

固体高分解能 NMR によるガラスの構造解析

東京工業大学工学部 安盛 敦雄

Structure-analysis of glass by high-resolution solid-state NMR.

Atsuo Yasumori

Dept. of Inorganic Materials,
Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

核磁気共鳴 (NMR: Nuclear Magnetic Resonance) 分光法は、特に有機合成化学の研究者達にとっては分子構造の解析手段としてほとんど鍋、釜の類 (我々無機材料化学の人間にとっての粉末 X 線回折や SEM など) になっています。それに対して NMR の無機固体構造解析への応用はいくつかの理由により測定に非常な困難をとめない、ごく一部の専門家による研究のみが続けられてきました。ところが最近の急速な装置の進歩とそれともなう新しい測定法の登場により、今では比較的簡単に？ 固体の高分解能測定ができるようになりました。そこで本稿では固体高分解能 NMR のガラスの構造解析への応用をご紹介しますと思います。

2. 実際の固体 NMR スペクトル

まず実際のスペクトルをご覧くださいませう。Fig.1 に“ZEOLITE-P1”の²⁹Si-NMR スペクトルを示します¹⁾。いきなりガラスではなく結晶のスペクトルで恐縮ですが、御多分にもれず NMR でもガラスのスペクトルはかなりブロードになるため説明上やむをえずということでご理解下さい。図の横軸は「化学シフト」と呼ばれ、測

定核種のまわりの局所構造の違いによるピーク位置の基準物質からのズレを示しています。この化学シフトの存在が NMR の状態分析への応用で最も重要な部分です。ではどのくらい局所構造の

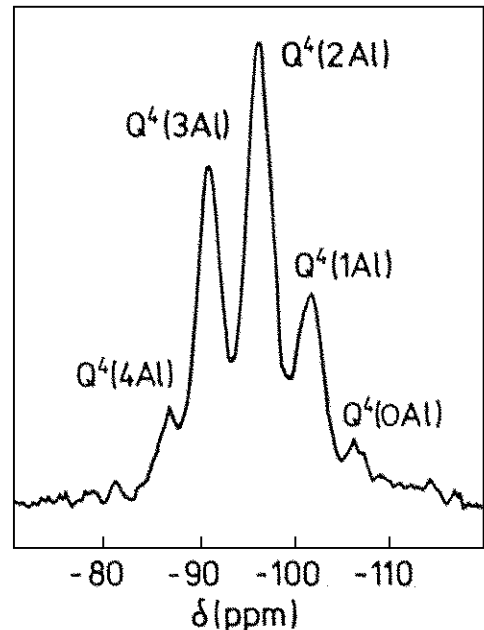


Fig. 1 ZEOLITE-P1 の²⁹Si MAS NMR スペクトル¹⁾

違いが解るかという点、図のように SiO_2 四面体が何個の Al 原子と結合しているかによってピークがきれいに分離しており、また各々のピーク面積の比が直接各シリコンサイトの数の比に対応しています。NMR の強みはこのような観測原子の状態および環境の違う原子の数の比が特別な試料調製を必要とせず(通常メノウ乳鉢で粉にするだけ)簡単に得られる、と言う点です。では次に化学シフトについて NMR の原理を変えながら話を進めて行くことにします。

3. NMR スペクトルの化学シフト

NMR の原理はまともにも書くに紙面がいくらあっても足りませんのでごく簡単に示します。測定で対象となる原子核を自転(スピンの)する磁石であると考えましょう。このスピンの磁石を静磁場 H_0 の中に入れると H_0 と磁石の持つ磁気モーメントとの相互作用により、この磁石はさらに H_0 のまわりで歳差運動をすることになります。この時の歳差運動の角速度を ω_0 とすると、その周波数 ν_0 は(1)式で表されます。

$$\nu_0 = \omega_0 / 2\pi = (\gamma / 2\pi) H_0 \quad (1)$$

ここで ν_0 はラーモア(歳差)周波数と呼ばれ H_0 に比例しています。外部からこのラーモア周波数 ν_0 の電磁波を照射したときだけ、核スピンの核試料に電磁波のエネルギーが吸収されます。この時の周波数 ν_0 が、NMR で言う共鳴周波数になります。ところで(1)式の γ は磁気回転比と呼ばれ核種に固有なものですから、核種が決まれば共鳴周波数も決ってしまいます。つまり NMR 測定とは「特定の核種が特定の周波数の電磁波からエネルギーを吸収しその吸収をシグナルとして観測する」ということなのです。

ところで実際の試料中の原子核は、試料にかかる静磁場 H_0 をそのまま受けるわけではなく、核を取り巻く電子雲による遮蔽、あるいはまわりの原子や分子による誘起磁場によって変化した磁場を受けることとなります。そのため原子核の位置での実際の磁場は(2)式のように表されます。

$$H = H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma) \quad (2)$$

ここで σ は遮蔽因子と呼ばれるものです。従って(1)式で示されるラーモア周波数は、核の配位数、

結合距離、第 2 近接原子の種類などによって異なることとなります。この共鳴周波数の環境によるシフトが化学シフトと呼ばれるものです。

NMR 分光法の最大の特徴は、共鳴周波数が対象核種の周りの局所構造を敏感に反映して変化すること、また装置自体がこの非常にわずかな共鳴周波数のズレを極めて精度よく測定できること、の 2 点と言って良いでしょう。しかし固体の NMR スペクトルは溶液中の有機分子などの場合と異なり、主に化学シフトの異方性(後述)により非常にブロードな線形となるため、解析が困難でした。これを完全とは言えないまでも克服できたのは、FT(フーリエ変換)型 NMR、MAS(マジック・アングル・スピニング)法などの新しい測定方法の発達によるものです。次に化学シフトの異方性と無機固体測定での必需品である MAS 法について簡単に述べたいと思います。

4. 化学シフトの異方性と MAS 法

固体 NMR スペクトルの線幅を広げる主な原因である化学シフトの異方性は、観測核隣接の原子や分子に起因する誘起磁場により局所磁場が変化することにより生じます。これは(2)式から遮蔽因子 σ の変化 ($\Delta\sigma$) と考えてよいでしょう。この変化は外部磁場 H_0 に対してどのように原子なり分子が配向しているかで決定されます。例えば核スピンの $1/2$ の核種で、磁化率が H_0 に対し軸対称の場合、(3)式で表されます。

$$\Delta\sigma = k(1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (3)$$

ここで θ は配向を決定する角度です。溶液中の分子等の場合は急速に運動、衝突を繰り返しているため(3)式は平均化されてほとんど 0 となりますが、単結晶を除けば固体試料(ガラスや多結晶体)の場合、 θ はあらゆる角度をとっているため線幅は場合によっては数百 ppm にも及ぶこととなります。この遮蔽の変化を除くために、試料を H_0 軸から $(1 - 3 \cos^2 \theta) = 0$ となる角度、すなわち $\theta = 54.7^\circ$ で高速回転させ異方性を消去する方法が MAS 法です。この MAS 法は固体 NMR スペクトルの線幅を減少させるのに最も広く用いられている方法となっています。実際の装置ではプラスチックやセラミックス製のローター(試料管)に

固体粉末試料を詰めて、空気圧で高速回転(5 kHz程度)させています。次に実際のガラスの測定例を示していくことにします。

5. ガラスの構造解析への応用 —その1—

固体高分解能 NMR のガラスへの本格的な応用は意外に？ 遅く 1980 年代に入ってからのことです。これは前にも述べましたように他の分光法と同様、ガラスの状態分布の広さによりスペクトルが広幅化し、解析が困難だったためと思われまます。この分野での初めての成果は、よく知られているように Bray らが 1958 年に発表したボレートガラス中でのホウ素の配位数変化を ^{11}B -NMR により測定したものです²⁾。但しこの時は MAS 法がまだ確立していなかったため広幅のスペクトルを用いて解析が行われました。一方、典型的な酸化物ガラスであるソーダシリケートガラスに対してきちんとした高分解能 NMR による解析が行われたのはつい最近のことです³⁾。し

かしここ 5~6 年のうちに急速に NMR 測定を用いた論文の数が増加してきました。測定核種ではやはり ^{29}Si が最も多く、ついで ^{11}B 、 ^{27}Al 、 ^{31}P と続きます。次に代表的な核種の NMR スペクトルについて述べることにしましょう。

^{29}Si

代表的な網目形成酸化物カチオンである ^{29}Si の化学シフトは主に鉱物の研究者達によって詳細な分類がなされており、それらの結果を Fig.2-(a), (b) に示します⁴⁾。Qⁿ という SiO₄ 四面体の分類は NMR 特有の呼び方で n は四面体を形成する酸素原子のうち架橋しているものの数を表しており、また架橋の相手手が Si 以外(おもに Al) の場合は Qⁿ(nAl) と書き、n は架橋している Al 原子数を表しています。図のように各 Qⁿ のサイトとも 10 ppm 以上の幅を持っていますが、n ≤ 3 では主に近傍(第 2 配位も含む)の他核種イオンの種類、数でシフトします。実際の例としてソーダシリカガラスの組成によるスペクトル変化を Fig.3 に、ピーク面積から計算した各四面体の数の比を Fig.4 に示します。Na₂O 含有量が減るに従ってピーク位置の化学シフトが Q² から Q³、Q⁴ へと変化していき、

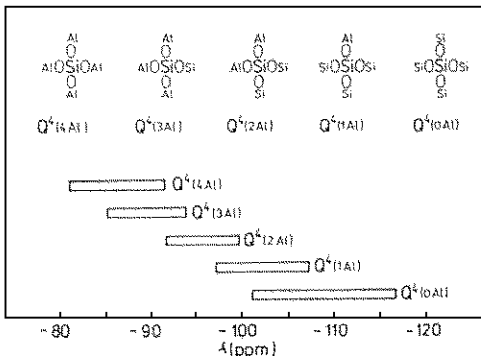
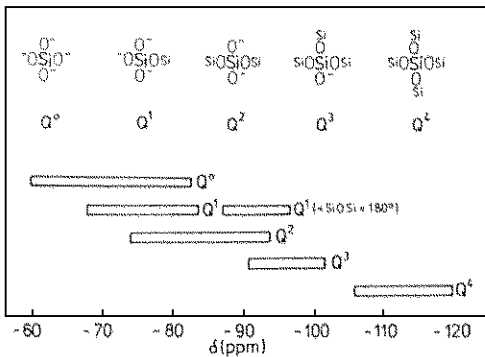
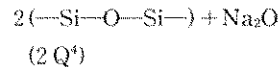


Fig. 2 ケイ酸塩中の ^{29}Si NMR の化学シフト⁴⁾

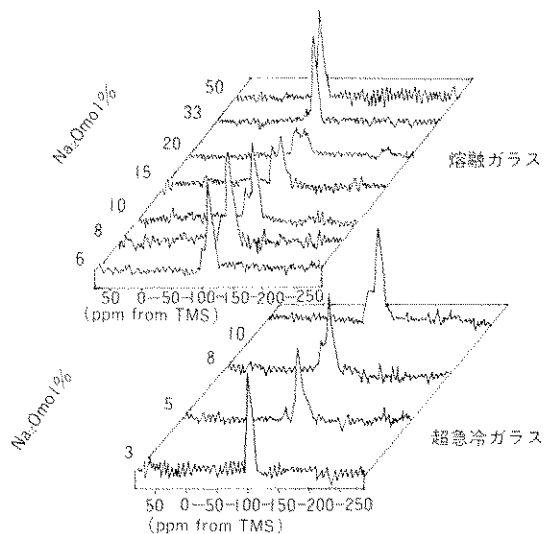
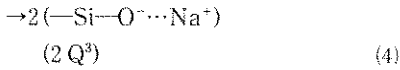


Fig. 3 ソーダシリカガラス (xNa₂O-(100-x)SiO₂) の ^{29}Si MAS NMR スペクトル



といった Na イオンの導入モデルから計算される Q^4/Q^3 及び Q^3/Q^2 の値と各ピークの面積比が良く一致していることが解ります。一方、フォスフォシリケート系のガラスでは 6 配位の Si の存在が報告されており Fig.5⁴⁾ に示すように 4 配位位置よりかなり低周波数側 (基準物質 TMS に対して)、すなわち遮蔽度の高い側にピークがシフトしていることが判ります。

³¹P

³¹P は感度が高いため測定は比較的容易です。ただし、おそらくは [P=0] 2 重結合を持つ構造に起因する化学シフトの異方性の値が大ききことにより、スピニングサイドバンド (SSB; 化学シフトの異方性のうち MAS 法で平均化しきれない部分が主ピークのシャドウとなって現れるもの) のピークが大きくなりまた数も多く現れます。そのため真のピークと SSB との区別を要します。ガラスの ³¹P-NMR スペクトルの報告はいくつかありますが、その例としてアルカリ磷酸塩ガラス ($\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{P}_2\text{O}_5$, R=Na, Li) のスペクトルを Fig.6 に示します⁶⁾。なお図には SSB を含まない主ピークの部分だけが示されています。図

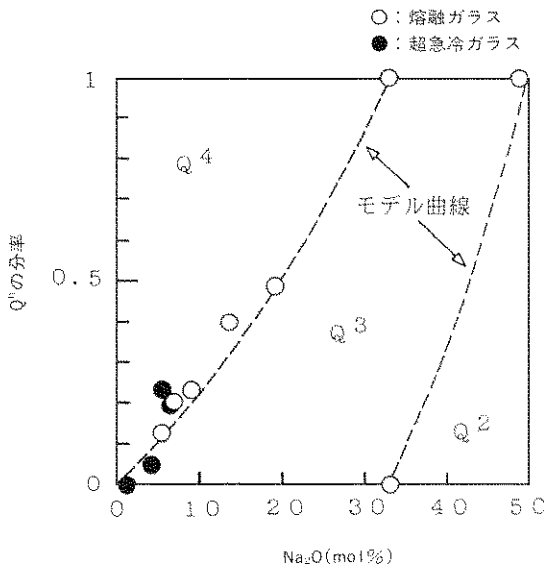


Fig. 4 ²⁹Si MAS NMR スペクトルから見積られた各 Q^n (SiO_2 構造単位) の分率

中に示されているピークの中で、[EP]は PO_4 四面体鎖状分子の鎖端にアルカリイオンが 2 個結合している部分、[MP] は鎖中の 4 面体にアルカリイオンが 1 個結合している部分、[BP]は鎖が分岐している部分の構造に対応していると考えられています。図ではアルカリ含有量が増すに連れて PO_4 四面体チェーンの鎖端が増加していく様子が判ります。

6. ガラスの構造解析への応用 —その 2—

スペクトルの線幅を決める要素として「化学シフトの異方性」については前に述べました。上記の ²⁹Si や ³¹P のような核スピンの 1/2 の核種は主にそれだけを考慮すればよいのですが、核スピンの 1 以上の核種では別の要素が入ってきます。核スピンの 1 以上の場合、原子核内の電荷の分布は均一でなくなり 4 極子モーメントが生じることに

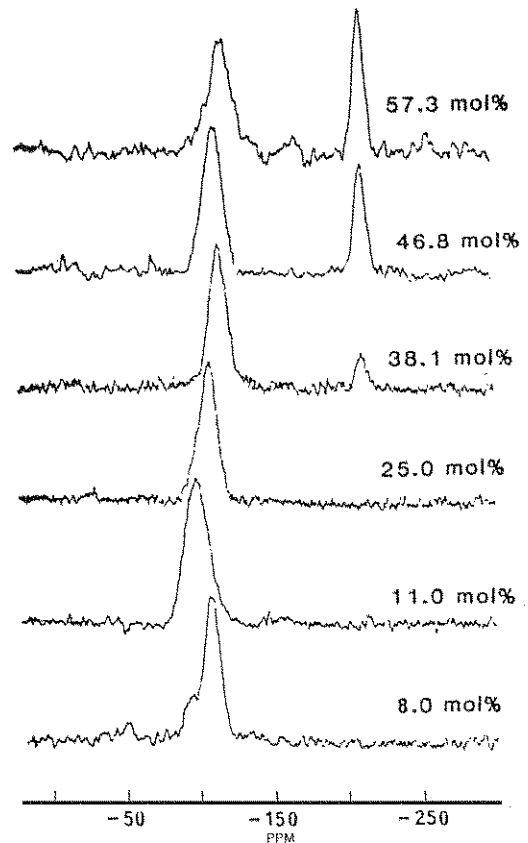


Fig. 5 P_2O_5 含有 (8-57 mol %) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの ²⁹Si MAS NMR スペクトル⁴⁾

なります。そのため原子核は近傍のあらゆる電場勾配と相互作用（4極子相互作用）を起こすことになり線幅はさらに広がってしまいます。この広がり通常核上の電荷分布が非対称、すなわち観測核のまわりの配位構造が非対称であるほど大きくなり、球対称の場合は異方的相互作用が大幅に減少し測定は容易となります。では次に4極子相互作用を起こす核種について述べることにします。

¹¹B

¹¹Bは感度の高いものの、核スピン=3/2のため4極子モーメントを持ち、またその値が大きいため電場との相互作用も強くMAS法だけでは非対称でブロードなスペクトルになってしまいます。そのため解析には4極子相互作用を取り入れたスペクトルシミュレーションが必要となります。¹¹B-NMRをガラス構造解析に本格的に応用したのは前述のようにBrayらのグループです。彼らは対称および非対称BO₃グループ、対称BO₄

グループで示されるホウ素の電位構造についてスペクトルのシミュレーションを用いた解析を行い、それらを基にガラス中の3配位、4配位ホウ素の比率を求め、アルカリポレートガラスに見られるいわゆる“ホウ酸異常”の原因が従来言われていた非架橋酸素の生成によるものではないことを明らかにしました⁹⁾。最近の例としてFig.7にソーダポロシリケートガラスのMAS-NMRスペクトルとそのシミュレーションの結果を示します⁹⁾。対称性の高い4配位ホウ素のシャープなピークが0 ppm付近にあり高周波数側に3配位ホウ素のブロードなピークが見られ、実測と計算から得たスペクトルが良く一致していることが判ります。

²⁷Al

²⁷Alは核スピン=5/2で¹¹Bと同様に4極子モーメントを持ちますが、その大きさは比較的小さく、また配位数の違いによる化学シフト量の変化が大きいこと、配位多面体の対称性が高いことなどにより、スペクトルシミュレーションによるピーク分離の必要は一般にはなく、各配位状態がそれぞれ独立の比較的シャープなピークとなって現れます。Fig.8に20 Al₂O₃-80 SiO₂(mol %)組成の超急冷ガラスの熱処理過程でのスペクトル変化を示します⁹⁾。ガラスの急冷状態では70 ppm付近の4配位および350 ppm付近の5配位のピークが見られますが、1000°C以上では5配位のピークはなくなり、6配位のピークと2本の4配位ピークを持つムライト結晶に極めて類似したスペクトルになります。この2本の4配位ピークのうち高周波数側(70 ppm付近)のピークはムライト結晶中のAl(AIO₄)4面体サイトに、低周波数側(50 ppm付近)のピークはT(SiO₄, AlO₄)4面体サイトのAl*に相当するものと考えられます。

²³Na

²³Naは核スピン=3/2であり、¹¹B、²⁷Alの場合と同様に感度が高く測定は容易です。Fig.9にソーダシリカガラスのスペクトルを示します。ガラスのスペクトルでは他組成のものも含めて、組成によるピークのシフト量は極めて小さいことが判っています^{31,32)}。理由としては4極子モーメントがそれほど大きくないこと、例えばシリケート

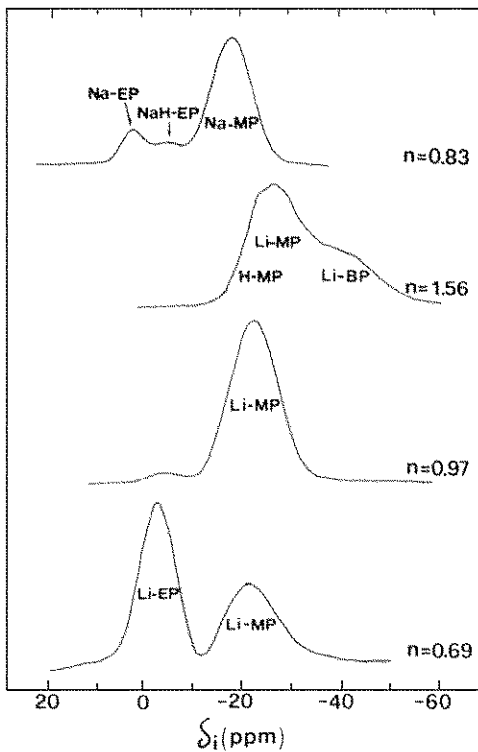


Fig. 6 アルカリ燐酸塩ガラス (R₂O-nP₂O₅, R=Na, Li) の³¹P MAS NMR スペクトル⁹⁾

中での Na イオンの周りの酸素は 6 配位程度であり、かなり高い対称性が予想されること、などから典型的な網目修飾イオンである Na の場合組成による大きな局所構造の変化がないためにシフトが小さいのではないかと考えられますが詳細は今後の検討課題でしょう。筆者らは、最近ソーダシリカガラスの Na_2O の低含有量 (15 mol % 以下) 側で、化学シフト値が比較的大きく低周波数側へシフトすることを見いだしました。この変化がアルカリイオンのサイトが 2 つあることを意味するのかどうかについてはさらに研究する必要があると思われます。

7. ガラスの構造解析への応用 — その 3 —

いままで示した以外の核種についてのガラスの測定結果は残念ながら極めて少ないようです。そ

の中では ^7Li , ^{133}Cs などアルカリ元素が多く、組成によるピークのシフトも若干見られますが、 ^{108}Ag , ^{113}Cd , ^{207}Pb などは報告はあるものの満足な結果は得られていないようです。他の核種では、筆者の乏しい経験から言いますと ^{119}Sn , ^{125}Te などは測定は比較的容易なものの特異な配位構造のための化学シフトの異方性が大きく、有意な情報の抽出には相当苦勞しそうです。この他興味深い核種としては ^{15}N , ^{17}O があります。報告例も有りガラスについての重要な知見が得られる可能性があります。試料中に同位体を導入する必要があります。試料作製方法・費用 (特に ^{17}O) の点で問題があります。

これから最も注目すべき核種は、 ^{19}F ではないかと思ひます。現在は装置上の制約で固体の測定ができていく状況にありますが、MAS 法を用い

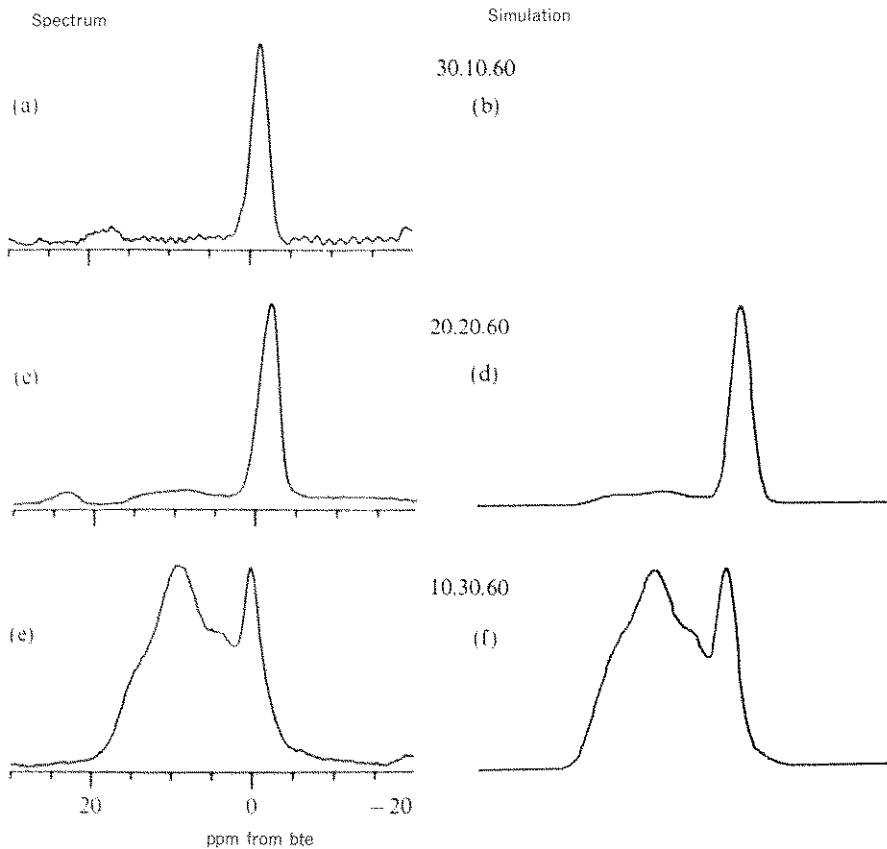


Fig. 7 ソーダボロシリケートガラス ($x\text{Na}_2\text{O}-y\text{B}_2\text{O}_3-(100-x-y)\text{SiO}_2$) の ^{11}B MAS NMR スペクトルの実測値とシミュレーション結果⁶⁾

た報告例⁹⁾も出てきており、近い将来フルオライド・オキシフルオライドガラスの構造解析、また簡便なフッ素定量法として非常に有効な手段になることでしょう。

8. おわりに

いままで述べてきましたように、固体高分解能 NMR はガラスの局所構造に対する知見を得る上で非常に有効であることがある程度解っていただけたのではないかと思います。ガラス研究者にと

って幸いなことに、少なくとも酸化物ガラスに対しては、ガラス形成酸化物カチオンのほとんどが NMR の測定対象核種になっています。このまま応用が広がれば、近いうちに IR、ラマンなみに使われるようになることでしょう。装置自体と維持管理に高額を要するのが難点ですが、最近では納入台数もかなり多くなっているらしいのでぜひ大いに活用されて、ガラスの構造解析の有力な手段とされることを期待しています。

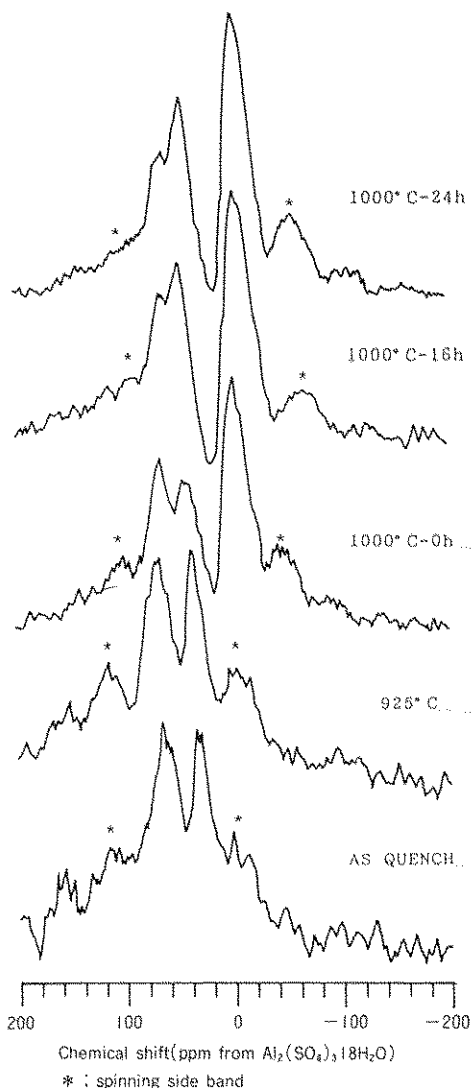


Fig. 8 アルミノシリケートガラス (20 Al₂O₃-80 SiO₂ (mol %)) の²⁷Al MAS NMR スペクトル¹⁰⁾

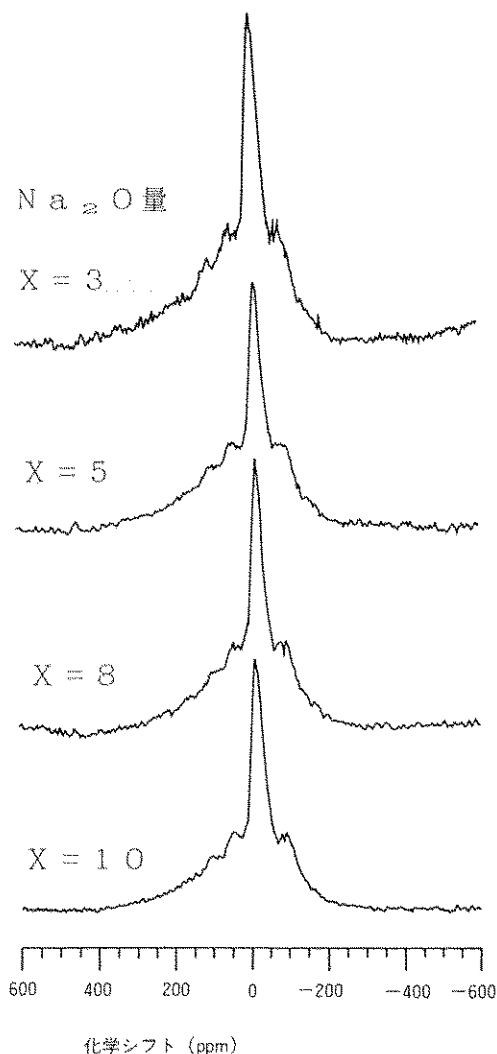


Fig. 9 ソーダシリカガラス (xNa₂O-(100-x)SiO₂) の²³Na MAS NMR スペクトル

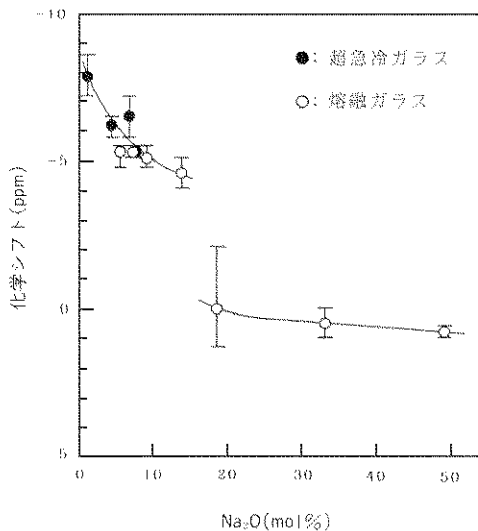


Fig. 10 ソーダシリカガラスの ^{23}Na MAS NMR スペクトルのピーク頂点の化学シフト変化

参考文献

- 1) G. Engelhardt & D. Michel, "HIGH-RESOLUTION SOLID-STATE NMR OF SILICATES AND ZEOLITES", WILEY, New York (1987)
- 2) A. H. Silver and P. J. Bray, J. Chem. Phys. **29** (1985) 984
- 3) R. Dupree, D. Holland, P. W. Mcmillan & R. F. Pettifer, J. Non-Cryst. Solids, **68** (1984) 399
- 4) R. Dupree, D. Holland, M. G. Mortuza, J. A. Collins & M. W. G. Lockyer, J. Non-Cryst. Solids, **106** (1988) 403
- 5) M. Villa, M. Scagliotti & G. Chiodell, J. Non-Cryst. Solids, **94** (1987) 101
- 6) B. C. Bunker, D. R. Tallant, T. J. Headley, G. L. Turner & R. J. Kirkpatrick, Phys. Chem. Glasses, **29** (1988) 106
- 7) P. J. Bray, J. Non-Cryst. Solids, **95** & **96** (1987) 45
- 8) A. Yasumori, M. Iwasaki, H. Kawazoe, M. Yamane & Y. Nakamura, Phys. Chem. Glasses, to be published.

- 9) D. R. MacFarlane, J. O. Browne, T. J. Bastow & G. W. West, J. Non-Cryst. Solids, **108** (1989) 289

[筆者紹介]



安盛 敦雄 (やすもり あつお)
 昭和58年東京工業大学工学部無機材料工学科卒業
 昭和60年同学大学院博士課程中退, 工学部無機材料工学科助手

Abstract

It has been very difficult so far to apply the NMR measurement to the structure-analysis of polycrystalline and amorphous solids, because the high-resolution spectra of them were not able to be obtained by the conventional continuous wave (CW) NMR technique because of their very large "chemical shift anisotropy". Recent years have seen the development of new techniques of NMR measurement along with the rapid progress of apparatus such as pulse Fourier transform (FT) NMR spectroscopy and magic angle spinning (MAS) method, therefore high-resolution solid-state NMR spectra have become measured easily. In this chapter, recent applications of high-resolution solid-state NMR measurements to the structure-analysis of glass materials have been introduced with the simple theory of solid-state NMR spectroscopy and several experimental spectra of oxide glasses.