわかってきた。ただしこの手法は万能ではなく、あらゆる分子に広く応用されるわけではない。ペプチド構造ひとつであれば HR-TEM 観察することは十分可能であるが、その集合体として典型的なタンパクのサイズになると、現状のナノチューブに内包させるのは困難であるし、その場合でも分子内での欠陥拡散を抑えることができない。また機能性の生体分子を観察する場合は、真空中に担持すると本来の構造を保てない可能性がある。その場合はナノチューブに観察したい分子と同時に水を入れて凍らせることにより、ナノチューブ

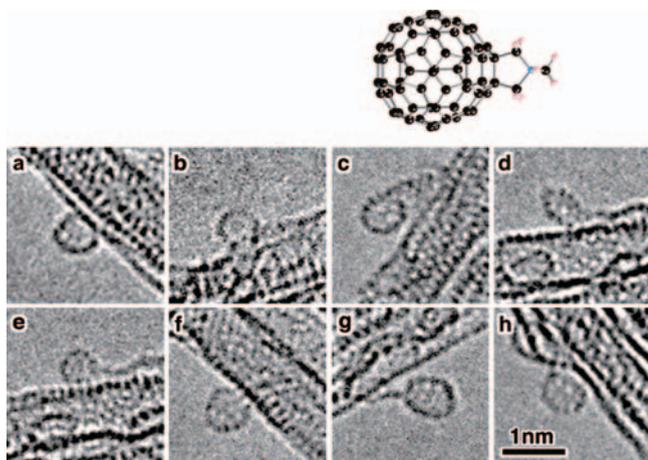


図 5 (a)–(h) C_{60} フラーレン分子の高分解能電子顕微鏡像 (劉ら¹⁰⁾). ピリジンを修飾したフラーレン ($C_{60}-C_3NH_7$, 図上) がナノチューブ外壁に固定されており、分子の内部構造が確認できる。真空中に担持することでナノチューブ壁のコントラストに干渉されない HR-TEM 像が得られる。中には大きく変形しているものもあり、たとえば真空中でも電子線のダメージはある程度避けられないことがわかる ((d) (g) など)。

内での氷包埋などの処理が必要になる。

分子構造を単分子から観察する利点は、その時間的変化が実空間で捉えられることである。分解能や精度に関しては、X 線回折など平均的な構造からの解析手法に遠く及ばない。化学反応の実際、たとえばどういう分子の向きとき化学反応が進行するか、もしくは触媒反応中の触媒金属原子の働きはどういうものか、など実空間・実時間でなければ得られない情報も最近では HR-TEM で観察できるようになってきた^{6,12)}。

最近になって、HR-TEM 観察に収差補正技術が適用されるようになり、十分な高い分解能を得るために、必ずしも加速電圧を高くする必要がなくなってきた。加速電圧を下げると弾性散乱断面積も非弾性散乱断面積も相対的に増加するため、HRTEM でも EELS マップでもコントラストが向上する¹³⁾。図 7 には、種々のカーボン材料のノックオンしきい値を示した¹⁴⁾。たとえばグラフェンとカーボンナノチューブを比べた場合、曲率の大きいナノチューブのほうがノックオンしきい値は低い。またさらに曲率の大きいフラーレンはそれに比べても当然さらに低い加速電圧での観察が望ましいことがわかる。最近とくに注目されているグラフェンのエッジ構造などを観察するためには、実はもっと低い加速電圧 (35 kV 以下) での観察が望ましい。これは他のカーボン材料が三つの炭素原子と結合しているのに比べてエッジ原子は結合が二つしかないからである。最近の先端材料の多くが低次元化しており厚みのほとんどない観察対象を扱うことが多くなってきたことにより、この電子顕微鏡の加速電圧の低下

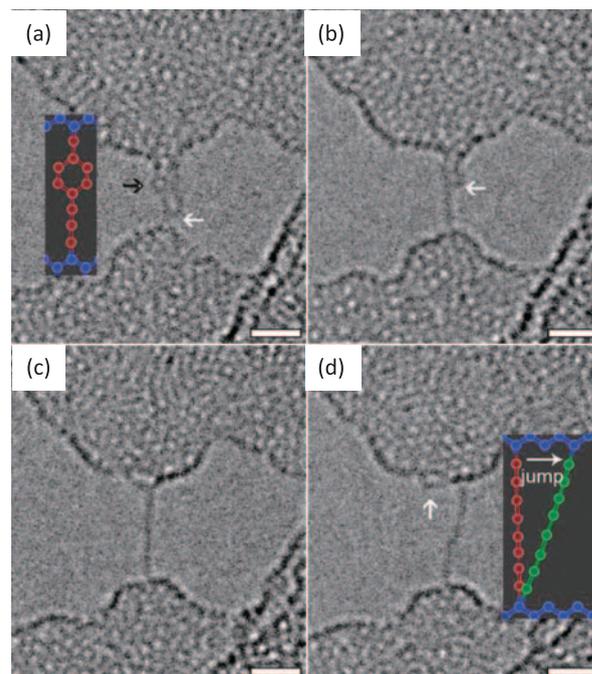


図 6 電子線照射によりグラフェンの構造をエッジから細くすることで得られたカーボン単原子鎖の HR-TEM 像 (Jin ら¹¹⁾). エッジに存在するカーボン原子は選択的にはじき出しにあうのに比べて、究極的に細くなった単原子鎖は極めて安定であることがわかった。

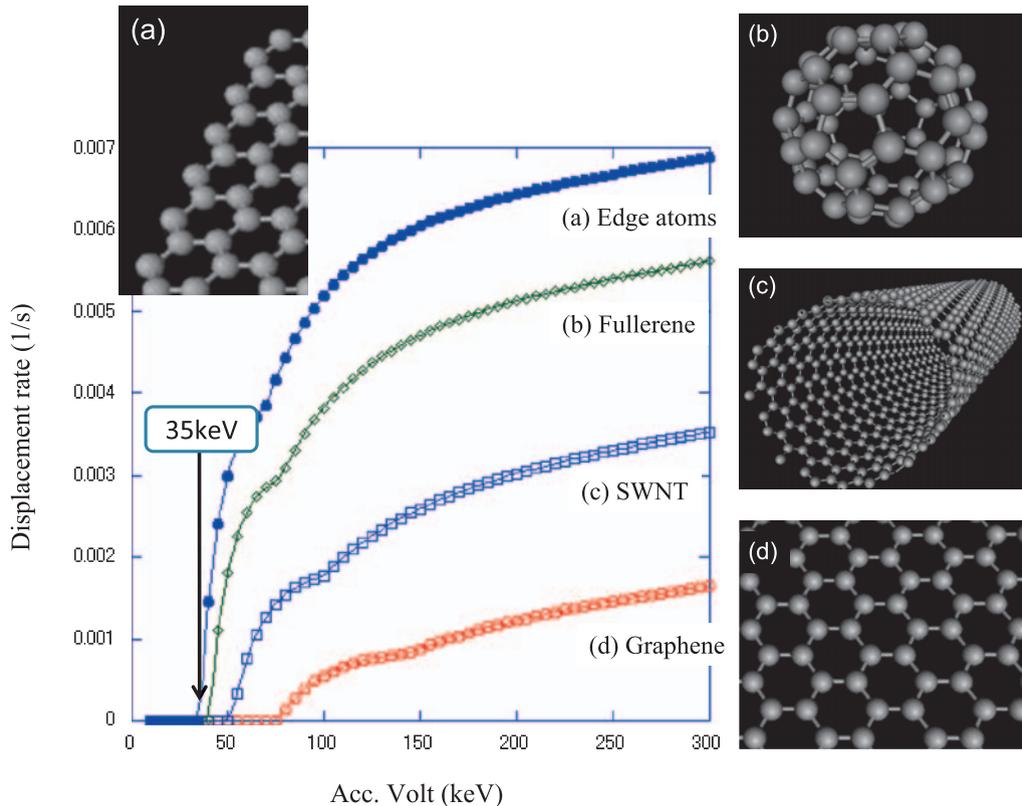


図7 各種カーボン材料のノックオンしきい値。カーボンナノチューブのしきい値は、グラファイトにくらべかなり低くおよそ55 kVと見積もられている。さらに曲率の大きいフラーレン分子やグラフェンのエッジ構造などを観察する場合は、さらなる低加速(35 kV以下)を用いるほうがのぞましい。

傾向はとくに顕著になった。ある程度の厚みのある材料を電子顕微鏡で見ている限りは原子を一つ二つ失っても気にならないが、一原子層厚みの試料を見ている場合は致命的である。

それならば加速電圧は低いほどよいのかというと、これにはまだまだ議論の余地がある。もしこのまま収差補正技術が進展して最終的に電子顕微鏡の空間分解能が、光学顕微鏡と同様に波長限界まで達したとしたならば、100 V (0.1 kV)の加速電圧でも炭素-炭素間距離に相当する0.14 nmの空間分解能が原理的には実現可能である。しかし波長が分子内の結合長と同程度になるとそこで選択的なイオン化(結合切断)がおこる。たとえばメタン分子の場合イオン化の断面積は実際のところおよそ100 V程度で最大となる¹⁵⁾。

ここで紹介した研究は、科学技術振興機構のCRESTおよびERATO、それに科研費特定領域などの支援を受けて行われた。有益な助言を与えていただいた木本浩司先生、倉田博基先生に感謝します。

文 献

- 1) 佐藤主税, 上野 豊, 小椋俊彦, 藤吉好則: 電子顕微鏡, 37, 40-44 (2002)
- 2) Egerton, R.: "Electron Energy-loss Spectroscopy in Electron Microscope" 2nd Ed. Plenum Press. (1996)
- 3) Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., Urita, K. and Iijima, S.: *Nature*, 430, 870-873 (2004)
- 4) Reimer, L.: in *Physical Aspects of Electron Microscopy And Microbeam Analysis*, edited by B.M. Siegel and D.R. Beaman, Wiley, New York, 231 (1975)
- 5) Koshino, M., Tanaka, T., Solin, N., Suenaga, K., Isobe, H. and Nakamura, E.: *Science*, 316, 853 (2007)
- 6) Koshino, M., Nimi, Y., Nakamura, E., Kataura, H., Okazaki, T., Suenaga, K. and Iijima, S.: *Nature Chem.*, 2, 117-124 (2010)
- 7) Urita, K., Suenaga, K., Sugai, T., Shinohara, H. and Iijima, S.: *Phys. Rev. Lett.*, 94, 155502 (2005)
- 8) Sato, Y., Suenaga, K., Okubo, S., Okazaki, T. and Iijima, S.: *Nano Letters*, 7, 3704-3708 (2007)
- 9) Okazaki, T., Suenaga, K., Hirahara, K., Bandow, S., Iijima, S. and Shinohara, H.: *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 9673-9674 (2001)
- 10) Liu, Z., Suenaga, K. and Iijima, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 6666-6667 (2007)
- 11) Jin, C., Lan, H., Peng, L., Suenaga, K. and Iijima, S.: *Phys. Rev. Lett.*, 102, 205501 (2009)
- 12) Jin, C., Lan, H., Suenaga, K., Peng, L.-M. and Iijima, S.: *Phys. Rev. Lett.*, 101, 176102 (2008)
- 13) Suenaga, K., Sato, Y., Liu, Z., Kataura, H., Okazaki, T., Kimoto, K., Sawada, H., Sasaki, T., Omoto, K., Tomita, T., Kaneyama, T. and Kondo, Y.: *Nature Chem.*, 1, 415-418 (2009)
- 14) 計算に用いた散乱断面積には次の論文を参考にした. Banhart, F.: *Reports on Progress in Physics*, 62, 1181-1221 (1999)
- 15) Khare, S., Sharma, M. and Tomar, S.: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32, 3147-3156 (1999)