

## 実施課題名 多周波数NMR緩和測定による高分子物質のスペクトル密度関数と分子ダイナミクス

## 【背景】

高分子化合物の分子ダイナミクスは、その力学的や電気的物性といった高分子機能と密接に関係しているため、その評価は極めて重要である。特にNMR緩和速度は、高分子化合物の分子ダイナミクスに由来する局所磁場のゆらぎを反映するため、分子ダイナミクス評価指標として長年注目されてきた。しかし、用いる磁場の超高磁場化が進むに伴い、静磁場強度を固定した実験が主流となっている。そのため、静磁場強度可変のスピン緩和実験、すなわち、スピン格子緩和速度の共鳴周波数依存性計測は、その重要性にも係わらず、NMR分光の黎明期に比べて現在では困難となってきた。本課題では、スピン格子緩和速度の共鳴周波数依存性が、局所磁場のゆらぎのスペクトル密度関数の関数型の情報を含むことに着目し、典型的な高分子であるPMMAの溶液状態での分子ダイナミクスを明らかにすることを目的として研究を行う。得られる周波数依存性には、分子ダイナミクスの相関時間の分布やゆらぎの次元性といった他の方法では得難い情報が得られると期待している。このような周波数特性は、試料全体の電気特性として誘電緩和計測によっても取得可能な情報であるが、NMRでは原子・分子レベルでのスペクトル密度関数を与えるため相補的な手法となり得る (Fig.1)。

## 【実施内容】

本研究課題では、共鳴周波数可変の $^{13}\text{C}$ 核磁気緩和時間測定を行なった。その結果から、高周波数領域では、今まで500MHz以下の測定で見つかっていなかった緩和モードは存在しないようである。このことは重要で、PMMAに限らず、高分子材料の苛酷な状況での利用が増えており、高周波数領域もその一つである。その領域に新しいモードが存在しないことは、その領域での使用に際して、特段の考慮は不必要であることを示しており、重要な情報である。

高分子の分子運動の周波数依存性を知ることは重要である。誘電分散では、6桁に及ぶ測定は日常的に行われており、8桁に及ぶのも稀ではない。一方、誘電分散などでは、分子全体としての緩和モードについての情報しか得られないのに対し、NMRでは分子の各グループごとの緩和モードについての情報が得られるの特徴であり、今回、世界で初めて90~900MHzの広い範囲にわたっての各グループごとの緩和モードについての情報が得られたことは貴重であり、高分子科学の基礎研究、応用両面にわたって、情報が得られ、今後の発展に資することが大きいと思われる。PMMA一種類だけとは言え、高い周波数での緩和に関する情報が得られたことの意義は大きい。これは、各グループごとの緩和モードについての知見を得るのに、NMRが有効であることを示したものであり、基礎研究でこの分野の研究が広がることが期待でき、かつ応用分野でも新素材の設計に際し、その炉用が広がることが期待される。

高分子を含めた物質の分子・原子レベルでの分子運動のスペクトル密度関数を取得するには超高磁場でのNMR緩和実験が不可欠である。今回のような多周波数での実験で得られる知見は、電子デバイスの周波数特性の改善に関して分子・原子レベルで議論することができるため、デバイス工学への波及効果は大きい。特に、PMMAのナノ薄膜は、電界効果トランジスタの絶縁膜として用いられることが多いため、電界効果トランジスタの周波数特性の知見を得るために重要な情報となる。また、本研究で得られた知見や多周波数でのNMR緩和の手法そのものは、高分子や無機物質などのガラス形成物質での動的不均一性の情報と関連するため、ゴム・エラストマーをはじめ、非晶質を含む材料システムの力学物性の改善にも重要な情報を与えるものであり、動的粘弾性測定や誘電緩和測定と相補的な情報を与えるため、固体高分子などの不均一材料システムのダイナミクス解析に対する波及効果は大きい。

## 分子ダイナミクス

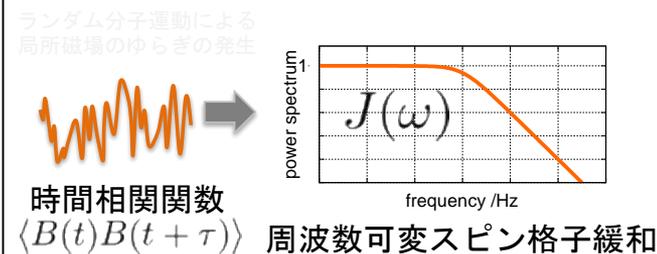


Fig.1 周波数可変スピン格子緩和計測により、分子のランダムな分子運動のパワースペクトル、すなわち局所磁場のゆらぎに関する情報を取得できる。

NMR 共用プラットフォーム 最先端利用開発課題  
利用報告書

(課題実施者の方へ)

課題選定委員会にて、実施内容のフィードバックを行うため、ご記入下さい。本報告書については、必要な編集・加工を行った上で NMR 共用プラットフォームのホームページにて公開を致します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての発表や資料作成等のご協力をお願いする場合があります。

課題受付番号	PF18-01-R-015		
利用課題名	多周波数 NMR 緩和測定による高分子物質のスペクトル密度関数と分子ダイナミクス		
実施機関名	群馬大学大学院		
実施部署名	理工学府分子科学部門		
実施責任者管理職名・氏名	職名	准教授	氏名 浅川 直紀
実施部署所在地	群馬県桐生市天神町 1-5-1		
本課題の概要・目的 (字数制限はありませんが 400 字～600 字以内(程度)で お書きください。)	<p>高分子化合物の分子ダイナミクスは、その力学的や電気的物性といった高分子機能と密接に関係しているため、その評価は極めて重要である。特に NMR 緩和速度は、高分子化合物の分子ダイナミクスに由来する局所磁場のゆらぎを反映するため、分子ダイナミクス評価指標として長年注目されてきた。しかし、用いる磁場の超高磁場化が進むに伴い、静磁場強度を固定した実験が主流となっている。そのため、静磁場強度可変のスピン緩和実験、すなわち、スピン格子緩和速度の共鳴周波数依存性計測は、その重要性にも係わらず、NMR 分光学の黎明期に比べて現在では困難となってきている。本課題では、スピン格子緩和速度の共鳴周波数依存性が、局所磁場のゆらぎのスペクトル密度関数の関数型の情報を含むことに着目し、典型的な高分子である PMMA の溶液状態での分子ダイナミクスを明らかにすることを目的として研究を行う。得られる周波数依存性には、分子ダイナミクスの相関時間の分布やゆらぎの次元性といった他の方法では得難い情報が得られると期待している。このような周波数特性は、試料全体の電気特性として誘電緩和計測によっても取得可能な情報であるが、NMR では原子・分子レベルでのスペクトル密度関数を与えるため相補的な手法となり得る。</p>		
利用実施時期、及び期間  (チェックボックスにチェックをいれてください)	<p>平成 30 年 8 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日</p> <p>総利用日数： 3 週間と 1 日</p> <p><input type="checkbox"/>当初計画どおり・<input checked="" type="checkbox"/>当初計画変更 (変更理由)</p> <p>800MHz の装置が使えなかったため、同装置での測定はしませんでした。後は変更ありません。</p>		
利用施設 理化学研究所	NMR 装置 (該当部分に ○)	<p>利用装置①</p> <p>・ ( ) 溶液 600MHz、( ) 溶液 700MHz、( ) 溶液 800MHz、 (○) 溶液 900MHz、( ) 固体 700MHz、( ) 固体 900MHz</p> <p>利用期間 1：平成 31 年 1 月 21 日～平成 31 年 1 月 27 日 (1 週間)</p>	

		<p>利用装置②</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ ( ) 溶液 600MHz、(○) 溶液 700MHz、( ) 溶液 800MHz、 ( ) 溶液 900MHz、( ) 固体 700MHz、( ) 固体 900MHz</li> </ul> <p>利用期間 1：平成 31 年 2 月 4 日～平成 31 年 2 月 11 日 (1 週間 1 日間)</p> <hr/> <p>利用装置③</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ (○) 溶液 600MHz、( ) 溶液 700MHz、( ) 溶液 800MHz、 ( ) 溶液 900MHz、( ) 固体 700MHz、( ) 固体 900MHz</li> </ul> <p>利用期間 1：平成 31 年 2 月 25 日～平成 31 年 3 月 3 日 (1 週間)</p>
<p>その他の 利用施設</p>		<p>※4 NMR 施設以外の装置、支援などを利用した場合は記載してください</p>
<p>成果の 概要</p>	<p>実施内容 (字数制限はありませんが 400 字～800 字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>900MHz, 700MHz, 600MHz の装置を用いて、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の重水素化クロロホルム溶液の <math>^{13}\text{C}</math> 核磁気緩和時間測定を行なった。今回の実施した高周波数領域では、<math>^{13}\text{C}</math> 共鳴周波数 125MHz 以下では見つかっていない緩和モードは存在しないことがわかった。このことは重要で、PMMA に限らず、高分子材料の苛酷な状況での利用が増えており、今回の高周波数領域もその一つである。その領域に新しいモードが存在しないことは、その領域での使用に際して、特段の考慮は不必要であることを示しており、産業応用上重要な情報である。</p>
	<p>本課題により得られた成果と当初目標との比較 (字数制限はありませんが 400 字～800 字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>高分子の分子運動の周波数依存性を知ることは重要である。誘電分散では、6 桁に及ぶ測定は日常的に行われており、10 桁に及ぶのも稀ではない。一方、誘電分散などでは、分子全体としての緩和モードについての情報しか得られないのに対し、NMR では分子の各官能基ごとの緩和モードについての情報が得られるの特徴であり、今回、600-900MHz の高周波数での核磁気緩和測定により、世界で初めて 90~900MHz の広い範囲にわたっての各官能基ごとの緩和モードについての情報がそろったことは貴重であり、高分子科学の基礎研究、応用両面にわたって、情報が得られ、今後の発展に資することが大きいと思われる。</p>

	<p>成果発表</p>	<p>論文作成、学会発表どちらもできていないが、速やかに公表したいと考えている、</p>
	<p>今後の展開 (字数制限はありませんが 300 字～600 字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>PMMA 一種類だけとは言え、高い周波数での緩和に関する情報が得られたことは重要である。これは、各官能基ごとの緩和モードについての知見を得るのに、NMR が有効であることを示したものであり、基礎研究でこの分野の研究が広がることを期待でき、かつ応用分野でも新素材の設計に際し、その炉用が広がることを期待される。</p>
<p>社会・経済への波及効果の見直し (字数制限はありません 300 字～600 字以内(程度)でお書きください。)</p>		<p>高分子を含めた物質の分子・原子レベルでの分子運動のスペクトル密度関数を取得するには超高磁場での NMR 緩和実験が不可欠である。今回のような多周波数での実験で得られる知見は、電子デバイスの周波数特性の改善に関して分子・原子レベルで議論することができるため、デバイス工学への波及効果は大きい。特に、PMMA のナノ薄膜は、電界効果トランジスタの絶縁膜として用いられることが多いため、電界効果トランジスタの周波数特性の知見を得るために重要な情報となる。また、本研究で得られた知見や多周波数での NMR 緩和の手法そのものは、高分子や無機物質などのガラス形成物質での動的不均一性の情報と関連するため、ゴム・エラストマーをはじめ、非晶質を含む材料システムの力学物性の改善にも重要な情報を与えるものであり、動的粘弾性測定や誘電緩和測定と相補的な情報を与えるため、不均一材料システムのダイナミクス解析に対する波及効果は大きい。</p>
<p>利用における感想 (改善要望等を含む) 利用周辺環境に関する希望</p>		<p>特になし</p>
<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>		<p>特になし</p>
<p>成果公開延期の希望の有無</p>		<p>※特許取得等の理由により公開の延期を希望する場合は必ず事前に利用機関先の課題担当者にご相談ください。  ( ) あり      :      ( ○ ) なし 「あり」の場合理由 :</p>

その他	(上記の項目以外でご意見等お願いします。)
-----	-----------------------