



# 見えないものを見る技術

—— 安藤研究室～高分子工学科 ——



安藤 勲 教授



## NMRって何？

NMR(Nuclear Magnetic Resonance)は、核磁気共鳴と訳されている。つまり、核が磁場の中で共鳴する現象をとらえるのがNMRなのである。まず、NMRを詳しく説明していく前に、核スピンについて話していかねばならない。原子核は角運動量を持っている。これはただ単純に原子核がまわっ

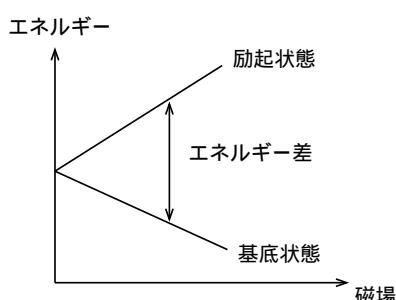


図1 磁場とエネルギー

目に見えないもの、といったらどのようなものを思い浮かべるだろうか。例えば、遙かかなたで輝いている天体、すぐ目の前に浮かんでいるであろう空気中の微生物、そして原子の世界。この中でも原子を見るのは難しい。我々の常識の通用しない摩訶不思議な世界を見ようというのだから難しいのは当然ともいえる。しかも、その様な原子が組み合わさった高分子などを見るのは至難の技である。そのような問題に正面から立ち向かおうとしているのがこの安藤研究室なのである。具体的には、安藤研究室ではNMRと呼ばれる技術を用いて高分子の構造に迫っている。それでは安藤研究室がNMRを用いてどのように分子を見ているのか紹介することとしよう。

ているということをいっているわけではないのだが、とりあえず原子核がくるくるとまわっているとイメージしてもらいたい。その角運動量は、量子化（最小単位が存在し、飛び飛びの値しか取れないということ）されており、ある特定の値以外は取り得ない。そういう特定の値を $1/2$ とか $-1/2$ のように表すのである。

では、本格的にNMRについて説明していこう。核スピンを持っている原子核を磁場の中に入れると、原子核は磁石のようになる。この磁石は外部磁場の方向を中心に歳差運動（コマを回したとき軸がぐらぐらと揺れながら回る運動）をするのであるが、その回転軸の方向は、特定の方向しか取り得ない。例えば、水素原子核なら $1/2$ の核スピンを持っているのであるが、その回転軸の方向は外部磁場に同じ向きの場合と逆向きの場合の二通りしか取り得ない。しかも、それぞれの方向の場合で異なるエネルギーを持つ（図1）。このエネルギー差は、外部磁場によって変わる。ちょう

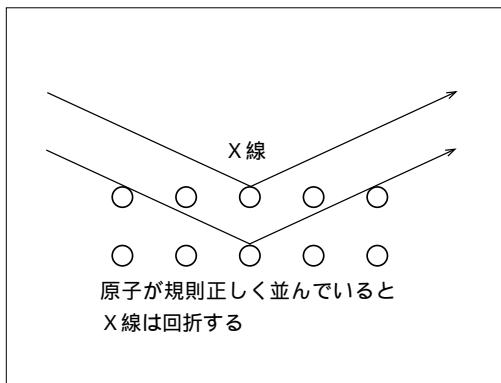


図2 X線回折法

どこのエネルギー差に相当する電磁波を外部から照射すると、エネルギーの低い方の原子（基底状態）は電磁波を吸収し、エネルギーの高い状態（励起状態）に移る。この吸収を測定するということがNMRに他ならない。このようにNMRは、我々につづつ一つの原子核についての情報を与えてくれるのである。

実は、NMRの他にも原子や分子の様子を調べる方法がある。X線回折法である。X線回折法とは、X線のある物体にあて、その反射波を測定

することでその物体を構成する分子や原子の構造を知る方法である。X線の波長は、大部分の結晶を構成する原子の原子間距離とほぼ等しい大きさであり、原子がちょうど回折格子のような役割をはたす（図2）。X線は結晶中の電子から回折を受けるので、この回折を調べることで、原子間距離などだけでなく、結晶内の電子分布等もわかるというわけだ。しかし、結晶構造を持たない不規則な物質はうまく回折しないため、この方法では測定できないのである。

そこで、NMRの登場となるわけだ。先に述べたが、NMRなら一つ一つの原子核についての情報を得ることができるために、結晶構造を持っていようが不規則な構造であろうが関係ないのだ。しかし、NMRはあまりに局所的なため、例えば分子の全体像のような広い範囲の情報は得にくいという弱点も持っている。このような広い範囲の情報を得るためにには、むしろX線回折法の方が優れているといえる。つまり、局所的な情報を与えるNMRと、分子の全体像を見る能够性があるX線回折法が手を組み、それぞれの短所を補い合うことで、より正確な分子の構造を知ることができるるのである。



## NMRで分子を見てみると

NMRで高分子を見る、といつても実際には高分子の形が拡大されて見えるというわけではない。NMRで得られる情報は、大きく分けて二つある。まず、基底状態の原子核を励起させるのにどのくらいのエネルギーがかかるか、ということ。それから、励起した原子核はエネルギーを放出し、元の状態に戻るのであるが、それまでにどのくらい時間（この時間を緩和時間という）がかかるかということである。これらの情報は、高分子の構造やその運動を理解していく上で非常に重要な手がかりとなるのである。

まず基底状態の原子核と励起状態の原子核のエネルギー差から得られる情報について述べることにしよう。先に述べたが、この吸収は外部磁場の強さによって変わる。つまり、原子核に吸収されるエネルギーは、外部磁場の関数で表される。ここで、ある原子に磁場をかけて、電磁波を照射するという実験について考えてみよう。その原子の

原子核は、適当なエネルギーの電磁波を吸収するはずであるが、正確にはそのエネルギーは、実験装置で発生させた磁場のみの式では表せない。なぜなら、原子核の周りにある電子のため、原子核の周りの磁場は、実験装置で発生させたものとは違うからだ（図3）。この変化を化学シフトと

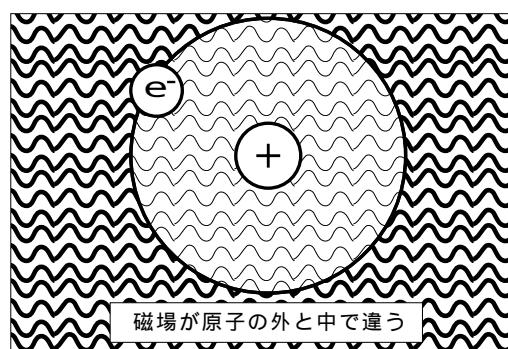


図3 化学シフト

いう。つまり、この化学シフトには、原子核の周りの電子についての情報が含まれているというわけだ。実際には、この原子核の周りの電子の影響は実験装置で発生させた磁場を100万分の1程度変化させるだけのものであるという。このようなごくわずかな変化をしっかりと測定することも、非常に重要なテーマとなっている。

次に、緩和時間（エネルギーを吸収し励起した原子核が基底状態に戻るまでの時間）について述べていこう。まず励起した原子核はエネルギーを放出しなければならない。その放出されたエネルギーが何に使われるのかというと、衝突とか振動とかのエネルギーとなる。緩和時間が短いということは、ぶつかったりしてエネルギーを放出する機会が多いということなのである。つまり、緩和時間は分子の運動と密接に関係しているのだ。そのため、緩和時間から分子運動を知ることができ

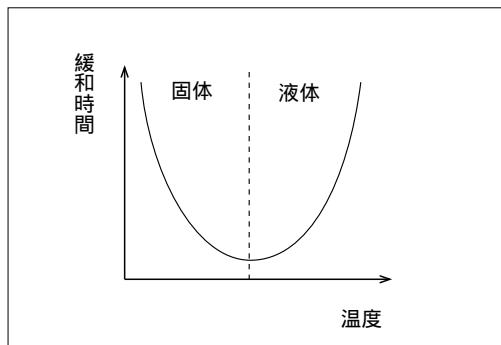


図4 温度と緩和時間

るのである。一般的に、液体分子の緩和時間は分子運動が活発（高温）なほど長くなり、固体分子の緩和時間は分子運動が活発なほど短くなるという傾向がある（図4）。



## 見えるものと見えないもの

このようなNMRを応用したものとして、MRI(Magnetic Resonance Imaging)という医療器械がある。MRIは、今では医療の世界に欠かすことのできないものとなっている。MRIはどのように使われているかというと、ガン細胞を発見したりするのに使われるのである。ガン細胞は非常に活動に活動しているため、細胞内の水の温度が幾分高い。また、金属イオン濃度も正常な細胞とガン細胞とで違う。そのため、ガン細胞内の水の緩和時間は正常な細胞のそれより長い。人間の体に磁場をかけ、緩和時間の長い短いの分布を調べることで、ガン細胞の有無を調べることができるとい

うわけだ。しかも、この方法の優れた点は、X線を用いた方法と比べると、人体に無害であるということだ。現在の技術では、1ミリの100分の1ほどの大きさのガン細胞を発見することができるという。このような素晴らしい技術が、我々の命を救ってくれるのである。

このように、我々の体を見るのにNMRは非常に適した技術なのである。考えてみれば、これは実に幸運なことだ。NMRには、よく見えるものとあまり見えないものとがある。我々の体は、たまたまNMRに適していたというわけだ。

それでは、NMRでよく見えるもとはどのよう

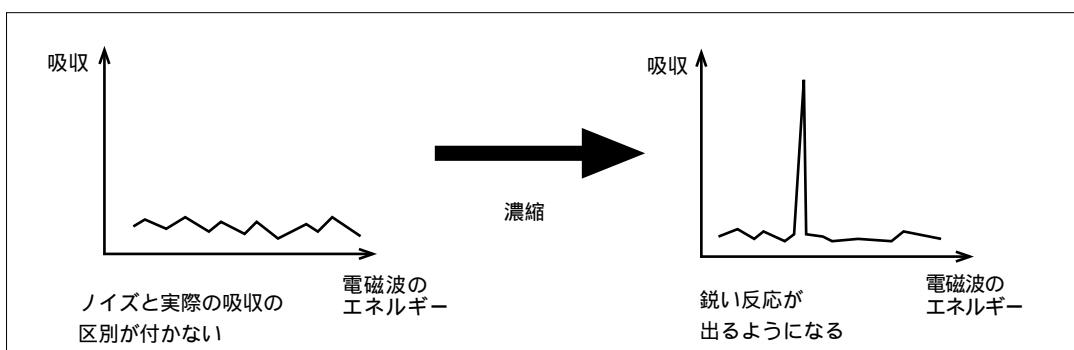


図5 濃縮前と濃縮後

なものなのだろうか。まず、原理に戻って考えてみよう。NMRの対象となるものは、核スピンがゼロでない原子核であった。つまりスピンがゼロではだめなのである。ところが、我々の周りにある物質で、スピンがゼロの原子で構成されているというものは意外に多い。たとえば、タンパク質などを構成する<sup>16</sup>Oや<sup>12</sup>Cなどはスピンがゼロなのである。そこで、それらの同位体である<sup>17</sup>Oや<sup>13</sup>Cなどに注目するわけである。<sup>17</sup>Oや<sup>13</sup>Cはスピンを持つ。そのため、通常では酸素原子全体の0.03%しかない<sup>17</sup>Oを40%にまで濃縮する、といったNMRの反応が鋭くなる工夫をして、いろいろな高分子の構造を調べているのである（図5）。

次に、NMRではよく見えないものについて述

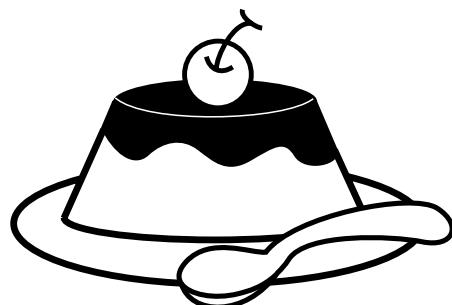


## NMRでゲルを見る

NMRの研究対象はガン細胞や金属材料などにとどまらない。現在、安藤研究室では、高分子のゲルが注目されている。ゲルとは親水性のコロイドで、ゼリーのようなもののことである。ゲルは、例えば我々の体内にも多量に存在するもので、非常に重要な物質なのである。このゲルをミクロなレベルで見てみると、立体的な編み目の構造をしており、その編み目の間に液体分子が入り込んだようになっている。編み目が非常に細かいため液体分子が外に漏れ出すというようなことはない。ゲルはその中にたっぷりと液体を含んでいるというわけだ。このような液体の中に、金属イオンが溶け込んでいるという場合を考えてみよう。通常の状態では、金属イオンの分布は均一になっているはずである。そこに電場をかけてみたり、物理

べていこう。それは、例えば金属材料である。金属材料と水などの液体とでは、分子運動の速度が大きく異なる。液体の方が分子運動が活発で速いのである。逆に、金属材料を構成する分子は運動が遅く、そのため外部から磁場をかけて原子核を磁石にすると、各原子同士の相互作用が相対的に無視できなくなってくるのだ。この相互作用のために、金属材料はNMRで調べようとしてもはっきりとした情報を得にくいのだ。つまり、分子運動の速い物質ほどNMRに適しているといえる。こういった相互作用をいかにうまくコントロールしていくかということが、非常に重要なテーマとなるのである。

的に力を加えたりすることで、金属イオンが移動する。このように、何かを加えることにより変化が起きることを、安藤研究室では、刺激応答と呼んでいる。この刺激応答のメカニズムをNMRを用いて画像化するということが研究されている。



取材を通して一番印象に残ったことは、安藤先生のおっしゃった、「一つの研究が他の研究を差し置いてどんどんと進んでいくということはない。」という言葉であった。NMRはいろいろな物質の姿を捉えるものであるから、その研究はいろいろな他の研究の基礎となるように思われるかもしれない。しかし、NMRの研究自体も他の研究を元にしている。先生は、「我々の研究が他のいろいろな研究で役に立っていくだろうし、その様な研究がまた、我々の研究に役立っていくだろ

う。」ということをおっしゃっていた。研究とは、いろいろな分野が複雑に影響しあい、全体的に少しづつ進んでいくものなのだな、となんだか悟った様なことを思った。

最後に、貴重な時間を割いて取材に協力してくださった安藤先生にこの場を借りて心よりお礼を申し上げたいと思います。

（井口 智裕）