PGSE-NMR 法による拡散現象測定の手引書（第 5 版）

Introduction to Diffusion Measurements by PGSE-NMR Method (Version 5)

初版 2004/11/23　第 2 版 2006/05/05　第 3 版 2013/11/29　第 4 版 2015/1/15　第 5 版 2020/1/15 改訂

早水紀久子

1. はじめに
2. 拡散測定の基本的な考え方
3. パルス磁場勾配（PFG）calibration
4. パルス系列について
5. 拡散測定時のスペクトルパターンと分子内の位置
6. 温度変化測定
7. 水の拡散係数の温度変化
8. 拡散プロットが二成分系として観測される場合
9. 終わりに

1．はじめに

2004 年の初版から時間が経過しその間に多くの拡散現象を測定してきました。本稿は拡散測定の入門書としての役割を果たしてきたと考えていますが、最近の研究は複雑な系へと拡散測定が拡大しています。第三版では拡散プロットが曲がる場合について、高分子ゲル電解質サンプルの高分子の拡散挙動 (8 章) を例にして説明します。最近は安全性と高速充放電等の利点のある、全固体電池の開発が進められ、電解質は主にリチウム伝導無機固体物質がターゲットになっています。そのような電解質の Li 拡散測定については「PFG-NMR による無機固体電解質の Li 移動観測のための手引書」を新たに書きました。短い T_2 の時に有効な STE パルス系列の測定条件の留意点については新しい章のなかで詳しく述べています。基本的な液体サンプルの拡散測定に必要な部分はほとんど変えませんでした（1~7 章）。拡散の測定対象は多岐にわたり、ガス（例えばゼオライト膜中のメタンガス）、液体（均一な溶液からイオン性液体まで）、ゲル中の分子やイオン、膜、高分子の運動、高分子、固体電解質などの中で動くイオンや分子、生体物質中の水やイオンなど多種多様です。運動がある場合に NMR シグナルはシャープになります。一般的にシャープな NMR シグナルであれば拡散測定の対象になる可能性があり、固体 NMR とか高分解能 NMR とかといった範疇で考えない方がよいでしょう。実際に拡散測定をやってみると、沢山のオバケ (artifact) に遭遇します。実験結果が物理現象であるか単なるオバケなのかを見極めるために、私は随分と時間を費やしました。ここでは、確かな拡散データの取得に役立てることを目的に拡散測定について書きました。本書は測定データをなるべく正確に取得することを目的にしています。また混合物系を対象に分子の拡散速度の相違によってピークを分離する DOSY（Diffusion Ordered Spectroscopy）測定においても本手引書は役立つのではないでしょうか。DOSY から拡散係数を算出するという論文をみかけるようになりました。最近は溶液用分析 NMR 装置に自動磁場均一性向上用ため小さな PFG (50 ~ 100 ガウ

ス) が標準装備されています。その機能を使って溶液の拡散係数が測定可能になっています。

ここに述べる話は私の拡散測定経験に基づいています。本書に示されるデータの測定装置について簡単に記しておきます。ワイドボア 4.7T-SCM に JEOL 製の 10 Tm^{-1} の PFG プローブ（マルチ＋^{1}H、1997 年）と $^{19}F/^{1}H$（1998 年）の 2 本を導入しました。コンソールの方は 1996 年に JEOL-GSH200 のデータ処理部を Tecmag 製の Galaxy-MacNMR としました。2002 年に RF ユニットを含めた Tecmag-Apollo-NTNMR に変更した結果、S/N が向上いたしました。2004 年に JEOL 製の 20 Tm^{-1} マルチプローブを購入しました。2004 年の NMR 室の移転でワイドボア 6.4T-SCM を使うようになり、プローブの $^{1}H/^{19}F$ の tuning (200MHz から 270MHz) を変えました。2014 年に筑波大学数理物質系　巨瀬・寺田研究室に移り、200MHzのワイドボア-SCM（Room-shim なし）に Tecmag-Apollo-NTNMR とマルチ-PFG プローブにより固体サンプルの拡散測定を行っています。

現在までの拡散測定の結果の一部をインターネットで公開しています。拡散測定の正確な測定に対する経験は

1. PGSE-NMR 法によって測定する自己拡散係数のデータ精度（第二版）
   —イオン液体、特に EMImTFSA を例にして—　2015/1/15
2. On Accurate Measurements of Diffusion Coefficients by PGSE NMR Methods
   (Version 2) -Room-Temperature Ionic Liquids- (英語版)　2012/2/15
3. リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集
   （第1部）リチウム電池用有機電解液　2012/9/20
4. PGSE-NMR 法による拡散測定の有機電解質への応用（第二版）　2014/1/10
5. PFG-NMR による無機固体電解質の Li 移動観測のための手引書　2020/1/15

以上は全て **http://diffusion-nmr.jp/** からアクセスできます。

2. 拡散測定の基本的な考え方

2.1 Hahn のエコーシグナル

拡散現象は分子、イオン、粒子が並進運動によって中心位置を動かす現象であり、均一な媒体中での拡散はランダムなブラウン運動である。自己拡散係数は拡散時間や拡散距離に関係なく物理定数として求めることができる。しかしながら媒体が不均一であったり、拡散障壁があったりすると、拡散現象は複雑になる。ここでは均一な媒体中の粒子の、均一な拡散（Fick の拡散として物理化学の教科書に書いてある現象）を中心に説明し、高分子ゲル中の高分子の多成分的な拡散（第 8 章）について言及する。パルス磁場勾配 NMR 法（Pulsed-filed Gradient Spin-Echo NMR, PGSE NMR）で測定可能な拡散現象は大まかにいって 10^{-6} m（ミクロン）オーダーの領域を自己拡散係数が 10^{-9}～10^{-13} m^2s^{-1} の範囲で動いている系である。純水の自己拡散係数の値（詳細に述べる）は 25ºC で 2.30×10^{-9} m^2s^{-1}（ここでは SI 単位を用いる。慣用単位では 2.30×10^{-5} cm^2s^{-1}）である。

参考のために縦緩和時間（スピン一格子緩和時間）T_1 と横緩和時間(スピン—スピン緩和時間)T_2 を測定するためのパルス系列を示す。T_2 測定パルス系列は Hahn エコー法といわれている。いずれの緩和時間は τ を可変パラメータとすることによって FID シグナルの大きさ（T_1）あるいはエコーシグナルの大きさ

(T_2)を片対数プロットして、その勾配から推算している。

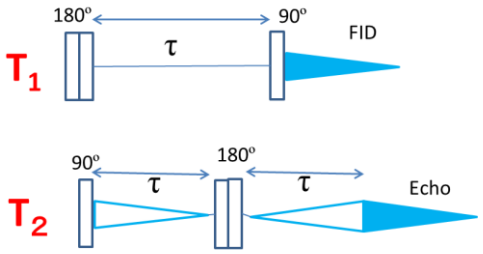

図1. 緩和時間測定用のパルス系列、T_1:Inversion Recovery 法と T_2:Hahn echo 法

拡散係数測定のための、パルス磁場勾配 NMR では磁場勾配をかけることによって核スピンの位置に関する情報を取り込むので NMR イメージングの考え方に類似している。拡散測定の原理は Hahn エコー法のパルス系列にパルス磁場勾配を挿入する方法を用い、目的に応じて多くの類似のパルス系列が提案されている。ここではもっとも基本的なパルス系列の説明を行う。Hahn のエコーパルス系列におけるスピンの挙動をうまく説明するのはかなり難しいが、ここでは図 2 を用いて説明することにする。静磁場方向にパルス磁場勾配(Pulsed Field Gradient, PFG)を印加するので、図には PFG も一緒に書き込んである。Hahn のパルス系列はパルス間隔(τ)を一定時間として、90 度パルス-τ-180 度パルス-τ-エコー観測である(90°-τ-180°-τ-Echo)(図 2 参照)。初期条件として静磁場内で核スピンは磁場方向(z-軸方向)に配列している(**1**)。平衡状態に達した時に x-軸方向から共鳴周波数をもつ高周波(RF)を照射する(**2**)。パルス照射時には有効磁場方向は x-軸方向になるので、x-軸周りにスピンの歳差運動が始まり、スピンが y-軸方向を向いたときに RF の照射を止める(90 度パルス)と有効磁場方向は静磁場方向(z-軸)に戻る。y-軸方向のスピンは束になって xy 平面で z-軸周りに歳差運動を開始する(**3**)。この時、xy-平面上に観測者が乗って共鳴周波数(歳差運動の速度)で回転すると(回転座標系)、最初に y-軸方向に整列していたスピンの束は、徐々にその束がほぐれて、扇状に分布するようになる。束がバラバラになってしまう時間をスピン-スピン緩和時間、横緩和時間(T_2)で表す。スピンの扇状の分布は、個々のスピンの歳差運動の速度が異なるために生じ、スピン間のエネルギーの交換によって引きおこされる。歳差運動の速度は個々のスピンが感じている静磁場の大きさによって決まる。もし単一の環境にあるスピンが均一性のよい磁場内に存在すれば、歳差運動の速度は揃っているので、スピン間のエネルギーのやり取りは少なく減衰までに長い時間が必要である(即ちスピンがみている磁場の均一性がよい場合 T_2 は長い)。

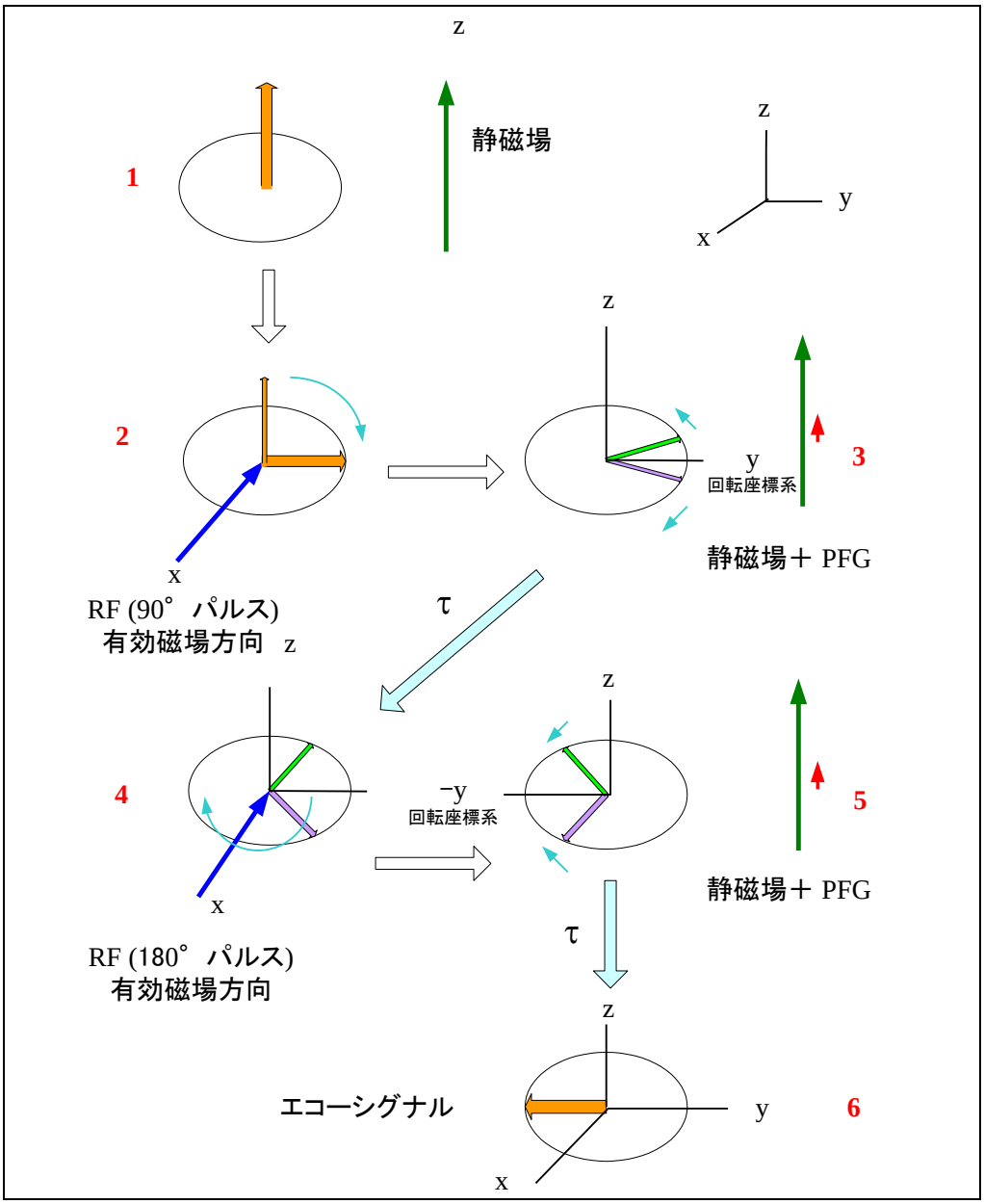

図 2. Hahn のパルス系列におけるスピンの歳差運動

固定座標系からみると、スピンの束は共鳴周波数で xy-平面上を回転し、束が徐々にバラバラになっていくようにみえるはずである。一方で静磁場方向である z-軸方向への緩和が始まる。これは RF によって与えられたエネルギーをスピン系の外へ放出する過程であり、スピン-格子緩和時間（縦緩和時間）(T_1) で表される。xy-平面上ならびに z-軸方向へのスピンの運動が完全に緩和する前の τ 時間後に第 2 の RF パルスを x-軸方向から照射する（**4**）。ここで有効磁場方向は再びパルスの照射方向である x-軸方向になるので、x-軸周りに xy 平面を反転させることができる。xy-平面が 180 度の反転が完了した時点で RF パルスを切る(180 度パルス、90 度パルスの 2 倍の照射時間) 。スピンの束は xy 平面上でマイナス y-軸方向（回転座標系）に存在することになる（**5**）。スピンの束は xy-平面にあって扇状のスピンの束になり、z-軸（静磁場方向）周りで同じ方向で歳差運動を再度行う。反転したおかげで速い速度のスピンは遅れた位置、遅い歳差運動のスピンは進んだ位置に存在することになる。同じ時間 τ の後に、遅いスピンと速いス

ピンは同じ位置に集まってエコーを形成する(**6**)。

2.2 Hahn のエコー系列に PFG を挿入した時

拡散測定用のパルス系列で何がおこるのであろうか？　強度 g(0.01～20 Tm^{-1}、10～2000 gauss/cm)、パルス幅 δ(0.1～6 ms)のパルス磁場勾配(PFG)を 90 パルスと 180℃パルスの後に挿入する効果は何か。図 3 に Hahn のエコーパルス系列(図1参照)に2つの等価な磁場勾配パルス(PFG)を加えたパルス系列を示す。

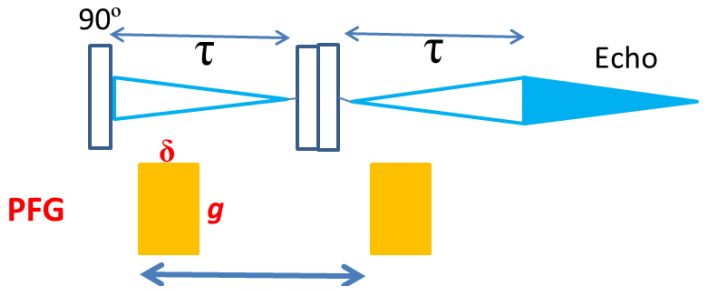

図 3　拡散測定のために Hahn の系列に 2 つの PFG を挿入したパルス系列

図 2 の **3** と **5** の位置で PFG が照射されたことになる。第 1 の PFG は、スピンが xy-平面上で z-軸の周りで歳差運動をしている時に印加される。即ち各々のスピンは z-軸方向にパルス磁場勾配を静磁場に加算されて受ける。歳差運動の速さは大きな磁場勾配を受けたスピンは速くなりその割合は縦軸(z-軸)方向の位置によって決まってくる。例えば磁場勾配発生用のコイルで位置が上(縦型 SCM の上側)の方に大きな磁場が発生し、逆の位置ではマイナスの磁場が発生するように設計されているならば、サンプル上部にいるスピンは歳差運動が速くなり、位置が下がるにつれてスピンは遅くなる。この変化は PFG が照射されたときのスピンの空間的な位置だけで決まるものである。180 パルスで xy-平面を反転した後で第 2 の PFG を印加することにより PFG の効果は位置的に同じであるので、エコー形成に対して同一の効果を与える。即ちスピンが全く動かない(位置を変えない)場合には、xy-平面上で経験する PFG による歳差運動の変動は第 2 の PFG により相殺される。拡散運動によりスピンが位置を変えれば、第 1 の PFG で受けた変動が第 2 の PFG によって相殺されずにエコーシグナルの減衰が生じる。動いた位置が大きい程減衰の割合は大きくなる。

拡散係数の測定条件を設定するために緩和時間、T_1 と T_2 は重要な NMR パラメータである。T_1 は繰り返し時間(T_1×5)を決めるために必要である。T_2 が短くなると感度に敏感に影響する。特に図 3 の Δ の設定には T_2 の影響を考慮する必要がある。

T_1 や T_2 から分子の動的過程についての多数の研究が行われているが、緩和には並進運動を含む多様な分子運動(分子回転、分子内回転など)が寄与し、緩和機構と運動の相関時間に関する仮定が含まれるので、T_1 や T_2 から拡散効果だけを算出するのは問題が多い。緩和時間は 1 回のフリップ運動の時間であり、長時間にわたる運動を反映できない。また、T_1 や T_2 に寄与する運動の相互作用の時間は 10^{-9}～10^{-11} s である。緩和機構として、スピンの移動運動が重要な時も、分子のサイズに対応するような短距離の効果である。一方 PFG-NMR 法で測定する拡散係数の時間尺度は 10^{-2}～10^{-1} s (図 3 で Δ の可変範囲)で並進運動だけが寄与するので、測定値をそのまま物理量として取り扱うことができる。この時の分子の移動距離のオーダーは 10^{-6}m(ミクロン)である。

2.3 測定例

自由拡散の時は通常 Stejskal の式に基づいて解析を行う。また Stimulated Echo（STE）の論文も記しておく。

E. O. Stejskal and J. E. Tanner, "Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient", *J. Chem. Phys.* **42**, 288-292 (1965).

J. E. Tanner, "Use of the stimulated echo in NMR diffusion studies", *J. Chem. Phys.* **52**, 2523-252（1970）.

核スピンの磁気回転比 γ 、PFG の高さ g、PFG の長さ δ 、2 つの PFG 間隔を Δ とするとエコーシグナルの大きさは E になる（図 3 参照）。一般には δ＝0 （実際には最小の値）の時のシグナル強度 S_0 で規格化する。

$$E(\delta, g, \Delta) = \frac{S}{S_0} = \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D(\Delta - \delta/3)) = \exp(-bD) \qquad (1)$$

最近は $\gamma^2 g^2 \delta^2 D(\Delta-\delta/3)$ を簡略化して b で表す論文が散見する。

観測データを（1）式に基づいてプロットして図 4 に示す。4.7 Tm^{-1} wide-bore SCM (^{1}H NMR-199.76 MHz) 温度 50 ºC で 2004 年に測定した。サンプル管（シゲミの対流効果除去用二重管(後述)、高さ 3mm）を使用。測定条件を詳細に記しておく。

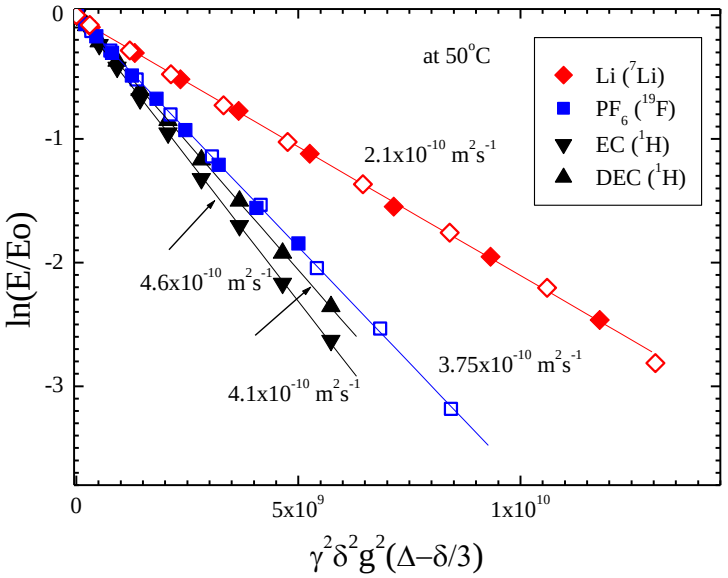

図 4 拡散プロットの例 $LiPF_6$ をドープした EC/DEC 混合系

^{1}H NMR の測定条件 g = 1.27 Tm^{-1}, Δ = 50 ms, δ = 0.1～1 ms

^{19}F NMR の測定条件 g = 1.27 T m^{-1}, Δ= 50 ms, δ = 0.1～1 ms

および g = 2.61 T m^{-1}, Δ = 20 ms, δ = 0.1～1 ms (白抜き)

^{7}Li NMR の測定条件 g = 2.61 T m^{-1}, Δ = 50 ms, δ = 0.1～2 ms

および g = 3.95 T m^{-1}, Δ= 20 ms, δ = 0.1～2 ms（白抜き）

サンプルは現在実用化されているリチウム二次電池用電解液のベースとなる Ethylene carbonate (EC) と Diethyl carbonate (DEC) の混合液（20:80 (v/v)）に 1M の濃度で $LiPF_6$ を溶解した電解液である。混合比が 40:60、60:40、80:20 になると、EC と DEC の拡散係数は実験誤差以内で一致する。各々の拡散係数は異なっている溶媒を混合した時に、両者がほぼ同じ拡散係数を示す溶媒系は珍しい。例えば、Propylenecarbonate (PC) と Dimethoxyethane (DME) の混合電解液では両溶媒の拡散係数は同じにならない。詳しくは"Electrochemistry (電気化学および工業物理化学)" 2013 年 12 号の特集掲載記事を参照していただきたい「リチウム電池用電解液の構造と輸送現象の NMR による研究、早水紀久子」。

3. 磁場勾配パルス（PFG）の calibration

実効的な PFG 強度を決める方法は幾つかあるが、最も簡便な方法として純水の拡散係数を使って calibration を行なう方法をここでは紹介する。“純水“の定義は難しく、水の純度の変化に対して拡散係数が敏感に変化するのかどうか定かではない。”水”はイオン交換水である。

純水の拡散係数に関する論文を参考文献に挙げておく。

H. Weingärtner, Self diffusion in liquid water. A reassessment, Z. Phys. Chem. NF (Leipzig), 132 (1982) 129-149. DOI: 10.1524/zpch.1982.132.2.129.

M. Holz, S. R. Heil, and A. Sacco, Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^{1}H NMR PFG measurements. Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2000) 4740-4742. DOI: 10.1039/b005319h

ここでは Weingärtner に準拠して、大気圧下 25 ºC (298.15 K) の純水の拡散係数を 2.30×10^{-9} m^2s^{-1} (2.30×10^{-5} cm^2/s) としてスタートする。拡散係数は顕著な温度変化があるので、温度コントロールは必須である。室温を考えると冷媒なしに 25ºC にサンプル温度を制御するのは難しいので、30ºC で calibration を行なうことにしている。そのために水の拡散係数の温度変化測定を行ない、30ºC の時に 2.55×10^{-9} m^2s^{-1} として PFG 強度の calibration を行う。水の拡散係数の温度変化の詳細は後述する。

水サンプルの高さは 5 mm 以内とする。高さ 5 mm は PFG が均一に照射される範囲であり、RF パルスの精度も良好と考えられる。また対流効果を最小にするためにも、サンプル高さは小さいほうがよい。単に磁場勾配を印加して溶媒シグナルを消去して磁場の均一性を挙げるために PFG を利用する場合とは異なるので、サンプルの高さ 40 mm の通常測定と混同してはいけない。サンプル・スピニングをしてはいけない。 (spinning rate = 0 にしてもサンプルが動いていることがあるので、必ず Spinning OFF にすること)。サンプルが振動すると奇妙な効果がでるので、サンプル・スピニングの効果を経験しておくこともよいかもしれない。

シム調整のためにはロックシグナルの利用が一般的であるが、拡散測定は非破壊の測定法であるために重水素化溶媒を加えてはいけない。シム調整はサンプルを差し替えて行うことにする。サンプル管はシゲミ製の二重管（BMS-005J）を用いている。水を高さ 5mm で入れた時、今まで最高の線幅は 3 Hz であり 10 Hz 以下であればよしとしている。

ロックシグナルがあっても拡散係数測定時にはロックはかけない。SCM は安定でドリフトは少なくシグナル位置は動かない。PFG はロックシグナルにも影響するので、ロックのために余分の擾乱を加える必要はないと考えている。但し、高磁場で SCM のドリフトがあり、スペクトル線がシャープ（T_1 が長い）場合にはパ

ルス的にロックをかけた方が積算精度は向上すると聞いている。

水の拡散は典型的な自由拡散であるので、Stejskal の式に基づいて解析を行う。重複するが式を書いておく。

$$E(\delta, g, \Delta) = \frac{S}{S_0} = \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D(\Delta - \delta/3)) = \exp(-bD) \qquad (1)$$

測定を始める前に Stejskal の式について実験を行う立場で簡単に説明する。
求める物理定数である自己拡散係数 D は物質の状態に対して固有な量である。測定の可変パラメータは 3 個で g (PFG の高さ、Tm^{-1})、δ (PFG の長さ、ms)とΔ (PFG の間隔、ms)である。$g \times \delta$ が PFG の大きさになる。g の可変範囲は PFG プローブの仕様で決まる。拡散が速い水を測定対象にする場合, $g \times \delta$ は小さくてよい。(1)式から分かるように、D が小さければ PFG を大きくしないとエコーシグナルの減衰は観測できない。Hahn のスピン系列で拡散を測定する場合はΔとτは等しく設定することになる。水の T_1、T_2 は十分に長いのでτを長く設定できる。Δも大きくすることができるので $g \times \delta$ の選択に任意性は大きい。パラメータΔは拡散時間に対応する。一般にτはシグナルの緩和時間より短く設定し他方が S/N 的によいので、Δもその制約を受ける。水のような均一系ではΔに対する拡散係数の依存性はないので、Δを変えても D の値は必ず同じになる。T_1、T_2 の短い系ではΔを長くするとシグナル感度が低下するので、Δの長さについても自ずと限界がある。g を大きくしてδとΔを短くした時には装置上の限界があることが分かっているので注意が必要である。実際の数値は各自の保有するプローブの設計思想によって異なるので、確かめておく必要がある。参考のために私が通常行っているパラメータを書いておく。90 度パルスと第 1 の PFG の間隔は通常 0.5 ms (現在の装置、Tecmag 社の Apollo-NT-NMR 装置では最小で 0.05 ms まで可能、個々の装置で検証してみる必要がある) に設定している。Δは通常 20 ms ～100 ms で測定している。最近の測定標準メニューはΔ＝50 ms でδ = 0.1, 0.2, …. ,1.9, 2.0 ms (20 点)である。測定中に FID シグナルが減衰してシグナル強度が小さくなったら測定を終わりにし、測定点が 10 点以上あれば良しとしている。拡散係数によって g の値を変える。Δを長くすると S/N が悪くなるので、積算回数を多くしなければならない。Δ を短くすると感度的には有利であるが、シグナルの形が悪くなったり、位相調整が困難になったり、拡散係数の値の信頼性が問題になることがある。 最近、固体伝導体の中のリチウムイオン拡散を測定するようになり、現在使用している JEOL 製拡散用マルチプローブ(最大の g = 24 Tm^{-1})の精度限界について検討した。比較的均一な系のサンプルであればΔ = 10 ms、g = 9.8 Tm^{-1} 程度でも精度よく D を求めることができることを確かめた。均一系であればΔ の設定に自由度がある。

パルス磁場強度 g の calibration の実際を示そう。新しいプローブ、修理したプローブに対しては必ず calibration を行なっている。

NMR 室に室温から 30ºC における水の拡散係数を基準にしている(D=2.55×10^{-9} m^2s^{-1})。水の T_1 は 200 MHz、30 ºC のとき 3 s であるが、一般的に観測周波数が上がると T_1 は長くなる。また温度が上がるほど程長くなる。繰り返し時間は T_1 の 5 倍以上に設定する。(1)式のプロットで第 1 の点が上にずれる時には繰り返し時間が短い可能性がある。g ＝1 Tm^{-1} (100 Gauss/cm) が予想される場合を具体的に示そう。PFG の長さ δ = 0.05 ~ 1ms (可変)、Δ＝50 ms で水の拡散係数を測定すると 10 点目でエコーシグナルは

十分減衰する。当然のことであるが、最初に 90 度パルスのパルス幅を決めておく。プローブ tuning をきっちり合わせればパルス幅は短くなる。厳密にいえば 90 度パルスのパルス幅は温度とサンプルによって変動する。

Sterjskal の式で $\delta = 0$ (実際には $\delta = 0.05$ms) の時のエコーシグナル強度を S_0 とすると

$$\ln(\frac{S}{S_0}) = -7.1568\times10^{-7} g^2\delta^2 D(\Delta - \delta/3)$$

g は Tm^{-1} 単位、δ と Δ は ms 単位であり、勾配から拡散係数（m^2s^{-1} 単位）が求められる。S はエコーシグナル強度である。直線回帰した時に R＝-0.9999 は常に達成できる筈である。S/So をそのままプロットして、指数関数でフィットさせることもできるが、直線回帰の方が精度はよくなる。この詳細はゲルサンプルの高分子 PEO の拡散のところで述べる（第 8 章）。私の NMR 装置では g は手動で固定している。 δ を変化してプロットし、勾配が水の拡散定数 2.55 x 10^{-9} m^2s^{-1}(30ºC)になるようにして g の値を決定する。実際の水の拡散プロットの例を図 5 に示す。

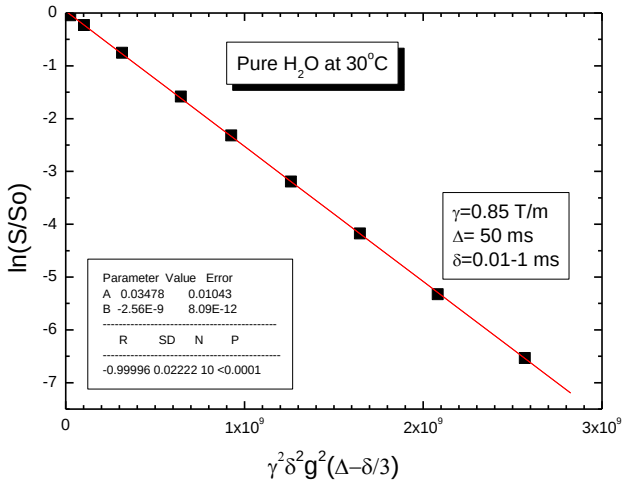

図 5 純水の 30 ºC における拡散プロット

この例では g = 0.85 Tm^{-1} であり、g が大きくなると(1)式から分かるように、δ と Δ を短くすればよい。しかしながら、Δ を短くすることや δ の変化範囲を小さくするには限界あるので、大きな g に対しては水を使っての calibration はできなくなる。2 つの実際的な対策が考えられる。

1. 水より粘性が高く、拡散係数の小さな液体を利用して ^{1}H NMR で測定する。
2. D_2O の ^{2}H NMR で観測する。

もしマルチプローブで ^{2}H NMR が観測可能ならば D_2O の利用は優れているのでこの方法を述べよう。^{2}H NMR の γ は ^{1}H NMR の γ の約 1/6 であるので、約 6 倍の PFG 強度で類似の大きさの拡散係数が測定できる筈である。Weingärtner の文献には純粋な D_2O の 25 ºC における拡散係数は 1.872 x 10^{-9} m^2s^{-1}、H_2O/D_2O の等量混合物では 2.11 x 10^{-9} m^2s^{-1} と記されている。重水の拡散係数は H/D の混合割合で変動するので、実サンプルで測定してみる必要がある。

ここでは私が行った実験例を示そう。純水で決めた PFG 強度を用いて D_2O サンプルにおいて ^{1}H NMR で決定した拡散係数は 30ºC の時、重水中の H_2O の拡散係数は 2.15 × 10^{-9} m^2s^{-1} であり、^{2}H NMR で測

定した ^{2}H の拡散係数は極く僅かに小さく 2.10×10^{-9} m^2s^{-1} であった。この値を用いて g の値を決める。^{2}H NMR の T_1 = 0.51s であり、^{1}H NMR に比べれば遥かに短いが拡散係数を測定するに問題はない。Sterjskal の式は

$$\ln(\frac{S}{S_0}) = -1.6864\times10^{-8} g^2\delta^2 D(\Delta - \delta/3)$$

となる。実際にプロットしてよい直線が得られた g の最大値は 12 Tm^{-1} であった。個々の重水サンプルによって軽水の含有量は異なるので、拡散係数の値も微妙に異なる。

最近はイオン液体 EMImTFSA を使って Calibration している。詳しくは“PGSE-NMR 法によって測定する自己拡散係数のデータ精度 ―イオン液体、特に EMImTFSA（CAS number:174899-82-2）を例にして― ”を参照していただきたい。この結果に基づき、EMImTFSA を用いた標準サンプルを作製し、最近の Calibration を H_2O/D_2O から EMImTFSA に変えている。また粘度が大きい Squalane ($C_{30}H_{62}$、2,6,10,15,19,23- Hexamethyltetracosane、CAS number: 111-01-3)の使っての Calibration を「PFG-NMR による無機固体電解質の Li 移動観測のための手引書」に詳しく記載した。

4. パルス系列について

図 2 において PFG は矩形であるが、半サイン波を使うことも可能である。矩形の PFG が必然的にもっている過渡的な効果を除去できる利点を持っている。ただ半サイン波になると実効的な PFG 強度は減少する。半サイン波を利用したときの Sterjskal の式は

$$E(\delta, g, \Delta) = \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D(4\Delta - \delta)/\pi^2) \qquad (2)$$

となる。δ は Δ に比べて小さいと仮定すると $4/\pi^2 \cong 0.4$ で実効的なパルス磁場勾配の大きさはおよそ 60 %になる。以前に、矩形波 PFG で測定しても、半サイン波 PFG で測定しても、拡散係数は厳密に一致することを確かめてある。

Hahn のエコーシグナルの項で説明したように、パルス系列は 90º- τ -180º- τ -Echo となり τ は T_2 のプロセスである。事実 τ を変化してエコーシグナルの減衰をプロットすれば、均一系の場合には自然関数で減衰して、時定数が横緩和時間 T_2 である。拡散測定に先立って T_2 を測定することをお勧めしたい。拡散測定には T_1、T_2 が大きく関係していることを理解していただいたと思う。T_2 のプロセスは xy-平面上の緩和であり、xy-平面上でスピンの束が完全にバラバラになった後ではエコーシグナルの観測はできない。従って Δ は T_2 より短くなければならない。一般に粘度の小さな溶液では $T_1 \cong T_2$ になることが多いが、粘度の大きな液体、ゲル、ポリマー、四極子核（^{2}D, ^{7}Li, ^{23}Na, ^{27}Al など）では $T_2 << T_1$ の場合が多い。このような場合には Stimulated Echo（STE） Pulse Sequence を用いることができる。パルス系列は図 6 の通りである。

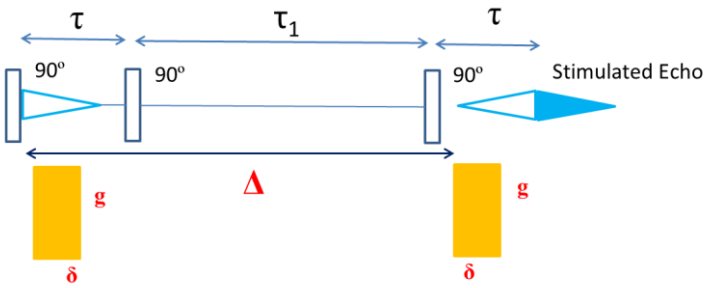

図 6　拡散測定用の STE のパルス系列

このパルス系列では Hahn のパルス系列の 180 度パルスを 2 つの 90 度パルスに分割してあると考えればよい。図 5 でτ のプロセスは T_2 で緩和するプロセスであり、τ_1 のプロセスは T_1 の緩和プロセスである。言い換えると第 1 の PFG で位置情報の記録を取得したスピンが時間 Δ の間に移動した距離を第 2 の PFG で確定してエコーシグナルの減衰で観測する。このパルス系列の完全な位相回しは 16 回（8 回でも測定可能）必要であり、それだけ積算時間がかかる。また STE では PFG によってコヒーレントの選択がおこるので、感度が Hahn エコーパルス系列の半分になってしまう。しかし T_2 が短い系では非常に有効である。例えばポリマー中の ^{7}Li の拡散測定には必須のパルス系列である。試みとして T_2 が長い系で STE パルス系列を用いて測定した拡散係数が、通常の Hahn のエコー系列で測定した結果と完全に一致することを確かめてある。実際の標準測定用メニューでは短い T_2 の場合にも測定できるように τ = 5 ms に設定しているがこの場合、NMR 装置的にいえば δ の可変範囲は 0.1 ms から最長 4.5 ms であろう。この場合でもτは T_2 より長い時間であることが望ましく、S/N に厳しく影響する。しかしながらギリギリの線での測定は可能であり、この件については渦電流効果の最小化が重要で「PFG-NMR による無機固体電解質の Li 移動観測のための手引書」に詳しく記載した。この他に多様な拡散係数測定用のパルス系列が提案されている。観測対象が特殊であれば、それらを利用することができるであろう。特に PFG の極性を変える方法が文献では多く見られるが、PFG をコンピュータで制御する必要がある。小さな PFG のついた有機物測定用の高分解能プローブでは多彩なパルス系列が提案・利用されている。

5. 拡散測定時のスペクトルパターンと分子内の位置

有機化合物を対象にした高分解能 NMR の主要な利用法である、^{1}HNMR、^{13}CNMR では、ピーク毎に T_1、T_2 が異なることは常識である。拡散測定では分子やイオンが重心を移動する並進運動を測定するので、同一分子のあらゆるピークで同一の拡散係数を示す。また同じ分子を ^{1}H NMR で測定しても、^{13}C NMR で測定しても同じ値が求められる筈である。リチウム電池で多用されている電解液で $LiBF_4$ と $LiPF_6$ のアニオンの拡散測定で試みた。BF_4 では ^{19}F NMR でも ^{11}B NMR でも拡散係数を求めることができる。PF_6 の場合、^{19}F NMR のスペクトルパターンは ^{31}P とのスピン結合により約 710Hz で doublet になるが、^{31}P NMR のスペクトルは 6 個の等価な F とのスピン結合で 7 本に分裂したスペクトルになる。6 個の F と 1 個の P ということもあり、感度を考えると ^{31}P NMR で測定する理由は全くないのであるが、確認のために測定したところ、^{19}F NMR の結果と ^{31}P NMR の結果は見事に一致した。これは重水で ^{1}H NMR と ^{2}H NMR の拡散係数が僅かに異なることと混同してはいけない。BF_4 の ^{11}B NMR は狭い線幅を示すので、快適に拡散係数を求めることができる。$LiBF_4$ 電解液でも ^{11}B で測定したアニオンの拡散係数と ^{19}F で測定した値は

一致している。BF_4ではスピン結合定数による分裂が ^{19}F NMR でも ^{11}B NMR でも観測されない。^{19}F と ^{11}B の one-bond-coupling が小さいからである。イオン液体、$EMImBF_4$ において $^{19}FNMR$ で測定をした時に、^{19}F のメインシグナルの低磁場側に小さなお供が見える。これは不純物ではないかと疑ったのである。しかしながら、ホウ素には ^{10}B という NMR 核がおよそ 10%の天然存在比で含まれている。$LiBF_4$ の水溶液で高分解能 ^{19}F NMR を測定したところ、メインピークは 1.6 Hz の幅で等強度の 4 本に分裂（I = 3/2 の ^{11}B との J-coupling）、0.05ppm　低磁場の現れた小さなピークは 0.6 Hz の幅で 7 本（I = 3 の ^{10}B との J-coupling）に分裂した。スペクトルの詳細はインターネットで公開している“リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集（第1部）リチウム電池用有機電解液”に掲載してある。

^{1}H NMR で ^{1}H-^{1}H スピン結合（J-coupling）で分裂したピークの Hahn のエコーシグナルは τ の値によってはシグナルが大きく乱れ、位相調整ができなくなる（J-modulation）。この理由を考えてみよう。スピン結合定数 J は Hz 単位であり、昔は cps（cycle per second）といっていた。例えば J = 7 Hz を時間単位（1/2πJ）で表せば約 0.023 s = 23 ms になる。J が大きくなれば時間は短くなる。Hahn のエコーシグナルでは τ =25 ms 付近で例えば CH_3CH_2 の J-分裂したシグナルが共に位相がひっくり返ったパターンを示す。これは xy-平面で歳差運動する時に J で分裂したスピン間でエネルギー交換がおこるためである。同じ分子の中のシグナルであればどのシグナルを測定しても拡散係数は同じであるから、スピン分裂の小さいシグナルのエコーシグナルの強度を測かるか、τ の値をかえればよい。J-coupling の影響が小さい OCH_3 や NCH_3 などのシグナルがある場合にはこのシグナルで拡散係数を測定すればよい。場合によると J-coupling によるエコーシグナルの強度の減少が深刻な問題になることがある。もう少し詳しい話が“PGSE-NMR 法によって測定する自己拡散係数のデータ精度　―イオン液体、特に EMImTFSA を例にして―　”に書いてある。

エコーシグナルの位相の乱れが問題になることがある。多くの原因が考えられるが一般には渦電流効果（eddy current effect、T2 の短い固体電解質では深刻な問題になる。「PFG-NMR による無機固体電解質の Li 移動観測のための手引書」参照）といわれるもので、大きな PFG が照射されると、過渡的な効果が FID に影響するものである。均一系の溶液で g、δ、Δ が適正に設定されている時、一連のエコーシグナルは常に同一の P0 と P1 の値で位相調整が可能である。この時は(1)式のプロットで S は積分値ではなくピーク強度を用いている。積分値を利用することを試みてみたが、ベースラインの補正から始まって、考えられる各種の補正を行ったが、プロット精度を上げることは困難であった。それでもピークの絶対値(power-spectrum)を用いれば(1)式のプロットは可能で拡散係数が勾配から計算できる。この見かけの値が真の物理定数であるかどうかについては十分に検討しなければならない。粘度の大きな液体電解質や高分子電解質中のイオン拡散では回折パターンを示すプロットになることがあるが、この時 echo-シグナルの位相は 180º 回る。

測定時の注意として、レシーバーゲインの調整がある。NMR の FID シグナルは ADC（Analogue-Digital Converter）を通してディジタル化されてコンピュータに取り込まれる。この時アナログシグナルの最大値（通常は FID の初期値）は NMR 機種によって異なる制限がある。NMR 測定者はディジタル化シグナルでモニターして適正範囲かどうかを判断する。一般的には大きすぎるシグナルはカットされ、FT 変換をすればベールラインのうねりやシグナルの両側に切れ込みができるといった現象で認識される。入力シグナルが小さすぎればシグナル全体が小さくなり、S/N 比向上に対しても不利である。ADC の効率を有効に使うためにはゲインを大きくする必要がある。NMR の感度はボルツマンファクターで決まるため、温度が下がると感度は大きくなる。従って同じ測定条件であっても、温度変化に伴って変えてゆく

ことが必要である。一般に液体では温度を上げると T_1 は長くなる。繰り返し時間(pulse-delay)の設定にも注意が必要である。種々の理由から Δ を長くすると、T_2で緩和しているのでシグナル強度は小さくなる。この時もゲインを調整する必要がある。シグナル強度が小さいときには S/N 比向上のために積算が必要である。最近の装置では自動的にレシーバーゲインの調整がなされている。

プローブのチューニングについて厳密な話をすれば、サンプル、温度等によって変化する。一度チューニングを合わせて短い 90 度パルスを得た場合にはサンプルや温度が変えた時にチューニングは常に少し変化するので、90 度パルス幅は長くなっていると考えている。同一のサンプルで温度を変えているときにはチューニングを再調整するよりは 90 度パルス幅を必要と感じたときには点検してみてもよいであろう。

STE パルス系列を用いて J-coupling のある ^{1}HNMR を測定した時、小さな *g* を印加すれば位相がそろうが、*g* 印加なしでは位相が乱れて調整できないことがあった。基本的なところで、説明しきれていない現象が存在する。また拡散測定は縦軸の精度が問題になる。最近の NMR 装置ではアンプの安定性がよくなっているので、縦軸精度についても信頼性はよくなっている。測定条件設定については、T_1 の測定時と同じ注意が必要である。シャープなシグナルの時にデータポイントを十分に取らないと FID のテールが欠損する。縦軸の精度のためには適度な線幅が必要である（FT によるデータ処理時の時間関数の選択では線幅を大きめにした方がよい）。しかしながら自己拡散係数は物理量であり、測定された絶対値が NMR 装置に依存しない普遍性があることを確かめたいと考えた。

イオン液体の拡散係数は粘度、イオン伝導度、密度などと同じ物理定数と考えられる。イオン液体のデータが測定条件、NMR 装置などによらない定数として測定可能かという検証を行った。その結果の詳細は再び“PGSE-NMR 法によって測定する自己拡散係数のデータ精度（追加版）―イオン液体、特に EMImTFSA を例にして―”を参照してほしい。

6. 温度変化測定

拡散現象は動的な現象であるために、温度変化測定は重要である。当然のことながら我々も温度変化測定を行っている。高分子電解質や高分子ゲルでの拡散測定の温度変化では物質の運動性に伴う変化が見られ、データそのものに疑念はなかった。最近熱履歴があるサンプルに遭遇し拡散現象からみる平衡状態を考察する必要性に迫られている。一方、粘性の低い液体では温度変化して測定した拡散係数の再現性（私は 30 ºC→50 ºC→70 ºC→80 ºC→60 ºC→40ºC のような測定を行う）が得られなかった。特にグライム系（$CH_3O(OCH_2CH_2O)_nCH_3$(n=2～50)）の neat の測定で n=2 の diglyme（DG）では納得できるデータが取得できずに、(n=3～50)として 2002 年に論文発表した。（K. Hayamizu, E. Akiba, T. Bando and Y.Aihara, “^{1}H, ^{7}Li and ^{19}F NMR and ionic conductivity studies for liquid electrolytes composed of glymes and polyetheneglycol dimethyl ethers of $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ (n=3 to 50) doped with $LiN(SO_2CF_3)_2$” *J. Chem. Phys.* **117**, 5929-5939 (2002).） n=3 の triglyme(TG)の粘性率は DG の 2 倍（25ºC）である。温度変化すると対流効果が拡散係数に深刻な影響を与えることは分かっていたので、DG の測定で液の高さを小さくするなどの工夫はしてみたが、納得できるようなデータは取得できなかった。

拡散に及ぼす対流効果を図 7 に示す。DG をシゲミの二重管（BMS-005J）に入れて高さを 5mm の液量にして拡散係数を測定した結果である。

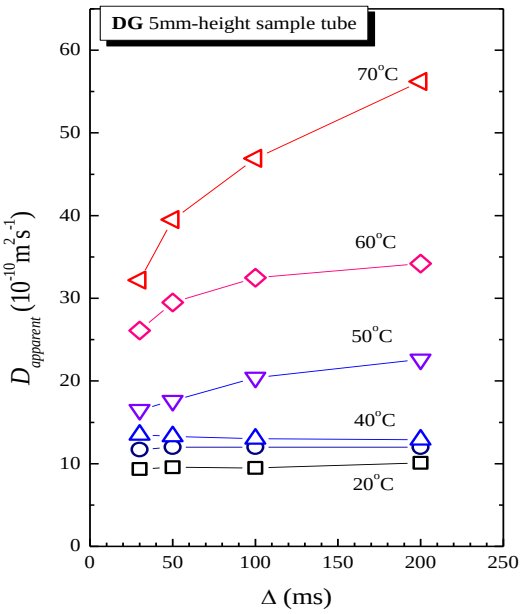

図 7　対流効果が拡散係数に与える効果

Δを変えて測定すると室温付近では拡散係数のΔ依存性はないが、温度を上げてゆくと長いΔでは見かけの拡散係数は大きくなってしまう。この時の拡散プロットは図 4 や図 5 に示したような綺麗な直線になるので、真実の値を見極めるのは困難である。拡散係数への対流効果の加算は観測時間Δが長くなるほど大きくなることが明快にわかる。この変化は全くの artifact であり、厳密な再現性は得られない。温度変化時のエアーの流量や圧などで微妙に変化する。またサンプルの粘性なども大きく寄与するので、グライム系列の化合物でも粘性が高ければ高温でも顕著な効果はみられなかった。DG や他の電解液の測定においてΔ→0 に外挿ということも考えてみたが、^{7}Li、^{19}F、^{1}H で測定した値を比較検討しても整合性のある納得できるような値にはならなかった。分子間相互作用の大きな系では対流効果は大きくなるという感触はあるが、artifact は所詮 artifact であり、真の物理量にならないと考えている。

以前から calibration 用に高さ 5 mm の足のついた内管をシゲミに特別注文で作ってもらってあった。ある時サンプル管を変えて測定したところ対流効果が小さくなることがわかった。本格的なテストを行うために図 8 で示すような内管を作製してもらった。

内管の足の長さを 2～5 mm にしてサンプルは DG （25 ºC の粘性率 1.01 mPas、水は 0.8902 mPas）の拡散測定の結果を図 9 に示す。対流効果はΔが長くなると大きくなることは図 7 からわかっているので、Δ＝30 ms と 50 ms で測定してプロットしてある（サンプル量が少ない時にシム調整をまじめにやらなかったためにΔが長い測定は感度的に不可であった！）。室温に近い温度では対流効果は見られないが、50 ºC 付近から対流効果が現れる。100 ºC（DG の bp は 162 ºC）までの範囲で対流効果を最小に抑えるためには高さ 2mm の足のあるドーナツ型のサンプル管が必要であることがわかった。詳しくは我々の論文をみてほしい。

K. Hayamizu, W. S. Price, “A new type of sample tube for reducing convection effects in PGSE-NMR measurements of self-diffusion coefficients of liquid samples”, *J. Magn. Reson.* 167 (2004) 328-333.

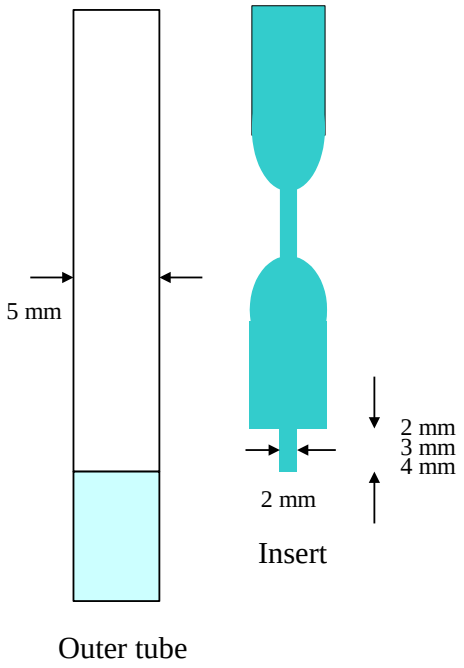

図 8　対流効果除去用二重管

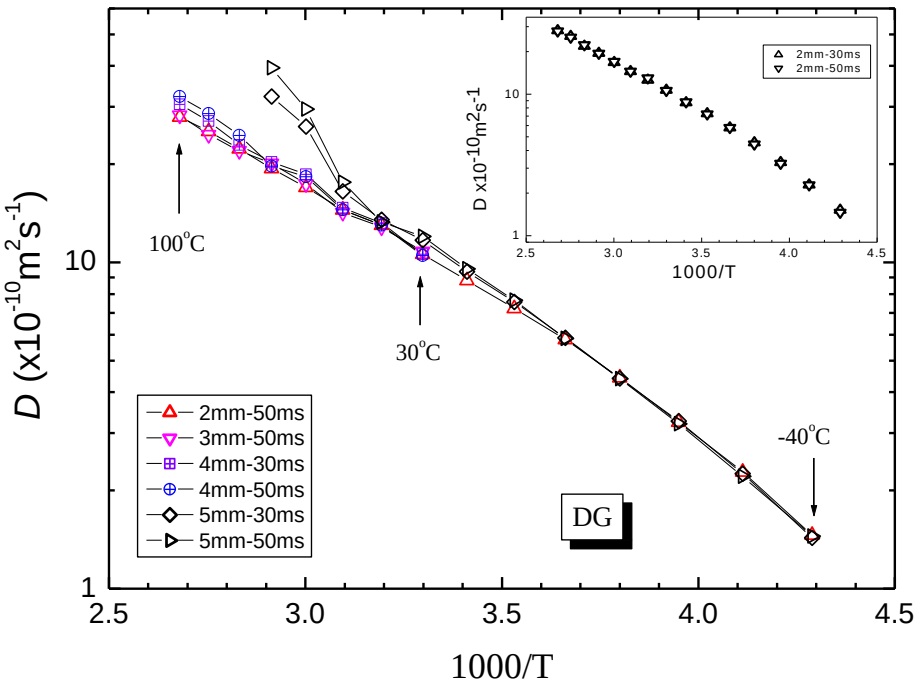

図 9　DG の拡散係数の温度変化

7. 水の自己拡散係数の温度変化

水の自己拡散係数は最も重要なデータであり、繰り返し測定されるであろう。JEOL でもプローブ納入時に温度変化した時のデータを配布してくれているので、データ比較の意味も含めてプロットしてみた。

一般に塩を溶解するとあらゆる溶液で粘性率が上がることはよく知られたことであり、粘性の効果が大きい拡散係数も小さくなる。従って“水”の純度と水の自己拡散係数については分からないことが多いので、ここでは単に純水と書いておく。私の純水は NMR 室に配管されているイオン交換水である。

図 10 に水の拡散係数の温度変化を示す。JEOL のデータは 2003 年 12 月に入手したもの、KH-20T は 2003 年 12 月に設置した 20 T/m の PFG プローブを用いて高さ 2 mm の足のついたドーナツ状の二重管 NMR サンプル管で測定した結果であり、KH-10T は 1997 年から用いている 10T /m の PFG プローブで高さ 5mm の足のついた内管を用いて測定した結果、Weingärtner は前述の文献、WSP は下記論文のデータである。

W. S. Price, H. Ide, Y. Arata, “Self-Diffusion of Supercooled Water to 238K Using PGSE NMR Diffusion Measurements”, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 448-450(1999).

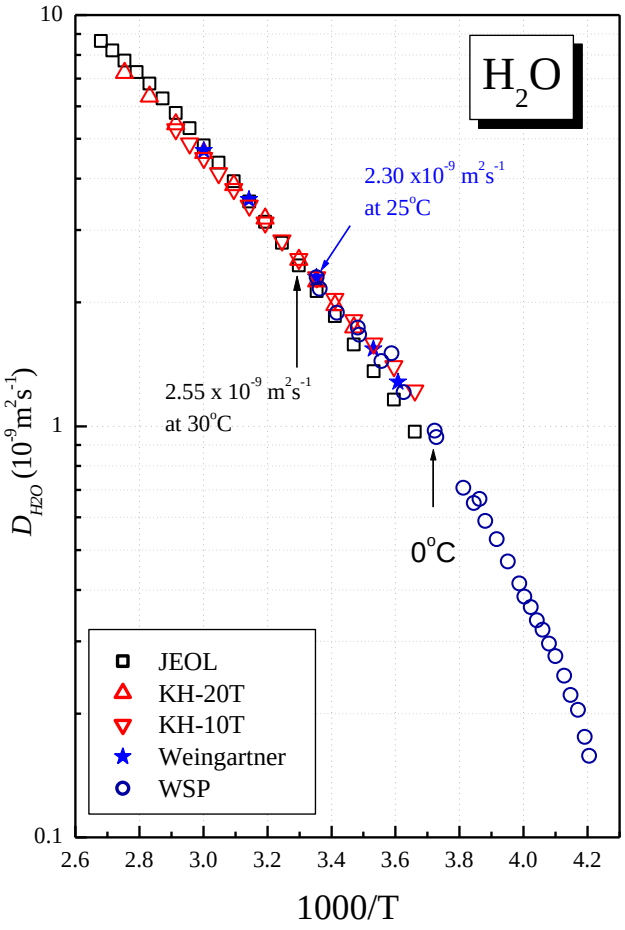

図 10　水の自己拡散係数の温度依存性

最後に3本の拡散プローブで同一サンプルを温度変化して測定した結果を示そう。サンプルは電解液で ^{1}H NMR と ^{19}F NMR で溶媒とアニオンの拡散係数を測定してある。DEC（diethylcarbonate）に $LiN(SO_2(CF_3)_2)_2$ (LiTFSI と略称)を 1M の濃度で添加した電解液である。30 ºC で溶媒の拡散定数(^{1}H NMR)がバラツクのは、室温近辺での温度コントロールに原因があると考えている。室温の高い夏季に冷

却なしで 30 °C に設定した時の温度の信頼性は良好でないためではないだろうか。

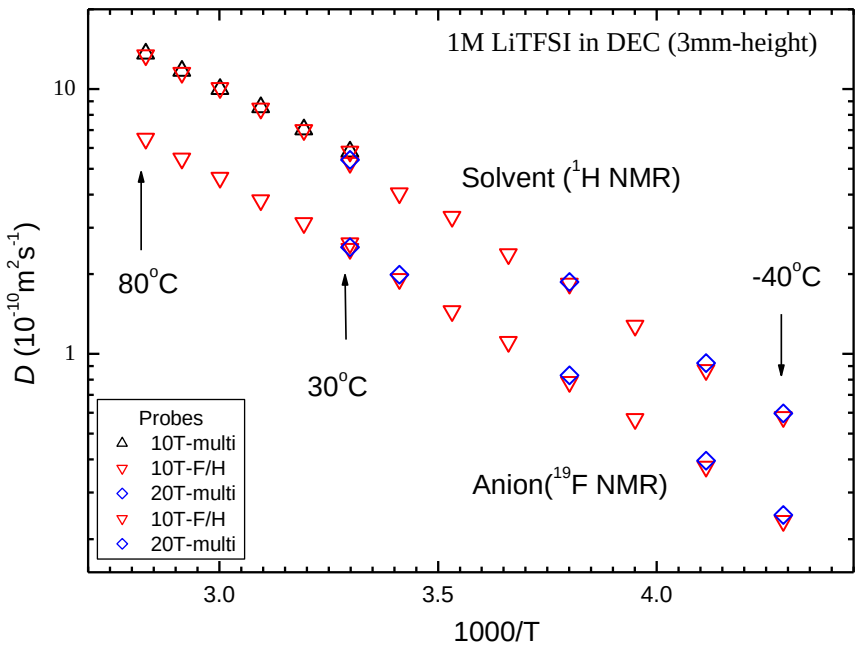

図 11　3 本のプローブで別個に測定した拡散係数を同時にプロット。

1997 年設置の 10T-multi-probe は PFG の矩形波形が極めて良好で δ が小さい(0.1ms-0.5ms)の範囲で測定しても水の拡散係数を正しく測定できる。1998 年設置の F/H-probe では H はモニターということで、^{1}H の 90° パルス幅が少し長いが^{1}H NMR の拡散測定は可能で、イオン性液体のように ^{1}H NMR と ^{19}F NMR を測定したい場合には tuning を大幅に変える必要がない。2003 年設置の 20T-multi-probe は同一温度で設定したままで^{1}H, ^{19}F, ^{7}Li が同じプローブで同時に測定できる。大きな PFG がメリットであるために、PFG の立ち上がりと立下りを長くしてある。大きな PFG を照射した時に、短い Δ までの測定ができるようになっている。電解液のように均一系で拡散係数が大きい場合には図 11 で示したように、どのプローブを使っても同じ値が得られる。拡散係数は温度に対して極めて敏感であるので、拡散測定の精度だけでなく、JEOL のプローブの温度変化の精度も高いことを示している。オーストラリアの Harris さん(溶液化学の重鎮)が 30 MHz の鉄芯磁石に Home-made のプローブ（熱浴方式）で定常磁場勾配をかけて測定したイオン液体の拡散係数が温度変化を含めて我々の値と一致したことに私は安堵感をもった。詳しくはインターネット公開版“PGSE-NMR 法によって測定する自己拡散係数のデータ精度（追加版）—イオン液体、特に EMImTFSA を例にして—

8. 拡散プロットが 2 成分系として観測される場合

電解液では拡散プロットは一成分の直線になるが、系が複雑になると多くの場合に曲がってみたり、うねったりして解析に頭を抱え込むようになる。第三版の追加項目として、拡散プロットが二成分系として解析できた例を示す。PEO-GBL-1M-LiTFSA で構成されているゲルサンプルについて示しておこう。サンプ

ルは 1998 年に調製、熔封されている。結果はこの分野の最初と続く論文に発表してある。

Diffusion, Conductivity and DSC Studies of a Polymer Gel Electrolyte Composed of Cross-Linked PEO, γ-Butyrolactone and $LiBF_4$ by K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, and W. S. Price, *Solid State Ionics*, **107**, 1-12 (1998)
The Self-Diffusion Coefficients of the Lithium, Anion, Polymer, and Solvent of the Polymer Gel Electrolytes Measured by the Pulse-Gradient Spin-Echo ^{7}Li, ^{19}F, and ^{1}H NMR Methods by K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai and W. S. Price. *Electrochimica Acta*, **45**, 1313-1319 (2000).

本稿のために2013年9月に ^{1}H; 270 MHz、20T-multi-probe, 30ºC で再度測定した。拡散プロットを示す。

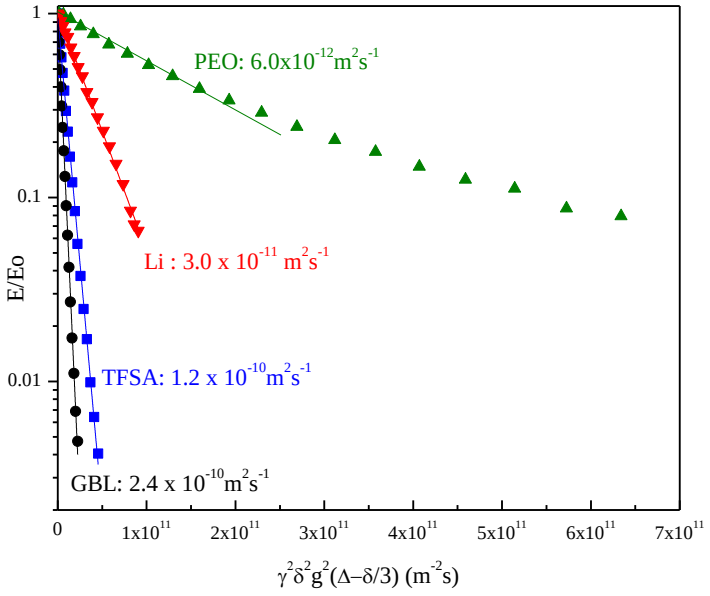

図 12. PEO 系リチウムゲル電解質の 30ºC における拡散係数の測定。Δ＝ 50 ms、積算なし。溶媒 GBL(^{1}H)の繰り返し時間 10 s、g = 1.26 Tm^{-1}、最長の δ = 1.9 ms、TFSA(^{19}F)の繰り返し時間 11s、g = 1.92 Tm^{-1}、最長の δ = 2 ms、リチウム(^{7}Li)の繰り返し時間 2.5 s、g ＝3.28 Tm^{-1}、最長の δ = 4 ms、PEO 繰り返し時間 2 s、g = 6.70 Tm^{-1} 最長の δ = 2 ms、D の計算には 9 点(δ = 0.9 ms まで)。ここではエコーの減衰(δ = 0.1 ms の測定値で規格化)を(1)式に従ってプロットしてから常用対数で表示した。直線回帰した時の勾配を 2.30 倍すれば(1)式の拡散係数になる。2000 年の論文で発表した測定値は GBL; 2.21 × 10^{-10} m^{2}s^{-1}、TFSA ; 1.26 × 10^{-10} m^{2}s^{-1}, Li; 2.44 × 10^{-11} m^{2}s^{-1}, PEO; 6.11 × 10^{-12} m^{2}s^{-1} で δ は 10 点変えてでプロット、^{1}H: 200 MHz で 10T-プローブ(2本)で測定。

図 12 では PEO のエコー減衰は曲がっている。測定点が少ない論文報告時には直線として解析していた。他の構成成分と比べると D_{PEO} は格段に遅いことは確かである。拡散プロットが曲がる系に出会うことは決して少なくない。膜構造をもつ材料中に含まれる溶媒などでも拡散プロットは曲がる。そのような場合は拡散を測定している対象分子、イオンなどの拡散成分が多成分であると考える。すなわち速く動ける成分と遅い運動の成分が混在すると考える。実際には多成分系であるかもしれないが、解析のために二成分であるとしておく。
Origin ソフトウエアの方式で記述すると、曲がった拡散減衰曲線は(3)式で fitting することができる。

$$y = A1*\exp(-x/t1) + A2*\exp(-x/t2) + y0 \qquad (3)$$

(1) 式と比較すると縦軸 y はエコーシグナルの大きさ、横軸 x は $b = \gamma^2\delta^2g^2(\Delta-\delta/3)$ になり、 $1/t1 = D_1$, $1/t2 = D_2$ であり、A1 と A2 はその重みになる。実際に図 12 で示したゲル電解質系の PEO の拡散条件を変えて測定した。測定条件は g = 5.33 Tm^{-1}、Δ = 50 ms、δ = 0.1～3.8 ms (38 点)である。実際には 40 点測定しているが S/N を考慮して 2 点を外している。図 12 に拡散プロットを示す。Orgin9 のソフトウエアで(3)式によって fitting した。

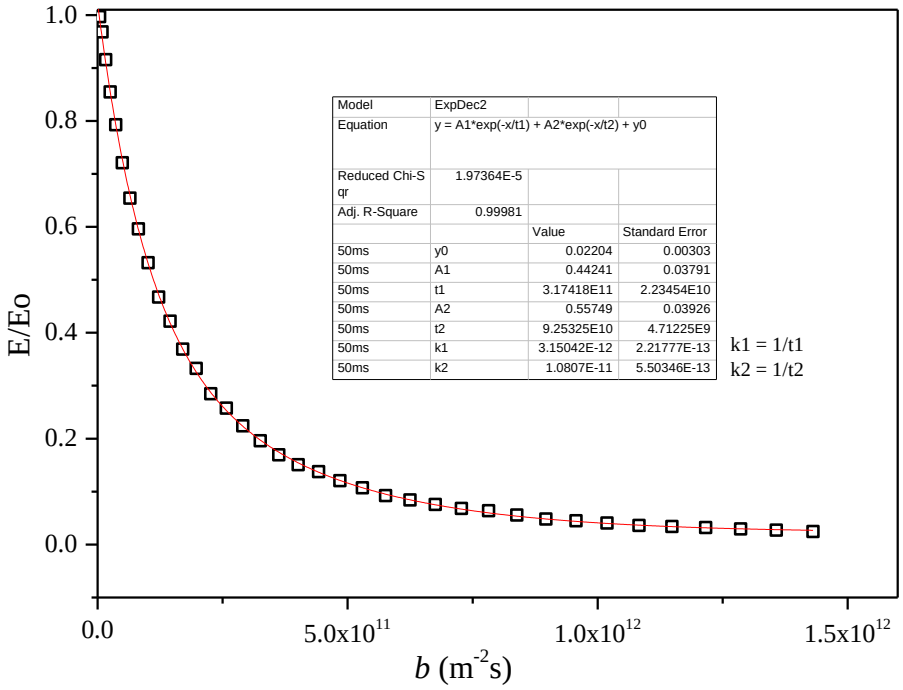

図 13. PEO 系ゲル電解質における PEO の拡散測定。Origin 9.0 を用いて二成分の指数関数的減衰としてフィットしてある。

最新のソフトウエアでは curve-fitting の能力が向上して実験データからきれいなパラメータを算出してくれる。その算出パラメータの妥当性について検証するのは実験者の責任である。一見よく一致しているようにみえるが、y 軸を対数に変換すると fitting の良否が明確になる。

均一系でない場合には拡散挙動は測定時間パラメータ Δ に依存することが多い。ここでは Δ = 20ms～70ms まで変えて測定した。例として Δ= 20、30、50、70 ms で測定したエコーシグナルを二成分の自然関数減衰として解析し、縦軸を常用対数に直して図 14 を示す。

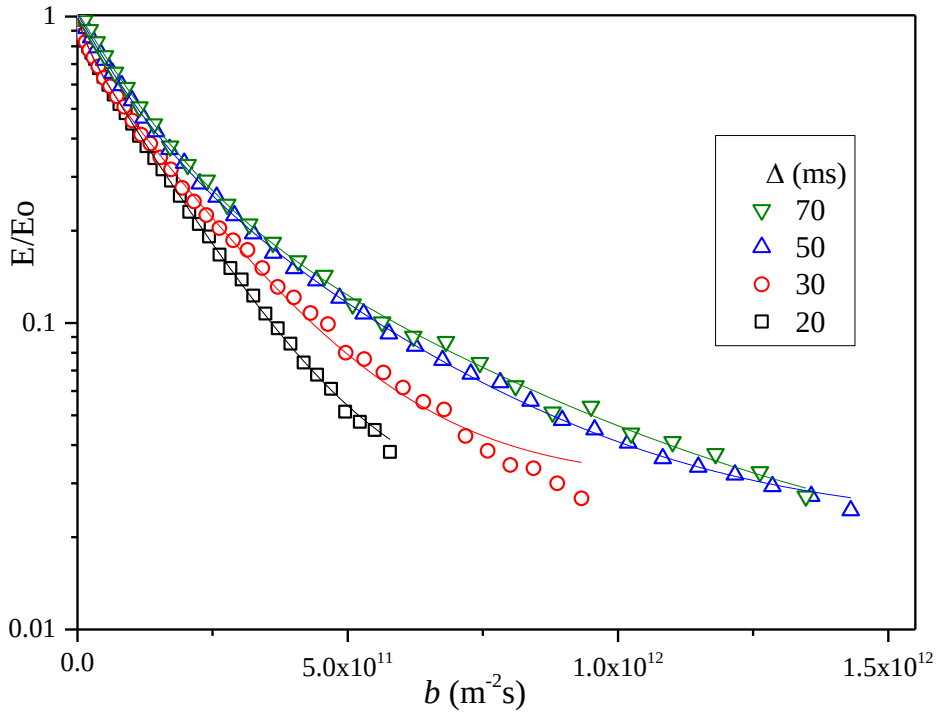

図 14. PEO のエコー減衰の拡散プロット、g ＝ 9.8 Tm^{-1} に固定して、Δ＝20, 30、50, 70 ms で測定。

図 14からわかるように、PEO の拡散は観測時間に依存する。Δが短くなると見かけの拡散係数は大きくなる。図 13 のようなプロットでは減衰した時の fitting がうまくいっているのかがわからないので、片対数のグラフにすると問題点が明白になる。Δ=30ms の時小さなシグナルは fitting からずれている。これらの点を削除して fitting しても大筋はかわらない。また三成分として fitting もできるが、パラメータを増やせばソフトウエアは見かけをよくしてくれる。

一成分の時にも対数をとらずに指数関数で fitting した方がよいという話もある。実際にやってみると、図 13 に似た図になり、減衰の進んだ小さな値の信頼性の精度が分かりにくい。図 14 の表示にして、y-軸を常用対数表示にして直線回帰すると勾配が算出される。目で見て明らかにプロットから外れる小さなエコーシグナルは外した方が精度はよいと私は考える。常用対数で片プロットした時の勾配を拡散係数にするためには 2.30 倍すればよい。間違えを最小にするために、私は通常は E/Eo を自然対数 ln(E/Eo)として片対数プロット直線回帰してその勾配から直接 D 値を求めている。二成分の自然対数的減衰を解析するためには、ここで述べた方法がよいのではないであろうか。ただ、2 つの成分の割合が大きく異なる場合にソフトウエアに任せておくと、不思議な計算値になることがある。ソフトウエアの算出する値の妥当性を検証する必要がある。またデータ数によっても結果が異なるので、一成分として直線回帰する時より、本質を見極める力を要求される。

Δ=40ms と 60ms の測定解析値を含めて、Origin 9 が算出した D_1, D_2, A1, A2 を横軸Δでプロットして図 15 に示す。

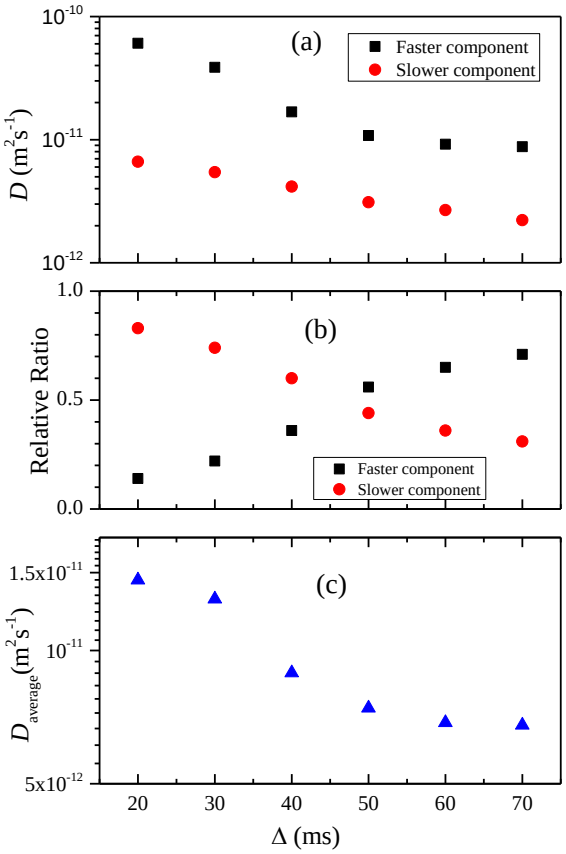

図 15. 30ºC のゲル電解質における PEO の拡散挙動。(a) 見かけの拡散係数 D_1 と D_2 (b) それらの重み A1 と A2 ならびに (c) $D_{average} = (D_1 \times A1 + D_2 \times A2)/(A1+A2)$ の Δ 依存性

図 13 の拡散プロットからも Δ が長くなると D が小さくなることはわかる。以前に固体高分子電解質中のアニオンの拡散プロットは一成分（直線）として解析できるが、Δ に依存して見かけの D が変化して図 15（c）のようなパターンを示すことを報告している。

Correlating the NMR Self-Diffusion and Relaxation Measurements with Ionic Conductivity in polymer electrolytes composed of cross-linked *poly*(ethylene oxide-propylene oxide) doped with $LiN(SO_2CF_3)_2$, K. Hayamizu, Y. Aihara, and W. S. Price, *J. Chem. Phys.* 113, 4785-4793 (2000)

NMR and ion conductivity studies on cross-liked poly(ethyleneoxide-propyleneoxide) and branched polyethers doped with $LiN(SO_2CF_3)_2$, K. Hayamizu, Y. Aihara, and W. S. Price, *Electrochimica Acta*, **46**, 1475-1485 (2001).

このような Δ 依存性は一般に温度が高くなると小さくなる。系が均一系であるならば Δ 依存性はないので、Δ に依存する拡散係数は何らかの構造を持つことを示唆している。図 15(c)で見かけの $D_{average}$ は Δ= 20 ms で 1.4×10^{-11} m^2s^{-1}, 70 ms では 0.68×10^{-11} m^2s^{-1} であるので、30ºC で約 2 倍の相違がある。

拡散の平均移動距離（Mean Square Distance, MSD） $\hat{D}$ は全方向を考えれば $\sqrt{6D\Delta}$ によって与えられる。平均移動距離の Δ 依存性を明らかにするために、速い成分（D_1）、遅い成分（D_2）とそれらの重み平均（$D_{average}$）について $\hat{D}$ を計算し図 16 に示す。

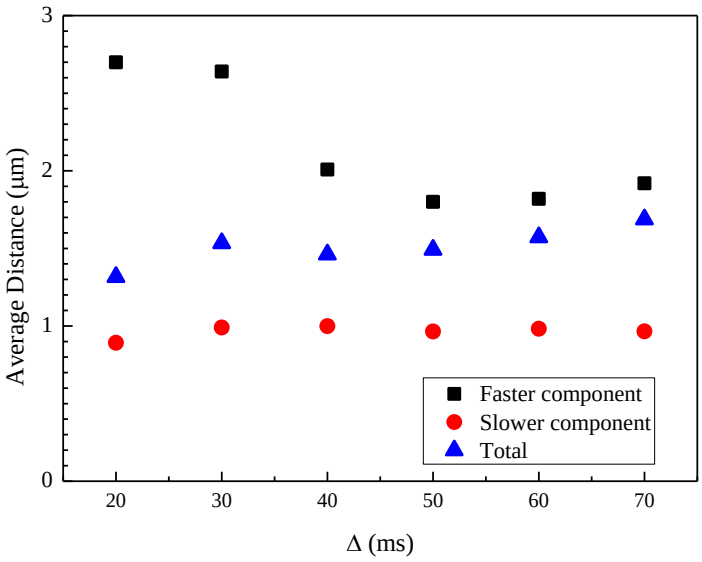

図 16. 各々の成分の平均移動距離の Δ 依存性。

均一系であるならば D は一定であるので、観測時間 Δ が長くなれば平均移動距離は必ず長くなる。一方図 15 からわかるように遅い成分の D （●）は時間が長くなると小さくなるので、平均移動距離 $\hat{D}$ は観測時間が長くなっても変わらない。遅い成分はおよそ 1 μm の距離で移動している成分といえよう。一方速く動く成分（■）は Δ = 20ms の時には 2.8μm の平均移動距離があるとみなされるが Δ が長くなると平均移動距離 $\hat{D}$ は短くなり(Δ = 50 ms、1.8 μm) 、観測時間がながくなると再びゆっくりと長くなる。短い観測時間では速く動く成分の割合は小さいが、長い平均移動距離をもつ成分の存在を示したことになる。観測時間が長くなると、速く動く成分の割合は減少して、平均移動距離も Δ に大きく依存しない。全体の傾向を見るためにプロットした D_{average}（▲）の平均移動距離 $\hat{D}$ は Δ が長くなるにつれて少しであるが増加している。Li, アニオン TFSA, 溶媒 PC は観測時間がながくなると確実に平均移動距離は長くなる。ゲルを形成する PEO の位置の移動する運動を観測できるが、その平均移動距離は限定的であり、均一な系の移動速度と距離では記述できない。ここで示したのは解析法を考えるヒントであって、多種多様な系では個別的な解釈が必要である。最近は平均移動距離は一方向を仮定して$\sqrt{2D\Delta}$として計算している。

10. 終わりに

15年以上にわたって各種の電解質を中心に数多くの拡散係数を測定してきた。均一な有機電解液では物理定数としての拡散係数を測定できてイオン伝導度(Nernst-Einstein式)、粘度と粒子サイズ(Stokes-Einstein式) などとの相関を論じることができた。測定上の留意点は g の正確なcalibrationと高温時の対流効果の排除であった。イオン液体の拡散係数は他の研究者のデータと比較することができて、我々の測定の確かさを実証できた。

しかしながら、ゲル高分子電解質、高分子電解質、粘性の高いイオン液体の低温領域などでは Δ に依存する拡散係数となり、解析の難しさを実感した。さらにここでは詳しく述べなかったがエコー減衰シグナ

ルが回折パターンを示す制限拡散を測定したこともあった。実際にMaterial Science の分野では構造のある材料の中を分子やイオンが位置を動かすような運動があり、それが機能と密接に関係する。そのような場合にPFG-NMR法で拡散を測定するのは重要な解析手法であり、動いているイオンや分子の挙動を洞察できる。拡散測定をしてもうまく解析ができない場合には論文で発表できない。データがお蔵入り（PCに蓄積され、日の目をみない）してしまうことも多いのではないであろうか？

固体伝導体の中で動くリチウムイオンの位置を動かす現象は溶液中の拡散で解析できず、改めて勉強を始めた。物理や数学の分野では非常に多くの理論式が提案されていてAnomalous diffusion、Fractal diffusion、 Parameter dependent diffusion、chotic diffusion （カオス的拡散） 等々で広範囲の研究がなされているようである。物理学や数学の分野では多くの理論式が提案されているが、実験データは少ないように思われる。ものが物質の中で位置を動かくような運動は日常的な現象であるが、実際の測定、解析はむずかしい。2012年から無機固体中でのLi移動現象の測定を始めて、複雑な現象が多く説明が不完全であったが、論文化することによって頭の中を整理した。2018年に単結晶サンプルの提供を受けて多くの疑問を解析でした。その結果を「PFG-NMRによる無機固体電解質のLi移動観測のための手引書」にまとめたので、複雑系の拡散測定の際の参考にしていただきたい。