

久 保 厚 (助手)*)

A-1) 専門領域：物理化学、無機化学、分析化学

A-2) 研究課題：

- a) 伝送線型超広帯域NMRプローブの開発
- b) コレスティック液晶中の溶質分子の並進拡散
- c) ランタノイド化合物の常磁性シフト
- d) マジック角ホッピング重水素スピン拡散NMR法によるガラス性結晶ペンタクロロトルエンの局所構造の決定

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) NMRのプローブは通常、共鳴型の回路で構成されている。共鳴型のプローブでは数100 kHz程度の狭い周波数帯域しかラジオ波を有効に試料コイルに伝えることはできない。このような点は四極子相互作用やナイトシフト等で非常に幅広くなったNMR共鳴線を観測する場合に問題となる。一方、伝送線プローブは同軸ケーブルと同様にある周波数以下のラジオ波を均一に透過させるのでこのような欠点を回避することが可能である。反面、プローブの製作には電気回路の計算と素子の配置に関する工夫が必要である。 ^{195}Pt (86MHz)用の伝送線プローブの製作を行っている。博士課程の学生、市川君とともに、コイルの製作、標準試料(K_2PtCl_6 水溶液)を用いた信号強度およびパルス長の測定を繰り返した結果ほぼデザインが固まりつつある。あと少しでプローブは完成できていると思っている。
- b) 光学活性の物質をnematic液晶に溶解させるとディレクターが螺旋状に変化するコレステリック液晶相に変化することが知られている。この液晶を磁場に垂直な軸のまわりに回転させるとピッチ軸が回転軸に平行に揃い、先鋭化したスペクトルが得られることが博士課程の学生、西山君の研究でわかった。またスペクトルの幅からピッチ軸方向の拡散定数が求まる。従来のNMR測定法では、磁場により螺旋構造がほどける、異なる ^{13}C の寄与が分離不可能等の問題があり、コレステリック液晶中の分子拡散に関するデータは数えるほどしかない。例えば右ねじのコレステリック液晶中で互いに鏡像関係にある光学活性溶媒分子がどのくらい異なる拡散定数を示すのかについてデータはない。このようなデータは光学活性分子間の相互作用について理論的研究の基礎となるとともに、液体クロマトによる光学活性分子の分離を考える上でも重要な物理化学データであると思われる。西山君が、試料回転に同期したRFパルス照射しピッチ軸方向の拡散定数の測定を行う方法を開発している。シュミレーションプログラムはほぼ完成している。予算が許せばプローブの購入をしたい。
- c) 以前に実験を行った $\text{Pr}(\text{}^{13}\text{CD}_3\text{}^{13}\text{COO})_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ のゼロ量子NMRのデータを解析した。ランタノイド化合物ではスピン軌道相互作用のためコンタクトシフトは角度依存性を有するはずであるがこの点に関する理論的取り扱いについて答えが出せていない。シフトの等方値についてはダイポールシフトのみで再現可能である。シフトの異方値の一致は等方値に比べ良くない。4f電子と伝導電子との相互作用は近藤効果と呼ばれ物性物理の領域で研究されてきた。有機金属錯体でも近藤効果に相当する相互作用が $\text{Ce}(\text{COT})_2$ 等で存在するとされている。4f電子と有機配位子との電子相関は配位子上の ^{13}C 等の核のコンタクトシフトに反映されるはずである。NMRのデータを磁化率測定等の他の物理化学データと組み合わせコンタクトシフトを取り出す必要がある。
- d) 現在、市川君がシュミレーションプログラムを書き終え大量の実験データを解析中である。

B-4) 招待講演

A. KUBO, T. P. SPANIOL, T. ITOH, F. IMASHIRO and T. TERAQ, “Determination of magnetic susceptibility tensor and electron-spin density of a paramagnetic lanthanide compound by high resolution solid-state NMR,” PACIFICHEM2000, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

C) 研究活動の課題と展望

伝送線プローブを完成させ、これを用いて金属や半導体微粒子のNMR測定を行うこと、京大から継続しているテーマを終わらせることが当面の目標である。NMRを中心に教科書的な原理の理解を容易にする題材で何種類の小さなテーマが作れるかが今後の課題である。NMRは古いテーマではあるが原理を考える上でおもしろい題材を提供してきたと思う。Quantum Computer、Adiabatic Berry Phase、Pulse Shaping、Multiple Quantum Coherence等。現在目にははっきり見えてないもの、申請書を書く支離滅裂となるテーマに一番興味を感じる。とりあえずもう1年がんばります。

* 2000年4月1日着任