

1. 研究背景

ガラス、アモルファス材料、ゴム、ポリマー、触媒など実用上重要な非晶質材料は非常に多い。これらの物質は従来の NMR では分析対象になってこなかった。その理由は、従来の NMR では磁場が 10 テスラ (500 Mz) だったために、感度と分解能の点で特別に有利な水素核と炭素核だけに分析対象が限定されていたからである。しかし、磁場が 20 テスラ (900 Mz) を超えると水素核や炭素核以外の元素でも NMR が可能になるので、NMR によってしか得ることができない貴重な情報が強磁場を利用した固体 NMR に期待されている。

これらの材料において性能を従来よりも向上させるためには、原子レベルでの構造解析が必須である。例えば石油やガスの精製などの目的で使われているゼオライトという触媒は、シリコン・アルミ連結数などの局所構造と触媒機能との相関が 20 ~ 30 年前に NMR によって初めて原子レベルで解明された結果、性能が飛躍的に向上した実績がある。当時よりも磁場強度が強い今日では、もっと複雑な材料でも分析が可能となってきている。

構造解析といえば従来は、X 線、電子顕微鏡等が多くの貢献をしてきた。しかしこれらの計測技術はいずれも基本原理として周期性 (原子や分子が一定の順序で整列していること) を利用しているため、結晶性物質には効果的だが非晶質物質には必ずしも万能とは言えない部分がある。すなわち、非晶質物質の中に含まれている周期的な部分には敏感だが、非周期的な部分には鈍感なので、非周期的な構造であることが機能の発現にとって本質的となっている場合等に、核心に迫る情報が得られないことが危惧される。NMR の原理は周期性を利用していないので、非晶質物質の場合であっても、周期的部分とほぼ同程度の情報量を非周期的部分からも得ることができる。

2. 研究目的

本研究の目的は、NIMS が独自開発した世界屈指の NMR 磁石群 (920 / 930 MHz 磁石、40 T ハイブリッド磁石等) と NIMS が開発基盤を持つ NMR 計測技術を結合させて、世界最高性能の NMR システムを開発し、その装置と技術をナノ物質・材料研究に応用し、当該材料分野における重要課題の克服に貢献することである。特に、従来の NMR 技術では測定困難だった四極子核の高分解能測定を実現させ、水素核と炭素核に限定されていた従来の NMR の適用範囲を多くの元素に対して拡大させ、X 線など他の計測技術と相補的な構造解析を確立させる。NIMS 内外の材料開発グループと連携した共同研究を実施し、材料分析における NMR の有効性・独自性を実証すると同時に、ユーザー分野の拡大と技術普及を図りながら人材育成にも務める。

本来 NMR は周期律表の約 90 % の元素に対して分析可能であるにもかかわらず、従来は磁場が低くても分析可能な水素や炭素など主要 3 元素しか対象にできなかった。そのため NMR の有効性は有機物など一部の物質だけに限定的であった。特に全核種のうち約 60 % を占める四極子核 (酸素、塩素、イオウ、アルミ、ホウ素、カルシウム等々) には、応用上重要な元素が多く含まれているが、これらの元素に対して従来は NMR を利用できなかったために、試行錯誤的な材料開発に頼っていた。

3. 研究の計画

この課題を克服するために本研究では、NMR の強磁場化 (四極子核の分解能を改善する原理的にも唯一の方法)、核スピン超偏極技術の高度化 (NMR 感度を 3 ~ 5 桁向上させる)、NMR プローブを含む分光

計技術の高度化（高耐圧・高速回転・高周波対応・超小型化・超低雑音化）等の開発を行う。開発した技術を上記の材料の分析に応用し、機能向上を目指した新規材料の効率的設計に資する。開発した装置は主に NIMS の内部研究用に用いるが他にも国内ユーザーの利用として提供する。

具体的な研究計画は以下である。

- (1) ハイブリッド磁石は、アルミ、ホウ素、臭素等のいずれかの四極子核における高分解能単核 20 kHz 級 MAS スペクトル測定を 19 年度までに実現させる。
- (2) 930 MHz 磁石は、21 年度までに、30 kHz 級 MAS 測定を実現させ、また、観測可能核種の倍増を目指す。
- (3) 核スピン超偏極技術は、表面の吸着物質へ超偏極を転写するための技術を開発する。
- (4) 22 年度までに強磁場 NMR を実用材料の分析に応用し有効性を実証する。

4. 平成 20 年度の成果

(1) 材料研究への応用例（触媒）[1-5]

ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンを合成（重合）するために必要なオレフィン重合触媒は発見から 60 年たった今でも原子レベルの構造が不明なため、改良は非効率な試行錯誤的手法に頼っていた。本研究では、触媒設計の微視的指針を得るために、物材機構の 930 MHz 固体 NMR（磁場は 21.8 テスラ）を用いて、世界で初めてチタンの NMR 構造分析（図 1）を実現させた。従来の NMR では、磁場強度が足りないため、チタン元素の NMR 観測は不可能だった。チタンは触媒の活性点である可能性が高いと有力視されているので、チタンの NMR 情報は非常に重要になると予想される。

チタン NMR の結果（図 1）は、チタン原子が固体触媒の表面を高速で動き回っていることを示唆しており、誰も予想していなかった新発見である。実験データ（図 1）は、触媒活性が高い試料（図 2）ほど、チタンの運動が遅くなっていることを示唆しており、今後の触媒設計の指針として極めて重要な成果である。

(2) 新規技術開発（光ポンピング NMR）[6-7]

固体中の原子核スピン系は熱平衡状態では常磁性状態にあるが、非平衡超偏極状態では特徴的な核スピン間相互作用により秩序状態が発生する可能性がある。例えば、代表的な化合物半導体であるインジウムリン（InP）の超偏極状態では、通常二重共鳴で起こる異種核間の偏極移動が単一周波数共鳴で起こることが報告されており [1]、超偏極核スピン系に特徴的な核スピン間相互作用、及びそれに起因する秩序状態の存在を示唆していると考えられている。本研究では、超偏極状態における核スピン間相互作用を光ポンピング二重共鳴法により研究することで、この秩序状態の本質に迫る。

本年は、以下の 2 つのシステム（装置および制御系）の開発を行った。

(1) GaAs 用光ポンピング二重共鳴システムの開発

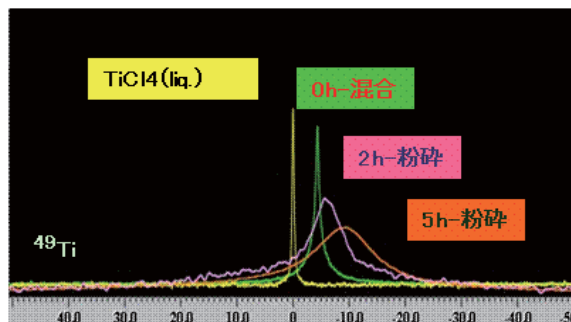


図 1. オレフィン重合触媒において世界で初めて観測に成功したチタン元素の NMR 信号。縦軸は NMR 信号強度、横軸は基準値から計ったチタン NMR 信号のエネルギー。

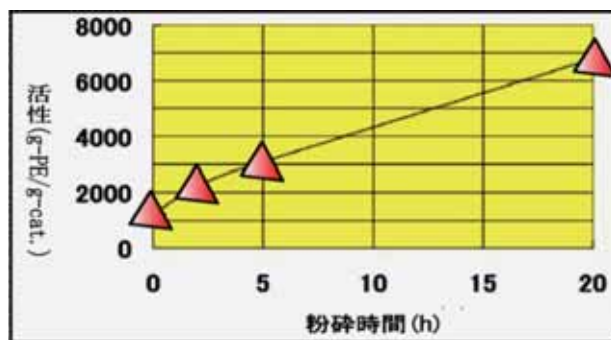


図 2. 横軸はオレフィン重合触媒の原料である塩化マグネシウムと四塩化チタンを粉砕合成していた時間。縦軸はその触媒を用いて重合できたポリエチレンの生成量。

これまでに開発した InP 用の光ポンピング二重共鳴測定システム [2] を元に、GaAs に対応した測定システムを構築しました。具体的には、GaAs の励起波長に対応した光学系や ^{71}Ga , ^{75}As 等の共鳴周波数に対応したプローブ (図 3) を設計・構築し、その基本性能を確認した。

(2) 励起光変調システムの開発

励起光強度の高周波パルス変調を実現するため、EO (電気光学) 素子を NMR システムにより制御する「励起光変調システム」を構築した (図 4)。これにより、励起光強度と NMR パルスを NMR 分光計上のパルスシーケンスにより一体的に制御することが可能となった。

5. 今後の方針

非晶質の実用材料と言っても非常に幅広いので、今後は分析対象をある程度絞り込み、選択と集中を測っていききたい。そのことは、技術開発する上でも重要で、目標が次第に高度になってくると、汎用の仕様で作った装置や技術では使い勝手や性能面で必ずしも適切なものとはならない。目標をある程度特化させることによって、技術開発の仕様も詳細に詰めることが出来る。

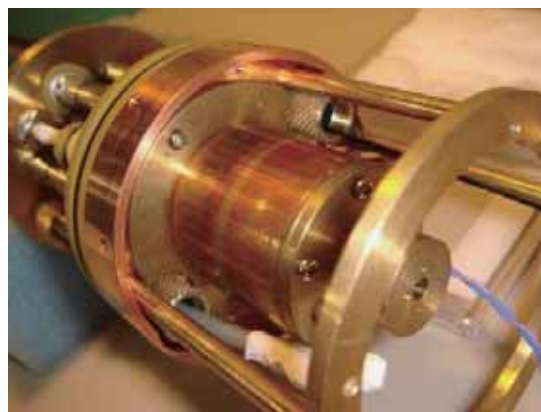


図 3. GaAs 用光ポンピング二重共鳴プローブの先端部。

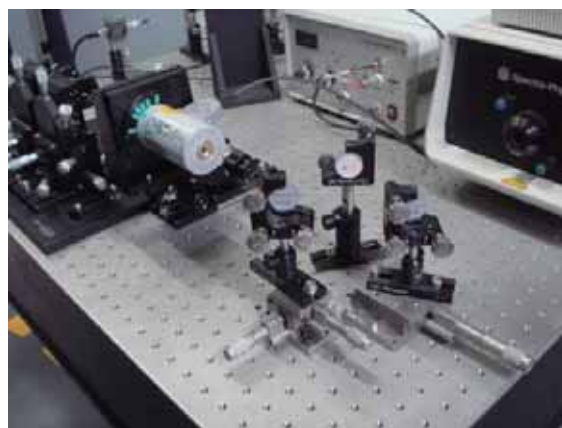


図 2. EO 素子を用いた励起光変調システム。

参考文献

- [1] 化学工業新聞「チーグラール・ナッタ触媒 チタン元素の観測成功」(2008.5.28)
- [2] 日刊工業新聞「チタン構造の一部解明」(2008.6.24)
- [3] 日刊工業新聞「プラ生産触媒 元素解明」(2008.9.19)
- [4] 日刊工業新聞「東邦チタニウム、プラ生産に必要な触媒と塩素測定に成功」(2008.9.19)
- [5] 日刊工業新聞「チーグラール・ナッタ触媒 謎を解く手がかり発見」(2008.10.19)
- [6] Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, and Shinobu Ohki, "Dynamics of electron-nuclear and heteronuclear polarization transfers in optically oriented semi-insulating InP:Fe", PHYSICAL REVIEW B 77, 115203, 2008.
- [7] Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, and Shinobu Ohki, "Surface-sensitive NMR in optically pumped semiconductors", APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, 93, 2, 533-536, 2008.