

Title	Solid State Chemical Exchange in Some Sodium Salts as Studied by 2D Nutation NMR
Author(s)	Ohki, Hiroshi
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/2964159">https://doi.org/10.11501/2964159</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	おおきひろし 大 木 寛
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 9448 号
学位授与の日付	平成 2 年 12 月 20 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Solid State Chemical Exchange in Some Sodium Salts as Studied by 2D Nutation NMR (数種のリトリウム塩固相における化学交換の効果の2次元 Nutation NMRによる研究)
論文審査委員	(主査) 教授 菅 宏 (副査) 教授 桑田 敬治 教授 京極 好正 助教授 中村 巨男

### 論 文 内 容 の 要 旨

rf 磁場照射中の回転系における核磁化の運動は nutation と呼ばれている。2次元 nutation NMR 法は nutation の様子を調べることによって核四極相互作用の大きさを求める手段である。本研究では、2次元 nutation NMR を用いて固体中の核四極相互作用の大きさを決定するためにその理論的取扱を行なった。更に2次元 nutation NMR に化学交換の効果を取り入れて、交換速度決定に有用であることを示した。

核四極相互作用のあるスピ系にrf 磁場をかけた時のスピ系の時間変化を記述する上で、Liouville 形式はrfと多重準位スピ系間の複雑な相互作用を扱うのに便利である。この形式に従えば決定すべき行列の次元は標準的な方法による場合に比べて大きくなるが、コンピュータを用いた計算には適している。また、スピ相互作用以外の効果も簡単に組み込むことができる。よって、Liouville 形式では化学交換の効果も2次元 nutation NMR に取り入れることも容易である。

実験で得られるスペクトルを解析するために、化学交換の効果を含めて定式化を行ないうるシミュレーションプログラムを開発した。シミュレーションはスピが3/2から9/2までいずれの場合にも適用できる。

いくつかの試料について<sup>23</sup>Na 2次元 nutation NMR を行なった。NaNO<sub>2</sub>とNaHgCl<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>Oを用いて核四極結合定数 $e^2Qq/h$ 及び電場勾配の非対称パラメータ $\eta$ を決定する上でその感度、最良の実験条件などを調べた。またNa<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>の3つの結晶学的に非等価なNaを2次元 nutation NMR を用いれば区別できることを確認した。Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>では、3つのサイトの各々について $e^2Qq/h$ を決めることができ、そのうちの2つの $\eta$ も求められた。

$\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  は Na イオン伝導体として知られている。この物質の Na イオン輸送についての直接的な情報を得るために 2 次元 nutation NMR を行なった。2 次元スペクトルは顕著な温度変化を示し、Na が 2 つの非等価なサイト間をとり移っていることがわかる。スペクトルを今回新たに定式化した方法を用いて解析し、各々の温度における化学交換の速度を求めた。その値から見積った活性化エネルギーは、伝導度の測定から得られた値と大きく異なっている。この違いは、NMR では隣接したサイト間の局所的な運動を観測しているのに対して、伝導に寄与する長距離のイオン輸送には新たな欠陥生成などが必要であるために生ずると説明できる。

## 論文審査の結果の要旨

環境の異なるサイト間の化学交換を核磁気共鳴 (NMR) 法で研究する方法は幾つかあり、とくに溶液中では確立した技術となっている。しかし、核四極モーメントをもつ核種の、固相中での化学交換を直接的に検出する手段は殆んどない。2 次元 Nutation (章動) NMR は、核四極相互作用の大きさによってサイトの識別が可能となるので、原理的に固相中での化学交換の研究に用いられる。

大木君はスピンの半整数の核種について、2 次元 Nutation NMR 法でその中心遷移だけを観測することによって、核四極結合定数  $e^2Qq/h$  および電場勾配の非対称パラメータ  $\eta$  を決定しうることを利用し、これを発展させて固相中の化学交換に関する情報を得るための方法を開発した。核四極相互作用のあるスピ系に、高周波磁場をかけた際のスピ系の変化を記述するのに、Liouville 形式を採用した。

これは、決定すべき行列の次元は標準的方法に比べて大きくなるが、高周波磁場と多重準位スピ系との複雑な相互作用を扱うのに便利であり、また化学交換をあらわな形で取入れることができる。この方法でスピン  $3/2$  から  $9/2$  までの核種について 2 次元 Nutation NMR スペクトルを再現するシミュレーションプログラムを開発した。

まず  $\text{NaNO}_2$  および  $\text{NaHgCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  両試料について実験を行い、 $e^2Qq/h$  と  $\eta$  を決定する上での最良の実験条件をしらべた。次いで三つの結晶学的に非等価な Na イオンを含むとされている  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  結晶について、それぞれのサイトに対する  $e^2Qq/h$  と  $\eta$  を決定した。最後に Na イオン伝導体として知られている  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  結晶 ( $0 \leq x \leq 3$ ) について、 $x = 2$  の試料が顕著なスペクトルの温度変化を示すことを観測することに成功した。イオン伝導との関連でこの変化が Na イオンの化学交換によるものとして解析を進め、交換速度の温度依存性から活性化エネルギーを決定し、イオン伝導機構との関連を議論した。

勿論、これは只一種の物質についての化学交換の解析結果で、シミュレーションの妥当性の適用限界については将来の課題として残されるが、核四極相互作用が数十 kHz の、従来の方法では実験が困難であった物質群に対して新しい解析法を開発し、NMR 法の発展に新しい道を切り拓いた手法は、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。