

体験入学2010 解説

1. 固体NMRのスペクトル

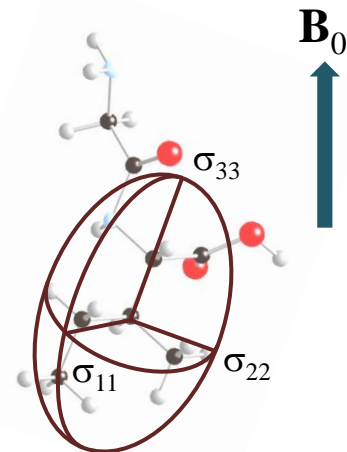
1-1. 化学シフト相互作用とスペクトル

- ✓ 化学シフトはスピン I と静磁場 B_0 との周辺電子を通じる相互作用で、相互作用テンソルを σ とするとハミルトニアンは以下となる(γ_N は磁気回転比)。

$$H_{CS} = \gamma_N \hbar \mathbf{I} \sigma \mathbf{B}_0$$

- ✓ σ は2階のテンソル量である。静磁場方向を z 軸とする実験室座標で考えると、静磁場とのZeeman相互作用に対する一次の摂動で残る項は I_z 項のみとなり、実験では σ'_{33} が観測されることになる。

$$\begin{aligned} H_{CS} &= \gamma_N \hbar (I_x \quad I_y \quad I_z) \begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{31} & \sigma'_{32} & \sigma'_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \\ &= \gamma_N \hbar B_0 (\sigma'_{13} I_x + \sigma'_{23} I_y + \sigma'_{33} I_z) \\ &\rightarrow \gamma_N \hbar B_0 \sigma'_{33} I_z \end{aligned}$$



分子中の核のおかれた環境により、化学シフトテンソルが決まる。

主軸系での相互作用
テンソル

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

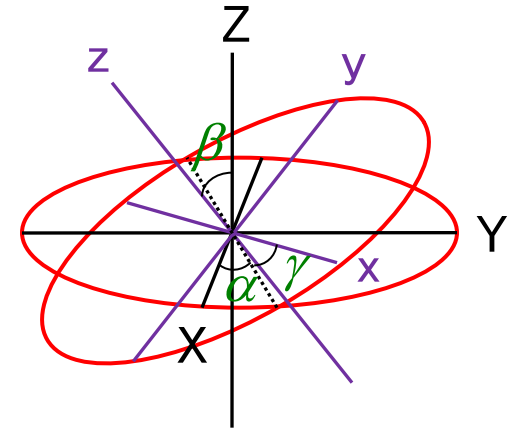
実験室系での相互
作用テンソル

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{31} & \sigma'_{32} & \sigma'_{33} \end{pmatrix}$$

体験入学2010 解説

1-2. Euler角による座標変換

- ✓ 二つの任意の座標系はEuler角と呼ばれる三つの角 α, β, γ によって関係づけられる。この変換 $R(\alpha, \beta, \gamma)$ は、 z 軸周りの角度 α の回転 $R_z(\alpha)$ 、新しい y 軸の周りの角度 β の回転 $R_y(\beta)$ 、新しい z 軸の周りの角度 γ の回転 $R_z(\gamma)$ を逐次行うものである。



$$R(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} \cos \gamma \cos \beta \cos \alpha - \sin \gamma \sin \alpha & \cos \gamma \cos \beta \sin \alpha + \sin \gamma \cos \alpha & -\cos \gamma \sin \beta \\ -\sin \gamma \cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma \sin \alpha & -\sin \gamma \cos \beta \sin \alpha + \cos \gamma \cos \alpha & \sin \gamma \sin \beta \\ \sin \beta \cos \alpha & \sin \beta \sin \alpha & \cos \beta \end{pmatrix}$$

1-3. σ'_{33} 成分

- ✓ 観測される化学シフト(実験室系の σ'_{33} 成分)は、Euler角による変換を施すと主軸系の成分 σ_{ii} を用いて以下のように表わされる。

$$\begin{aligned} \sigma'_{33} &= (\mathbf{R}\boldsymbol{\sigma}\mathbf{R}^{-1})_{33} \\ &= \sigma_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{33} \cos^2 \beta \end{aligned}$$

ピーク位置はテンソルの主値 σ_{ii} と静磁場に対する配向 α, β に依存する。

体験入学2010 解説

1-4. 粉末パターン

- ✓ パルスNMRにおいては、NMR信号は時間領域で観測される(FID信号)。

$$g(t) = \exp(-i\omega' t) \exp(-t/T_2^*)$$

$$\omega' = \gamma_N \hbar B_0 \sigma'_{33}$$

- ✓ 粉末試料では、微結晶が磁場に対してランダムに配向しているので、空間平均を考える。

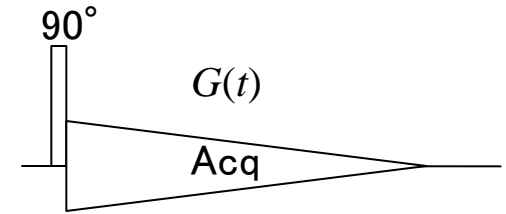
$$G(t) = \iint g(t) \sin \beta d\beta d\alpha$$

- ✓ NMRスペクトル $I(\nu)$ は $G(t)$ を時間 t に関しFourier変換することにより得られる。

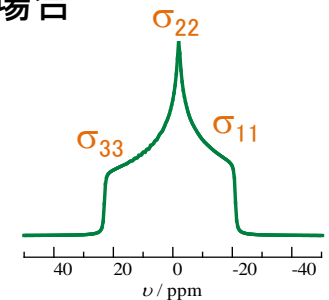
$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i2\pi\nu t} dt$$

ピーク強度は、磁場 B_0 に対し配向 α, β のテンソルの分子がどれだけあるかに依存する。

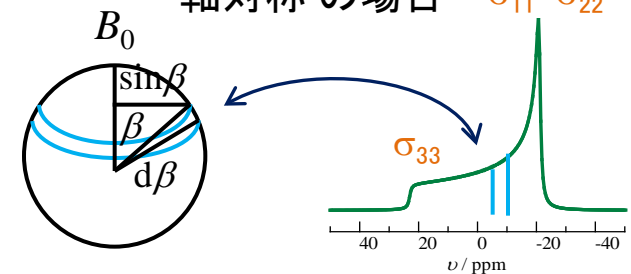
- ✓ 尚、溶液では分子は速い等方運動を起こしているため、平均化されたテンソル($\sigma_{iso} = \text{Tr}\{\sigma_{ii}\} / 3$)が観測されます。



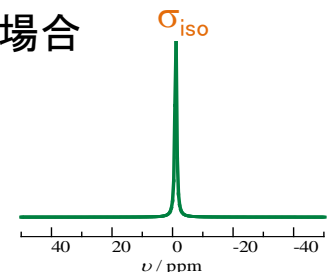
一般の場合



軸対称の場合



溶液の場合



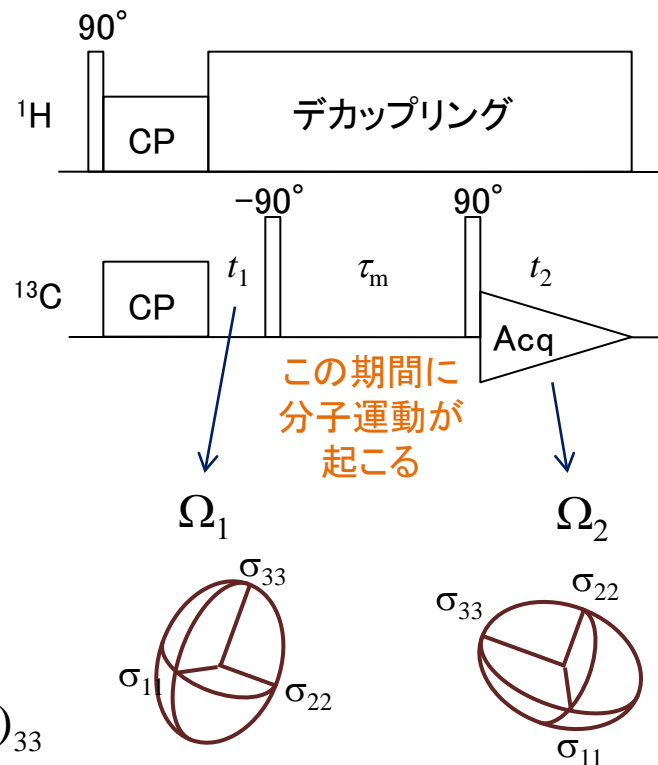
2. 二次元交換NMR

2-1. 運動によるテンソルの変化

✓ 右図のようなパルス列で二次元NMR測定を行うとする。展開期 t_1 においてあるテンソル Ω_1 だったものが混合期 τ_m の間に分子運動によりテンソルが Ω_2 に変化すれば、 Ω_2 が検出期 t_2 で検出される。変化なければ Ω_1 が検出される。

✓ 観測される化学シフト(実験室系の σ'_{33} 成分)は、下図のような座標変換により求められる。

$$\sigma'_{33} = (\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) \mathbf{R}(\xi, \chi, \zeta))^{-1} (\xi, \chi, \zeta)^{-1} (\alpha, \beta, \gamma)_{33}$$



✓ 尚、複数の座標変換を行う場合、直交座標での計算は大変。そこで、通常は回転に対する性質が分かりやすい既約テンソルを用いて計算を行う。

体験入学2010 解説

2-2. 交換の確率

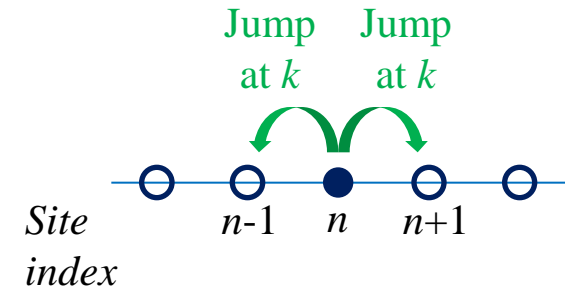
- ✓ 一次元鎖の運動を考える。鎖端を無視すれば、隣接サイトにジャンプする場合におけるあるサイト n の存在確率 W_n の微分方程式は以下で与えられる。

$$\frac{dW_n(t)}{dt} = kW_{n-1}(t) - 2kW_n(t) + kW_{n+1}(t)$$

解は以下となる。

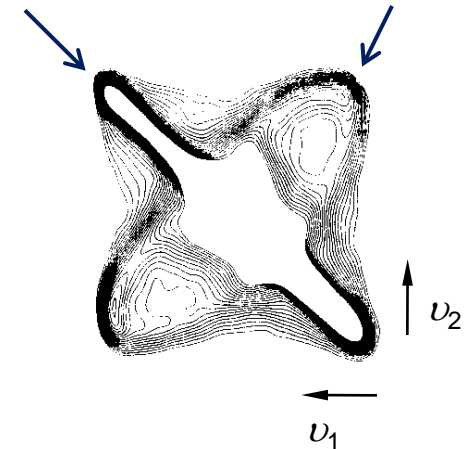
$$W(t) = I(kt)e^{-kt} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(kt/2)^{2\ell}}{(\ell!)^2} e^{-kt}$$

- ✓ 従って、 $W(t_m)$ が交換がない場合に相当する対角ピーク、 $1-W(t_m)$ が交換ありによるクロスピークの強度になる。



交換なし
⇒ 対角ピーク

交換あり
⇒ クロスピーク



【文献】

1. K.S.-Rohr, et al., "Multidimensional Solid-State NMR and Polymers", Academic Press, London (1994).
2. A. Hagemeyer, et al., Adv. Magn. Reson. 13, 85 (1989).
3. A.P.M. Kentgens, et al., J. Chem. Phys. 87, 6859 (1987).