



文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ 令和4年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 NMRを中心とした材料構造評価支援

受賞者 奈良先端科学技術大学院大学 浅野間 文夫氏に聞く

文部科学省は、ナノテクノロジー・材料分野で令和3年（2021年）度に統合イノベーション戦略推進会議で決定された「マテリアル革新力強化戦略」に基づき高品質なマテリアルデータを戦略的に収集・蓄積・活用できる仕組みを構築し、我が国のデータ駆動型研究開発を加速するための「マテリアルDXプラットフォーム」の実現に向けて取り組んでいる [1]。その中で令和3年度より、平成24年度～令和3年度に実施した「ナノテクノロジープラットフォーム（NPJ）」事業で構築した、ナノテクノロジーに関する最先端の研究設備全国的な共用体制を十分に活かしつつ、我が国のデータ駆動型の研究開発をさらに加速するため、「マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）」事業を開始した [2]。ARIMでは、NPJから続く機関を含め、全国25法人の大学・研究機関の最先端装置の利用機会と高度な技術支援の提供に加え、創出されるマテリアルデータを、物質・材料研究機構（NIMS）に設置するデータ中核拠点に収集・蓄積する仕組みを構築する。最先端装置の活用には、技術スタッフの高度な技術支援が不可欠であり、NPJでは技術スタッフの貢献に報い、その育成を図ろうと、2014年度より技術スタッフ表彰を始めた。技術スタッフ表彰はARIMに引き継がれて令和4年（2022年）度は、技術支援貢献賞が奈良科学技術大学院大学（NAIST）浅野間 文夫氏に贈られた [3]。題目は、「NMRを中心とした材料構造評価支援」で [4]、表彰式は2023年2月1日に第22回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（nanotech 2023、東京ビッグサイトで開催）の中で行われた。司会者は、「4機種のNMR、ESRを駆使して、合成物質の同定を行なった。光電子分光などにも対応している。材料構造評価は100件近く、NMRでは約300試料の測定支援を行った。」と紹介した（NMR；核磁気共鳴、ESR；電子スピン共鳴）。後日、支援や貢献の詳細を、受賞者のNAISTマテリアルファシリティ共用部門技術専門職員 浅野間 文夫（あさのま ふみお）氏にリモートで伺った。



NMR装置の前で賞状を持つ浅野間氏

.....



1. 奈良科学技術大学院大学（NAIST） 先端マテリアルリサーチインフラ（ARIM） での技術支援

1.1 NAIST ARIM の概要

ARIMは、7つの重要技術領域（略称で、1. 高度なデバ

イス機能マテリアル、2. エネルギー変換マテリアル、3. 量子・電子マテリアル、4. マテリアルの高度循環技術、5. バイオマテリアル、6. ナノスケールマテリアル、7. マルチマテリアル化技術・高分子マテリアル）のそれぞれに強みを持つ先端装置群を提供するハブ機関と、特徴的な装置・技術を持つスポーク機関からなるハブ&スポーク体制で、利用者の研究開発を支援する。NAIST ARIMはARIM推進体制において、大阪大学、山形大学とともに、

京都大学をハブとする「マルチマテリアル化技術・高分子マテリアル」技術領域のスポークスと位置付けられている。

NAISTは、平成3年に大学院大学として創設され、情報科学研究科、バイオサイエンス研究科、物質創成科学研究科が順次設置されたが、3研究科は平成30年に、単一の先端科学技術研究科先端科学技術専攻に統合された。以前の各研究科は統合された研究科の中の領域となった。統合の目的は融合領域への取り組みにあり、大学の目的・理念の中で研究について、「情報・バイオ・物質創成の学問領域に加え、融合領域への積極的な取り組みにより、新たな学問領域の開拓を図り、最先端の問題の探求とその解明を目指す。」と記している。一方、統合前から新素材の合成、新物質・新材料の機能解析と評価に関する教育研究と実験・実習を行う学内共同教育研究施設として

物質科学教育研究センターが設けられた。同センターが保有する先端の共通機器は学内利用に加えて外部共用を推進し、NPJに参画した。センターでは研究協力課に所属する技術職員が機器の保守、運用にあっていた。令和5年1月に、物質創成、バイオ、情報の3領域の技術職員は新たに設けられた技術室にまとめられ、各技術職員は図1に示す現行の4つのセンターに兼務として派遣され、そのセンターに凝集した形で、分析機器の管理、安全関係の仕事をするようになった[5]。受賞者の浅野間氏は、マテリアル研究プラットフォームセンター（MPC）に派遣されている。

この学内組織の下にNAISTは、NPJにおいて10年間培ってきた学外研究の支援に関する経験、体制を活かしてARIMに参画することとなった[6]。NPJにおける支援では、4件の技術スタッフ表彰を受賞している（表1）[2]。

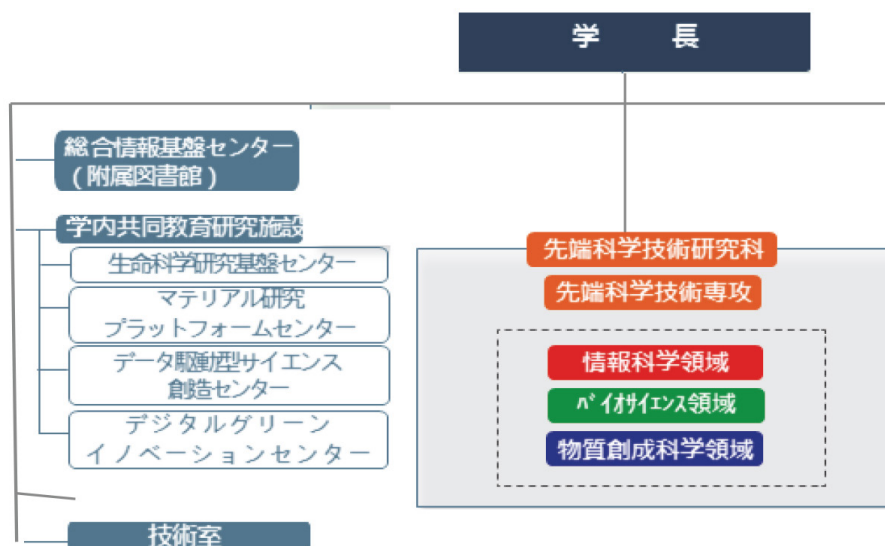


図1 NAIST組織図 (抜粋)

表1 NPJにおけるNAISTの技術スタッフ受賞

年度	種別	題名	受賞者	掲載 ARIM URL
平成27年	若手技術奨励賞	クライオ電子顕微鏡法を用いた技術支援	藤田 咲子	https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1653044455_doc_11_0.pdf
令和元年	技術支援貢献賞	単結晶X線構造解析による技術支援	片尾 昇平	https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1652943357_doc_11_0.pdf
令和2年	技術支援貢献賞	X線光電子分光を中心としたナノ材料評価支援	岡島 康雄 (退職)	https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1652941735_doc_10_0.pdf
令和3年	技術支援貢献賞	質量分析装置群を利用した技術支援	西川 嘉子	https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1652753921_doc_10_0.pdf

1.2 NAIST ARIM 共用装置

NAIST ARIM は、マテリアル研究プラットフォームセンター管理下にある 33 機種の科学機器を共用に供する（表 2） [7].

1.3 NAIST ARIM の共用装置利用支援

NAIST ARIM 共用装置の利用方法 [8] は、表 3 の 5 つの形態に分類されている。概ね、NPJ における支援形態を踏襲しているが、技術補助の項目を設け、その内容を分類して明確化した。また、以前は「協力研究」としていたものを「共同研究」に改め、成果や知財の扱いに言及

している。

成果の利用・公開に関しては、利用成果のデータ登録を原則とし、データを登録しない場合は利用料金が上がる。また、ARIM の枠外では成果非公開の利用にも対応する。

1.4 受賞者の担当装置

共用装置には、装置ごとに 1～2 名の技術スタッフが置かれる。技術専門職員 8 名、技術職員 1 名、技術補佐員 4 名、計 13 名で担当するので、平均 3 装置以上を担当しなければならない。

受賞者の浅野間氏は、表 4 の 8 つの装置を担当する。









表 2 NAIST ARIM の共用装置

装置群	台数	装置例		
		名称	メーカー	型式
核磁気共鳴・電子スピン共鳴	4	500MHz NMR	日本電子	JNM-ECZ500R
電子顕微鏡	5	走査型透過電子顕微鏡 (STEM)	日立ハイテク	HD-2700
回折・散乱	3	X 線構造解析装置	リガク	SmartLab 9kW/IP/HY/N
分光・表面分析	6	多機能走査型 X 線光電子分光分析装置 (XPS)	アルバック・ファイ	PHI 5000 Versa Probe II
質量分析	6	マトリックス支援レーザーイオン化 Spiral 飛行時間型質量分析計	日本電子	JMS-S3000
デバイス特性	3	分光感度・内部量子効率測定装置	分光計器	CFP-2000RP
走査型プローブ顕微鏡	2	表面ダイナミクス解析原子間力顕微鏡装置 (高速 AFM)	ブルカー	NanoWizard ULTRA Speed 2
その他分析装置	4	示差走査熱量計・示差熱重量同時測定装置	日立ハイテクサイエンス	DSC 7000X/STA 7200

表 3 NAIST ARIM の支援形態

支援形態	支援の内容
技術代行	専門知識を持つ技術職員または教員が試料を預かり、事前の打合せに従って測定・計測を行い、そのデータを利用者に渡す。
機器利用	利用者が自ら設備・装置を操作し、測定・計測を行う。基本的にデータの解析や学術的な議論は利用者が独自に行う。共用装置ごとに機器利用の可否が指定されている。
技術補助	技術講習（機器の利用事前講習）、一般技術補助（機器利用時の立会補助）、高度技術補助（オプション測定等への立会補助、その他の対応等）の 3 タイプがある。
技術相談	利用申請引き受けの可否を判断する利用相談と異なり、測定・計測後に技術的観点からの情報提供や NAIST での研究実績等に基づく知見の提供等（公知の情報に限る）を行う。
共同研究	技術職員並びに教員が、得られたデータをもとに利用者と共同で研究を行い、共同で成果を発信する。得られた知財に関しては、その都度協議する。

表4 受賞者の主な担当支援設備

装置群	名称	型式	外観	設備概要	
核磁気共鳴・電子スピン共鳴	核磁気共鳴装置 500MHz NMR	JEOL JNM- ECZ500R		静磁場中に置かれた物質にラジオ波を照射し、物質中の核スピンの歳差運動による共鳴吸収を測定する装置。共鳴周波数が核スピンの環境に依存することを利用して物質の構造解析ができる。	最新の分光計により、複雑なパルスシーケンスを用いた高度な解析が可能
	核磁気共鳴装置 600MHz NMR	JEOL JNM- ECA600			高分解能測定に特化し、温度可変測定、多核測定、自己拡散測定にも対応
	固体核磁気共鳴装置 400MHz NMR	JEOL JNM- ECX400P			共鳴ピークが広幅化する固体試料に対し、ピーク先鋭化手法を適用
	電子スピン共鳴装置 (ESR)	JEOL JES-FA100N		静磁場中に置かれた物質にマイクロ波を照射し、物質中の電子スピンの歳差運動による共鳴吸収を測定する装置。共鳴周波数の不對電子スピン環境依存性により構造解析	
分光・表面分析	大気中光電子分光装置	理研計器 AC-3		紫外線照射により試料から放出される光電子数をオープンカウンターを用いて計数し、仕事関数・イオン化エネルギーを測定し、表面分析を行う装置	
	多機能走査型 X 線光電子分光分析装置(XPS) 【副担当】	ULVAC Phi PHI5000 Versa Probe II		試料に X 線を照射し、生成した光電子のエネルギースペクトルを測定する装置。試料表面の化学状態分析が可能。別名 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)	
走査型プローブ顕微鏡	高速 AFM 【副担当】	NanoWizard ULTRA Speed 2		カンチレバー探針（プローブ）を試料表面に接触・走査することにより、液中の生体分子等をナノメートルの分解能で直接観察。 画像取得速度：最速 0.1 sec/frame	
その他分析装置	全自動元素分析装置	Perkin Elmer 2400 II CHNS/O		有機化合物を燃焼分解によりガス化し、クロマトグラフ法および熱伝導度検出器により炭素・水素・窒素の含有率を計測する装置	

ただし、表4の中で、多機能走査型 X 線光電子分光分析装置 (XPS) および高速 AFM は副担当である。NMR, ESR の磁気共鳴装置 4 台は浅野間氏独りの担当である。

2. 核磁気共鳴(NMR)測定で化合物を同定・構造解析 [9][10][11][12][13]

浅野間氏の技術支援の中心となる NMR はどんなものだろうか。

2.1 磁気共鳴吸収

物質を構成する原子は原子核と電子からなり、電子や質量数または原子番号のいずれかが奇数の原子核 (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N 等)は磁気モーメントを持っている。磁気モーメントは外部磁場の中におかれると歳差運動する。磁気モーメントを有する原子を含む試料に歳差運動と同じ周波数の電磁波を照射すると試料が電磁波を吸収する (図2)。電子の磁気モーメントによる電磁波の共鳴吸収を電子スピン共鳴 (ESR), 原子核の磁気モーメントによる電

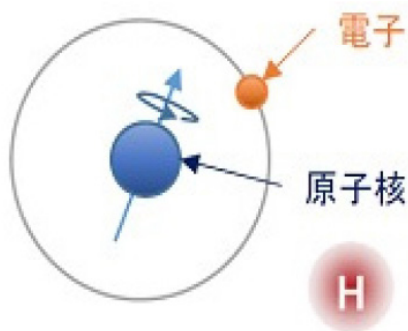


図2 核スピンの歳差運動 [10]

磁波の共鳴吸収を核磁気共鳴（NMR）と呼ぶ。共鳴吸収の周波数，共鳴吸収の線幅，共鳴吸収の緩和時間などを測定し，これらが着目する磁気モーメントの置かれた環境に依存することを利用して，化合物の同定や構造解析を行う。

2.2 核磁気共鳴装置

NMR 装置は，磁石，分光計，制御用コンピュータで構成される(図3)。分光計は，NMR 観測用電磁波(ラジオ波)を送信し，NMR 信号を受信する。磁石は，その中に試料を入れ，内部に設置したプローブ（検出器）でラジオ波を照射・検出する。

共鳴周波数 ν は核磁気回転比 γ と外部磁場強度 B_0 によって決まる。

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

核磁気回転比 γ は核種ごとに決まっており，最も頻りに測定される水素核 (^1H) の場合，

$$\gamma (^1\text{H}) = 26.752 \times 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$$

である。一般的に NMR 装置の磁石の強さは水素核の共鳴周波数で表すことが多く，2.35T（テスラ）の磁石を持つ装置は，この磁場での NMR 周波数をとって，100MHz の装置と呼ばれる。NMR 装置は高磁場の装置ほど，ピークの分離能や感度が向上するため，より複雑な化合物の解析ほど高磁場の装置の使用が望まれる。このため，超伝導磁石が多用されるようになり，2 段（液体ヘリウム・液体窒素）の冷却系が必要なため装置は巨大になった。500MHz NMR 装置には 11.74T の超伝導磁石が搭載されている。共鳴周波数は核種によって異なり，11.74T における共鳴周波数を表5 に示した。

初代の NMR では，NMR スペクトルを得るには，サンプルを磁場中に入れラジオ波の周波数を掃引しながら逐次共鳴を観測したが（Continuous Wave：CW NMR），掃引に時間がかかった。その後，パルス状のラジオ波を照射して広い周波数帯域を一度に励起し，検出された時系列の NMR 信号をフーリエ変換して NMR スペクトルを取得する方法が生まれた。パルスフーリエ変換 (FT) NMR は，CW-NMR に比べ信号対雑音比が大幅に上昇するのに加え，パルスシーケンスによるスピンの操作を可能にした。周波数，強度，位相，タイミングなどを適切に組み合わせることで，単純な共鳴線の観測だけでは不可能であった



図3 NMR 装置の構成 [13]

表5 11.74T における共鳴周波数

核種	共鳴周波数
^1H	500 MHz
^9F	470 MHz
^{31}P	203 MHz
^{13}C	125 MHz
^{15}N	50 MHz
^{14}N	35 MHz

情報の抽出が可能となっている。

2.3 核磁気共鳴測定の基本

核スピンを持つ原子核は限られているので、物質の NMR 測定は核スピンを持った核種を決めての測定になる。図 4 は NMR スペクトル測定例で、酢酸エチルの ^1H の NMR スペクトルである。横軸の共鳴周波数は化学シフトで表している。物質中の核スピンは周辺の環境に応じて原子核が感じる磁場が異なるため、単独で存在する時とは異なる共鳴周波数を示す。この現象を化学シフトと呼び、基準物質との共鳴周波数の差を基準物質の共鳴周波数で割った値を NMR スペクトルの横軸にとる。化学シフトは、共鳴周波数に比べ著しく小さいので単位は ppm (10^{-6}) とする。H は直鎖の 3 箇所があり、周囲の影響が異なるので 3 本のピークが見られる。関与する H の数によって吸収ピークの積分強度は異なる。このため積分強度は定量分析に用いられる。ピークはまた、隣接核の影響により分裂している。分裂の数は影響する隣接核の数の推定に用いられる。このような性質をもった化学シフト値から化合物に含まれる官能基の種類が分かり、化学構造が解析できる (図 4)。

2.4 核磁気共鳴測定の諸手法

2.4.1 溶液 NMR と固体 NMR

酢酸エチルなどの有機化合物試料は溶媒に溶かし、溶液を試料管に入れて磁石に挿入する。このようにして NMR 測定を行うのが溶液 NMR である。溶媒には ^1H を ^2H に置換した重水素化溶媒が多く用いられ、重水素核を観測 (ロック) しながら磁場の補正 (シム調整) を行う。試料の性質や測定条件に適した溶媒を選ぶ必要がある。

一方、溶解しない材料や、溶解により構造変化する材

料は固体状態のまま測定し、この測定法を固体 NMR と呼ぶ。固体試料では、溶液であれば分子運動によって平均化されるため顕在化しなかった、異方性相互作用が現れ、スペクトルが広幅化して解析が困難となる。このため異方性相互作用を低減するよう、専用の試料管に入れて高速回転しながら測定する。また、固体 NMR では ^{13}C を用いた測定が多いが、 ^{13}C の緩和時間が長いので S/N が下がる。これを避けるため、緩和時間の短い ^1H に磁化を移す交差分極という手法を用いる。試料が固体であれば、固体独特の測定法を用いる必要がある。

溶液 NMR でも分解能を高め、取得情報を拡大しようと、さまざまな測定法が案出された。

2.4.2 二次元法

一つは、NMR により分子内の原子の相関を検出する二次元法である。これは FT-NMR の普及により複数のラジオ波パルスを組み合わせた NMR 測定が可能になったことによって生まれた。1つのパルスを試料に照射して励起(または緩和)している間に別のパルスを照射し、2つの観測軸にスペクトルを表示する。パルス照射時間やタイミングなどを様々に変えることにより、多様な情報が得られる。その一つが COSY (COrrrelation SpectroscopY) 測定で (図 5)、互いにスピン結合している 2つの ^1H (a と b, b と c) の交差位置に相関ピークが検出される。互いにスピン結合している同核種の間にも相関信号を検出できるので、隣り合う炭素に結合した ^1H の組み合わせを明らかにすることができる。従って、図 4 のような一次元スペクトルのみでは構造解析が困難でも、COSY を用いることで明確に構造を決められる。二次元法は複数の核種について NMR 測定を行う異種核測定にも展開される。この場合、例えば ^1H と ^{13}C のスペクトルをそれぞれ横軸、縦軸に配置する。

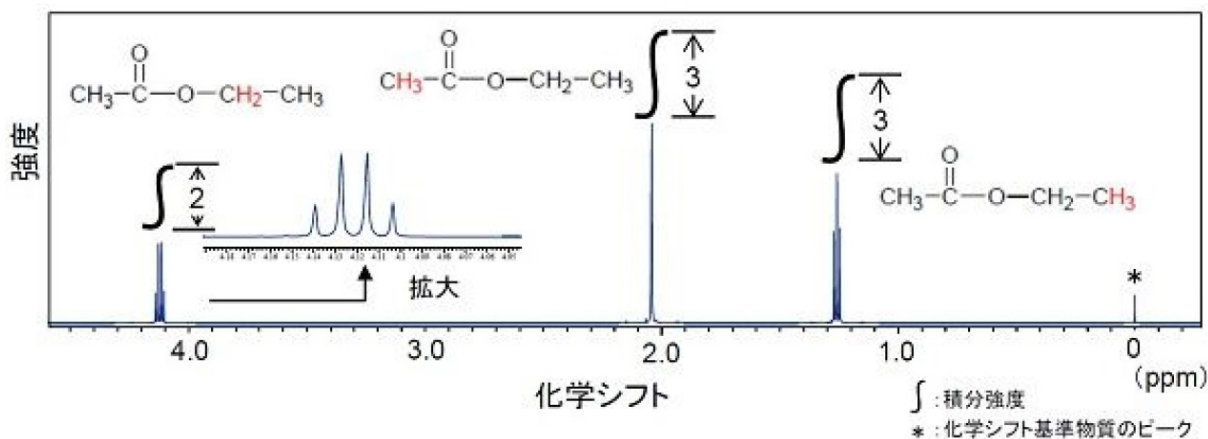


図 4 NMR スペクトル例 (^1H 酢酸エチル) [13]

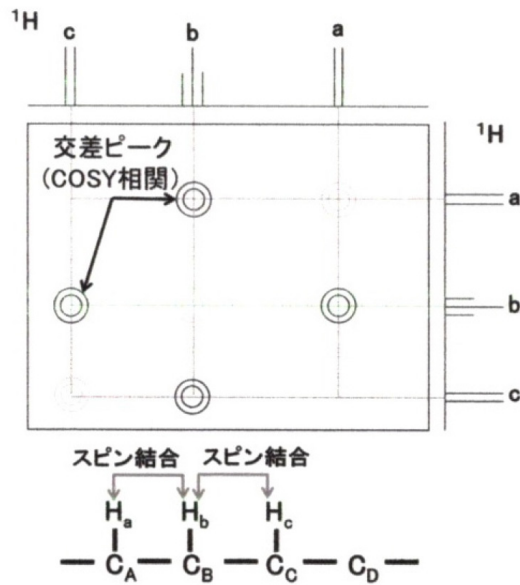


図5 COSY スペクトル [13]

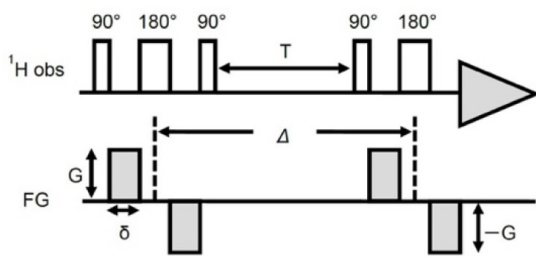
2.4.3 自己拡散係数測定 [14]

溶液中の分子の並進運動は、化学反応などの動的な現象において重要な役割を果たしており、様々な研究分野において研究対象となっている。そのため非破壊であるNMRによる自己拡散係数測定は、溶液試料中の分子の並進運動を観測する上で非常に重要な手法となっている。

拡散前に位置ごとに異なる磁場勾配をかけて核スピンの位置情報を刷り込み、拡散前後の核スピン情報を解析して、拡散係数を求める。パルス磁場勾配 (FG), ラジオ波パルス (^1H obs) のパルスシーケンスでNMR測定を行

い、拡散係数はFGの条件 (g , δ , Δ) を変えて測定したシグナル強度の変化から求められる (図6)。

多成分の試料のNMR測定で、NMRスペクトルを成分ごとに分離できない場合、各成分の自己拡散係数を測定すれば、自己拡散係数の違いによって異なる信号強度の減衰を、逆ラプラス変換により自己拡散係数軸に変換し、図7に示すように各成分の信号を縦軸の自己拡散係数軸上で分離することができる (DOSY: Diffusion Ordered Spectroscopy)。上段の全体スペクトルが、縦軸の拡散係数の異なる成分ごとのスペクトルに分解されている。



$$E = E_0 \exp[-\gamma^2 \delta^2 g^2 D (\Delta - \delta/3)]$$

D: 拡散係数 (m^2/sec)

E: シグナル強度、 E_0 : シグナル強度初期値

γ : 磁気回転比 (Hz/T)、g: PFGの高さ (T/m)

δ : PFGの長さ (sec)、 Δ : PFG間隔 (sec)

図6 拡散係数パルスシーケンスと計算式

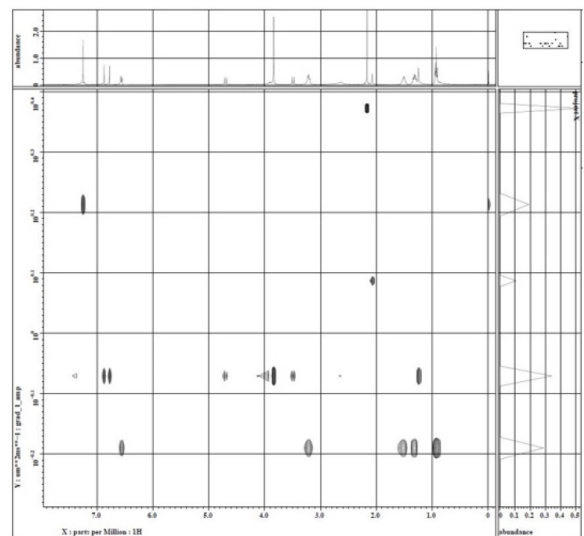


図7 DOSY スペクトル



3. 受賞者浅野間氏の技術スタッフ活動

3.1 幅広い共用装置担当

受賞者は、NAIST ARIMにおいて、表4の共用装置を担当する。技術スタッフとして、装置の保守・管理・運用、利用者への講習・操作指導・解析支援などを行っている。担当する装置は、測定原理の異なる4つの装置群にまたがり、支援には幅広い技術の修得が求められる。NMRはNAISTに技術職員として採用されて以来の担当で、担当期間は20年間を越えた。採用まではNMRの経験がなかったため、学内の先生に教えてもらいながら学外の研修会に参加するなどをし、自学自習を含めて技術を修得したという。

一方、スタッフの異動、新しい装置の導入などで、未担当の装置を担当することになり、短期間に技術を習得して支援の準備を行うこともある。2022年3月末にX線光電子分光装置の担当者の異動が知らされ、引き継ぎ講習には約6日間しか無かったが、マニュアルの修正なども行なって、従来同様の共用を可能にした。その後、9月に新規採用があり、引継ぎ等を行った後、浅野間氏は副担当となった。

また、2023年2月にARIM予算により高速AFMが導入されることになり、設置場所の検討、運用のルール作りを行い、技術の習得を進めた。操作が難しく、特に液中での試料固定、カンチレバーの選定に幅広い知識と経験が必要になる。メーカーの講習を受けて、早期の利用開始に努めている。また、2023年7月に新規採用者に主担当を譲り、副担当となった。

ESRは、これまで主にMnマーカを用いた相対スピン定量を学外のユーザーに対して提供してきた。しかし装置の老朽化により導入当時より感度が低下しており、早期の更新が望まれるという。

3.2 NMRの技術支援

NMR利用の支援は、講習に始まる。NAISTは大学院大学のため、他大学の学部で利用経験のある学生もいるが、装置や使い方が違うので改めて講習を受けてもらう。初心者には ^1H 、 ^{13}C の測定講習を行ない、多核測定(^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{29}Si 等)、二次元測定(COSYなど)、自己拡散測定(DOSY)などの応用測定の講習も受講者のレベルに合わせて行っている。

NMR測定では様々な注意が必要になる。例えば、不純物が多いと共鳴ピークが多くなり、捉えたいピークが見えなくなるので、試料を精製しておく必要がある。感度が上がるように溶液濃度を高め、重なったピークを分離するように高磁場NMR装置を使う。NMRの利用は、機器利用が多いが、初回は1時間半くらいの講習をしなが

ら一緒に測定する。2回目からは依頼者だけでやれそうであれば独りで測定してもらいが、できるだけ同じ部屋にいて問題があった時に助けられる様になっている。測定状況を見て、分解能を上げるなど測定条件を変えて繰り返し測定することも必要になる。一昨年までは試料の交換を一つ一つ、手動で行っていたが、オートサンプラーが導入されたことに伴い、試料をセットして測定を開始すれば、装置を離れて他の実験をすることができるようになり、支援をしやすくなった。

拡散係数測定は対流を避けるよう溶媒に応じて磁化率補正型試料管を用い、液面の高さを調整する。磁場勾配パルスにより、サンプル及びプローブ周り等に渦電流が生じ、位相や分解能が乱れてピーク強度が減少するので、強度の等しい正負の磁場勾配パルスを発生させて渦電流を相殺させる。

ゴム、フィルムなどの固体試料はできるだけ細かい粉末にする。高分子は粘りがあり、フィルム状だと乳鉢では粉碎できない。粉碎機中に試料を入れ、それを液体窒素中に浸漬し、振盪により凍結粉碎を行う。

最近では、液体ヘリウムの供給不足に悩まされている。ヘリウムは天然ガスの副産物として生産され、日本は全量をアメリカ、カタール等からの輸入に頼っている。これが中国・アジアにおける消費量の急増、生産拠点の定修、海上輸送の混乱などにより、ここ数年で価格が1Lあたり3千円程度から6~8千円に上がるとともに、供給不足となっている。高分解能のNMR装置は超伝導磁石を搭載し、年に3~4回、液体ヘリウムの充填を行う。NAISTにはヘリウムガスの再液化装置がなく、液体ヘリウムの入手がままならない。液体ヘリウム不足で運用を停止する研究機関もあるが、NAISTでは供給元との密な連携により辛うじて運用が可能となっている。近くNMRメーカーよりヘリウム蒸発抑制装置がリリースされるので、各装置に設置して充填回数を数年に1回に減らせるよう装置導入を検討している。

3.3 技術支援の実績

学内外、利用形態(機器利用+技術代行)問わず、NMR装置3台全ての利用予約件数と利用時間を図8に示した。2019年に予約件数は9,928件と年間10,000件に近かった。2019~2022年の4年間は年平均で予約件数8,500件、利用時間7,361時間であった。1件あたり平均1時間弱の利用となるが、NMR測定は10分で済むものから一昼夜かかるものまで様々である。利用時間は3台、月20日平均とすると、1日10時間以上利用という多さである。この4年間の技術代行による機器の利用時間は9,257時間、年平均2,314時間で、技術代行が利用時間の1/3を占める。

NPJ発足の2012年以降、受賞者の担当する装置の学外依頼成果公開利用件数を図9に示した[4]。2022年の

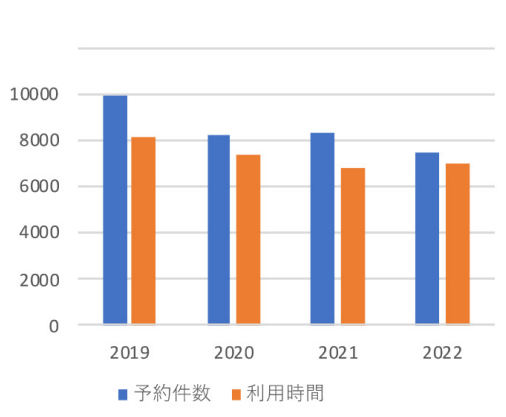


図8 NMR 利用実績

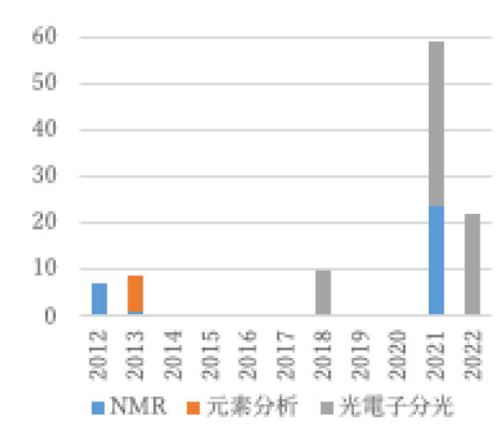


図10 成果非公開受託試験試料数

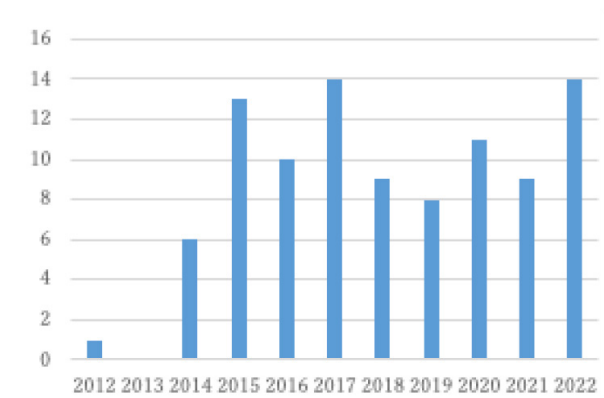


図9 担当装置利用件数

利用件数は14件で、この年のNAIST ARIM 利用件数40件の1/3を超える(副担当装置も含む)。

企業からの依頼が成果非公開の場合、受託試験として引き受ける。受賞者の担当装置において受託した試験試料数を図10に示した。依頼企業、利用装置、試料数は年によって異なり、2021年にはNMR(400MHz)24試料、大気中光電子分光装置AC-3 35試料の受託試験が行われた。

このような支援の結果、多数の研究成果が得られ、本

受賞者を共著者とする論文8報、本受賞者の支援による論文22報が公開された。



4. 共用装置利用支援によって得られた研究成果例

4.1 二分子発光化合物の構造解析 [15]

光機能化合物の精巧な幾何学的配置は、光合成におけるエネルギー変換効率を高める。京都工業繊維大学の研究グループは、高い蛍光発光効率を示すBoron dipyrromethene (BODIPY) にエネルギー取り込みに優れるzinc porphyrinsを重ね合わせた二分子化合物発光材料を合成した。温度を変えてNMR測定を行なってB-F・Zn配位結合による幾何学的相補性で二分子が集合していることを明らかにした(図11右)。NMR構造解析の過程で、16本出るべきピークが2本しか観測されないこともあり、自己拡散係数測定による分離を用いた(図11左)。発表論文の謝辞にNPJにおけるNMR拡散係数測定の支援が特記されている。

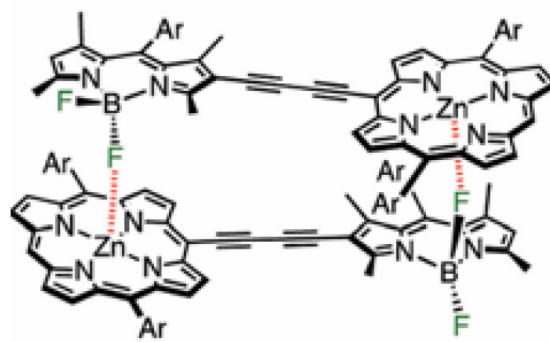
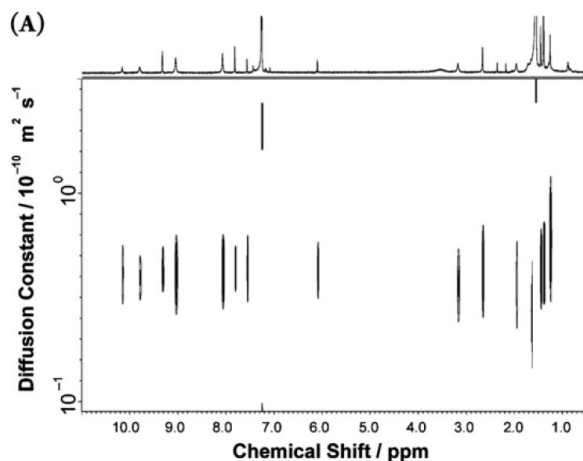


図11 BODIPY-porphyrin 二分子発光化合物の構造解析
左：NMR 拡散係数測定例、右：B-F・Zn 配位結合による二分子集合

4.2 高感度フォトクロミズム テトラチエニルコラヌレン化合物の合成 [16]

テトラチエニルコラヌレン化合物を合成すると、光吸収が大きく変換量子効率が高い。高感度フォトクロミズムを示す。テトラチエニルコラヌレン化合物が高い感度を持つ理由を、 ^1H と ^{13}C を組み合わせた NMR と質量分析による分子構造解析から探った。この結果を用いて、二つのフォトクロミックターアリーの間に、湾曲した芳香族コラヌレンがアンテナとなり、二つのターアリー間のエネルギー移動が反応活性配座異性体への偏りにより増幅され、湾曲によって活性 C-C 間距離が近づいたことによるとされた (図 12)。

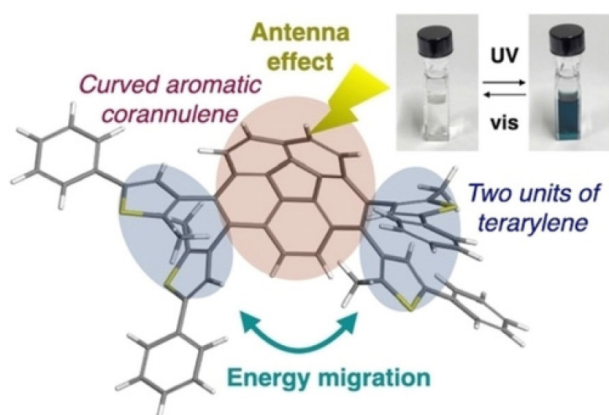
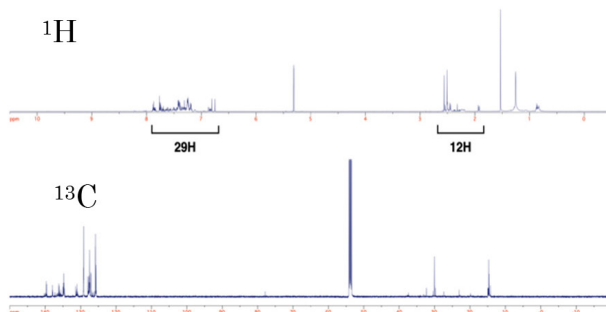


図 12 テトラチエニルコラヌレン化合物フォトクロミズム 左: 高感度メカニズム, 右: NMR 測定例 [16]

4.3 光でブレーキのかかる分子ローター [17]

細胞内では化学ポテンシャルを利用して機械的な動きや物質輸送が行われる。生物のもつ精緻なエネルギー・運動変換を人工分子で再現する分子モーターや分子マシンの研究が進められている。本研究ではフォトクロミック分子ユニットを導入した分子ローターを合成し、紫外光による光異性体化反応を利用することで分子の回転運動の ON/OFF を実現している。光異性体化後の温度可変 ^1H NMR を計測し分子回転の ON/OFF スイッチを解明した。さらに低温における回転の減速や光ブレーキ作用の増強などを見出し、光制御できる分子ローターの動作を明らかにした (図 13)。



**Open form – Flexible
Brake Off**

**Closed form – Rigid
Brake On**

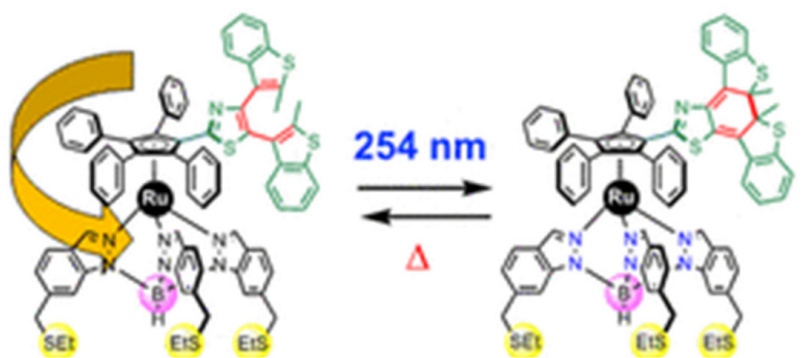


図 13 分子ローターの光ブレーキ [17]

5. おわりに

技術スタッフ表彰にまつわるお話を伺って、まず驚いたのは仕事の幅広さと仕事量の多さだった。まず、20 年来担当してきた NMR に ESR を加え、NAIST ARIM 共用

の磁気共鳴装置 4 台のすべてを独りで担当する。さらに、大気中で仕事関数・イオン化ポテンシャルの測定が可能な光電子収量装置、古典的な装置でありながら有機化合物の純度・収率を語る上で欠かせない元素分析装置、ナノスケールのカンチレバーの動きで表面分析を行うプローブ顕微鏡の保守運用を行い、利用支援を担当する。

支援スタッフの異動などで、短期間で担当を引き継がねばならないこともある。NMRの利用件数は年間1万件に迫り、利用時間は平均、1日10時間を超える。本文中に十分書き切れていないが、近年の液体ヘリウム不足への対応という表に現れにくい苦労もあった。NMRには、様々な測定手法があり、適切な手法を用いて物質の構造や特性を明らかにする支援を行ってきた。

浅野間氏は、担当装置が多いのもあり、「浅く、広く」になりがちだったという。このため共著論文は多くないと本人もいう。今後は「深く、広く」、深部まで機器利用に関わって自身の経験値をもっと向上させることを望むという。その一方、共用設備の老朽化に伴ってサポートの停止・修理不能の事態に陥る可能性を危惧している。

技術スタッフの更なる技術力向上、支援の環境整備が、日本の研究力向上に貢献し続けることを期待する。



参考文献

- [1] 文科省 科学技術政策 分野別の研究開発 ナノテクノロジー・物質・材料分野 https://www.mext.go.jp/a_menu/kagaku/nano/index.htm
- [2] ARIM Japan 文部科学省 マテリアルリサーチインフラ <https://nanonet.mext.go.jp>
- [3] 令和4年度技術スタッフ表彰 https://nanonet.mext.go.jp/page/awards_for_technical_staff_R04.html
- [4] NMRを中心とした材料構造評価支援 https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1675129337_doc_10_0.pdf
- [5] 奈良先端科学技術大学院大学 組織図 <https://www.naist.jp/about/organization/chart.html>
- [6] NAIST ARIM 奈良先端科学技術大学院大学 マテリアル先端リサーチインフラ事業 <https://cmp.naist.jp/arim/>
- [7] NAIST ARIM 共用装置一覧 <https://cmp.naist.jp/arim/instrument/>
- [8] NAIST ARIM 利用方法 <https://cmp.naist.jp/arim/use/>
- [9] 核磁気共鳴装置の原理と応用 <https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/magneticresonance/nmr/>
- [10] [NMR] 核磁気共鳴分析 <https://www.mst.or.jp/method/tabid/1454/Default.aspx>
- [11] 核磁気共鳴装置 <https://www.jeol.co.jp/products/science/nmr.html>
- [12] 核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) https://www.spsj.or.jp/equipment/news/news_detail_70.html
- [13] 榊 飛雄真 核磁気共鳴 (NMR), 化学と教育 63 巻 12 号 (2015 年) p.592 – 595
- [14] NMR 法による拡散係数の評価 https://www.ube.co.jp/usai/documents/c001_111.htm
- [15] Mitsuhiro Morisue, Shinya Nakano, Masaki Shimizu, and Takashi Yumura, “An antiparallel double-stranded BODIPY-porphyrin dyad assembled via a self-complementary B-F--Zn interaction”, Chemical Communications, 2018, Vol. 54, pp. 144-147
- [16] Mihoko Yamada, Tomoya Sawazaki, Mae Fujita, Fumio Asanoma, Yoshiko Nishikawa, and Tsuyoshi Kawai, “Tetrathienyl Corannulene Compounds with Highly Sensitive Photochromism”, Chemistry – A European Journal, Vol. 28, Issue 49, September 1, 2022, e202201286
- [17] Ryosuke Asato, Colin J. Martin, Seifallah Abid, Yohan Gisbert, Fumio Asanoma, Takuya Nakashima, Claire Kammerer, Tsuyoshi Kawai, and Gwénaél Rapenne, “Molecular Rotor Functionalized with a Photoresponsive Brake”, Inorganic Chemistry, 2021, Vol. 60, No. 6, pp. 3492–3501

(文献番号のない図は NAIST 浅野間氏から提供された)

(古寺 博)