



Title	微小コイルとマジック角試料回転を組み合わせた固体NMRの手法開発
Author(s)	犬飼, 宗弘
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49625
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【86】

氏 名	大 飼 宗 弘
博士の専攻分野の名称	博 士（理 学）
学 位 記 番 号	第 2 3 0 3 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 21 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科システム創成専攻
学 位 論 文 名	微小コイルとマジック角試料回転を組み合わせた固体 NMR の手法開発
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 北川 勝浩 (副査) 教 授 糸崎 秀夫 教 授 北岡 良雄 講 師 武田 和行

論 文 内 容 の 要 旨

固体試料を対象とした核磁気共鳴 (NMR) 法は、粉末やアモルファス中の分子構造や運動性に関する詳細な情報を与える分光法であり、他の手段では得られない重要な情報を取得することが可能である。典型的な固体 NMR 分析には数十 mg の試料が分析に用いられる。しかし測定したい対象物質が希少であったり高価な場合には十分な量を測定に用いることができないため、試料が微量であっても感度よく固体 NMR 分析を行いたいというニーズがある。

本研究の第一の目的は、微量固体試料の高感度高分解能 NMR 測定を実現することである。この目的のために、微小試料にあわせて微小化した NMR 送受信コイル (マイクロコイル) の開発と、高分解能固体 NMR で必須のテクニックである MAS との融合を試みた。またコイルの微小化による副産物として、従来は実

現不可能であった強力なラジオ波の照射が可能となる。これを活かして四極子核における多量子コヒーレンスの生成効率を最適化し、高分解能半整数スピン NMR において標準的な手法である MQMAS 法の感度を向上させ無機材料の開発に寄与することをめざすのが本研究の第二の目的である。

第一の目的を達成するために、マイクロコイルと MAS を融合させたマイクロコイル MAS プローブの開発、およびマジック角コイル回転法の二重共鳴への拡張を行った。また第二の目的を達成するために、マイクロコイル MAS プローブが実現する強いラジオ波照射を用いた、MQMAS 法における多量子コヒーレンスの生成効率に関する研究を行った。

その結果、試料回転速度 15 kHz を達成し、静磁場 11. 7 T、核種 Na に対して、300 W で約 1 MHz (89 mT) という従来のプローブよりも一桁強いラジオ波照射が可能なプローブを作製した。また不可能だと言われてきたマジック角コイル回転法の二重共鳴への拡張に成功し、水素核-炭素核の交差分極実験に成功した。そして強いラジオ波照射下における多量子コヒーレンスの生成効率を解析を行い、MQMAS の感度が最大になる最適なラジオ波強度及びパルス幅を示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、微量固体試料の核磁気共鳴 (NMR) 分光を可能とする新たな手法の研究・開発についてまとめたものである。

NMR 分光法は物質の構造解析のための有用な分光法として化学・物質科学・生命科学の分野で広く用いられている。しかし、原理的に感度が低く、微量試料の分析が困難であるという問題があった。また、固体では、核スピン間の双極子相互作用などのために、そのままでは溶液のような高分解能は得られず、マジック角試料回転 (MAS) による双極子デカップリングと交差偏極 (CP) を組み合わせた CP-MAS 法が必須となっている。ところが、この方法を微量試料に適用すると、コイルと試料の容積比 (フィリングファクタ) が非常に低いために、十分な感度が得られないという問題があった。さらに、この手法を用いても四極子相互作用はデカップリングできないため、スピン 1/2 以外の核には適用できないという問題があった。

本論文では、これらの問題を解決するために、フィリングファクタを飛躍的に改善可能な微小プローブコイルと MAS を組み合わせた固体 NMR の手法の開発について述べており、主要な成果は下記のとおりである。

1. 微小コイル MAS プローブの開発：直径 0. 8 mm の微小コイルを開発し、外径 0. 4 mm の微小管に装てんした 1 mg 以下の微量試料に対して、回転速度 15 kHz、従来より 1 桁大きい照射強度を達成した。
2. マジック角コイル回転法の二重共鳴への拡張：微小コイル MAS プローブにおける試料破損と微小コイルによる静磁場の歪みを解決する方法として、試料を装てんした 2 次側コイルを試料ごと 1 次側コイル中で回転させるマジック角コイル回転法 (MACS) が注目されているが、これまで二重共鳴は困難とされていた。直径 0. 7 mm のコイルを用いた微小な 2 次側二重共鳴回路を開発することによって、二重共鳴 MACS を初めて実現し、CP-MAS 実験を行なって固体 NMR 分光での有用性を示した。これは微量有機固体 NMR の標準的な手法となることが期待される。
3. 多量子 MAS 法の効率化：多量子コヒーレンスを使って四極子相互作用を打ち消す MQMAS 法の高効率化のために、微小コイル MAS プローブによって初めて可能となった強照射実験によってラジオ波不均一性の影響と最適パルス条件を初めて明らかにした。これによって微量無機材料の NMR 分光の高感度化の指針を示した。

以上のとおり、本論文は微小固体試料の NMR 分光の高感度化に資する微小コイルを用いた新たな手法の開発について述べており、博士 (理学) の学位を授与するに値するものと認められる。