

氏名(本籍)	野 ^の 中 ^{なか} 正 ^{まさ} 幸 ^{ゆき} (長野県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第2331号		
学位授与年月日	平成12年3月24日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	工学研究科		
学位論文題目	固体NMR映像法における2次能率コントラスト		
主査	筑波大学教授	工学博士	井上多門
副査	筑波大学教授	理学博士	小川泰
副査	筑波大学教授	Ph. D. (工学)	山本恵彦
副査	筑波大学教授	工学博士	喜多英治
副査	筑波大学講師	理学博士	松井茂

論文の内容の要旨

NMR映像法は非破壊的に物質の3次元構造を計測することのできる優れた特徴を持ち、様々な物理現象の計測に活用できるものとして注目されている。近年、液体のみならず固体材料に迄、その応用分野が拡大されつつあり、とくに、高分子材料の内部構造や物性を非破壊的、経時的に研究できる手段として期待されている。しかし、通常の液体に対するNMR映像法をそのまま単純に適用するのみでは固体材料に対する映像を実現することは困難である。これは、固体では分子運動が著しく制限されて居り、スピン間の双極子相互作用が平均化されず、液体に比べてNMR線幅が3桁程度広いことによる。このため、固体のNMR映像法を行う為には、液体に対する場合と全く異なった新しい映像形成の方法と装置を用いる必要がある。

本研究では先ずマジックエコーと呼ばれる特殊なパルス系列を用いて線幅の広がりの主たる原因となっている双極子相互作用を消去し、固体の吸収線を液体の場合のように先鋭化すると云う方法によって固体のNMR映像法を実現し、100 μ m程度の空間分解能を達成する為の基本的技術を確立したことを述べている。

固体材料のNMR映像法を行う上で、分解能の向上とともに重要な研究課題の一つに、画像のコントラストの内容をより多彩にすることが挙げられる。とくに、NMRスペクトロスコピーの情報をコントラストに取り込むことは、この映像法の有用性を高める上で必要な不可欠である。本研究ではこのような新たな画像コントラストとしてNMRスペクトルの2次能率を取り上げ、固体材料中の分子運動性の指標に関する信号を表現することのできるNMR映像法を開発した。本論文第3章ではこのような2次能率コントラスト映像法について述べ、その第1節では、まず、¹H-NMR2次能率映像法について報告している。ここでは、時間領域の信号であるFIDあるいはエコー信号を直接利用することにより、通常の2D-FT法に比べて測定時間を短縮する実用的な方法を確立したことを報告している。FID信号はモーメント展開できることが示されているが、この展開式に基づいて原点近傍のFIDの形から2次能率を求められる。ここで示した例ではマジックエコー系列を用い、適切な数回の時間インクリメント間隔を第1番目のマジックエコーのピーク付近に挿入することにより、2次能率映像法(quasi-2D FT approach)が実現出来ることを示した。さらに、本研究では空間1次元の場合には、多重エコーを一度に測定することによって1回の測定のみで計測が完了する高速な方法(fast approach)も考案した。この方法ではquasi-2D FT approachに比べ時間間隔のインクリメントの必要が無く、このため測定時間が大幅に短縮される。これらの方法はテスト

サンプルとしてアダマンタンおよびヘキサメチルベンゼンを用いた実験でその有用性が確認されている。

さらに、第3章第2節では、 ^{13}C 化学シフト分解 ^1H -NMR2次能率映像法について述べている。ここでは通常の映像法において空間分解能が $100\ \mu\text{m}$ 程度と云った制約があるにも拘わらず、多くの高分子材料等において見られる 10nm レベルの分子運動性の分布をも検出する可能性をもった新しい方法を提案している。著者らはこのような場合に有効な2次能率映像法を実現するために、異種核 (^1H - ^{13}C) 相関を用いた ^{13}C 化学シフトによる nano-heterogeneity を分離する方法を考案した。そして、高分子材料の例としてアダマンタンおよびヘキサメチルベンゼンの粉末を混合した場合の実験を行い、両材料に対応した2次能率の値が平均化されずに求められることを示した。本方法によれば高分子材料等に対し、nano-heterogeneity が空間分解能の不足により平均化されることなく2次能率コントラストを持った固体のNMR映像法が実現できることを示している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

固体のNMR映像法と云う斬新な研究テーマと取り組み、この映像法に固有な基本的な困難を解決するとともに、2次能率に関するコントラストと云う新しい画像信号をもった映像法技術を確立したことの意義は、工学的にも、また理学的に見ても高く評価されるべきものであろう。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。