

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

芸は身をたすく

大阪大学名誉教授 藤原英明

大学以来専門分野は化学であったが、分光光学特に NMR(核磁気共鳴)に興味を持って研究生活を過ごしてきたので、触媒に関して私はアウトサイダーである。触媒とは化学反応を微量で非常に効率的に促進でき、時には時間的に実現不可能な反応も瞬時に完成させてしまう物質、と言う一般的な理解しか無かった。唯一感じていたことは、触媒自身は反応の過程で変化せず、ただ介在するのみで変化や変質は受けない、と言われるけれども、実際にはいろんな変化(相互作用)を受けて一部は分解したり不活化されたりするので、理想的な触媒は実際には実現難しいだろうなどの印象は持っていた。そんな私が触媒学会に入会したのは 2006 年 2 月である。学会では参照触媒として ZSM-5 などが無償配布されることが魅力であったが、動機としては純粋でなかったかも知れない。

東北大学大学院理学研究科で博士課程を修了し大阪大学薬学部へ赴任して、NMR による溶液内相互作用や薬物分子の構造活性相関を研究テーマとしていたが、1995 年医学部に移ったのを機会に MRI(磁気共鳴イメージング)に研究の中心をシフトした。丁度その頃、キセノンガス吸入による肺の MRI 画像取得が初めて報告され、近年増加しつつある肺疾患に対処できる高感度画像診断のモダリティとして有望と信じ、新たな教育・環境で取組みを進めた。幸い、MRI 装置の整備や学生・院生達の努力に恵まれ、基礎研究としての形を整える処まで到達することが出来た。以下、この 20 年近くの苦労の中で感じた「芸は身をたすく」の一面を紹介したい。

キセノンガスを用いた肺 MRI 画像の取得では、キセノンガスにレーザーを照射し Xe 核の磁気共鳴感度を 1 万~10 万倍に増強するのが最大の特徴である。これなくしては、ガス自体の MRI 感度が低く信号観察に非常な困難を伴う。溶液と比べて気体では原子密度が 3 桁ほど低いのが原因である。レーザー照射による高感度化の原理は、光ポンピング法として物理の分野ではよく知られている。キセノンについては、光ポンピング法により Xe 核を直接高感度化するのには困難が多いので、まず、Rb (ルビジウム)を直接高感度化する方法が一般的となりつつある。100°C 近辺の金属ルビジウム蒸気にレーザーを照射し Rb の電子スピンを高感度化し、そこにキセノンガスを混ぜておくと、Rb の電子から Xe の核に高感度化が移行してくれる。ここでの Rb 蒸気の働きとして「触媒」の役割を果たすとの表現が使われている。少し専門的になるが、Rb はレーザー (円偏光している)の角運動量を有するので角運動量を受取り、Xe の核に移送すると共に、自分自身は元の状態へ戻る。この触媒的な Rb の濃度は数密度で $1.5 \times 10^{12} \text{atom/cm}^3$ (at 80°C)と非常に微量である。従って、モデル的な説明をすれば、Rb の外殻電子は円偏光として照射される光の光子と衝突する際、光子の角運動量を受取り、自身の電子スピン状態を励起状態に上げる。この電子スピンの励起状態は、Xe 原子との衝突の際に、Fermi 接触項を通した相互作用により Xe の原子核スピンの励起状態へと移行できる。その際、Rb 自身は励起状態から元の基底状態へ戻る。結果として、レーザー光による Xe 核のスピンの励起が

起こる。このプロセスを一定時間(数秒～数分)繰り返すことにより、微量の Rb を含む Xe ガス全体が励起され高感度化が達成される。これが Rb の触媒作用と言われる所以である。

当時、このような Xe の高感度化装置は市販されていなかったのので、自作するしか方法がなかった。ここで、大学生や院生の頃に身に着けた「芸」が助けてくれた。Rb は Na と同様に外気中で激しく発火するので、完全なシールドシステムを製作する必要があった。また、レーザーを照射するセルは必然的にガラス製(またはガラス窓を有する)となるわけで、ガラス装置の作製を含めて光学系やガス配管系あるいは全体の制御系の作製の良否が実験装置の性能を大きく支配した。筆者の場合は、ガラス工作・真空技術・電子工作・機械工作等は学部生・院生の時代に体に染みつくほど鍛えられたので、必要な作業はほとんど自分で実施することが出来た。これらの作業は、当然、外注することも可能であるが、新しい原理(少なくとも自分には新しい原理)に基づく装置を一から試作する場合は、実際に起こる現象は予測できないことが多いため、試作と実地試験、及びそれに基づく改良(再試作)の過程を繰り返す必要があり、外注に頼ることはターンアラウンドタイムの遅延につながり、非常に開発能率を下げる結果となる。筆者の場合は、幸い、これらの過程を自分で実行することができ、目的にあった装置の組み立てに迅速・柔軟に対処することが出来た。これに関しては、学部生や院生の頃に指導していただいた教員や先輩の方々に感謝したい。

我々が高感度化したキセノンガスの製造装置の開発に取り組み始めた1999年頃は既に海外で技術開発が進んでいた。当時としては、海外の文献に沿って同様の装置を試作し応用データの取得を進めることも考えられたが、同様の装置を試作するには高圧(10気圧程度)配管を要したり、キセノンガスを固化分離するなど煩雑な操作を伴い、その過程で高感度化が失われるなど、問題の多いことが分かった。我々は第一目標としてマウス肺の生体画像取得を目指すにあたり、多少性能が劣っても扱い易い常圧型とし、固化分離せずそのま

まマウスへ連続供給する道を選んだ。装置の試作を外注するには相当の予算の獲得が前提であり、新しい分野に一から取り組む我々には無理があった。そこで、学部生・院生の頃に身に着けた上述の工作技術を頼りに、自前の装置試作に取り組んだ。アルカリ金属(Na, K, Rbなど)を高真空ガラス配管中で扱うことも慣れていたので、作業は面白いようにはかどった。唯一苦勞した点は、Rbが配管からの空気のリークなどにより劣化することであり、これを防止するため、かつて扱ったことのある高真空ガラスラインの技術をフルに活用した。こうして、高圧でも常圧でもなく減圧を採用した連続供給型の装置を完成させることができ、我々の装置を「阪大方式」と呼んで生体計測における利点を強調することとしている。最近では装置の改良とレーザー光源の高性能化(狭帯域化)により、XeのNMR感度を理論的最高値(偏極率で100%)近くまで高めることができた。特許もEUやアメリカで取得したが、実用化まであと一步のところまで、もう一段の展開を目指し努力を継続中である。

最近はこの阪大方式をゼオライトやメソポーラスシリカ等の細孔微粒子、あるいはカーボンナノチューブやグラフェンのような新素材に適用し、表面分析への応用で新展開を目指している。これらの細孔はマウスの肺胞と類似してマイクロ細孔が詰まった状態で分布しており、生物(マウス)に応用した手法が非生物(新素材)にも適用可能なはずと考えている。機会があれば成果を触媒討論会などで発表したいと楽しみにしている。

我が国では明治以降、西洋の科学を取り入れて近代化を進めてきたためもあり、科学第一の考えが浸透し、技術 Technique は科学 Science の陰に隠れて(黒子として)日本の科学の発展を支えて来たと言えるだろう。日本の科学水準が世界に肩を並べるところまで来た今日では、そろそろ技術が科学を牽引し、日本独自の技術が日本独自の科学の発展をもたらす時代にさしかかったと言えるのではないだろうか。その時、科学の発展の現場を支える研究者も個性ある技術(芸)があれば大いに活用の途が広がるはずである。後輩たちにも、せい

ぜい、芸を磨くよう勧めたいと思う。