



核磁気共鳴法(NMR法)の無機材料分野への活用

Application of an NMR to the Inorganic Materials Research

前川英己

Hideki Maekawa

東北大学 大学院工学研究科
金属工学専攻 助手

1 はじめに

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance : NMR) 法は、「核」という文字から連想される放射性物質とは無縁であり、原子核の核スピンを利用してその磁気的信号を検出する方法である。これにより、ターゲットとする原子の周りの微視的な構造を調べることができる。現在、NMR法は蛋白質などの生体高分子の分子構造を調べるための最強の分光法である¹⁾。また、有機化合物を対象にした分子構造解析の分野で素晴らしい威力を発揮してきた。医療で用いるMRI (Magnetic Resonance Imaging) もNMR現象を利用している。

固体材料に対して高分解能でNMR測定が行える装置が登場したのは、今から約20年前である。溶液用のNMR装置の感度、分解能が飛躍的に向上していく中で、溶液NMRの付属ユニットとして、固体高分解能測定装置が提供されるようになった。それ以前から、物性物理の分野では、いわゆる固体広幅NMR法は独自の成果をあげてきたが、固体高分解能NMRはMAS法(後述)と組み合わせることで、溶液NMRなみに化学的な情報を理解しやすく、操作の簡単なNMR法として広く用いられるようになってきている。

残念ながら、これまで固体高分解能NMR法は金属関連分野で使用される機会はあまり多くなかったと思われる。その理由は、金属そのものを測定した際に有益な情報が得られることが少なかったためであろう。NMRは電波を用いる分光法であり、したがって金属材料では測定が難しい場合がある。また、磁性をもった材料では電子スピンのため高分解能測定ができなくなる。

しかし、最近の材料研究においては、原子・分子レベルでの高次構造の制御による高機能化の流れがある。ナノスケールで構造制御された複合材料では、電子顕微鏡や回折法のみでは、材料の機能を原子スケールで理解することが難しくなることが予想される。本稿で紹介するNMR法は、元素ごと

の局所的構造情報が得られる方法であるため、多成分系、非晶質、複合体などの材料を原子レベルで理解するためには、最も有力な分光法の一つである。本稿では、最近のNMR法の材料への適応例について、主に筆者の行ったガラス・セラミクス材料及び高温スラグに関する測定を中心に述べ、NMRの材料研究への有効性について言及したい。

2 NMR法の美点

NMRの理論や詳しい応用については参考書を参考にされたい。NMR法は、可視、赤外分光などと同様な、いわゆる分光法の一つである。例えば、水分子について、赤外吸収スペクトルを測定するとO-H対称伸縮振動が $3,652\text{cm}^{-1}$ に現われるが、水分子の ^1H 核NMRスペクトルでは4.8ppmに、 ^{17}O 核NMRでは0ppmにピークが観測される。ピーク的位置からその物質の同定が行なえるという意味では、どちらの分光法も同じであるといえる。しかし、NMR法のすばらしさは、さらに分子を構成する原子一つ一つを区別してみることができる点にある。すなわち、例えばエタノールの分子($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)の ^1H NMRスペクトルには、分子中の3種類、合計6個の水素原子が区別され、3本のシグナルが現われる。もっとすばらしいことに、水素原子の数がピークの相対的面積として3:2:1の強度比で表されている(図1)。ここでは簡略化して示していないが、スペクトルをさらに詳しく見ると、分子内の水素原子の位置情報も含まれている。従って、NMRスペクトルを見るだけで、分子内の原子の数とその配置がわかることになる。NMR法は情報量が豊富で分子構造解析に最適な分析法であるわけである。

核は、陽子、中性子の数がともに偶数でない限り核スピンを持ち、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{29}Si 、 ^{31}P などの核スピン量子数 $I=1/2$ の核では、スピンは磁石中で磁場方向とその反対向きの2種類に分かれる(Zeeman分裂)。2つのスピン状態の

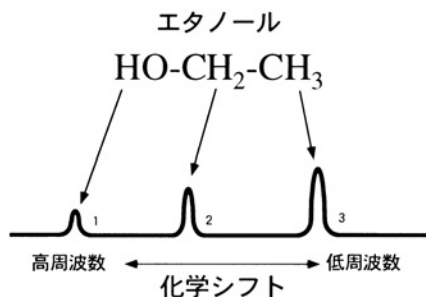


図1 エタノールの¹H NMRスペクトルの概念図
3種類の水素原子に対応して、3本のピークが
1 : 2 : 3の強度比で観測される。

エネルギー差 (E) は磁石の磁場の強さ (H_0) に比例し、

$$E = \gamma h H_0 (1 - \sigma) \cdots \cdots (1)$$

で与えられる。このエネルギー差に相当する電磁波の吸収スペクトルがNMRスペクトルと呼ばれる。ここで、 h はプランク定数、 γ は核に固有の定数であり、 σ は化学シフトと呼ばれる。外部磁場 H_0 は、観測する核の周りの電子により、 σ だけ遮蔽されて弱くなる。その度合は、隣りの原子との結合状態に依存し、¹H核の場合はs電子密度に比例する。この化学シフトが分子構造にきわめて敏感であるため、原理的には、分子中の化学的に異なった環境にある核は各々分離されて観測されることになる。NMRスペクトルの横軸は化学シフト (σ) であるが、 σ は微小であるため、 10^6 倍してppm単位で表示する。

一般に、固体のNMRスペクトルは周囲の核あるいは電子との相互作用により広がった特徴的な線形をもっており、物性上興味のある情報をもたらす。しかし、最も重要な化学シフトが多くの場合失われており、分子構造に関する情報は少ない場合が多い。一方、有機分子などではその速い分子運動により、上記の相互作用が消滅し、高分解能が得られる。固体で高分解能のスペクトルを得るための巧妙な方法がMAS (マジック角回転) 法である。上記相互作用の一次の項は $3\cos^2 \theta - 1$ で表わされる磁場方向依存性をもっている。 $3\cos^2 \theta - 1$ の項が0になる $\theta = 54.44^\circ$ はマジック角と呼ばれる。固体サンプルを磁場に対してマジック角だけ傾けて超高速回転 (～10kHz、1秒間に1万回転! もの猛スピードで回転) させ、時間平均を取ることでその回転数より小さな周波数で起こっている相互作用を消すことができる。これがMAS法であり、最近の固体兼用NMRスペクトロメータには標準で付属している。図2に現在市販されている標準的なNMR装置の概略図を示した。磁石は液体ヘリウム温度に保たれた超伝導線材に電流を流すことで非常に安定な磁場が得られる。市販の最高のもの (¹H核の検出周波数800MHz) で、

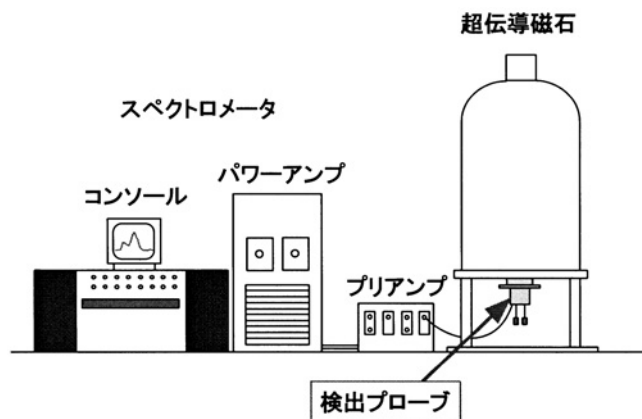


図2 市販のNMR装置の概略図

約190,000 ガウスもの強磁場になっている。スペクトロメータ部分は高周波アンプと検出回路から成り立っている。溶液から固体へと測定対象を変える際には、検出プローブの部分をMAS用プローブに取り替える。

3 非晶質・ガラスの分子・原子レベルの構造がわかる

NMR法は、基本的にはどんなに多成分の材料であっても、知りたい元素の周りの局所的な情報を得ることができる。したがって、複合体、ガラス材料など、結晶質でなく、X線的に構造を捉えることが難しい材料に大きな威力を発揮する。NMR法を使うことで、ガラスの重合度や原子レベルの構造を定量化することができる。

材料関連の固体高分解能NMR法でこれまで最も有効であると認められたのは、²⁹Si NMRである。ケイ素を含む材料の微視構造を知りたいときにはNMR法を考えるべきである。図3にはソーダケイ酸塩ガラスの²⁹Si核のMAS-NMRスペクトルを示した²⁾。決まった結晶構造をもたず、ランダム構造のガラス材料でも、ピークを観測することができる。ここで、複数本見られるピークは、重合度が異なるSi原子によるものである。²⁹Si NMRでは、図4に示したように、慣例によりQⁿという記号でそれぞれのSi原子を区別する。ここで、さらに良いことに、図3のピークの積分強度は、そのようなSi原子の数に直接比例しており、定量することができる。測定によって得られたQⁿの分布曲線を組成の関数として図5に示した²⁾。アルカリのモル分率が増加すると網目構造が切断され、Qⁿのnの小さなものの割合が増加する。この曲線はそれぞれの組成でのQⁿの分布とその平衡関係を表しており、ガラス構造を理解する上で貴重な情報となる。このように、NMR法は非晶質材料にとって非常に強力な構造解析手法であるということが言える。

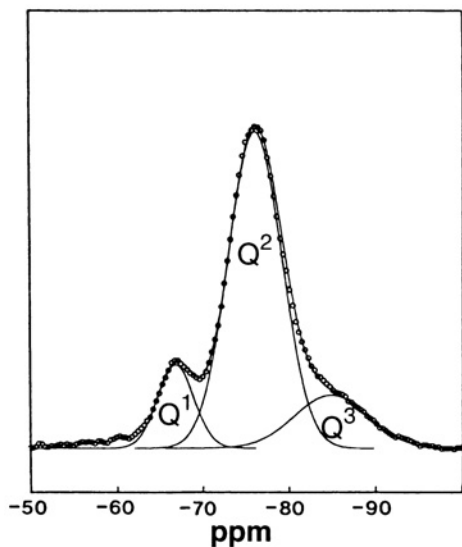


図3 ソーダケイ酸塩ガラス (Na_2SiO_3 組成) の ^{29}Si MAS-NMRスペクトル²⁾。Q¹～Q³は図4参照。

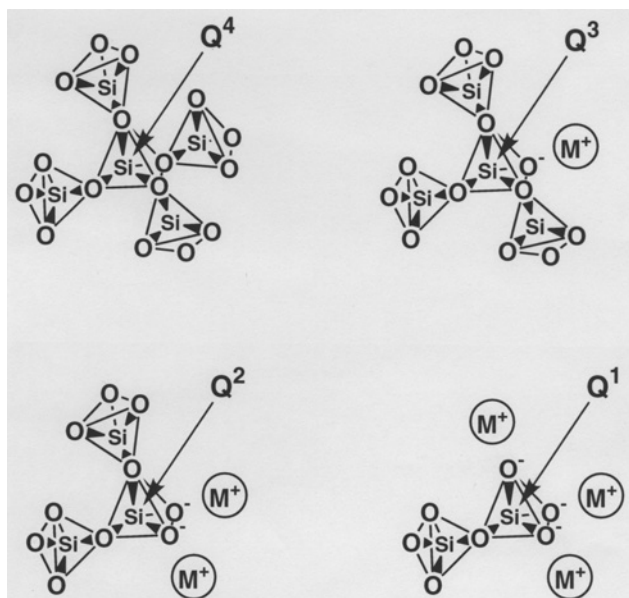


図4 ^{29}Si NMRで観測されるSi原子の種類 (Qⁿ構造グループ) M⁺は金属イオン。

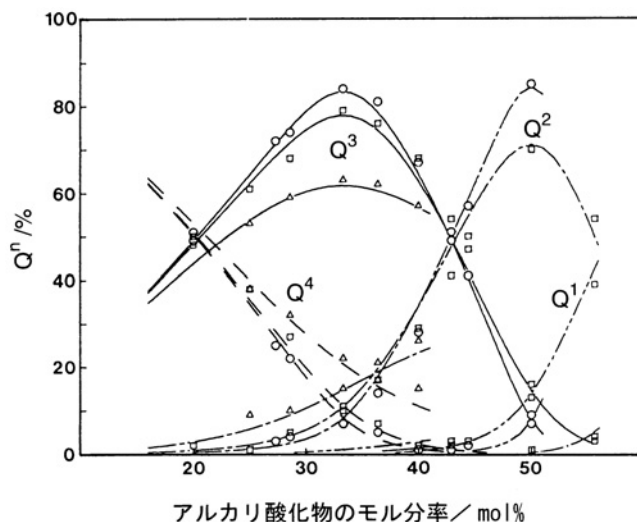


図5 ^{29}Si MAS-NMRにより決定したアルカリケイ酸塩ガラスにおける微視的構造グループ (Q⁴～Q¹) の割合の組成変化²⁾ (□) カリウムケイ酸塩ガラス、(○) ソーダケイ酸塩ガラス (△) リチウムケイ酸塩ガラス

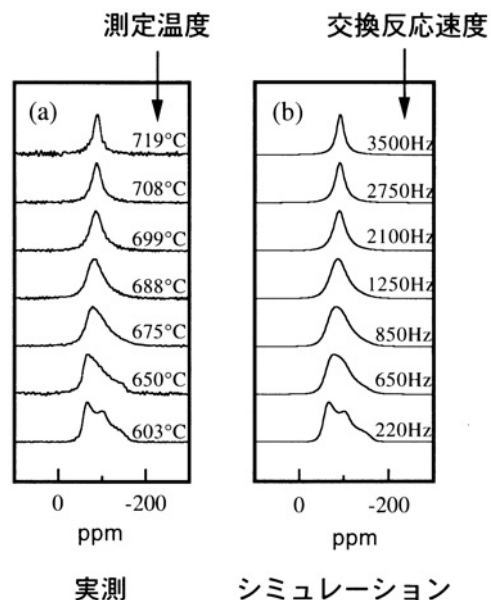


図6 (a) ソーダケイ酸塩スラグ ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 組成) の ^{29}Si 高温広幅NMRスペクトル⁴⁾ (b) 交換反応速度をパラメータとしたシミュレーション

4 高温NMRとスラグの分子ダイナミクス

筆者らは、高温下で測定のできるNMRプローブを製作した³⁾。装置の作製には、炉への電流による磁場の乱れを抑えることと、液体ヘリウム温度の超伝導磁石への熱の流入を完全に抑えることの2点が技術的には重要である。超伝導磁石中で1,500℃までの温度下でのNMR測定を行っている。高温測定に興味をお持ちの方はご連絡下さい*。

ここでは、NMRのもう一つの特徴である分子ダイナミクスの研究の一例を示す。NMRにより分子の非常に遅い運動(数ns～数100sの時定数を持つ運動)を捕えることができる。図6 (a) はナトリウムダイシリケート ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) スラグの ^{29}Si 核からの信号の温度変化である⁴⁾。このスペクトルは装置の都合上MASを行っていない。化学シフトの異方性のため、スペクトル幅は図3のスペクトルと比較して広がっている。室温のガラス状態から加熱すると、ガラス転移温度 ($T_g=480^\circ\text{C}$) 以上で、過冷却液体となり、マクロな流動が

*連絡先: maekawa@material.tohoku.ac.jp

始まる。NMRで見ると、まさにこの温度以上でスペクトルが変化し始める。600℃を超えると、線形は大幅に変化する。これは、運動による線形の平均化という現象によるものである。

図6 (a) のスペクトルの幅は、約100ppmで、これは周波数にすると4,000Hzである。Qⁿ間の交換反応の頻度が4,000Hz位になると前述の平均化により線幅が減少する。図6 (b) には、室温 (交換反応速度 $k=0$) でのスペクトルを基にして、交換反応速度のみをパラメータとして用いた線型のシミュレーションを示した⁴⁾。単一のパラメータでのシミュレーションであるにもかかわらず、実測との一致は非常に良い。交換反応速度のおおよそ一桁程度の変化がNMR線型に重大な影響を与えていることがわかる。この結果から、600℃以上の過冷却液体状態で、1秒間に数百~数千回程度で、ケイ素原子が位置を交換する反応が起こっており、その速度をNMRにより定量的に決定できることがわかる。

スラグの粘度は操作上重要な物性であるが、微視的に理解することはなかなか難しい。粘性流動は微視的にはイオンの運動により起こっている。ここで得られた交換反応速度 (k) を単純なEyringの式 ($\eta = k_B T / d^3 k$) に代入し、ジャンプ距離 d としてSi-Si距離 (3.1 Å) を用いて、実測の粘度 (η) と比較した。非常に簡単な計算であるにもかかわらず、実測の粘度との間に高温で驚くほどの一致が見られる (図7) ^{4,5)}。一方、低温側での不一致は粘性流動とNMRで決定した微視的な分子運動の間に直接的ではないメカニズムが介在している可能性を示している。筆者らは、このようなアプローチにより、マクロ物性の微視的な理解が進むものと考えている。

一方、最近、新日鐵の齋藤らのグループは、NMRマイクロイメージング法により、石炭の軟化熔融過程を、非破壊でその場観測できるシステムを開発している⁶⁾。これにより、急速加熱処理による石炭改質のメカニズムが、明らかにされている⁷⁾。

5 その他の核のNMR

5.1 対象となる元素

材料のNMR測定では、ほぼ周期表上のすべての元素が測定可能である。核により感度、分解能などが変わるため測定 of 容易な核とそうでない核がある。表1に、主要な核について、著者の個人的主観によるお役立ち度と天然同位対比での感度の相関を示した。お役立ち度の高い核には軽い元素が多いが、これは、 d, f 電子系の元素では電子スピンとの相互作用が複雑であることと、化学シフトの範囲が広く、まだ構造と化学シフトの相関が明らかにされていないものが多いことによる。これらの点については、これから、測定法の開発や、データの蓄積によって解決可能なものも多いと思われる。ここでは、これらの中でも頻繁に用いられ、データの蓄積も豊富な¹⁷O、²³Na、²⁷Al核のNMR測定結果を紹介する。

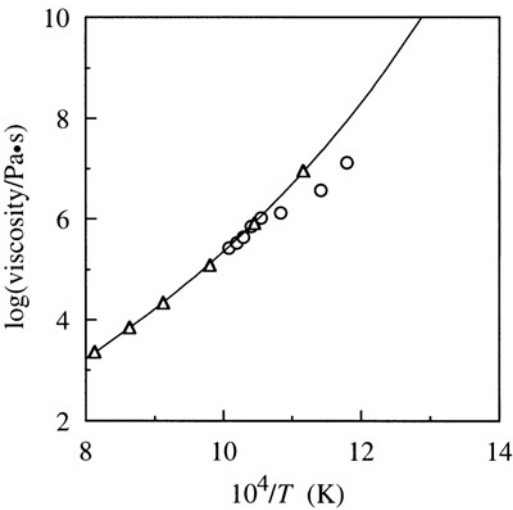


図7 ²⁹Si NMR スペクトルのシミュレーション (図6 (b)) から見取もられた、ソーダケイ酸塩スラグ (Na₂Si₂O₅ 組成) の粘度の計算値と実測の粘度との比較⁴⁾。(○) NMR、(△) 実測。

表1 NMR測定可能核種の感度とお役立ち度

天然同位対比での相対感度						
主観的お役立ち度		最高!	いい!	まあまあ	要積算	忍耐!
	最高!	¹ H, ²⁷ Al, ¹¹ B	²³ Na, ³¹ P		¹³ C, ²⁹ Si	¹⁷ O
	使える!	⁷ Li, ⁴⁵ Sc, ⁵¹ V, ²⁰⁵ Tl	⁶³ Cu, ¹²⁷ I, ¹³³ Cs, ¹³⁹ La	³⁵ Cl, ⁸⁷ Rb, ¹¹⁹ Sn, ¹²⁵ Te, ¹²⁹ Xe, ¹⁹⁵ Pt, ²⁰⁷ Pb	⁷⁷ Se, ¹⁹⁹ Hg	¹⁰⁹ Ag, ¹⁸³ W
	普通	⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ¹¹⁵ In	⁷¹ Ga, ⁷⁹ Br	⁹¹ Zr, ¹¹³ Cd		⁴⁷ Ti, ⁶¹ Ni
石の上にも3年						
¹⁵ N						
⁸⁹ Y						
⁵⁷ Fe						

5.2 スピネル (MgAl_2O_4) の ^{27}Al 高分解能NMR

材料中のイオンの結晶学的配置と材料物性の関係はきわめて重要であるが、比較的軽い元素から構成される結晶の場合、X線回折で個々の元素の配位数とその割合を決定することは困難である事が多い。 ^{27}Al NMRにより、材料中のアルミニウムイオンの配位数を決めることができる。ここでは、スピネル型結晶の測定例を示す。

スピネル型結晶は、耐火物や磁性材料に用いられる基本的な材料である。その結晶構造中には4および6配位席が存在し、イオン半径の比によってどのイオンがどの席を占有するか決まる。また、温度の関数としても占有数が増加する。図8に、 MgAl_2O_4 スピネル (天然鉱物) の ^{27}Al スペクトルを示した⁸⁾。このスペクトルは700℃での熱処理による変化を示している。熱処理前には、ほぼ全てのAlが0ppm付近の6配位位置に観測されるが、熱処理とともに70ppm付近に4配位Alの増加が観測され、その温度での熱平衡に向かっていることが直接観測できる。ここで、Al核は $I=5/2$ の四極子核で、二次の四極子相互作用はMASでも消すことができずに残る。そのためメインピークは特徴的な線形をしている。一見、二本のピークに見えるため注意が必要である。ピーク面積から4、6配位Alの割合を正確に決定することができる。

ここで得られた結果を、熱処理時間の関数としてプロットすると1次の速度式であらわすことができた。また、逆に、高い熱平衡温度で処理した材料を700℃で再熱処理したとこ

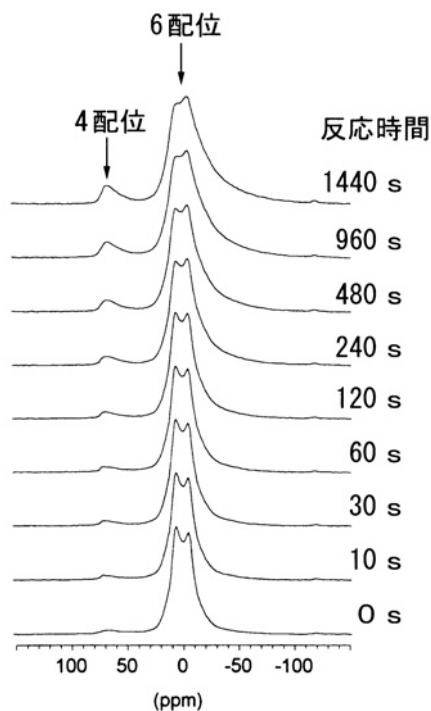


図8 天然スピネル (MgAl_2O_4) の、加熱による ^{27}Al MAS-NMR スペクトル変化⁸⁾。4配位のアルミニウムが増加している。

ろ、逆反応の速度が得られた。正反応と逆反応の比をとると、約30kJ/molという値が得られ、これは、熱力学的測定により求められた configurational enthalpy と非常によく一致した⁸⁾。このように、NMR法により試料の熱履歴や熱変化を微視的観点から定量的に議論することが可能になる。

5.3 ^{23}Na NMR

一般に、ナトリウムなどの1価のイオンでは、その周りの微視構造は、ほかの多価カチオンの都合で決められている場合が多く、配位数は材料により大きく変化する。NMRによって ^{23}Na 化学シフトと配位数、結合距離の関係を測定した結果を図9に示す⁹⁾。配位数の取り方を一意的に決めるのは難しいが、結果はきれいに整理でき、配位数と結合距離の間に相関があり、しかも、配位数増加にしたがって、化学シフト値はより遮蔽の強い方向 (マイナス方向) に移動する。ここでは、ケイ酸塩スラグについての測定結果から、スラグ中でのナトリウムの配位数をおおよそ7程度と見積もることができた。

5.4 酸素のNMR

非金属材料の多くは酸化物であることから、酸素のNMRは有力な構造決定手段である。NMR測定可能な核種は、 ^{17}O でありこれは残念ながら天然中に0.037%しか存在しない。溶液中の錯イオンなど天然存在比のままでも測定可能な場合もあるが、固体材料では、線幅が広がるため、天然存在比のまま測定することは難しい場合が多い。一般的に酸

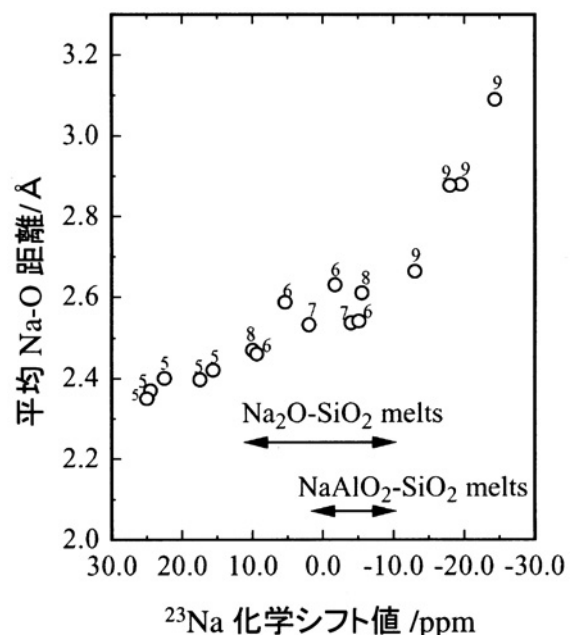


図9 酸化物結晶の ^{23}Na 化学シフトと結晶のNa-O結合距離 (縦軸)、配位数 (図中の数字) の相関⁹⁾。ケイ酸塩スラグ (Na_2O - SiO_2 系と NaAlO_2 - SiO_2 系) で観測された化学シフト範囲を横矢印で示している。

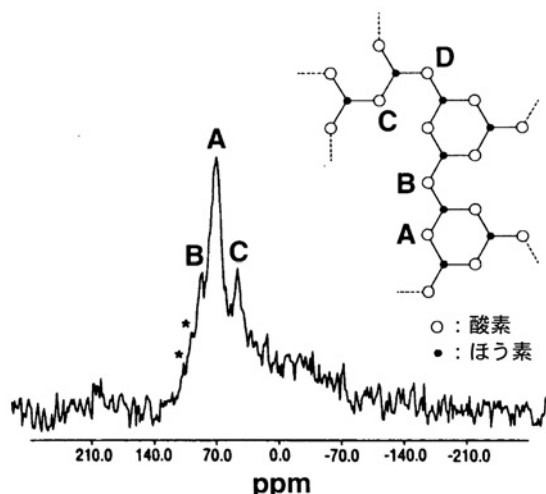


図10 (a) 酸化ホウ素ガラスの ^{17}O DOR-NMR スペクトル¹³⁾
(b) 酸化ホウ素ガラス中の化学的環境の異なる酸素の種類

素17の同位体を濃縮することで、NMR測定が可能になる。

材料の ^{17}O のNMRでは、共有結合的な酸素とイオン結合的な酸素を別々に区別して観測でき、またそれぞれの量を定量することができる¹⁰⁾。また、水酸基、結晶水も分離できる^{11,12)}。ところで、水素を含む場合、CP (交差分極: cross polarization) / MAS と呼ばれるテクニックにより水素近傍に存在する核種のみ非常に高感度で観測できるが、この方法を用いると、複数のイオンのうち、どのイオンが水素に結合しているかを瞬時に理解でき、有力な方法である。

MASでも消せない2次の相互作用を消す方法がDOR (Double Rotation) あるいはDAS (Dynamic Angle Spinning) と呼ばれる方法で、基本的には2種類の回転軸で回転させるものである。この方法によれば、ほとんどの核種で高分解能のNMRスペクトルが得られ、非常に効果的である。実験そのものは、サンプルからの信号強度が非常に弱くなること等、問題点もあり、あまり一般的に普及していない。図10に酸化ホウ素ガラスの ^{17}O NMRスペクトルを示した¹³⁾。このガラスについては古くからその構造についての議論があり、 $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ の平面状リングの存在が示唆されていたが、平面状の構造単位でガラスの三次元的な構造を構成することに無理があるとの反対意見を招いていた。 ^{17}O 核のDOR測定から B_2O_3 の構造が、何種類かの酸素によって形成されていることがわかり、その量比から、平面状リングに富む領域と三次元的な網目構造の領域がメソスコピックに分離した構造モデルが、この材料の構造の議論に一定の説明を与えている¹³⁾。

6 まとめ

ここで紹介した以外にも、有用な核は数多くある。NMR

の場合、化学シフト値の理論的な予想は難しく、構造既知の材料の化学シフト値を蓄積する事により未知材料の構造解析が初めて可能になる。これまで、データの蓄積が多い ^{31}P 、 ^{29}Si 、 ^{27}Al 、 ^{23}Na 、 ^{17}O 、 ^{13}C 、 ^1H などの核では、NMRを利用するメリットは大きい。また、装置の高磁場化に伴って、これから有用な核がさらに増えていくことが予想される。これからの材料研究で、たとえばイオン機能材料の構造とイオン輸送の系統的な理解、ナノ構造制御材料の構造解析などにNMR法が有効なのではないかと思っている。NMRは、その性質から、表面分析手法になりにくく、基本的に粉末あるいは溶液でのバルク測定であるため、金属材料に馴染み辛い側面はある。しかし、一通りの電子顕微鏡、X線回折装置、表面分析装置などが整備されてきている研究グループでは、次に整備する分析機器として考慮する価値がある分析法であると考えている。

NMRの参考書

- R1 核の磁性 (上、下) /A. アブラガム著; 富田和久、田中基之訳、吉岡書店 (1964-1966)
Abragam, A., The principles of nuclear magnetism (Oxford: Clarendon Press, 1961) の翻訳
○NMRで最も有名な参考書、厚く中身が濃い。
- R2 2次元NMR: 原理と測定法/R. R. エルンスト、G. ボーデンハウゼン、A. ヴォーガン共著
永山国昭 [ほか] 共訳 (現代科学)、吉岡書店; (1991)
Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions, Ernst, Richard R. (Oxford University Press, 1987) の翻訳
○フーリエ変換NMRの開発者Ernst (1991年ノーベル化学賞受賞) の2次元NMR法の解説書
- R3 高分解能NMR: 基礎と新しい展開/斉藤肇、森島績編、東京化学同人、1987
○応用中心に広い範囲の物質をカバーしている。
- R4 チャートで見る材料の固体NMR、林繁信、中田真一/編、講談社サイエンティフィク (1993)
○核種別に固体NMRの測定例を多く載せている。
- R5 多核NMR入門 状態分析へのアプローチ、宗像恵、北川進、柴田進/著、講談社サイエンティフィク (1991)
○周期律表のほとんどすべての元素のNMR測定例をカバーしている。有用。

R6 これならわかるNMR [そのコンセプトと使い方]、安藤喬志、宗宮創／著、東京化学同人 (1997)
○有機物のNMRを簡単に説明している。

R7 High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, G. Engelhardt and D. Michel, John Wiley & Sons, Chichester (1987)
○ケイ酸塩、ゼオライトの測定例が数多く引用されており、非常に有用。理論は若干難解。

R8 パルスおよびフーリエ変換NMR：理論および方法への入門/ファラー、ベッカー共著；赤坂一之、井元敏明共訳。京都：吉岡書店 (1976)。
○パルスNMR法がわかりやすく解説されており、原理を学ぶ人にはおすすめの入門書。

参考文献

- 1) 理研の蛋白質構造解析用 800MHz NMR装置群,
<http://www.yokohama.riken.go.jp/>
- 2) H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura and T. Yokokawa : J. Non-Cryst. Solids, 127 (1991) 53.
- 3) H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura and T. Yokokawa : Am. Mineral, 82 (1997) 1125.
- 4) H. Maekawa and T. Yokokawa : Geochim. Cosmochim. Acta, 61 (1997) 2569.
- 5) I. Farnan and J. F. Stebbins : Science, 265 (1994) 1206.
- 6) K. Saito, K. Kanehashi and I. Komaki : Annual Reports on NMR Spectroscopy, 44 (2001) 23.
- 7) 齋藤公児, 古牧育男, 加藤健次：鉄と鋼, 86 (2000) 7.
- 8) N. Kashii, H. Maekawa and Y. Hinatsu : J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 1844.
- 9) H. Maekawa, T. Nakao, S. Shimokawa and T. Yokokawa : Phys. Chem. Minerals, 24 (1997) 53.
- 10) H. Maekawa, P. Florian, D. Massiot, H. Kiyono and M. Nakamura : J. Phys. Chem., 100 (1996) 5525.
- 11) Z. Xu, H. Maekawa, J. V. Oglesby and J. F. Stebbins : J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 9894.
- 12) H. Maekawa, T. Saito and T. Yokokawa : J. Phys. Chem. B., 102 (1998) 7523.
- 13) R. E. Youngman, S. T. Haubrich, J. W. Zwanziger, M. T. Janicke and B. F. Chmelka : Science, 269 (1995) 1416.

(2001年8月14日受付)