

## 電解質の拡散測定のための NMR の基本知識

早水紀久子

はじめに

1. NMR のハミルトニアン
2. 核スピンの古典論的挙動
3. NMR シグナルの測定
4. 核種による特性 ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{23}\text{Na}$ )

付録 1.  $T_1$  について (実践的アプローチ)付録 2.  $T_2$  について

はじめに

電気化学分野への NMR (Nuclear Magnetic Resonance) の応用は限定的である。NMR で研究生活をスタートした著者は NMR とともに長い歳月を過ごしてきた。電気化学との出会いは 1994 年に NEDO プロジェクト「高分子系リチウム電池材料と電解質評価法の研究」に参画したのが端緒であった。リチウムイオン電池用の電解質とイオン液体の拡散係数、無機固体電解質の  $^7\text{Li}$  拡散を PFG-NMR 法で測定してきた。

NMR は現在成熟した学問領域であり、化学の分野では数多くの教科書が出版されている。多くの場合、ターゲットは溶液状態と固体状態の化合物の構造解析であり、そのための測定技術や二次元 NMR、高次元 NMR などの手法とともに構造解析に必要な知識が記述されている。一方、電気化学も長い研究の歴史と実用分野で幅広い開発と展開があり、確固とした研究分野である。NMR の研究対象として電気化学分野は化合物の構造解析の見地からさほど重要であるとは言えない。無機材料固体に対する NMR のアプローチは電極材料、無機固体 Li 伝導電解質の構造解析などに有効である。しかしながら、構造解析は電気化学の中心テーマであるイオン伝導度に対して直接的に寄与しない。イオンの自己拡散係数はイオン伝導度と深く関連するので電気化学において重要であるが、拡散測定は NMR の研究分野では中心テーマと認識されていない。

NMR で拡散現象が観測できることは既に 1950 年代から知られていた。鉄心磁石の時代に付加的な磁場勾配を発生するコイルを設置して、拡散現象を測定する Steady-state Field Gradient 法 (SFG 法) であるが、化学の分野まで浸透しなかった。パルス NMR 法が普及し、さらに医学分野での Magnetic Resonance Imaging (MRI) の急速な進歩によってパルス磁場勾配 (Pulsed Field Gradient, PFG) を照射して画像 (Image) を撮像する技術が普及した。PFG の手法を化学の分野で取り込んで分子、イオン、ガスなどの拡散現象を観測する理論と手法および実験結果が 1990 年代に数多く発表されるようになった。測定対象は多くの場合  $^1\text{H}$ NMR で、初期のころは home-made の拡散プローブ (PFG-probe) で出発した。

1995 年ごろから NMR メーカーが拡散測定のための PFG-プローブと磁場勾配発生用電源を開発したので、化学者が拡散測定をできるようになった (Pulsed Field Gradient、PFG-NMR または Pulsed Gradient Spin-Echo、PGSE-NMR、同じ手法)。また混合物の分析のため、拡散速度の差を 2 次元に展開する DOSY 法 (Diffusion Ordered Spectroscopy) も普及している。現在は汎用の高分解能 NMR 装置に小さな PFG の発生装置が付属している (PFG を利用して磁場の均一性を上げる、溶媒シグナルの消去にも使う等)。

ここでは電気化学の分野で PFG-NMR を利用することに話題を絞って記述する。イオンの自己拡散係数 (Self-diffusion coefficient) は物理化学の基礎となる Nernst-Einstein (NE) 式によってイオン伝導度と関連するので、重要なパラメータの一つと位置付けられる。ここでは電解液や固体電解質の拡散測定に必要な NMR の原理やパラメータについて話に絞って述べる。NMR による拡散測定については著者のホームページ <https://diffusion-nmr.jp/> に液体と固体電解質の拡散測定解説書とデータを載せてあるが、NMR の原理は書かなかった。拡散測定のために NMR の基礎に関する適当な成書がないという声が寄せられている。

## 1.NMR のハミルトニアン

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance、NMR) では静磁場におかれた核スピンの保有するエネルギーを Hamiltonian で記述し、スピン関数を用いてエネルギー行列を作成する。エネルギー行列は有限完全系であり、非対角項がある行列を対角化できるので、核スピン系のエネルギー順位を厳密に計算できる。ここに記すのは電気化学における電解質に含まれる核種を念頭においている。

Hamiltonian は (1) 式で表される。

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_J + \hat{H}_Q + \hat{H}_{DD} \quad (1)$$

$\hat{H}_Z$  は Zeeman 項、 $\hat{H}_J$  は分子内の Spin-Spin 結合定数、 $\hat{H}_Q$  は核四極子項で  $I \geq 1$  の核四極子核 ( $^2\text{H}$ 、 $^6\text{Li}$ 、 $^7\text{Li}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{23}\text{Na}$  など) で有効、 $\hat{H}_{DD}$  は双極子-双極子相互作用に対応する。

### 1.1 Zeeman 項 (対角項)

$$\hat{H}_Z = -\gamma \hbar B I_z (1 - \sigma) \quad (2)$$

スピン  $I$  の核が静磁場  $B$  に置かれたときの Hamiltonian を示す。 $B$  の方向を  $z$  方向とする。 $\hbar$  はプランクの定数を  $2\pi$  で割った量である。 $\gamma$  は磁気回転比であり、核種固有の定数である (表 1)。静磁場におかれた NMR 核は Zeeman 項によりエネルギーが分裂する。エネルギー差に相当する共鳴周波数は  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  (Hz 単位) である。多くの教科書にはラジアン単位で  $\omega_0 = \gamma B_0$  と書かれている。核磁気モーメント ( $\mu = \gamma \hbar I$ ) を保有する核種が測定の対象になるが、電気化学の電解質で興味の深い核種は、 $^1\text{H}$  (溶媒)、 $^2\text{H}$ 、 $^6\text{Li}$ 、 $^7\text{Li}$ 、 $^{19}\text{F}$  (アニオン)、 $^{11}\text{B}$  (アニオン)、 $^{13}\text{C}$  (プロトンを含まない場合)、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{31}\text{P}$  (リン酸類)、 $^{29}\text{Si}$ 、

$^{27}\text{Al}$  などであろう。 $^{39}\text{K}$ 、 $^{87}\text{Rb}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{25}\text{Mg}$ 、 $^{43}\text{Ca}$  なども核磁気モーメントを持つ。アルキル金属の中で、 $^{39}\text{K}$  は観測周波数が低いこと（所謂、Low  $\gamma$ -nucleus）、 $^{87}\text{Rb}$  は  $T_2$  が短く測定しにくい、 $^{133}\text{Cs}$  は容易に拡散測定ができる。著者らは水溶液で  $^7\text{Li}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{87}\text{Rb}$ 、 $^{133}\text{Cs}$  の観測を行った。2 価の金属は観測周波数が低く天然存在比も小さいことから測定例は少ない。最近の NMR 装置での多核種測定は Auto-Tuning が出来るようになったので身近に行うことができる。核磁気モーメント  $I$  が重要になる。応用例が多い  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}$  では  $I=1/2$  であるが、その他の核種では  $I \geq 1$  で四極子核と言われる。(2)式の  $\sigma$  は遮蔽定数とよばれ、核の周りの電子雲密度に関連し、化学シフトを与える。

## 1.2 Indirect spin-spin coupling ( $J$ -Coupling、非対角項)

分子内に複数の NMR 核がある場合には  $J$ -Coupling によるスペクトル線の分裂がみられる。

$$\hat{H}_J = \frac{8\pi}{3} \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 I_1 I_2 \delta(0) = J_{12} I_1 I_2 \quad (3)$$

化学結合がある核スピン  $I_1$  と  $I_2$  の間のスピンスピン結合定数を  $J_{12}$  で表わす。 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  間だけでなく、 $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ - $^{19}\text{F}$ 、 $^{11}\text{B}$ - $^{19}\text{F}$  などにおいても  $J$ -coupling は観測される。 $J$  の値は  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  および相互の核上に分布する相手核の電荷密度  $\delta(0)$  の積である。溶液状態では  $J$ -結合定数はスペクトルパターンに直接的に表れる。リチウムイオンやナトリウムイオンは化学結合がないので、 $J$ -Coupling は観測されない。 $J$ -coupling 効果は Echo-signal には Modulation として現れ  $^1\text{HNMR}$  では明確なパターンが現れる。

## 1.3 Nuclear Quadrupolar term 核四極子項 ( $I \geq 1$ 、非対角項)

核四極子項のハミルトニアンは

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar} [(3I_z^2 - I(I+1)) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2)] \quad (4)$$

核四極子項は  $I \geq 1$  において有効であり、電気化学分野では、 $^2\text{H}$  ( $I=1$ )、 $^6\text{Li}$  ( $I=1$ )、 $^7\text{Li}$  ( $I=3/2$ )、 $^{11}\text{B}$  ( $I=3/2$ )、 $^{23}\text{Na}$  ( $I=3/2$ )、 $^{39}\text{K}$  ( $I=3/2$ )、 $^{87}\text{Rb}$  ( $I=3/2$ )、 $^{133}\text{Cs}$  ( $I=7/2$ ) など重要である。核四極子モーメント  $Q$  は核種固有の物理定数である(表1)。(4)式で  $\eta$  は asymmetry factor (非対称性因子)と呼ばれ、核の周りの対称性がよい場合、核に周りが軸対称、運動性があり平均化がある場合には考慮しなくてよい( $\eta = 0$ )。拡散測定の対象核は運動して平均化があるので、核四極子項は次のようになる。

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)\hbar} [3m^2 - I(I+1)] \quad (5)$$

核四極子結合定数 (quadrupole coupling constant, eqQ coupling constant) は  $C_q = e^2 q Q / h$  (Hz 単位) で表される。

$I=3/2$  の時(5)式に基づいてスピンエネルギー準位を計算すると Fig. 1 になる。核四極子項によるエネルギー準位は  $m=-3/2$ 、 $-1/2$ 、 $+1/2$ 、 $+3/2$  になり、遷移は  $m=\pm 1$  で生じる。 $m=+1/2$  と  $m=-1/2$  の遷移は Zeeman 項による中心線  $\nu_0$  にシグナルを与える。Satellite ピークが両側に現れ、中心線からの間隔は  $\pm 2\nu_Q$  である。核四極子結合定数  $C_q$  から考えると、中心線と Satellite との間隔は  $C_q/4$  になる。すなわち両

側の Satellite の間隔の 2 倍が四極子結合定数になる。スペクトル線の相対強度は  $I = 3/2$  の時には 3 : 4 : 3 となる。

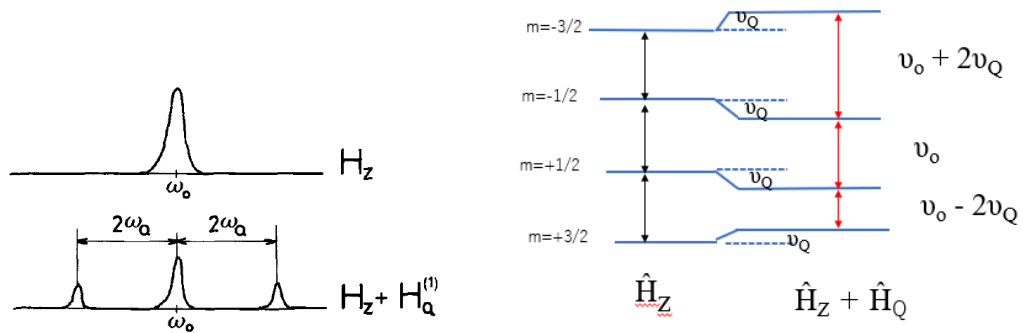


Figure 1. The Energy level for a nucleus of  $I = 3/2$  having axial symmetry and estimated spectral patterns.  $\nu_Q = \omega_Q/2\pi$ .

Fig.1 のスペクトルパターンは単結晶固体  $\text{LiTaO}_3$  の  ${}^7\text{Li}$ NMR および粉体  $\text{NaNO}_3$  の  ${}^{23}\text{Na}$  スペクトルで観測されている [1,2]。単結晶の  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  の  ${}^7\text{Li}$ NMR は室温で 2 組の Triplet (分離幅:  $\pm 12\text{kHz}$  と  $\pm 46\text{kHz}$ ) スペクトルになり、核四極子結合定数の異なる 2 つのサイトがあることを示している。昇温するとホッピングが生じ中心線だけのスペクトルになるが、さらに温度を上げ 1023K ではさらに速いホッピングによって、平均化した核四極子結合定数を持つ一組の Triplet になる [3]。

実際に  $eqQ$  で分裂したパターンがよく観測されているのは固体スペクトルである。粉末固体において asymmetry factor (非対称性因子)  $\eta \neq 0$  の時には複雑のパターンになり、固体 NMR の分野で広く研究されている。我々が対象にする拡散している  ${}^7\text{Li}$  では、球対称あるいは軸対称があり  $\eta = 0$  を仮定してよい。粉体では単結晶の時と異なって、 $eqQ$  軸は空間的に分布するので、その平均化による効果が含まれる。Abragam の本 [4] には  $I=3/2$  核をもつ粉体の NMR の理論的な計算スペクトルが記述されて Fig.1 のスペクトルの単純に線幅を広げたものではない。空間的な平均化により、中心線からサテライトの間隔は  $C_Q/4$  になりさらに外側まで広がる。コピーを示す。

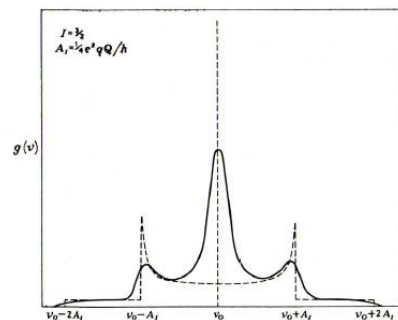


FIG. VII. 8. First-order quadrupole perturbation. Line shape for  $I = \frac{3}{2}$  in powdered samples of axially symmetric crystals (broken line). With dipolar broadening superimposed the full curve results. Frequently the satellites are spread out over such a large frequency range that the wings become unobservable.

無機固体電解質粉末 LAGP ( $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ )の  $^7\text{Li}$ NMR の観測スペクトルは理論と類似しているのが Fig. 2 に示す。LAGP では球対称のサイトと軸対称サイトがあることが報告されている。軸対称サイトの  $^7\text{Li}$  は eqQ による分裂があるが、球対称サイトの  $^7\text{Li}$  はシングレットである。従って、eqQ サテライトシグナルとセンターラインの相対強度は各々の結晶構造における  $^7\text{Li}$  の存在比に依存する。

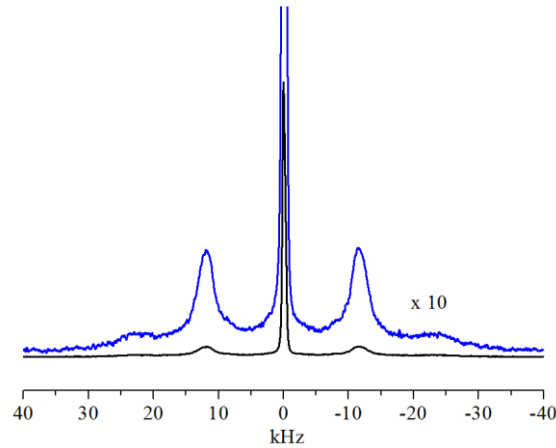


Figure 2.  $^7\text{Li}$ -NMR spectrum of  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (LAGP) at room temperature. The spacing of split lines between the center and satellite lines were 11.8 kHz (the eqQ coupling constant :  $C_q=48$  kHz) at  $30^\circ$  [5].

LATP ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ )の  $^7\text{Li}$  スペクトルでは温度上昇とともにサテライトの分裂幅が広がる[6,7]。異なった合成法の  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  では高温部で顕著な分裂幅の広がりは見られない[8]。一方  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  では eqQ 分裂幅は温度上昇とともに小さくなる[9]。これらの例で示したように eqQ 結合定数の温度依存性は結晶構造に大きく依存する。

結晶中でLiのサイトが球対称あるいは球対称に近い場合に (Garnetの cubic-LLZO, tetragonal-LLZO, Perovskite cubic-LLTO 等) の  $^7\text{Li}$ NMR スペクトルでは eqQ によるサテライトは観測されない。このような場合でも結晶中の Li の複数のサイトの性質により、 $^7\text{Li}$  のシフト値と線幅が異なる。その重ね合わせとしてスペクトルが観測されることがある。温度上昇に伴う Li のホッピングによって線形の平均が生じて、通常はシフト値の平均化と線幅の Narrowing が生じる。電解質と異なって平均化をもたらすような速い Li 移動が存在しない電極物質などの粉体固体で核四極子を有する物質の NMR スペクトルは eqQ 効果に加えて asymmetry-factor  $\eta$  の効果によりブロードで複雑なパターンを示す。スペクトルを単純化するためにマジック角高速サンプル回転 MAS (Magic Angle sample Spinning) の手法によりスペクトル線を先鋭化して電極物質の構造研究を行っている。

溶液の場合、核四極子核である陽イオン、 $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  はブラウン運動による平均化が起きるために、eqQ パターンは観測されていない。しかしながら間接的に緩和時間に影響する。 $^7\text{Li}$  と比べると固有の  $Q$  が大きくイオン半径も大きい  $^{23}\text{Na}$  では核周辺の球対称性が減ると eqQ 効果が大きくなる。そのため緩和効果が促進され緩和時間 ( $T_1$  と  $T_2$ ) が速くなり、線幅が広がる。水溶液において溶媒和のために  $\text{Na}^+$

の周辺が球対称であればスペクトル線はシャープであるが、有機溶媒に溶かすと、線幅が広がると同時に  $T_1$ ,  $T_2$  が短くなる。

#### 1.4 双極子-双極子相互作用 (非対角項)

二つの磁気モーメント  $\mu_1 = \gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1$  と  $\mu_2 = \gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2$  の間の双極子-双極子相互作用は空間的な磁気モーメント間の距離  $r_{12}$  の 3 乗に逆比例する。

$$\hat{H}_{12} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} (I_1 I_2 - 3 \frac{(I_1 \cdot r_{12})(I_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^2}) \quad (6)$$

双極子相互作用は液体では平均化が生じて、直接観測されないが、液晶中に配向している小さな分子で観測できる。固体サンプルでは線幅の広がりをもたらすので、通常は MAS 法により平均化して先鋭化したスペクトルを観測している。MAS 法は電極材料や無機固体電解質の構造を研究する場合は重要な観測手法であるが、拡散があるような核種には適応できない。分子内の双極子-双極子相互作用は  $T_1$  に影響する (付録 1 参照)。電気化学の分野では、電解液において、例えば Li と溶媒、あるいは Li とアニオンとの空間的な相互作用を検出する二次元 NMR の Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy (HOESY) が有効である。溶液でも双極子-双極子相互作用は緩和時間に影響する。

## 2. 核スピンの古典論的挙動

### 2.1 磁場におかれた核磁気モーメント

核スピンの持つエネルギーは量子論の Hamiltonian で記述できるが、NMR を測定するためには、核スピンの歳差運動する核磁気モーメントとして記述しておく必要がある。 $^1\text{H}$  核のような  $I=1/2$  の核磁気モーメント  $\mu$  は(7)式で与えられる。

$$\mu = \gamma \hbar I / 2\pi \quad (7)$$

で  $\gamma$  は磁気回転比 (gyromagnetic ratio)、 $h$  はプランク定数である。この磁気モーメントを静磁場  $B_0$  におくと、量子論的に言えば、核スピン量子数  $I$  は 2 つのエネルギーレベル ( $I_z = \pm 1/2$ ) に分裂し Boltzmann 法則に従って分布する。このエネルギー差

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi \quad (8)$$

に相当する高周波  $\nu_0$  (共鳴周波数) を照射すると、エネルギー吸収がおきる。古典論的に言えば熱平衡状態では、正味の磁気モーメントは静磁場方向 ( $z$ -方向) に配列する ( $-\gamma$  の核種では逆)。この時、磁気モーメントは  $z$ -軸の周りで固有の周波数で歳差運動している。パルスフーリエ法 (通常 FT 法といわれる)

では共鳴周波数の高周波（RF パルス）を x-軸方向から照射すると、実効磁場（Effective field） $B_1$  は x 軸方向になるので、x 軸まわりに歳差運動が開始され、y 軸方向に倒れるまでを  $90^\circ$  パルスといい、その継続時間を  $90^\circ$  パルス幅（ $\mu\text{s}$  単位）という。-z 軸方向に倒れる時間のパルスを  $180^\circ$  パルス（ $90^\circ$  パルスの 2 倍の時間）という。共鳴周波数は(9)式で与えられる。

$$\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi \quad (9)$$

は、磁気回転比  $\gamma$ （核種固有の物理定数）に比例する。この式は NMR 測定上で重要なことを意味する。RF 照射の（ $90^\circ$  と  $180^\circ$  パルス）のスピンの挙動を Fig.3 に模式的に示す。

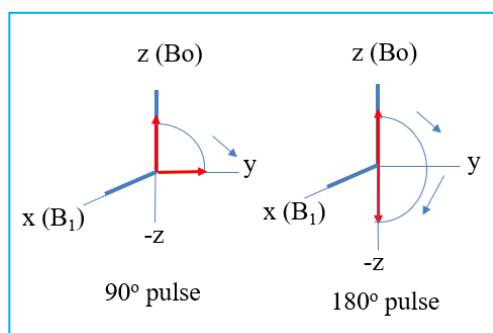


Figure 3. Flips of magnetic moment under the influence of static magnetic field ( $B_0$ ) in the z-direction. The resonance frequency (RF) field ( $B_1$ ) applied in the x-direction. The magnetic moment flips to y- or -z directions by  $90^\circ$  or  $180^\circ$  pulses, respectively.

ここで電気化学的に重要な原子で NMR 測定が可能な核種のパラメータの一覧表を Table 1 に示す。

- (1) 磁場が高くなれば、共鳴周波数(観測周波数、RF 場)  $\nu_0$  は大きくなる。磁場強度が 9.4 T/m の時  $^1\text{H}$  共鳴周波数は 400 MHz である。
- (2) 共鳴周波数が大きくなれば核スピン間のエネルギー差は大きくなり、Boltzmann 分布の差は大きくなるので、エネルギー吸収量（シグナル感度）が大きくなる。
- (3) 磁場強度が固定している時、固有の  $\gamma$  を持つ核種の共鳴周波数は異なる。磁気回転比は拡散係数の計算で必要であり、核四極子モーメントの大きさは  $^6\text{Li}$ 、 $^7\text{Li}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{23}\text{Na}$  などの四極子核の線幅 ( $T_2$ ) を考える時に参考になる。

Table 1. Basic properties of important nuclei for NMR

Nuclei	Spin I	Resonance Frequency MHz	Gyromagnetic ratio $\gamma$ $10^8 \text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$	Natural Abundance	Quadrupole moment Q Millibarn ( $10^{-31} \text{m}^2$ )
$^1\text{H}$	1/2	400.0*	2.67522	99.985	-
$^2\text{H}$	1	61.4	0.410663	0.015	2.8
$^6\text{Li}$	1	7.4	0.39371	7.42	-0.808
$^7\text{Li}$	3/2	155.45	1.03977	92.58	-40.1
$^{10}\text{B}$	3	42.97	0.287	19.78	84.6
$^{11}\text{B}$	3/2	128.28	0.85847	80.22	40.6
$^{13}\text{C}$	1/2	100.58	0.6726	1.11	-
$^{19}\text{F}$	1/2	376.31	2.5181	100	-
$^{35}\text{Cl}$	3/2	39.19	0.2624	75.5	-8.165
$^{81}\text{Br}$	3/2	108.03	0.725	49.46	270
$^{31}\text{P}$	1/2	161.92	1.08394	100	-
$^{23}\text{Na}$	3/2	105.9	0.7076	100	104
$^{39}\text{K}$	3/2	18.64	0.12991	93.1	59
$^{87}\text{Rb}$	3/2	130.9	0.8786	27.85	13.35
$^{133}\text{Cs}$	7/2	52.46	0.3533	100	-0.343
$^{27}\text{Al}$	5/2	104.22	0.69763	100	146.6
$^{29}\text{Si}$	-1/2	79.47	-0.53190	4.7	

\*ノイズを防ぐため観測周波数は通常 400MHz $\pm$ 数 kHz に設定されている。

## 2.2 熱平衡と緩和

一定温度で静磁場の中におかれた核磁気モーメントは熱平衡状態になっているとして話を進めることにする。エネルギー差  $\Delta E$  の状態で分布するスピンの数の比  $N/N_0$  はボルツマン則に従えば

$$N/N_0 \sim e^{-\Delta E/KT} \quad (10)$$

となり平衡状態である。I=1/2 ( $I_z=1/2$  と  $-1/2$ ) の  $^1\text{H}$  核の場合、z-軸方向の磁場方向に配列するスピン ( $I_z=+1/2$ ,  $|\alpha\rangle$ ) の数の方が -z 軸方向に配向するスピン ( $I_z=-1/2$ ,  $|\beta\rangle$ ) の数より多く、熱平衡に達する。正味で見れば  $^1\text{H}$  スピンは z 軸方向に配向している。外部からのエネルギー供給、RF 場や温度変化があれば熱平衡状態は変化する。熱平衡状態に戻ることを緩和 (Relaxation) という。平衡に達するのに 2 つのプロセスがあり、その時間を緩和時間という。



### 2.3 縦緩和時間 (スピン—格子緩和時間、 spin-lattice relaxation time) $T_1$

核スピンの磁場内で熱平衡状態に達している状態から測定を始めよう。共鳴周波数の高周波 (RF 場) を印加するとスピン系はエネルギーを吸収して、下のレベルから上のレベルへ核スピンが移動して平衡状態よりもエネルギーが増える。平衡状態へ戻るためには核スピン系内部から外部(格子、位置移動や回転運動などの熱運動)へエネルギーを放出する必要があり、そのプロセスがスピン-格子緩和 (縦緩和、z 軸方向の緩和) であり、そのための時間が spin-lattice relaxation time,  $T_1$  である。観測は  $180^\circ$  パルス照射して、回復する過程を測定する (Inversion-recovery method)。古典論でのスピンの動きを Fig.4 に示す。

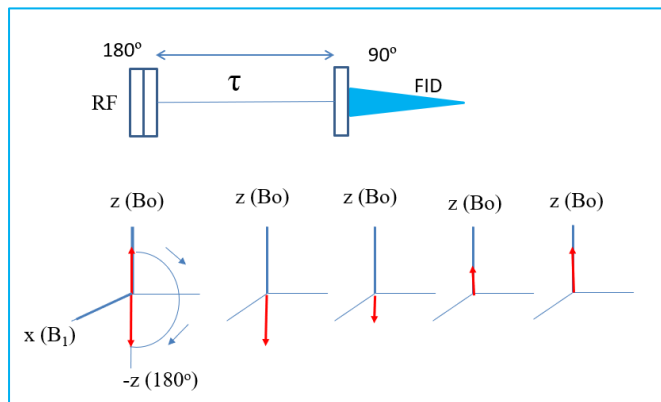


Figure 4. Behavior of the nuclear spins after applying a  $180^\circ$  pulse from the x-axis, where the nuclear spins were originally aligned to  $B_0$ . The RF pulse irradiation generates transiently an effective magnetic field in the x-axis direction during the irradiation time. The relaxation along the vertical axis is shown.

$T_1$  の緩和機構については長い研究の歴史があり、BPP 式 (Bloembergen-Purcell- Pound) で解析するのが一般的である。詳しい説明と実践的な解析方法を付録 1 に示す。

### 2.4 横緩和時間 (スピンスピン緩和時間、 spin-spin relaxation time) $T_2$

実際の核スピンの NMR を測定する場合には単一の核スピンを測定するわけではない。多数のスピンの存在し、スピン間でエネルギーのやり取りが存在する。スピン系の内部でのエネルギー相互作用の緩和をスピンスピン緩和 (横緩和) といい、緩和時間を spin-spin relaxation time,  $T_2$  で表す。スピン系内の磁場が均一であれば磁気モーメントの配列はそろっているので、スピン間のエネルギーのやり取りには時間がかかる ( $T_2$  が長い) が、内部磁場が不均一でスピン間の配列に乱れがある場合には、スピン間のエネルギー配分と均一化は短い時間で行われる ( $T_2$  が短い)。観測は  $90^\circ$  パルス照射して、xy 平面上で歳差運動するスピン系が平衡状態に達するまでのプロセスであり、エコーシグナルで検出する。Hahn のスピン-エコー法 (Spin-Echo) と呼ばれている。

Fig. 5 に  $T_2$  の測定法を示す。熱平衡時に  $z$  軸方向をむいているスピンの対して  $x$  軸方向から照射された  $90^\circ$  パルスによってスピンは  $y$ -軸方向に倒れる。スピンは回転座標系の上で  $x, y$  平面を  $z$  軸周りに歳差運動しスピンの束がバラける。 $\tau$  時間後に  $x$ -軸方向から  $180^\circ$  パルスをかけて  $x, y$ -平面を反転し、バラけた束が逆方向に集まり  $\tau$  時間後にエコー (Echo) を形成する。この  $90^\circ$ - $\tau$ - $180^\circ$ - $\tau$ -Echo というプロセスは Hahn の spin-echo 法(スピンエコー法)と呼ばれる。肝心なことは、RF 場が  $x$  軸方向から照射される間は有効磁場の方向は  $x$  軸である。スピンは  $x$  軸周りに歳差運動をして、 $y$  軸方向に倒れ ( $90^\circ$ パルス)。照射が終わると、核スピンは  $z$  軸方向の静磁場まわりの歳差運動をする。この時、回転座標系 (共鳴 RF 波の周波数で  $z$  軸周りに歳差運動) で観測すると、 $xy$  平面上の核スピンはバラバラになり、扇状に広がる。 $\tau$  時間後に  $x$  軸方向から  $180^\circ$  パルスを照射すると  $xy$  平面は反転する。 $z$  軸周りでの歳差速度が速かったスピンは逆方向に速い歳差運動をする。遅かったスピンは逆方向に遅い速度で歳差運動をして  $\tau$  時間後に収束してエコーを形成する。スピンの歳差運動の速度が揃っていればエコーは大きくなる ( $T_2$  は長い) が、歳差速度が不揃いの時、エコーは小さくなる ( $T_2$  は短い)。時間  $\tau$  をパラメータとしてエコーシグナルの減衰をプロットすれば  $T_2$  値が観測できる。液体状態であれば、 $T_1$  と  $T_2$  は近い値をもつが、常に  $T_1$  の方が  $T_2$  よりも長い。

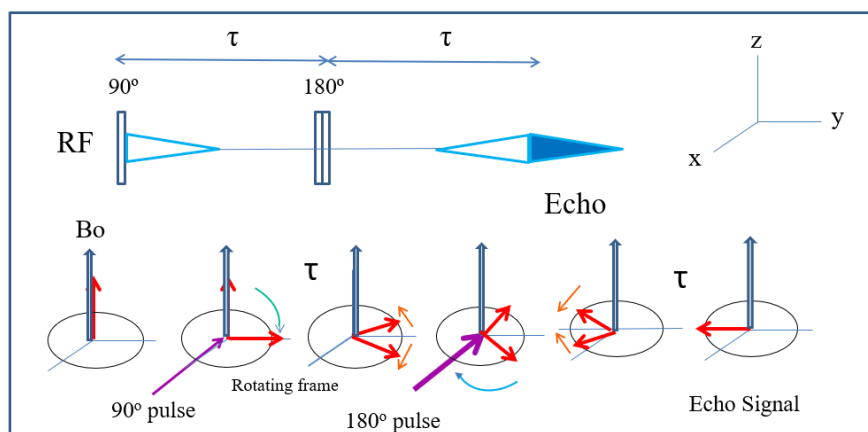


Figure 5. By the irradiation of  $90^\circ$  RF pulse from the  $x$ -axis, the spins in the  $z$ -axis flip to the  $y$ -axis. By observing in the frame rotating at RF frequency, the spins are spread out in the  $x$ - $y$  plane due to the spin-spin interaction. After time interval  $\tau$ ,  $180^\circ$  RF pulse is irradiated from the  $x$ -axis direction. The  $x$ - $y$  plane rotates around the  $x$ -axis. The direction of precession is reversed, and an echo signal is formed after time  $\tau$ .

$T_1$  と  $T_2$  の測定方法、特に  $T_2$  の測定方法は拡散測定と密接に関係するので後述する。 $T_1$  の緩和機構については理論式ならびに測定データ解析に関する数多くの教科書や論文が発表されている。 $T_1$  の緩和機構については測定温度範囲で  $T_1$  値が最小値を示すイオン液体や濃厚溶液では議論ができる測定量である(付録 1 をみてほしい)。 $T_1$  と  $T_2$  の値は PFG-NMR の測定条件を決めるために不可欠な測定量である。固体 NMR で  $T_1$  よりも遅い運動を観測する  $T_{1\rho}$  (回転座標系の縦緩和時間) は拡散測定条件設定には関与しないのでここでは記述しない。

### 3. NMR シグナルの測定

著者の拡散測定 NMR 装置は Tecmag 社の Apollo コンソールと NTNMR (2003 年導入) であり、 $^1\text{H}$  が 200(270)MHz の SCM(4.7(6.3)テスラ)で測定している。Apollo-NTNMR は ECX(ECZ)シリーズよりは一世代古い装置であるが、複雑すぎることもなく多様な Pulse-Program を容易に書けるので著者は愛用し、拡散測定関係の研究は全て Apollo-NTNMR で行った。パルスプログラムは自作である。データ処理は text-data を download して Origin-soft で行った。拡散測定のために JEOL 社製の PFG プローブと電源 (50A) (2004 年購入)というセットで行った。関志朗さんは 2017 年に電力中央研究所から工学院大学に移って研究室を開設、既設の JEOL 製 400MHz の NMR 装置 (ECX400) に高磁場 PFG-プローブと電源を付属させることができた。筑波大学の寺田康彦准教授の 400MHz の SCM に 2020 年 2 月にエム・アール・テクノロジー(株)の拝師智之博士 (現国際医療福祉大学教授) が JEOL 製の NMR コンソール (ECZ400S) を購入した。汎用性が高いので、拡散測定についてのメニューと取り扱い説明書を工学院大学の電気化学の学生さんめに NMR-PFG による拡散測定ができるように提供した。ここで示す測定例の多くは筑波大学設置の ECZ400S/L1 で測定したものを基礎にして ECX-400 の経験も組み込まれている。また本書には Apollo-NTNMR で測定、論文化したデータも多く含まれている。Apollo-NTNMR と ECX (ECZ) の大きな相違は ECX (ECZ) が高速 ADC によって大量の NMR データを取り込み S/N を挙げるために数値処理をしていることである (Digital Filter)。そのプロセスによって固体の拡散測定で Apollo-NTNMR で観測できる過渡的な現象は ECX (ECZ) では観測できない。すべての NMR 装置が同一の結果を与えるとは限らないので、研究論文には NMR 装置の記述が必須である。

NMR は理論研究が広く行われているので、NMR の論文は難しいと電気化学をはじめ応用分野で NMR を使いたい時に取りつきにくいかもしれない。ここでは厳密な測定にこだわり、電気化学で重要な理論式との相関ができるように、定数 (主に SI 単位系、CGS-Gauss 単位系を含む) を示す実用書である。電解液やイオン液体の NMR について述べる。一般的な構造解析のための溶液サンプルでは NMR 管 (通常は外径 5 mm のガラス管) に溶液 40 mm の高さにして磁場の中に挿入する (サンプルスピニングと地場の均一性確保)。拡散測定ではサンプルスピニングは奇妙な Modulation が入るので不可である。後述するが  $90^\circ$  パルスの均一範囲は 10 mm、また PFG の均一の範囲も 10 mm なので、拡散定数の測定にはサンプル高さは 10 mm 以内、信頼性のある値を求めるためには、液の高さ 5 mm より短くすることが望ましい (通常はシゲミ製の 2 重管を用いる)。短いサンプルは温度測定で対流効果削減にも重要である。

#### 3.1 Single pulse

NMR 測定では静磁場中におかれた NMR 核を含むサンプルに共鳴周波数のパルス波を照射して、自由誘導減衰 (Free Induction Decay、FID) シグナルを検出する。FID は時間軸で観測されるので、フーリエ変換 (FT) をして周波数軸のスペクトルに変換する。最近の NMR 測定はほとんどすべてこの方法で NMR スペクトルを観測し、フーリエ変換法 (Fourier Transform 法、FT 法) と呼ばれている。

測定する時にスペクトル幅 (SW[kHz]) と収録するデータ数 (Data-Point) を決める。NMR の原理ではデータ取得のサンプリング間隔を Dwell-Time [ $\mu\text{s}$ ] といい、

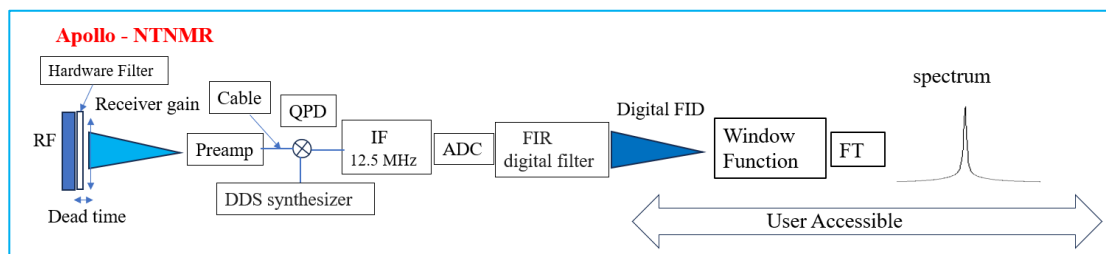
$$\text{Dwell-Time} = 1/\text{SW} = \pm \frac{1}{2\text{SW}}$$

の関係がある。周波数帯域が+側と-側に広がるのは直交位相検波(Quadrature Phase Detection、QPD)の場合、Nyquist の定理 (波形を正確に再構築するために信号の最大周波数の 2 倍以上の速さで信号をサンプリングする必要) を踏まえている。Dwell-Time は Analogue Digital Conversion (ADC) のサンプリング点の取り込み時間間隔で、短い Dwell-Time の場合は、SW は広がる。FID を取り込むデータ領域の長さ Data-Point は Fast FT (FFT) の計算のため、2 の n 乗、例えば 64 の整数倍(128、256、512、1024(1K)、2K、・・・)にするのが一般的である。近年の PC の高速化に伴い、2 の n 乗でなくても FT が可能になっているが FFT より計算時間は長く通常 NMR では利用されていない。データ取り込みの時間 (Acquisition-Time、Acq-Time) は  $\text{Acq-Time} = \text{Dwell-time} \times \text{Data-Point}$  (例: SW=1000 Hz, Point = 2K であれば Acq-Time = 2[s]) である。信号減衰が速く広い線幅の固体サンプル測定時に Acq-Time 時間を短くしたいときには、Dwell-Time [μs] を短く、スペクトル幅 SW を広くとり Data-Point 数を小さくする。シグナルが速く減衰する時に Acq-Time を長くする必要はない。T<sub>1</sub> の長さに対応して繰り返し時間 Repetition-Time (完全回復には T<sub>1</sub> の 5 倍以上、T<sub>1</sub> の観測値が必要) を決める

$$\text{Repetition-Time} = \text{Acq-Time} + \text{Pulse-Delay} \text{ (測定時に設定)}$$

緩和時間や拡散測定では一般的に 90° パルスを照射する。スピン系がほぼ熱平衡に戻る時間として、測定試料の最も長い T<sub>1</sub> をもつシグナルの 5 倍の待ち時間が必要である(定量性の確保)。それよりも短い待ち時間でのパルス照射では計測される信号強度は小さくなる。感度の低いシグナルを観測する時にこれらの条件設定を考慮して、定量性は犠牲にして Signal-to-Noise-Ratio (S/N 比)のよいスペクトルの測定条件 (短い RF パルス幅、短い Repetition-time) が提案されている。実測定では測定試料の NMR 信号を見た後に、SW、Data-Point、繰り返し時間、積算回数を設定する。条件設定は測定の良否、スペクトルの信頼性、並びに測定時間 (実際に測定するときには無視できない) を決定する。

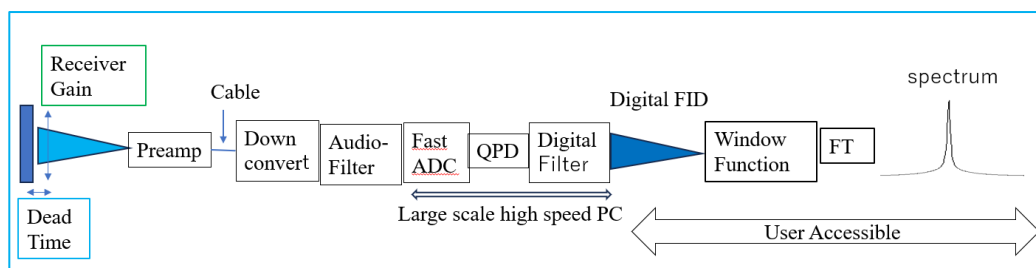
NMR 測定では RF パルスに誘起された Analogue-FID シグナルは、観測周波数の高周波に搬送される。NMR データは受信機の中で処理されてユーザがアクセスするパソコン(PC)に搬送高周波を取り除いた Digital-FID して表示される。著者が 2003 年導入の Tecmag 社の Apollo-NTNMR は一世代古いのが、受信機の構成は簡潔であり著者の測定を完遂できたので、ブロック図を紹介する。最新の NMR 装置が全ての目的に最良であるとは限らない。



単純明快な構成である。ユーザは Receiver-gain, Dead-time, Filter-width (Hardware) を調整して測定を開始する。Analogue-FID はプローブに近接して設置された Preamp で増幅されケーブルによって Receiver 筐体に接続する。QPD により中間周波数 (IF=12.5MHz)に落とされると同時に位相分離 (実部 (Real) と虚部 (Imaginary) の分離) する。ADC で Analogue シグナルは digital 化してマイクロプロセッサに取込まれる。FIR-Digital-Filter を通して Digital-FID (搬送波を含まない NMR シグナル) データを PC に送る。ユーザは Display 画面の Digital-FID を観測して Window-Function を選択、FT してスペクトルを取得する。Apollo-NTNMR では Analogue-Filter は使っていない。

NMR 測定はいつでも感度が悪い。従来から高周波ノイズを軽減するために Analogue Filter (高周波段では RF Filter、中間周波数段 (IF) では Audio Filter) が使用されてきた。2010 年前後から送受信機が digital 化されるに従って、Digital-Filter が採用されるようになった。近年、Digital-Filter は多くの計測機器、通信技術などに使われている。例えば画像伝送を digital 化する場合、符号化と複合化に Digital-Filter 等の digital 演算処理が必要であるため時間的な遅延を生じることが知られている。信号伝送ケーブルが、送信側と受信側で独立して夫々かなり延長された場合を考える。特に画像の鮮明度を上げる場合には、その分、処理遅延が発生する。例えば、デジタル放送の大相撲 TV 中継で、同時放送の AM ラジオが勝敗を先立って報じるというデジタル TV では明白な処理遅延が生じている。

最近の NMR 装置では高速 ADC を使って、大量のデータを取り込む (Oversampling) 方式によりスペクトル感度と精度向上を目的に、高速化と容量の増えた電子回路を採用している。基本的には digital 化された送受信機を使って、RF プローブで検出される共鳴高周波に搬送される analogue の NMR 信号を適切な機器で digital 化してスペクトル情報を精度よく取得する方策が取られている。この目的を達成するために多様な設計がなされている。ここでは例として NMR の受信部と同等であり実用化されている MRI 装置の受信部のブロック図を紹介する [10]。



現在の NMR 観測高周波は ADC にとっては高めの周波数になっている。ダウンコンバート手法(受信周波数変換回路)により NMR 情報を搬送する高周波を IF(10MHz~100MHz)に変換する。その後で NMR 信号の乗っている周波数帯域を Analogue-Filter(Audio-Filter)を通過させる。さらに近年開発された高速 ADC(Fast ADC)を使って digital 化して、一般的になった大容量信号処理用 PC (Large-scale high-speed PC) に取り込む。高速 Sampling-Rate は NMR スペクトル幅で決まる Dwell-Time の 10 倍以上速く、信号の帯域幅は 10 倍以上広い (Over-sampling)。Digital 化された時点で NMR 信号の実部と虚部を分離 (QPD) する。digital 送受信機でデータ点は安定しているが、時間遅延が必ず発生するので対策が必要である。analogue 方式では FID 信号発生後に直ちに ADC を行えば 1 $\mu$  秒の遅延も無くデータを表示できるが、digital 方式では演算を伴うので FID 信号がディスプレイ上に表示されるまでに必ず数  $\mu$  秒~数 10 $\mu$

秒の遅延, 具体的にはデータ点の時間ズレが発生する。この時間ズレを理解して、データ点を analogue 方式と同等になるように固定的にシフトさせる。高周波を直接的に取り込むデジタル送受信機では、受信側で取込んだ digital data 量は膨大である。この大量の Data を適当に間引く (decimation) 計算をして digital data 点数を削減して後に、Digital-Filter の演算処理をする。Digital-Fiter には多様な方式があり、上記のブロック図と異なる手順がとられている NMR 装置もある。いずれの場合も最終的に Digital-FID は従来の NMR 測定時の SW に対応する Data 数になるように演算する。デジタル受信機のデータのズレによって位相が回るので位相調整を計算する。どの程度調整しているかはユーザには不明である。実部と虚部の IQ (In-Phase / Quadrature-Phase、同相/直交位相)に関しては、位相の直交性は通常計測時に保持されている。IQ データは AD 変換後も保持されているので、実部信号の NMR スペクトルをみながら適切な位相補正をしてスペクトルを得る。位相補正は P0 補正, P1 補正として知られ、ソフトウェアが行う。一方で NMR 信号スペクトルの位相が複雑になっていると、狙った位相にならない場合もある。またスペクトル両端に乱れが生じるので様々な対策が取られている。測定者は測定条件を設定して観測を始め、途中経過に関与することなしに、PC が表示する Digital-FID の形で NMR データにアクセスする。積算状態などのモニターも Digital-FID である。測定終了後に適当な Window-Function を選択して FT、位相調整して最終的な吸収型のスペクトルを取得する。PC 上のデータ処理プロセスは全ての NMR 装置で共通である。大量にデータを取り込む Oversampling 方式では付随する演算が行われ、精度の向上が図られている。その演算の過程において Analogue-FID の持つ全ての情報を Digital-FID に保持しなければならないがその保証はユーザにはわからない。

ここからは JEOL の ECX/ECZ ユーザのために書いておく。Oversampling、Digital-Filter 方式を採用する場合はユーザ指定の SW をおおよそ 1.25 倍して SW1 とする。測定後 FT したスペクトルの両端を削除するために、Point 数を 1.25 で除した値にする。ユーザ指定の SW 範囲を増大し同時に減少した Point 数で表示する。辻褄はあっているが、みかけの Dwell-Time、Digital-Resolution や Acq-Time の計算では指定した SW の約 1.25 倍にする必要があり、実際の Digital Resolution は粗くなり、Dwell-time、Acq-Time は短くなる。Oversampling 処理をしているので、精密な値は不明である。Digital-Filter 計算のために FID 表示の遅れをユーザは見ることになる。位相に関係しない Absolute-intensity (Magnitude)は次式で求める。

$$Magnitude = \sqrt{Real^2 + Imaginary^2}$$

NMR 装置は大きく見ると 3 つの構成要素がある。

- (1) 磁場 (超電導磁石 (SCM) が一般的) : 磁場に付随した機能 (磁場強度を一定に保って、均一性のよい磁場を確保する)。
- (2) プローブ : 磁場中にサンプルを挿入してサンプル温度をコントロール、RF 照射と FID を検出するための検出器。
- (3) コンソール : RF 波の発信系、FID シグナルの受信系、PC に NMR シグナルを取り込んで FT しスペクトルパターンとして処理する機能を有する。

同一サンプル内に NMR が測定できる核種 (NMR active nuclei) が複数含まれている時には、サンプルを磁場内に保持してサンプル温度設定したのちに、観測周波数を設定することによってすべての NMR 核の測定が可能である。JEOL の ECZ-NMR 装置では測定核を選定すれば AUTO-TUNE 方式で観測周波数

にプローブの同調をとり、共鳴周波数の RF 波を照射、FID を観測する。（便利になったと感心すると同時に NMR 測定の本質を理解するのが益々困難になったのではないかと著者は危惧する。大きな誘電率のサンプルでは AUTO-TUNE に問題が生じることがある）。

有機化合物の構造決定を目的とした“高分解能 NMR（主に<sup>1</sup>H NMR と <sup>13</sup>C NMR）”の場合には横軸の精度が重要である。シグナル強度が小さく長時間の積算が必要な場合、典型的には <sup>13</sup>C NMR の測定では、フリップ角度を小さくして(例えば 45°)にして緩和時間を短くして多数回の積算をした方が効率的とされているために <sup>13</sup>C NMR の標準的な Menu では 90°パルスは使われていない。<sup>13</sup>C NMR では<sup>1</sup>H との NOE 効果もあり、各々のシグナルの相対強度を論ずるのは難しい。NMR の 90%以上は構造解析の目的で使用されていて、拡散測定は少数派である。

電解液の場合には諸般の状況からスペクトル線の線幅が広くなり、横軸精度より縦軸精度の方が重要である。上述のように、測定した FID（横軸は時間）はアナログシグナルである。測定者は測定条件を選択して、適切なアナログ FID を AD コンバーター（ADC）に送り込む必要がある。ADC に適合するために、Receiver-Gain でシグナル強度を調整する。FID シグナルが大きすぎれば、取り込んだシグナルは頭が切れてしまうので、正常に FT できない。小さすぎれば効率が悪くなり、精度が下がる。ECX では Auto-Gain で適切な Receiver-Gain を決める機能があるが、その値よりも小さめの値を使うとよいと JEOL は推奨しているようである。線幅の広い固体サンプルでは FID の減衰が速いので、RF-pulse と FID の取込までの時間（Dead-Time）の適切な設定は重要である。Filter 類や ADC は ECX システムが自動的に設定するのでユーザは関与しない。ユーザがアクセスできるは Digital-Filter を通った後の Digital-FID シグナルである。

FID シグナルに台形（Trapezoid）や指数関数（Exponential Decay）等に乗じてスペクトルの感度向上をはかる。一般には指数関数で Hz 単位の線幅の広がりになるように設定する。FT した後のスペクトル線は本来の線幅に加算される。高分解能 NMR の場合には 0.2Hz 前後が設定されている。複雑なスペクトルの場合各々のスペクトル線の分離が重要である。一般の電解液では 2～5 Hz、固体 Li 電解質の場合は 30 Hz や 100 Hz の指数関数に乗じることもある。縦軸精度はノイズレベルを抑えて適度の線幅がある方が向上する。

フーリエ変換（FT）すると横軸が周波数単位のスペクトルになり、位相を整えれば NMR スペクトルが観測できる。横軸を Hz あるいは kHz 単位で表し、半値幅  $\Delta W$ （ピーク中心の半分の高さにおける全線幅）を Hz 単位で取得する。この時、 $T_2 \sim 1/2\pi \Delta W$  の関係があるので、線幅が広がれば  $T_2$  は短くなる。一方、化学シフトなどは ppm 単位で表し、 $\text{ppm} = \text{Hz}/\text{観測周波数}$  である。基準物質（例えば TMS (<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C NMR)、水溶液の <sup>7</sup>Li など)のピーク位置から計測するシフト値は Hz 単位であれば磁場強度（観測周波数）によって変化するが ppm 単位であれば変化しない。基準物質を添加するとサンプルが変化するので、基準サンプルを入れ替えてシフト値の原点を決める。

### 3.2 T<sub>1</sub> の測定

Fig.2 にしめたように、静磁場中におかれた核スピンの平衡状態に戻るまでの時間を T<sub>1</sub> という。平衡状態の時に z 軸方向を向いていたスピンを通常 180°パルスで、-z 軸方向に倒してから平衡状態へ戻るプロセスを観測する（Fig. 4 参照）。この測定法は、Inversion-Recovery 法と呼ばれている。

実例として H<sub>2</sub>O の 30°C の時の T<sub>1</sub> 測定を示す(400MHz)。τ の値を 10 s から 0.2 s まで小さくする方法で測定した。ECZ は感度がよいので、Radiation Damping の効果によって τ が短い時にシグナルが乱れる可能性があるという JEOL の担当者からの指摘に従った。Inversion-recovery のパルス系列は著者が作成した。Exponential 的に緩和するとして計算される T<sub>1</sub> 値を図中に示したが、シグナル強度は約 64 % 緩和したところである。シグナルが完全に緩和するためには T<sub>1</sub> の 5 倍の時間を待たねばならない。T<sub>1</sub> が非常に長い時には null になる τ 値の 1.4 倍がおおよその T<sub>1</sub> 値になるので観測パラメータの設定に役立てることができる。T<sub>1</sub> の理論式に基づいて広範囲な研究が行われてきた。詳細は付録 1 を参照。

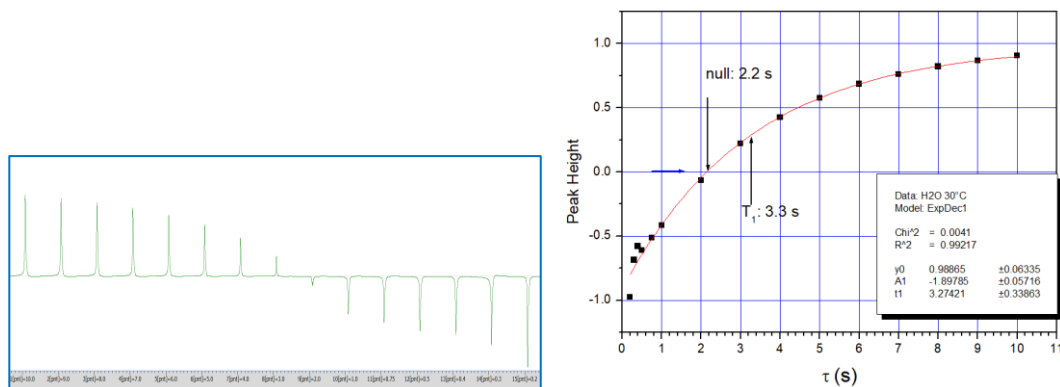


Figure 6. Measurement of T<sub>1</sub> of H<sub>2</sub>O at 30 °C and 400 MHz (variable: τ), simulating by one-component exponential decay:  $y = A\exp(-T_1/\tau)$ . The calculated T<sub>1</sub> was 3.27 s.

### 3.3 T<sub>2</sub> の測定

基本的な測定法は Hahn の Spin-Echo の τ を可変パラメータとしてエコーシグナルの大きさを観測する方法である (Fig. 5 参照)。Spin-Echo 法で H<sub>2</sub>O をはじめ有機溶媒を測定すると分子拡散の効果を受ける。また磁場の不均一性による T<sub>2</sub> の短縮など外部要因が影響する。分子内のスピンスピン相互作用による T<sub>2</sub> の理論式(付録 2)が与えられているが、H<sub>2</sub>O や有機溶媒では測定値は理論値より常に短くなる。理論値との一致を目指して分子拡散による T<sub>2</sub> への影響を削減する多重パルス Carr-Purcell (CP) 法が提案され、さらに RF 場の不均一性の効果を減ずるために Meiboom-Gill 法を加えた CPMG 法が提唱された (1960 年代)。NMR 装置が飛躍的に進歩した現在でも純水を Spin-Echo 法で測定すると分子運動の効果を受ける。電解液は通常粘度が大きく、分子拡散の影響は少ない。拡散測定のためには Hahn-spin-echo に基づいて外的な要因を含んだ実験的な T<sub>2</sub> に意味がある。電解液で多用される PC (Propylene-Carbonate) は H<sub>2</sub>O に比べると粘度が大きく分子運動の効果は小さいが J-結合定数の効果(後述)で位相が回る。電解液の溶媒は T<sub>2</sub> が長いので頭を悩ますことは少ない。ここでは <sup>7</sup>Li の T<sub>2</sub> の実例を液系 (電解液とイオン液体) と固体系 (高分子電解質と無機固体電解質単結晶) について示す (T<sub>2</sub> の測定: ECZ400S/L1、Hahn-Echo 法のパルス系列も著者が作成)。LiTFSA の PC 溶液とイオン液体の DEME-BF<sub>4</sub>-Li の <sup>7</sup>Li のエコーシグナルの測定例を Fig.7 に示す。左図は PC 電解液の <sup>7</sup>Li エコーシグナルの τ を長くなるにつれてエコ



ーシグナルが小さくなる実測測定のパークを示す。右図は両サンプルのエコーシグナル強度を  $\tau$  でプロット。解析は Exponential-Decay として行った。電解液での  ${}^7\text{Li}$  の  $T_2$  は 0.72 s(720 ms) でイオン液体中の  ${}^7\text{Li}$  の  $T_2$  は 0.27 s(270 ms) であった。

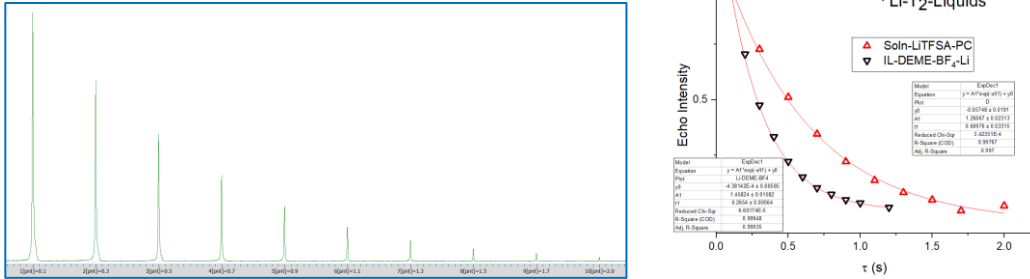


Figure 7.  $T_2$  measurements of  ${}^7\text{Li}$  in the PC electrolyte(LiTFSa) and the ionic liquid DEME- $\text{BF}_4\text{-Li}$  at 30°C. The display in the ECZ is LiTFSa-PC solution.

無機固体電解質では  $T_2$  が短くなる。構造が整っているために比較的長い  $T_2$  が期待できる単結晶サンプルと高分子固体電解質の  ${}^7\text{Li}$  に  $T_2$  を実例として Fig.8 に示す。

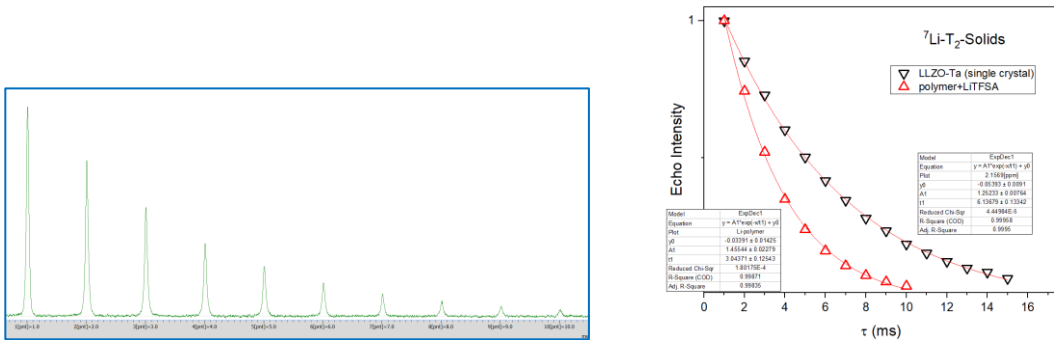


Figure 8.  $T_2$  measurement of  ${}^7\text{Li}$  in solid electrolytes at 30°C (in millisecond) for a single-crystal LLZO-Ta and a polymer electrolyte including LiTFSa. The display in the ECZ is  ${}^7\text{Li}$  in a LiTFSa polymer electrolyte. The left figure shows the echo decay of  ${}^7\text{Li}$  in a polymer electrolyte.

高分子電解質中の  ${}^7\text{Li}$  エコーシグナルの減衰（注：LiTFSa を含む PEO 系ポリマー-2016 年 2 月製、Li/O=0.12）を示す。固体高分子と無機固体電解質のガーネット LLZO-Ta 単結晶の  ${}^7\text{Li}$  の  $T_2$  を測定した。右図に  $\tau$  でエコーシグナル強度をプロットした。 ${}^7\text{Li}$  の  $T_2$  は高分子電解質で 3.0 ms、LLZO-Ta 単結晶では 6.1 ms で粉末サンプルの  $T_2$  よりおよそ 10 倍長い(良好な結晶構造のために  $T_2$  が長い)。一般に固体サンプルでは液体と比べると  $T_2$  は非常に短い。

#### 4. 核種による特性

現在、核磁気のある多くの核種が測定対象になっているが、拡散測定という観点からいけばすべてが friendly nuclei とはいえない。ここでは著者が測定してきた核種を中心に述べる。電気化学の分野で重要な  $^7\text{Li}$  は非常に friendly である。 $^{23}\text{Na}$  は水溶液ではシャープであるが、有機溶媒系では線幅が広がり  $T_2$  が短く拡散測定は難しい。アニオンに含まれている  $^{19}\text{F}$ 、 $^{11}\text{B}$  は測定しやすく、リン酸化合物の  $^{31}\text{P}$  も測定可能である。溶媒の  $^1\text{H}$  は感度もよく、バイオの分野（様々な  $\text{H}_2\text{O}$  シグナル）を含めると拡散測定例の大多数を占めているだろう。 $^2\text{H}$  は磁場勾配強度の Calibration に使われている。自己拡散係数は分子の位置移動を測定しているので同じ分子ではすべてのシグナルで同一の値をしめす。例えば  $\text{BF}_4$  の  $^{19}\text{F}$ -NMR と  $^{11}\text{B}$ -NMR で測定した自己拡散係数は一致する。

#### 4.1 Proton ( $^1\text{H}$ )

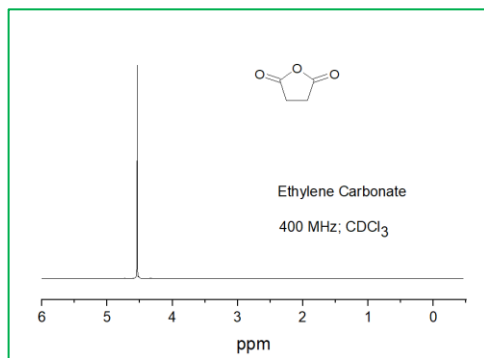
$I=1/2$ 、天然存在比：99.985%、相対感度：1、磁気回転比  $\gamma_{\text{H}} = 2.67522 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$

NMR の分野で最も多くの知識が蓄積されているのは  $^1\text{H}$ NMR であろう。感度は NMR の中で最もよく、歴史的に草創期から研究されている。有機化合物を対象にした Hamiltonian は化学シフト  $\delta_i$  と J-Coupling Constant  $J_{ij}$  で記述される。

$$\hat{H} = \sum \delta_i + \sum J_{ij} \quad (15)$$

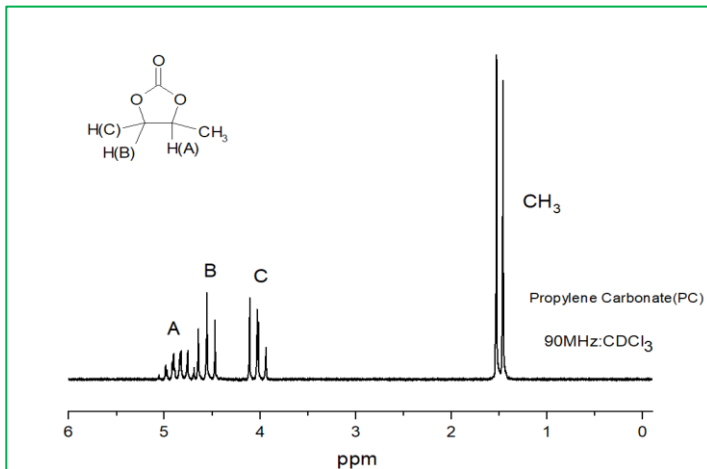
化学的に異なるプロトンには個別の化学シフト値  $\delta_i$ 、化学結合した隣接したプロトン間にスピン結合  $J_{ij}$  が存在する。化学構造の多様性を反映して広範囲の  $\delta$  値と  $J$  値が知られており、NMR の教科書に  $^{13}\text{C}$ NMR と合わせて詳細に記述されている。ここでは電解液の溶媒に使われている有機化合物の  $^1\text{H}$ NMR に限定して述べる。小さな感度の  $^{13}\text{C}$ NMR は拡散測定では特別な場合、例えばプロトンを含まないアニオン  $\text{N}^-(\text{CN})_2$ 、 $\text{C}^-(\text{CN})_3$  などで対象になるだけである。 $^{13}\text{C}$ NMR は一般に  $^1\text{H}$  の照射をして感度を上げているが、大きな PFG-プローブではデカップリング機能がなく、プロトンが結合している  $^{13}\text{C}$  の拡散測定は不必要である。 $^1\text{H}$ NMR スペクトルは  $\text{CDCl}_3$  溶液中で TMS 基準、399.65MHz あるいは 89.56MHz で測定された SDBS-NMR-Digital のスペクトルを使って例示する。 $T_1$  測定では  $J$ -結合定数の効果を受けないが、 $T_2$  測定では  $J$ -結合定数の顕著な効果を受ける。実例としての  $T_2$  測定は Hahn の Spin-Echo 法で ECZ400S/L1（パルス系列は著者作成）で行った。

##### (1) Ethylene Carbonate (EC, CAS RN:96-49-1)



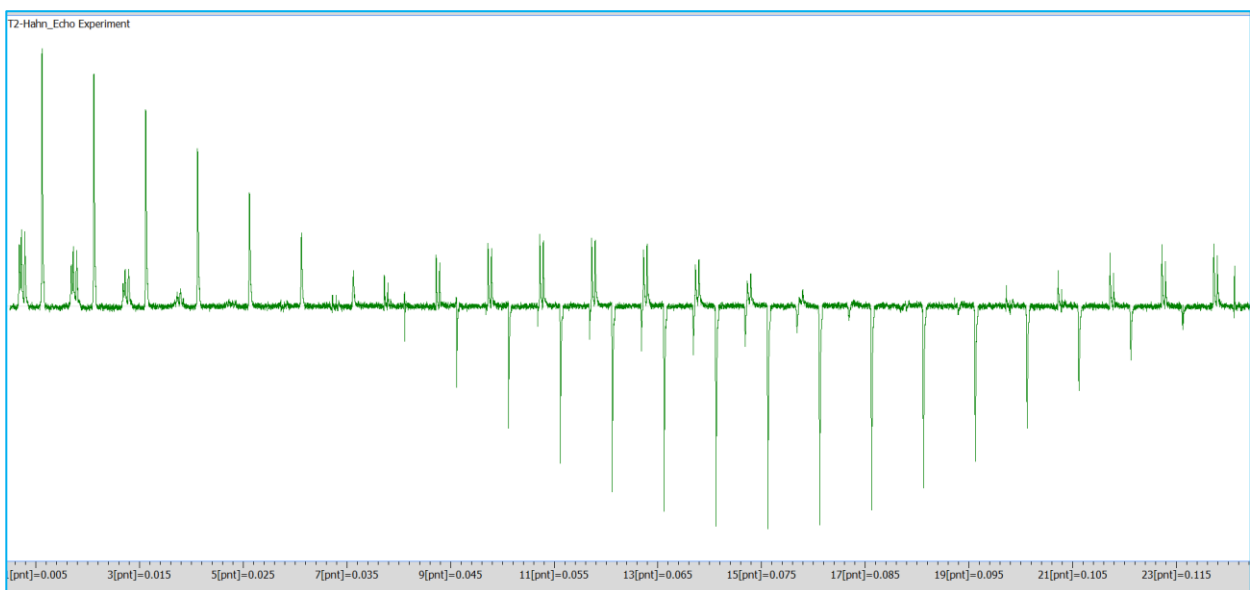
EC の 4 個のプロトンは等価であるために Singlet になる。シフト値は 4.54 ppm である。 $J$ -Modulation は存在しない。 $T_2$  の測定は Hahn の Spin-Echo 法で行った。電解液の EC は 400MHz で  $T_2=0.33 \text{ s}$  であった。

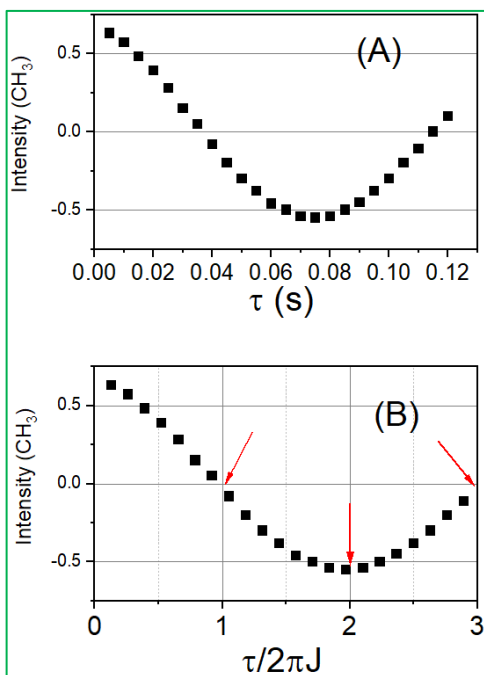
(2) Propylene Carbonate (PC, CAS RN:108-32-7)



CH<sub>3</sub> は H<sub>A</sub> との  $J$ -Coupling (6.1 Hz) で Doublet である。H<sub>A</sub> は全てのプロトンとの  $J$ -Coupling により複雑に分裂している。H<sub>B</sub> は H<sub>C</sub> と  $J_{BC} = 7.1$  Hz(geminal coupling)、 $J_{AC} \sim 7$  Hz で Triplet のパターンを示す。H<sub>C</sub> は  $J_{BC} = 7.1$  Hz に加えて  $J_{AC} = 8$  Hz (vicinal coupling) で 4 本に分裂している。化学シフト値は次の通りである。 $\delta_A$ : 4.85ppm、 $\delta_B$ : 4.56ppm、 $\delta_C$ : 4.04 ppm、CH<sub>3</sub>: 1.45 pm

$J$ -Coupling がある場合、 $T_1$  測定ではスペクトルのパターンは影響を受けないが、 $T_2$  では大きな変調 ( $J$ -modulation) をうける。LiTFSA の 1M-PC 溶液の PC の  $^1\text{H}$ NMR の  $T_2$  測定のパターンを示す。 $\tau$  値は 5ms から 120 ms まで 5 ms の間隔で測定した。電解液では粘性が大きく線幅が広がって、 $J$ -coupling のパターンは見えにくいですが、エコーシグナルには  $J$  による相互作用の存在が明快に現れる。

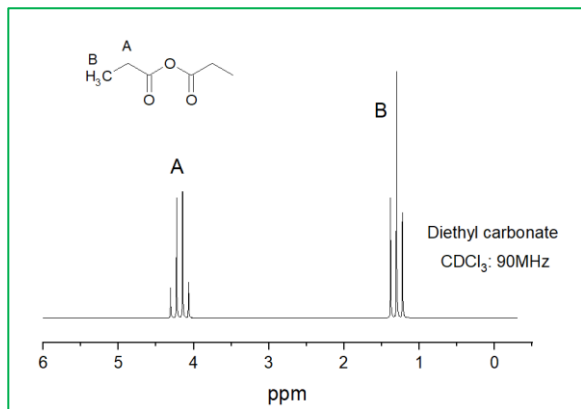




ここでは一番大きな CH<sub>3</sub> のピークについて述べる。H<sub>A</sub> との *J*-結合で分裂幅が 6.1 Hz の doublet である。Hz (cps, cycle per second) は周波数の単位であるが、時間の単位とは  $1/2\pi J$  の関係がある。CH<sub>3</sub> のエコーシグナル強度を  $\tau$  でプロットすると (A) 図になる。横軸を  $\tau/2\pi J$  に変換してエコー強度をプロットすると (B) 図になる。 $\tau/2\pi J$  軸では 1 と 3 の時にエコーシグナルがゼロになり、2 の時に極小値になっている ( $J = 6.05$  Hz で計算)。環プロトン H<sub>A</sub>, H<sub>B</sub>, H<sub>C</sub> は *J* による分裂が大きく、多重に *J*-Coupling があるために、エコーシグナルの  $\tau/2\pi J$  のプロットはきれいでない。エコーシグナルがゼロの位置は *J* 値に対応する。

拡散測定ではエコーシグナルを測定するので、*J*-coupling がある場合には十分な強度がある  $\Delta$  値を設定する必要がある。 $J \sim 6$  Hz の場合には  $\Delta = 40$  ms、120 ms、・・・に設定する。エコーシグナルの大きな 75 ms 付近などがよいであろう。

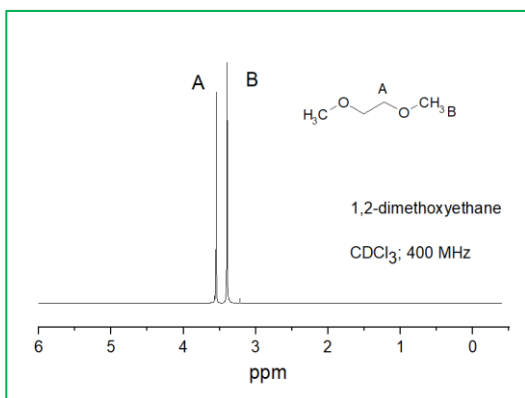
### (3) Diethyl Carbonate (DEC, CAS RN: 105-58-8)



CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-スピン系) の典型的なパターンを示し  $J=7.1$  Hz。シフト差が大きいため、単純な Quartet-Triplet になる。CH<sub>3</sub> は CH<sub>2</sub> の等価な 2 個の H のため 1:2:1 の相対強度で分裂し、CH<sub>2</sub> は 3 個の等価な CH<sub>3</sub> プロトンのため 1:3:3:1 の強度で分裂する。

$\delta_A: 4.19$  ppm、 $\delta_B: 1.31$  ppm

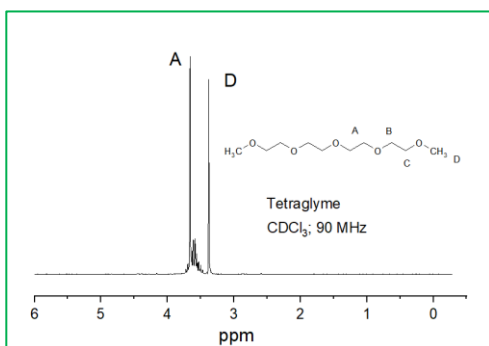
### (4) 1,2-dimethoxyetane (DME, CAS RN: 110-71-4)



分子構造は対称性があり、2つの  $\text{OCH}_2$ (A)と2つの  $\text{OCH}_3$ (B)は酸素を介した構造であるために  $J$ -Coupling はなく、積分強度比 2 : 3 のともに Singlet のスペクトルになる。

$\delta_A$ : 3.55 ppm、 $\delta_B$ : 3.39 ppm

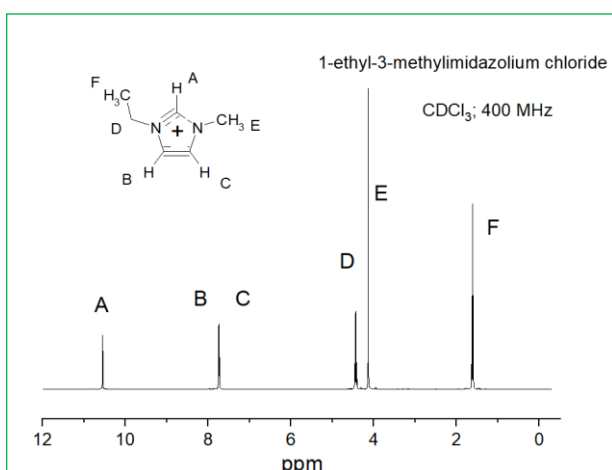
(5) 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane (Tetraglyme, TeG, G4, CASRN: 143-24-8)



末端の  $\text{OCH}_3$  は Singlet, また中央の4個の  $\text{CH}_2\text{O}$  は化学シフト差が小さいので、Singlet に見える。末端の O に隣接する  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  僅かに異なった化学シフト値のために  $J$ -Coupling がみえる。 $A_2B_2$  スピン系、シフト差が小さいために対称で複雑なパターンを示す。4個の  $\text{CH}_2\text{O}$ : 3.66 ppm,  $\delta_B$ : 3.65 ppm,  $\delta_C$ : 3.55 ppm,  $\text{OCH}_3$ : 3.38 ppm

(6) 溶媒ではないが、代表的なイオン液体のカチオン、1-Ethyl-3-Methylimidazolium の  $^1\text{H}$ NMR スペクトルを示す。SDBS-NMR-Digital にはアニオンとして  $\text{Cl}^-$  の  $\text{CDCl}_3$  溶液のスペクトルが収録されている。

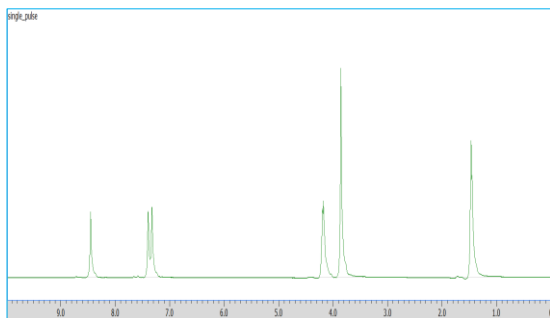
1-Ethyl-3-Methylimidazolium chloride (EMImCl, CASRN:5039-09-0)



A: 10.55 ppm, B: 7.75ppm C:7.73ppm,  $\text{CH}_2$ : 4.44ppm,  $\text{NCH}_3$ : 4.13 ppm,  $\text{CH}_3$ : 1.61 ppm.

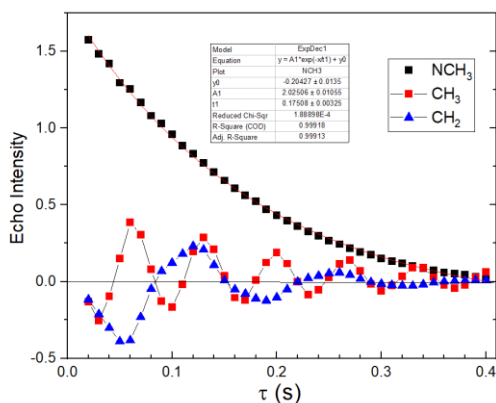
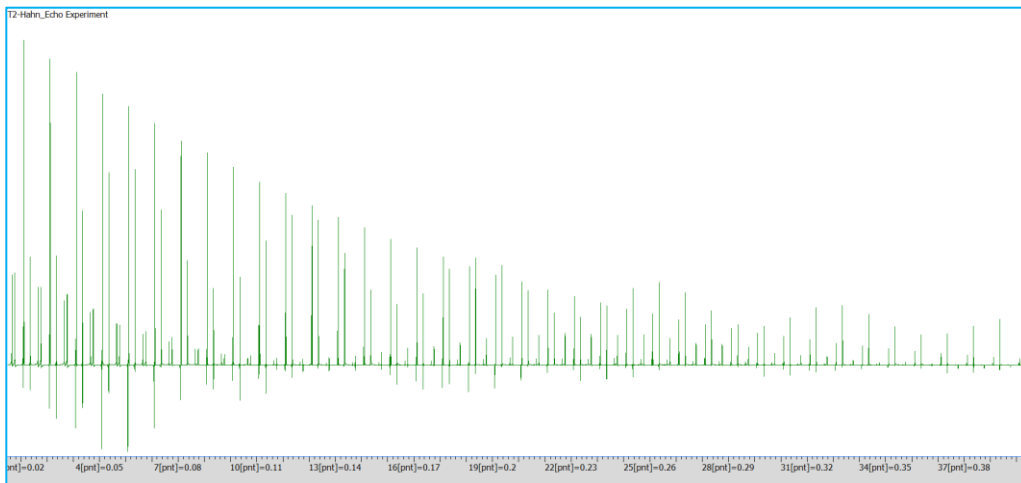
$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7.4 \text{ Hz}$  で典型的な  $A_3B_2$  パターン, 環プロトン間の  $J$ -Coupling は  $\sim 1.8\text{Hz}$ 、 $\text{NCH}_3$ : Singlet、イミダゾール環の3個のプロトン、特に  $\text{H}_A$  のシフト値は溶媒や温度に敏感である。

ここでは現在手持ちのイオン液体サンプルとして、EMIm-TFSA (EMIm:1-ethyl-2-methylimidazolium, TFSA:bis(trifluoromethanesulfonyl)imide、 $(CF_3SO_2)_2N$ )に1MのLiTFSAを添加して作成、熔封したあったサンプル(2004年ごろ)をもちいて測定した。



イミダール環のプロトンは  $CDCl_3$  溶液と比べると高磁場方向に動いており、 $H_A$  プロトンで顕著である。全体的に分解能は良くないが、 $NCH_3$  は Singlet、 $CH_2CH_3$  は Quartet-Triplet のパターンを示し  $J \sim 7.4Hz$  である。

Hahn の Spin-Echo 法で  $T_2$  を測定した。 $NCH_3$  は  $J$ -Coupling がないので、エコーシグナルが十分減衰するために最長の  $\tau$  値を 400ms にして測定した。



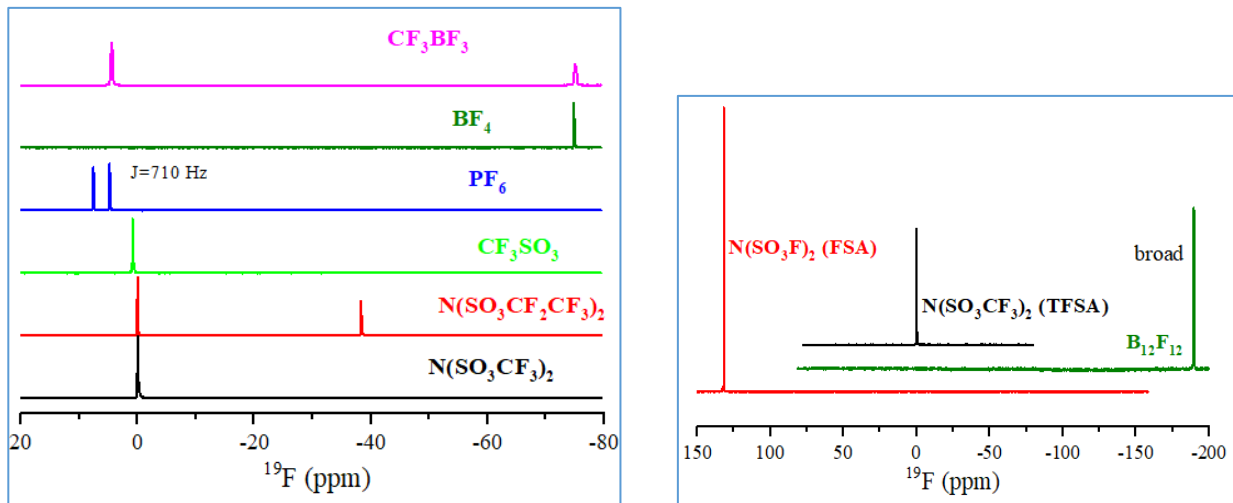
$NCH_3$ 、 $CH_3$ 、 $CH_2$  シグナルのエコー強度を  $\tau$  でプロットした。 $NCH_3$  を Exponential-Decay で解析すると  $T_2 = 0.17s$  になった。 $CH_3CH_2$  シグナルは  $A_3B_2$  スピン系で  $J$ -modulation の効果を受けている。

拡散測定においては、 $\text{NCH}_3$  や  $\text{OCH}_3$  などが化学構造上に存在するときには Singlet になるので、そのようなピークを測定対象にする。 $J$ -で分裂しているピークのみの場合にはエコーシグナルが大きくなる  $\tau$  値をえらび、 $\Delta$  (一定) とする。自己拡散係数に  $J$ -coupling の効果は現れない。

## 4.2 Fluorine ( $^{19}\text{F}$ )

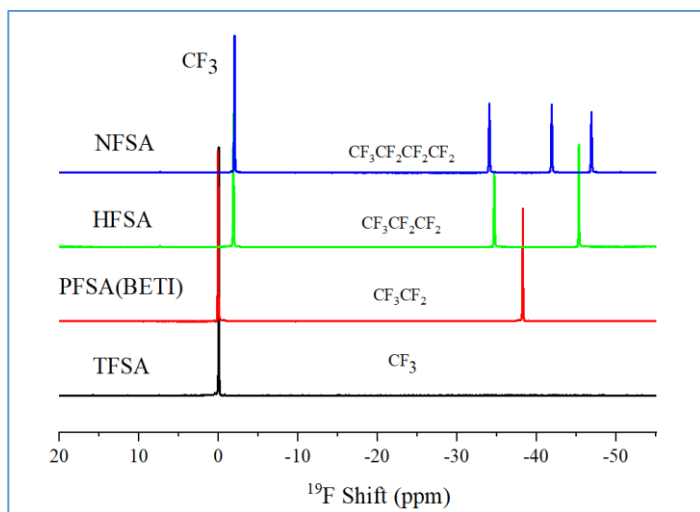
$I = 1/2$ 、天然存在比: 100%、相対感度: 0.834、磁気回転比  $\gamma_{\text{H}} = 2.51815 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

リチウムイオン電池 (LIB) で使われているアニオンの大多数はフッ素を含んでいるので、アニオンの自己拡散係数は  $^{19}\text{F}$ NMR で測定できる。一方  $^{19}\text{F}$  のシフト値は化学構造によって大きく変動し、その範囲は 1000 ppm に及ぶ。 $^1\text{H}$ NMR は特別な場合 (低磁場側:  $\text{COOH}$  の強い水素結合、高磁場側: 有機金属化合物) を除外すれば 10 ppm、 $^{13}\text{C}$ NMR は 200 ppm である。 $^{19}\text{F}$  のシフト基準は  $\text{CFCl}_3$  が使われているが、電解液では余分な化合物は添加しない。ここではアニオンに含まれる  $^{19}\text{F}$  シグナルに限定して、サンプルを差し替えることによって測定した。TFSA アニオンを基準にして測定したパターンを示す。PC や GBL 溶媒あるいはイオン液体サンプルを用いている。



TFSA を基準にして 20ppm~-80ppm の範囲に観測される  $^{19}\text{F}$  シグナルを最初に示す。 $\text{CF}_3\text{BF}_3$  では F-F の  $J$ -Coupling により  $\text{CF}_3$  は Broad で、 $\text{BF}_3$  シグナルは  $^{11}\text{B}$  との  $J$ -coupling によりさらに Broad である。 $\text{PF}_6$  では  $^{31}\text{P}$  との  $J$ -coupling により 710 Hz で分裂している。その他のシグナルに  $J$ -Coupling は見られなかった。

大きな  $^{19}\text{F}$  シフトを示す FSA と 2 価のアニオン  $\text{B}_{12}\text{F}_{12}$  を別図とした。FSA は TFSA と比べると低磁場側に大きくシフトしている。



TFSA の CF<sub>2</sub> 鎖を長くした場合の PC 溶液で測定した <sup>19</sup>F シグナルを示す。F-F 間の J-coupling はあらわには測定されなかった。これらの化合物では CF<sub>3</sub> シグナルが最も低磁場側に現れる。一方 CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> 鎖の <sup>1</sup>H NMR では CH<sub>3</sub> が高磁場側にあらわれるので混同してはいけない。

### 4.3 Lithium(<sup>7</sup>Li)

I=3/2、天然存在比：92.41%、相対感度：0.271、磁気回転比  $\gamma_{Li}=1.03977 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ 、核四極子モーメント： $Q_{Li} = -40.1 \text{ millibarn} (10^{-31}\text{m}^2)$

リチウムイオン電池 (LIB) のための電解質の <sup>7</sup>Li NMR は広く測定されている。同位元素の <sup>6</sup>Li NMR は I=1 で観測可能であるが  $\gamma$  は小さい (low  $\gamma$ -nucleus、表 1) とともに天然存在比も少ない。<sup>6</sup>Li NMR は T<sub>1</sub> が長く、線幅はシャープであるので、化学シフト差の観測には適している。拡散測定においては、<sup>7</sup>Li NMR と <sup>6</sup>Li NMR は同じになるはずであるので、NMR 測定上有利な <sup>7</sup>Li NMR で拡散測定を行っている。電解質の <sup>7</sup>Li NMR ではサンプルによるシフト差は小さい。一方、炭素負極に Intercalation された <sup>7</sup>Li NMR は大きなシフト差があり、金属 <sup>7</sup>Li のシフト (約 270ppm) から 0ppm 付近に及ぶ。固体 NMR の手法で測定されている。

<sup>1</sup>H NMR と比較すると <sup>7</sup>Li NMR の  $\gamma_{Li}$  は小さく、 $\gamma_{Li}/\gamma_H=1.04/2.76=0.38$  となる。もし拡散係数  $D_H$  と  $D_{Li}$  が同じならば、同じエコー減衰を測定するためには  $g$  は  $1/0.38=2.6$  になり、大きな PFG が必要である。 $g$  が限定されている場合には  $\delta$  と  $\Delta$  を長くする測定が行われているが、 $\Delta$  を長くするとエコーシグナル強度は減少する。もし緩和時間が短いならば S/N は悪くなる。長い  $\Delta$  は温度を変えると対流効果をうける可能性があるため、正確な測定のためには大きな  $g$  を発生できる PFG-プローブを必要とする。実際には電解液では  $D_{Li}$  は  $D_H$  より常に小さいので大きな  $g$  は必須である。また高分子電解質、固体無機電解質などでは Li 拡散は電解液に比べると遅いので、大きな PFG が必要である。

Li イオンは化学結合を形成しないので、 $J$ -Coupling による分裂は生じない。また、イオン伝導度をもたらす Li は球対称に近く、四極子相互作用による分裂は通常は観測されない。無機固体電解質でも Garnet や Perovskite などでは四極子分裂はみられないが、Orthorhombic の結晶系をもつ LAGP, LATP では四極



子分裂（軸対象サイト）を示す。この固体電解質で大多数の Li イオンは球対称のサイトを通じて拡散する（合成法に依存）。 $T_2$  測定には四極子分裂によるサテライトは観測できず、中心線だけが観測できる。

電解液では溶媒による強い溶媒和があり、イオン解離に寄与する。溶媒和した状態で Li は拡散するので、 $\text{Li}^+$  のイオン半径は小さいが拡散半径は大きくなる。イオン液体中では Li イオンは 2 個あるいは 3 個のアニオンによって取り囲まれて、大きな van del Waals 半径をもつ。PEO 系の高分子では Li はポリマー鎖- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -と相互作用して Li 拡散はポリマー鎖の運動によって促進される。無機固体電解質では Li の原子レベルの短い移動経路が提案されイオン伝導度は電極間を玉突き的に  $\text{Li}^+$  が移動する速度とイオン数を観測する。NMR の拡散測定では第 1 の PFG で印をつけた  $^7\text{Li}$  が時間  $\Delta$  後に第 2 の PFG で検出するので、イオン伝導度とは異なって同一の  $^7\text{Li}$  の移動に関する情報がえられる。

一方  $^7\text{Li}$  の  $T_2$  は  $^1\text{H}$  や  $^{19}\text{F}$  の  $T_2$  と比べると短くなる (Fig. 7 と 8)。電解液の Li 拡散の測定では、 $g$  を大きくして測定したい。 $^1\text{H}$  や  $^{19}\text{F}$  より  $^7\text{Li}$  のシグナル強度が小さいと感じたならば測定の信頼性をあげるために積算回数をあげる必要がある。ポリマー電解質や無機固体電解質のような固体電解質の Li 拡散測定において、Hahn-PFG 系列の時に  $\Delta$  を長くすると Echo シグナルが小さくなる。このような場合は STE-PFG 系列を用いる。著者のホームページ <https://diffusion-nmr.jp/> 参照のこと。また現在電子書籍「NMR によるイオン拡散測定」を執筆中。

Li イオンの原子半径は小さいが、環境によって多様な拡散挙動がみられる。粘度の小さい電解液やイオン液体の中では、Li イオンは均一な拡散をしているので、拡散プロットも直線になり、1 つの温度で測定した自己拡散定数は物理定数として考えることができる。しかしながら高分子電解質における Li 拡散は必ずしも均一ではなく、複数個の拡散係数が存在し拡散プロットは直線ではなく 2 成分（多成分）系として曲がる。高温では均一系で直線の拡散プロットしたサンプルの温度が下がるにつれて曲がることもある。多様な系における Li 拡散の Review Paper を著者は書いているので参照してほしい[11]。

無機固体電解質は全固体電池の電解質になるかもしれないと期待して、現在広範囲の研究が行われている。Li 拡散測定は  $\Delta$  と  $g$  に依存するので高性能 PFG-プローブ/電源が要求されるうえに、測定条件の設定によって様々な Li 移動の現象が測定できる。また短い  $\Delta$  の時の過渡的な現象を測定するためには適応した NMR 装置が必須である。

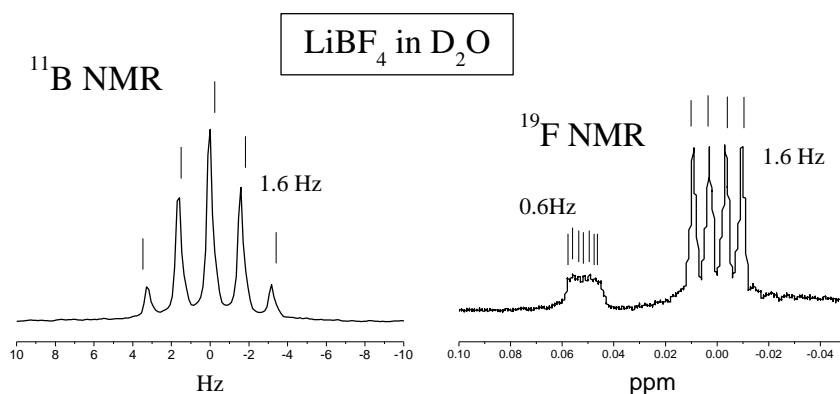
#### 4.4 Boron( $^{11}\text{B}$ )

$I=3/2$ 、天然存在比：80.2%、相対感度：0.165、磁気回転比  $\gamma_{\text{B}}=0.8585 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ 、核四極子モーメント： $Q_{\text{B}}=4.059 \text{ millibarn}(10^{-31}\text{m}^2)$

アニオンの BOB (bis(oxolato)borate,  $\text{BC}_4\text{O}_8$ ) で容易に NMR を観測できるのはホウ素であり、 $^{11}\text{B}$  で拡散測定ができる。BOB には  $J$ -Coupling はないので、Singlet で観測できる。LiBOB の 0.5M-GBL 溶液で  $^{11}\text{B}$  の  $T_1, T_2$  が非常に短い。 $^{11}\text{B}$  アニオンの拡散測定は STE-PFG 法で行い、 $\tau=3\text{ms}$ ,  $g=4\text{Tm}^{-1}$ 、 $\Delta=20\text{ms}$ 、 $30^\circ\text{C}$  で  $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と測定ができた。

$\text{BF}_4$  は popular なアニオンで拡散測定は  $^{19}\text{F}$  で行われているが、 $^{11}\text{B}$  での拡散測定も可能であり、自己拡散係数は一致する。感度の点、 $T_2$  や  $T_1$  から  $^{19}\text{F}$  による測定の方が信頼度は高い。後で述べるように PF<sub>6</sub> アニオンでは  $^{19}\text{F}$  シグナルは  $^{31}\text{P}$  による 1-bond-coupling によって Doublet ( $J(^{19}\text{F}, ^{31}\text{P})=710\text{Hz}$ ) になる。

BF<sub>4</sub>では同様に化学結合のあるにも関わらず<sup>19</sup>Fシグナルに<sup>11</sup>Bあるいは<sup>10</sup>Bによる分裂がみられないことを不思議に感じていた。文献にホウ素周りの 1-bond-coupling は小さいという記述を見つけた。しかしながら疑問が残ったので、高分解能観測が期待できる LiBF<sub>4</sub>の D<sub>2</sub>O 溶液で<sup>19</sup>FNMR と<sup>11</sup>BNMR の測定を行った。その話を以下に示す。ホウ素には4個の等価な F が結合しているため<sup>11</sup>BNMR スペクトルは強度が1:4:6:4:1の5本に分裂する。分裂幅は1.6Hzで直接結合している核間の *J*-Coupling 値としては非常に小さい。同じサンプルで<sup>19</sup>FNMRを測定した。



<sup>19</sup>FNMR スペクトルはメインのピークの他に低磁場側に小さなこぶのようなシグナルが観測された。実は LiBF<sub>4</sub>の PC 溶液では *J*-Coupling が観測されず、Broad なシグナルで不純物があるのかな?と疑っていた。ところが分解能を上げたスペクトルで解析できた。ホウ素は<sup>11</sup>B(80%、*I*=3/2)と<sup>10</sup>B(20%、*I*=3)からなっている。したがって80%の<sup>11</sup>BF<sub>4</sub>と20%の<sup>10</sup>BF<sub>4</sub>が存在する。<sup>19</sup>FNMRを観測した時にホウ素による同位体シフト(0.05ppm)として観測され、それぞれのシグナルがホウ素との *J*-coupling で分裂する。分裂のパターンは<sup>11</sup>Bで*I*=3/2であるので、等強度の2*I*+1本(4本)で*J*=1.6 Hzである。<sup>10</sup>Bは*I*=3であるので等強度の7本に分裂して*J*=0.6 Hz (1.6/0.6~ $\gamma_{11B}/\gamma_{10B}$ )である。なお<sup>11</sup>Bと<sup>10</sup>Bの観測は $\gamma$ が異なるので個々の観測周波数が必要である。

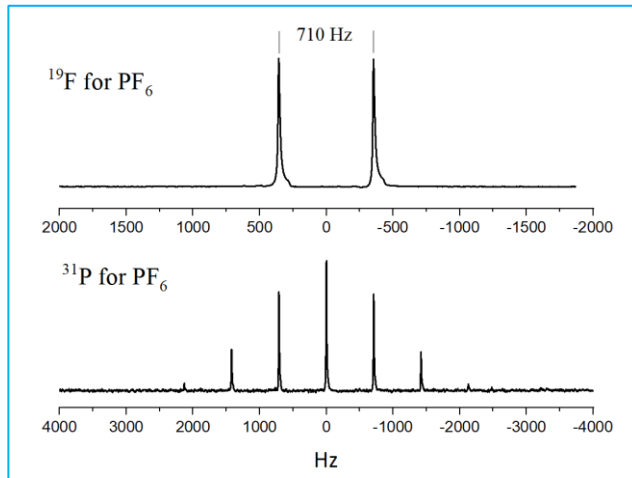
<sup>11</sup>BNMRによるBF<sub>4</sub>(PC溶液、GBL溶液)での拡散測定は可能で、粘度の大きいPC溶液ではT<sub>2</sub>が短く、STE-PFG法、GBL溶液ではHahn-PFG法で測定可能である。PC溶液(0.3M)で $3.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (<sup>19</sup>FNMRで測定: $3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )。GBL溶液(0.5M)ではHahn-PFG法により<sup>11</sup>Bで測定しても<sup>19</sup>Fで測定してもBF<sub>4</sub>の自己拡散係数は $4.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であった。

#### 4.5 Phosphorous (<sup>31</sup>P)

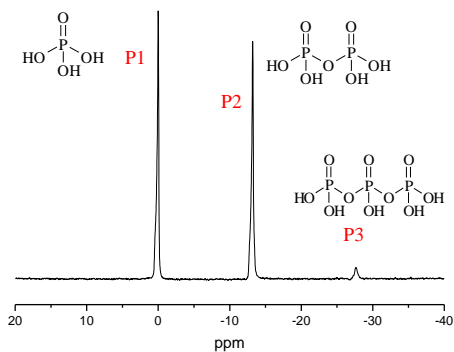
*I*=1/2、天然存在比:100%、相対感度:0.066、磁気回転比 $\gamma_D=1.08394 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$

LiPF<sub>6</sub>は電解液において、重要な塩である。PF<sub>6</sub>アニオンは<sup>19</sup>Fと<sup>31</sup>Pがともに*I*=1/2で天然存在比100%のNMR核である。GBL溶液で測定したPF<sub>6</sub>の<sup>19</sup>FNMRと<sup>31</sup>PNMRのスペクトルパターンを示す。<sup>19</sup>FNMRでは<sup>31</sup>Pとの*J*-coupling(710Hz)でDoubletになる。<sup>31</sup>PNMRは等価な6個の<sup>19</sup>Fとの*J*-coupling

により分裂幅が 710Hz、強度比が 1:6:15:20:15:6:1 の 7 本に分裂する。スペクトルの分裂パターンは教科書にかいてある理論どおりである。精度の点からいって PF<sub>6</sub> アニオンは <sup>19</sup>F NMR で自己拡散係数を測定し、<sup>31</sup>P NMR で測定したことはない。



<sup>31</sup>P NMR で拡散測定を行った例として 105%リン酸の水溶液中でのスペクトルを示す。



*J*-Coupling がないので、シグナルは Singlet であるが、構造によるシフト差がみられる。40°C において <sup>31</sup>P の T<sub>1</sub> と T<sub>2</sub> は長いので、Hahn-PFG 法による自己拡散測定が可能で、シグナル P1 と P2 の拡散係数は各々  $4.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と  $3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  となり、電解液の PF<sub>6</sub> の拡散係数  $\sim 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と比べると 2 桁小さい。測定には PFG 強度として  $10 \text{ Tm}^{-1}$  以上を用いた。

#### 4.6 Deuterium (<sup>2</sup>H)

I=1、天然存在比：0.015%、相対感度：0.01、磁気回転比  $\gamma_D = 0.4107 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ 、核四極子モーメント：  
Q = 2.8 millibarn ( $10^{-31} \text{ m}^2$ )

重水素化した有機溶媒は容易に入手できるので、<sup>2</sup>H NMR は身近に感じられる。特に溶液の高分解能 NMR は重水素化した有機溶媒あるいは D<sub>2</sub>O を使うことが標準になっている。SCM の磁場の安定性のために D(<sup>2</sup>H)-ロックを行いそのシグナルがシャープになるように SCM 磁場の均一性を上げる(分解能を上

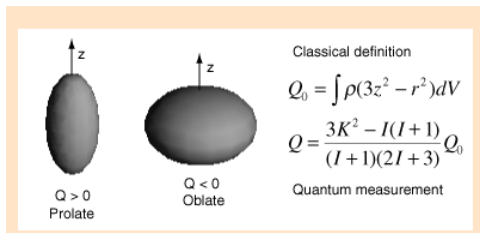
げる)ことがNMR測定の日常である。電解液では $^2\text{H}$ NMRシグナルは通常は存在しない。しかしながら、電解液のための磁場の均一度をあげるために重水素化水(重水、 $\text{D}_2\text{O}$ )を使うのは有効である(サンプルは差し替え)。

PFG強度のCalibrationに $\text{D}_2\text{O}$ を使うことができる。 $^1\text{H}$ の $\gamma_{\text{H}}$ と $^2\text{H}$ NMRの $\gamma_{2\text{H}}$ の比は $2.675/0.411=6.5$ であるので、 $^2\text{H}$ NMRの拡散測定では $^1\text{H}$ NMRに比べてPFGの強度 $g$ は6.5倍強いことが求められる。拡散研究の分野で $\text{H}_2\text{O}$ の拡散係数が $25^\circ\text{C}$ の時に $2.30 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ になることは広く実証され世界的に認められている。この値からすべての拡散測定はスタートする。 $\text{H}_2\text{O}$ を使ってPFG強度 $g$ のCalibrationを行う。拡散係数は温度変化に敏感である。年間にわたって安定したサンプル温度を得られるのは $30^\circ\text{C}$ と仮定できる。純水(イオン交換水)の拡散係数は $2.55 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}(30^\circ\text{C})$ として $g$ の値を決める。自己拡散定数が小さいので、大きな $g$ を照射することはできず、 $\delta$ と $\Delta$ を短くしても、 $g=1.0 \text{ Tm}^{-1}$ が最大の $g$ である。次に $\text{D}_2\text{O}$ サンプルと差し替えて、 $\text{D}_2\text{O}$ に含有する $^1\text{H}$ の拡散係数を測定する。その値はD/H比によって変動する。実際の測定例では $2.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となり、純水より短くなっている。この事実は広く知られており、重水の粘度が純水(軽水)の粘度より大きいためである。次にTuningを $^2\text{H}$ 共鳴に合わせて拡散測定する。軽水で確定した $g$ の値を使って大きな $\delta$ と $\Delta$ で実測した $^2\text{H}$ の拡散係数は $2.25 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ になり、軽水の拡散係数より小さい。この値を使って $g$ のCalibrationを行うと、 $g \sim 7 \text{ Tm}^{-1}$ まで拡散プロットを行うことができる。NMR装置で設定した $g$ の値とCalibrationした $g$ の値は直線的になる筈でその勾配が1であるならば補正する必要はない。今までに測定した $\text{D}_2\text{O}$ の測定例では $^1\text{H}: 2.19 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $^2\text{H}: 2.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、また別の時、異なった $\text{D}_2\text{O}$ サンプルの測定では $^1\text{H}: 2.23 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $^2\text{H}: 2.00 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$ サンプルは放置すると空気中の $\text{H}_2\text{O}$ と交換する。

#### 4.7 Sodium( $^{23}\text{Na}$ )

$I=3/2$ 、天然存在比:100%、相対感度:0.092、磁気回転比 $\gamma_{\text{Na}}=0.7076 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$ 、核四極子モーメント:  
 $Q_{\text{Na}} = 104 \text{ millibarn } (10^{-31}\text{m}^2)$

核スピン量子数 $I \geq 1$ の核は核四極子核(Nuclear quadrapolar Nucleus)でありHamiltonianは前述である。 $^2\text{H}$ ( $I=1$ )、 $^7\text{Li}$ ( $I=3/2$ )、 $^{11}\text{B}$ ( $I=3/2$ )は核四極子核であるが、溶液状態で拡散測定する時に、 $T_2$ が極端に短くなることはなかったので詳しく論じることなしに済ませた。昨今、Na電池(sodium ion battery(SIB))が注目されるようになって、 $^{23}\text{Na}$ の拡散測定の可否が話題になっている。ここで簡単に解説したい。核四極子核を模型的に表す図をインターネットから借用した。(http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/elequad.html)



$I=1/2$ の $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{31}\text{P}$ などでは核の電子雲は球形をしているので核四極子効果を考える必要はない。 $I=2/3$ の $^7\text{Li}$ は $Q$ が小さく球形に近いので、溶液では核四極子効果が深刻にならなかった。

核四極子結合定数  $\nu_q$  の定義は、 $\nu_q = e^2qQ/h$  (Hz 単位) である。eq は核周りの電場勾配を意味し対称性が低いと大きくなる。Na<sup>+</sup>では水溶液では球対称に近いと考えられるが、有機溶媒中では対称性が悪くなり、eq の値は大きくなると考えられる。有機溶媒による溶液状態の <sup>23</sup>NaNMR では eqQ 効果により線幅が広がると同時に T<sub>1</sub> と T<sub>2</sub> が短い。拡散測定で短い T<sub>2</sub> の時にエコーシグナルは速く減衰して観測がむずかしくなる。

<sup>23</sup>Na の拡散測定が問題点を記しておく。

1. <sup>23</sup>Na の周りが球対称に近く線幅が小さい時は容易。(例、水溶液、線幅およそ 15Hz)。
2. <sup>23</sup>Na に速い運動がある時には容易。(例、粘度が小さいアセトニトリル 線幅およそ 30Hz)。
3. 有機溶媒では <sup>23</sup>Na 周りの対称性が減じるので厳しい測定条件が要求される。  
(例、溶媒 E C, 線幅 110Hz、T<sub>2</sub>=1.7ms)

## 文 献

- [1] P. P. Man, Mol. Phys. 1990, 69, 337-346.
- [2] P. P. Man, Mol. Phys. 1991, 72, 321-331.
- [3] S. Indris, P. Heitjans, R. Uecker, B. Roling, J. Phys. Chem. C 2012, 116, 14243-14247.
- [4] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [5] K. Hayamizu, S. Seki, Phys. Chem. Chem. Phys. 19, (2017) 23485-23491.
- [6] J. Emery, T. Šalkus, A. Abramova, M. Barré, A. F. Orliukas, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 26173-26186.
- [7] J. Emery, T. Šalkus, A. Abramova, M. Barré, J. Phys. Chem. C, 2016, 120, 26235-26243.
- [8] A. Vyalikh, M. Schikora, K. P. Seipel, M. Weigler, M. Zschornak, F. Meutzner, W. Mückgesang, T. Nestler, V. Vizgalov, D. Itkis, A. F. Privalov, M. Vogel, D. C. Meyer, J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 13968-13977
- [9] M. Kaus, H. Stöffler, M. Yavuz, T. Zinkevich, M. Knapp, H. Ehrenberg, S. Indris, J. Phys. Chem. C 2017, 121, 23370-23376
- [10] S. Hashimoto, K. Kose, T. Haishi, Magn. Reson. Med. Sci. 2014, 13, 285-291. Doi:10.2463/mrms.2013-0114.
- [11] K. Hayamizu, <sup>7</sup>Li spin echo NMR diffusion studies, *Ann. Rep. NMR Spectro.*, 2019, 98, 57-123. ISSN 0066-4103, <https://doi.org/10.1016/bs.anmr.2019.04.002>

## 付録 1. $T_1$ について (実践的アプローチ)

緩和時間の議論は長い歴史があり理論的に実験的に測定結果についても多岐にわたっているが、ここでは電解質研究で役立つような話に限る。NMR の緩和解析のスタートは BPP 式 (Bloembergen, Purcell and Pound) である。今回調べたら 1948 年の論文“Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Absorption” [1] は 37 ページに及ぶ論文で、 $T_1$  について基本的な記述がなされている。実験を行う上で使いやすい式としては、1996 年に発行された Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance に D. D. Traficant による解説 “In Relaxation” [2] を参照する。

NMR の縦緩和 ( $T_1$ ) は一般に BPP (Bloembergen-Purcell-Pound) 式で表される。観測共鳴周波数  $\nu_0$  (角周波数  $\omega_0=2\pi\nu_0$ ) において、核が格子 (分子運動、回転運動など) と相互作用をして緩和する時の相関時間を  $\tau_c$  とする。スピン-格子緩和時間  $T_1$  は(1)式で与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = C \left( \frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_c^2} \right) \tau_c \quad (1)$$

$C$  は緩和機構に基づいて異なった式が与えられている (後述)。液体では多くの場合、NMR を測定する角周波数  $\omega_0$  に対して相関時間  $\tau_c$  が短い (運動が速い) ので  $\omega_0\tau_c \ll 1$  が成立する。これは Extreme Narrowing Condition といわれ、多くの液体がこの条件を満たす。(1)式において  $\omega_0\tau_c = 0$  とすると、 $1/T_1 \propto \tau_c$  となり、相関時間が短くなる (分子運動が速くなる) と  $T_1$  は長くなる。一般に温度が上がれば  $T_1$  は長くなる。一方固体の場合は緩和に寄与する分子運動が遅いため  $T_1 \propto \tau_c$  となり、温度低下とともに運動が遅くなり  $T_1$  は長くなる。 $\omega_0\tau_c \approx 1$  (厳密には  $\omega_0\tau_c = 0.616$ ) の時に(1)式の  $1/T_1$  は最小値になる。運動のモードが多数ある固体などでは、広い温度範囲で多数個の最小値を示す場合があるので、 $T_1$  の極小値 (minimum value,  $T_{1m}$ ) と言われる。温度変化によって  $T_{1m}$  を示す物質の例としてはメチル基回転などがある柔軟な固体、無機リチウム伝導体 (低温領域)、高分子電解質にドーブされている Li イオン、イオン液体、濃厚な電解液などが思い当たる。ここでは液体、イオン液体、高分子電解質を中心に緩和機構について述べる。固体サンプルでは分子が単独に存在しないうえに相変化などの複雑さを加算して議論する必要がある。

### 1. BPP 式における $T_1$ の極小値

$T_1$  の温度依存性を観測すると  $T_1$  に極小値がみられることがある。著者らはイオン液体で報告してきたが濃厚電解液でも  $T_1$  の極小値が観測されたので、解りやすいように具体的に説明する。(1)式において

$\left( \frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_c^2} \right) \tau_c$  を考える。 $\omega_0\tau_c = 2\pi\nu_0\tau_c = 0.616$  の時に  $T_1$  は極小値 (Relaxation rate,  $1/T_1$  で表すと極大

値)をとることがわかっている。括弧の中は  $\tau_0$ ,  $\omega_0$  に関係なく計算できて、2.3136 になる。極小値を示す温度で、 $\tau_0 = 0.616 / 2\pi\nu_0$  となるので、極小値の相関時間  $\tau_0$  を観測周波数  $\nu_0$  から計算できる。すなわち  $\tau_0$  は観測周波数に依存する。例えば 9.4T の SCM の場合、 $^1\text{H}$ : 399.8 MHz、 $^{19}\text{F}$ : 376.1 MHz、 $^7\text{Li}$ : 155.4 MHz とする  $T_1$  の極小値 ( $T_{1m}$ ) は  $\omega_0\tau_0 = 0.616$  の関係から  $\tau_0(^1\text{H})$ :  $2.5 \times 10^{-10}\text{s}$ 、 $\tau_0(^{19}\text{F})$ :  $2.6 \times 10^{-10}\text{s}$ 、 $\tau_0(^7\text{Li})$ :  $6.3 \times 10^{-10}\text{s}$

$^{10}\text{s}$  となる。(1)式から  $C = \frac{1}{2.3136\tau_0 T_{1m}}$  となる。すなわち極小値で観測した  $1/T_{1m} [\text{s}^{-1}]$  を  $2.3136\tau_0$  で割れば実験定数  $C$  ( $v_0$  に依存する) が求まる。 $C$  値は緩和機構に基づく理論式が与えられているが、その議論と関係なく  $C$  の実験値を求めることができる。 $C$  値が決まれば(1)に基づいて、 $T_1$  の観測値から相関時間  $\tau_c$  を算出できるので、温度に依存した  $T_1$  値から温度に依存した  $\tau_c$  値を求めることができる。 $T_1$  値は観測周波数に依存するが、 $\tau_c$  値は分子固有の運動の定数である。また Arrhenius プロットが直線になれば単一の緩和過程を仮定できるので活性化エネルギーを推算できる。NMR の歴史において  $T_1$  の極小値観測から議論を深められるので、広い範囲の温度変化や複数の観測周波数観測によって  $T_{1m}$  を観測する研究が多数報告されている。

## 1. 双極子相互作用

ここでは天然存在比が 1 に近く  $I = 1/2$  の  $^1\text{H}$  と  $^{19}\text{F}$  を中心に述べることにする。分子内に存在する同一の  $\gamma$  の核種の間 (H,H や F,F) の双極子相互作用による緩和機構を考える。この時、(1)式における  $C$  は

$$C = \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 \sum_j \frac{1}{r_j^6} \quad (2)$$

で与えられている。 $\gamma$  は該当する核の磁気回転比、 $\hbar = h/2\pi$  は換算プランク定数、 $r$  は双極子を形成する H、H 間距離、あるいは F、F 間距離である。分子内に複数の H-H あるいは F-F 双極子が存在することもある。 $C$  を計算するためにはターゲットになっている核 (例えばプロトン) に隣接するすべてのプロトンとの距離  $r_j$  について計算しなければならない。分子構造を計算は容易になっているので原子間距離から、 $\sum 1/r^6$  を計算するのも容易である。 $\sum 1/r^6$  では距離が大きくなれば寄与は少なくなる。H-F 双極子 (異核種間) に対しては(2)式とは異なった式が与えられている。

例えば、 $\text{H}_2\text{O}$  分子を考えてみる。OH の結合距離 (95.8pm) と HOH の角度 ( $104.5^\circ$ ) から計算した H-H 間距離は  $1.51\text{\AA} = 151 \text{ pm} = 1.51 \times 10^{-8} \text{ cm}$  となる。NMR の緩和理論に基づいて H-H 双極子 (Dipole) が外部磁場方向に対して等方的な運動をしていると考える。ここで(2)式に従って  $C$  の値を計算してみよう。まずは CGS (cm, g, s, gauss) 単位系で計算する。

$$\begin{aligned} \hbar &= 1.054 \times 10^{-27} \text{ erg s} \\ \gamma_{\text{H}} &= 2.6752 \times 10^4 \text{ gauss}^{-1}\text{s}^{-1} \\ r &= 1.51 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ C &= \frac{3}{10} \times (2.6752 \times 10^4)^4 \times (1.054 \times 10^{-27})^2 \times \left(\frac{1}{1.51 \times 10^{-8}}\right)^6 \\ &= 0.3 \times (51.22 \times 10^{16}) \times (1.1109 \times 10^{-54}) \times (0.084 \times 10^{48}) = \underline{1.43 \times 10^{10} [\text{s}^{-2}]} \end{aligned}$$

次に国際単位系 (SI 単位系、m, kg, s, Tesla) を用いる。

$$\begin{aligned} \hbar &= 1.054 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ \gamma_{\text{H}} &= 2.6752 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1} \\ r &= 1.51 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

単純に理論式に代入して計算すると  $C = 1.43 \times 10^{24} [\text{s}^{-2}]$  になり桁があわない ( $10^{14}$ )。CGS-ガウス単位系を SI 単位系に変換する時に、明確な 1 : 1 の対応が取れていないことが知られている。BPP 式においてエネルギー項と磁気回転比が共存する場合は CGS-Gauss 単位系が正しい値を与える。

400 MHz、30 °C における H<sub>2</sub>O の T<sub>1</sub> 値は 3.3 s であった (純度不明)。 (1) 式に  $C = 1.43 \times 10^{10}$  および  $\omega_0 = 2\pi \times 400 \times 10^6 = 2.51 \times 10^9$ 、観測 T<sub>1</sub> 値を代入して計算を試みた。  $\tau_c = 4.2 \times 10^{-12}$  s と計算できた。 T<sub>1</sub> 値は観測周波数に依存するが、  $\tau_c$  値は分子の運動性を表す固有な値である。 H<sub>2</sub>O の構造については水素結合、クラスター形成等多様な研究がなされている。 NMR から推算された H-H 双極子の分子運動の相関時間  $\sim 10^{-12}$  s はこのような議論と矛盾しない。

3 回回転軸がある場合 (CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub> など) はサンプルの NMR において、 CH<sub>3</sub> あるいは CF<sub>3</sub> の T<sub>1</sub> の緩和機構の理論式は

$$C = \frac{9}{20} \gamma^4 \hbar^2 \frac{1}{r^6} \quad (3)$$

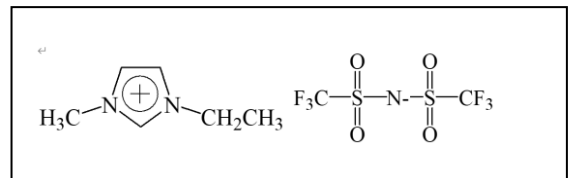
になり、  $r$  は H-H 間距離あるいは F-F 間距離である。

CH<sub>3</sub> の H-H 間距離あるいは CF<sub>3</sub> の F-F 間距離がわかれば、 (3) 式の計算ができる

実際に TFSA の CF<sub>3</sub> について計算してみよう。 F-F 間距離は 2.17 Å と計算されている。  $\gamma_F = 2.5181 \times 10^4 \text{ gauss}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であるので

$$C = \frac{9}{20} (2.5181 \times 10^4)^4 (1.054 \times 10^{-27})^2 / (2.17 \times 10^{-8})^6 = 1.92 \times 10^9 [\text{s}^{-2}] .$$

実例としてイオン液体 EMIm-TFSA の TFSA を 254.2 MHz (<sup>19</sup>F) で観測したとき <sup>19</sup>F T<sub>1</sub> は観測温度範囲 (-20~80°C) で極小値は見られずに温度上昇とともに T<sub>1</sub> は長くなり、 Extreme narrowing condition を仮定できる ( $\omega_0 \tau_c \ll 1$ )。 (1) 式は単純に  $1/T_1 = 5 \times C \times \tau_c$  になる。 30 °C で観測したとき T<sub>1</sub> = 1.23 s であった。 計算した C 値と T<sub>1</sub> の観測値を代入すると、  $\tau_c = 8.5 \times 10^{-11}$  [s] と計算できる。 254.2 MHz に極小値での相関時間  $\tau_0 = 0.616 / (2\pi \times 254.2 \times 10^6) = 3.86 \times 10^{-10}$  [s] になり測定温度範囲では観測されていない。 30 °C で計算した相関時間より一桁遅い (低温部に極小値がある筈)。 一方、 EMIm の NCH<sub>3</sub> は N-C 周りに 3 回回転軸があるが、 観測温度範囲で明確な極小値 (約 5 °C) を示す。 極小値から求めた実験値の相関時間は 30 °C の時  $\tau_c = 1.3 \times 10^{-10}$  s となる。 NCH<sub>3</sub> においては 3 回軸周りの回転が仮定できるが、 N-C 軸周りの回転が遅くないために、 EMIm 全体の分子運動の速さに強く影響を受けて相関時間は遅くなると考えられる。 TFSA の分子構造を考慮すれば TFSA 全体の分子運動とは切り離された S-CF<sub>3</sub> の軸周りの速い回転が仮定できる [3]。 T<sub>1</sub> の緩和機構に関する議論は単純でなく分子運動に対する知見を売るためには洞察力が必要である。



## 2. 四極子相互作用

I=3/2 の <sup>7</sup>Li、<sup>23</sup>Na は核四極子核であるので、<sup>7</sup>Li、<sup>23</sup>Na 等の緩和機構は四極子相互作用によると考えられている。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\omega_q^2}{50} \left( \frac{1}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \tau_c \quad (4)$$



ここで  $\omega_q = 2\pi\nu_q$ 、 $\nu_q = e^2qQ/h$  で  $\nu_q$  四極子結合定数 (quadrupolar coupling constant) である。 $Q$  は核四極子モーメントであり核固有の定数である (表 1 参照)。 $eq$  は核と相互作用する電場勾配であり、溶媒などが形成する核の周りの電子雲の対称性が関係する。四極子核と電場勾配の相互作用は核四極子 (eqQ) 効果といわれている。eqQ 効果が大きくなれば  $T_1$  は短くなる。

実際に  $\nu_q$  を計算してみよう。例としてイオン液体に Li 塩をドープした系を取り上げる。

EMIm-TFSA-Li の系で測定した  ${}^7\text{Li}$   $T_1$  では極小値が観測され  $T_{1m} = 0.272 \text{ s}$  (40 °C, 105 MHz) である。40 °C において  $2\pi\nu_0\tau_0 = 0.616$  の関係から  $\tau_0 = 0.616 / (2\pi \times 105.0 \times 10^6) = 9.34 \times 10^{-10} \text{ [s]}$  になる。

(4) 式から括弧の中を計算すると  $(\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_0^2} + \frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_0^2})\tau_0 = 2.3136 \times 9.34 \times 10^{-10} = 2.16 \times 10^{-9} \text{ [s]}$

$$\omega_q = 2\pi\nu_q = \sqrt{\frac{50}{T_{1m}}} / 2.16 \times 10^{-9} = \sqrt{85.1 \times 10^9} = 29.2 \times 10^4, \quad \nu_q = 46.4 \times 10^3 \text{ Hz} = 46.4 \text{ kHz}$$

また EMIm-FSA-Li 系では  $T_{1m}$  は 0.581s (-20°C) であった。同様の計算から  $\nu_q = 31.8 \text{ kHz}$  になる。

これらのイオン液体系では Li は 2 個の TFSA と溶媒和している。FSA 系では 2 個あるいは 3 個の FSA が Li を取り巻いている。アニオンの溶媒和が Li の周りの対称性に影響していると考えられる。Li-FSA の方が Li-TFSA よりも Li に対して対称性の良い空間を形づくっていると考えられる。極小値を示す温度差 (40 °C-TFSA >> -20 °C-FSA) も  $\nu_q$  の大きさの差異と合致しているといえよう。1 章の無機固体電解質のスペクトル線の分裂幅と整合性がある。

溶液の  ${}^7\text{Li}$ 、 ${}^{11}\text{B}$ 、 ${}^{23}\text{Na}$  などでは eqQ 効果は  $T_1$  に影響するが、電解液の場合線幅が広がることは稀である。 $T_2$  は多くの場合  $T_1$  に対応する長さになる。 ${}^7\text{Li}$  の場合、Li の周りの対称性がよく、粘度も低い水溶液中での  ${}^7\text{Li}$  の  $T_1$  は室温で ~25s、有機溶媒中では ~3s、イオン液体中では ~0.3 s である。しかしながら  ${}^{23}\text{Na}$  では  $Q$  が大きく、eqQ 効果が緩和時間に大きく影響する。水溶液中の  ${}^{23}\text{Na}$  の  $T_1$  は ~45ms であるが、粘度の小さい有機溶媒中で ~20ms、粘度が大きくなるとさらに短くなり、 ${}^7\text{Li}$  の  $T_1$  より遥かに短い。

#### 4. BPP 式に基づく相関時間 $\tau_c$ と $T_1$ の関係

NMR の教科書に記述してあるある  $\tau_c$  と  $T_1$  の関係を (4) 式に基づいて  $\nu_q = 30 \text{ kHz}$  あるいは  $48 \text{ kHz}$  を仮定し 155 MHz と 78 MHz で観測した時に計算して Fig.1 に示す。電解質では  ${}^7\text{Li}$  が極小値を示すことが多い。横軸は相関時間  $\tau_c$  で縦軸は  $T_1({}^7\text{Li})$  である。

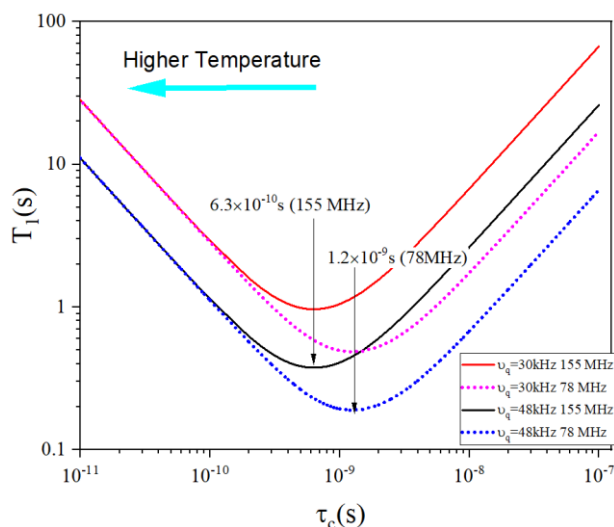


Figure 1. The relationships between  ${}^7\text{Li } T_1$  and correlation time  $\tau_c$  based on the BPP equation (4). The observing frequencies are 155 MHz (solid red and black) and 78 MHz (dotted red and black). The assumed quadrupolar coupling constants are  $\nu_q = 30$  kHz (red) and  $\nu_q = 78$  kHz (black). At the minimum points,  $\tau_0 = 6.3 \times 10^{-10}$  s and  $1.2 \times 10^{-9}$  s for 155 and 78 MHz, respectively.

Fig. 1 からわかるように、観測周波数 155 MHz の時、極小値の  $\tau_0$  値は  $6.3 \times 10^{-10}$  s になり、四極子結合係数  $\nu_q$  値には影響されないが、 $T_1$  値は変化する。観測周波数 78 MHz の時  $\tau_0$  は  $1.2 \times 10^{-9}$  s であり、観測周波数に依存する。極小値より  $\tau_c$  が小さくなる = 運動が速くなる高温領域では温度上昇とともに  $T_1$  は長くなる。逆に  $\tau_c$  が大きくなる = 運動が遅くなる低温領域では温度が下がると  $T_1$  は長くなる。極小値での  $T_1$  値が観測できれば(4)式 (あるいは(1)式) から、四極子結合定数(あるいは双極子相互作用定数) の実験値が計算できる。 $2\pi\nu_q\tau_0 = 0.616$  の関係から観測周波数が小さい場合は  $T_1$  極小値は  $\tau$  の長い方向 (低温方向) へ移動し、 $T_1$  極小値は値は短くなる。多数の観測周波数で  $T_1$  の温度依存性を測定すれば緩和機構について重要な情報が得られる。言い換えれば分子運動に関する詳細が解明できる。Fig. 1 は緩和機構が単一であることを仮定しているので、温度によって多様な緩和機構がある場合には重ね合わせになる。もし単一の緩和機構で説明できるならば、温度に依存した相関時間が求められる。

${}^7\text{Li } T_1$  の温度依存性を観測の時、極小値を示す温度は相関時間を考慮するとき重要である。イオン液体中や高分子電解質で  ${}^7\text{Li } T_1$  では高温側で観測される。通常の電解液の  ${}^7\text{Li } T_1$  で極小値は観測されていない。最近話題になっている濃厚電解液では  ${}^7\text{Li}$  に加えて  ${}^1\text{H}$  や  ${}^{19}\text{F}$  (FSA) でも  $T_{1\text{min}}$  が観測される場合もある。高温範囲は Extreme narrowing condition ( $\omega_0\tau_c \ll 1$ ) で記述されており、温度上昇とともに  $T_1$  は長くなり、 $\tau_c \propto 1/T_1$  である。 $\tau_c$  あるいは  $1/T_1$  の Arrhenius-plot が直線になる領域での活性化エネルギーが求められる。無機固体電解質では  ${}^7\text{Li } T_1$  の極小値は多くの場合低温領域にあり、室温から温度を上げると  ${}^7\text{Li } T_1$  は長くなる傾向にあり、 $T_1$  の挙動は液体のようである。また、たまたま極小値が室温付近にあると温度変化すると、 ${}^7\text{Li } T_1$  は温度依存性が小さい(活性化エネルギーは小さい)こともある。ここで注意しておきたいことは、 ${}^7\text{Li}$  の緩和のモードが単一であるならば(4)式が成立するが、温度によって固体電解質の構造変化が伴う場合は複雑化する。

${}^7\text{Li } T_1$  の主要な緩和機構は四極子相互作用であり、 ${}^7\text{Li}$  は球対称をしているので、回転運動が  ${}^7\text{Li } T_1$  に寄与しない。すなわち分子内運動はないので  $\tau_c$  に寄与するのは Libration のような局所的な  $\text{Li}^+$  の運動である。

## 文献

1. N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Absorption Phys. Rev. 73, 679(1948) DOI : 10.1103/PhysRev.73.679
2. D.D.Traficant, In Relaxation, D.M.Grant, R.K.Harris, Eds. Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 6, p 492, Wiley, New York 1996
3. K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, Y. Umebayashi, Nuclear magnetic resonance studies on the rotational and translational motions of ionic liquids composed of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and bis(fluorosulfonyl)amide anions and their binary systems including lithium salts. *J. Chem. Phys.* **135**, 084505 (2011) doi:10.1063/1.3625923

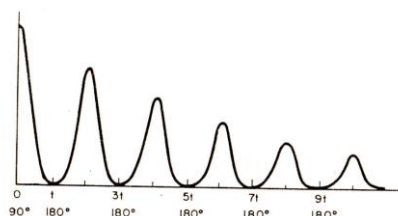
## 付録 2. $T_2$ について

本文では述べたように  $T_2$  は Hahn-Echo 法で測定することが拡散測定では重要である。特に  $T_2$  が短い時には、拡散測定条件設定に欠かせないパラメータである。分子内の spin-spin 相互作用による  $T_2$  の理論式として 1955 年ごろ (5) 式が与えられている。

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{intra} = \frac{3}{20} \gamma^4 \hbar^2 \left(\frac{1}{r^6}\right) \left(3 + \frac{5}{1+\tau_c^2 \omega_0^2} + \frac{2}{1+\tau_c^2 \omega_0^2}\right) \tau_c \quad (5)$$

この式は  $T_1$  の式と類似しており、高温領域 ( $\omega_0 \tau_0 \ll 1$ ) では事実上  $T_1 = T_2$  となる。 $T_{1m}$  より低い温度領域では  $T_2 \ll T_1$  という図が教科書に示されている。

$T_2$  測定値は磁場の均一性による影響を受ける上に粘性の低い溶媒では拡散の効果を受けることが実験的に示された。これらの外的な要因を排除するため Carr-Purcell が多重パルスを提案し、いわゆる Carr-Purcell-Spin-Echo (CPSE) 法と言われている (H. Y. Carr, E.M.Purcell, Phys. Rev., 94,630 (1954))。パルス系列を示す。



図は J.W.Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe, “High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy” Vol.1, pp55 (1965) からコピーした。CPSE 法においては  $180^\circ$  パルスを多重に照射して Echo シグナルの減衰を測定する方法であり、拡散効果などの外的な要因は除外できると考えられている。 $T_2$  値  $\sim$   $T_1$  値になることを実証することには意味があるかもしれない。 $T_1$  値を計測した後で CPSE 法による  $T_2$  値を求める意味は少ないと思われる。

$T_2$  測定の基本パルス系列は Hahn-Echo 法であり、この時の  $T_2$  測定値には理論的な分子内の  $T_2$  (式 9) に加えて外的要因による効果が含まれて、外的要因効果を解明できないために、 $T_2$  測定から  $T_1$  解析と同じような分子運動について知見を得ることはできない。CPSE 法が論じられていた時代は水溶液系や  $\text{CCl}_4$ 、Benzene、Chloroform などの有機溶媒系で粘度は小さい場合が多く、拡散の効果が  $T_2$  に含まれたかもしれない。

電解液では厳密な  $T_2$  値から分子運動に関する情報を得ることはない。拡散測定では Hahn-Echo パルス系列に PFG を組み込んでいる。拡散測定の測定パラメータを決めるための  $T_2$  値であり、サンプル情報を含まない CPSE 法による  $T_2$  値は意味がない。実際に Hahn-Echo 法で求めた  $T_2 < T_1$  の関係にあり、 $T_2$  値は常に  $T_1$  値より短くなるが、極端に短くなることは稀である。

おわりに NMR になじみのない電気化学分野の学生さんたちをターゲットに書き始めたが、専門的な話に踏み込んでしまったかもしれない。理論式に測定値を代入して解析することができるように単位を含めて数値をいれた実用式を示した。