

電子顕微鏡で有機分子の動きが見えた！

カーボンナノチューブを「容器」にして

磯部寛之*¹・中村栄一*²

いそべ ひろゆき

なかむら えいいち

*¹ 東北大学大学院理学研究科, *² 東京大学大学院理学系研究科 URL <http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~physorg/>

物質を視覚的に捉える：顕微鏡で見る世界

読者の皆さんは、小学校や中学校の理科の授業で顕微鏡を覗き、タマネギの表皮切片を観察したことをご記憶だろうか。授業で学んだ生物の基本構造「細胞」を自身の目で観察することで、初めてその意味が納得できた人も多だろう。視覚的にものを捉えることが人間の「理解」にとって非常に重要であることを示す例である。この「細胞」の姿を初めて報告したのは、「フックの法則」で有名なロバート・フックだった。彼が、コルクの弾力性の起源を始めとした物質の成り立ちに興味を持ち、当時最先端機器だった光学顕微鏡を使ってさまざまな物質を観察したのは、視覚的に物質を理解したいという根源的な欲求からであっただろう。フックの記した『顕微鏡図譜(Micrographia)』(1665年)の導入部では物質の「観察」から学ぶことがいかに多いかということが強調されている⁽¹⁾。この本のなかでは「コルク片の観察から細胞(cell)を観察した(図1)」ことが有名ではあるが、彼は鉱石や尿砂が溶ける様を観察し、顕微鏡により物質の「化学変化」が観察できることも記している。

光で見る顕微鏡の限界：分解能の壁

フックが使った光学顕微鏡から三百年余、現代の顕微鏡は私たちに新しい物質の姿を見せようとしている。なかでもとくに、物質がいかに変化するかを動的に捉えることで、物質変化を視覚的に理解しようという研究に注目が集まっている。光

を使った顕微鏡では、蛍光顕微鏡や共焦点顕微鏡といった新しい手法の開発によりマイクロメートル(100万分の1メートル)サイズの比較的大きな生体分子の動きが観察できるようになり、生体分子がどのように動き・機能するのか視覚的に理解できるようになってきている。一方で、「光」を使った顕微鏡で見る物質のサイズは、その波長のおおよそ半分の大きさ、数百ナノメートル程度

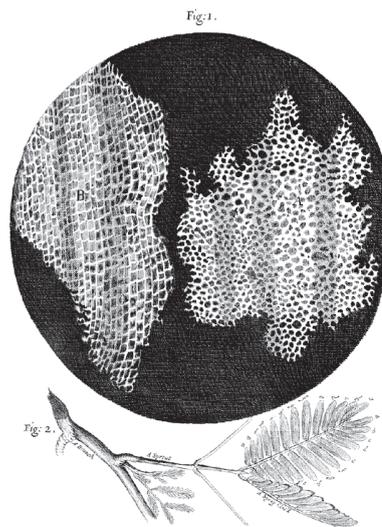
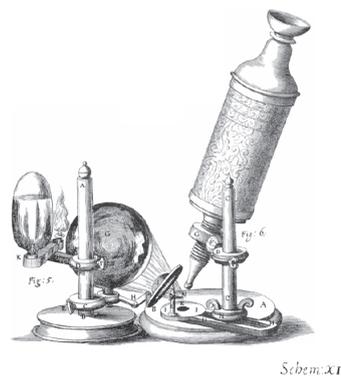


図1——ロバート・フックの光学顕微鏡(上)と「コルク」の観察像(『顕微鏡図譜』より)。

までが限界とされており、化学変化・化学反応の基本となる原子や小さな分子を視覚的に捉えることはできなかった。原子・分子は、生体分子よりもさらに小さなナノからサブナノメートル(10億分の1メートルから100億分の1メートル)サイズであり、光を使った顕微鏡では見ることができない世界であったためである。

電子顕微鏡で「原子」の変化を捉える

原子や分子の観察を可能とする顕微鏡の1つが電子顕微鏡である。この顕微鏡は、電子が波動性をもつことを利用した顕微鏡であり、加速した電子が光よりも短い波長をもつ「波」であることから、原理的には原子や分子の直接観察が可能となる。私たちがこの電子顕微鏡で有機分子の動きが見えるかもしれないと感じ始めたのは2003年頃、名城大学飯島澄男教授、産業技術総合研究所末永和知博士という電子顕微鏡分野での第一人者との共同研究からだった⁽²⁾。当時、カーボンナノチューブの先端を焼き切って穴を開け、酢酸ガドリニウムの溶液に浸したものを電子顕微鏡で観察すると、穴の周辺に金属原子が捕捉されている様子が見えた(図2)。この観察では、金属1原子が穴の周辺を移動したり、小さな結晶状の原子の集団が回転する様が見えていた。原子の動きが見えるのならば、小さな有機分子の動きも見えるかも

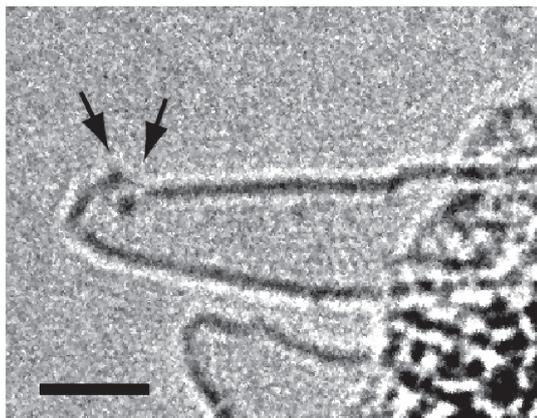


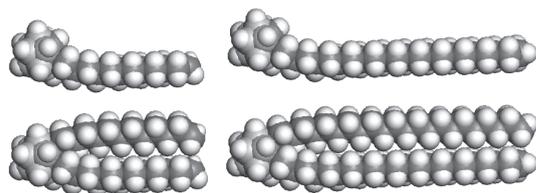
図2——ガドリニウム原子を捉えたカーボンナノチューブ。矢印の先に、見える黒い玉がガドリニウム原子。黒いスケールバーは2nm。

しれないと考えるようになった。

電子顕微鏡で「有機分子」の姿を見る

電子顕微鏡を使って有機分子を観察するためには、熱運動で形や位置を変えてしまう分子を、動き回らないように固定する必要がある。私たちの研究以前では、有機分子を結晶とすることで形と位置を固定化する手法が用いられ、その観察結果から「有機分子は電子顕微鏡で観察するとたやすく壊れてしまう」という定説ができていた⁽³⁾。ところが、この定説は1分子の有機分子を孤立させて観察した場合には当てはまらないということを発見したのが、私たちの仕事の1つの鍵だった。私たちは、カーボンナノチューブを「容器」にして、中に入れた有機分子を観察すると分子を壊すことなく観察できることを発見した。この結果をもとに振り返って考えれば、以前の有機結晶の観察では、電子の衝突により励起された分子が、隣の分子と接触していることで、そこから化学反応が起こり、見えなくなってしまったのだと推測される。

「有機分子は電子顕微鏡では見えない」。この定説を覆すには、分子が観察できたことを示す確たる証拠が必要だった。私たちの研究では、目印となる部分をもたせた分子を設計することとし、ホウ素原子10個と炭素2個からなる正二十面体型



尾の長さ：1.7nm(炭素数12) 尾の長さ：3.1nm(炭素数22)

図3——12個および22個の炭素からなる炭化水素鎖の尾を1本あるいは2本もつカルボラン分子。

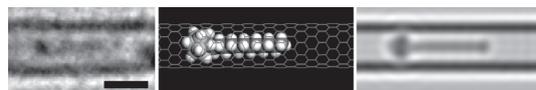


図4——12個の炭素からなる炭化水素鎖を1つもつカルボラン分子。左から電子顕微鏡観察像、分子模型とそれにもとづくシミュレーション像。黒いスケールバーは1nm。

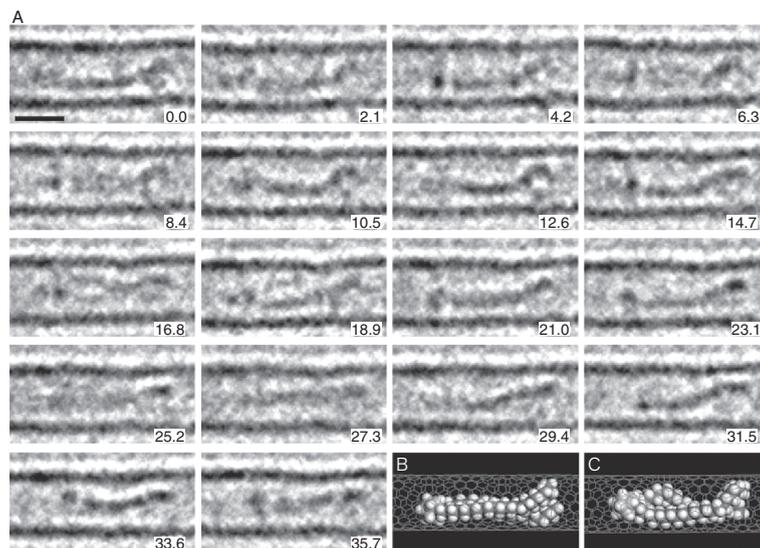


図5——炭化水素2本鎖をもつカルボランの構造変化(A)と分子模型(B, C)。数字は撮影開始からの経過時間(秒)。黒いスケールバーは1 nm。分子模型Bは4.2秒後、Cは6.3秒後の画像に対応する。この画像の動画は私たちのホームページで見ることができる(<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~physorg/>)。

をしたカルボランと呼ばれる分子を目印となる「頭」部位とした⁽⁴⁾。カルボランは「形の目印」であるとともに、電子エネルギー損失分光法でホウ素原子を検出するための「元素の目印」となる。この「目印」に、長さや数の異なる飽和炭化水素の「尾」を導入し、図3に示すような4種の分子を合成した。それぞれの顕微鏡像間で、「尾」の長さや太さの比較をするための工夫である。

合成した分子を真空中で穴を開けたカーボンナノチューブとともに加熱すると、分子が気化しナノチューブの中に捕捉された。図4に示した電子顕微鏡像を見てほしい。12個の炭素からなる炭化水素鎖を1つもつ分子の姿が、想像通りの形で見てとれる。分子模型・シミュレーション像との比較、元素分析によるホウ素原子の確認、さらに原子密度の解析から、私たちの合成した分子が単一分子として観察できたことを実証することができた。図3に示したほかの分子についても、同じように直接観察に成功し、電子顕微鏡で単一有機分子が見えることを実証した。

うごめく「有機分子」を見る

私たちが予想していなかったのは、電子顕微鏡観察によって、チューブの中でうごめく分子の姿が見られたことだった。22個の炭素からなる炭化水素鎖を2本もつたカルボラン分子を、35秒間にわたって撮影した結果を図5に示す。撮影開始から4秒間はBの分子模型のように2つの鎖が重なって見え、6秒後から8秒後にかけては、Cの模型のように交差する鎖が見えている。分子が立体配座を変えていく様子が映し出された映像である。この画像1枚の露出時間は0.5秒。この間に素早く動く部分は、ぶれてしまってよく見えなくなっている。興味深いことに、最初の10秒間の動きは、その後の10秒後に繰り返されており、撮影時間全体では、1本の鎖を支点に分子が揺れていることがわかる。

走り回る「有機分子」を見る

分子がうごめく様に加え、チューブの中を走り回る姿も観察できた。大きな径のチューブの中では分子の動きの自由度が高くなるためだと考えら

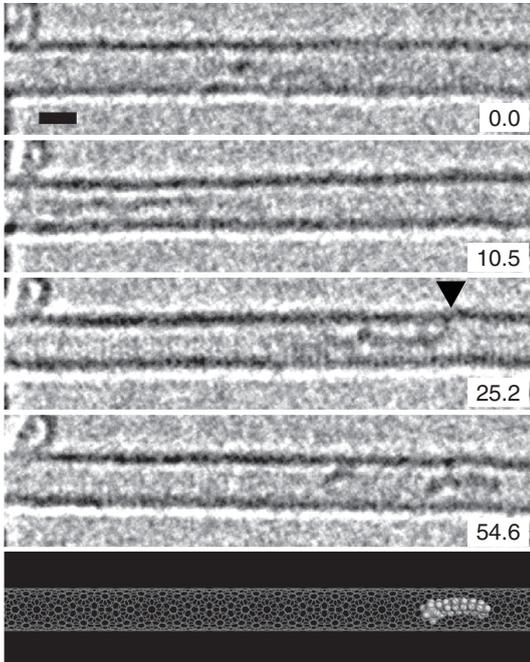


図6—カーボンナノチューブの中を並行移動する12個の炭素からなる炭化水素2本鎖をもつカルボラン分子。数字は撮影開始からの経過時間(秒)。黒いスケールバーは1 nm。

れる。図6は、12個の炭化水素鎖を2つもつカルボラン分子が、並行移動する様子である。撮影開始直後、左側に目印のカルボラン、右側に尾の炭化水素鎖をもつ分子が中央に見えている。撮影開始から10秒後、左側に長く薄く見えるのは、素早く左方向に動いている分子の姿がぶれて撮影された姿である。その後、この分子は右側に進路を変え、25秒後には、最初にいた位置よりも右側に観察される。この時点で、炭化水素鎖は折れ曲がり、チューブの壁にくっついて見える(図中の矢印)。おそらくチューブの穴に炭化水素が捉えられたものと考えている。さらに撮影を続けると、分子が穴から解放されまた右側に動き出した。連続写真から分子の移動の速さを見積もると、この分子では、頭の方に移動する速度のほうが、尾の方に移動する時よりも速かった。

「百聞は一見に如かず」

私たちが今回の単一分子観察から学んだことは、どのようなことだろうか。最も基本的なことは、電子顕微鏡では有機分子は壊れてしまうという定説を覆したことである。分子は、数十秒から分単位まで電子線を浴びても、近くに反応する物質がない限り、結合が解裂してしまうことはない。これは、電子が原子に破壊的に衝突する確率が低いこととよく対応している。次に大切なことは、小さな有機分子の動きを直接観察できることを世界で初めて証明したことである。「1つの分子をとりだすだけでその構造や構造変化を調べることができる」。このことは、分子を研究する上で、新しい世界が拓けたことを意味している。

ロバート・フックは、顕微鏡により新しい物質の姿を見いだしたときこう述べている:「自然科学は、物質の観察という単純かつ健全な手法に戻るべきだ(Science of Nature ... should return to the plainness and soundness of Observation on material and obvious things.)」。彼が、顕微鏡という新しい手段によって初めて理解できる「こと」に、いかに感動していたかを示す言葉である。電子顕微鏡のなかで、今後、分子はさまざまな姿を見せてくれるだろう。そこから私たちが学ぶ「こと」は計り知れない。

本研究は文部科学省科学研究費補助金(萌芽研究課題番号18655021)および科学技術振興機構(中村活性炭素クラスターERATOプロジェクト)の研究資金によって行ったものである。

文献

- (1) Robert Hooke の『顕微鏡図譜』はインターネットで全文が読める: <http://www.gutenberg.org/files/15491/15491-h/15491-h.htm>
- (2) A. Hashimoto et al.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **101**, 8527(2004)
- (3) R. F. Egerton et al.: Micron, **35**, 399(2004)
- (4) M. Koshino et al.: Science, **316**, 853 (2007); 2007年2月22日付の'Science Express'でとりあげられた。