

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01941

研究課題名（和文）核四極子共鳴法の高度化

研究課題名（英文）Development of advanced NQR

研究代表者

竹腰 清乃理（Takegoshi, Kiyonori）

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：10206964

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,100,000円

研究成果の概要（和文）：核四極共鳴法(NQR)の高度化を目指して、NQR信号の迅速探索法と二重共鳴NQR測定法の研究を行った。迅速探索法として、コム変調双曲線正割パルスを用いてプローブ共振帯域内の信号の有無の決定を行い、信号がある場合にだけ、変調のモードを変えてNQR共鳴周波数を精密測定するという2段階の方法を考案し、結果をPhys.Chem.Chem.Phys誌に発表した。二重共鳴法については、KClO3でCPMGパルスを用いた³⁵Cl-39K SEDOR-NQR実験と二重共鳴Nutation-NQR測定を行い、³⁵Cl-39K双極子相互作用の大きさや配向が³⁵Clのエコー強度に表れることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

四極子相互作用が大きくNMRでは解析困難であった粉末試料の四極子核スピンのNQRは、高度化することで非晶質固体の構造研究の強力なツールになりうるが、NQRを用いた研究はNMRに比べて行われていない。その理由の1つに、まずNQR信号を見つけることの困難さがあった。また、NQRの高度化に必要なハードウェア・測定法・解析理論が未だ整備されていないことも理由であった。本研究で実現した迅速なNQR信号探索法や二重共鳴NQRにより、上記のNQRが不人気な理由はある程度克服され、NQRを粉末試料の分光法として進歩させた意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：When compared with Nuclear Magnetic Resonance (NMR), methodological development of Nuclear Quadrupolar Resonance (NQR) has not yet been fully achieved. The aim of this research is to provide a rapid method for finding NQR resonances and to examine double-resonance NQR. For the former, we presented an efficient, two-step NQR protocol by using a non-adiabatic, frequency-swept hyperbolic secant (HS) pulse with comb modulation. We also study the spin dynamics under the comb-modulated HS pulse by numerical simulations, and experimentally demonstrate the feasibility of the proposed scheme, which is referred to as RAPID-Scan with Gapped excitation with Dual-mode Operation (RASGADOL) NQR. For the latter, we examined ³⁵Cl-39K SEDOR-NQR with using CPMG and ³⁵Cl-39K nutation-NQR experiments. It was shown that the size as well as orientation of the ³⁵Cl-39K dipolar interaction relative to rf-excitation and quadrupolar tensors affect the observed intensities of the ³⁵Cl CPMG echo-train signal.

研究分野：物理化学

キーワード：核四極子共鳴法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

核スピンを使う分光法として核磁気共鳴法(NMR)と核四極共鳴法(NQR)がある。高度に発達し物理学～化学～医学に広汎に使われている NMR に比べ、同じ核スピンの磁気共鳴法である NQR はあまり使われていない。NQR は NMR では観測が難しい大きな四極子相互作用を持った重要な核(例えば、 ^{33}S)の磁気共鳴法として重要な分光法であり、実に周期律表の約 75%の核が四極子相互作用を持つ四極子核であるが下記の問題点のためにあまり使われていない。

NQR の問題点を簡潔に書くと、(1) 信号の探索が困難である点と(2) 得られる情報が限られている点の 2 点である。つまり、NQR をより簡単に測定できるようにし、さらに、NQR で得ることの出来る情報を NMR と同等にすることにより、NQR の応用範囲は飛躍的に拡大すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、NQR の問題点の克服だけではなく、パルス NQR や異種核間の相関を測定するために欠かせない多重共鳴化や磁化移動法など NQR の高度化に必要な装置や手法・理論の開発を行うことである。

3. 研究の方法

3 - 1. 信号探索法

SWIFT MRI 法 [1]に用いられている hyperbolic secant (HS) pulse [2]によるラピッドスキャン励起と、励起帯域の拡張のための周波数コムを組み合わせること、および周波数コム生成のために時間領域に生じるパルス間のギャップを活用してデータ取得を行うことで迅速な信号探索法を実現した。

3 - 2. 二重共鳴 NQR

2 つの四極子核(^{35}Cl - ^{39}K)に対して Spin Echo Double Resonance (SEDOR)実験を行い、近接四極子からの距離や相対配向が、エコー強度の減衰にどう影響するのか検討を行った。先行研究 [3]では 1 つのエコーを比較していたが、本研究においては Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)法を利用し、数ミリ～数十ミリ秒にわたる多数のエコーの減衰を比較するため、対象とする 2 つの異なる四極子核間の距離が長く、相互作用が比較的弱い場合でも、スペクトルから情報を取得できることが期待される。

4. 研究成果

4 - 1. Rapid Scan Nuclear Quadrupole Resonance (高速掃引 NQR) 法の研究 [4]

以下に示す開発した NQR 信号の迅速探索手法は、コム変調双曲線正割 (comb-modulated hyperbolic secant (HS)) パルスを用いてプローブ共振帯域内の信号の有無の決定を行い、信号がある場合にだけ、変調のモードを変えた測定を行い NQR 共鳴周波数を精密測定するという 2 段階の方法である。

4 - 1 - 1. コム変調 HS パルス

周波数掃引幅がプローブの帯域幅 ΔF の $1/n$ (n は整数)で与えられる HS パルス $g_1(t)$ は任意の実

数 μ と $\beta = (1/2\mu)(\Delta F/n)$ を用いて

$$g_1(t) = \omega_{\max} [\operatorname{sech}(\beta t)]^{1-i\mu} \quad (1)$$

で与えられ、振幅 $\omega_1(t)$ および変調周波数 $\Delta\omega(t)$ はそれぞれ

$$\omega_1(t) = \omega_{\max} \operatorname{sech}(\beta t), \quad \Delta\omega(t) = \mu\beta \tanh(\beta t) \quad (2)$$

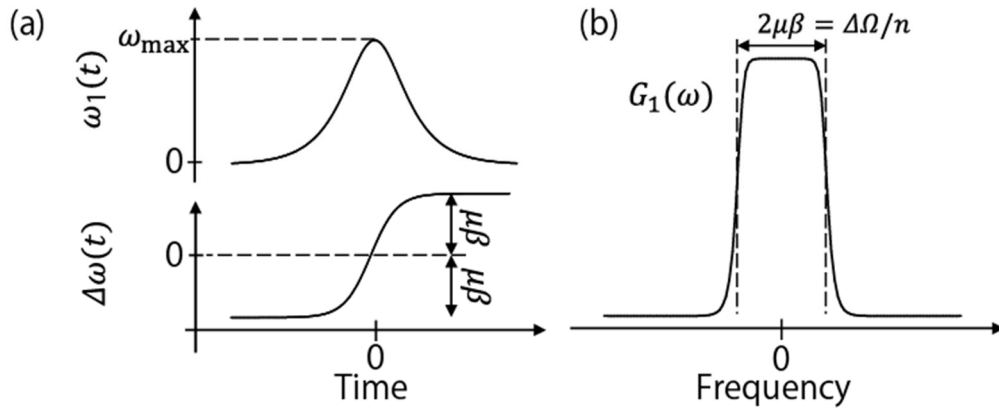


Fig. 1 (a) The profile of the amplitude $\omega_1(t)$ and frequency $\Delta\omega_1(t)$ of a HS pulse $g_1(t)$. (b) Fourier transformation $G_1(\omega)$ of $g_1(t)$.

で表される [2](Fig. 1 a)。例として $\mu = 5$ の場合に $g_1(t)$ をフーリエ変換して得られる励起関数 $G_1(\omega)$ をFig. 1bに示す。周波数の掃引を断熱条件が破れる程度に速く行うことで、ラピッドスキャンによる磁化の励起が可能となる。

HSパルス $g_1(t)$ を周期 T のコム関数 $\delta_T(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(t - kT)$ で変調して得られるパルス $g_2(t) = \delta_T(t) \cdot g_1(t)$ の励起関数 $G_2(t)$ は、積のフーリエ変換がそれぞれのフーリエ変換の合成積であることを用いて

$$G_2(t) = \delta_{2\pi/T}(\omega) * G_1(\omega) \quad (3)$$

で表される。 $2\pi/T = \Delta F/n$ となるように T を選べば、 $G_1(\omega)$ が周期的に複製されて周波数領域をくまなくカバーする励起関数となる(Fig. 2左)。

実際は、 δ 関数の代わりに有限の幅 t_p をもつ励起を行うことになる。この時の変調関数は幅 t_p の矩形関数 $\Pi(t/t_p)$ を用いて $\Pi(t/t_p) * \delta_T(t)$ と表され、励起パルス $g_3(t)$ および励起関数 $G_3(t)$ は

$$g_3(t) = [\Pi(t/t_p) * \delta_T(t)] \cdot g_1(t) \quad (4)$$

$$G_3(\omega) = [\operatorname{sinc}(\omega t_p/2) \cdot \delta_{2\pi/T}(\omega)] * G_1(\omega) \quad (5)$$

となる(Fig. 2右)。このようにコム変調を用いて、ラピッドスキャン励起を $\Delta F/n$ おきに同時に行い、共振回路の全帯域を励起することができる。

4 - 1 - 2 . 信号探索法

興味のある周波数帯をプローブの帯域幅程度の大きさの部分に区切り、プローブのチューニングを合わせて測定を行う (coarse survey)。信号が現れたら、変調を途中で打ち切り得られるFIDを観測 (fine survey) してフーリエ変換を行えば共鳴周波数を決定できる。

4 - 1 - 3 . Rapid Scan Nuclear Quadrupole Resonance (高速掃引 NQR) 法の結果と考察

ClO_3 の ^{35}Cl NQRについて、周波数掃引中心の共鳴周波数からのオフセットが0、50 kHzだった時のラピッドスキャン信号 (coarse survey) をFig. 2 (a), (b)に示す。オフセット50 kHzの信号は、折り返しによりオフセット0の信号と同様のふるまいを示した。次に同じシーケンスを途中まで実行して、ラピッドスキャン信号が最大になった時間(Fig. 2 (a), (b)破線)で励起を打ち切り、十分短いサンプリング間隔でFIDを取得した (fine survey) 。 Fig. 2 (c), (d)に示すように、共鳴周波数を正しく反映したFID信号が得られた。

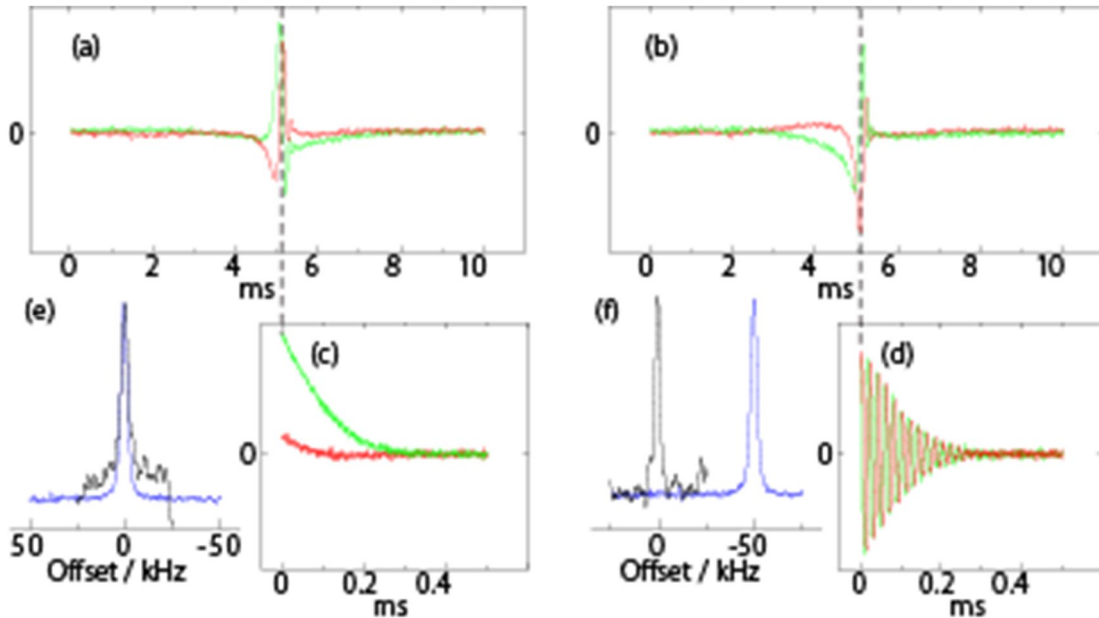
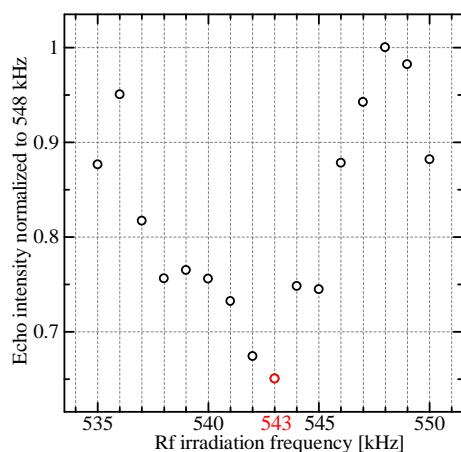


Fig. 2 Rapid scan ^{35}Cl NQR signals with frequency offsets of (a) 0 kHz and (b) 50 kHz obtained in the coarse survey mode by acquiring the signal during the gaps of the comb-modulated HS excitation. Red and green lines describe in-phase and quadrature components, respectively. (c, d) Corresponding FID signals obtained in the fine survey mode by aborting rapid scan at $t = 5.1$ ms (indicated by vertical broken lines) and then immediately starting acquisition with a dwell time of 1 μs . (e) and (f) NQR spectra obtained from deconvolution of the rapid-scan data (a) and (b) (black lines) and from Fourier transformation of the fine survey data (c) and (d) (blue lines).

4 - 2 . 二重共鳴 NQR

NQR によって四極子核-四極子核間の相関情報を取得するために、まず二重共鳴法の適用を検討した。具体的には、2つの四極子核に対して Spin Echo Double Resonance (SEDOR)[3]実験を行い、近接四極子からの距離や相対配向が、エコー強度の減衰にどう影響するのか検討を行った。先行研究[5]ではエコーは一回の測定で1つのエコー強度を取得していたが、本研究においては Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)法を利用し、数ミリ~数十ミリ秒にわたる多数のエコーの減衰を一挙に測定する方法を検討した。この方法により、対象とする2つの異なる四極子核間の距離が長く、相互作用が比較的弱い場合でも、エコー強度解析から情報を取得できることが期待される。本研究では対象の化合物として粉末の塩素酸カリウム(KClO_3)を用い、 ^{35}Cl を観測核として、 ^{39}K の共鳴周波数に対するラジオ波照射の有無における ^{35}Cl のCPMGエコーの違いを検証した。また、Nutation NQR実験の検討も行った。

4 - 2 - 1 . ^{35}Cl - ^{39}K 二重共鳴 SEDOR - NQR



作成したプローブを用いて、 ^{39}K のラジオ波照射周波数を 535 ~ 550 kHz で 1 kHz ずつ変えて CPMG 照射し、 ^{35}Cl のエコーを観測した。得られた複数のエコーの強度の和と照射周波数を図 3 に示す。照射周波数 543 kHz で ^{35}Cl のエコー減衰が最も大きく、 ^{39}K の NQR 周波数を 543 kHz だと決定することが出来た。

Fig. 3 Dependence of the ^{35}Cl echo intensity on ^{39}K rf-irradiation frequency

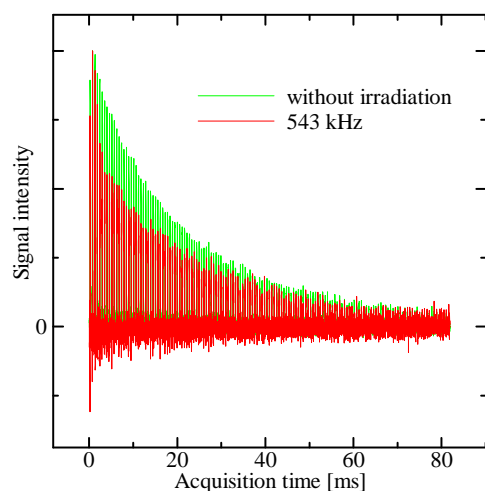


図 4 は無照射と 543 kHz へ照射した場合のエコー信号を比較している。 ^{39}K の共鳴周波数へのパルス照射により SEDOR 効果が最も大きくなり、 ^{39}K - ^{35}Cl 間の双極子相互作用による減衰が顕著に観測されたと考えられる。

Fig. 4 Observed ^{35}Cl CPMG echo signals with (red) and without (green) ^{39}K rf-irradiation.

4 - 2 - 3 . ^{35}Cl - ^{39}K 二重共鳴 Nutation-NQR

NMR における nutation 実験に習って、NQR でも励起パルスの長さ (t_1) を順に変えて信号を取得する測定が行われている[5]。Nutation 測定では、データを t_1 次元方向にフーリエ変換して得られたスペクトルから、対象の四極子核の四極子相互作用定数 (C_Q) と、相互作用テンソルの非対称性パラメータ (η) を取得する。本研究では、nutation NQR と SEDOR を組み合わせ、観測核・非観測核の両方にラジオ波パルス照射することで、双極子相互作用と四極子テンソルの配向がエコーの強度に反映することを観測した。

<引用文献>

- [1] D. Idiyatullin, et al., J. Magn. Reson. 181 (2006) 342.
- [2] M.S. Silver, et al., Phys. Rev. A 31 (1985) 2753–2755.
- [3] M. Emswiller, et al., Phys. Rev. 118 (1960) 414.
- [4] Y. Hibe, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 25584.
- [5] G. Harbison, A. Slokenbergs, and T. M. Barbara, J. Chem. Phys. 90 (1989) 5292.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hibe Yuta, Noda Yasuto, Takegoshi K., Takeda Kazuyuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Rapid survey of nuclear quadrupole resonance by broadband excitation with comb modulation and dual-mode acquisition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25584 ~ 25592
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0CP05309K	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 日部雄太, 竹腰清乃理, 武田和行
2. 発表標題 Field-Swept Nuclear Integrated Cross Polarization
3. 学会等名 第58回NMR討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日部雄太, 武田和行, 竹腰清乃理
2. 発表標題 nutration NQRによる異種四極子核間の角度相関研究
3. 学会等名 第64回固体NMR・材料フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 日部雄太, 野田泰斗, 竹腰清乃理, 武田和行
2. 発表標題 Rapid Scan Nuclear Quadrupole Resonance
3. 学会等名 第59回NMR討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	野田 泰斗 (Noda Yasuto) (00631384)	京都大学・理学研究科・助教 (14301)	
研究 分担者	武田 和行 (Takeda Kazuyuki) (20379308)	京都大学・理学研究科・准教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------