OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	パルス磁場勾配NMR法を用いた自己拡散係数測定
Author(s)	今井, 康仁; 右手, 浩一; 北山, 辰樹 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2003, 124, p. 8-12
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5269
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

パルス磁場勾配NMR法を用いた自己拡散係数測定

基礎工学研究科　今井康仁、右手浩一、北山辰樹（内線6232）
理学研究科　佐藤尚弘

E-mail: ute @chem.es.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

パルス磁場勾配（Pulsed Field Gradient；PFG）NMRを用いて拡散係数を測定する方法はかなり以前から知られており[1]、近年ではHMQCなどの2次元NMR測定などにも必要なPFGを有したプローブが普及し、PFG-NMR測定は身近なものになりつつある。その応用分野も、溶液だけではなくコロイド[2]やゲル電解質などのリチウム電池の研究[3]への適用にまで拡がっている。また、複数の分子種からなる混合物を拡散係数の違いによりスペクトルを分離することができるDOSY（Diffusion-ordered NMR Spectroscopy）測定法[4]の出現により、NMRによる拡散測定の分野はさらに注目されるようになった。本稿では、750MHz ^{1}H PFG-NMRを用いた拡散係数測定の精度と正確度の検討、ならびに、高分子溶液物性測定への応用について述べる。

拡散係数の測定方法としては、動的光散乱法（DLS）がより一般的に用いられている。ただし、DLS測定により相互拡散係数（D_m）が得られるのに対し、PFG-NMRで求められるのは自己拡散係数（D_s）であるという違いがあり、無限希釈条件でない限り両者は一致しない。溶液中での高分子のD_sとD_mとの間の関係式として、次式(1)が提唱されている。

$$D_m = D_s \frac{M}{RT} \frac{\partial \Pi}{\partial c} (1 - \bar{v}c) \tag{1}$$

式中のM、R、Π、c、$\bar{v}$はそれぞれ、分子量、気体定数、浸透圧、溶液の濃度、部分比容である。屈曲性高分子の準希薄溶液について、式(1)の関係式が成立しないという報告がいくつかある[5]。一方、球状蛋白質の水溶液系については式(1)が成立しているという結果が最近報告された[6]。このように、式(1)の関係が成立するか否かは、いまだに決着のついていない問題である。本研究では、溶液中で半屈曲性高分子としてふるまうことが知られているセルロース誘導体の一種、Cellulose tris (phenyl carbamate)（CTC；図1）のテトラヒドロフラン（THF）溶液について、PFG-NMRによりD_sとその濃度依存性を調べ、DLS測定

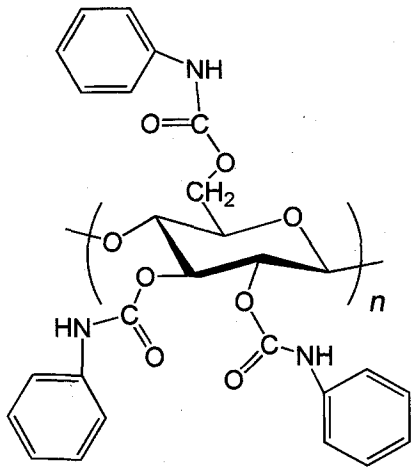

図1　Cellulose tris (phenylcarbamate) (CTC)

の結果（D_m）から式(1)により計算された値と比較することで、半屈曲性高分子に関して理論式(1)が成立するかどうかの検討を行った。

2．PFG-NMR による拡散係数測定の原理

図2は、Stejskal と Tanner により考案された、拡散係数測定のためのパルス系列である[1]。

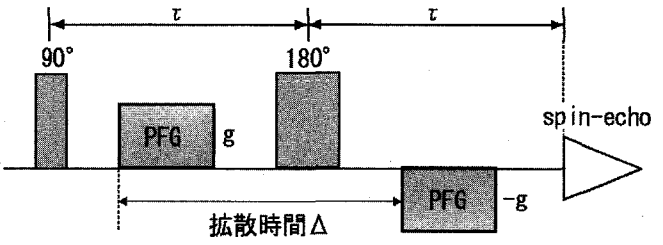

図2　PGSE 法のパルス系列

これは、スピンエコーのパルス系列に正負の PFG を組み合わせたもので、PGSE (Pulsed-Gradient Spin-Echo) 法と呼ばれる。最初の90°パルスによって生じた横磁化は、はじめは位相が揃った（コヒーレント）状態であるが、強度（g）と長さ（δ）の等しい正負の PFG が与えられている間（Δ；拡散時間）に分子が磁場勾配方向に移動すると、横磁化のコヒーレンスが失われ、エコー強度（I）が減衰する。いわば、最初の90°パルスにより Encode した位置情報を拡散時間後に Decode すると、自己拡散により移動した分子の分だけ I が減衰するのである。この現象を利用して、Δ、δ、g のいずれか一つを変化させ、他を一定にして I を測定することにより、拡散現象を捉えることができる。通常、g を変化させて測定を行う。γ を核磁気回転比とすると、I は g の関数として以下の式(2)で表される。

$$I(g) = I(\theta) \exp\left[-(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)\, D\right] \tag{2}$$

試料が単一の分子種のみからなる場合、拡散係数 D は式(2)から簡単に求まるが、分子量分布を持つ高分子の場合は、以下の式(3) のようになる。

$$I(g) = \int_0^\infty G(D) \exp\left[-(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)\, D\right] \tag{3}$$

なお、$G(D)$ は D の分布関数を表す。

式(3)の関係から、$I(g)$ をもとにして D の分布関数を求めるためには、逆ラプラス変換（ILT）の操作が必要で、一義的な解が得られにくいうえにデータのノイズの影響を受けやすい。これまで、ILT のための多数のアルゴリズムが考案されており、式(3)タイプの解析には、CONTIN [7, 8]、MEM（Maximum Entoropy Method）[9]などが用いられている。特に CONTIN は条件設定の柔軟性が特徴で信頼性も高い。

このような解析法で、混合物のスペクトルを拡散係数の違いにより分離するのが DOSY 法である。多くの場合、DOSY 法による解析結果は、NMR スペクトルを横軸に、それぞれのピークに対応する拡散係数を縦軸に示した、一種の二次元 NMR スペクトルとして表される。

3．実験方法

既報により合成され分子量分別した CTC 試料 F20（重量平均分子量 $Mw = 3.94 \times 10^4$、分子量分布 $Mw/Mn = 1.06$）[10] を THF-d_8 に溶解させ、6種類の濃度の溶液を調製した。これらについて

25℃で PFG-NMR 測定を行った。NMR 分光計は大阪大学ベンチャービジネスラボラトリーの Varian Unity-Inova 750を用い、NMR プローブには PFG コイル(最大60G/cm)を有した^{1}H {^{15}N-^{31}P} id プローブを用いた。試料溶液は二重試料管(図3)の内管 (2 mm o.d.;液量60 μL) に入れ、外管には THF-d_8を満たした。パルス系列には DBPPSTE (Dosy Bipolar Pulse Pair STimulated Echo ;図4)を用いた。試料溶液の濃度、および測定の際のパラメータを表1に示す。

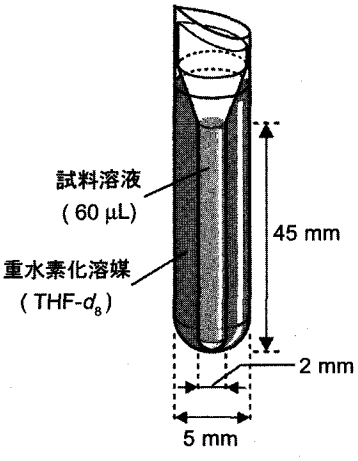

図3　二重試料管

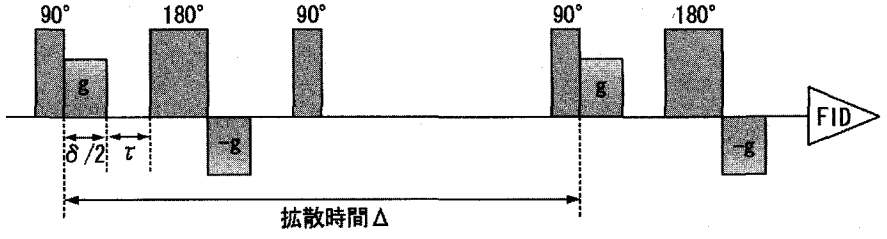

図4　DBPPSTE 法のパルス系列

表1　PFG-NMR 測定条件[a)]

試料	濃度 g/cm^3	積算回数[b)]	gの設定範囲[c)] G/cm	拡散時間Δ ms
1	7.4×10^{-2}	16	14~60	800
2	4.7×10^{-2}	16	14~60	500
3	2.5×10^{-2}	64	20~60	200
4	9.6×10^{-3}	128	20~60	200
5	3.8×10^{-3}	128	20~60	200
6	1.4×10^{-3}	128	20~60	200

a) τ=0.3ms、δ=2 ms
b) 繰返し時間14秒
c) それぞれの範囲で20段階に変化させた

4. 結果および考察

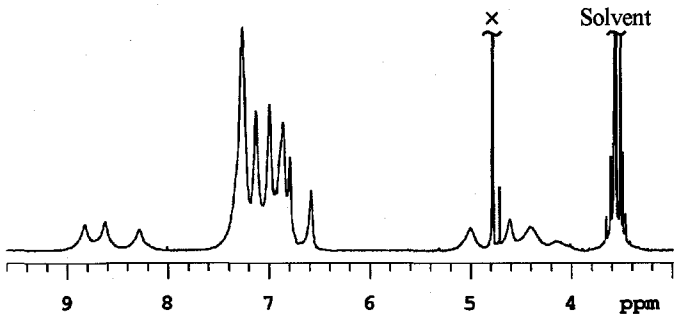

図5　CTC の^{1}H NMR スペクトル (750MHz、THF-d_8、25℃)

まず、試料の^{1}H NMR スペクトルを示す。(図5) 7 ppm 前後のピーク群はフェニル基の吸収によるものと帰属され、PFG-NMR 測定ではこのピークの減衰 (図6) によりD_sを求めた。

以上の測定データから指数関数フィッティング法 (DECRA)、逆ラプラス変換法 (CONTIN)、最大エントロピー法 (MEM) を用いてD_sの分布関数を求めた。PFG-NMR 測定から直接求まるD_sは重量平均値であり、DLS 測定から求まる値は Z-平均値である。そこで両者の値を比較するために、以前に DLS 測定より得られた無限希釈状態での拡散係数と分子量の関係を用いて、CONTIN および MEM により求められた重量平均値を Z-平均値に換算した。(表2)

3種類の解析法による重量平均値はほぼ10%以内の範囲で一致しているが、最低濃度でのCONTINの結果は他の2つの解析法による値と大きく異なっている。一般に、CONTINを用いた解析ではシグナル強度の影響が顕著であるとされており[11]、本研究でもこのような低濃度ではNMRスペクトルのシグナル強度が弱く、解析時にノイズの影響を受けたと考えられる。

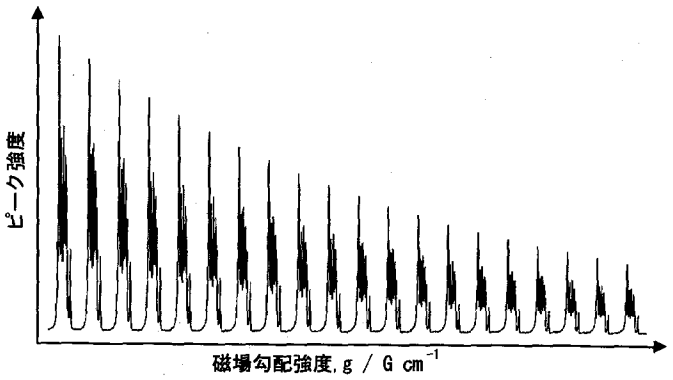

図6　フェニル基の吸収のピーク強度の変化

表2　PFG-NMR測定より得られたD_sの重量平均値（W）およびZ-平均値（Z）

試料	濃度	Ds / 10^{-11} m^2 s^{-1}				
	10^{-2} g cm^{-3}	DECRA (W)	CONTIN (W)	MEM (W)	CONTIN (Z)	MEM (Z)
1	7.4	1.99	2.04	2.09	1.85	1.72
2	4.7	3.42	3.42	3.51	3.40	2.44
3	2.5	5.20	5.33	5.18	4.92	3.82
4	0.96	7.16	7.54	7.98	6.67	6.82
5	0.38	8.30	8.99	8.43	7.45	7.84
6	0.14	8.81	10.1	8.71	7.42	8.39

また、重量平均値からZ-平均値へ換算すると、低濃度のものほどその比（重量平均値／Z-平均値）が大きくなっている。これは、低濃度のものほど拡散係数の分布が広いことを意味する。ただし、前述のように、用いたCTCは分子量分別されておりその分布は十分に狭いものである。それにもかかわらず拡散係数に分布が存在しその分布が濃度に依存していることは非常に興味深く、一般に希薄溶液になればなるほど分布は狭くなると考えられる傾向があるが、本結果はその逆であった。

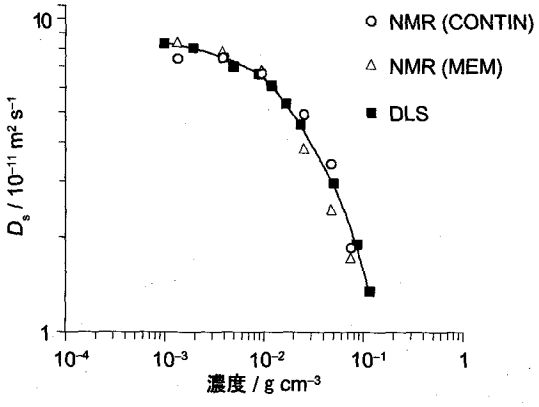

図7　PFG-NMRとDLSによる結果の比較

以上の結果を、ほとんど分子量の等しいCTC試料F19（Mw =4.06×10^4、Mw／Mn = 1.08）の、動的・静的光散乱から求められたD_mと式(1)から計算されたD_sの値と比較した。（図7）

図より明らかなように、NMRで測定された濃度範囲では、その求められた値が光散乱による値とよく一致していることがわかる。この結果は、冒頭の式(1)がこの濃度範囲ではよい近似として成立していることを支持するものである。

5．まとめ

溶液中で半屈曲性高分子としてふるまうCellulose tris (phenyl carbamate) のTHF溶液について、PFG-NMR測定により自己拡散係数を測定した。解析においては3種の解析法を用いたが、それらの結果はほぼ同じ値を示した。また、試料の分子量分布だけでなく、拡散係数にも分布が存

在することがわかった。

また、PFG-NMRにより求められた自己拡散係数の値は、光散乱測定および自己拡散係数と相互拡散係数に関する理論式(1)により計算された値とよい一致を示し、この系では理論式が成立していることが明らかになった。

本研究では拡散測定専用ではない通常のPFGプローブを用いており、磁場勾配強度の最大値は高々60G／cm程度である。我々が扱う高分子は拡散係数が比較的小さく、この制限のもとで拡散係数を測定するには拡散時間を長くとる必要があるため、個々のエコー信号強度が弱くなってしまう。また、高分子溶液では理論的要請から可能な限り無限希釈状態に近づける必要があり、スペクトル強度はさらにシビアとなる。しかし、本研究で用いたような高磁場NMR装置を用いることでこれらの問題はかなりの程度解決される。高磁場NMRの持つ高い感度を生かすことで、拡散測定の方法として、DLSと相補的な実験手法としてのPFG-NMRによるアプローチが重要になるものと期待できる。

6．謝　辞

750MHz NMR装置を使用させていただいた、大阪大学ベンチャービジネスラボラトリーに感謝いたします。

7．参考文献

[1] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).

[2] J. E. Tanner, E. O. Stejskal, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1768 (1968).

[3] K. Hayamizu, Y. Aihara, S. Arai, and C. G. Martinez, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 519 (1999).

[4] 総説として、C. S. Johnson Jr., *Prog. NMR. Spectrosc.*, **34**, 203 (1999).

[5] W. Brown, P. Stilbs, R. M. Johnsen, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **20**, 1771 (1982).

[6] C. Le Bon, T. Nicolai, *J. Phys. Chem.* B, **103**, 10294 (1999).

[7] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 213 (1982).

[8] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **27**, 229 (1982).

[9] M. A. Delsuc. T. E. Mallavin, *Anal. Chem.*, **70**, 2146 (1998).

[10] F. Kasabo, T. Kanematsu, T. Nakagawa, T. Sato, A. Teramoto, *Macromolecules*, **33**, 2748 (2000).

[11] A. Chen, D. Wu, C. S. Johnson Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7965 (1995).