

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	王 雨
論文題目	Dynamics of nuclear spins in unexplored arenas (未踏領域の原子核スピンドYNAMICS)		
(論文内容の要旨)			
<p>Dynamics of nuclear spins in solids plays an essential role in solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in various aspects, from the fundamental concepts to applications to structural analysis of materials of chemical interest. Even though nuclear spin dynamics under the conventional conditions has already been studied extensively and well understood, we still find arenas in which spin dynamics has yet to be explored. In this work, we address two examples of such, which are not only of interest from the academic viewpoint but also of importance in applications of solid-state NMR in future.</p> <p>The first topic addresses nuclear spin diffusion, i.e., diffusive transportation of nuclear magnetizations in space. So far, studies on nuclear spin diffusion have implicitly assumed that the spin polarization is orders of magnitude lower than unity, in spite of the important role it plays in nuclear hyperpolarization experiments. In this work, we extended the Lowe-Gade formula for calculating the spin-diffusion coefficient, originally developed under the high temperature approximation, to a more general case in which the nuclear spins are polarized. We discovered that the spin diffusion coefficient needs to be scaled using averaged spin polarization <math>\bar{p}</math> by the factor given by <math>1/\sqrt{1-\bar{p}^2}</math>. The implication of this correction is such that the spin diffusion ought to accelerate as the nuclear spin system is hyperpolarized.</p> <p>In the second part of the thesis, we study Cross Polarization (CP) taking place in such reference frame that has never been studied so far, in contrast to the conventional doubly rotating frame where the heteronuclear spins are made to undergo exchange of the spin states under irradiation of radio-frequency pulses that satisfy the Hartmann-Hahn condition. Here, we employ such rf irradiation that drives Double NUTation (DONUT), namely, simultaneous nutation of the spin around two separate, orthogonal axes, letting CP take place in what we call the nutation frame of reference, where the spin system acquires the time dependence with the frequencies corresponding to the sum and the difference of the original two of DONUT. We show experimental results exhibiting interesting characteristics that can lead to further studies.</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

固体物質中における原子核スピンのダイナミクスは、これまでも固体NMRを駆使して詳細な研究がなされてきたが、一方でスピンドダイナミクスの研究が未だ手付かずであるような状況も未だに数多く残されている。申請者は、核スピン拡散と交差分極に関して、未踏領域におけるスピンドダイナミクスの詳細な考察と実験を行った。両者とも固体NMRにおける最重要概念であり、長年にわたる先行研究の蓄積がある中で、新展開をもたらす研究をした点に申請者の研究の功績がある。

核スピン拡散は、固体中で原子核の磁化が拡散的に輸送される現象で、核スピン間の双極子相互作用のネットワークにより駆動されることが知られている。また、双極子相互作用自体は原子座標で完全に規定される。したがって、核スピン拡散係数は、原子座標すなわち構造のみで決定できると数年来信じられてきた。申請者は、この定説は核スピンの偏極率が1より十分小さい状況下で、高温近似が成り立つ場合にのみ正しいことを見出した。申請者は、既存の核スピン拡散係数の理論式の導出を見直し、高温近似による数式の単純化に頼らずに計算を進めることに成功した。その結果、従来的高温近似による結果を特殊な状況の近似として含む形で、より一般性の高い、高温近似に頼らないスピン拡散係数の標識を導出した。そしてスピン拡散係数は核スピン偏極率に依存すること、また偏極率が1よりはるかに小さい場合には漸近的に従来理論の結果に収束すること、そして超偏極状態ではスピン拡散が加速することを発見した。

交差分極は、NMRの測定感度を改善したり距離の相関を取得したりするために、現在の固体NMR実験で標準的に利用されている手法である。交差分極では、回転座標系において異種核スピン対が互いに状態を交換するように仕向けるためのラジオ周波数パルス照射する。申請者は、回転座標系をさらに別軸周りに回転させる座標系で交差分極現象を誘起するパルスシーケンスを考案し、実験的なデモンストレーションにも成功した。複雑な振幅変調・位相変調を施したラジオ周波数パルス照射する必要があったが、実験装置のハードウェアの特性も考慮に入れて、意図した通りのスピン操作を実現するパルスシーケンスの実行に成功した。またこの実験条件下においては、原子核スピンの揺動を受ける周波数が混合される結果、スピン状態を交換させる条件が従来交差分極とは大きく異なることと、新しい座標系では緩和現象が抑制されるケースがあり、その場合には従来交差分極法を上回る磁化移動の効率を達成できることを示した。

以上のように、申請者は固体中の原子核スピンドダイナミクスに関して独自かつ重要な知見を得て発表するに至った。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、令和5年7月10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：                      年                      月                      日以降