【技術資料】NMR 応用例 ～固体 NMR による T_1 緩和時間測定～

概要

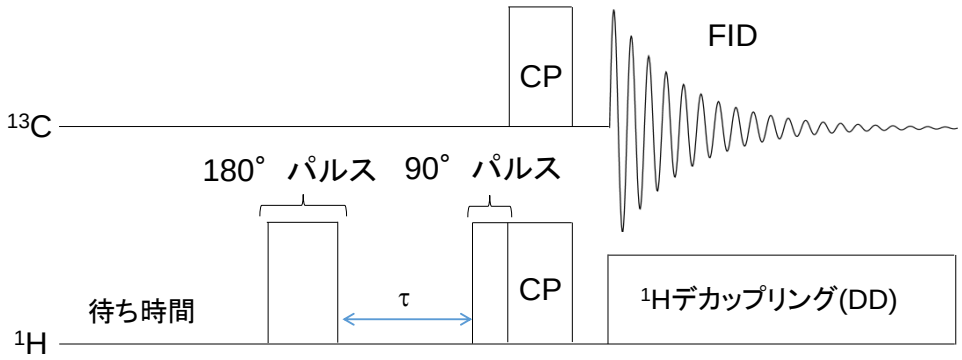
固体核磁気共鳴法（固体 NMR）は、固体試料を破壊せずに、化学構造や分子運動性を解析することが可能です。固体試料の分子運動性の評価には緩和時間の算出が必要ですが(T2415 参照)、混合試料や分子運動性の低い材料では、通常の反転回復法による T_1 緩和時間の算出が困難な場合があります。本技術資料では、固体の有機材料やポリマーを例に、これらの試料に適用可能な T_1 緩和時間測定手法を紹介します。

T_1 緩和時間の応用測定手法

1） ^{13}C 観測を用いた ^{1}H 核の反転回復法

固体 NMR では ^{1}H 核間の双極子相互作用が大きく、^{1}H スペクトルの分解能は高くありません。そのため、混合試料では複数の ^{1}H ピークが重複し、通常の ^{1}H 反転回復法による $T_1(T_1^H)$算出が困難となります。

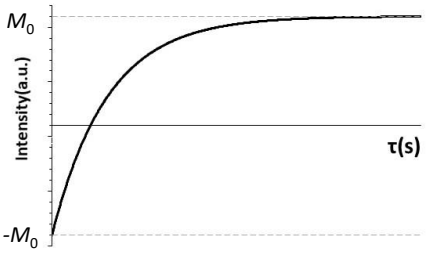
このような場合、^{13}C 観測を用いた ^{1}H 反転回復法が有用です【図 1】。まず、^{1}H を 180° パルスで励起し、τ 秒待った後に再び ^{1}H へ 90° パルスを照射します。ここまでは通常の反転回復法と同じです。本手法では、その後 CP(Cross Polarization)法を用いて磁化を ^{1}H から ^{13}C へ移動させた後、^{13}C の FID を取得します。これにより、ピーク分解能の高い ^{13}C スペクトルより T_1^H が算出可能です。



【図 1】^{1}H 反転回復法(^{13}C 観測)のパルスシークエンス

2 つのパルス間の待ち時間(τ （秒))を少しずつ変化させながら測定すると、信号強度は以下の式に従い【図 2】のように変化します(M_0 : 最大の信号強度)。信号強度の変化は通常の反転回復法と同じです。

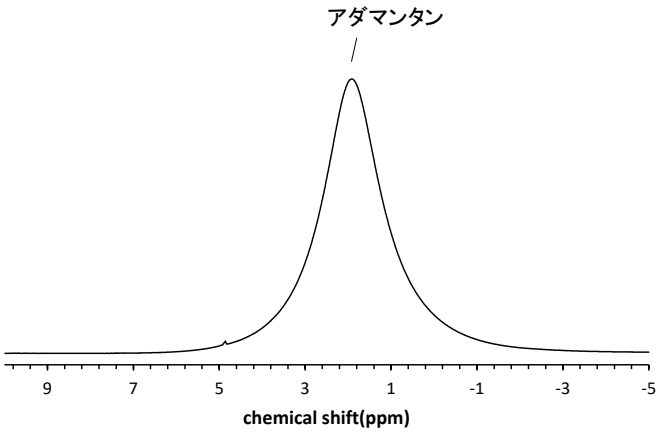
$$M_z(\tau) = M_0\{1 - 2\exp(-\tau/T_1)\}$$



【図 2】反転回復法での信号強度変化

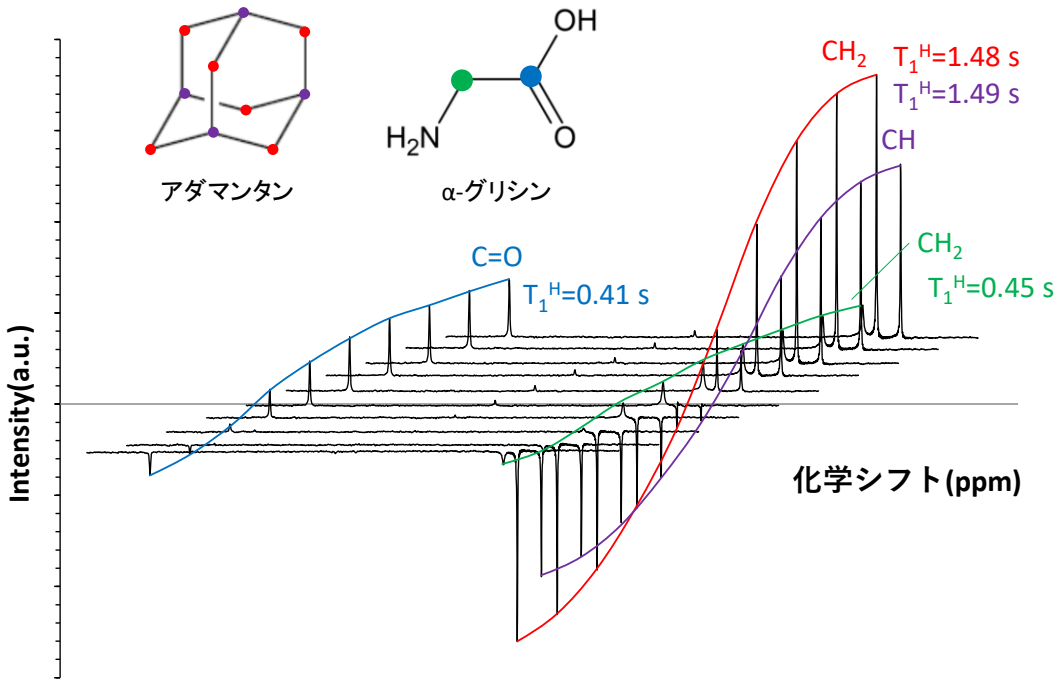
例として、アダマンタンとα –グリシンの混合試料を用いて説明します。

まず ^{1}H MAS NMR スペクトルを【図 3】に示します。アダマンタンのピークは明瞭に観測されましたが、α –グリシンのピークは確認できず、通常の反転回復法による T_1^H の算出は困難と予想されました。



【図 3】アダマンタン+α –グリシンの ^{1}H MAS NMR スペクトル(MAS = 7kHz)

そこで、^{13}C 観測の ^{1}H 反転回復測定を行いました【図 4】。^{13}C 観測により、アダマンタン(赤、紫)とα –グリシン(緑、青)それぞれのピークを観測でき、信号強度から T_1^H の算出が可能でした。



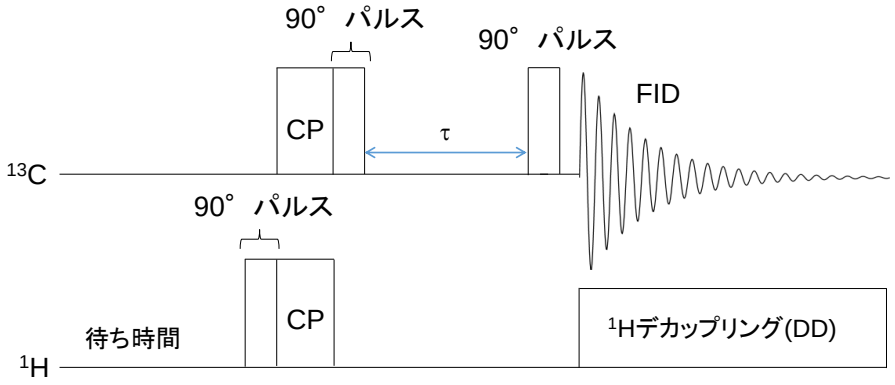
【図 4】アダマンタン+α –グリシンの ^{1}H 反転回復測定結果(^{13}C 観測)

なお、固体試料中では ^{1}H 核間の双極子相互作用が強く、近傍の ^{1}H 核同士でエネルギー交換が生じ(スピン拡散)、T_1^H が平均化されます。今回の事例でも、アダマンタンの CH 基と CH_2 基、α –グリシンの CH_2 基と C=O 基では T_1^H がほぼ同等の値となりました。

スピン拡散が生じる距離は T_1^H で 20～50 nm 以内と言われており、ポリマーブレンドの相溶性解析等でこの性質が利用されています。[1)]

2） Torchia 法

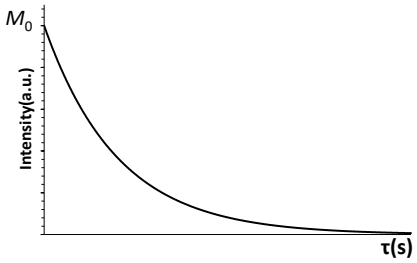
Torchia 法では X 核(【図 5】では ^{13}C 核)の T_1 を取得します。パルスシークエンスは【図 5】の通りです。まず、^{1}H を 90° パルスで励起し、その後 CP で磁化を ^{1}H から ^{13}C へ移動させます。その後、^{13}C へ 90° パルスを照射、τ 秒待った後に再び ^{13}C へ 90° パルスを照射して FID を取得し、^{13}C スペクトルを取得します。



【図 5】Torchia 法のパルスシークエンス

τ (秒)を少しずつ変化させながら測定すると、信号強度は以下の式に従い【図 6】のように変化します(M_0:最大の信号強度)。τ の増加に伴い、信号強度が指数関数的に減少します。

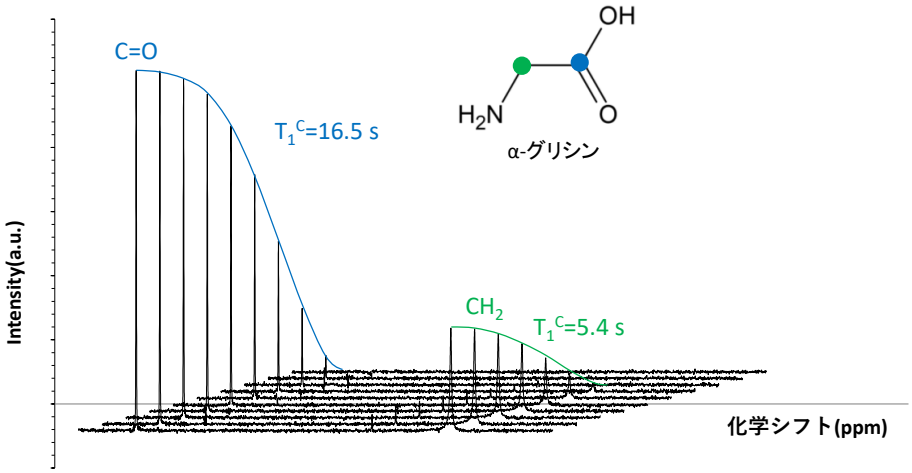
$$M_z(\tau) = M_0 \exp(-\tau/T_1)$$



【図 6】Torchia 法での信号強度変化

本手法のメリットは 2 つあり、1 つは CP 法を用いることでスペクトルの感度が向上する点です。もう 1 つは、FID の緩和時間が T_1^H で決まるため、^{13}C の反転回復測定に比べ待ち時間の短縮が可能な点です。

例として、α -グリシンの ^{13}C Torchia 測定結果を【図 7】に示します。Torchia 法の測定時間は 4 時間弱でしたが、通常の ^{13}C 反転回復測定では待ち時間を $5 \times T_1^C(C=O) = 82.5s$ 以上にする必要があり、測定時間は約 18 時間、Torchia 法の 4 倍以上となります。



【図 7】 α -グリシンの ^{13}C Torchia 測定結果(待ち時間 3s、積算回数 64 回)

この例のように、結晶性の有機材料やポリマー、エンプラ等、^{1}H を多く含み分子運動性が低い(T_1^C が長い)成分を含む材料では Torchia 法が有効です。一方、ゴム等の運動性の高い(T_1^C が短い)材料では通常の反転回復法でも待ち時間を短く設定できるため、短時間で測定できる場合が多いです。

まとめ

今回紹介した手法の使い分けについて表 1 にまとめます。本手法を用いることで、通常の反転回復法では測定困難な材料の T_1 緩和時間が評価可能です。

【表 1】T_1 緩和時間測定手法の使い分け

核種	試料	測定手法	特長
^{1}H	単一試料	反転回復法	―
	混合試料	反転回復法(^{13}C 観測)	高分解能な ^{13}C スペクトルより T_1^H を算出
^{13}C	高運動性試料	反転回復法	―
	低運動性試料	Torchia 法	CP 法を利用し、短時間でスペクトルを取得

参考文献
1) 浅野 敦志, 高分子論文集, **64**, 406(2007).

適用分野：プラスチック・ゴム、その他有機製品
キーワード：固体 NMR、緩和時間、分子運動性、高分子