

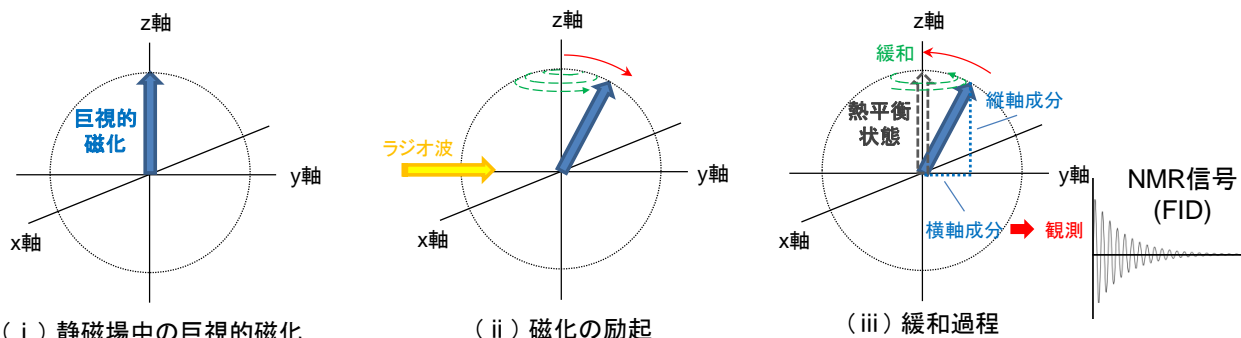
【技術資料】NMR 入門講座 ⑦緩和時間測定

概要

核磁気共鳴(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)法は、分子構造や様々な分子間相互作用、分子の運動状態などを調べる手法です。本講座では、分子運動性の評価や、定量測定での条件設定に必要な緩和時間について、その測定手法を含めて紹介します。

1. T_1 緩和時間と T_2 緩和時間

「NMR 入門講座 ②溶液 NMR 測定法」で紹介しましたように、試料全体にラジオ波を照射すると、 z 軸上の巨視的磁化が xy 平面へ倒れていきます(図 1-(ii))。巨視的磁化が倒れている途中でラジオ波の照射を止めると、傾いた巨視的磁化は z 軸上の熱平衡状態に戻っていき(図 1-(iii))、これを緩和過程と呼びます【図 1】。



【図 1】 NMR 測定での巨視的磁化の挙動

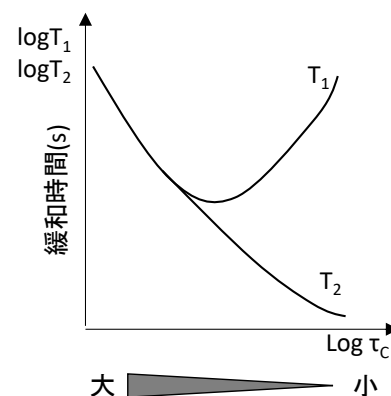
この緩和過程は 2 種類に分けられ、巨視的磁化の縦軸(z 軸)方向成分が熱平衡状態に戻るまでの時間を T_1 緩和時間(スピン-格子緩和、縦緩和時間とも呼ばれる)、巨視的磁化の xy 平面の横軸成分が 0 になるまでの時間の長さを T_2 緩和時間(スピン-スピン緩和、横緩和時間とも呼ばれる)と表現します。

T_1 緩和時間は巨視的磁化が熱平衡状態に戻るまでの時間を表し、定量測定に必要な待ち時間を決める目安となります。一般的に、 90° パルスを完全に緩和させるには少なくとも $5 \times T_1$ 秒待つ必要があると言われています。¹⁾

一方、 T_2 緩和時間は NMR 信号(FID)の長さに影響し、 T_2 緩和時間が長いほど、スペクトルの線幅は小さくなります。

また、緩和時間は回転相関時間 τ_c と【図 2】の関係にあります。 τ_c は揺らいでいる分子が一つの状態に留まる平均時間を表し、値が大きいほど分子運動性は小さくなります。

溶液 NMR では分子運動性が高いため図の左側の運動領域となり、 $T_1 \approx T_2$ の関係になります。一方、固体 NMR では分子運動性が小さいため図の右側の【図 2】緩和時間と分子運動性運動領域となり、 T_1 は長く、 T_2 は短くなります。



【図 2】 緩和時間と分子運動性
(τ_c : 回転相関時間)

それぞれの緩和時間について、測定法と利用方法を【表 1】にまとめました。T₁は、定量測定での待ち時間の決定や、分子運動性の解析に利用されます。T₂は主に TD-NMR(パルス NMR)において、分子運動性の解析でよく利用されています。

【表 1】緩和時間測定手法と利用方法

緩和時間	測定手法	利用方法
T ₁ 緩和時間	反転回復法、飽和回復法	・定量測定時の待ち時間の決定 ・分子運動性の解析
T ₂ 緩和時間	CPMG 法 ハーンエコー法 ソリッドエコー法	・分子運動性の解析(TD-NMR)

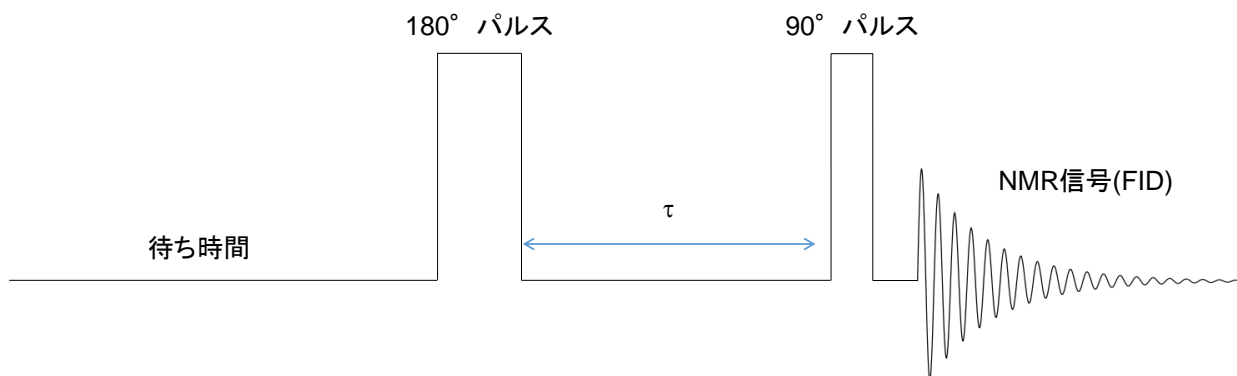
【表 1】の測定手法のうち、ここでは反転回復法、飽和回復法、CPMG 法について紹介します。

2. 緩和時間測定手法

① T₁ 緩和時間測定

1) 反転回復法(Inversion Recovery 法)

反転回復法は、180° パルスを照射後、τ 秒待ち、その後 90° パルスを照射して FID を取得し、T₁ を算出する手法です【図 3】。



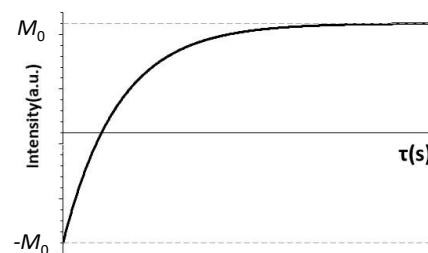
【図 3】反転回復法のパルスシーケンス

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 4】のように変化します(M₀: 最大の信号強度)。

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

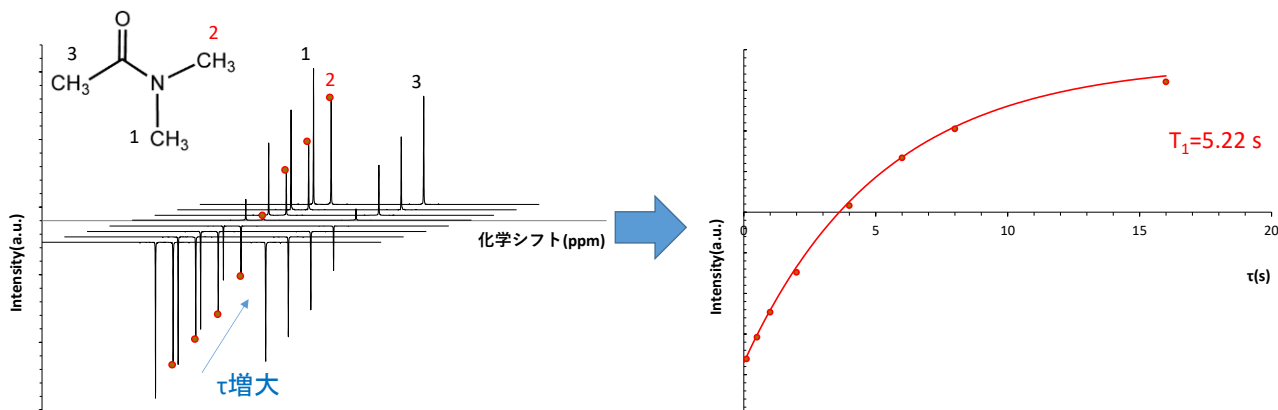
各 τ における信号強度を上記の式でフィッティングすることで T₁ を算出します。

反転回復法では信号検出後の待ち時間を長く取り、完全に熱平衡状態まで待つ必要があります。精度の高い測定手法ですが、T₁ が長い場合、測定に長時間を要することがあります。



【図 4】反転回復法での信号強度変化

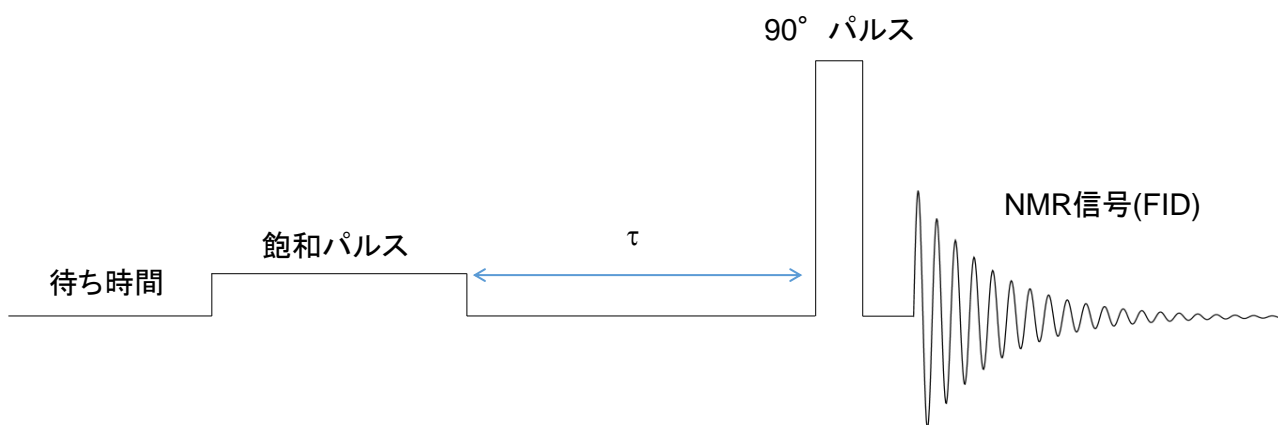
例として、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)の¹H反転回復法(溶液NMR)の測定結果を【図5】に示します。



【図5】DMAのCH₃基(2)のT₁^H解析結果(τ=0.1s~16s)

2) 飽和回復法(Inversion Recovery 法)

飽和回復法は、始めに飽和パルスを照射、τ秒待った後に90°パルスを照射してFIDを取得し、T₁を算出する手法です【図6】。

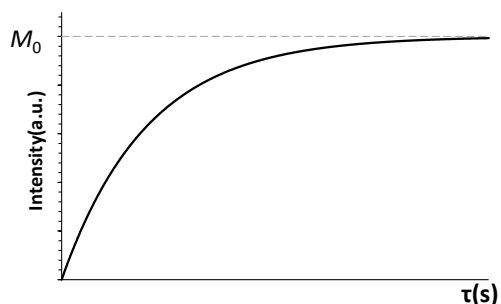


【図6】飽和回復法のパルスシーケンス

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7】のように変化します。

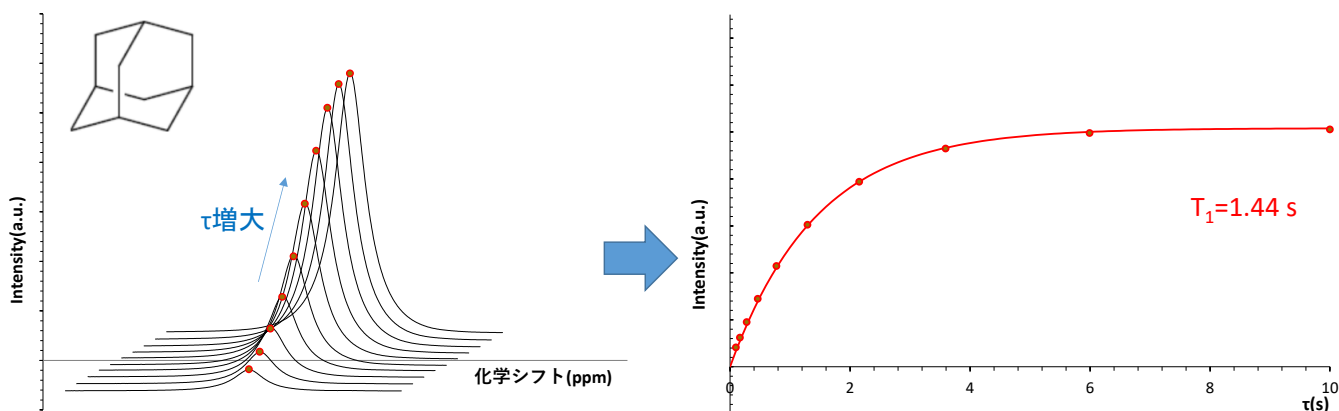
$$M_z(\tau) = M_0 \{1 - \exp(-\tau/T_1)\}$$

飽和回復法では最初に飽和パルスを照射し磁化を0にするため、待ち時間で熱平衡状態を待つ必要がなく、短い時間に設定できます。しかし、反転回復法に比べT₁の測定精度は劣ります。



【図7】飽和回復法での信号強度変化

例として、アダマンタン粉末の ^1H 飽和回復法(固体 NMR)の測定結果を【図 8】に示します。固体材料では T_1 緩和時間が長い場合があります(^{29}Si 等)、待ち時間を短く設定できる飽和回復法が有用です。

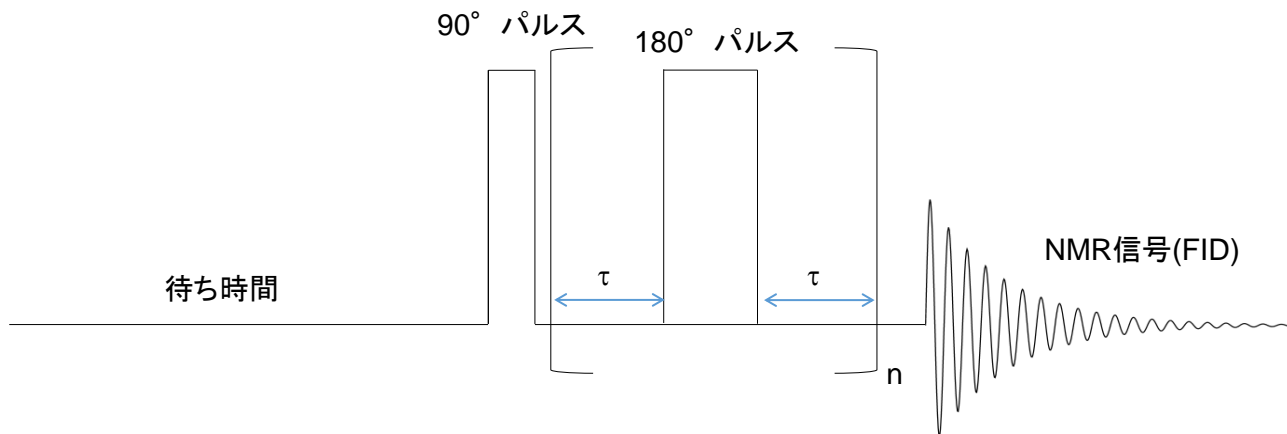


【図 8】 アダマンタン粉末の T_1^{H} 測定・解析結果 ($\tau=0.1\text{s}\sim 10\text{s}$, MAS = 7kHz)

② T_2 緩和時間測定

1) CPMG 法(Carr-Purcell-Meiboom-Gill 法)

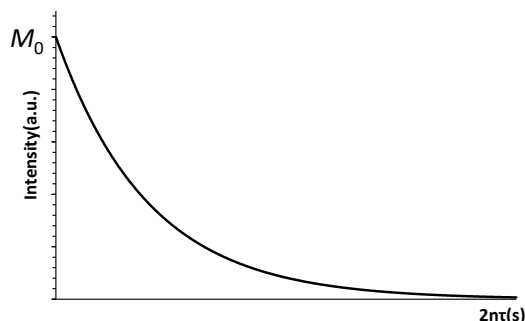
CPMG 法は、始めに 90° パルスを照射し、その後 (τ 秒/ 180° パルス/ τ 秒)のシーケンスを n 回繰り返した後 FID を取得し、 T_2 を算出する手法です【図 9】。 180° パルスの照射を繰り返している間、巨視的磁化は xy 平面に固定されます。固定する時間を長くするほど T_2 緩和が進み、信号強度は小さくなります。



【図 9】 CPMG 法のパルスシーケンス

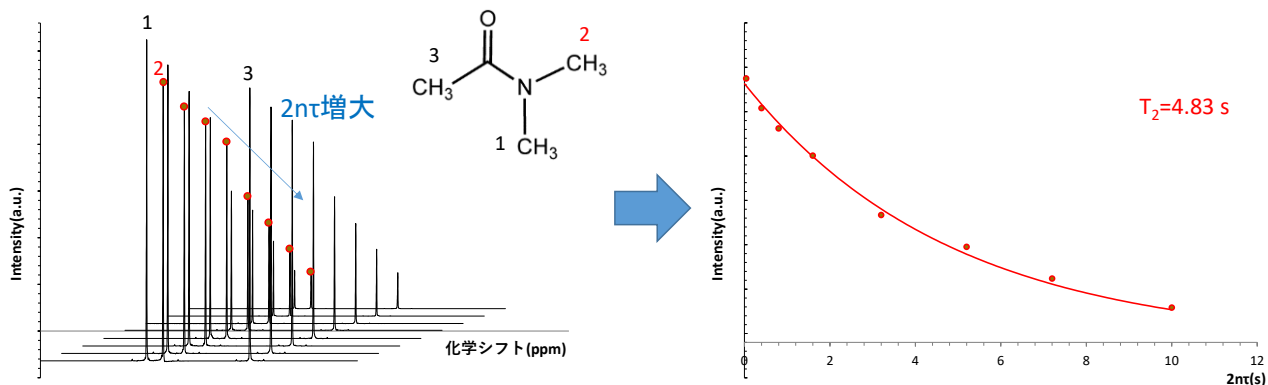
信号強度の減少は、 $2n\tau$ (秒)に対して以下の式で表され、【図 10】のように変化します。

$$M_z(2n\tau) = M_0\{-\exp(-2n\tau/T_2)\}$$



【図 10】 CPMG 法での信号強度変化

例として、DMA の ^1H CPMG 測定結果(溶液 NMR)を【図 11】に示します。CH₃ 基(2)の T_2 は 4.83s となり、【図 5】で算出した T_1 (5.22s)に近い値でした。このように、分子運動性の高い試料では T_1 と T_2 が近い値となります。



【図 11】 DMA の CH₃ 基(2)の T_2 解析結果($2n\tau=0.04\text{s}\sim 10\text{s}$)

2) その他の T_2 測定手法

CPMG 法以外の T_2 測定手法としては、ハーンエコー法やソリッドエコー法が挙げられ、 T_2 の値に応じてこれらの測定手法が使い分けられています【表 2】。

分子運動性が低いほど T_2 は短くなるため、その性質を利用し、材料の分子運動性評価に用いられています。弊社では材料の分子運動性評価に特化した TD-NMR 装置(A2203)を導入しています。

【表 2】 T_2 測定手法の使い分け

測定手法	T_2 の領域	対象となる材料
CPMG 法	数 ms \sim	ゲル、溶液等
ハーンエコー法	1 \sim 数 ms	ゴム等の柔らかい固体材料
ソリッドエコー法	<1ms	硬い固体材料

参考文献

- 1) T. D. W. Claridge 著、「有機化学のための高分解能 NMR テクニック」、竹内敬人、西川実希 訳、講談社サイエンティフィック(2004)

適用分野：有機材料、無機材料、高分子材料

キーワード：溶液 NMR、固体 NMR、緩和時間、分子運動性