

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学ディビジョン

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-4. 磁気共鳴
小項目	1-4-4. 高感度多核固体 NMR 法の開発

概要（200字以内）

NMR は本来、周期律表の 90%の元素に対して分析可能であるにも係わらず、従来の分析対象はスピン量子数が 1/2 の核に限られてきた。これは主に NMR の感度が悪いためであり、種々の高感度化の方法が研究されている。また、スピン量子数が 1 以上の核では四極子相互作用による特異な NMR 線形・分裂により高分解能 NMR 測定が困難になっていたが、現在では種々の固体高分解能 NMR 測定法が提案されている。



図：NMR 観測可能な核に色を付けた周期律表

現状と最前線

固体の NMR は、非破壊計測であることはもちろん、溶液 NMR や他の分光法に比べて、不溶不融性物質のキャラクタリゼーションや溶解・融解により消失する固体固有の構造・物性の研究が可能なおうえ、長周期構造のないアモルファス材料や短周期構造材料のナノスケールの詳細な構造解析が可能であるという際だった特徴をもち、これまでの高分子やゼオライトなどの研究を通じてその有効性が証明されている。しかし、固体 NMR は一般に感度が低いため、これまでは測定の対象は観測が容易な水素 (^1H) や炭素の同位体の ^{13}C などスピン量子数が 1/2 のものにほぼ限られており、微量分析や無機系材料の主要な構成元素である線幅の広い四極子核については固体 NMR が十分有効な方法とは言えないのが現状であり、多種多様な材料研究の共通のボトルネックになっている。材料開発の現場では、これらの点のブレークスルー、すなわち、高感度な多核固体 NMR 測定の実現を望む声が極めて多い。そのために考えられる高感度化の方法としては、主に以下の

- 1) 高磁場の使用、
- 2) 不対電子、励起三重項、超偏極 Xe などの高偏極源からの核への磁化移動、
- 3) 極低温を利用した熱雑音の低減法、などの方法が研究されている。

高磁場の利用であるが、NMR の信号は磁場強度の 1.5 乗に比例している為に、強大な磁場を用いることで、NMR の測定対象核を広げることが出来る。磁場の増大は四極子相互作用の 2 次の線幅を減少させる効果もあり、多核測定には有効である(図参照)。実は、高分解能 NMR に適用可能な超伝導磁石分野においては、日本が世界をリードしている。すなわち、世界最高クラスの 22T 超の NMR 用磁石が物質材料研究機構に 2 台、分子科学研究所に 1 台、それぞれ稼働中である。しかしながら、これらの磁場の発生に用いられる超伝導コイルはニオブ系の超伝導材料を用いて作られているため

に、これ以上の磁場の発生は難しく、1) ハイブリッド磁石の NMR 利用、2) 酸化物超伝導体を用いた超伝導コイルの制作が研究の最前線となっている。

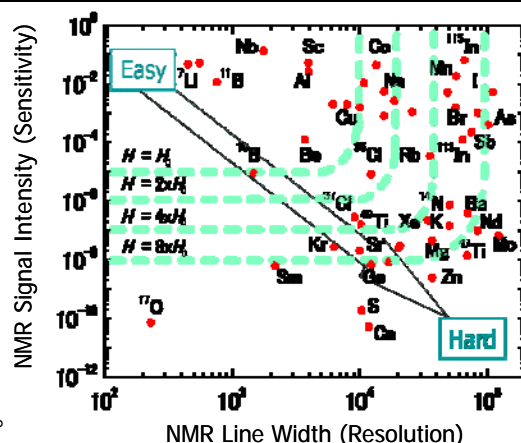
高偏極源からの磁化移動法であるが、まず、不對電子または励起三重項状態などの電子の偏極を用いる方法では、電子から核に偏極を移動させることが必要になる。そのような偏極移動は電子偏極の操作が簡単な 1T 以下の低磁場で行われてきた。

しかし、NMR の観測のためには磁場は高い方が良く、現在の

研究の最前線は 5T 以上の高磁場における高偏極電子の利用であると考えられる。超偏極 Xe は電子以外に利用可能な超偏極源であるが、固体試料に偏極した Xe 気体から磁化を移すことは難しく、利用はあまり進んでおらず、研究が望まれている。

極低温を利用した熱雑音の低減法に関しては、既に溶液の NMR プローブにおいては NMR 検出コイルを 20K 程度に冷やすことで最大 4 倍程度の感度の向上が得られている。固体の NMR プローブにおいても検出コイルを冷やすことで同程度の感度向上が期待されており、そのような方法の研究が現在の最前線となっている。

NMR 観測可能な核のほとんどはスピン量子数が 1 以上であるために、これらの核の多核 NMR 測定に関しては、感度以外に、四極子相互作用による特異な線形やピーク分裂を考慮しなければならない。四極子相互作用そのものは核の周りの電場勾配を敏感に反映するために、線形やピーク分裂幅はきわめて有用な知見をもたらすが、多数のピークが重なってしまう場合には情報を得ることが難しい。そこで、四極子相互作用による線形への影響をなくす手法が考えられてきた。現在の最前線は、それらの手法の実材料への適用および全く新奇な四極子相互作用消去法の研究である。



図の出典) T.Shimizu, *et.al.*, Chem. Lett. 33 (2004) 1502.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
23T 超の高磁場の開発、検出系を冷却した固体 NMR 測定システム、高磁場での電子スピン偏極の利用技術
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
酸化物超伝導体を用いた超伝導磁石、一般的な試料に用いることの出来る超高感度 NMR 法

キーワード

固体NMR、超高磁場、検出系の冷却、電子スピン偏極の利用、多核NMR

(執筆者: 竹腰 清乃理)