NMR のケイ酸塩への応用

前 川 尚*・前 川 英 己**

The Application of NMR to Silicates and Aluminosilicates

Takashi MAEKAWA* and Hideki MAEKAWA*

Abstract: The application of high resolution NMR in mineralogical and geochemical sciences has been developed deeply in a recent decade. It gives new insights into the structures and dynamic properties of silicates, aluminosilicates and zeolites. This review will briefly summarize some fundamental aspects of the theory and experimental practice of NMR spectroscopy and application of NMR methods to mineralogical and geochemical problems. Although cited examples are limited, the details could be found in excellent textbooks and review papers referenced in this paper.

1. はじめに

核磁気共鳴(nuclear magnetic resonance)現象は1945年ブロッホらとパーセルらの2グループによって独立に発見された。1951年にパッカーらが初めて ^1H の化学シフトを観測し、1950年代末に最初のスペクトロメータが発売された。以来、感度の良い水素核を中心として数多くのNMR測定が行われ、主に有機化合物の構造決定に威力を発揮した。従来、固体試料のNMRは幅の広いスペクトルでしか観測できなかったが、十数年前からの超伝導磁石による高磁場化とパルスフーリエ変換法の登場、さらにはMAS法等の巧みな操作により、高分解能でスペクトルが得られるようになった。1980年Lippmaaらによって初めて ^{29}Si の固体高分解能スペクトルが測定されて以来、鉱物学、セラミクス等の分野で ^{29}Si 、 ^{27}Al 等のNMRが色々な情報を提供している。この解説では、 ^{29}Si を中心に固体高分解能NMRの基礎として実例をはさみながら核磁気共鳴の原理についてふれ、NMRの鉱物科学へのいくつかの応用例について見てゆくことにする。固体高分解能NMRやそのケイ酸塩への応用についていくつかの総説及び著書が出版されているので詳細はそれらを参考にさせていただきたい。

Fig. 1 ^{29}Si MAS NMR spectra for silica polymorphs. (a) Cristobalite; (b) rose quartz; (c) coesite; (d) stishovite¹⁾.

2. ^{29}Si NMR の例

Fig. 1は SiO_2 多形についての ^{29}Si MAS NMR^{*1}の結果である¹⁾。化合物によりピーク位置、形状が大きく異なっている。特にピーク位置の配位数による違いが顕著である。一方、Fig. 2は二元系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスの ^{29}Si

1990年9月7日受理

* 北海道大学理学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

** 愛媛大学工学部資源化学科

Department of Resources Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama 790, Japan

^{*1} MAS NMR (magic angle sample spinning NMR)については付録で詳しく説明する。共鳴周波数を表現する式の中に $(3\cos^2\theta-1)$ の項がある場合、試料を磁場方向と 54.74° (マジック角)だけ傾け高速回転(通常数kHz)することで実験的にこの項をゼロにする方法である。

Fig. 2 ^{29}Si MAS NMR spectra of sodium silicate glasses²⁾.

Fig. 3 ^{27}Al static and MAS NMR spectra of albite at 11.7, 8.45 and 3.5 Tesla. Spinning rate of MAS is 4 kHz³⁾.

MAS NMR スペクトルである²⁾。組成によってスペクトルの形状は大きく変化し、全体的に Na_2O 量の増加と共に左側、つまり高周波側へシフトしている。スペクトルはいくつかのガウス型の関数で近似できるようなのである。Fig. 3 は albite の ^{27}Al スペクトルである³⁾。MAS によってスペクトルは尖鋭化されるが、用いた磁場によっても尖鋭化には限度があり、かつスペクトルは単一のピークでは表わすことはできない。このようなスペクトルの形状変化、ピーク位置のシフト、Al と Si のスペクトルの

Table 1 NMR frequency table for mineralogically important elements available for study.

Isotope	Spin	Natural abundance %	NMR frequency (at 2.3488T) MHz	Relative detectability	Quadrupole moment $Q/10^{-28}\text{m}^2$
^1H	1/2	99.98	100.000	1.0	
^2H	1	1.5×10^{-2}	15.351	9.65×10^{-3}	0.002875
^7Li	3/2	92.58	38.863	0.29	-0.040
^{11}B	3/2	80.42	32.084	0.17	0.040
^{13}C	1/2	1.108	25.144	1.59×10^{-2}	
^{15}N	1/2	0.37	10.133	1.04×10^{-3}	
^{17}O	5/2	3.7×10^{-2}	13.557	2.91×10^{-2}	-0.026
^{23}Na	3/2	100	26.451	9.25×10^{-2}	0.108
^{25}Mg	5/2	10.13	6.1195	2.67×10^{-3}	0.22
^{27}Al	5/2	100	26.057	0.21	0.150
^{29}Si	1/2	4.7	19.865	7.84×10^{-3}	
^{31}P	1/2	100	40.481	6.63×10^{-2}	
^{57}Fe	1/2	2.19	3.231	3.37×10^{-5}	
^{109}Ag	1/2	48.18	4.652	1.01×10^{-4}	
^{119}Sn	1/2	8.58	37.272	5.18×10^{-2}	
^{207}Pb	1/2	22.6	20.921	9.16×10^{-3}	

違いはどこが原因なのか以下に見ていこう。

3. NMR-核スピン相互作用

原子核のスピンは量子化されていて、その大きさはスピン量子数 I で表される。 I の値は原子核を構成するプロトンと中性子の数で決まる。Table 1 に鉱物学で対象となる核について必要な数値を選んで載せた。核スピンの大きさは ^{29}Si (天然存在比 4.70%) では $I=1/2$ 、 ^{27}Al (天然存在比 100%) では $I=5/2$ である。スピンを持つ核は磁気双極子モーメント (μ) を持ち、その大きさは核種について実験的に決められている。

$$\mu = (\gamma h / 2\pi) I \quad (1)$$

ここで γ は磁気回転比と呼ばれ、核の磁気モーメントの大きさを決める重要な量であり、 h はプランク定数である。磁気モーメントを持つ核は外部からの磁場と相互作用を生じる。量子論的にはハミルトニアンで次のように記述される。

$$H_z = -\mu \cdot H_0 = -(\gamma h / 2\pi) H_0 \cdot I \quad (2)$$

これをゼーマン相互作用とよぶ。この固有値(エネルギー)は

$$E_m = -(\gamma h / 2\pi) H_0 m \quad (3)$$

となる。ここで H_0 は外部磁場の強さ、 m は $I, I-1, \dots, -I+1, -I$ の値をとることができる。つまり核が磁場の中に置かれると縮退が解かれ、エネルギー準位は $2I+1$ 個に分裂することになる。これらの準位のエネルギー差に相当する周波数の電磁波が外部磁場の方向と直角に試料にかけられると、共鳴吸収が起こってシグナルが検出される。これが NMR 現象である。対象と

する核が $I=1/2$ (例えば ^{29}Si) で孤立して存在している場合、或いは $I>1/2$ の核 (例えば ^{27}Al) でも孤立して存在し、かつ核四極子相互作用が極めて小さい場合には、エネルギー分裂幅は全て等しくなる。量子論より許される遷移は $\Delta m=\pm 1$ に限られるので、どちらの核ともただ一本の吸収が観測される。共鳴周波数は核の種類によって異なり、外部からかける磁場の強さに比例する。

$$\nu = (\gamma/2\pi) H_0 \quad (4)$$

このことが他の分光法と大きく異なる点である。

核スピンの振舞は量子論で記述できるが、古典的なモデルが理解の助けとなる。地球の重力場でジャイロスコープが歳差運動するように、磁場中におかれた磁気モーメントを持つ核は歳差運動する。このとき、磁場に直角に加えた電磁波の周波数が核の歳差周波数、つまりラーモアの回転周波数 ($\omega_0=2\pi\nu$) と一致したときにエネルギーの吸収が起こると理解できる。磁石の大きさは水素核に対する共鳴周波数で表わすことが多い。…型100とあれば、この装置では水素核が100 MHzで共鳴する磁場を発生する磁石となる^{*2}。

Table 1にあるように、この装置では ^{29}Si 核、 ^{27}Al 核はそれぞれ19.865 MHz、26.057 MHzに吸収を持つが、物質によって位置が若干変化する。スペクトルは ^{29}Si 、 ^1H 、 ^{13}C の場合 TMS (tetramethylsilane)、 ^{27}Al の場合は硝酸アルミニウム水溶液の共鳴周波数からのずれを ppm 単位で表示するのが慣例である。また他のスペクトルと同様左側が高周波数になっている。左側ほど低磁場という表現も多いが、これは磁場を掃引する方法の名残であり、パルス NMR 法を用いた時には当てはまらない。この解説ではすべて周波数で記述する。

4. スペクトルの広がりの原因

4.1 線型に影響を与える相互作用

^{29}Si 、 ^{27}Al 等が孤立して存在することは固体ではあり得ない。鉱物を始めとするケイ酸塩では、これらの核が酸素原子を介して3次元的につながっており、かつ核スピンを持つアルカリ、アルカリ土類金属イオンも共存している。このような場合、(4)式からだけでは共鳴周波数は決定できない。更に粉末結晶体やガラスの場合、与えられた磁場に対して観測する核の周りの原子が色々な方向を向いている。これらの効果がすべて加算され、実測スペクトルは(4)で与えられる単一なデルタ関数的なものではなく、複雑な形状をとる。時には、幅広い構造のないスペクトルを与えることもある。これらスペクトル

に影響を与える因子として、次の3つが主に考えられる。

- ① 化学シフト。
- ② 核四極子相互作用。
- ③ 双極子-双極子直接相互作用。

^{29}Si MAS NMR の場合、事実上化学シフトの効果のみを考えて良い。一方、 ^{27}Al や ^{17}O など核スピン量子数が1以上の核種については、化学シフトの他に核四極子相互作用の寄与が大きくなる。従って、この2つの効果を簡単に記し、これらの数学的取扱いならびに双極子-双極子相互作用については付録で解説することにする。

4.2 化学シフト

核の周りの電子雲は外部磁場によって歪み、外部磁場を一部遮蔽する。その結果、核の感じる磁場は外部磁場とは異なり、(4)式で与えられる周波数の値からずれたところで共鳴吸収する。このずれは化学結合状態(電子配置)に依存するため化学シフトとよばれる。遮蔽の程度を遮蔽定数 σ で表わすと共鳴周波数は次式で与えられる。

$$\nu = (\gamma/2\pi) H_0 (1-\sigma) \quad (5)$$

しかし、全ての電子を除いた純粋の核のみの NMR を測定することは不可能なので、 σ の絶対値を実験的に決めることはできない。一般には、前にも記したように基準物質からの差として表示する。磁場を一定にしたときの試料および基準物質の共鳴周波数をそれぞれ ν_s 、 ν_r で表示すれば化学シフト (δ) は、

$$\delta = (\nu_s - \nu_r) / \nu_r \times 10^6 \quad (\text{ppm}) \quad (6)$$

で定義される。(5)式を代入すると

$$\delta = (\sigma_r - \sigma_s) / (1 - \sigma_r) \div \sigma_r - \sigma_s \quad (7)$$

となり、化学シフトは基準物質と試料の遮蔽定数の差で表わされる。基準物質より遮蔽定数の大きい物質ほど低周波数側へシフトする事になる。

4.3 核四極子相互作用

原子核の中の電荷の分布は、 I が 0、1/2 のものは球対称で1以上の核では歪んでいると考えられている。この球対称からのずれは核四極子モーメント (eQ) で表現される。この値も双極子モーメントと同様核に固有なものである (Table 1)。

核四極子モーメントは面積の次元をもち、均一な電場とは相互作用をもたないが、電場をもう一度長さ次元で微分した電場勾配とは相互作用をもつ。電場勾配が無視できないとき、つまり注目する核の周りの環境が球対称からずれるとき、この相互作用は化学シフトや双極子-双極子相互作用よりも大きい。従って、 ^{27}Al NMR を理解するときにはこの核四極子相互作用を十分に考慮し

*2 実際の磁場の強さは2.35 T (テスラ)である。

なければならない。なお、核四極子モーメントと電場勾配の積は核四極子相互作用パラメーターとよばれる。核四極子相互作用は一般にゼーマン相互作用に対する摂動として処理される。このとき、 $2I+1$ 個に分裂した各準位間のエネルギー差は等しくならない。許される遷移は、この場合も $\Delta m = \pm 1$ に限られるので、 $I=5/2$ の ^{27}Al の時は $m = -5/2 \rightarrow -3/2$, $-3/2 \rightarrow -1/2$, $-1/2 \rightarrow 1/2$, $1/2 \rightarrow 3/2$, $3/2 \rightarrow 5/2$ の 5 本の吸収線が現れる。この中で中央遷移と呼ばれる $m = -1/2 \rightarrow 1/2$ の遷移エネルギーは、(4)式で与えられるゼーマン項、あるいは化学シフトの効果を入れたときは(5)式と全く等しくなる。付録の D6 式より”中央遷移のエネルギーは一次摂動の範囲内では核四極子相互作用の影響を受けない”ということが導かれる。核四極子相互作用のゼーマン項に対する摂動効果が大きくなると、中央遷移のピーク位置も(5)式から低周波数側へずれることが示される。ずれの度合いは共鳴周波数の逆数に比例する。従って、用いる磁石をできるだけ大きくする事でずれの度合を実験的に小さくすることができる。そのためには、 ^{27}Al の測定の場合 400 MHz 級以上の磁石で測定する事が要求される。スペクトルの形は付録に示すように MAS によっても単一ピークにはならない事が多い。

5. パルス FT NMR の測定の基本原理

5.1 磁化の運動と NMR の検出

核スピンをもつ核が外部静磁場 H_0 (Z 軸方向)の中におかれると、核スピンは Z 軸のまわりを周波数 ω_0 で歳差運動することは既に述べた。 $I=1/2$ の核では磁場方向かその逆方向かのどちらかの配向を持つ。しかし、スピンの磁場と同方向を向いたものがエネルギーが低いので、Boltzmann 分布則により過剰に存在する。その結果、 H_0 方向に磁化ベクトル(巨視的磁化)、 M_0 、を生じる。さて、NMR 現象を理解するためには静止座標、つまり実験室座標 (X, Y, Z) から回転座標 (X', Y', Z') に乗換えて歳差運動を見たほうが考えやすい。角周波数 ω でまわる回転系では核に作用する仮想的磁場は、

$$H_{\text{rot}} = H_0 + \omega/\gamma \quad (8)$$

で表わされる。いま実験室座標系の X 軸にあるコイルから $2H_1 \cos \omega t$ の振動磁場をかけるとする。同じ ω で回転する回転座標系では X' 方向に静磁場 H_1 がかけられたと同様であるので、有効磁場として(8)式の代りに、

$$H_{\text{eff}} = H_0 + \omega/\gamma + H_1 \quad (9)$$

が実際の核に作用する磁場となる。共鳴点 ($\omega = \omega_0$) では(8)式の値はゼロとなり、あたかも X' 軸方向に静磁場 H_1 がかけられたと同じ状態になり (Fig. 4(a))、巨視的

Fig. 4 Relaxation in the NMR experiment.

(a) Precession of an ensemble of identical magnetic moments of nuclei with $I=1/2$. The net macroscopic magnetization is oriented along H_0 (the z axis) and has the equilibrium value M_0 . (b) Tipping of nuclear moments and macroscopic magnetization through a 90° pulse and establishment of $M_{y'}$. (c) Dephasing of nuclear moments by spin-spin relaxation and/or magnetic field inhomogeneity. (d) Reduction of $M_{y'}$ to zero. (e), (f) Reestablishment of $M_{z'}$ at its equilibrium value, M_0 .

磁化 M_0 は X' 軸のまわりを周波数 γH_1 で回転する。共鳴周波数 ω_0 をもつ H_1 をパルス的にかけることによって、 Z' 軸にあった磁化を任意の角度で Y' 軸方向に倒す事が可能となる。いま $90^\circ (\pi/2)$ だけ倒した後、つまり磁化を Y' 軸において (Fig. 4(b))、ただちに H_1 を切った状態にしたあとのスピンの状態を考えてみよう。スピンは H_1 をかける前の状態にもどるが、2つの独立な過程で進行する。一つは、核の磁気モーメント間の相互作用によって歳差運動の速さにばらつきが生じ、 $X'Y'$ 面の横方向へ拡散していく過程である。この過程では Y' 方向の横磁化が時間と共に減少していく。もう一つは、磁化が Z' 軸上の元の M_0 へ周りの格子へのエネルギー放出によって、縦方向に回復する過程である。磁化が Z' 軸方向へ戻る過程を縦緩和(スピン—格子緩和)といい、その時定数を T_1 で表わす。横磁化が減衰する過程は横緩和(スピンスピン緩和)といい、その時定数を T_2 で表わす。Fig. 4 は、 $M_{y'}$ が時定数 T_2 で減衰し、 $M_{z'}$ が時定数 T_1 で M_0 に回復する過程を示す。

パルス FT NMR では実験室系の Y 軸方向におかれた検出器により横磁化の時間変化を見る。検出コイルは固定されているので、横磁化は XY 平面内で $\omega_0 = \gamma H_0$ の周波数で回りながら回転系で考えた緩和で徐々に小さくなっていく。検出器に現れる信号は従って、

$$I(\omega_0, t) = \cos \omega_0 t \cdot \exp(-t/T_2) \quad (10)$$

という振動減衰信号になる。Free induction decay (FID) と呼ばれるこの時間領域のスペクトルをフーリエ変換することにより、 ω_0 の位置に半値幅 $(\pi T_2)^{-1}$ のローレンツ型のスペクトルが得られる。

5.2 パルスの周波数密度

実際の試料は、全ての核がラーモア周波数 ω_0 で回転しているわけではなく、化学シフトの異なる核の集合体である。この場合、単一の周波数を持ったラジオ波だけを照射して、同時に共鳴を起こさせることが可能な理由はどこにあるか興味がある。いま時間 $t=0$ で一定の周波数 ω_0 を t_p 秒間試料にかけたとする。数学的にはその強度は、

$$f(t) = \begin{cases} H_1 \exp(i\omega_0 t) & 0 \leq t \leq t_p \\ 0 & t > t_p \end{cases} \quad (11)$$

で表現される。このパルスの中に ω_0 以外の周波数成分がどの程度含まれているかは $f(t)$ をフーリエ変換することで求まる。その結果、(11)式は t_p の逆数程度の広がりをもつ周波数分布を与える。従って、 t_p を小さく選ぶことにより幅広い化学シフト領域の核スピンを同時に励起して共鳴現象を観測できる。200 MHz クラスの装置で ^{29}Si を測定するとき ($\nu_0 = 39.76 \text{ MHz}$)、高出力装置 (1 kW) を用いて 90° パルスの t_p を数 μs 程度に小さくすることは可能であり、ケイ酸塩中の ^{29}Si MAS NMR の化学シフトの範囲 (最大でも 200 ppm $\sim$ 8 kHz) を十分カバーできることになる。

6. NMR のケイ酸塩への応用

6.1 ^{29}Si MAS NMR による構造解析

固体中での ^{29}Si スピンの縦緩和時定数は長く、S/N 比の良い信号を得るためには多数の繰返し積算が要求される。特に純粋な quartz のスペクトルを得るためには数日を要する。一方、天然鉱物等では不純物として少量の常磁性イオンを含む場合が多いので測定時間が短くてすむような事もある。人工的につくる時、例えばガラスの様な場合、あらかじめ少量の鉄、マンガンあるいはガドリニウムイオンをバッチ組成に含ませる事が多い。 ^{29}Si MAS NMR から得られる情報は第2、第3配位圏までの局所的な構造に関するものであるが、大部分は化学シフトが Si のまわりの環境に敏感に依存することを利用するものである。具体的には次の様な知見が得られる。

① 配位数の決定。

② 構造単位 ($Q_0 \sim Q_4$) の決定、ガラスにおいてはその分布。

③ Si の周りの環境、化学シフト異方性の程度。

④ アルミノケイ酸塩での AlO_4 四面体の数の決定とその分布 (Loewenstein 則成立の確認)。

⑤ Si-O 結合距離、Si-O-Si (Al) 結合角の見積もり。

⑥ 水和状態の解析 (CP-MAS NMR)。

⑦ Si-O 結合の極性 (化学シフトの理論的取扱い)。

最近では実験法の開発で次の様な情報も得ることが可能になってきている。

⑧ 構造単位 ($Q_0 \sim Q_4$) の連結状態 (2次元シフト相関 NMR)。

⑨ 構造単位間の交換反応速度 (高温 NMR) および動的性質の解明。

(1) 配位数の決定

通常 Si は 4 配位四面体構造をとるが 6 配位をとることもある。Fig. 1(d) に示すように、 $-180 \sim -200 \text{ ppm}$ 付近に吸収をもつものは 6 配位 Si によるものである。りん酸塩ガラス中でも 6 配位 Si の存在が確認されている⁵⁾。報告例が少ないので 6 配位 Si に対する NMR スペクトルの詳しい考察はできていないが、4 配位の位置とは完全に分離されるので同定は容易である。なお高温高圧から急冷したガラス中に 6 配位 Si と共に、 -150 ppm 付近に吸収を持つ 5 配位 Si の存在が確認されている⁶⁾。

(3) 構造単位 ($Q_0 \sim Q_4$) の決定

ケイ酸塩は SiO_4 四面体を構造ユニットとして種々の構造をとる。構造単位は四面体の縮重度により Q_n という記号を用いて Q_0 から Q_4 まで区別される。ここで、 n は一つの SiO_4 四面体以外の四面体と連結している数を示す。鉱物の場合それぞれ、ネソ、ソロ、シクロ (イノ)、フィロ、テクトケイ酸塩になる。Fig. 5 は異なる Q_n に対する化学シフトの範囲を示したものである⁷⁾。Fig. 5 には同じテクトケイ酸塩でも AlO_4 四面体が連結したときのものも載せている。 n の値が小さいほど左側、つまり高周波数側へシフトしている。各 Q_n 内でも化学シフトに範囲があるが、これは隣接するカチオンの違いによるものである。 AlO_4 四面体の数が多くなっても高周波数側に移動するのは、Al イオンの効果よりも電気的中性条件を満足するために配位するカチオンの影響が効いているためであろう。

非晶質でも ^{29}Si NMR から Q_n グループの同定が可能である。Fig. 2 に示したように各構造単位が組成によって分布し複雑な形になる。Fig. 6 は Fig. 2 のスペクトルをガウス型関数で分解し、各々のユニットの濃度を組成に対してプロットしたものである。また Fig. 7 は各構造単位並びに平均の化学シフトと組成の関数である²⁾。

Fig. 5 ^{29}Si chemical shift ranges of solid silicates with a different condensation of SiO_4 tetrahedra; Q_n . Silicates containing AlO_4 and AlO_6 are also included⁷⁾.

Fig. 6 Experimentally determined Q_n distribution in sodium silicate glasses as a function of mol% alkali oxide²⁾.

n の大きいユニットほど化学シフトの組成依存性が大きいのは第3配位圏の影響、例えば Si-O-Si 角の多様性等の影響があることを示す。これらをもとにケイ酸塩ガラスに存在するとされる陰イオン種の決定、熱力学的諸量との相関が検討されている^{2), 8)}。

(3) 化学シフト異方性の見積もり

化学シフトの異方性については付録にくわしく記した。Wilson によってまとめられている鉱物の異方性度、非対称パラメーターをみると⁹⁾、縮重度の高いケイ酸塩では異方性が小さい、つまり Si の周りの電子構造が球対

Fig. 7 ^{29}Si chemical shift for Q_n species as a function of alkali oxide contents for sodium silicate glasses. Symbols denote ($\blacktriangle$) Q_4 , ($\blacksquare$) Q_3 , ($\blacktriangledown$) Q_2 , ($\blacklozenge$) Q_1 and ($\bullet$) weighted mean, respectively²⁾.

Fig. 8 ^{29}Si MAS NMR spectra of the trigonal phyllosilicates (a) talc, (b), (c) phlogopite, and the dioctahedral phyllosilicates (d) pyrophyllite, (e) muscovite, (f) margarite. Phlogopite (c) contains 2.6 wt% of iron¹⁰⁾.

称に近い。一方、環状のケイ酸塩では異方性は大きいが軸対称であることが分る。

(4) Loewenstein 則の証明

Fig. 8 はフィロケイ酸塩(層状)の ^{29}Si NMR スペクトルである¹⁰⁾。全ての Si は Q_3 に属するが、隣接する

Fig. 9 ^{29}Si MAS NMR spectra of synthetic cordierite, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, annealed at 1185°C for (a) 2 min, (b) 23.5 hr and (c) 2000 hr⁽¹¹⁾.

AlO_4 四面体の数によってピーク位置がはっきりと分れて観測される。図中の数字はその数を示す。なお、 AlO_4 四面体がランダムに分布したとするよりもLoewenstein則と電荷の局部バランス、つまり3個のAlを含む6員環あるいはAlを全く含まない6員環は考慮しないという条件を加えたモデルに合うという。

一方、環状ケイ酸塩であるcordieriteは低温型(斜方晶系)では秩序構造を、高温型(六方晶系)では無秩序構造をとることが知られているが、X線的には秩序—無秩序の度合いを定量化することは難しい。そこで、ガラスからの結晶化によって得られたcordieriteの 1185°C でのアニーリング時間による ^{29}Si NMRの線型の変化が調べられた⁽¹¹⁾(Fig. 9)。低周波数側にある4本のピークは SiO_4 および AlO_4 からなる六員環のSiからの信号であり、高周波数側のピークはそれをつなぎあわせている鎖の中に含まれるSiからの信号である。結晶化後2分(a)ではほとんど秩序は見られないが、23.7時間(b)、2000時間(c)と長距離秩序が確立されてゆくに従ってNMR線型が大きく変化し、秩序の度合いを知ることができる。ピーク強度から見積もったAl—O—Al結合数の割合をFig. 10に示した⁽⁹⁾。

Fig. 10 Time dependence of the number of Al—O—Al bonds in cordierite at 1185°C ⁽⁹⁾.

Fig. 11 Relation between ^{29}Si chemical shift and mean secant Si—O—Si bond angle ($\sec\langle\text{T—O—T}\rangle$ per tetrahedron). Symbols are in (a) Q_3 (▲), Q_2 (●), and Q_1 (■); and in (b) Q_4 with 0Al (●), 1Al (■), 2Al (▲), 3Al (○), 4Al (□), and 3B (△)^{(11), (12), (13)}.

(5) Si—O—Si 角および Si—O 結合距離と化学シフトの関係

Fig. 11に $\sec$ (平均結合角 $\angle\text{Si—O—Si(T)}$)と化学シフトの関係を示した。一般に、結合角が大きくなるか Si—O 結合距離が長くなると高周波数側へシフトする。結合角と結合距離の間関係はGibbs等による量子計算によっても分っており、2つの量の相関はつじつまがって

Fig. 12 (a) Cross polarized ^{29}Si MAS NMR spectra of hydrous silica glass. (b) is a simulation of (a) using the three gaussians shown in (c) ⁽¹⁵⁾.

いる ⁽¹⁴⁾.

(6) CP-MAS 法による水和状態の解析

核スピンの間に磁化の移行を起こさせる交差分極法 (CP; cross polarization) を ^1H と ^{29}Si との間に適応することによって水素原子近傍の Si の状態に関する情報を得ることができる。この方法は次に示す

Hartmann-Hahn の条件式,

$$\gamma_I H_1' = \gamma_S H_1' = \omega \quad (12)$$

を満たすような高周波磁場 H_1 を I, S スピンに同時に照射することによって磁化の移行を行わせる方法である。

^{29}Si に比べて ^1H の磁化は約 3000 倍大きく、交差分極により ^1H に隣接した ^{29}Si からの信号強度が大きくなることになる。高温高圧で熱水処理した SiO_2 ガラスの MAS スペクトルにおいて、MAS だけで測定したときにみられた Q_3 および $Q_3\text{-OH}$ に加え、CP を行うことにより $Q_2\text{-OH}$ の存在も検出された ⁽¹⁵⁾ (Fig. 12)。

(7) 化学シフトの理論的解釈

^{29}Si の化学シフトが物質によって様々に変化する事を理解するためには、遮蔽定数 σ を理論的に導く必要がある。結合距離、 Si-O-Si 角等の変化と対応づけて整理されているが、本質は Si-O 結合の極性 (電子雲の広がり) とエネルギー準位の問題に帰着する。電気陰性度や結合軌道と反結合軌道のエネルギー差から評価する提案もなされている ^{(16), (17)} が、様々な因子が関係しているのでまだ議論の余地がある。量子力学的な計算も数多くなされてきているが簡単なモデル分子についてであり、鉱物やガラスにおける化学シフトを完全には説明できてい

Fig. 13 Two dimensional ^{29}Si shift correlation spectrum (COSY) for zeolite ZSM-12 ⁽¹⁸⁾.

Fig. 14 Structure of ZSM-12 ⁽¹⁸⁾.

ない。

(8) 2次元シフト相関 NMR による構造単位の連結状態の解析

^{29}Si NMR から構造単位が識別されるが実際の構造については分らない。もしも構造単位の連結状態が求まれば、ある程度予想をつけることが可能になる。この問題は 2 次元 NMR を測定する事で解決される。Fig. 13は

Fig. 15 ^{29}Si static NMR spectra for $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass and liquid. (a) 865°C , (b) 770°C , (c) 670°C , (d) 550°C , (e) 20°C ⁽²¹⁾.

zeolite (ZSM-12) のシフト相関 2 次元 NMR (COSY NMR; correlated spectroscopy NMR) の例である⁽¹⁸⁾。この図では非対角な場所に見られるピークがカップリングをしていることを示す。Fig. 14 は ZSM-12 の格子を模式的に表わしたものである。結晶学的に 7 つの異なるサイトがあり ($T_1 \sim T_7$, Fig. 14 では $\text{Si}_1 \sim \text{Si}_7$ と記されている。) 7 つの吸収が観測されるが, Fig. 13 より直接結合しているサイト (例えば T_1-T_2 , T_4-T_2) などが容易にわかる。なお, T_3 サイトの強度が弱いのはこのサイトが zeolite 構造の細孔に面しておらず, 他のサイトの ^{29}Si と比較して細孔内の微量 ^1H 等による縦緩和がおそいためと考えられている。同じ様な実験がケイりん酸塩ガラスについてもなされ, 6 配位 Si は 4 配位 Si とは連結せず, 間に PO_4 四面体が入る構造をとることが示されている⁽¹⁹⁾。

Table 2 ^{27}Al NMR isotropic chemical shifts δ_{CS} , quadrupole interaction constants C_Q , and asymmetry parameter η for aluminosilicates⁽²²⁾.

	δ_{CS}			C_Q	η
	Al[4]	Al[5]	Al[6]		
Silimanite	64.5		4.0	6.77 8.93	0.532 0.462
Andalusite		36.0	---	5.0 15.7	0.69 0.08
Kyanite			7.5 5.0 ---	6.53 3.70 9.37	0.59 0.89 0.38
Pennine	72 $\pm$ 2		10 $\pm$ 1	2.8 $\pm$ 0.4 1.4 $\pm$ 0.2	
Muscovite	72 $\pm$ 1		5 $\pm$ 1	2.1 $\pm$ 0.3 2.2 $\pm$ 0.3	
Margarite	76 $\pm$ 3		11 $\pm$ 4	4.2 $\pm$ 0.5 6.3 $\pm$ 1.0	
Xantophyllite	76 $\pm$ 4		11 $\pm$ 1	2.8 $\pm$ 0.4 2.0 $\pm$ 0.3	
Zeolite Na-Y	62.8			2.0 $\pm$ 0.1	0.5 $\pm$ 0.2

(9) 構造単位間の交換反応 (高温 NMR)

ケイ酸塩融体の ^{29}Si NMR の測定が Stebbins および著者等によってなされている^{(20),(21)}。Fig. 15 は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ の組成のガラスおよび融体の NMR スペクトルである⁽²¹⁾。但し装置の関係上 MAS による結果ではないことに注意されたい。室温のガラスでは SiO_4 四面体の構造単位である Q_4 と Q_3 による吸収が観測されるが, 試料温度の上昇と共に線幅は小さくなり, ガラス転移点と融点の間の温度では見掛け上単一のピークとなり, 融体では鋭いローレンツ型のものとなる。この結果は各構造単位間の交換速度が温度上昇と共に活発になることに対応する。交換反応速度を見積もり線形をシミュレートすることにより, 粘性や拡散等の動的性質を知ることができる。

6.2 ^{27}Al NMR による解析

^{27}Al の天然存在比は 100% であり, 核四極子相互作用により縦緩和時間も短い。従って, ^{29}Si の測定に比べて少量の試料かつ短時間で S/N 比の良いスペクトルを得る事が可能となる。さらに緩和剤を導入する必要もない。スペクトルから得られる情報は,

- ① 四極子パラメーター, e^2qQ/h , および非対称パラメーター, η , の見積り,
- ② 化学シフトと構造パラメーターの相関,
- ③ 4, 5, 6 配位 Al の同定とその存在比,

等があげられるが, 実験量, 理論的取扱いは ^{29}Si 程確立していないので測定結果の処理, 文献の理解にあたっては十分な注意を必要とする。なお, 付録の四極子相互作用

Fig. 16 Second-order quadrupolar shifts δ_{qs} of the central (1/2, -1/2) transitions of ^{27}Al at 11.7 Tesla²²⁾.

用の項も参照されたい。

(1) 四極子パラメータ、非対称パラメータ

核四極子モーメントの値は一定であるので、 ^{27}Al の四極子パラメーターの値は核の位置での電場勾配の大きさで決まる。アルミノケイ酸塩では最も普通に見られるのは4および6配位であるが、Fig. D1で見えるように正四面体、正八面体構造の時は電場勾配は無視できる。しかしながら Al-O 距離、O-Al-O 角が変化することによる正四面体、正八面体からのずれがあり、電場勾配がゼロにならないのが普通である。さらに非対称パラメーターもゼロにならない。いくつかの結晶についてその値を載せた (Table 2)。

(2) 化学シフトと Al の配位数

Fig. 16は500 MHz級の装置(11.7 T)で ^{27}Al を測定したときの中心遷移の位置のずれと四極子パラメーターの関係を図示したものである²²⁾。この時のラーモアの周波数(ν_0)は130.4 MHzである。このように大きな磁石を用いても、四極子パラメーターが5 MHz以上の物質では、ピーク位置が10 ppm程度、真の化学シフトから低周波数側へずれて観測される。従って MAS NMR の中央の位置からだけで化学シフトとすることは、構造との相関を ^{29}Si と同じ様に整理したいとき大きな誤差となってしまう。しかしながら、単に配位数に関する情報を得る目的であるならば、Fig. 17に示すような範囲から配位数を決定してよい²³⁾。一般に硝酸アルミニウム水溶液を基準にして4配位 Al は +50~+80 ppm, 6配位 Al は -10~+20 ppm の範囲にある。

Andalusite やいくつかの非晶質、ゲルで観測される5配位 Al は +30~+50 ppm にピークが観測される。Fig. 18は kaolinite の ^{27}Al スペクトルである²³⁾。650°C で3時間焼成すると4および5配位の Al が出現するが、水

Fig. 17 Ranges of isotropic ^{27}Al chemical shifts in aluminates [$\text{Q}_n(\text{nAl})$], aluminosilicates [$\text{Q}_3(3\text{Si})$, $\text{Q}_4(4\text{Si})$] and AlO_n polyhedra²³⁾.

Fig. 18 ^{27}Al MAS NMR spectra of kaolinite and metakaolin. (a) kaolinite untreated; (b) sample (a) after calcination for 3 hr at 650°C; (c) sample (b) after hydrothermal treatment for 3 hr at 120°C and 5 MPa²³⁾.

蒸気で熱水処理すると再び元に戻る。

なお、真の化学シフトを正確に求めるための方法がいくつかある。いずれも中央遷移以外のサテライトピークを利用したり、スペクトルの幅、形状を考慮するものである。詳細は文献を参照されたい。

Fig. 19 The dependence of ^{27}Al chemical shifts on the mean Al-O-Si bond angles θ in framework aluminosilicates²²⁾.

(3) Al-O-Si 角と化学シフトの関係

^{29}Si と比較して化学シフトと構造を記述するパラメーターとの相関を求めた例は少ない。Fig. 19は核四極子相互作用による効果を補正した後の真の化学シフトとAl-O-Si角の相関を示したものである。角度が広がるほど低周波数側へシフトしているのは ^{29}Si のときと同じである²²⁾。

(4) Al(4)/Al(6) 存在比の決定

異なるサイトは異なる四極子パラメーターをもち、スペクトルが観測できないほど幅広い信号を与えるサイトも存在することがある。この場合、観測する試料中の全アルミニウムの存在量を定量的に判断することはできない。また中央遷移であろうともMASによって完全に他の遷移とは分離できないこともあり、Al(4)/Al(6)比を単にスペクトルの強度比から決定することには注意を要する。 δ -aluminaや他のいくつかの鉱物で同比が決定されているが特殊なケースと判断して良い²⁴⁾。

6.3 ^{17}O による解析

酸素はケイ酸塩の主たる原子であり、その形態を分光学的に調べることは重要な課題である。いままでも光電子分光法等を用いて酸素原子の形態、例えば架橋酸素、非架橋酸素の分別等の研究がなされている。NMR的には ^{17}O ($I=5/2$)が対象となるが、表に示したように、 ^{17}O の天然存在比は0.037%と少ないため、アイソトープで濃縮しなければ測定は難しいという欠点がある。さらに四極子パラメーターの値が大きく、MASを実行しないと11.7 Tの大きな磁場のもとでも300 ppmの広がりをもつスペクトルになってしまう。MAS NMRによってかなり尖鋭化されるが、核四極子相互作用の2次の摂動効果でスペクトルは構造をもち、シミュレーション無しではNMRスペクトルを理解できない。 ^{17}O NMRから得られる情報は、いまのところ四極子パラメーター、非対称パラメーターならびに化学シフトの算出

Fig. 20 Relationships between ^{17}O chemical shifts and ionic radii of the metal cations for alkaline earth metasilicates. NBO and BO denote nonbridging and bridging oxygens, respectively⁶⁾.

と構造、結合状態との関係・評価であるが、測定データが少なく系統的な検討は今後の課題となっている。一般に四極子パラメーターの値は非架橋酸素では3 MHz、架橋酸素では4 MHzのあたりにあり、縮合度の増加($Q_0 \rightarrow Q_4$)と共に大きくなるが、定量的な相関図はできていない。アルカリ土類ケイ酸塩についての ^{17}O NMRスペクトルでは、架橋酸素は60~70 ppmに、非架橋酸素は隣接するアルカリ土類の種類により40~160 ppmと広い範囲にわたる化学シフトを持つ。イオン半径と化学シフトの間にはFig. 20にあるような直線関係がみられる²⁵⁾。

6.4 その他の核種による解析

ケイ酸塩に関係する核種でNMRに活性なものはB, P, Ga, Ge, P等の多面体を形成するカチオンやアルカリ、アルカリ土類金属等多彩である。これらの磁気的定数等はTable 1にあげた。このうち ^{11}B についてはB原子の配位数の決定を中心にホウ酸塩ガラスの分野で古くから研究が行われている。いずれの核もSiやAlに比較してデータの蓄積がなくまとまった考察ができない。プロトンNMRの研究も含水鉱物においては欠くことのできない手段である。これらについては後に示したEngelhardt等の成書²³⁾に記載されているので参考にして戴きたい。

7. おわりに

筆者らの属する研究室では長年酸化物熔融体の熱力学、電気化学ならびに急冷ガラスの蛍光X線を始めとする分光学的研究を行ってきた。最近、ガラスのNMRの測定を開始しその与える情報量の多さに驚嘆した。今後の研究の方向を決める一端と我々自身の勉強のため、今まで報告されている文献を集めて整理した結果

がこの解説の基本となっている。従って必要な基本原理、事例については必ずしも適切であったかどうか不安である。説明についても以下に示した成書の記述や図をそのままのせた所も多い。NMR 技術の進歩により緩和過程の詳しい議論も可能になっているが、我々の不勉強もあり本解説では省略した。NMR によっていままで回折法でも未解決の局所構造について有力な知見を得ることができ、これから益々利用されることは間違いない。このとき、配位数の決定のみの単なる総合的な利用ではなく、スペクトルの奥に潜む他の有益な情報をも引き出すことが重要になろう。本解説がその一助になれば幸いである。各種鉱物の ^{29}Si NMR の化学シフトについては、紙面の都合もあり、詳しい数値をのせなかったが、参考文献^{9), 23), 26)}等を参照されたい。

北海道大学横川敏雄教授、中村義男教授、下川繁三博士、河村雄行博士、山田英二氏には NMR 測定、結果の解釈など多大にお世話になりました。これを基に本解説書くことができましたことを深く感謝致します。本解説を書く機会を与えて下さいました岡山大学 草地功博士、筑波大学 中井泉博士に厚くお礼申し上げます。

参 考 書

- R1 Abragam, A.: *The Principles of Nuclear Magnetisms*, Oxford: Clarendon Press, (1963)
(富田和久、田中基之 訳、核の磁性(上、下)、吉岡書店) (1964)
NMR で最もよく引用される参考書。分厚く、中身が濃い。
- R2 Becker, E. D.: *High Resolution NMR-Theory and Chemical Applications*, Academic Press, New York (1980)
(斎藤 肇、神藤平三郎 訳、高分解能 NMR、東京化学同人) (1983)
どちらかといえば有機化学の色彩が強い。
- R3 Engelhardt, G., and Michel, D.: *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons (1987)
その名のとおりに引用文献も豊富であり、ぜひ揃えたい書である。NMR の原理も詳しく載せているが多少難解である。この解説で紹介した例の多くが引用されている。
- R4 Farrar, T. C. and Becker, E. D.: *Pulse and Fourier Transform NMR-Introduction to Theory and Methods*, Academic Press, New York (1971)
(赤坂一之、井本敏明 訳、パルスおよびフーリエ変換 NMR-理論および方法への入門、吉岡書店) (1976)
- R5 Kemp, W.: *NMR in Chemistry-A Multinuclear Introduction*, Macmillan Publishers, London (1986)
(山崎 昶 訳、やさしい最新の NMR 入門、培風館) (1988)
式を全く使用せず原理を説明している。例題、問題および解答がある。基本的であるが、式が少ないので若干理解しにくいところもある。
- R6 北丸竜三：核磁気共鳴の基礎と原理、共立出版(1987)
Abragam の書を読む前の入門書であるが、かなり難解である。双極子-双極子相互作用について詳しい。
- R7 Rahman, A.: *Nuclear Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, New York (1986)
(通 元夫、廣田 洋 訳、最新 NMR、基礎理論から 2 次元 NMR まで、シュプリンガー・フェアラーク東京) (1988)
絵が多く、磁化の運動を理解するときには便利である。
- R8 斎藤 肇、森島 績 編：高分解能 NMR-基礎と新しい展開、(現代化学・増刊)、東京化学同人(1987)…
基礎と様々な分野への応用が中心である。鉱物学への応用の章もある。本解説で最も参考にしたものである。
- R9 Slichter, C. P.: *Principles of Magnetic Resonance*, Harper & Row, Publishers, New York (1963)
(磁気共鳴の原理、益田義賀、雑賀亜帆 訳、岩波書店) (1966)
- R10 富永博夫 編：ゼオライトの科学と応用、講談社サイエンティフィック(1987)
Zeolite の ^{27}Al , ^{29}Si についてコンパクトにまとめている。
- R11 Wilson, M. A.: *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*, Pergamon Press (1987)
鉱物の例も多いが ^{13}C についても詳しい。
- R1, R4, R9 の 3 書は必ずといってよいほど引合にだされる成書である。しかしながら Abragam の書を読破することは骨がおれる。Farrar 等の書は必読のものとする。

付 録

A. 化学シフトの異方性とスペクトルの形

4.2 章では化学シフトを決める遮蔽定数をスカラー量で扱った。しかしながら、核の回りの電子雲は一般には球対称からずれているので、シフトは磁場の方向に依存する。逆に、磁場の方向を Z 軸方向に固定すれば、化学シフトを与える遮蔽量はテンソル量になる。従って、化学シフトを与えるハミルトニアンは次のように表現される。

$$H_c = (\gamma h / 2\pi) \mathbf{H}_0 \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{I} \quad (\text{A1})$$

ここで $\boldsymbol{\sigma}$ は遮蔽テンソルで 3×3 のマトリックスで表わされる。実験室系 (X, Y, Z) で (A1) 式を書き直すと、

$$H_c = (\gamma h / 2\pi) (I_x, I_y, I_z) \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H_0 \end{pmatrix} \quad (\text{A2})$$

$$= (\gamma H_0 / 2\pi) (\sigma_{xx} I_x + \sigma_{yy} I_y + \sigma_{zz} I_z) \quad (\text{A3})$$

となるが、このうち Z 軸方向の成分のみがエネルギーを与える。実験室座標系では、 $\boldsymbol{\sigma}$ は 9 個の成分で表わされるが、実際の分子においては、適当な座標系(主軸)を用いれば 3 つの対角成分だけで表わすことができる。主

Fig. A1 Definition of the Euler angles α , β and γ .

軸系での3つの要素を, σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} とすると, 遮蔽テンソルは,

$$\sigma_p = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{A4})$$

となる. 但し $\sigma_{33} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{11}$ とする.

いま主軸系(1, 2, 3)と実験系(X, Y, Z)がオイラー角 α , β , γ で関係づけられていれば(Fig. A1), 変換マトリックス $R(\alpha, \beta, \gamma)$ によって両座標系における遮蔽テンソルは次のように関係づけられる.

$$\sigma = R \cdot \sigma_p \cdot R^{-1} \quad (\text{A5})$$

変換マトリックス R は3軸の回りの角度 α だけの回転(Fig. A1(a)), つづいて新しい2軸のまわりの角度 β (Fig. A1(b)), さらに新しい3軸の回りの角度 γ (Fig. A1(c)), の回転を続けて行うことに相等する. 従ってエネルギーに関する実験系座標系での σ のZ成分は,

$$\begin{aligned} \sigma_{ZZ} &= \sigma_{11}\lambda_1^2 + \sigma_{22}\lambda_2^2 + \sigma_{33}\lambda_3^2 \\ \lambda_1^2 &= \cos^2 \alpha \sin^2 \beta \\ \lambda_2^2 &= \sin^2 \alpha \sin^2 \beta \\ \lambda_3^2 &= \cos^2 \beta \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

となる. 周波数単位で表わすと次のようになる.

$$\omega = \omega_{11}\lambda_1^2 + \omega_{22}\lambda_2^2 + \omega_{33}\lambda_3^2 \quad (\text{A7})$$

粉末結晶, ガラス等では α , β がランダムに分布している, 幅広いスペクトル(広幅スペクトル, 粉末パターン)が得られることになる. 核の周りの電荷分布が軸対称のときは $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ となるが, 軸対称からのずれを,

$$\eta = |\sigma_{11} - \sigma_{22}| / |\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}| \quad (\text{A8})$$

$$\sigma_{\text{iso}} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) / 3 \quad (\text{A9})$$

で表わし, さらに異方性度を,

Fig. B1 Schematic drawing of the rotation axis (rotation rate ω_R) tilted with respect to the static magnetic field (Z axis) by an angle β (27).

$$\Delta\sigma = \sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22}) / 2 \quad (\text{A10})$$

で評価することができる.

A. MAS NMR によるスペクトルの尖鋭化

(A6)式において λ_p^2 ($p=1, 2, 3$) の各々の等方平均値は $1/3$ であるので溶液では,

$$\sigma_{ZZ} = \sigma_{\text{iso}} \quad (\text{B1})$$

となる. いま, Fig. B1 のように試料を磁場方向Z軸から, さきほど定義したオイラー角 β だけ傾け, 角速度 ω_R で高速回転したとする. (A6)式の λ_p ($p=1, 2, 3$) は, 化学シフトテンソルの主軸系でZ軸方向を定義する方向余弦であると考えられるので, 回転軸と主軸とのなす角度を χ_p ($p=1, 2, 3$) とすれば, χ_p , β , $\cos^{-1} \lambda_p$ を三辺に持つ球面三角形の余弦公式により,

$$\begin{aligned} \lambda_p &= \cos \beta \cos \chi_p \\ &+ \sin \beta \sin \chi_p \cos (\omega_R t + \psi_p) \end{aligned} \quad (\text{B2})$$

となる.

ここで ψ_p は初期値であり, あまり意味はない. (B2)式を(B1)式に代入し, その時間平均をとると,

$$\begin{aligned} \sigma_{ZZ} &= 3\sigma_{\text{iso}} \sin^2 \beta / 2 \\ &+ (3 \cos^2 \beta - 1) / 2 \sum_p \sigma_p \cos^2 \chi_p \end{aligned} \quad (\text{B3})$$

となる. 回転軸の方向を $\beta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54.74^\circ$ にとれば, 第2項は消えて $\sigma_{ZZ} = \sigma_{\text{iso}}$ となり尖鋭化が可能となる. これが MAS の原理である. ただし, このような操作では, 平均の化学シフトは評価できるが異方性の効果を見積もることができない. したがって MAS を行わない通常の測定(広幅スペクトル)も行い, シミュレーションにより主値 σ_{ii} ($i=1, 2, 3$) を求めることが必要になる.

C. 双極子-極子相互作用

磁気双極子モーメント μ' を持つ核が双極子モーメント μ を持つ注目する核の近傍にあると、両者の間で磁氣的相互作用が生ずる。二つの核の位置関係をベクトル r で表わすと、そのエネルギーは古典的には、

$$E = (\mu \cdot \mu') / r^3 - 3(\mu \cdot r)(\mu' \cdot r) / r^5 \quad (C1)$$

で与えられる。量子論的には E をハミルトニアン、 μ , μ' を核スピン演算子 I , S で置き換えて次式になる。

$$H_d = (\gamma_I \gamma_S \hbar^2 / 4\pi^2 r^3) \times (I \cdot S - 3(I \cdot r)(S \cdot r) / r^2) \quad (C2)$$

r を極座標で表現しなおし、エネルギーに影響する項だけをとりだすと (C2) 式は次のようになる。

$$H_d \sim (\gamma_I \gamma_S \hbar^2 / 4\pi^2 r^3) \cdot [A + B] \quad (C3)$$

$$A = I_z S_z (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$B = -(I^+ S^- + I^- S^+) (1 - 3 \cos^2 \theta) / 4$$

ここで、 I_z , S_z は核スピン演算子の z の成分、 I^+ , I^- はスピン状態 m を 1 上げる、あるいは 1 下げる演算子である。 θ はベクトル r が外部磁場となす角である。今、 I と S が同じスピンの場合は A 項および B 項が、異種スピンの場合は A 項のみが双極子-双極子相互作用エネルギーを与える。 $I=1/2$ の核どうしの場合、スペクトルは 2 本に分裂し、その間隔は、

$$\Delta\nu = 3\nu^2 \hbar (1 - 3 \cos^2 \theta) / 4\pi r^3 \quad (C4)$$

で与えられる。しかし、一般の粉末結晶、非晶質等では注目する核は θ および r の異なる多数の核に囲まれており、幅広いスペクトルが観測されることになる。化学シフトの異方性の効果は局所的な電子配置によるものであり、双極子-双極子相互作用はそれをおおいかぶす効果をもつことも多い。もちろん、等方的液体では速い分子運動の為 $\langle 1 - 3 \cos^2 \theta \rangle$ の平均はゼロになり、双極子-双極子相互作用による線幅の増加はない。なお、吸収線のピーク位置はこの相互作用によっては変化しない。ケイ酸塩中の ^{29}Si の場合、天然存在比が 4.7% と希薄であるので ^{29}Si - ^{29}Si 相互作用は通常は考える必要はない。隣接する酸素原子も核スピンを持つ ^{17}O の存在比は 0.037% と少ない。 ^{27}Al では、核四極子相互作用の方が大きく、双極子相互作用はそこに埋没してしまう。実験的にも MAS を実行することで双極子-双極子相互作用による線幅の増加はかなり定量的に無くすることが可能となっている。

D. 核四極子相互作用

核四極子相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = \{eQ/2I(2I-1)\hbar\} I \cdot V \cdot I \quad (D1)$$

で表わされる。 V は核の位置での電場勾配テンソルであ

Fig. D1 Theoretical field gradients V_{zz} of a representative set of (ionic) MO_n structures with different symmetries and coordination numbers N^{23} .

る。電場勾配のテンソルの成分には Poisson の関係が成立する。さらに核の中に電子がとびこむ確率は非常に小さいので次の式が成立する。

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (D2)$$

さらに $V_{xy} = V_{yx}$ など非対角項は等しい。分子や結晶の対称性を考えて座標軸をうまく決めると、化学シフトの異方性を考えたときと同様に非対角項 V_{xy} , V_{yz} , V_{zx} を全て消すことができる。主軸は V の成分が次のような順序になるようにとるのが普通である。

$$eq \equiv |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (D3)$$

さらに X 方向、 Y 方向に関して、

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz} \quad (D4)$$

なる非対称パラメーター η を導入する。 Z 軸に対して軸対称の場合 (普通 3 回以上の対称軸をもつ場合) には $\eta = 0$ である。点 $P(x, y, z)$ にある電荷 q が原点につくる電場勾配は x, y, z を極座標で表示すれば次の様に与えられる。

$$V_{zz} = q(3 \cos^2 \theta - 1) / r^3 \quad (D5)$$

Fig. D1 は、 MO_n 分子種の酸化物イオンが中心の M イオンの核につくる電場勾配を q/r^3 を単位として表示したものである²³⁾。正四面体、正八面体の場合には電場勾配はゼロとなる。ここにあげた構造では、全てが 3 回以上の対称軸をもっているので η はゼロである。核四極子相互作用のゼーマン相互作用に対する摂動の度合いが小さいとき、つまり一次摂動論の取扱いでは、最終的な各準位のエネルギーは次式で表わされる。

$$E_m = -(\gamma \hbar / 2\pi) H_0 m + \{e^2 q Q / 4I(2I-1)\hbar\} \times \{(3 \cos^2 \theta - 1) / 2\} \{3m^2 - I(I+1)\} \quad (D6)$$

第 1 項はゼーマン項に対応し、(4) 式と同じである。第 2 項のため $2I+1$ 個に分裂した各準位間のエネルギー差は等しくならない。 m の値を入れると容易にわかるが、

Fig. D2 Numerically calculated MAS NMR spectra of central ($1/2, -1/2$) transition of quadrupolar nuclei for different values of the asymmetry parameter η . $A = -1/16 (v_Q^2/v_L)[I(I+1) - 3/4]^{28}$.

$m = -1/2 \rightarrow 1/2$ の遷移では (D6) 式の第 2 項は消え、遷移エネルギーはゼーマン項 ((4) 式)、あるいは化学シフトの効果を入れたときは (6) 式のみで与えられることになる。他の遷移の強度は中央線の強度よりも弱く、かつ $(3 \cos^2 \theta - 1)$ の項を含んでいるので、MAS を行うことで消すことができる。しかし完全には消えず、MAS によるサイドバンドの存在もあり、中央のすそがもりあがったスペクトルを生じてしまう。

核四極子相互作用のゼーマン項に対する摂動効果が大きくなると、理論的には 2 次の摂動論を適用しなくてはならない。スペクトルの形も単一なピークではなく複雑なものになる。MAS によってある程度尖鋭化できるが限界がある。理論スペクトルは四極子パラメーターおよび非対称パラメーターの関数として求められている。Fig. D2 は中央遷移の MAS による理論スペクトルである²⁸⁾。¹⁷O のスペクトルの解析の場合には必ずこのような線形を考えなければならない。

なお、2 次の核四極子相互作用による共鳴周波数の時間平均項の中に静磁場と試料の回転軸とのなす角 θ に依存する部分として MAS で消すことのできる $P_2 = 3 \cos^2 \theta - 1$ の他に、 $P_4 = 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3$ という項が含まれている。これら 2 項を同時に消すことができれば四極子核でも高分解能なスペクトルが得られる。そのために 2 種類の独立した方法が試されている。1 つは $P_2 = 0$ で与えられる角度と $P_4 = 0$ で与えられる角度両方を回転軸として試料を回転させる DOR (double rotation) 法であり、もう一つは $P_2(\cos \theta_1) + P_2(\cos \theta_2) = 0$ 、 $P_4(\cos \theta_1) + P_4(\cos \theta_2) = 0$ となる θ_1 、 θ_2 を適当に選び、横磁化に二つの θ 値を等しく時間経験させる方法で DAS (dynamic angle spinning) 法と呼ばれる²⁹⁾。

一方、理論スペクトルを見て容易に分るが、中央線のピーク位置(重心の位置)も化学シフトの異方性を考慮した (5) 式から低周波数側へずれることが示される。ずれ

の度合いは以下の式で与えられる。

$$\Delta\nu = - (v_Q^2/v_0) \{I(I+1) - 3/4\} \times \{1 + \eta^2/3\} \quad (D7)$$

$$v_Q = 3e^2qQ/h2I(2I-1) \quad (D8)$$

ここで、 v_0 はラーモアの周波数であるが当然磁場の大きさに比例する。従って、真の化学シフトは (D7) 式の分だけ補正しなければならない。なお、式の計算において η および電場勾配の決定が必要であり、Al の周りの構造の正確な知見が要求される。逆にスペクトルのシュミレーションによりパラメーターを求め構造の詳細を決定できる。

文 献

- 1) Smith, J. V., Blackwell, C. S., and Hovis, G. L., *Nature*, **309**, 140 (1984).
- 2) Maekawa, H., Maekawa, T., Kawamura, K., and Yokokawa, T., *J. Non-cryst. Solids*, submitted.
- 3) Kirkpatrick, R. J., Kinsey, R. A., Smith, K. A., Henderson, D. M., and Oldfield, E., *Am. Mineral*, **70**, 106 (1985).
- 4) Farrar, T. C. and Becker, E. D., "Pulse and Fourier Transform NMR-Introduction to Theory and Methods", Academic Press, New York (1971).
- 5) Dupree, R., Holland, D., and Mortuza, M. G., *Nature*, **328**, 416 (1987).
- 6) Stebbins, J. F. and McMillan, P., *Am. Mineral.*, **74**, 965 (1989).
- 7) Smith, K. A., Kirkpatrick, R. J., Oldfield, E., and Henderson, D. M., *Am. Mineral.*, **68**, 1206 (1983).
- 8) Brandriss, M. E. and Stebbins, J. F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2659 (1988).
- 9) Wilson, M. A., "NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry", Pergamon Press (1987).
- 10) Sanz, J. and Serratos, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4790 (1984).
- 11) Fyfe, C. A., Gobbi, G. C., Klinowski, J., Putnis, A., and Thomas, J. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 556 (1983).
- 12) Kirkpatrick, R. J., Smith, K. A., Schramm, S., Turner, G., and Yang, W-H., *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **13**, 29 (1985).
- 13) Smith, J. V. and Blackwell, C. S., *Nature*, **303**, 223 (1983).
- 14) Gibbs, G. V., *Am. Mineral.*, **67**, 421 (1982).
- 15) Farnan, I., Kohn, S. C., and Dupree, R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2869 (1987).
- 16) James, N. and Oldfield, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6769 (1985).
- 17) Tossell, J. A., *Phys. Chem. minerals*, **10**, 137 (1984).
- 18) Fyfe, C. A., Feng, Y., Gies, H., Grondy, H., and Kokotailo, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3264 (1990).
- 19) Knight, C. T. G., Kirkpatrick, R. J., and Oldfield, E., *J.*

- Non-Cryst. Solids, **116**, 140 (1990).
- 20) Farnan, I. and Stebbins, J. F., J. Am. Chem. Soc., **112**, 32 (1990).
- 21) Shimokawa, S., Maekawa, H., Maekawa, T., Nakamura, Y., and Yokokawa, T., Chem. Lett., **617**, 4/1990.
- 22) Lippmaa, E., Samoson, A., and Magi, M., J. Am. Chem. Soc., **108**, 1730 (1986).
- 23) Engelhardt, G., and Michel, D. "*High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*", John Wiley & Sons (1987).
- 24) Plee, D., Brog, F., Gatineau, L., and Fripiat, J., J. Am. Chem. Soc., **107**, 2362 (1985).
- 25) Timken, H. K. C., Schramm, S. E., Kirkpatrick, R. J. and Oldfield, E., J. Phys. Chem, **91**, 1054 (1987).
- 26) 斎藤 肇, 森島 績(編), "高分解能 NMR-基礎と新しい展開" (現代化学・増刊), 東京化学同人(1987).
- 27) 富永博夫(編), "ゼオライトの科学と応用", 講談社サイエンティフィク(1987).
- 28) Kentgens, A. P. M., Scholle, K. F. M. G. J., and Veeman, W. S, J. Phys. Chem., **87**, 4357 (1983).
- 29) Chmelka, B. F., Mueller, K. T., Pines, A., Stebbins, J. F., Wu, Y., and Zwanzinger, W., Nature, **339**, 42 (1989).