

氏名	みずのたかし 水野敬
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2940号
学位授与の日付	平成17年5月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	重水素の新しい固体NMR法の研究

論文調査委員 (主査) 助教授 竹腰清乃理 教授 寺嶋正秀 教授 吉村一良

### 論文内容の要旨

重水素 ( $^2\text{H}$ ) は、四極子相互作用を持ち、その粉末線形は分子の配向に依存するため、分子構造や運動性のプローブとして利用されている。申請者は、 $^2\text{H}$  の固体 NMR 法を研究テーマとし、その応用範囲を広げるべく方法論および装置を開発した。

論文の第一章を成す、「静止粉末試料における  $^2\text{H}$  への Lee-Goldburg 照射を用いた  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  の一様な交差分極法」は、 $^2\text{H}$  の静止試料を広帯域かつ一様に観測するための新しい交差分極 (CP) 法である。 $^2\text{H}$  の熱平衡磁化は低感度のため観測しにくく、CP による感度向上が期待されるが、 $\sim 100\text{kHz}$  程度の RF 磁場強度では、粉末線形全体を一様に感度向上することができない。申請者は、 $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  スピンロック CP を念頭に置いた  $I_N S$  スピン系 ( $I=1/2$ ,  $S=1$ ) モデルを検討した。二重回転系における四極子相互作用を、平均ハミルトニアン理論に基づいて 0 次および 1 次の平均ハミルトニアンで近似し、二重回転系の双極子相互作用に対して、この平均的四極子相互作用による二次平均化を行なうと、プロバゲータが得られて Hartmann-Hahn 条件が導かれ、 $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  CP が四極子相互作用 (配向依存性を伴う) に影響されることが示される。この CP におけるスピン熱力学過程は、平均的四極子相互作用をゼーマンオーダーに対する“内因的なずれ”として取り扱うことで解析され、その結果、 $^2\text{H}$  への 2 種類の照射条件に対する  $^2\text{H}$  粉末線形が導出された。 $^2\text{H}$  にオンレゾナンス照射する CP (on-resonance CP) では、四極子相互作用の配向依存性が強く反映され、 $^2\text{H}$  は狭帯域にしか分極しない。一方、 $^2\text{H}$  に Lee-Goldburg 条件で RF 磁場を照射する CP (LG-CP) では、この“ずれ”が  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  ローカルフィールドによって有効に吸収され、結果的に広帯域の  $^2\text{H}$  分極が達成される。申請者は、LG-CP 法をいくつかの試料に適用して得られた実験線形を、理論式に基づく数値計算で定性的に再現できることを示した。また、LG-CP 線形強度の熱的接触時間に対する依存性を調べ、理論式が定量的にも妥当な結果を与えることを確かめた。さらに、LG-CP における  $^1\text{H}$  の RF 強度を段階的に変化させる stepwise LG-CP 法の実験を行い、理論的に最適化された  $^1\text{H}$  RF 強度を用いることで、 $^2\text{H}$  粉末線形のほとんど一様な感度向上が可能となることを示した。

次に、論文の第二章を成す「商用  $20\text{kHz}$  スピニングシステムの装着可能な回転試料角スイッチング (SASS) NMR プロープ」は、自作高速 SASS プロープとその応用実験についての報告である。SASS プロープとは、ステップモータで試料回転軸の角度を短時間 ( $\sim 10\text{ms}$ ) に切り替えが可能な装置である。従来は、市販品も含めて、 $10\text{kHz}$  以上の高速試料回転が技術的に困難だったために、マジック角下での高分解能条件が達成できず、限定的にしか利用されなかったが、申請者は、市販のローター/ハウジングを転用して試料角スイッチングを可能にするための「SASS アタッチメント」を設計・製作し、試料回転速度  $20\text{kHz}$  以上の高速 SASS プロープを作った。高周波回路は二重共鳴・三重共鳴のどちらにも適用できるようにした。さらに、高速回転下における化学シフト異方性および重水素の四極子相互作用の分離スペクトルを取得する実験を行った。また、 $^2\text{H}$  の高分解能条件下におけるスピン拡散の促進の実験も行い、 $^2\text{H}$  の磁化交換 NMR における新しい手法としての利用可能性を検討した。

## 論文審査の結果の要旨

論文の第一章を成す、「静止粉末試料における $^2\text{H}$ へのLee-Goldburg照射を用いた $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$ の一樣な交差分極法」は、 $^2\text{H}$ の静止試料を広帯域かつ一樣に観測するための新しい交差分極(CP)法の実験結果と、線形の理論的な導出である。

申請者は、重水素の感度向上を試み、その感度向上の配向依存性をおさえ、より一樣な感度向上を目指すため、 $^1\text{H}$ 同種核間双極子デカップリングとして利用されるLee-Goldburg照射法を、同じ形のスピンの部分を有する重水素の四極子結合の消去のために用いることを提案した。

申請者は、 $I_N S$ スピン系( $I=1/2$ ,  $S=1$ )におけるIS双極子相互作用を抜き出す操作を行い、 $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  CPが効率よく起きるHartmann-Hahn条件を導いた。その結果、 $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  CPが、四極子相互作用(配向依存性を伴う)に影響されることが示された。このCPにおけるスピン熱力学過程は、 $^1\text{H}$ のRF磁場強度と $^2\text{H}$ のRF磁場強度が等しくない条件下における準平衡モデルで扱える。準平衡モデルにおいては、 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ スピンの角運動量の和をひとつの保存量とし、それ以外の項をもうひとつの保存量(角運動量の差を含む)とおいて、CP過程をそれらの準保存量の内部平衡として扱う。準平衡状態における密度行列は、各準保存量に対する射影として得られ、それを用いて感度向上因子が導かれる。申請者は、その感度向上因子を、従来のOn-resonance CPとLee-Goldburg CPとで比較し、後者のほうが、より広帯域に感度向上を行っていることを示した。また、理論線形によって、実験線形を再現した。また、そのCP time依存性を調べ、N(CPに参加する $^1\text{H}$ と $^2\text{H}$ の比)について場合分けを行った現象論的な連立微分方程式によるフィッティング結果と理論的な感度向上ファクターとの比較を行い、On-resonance CPとLG-CPの感度向上ファクターの大きさが、CPに参加する $^2\text{H}$ スピンの割合を反映した結果であることを示した。また、申請者は、LG-CPによるより一樣な感度向上を考え、感度向上ファクターの式に含まれるパラメータに対する重水素線形の依存性を調べ、 $^1\text{H}$  RF照射強度を $^2\text{H}$  RF照射強度よりも大きくしたときのLG-CPの感度向上ファクターが、測定する帯域のより外側に極大値を持つことから、LG-CPのパルス系列で段階的に $^1\text{H}$  RF照射強度を変化する、Stepwise LG-CPによる感度向上の一樣化を行った。その実験条件は、LG-CPによる線形の解析結果を定数としたシンプレックス法によって最適化される。実験結果は、Stepwise LG-CPによる一樣な感度向上が効率的になされたことを示している。

申請者は、LG-CP法による感度向上をもとに、さらなる感度向上による天然存在比試料の $^2\text{H}$ -NMRを究極的な目標とし、そのための必要な手法として、SASS法に着目した。従来のSASSプローブでは、必要なスピニング速度が達成できないため、市販のスピニングシステムを用いた高速SASSプローブと、必要な高周波回路を製作し、目的とする高速SASSプローブによる重水素の四極子分離スペクトルが得られた。よって、本論文は、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。