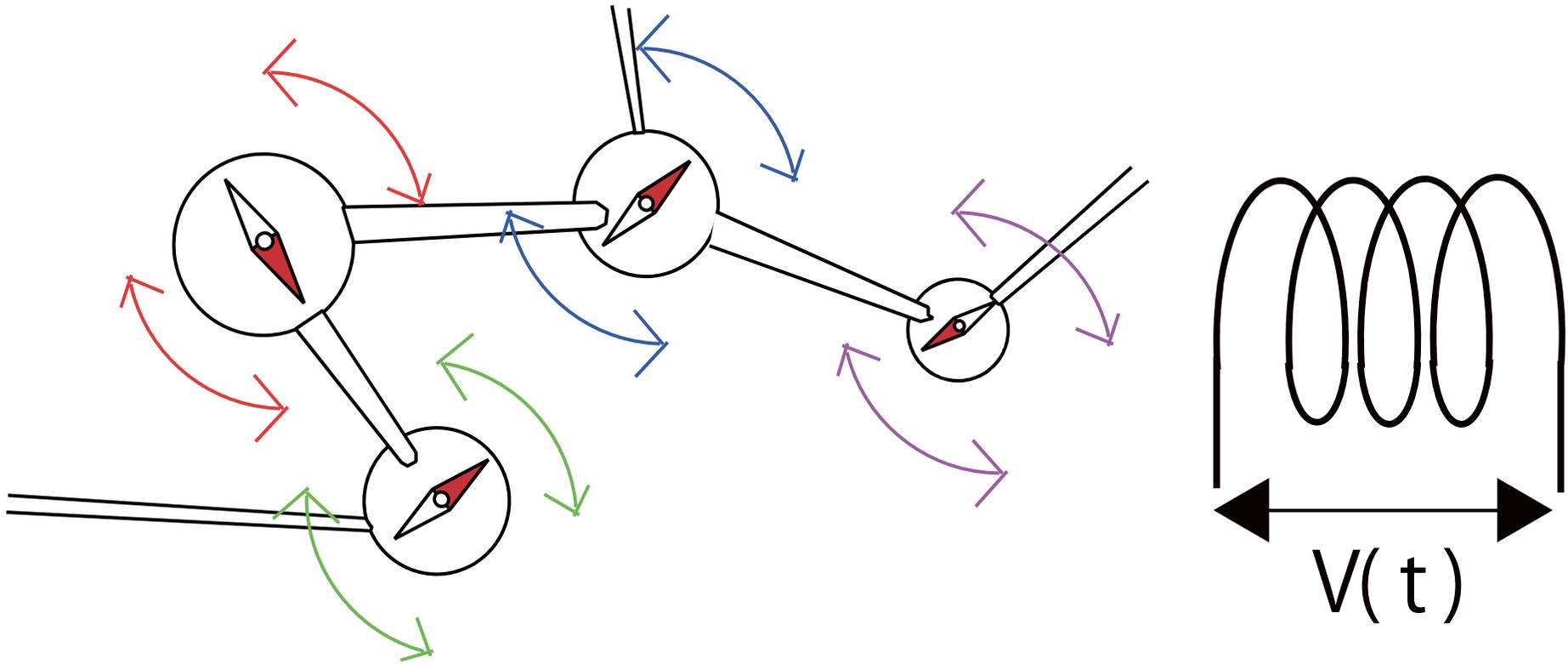


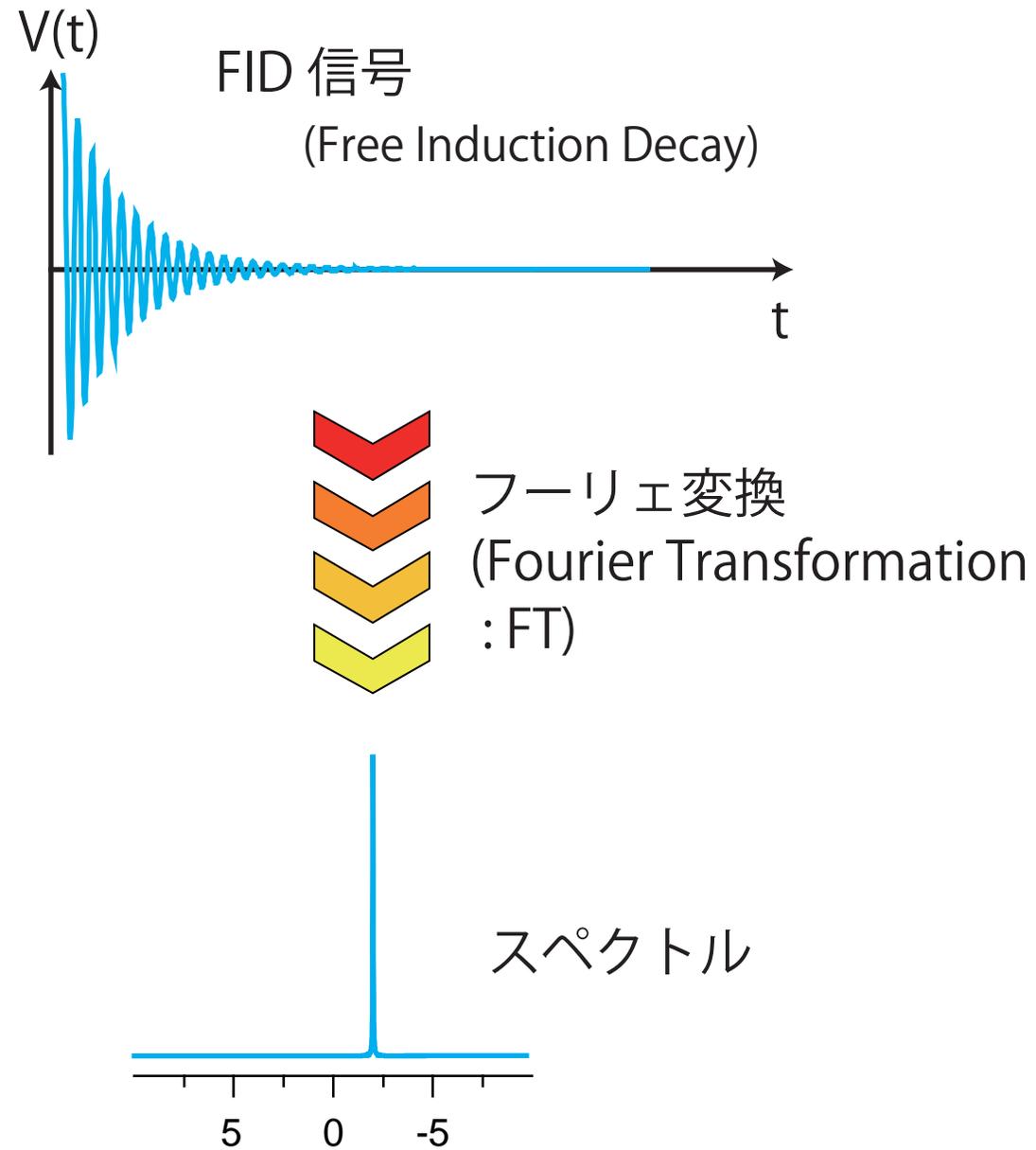
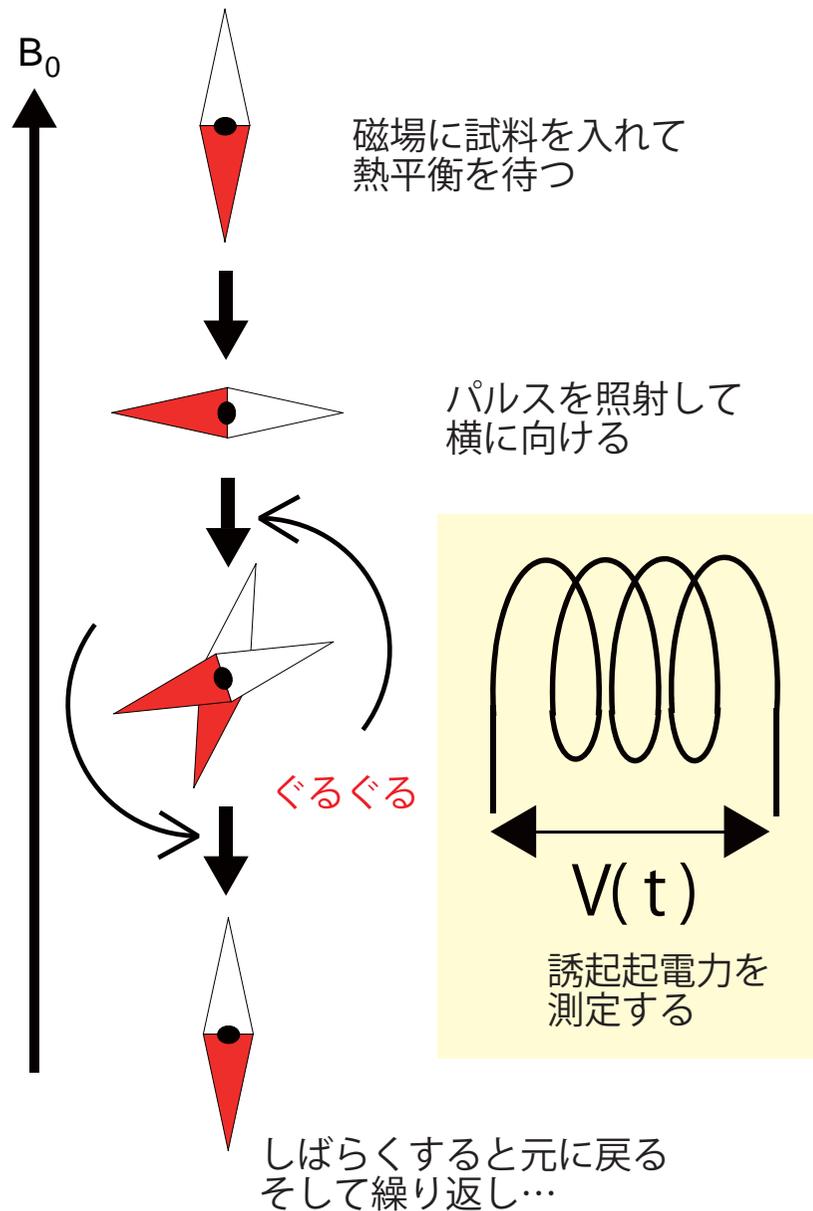
NMRとは

NMR = Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴)

原子核 = 小さな磁石



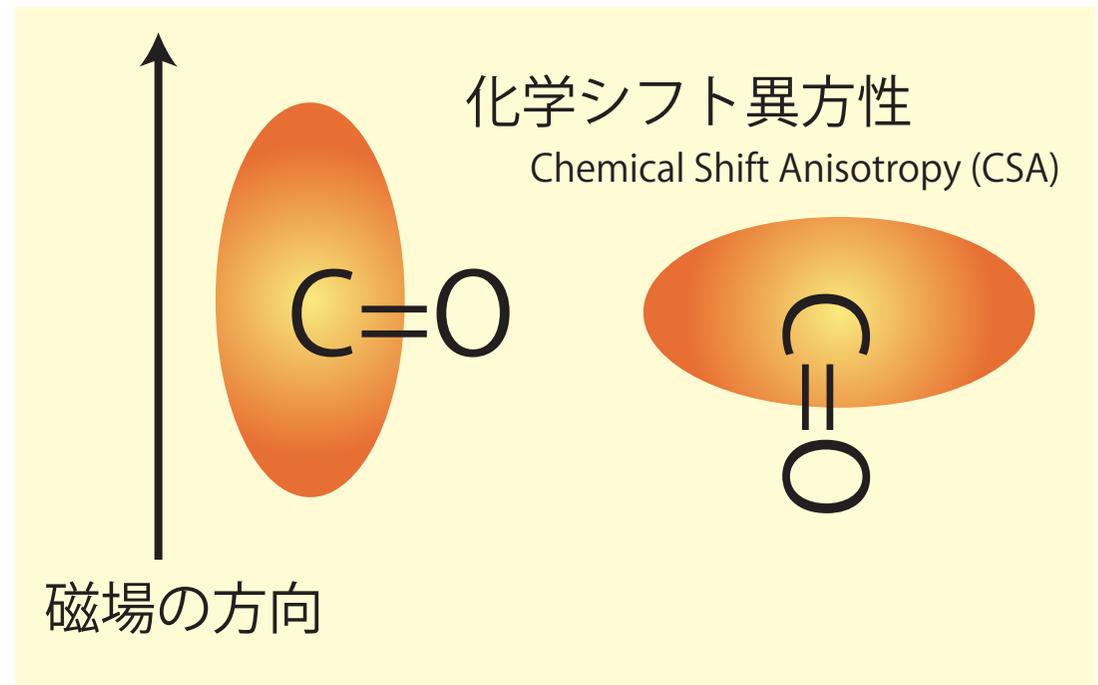
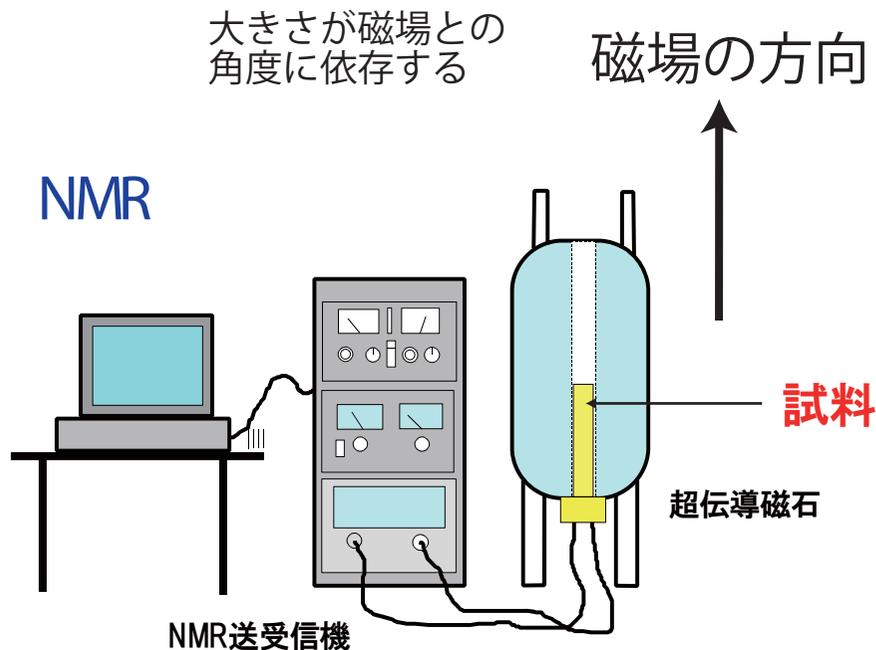
核の磁化（核スピン）の整列と観測



- 粉末・繊維状・アモルファスな試料で局所構造の決定が可能
- 元素毎（周期律表の70%）の情報を区別して得ることが出来る

非晶質固体の局所構造解析に有効！

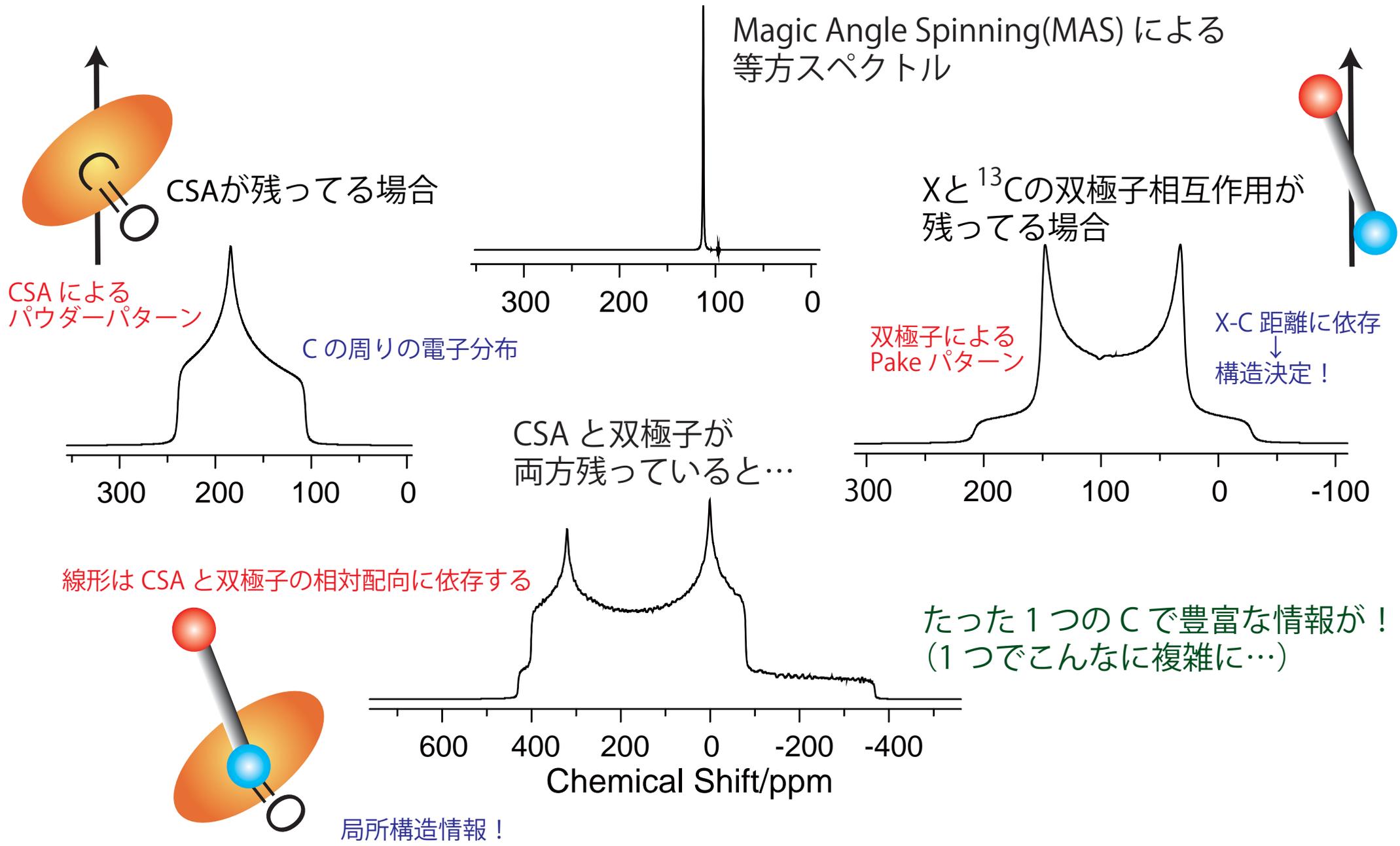
- 溶液では分子の回転拡散運動で平均化して見えなくなっている
異方的な相互作用 (CSA や双極子や四極子) が残っている



構造の情報にもなるし、スペクトル解析の邪魔にもなる…

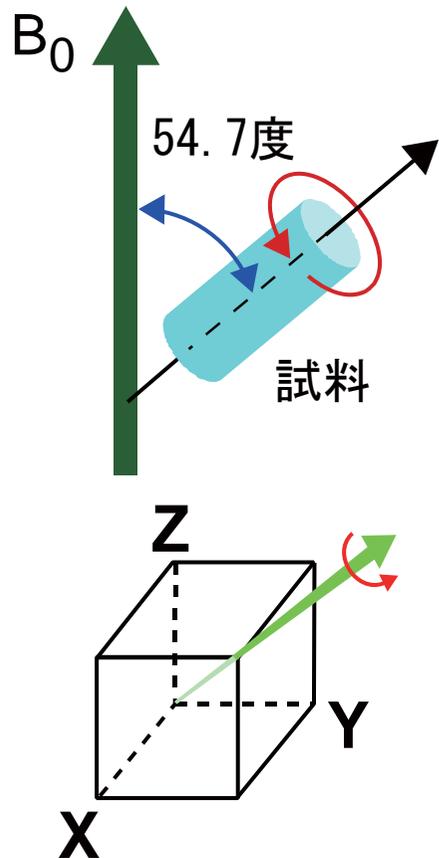
異方的な相互作用による線形

X-¹³C=O 粉末スペクトル



Magic Angle Spinning (MAS) について

MAS とは試料を磁場から 54.7 度傾けた角度の周りに高速回転 (1 ~ 70 kHz) する手法



MAS 速度が消したい相互作用 (kHz) よりも速ければ

- 1) MAS は化学シフト異方性を消すには有効
- 2) MAS は双極子相互作用も消せる
- 3) MAS は四極子相互作用の 1 次も消せる
- 4) MAS は上記の 2 次は消せない

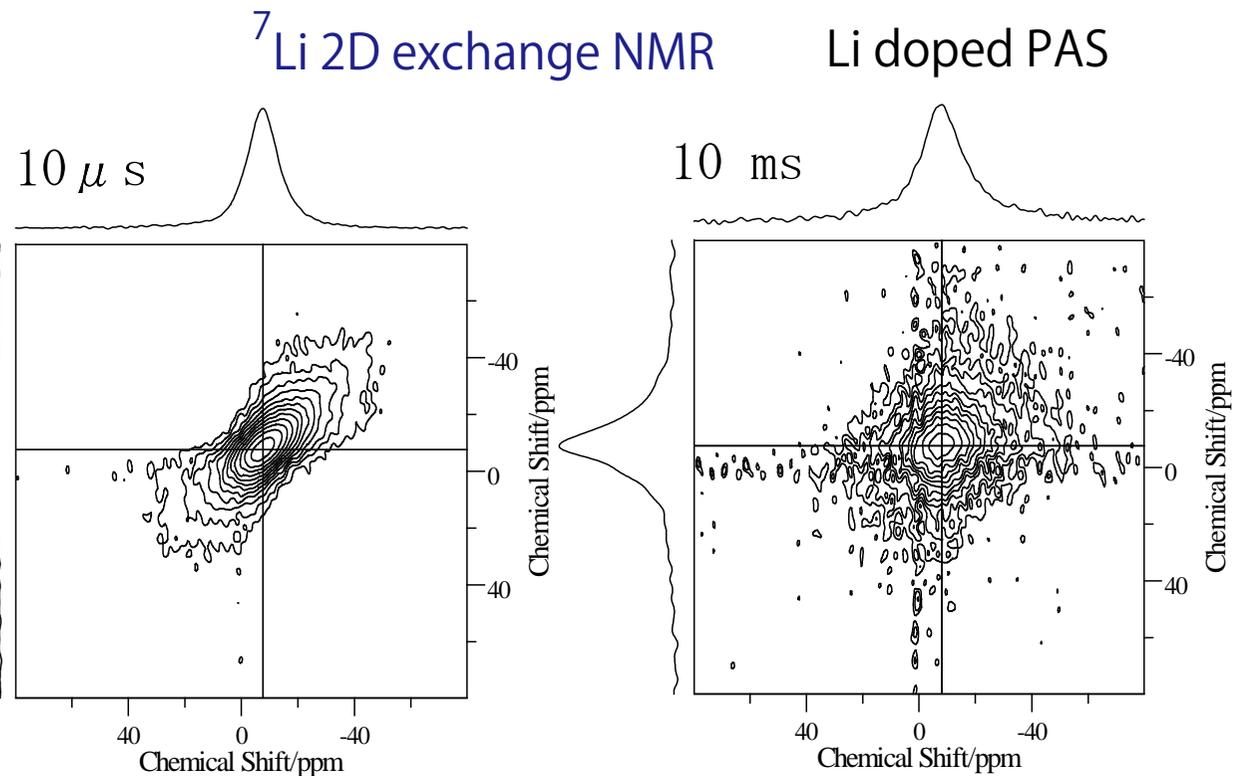
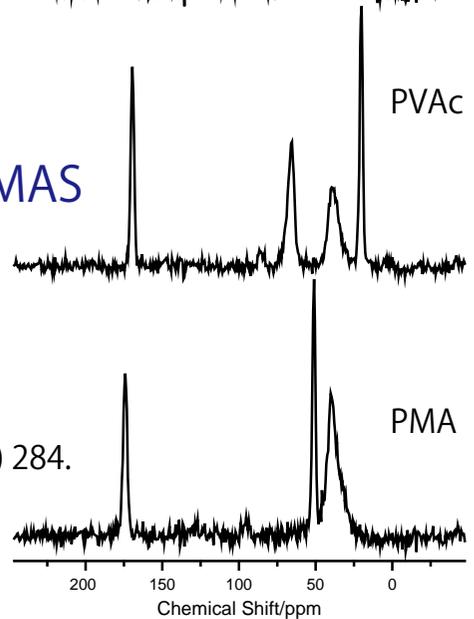
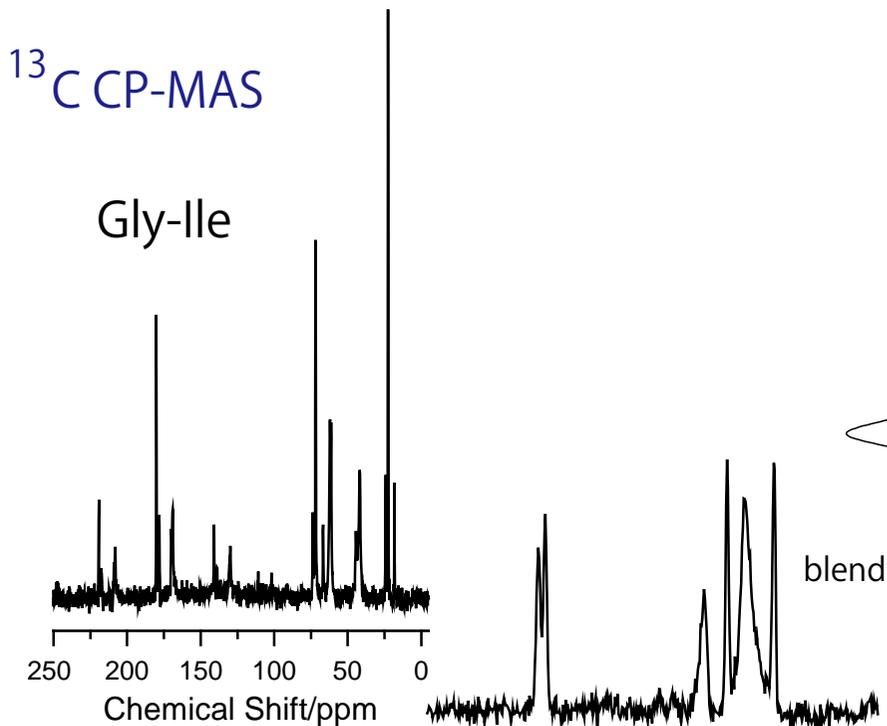
**特に 2 次でも大きい四極子相互作用の場合は
それによる線形が残ってしまう**

MAS 速度が消したい相互作用 (kHz) よりも速ければ

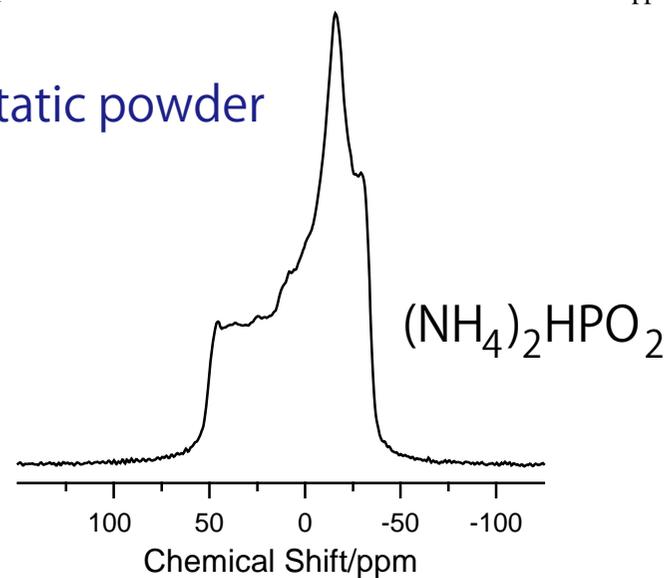
連続した異方性パターンではなく

回転周波数毎に現れるサイドバンドに分割して観測される

いろいろな固体の種々の核のスペクトル

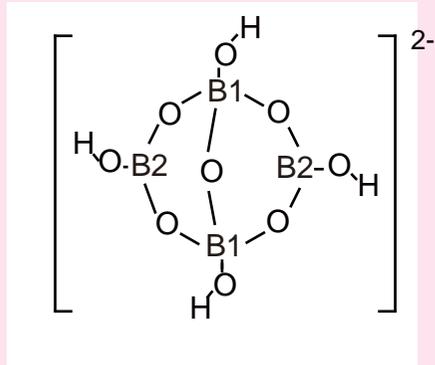


^{31}P static powder



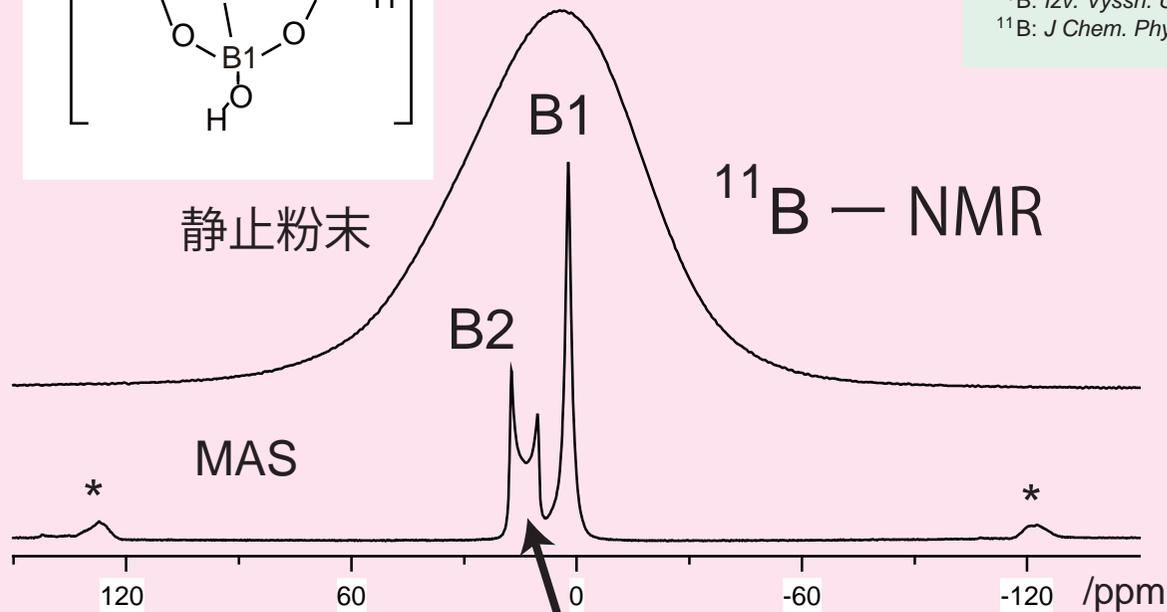
半整数スピンの MAS 測定

例) ホウ砂のホウ素の NMR



静止粉末

^{11}B - NMR

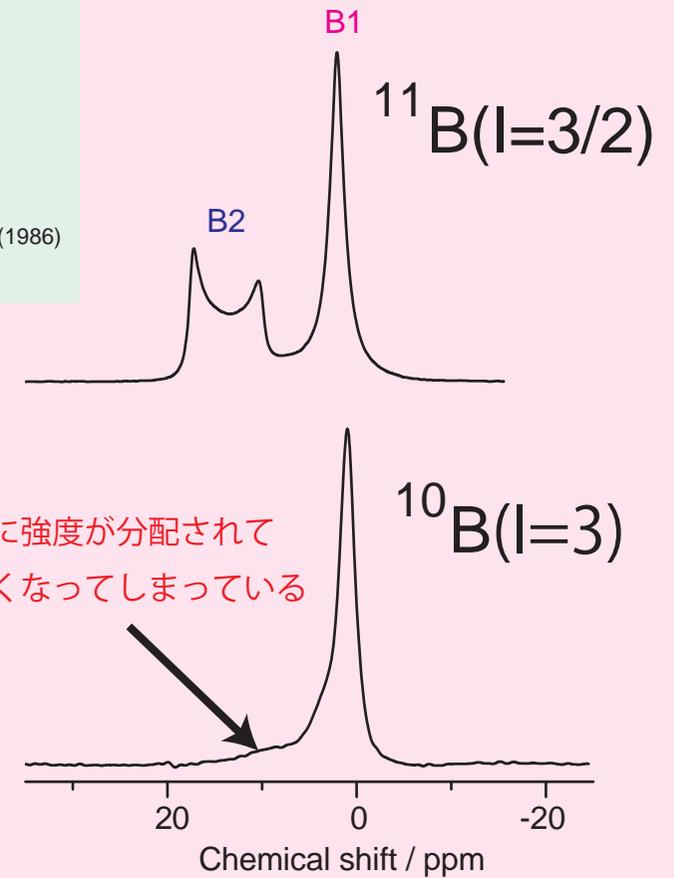


2次の四極子による特徴的な
MAS 下の粉末線形が観測されている

		e^2qQ/h (MHz)	η
^{10}B	B1	1.042	0.711
	B2	5.4	0.10
^{11}B	B1	0.487	0.714
	B2	2.544	0.089

^{10}B : Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz. **29**, 3 (1986)

^{11}B : J Chem. Phys., **38**, 1912 (1963)



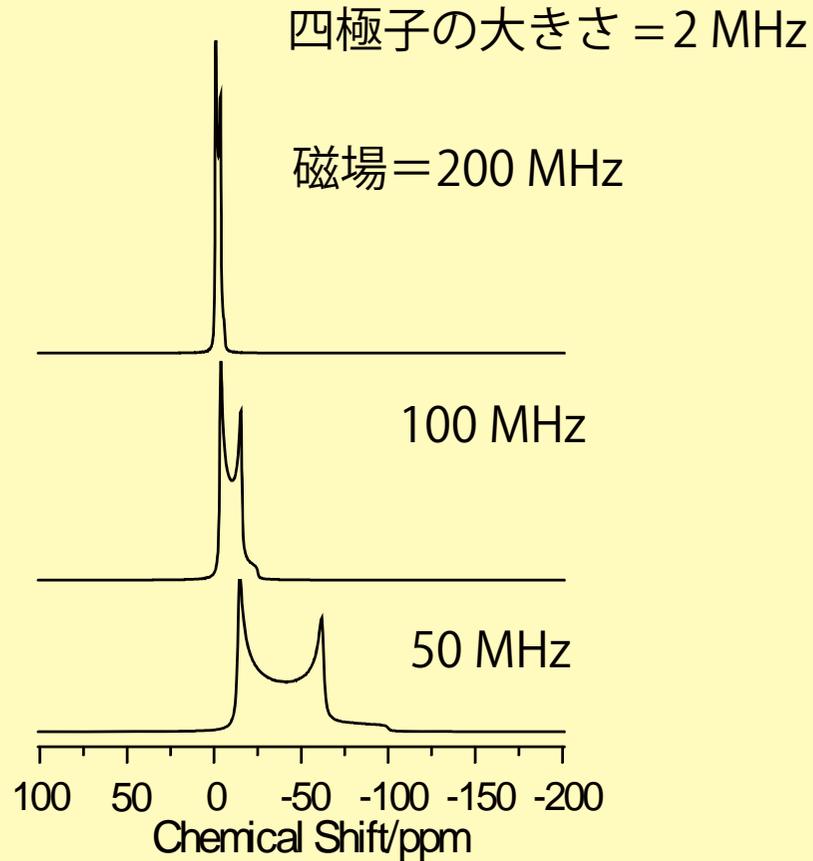
サイドバンドに強度が分配されて
相対的に小さくなってしまっている

村上、ぶんせき、(12) 658-663 2008.

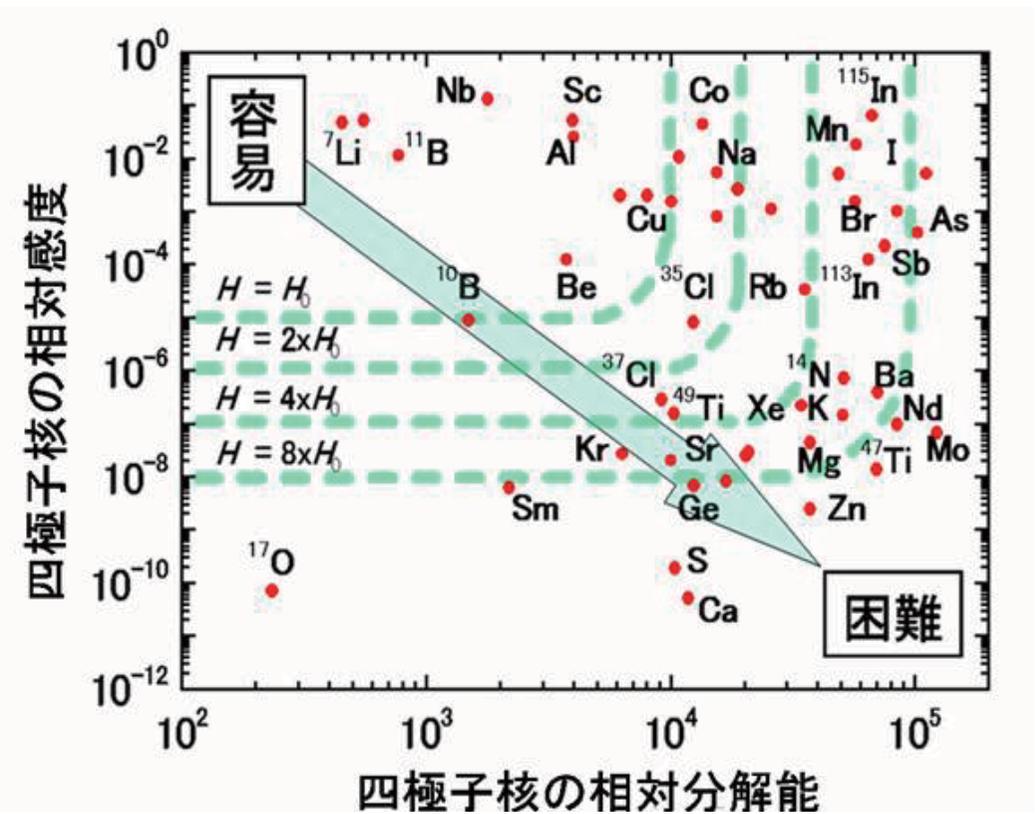
これらのデータ & 以降の応用のデータやスライドを提供していただいた NIMS 村上博士に感謝♪

半整数スピンを高磁場で測定するメリット

I=3/2 の MAS 粉末計算スペクトル



四極子の二次 \propto 四極子²/磁場

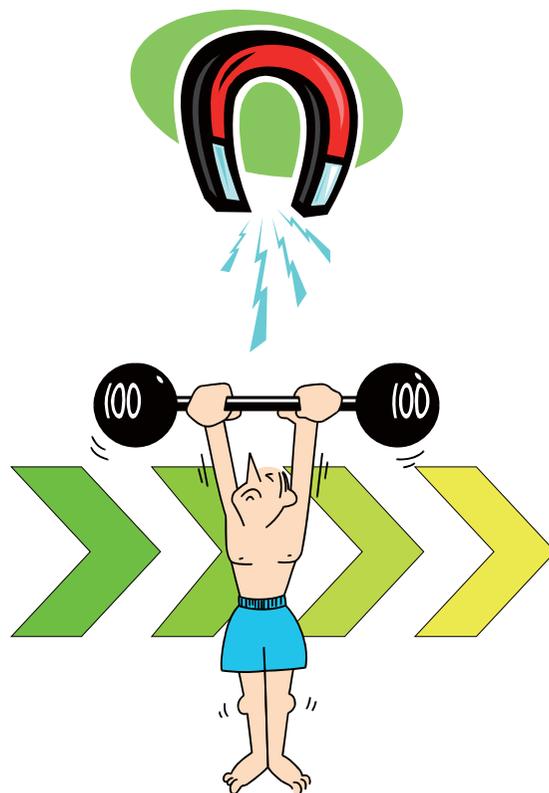


by 清水博士@NIMS

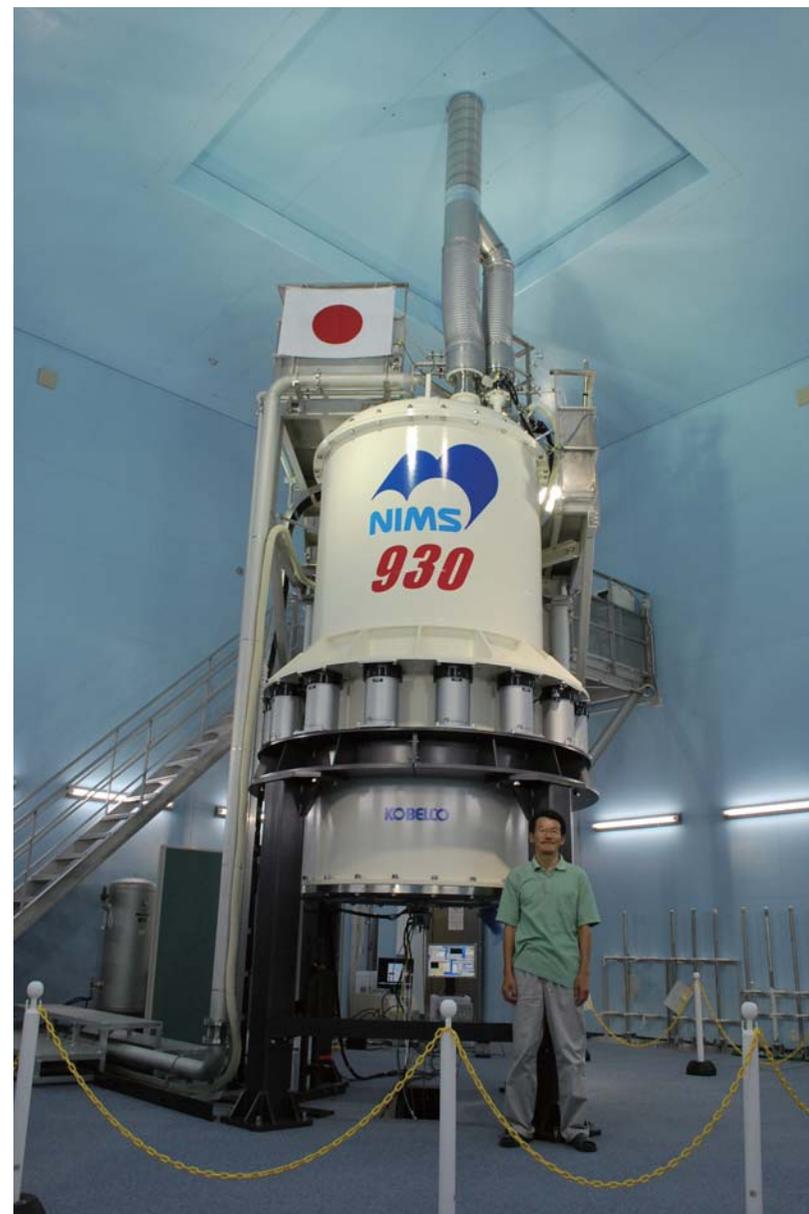
日本の高磁場 NMR



私の研究室の
どこにでもあるような
300 MHz (7T)

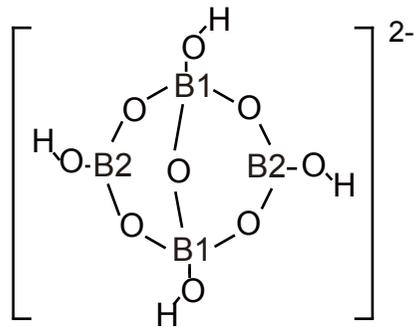


磁場が 3 倍になると…



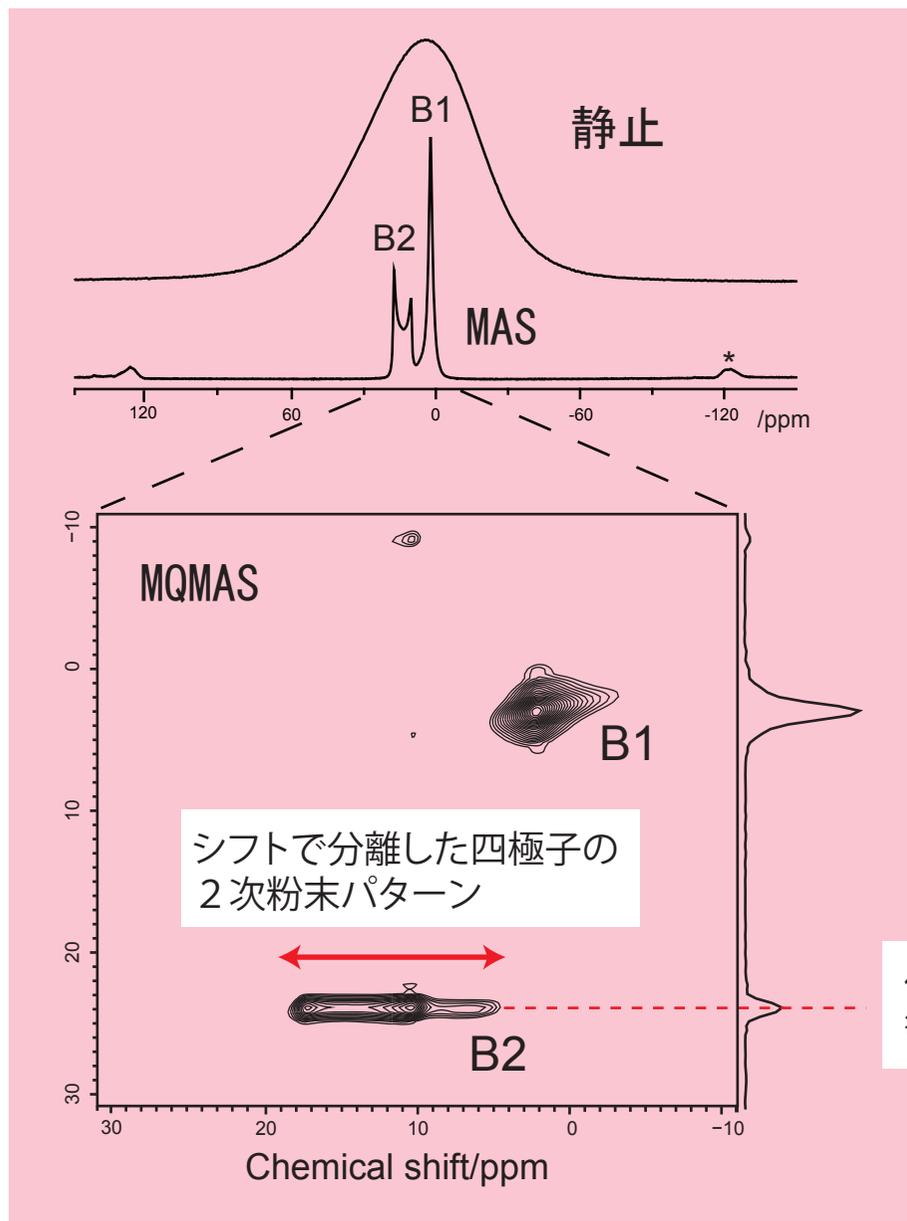
930 MHz (21.8T) @ NIMS(つくば)

MQMAS による 2 次四極子の除去



ホウ砂

MQMASやSTMASという二次元測定で
2次の四極子相互作用による線形を
2次元的に分離することも可能



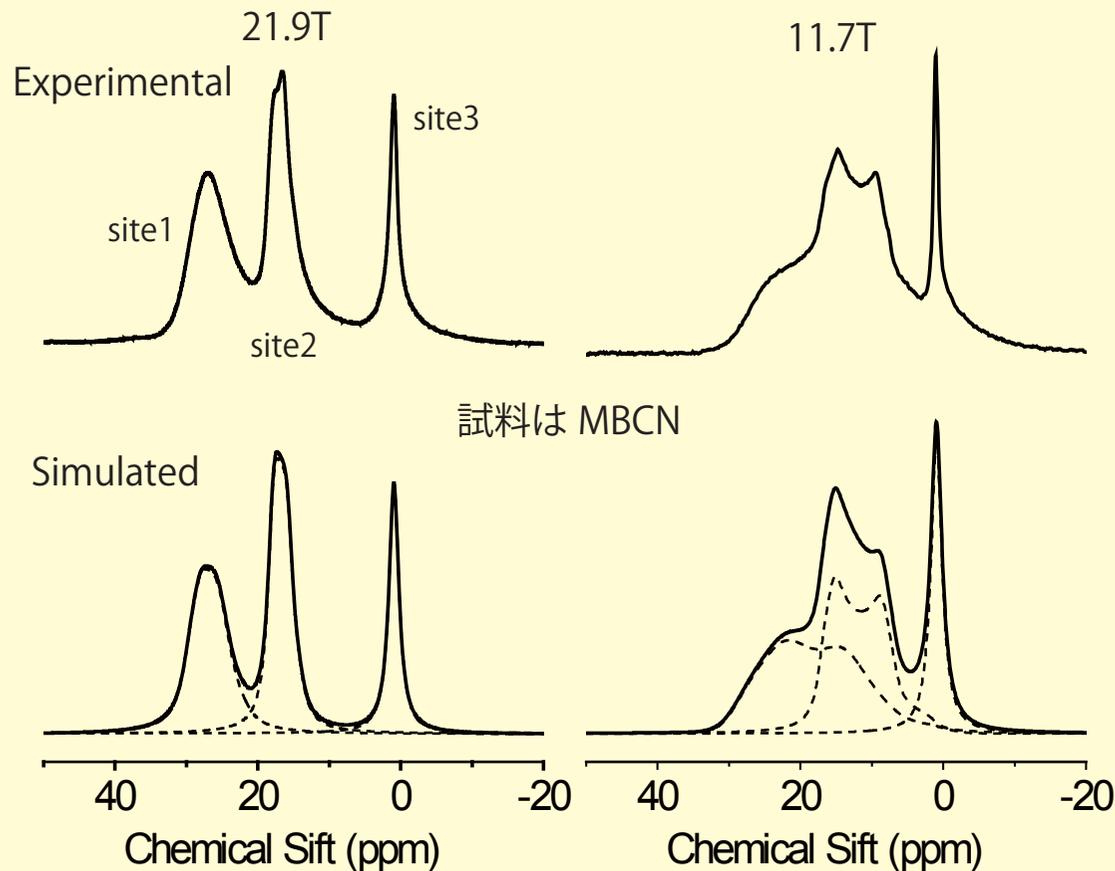
固体NMRの無機非晶質研究 (多孔質 BCN) 1/3

六方晶多孔質炭素をテンプレートとして B_2O_3 から多孔質な BCN が出来た！

試料 1 (MBN) : 2020K で 45 分加熱

試料 2 (MBCN) : 1720-1820K で 30 分加熱 炭素が少し残っている

^{11}B MAS スペクトル



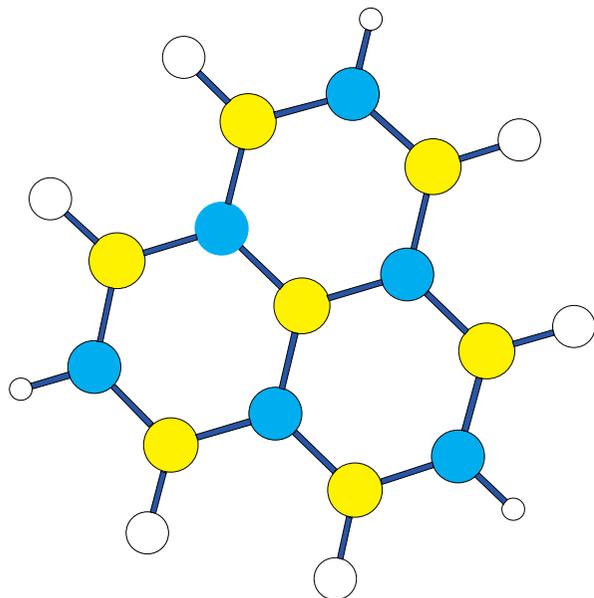
高磁場で測定することで2次の四極子の影響が小さくなって、ボロンサイトとして3つあることがはっきりと示された。低磁場では逆に2次四極子に特徴的な線形が出るためにシミュレーションにより各々の四極子相互作用を決定出来る。

	$\delta_{iso} / \text{ppm}$	e^2Qqh^{-1} / MHz	η
site1	30.4	3.5	0.4
site2	18.8	2.7	0.2
site3	0.94	< 0.1	0

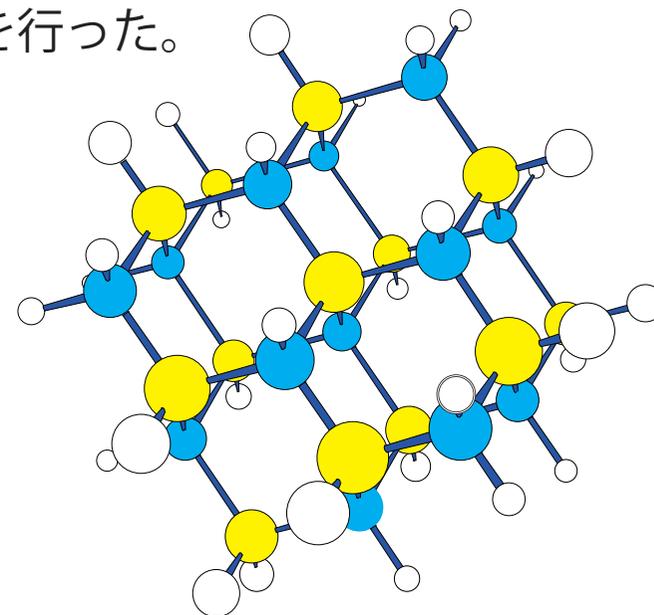
MBN のスペクトルには site2 と site3 の成分が少ないことがスペクトル (not shown) から示された。

固体NMRの無機非晶質研究 (多孔質 BCN) 2/3

得られた四極子相互作用の計算 (Gaussian03,6-31G*) による検討を行った。



計算に用いたモデル化合物の構造
(黄色：ホウ素、青色：窒素、白色：水素)
左：3配位の hBN-like 構造
右：4配位の cBN-like 構造



中心の B における電場勾配を計算で求めて四極子相互作用の大きさを計算した。

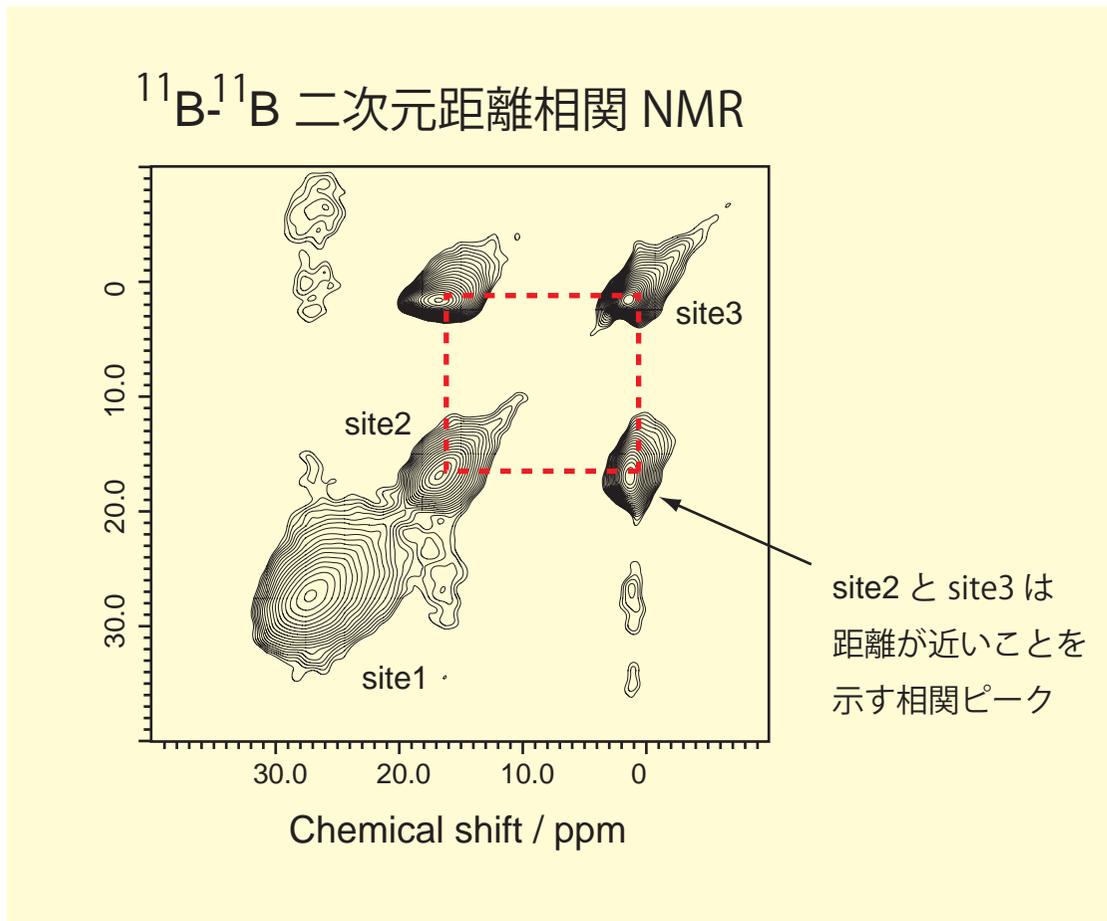
	hBN		cBN	
	calc.	ref. ¹	calc.	ref. ²
e^2Qq / h	2.85	2.936	- 0.72	< 0.05 (MHz)
η	0	0	0.01	0

1) *Solid State NMR* **12**, 1-7 (1998)
2) *Solid State NMR* **8**, 109-121 (1997)

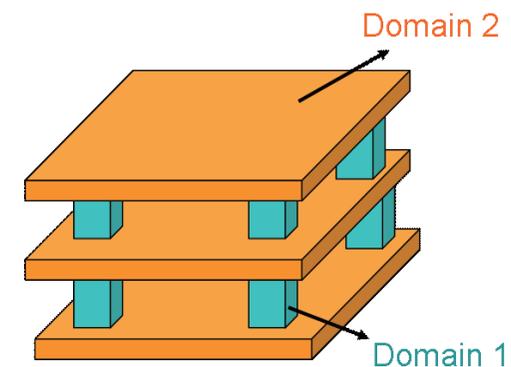
NMR 測定と計算による構造決定が可能である！

固体NMRの無機非晶質研究 (多孔質 BCN) 3/3

観測された3つのサイトの空間的な関係を研究するために ^{11}B - ^{11}B 二次元 (2D) 相関 NMR スペクトルを観測した。

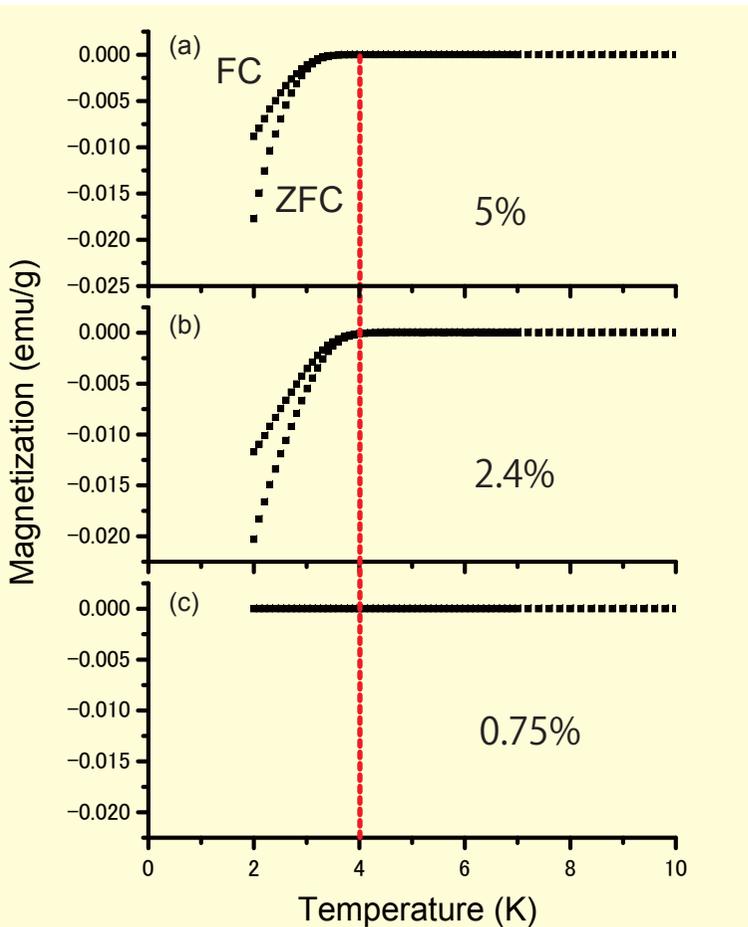
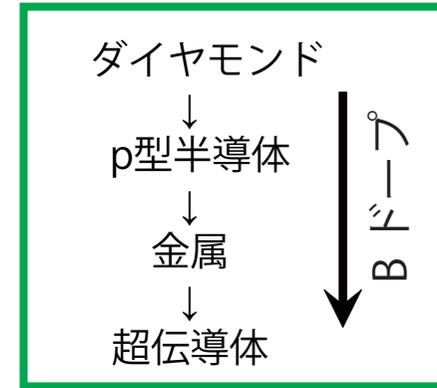


四極子の大きさなどから site3 は 4 配位、1 と 2 は 3 配位と決定出来る。2D から site2 と 3 が空間的に近いことが示され、cBN-like な 4 配位のボロンと 3 配位ボロンにより形成される立体的なドメイン 1 と hBN-like な 3 配位のボロンにより形成される平面的なドメイン 2 からなる構造を提起し、pillar and wall と名付けた。



固体NMRの無機非晶質研究 (B ドープダイヤモンド) 1/5

ダイヤモンドにホウ素をドープすると超伝導体になる (2004 Ekimov et al.)

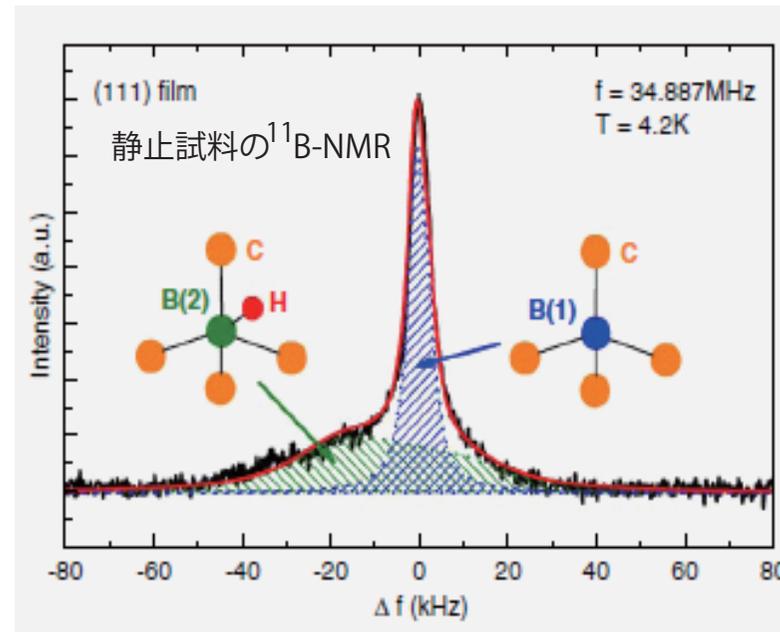


B ドープダイヤモンドの磁化率の温度依存性の B 添加量依存

Murakami et al., *Diamond & Related Materials* 18 (2009)1267-1273.

ボロン添加量を増やせば超伝導転移温度が上昇する訳ではない…余剰の B はどのような B として取り込まれているのか？

先行 NMR 研究

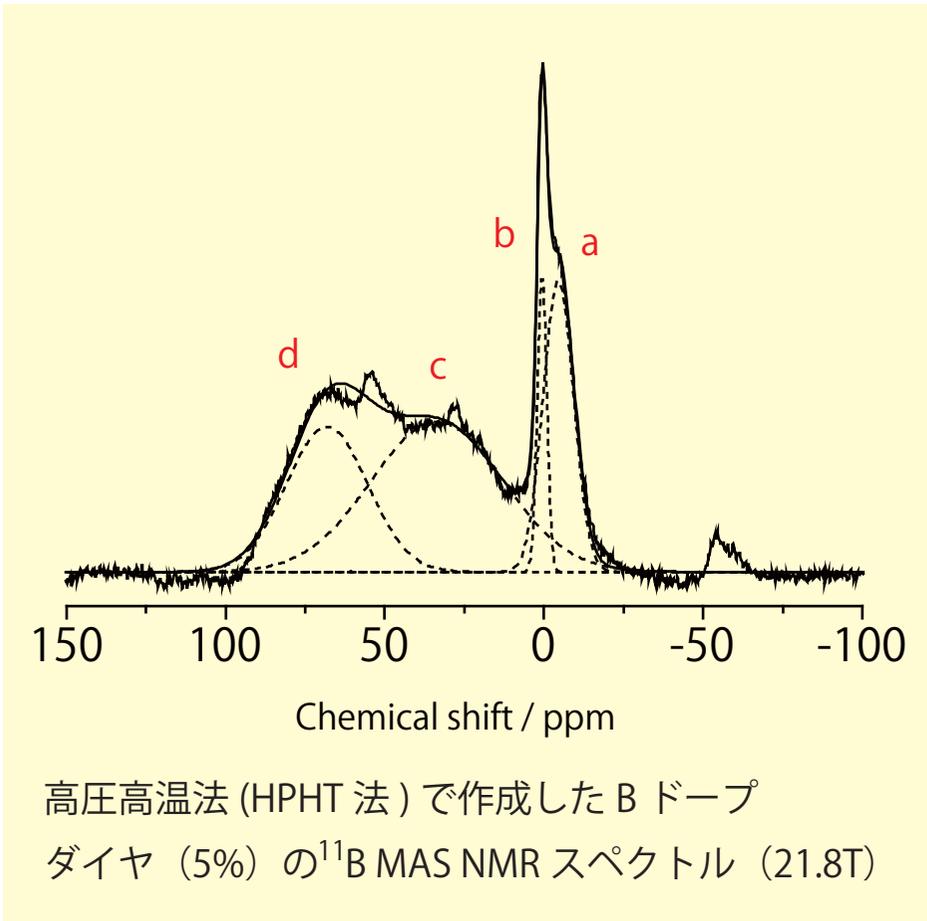


水素との複合体??

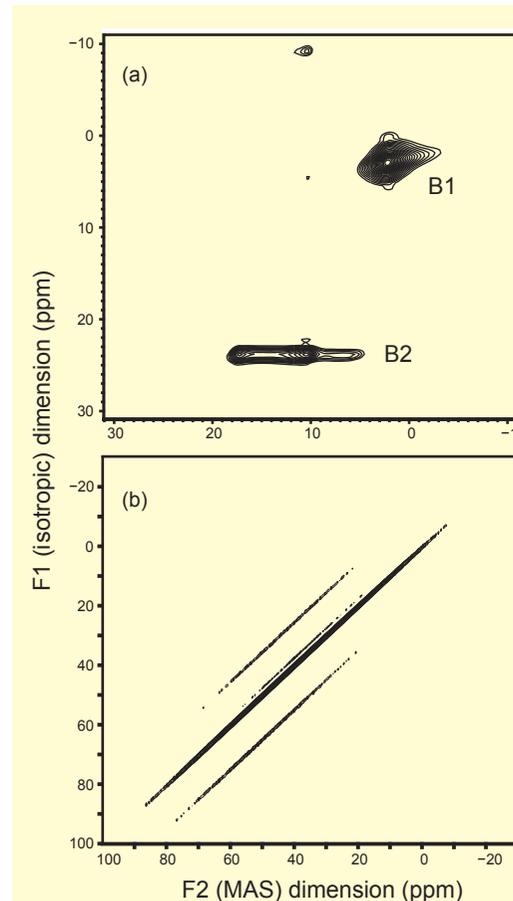
Mukuda et al., *Science and Technology of Advanced Materials*, 7 (2006) S37-S40.

固体NMRの無機非晶質研究 (B ドープダイヤモンド 2/5)

^{11}B MAS スペクトルには4種類のピークが存在する。



MAS と高磁場による高分解能化を用いても ^{11}B のスペクトルは幅広い。

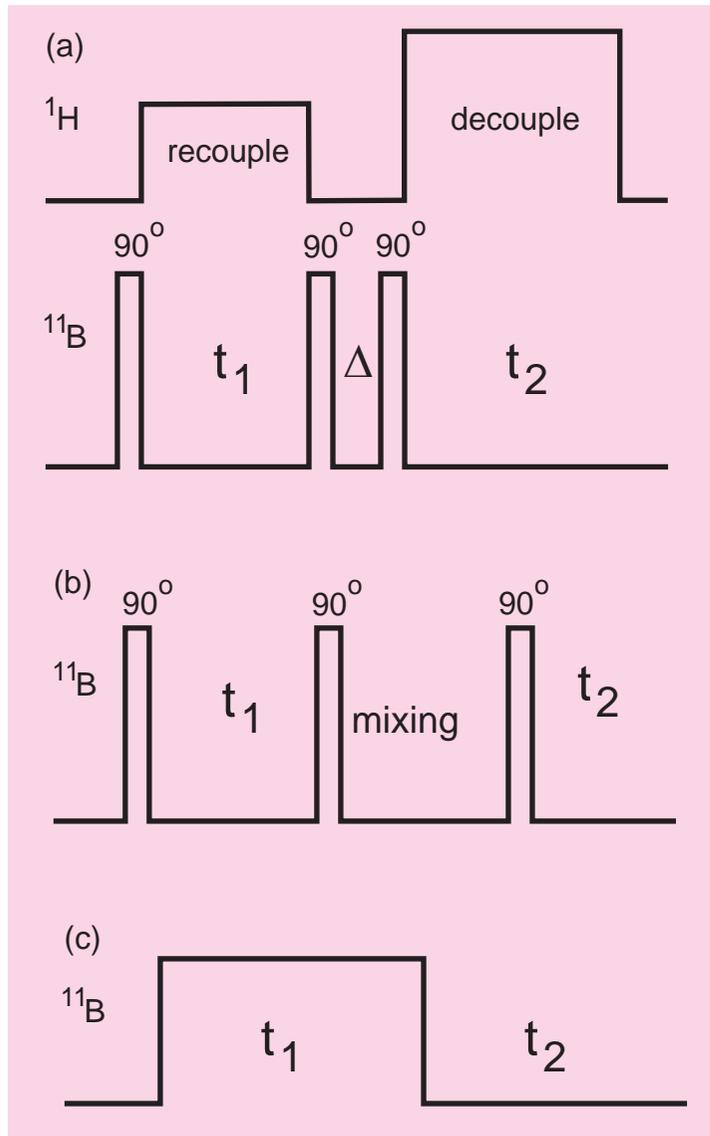


MQMAS 法ではホウ砂はうまく分離できる (a) が、B ドープダイヤモンドではメリットが無かった (b)

Murakami et al. Science and Technology of Advanced Materials, 9 (2008) 044103 (7p).

固体NMRの無機非晶質研究 (B ドープダイヤ 3/5)

信号帰属や構造解析・Hとのコンプレックスの有無について
以下のパルスシーケンス (NMR 測定法) を用いて測定した



a) H との双極子相互作用の大きさを 2D で測定する
ために新しく考案した方法

**Tailor-made 測定の工夫が可能なのが
NMR のもう一つの特徴！**

b) 各ピークで表される B 間の距離相関を測定するための
3パルス法 (既存)

c) 100 kHz 以下の小さな四極子相互作用を測定するのに
適した 2D nutation 法 (既存)

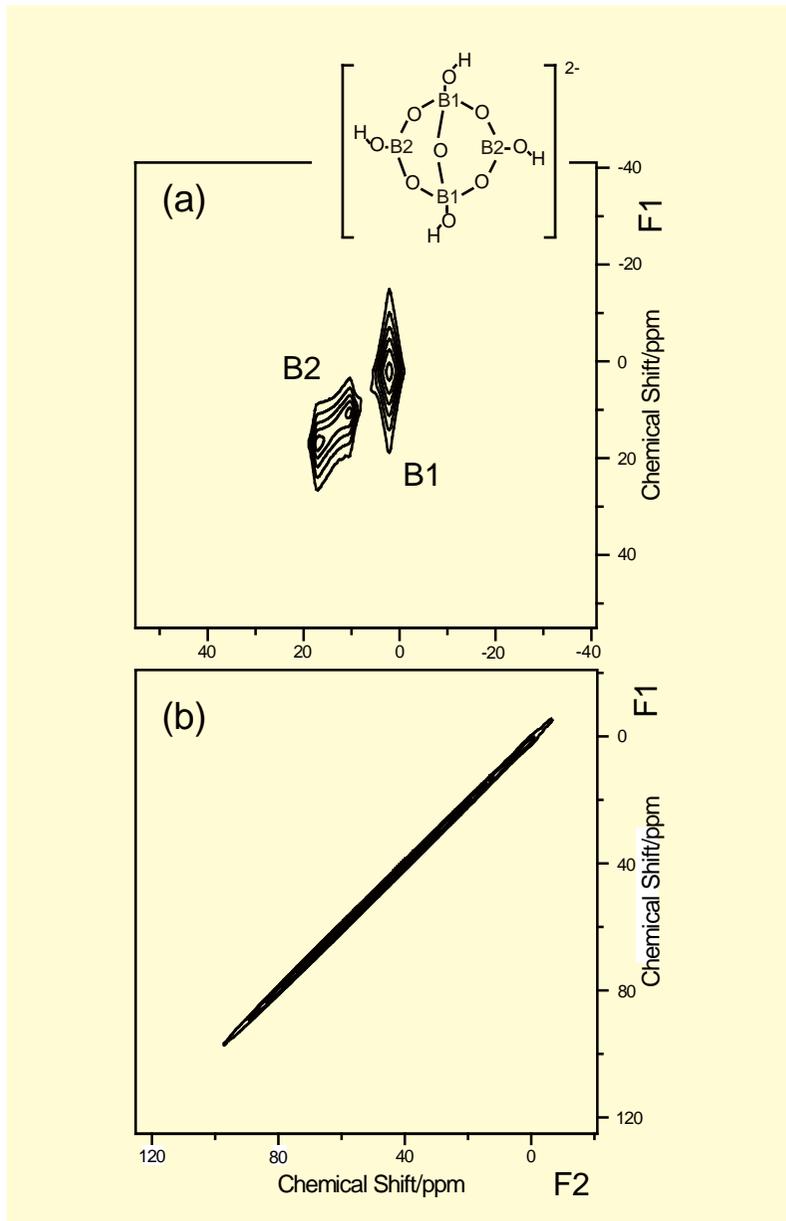
固体NMRの無機非晶質研究 (B ドープダイヤ 4/5)

H との双極子相互作用の大きさを 2D で測定するために新しく考案した方法の結果

H が近くにあるホウ砂の ^{11}B では F1 側に H との双極子相互作用による線幅がちゃんと観測出来た。

B ドープダイヤの ^{11}B では F1 側に H との双極子相互作用による線幅が出なかった！

H+B のコンプレックスではない！



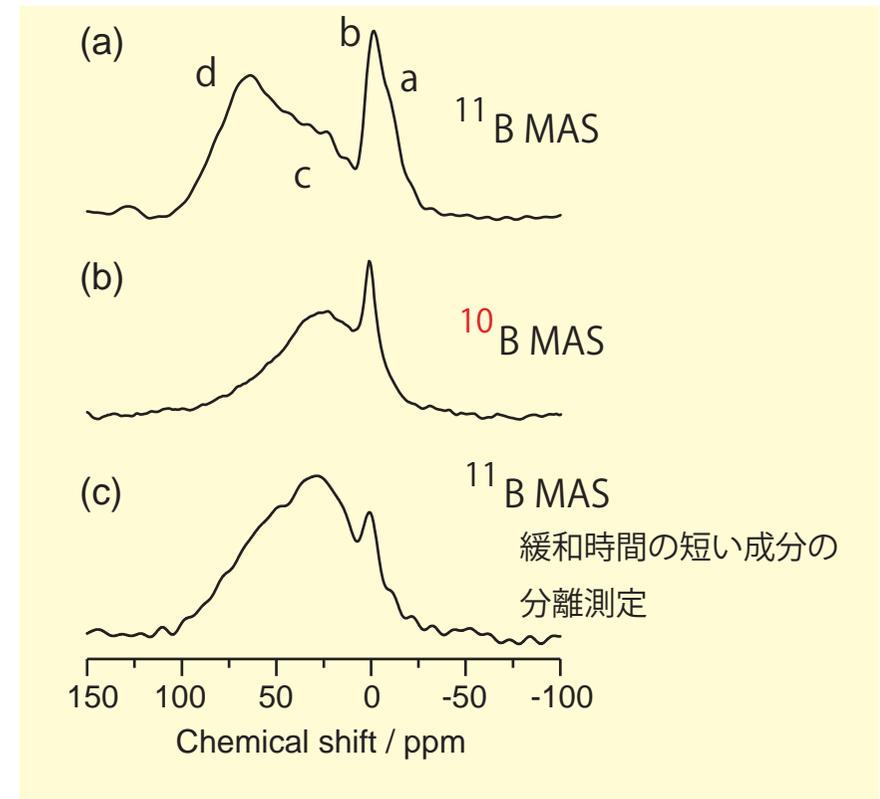
固体NMRの無機非晶質研究 (B ドープダイヤ 5/5)

余剰 B に関して

- 1) ピーク d と帰属した。
- 2) H との複合体は H との双極子相互作用がないことより否定された。
- 3) 他の研究で想起されている B-B の結合を持つクラスターについても相関 NMR により否定された。
- 4) 化学シフトと 2D nutation 測定から得られた四極子より局所的な炭素グラファイト構造に埋め込まれた B と結論した。

電気伝導に関わる B について

- 1) ピーク c と帰属した。
- 2) 局所対称性が良いために四極子が殆ど無いことを利用して、ホウ素の別の安定同位体である ^{10}B を用いることで電気伝導に関わるピーク c をほぼ選択的に観測出来ることを示した。

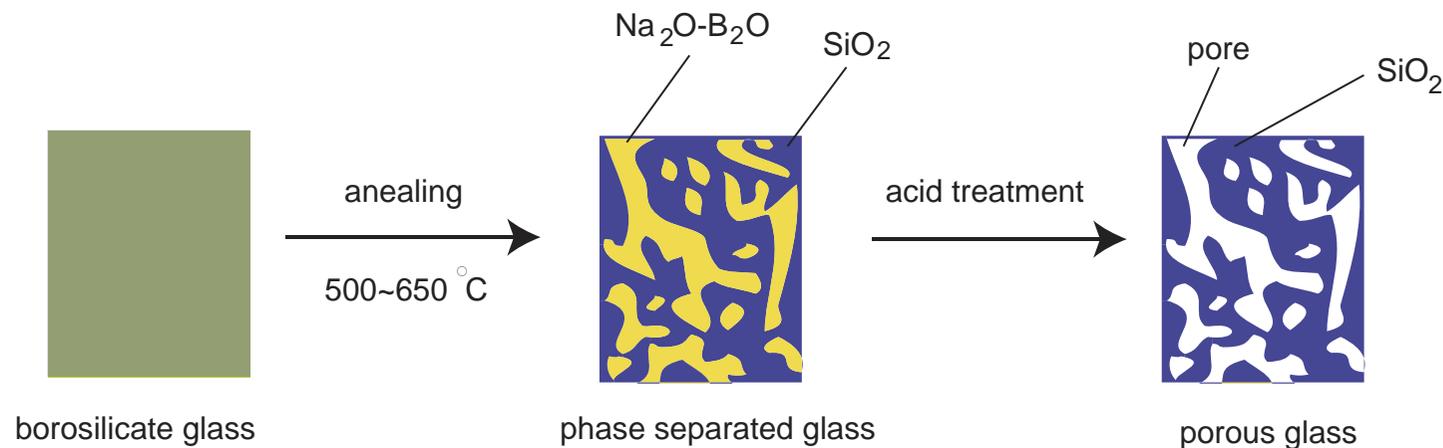


固体 NMR の無機非晶質研究 (多孔質ガラス 1/3)

Sodium Borosilicate ガラスは熱処理で相分離して、出来た B リッチ相を酸処理することで多孔質ガラスを得ることが出来る [1,2]。多孔質の形状などは熱処理で制御出来るために、熱処理による相分離過程の研究は多孔質ガラスの性能アップに重要である。

1) Yazawa, T. Key Eng. Mater. 1996, 15, 125

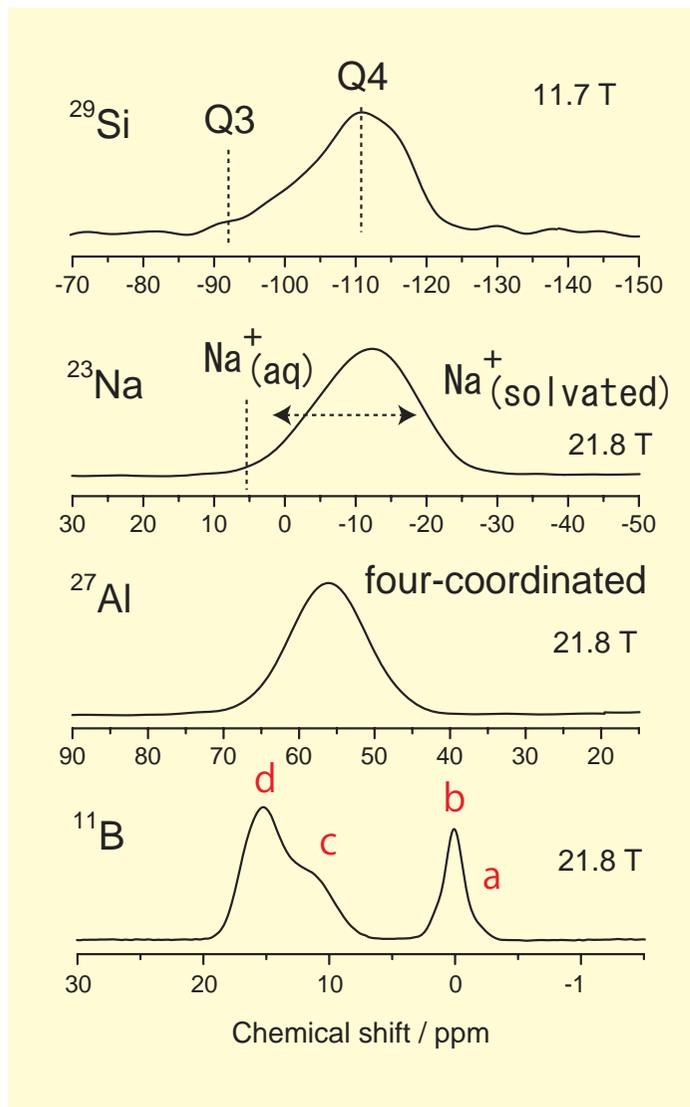
2) Yazawa, T. Porous Ceram. Mater. 1996, 115, 125-146.



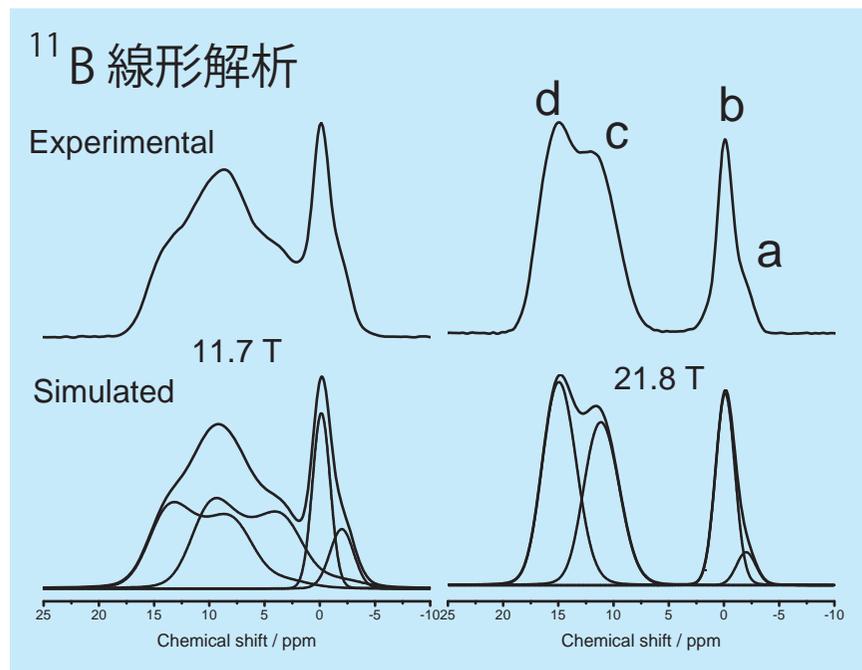
固体 NMR による相分離過程の微視的な様相の研究

測定出来る核 : ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si ...

固体NMRの無機非晶質研究（多孔質ガラス 2/3）



B 以外はほぼ単一サイトである。



注：左の試料とは
熱処理過程が異なる試料

B には 4 サイトあるようで、これまでは

a : 4 配位共に $-\text{O}-\text{Si}-$ のもの ; $\text{B}(4,4\text{Si})$

b : 4 配位で、そのうち 1 つ $-\text{O}-\text{B}-$; $\text{B}(4,3\text{Si},1\text{B})$

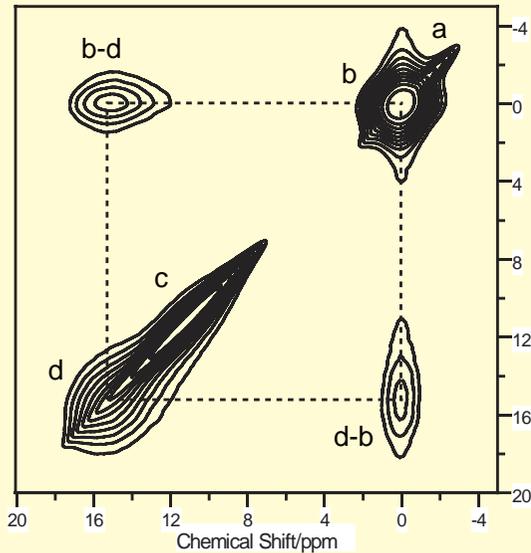
c : 3 配位で環以外 ; $\text{B}(3,\text{nonring})$

d : 3 配位で環 ; $\text{B}(3,\text{ring})$

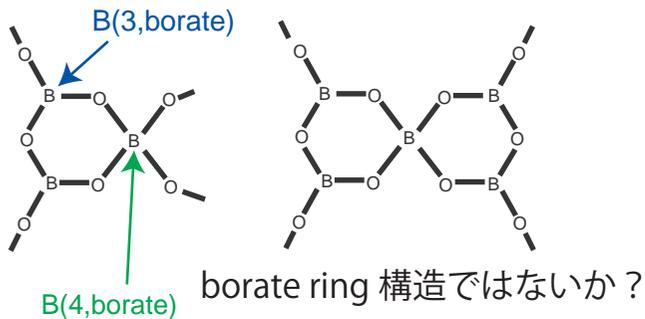
と帰属されている…どこが B リッチ相なのだろう？

固体 NMR の無機非晶質研究 (多孔質ガラス 3/3)

^{11}B - ^{11}B 距離相関スペクトル

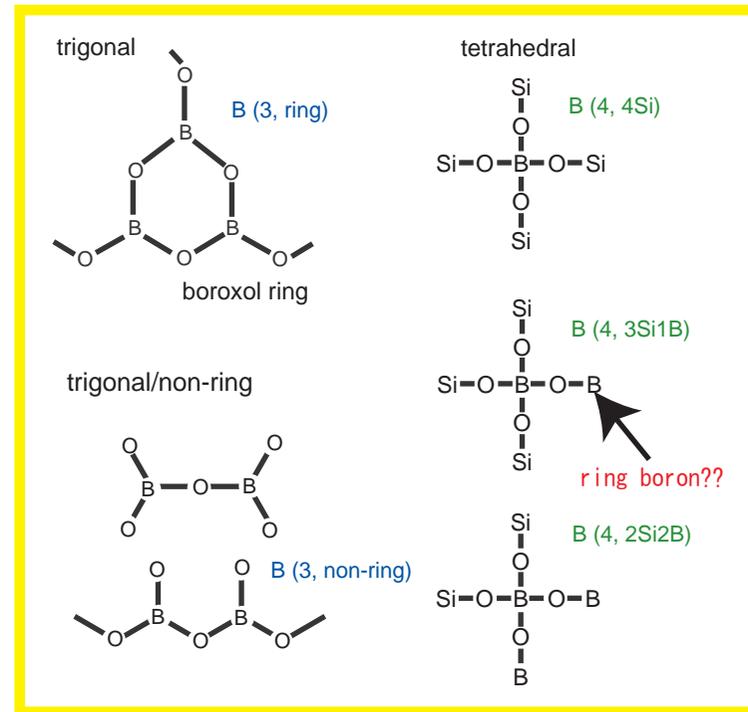


B(3,ring) と B(4,3Si,1B) の距離が近い…



これが B-rich 相 (ホウ酸ソーダ相の B の局所構造) か??

これまでに帰属された構造



現在の作業仮説

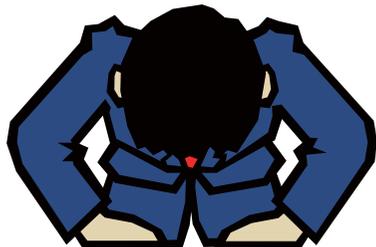
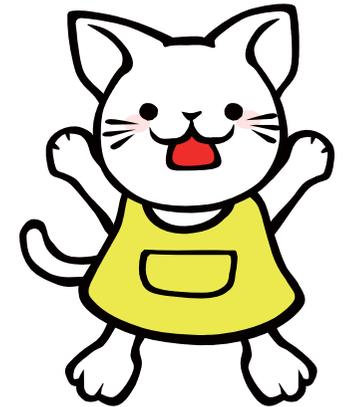
融液状態では B(3,nonring) が多く、冷却して分相構造を形成するについて、Na と B が凝集し、B(3,ring) が増える。そこに Na が集まり B(4,XX) となり、ホウ酸ソーダ相を形成する。ある程度分相構造ができると単なる融合のみで分相構造は粗大化していく。

固体 NMR による無機材料研究 (Closing remarks&Acknowledgement)

固体の NMR で無機非晶質の局所構造解析を行うことは可能になっている。

知りたい情報を取り出すのに "ぴったり" の tailor-made 測定を工夫出来るようになると人にはまねの出来ない結果を出すことが可能である。

日本では固体高磁場 NMR が使えることが有利♪



固体 NMR の無機非晶質材料への応用の
スライド作成を助けて頂いた NIMS 村上
博士に感謝いたします。