

固体の核磁気共鳴の基礎と高分解能NMR

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門 副研究部門長
(兼) 高性能ガラスグループ グループ長

赤井 智子

Fundamentals of Solid State NMR and high resolution NMR

Tomoko Akai

Inorganic Functional Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST

1. はじめに

近年、固体のNMR測定は、ガラス構造の解析に広く用いられているが、固体のNMRは、直感的に理解できる溶液の高分解能NMRとは異なり複雑で難しい。本稿では数式を極力使わず、固体のNMRの基礎を概説することを試みたい。

2. NMR Periodic Table

NMRを測定する場合、まずはこの表を見る必要がある。この表はWebなどから簡単に入手できる。表1は、ガラスによく使われる核種を抜粋した表を記載しているが、それぞれの項目について簡単に解説する。

・磁気回転比 (gyromagnetic ratio) : γ

核スピンを磁場中 B_0 中におくと、磁気モーメントと磁場の間に相互作用が働き、 I から $-I$ のレベルに分裂する。例としてスピン $1/2$ のエネルギー分裂を図1に示す。分裂した準位のエ

表1 核磁気共鳴に関する表 (NMR Periodic Table)

Nuclei	Spin (I)	Gyromagnetic Ratio γ / $10^7 \text{rad s}^{-1} \text{T}^{-1}$	Natural abundance (%)
^1H	1/2	26.7510	99.985
^2H	1	4.1064	0.015
^{10}B	3	2.8748	19.58
^{11}B	3/2	8.5827	80.42
^{17}O	5/2	-3.6266	0.037
^{23}Na	3/2	7.0760	100
^{25}Mg	5/2	-1.6370	10.13
^{27}Al	3/2	6.9706	100
^{29}Si	1/2	-5.3141	4.70
^{31}P	1/2	10.829	100

ネルギー差 ΔE は

$$\Delta E = \frac{1}{2\pi} \gamma h B_0 \quad (1)$$

とあらわすことができる。この準位間の共鳴周波数 ν_0 は、

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (2)$$

と γ と B_0 であらわされる。 B_0 の単位は [T] であるが、NMRでは慣習的に 400MHz, 600MHz とその磁場での ^1H の共鳴周波数で表現されることも多く、装置名に、 $\text{O} \text{O} 400$, $\text{O} \text{O} 600$ と

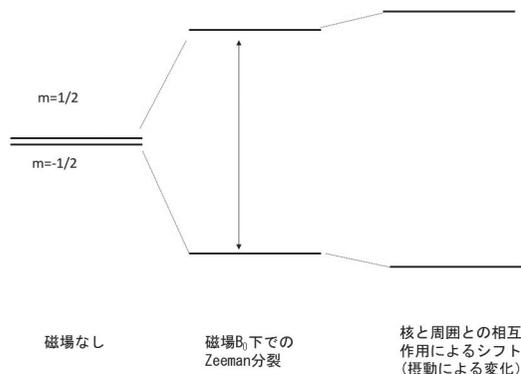


図1 I = 1/2の核スピンの磁場中でのゼーマン分裂, および核と周囲との相互作用によるエネルギーシフト

表記されることが多い。測定する元素の γ の ^1H との比で共鳴周波数は計算できる。20MHz以下の核種は、検出回路や磁化が小さくなることから、感度が低く測定が難しくなるので、低い γ の核種については、より高磁場で測定することが望ましい。

・天然存在比 (natural abundance)

同位体の存在比であり、核スピンの量に比例するため、感度の指標となる。 ^{31}P は、天然存在比が100%であるため感度が高く、測定は容易である。 ^{29}Si は4.7%であるので、感度があまり高くなく、数時間程度の信号積算を必要とすることが多い。また、 ^{17}O は0.037%であるため、天然存在比では測定できず、 ^{17}O をエンリッチする必要がある。(600MHz以上の超高磁場NMR装置では天然存在比での測定も可能な場合もある。)

・スピン (Spin) : I

核スピン数をあらわす。次項で述べるが、スピンの数が1/2を超える場合は核四重極相互作用が加わる。この相互作用は大きく、広く普及している Magic-Angle-Spinning (MAS) 法では高分解能化できないので簡単に測定できないケースは多い。

3. 固体での線幅の広がりの原因

2で、ゼーマン効果によるエネルギー準位の分裂を述べたが、核スピンと周囲との相互作用

の摂動効果によって、共鳴周波数がシフトする(図1)。このシフト量が結晶座標系 (XYZ) と実験室系 (xyz) となす立体角 (θ, ϕ) に依存するため、固体粉末のNMRの共鳴周波数は広く分布し、吸収線は数kHz~MHzの広い線幅を有するものとなるが、溶液NMRの場合は早い分子運動により平均化されるため、シャープな高分解能スペクトルが得られる(図2)。この核の相互作用として、双極子相互作用、化学シフト異方性、核四極子相互作用の3つの相互作用が主なものとして知られている¹⁾。

双極子相互作用とは、図3に示すように、測定しようとする核の周囲に他の磁気モーメントをもつ核種が存在すると、その影響を受けて共鳴位置がシフトするものである。この共鳴周波数のシフトは実験室系と結晶系の立体角とスピ

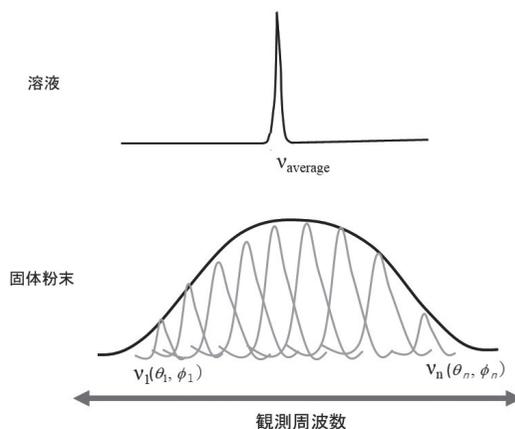


図2 固体、液体NMRスペクトル

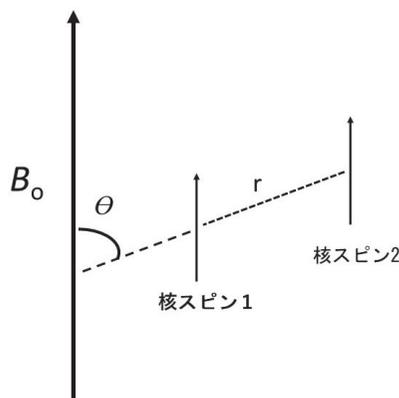


図3 2スピン間の双極子相互作用

ン演算子の積を含む式で記載されるが、大きさは磁気回転比 γ_A , γ_B の積に比例し、距離 r の3乗に反比例する。この相互作用は、数 kHz~数十 kHz 程度であるが、電子スピンの γ は、水素と比較して約 660 倍と桁違いに大きいため、線幅が著しく広がり、常磁性イオンを含む場合は、観測が不可能になることも多い。

「化学シフトの異方性」の「化学シフト」は、大学の教科書で「核の周囲の電子による磁場遮蔽のため、共鳴周波数の位置がシフトし、この化学シフトで化学結合の種類が判別できる」と習うものと同等である。「異方性」という概念の理解のために、図4に、非架橋酸素を一つもつ $Q^{(3)}$ の Si 四面体の例を示すが、結晶座標系での電子分布には明確に z 軸方向と xy 方向では異なり、そのため化学シフトは磁場と結晶軸系がなす角度で異なる「異方性」を有することになり、多くの配向を有する粉末材料では線幅が広がる。この広がりは数 kHz 程度のものが多いが、原子番号が大きい核種の場合は一桁以上大きくなり、観測が難しくなることもある。

スピンの $1/2$ より大きい原子核は核四重極モーメントをもち、これが周囲の電子と相互作用する核四重極相互作用が生じる。その大きさは、原子周囲の電場の最大勾配の大きさ e_q と対象核の核四極子 Q の積である核四重極結合定数 (e^2qQ/h) で表される。図5に、酸素3配位の

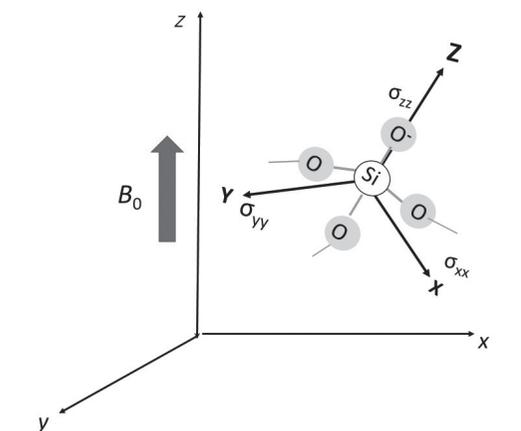


図4 実験室系 (xyz), 結晶軸系 (XYZ) とその中で (Q3) の SiO_4 ユニットの

^{11}B の例を示すが、 Z 軸方向に大きな電場勾配が存在し、この電場勾配の大きさが核四重極結合定数に反映される。例外として核の周囲の電子分布の空間対称性がよい場合のみは、(酸素4配位の B, Al, 酸素6配位の Al など) 四極子相互作用が小さくなり、比較的細い吸収線が観測される。半整数スピンの核種では、 $1/2 \rightarrow -1/2$ の吸収線を観測することが多いが、二次の摂動による四極子シフトで線形が決まり、分子座標系の立体角とスピン演算子を含む複雑な式となるが^(1,2)、その大きさは核四重極結合定数に比例し、共鳴周波数に反比例するため、高磁場のほうが線幅は細くなる。核四極子相互作用による線幅の広がりは MHz 以上と大きいものも多く、後述の MAS 法で除去できないため、高分解能化の難易度が高い。しかし、この四極子結合定数の差をそのまま利用できる場合もある。その例が、ガラスの教科書で引用される Bray の BO_3 構造単位と BO_4 構造単位の比率の定量である(図6)。 BO_3 は四極子結合定数が大きいために吸収線が分裂するが、 BO_4 は四極子が小さいために一本の吸収線となるため、それぞれの面積から比率を求めることができる。

4. 高分解能 NMR

3で述べた相互作用により、固体 NMR スペクトルは線幅が広がり複雑になるが、溶液のよ

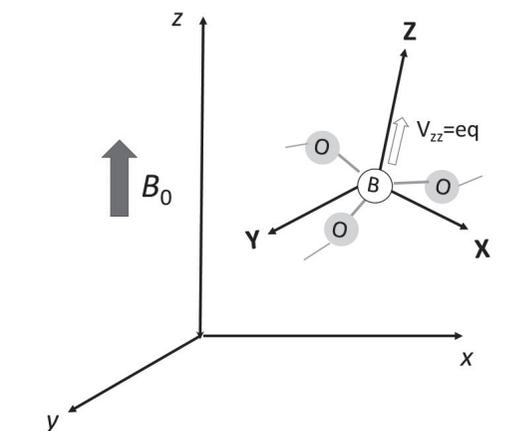


図5 実験室系 (xyz), 結晶軸系 (XYZ) とその中で (平面3配位構造) の BO_3 ユニットの

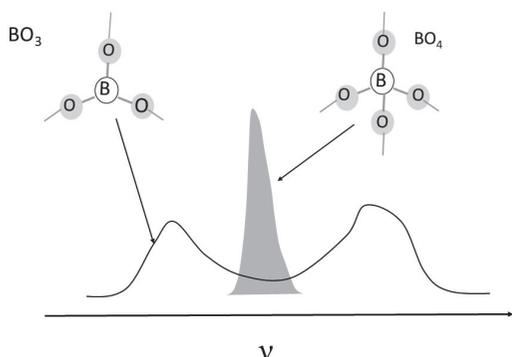


図6 ガラス中の酸素3配位, 4配位ホウ素の広幅スペクトル

うに高分解能 NMR を測定して化学種を同定したい, という要請から, 高分解能スペクトルを測定する技術が発達している。双極子相互作用, 化学シフトの異方性については, 理論的に試料を磁場に対して $54^{\circ}44'$ (Magic-Angle) 傾けて高速回転 (数 kHz~数十 kHz) すると, 消去することができる。この MAS 法は広く普及しており, ^{29}Si , ^{31}P の Q (n) を化学シフトで分離し, 定量することは広く行われている³⁾。一方, 核四重極相互作用は, より複雑な式で表記されるため, MAS 法のみでは消去できない。 ^{27}Al は酸素4配位と6配位のものが多く, 電子分布の空間対称性がよいため, 核四重極相互作用が小さく, MAS 法で酸素4配位と酸素6配位のスペクトルが分離でき, 広く使われているが, 酸素配位の歪みが大きいと四極子効果が生じ, 測定が難しいことも多い。

核四重極相互作用をもつ核種の高分解能スペクトルを得るために, 特殊な照射パルスシーク

エンスを用いることで高分解能スペクトルを得る方法が, 多量子遷移 (Multiple-Quantum) MAS である。 ^{27}Al , ^{11}B , ^{17}O などの高分解能スペクトルが得られ⁴⁾, さらに四極子結合定数で2次元に展開されるため, 配位数だけでなく, 酸素に結合した次の元素の種類を同定することも多く⁵⁾, ガラスの中距離構造の研究には有力なツールである。良好なスペクトルを得るためには 600MHz 以上の高磁場が必要であり, 測定に経験が必要でなことから, 全く NMR を知らない材料研究者にはまだハードルが高いが, 今後広がっていくと思われる。

5. おわりに

簡単に概念だけわかるようにと思い本稿を書いたが, 簡単に解説する難しさを再認識した次第である。ただ, NMR の測定は行ったことがないが, 一度, 測定しようかな? 勉強しようかな? と思う時の手引きの一つとして役立てていただければ幸いである。

【参考文献】

- 1) 第4版実験化学講座5 NMR I章基礎編 (1993)
- 2) 林繁信, 中田真一, チャートで見る材料の固体 NMR, 講談社 (1993)
- 3) 中山尋量, Journal of Society of Inorganic Materials, Japan 8, 615-624 (2001)
- 4) 金橋康二, 畠山盛明, 齋藤公児, 松宮徹, 鉄と鋼, 89,10, 27-33 (2003)
- 5) L.S. Du and J. F. Stebbins, J. Non-Crystalline Solids, 337, 2, 196-200 (2004)