

擬単結晶化法による微結晶粉末からの四極子結合テンソルの解析

Quadrupole coupling tensor analysis by using magnetically oriented microcrystal array

京大院農¹, 物材機構² ○久住 亮介¹, 奥村 学¹, 木村 史子¹, 木村 恒久¹, 出口 健三²,
大木 忍², 藤戸 輝昭², 清水 禎²

Kyoto Univ.¹, National Institute of Materials Science², °Ryosuke Kusumi¹, Manabu Okumura¹,

Fumiko Kimura¹, Tsunehisa Kimura¹, Kenzo Deguchi², Shinobu Ohki², Teruaki Fujito², Tadashi Shimizu²

E-mail: r_kusumi@kais.kyoto-u.ac.jp

二軸性の微結晶粉末に変調回転磁場を印加すると、微結晶が三次元的に配向した擬単結晶 (Magnetically Oriented Microcrystal Array, MOMA) が得られる[1,2]. 当研究グループではこれまでに、MOMA を単結晶 NMR 測定に供することにより、微結晶粉末からの双極子核(スピン量子数 $I=1/2$) の局所構造の解析に成功している[3,4]. しかしながら、双極子核は NMR 測定が可能な元素の 25% に過ぎず、それ以外は全て $I \geq 1$ の四極子核である. 四極子核の固体 NMR では四極子相互作用のためスペクトル形状が複雑となり、微結晶粉末からの構造解析はさらに困難となる. そこで本研究では、 $I=3/2$ の四極子核 ^{23}Na を有する酒石酸カリウムナトリウム(ロッシェル塩)の MOMA を作製し、単結晶 NMR 測定に供して四極子結合テンソルの決定を試みた.

周波数変調型の 8T 回転磁場($\omega_s=20$ rpm, $\omega_f=30$ rpm, $\alpha=90^\circ$)を用いてロッシェル塩の MOMA を作製した[1-4]. MOMA の長軸が磁化軸 χ_1 , χ_2 , χ_3 ($\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$)と一致する 3 つの MOMA を作製した. MOMA の ^{23}Na 固体 NMR スペクトル測定には、単結晶ゴニオプローブを備えた日本電子(株)製 JNM-ECA500 を使用した. 得られた 3 つの MOMA の長軸を NMR 静磁場と直交させ、この軸周りに MOMA を 5° ずつ回転させて測定を行い、 ^{23}Na 固体 NMR スペクトルを集積した.

得られた ^{23}Na 固体 NMR スペクトルを Fig. 1 に示す. いずれの MOMA においても試料の回転に応じて共鳴ピークの位置が連続的に変化しており、異方性の情報を保持した高分解能スペクトルが得られた. Fig. 2 に、得られたスペクトルを基に決定したロッシェル塩の ^{23}Na 四極子結合テンソルを示す. 単結晶についての結果[5]と概ね一致したことから、擬単結晶化法は固体 NMR による四極子核の局所構造解析にも有効であることが分かった.

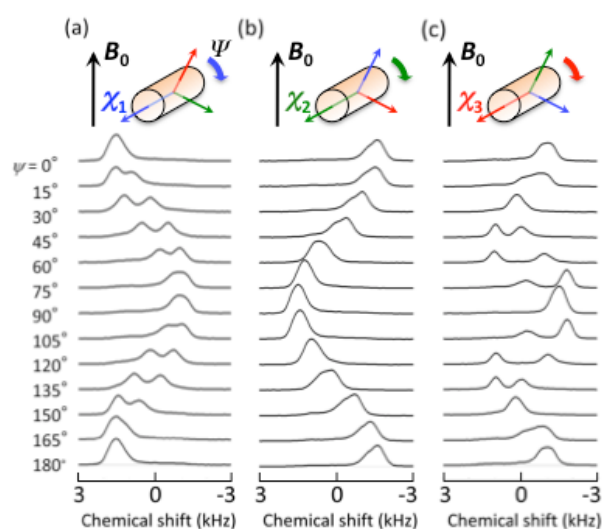


Fig. 1 Solid-state ^{23}Na spectra obtained for MOMAs of Rochelle salt, where ψ is the sample-rotation angle about (a) χ_1 , (b) χ_2 , and (c) χ_3 axes.

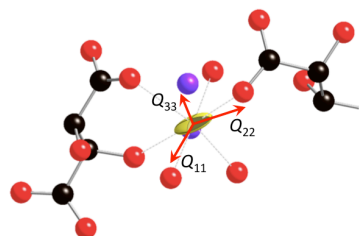


Fig. 2 Principal axes of ^{23}Na quadrupole coupling tensor for Rochelle salt determined by using MOMAs of Rochelle salt.

参考文献

- [1], T. Kimura and M. Yoshino, *Langmuir* **21**, 4805 (2005); [2], T. Kimura, F. Kimura, and M. Yoshino, *Langmuir* **22**, 3464 (2006); [3], R. Kusumi, F. Kimura, G. Song, and T. Kimura, *J. Magn. Reson.* **223**, 68 (2012); [4], R. Kusumi, F. Kimura, and T. Kimura, *Cryst. Growth Des.* **15**, 718 (2015); [5], N. C. Miller and P. A. Casabella, *Phys. Rev.* **152**, 228 (1966).