半整数四極子核の固体NMR ⑤ 高分解能測定

関連製品：核磁気共鳴装置 (NMR)

一次元測定の限界

半整数四極子核の一次元測定で観測されるCTの信号は二次の核四極子相互作用によって広幅化している。二次の四極子相互作用には複数のパラメータが関わっており、非対称な広幅化をする。そのため、一次元測定の結果から得られる情報は限られている (Fig. 1) 。二次の核四極子相互作用を取り除き、高分解能なスペクトルを得る目的でいくつかの方法が開発されてきた。

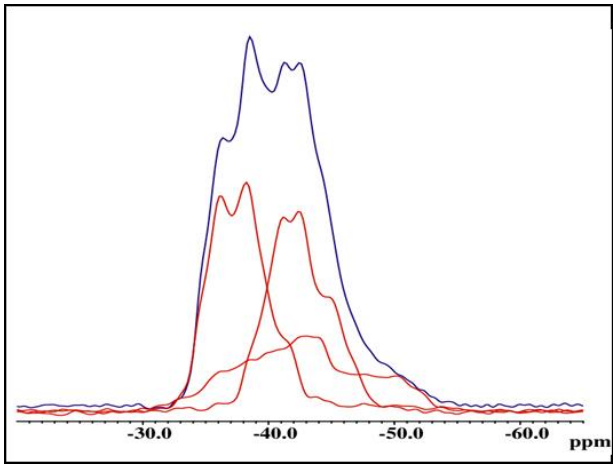

Figure 1 | $RbNO_3$の^{87}Rb 一次元スペクトル　青色が通常の一次元スペクトル、赤色が後述するMQMASと呼ばれる方法によって成分ごとに分けたスペクトルである。二次の四極子相互作用により非対称な広幅化をしており、そのまま解析をするのは極めて困難である。

核四極子相互作用の二次の相互作用の表式

核四極子相互作用の二次の相互作用項を式によってあらわすと、以下の式のようになる。

$$\nu_Q^{(2)} = \frac{\nu_Q^2}{\nu_L}[A_0(\eta) + A_2(\eta,\alpha,\beta)P_2(\cos\theta) + A_4(\eta,\alpha,\beta)P_4(\cos\theta)]$$

$$\begin{cases} P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \\ P_4(\cos\theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \end{cases}$$

ν_Lはラーモア周波数、ν_Qは核四極子の大きさ、ηは四極子の非対称因子、α,βは四極子の配向に関するパラメータ、θは試料の磁場に対する角度、$P_2(\cos\theta)$と$P_4(\cos\theta)$はそれぞれ2次、4次のルジャンドル多項式である。核四極子相互作用の二次の相互作用は3つの項に分けて考えることができる。

①$A_0(\eta)$　核四極子の二次の相互作用の等方シフト項。信号の広幅化を引き起こさず、スペクトル全体をシフトさせる。
②$A_2(\eta,\alpha,\beta)P_2(\cos\theta)$　核四極子の二次の相互作用の異方シフト項。信号の広幅化を引き起こすが、MASによって消える。
③$A_4(\eta,\alpha,\beta)P_4(\cos\theta)$　核四極子の二次の相互作用の異方シフト項。信号の広幅化を引き起こし、MASによっても消えない。

異方シフト項である②および③を0にすれば、尖鋭な信号を得ることができる。ここでは、4つの方法を紹介する。

・DOR (DOuble Rotation)
・DAS (Dynamic Angle Spinning)
・MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning)
・STMAS (Satellite Transition Magic Angle Spinning)

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。本誌掲載の商品は外国為替及び外国貿易法の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは弊社までお問い合わせ下さい。
Copyright © 2024 JEOL Ltd.

DOR (Double Rotation)

Double Rotationは試料回転を二軸で行う方法である (Fig. 2) 。MAS下において②の項は0になるが、③の項が0ではないため未だ線形は広幅である。そこで、別軸で試料を回転させることで、③の項も0にすることが可能である。Fig. 2にNa_2SO_4試のお静止状態、MAS、DORでのスペクトルを示す。MASによって尖鋭になった信号がDORによってさらに尖鋭になっている。このようにDORによって二次の核四極子相互作用を打ち消すことができる。しかしながら二軸で試料を回転させるという機構が難しく、現在ではほとんど用いられていない。また外側のローターの回転速度をあまり速くすることができないためスピニングサイドバンドが多く観測されるという問題もある。

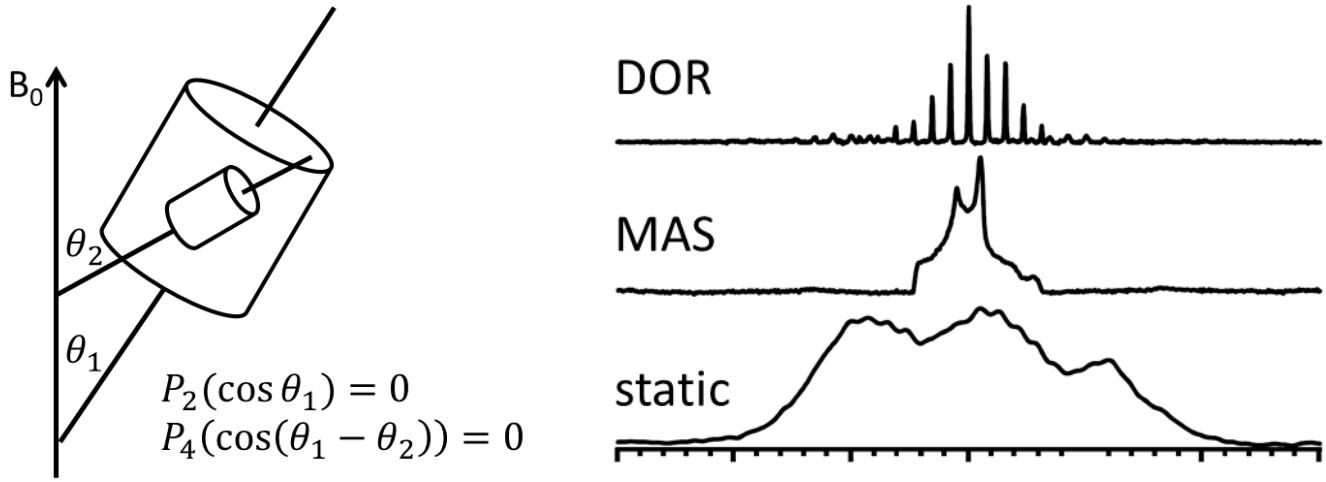

Figure 2 | Double Rotationの機構 (左) とNa_2SO_4の静止状態、MAS状態、DORスペクトルの比較 (右)　DORによって尖鋭な信号が得られている。

DAS (Dynamic Angle Spinning)

DASはDynamic Angle Spinningの略であり、励起から検出の間に回転の角度を変化させる方法である。シーケンスとしては二次元測定となっている (Fig. 3) 。t1の間は試料回転の角度をθ_1とし、t2で信号を取り込むときにはθ_2とする。この時、シーケンス全体での四極子相互作用の2次の摂動は以下の式にて表される。

$$\nu_Q^{(2)}(\theta_1)t_1 + \nu_Q^{(2)}(\theta_2)t_2 = \frac{\nu_Q^2}{\nu_L}[A_0(\eta)(t_1+t_2) + A_2(\eta,\alpha,\beta)\{P_2(\cos\theta_1)t_1 + P_2(\cos\theta_2)t_2\} + A_4\,(\eta,\alpha,\beta)\{P_4(\cos\theta_1)t_1 + P_4(\cos\theta_2)t_2\}]$$

ここで、

$$\begin{cases} P_2(\cos\theta_1)t_1 + P_2(\cos\theta_2)t_2 = 0 \\ P_4(\cos\theta_1)t_1 + P_4(\cos\theta_2)t_2 = 0 \end{cases}$$

を同時に満たす$\theta_1, \theta_2, t_1, t_2$を適切に選ぶことで間接観測軸に等方スペクトルを得ることが可能である。
原理は後述するMQMASやSTMASと比較して単純であるが、回転角をシーケンスの途中で変化させるという機構が難しく、緩和の短い試料では角度を変えている間に信号が減衰してしまう問題もある。また、t1の間もt2の間もMagic Angleでは回転させておらずCSAや双極子相互作用が取り除かれないという欠点もあり、DORと同様今ではほとんど用いられていない。

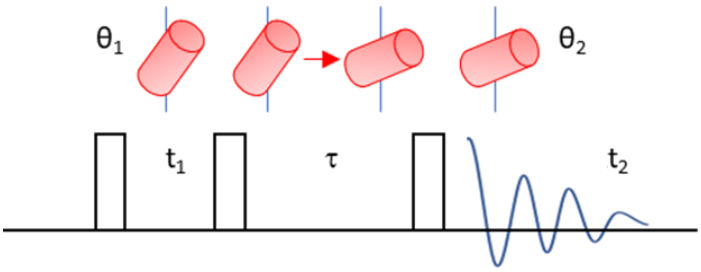

Figure 3 | Dynamic Angle Spinningのパルスシーケンス　シーケンスの途中で試料回転の角度を変更する。

日本電子株式会社
本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。本誌掲載の商品は外国為替及び外国貿易法の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは弊社までお問い合わせ下さい。
Copyright © 2024 JEOL Ltd.

MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning)

MQMASはDASと同様、二次元測定によって等方スペクトルを得る方法であるが、DASと異なり多量子遷移を励起してt1展開し、-1量子遷移へと戻して信号を取り込む (Fig. 4) 。3/2核の3量子遷移はCTと同様四極子の一次の相互作用を受けず2次の相互作用のみを受けるが、3量子と1量子では各項の係数が異なる。-1量子遷移と3量子遷移の四極子の二次の相互作用による摂動はそれぞれのコヒーレンス次数に対応する係数$C_0(-1)$および$C_0(+3)$を用いて以下のように表すことが可能である。

$$\nu_{Q,-1Q}^{(2)} = \frac{\nu_Q^2}{\nu_L}[C_0(-1)A_0(\eta) + C_2(-1)A_2(\eta,\alpha,\beta)P_2(\cos\theta) + C_4(-1)A_4(\eta,\alpha,\beta)P_4(\cos\theta)]$$
$$\nu_{Q,+3Q}^{(2)} = \frac{\nu_Q^2}{\nu_L}[C_0(+3)A_0(\eta) + C_2(+3)A_2(\eta,\alpha,\beta)P_2(\cos\theta) + C_4(+3)A_4(\eta,\alpha,\beta)P_4(\cos\theta)]$$

ここで、シーケンス全体での二次の四極子相互作用の摂動は以下のように表される。なお、MAS下において$P_2(\cos\theta) = 0$である。

$$\nu_{Q,+3Q}^{(2)}t_1 + \nu_{Q,-1Q}^{(2)}t_2 = \frac{\nu_Q^2}{\nu_L}[\{C_0(-1)t_1 + C_0(+3)t_2\}A_0(\eta) + \{C_4(-1)t_1 + C_4(+3)t_2\}A_4(\eta,\alpha,\beta)P_4(\cos\theta)]$$

ここで、$C_4(-1)t_1 + C_4(+3)t_2 = 0$となるような$t_1, t_2$を選ぶことで、間接観測軸に等方スペクトルが得られる。DORやDASと異なり通常のMASプローブで実験が可能であり、現在四極子核の高分解能測定において最も多く用いられている方法である。

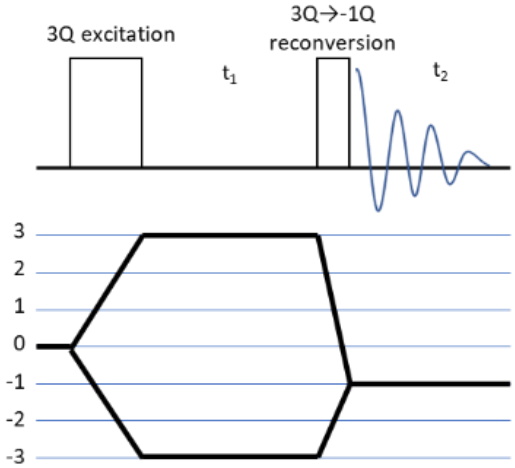

Figure 4 | MQMASのパルスシーケンス　MQMASでは3量子遷移を励起しt1展開し、観測可能な-1量子遷移へと戻し信号を取り込む。

STMAS (Satellite Transition Magic Angle Spinning)

STMASはDASやMQMASと同様2次元測定によって間接観測軸に等方スペクトルを得る方法である (Fig. 5) 。MQMASでは多量子遷移を用いてt1展開をしていたが、STMASではSTを最初に励起し、t1展開を行う。多量子遷移は1量子遷移に比べて励起効率が悪いため、STの1量子遷移を始めに励起するSTMASではMQMASより高い感度が得られる。しかしながらSTMASでは極めて正確なMagic Angle の調整および高いMAS安定性が必要であり、ハードウェア的要求が大きい。

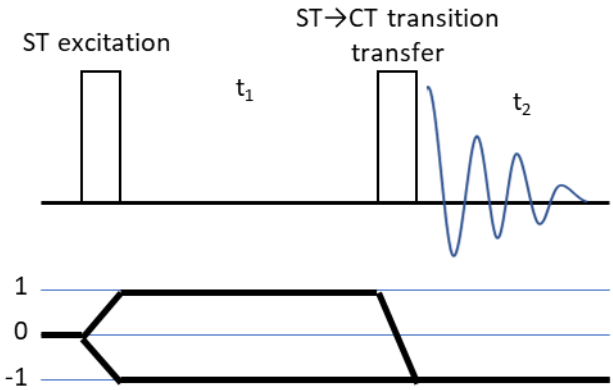

Figure 5 | STMASのパルスシーケンス　STMASでは初めにSTを励起し、最後にCTへと磁化を移して信号を検出する。

DOR: Samoson, A., Lippmaa, E. & Pines, A., Mol Phys 65, 1013–1018 (1988).
DAS: Chmelka, B. F. et al., Nature 1989 339:6219 339, 42–43 (1989).
MQMAS: Frydman, L. & Harwood, J. S., J Am Chem Soc 117, 5367–5368 (1995).
STMAS: Gan, Z., J Am Chem Soc 122, 3242–3243 (2000).

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

JEOL 日本電子株式会社
本社・昭島製作所
〒196-8558　東京都昭島市武蔵野3－1－2　TEL：(042) 543－1111(大代表)　FAX：(042) 546－3353
www.jeol.co.jp　ISO 9001・ISO 14001　認証取得

Copyright © 2024 JEOL Ltd.