

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	日部 雄太
論文題目	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		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文で申請者は、核四重極共鳴法(NQR)における(i)共鳴周波数の探索に時間がかかる、(ii)NQRによって得られる情報が少ない、(iii)スピン系の取り扱いが複雑である、といった問題を克服し、化学的に興味のある物質に対してより気軽に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。</p> <p>(i)NQR信号を探索する周波数範囲が非常に広範にわたり得るため、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広範囲の励起を達成した。またこれを用いて、探索中の周波数範囲内に共鳴条件が存在するかどうかの手がかりを得る粗い探索と、検出の帯域幅を広げてNQR周波数を明確に決定する詳細な探索の二段階からなる効率的なNQR探索法を開発した。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イナミクス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。</p> <p>(ii)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条件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、それぞれの市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持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。</p> <p>(iii)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においては信号強度のみに着目し、$\pi/2 \cdot \pi$パルスは熱平衡状態からNQR信号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、$\pi/2$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、横磁化を最大にするものより11.6%長いパルスを用い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の緩和率を、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。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

核四重極共鳴(NQR)分光法はスピン量子数1以上の核を含む固体物質中の電子状態や構造に関する有用な情報をもたらす。またNQRは磁気共鳴の一種であるがゼロ磁場で実験を行うことが可能であるという特徴を持っており、固体の物性研究に恩恵をもたらしている。しかしNQRにはいくつかの問題点もあった。申請者はNQRの可能性を広げるべく、信号探索の新手法の開発、電場勾配テンソルの角度情報の考察、また緩和に関する基礎研究を行った。これらの申請者の一連の研究成果によって、NQR分光法が従来よりも簡便になり、また有用になるとともに、より正確に緩和パラメータが決定できるようになった。将来、化学分析を行っている多くの研究者がNQRを利用して、材料科学、生物化学などへ新展開をもたらす基礎が申請者の研究によって築かれたと言える。

信号の新規探索法においては、ラジオ周波数パルス磁場の励起可能帯域幅を飛躍的に広げるために、コム変調を導入するとともに、コム変調によって生ずる励起パルスのギャップをデータ取得に利用する、という2つのアイデアを巧みに組み合わせた。これによって、広範に分布し得る未知のNQR共鳴条件を探るといふ、NQRにおいて非常に骨の折れる作業を劇的に効率化できることを示した功績は評価に値する。将来NQRがより簡便かつ有力な化学分析の手法として定着していくのに貢献する研究成果となった。

電場勾配テンソルの角度情報の研究において申請者は、NQRによって新たな情報を引き出し得る可能性を見出した。過去数十年にわたるNQRの歴史の中で、電場勾配テンソルの角度情報を問題に掲げた研究報告は皆無であった。申請者は、励起コイルと電場勾配テンソルの角度がNQRの励起効率を左右する点に着目して、二種の近接した四極子核の相互作用をコヒーレントに操作する効率が電場勾配テンソルの相対配向に依存することをスピンドYNAMIKSの数値シミュレーションによって示した。電場勾配テンソルは電子状態を反映しており、その決定は重要な課題である。テンソルの主値は従来の方法を用いて得られるものの、テンソルの方向の情報を決定することは一般に難しい。また磁場を用いるNMRでも、四極子相互作用が比較的小さい物質に限れば電場勾配テンソルの決定が可能ではあるが、大多数の物質ではNQRが四極子核にアクセスする唯一のアプローチである。したがって申請者の成果の延長上に、固体物質中の電子状態の分析における新展開が期待される。

緩和の基礎研究において申請者は、NQRにおけるスピン緩和速度を決定するために従来普通に行われてきた手法の問題点を指摘し、改良点を提案した。緩和の研究ではラジオ周波数パルス磁場の照射により、エネルギー準位への占有数の分布を非平衡状態にして、系が自発的に熱平衡状態に移行する過程を観測する必要があるが、NQRで分子の向きがランダムに分布する粉末試料を用いる場合、均一な励起すなわち均一な非平衡占有数分布の生成は本質的に不可能である。申請者は、従来法ではこの点を考慮に入れないままに実験とデータ解析を行われてきたことを指摘し、より正確な緩和パラメータ決定法も提案し、実験による実証も行った。この成果により、今後のNQRの緩和の研究がより適切に行うことができるようになることが期待される。

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、令和4年1月19日、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。

要旨公表可能日： 2022 年 4月 1日以降