

半整数四極子核のエネルギーレベル

スピン量子数 I を持つスピンは $(2I+1)$ 個のエネルギー準位を持っており、 $(2I)$ 個の遷移を持つ。 ^1H や ^{13}C に代表される $I = 1/2$ 核では、2つのエネルギー準位を持っており、1つのエネルギー遷移を持つ (Fig. 2左)。NMRではこの一量子遷移を観測する。次に ^{23}Na 等の $I = 3/2$ 核のエネルギーについて考える。 $I = 3/2$ 核は4つのエネルギー準位と3つの遷移を持つ (Fig. 2右)。中心の遷移を中央遷移 (Central Transition, CT)、外側の遷移をST (Satellite Transition, ST) と呼ぶ。複数の遷移が存在する場合も基本的には $I = 1/2$ 核と同様1量子の遷移を観測する。また、 $I \geq 1$ の核は四極子核と呼ばれ、電荷分布が楕円体状であるために四極子モーメントをもち、その周りの電荷が作る電場勾配と静電的な相互作用を形成する。これを核四極子相互作用と呼ぶ。溶液NMRのように分子の運動性が高い系では核四極子相互作用が平均化され、3つの遷移のエネルギーが等しくなり1つの信号として検出されることになる。それに対して固体NMRでは分子の運動性が低いために核四極子相互作用が平均化されず残るため3つの遷移のエネルギーが等しくなくなり、複数の信号として検出されることになる。CTは四極子の一次の相互作用を受けず二次の相互作用を受け、信号の位置がシフトし、また少し信号が広幅化する。それに対してSTは一次の相互作用を受け、極めて広い範囲に信号が分布することとなる。

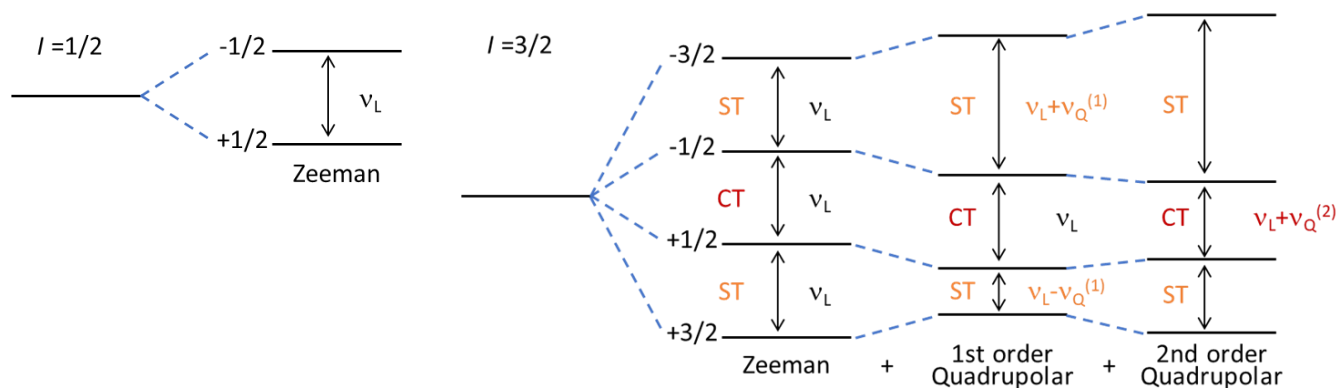


Figure xx | $I = 1/2$ 核 (左) および $I = 3/2$ 核 (右) のエネルギーレベル $I = 3/2$ 核は3つのエネルギー遷移を持ち、CTとSTに分けられる。

試料回転 (Magic Angle Spinning) の効果

固体NMRでは試料を静磁場から 54.74° 傾けた軸上で回転させることで種々のNMR相互作用を時間平均し、溶液に近い状態を作る。これをMagic Angle Spinning (MAS) と呼ぶ。Fig. 3左に ^{13}C , ^{15}N glycineの静止状態 (上段)、MAS下 (下段) での ^1H スペクトルを示す。このように、MASは信号を尖鋭にする効果がある。またFig. 3中央に RbNO_3 の ^{87}Rb ($I = 3/2$) スペクトルのCT領域を示す。CT信号は $I = 1/2$ 核と同様な挙動を示し、MASによって静止状態よりやや尖鋭になった信号が観測される。Fig. 3右に RbNO_3 の ^{87}Rb ($I = 3/2$) スペクトルのST領域も含めた領域を示す。ST信号は極めて広幅であり、試料回転がない場合には感度が低くほとんど観測されていない。それに対しMAS状態では無数のスピニングサイドバンドとして検出されている。STに試料の構造に関する情報がないわけではないが、感度も低く複雑であるため四極子核の測定ではCTのみを対象とする場合が多い。

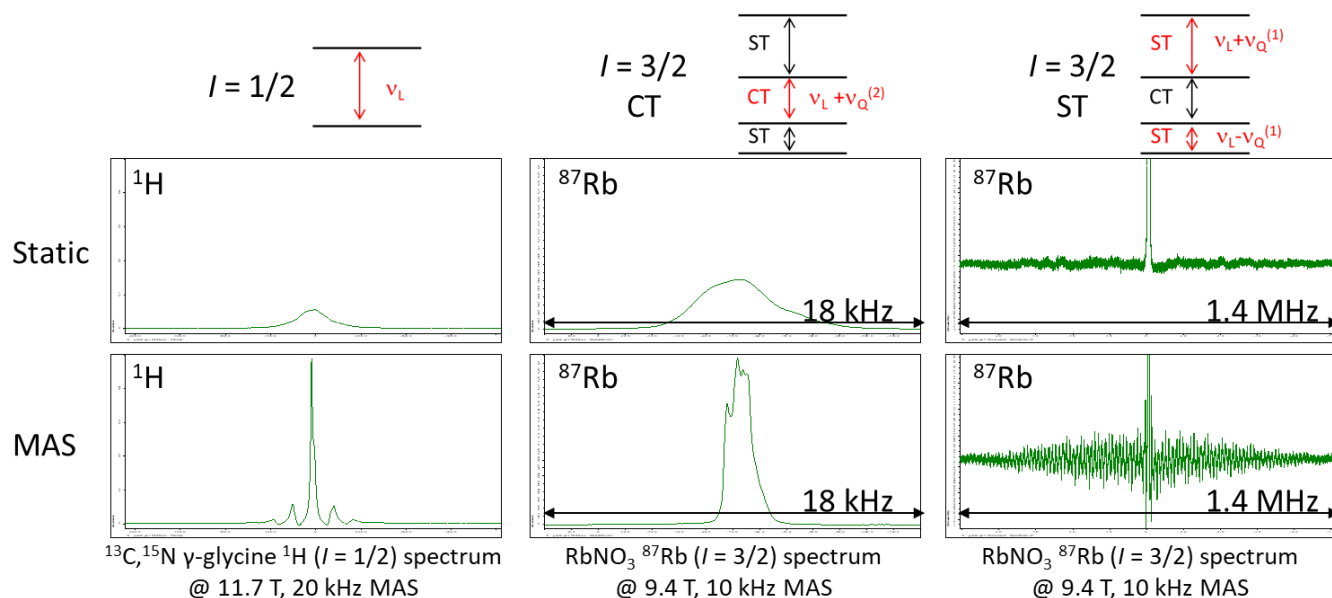


Figure 3 | ^{13}C , ^{15}N labeled glycineの ^1H スペクトル (左) および RbNO_3 の ^{87}Rb スペクトルのCT領域 (中) と、STも含む領域 (右)。上段に静止状態、下段にMAS下でのスペクトルを表示している。

Duer, M. J. Introduction to solid-state NMR spectroscopy. (2004).