

マイクロコイルNMRの開発と微小単結晶への適用

(北大院理¹、兵庫県立大院物質理²)○中村 修平¹、武田 定¹、大西 胤生²、八尾 浩史²、木村 啓作²

《はじめに》 通常の固体NMR測定では、直径5mmのコイルを用い、数十mg程度の試料を必要とする。しかし近年、原子数の揃ったナノ微粒子クラスターが結晶を作るなど、全く新しい物質状態の創成が実現されてきている。これらの物質は数 μg 程度しかできないことが多い。例えば、メルカプトコハク酸(MSA)被覆金ナノ微粒子が作る結晶である(Fig.1)。この結晶では数の揃った金原子が一つの粒子を構成し、この粒子の表面にはメルカプトコハク酸(Fig.1(A))が単分子層で配位し、さらに水分子が水素結合により配位子と結合していると考えられている(Fig.1(B))。Fig.1(D)の電子線回折像が示すように全ての微粒子の重心位置だけではなく、微粒子内の金の結晶面が結晶全体にわたって整列(Fig.1(C,D))して、完全結晶ができています。このような超格子の構造と配位子の動きなどにどのような関係があるのかはまだ知られていない。このことは金ナノ微粒子の配位子や水分子の水素を部分的に重水素化して、重水素核のNMRスペクトルを調べることによって、調べることができると思われる。この単結晶は非常に小さいものしか作ることができず、既存の装置では単結晶のNMRスペクトルを測定できないため、このような物質を感度良く測定できる装置の開発が、本研究の目的の一つである。NMR測定の感度はコイル内に発生する単位電流あたりのRF磁場(B_1/i)に比例し、このRF磁場はコイルの直径に反比例する。コイル自体の直径を400~600 μm 程度に小さくし、コイル内に発生するRF磁場の強度を強くすると微量のサンプルでもNMRスペクトルが測定可能となることが知られている。

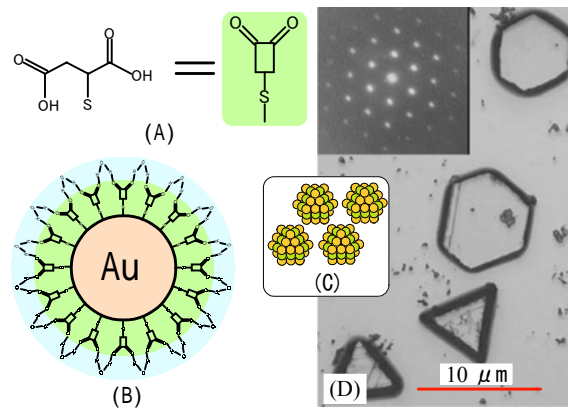


Fig.1 (A)メルカプトコハク酸(MSA) (B)MSA被覆金ナノ粒子 (C)超格子のモデル (D)金ナノ粒子の顕微鏡画像。挿入図は超格子の電子線回折像

《結果と考察》マイクロコイルの試作と性能テスト

直径50 μm の銅線で直径450 μm のNMRコイルを試作した。金ナノ微粒子の超格子結晶に存在する配位子と水分子を重水素化したサンプルを用いて測定したので、テストとして、重水の ^2H -NMRの測定を行い、単結晶の例として、まずは NaNO_3 単結晶の ^{23}Na -NMRの測定、及び固体 ^2H -NMRの測定の例として比較的複雑な構造を持つ重水素化したフェニトインの単結晶の測定を行なった。

Fig.2は共鳴周波数45MHzで得た重水90nL(90 μg)の重水素核の信号強度とパルス幅の関係を示したものである。積算なしでも十分な信号強度が得られた。

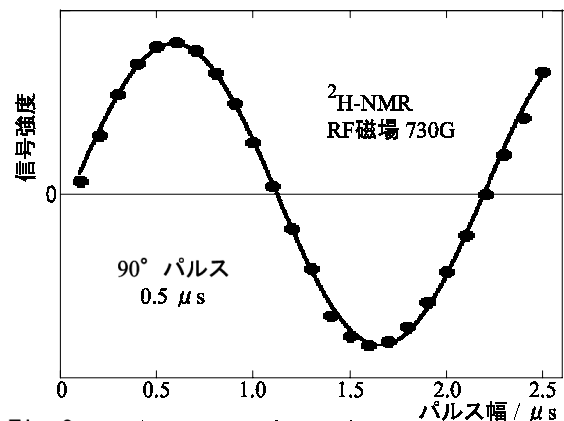


Fig.2 マイクロコイルを用いた信号強度のパルス幅依存性

このマイクロコイルではRFパワー200Wで90°パルスを0.5 μ秒という短い時間に行うことができることからこのマイクロコイル内には200Wで730Gという強いRF磁場が発生していることがわかった。ちなみに直径5mmのコイルではRFパワー1000Wで170Gであった。

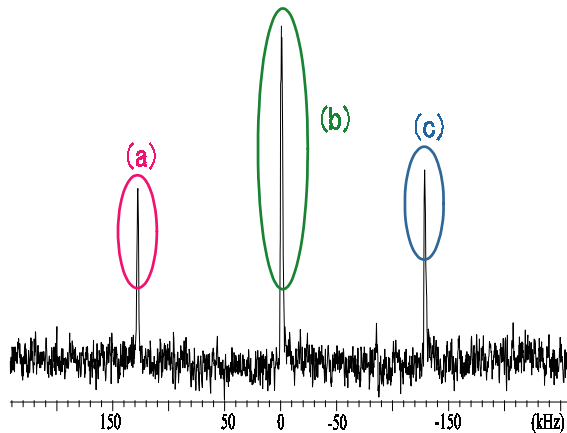


Fig. 3 ^{23}Na -NMRスペクトル

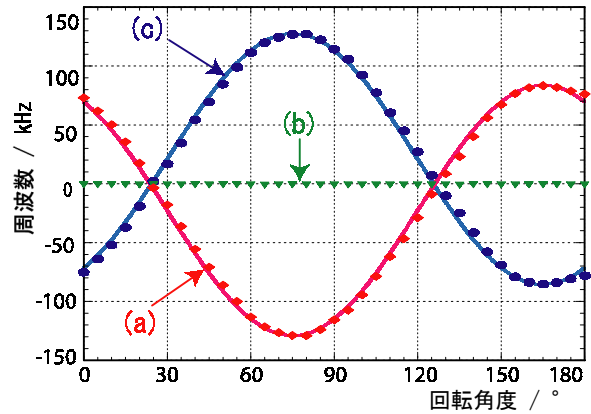


Fig. 4 ^{23}Na -NMRスペクトルのシフトの回転パターン

Fig.3は NaNO_3 の単結晶(体積20nL、質量50 μg)の ^{23}Na -NMRスペクトルを共鳴周波数79MHz、積算40回で得たものである。 ^{23}Na 核は $I=3/2$ の核スピンを持つのでスペクトルが(a)、(b)、(c)の3つに分裂している。Fig.4はこの ^{23}Na -NMRスペクトルのシフトの回転パターンである。四極子相互作用により、外部磁場と結晶の角度によってシフトが変化する。Fig.4から核四極子結合定数は $169 \pm 2 \text{ kHz}$ (文献値:168kHz)と求まり、マイクロコイルを用いて数十 nL という非常に小さな単結晶について、精度良くNMRスペクトルの回転パターンを測定できた。

また、重水素化したフェニトインの単結晶の ^2H -NMR測定も行った。観測周波数を中心に $\pm 80 \text{ kHz}$ 測定でき、細かいスペクトルまで観測できた。

MSA被覆金ナノ微粒子の粉末結晶の通常NMR測定

メルカプトコハク酸(MSA)被覆金ナノ微粒子の単結晶を測定する前段階として、ナノ微粒子の結晶に含まれる水分子の様子を調べるために、通常のコイルを用いた高速マジック角回転法(25kHz)により、MSA被覆金ナノ微粒子の粉末試料の ^1H -MAS-NMR測定を行った。Fig.5は異なる条件で調整した金ナノ微粒子の粉末結晶を測定したものである。いずれのスペクトルにも5ppm付近に水分子の信号が見られる。これはバルク水と近いシフト値である。また、(d)を除くスペクトルには7~8ppm付近にも異なる水の信号が見られる。(a)~(c)は配位子に酸をもち、(d)はナトリウム塩である。このことを考えると、7~8ppm付近の信号はメルカプトコハク酸のカルボキシル基のHと水素結合している水分子の信号と予想される。これらMSA被覆金ナノ微粒子の粉末結晶において、水分子やMSA配位子の運動性についても議論する。

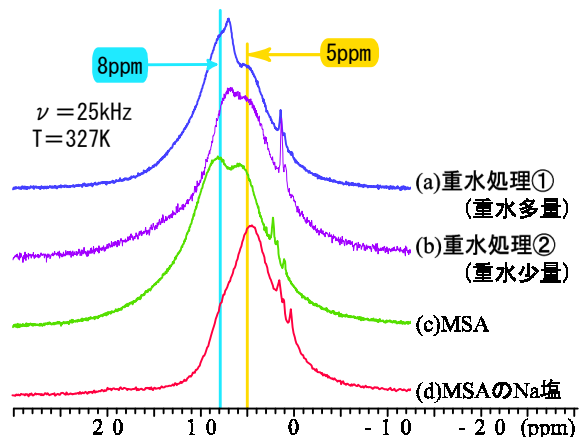


Fig. 5 種々の条件によるMSA被覆金ナノ粒子の ^1H -MAS-NMRスペクトルの変化