

学位論文の要約

題目 核四重極共鳴法における新規手法の開発および既存手法の応用に関する研究

氏名 日部 雄太

序論

核四重極共鳴(NQR)法は磁気共鳴法の一つであり、ゼロ磁場下で固体物質中のスピン量子数 $I > 1/2$ の原子核（四極子核）について、核と核地点での電場勾配との相互作用（四極子相互作用）によるエネルギー分裂に対応する共鳴周波数から電場勾配に関する情報を取得する手法である。NQR は安定な外部磁場を必要とせず、四極子核周りの電子状態に関する有用な情報が得られる。例えば共鳴周波数を特定することができれば、その値から四極子結合定数と非対称性パラメータと呼ばれる、電場勾配に関する主要な二つの値を得ることができる。高磁場の核磁気共鳴(NMR)においては、強い四極子相互作用が原因で検出の帯域幅を大幅に超えてしまうほど線幅が広がってしまうような核種でも、NQR では検出幅に容易に収まるシャープなスペクトルを取得することが可能である。NQR はこれまでに様々な化学的に興味のある物質の研究に対して利用されており、近年でもハロゲン結合や pnictogen 結合など化学的に重要な物質の研究において NQR が重要な役割を果たしている。

しかし、四極子核のスペクトルの取得自体は NMR よりも容易であるにもかかわらず、NQR は NMR と比べると応用例はるかに少ない。その理由は主として、(1)四極子相互作用の大きさが物質によって異なるために共鳴周波数が未知であること、(2) NMR と比べて構造情報を得るための手法が発展していないことの二つが挙げられる。核種と磁場の大きさから共鳴周波数を容易に特定できる NMR と比べると実験手法や理論の発展が遅く、NQR のもつ可能性をフルに生かすことができていないのが現状である。博士課程においては、化学的に興味のある物質に対してより容易に NQR を利用できるようにするために、NQR の新規手法を開発すること、また NQR での既存の手法を応用して新しい情報を得ることを目指して研究を行った。

1. コム変調パルスによる NQR 周波数の高速探索法の開発

NQR において未知の共鳴周波数を探索することは非常に時間のかかる作業である。探索する周波数範囲が非常に広範にわたりうることから、従来のパルス法を用いて励起範囲を段階的に変えながら繰り返し実験して NQR を探すことは、非常に手間のかかる作業であっ

た。本研究においてはラピッドスキャン法とコム変調をともに用いて、効率的な二段階の NQR 探索法を開発した。第一段階では、コム変調を施した非断熱な周波数掃引 hyperbolic secant (HS)型のパルスを用いることで、広範な励起と同時に信号取得を行うことを実現し、探索中の周波数範囲内に共鳴点が存在するかどうかの手がかりを得ることができる。共鳴が存在するという兆候が表れたときにのみ第二段階が実行され、第一段階ではコム変調 HS パルスの周期で制限されていた検出の帯域幅を広げて、NQR 周波数を明確に決定する。本研究においてはコム変調パルスを照射している間のスピンドYNAMICSについても数値シミュレーションによって考察した。本研究で開発した効率的な探索手法により、いまだ物性が特定されていない物質に対して NQR を用いて容易にアクセスできる可能性を広げた。

2. 二重共鳴を利用した異種四極子核間の電場勾配テンソルの相対配向情報へのアクセス

二重四極子核共鳴(DQR)と呼ばれる、直接双極子-双極子結合した異種四極子核のペアに対して同時に NQR を行う手法では、直接観測を行う核の信号の強度の減衰を通して、もう一方の核の共鳴点を間接的に知ることができる。本研究では、DQR における信号強度の減衰量に着目し、それが電場勾配テンソルおよび核間ベクトルの間の角度だけでなく、それぞれの四極子核を励起するために用いられる二つのコイル間の角度にも依存することを新たに見出した。信号減衰の原理を理論的に考察し、さらに DQR の数値シミュレーションを、スピン量子数がそれぞれ $3/2$ かつ軸対称な電場勾配テンソルをもつ四極子核のペアに対して行うことで、DQR の電場勾配テンソルの相対配向依存性およびコイル角度依存性を検証した。本研究によって、DQR の信号強度の減衰量から、配向を含めた電場勾配テンソルの完全な特定を行う手がかりを得ることが可能であることを示した。

3. 粉末試料を用いた NQR のスピン-格子緩和時間測定法に対する提案

磁気共鳴におけるスピン-格子緩和の研究では、共鳴条件のパルスによってエネルギー準位の占有率を操作することが必要である。これまでの NQR においてはスピン系の横磁化のみに着目し、 $\pi/2 \cdot \pi$ パルスは熱平衡状態から横磁化が最大化および最小化される長さのパルスで定義されていた。しかし粉末試料を用いたときに、縦磁化を操作するという観点においては、 $\pi/2$ および π パルスの意味合いを変える必要がある。理論的な考察の結果、スピン $5/2$ の四極子核を用いたとき、縦磁化を有効的にゼロにする飽和パルスには、横磁化を最大化するものより 7.4%長いパルスを用いる必要があり、一方で縦磁化の最良な反転には、横磁化を最小にするものより 5.6%短くする必要があることを見出した。本研究ではピリジン・一塩化ヨウ素の ^{127}I 核を用いて、液体窒素温度下での核エネルギー準位でのスピン遷移率を、上記のようにパルスを補正した測定によって、粉末試料由来の誤差とともに検証した。