

(論文内容の要旨)

本論文で申請者は、固体核磁気共鳴分光法において、新しい測定法を開発することを目標に研究を行った。その結果、COCODARR 法、Double-acquisition 法、COMPOZER-CP 法という三種類の新しいパルスシーケンスを開発した。以下でこの三つのパルスシーケンスの性質・特徴に関して詳しく述べる。

1. COCODARR 法(主論文 1)

COCODARR 法では、 ^{13}C - ^{13}C 間の直接結合による COSY 相関スペクトルと空間的距離による DARR 相関スペクトルが 1 度の測定で同時に得られる。固体二次元 NMR 法では通常、 t_1 次元側で純吸収スペクトルを得るために、States 法、TPPI 法などが用いられる。これらの手法では、任意の相互作用での時間発展、 t_1 時間の後に位相 X 、回転角度 90° の 90°_X パルスが照射される。すると、 I_Y の磁化が縦磁化に変換される一方、 I_X の磁化は横磁化のままで、検出時間 t_2 にて FID として観測される。その次の実験では、 t_1 時間の後に、 90°_Y パルスが照射され、今度は I_Y の磁化が横磁化のままで、検出時間 t_2 にて FID として観測される。この実験が同じ t_1 の値で相補的に行われるものを States 法、またこの実験が次の t_1 の値で引き続いて行われるものを TPPI 法と呼ぶ。しかし、これら二つの手法では、 90° パルスで縦磁化に変換された磁化が利用されず、信号雑音比の点で不利であった。

そこで、この変換された縦磁化も t_1 での情報を保持したままであることに着目して、観測に利用した。 90° パルス照射により横磁化のままである磁化は、COSY スペクトルの観測に利用し、縦磁化に変換される磁化はそのまま DARR 照射を行い、DARR スペクトルを観測した。こうして、COCODARR 法は、1 度の測定で COSY 相関スペクトルと DARR 相関スペクトルの両方が同時に得られ、固体での ^{13}C の信号の帰属に有用であり、また、実験時間の短縮につながる。

2. Double-acquisition 法(主論文 2)

Double-acquisition 法は、二次元距離相関スペクトルにおける COCODARR 法を二次元分離スペクトルに対応させたものである。COCODARR 法では 1 度の測定で、COSY、DARR の二つのスペクトルが得られた。しかし、double-acquisition 法では、1 度の測定で、二つの同じ分離スペクトル得られ、実験時間をほぼ半分に短縮することができた。今回の研究では、FSLG-2 $\bar{4}$ 2 法にこの double-acquisition 法を用いたが、他の二次元分離 NMR 実験でも同様に応用でき、多方面での利用が期待される。

3. COMPOZER-CP 法(主論文 3)

COMPOZER-CP 法は、異種核双極子相互作用を通じて、回転磁気比の高いスピンから回転磁気比の低いスピンへと Z -磁化を移動できる交差分極のためのパルスシーケンスである。通常の CP 法では、RF 磁場の共鳴オフセットや不均一性などに対して、その効率が著しく依存しているため、その改善を目指した。そのため、基本的に RF 磁場の共鳴オフセットや不均一性に強い 2π パルスからなる composite 0° パルスをパルスシーケンスの基礎として用いた。

静止状態でのアダマンタンにおける実験結果では、現在一般的に用いられている RAMP-CP 法と比較して、Hartmann-Hahn 条件のずれに対する耐性が、COMPOZER-CP 法においては非常に高いことを示した。更には交差分極に必要なコンタクト時間が、RAMP-CP 法よりも COMPOZER-CP 法では短かった。それ故、我々の新しい交差分極のためのパルスシーケンス、COMPOZER-CP 法は静止試料、特には液晶や脂質二重膜などの半固体状物質での研究に役立つと期待される。

(論文審査の結果の要旨)

本論文で申請者は、固体 NMR 法における、三つの新しい測定法を開発した。固体 NMR 法は、今後材料化学、生物化学などへの応用が期待されている分光法であり、その中でも二次元 NMR 測定における時間短縮、液晶、膜蛋白質などの配向した試料に特化した手法は、博士学位論文で取り扱う研究として非常に適したものであると言える。

また主論文 1,2 の研究は、NMR という現象そのものにとって本質的な問題である信号雑音比、感度が低いという問題を補える研究であり、他に固体二次元 NMR 測定を行っている研究者達の大きいなる助けになるであろう。

具体的な研究内容については、まず、主論文 1 の COCODARR 法では、今まであまり突き詰められてこなかった States 法において捨てられていた磁化を非常に明快単純な手法で有効活用した。その捨てられていた磁化を有効活用することで、 ^{13}C - ^{13}C 間の直接結合による COSY 相関スペクトルと空間的距離による DARR 相関スペクトルを 1 度の測定で同時に得た。申請者は実際に実験を行って、捨てられていた磁化を有効活用することで、特にスペクトルに影響を与えずに、COSY 相関スペクトルと DARR 相関スペクトルを 1 度の測定で同時に得、ほぼ半分の時間で実験ができることを示した。

次に主論文 2 の double-acquisition 法に関しては、主論文 1 の COCODARR 法と同様に、States 法において捨てられていた磁化を有効活用した。その捨てられていた磁化を有効活用することで、double-acquisition 法では、従来の手法に比較して、ほぼその半分の時間で実験を終わらせることができる。申請者は実際に実験を行い、スペクトルに大きな影響を与えずに、ほぼ半分の時間で実験ができることを示した。

最後に主論文 3 の COMPOZER-CP 法に関しては、固体 NMR 法において、回転磁気比の低いスピンを観測する際に欠かすことのできない新たな CP 法を開発した。従来の CP 法では、RF 磁場の共鳴オフセットや不均一性などによって、その効率が著しく悪くなることがあるため、申請者はその改善を目指し、実際に改善を示した。RF 磁場の共鳴オフセットや不均一性に対する改善を目指すにあたって、申請者は、それらの共鳴オフセットや不均一性に強い 2π パルスからなる composite 0° パルスをパルスシーケンスの基礎として用いた。そして理論的に average Hamiltonian を計算することで、新たなパルスシーケンスを開発した。その新規手法である COMPOZER-CP 法は理論通りの改善を示し、液晶や膜蛋白質などでの研究に対して応用が期待される。

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して認める。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。