

多核種・多次元固体 NMR 分光法の魅力

—含水高压鉱物・含水アルミノケイ酸塩ガラスを例に—

薛 献 宇*・神 崎 正 美*

(2008年4月7日受付, 2008年9月3日受理)

Multi-nuclear, multi-dimensional solid-state NMR spectroscopy as an attractive structural probe: applications to hydrous high-pressure minerals and aluminosilicate glasses

Xianyu XUE* and Masami KANZAKI*

* Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University,
Misasa, Tottori 682-0193, Japan

Knowledge of the atomic structures of Earth's materials is indispensable for the understanding/modeling of macroscopic geochemical processes. Solid-state NMR spectroscopy offers a rich variety of advanced multi-nuclear, multi-dimensional techniques that can provide not only quantitative information about local structures around different elements (isotopes), but also direct information concerning atomic connectivities. Recently, we have applied some of these techniques to unravel the structures of (1) high-pressure hydrous minerals in the MgO-SiO₂-H₂O and Al₂O₃-SiO₂-H₂O systems (e.g. phase egg, δ -AlOOH, phase D, superhydrous B), which represent potential water reservoirs in the Earth's mantle, and (2) hydrous (alumino) silicate glasses (quenched melts), which serve as analogs for natural magmas. For the hydrous minerals, the states of Si-Al and Si-Mg order/disorder among octahedral sites and hydrogen distribution and hydrogen-bonding distances were clearly revealed. Such information would have been difficult to obtain by any other single technique. For the hydrous aluminosilicate melts, advanced NMR techniques provided the key information needed to end a long-standing controversy concerning the water dissolution mechanisms. Some of these results are summarized here to demonstrate the usefulness and wonder of advanced solid-state NMR spectroscopy.

Key words: NMR, mineral, glass, order-disorder, water, hydrogen bonding

1. はじめに

地球構成物質の原子レベルの構造解明はそれらの巨視的性質を理解・モデリングするために必要不可欠である。例えば、水の溶解は少量でもマグマの粘性等の性質に大きく影響を与えることが知られているが、その効果は実はマグマの組成や圧力によって大きく異なる。これはメルトの組成や圧力によって、マグマにお

ける化学種（ミクロな構造単位）が変化するためと考えられる。従って、複雑かつ多様な組成を持つ天然マグマの振る舞いを根本的に理解するには、系統的にメルト構造の組成・圧力依存性を解明する必要がある。同様なことは地球構成鉱物についても言える。物性のほかに、元素の分配や相関係なども構造と密接な相関がある。一般的に地球化学諸過程を本質的に理解するには、化学組成の分析や相の同定にとどまらず、元素の周りの局所構造（配位数等）や相のバルク構造（場合によっては表面構造）を解明することも非常に重要である。

* 岡山大学地球物質科学研究センター
〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田827

鉱物の結晶構造決定においてはX線や中性子回折法が主流であるが、X線が水素の位置やSi, Al, Mgのような原子番号の近い元素の分布には敏感でなく、また、回折法全般が平均的な構造しか与えないといった欠点がある。更に、メルト・ガラスのような長距離秩序をもたない物質については、限られた構造情報しか得られない。一方、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 分光法は個々の元素 (同位体) の周りの局所構造に敏感であるため、長距離秩序の有無にかかわらず構造決定に有効である。また、Si, Al, Mgの配置の秩序性や水素の分布と水素結合距離などについて、X線回折法を補って定量的な情報を容易に提供できる。さらに、NMRは個々の元素の周りの局所構造情報を与えるのみでなく、多様な次元・多次元測定法を生かすことにより、原子間のつながりの情報も直接提供できるのが大きな特長である。

筆者らは近年多核種・多次元固体NMR測定法を構造プローブとして、特に水を含む高压マントル鉱物及びケイ酸塩メルト (急冷ガラス) を対象に、原子レベルの視点で検証してきた。それによって、これまで長く論争が続いてきた問題への洞察や、他の手段から得難い構造情報を得ることができた。次節でNMRの基本原則を簡単に解説したのち、これらの研究成果を応用例として挙げながら、多核種・多次元固体NMR分光法の魅力を紹介する。NMRの基本をより深く知りたい方は、日本化学会編 (2006) を参照されたい。

2. NMRの基本原則

2.1 NMRの基本—原子核スピンをプローブに

NMRは文字通り、原子核の (Nuclear) 磁氣的 (Magnetic) 性質を利用し、共鳴現象 (Resonance) を観測する分光法である。基本的な構造プローブとなるのはスピンという原子核固有の性質である。周期表のほとんどの元素には最低一つスピン量子数 (I) がゼロでない核種 (同位体) が存在し、NMR測定の対象となり得る。例えば、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P は $I=1/2$ であり、 ^{23}Na , ^7Li , ^{87}Rb は $I=3/2$ であり、 ^{27}Al , ^{17}O は $I=5/2$ である。一方で、 ^{12}C , ^{28}Si , ^{16}O 等は $I=0$ のため、NMRでは見えない。

原子核は電子と同様、スピン角運動量 ($\hbar I/2\pi$) (\hbar : Planck 定数) 及びそれに比例する磁気モーメント μ ($=\gamma\hbar I/2\pi$) をもつ。比例定数 γ はそれぞれの原子核の固有値であり、磁気回転比 (gyromagnetic ratio) とよばれる。スピン量子数 I をもつ原子核にはスピン

磁気量子数 m ($m: -I, -I+1, \dots, I$) に対応する $2I+1$ のエネルギー状態が存在する。それぞれの状態のエネルギー値は静磁場がない場合は等しいが、原子核を磁場強度 B の静磁場に置くと、ゼーマン相互作用により $-\gamma\hbar m B/2\pi$ に分裂する。隣接エネルギー準位は $\Delta E = \gamma\hbar B/2\pi$ のエネルギー差をもつ。それに対応する周波数 $\nu = \Delta E/h = \gamma B/2\pi$ の電磁波を試料に照射すると、核スピンによるエネルギーの吸収が生じる。この現象は共鳴とよばれる。NMRの共鳴周波数は一般的にラジオ波 (RF) の範囲に対応する。静磁場強度並びに原子核の γ が大きいほど共鳴周波数が高い。 γ の最も大きい ^1H 核の共鳴周波数は広く NMR 装置の磁場強度の指標に用いられている (たとえば、9.4 Tesla (T) = 400 MHz, 21.8 T = 930 MHz)。

NMR装置は磁石、プローブ、送・受信機系、制御用コンピュータ、パルスプログラマー等から構成される。そのうち、磁石の中心の円筒形の空間に挿入される NMR プローブは装置の心臓部とも言える。プローブの内部には試料管を挿入する空間、及びその周りに RF 電磁波を試料に照射したり、試料からの信号を検出したりするための共鳴用コイル等が配置されている。目的に応じて、多様な NMR プローブが存在する。

初期の NMR 実験では連続的に静磁場強度または電磁波周波数を掃引する連続波 (CW) 法が一般的であったが、現在ではほとんどパルス法を用いるようになってきている。最も基本的なパルス NMR 実験 (いわゆるシングルパルス NMR, Fig. 1a) では、静磁場に垂直方向から短い RF パルスを試料に加えたのち、試料からの微弱な信号の時間的変化 (自由誘導減衰, free induction decay: FID) を観測する。後者をフーリエ変換することによって、通常の周波数領域の NMR スペクトルが得られる。パルス NMR のメリットの一つは信号平均化 (signal averaging) によって、信号対ノイズ比 (signal to noise ratio, S/N) を容易に向上させられることである。 n 回の測定を繰り返すと、S/N は \sqrt{n} の割合で向上する。ここで注意しないといけないのはパルスを照射する前に十分な待ち時間 (recycle delay) をとる必要がある。後者はスピン—格子緩和 (または縦緩和) とよばれるスピン系の熱平衡状態に回復する緩和過程の時定数 T_1 及びパルス角 (α) と関係する。 $\pi/2$ パルスを用いた実験の場合は、定量的な強度を得るには、パルスの繰り返し時間 τ (= 取り込み時間 + 待ち時間) は T_1 の 5 倍以上にする必要がある。

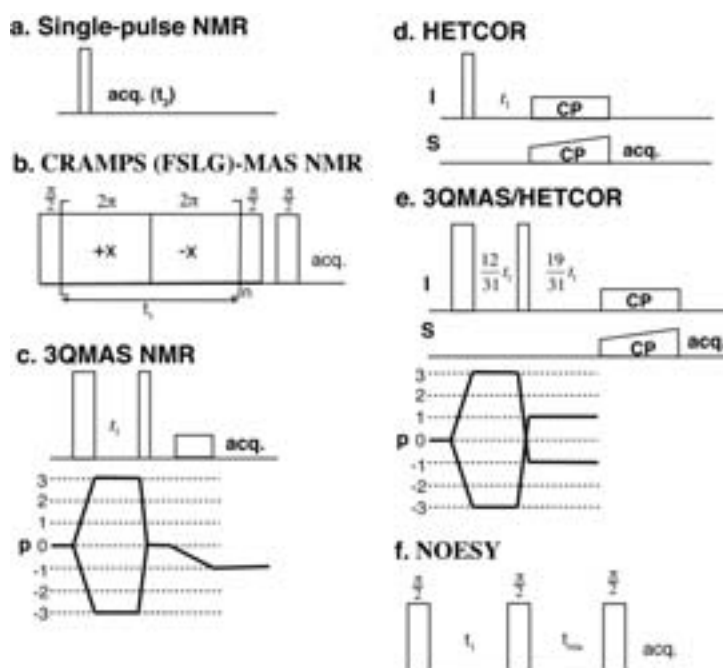


Fig. 1 Pulse sequences for single-pulse NMR (a), CRAMPS (FSLG)-MAS NMR (b), 3QMAS NMR (c), HETCOR (d), 3QMAS/HETCOR (e), and NOESY (f).

る。単位時間あたりの S/N を最大にするには、 τ は下記の Ernst 角 (Ernst, 1966) に従って設定する。

$$\cos \alpha = \exp(-\tau/T_1)$$

NMR は分光法の中で最も共鳴周波数が低いため、Raman 等の他の分光法に比べてはるかに検出感度が低く、微量成分元素よりも主要成分元素・副成分元素が測定対象と考えるべきである。それでも NMR 測定をめぐる技術の進歩は目覚ましいものである。例えば、現在高圧下で合成した少量 (数 mg) の本来は無水鉱物 (nominally anhydrous mineral) 中の微量 (数百 ppm 以下) の水素でも容易に検出できる。

一般的に NMR 測定の感度は観測核の γ 、静磁場強度 (B_0)、同位体濃度、測定温度 (T)、緩和時間等に依存する。目安として NMR シグナル強度 S は下記の式で表す (MacKenzie and Smith, 2002)。

$$S \propto N \gamma^3 B_0^2 I(I+1)/T$$

ただし、文献によっては $\gamma^{5/2}$ 、 $B_0^{3/2} \sim B_0^{7/4}$ に比例するとされる場合もある。ここで N は試料中の観測核の数である。シグナル強度が単純に N に比例するため、NMR は定量性に優れた測定法である。NMR 検出感度は磁場強度が高いほど高いため、現在超伝導磁石を

用いた静磁場発生が主流である。磁場強度は数テスラ (T) から 20 T 以上までの装置がある。本論文で報告した NMR データは全て筆者の実験室にある 9.4 T 装置を用いて測定したものである。磁場強度が一定では、核の γ (共鳴周波数) が大きいほど、測定感度が高い。本論文で応用例として取り上げた核種の 9.4 T における共鳴周波数は 400.4 MHz (^1H)、104.3 MHz (^{27}Al)、79.5 MHz (^{29}Si) である。一般的に天然存在度の低い核種 (たとえば、 ^{17}O : 0.037%) の場合は、同位体濃縮試料を用いると感度が大きく向上する。試料の量に制約がない場合は、試料管のより大きいプローブ (外径 4 mm, 5 mm, 7 mm, 9 mm など) を用いると良い。逆に高圧合成試料のように少量しか入手できない場合は、充填因子 (filling factor) の観点から、試料の量に見合った径の小さいプローブ (1.0 mm, 1.6 mm, 2.5 mm など) を用いた方が、単位 mg あたりの試料の S/N が良くなる。径の小さいプローブのもう一つのメリットは、より速い回転速度が実現できることである (次節参照)。それぞれのプローブの試料管の容量と回転速度上限はメーカーなどにより異なるが、筆者の実験室で用いている Varian Narrow Bore T 3 MAS NMR プローブの場合は、1.6 mm (外径) = 8 μl (容量), 40 kHz (回転速度); 3.2 mm (外

径) = 22 μ l (容量), 25 kHz (回転速度); 4 mm (外径) = 52 μ l (容量), 18 kHz (回転速度) のようになっている。また、後述のように様々なファクターが NMR ピークの線幅に影響する。高分解能化を実現させる様々な手法により NMR 検出感度も向上する。

NMR は核種ごとに共鳴周波数が異なるため、核種の識別が容易にできるが、それ自体は NMR 測定のための目的ではない。特定の核種の周波数に同調させ、核種ごとに測定するのが一般的である。NMR が構造解析に役立つのは核スピンのエネルギーには外部磁場との相互作用に加えて、原子核の周りの電子や構造内の他の原子核との内部相互作用の情報も織り込まれているためである。つまり、NMR は原子核スピンをプローブとして、局所構造の情報を提供する手法である。

2.2 様々な内部相互作用

固体高分解能 NMR は主に反磁性物質に応用される。これは金属や常磁性体のような不対電子を含む物質では、核スピンのそれより大きな磁気モーメントをもつ電子スピンと間の相互作用が支配的な内部相互作用となる。それにより、NMR ピークがきわめて広くなり、通常の高分解能装置では測定できなくなる場合が多い。また、反磁性物質に常磁性不純物 (たとえば、FeO) が数 wt% でも含まれると、NMR ピークが大きく広がるため、天然試料の高分解能 NMR 測定に制約が生じる。ただし、反磁性物質 (特に ^{29}Si などの γ の相対的に低い核種) の T_1 は通常長い (数秒から数時間まで) ものが多く、 T_1 を短縮するためにわざと試料に少量 (0.1~0.2 wt% 程度) の常磁性不純物を添加することもある。以下では反磁性物質に限定して議論を進める。

反磁性物質の核スピンの内部相互作用は一般的に外部静磁場とのゼーマン相互作用に比べて弱く、後者の摂動として扱う。内部相互作用はスピン 1/2 の場合は、化学シフト相互作用、磁気双極子相互作用、スピン結合相互作用が挙げられる。スピン量子数が 1/2 より大きい場合はそれに加えて、核四極子相互作用がある。

2.2.1 化学シフト相互作用 (chemical shift interaction) 物質の中の原子核は裸ではなく、電子の雲で覆われている。電子の磁気遮蔽により、核の感じる有効磁場が外部磁場と微妙ながら強度が異なり、また、電子構造によっても変化する。つまり、共鳴周波数は電子構造の関数である。また後者は対象原子の周りの局所構造に支配されるため、共鳴周波数は核種

ごとの局所構造のプローブとなる。試料の共鳴周波数 ν は一般的に基準物質の共鳴周波数 ν_0 に対する相対的ずれである化学シフト (chemical shift) δ (ppm) で表される。

$$\delta \text{ (ppm)} = 10^6 \times (\nu - \nu_0) / \nu_0$$

化学シフトの基準物質として、 ^1H , ^{13}C , ^{29}Si の場合はテトラメチルシラン (tetramethyl silane: TMS), ^{27}Al の場合は 1 mol L $^{-1}$ Al(NO $_3$) $_3$ 水溶液が広く用いられる。化学シフト表記のメリットは、その値が測定に用いた外部静磁場強度に依存せず、単純に局所構造の指標となることである。

2.2.2 磁気双極子相互作用 (dipolar interaction) 核スピンは磁気モーメントを持つため、互いに磁気双極子相互作用が生じる。この相互作用の大きさはそれぞれの核の磁気モーメント、核間距離 (r) 及び核間ベクトルと静磁場のなす角度の関数である。相互作用を表す式の定数部分 $D = \gamma_1\gamma_2(\hbar/2\pi)r^{-3}$ は双極子結合定数 (dipolar coupling constant) とよばれる。

磁気双極子相互作用は同種核双極子相互作用と異種核双極子相互作用に大別できる。

2.2.3 スピン結合相互作用 (spin coupling interaction) 磁気双極子相互作用とは別に、二つの核の間に存在する結合電子を介したスピン結合相互作用 (J 結合または間接スピン-スピン相互作用ともよばれる) が存在する。その大きさは J 結合定数 (J coupling constant) とよぶ。この相互作用は溶液 NMR 測定では共鳴線に分裂をもたらすが、磁気双極子相互作用よりはるかに弱いので、通常固体 NMR 測定において分裂は直接観測されない。

2.2.4 核四極子相互作用 (nuclear quadrupolar interaction) スピン量子数が 1/2 より大きい核 (四極子核) は磁気モーメントのほか、電気四極子モーメント (eQ) をもつ。後者は対象核周囲の原子の配置から生じる電場勾配 V と相互作用し、エネルギー準位をさらに修飾する。この相互作用の大きさはそれぞれの原子核の固有値である電気四極子モーメント、及び電場勾配の大きさと対称性 (非対称因子 η_Q) に依存する。電気四極子モーメントと電場勾配テンソルの最大主値の積 e^2qQ は核四極子結合定数 (nuclear quadrupolar coupling constant) とよばれる。一般的に電氣的相互作用は磁氣的相互作用に比べて圧倒的に強いので、核四極子相互作用は内部相互作用の中で

最も大きい。

2.3 固体高分解能 NMR 法と局所構造情報

核スピンの内部相互作用は全て方向依存性がある。溶液 NMR の場合、分子の速い回転運動により、相互作用の異方成分が平均化され消滅し、等方成分のみが残される。そのうち、磁気双極子相互作用と核四極子相互作用はトレースレス（等方成分がない）のため、完全に消去される。従って、溶液 NMR スペクトルには等方化学シフトと等方スピン結合相互作用のみが寄与し、高分解能を容易に実現できる。一方で、静止粉末固体試料の NMR では、全ての相互作用の方向依存性によりピークが広がり、異なった構造単位を区別することが困難である。そのため、高分解能固体 NMR を実現するには、人為的に内部相互作用の異方成分を消去する必要がある。

MAS NMR 法 固体高分解能 NMR の中核をなす手法はマジック角回転 (Magic Angle Spinning, MAS) 法である。MAS NMR 測定のためのプローブ (MAS NMR プローブ) は固体 NMR 装置の標準装備となっている。MAS 法は試料を静磁場から 54.74 度 (マジック角) 傾けた軸の周りで高速回転させながら、NMR 測定を行なう方法である。それにより、全ての内部相互作用の一次の摂動項の異方成分が回転周期ごとに平均化され消滅する。このマジック角はちょうど立方体の対角線が各面となす角度であり、任意の対称性を持つ相互作用が MAS により立方対称性に平均化されることになる。この手法により分解能の劇的な改善が実現されたため、マジック角回転と名付けられたわけである。後述のように、NMR には他にも試料の回転や多重パルスにより、自由自在に系の相互作用を操り、時には邪魔な相互作用を消したり、時には必要な相互作用を再導入したり、多彩な測定法が存在する。それにより多様な局所構造及び直接原子間のつながり情報が引き出せる。ノーベル賞受賞者の Ernst ほかが著書 (Ernst *et al.*, 1987) で述べた「一部の NMR 実験は魔法 (sorcery) に近い」という言葉からも NMR の奥深さと醍醐味が読み取れる。

MAS により全ての内部相互作用の一次の摂動項の異方成分が回転周期ごとに平均化され消滅するが、高次項の異方成分が消滅するとは限らない。内部相互作用のうち、化学シフト相互作用とスピン結合相互作用は一次の摂動項での扱いで十分であるため、異方成分が MAS により完全に消滅する。また、スピン結合相互作用は前述のように弱いため、固体ではスペクトル

への影響はほとんど無視できる。そのため、 ^{29}Si , ^{13}C のような天然存在度の低い (同種核磁気双極子相互作用が無視できる) スピン 1/2 の核種は、MAS NMR によって、等方化学シフトに対応するシャープなピーク及び両側に回転周波数ごとに現れるシャープな回転サイドバンド (spinning sideband) からなる高分解能 NMR スペクトルが得られる。ピークの線幅は回転速度に依存せず、化学シフトの分布を反映する。また、サイドバンドの相対強度は静止試料のスペクトルの線形を反映する。そのため、サイドバンドの寄与 (相対強度と数) を減らすには、速い回転速度を用いれば良い。静止試料のスペクトルの広がりよりも速く回転させると、サイドバンドが完全になくなる。逆にサイドバンドの強度分布から化学シフトテンソルの主値を見積もる場合は、遅い回転速度を用いる。

異種核磁気双極子相互作用がさほど強くない場合も高速 MAS により高分解能 NMR スペクトルが得られる。強い異種核磁気双極子相互作用、強い同種核磁気双極子相互作用、及び核四極子相互作用が存在する場合、高分解能を実現するにはさらに工夫が必要である。以下で代表的な方法を紹介する。

デカップリング (decoupling) 水素を多く含む化合物 (含水鉱物や有機化合物など) の ^{29}Si , ^{13}C MAS NMR 測定によく見られるように、強い異種核磁気双極子相互作用と強い ^1H - ^1H 同種核双極子相互作用がともに存在する場合は、通常の回転速度では異種核磁気双極子相互作用が MAS により完全に消去されない。高分解能を実現するためには、異種核デカップリングとよばれる方法が一般的に用いられる。つまり、観測核の取り込み中に ^1H に強い RF 磁場を照射することにより、 ^1H の二つのエネルギー状態が速く入れ替わり、観測核と ^1H 核間の異種核間磁気双極子相互作用及びスピン結合相互作用の両方が平均化され消滅する。デカップリングは ^1H 以外の核にも適用できる。装置には二つの周波数を同時に照射できる 2 チャンネル以上のプローブが必要である。デカップリングは溶液 NMR の場合でも異種核間スピン結合相互作用を消去するために一般的に用いられる。ただし、固体の磁気双極子相互作用がはるかに強いため、溶液 NMR に比べてより強い RF 磁場が要求される。

CRAMPS 法 同種核双極子相互作用が強い (回転周波数が同種核双極子相互作用による周波数の広がり比べて低い) 場合は、双極子相互作用によるピークの広がりが MAS によって完全に消去されない。これ

はエネルギー差の小さい同種核間のエネルギーのやり取り（スピン交換）に由来する。特に水を多く含む化合物の ^1H NMRによく見られる。同種核双極子相互作用に起因する MAS NMR ピークの広がりや回転速度の増大につれて小さくなるため、回転速度が速いほど分解能がよくなる。現在30~70 kHzまで回転できる MAS NMR プローブも市販されている。筆者の実験室でも40 kHzまで回転できる MAS NMR プローブを備えている。同種核双極子相互作用がさほど強くない場合、例えば1~2 wt% H_2O を含むガラスや微量の水を含む鉱物は、20 kHz以下の回転速度で十分な分解能が得られる（Xue and Kanzaki, 2004; Xue and Kanzaki, 2006; Xue and Kanzaki, 2007a; Xue and Kanzaki, 2008; Xue *et al.*, 2006）。しかし、同種核双極子相互作用が強い系、例えば後述の $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相の ^1H NMRでは、40 kHzの回転速度を用いても MAS NMR 測定では十分な分解能が得られない。

同種核双極子相互作用が強い系に対して、高分解能 NMR スペクトルを得る一つ有効な方法は CRAMPS (Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy) 法である。つまり、マジック角で回転させながら、多重パルスにより同種核双極子相互作用を消去（同種核間双極子デカップリング）する方法である。CRAMPS といっても様々なパルス系列が発表されてきた（詳しくは Vinogradov *et al.* (2004) 参照）。従来の CRAMPS 法（例：WAHUA-4, MREV-8, BR-24）はほとんど準静止状態（回転速度が数 kHz 以下）で行なわれる。これは回転と多重パルスの干渉を防ぐためである。近年より高速回転（10~20 kHz）でも適応できるパルス系列（例：FSLG, PMLG, DUMBO）がいくつか登場した。それにより MAS と多重パルスの両方で同種核双極子相互作用を効率的に消去できるため、分解能は従来の CRAMPS 法より高い。特に2次元（2D）CRAMPS-MAS NMR 法（Fig. 1b）は取り込み（acquisition）時間 t_2 の間ではなく、励起パルスの後の展開時間 t_1 の間に同種核間双極子デカップリングをするため、通常の MAS プローブでも質の高いスペクトルが得られる。この測定法は多くの2次元 NMR 法と同様、二つの時間変数（展開時間 t_1 と測定時間 t_2 ）に対してフーリエ変換により、高分解能の CRAMPS (F_1) 次元と通常の MAS (F_2) 次元で構成される2次元 NMR スペクトルが得られる。いずれのパルス系列でも、CRAMPS スペクトル（次元）の化学シフトスケールが多重パルスによって縮む

ため、標準物質を用いてスケール因子を実験で決定し、補正する必要がある。

例として、Fig. 2にギブス石 ($\text{Al}(\text{OH})_3$, gibbsite) の1次元（1D） ^1H MAS NMR（回転速度：40 kHz）と2D ^1H CRAMPS-MAS NMR スペクトル（回転速度：15 kHz）を比較する。後者では FSLG (Frequency-switched Lee-Goldburg) 法を同種核間双極子デカップリングに用いた。ギブス石の結晶構造 (Saalfeld and Wedde, 1974) には結晶学的に非等価な6つの水素サイトが存在するが、1D MAS NMRでは40 kHz

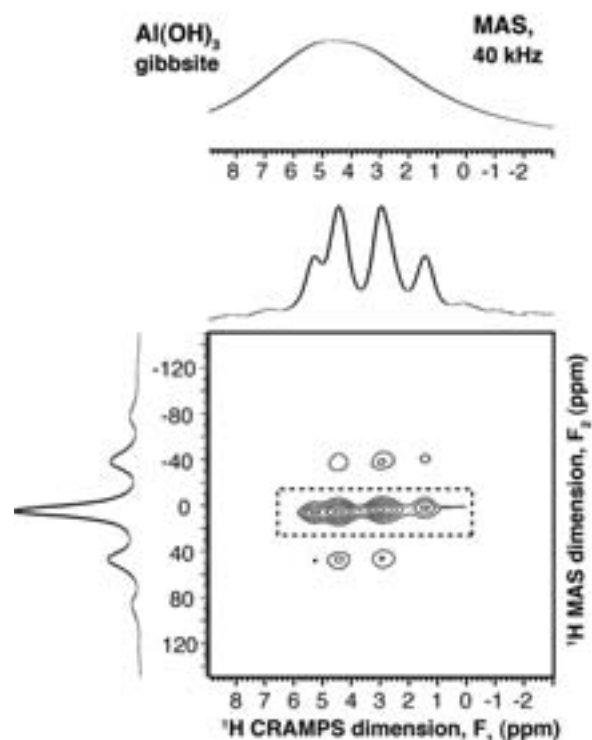


Fig. 2 1D ^1H MAS NMR spectrum obtained at a spinning rate of 40 kHz using a 1.6 mm Varian T3 MAS NMR probe (top), and 2D ^1H CRAMPS-MAS NMR spectrum with total projection on each dimension obtained at a spinning rate of 15 kHz using a 2.5 mm Varian T3 MAS NMR probe (bottom) for gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). The chemical shift scale in the CRAMPS dimension has been corrected. Peaks enclosed in a dotted box in the 2D spectrum are the central bands; all others are spinning sidebands. The small, sharp peaks near 1.2 and 0.8 ppm are from the background, as confirmed by measurement on empty rotor. Data from Xue (unpublished) (top) and Xue and Kanzaki (2007b) (bottom).

の回転速度でも一つの広幅ピークしか得られない。一方、2D ^1H CRAMPS-MAS NMR スペクトルからは、はっきりと4つのピークが分離された。ピークの相対強度は約1:2:2:1で、6つの水素サイトに対応する (Xue and Kanzaki, 2007b)。

MQMAS NMR 法 MASのみで高分解能 NMR スペクトルが得られないもう一つの核種グループは四極子核種である。これは電気四極子相互作用が一般的に大きく、2次摂動項も無視できないためである。周期表の大半の核種は半整数スピン (たとえば、 $3/2$, $5/2$) をもつ四極子核種であるため、これらに限定して議論を進める。四極子相互作用の1次項は、MASで完全に平均化され消滅するが、2次項は角度依存性が異なるため、MASではスケールアップされ線幅が1/3程度に縮まるが、完全には消去されない。そのため、スピン $1/2$ の核の場合に比べてかなり低い分解能しか与えない。構造の単純な単一相試料の場合は、MAS NMR スペクトルの線形をシミュレートすることにより、等方化学シフトを含め NMR パラメータを抽出することは可能であるが、複数のサイト (相) や無秩序構造をもつ試料の場合は、スペクトルの解釈が困難になる。

半整数スピンをもつ四極子核種の高分解能 NMR を実現するために、DOR (Double Rotation) (Samson *et al.*, 1988), DAS (Dynamic Angle Spinning) (Mueller *et al.*, 1990), MQMAS (Multiple Quantum MAS) (Frydman and Harwood, 1995), STMAS (Satellite Transition MAS) NMR (Gan, 2000) など、いくつかの測定法が提案されてきた。そのうち、原理的に最も直感的なのは DOR 法である。つまり、試料を二つの独立した軸に対して同時に回転させる。一つの軸は相互作用の一次項を消去するためのマジック角で、もう一つは2次項平均値がゼロになる角度 (30.56 または 70.12 度) である。DAS 法は同様に試料の向きを制御する手法であるが、同時にではなく、測定中に試料の向きを二つの角度 (37.38 度と 79.19 度) の間で切り替え、1次項と2次項の異方成分の時間的平均値をともにゼロにする。二つの手法はいずれも特殊なプローブが必要であり、技術的にも容易でないため、広く普及しているとはいえない。それに対して、MQMAS NMR 法は多重パルスと MAS を組み合わせた NMR 測定法で、通常の MAS NMR プローブで測定できるために、近年広く利用されるようになった。また、STMAS NMR 法は試料回転の安定性やマジック角の調整への要求がより厳しい

が、基本的に同様な情報を与える。ここでは MQMAS NMR 法のみを紹介する。その他の方法は日本化学会編 (2006) を参照されたい。

MQMAS NMR 法は半整数スピンを持つ核の $1/2 \rightarrow -1/2$ 準位間の1量子コヒーレンス (中央遷移) と $m \leftrightarrow -m$ 準位間の多量子 (例: $m = 3/2$ は3量子, $m = 5/2$ は5量子) コヒーレンスの角度依存性の類似性を利用する。強力な RF パルス照射により系を多量子コヒーレンスに励起し、 t_1 の間展開させた後、1量子コヒーレンスに移動させ、観測する (Fig. 1c)。多量子コヒーレンスと1量子コヒーレンスにおける時間が適切な条件を満たすと、四極子相互作用の角度依存性が時間的に平均化され消滅し、四極子相互作用の等方項 (等方四極子シフト) と等方化学シフトのみに規定される高分解能スペクトルが得られる。一般的に MQMAS NMR は2次元測定法である。二つの時間変数 (展開時間 t_1 と測定時間 t_2) に対してフーリエ変換 (パルス系列によってはシェアリング変換も) することにより、高分解能の等方次元 (F_1) と通常の MAS 次元 (F_2) で構成される2次元 NMR スペクトルが得られる。等方次元の高分解能化により、ピークの分離がよくなる。また、MAS 次元方向に沿って取ったそれぞれのピークの断面図がそのサイトの MAS スペクトルを与え、あたかも個々のサイトを別々に取り出して MAS NMR 測定したような結果となる。

例として、ギブス石の ^{27}Al 3QMAS NMR スペクトルを Fig. 3 に示す。ギブス石の結晶構造 (Saalfeld and Wedde, 1974) には結晶学的に非等価な2つの Al サイトを含む。これらは1D MAS NMR スペクトルでは重なった広幅のピークを与えるが、 ^{27}Al 3QMAS NMR スペクトルでははっきりと分離されている。等方次元への投影は二つの対称的なピークで構成される。それぞれのピークの MAS 断面図の線形をシミュレートすることにより、等方化学シフトのほか、四極子結合定数と非対称因子の値も引き出せる (Fig. 3 参照) (Xue and Kanzaki, 2007b)。いずれのパラメータも局所構造の情報を与えるため有用である。

要約すると、固体高分解能 NMR の最も基本的な手法は MAS NMR 法である。 ^{29}Si , ^{13}C のような天然存在度の低い (同種核磁気双極子相互作用が弱い) スピン $1/2$ の核種の場合は、MAS (または MAS と異種核デカップリングの組み合わせ) により高分解能 NMR が実現される。含水鉱物や有機化合物の ^1H NMR のような、同種核双極子相互作用が強い場合は、超高速

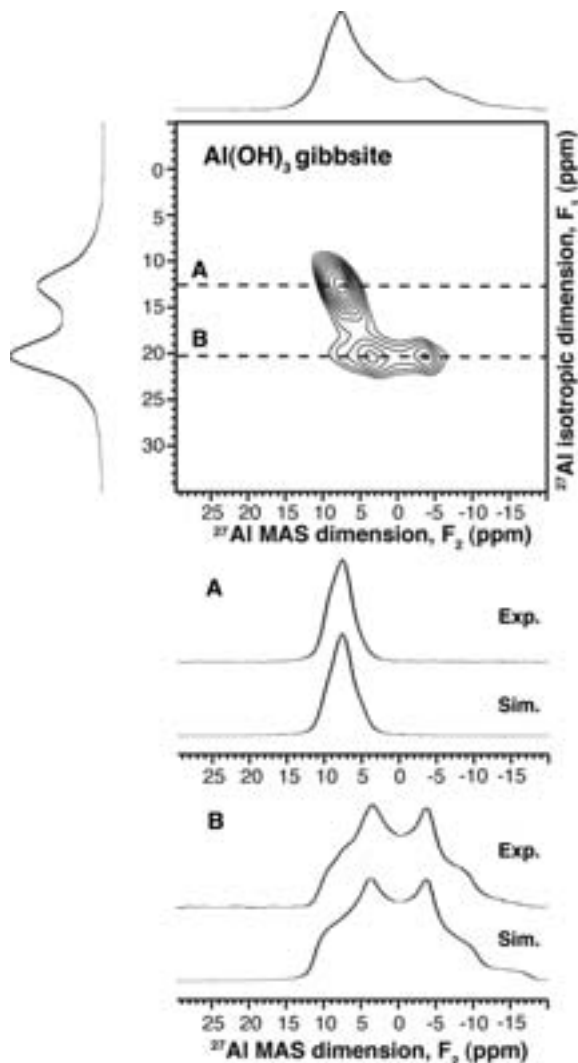


Fig. 3 2D ^{27}Al MAS NMR spectrum with total projections on each dimension for gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) obtained at a spinning rate of 20 kHz using a 2.5 mm Varian T3 MAS NMR probe (top), and comparison between the MAS cross sections A and B along F_1 peak maxima as marked by horizontal lines in the 2D spectrum and the corresponding simulations (bottom). Data from Xue and Kanzaki (2007 b).

MAS NMR または CRAMPS 法が用いられる。1/2 より大きい半整数スピンをもつ四極子核種の場合は、MQMAS NMR 法等を用いることにより、高分解能スペクトルが得られる。

NMR パラメータと局所構造 高分解能 NMR から抽出できる NMR パラメータはスピン 1/2 の場合は化学シフト (等方値及びテンソル主値)、四極子核種の

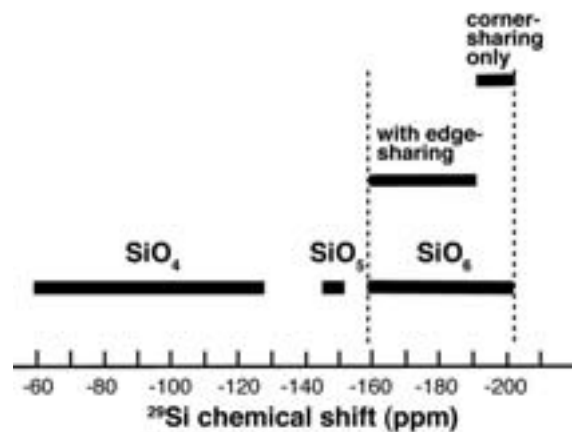


Fig. 4 Range of ^{29}Si isotropic chemical shifts for SiO_4 , SiO_5 and SiO_6 polyhedra in silicates (excluding data for phosphorus-bearing silicates). Compiled from data in Phillips *et al.* (1997); Stebbins (1995) and Xue *et al.* (2006).

場合は、化学シフト、四極子結合定数と非対称因子である。これらのパラメータにはいずれも局所構造の情報が織り込まれている。その構造的解釈は構造既知の結晶の NMR データから経験的な相関を利用することが多かったが、近年第一原理計算からもかなり正確に予測できるようになりつつある。NMR 研究は測定と計算の双方から進めた方が良い時代になっている。筆者の研究室でも日常的に両方向になっている。

地球物質の核種ごとの NMR パラメータと局所構造の相関に関する知識はこれまでかなり蓄積されてきた。詳しいことは総論 (Kirkpatrick, 1988; Stebbins, 1995; MacKenzie and Smith, 2002) を参照されたい。ここでは ^{29}Si と ^1H の等方化学シフトにのみふれる。一般的に化学シフトは観測対象の原子と直接繋がっている原子の種類と数に最も影響を受ける。その次は第 2 近接原子であり、より遠い原子の影響は相対的に弱くなる。ケイ酸塩の ^{29}Si 等方化学シフトを例に挙げると、もっとも影響するのは Si の周りの酸素による配位多面体の配位数 (SiO_4 : $-60 \sim -128$ ppm; SiO_5 : ~ -150 ppm; SiO_6 : $-158 \sim -203$ ppm) (リン (P) を含む相のデータを除く) である (Fig. 4)。 SiO_4 四面体の場合は、次に影響するのは SiO_4 と頂点を共有する四面体の種類 (SiO_4 , AlO_4 等) と数、 SiO_4 間の Si-O-Si 角度などである。n (=0~4) 個の SiO_4 または AlO_4 四面体と繋がっている SiO_4 四面体は Q^n 種と呼び、それぞれ化学シフトが異なる。また、n が一定の場合でも、繋がっている四面体における Si/Al 比に

よって化学シフトが変わる (Kirkpatrick, 1988; Stebbins, 1995)。SiO₆八面体については、他の四面体・八面体と頂点共有のほか、稜共有もよく見られる。また、直接繋がっている多面体の数も多いため、解釈が複雑になりがちである。一般的に頂点共有と稜共有が共存する場合は、後者の方が²⁹Si 化学シフトへの影響が大きいことが最近の研究 (Xue *et al.*, 2006) から分かった。詳しくは次節で紹介する。

¹H 化学シフトが水素結合に依存することは以前からよく知られているが、最近筆者らが一連の水酸化物・オキシ水酸化物の高速 MAS NMR 及び CRAMPS 測定をし、この相関をより精密に決定した (Xue and Kanzaki, 2007b)。Fig. 5では¹H 化学シフト δ_i^H と水素結合距離 R(O-H \cdots O) の相関を示す。R(O-H \cdots O) \leq 2.8 Å のデータから下記の線形的相関が R² = 0.98の精度で得られた (Xue and Kanzaki, 2007b)。

$$\delta_i^H(\text{ppm}) = 90.3 - 30.4 R(\text{O-H}\cdots\text{O}) (\text{\AA})$$

この相関はこれまで地球物質に広く応用されてきた、限られたデータに基づいた Eckert *et al.* (1988) の相関より優れており、構造未知の結晶や非晶質無機物質の水素結合距離の決定に役立つ。また、Fig. 5から明らかになったように、R(O-H \cdots O) > 2.8 Å の場合は、¹H 化学シフトと R(O-H \cdots O) の相関の傾きが小さくなり、また、水素結合距離以外の要因からの影響によると思われるばらつきが目立つようになる。そのため、水素結合の弱い系では、¹H 化学シフトから正確に水素結合距離を見積もることが難しい。同様な結論は OH 伸縮振動を観察する振動分光法にもいえる (Libowitzky, 1999; Xue and Kanzaki, 2007b; Xue *et al.*, 2006)。

¹H 化学シフトと水素結合距離の良い相関から、一見¹H NMR が含水種の識別には向かないと思われがちであるが、実際にはそれぞれの含水種の局所構造によって水素結合距離の範囲が異なる場合が多いため、理想的な場合は含水種の識別にも用いられる。例えば、後述のような自由 OH (Si や Al と結合せず、Mg などのアルカリ・アルカリ土類金属にのみ結合する OH) 種は水素結合を形成する傾向が弱く、一般的に低い化学シフト値を示す。また、4配位アルミニウムの Al-OH 種も同様な傾向がある。一方、Si-OH 種は系の組成によって、広い水素結合距離範囲を示す。Si-OH-Al (架橋 OH) 種は強い水素結合を形成する傾

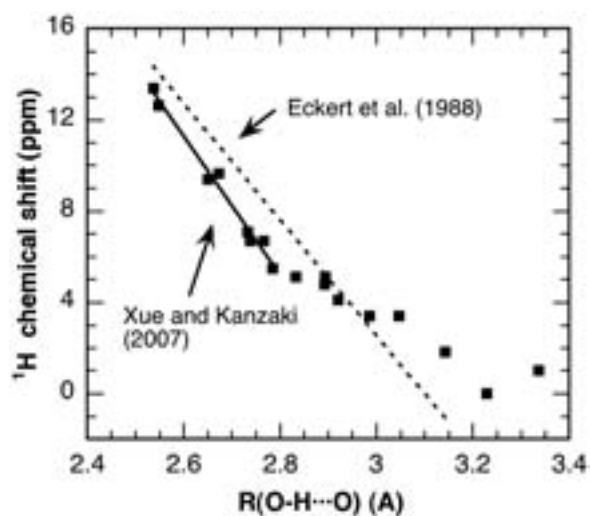


Fig. 5 Correlation between ¹H chemical shift and O-H \cdots O distance, R(O-H \cdots O), for hydroxides and oxyhydroxides from Xue and Kanzaki (2007b), and least-square linear fit of those data with R(O-H \cdots O) \leq 2.8 Å. Also plotted for comparison is the linear correlation line derived by Eckert *et al.* (1988) from older NMR data for inorganic and organic compounds.

向がある。これらは第一原理計算と NMR 測定の両方から明らかになった (Xue and Kanzaki, 2001; Xue and Kanzaki, 2004; Xue and Kanzaki, 2007a)。次節で挙げる応用例からも分かるように、それぞれの含水種の水素結合を形成する傾向に関する知識と二重共鳴などの NMR 実験の選択性を組み合わせることにより、¹H NMR が含水ガラスや鉱物中の含水種の分布を解明する最も有効な手法になる。

2.4 双極子相互作用とスピン結合相互作用：原子間つながりの糸口

ここまで試料の回転や多重パルス照射による固体高分解能 NMR 法を紹介した。そのなか、双極子相互作用はピークの広がり原因として消去する対象となっていた。しかし、実際に双極子相互作用は原子間距離に依存するため、貴重な原子間つながりの情報をもつ。同様に、スピン結合相互作用も原子間の化学結合のネットワークの情報を保持している。高分解能を維持しつつも、これらの相互作用のもつ原子間のつながり情報を引き出す多彩な NMR 実験法が存在する。ここでそのうちの典型的な例を紹介する。

CPMAS NMR と HETCOR 法 原子間つながり情報を提供する最も基本的な手法は交差分極 (cross

polarization, CP) MAS NMR 法である。交差分極は双極子相互作用とスピン結合相互作用のいずれも利用できるが、ここで双極子相互作用を利用する手法のみを紹介する。スピン I→S 間の交差分極法はスピン I を励起したのち、二つのスピンに対応する RF 磁場を同時に照射し (この時間は接触時間 (contact time) とよぶ)、スピン I から S へ分極移動させ、スピン S を観測する手法である。装置には二つの周波数を同時に照射できる2チャンネル以上のプローブが必要である。分極移動の条件は、二つのスピンの間に双極子相互作用があることと、同時照射の RF 磁場の強度が一定の条件を満たすことである。試料が静止または回転速度の低い準静止状態の場合は、下記の Hartmann-Hahn 整合条件が適応される。

$$\gamma_I B_I = \gamma_S B_S$$

ここで γ と B はそれぞれの核スピンの磁気回転比と RF 磁場強度である。

高速回転の場合は、MAS により異種核間の双極子相互作用の時間変動が生じるため、Hartmann-Hahn 整合条件の回転周波数 (ω_R) で変調されたサイドバンド条件が適応される。

$$\gamma_I B_I = \gamma_S B_S \pm n\omega_R, \quad n=1, 2$$

CPMAS NMR のなかで広く利用されているのが¹H から X 核 (¹H 以外の核、たとえば、²⁹Si) へ分極移動させ、X 核を観測する¹H→X CPMAS NMR である。そのメリットの一つは、 γ の最も大きい¹H 核から他の核種へ分極移動させることにより感度の増大につながる。また、¹H→X CPMAS NMR 測定では最適の繰り返し時間を左右するのは X 核の T_1 ではなく、¹H の T_1 である。後者のほうが短い場合が多いため、より短い待ち時間で測定を繰り返せるという利点もある。CPMAS NMR 法は¹H→X に限らず、逆の X→¹H や X→Y (X,Y ともに¹H 以外の核) など多彩な組み合わせが可能である。一般的に異種核間の分極移動を利用した測定法の感度は、励起スピンの磁気回転比 γ_{ex} と検出する核スピンの磁気回転比 γ_{det} と下記の相関がある。

$$S/N \propto \gamma_{ex} (\gamma_{det})^{3/2}$$

そのため、¹H→X→¹H のように二つの CP を組み合わせて、励起核と検出核のいずれも¹H とすることにより更に感度の向上につながる (Ishii and Tycko,

2000)。

CPMAS NMR 法は感度増大のほか、異種核間の空間的距離情報を与えるという大きなメリットがある。例えば、¹H→X CPMAS NMR は空間的に¹H に近い X 核を選択的に観測する。また、接触時間が短いほど選択性が良い。

1次元 CPMAS NMR 測定のほか、最初の核スピンを励起した後、展開時間 t_1 を導入することにより、2次元異種核相関 (HETCOR) スペクトルが得られる (Fig. 1d)。¹H→X HETCOR の場合は、¹H の展開時間に FSLG 等の同種核デカップリング (CRAMPS 多重パルス照射) を用いることにより、¹H 次元の高分解能化が容易に実現できる。また、²⁷Al→¹H HETCOR のような四極子核種が関わる場合は、MQMAS NMR と組み合わせると、2次元の高分解能 MQMAS/HETCOR スペクトルが得られる (Fig. 1e)。2次元 NMR への展開により、スペクトルの情報量が一段と増える。例えば、1次元スペクトルのみで分離できないピークが2次元展開により分離される場合がよくある。また、一方の核種のスペクトルの解読ができると、もう片方の解釈が簡単になるというメリットもある。パルス系列に時間の変数を増やせば、3次元以上の NMR 実験も可能である。具体的な応用例は次節で紹介する。

NOESY 法 同種核間のつながり情報を提供する様々な測定法も存在する。異種核と同様、双極子相互作用とスピン結合相互作用のいずれも利用可能である。ここで典型的な測定法として、2D NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) 法を紹介する。他に代表的な測定法として、様々な2量子 (double quantum, DQ) NMR 測定法が存在する。

NOESY 法の基本的なパルス系列は三つの $\pi/2$ パルスで構成される (Fig. 1f)。最初の $\pi/2$ パルスでスピン系を励起し、 t_1 時間で展開させたのち、二つ目の $\pi/2$ パルスで磁化を z 軸 (磁場方向) に回復させる。そこで混合時間 (mixing time) を経て、再び $\pi/2$ パルスで磁化を回転させ、観測する。展開時間 t_1 と取り込み時間 t_2 に対するフーリエ変換により、2次元同種核スペクトルが得られる。混合時間の間、同種核同士が双極子相互作用によりスピン拡散を生じる。一連の混合時間の異なる NOESY 測定により、異なったサイトの空間的関係 (同一相かどうか、空間的距離等) が得られる。

Fig. 6 に二つの水素サイトを含む superhydrous B

(含水マグネシウムケイ酸塩相, 詳細は次節参照) の ^1H NOESY スペクトルを例に示す。混合時間がゼロのスペクトルにはそれぞれのサイトに対応する4.5 ppm と3.2 ppm 付近の対角ピーク (diagonal peak, 二つの次元の周波数が同じであるピーク) が見られる (Fig. 6)。混合時間が500 ms のスペクトルでは, 対角ピークに加えて, 二つの交差ピーク (cross peak,

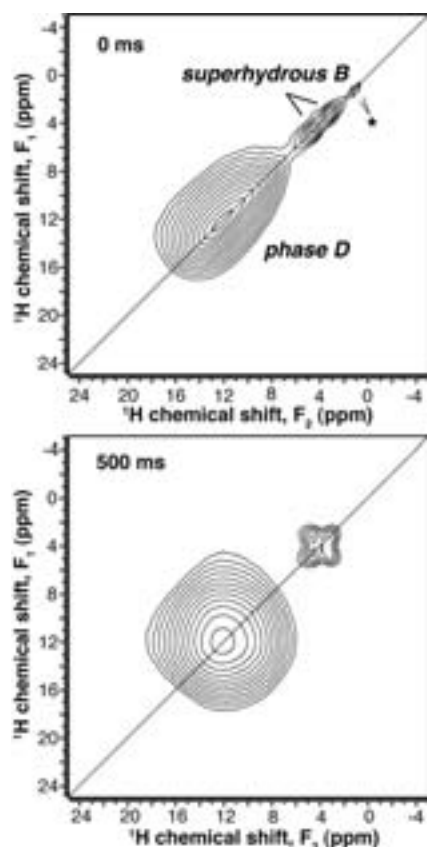


Fig. 6 2D ^1H NOESY NMR spectra for a sample containing superhydrous B and phase D, synthesized at 24 GPa and 900°C from a starting mixture of SiO_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in a molar ratio of 1.8: 1. The spectra have been acquired at a spinning rate of 25 kHz, a recycle delay of 20 s, and a mixing time of 0 (top) and 500 ms (bottom) using a 2.5 mm Varian T3 MAS NMR probe. The pair of peaks near 4.5 and 3.2 ppm is attributable to superhydrous B, and the broad peak near 12 ppm is due to phase D. The pair of small peaks near 0.7 and 1.2 ppm marked by an asterisk in the top spectrum is from the rotor background. The diagonal line is a guide to the positions of diagonal peaks. Data from Xue *et al.* (2008).

二つの次元の周波数の異なるピーク) が現れた (Fig. 6)。一般に交差ピークと対角ピークの強度比は混合時間の増大につれて増大し, やがてスピン拡散が平衡状態に達すると一定になる。その強度比の混合時間に対する変化率はスピン間距離 (スピン拡散速度) に依存する。別々の相に属するスピンの間にはスピン拡散が無視できるほど遅いため, 交差ピークは生じない。

Fig. 6は4.5 ppm と3.2 ppm の superhydrous B 相のピークのほかに, 12 ppm 付近の phase D 共存相 (含水マグネシウムケイ酸塩, 詳細は次節参照) によるブロードなピークも含む。このピークと superhydrous B のピークとの間には, 混合時間を500 ms に増やしても交差ピークが全く生じていない。また, ブロードなピークの場合, NOESYにより, ピークの広がりの原因が試料の不均一性によるものか (化学シフトの異なるスピンの空間的に試料の別々の部分に分布する), それとも均一相の中の無秩序 (化学シフトの分布) によるものかも区別できる。前者の場合は, スピン拡散が無視できるほど遅いため, 混合時間を増やしても, 交差ピークの形成がなく, 対角方向に伸びたピークのままである。一方, 後者の場合, 混合時間の増大に伴って, 交差ピーク強度が増大し, ピークの形が次第に二つの軸方向に伸びた形に変わる。スピン拡散が平衡状態に達すると, ピークの異なった部分で軸に平行してとった断面図が同じ線形を示すようになる。Fig. 6の phase D のピークの変化は後者に対応し, phase D の構造中の水素分布の無秩序を示唆する。また, 次節で紹介するように, ^1H 2D CRAMPS-MAS NMR のパルス系列に混合時間を導入すると, NOESY と同様にスピン拡散の情報が得られる。

3. 多核種・多次元固体 NMR 分光法の 鉱物・メルトへの応用

3.1 鉱物中のカチオン (Si-Al, Si-Mg) の配置の 秩序性

比較的低い圧力下では, ケイ酸塩鉱物の基本構造単位は SiO_4 四面体である。また, 多くのアルミノケイ酸塩鉱物には Si-Al 置換が見られ, Si-Al の配置の秩序度が重要な構造因子である。 ^{29}Si MAS NMR はこれらの定量化に最適な手法とされてきた。例えば, ゼオライトや長石中の $\text{Si}(\text{Q}^4)$ の ^{29}Si 化学シフトは連結する四つの四面体における Si/Al 比により系統的に変わる。それぞれに由来するピークの強度 (面積) から, Si-Al の配置の秩序度を算出することができる。これ

の詳細については、総論 (Kirkpatrick, 1988; Stebbins, 1988; MacKenzie and Smith, 2002) を参照されたい。本論文では筆者らの最近の高圧鉱物への応用例に限定して紹介する。

高圧下では、密度の増大に伴い、Si が Al や Mg とともに八面体サイトを占有する鉱物が多くなる。八面体サイトにおける Si, Al, Mg の配置の秩序度が多くのマントル鉱物の安定領域や物理・化学的性質に影響する要因である。筆者らの最近の研究から、 ^{29}Si MAS NMR はこのような八面体で構成されている鉱物におけるカチオンの配置の定量化にも有効であることが分かった。以下は phase egg (AlSiO_3OH) と phase D (理想式: $\text{MgSi}_2\text{H}_2\text{O}_6$) の二つの例を挙げる。

phase egg (AlSiO_3OH) は Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O 系の高圧相で、11~22 GPa で安定化し、より高圧では δ - AlOOH + SiO_2 stishovite に分解し、低圧では topaz-OH ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$) を含む相の組み合わせに分解する。phase egg の結晶構造は放射光を使った粉末 X 線回折法 (XRD) によって決定された (Schmidt *et al.*, 1998)。 δ - AlOOH や SiO_2 stishovite と同様に、phase egg は AlO_6 と SiO_6 八面体により構成されている。XRD 構造解析からは、Al と Si はそれぞれ一つの結晶学的に非等価な八面体サイトを占有するとされた。いずれの八面体も3つの八面体と稜共有、6つの八面体と頂点共有で連結している。しかし、Fig. 7で示すように、 ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR から三つの ^{29}Si ピーク (-158, -174, -184 ppm) が見られた (Xue *et al.*, 2006)。従って、phase egg における Si-Al の配置に部分無秩序があることが明らかである。 ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR ピークの相対強度の解析から、(1) ^{29}Si 化学シフトは頂点共有の隣接八面体 (6つ) よりも稜共有の隣接八面体 (3つ) における Si, Al の分布に支配される；(2)三つの ^{29}Si NMR ピークは稜共有の三つの隣接する八面体における Si, Al の分布の違い (-158 ppm: 3Al, -174 ppm: 2Al 1 Si, -183 ppm: 1Al 2 Si) によるもの；(3)Si-Al の配置に約10%の無秩序が存在する (つまり、約10%の Al が Si サイトに、約10%の Si が Al サイトに置換する) と結論づけた。詳細の議論は Xue *et al.* (2006) を参照されたい。

もう一つの例は phase D である。地球の主要成分である MgO - SiO_2 - H_2O 系には phase A, B, superhydrous B (=C), D (=F, G), E といったアルファベットで名付けられた高圧含水鉱物 (dense hydrous magnesium silicate, DHMS) が存在する (Angel *et*

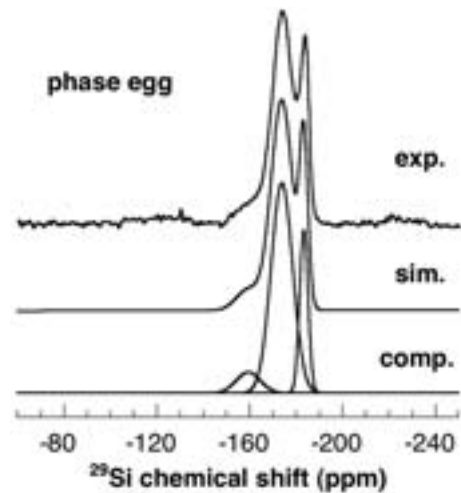


Fig. 7 ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR spectrum of phase egg (AlSiO_3OH) synthesized at 17 GPa and 1000°C . The spectrum was acquired with a spinning rate of 4 kHz, a contact time of 8 ms and a recycle delay time of 3 s, using a 5 mm Jakobsen-type MAS NMR probe. Also shown are the simulated spectrum and individual Gaussian components. Data from Xue *et al.* (2006).

al. (2001) を参照のこと)。これらは沈み込み帯における水のキャリアとされてきた。そのうち、phase D は最も高い圧力 (約15 GPa から少なくとも49 GPa まで) 条件下で安定であるため、下部マントルの水の貯蔵庫候補としても注目されている。構造的には、phase D はこれらの含水鉱物のなかで、唯一 Si が全て八面体サイトを占有する相である (Kudoh *et al.*, 1997; Yang *et al.*, 1997)。組成的には Mg/Si 比及び含水量が一定ではないことが知られている。しかし、Mg-Si の配置の秩序性や水素の分布に関する情報は XRD からは分かりにくい。筆者らは最近24 GPa, 900及び1,100°C下で合成した二つの phase D 試料 (Mg/Si 比それぞれ0.61と0.58, 理想式の0.5より高い) について、詳細な NMR 研究によってその構造を調べた (Xue *et al.*, 2008)。Fig. 8にその ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR スペクトルを示す。Phase D は-177.7 ppm 付近に幅の広い、ほぼ対称的なピークを与える。ピークの半値幅は二つの試料の間に明瞭な違いが見られる。Phase D の ^{29}Si 化学シフトから、Si は全て八面体サイトを占有することが分かる。またピークの線幅から、 SiO_6 の周りの局所構造に無秩序が存在し、しかもその度合いは合成条件によって変化することが推定でき

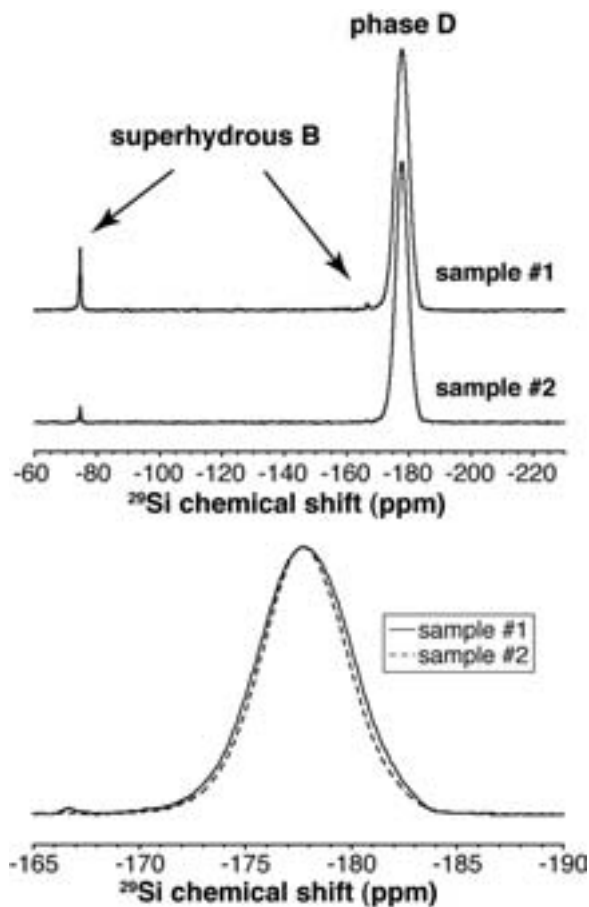


Fig. 8 ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR spectra for samples containing phase D and superhydrous B, synthesized at 24 GPa and 900°C (sample #1) and 1100°C (sample #2) from a starting mixture of SiO_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in a molar ratio of 1.8: 1. Both spectra were acquired at a spinning rate of 10 kHz, a recycle delay of 8 s and a contact time of 4 ms using a 2.5 mm Varian T3 MAS NMR probe. The broad peak near -177.7 ppm is due to phase D, and the two smaller, sharp peaks near -74.5 and -166.6 ppm are due to tetrahedral and octahedral Si, respectively, in the coexisting superhydrous B. The lower spectra give an expanded view of the broad peak near -177.7 ppm. Data from Xue *et al.* (2008).

る。また、 ^{29}Si CPMAS NMR ピークのほぼ対称的線形は Si サイトへの Mg の置換、または空席の形成のどちらか単独では説明できなく、その共存が要求される。なぜなら、いずれも非対称的なピークを与えると予想されるためである。したがって、Mg/Si 比の理想式からのずれも Si サイトへの Mg の置換と空席の形

成の両方によるものと考えられる。詳細の議論は Xue *et al.* (2008) を参照されたい。

3.2 含水鉱物中の水素の分布と水素結合

NMR が XRD を補い、定量的情報を提供するもう1つの構造問題は水素の分布と水素結合である。水の溶解については、これまで赤外分光法による研究がほとんどであったが、バンドの帰属の問題や吸光係数の組成依存性のために定量性への疑問が払拭しきれていない。一方で、NMR 分光法は水素の分布と水素結合強度の定量的解明に最適な手法である。筆者らは最近 ^1H NMR と Raman 分光法を用いて、様々な高压鉱物中の水を検証してきた (Xue *et al.*, 2006, 2008; Xue and Kanzaki, 2007b)。ここで NMR と Raman 分光法を対比しながら、 δ - AlOOH と phase D の例を紹介する。

δ - AlOOH は AlOOH diaspore の高压相であり、1000~1200°C では 23 GPa 以上で安定化するとされる。その結晶構造は SiO_2 stishovite に類似し、 AlO_6 八面体が稜共有で鎖を形成し、鎖同士はさらに頂点共有で連結される構造である。これまでの XRD 解析から、 $P2_1nm$ (Komatsu *et al.*, 2006; Suzuki *et al.*, 2000) と $Pnn2$ (Kudoh *et al.*, 2004) の二つの空間群が報告された。後者の解析は Mg と Si を含む試料 ($[\text{Al}_{0.84}\text{Mg}_{0.07}\text{Si}_{0.09}]\text{OOH}$) で行なわれたが、両者の違いは解析の違いによるか、それとも組成の違いによるかは不明である。二つの構造の違いの一つは水素の分布である。 $P2_1nm$ では結晶学的に非等価な水素サイトが一つのみあるのに対して、 $Pnn2$ ではそれぞれ占有率が 1/2 の二つの対称的に等価な水素サイトが存在する。いずれの構造解析も強い水素結合 (たとえば、 $\text{R}(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 2.5479$ (12); Komatsu *et al.*, 2006) を与える。

δ - AlOOH の Raman スペクトルの OH 伸縮振動領域では 4 つの広幅バンド (2170, 2330, 2530, 2740 cm^{-1}) を示す (Fig. 9)。Tsuchiya *et al.* (2008) は第一原理計算から、これらのバンドは水素結合距離 ($\text{R}(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}) = 2.507\sim 2.556$ Å) の異なる水素の存在によると解釈した。しかし、特に水素結合が強い場合、OH 伸縮振動と他の振動 (たとえば OH 変角振動) の倍音との共鳴 (Fermi resonance) により、一つの OH 結合でも複数の OH 伸縮バンドが観測されることがよく知られている (Hadzi and Bratos, 1976; Xue *et al.*, 2006)。従って、 δ - AlOOH のような水素結合の強い相については、Raman スペクトルのバン

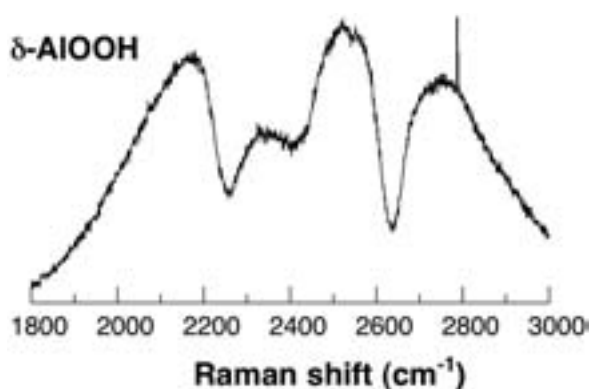


Fig. 9 Unpolarized Raman spectra in the region of OH stretching vibrations for δ -AlOOH synthesized at 21 GPa and 1000°C. Sharp spikes are due to cosmic rays. Data from Xue *et al.* (2006).

ド数で水素分布の秩序性を議論するのは適切ではない。

一方で、高分解能 ^1H NMRは定量的に水素分布の秩序・無秩序を見積もる理想的な手法である。水素結合距離の分布は、NMRピークの線幅に反映されるはずである。上で述べたように、含水鉱物のような ^1H 同種核双極子相互作用の強い試料について、超高速回転またはCRAMPS法が高分解能NMRを実現する上で有効である。筆者らの最近の研究から、 δ -AlOOHの2次元高分解能 ^1H CRAMPS-MAS NMRスペクトルは一つのピークのみを含むことが分かった (Xue and Kanzaki, 2007b)。Fig. 10では δ -AlOOHの ^1H CRAMPS-MAS NMRスペクトルのCRAMPS次元の断面図と1D MAS NMRスペクトルを比較している。1D MAS NMRスペクトルは同種核双極子相互作用のため、回転速度が24 kHzでも線幅は3.9 ppmと広い。一方、CRAMPSスペクトルの線幅はわずか0.6 ppmである。Fig. 5の ^1H 化学シフトと水素結合距離の相関を用いると、O-H \cdots O距離の分布は0.02 Å以内と見積もられる。従って、Tsuchiya *et al.* (2008)のRamanスペクトルのOH伸縮振動領域の複数のバンドがO-H \cdots O距離の異なる(~ 0.05 Å範囲)水素の存在によるという解釈は明らかに成立しない。

2D ^1H CRAMPS-MAS NMRスペクトルから、水素の無秩序分布を実証した例としてphase Dを取り上げる (Xue *et al.*, 2008)。Fig. 11(上)にphase Dの2D ^1H CRAMPS-MAS NMRスペクトルを示す。

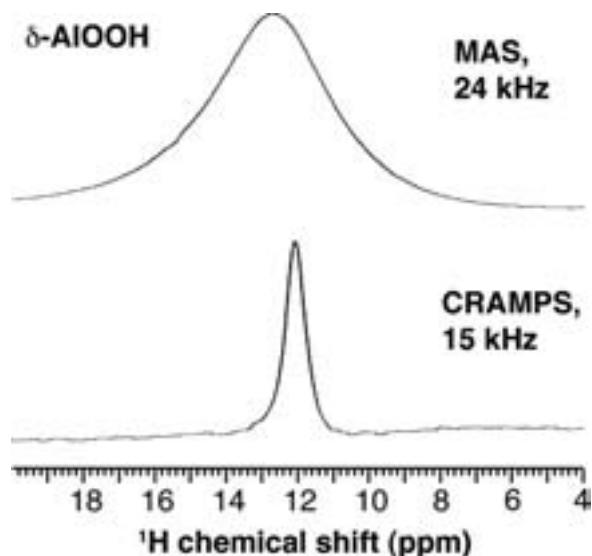


Fig. 10 Comparison between the 1D ^1H MAS NMR spectrum obtained at a spinning rate of 24 kHz (top), and the CRAMPS cross section of 2D ^1H CRAMPS-MAS NMR spectrum obtained at a spinning rate of 15 kHz (bottom) for δ -AlOOH synthesized at 21 GPa and 1000°C. Both spectra have been acquired using a 2.5 mm Varian T3 MAS NMR probe. The chemical shift scale in the CRAMPS dimension has been corrected. The apparent shift in peak maxima between MAS and CRAMPS spectra is due to larger scattering of the latter, as confirmed by repeated measurements. Data from Xue and Kanzaki (2007b).

MAS次元は双極子相互作用によりピークが広がるのに対して、CRAMPS次元は化学シフトのみに依存するため、線幅はそのまま化学シフトの分布を反映する。phase DのCRAMPS次元におけるピークの広がりから、化学シフトに分布があることが容易に分かる。前節で紹介したNOESY法と同様、 ^1H CRAMPS-MAS NMRのパルス系列 (Fig. 1b)の二つ目の $\pi/2$ パルス後に混合時間を入れることにより、スピンの拡散による空間的相関が分かる。Fig. 11(中)で示すように、混合時間を200 msに増やすと、phase Dのブロードなピークの全ての部分がスピン拡散により交差ピークが生じ、異なった位置でとったCRAMPS次元の断面図がすべて同じ線形を与え、スピン拡散が平衡状態に達していることが分かる。従って、phase DのCRAMPS次元の化学シフトの広がりとは同一相内の水素の無秩序分布によるものと結論できる。Fig. 11(下)

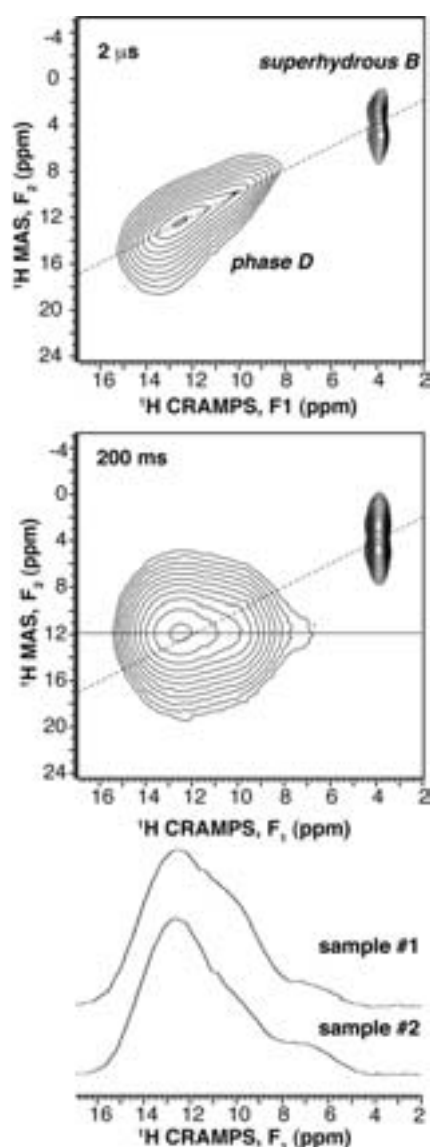


Fig. 11 ^1H CRAMPS-MAS NMR spectra for a sample containing phase D and superhydrous B, synthesized at 24 GPa and 900°C (sample #1) from a starting mixture of SiO_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in a molar ratio of 1.8: 1. The spectra have been acquired at a spinning rate of 15 kHz, a recycle delay of 12 s and mixing times of 2 μs (top) and 200 ms (middle) using a 2.5 mm Varian T3 MAS NMR probe. Also shown at the bottom is a comparison between sample #1 and #2 (synthesized at 24 GPa and 1100°C) of the CRAMPS cross sections taken along peak maximum (as marked by a horizontal line in the 2D spectrum) of phase D for spectra obtained with a mixing time of 200 ms (bottom). The chemical shift scale in the CRAMPS dimension has been corrected. The diagonal, dotted line is a guide to the positions of diagonal peaks. Data from Xue *et al.* (2008).

では24 GPa 900°C及び24 GPa, 1,100°Cの二つの条件で合成された phase D 試料の2D ^1H CRAMPS-MAS NMR スペクトル (混合時間200 ms) の CRAMPS 次元の断面図を比較する。12.6 ppm 付近の主要ピークの外に、10 ppm と7 ppm 付近に肩があることが分かる。二つの試料で10 ppm 付近の成分の相対強度が異なる。Fig. 5の ^1H 化学シフトと水素結合距離の相関を用いると、これらの成分は 2.56 ± 0.02 , 2.64 ± 0.02 及び 2.74 ± 0.02 Å の O-H \cdots O 距離に対応する。従って、大部分の水素の実際の水素結合 O-H \cdots O 距離は XRD から見積もった平均的 O \cdots O 距離 (2.654~2.676 Å) (Kudoh *et al.*, 1997; Yang *et al.*, 1997) より短い。これは水素サイトが部分的に占有されているため、XRD から見積もった O \cdots O 距離は水素結合の関わる距離とそうでない (より長い) 距離の平均値であるためと考えられる。水素サイトが部分的に占有される相の水素結合距離を見積もるには、平均的な構造しか与えない回折法よりも、水素結合の直接情報を与える NMR 分光法の方が有効である。

ところで、Fig. 11に superhydrous B 共存相による二つのピークも存在するが、これらはなぜ混合時間の短い (2 μs) ^1H CRAMPS-MAS NMR スペクトル (上) でも対角線に沿っていないか疑問に思われるかもしれない。CRAMPS 次元のピーク位置が真の化学シフトを反映することから、二つの水素サイトは非常に近い ^1H 化学シフト (3.82, 3.92 ppm) をもつことが分かる。一方、MAS 次元のより大きなピーク位置の違い (>1 ppm) は化学シフト異方性と強い同種核双極子相互作用の協同作用によるものである。これは superhydrous B のような距離の近い、非等価同種核ペア (H 1 \cdots H 2) を含む構造によく見られる現象である。回転速度の増大に伴い、二つの MAS ピークの位置が次第に真の化学シフトに近づく。詳しくは Xue *et al.* (2008) を参照されたい。

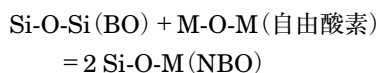
3.3 ケイ酸塩メルト (急冷ガラス) における水の溶解機構

ケイ酸塩メルト・ガラスのような長距離秩序を持たない物質については、回折法からは限られた平均的構造の情報しか得られない。一方で、NMR は局所構造に敏感であるため、より詳細な情報を得ることが可能である。筆者らは近年特に含水ケイ酸塩メルト (急冷ガラス) の構造解明に取り組んできた。水のケイ酸塩メルトにおける溶解については、一般的に分子 H_2O と水酸基 (OH) の二つの形態として存在することが

知られている。全含水量が低い場合はOH種が主で、その含有量は数wt%程度になるまでは全含水量の増大とともに増大し、それ以上ではOH種の量がほぼ一定になり、分子H₂Oが支配的になるとされる (Bartholomew and Schreurs, 1980; Stolper, 1982; also see reviews in McMillan, 1994 and Mysen and Richet, 2005)。OH種の形成はネットワーク構造の再構成を伴うため、メルト・ガラスの物性への影響が特に大きいと予想される。OH種は結合するカチオンの種類 (Si, Al, Mg など) や数によって、いくつかの形態がありうる。後述のように、その存在形態によって、メルトへ及ぼす効果が全く異なる。また、メルト組成によっても存在形態が変化するため、水のメルト・ガラスへの影響を理解・モデリングするためには、その組成依存性を解明する必要がある。なお、圧力依存性も重要なファクターであるが、データが少ないため、以下は比較的低い圧力範囲 (<1 GPa) に限定し、組成依存性を中心に議論する。

含水ケイ酸塩メルト・ガラスの構造にふれる前に、まずは無水メルト・ガラス構造の概要を以下にまとめる。一般に圧力が相対的に低い場合はSiO₄四面体が主な構造単位である点は、ケイ酸塩鉱物と共通である。SiO₂組成メルト・ガラス中のSiO₄四面体は四つの頂点(酸素)を全てほかのSiO₄四面体と共有して、三次元ネットワークを形成する。Si-O結合が強いため、SiO₂メルトの粘度が高いのが特徴である。SiO₄四面体同士をつなぐ酸素(Si-O-Si結合)は、架橋酸素(bridging oxygen, BO)と呼ばれる。

SiO₂組成にアルカリ金属の酸化物(M₂O)やアルカリ土類金属の酸化物(MO)を加えると、一部のSi-O-Si結合が切れ系の重合度が下がり、一つのSiとだけ結合する酸素(Si-O-M)、すなわち、非架橋酸素(nonbridging oxygen, NBO)が形成される。



M-O結合はSi-O結合よりも弱いので、この構造変化は一般的にメルト粘度の低下を伴う。Siはネットワーク形成カチオン、Mはネットワーク修飾カチオンとよばれる。

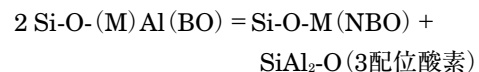
また、天然マグマでは、アルミニウムはケイ素について重要なネットワーク形成イオンである。ただし、Al³⁺はSi⁴⁺より原子価が低いため、後者を置換するには、Na⁺などのアルカリまたはアルカリ土類金属(電

荷中和カチオン, charge-balancing cation とよぶ)で電荷のバランスをとる必要がある。これは長石などのテクトアルミノケイ酸塩鉱物でも見られる。全てのアルミニウムが四配位の場合は、SiO₂-M⁺AlO₂ (M²⁺Al₂O₄) (i.e. M⁺/Al(2 M²⁺/Al) = 1) 系(テクトアルミノケイ酸塩)組成でちょうどAl³⁺の電荷のバランスをとるだけのMカチオンが存在する。そのため、このような組成のメルト・ガラスはSiO₂と同様に、SiO₄とAlO₄四面体の三次元ネットワークで構成される完全重合構造をとる。一方、M⁺/Al(2 M²⁺/Al) > 1の組成においては、Mカチオンは電荷中和に必要な量を上回るため、余った部分はネットワーク修飾カチオンとして、非架橋酸素を形成する。系の平均重合度はNBO/Tで表せる。ここでTはネットワークを形成する4配位カチオン(Si, Al)を指す。NBO/Tは下記の式で計算できる。

$$\text{NBO/T} = (n_{\text{M}^+} + 2 n_{\text{M}^{2+}} - n_{\text{Al}}) / (n_{\text{Si}} + n_{\text{Al}})$$

nはそれぞれのカチオンのモル数である。

以上の議論は全てのアルミニウムが四配位、全ての酸素がBOまたはNBOであるとの仮定のもとで行なった。実際には、カルシウムやマグネシウムのアルミノケイ酸塩ガラスに関しては、1気圧でもほとんどの組成で少量の5配位アルミニウムが²⁷Al 3Q MAS NMRで観測された (Neuville *et al.*, 2006; Toplis *et al.*, 2000; Xue and Kanzaki, 2008)。また2 M²⁺/Al = 1組成でも少量のNBOが観測された (Stebbins and Xu, 1997)。後者の存在は下記の式で示すように、酸素のまわりのSi+Alの平均配位数(2)を保つには、3つのSi, Alと結合する3配位酸素の共存が要求される。

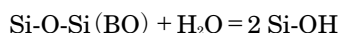


そのため、単純に組成から計算されたNBO/T値は実際のNBO分布とは多少異なるはずである。それでも、NBO/T計算値は系の平均的重合度の目安になるため、本論文ではそれを一つの組成パラメータ(あるいは大ざっぱな構造パラメータ)として用いる。

電荷中和カチオンが不足する(M⁺/Al(2 M²⁺/Al) < 1)場合は、O/(Si+Al)も同時に低くなる(<2)ため、必然として一部の酸素は三つのSi, Alと結合し、3配位酸素を形成する。3配位酸素の局所構造については、三つのAlO₄, SiO₄四面体の一つの頂点を共有

するトライクラスター (tricluster) という提案もあった (Toplis *et al.*, 1997)。しかし、その存在はアルミノケイ酸塩ガラスにおいて分光法ではっきりと確認されていない。一方で、 M^+/Al ($2 M^{2+}/Al$) が低いほど5配位アルミニウムの割合が増えることが ^{27}Al NMRにより確認された (Neuville *et al.*, 2006; Toplis *et al.*, 2000)。また、組成によっては少量の6配位アルミニウムも検出された (Neuville *et al.*, 2006)。そのため、3配位酸素は5配位 (及び少量の6配位) アルミニウムと結合している可能性が高いと推定できるであろう。このような5配位、6配位アルミニウムはネットワーク修飾カチオンの役割を果たすとの見方もあるため、 Al^{3+} は中間イオンともよばれる。ここからは多くの天然マグマに代表される M^+/Al ($2 M^{2+}/Al$) ≥ 1 系のみ扱う。

メルトにおける水の溶解機構の議論に当たっては、無水ケイ酸塩組成の重合度の高い系と低い系に分けて進める。完全重合系の代表である SiO_2 組成メルト・ガラスの場合は、水の溶解はケイ酸塩のネットワークの切断と Si-OH 種の形成を伴うとされる (Farnan *et al.*, 1987)。

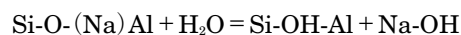


この溶解機構は水のメルト粘度を下げる効果を説明できる (Mysen and Richet, 2005)。

ほとんどの天然マグマ組成はアルミニウムを含む。水のケイ酸塩メルトの物性 (粘度等) へ及ぼす効果はアルミニウムを含む系と含まない系には根本的な違いが見当たらない (Mysen and Richet, 2005)。しかし、テクトアルミノケイ酸塩メルトにおける水の溶解機構については、スペクトルの解釈があいまいなため、長年論争が続いてきた。最近、筆者らはより高度な2次元 $^{27}Al \rightarrow ^1H$ HETCOR や3QMAS/HETCOR NMR等を応用することにより、初めてこの問題に決着をつけた (Xue and Kanzaki, 2006)。ここで主に $KAlSi_3O_8$ (orthoclase, カリ長石) 組成の結果を例に紹介する。

テクトアルミノケイ酸塩メルトにおける水の溶解機構はシリカメルトと同様にネットワークの解重合及び Si-OH と Al-OH の形成を伴うというモデルに初めて疑問を投げかけたのは、Kohn *et al.* (1989) の $NaAlSi_3O_8$ (albite, 曹長石) 組成急冷ガラスにおける多核種 (^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na , 1H) MAS NMR 研究であった。主に水の溶解に伴う ^{27}Si , ^{27}Al MAS NMRの

スペクトルの変化の少なさ及び ^{23}Na MAS NMR スペクトルの変化の顕著さから、Kohn *et al.* (1989) はネットワーク構造を維持したまま、 H^+ と電荷中和カチオンである Na^+ との間のイオン交換という新たな水の溶解機構を提案した。



しかし、スペクトルの解釈が一通りでないため、その後複数の研究が行なわれたにもかかわらず、ネットワークの解重合及び Si-OH と Al-OH の形成というモデルとの間で長く論争が続いた。

Fig. 12と Fig. 13では $KAlSi_3O_8$ 組成で無水及び含水 (2.3 wt% H_2O) ガラスの ^{27}Al MAS NMR と3QMAS NMR スペクトルをそれぞれ比較した (Xue and Kanzaki, 2006)。Kohn *et al.* (1989) の $NaAlSi_3O_8$ ガラスの結果と同様、 $Al(Q^3)-OH$ の形成で生じるは

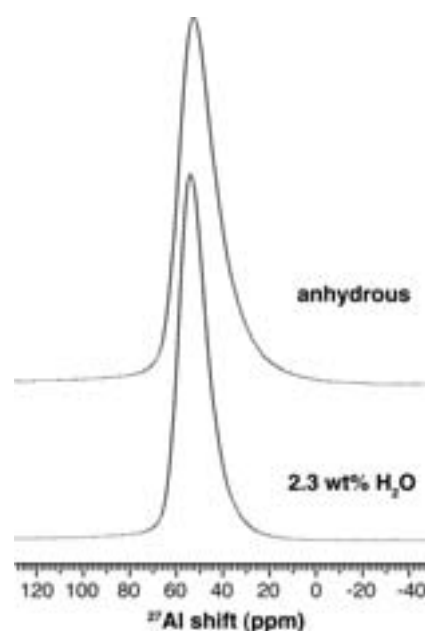


Fig. 12 ^{27}Al MAS NMR spectra of anhydrous and hydrous $KAlSi_3O_8$ glass with 2.3 wt% H_2O , acquired with a pulse of $0.3 \mu s$ (solid 30°), a delay of 0.2 s and a spinning rate of 15 kHz using a Doty 4 mm MAS NMR probe. The anhydrous glass was synthesized by quenching the melt from $1650^\circ C$ at ambient pressure; the hydrous glass was synthesized from anhydrous glass + deionized water in a sealed Pt capsule at 0.2 GPa and $1400^\circ C$ using an internally heated Argon gas pressure vessel. Samples described in Xue and Kanzaki (2006).

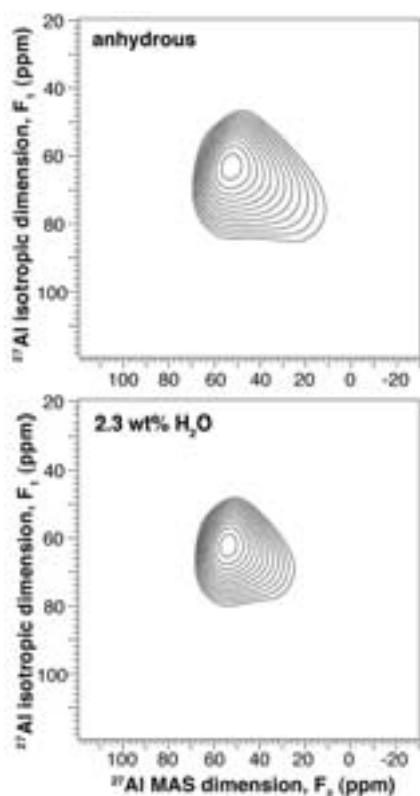


Fig. 13 ^{27}Al 3QMAS MAS NMR spectra of anhydrous and hydrous KAlSi_3O_8 glass with 2.3 wt% H_2O , acquired using a Doty 4 mm MAS NMR probe. All contours are drawn in logarithmic scale with a spacing factor of 1.4. Same samples as those described in Fig. 12. Data from Xue and Kanzaki (2006).

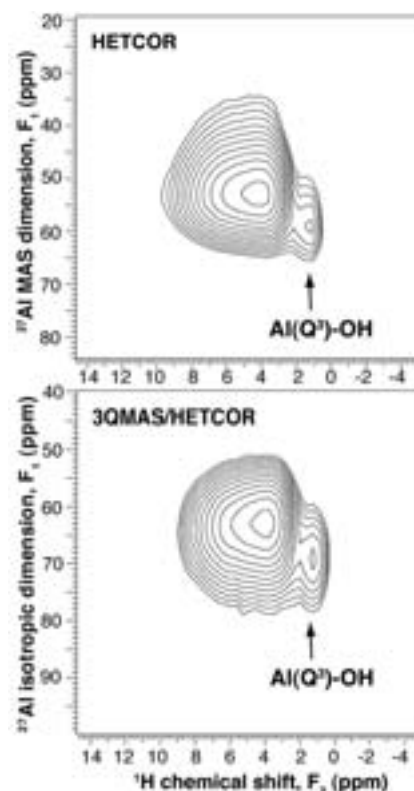


Fig. 14 $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ HETCOR (top) and 3QMAS/HETCOR spectra (bottom), acquired with a contact time of 1 ms using a Doty 4 mm MAS NMR probe, for hydrous KAlSi_3O_8 glass with 2.3 wt% H_2O . Same sample as described in Figs. 12 and 13. Data from Xue and Kanzaki (2006).

ずの新たなピークが分離されておらず、むしろ全体的にピークの幅が水の溶解を伴い狭くなっている。しかし、含水 (2.3 wt% H_2O) ガラスにおける $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ HETCOR 及び3QMAS/HETCOR NMR を応用することにより、はっきりと二つのピークが分離された (Fig. 14)。新たなピークは $\text{Al}(\text{Q}^3)\text{-OH}$ に帰属できる。スペクトルから見積もった $\text{Al}(\text{Q}^3)\text{-OH}$ の ^{27}Al 化学シフトの平均値 (64 ppm) ははっきりと $\text{Al}(\text{Q}^4)$ の値 (58 ppm) と異なり、水溶液中の同様の構造単位の実験値 (65 ppm) に近い。したがって、 ^{27}Al MAS NMR で $\text{Al}(\text{Q}^3)\text{-OH}$ ピークが分離できていないのは、充分な分解能がないためだけである。一般的に ^1H 以外の核種の NMR データから含水種を推定する方法の問題点としては、スペクトルの変化は含水種の形成によるのみでなく、無水種 (たとえば、 $\text{Al}(\text{Q}^4)$) 自体のスペクトル線形の変化も含まれている。一方

で、 ^1H NMR は含水量が少ない場合でも、全ての水素のシグナルを含み、しかも水素以外の寄与による問題がないというメリットがある。上述の KAlSi_3O_8 組成ガラスの場合は、 $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ HETCOR 及び3QMAS/HETCOR NMR スペクトルの ^1H 次元での高分解能が $\text{Al}(\text{Q}^3)\text{-OH}$ ピーク分離の決め手となっている。この分離は4配位アルミニウムの Al-OH 種がほかの酸素と水素結合を形成しない傾向があるため、 ^1H 化学シフトが小さい (約1.3 ppm) という特徴による。これは第一原理計算からも予測された。また、1D $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ CPMAS NMR スペクトルから、1.3 ppm の ^1H NMR ピークは接触時間が短いほど相対強度が高いことが分かった (Fig. 15)。これは1.3 ppm ピークが空間的にアルミニウムに近いプロトンによることを示唆し、 Al-OH への帰属を支持する。従って、 $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ CPMAS, HETCOR 及び3QMAS/HETCOR NMR が

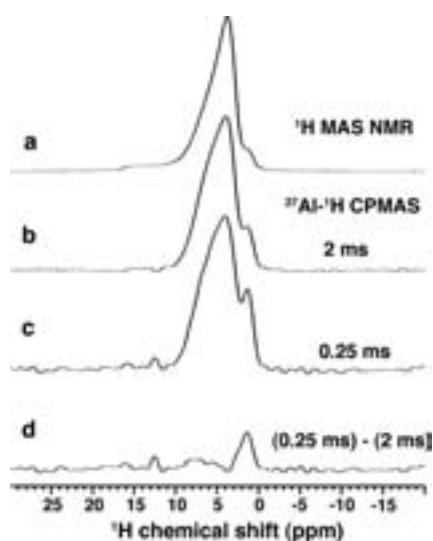
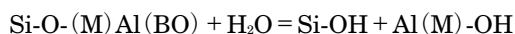
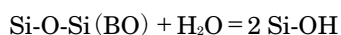


Fig. 15 ^1H MAS NMR (a) and $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ CPMAS NMR spectra acquired with contact times of 2 ms (b) and 0.25 ms (c) using a Doty 4 mm MAS NMR probe, and the difference spectrum (d) between (c) and (b) for hydrous KAlSi_3O_8 glass with 2.3 wt% H_2O . Same sample as described in Figs. 12-14. The intensity scales of (a)-(d) are arbitrary. Data from Xue and Kanzaki (2006).

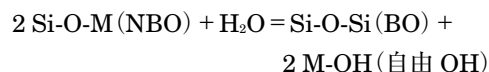
はっきりと $\text{Al}(\text{Q}^3)\text{-OH}$ の存在を裏付けた。また、第一原理計算と $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ CPMAS NMR スペクトルを総合して、 ^1H NMR スペクトルの他の部分は Si-OH (+少量の H_2O) に帰属でき、 Si-OH-Al の存在は無視できることも分かった (Xue and Kanzaki, 2006)。更にごく最近筆者が $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}\rightarrow^1\text{H}$ CPMAS NMR を応用し、直接 1.3 ppm 以外のピークは主に空間的にケイ素に近いプロトンによるものであることを確認した (Xue, 2008)。結論として、水の溶解機構はテクトケイ酸塩メルト・ガラスにおいては、アルミニウムの有無に関係なく、ネットワークの解重合及び Si-OH (+ Al-OH) の形成 (下記の式参照) を伴うと言える。



また、この研究はアルミノケイ酸塩ガラスにおける水の溶解機構に洞察をもたらしたのみでなく、複雑な組成の構造解析における二重共鳴 NMR 実験の有効性及び必要性も示した。

重合度の低い、アルミニウムを含まないケイ酸塩ガラスについては、筆者らは CaO-MgO-SiO_2 系、 $\text{Na}_2\text{O-}$

SiO_2 系等の含水ガラスにおける系統的な ^1H , ^{29}Si NMR 研究を行なった (Xue and Kanzaki, 2004)。その結果、メルトのネットワーク重合度並びに粘度へ相反する効果をもたらす自由 OH (MgOH 等) 種の形成も CaO-MgO-SiO_2 系では重要であることを示した (Xue and Kanzaki, 2004)。



自由 OH 種は 1.3 ppm 付近の ^1H MAS NMR ピークが特徴的である (Fig. 16)。この低い ^1H 化学シフト値は上記の Al-OH と同様、自由 OH の酸素の結合価 (bond valence) が低く、他の酸素と水素結合になりにくいためと考えられる。それに対して、 Si-OH 種は (特に NBO を相手に) より強い水素結合を形成する傾向があるため、 ^1H MAS NMR スペクトルの 5 ppm 付近を最大とし、約 17 ppm まで広がる非対称的なピークに寄与する (Fig. 16)。これは第一原理計算からも裏付けられた (Xue and Kanzaki, 2004)。さらにごく最近筆者が $^1\text{H}\rightarrow^{29}\text{Si}\rightarrow^1\text{H}$ CPMAS NMR を応用し、直接 1.3 ppm 付近のピークは ≥ 5 ppm のピークに比べて相対的ケイ素から遠いプロトンに由来することを確認した (Xue, 2008)。

自由 OH 種の割合はメルトの重合度が低いほど (Fig. 16)、また、ネットワーク修飾カチオンの field strength (Z/r^2 , Z : カチオンの電荷; r : カチオン-酸素間結合距離) ($\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na}$) が高いほど割合が高いことも、この研究から明らかになった (Xue and Kanzaki, 2004)。

ここで詳しく紹介しないが、筆者らは重合度の異なる $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite) 系の一連のアルミノケイ酸塩ガラスにおける水の溶解機構についても詳しく調べた (Xue and Kanzaki, 2007a; Xue and Kanzaki, 2008)。先の KAlSi_3O_8 組成と同様、 $^{27}\text{Al}\rightarrow^1\text{H}$ CPMAS NMR, HETCOR 及び 3QMAS/HETCOR NMR などの二重共鳴実験がアルミノケイ酸塩ガラスの構造解明に重要な役割を果たした。それに加えて、 ^1H DQMAS NMR などの同種核 2 次元測定も行ない、異なった OH 種の空間的相関へ新たな制約を得た。その結果、アルミニウムを含むケイ酸塩ガラスにおいても、含水 OH 種は Si-OH , Al-OH と自由 OH で構成され、系の重合度が低いほど、自由 OH の割合が高いことが分かった。したがって、アルミニウムを含まないケイ酸塩系と同様、自由 OH

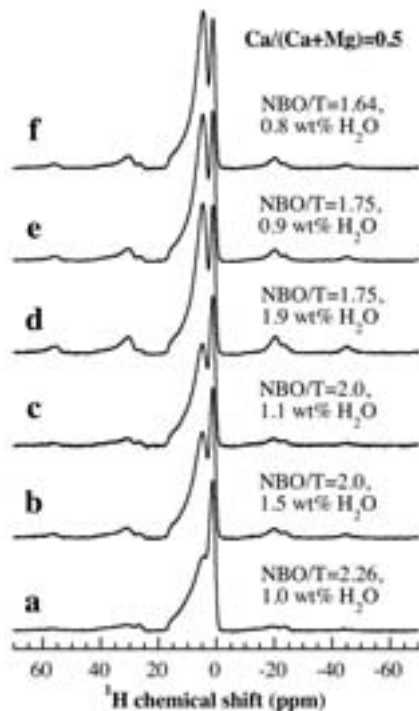


Fig. 16 ^1H MAS NMR spectra of hydrous silicate glasses along the $\text{CaMgSiO}_4\text{-SiO}_2$ join, acquired at a spinning rate of 10 kHz and a recycle delay of 100-400 s, using a 5 mm Jakobsen-type MAS NMR probe. (a) C26.5 M26.5 S47 glass containing 1.0 wt% H_2O , (b) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glass containing 1.5 wt% H_2O , (c) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glass containing 1.1 wt% H_2O , (d) C23.3 M23.3 S53.3 glass containing 1.9 wt% H_2O , (e) C23.3 M23.3 S53.3 glass containing 0.9 wt% H_2O , and (f) C22.5 M22.5 S55 glass containing 0.8 wt% H_2O . CxMySz stand for x, y and z mol% of oxide components (C=CaO, M=MgO and S= SiO_2). The glasses have been synthesized at 0.2 GPa and 1450-1500°C using an internally heated Argon gas pressure vessel. Data from Xue and Kanzaki (2004).

はカルシウム、マグネシウムを多く含む重合度の低い苦鉄質・超苦鉄質マグマなどでは重要であり、一方で重合度の高い流紋岩質マグマでは無視できると結論づけた (Xue and Kanzaki, 2008)。

4. おわりに

ここで挙げた NMR の応用例は全て ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H 核種についてであったが、これは筆者らの研究テーマを中心に紹介したためである。実際に周期表のほとんど

の元素には NMR 測定可能な核種が存在し、既に地球・惑星物質に応用例のある核種としては ^7Li (I = 3/2), ^{11}B (I = 3/2), ^{13}C (I = 1/2), ^{15}N (I = 1/2), ^{17}O (I = 5/2), ^{19}F (I = 1/2), ^{23}Na (I = 3/2), ^{25}Mg (I = 5/2), ^{31}P (I = 1/2), ^{33}S (I = 3/2), ^{35}Cl (I = 3/2), ^{39}K (I = 3/2), ^{43}Ca (I = 7/2), ^{45}Sc (I = 7/2), $^{47,49}\text{Ti}$ (I = 5/2, 7/2), ^{67}Zn (I = 5/2), $^{69,71}\text{Ga}$ (I = 3/2), ^{87}Rb (I = 3/2), $^{107,109}\text{Ag}$ (I = 1/2), $^{111,113}\text{Cd}$ (I = 1/2), ^{133}Cs (I = 7/2), ^{207}Pb (I = 1/2) など数多くある。ここで紹介した実験法は他の核種にも応用できる。具体的な応用例は MacKenzie and Smith (2002) を参照されたい。また、NMR はバルク構造に限らず、CPMAS NMR 法などの選択性を利用すれば、表面構造に関する情報も選択的に得られる。多核種・多次元固体 NMR 分光法は今後幅広く様々な地球化学的問題に役立つことが期待される。

最後に、NMR の魅力は何と言っても仮定を用いずに引き出せる、局所構造及び原子間のつながりの情報の豊富さと確実さ、それらを引き出す「魔法」の多様性と楽しさにあるであろう。この分野は未だに発展途上で、これからも「魔法」が進化していくこともその魅力の一つである。若い研究者や学生たちにも固体 NMR の魅力を感じ取っていただき、様々な地球化学的問題に役立てていただけることを願う。

謝 辞

2名の匿名査読者の方には丁寧な査読をして頂き、建設的なご意見を頂きました。深く感謝いたします。本論文で紹介した研究における高圧鉍物試料の一部は伊藤英司博士、福井宏之博士及び Anton Shatskiy 博士に合成して頂きました。記して感謝いたします。2007年度日本地球化学会年会に招待講演を依頼して下さった広島大学の高橋嘉夫博士に厚くお礼を申し上げます。(2007年9月21日, 2007年度日本地球化学会年会において発表)

文 献

- Angel, R. J., Frost, D. J., Ross, N. L. and Hemley, R. (2001) Stabilities and equations of state of dense hydrous magnesium silicates. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **127**, 181-196.
- Bartholomew, R. F. and Schreurs, J. W. H. (1980) Wide line NMR study of protons in hydrosilicate glasses of different water content. *Journal*

- of Non-Crystalline Solids* **38/39**, 679–684.
- Eckert, H., Yesinowski, J. P., Silver, L. A. and Stolper, E. M. (1988) Water in silicate glasses: Quantitation and structural studies by ^1H solid echo and MAS-NMR methods. *Journal of Physical Chemistry* **92**, 2055–2064.
- Ernst, R. R. (1966) Sensitivity enhancement in magnetic resonance. *Advances in Magnetic Resonance* **2**, 1–135.
- Ernst, R. R., Bodenhausen, G. and Wokaun, A. (1987) Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford Science Publications, pp. 610.
- Farnan, I., Kohn, S. C. and Dupree, R. (1987) A study of the structural role of water in hydrous silica glass using cross-polarisation magic angle spinning NMR. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2869–2873.
- Frydman, L. and Harwood, J. S. (1995) Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5367–5368.
- Gan, Z. H. (2000) Isotropic NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei using satellite transitions and magic-angle spinning. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 3242–3243.
- Hadzi, D. and Bratos, S. (1976) Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond. In: *The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments* (eds. P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 565–611.
- Ishii, Y. and Tycko, R. (2000) Sensitivity enhancement in solid state ^{15}N NMR by indirect detection with high-speed magic angle spinning. *Journal of Magnetic Resonance* **142**, 199–204.
- Kirkpatrick, R. J. (1988) MAS NMR spectroscopy of minerals and glasses. In: *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* (ed. F. C. Hawthorne), Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 341–403.
- Kohn, S. C., Dupree, R. and Smith, M. E. (1989) A multinuclear magnetic resonance study of the structure of hydrous albite glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 2925–2935.
- Komatsu, K., Kuribayashi, T., Sano, A., Ohtani, E. and Kudoh, Y. (2006) Redetermination of the high-pressure modification of AlOOH from single-crystal synchrotron data. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **62**, I 216–I 218.
- Kudoh, Y., Kuribayashi, T., Suzuki, A., Ohtani, E. and Kamada, T. (2004) Space group and hydrogen sites of $\delta\text{-AlOOH}$ and implications for a hypothetical high-pressure form of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *Physics and Chemistry of Minerals* **31**, 360–364.
- Kudoh, Y., Nagase, T., Mizohata, H., Ohtani, E., Sasaki, S. and Tanaka, M. (1997) Structure and crystal chemistry of phase G, a new hydrous magnesium silicate synthesized at 22 GPa and 1050 °C. *Geophysical Research Letters* **24**, 1051–1054.
- Libowitzky, E. (1999) Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatshefte für Chemie* **130**, 1047–1059.
- MacKenzie, K. J. D. and Smith, M. E. (2002) Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. *Pergamon, Amsterdam*, pp. 727.
- McMillan, P. F. (1994) Water solubility and speciation models. In: *Volatiles in Magmas* (eds. M. R. Carroll and J. R. Holloway), Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 131–156.
- Mueller, K. T., Sun, B. Q., Chingas, G. C., Zwanziger, J. W., Terao, T. and Pines, A. (1990) Dynamic-angle spinning of quadrupolar nuclei. *Journal of Magnetic Resonance* **86**, 470–487.
- Mysen, B. O. and Richet, P. (2005) Silicate Glasses and Melts - Properties and Structure. Elsevier, Amsterdam, pp. 544.
- Neuvill, D. R., Cormier, L. and Massiot, D. (2006) Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology* **229**, 173–185.
- 日本化学会編 (2006) 第5版実験化学講座 8 NMR・ESR. 丸善, pp. 553.

- Phillips, B. L., Burnley, P. C., Worminghaus, K. and Navrotsky, A. (1997) ^{29}Si and ^1H NMR spectroscopy of high-pressure hydrous magnesium silicates. *Physics and Chemistry of Minerals* **24**, 179–190.
- Saalfeld, H. and Wedde, M. (1974) Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Zeitschrift für Kristallographie* **139 S**, 129–135.
- Samoson, A., Lippmaa, E. and Pines, A. (1988) High-resolution solid-state NMR averaging of 2nd-order effects by means of a double-rotor. *Molecular Physics* **65**, 1013–1018.
- Schmidt, M. W., Finger, L. W., Angel, R. J. and Dinnebier, R. E. (1998) Synthesis, crystal structure, and phase relations of AlSiO_3OH , a high-pressure hydrous phase. *American Mineralogist* **83**, 881–888.
- Stebbins, J. F. (1988) NMR spectroscopy and dynamic processes in mineralogy and geochemistry. In: *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* (ed. F. C. Hawthorne), Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 405–429.
- Stebbins, J. F. (1995) Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics. In: *Mineral Physics & Crystallography, A Handbook of Physical Constants* (ed. T. J. Ahrens), American Geophysical Union, Washington, D.C., 303–331.
- Stebbins, J. F. and Xu, Z. (1997) NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Science* **390**, 60–62.
- Stolper, E. (1982) The speciation of water in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2609–2620.
- Suzuki, A., Ohtani, E. and Kamada, T. (2000) A new hydrous phase $\delta\text{-AlOOH}$ synthesized at 21 GPa and 1000°C. *Physics and Chemistry of Minerals* **27**, 689–693.
- Toplis, M. J., Dingwell, D. B. and Lenci, T. (1997) Peraluminous viscosity maxima in $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2605–2612.
- Toplis, M. J., Kohn, S. C., Smith, M. E. and Poplett, I. J. F. (2000) Fivefold-coordinated aluminum in tectosilicate glasses observed by triple quantum MAS NMR. *American Mineralogist* **85**, 1556–1560.
- Tsuchiya, J., Tsuchiya, T. and Wentzcovitch, R. M. (2008) Vibrational properties of $\delta\text{-AlOOH}$ under pressure. *American Mineralogist* **93**, 477–482.
- Vinogradov, E., Madhu, P. K. and Vega, S. (2004) Strategies for high-resolution proton spectroscopy in solid-state NMR. *Topics in Current Chemistry* **246**, 33–90.
- Xue, X. (2008) Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from $^{29}\text{Si}\text{-}^1\text{H}$ and $^{27}\text{Al}\text{-}^1\text{H}$ double-resonance NMR. *American Mineralogist* in press.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2001) An ab initio calculation of the ^{17}O and ^1H NMR parameters for various OH groups: Implications to the speciation and dynamics of dissolved water in silicate glasses. *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 3422–3434.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2004) Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: Constraints from ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 5027–5057.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2006) Depolymerization effect of water in aluminosilicate glasses: direct evidence from $^1\text{H}\text{-}^{27}\text{Al}$ heteronuclear correlation NMR. *American Mineralogist* **91**, 1922–1926.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2007a) Al coordination and water speciation in hydrous aluminosilicate glasses: direct evidence from high-resolution heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{27}\text{Al}$ correlation NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **31**, 10–27.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2007b) High-pressure $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ and $\delta\text{-AlOOH}$ phases and isostructural hydroxides/oxyhydroxides: New structural insights from high-resolution ^1H and ^{27}Al NMR. *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 13156–13166.
- Xue, X. and Kanzaki, M. (2008) Structure of hydrous

- aluminosilicate glasses along the diopside - orthite join: a comprehensive one- and two- dimensional ^1H and ^{27}Al NMR study *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2331–2348.
- Xue, X., Kanzaki, M., Fukui, H., Ito, E. and Hashimoto, T. (2006) Cation order and hydrogen bonding of high-pressure phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: An NMR and Raman study. *American Mineralogist* **91**, 850–861.
- Xue, X., Kanzaki, M. and Shatskiy, A. (2008). Dense hydrous magnesium silicates, phase D and superhydrous B: New structural constraints from one- and two- dimensional ^{29}Si and ^1H NMR. *American Mineralogist* **93**, 1099–1111.
- Yang, H. X., Prewitt, C. T. and Frost, D. J. (1997) Crystal structure of the dense hydrous magnesium silicate, phase D. *American Mineralogist* **82**, 651–654.