

3. 試料が結晶か非晶か、非晶の場合は信号の分布が何に起因しているのかを見極める

四極子核のCT信号はしばしば広幅な信号を持つが、広幅化している原因はいくつか考えられる。MQMASスペクトルから、広幅化の原因を見極めることが可能である。試料が結晶の場合、広幅化の原因は四極子の二次の相互作用によるものである。この場合、MQMASスペクトルの等方シフト軸では鋭い信号が得られる。試料が非晶の場合、化学シフトに分布がある場合と核四極子相互作用の大きさに分布がある場合の2通りがある。化学シフトに分布がある場合はCS軸に沿って信号が分布することになり、核四極子相互作用の大きさに分布がある場合にはQIS軸に沿って信号が分布することとなる。このように、MQMASスペクトルにおける信号の出現パターンから信号の広幅化の原因を見極めることができ、すなわち試料の状態に関する情報を得ることが可能である。

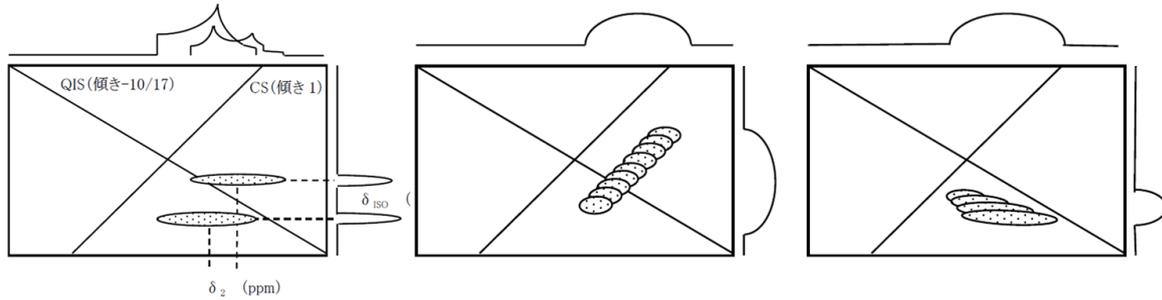


Figure 3 | 試料の状態とそれに対応するMQMASスペクトルの見え方 (左) 試料が結晶の場合 縦軸方向には鋭い信号が検出される (中) 試料が非晶であり、化学シフトに分布がある場合 CS軸に沿って信号が分布する (右) 四極子相互作用の大きさに分布がある場合 QIS軸に沿って信号が分布する。

MQMASのプロセッシング

MQMASは通常のCOSYスペクトルやHSQCスペクトル等とは異なり、直接観測軸および間接観測軸をそれぞれフーリエ変換しただけでは解析に適したスペクトルが得られない。Shearingと呼ばれる操作とScalingと呼ばれる操作を行うことにより、解析に適したスペクトルが得られる。

1. Shearing

MQMASでは通常Echo信号を取り込むがEchoの結ぶ t_2 の点が t_1 依存的に変化する (Fig. 1)。そのため得られたデータをそのままフーリエ変換すると信号が斜めに傾いた二次元スペクトルが得られる。傾いたスペクトルは解析が困難であるため、Echoの結ぶ点がフーリエ変換の始点に来るように移動させる処理を行う。これをshearingと呼ぶ。Shearing処理を行った後フーリエ変換をすることで信号の傾きのないスペクトルが得られる。

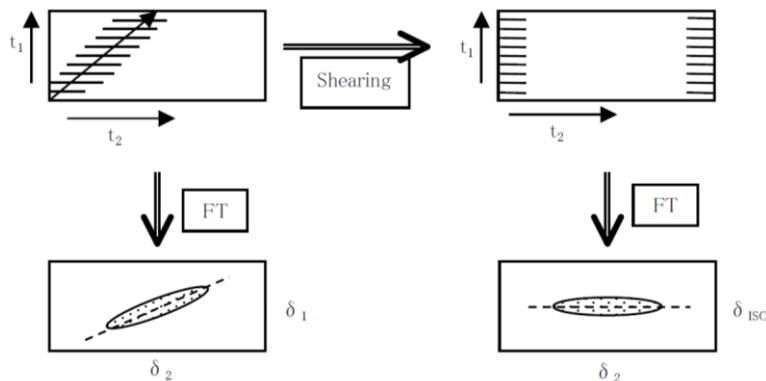


Figure 4 | MQMASのshearing処理

2. Scaling

MQMASでは多量子遷移を用いて t_1 展開を行うため、縦軸方向に伸びたようなスペクトルが得られる。このままでも解析は可能であるが、縦軸方向のスケールを変更することで縦軸と横軸の単位を等しくするのがよい。この操作をscalingと呼ぶ。通常であれば3量子遷移を用いた場合は1/3に、5量子遷移を用いた場合であれば1/5にすればよいが、shearingを先にしている関係で少し係数がずれる。p量子遷移を用いたMQMASでshearingで修正した傾きがRの場合、scaling factorは $1/(p-R)$ とするのが適切である。

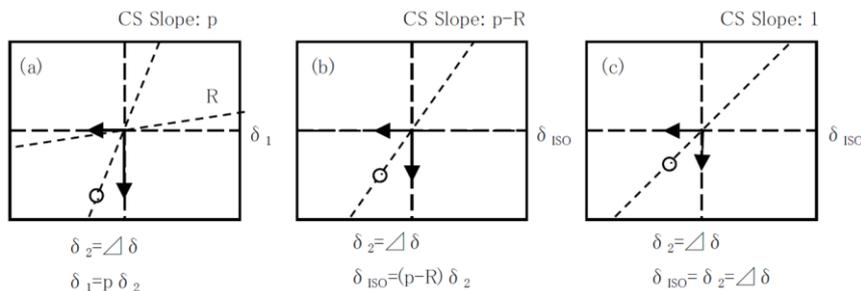


Figure 5 | MQMASのscaling処理 (a) フーリエ変換のみ (b) shearing処理 (c) shearing処理およびscaling処理

Amoureux, J. P., Huguenard, C., Engelke, F. & Taulelle, F., Chem Phys Lett 356, 497–504 (2002).

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。