

平成22年 6月 3日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750019

研究課題名(和文) 揺動磁場下の固体高分解能 NMR—二次元展開と高速化—

研究課題名(英文) High-resolution solid-state NMR under fluctuating field

研究代表者

飯島 隆広 (TAKAHIRO IIJIMA)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：20402761

研究成果の概要(和文)：揺動磁場下で二次元超高速固体高分解能 NMR を測定するための方法を研究した。一次元 NMR では高感度測定や従来法では観測できない速度領域の分子運動の観測を可能とし、二次元 NMR では磁場揺動補正のアルゴリズムを組み込むことにより超高速測定を可能にする方法を考案した。一次元 NMR について、常磁性化合物をモデル化合物として  $^2\text{H}$  NMR で実証実験を行った。

研究成果の概要(英文)：A method of two-dimensional ultrafast NMR in solids measured under unstable magnetic fields has been studied. This method works in one dimensional NMR acquiring signals with high-sensitivity and measuring molecular motion, while in two-dimensional NMR ultrafast measurement can be performed under fluctuating field by incorporating compensation algorithm. The one dimensional NMR has been demonstrated for  $^2\text{H}$  NMR of a paramagnetic compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子構造

## 1. 研究開始当初の背景

固体 NMR は物質の局所的な構造を非破壊で解析することが可能なため、これまでの約 40 年の間に多数の測定法が開発され、現在もより多くの構造情報を得るための手法開発が活発に進められている。NMR の開発要素の中でも特に重要なのが磁場の強磁場化で

ある。これは、NMR では平衡磁化や化学シフトの大きさが印加磁場に比例するため、印加磁場が大きいほど高感度・高分解能なスペクトルが得られ、詳細な構造解析ができるからである。

NMR 用の強磁場磁石としては、超伝導磁石、水冷銅磁石、ハイブリッド磁石、パルス

磁石がある。このうち、磁場の安定度が高い超伝導磁石が高分解能 NMR 用磁石としてほとんどの場合に用いられているが、磁場強度はせいぜい 22-23 T である。一方、パルス磁石では 58 T までの磁場で NMR 測定が行われている。しかし、磁場の持続時間はミリ秒のオーダーと極めて短く、さらに磁場の均一度・安定度も著しく悪いため、現状ではパルス磁石での高分解能 NMR 測定は困難である。そのため、~45 T の強磁場を比較的良好的な均一度で発生でき、且つ磁場が 1 時間以上持続する水冷銅磁石やハイブリッド磁石が高分解能 NMR 用の強磁場磁石の有力候補である。我々は水冷銅磁石やハイブリッド磁石で精密構造解析を行うための一連の高分解能 NMR の手法開発を目指している。

## 2. 研究の目的

高分解能 NMR を行う上での水冷銅磁石やハイブリッド磁石の問題点は、(i) 磁場が安定していないこと、及び (ii) 磁場持続時間が 1 時間以上とは言え有限であることである。(i) については例えば、筑波の物質・材料研究機構に設置されているハイブリッド磁石では数 10 Hz 付近の周波数成分をもつ振幅 3 mT 程度の磁場揺動が起こっており、通常通り NMR 測定したのでは高分解能スペクトルは得られない。我々は最近、磁場揺動の影響を除去し水冷銅磁石やハイブリッド磁石で高分解能 NMR を簡便に測定する方法を開発した。しかしながら、その方法は、一次元の高分解能 NMR スペクトルには有効であるものの、詳細な構造解析を行うのに必要不可欠な二次元スペクトルの測定に対しては現状では無力である。また、(ii) のように測定時間が限定されているため、二次元 NMR は可能な限り高速測定をすることが望ましい。本研究では、強磁場 NMR の構造解析に対する有用性を鑑み、磁場揺動下で二次元高分解能 NMR を測定可能にすること、またそれを超高速で取得可能にすることを試みた。

## 3. 研究の方法

本研究では、一次元 NMR の測定では感度増強法となり、それを二次元 NMR に展開すれば、揺動磁場下の超高速測定が行える方法を開発することにした。内容としては、(i) パルス・シーケンスの検討、(ii) NMR 信号を実測するためのプローブの開発、(iii) 得られたスペクトルを解析するためのシミュレーション・プログラムの開発である。

## 4. 研究成果

シフト項が存在する場合の核スピン  $I = 1$  の QCPMG を行う手法を検討した。通常の  $I =$

1 の QCPMG のパルス列は四極子エコーをベースにしたものであり、1 次の核四極相互作用のみを考慮している。そのため、シフト項がある場合には、これを refocus できない。シフト項の影響を取り除くための方法としては、(I) コヒーレンス経路を単一に制限する方法、(II) 多量子コヒーレンスを用いる方法、(III)  $180^\circ$  パルスによりシフト補正を行う方法などが考えられるが、このうち (I) 及び (II) の方法は、QCPMG の refocusing パルスの照射の度に感度が減少するため、望ましくない。そこで本研究では (III) のパルス列を採用した。この (III) のパルス列では  $180^\circ$  パルスが繰り返し照射されるため、特にパルス幅が問題となる。これは、有限のパルス幅は不要なコヒーレンス成分の混入につながるためである。本研究では、サンプル・コイルの小径化により強いラジオ波を照射可能とし、パルス幅の短縮を図った。パルス列とコヒーレンス移動経路を Fig. 1 に示す。

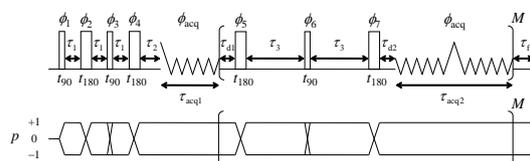


Fig. 1: Pulse sequence and coherence transfer pathway ( $p$ ) for QCPMG of spin-1 nuclei in the presence of a shift interaction.

Fig. 2(a-i) に通常のパルス列で測定した  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の  $^2\text{H}$  QCPMG NMR スペクトルを示す。 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  イオンには  $C_3$  対称性が存在し、且つ、室温では  $\text{H}_2\text{O}$  分子は速い  $180^\circ$  フリップを行っているため、 $^2\text{H}$  のサイトは一つである。また、 $^2\text{H}$  NMR には  $\text{Co}^{2+}$  イオンの不対電子による  $\text{Co}^{2+}$ - $^2\text{H}$  の常磁性シフトが寄与するため、スペクトルは左右対称の線形を示さない。上述した通り、通常のパルス列の設計は一次の核四極相互作用しか考慮していないため、本試料のような常磁性シフトがある試料には有効とはならず、得られる QCPMG スペクトルは各スパイクの位相が歪んでしまう (Fig. 2(a-i))。Fig. 2(b-i) が本研究で提案した手法で測定した QCPMG スペクトルである。 $180^\circ$  パルスの挿入によりシフト項も refocus され、また、一次の核四極相互作用の大きさ ( $C_q = 122$  kHz) よりも十分に大きな RF 強度 ( $\nu_1 = 210$  kHz) を照射しているため、in-phase の QCPMG スペクトルが得られた。このようなスペクトルは比較的容易にシミュレーションでき (Fig. 2(b-ii))、NMR パラメータを得ることが可能となる。

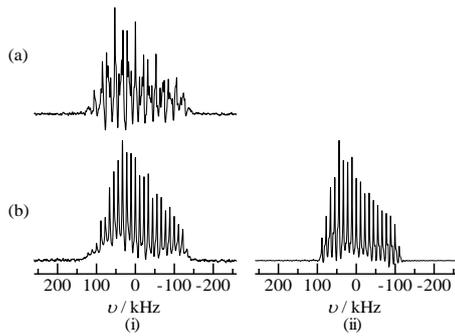


Fig. 2:  $^2\text{H}$  QCPMG spectrum of  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (a) and (b) show the spectra by the conventional and proposed sequences, respectively. (i) and (ii) show the measured and simulated spectra, respectively.

Fig. 3 に  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  における  $^2\text{H}$  QCPMG NMR の  $\tau_{\text{cpmg}}$  依存性を示す。ここで、 $\tau_{\text{cpmg}}$  は QCPMG サイクルにおける信号取り込み時間を表す。(a) は実測スペクトルである。(v) は QCPMG を行わなかった場合のスペクトルである。QCPMG により、スペクトルはスパイク状に分裂するが、分裂の間隔はおよそ  $\tau_{\text{cpmg}}^{-1}$  で決まるため、 $\tau_{\text{cpmg}}$  が短くなるほど分裂間隔は大きくなり、当然、信号感度も上がる。(b) はそのシミュレーションである。

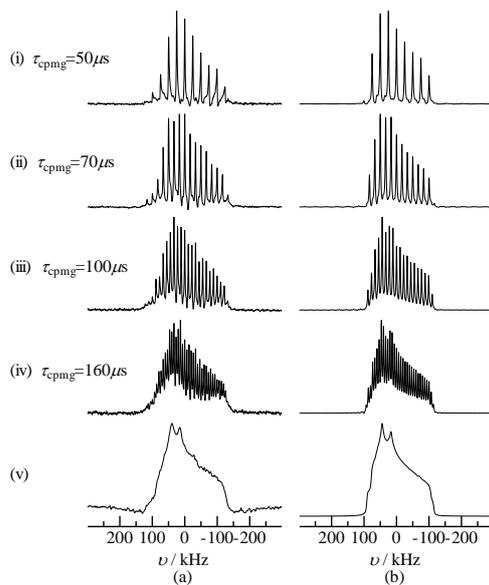


Fig. 3:  $\tau_{\text{cpmg}}$  dependence of  $^2\text{H}$  QCPMG NMR spectrum of  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (a) observed; (b) simulated.

Fig. 4(a) に  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  における  $^2\text{H}$  QCPMG NMR スペクトルの  $\nu_1$  (ラジオ波強度) 依存性を示す。(a) が実測スペクトルであり、(b) はそのシミュレーションである。 $\nu_1$  が  $C_q$  (= 122 kHz) よりも大きい場合は、QCPMG スペクトルに大差は見られない (Figs. 4(i) 及び 4(ii))。  $\nu_1$  を小さくしていくと、上述のように、不要なコヒーレンス経路からの信号が混入するため、QCPMG の各スパイクは単一ピークではなくなる。この不要成分はピークの裾の部分に大きな影響を及ぼし、各スパイクが広幅化してしまうことが分かる (Figs. 4(iii) および 4(iv))。また、有限のパルス幅のため、 $|\nu| > \nu_1$  のスペクトル領域は完全には取りきれなくなる。従って、本法では、NMR パラメータを正しく見積もるために、 $\nu > C_q$  を満たすラジオ波の照射が望ましいということが分かる。

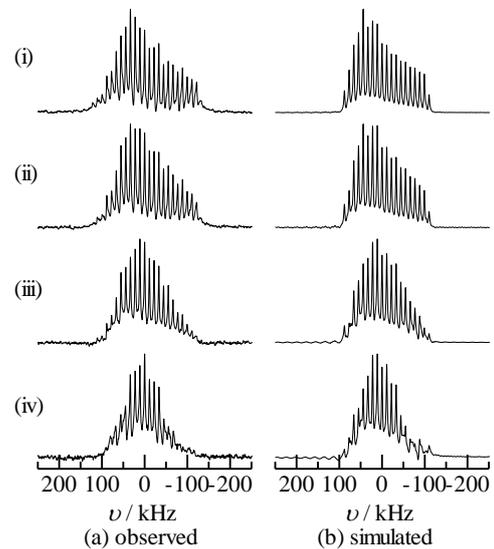


Fig. 4:  $\nu_1$  dependence of  $^2\text{H}$  QCPMG NMR spectrum of  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (a) observed; (b) simulated. (i)  $\nu_1 = 240$  kHz; (ii)  $\nu_1 = 150$  kHz; (iii)  $\nu_1 = 84$  kHz; (iv)  $\nu_1 = 54$  kHz.

Fig. 5 に 293–393 K の  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  における  $^2\text{H}$  NMR echo 及び QCPMG NMR の温度依存性を示す。この化合物では約 290 K から温度を上げると  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の  $C_3$  軸周りの再配向運動が励起される。線形の温度変化は、この運動に伴った相互作用テンソルの平均化によるものである。QCPMG 法では 293–313 K で線形の大きな変化が見られた。温度上昇とともに、スペクトルの各スパイクがブロードになり (293–313 K)、その後シャープになった (373–393)。しかしながら、エコー法による

スペクトルでは 293-313 K ではほとんど線形に変化が見られず、373-393 K で僅かな違いが見られただけである。つまり、QCPMG では、通常のエコー法では観測できない速度領域の分子運動が観測可能となった。これは、QCPMG では refocus パルスを繰り返し照射するため、分子運動というインコヒーレントなプロセスがそれにより増幅されるためと考えられる。

線形シミュレーションの結果得られた  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の  $\text{C}_3$  軸周りの再配向運動の速さ  $k$  の温度依存性が得られた。この再配向運動にアレニウスの活性化プロセスを仮定すると、活性化エネルギーは  $84 \text{ kJmol}^{-1}$  と見積もられた。

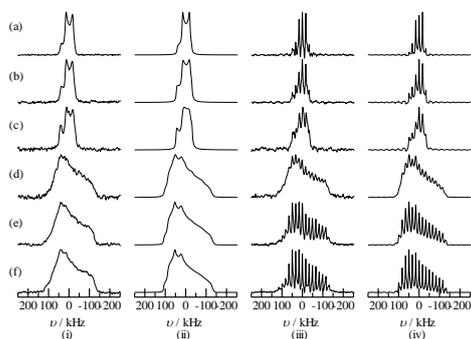


Fig. 5: Temperature dependence of  $^2\text{H}$  NMR echo (i, ii) and QCPMG (iii, iv) spectra of  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (i, iii) observed; (ii, iv) simulated. (a)-(f) show the spectra at 393, 383, 373, 313, 303 and 293 K in this order.

このように今回開発した QCPMG 法は、歪みのないスペクトルを高感度で測定でき、且つ、通常法では得られない速度領域の分子運動の観測を可能にした。さて、この QCPMG 法にマジック角回転を加える。QCPMG のパルスのタイミングをマジック角回転に同期させることにより核スピン相互作用の異方性部分の寄与をリセットさせつつ、シフト項を展開することが可能になる。このシーケンスには磁場揺動補正のアルゴリズムを容易に組み込むことが可能である。従って、得られた信号を二次元にデータ処理で展開すれば、超高速の二次元スペクトルを揺動磁場下で測定することが可能になる。この実証実験は現在行っているところである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① T. Iijima, T. Yamase, M. Tansho, T. Shimizu, K. Nishimura, “Solid-state  $^{95}\text{Mo}$  NMR of mixed-valence polyoxomolybdates(V, VI) with localized or delocalized  $d^1$  electrons”, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 232-236 (2010). 査読有

[学会発表] (計 5 件)

① 飯島隆広, 西村勝之, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水 禎, “モリブデンポリ酸の  $\text{Mo}(\text{V})$  の固体  $^{95}\text{Mo}$  NMR”, 日本化学会第 90 春季年会, 平成 22 年 3 月 26 日, 近畿大学.

② 飯島隆広, 西村勝之, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水 禎, “混合原子価モリブデン(V, VI) ポリ酸の固体  $^{95}\text{Mo}$  NMR”, 第 48 回 NMR 討論会, 平成 21 年 11 月 10 日, 九州大学.

③ 飯島隆広, 西村勝之, 山瀬利博, 丹所正孝, 清水 禎, “モリブデン(V, VI)ポリ酸の固体  $^{95}\text{Mo}$  NMR の研究”, 第 45 回固体 NMR・材料フォーラム, 平成 20 年 5 月 11 日, 龍谷大学.

④ 飯島隆広, 西村勝之, “Spin-1 核のシフト補正 QCPMG NMR”, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27 日, 日本大学.

⑤ 飯島隆広, 西村勝之, “シフト項がある場合の spin-1 核の QCPMG NMR”, 第 47 回 NMR 討論会, 平成 20 年 11 月 12 日, 筑波大学.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯島 隆広 (TAKAHIRO IIJIMA)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：20402761