

LabVIEW を用いた固体 NMR スピナー格子緩和時間測定環境の構築と評価

日大生産工(院) ○村瀬晴紀

日大生産工 山根 庸平 山田 康治

【緒言】

近年、材料の多様化に伴い様々な化学物質が使用されるようになり、その解析にも様々な機器が使用されている。NMR は一般にスペクトルの位置や大きさ、波形などから分子の運動や構造を調べる際に使用されるが、核の運動そのものを観察する際にスピナー格子緩和測定が強力な手法となる。 T_1 は共鳴周波数のオーダーの原子・分子ダイナミクスに敏感であり、 T_1 の温度依存性を調べることで運動の情報が得られる。

例えばプロトンの場合、プロトン間の双極子－双極子相互作用により緩和が起きていると単純化したとき、 T_1 は以下の式に従う。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} M_{HH} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega\tau_c)^2} \right]$$

ここで相関時間 τ_c に関して次の式が成り立つ。

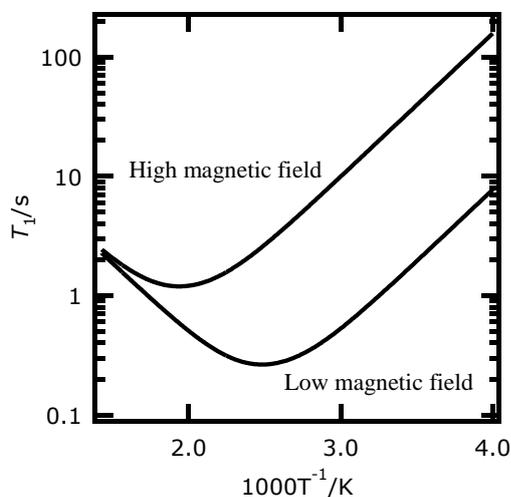


Fig. 1. Temperature dependences of the ^1H spin-lattice relaxation time for high and low magnetic fields.

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

上の2式から Fig. 1 に示す T_1 の曲線が得られ、共鳴周波数つまり磁場強度の違いにより極小の現れる温度が異なる。 T_1 が最小となる温度では $\omega\tau_c \approx 1$ であり最も緩和が速く起きている。このように T_1 の温度変化の観測から核の運動の活性化エネルギーや相関時間を見積もることができる。

これまで、我々は水素結合型固体酸塩のプロトン伝導性に関する研究を行ってきた。これらの物質の超プロトン伝導相におけるプロトン運動の相関時間は通常の分子運動に比べて長く、270 MHz (6.4 T) の磁石では T_1 の極小を観測することは困難であった。そこで Fig. 1 に示す様に、より低い磁場で T_1 測定を行ない極小の観測から運動の情報が得られると期待される。

本実験では 60 MHz (1.4 T) の永久磁石を用いた NMR の測定環境を構築し、スピナー格子緩和時間測定を行なった。

装置の制御には LabVIEW で作成したプログラムを用いた。LabVIEW は測定装置の制御やデータ収集を補助するグラフィカルなプログラミングソフトウェアで、これを用いてパルス間隔や測定管理および自動化、効率化をおこなった。

【実験方法】

LabVIEW によるパルスプログラムはスピナー格子緩和時間測定を行なうために一定強度のパルスを Fig. 2 (A) のようにパルス間隔 τ を

Construction and Evaluation of Environment for Measuring Solid State NMR
Spin-lattice Relaxation Time using LabVIEW Software

Haruki MURASE, Yohei YAMANE and Koji YAMADA

徐々に長くしながら試料に与えるようにプログラムした。Fig. 2 (B)に示す t に依存する磁化の回復曲線は巨視的磁化ベクトル M の平衡値である M_0 と z 軸方向の成分である M_z を用いて

$$M_z = M_0(1 - \exp(-\frac{t}{T_1}))$$

と表すことができ、Fig. 2 (B)を解析することによって緩和時間 T_1 を求めた。今回 LabVIEW で作成したプログラムは Fig. 3 のようになった。この図で下 2 枚のグラフは異なったサンプリング点で採取した磁化の回復をプロットしてある。

【結果と考察】

Fig. 4 に 6.4 T の超伝導磁石と 1.4 T の永久磁石を用いて測定した $\text{CsHSO}_4(\text{CHS})_{0.67}\text{-CsH}_2\text{PO}_4(\text{CDP})_{0.33}$ 固溶体のスピン-格子緩和時間の測定結果を示す。6.4 T の超伝導磁石を用いた測定結果では、緩和時間の極小が観測しきれず、正確な運動速度の見積もりが行えなかった。しかし今回作成した 1.4 T の永久磁石を用いた NMR によるスピン-格子緩和時間測定の結果からは、測定周波数の違いにより緩和時間の極小が観測されたため、二つの NMR からの情報を満たすようにフィットし、活性化エネルギーおよびプロトンの平均滞在時間である相関時間 τ_0 を求めた。活性化エネルギーは 12 kJ/mol となり、電気伝導度測定から見積もられた活性化エネルギー 30 kJ/mol よりも小さな値となった。また相関時間は

$$\tau_c = 7.6 \times 10^{-12} \text{ sec} \times \exp\left(\frac{12 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

となった。

【結言】

LabVIEW を用いてパルス間隔や測定の管理を行なえる NMR 測定環境を構築した。磁場強度の異なる二つの NMR から互いに情報を補い合うことでより多くの情報を集めることが出来た。

参考文献

S.M. Haile, D.A. Boysen, C.R.I. Chisholm, R.B. Merle, *Nature*, **410** (2001) 910-913.

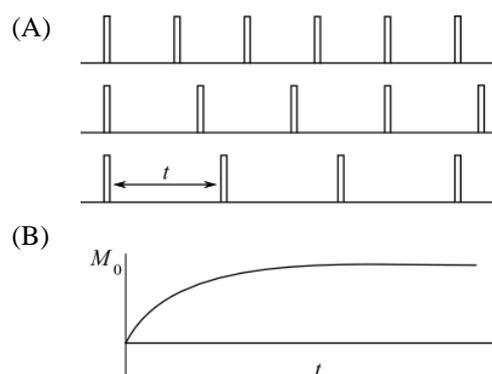


Fig. 2. (A) A train of 90° pulses and (B) relaxation curve of macroscopic magnetization.

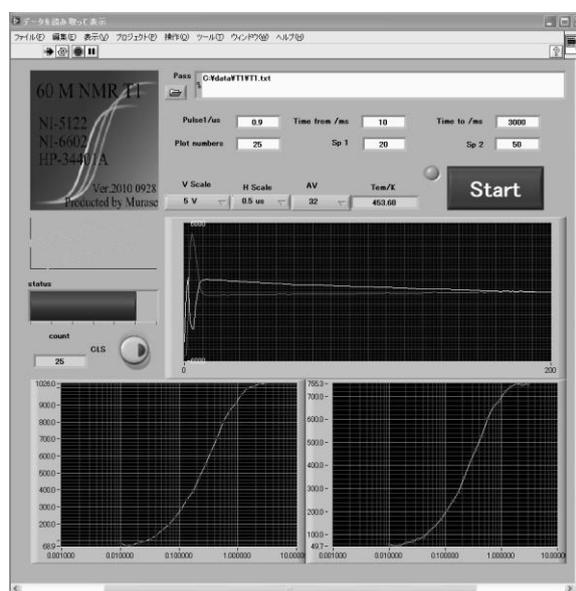


Fig. 3. Measurement screen of LabVIEW software.

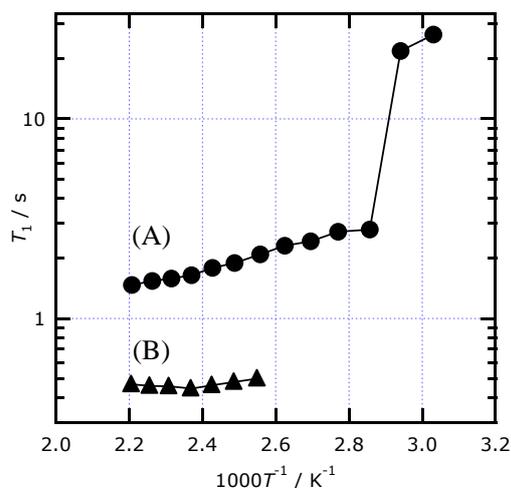


Fig. 4. Temperature dependences of the ^1H spin-lattice relaxation time of $\text{CHS}_{0.67}\text{-CDP}_{0.33}$ for (A) 6.4 T and (B) 1.4 T magnetic fields.