

Webinar

固体NMRでの温度可変測定

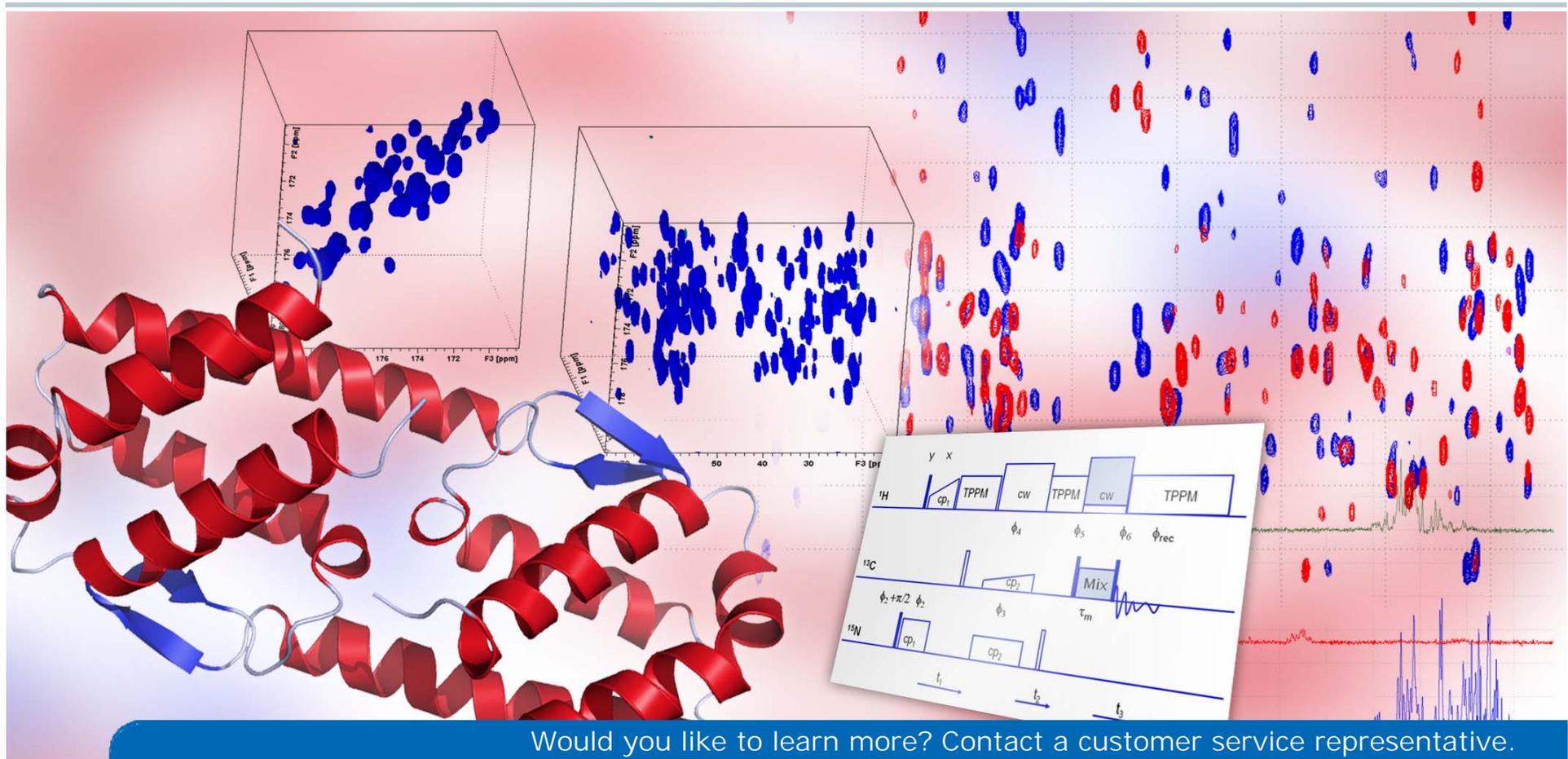


Variable Temperature Experiments in Solid-State NMR

木村英昭 (ブルカー・バイオスピン株式会社 アプリケーション部)

畑中稔 (ブルカー・バイオスピン株式会社 アプリケーション部)

March 5&6, 2015



Would you like to learn more? Contact a customer service representative.

内容



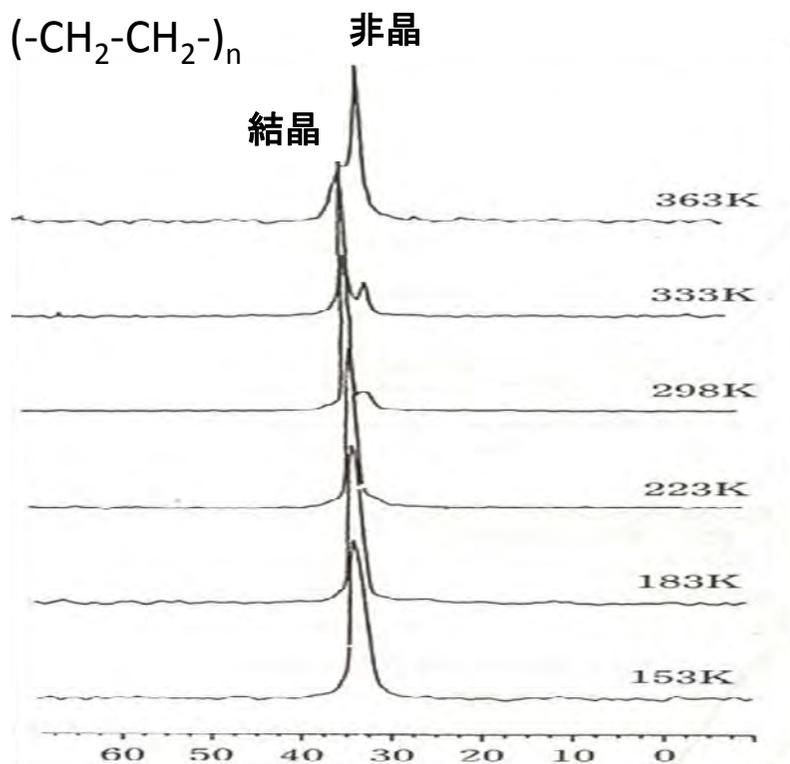
1. 温度可変測定でどんなことがわかる？
 2. プローブと試料管で決まる温度可変範囲
 3. 温度可変に必要なハードウェアについて
 4. 実際に温度可変測定をしてみよう！
 5. 温度補正の必要性
- 木村
- 畑中
- 木村

1. 温度可変測定でどんなことがわかる?



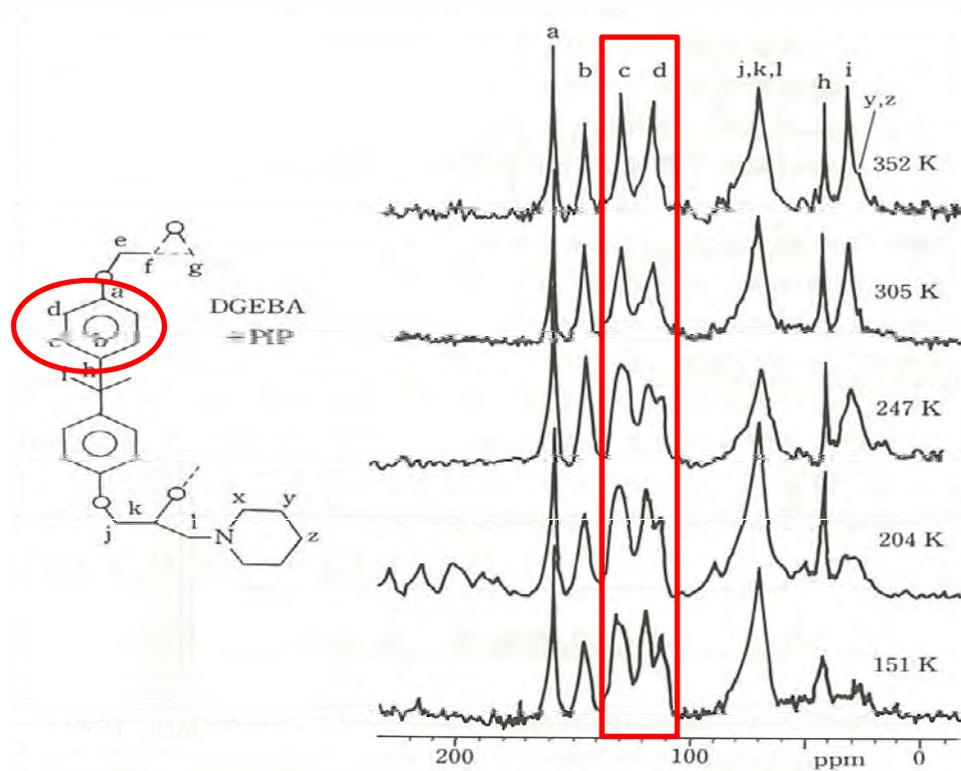
① 高分子材料の解析

温度上昇による結晶/非晶 割合変化の解析



ポリエチレンの ^{13}C CP-MASスペクトルの温度依存性
I. Ando *et al.* Solid State Commun., 62, 785 (1987).

分子内の局所的な運動の解析



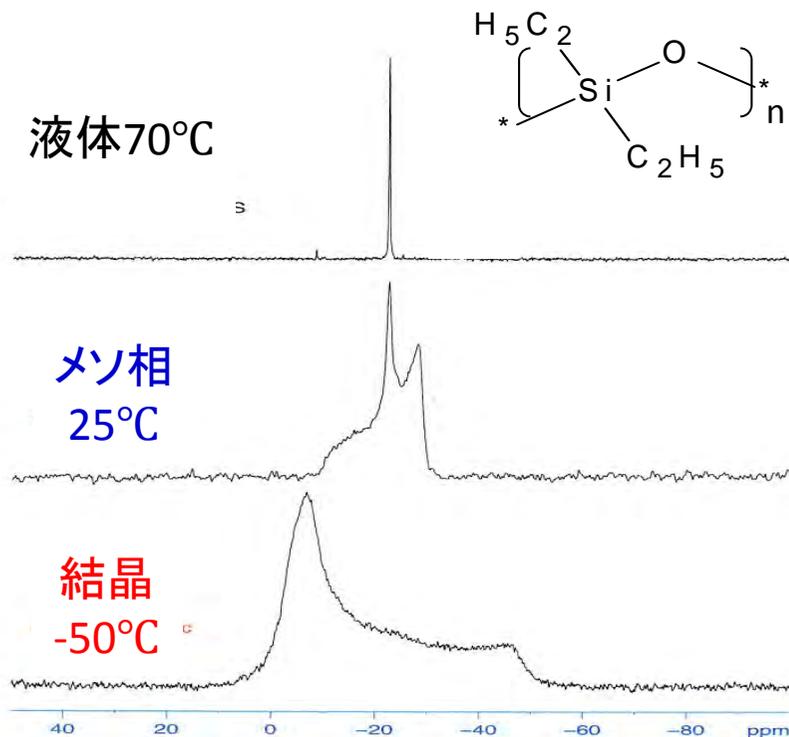
硬化したエポキシ樹脂の
 ^{13}C CP-MASスペクトルの温度依存性
A.N. Garroway *et al.* Macromolecules, 15, 1053 (1982).

1. 温度可変測定でどんなことがわかる?



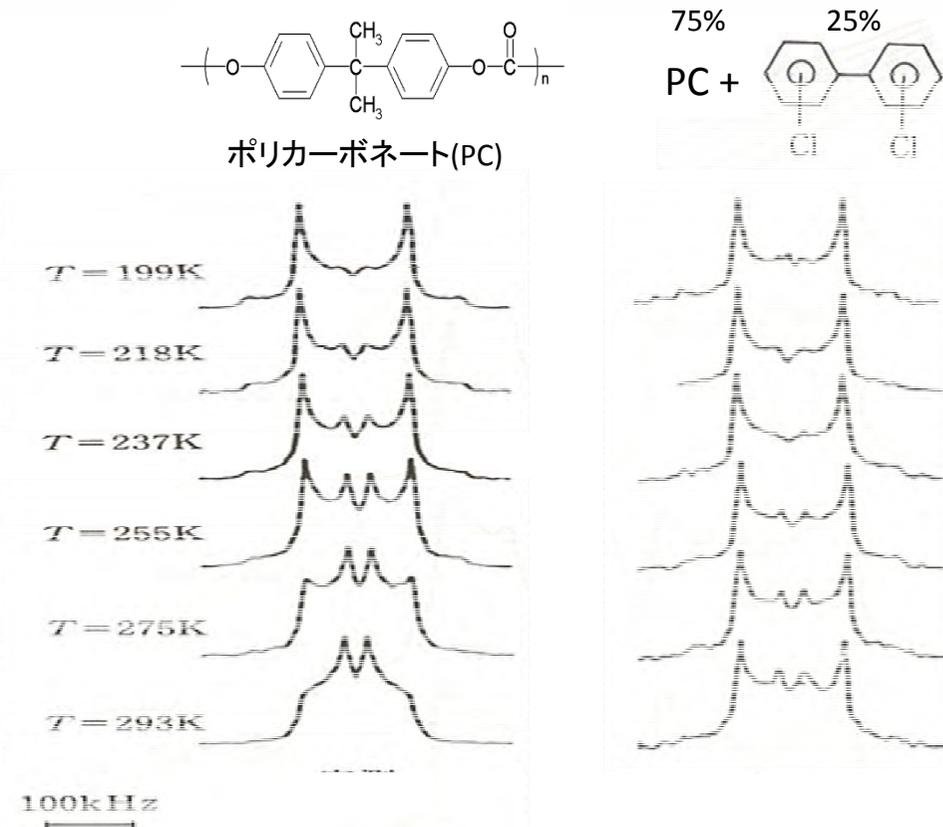
② Static測定による解析

相転移による運動変化の解析



ポリジエチルシロキサンの²⁹Si DD-Staticスペクトルの温度依存性
H. Kimura *et al.* private data.

温度上昇によるベンゼン環の運動の解析



ポリカーボネートd₄の²H Staticスペクトルの温度依存性
M. Wehrle *et al.* Coll. Polym. Sci., 265, 818 (1987).

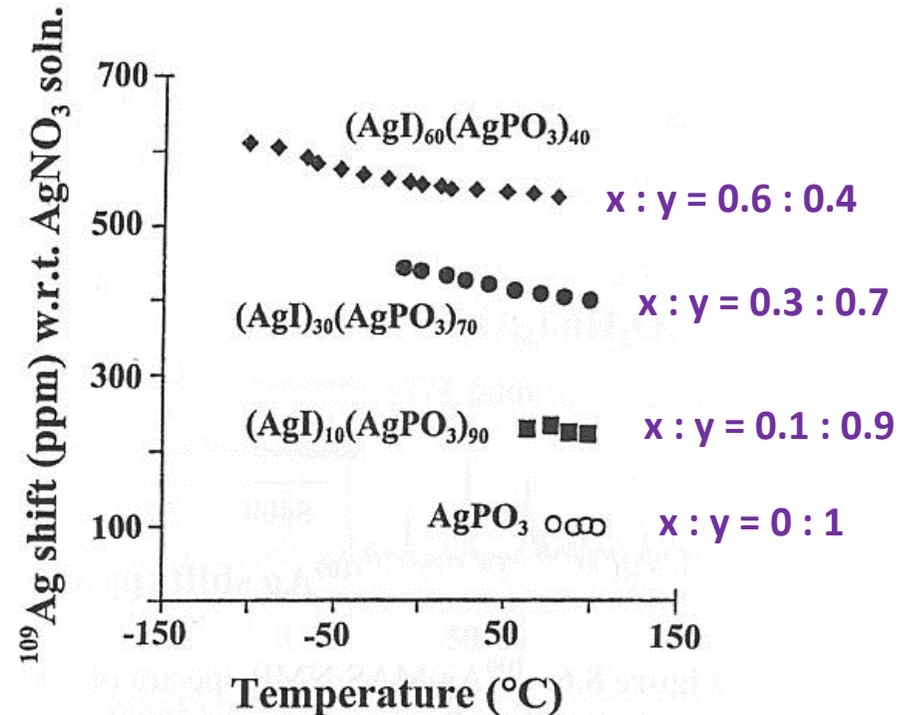
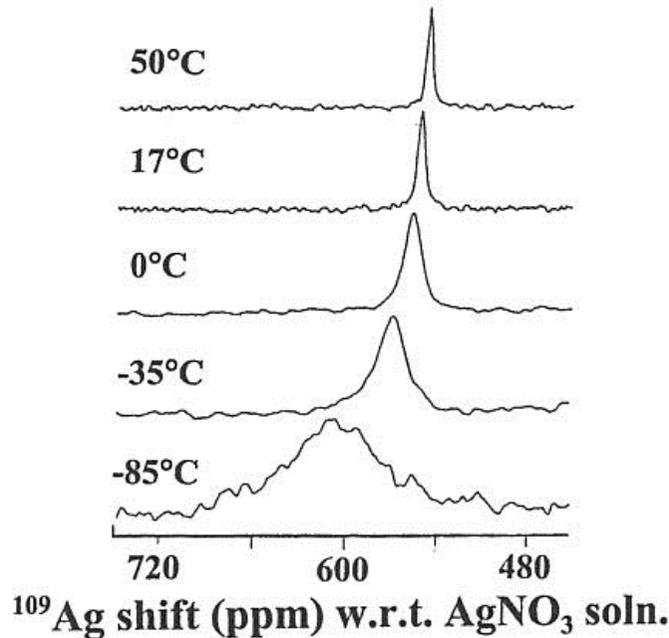
1. 温度可変測定でどんなことがわかる?



③無機材料の解析

$(\text{AgI})_x (\text{Ag}_2\text{O})_y (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x-y}$ 系ガラスの解析

$x : y = 0.6 : 0.4$



$(\text{AgI})_x (\text{Ag}_2\text{O})_y (\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x-y}$ 系ガラスの ^{109}Ag Static NMRスペクトル及び温度と化学シフトとの関係
K.K. Olsen, J.W. Zwanzinger, Solid State Nucl. Mag. Reson. 5, 123 (1995).

2. プローブと試料管で決まる温度範囲 プローブごとの温度可変範囲



プローブの種類によって可能な温度範囲が決まります。



WB

(Wide Bore)



SB

(Standard Bore)

- Laser 7(**WB**)プローブ (7mm) R.T. ~ 700°C
- WVT(**WB**)プローブ (7, 4mm) -120 ~ 300(400)°C
- DVT(**WB**)プローブ (7, 4, 3.2 mm) -130 ~ 150°C
- DVT(**WB**)プローブ (2.5, 1.9mm) -50 ~ 80°C
- VTN, DVT(**SB**)プローブ (7 ~ 1.9mm) -50 ~ 80°C
- DVT(**WB, SB**)プローブ (1.3mm) -30 ~ 70°C

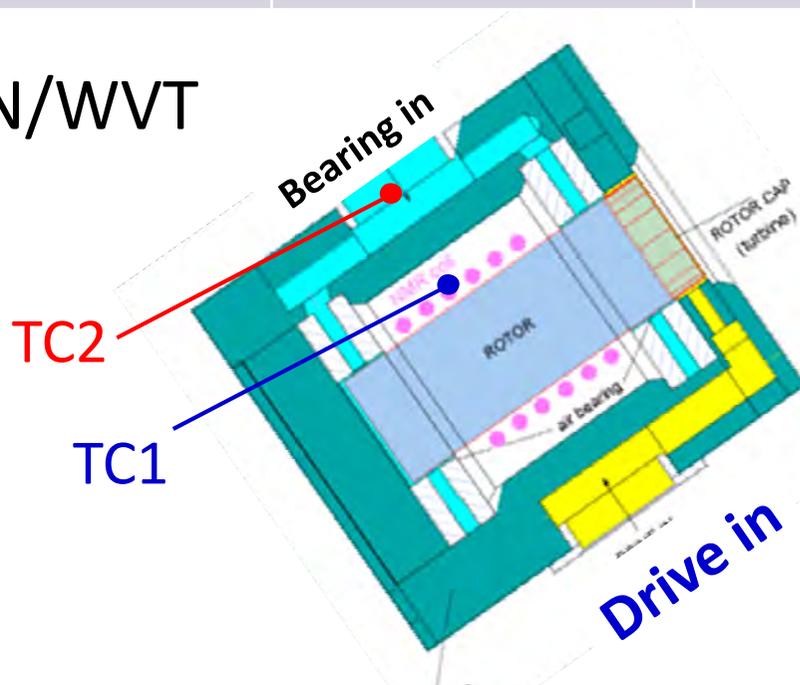
2. プローブと試料管で決まる温度範囲

VTN, DVT, WVTプローブの構造の違いについて



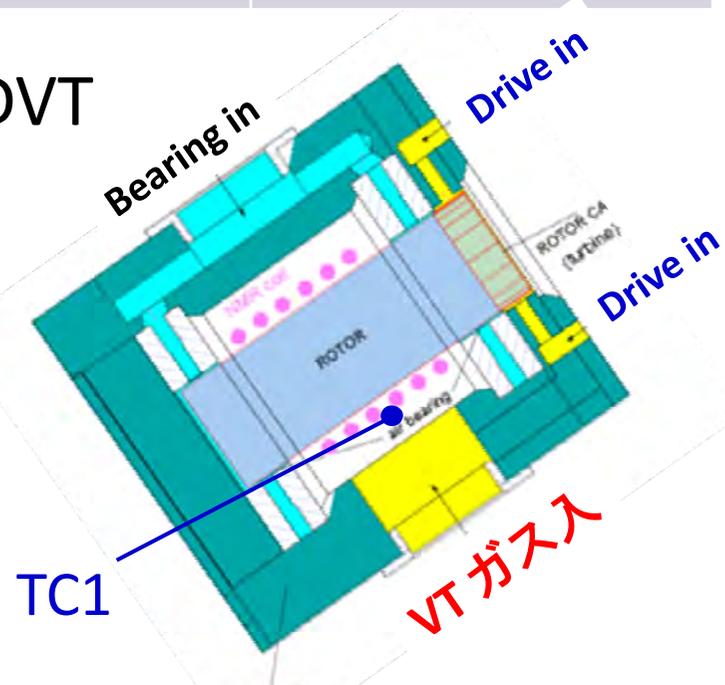
プローブ	VTN (SB)	WVT (WB)	DVT (SB, WB)
VT (Variable Temp.)ガス	bearing	bearing	separated
ステーター材	BN	MgO	BN
温度センサー	1	2	1

VTN/WVT



ステーター

DVT



ステーター

2. プローブと試料管で決まる温度範囲

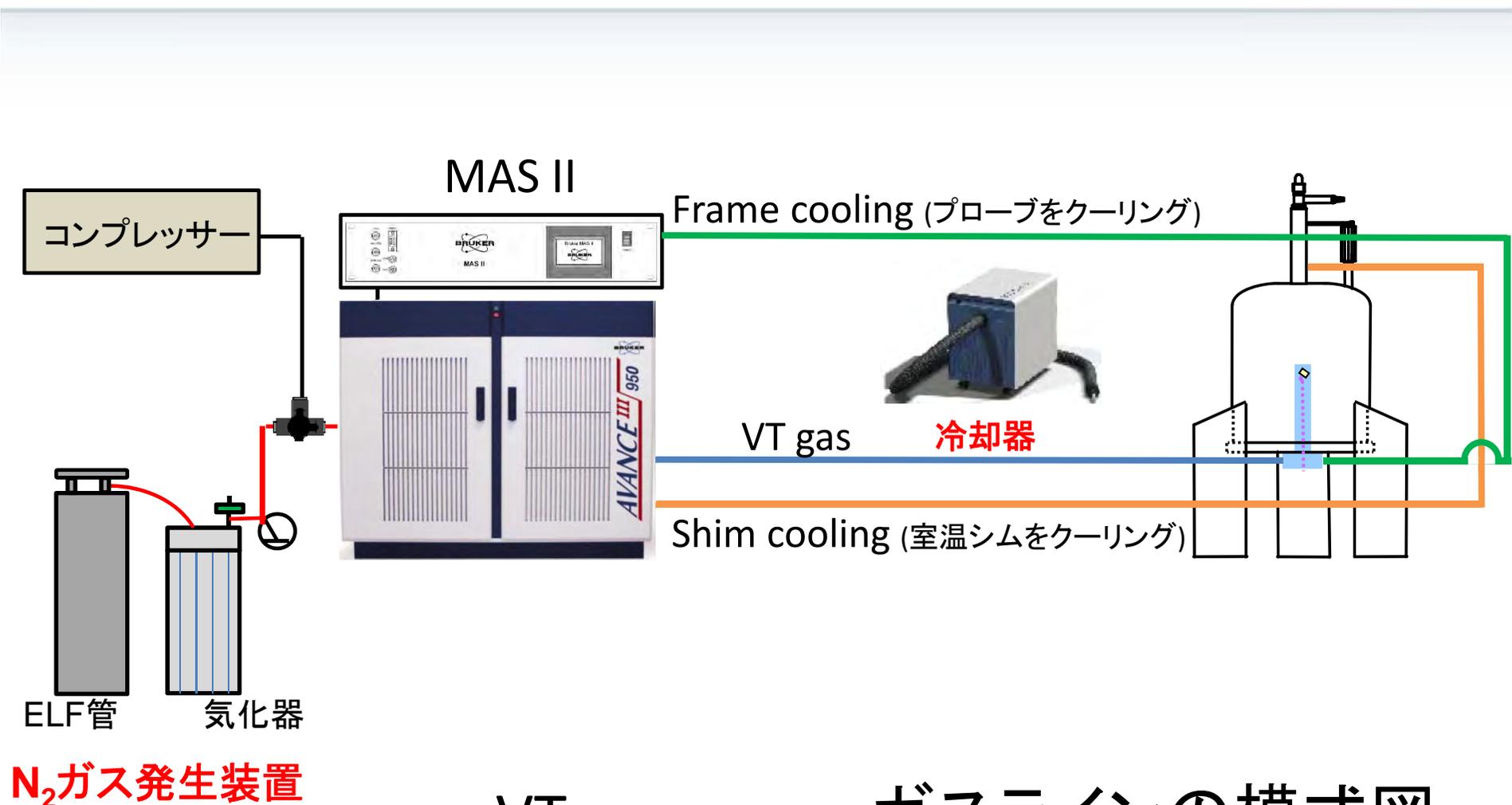
キャップ(羽)で温度範囲とMAS回転数が限定される



材料	ジルコニア	Macor	窒化ホウ素 (BN)	Kel-F	Vespel
構成元素	Zr, O	Si, Mg, Al, B, F, O ...	B, N	C, F	C, H, O, N
MAS Speed (4mm)	~ 15 kHz	~ 10 kHz	~ 10 kHz	~ 15 kHz	~ 15 kHz
MAS Speed (7mm)	~ 7 kHz	~ 5 kHz	~ 5 kHz	~ 7 kHz	~ 7 kHz
温度範囲(°C)	-150~650	-150~250	-150~150	-20~70	-30~70



3. 温度可変に必要なハードウェアについて N₂ガス発生装置と冷却器



VT (Variable Temp.) ガスラインの模式図

3. 温度可変に必要なハードウェアについて 窒素 (N₂) ガスの使用

温度範囲が、0～70°Cの範囲なら空気(air)を流せば良いですが、
0°C以下、70°C以上の温度では、窒素(N₂)ガスを流す必要があります。

通常、窒素ガスは、液体窒素ELF(Evaporator Liquid Flask)容器と気化器を
用意し、液体窒素を気化させることでN₂ガスを供給します。



N₂ガス発生装置

3. 温度可変に必要なハードウェアについて 冷却装置(Chiller)について

室温より低い温度にするには、冷却装置でVT Gasを冷却する必要があります。
冷却装置には、以下のようなものがあります。

▪ SmartCooler BCU I -40/50

- VTガスを-40°Cまで冷却できます。(50NL/min)
⇒サンプル温度は0°C付近まで

▪ SmartCooler BCU II -80/60

- VTガスを-80°Cまで冷却できます。(60NL/min)
⇒サンプル温度は-40°C付近まで

▪ LN₂ heat exchanger

- VTガスを液体窒素(77K)に浸したheat exchangerを通すことで冷却します。
⇒サンプル温度は-150°Cまで



4. 実際に温度可変測定をしてみよう！



温度可変時の注意事項

- ・シムコイルをCoolingさせましょう！
 - ・低温および高温測定では、シムコイルの温度を許容範囲内に保つ必要があります (0 ~ 80°C)
- ・プローブへの配線・配管は正確に！
 - ・プローブへの配線・配管が正確でなければ温度制御できません。
- ・測定温度域に対応したドライブキャップを使用
 - ・-20°C以下、70°C以上ではKel-Fキャップは使用しない。
- ・温度は慎重に徐々に変える
 - ・ローターは高速で回転しています。温度を急激に変えることは、回転のバランスを崩し、サンプルローターにダメージを与えることを認識してください。

不安がある場合は、講習を依頼してください！

4. 実際に温度可変測定をしてみよう！



設定温度別 必要なハードウェア

設定温度	キャップ	プローブ Frame Cooling	N ₂ ガス	冷却器	シムコイル Cooling	プローブ
80°C以上	BN or ジルコニア	必要	必要	不要	必要	WVT (WB, 7, 4φ) ~ 300°C DVT (WB, 3.2φ以上) ~ 150°C
70~80°C	Kel-F	必要	必要	不要	必要	All Solid probes except for 1.3φ
室温~70°C	Kel-F	必要	不要	不要	不要	All Solid Probes
0°C~室温	Kel-F	必要	不要	必要	不要	All Solid Probes
-20~0°C	Kel-F	必要	必要	必要	必要	All Solid Probes
-20°C以下	BN or ジルコニア	必要	必要	必要	必要	1.3φ ~ -30°C All SB Solid Probes ~ -50°C DVT (WB, 2.5, 1.9φ) ~ -50°C WVT (WB, 7, 4φ) ~ -120°C DVT (WB, 3.2φ以上) ~ -130°C

高温

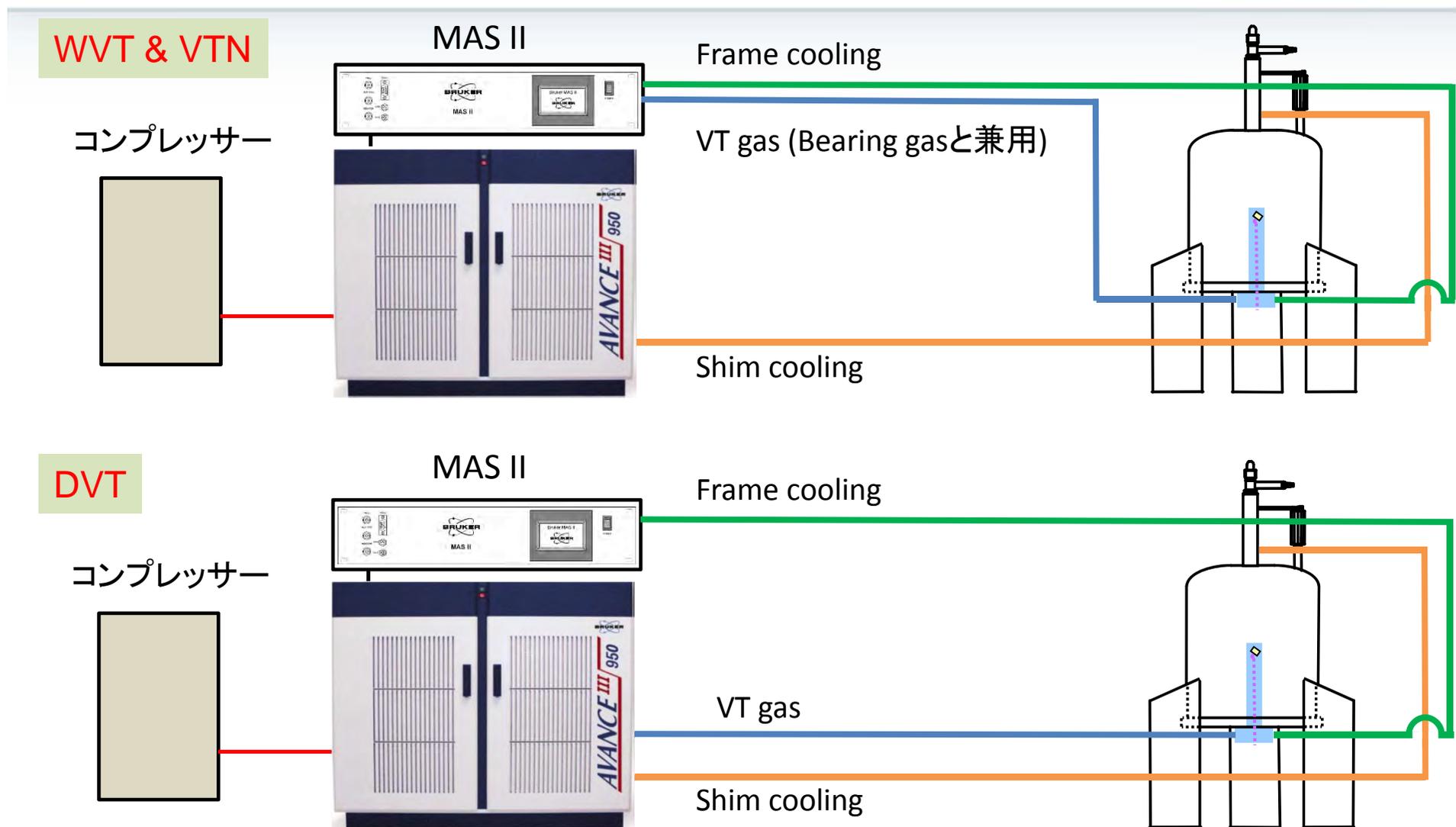
室温付近

低温

4. 実際に温度可変測定を試みよう！(1)



室温付近：60°Cに設定 -ガス配管-



4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(1)



室温付近：60°Cに設定 -操作手順-

設定温度	キャップ	プローブ Frame Cooling	N ₂ ガス	冷却器	シムコイル Cooling	プローブ
室温～70°C	Kel-F	必要	不要	不要	不要	All Solid Probes

1. 室温でMASをしている状態にする
2. プローブのFrame CoolingをOPENにする
3. EDTEインターフェイスを表示させ、

Target Temperatureに60°Cを設定し、VTU StateをOnにする

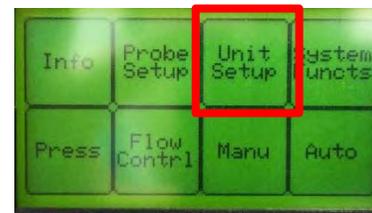
⇒数分で60°Cに！

4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(1)

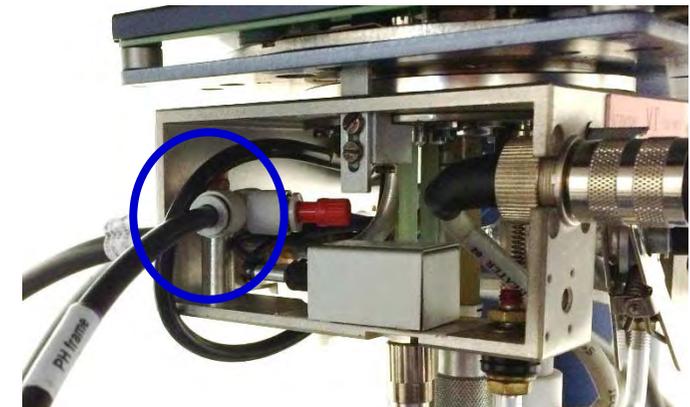
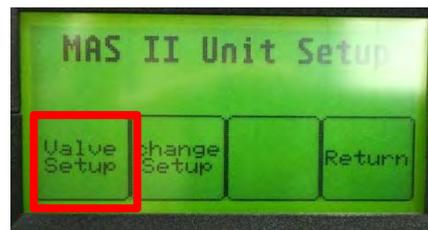
プローブのFrame Cooling

手順

1. MAS IIユニットのタッチパネルからUnit Setupをタッチ



2. 次の画面でValve Setupをタッチ



プローブへのFrame Cooling配管

3. “Frame Cl.”をOpenに！

“Down”で→の位置をFrame Cl.へ
“Change”で✓の位置をCからOへ



4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(1)



EDTE インターフェイスの操作 (設定の確認)

- ・TopSpinのコマンドラインから"edte"+ENTERで下記画面が現れます。
- ・EDTEインターフェイスで温度コントロールをします。
- ・"configuration"をクリックし、下記設定をご確認ください。

Channel	Regulation Mode	Temperature Limits (min...max)	Heater Safety Temperature	Maximum Power
1 4 mm MAS BB/1H H12138/0009	Standard	-40 °C...150 °C	301 °C	68.5 % (max. 68.5 % of 182.7 W)

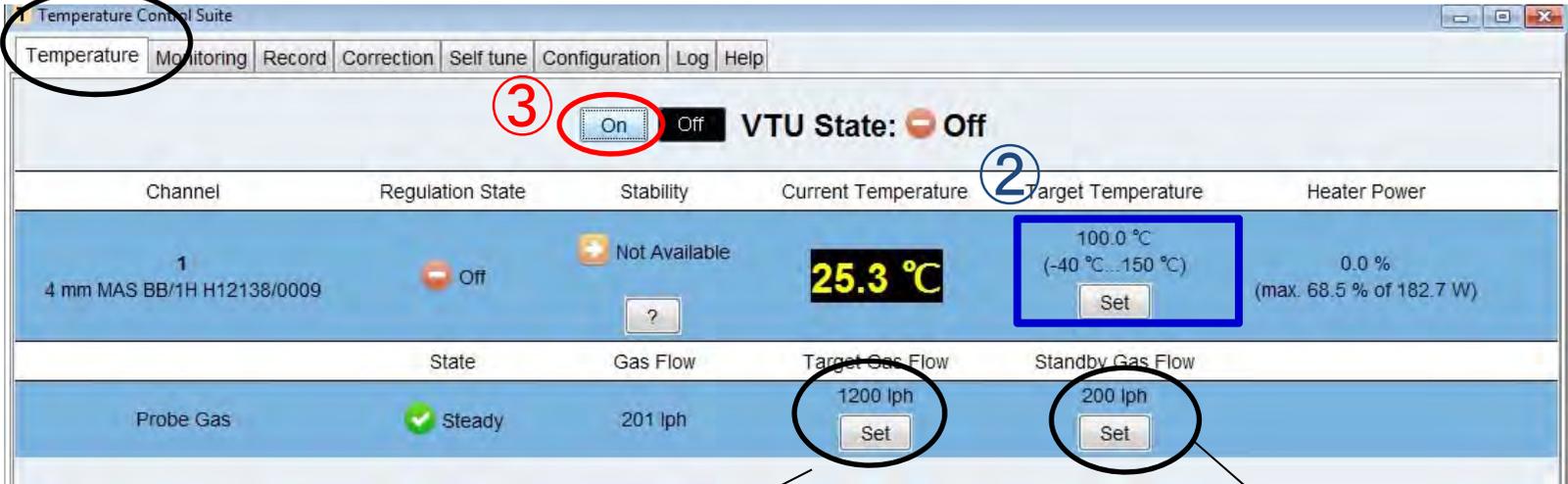
通常はStandardを選択しましょう

設定温度が室温に近い場合は10%程度に

4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(1)

EDTE インターフェイスの操作 (60°Cに設定)

- ① Temperatureをクリック
- ② Target Temperatureに60°Cと設定
- ③ VTU StateをOnにする



The screenshot shows the 'Temperature Control Suite' interface. The 'Temperature' menu is circled with a red circle and labeled '1'. The 'On' button for 'VTU State' is circled with a red circle and labeled '3'. The 'Target Temperature' field is circled with a blue square and labeled '2'. The 'Target Gas Flow' and 'Standby Gas Flow' fields are circled with black circles.

Channel	Regulation State	Stability	Current Temperature	Target Temperature	Heater Power
1 4 mm MAS BB/1H H12138/0009	Off	Not Available	25.3 °C	100.0 °C (-40 °C...150 °C)	0.0 % (max. 68.5 % of 182.7 W)
Probe Gas	Steady	201 lph	1200 lph	200 lph	

VTU State: OffのときのVT Gasの流量

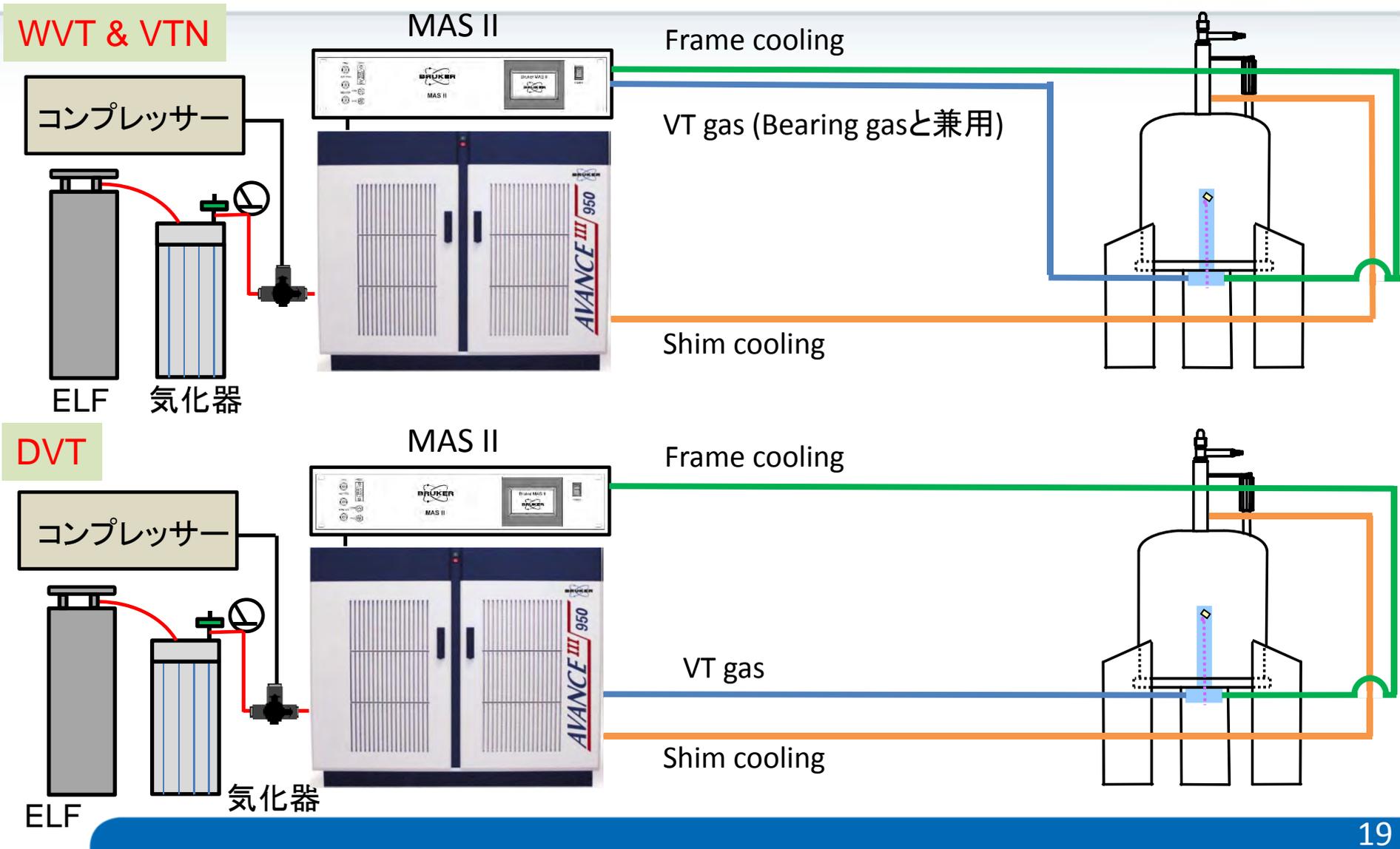
VTU State: OnのときのVT Gasの流量

設定温度が室温に近い場合は800lph程度に

4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(2)



高温：100°Cに設定 -ガス配管-



4. 実際に温度可変測定を試みよう！(2)

高温：100°Cに設定 -操作手順-

設定温度	キャップ	プローブ Frame Cooling	N ₂ ガス	冷却器	シムコイル Cooling	プローブ
80°C以上	BN or ジルコニア	必要	必要	不要	必要	WVT (WB, 7, 4φ) ~ 300°C DVT (WB, 3.2φ以上) ~ 150°C

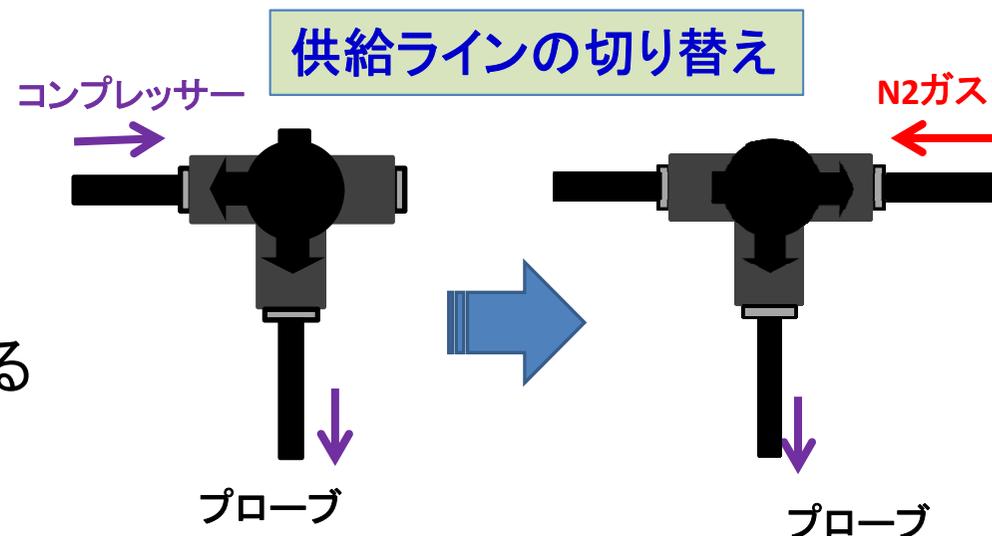
1. ガスの供給をコンプレッサーからN₂ガス発生装置に切り替える。

N₂ガスを発生させてからMASをする。

2. プローブのFrame Cooling

3. シムコイルのCooling

4. EDTEインターフェイスで100°C
を設定し、VTU StateをOnにする



4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(2)

窒素 (N₂) ガスの使用(ELF管と気化器の接続)

1. ELF管(液体N₂容器)の全てのバルブが閉じていることを確認

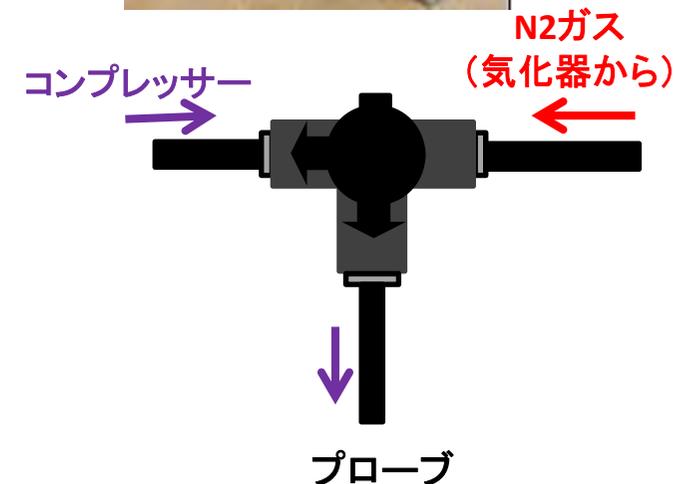


2. 気化器の全てのバルブが閉じていることを確認



3. ELF管と気化器を金属製のホースで接続する

4. 気化器からのホースを三方コックに接続する

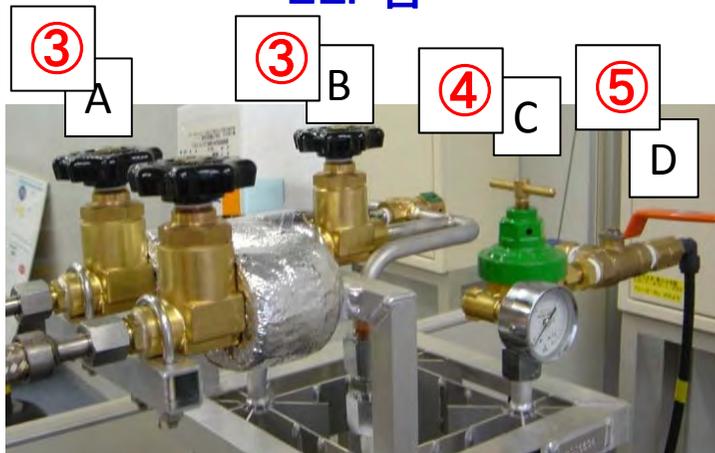


4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(2)

窒素 (N₂) ガスの使用 (N₂ガス発生手順)



ELF管



気化器

手順

- ① ELF管の保圧弁を開けて 圧力ゲージを0.8 MPaにする
- ② ELF管の液体取出弁をあける
- ③ 気化器のバルブをELF管側から順に(A→B)開ける
- ④ 気化器のCを開け(きつくなる方向)、圧力を0.6MPaにする
- ⑤ 気化器のDのレバーを90° 回しN₂ガスを流す
- ⑥ 三方コックをコンプレッサーからN₂ガスに切り替える

取り外し手順

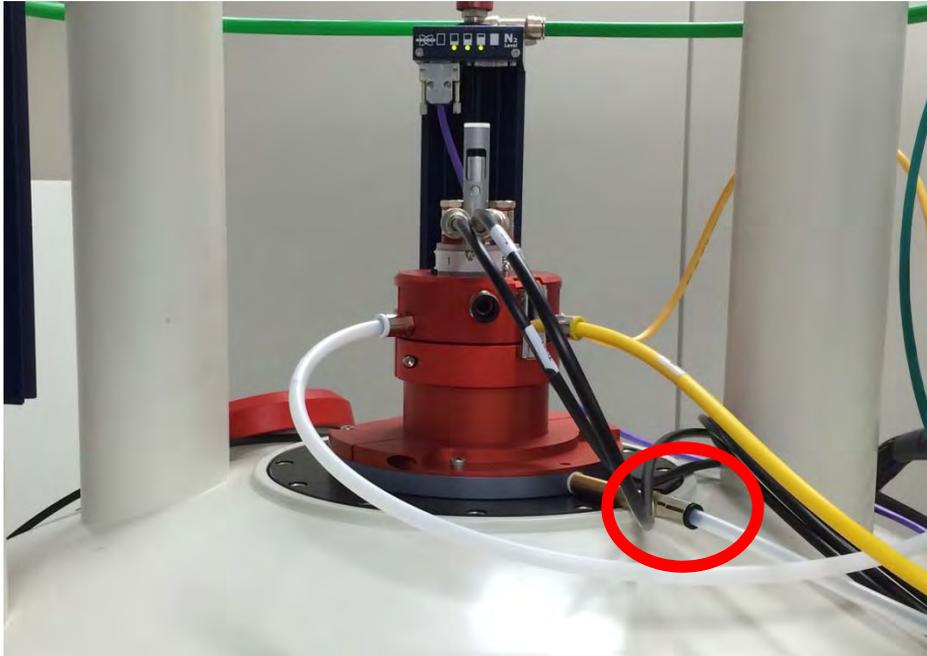
1. 全てのバルブを閉じる
2. ELF管と気化器をつなぐ金属ホースを外す
3. 三方コックをN₂ガスからコンプレッサーに戻す

ELF未使用時の注意事項

液体N₂が残ったままELF管を放置すると内圧が上がります。
放出弁を開けて、内圧を下げてください

4. 実際に温度可変測定を試みよう！(2)

シムコイルのCooling 1



シムコイルのクーリングの
マグネットへの配管

手順1

- ・コマンドラインから"ha"+ENTER
- ・下図が開いたら、"BSMS"のOPENをクリック



4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(2)

シムコイルのCooling 2

手順2

- ・BSMS Service Webが開いたら“Variable temperature”をクリック
- ・“VT Control”, “Auxiliary Gas Flow”の順にクリック



手順3

- 下図が開いたら、
- ・“Shim Gasflow Mode”から“auto”を選択
 - ・“Set”をクリック



4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(2)



100°Cに設定

- ① Temperature”をクリック
- ② Target Temperatureに100°Cと設定
- ③ VTU StateをOnにする

①

Channel	Regulation State	Stability	Current Temperature	Target Temperature	Heater Power
1 4 mm MAS BB/1H H12138/0009	Off	Not Available	25.3 °C	100.0 °C (-40 °C...150 °C)	0.0 % (max. 68.5 % of 182.7 W)

State	Gas Flow	Target Gas Flow	Standby Gas Flow
Probe Gas Steady	201 lph	1200 lph	200 lph

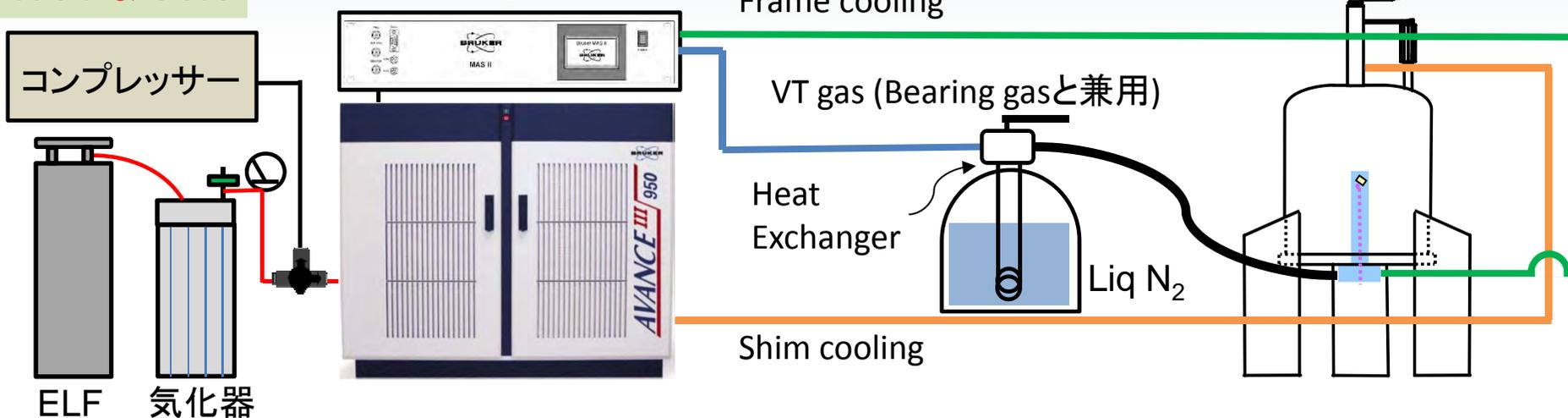
設定温度が室温からやや離れる場合は1000~1200lph程度に

4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(3)

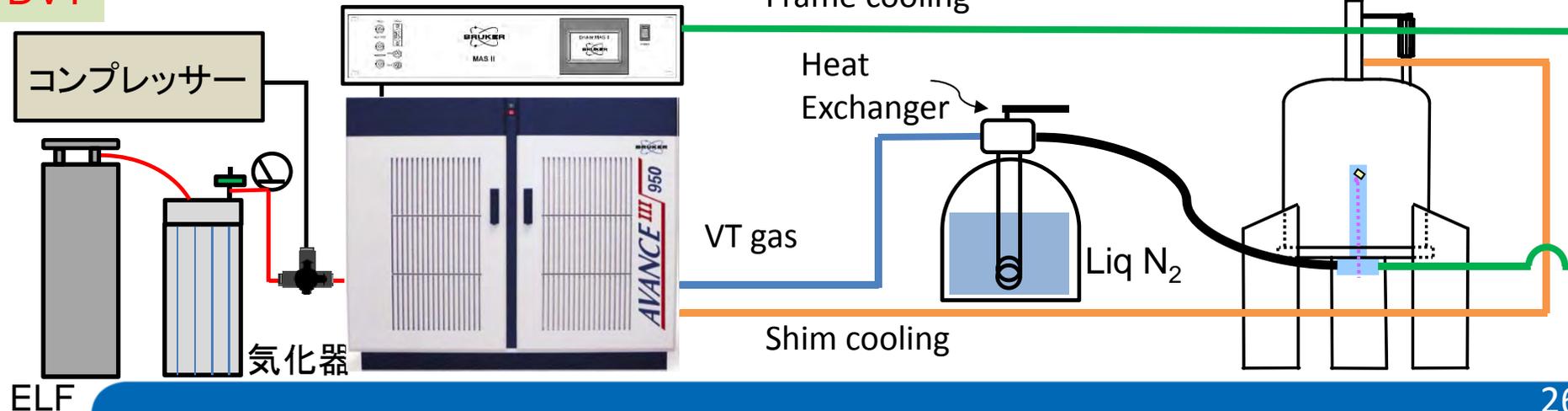


低温：-40°Cに設定 -ガス配管-

WVT & VTN



DVT



4. 実際に温度可変測定を試みよう！(3)



低温： -40°Cに設定 -操作手順-

設定温度	キャップ	プローブ Frame Cooling	N ₂ ガス	冷却器	シムコイル Cooling	プローブ
-10°C以下	BN or ジルコニア	必要	必要	必要	必要	All SB Solid Probes ~ -50°C DVT (WB, 2.5, 1.9φ) ~ -50°C WVT (WB, 7, 4φ) ~ -120°C DVT (WB, 3.2φ以上) ~ -130°C

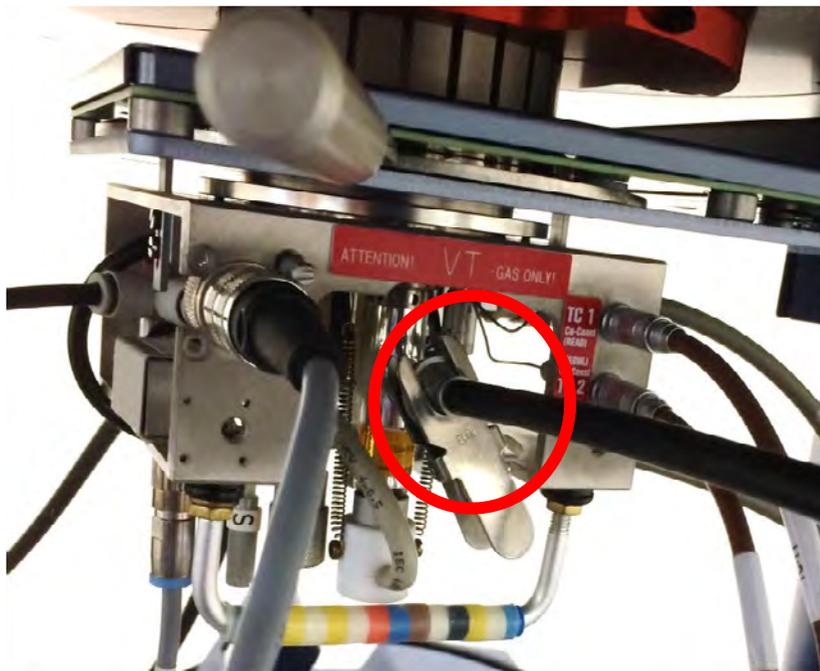
1. ガスの供給をコンプレッサーからN₂ガス発生装置に切り替える。
2. プローブのFrame Cooling, シムコイルのCoolingをする
3. VTガスが冷却器を経由するように接続 (BCUご使用の場合、不要)
4. MASを行い、-40°Cを設定し、VTU StateをOnにする

4. 実際に温度可変測定をしてみよう！(3)

冷却器(Heat Exchanger)との接続

手順1

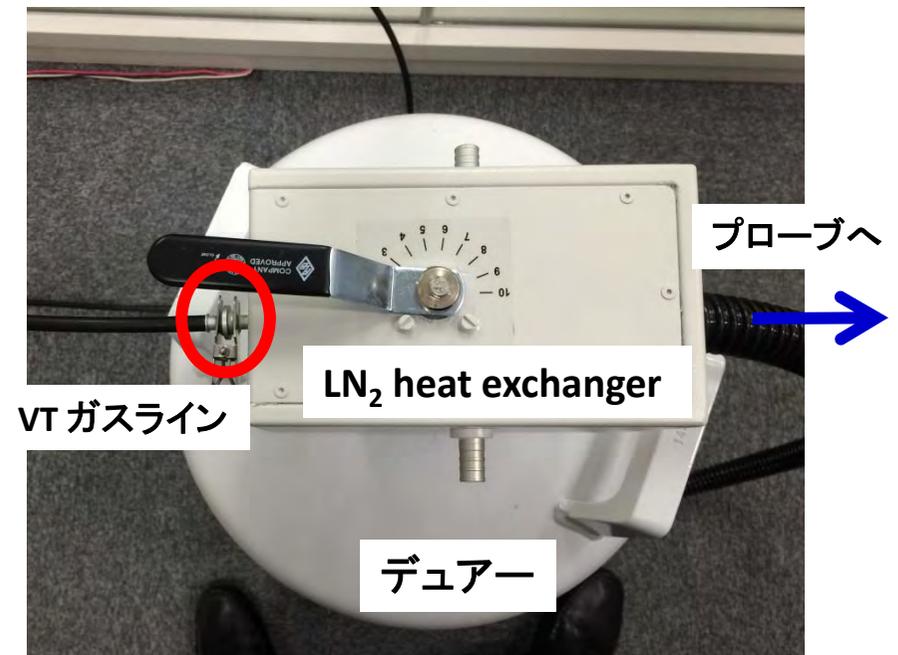
プローブに接続してあるVTガスラインを外す



手順2

液体窒素を充填したデュアーに
LN₂ heat exchangerを浸し

VTガスラインをheat exchangerに接続する

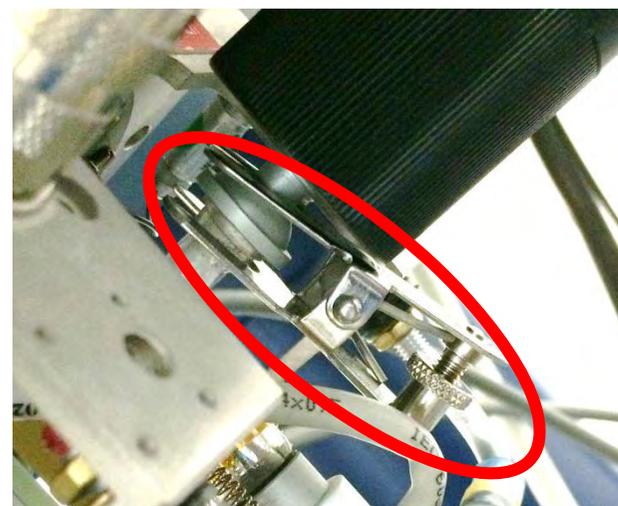
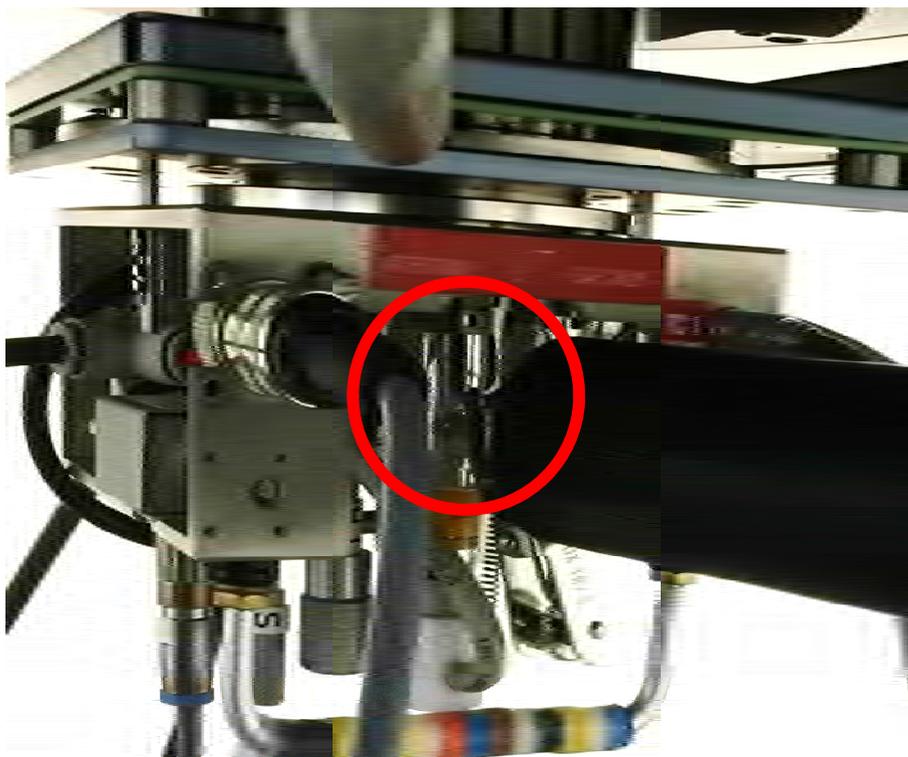


4. 実際に温度可変測定を試みよう！(3)

冷却器(Heat Exchanger)との接続

手順3

heat exchangerからのホースをプローブに接続

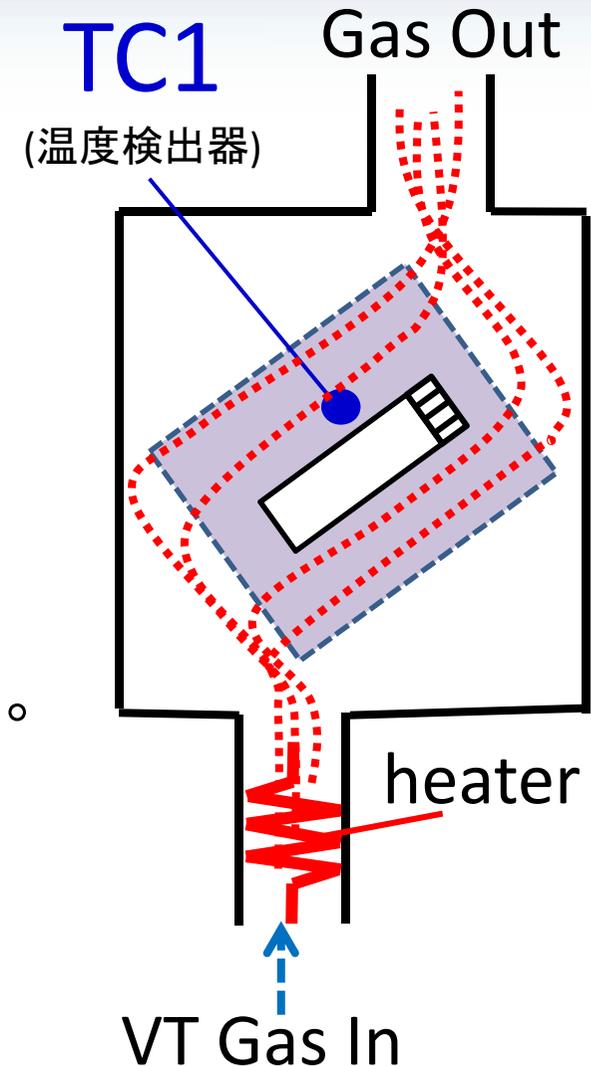


注意事項

接続部のクランプを強く締めすぎるとプローブ側のガラスボールジョイントが割れる恐れがあります

5. 温度補正の必要性 プローブ内のVT Gasの流れ & 温度検出

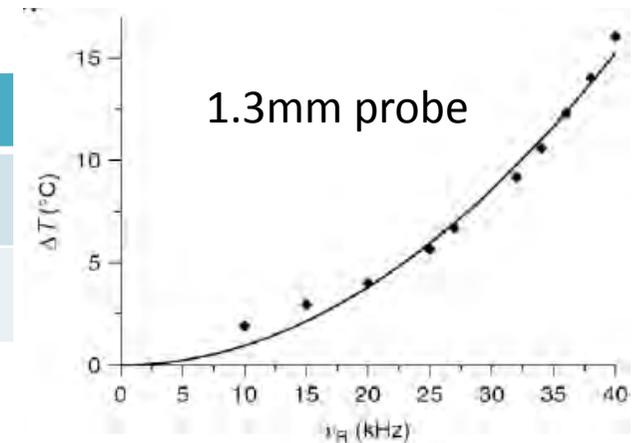
- ・サンプルの温度を直接検出することは、現在の固体NMRでは不可能です。
- ・現実的にはローター付近の温度を熱電対を検出器に観測しています。
- ・上記の理由から
EDTEインターフェイスでの**NMR表示温度と実際のサンプルの温度には「ずれ」**が生じます。



5. 温度補正の必要性 MAS回転によるサンプルの温度上昇

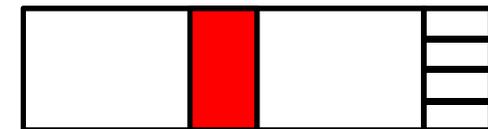
- ・MAS下では、サンプル温度が上昇します。
- ・4mm径の場合、5 kHz MASで3°C、10kHzで9°C、15kHzでは34°Cも上昇します。

ローター径 (mm)	MAS speed (kHz)	温度上昇 (°C)
2.5	35	47
4.0	15	34



回転数と温度上昇の関係
BRUKER German Users Meeting2014

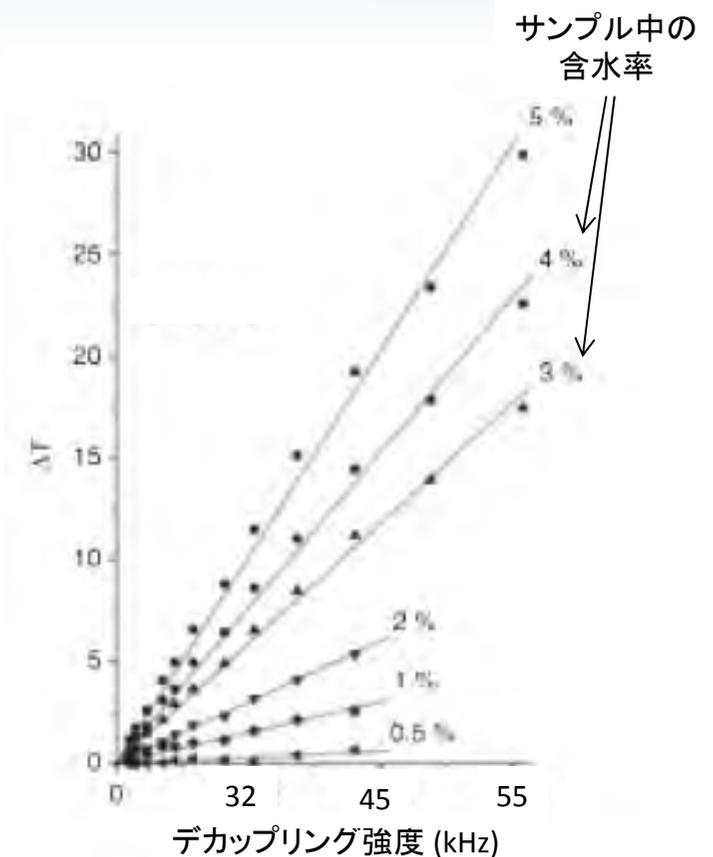
- ・ローター内の場所によっても温度が違うことが知られています。
サンプルは、ローターの中心だけに詰めた方がより均一な温度での測定を実現できます。



5. 温度補正の必要性 CPやデカップリングによる温度上昇

- ・CPやデカップリングによって
サンプルの温度が上昇することがあります。
- ・特に**水などの溶媒を含んだサンプル**は
上昇しやすい傾向にあります。(右図)
- ・サンプルの温度上昇は、デカップリング強度、
プローブの構造等も影響します。

**E-freeプローブは、CPやデカップリングによる
温度上昇が起こりにくい構造**になっています。



デカップリング強度と温度上昇との関係

Pb(NO₃)₂を水和させ、²⁰⁷Pb DD-MASで測定
BRUKER German Users Meeting2014

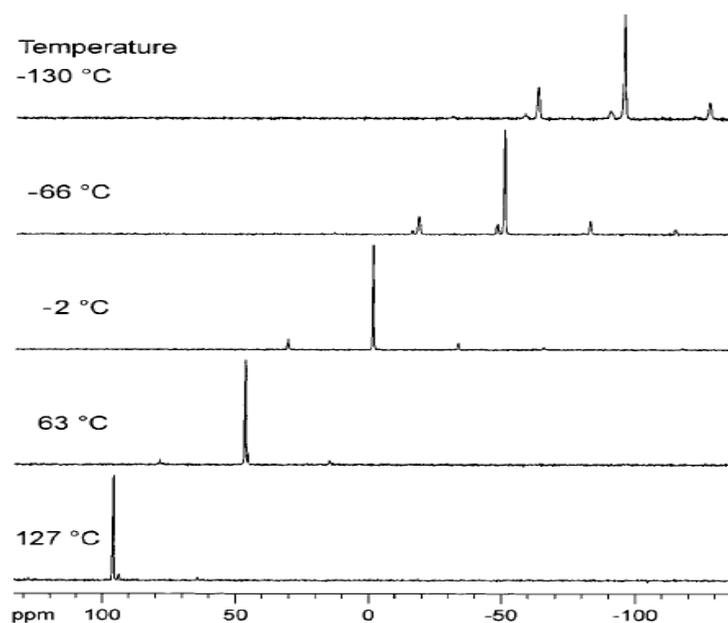
5. 温度補正の必要性

サンプルの温度補正

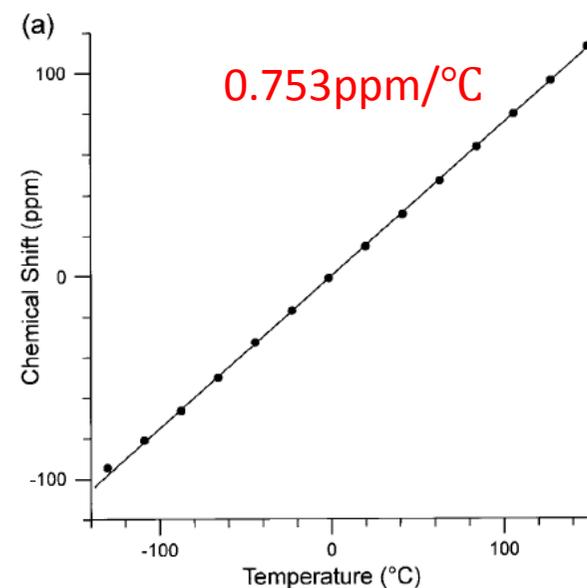


A. Bielecki *et al.* JMR 116(A), 215 (1995)

- ・ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ は、温度と共に化学シフトが変わる化学シフト温度計です。(左下図)
- ・ 1°C 上昇につき**0.753ppm変化**するというデータがあります。(右下図)



$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の ^{207}Pb NMRスペクトル



温度と ^{207}Pb 化学シフトとの関係

5. 温度補正の必要性

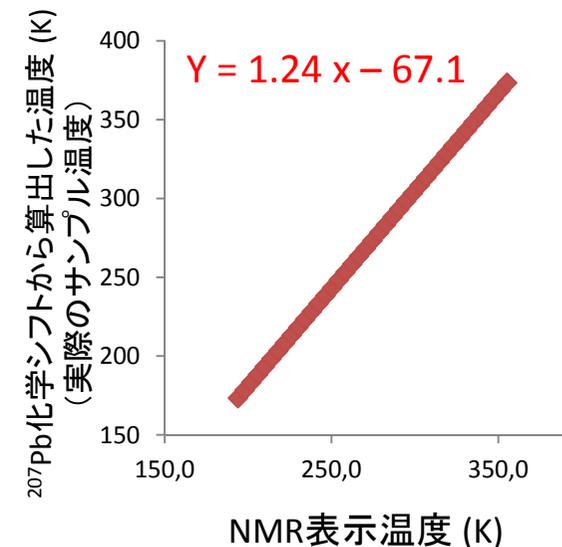
サンプルの温度補正 (温度補正グラフの作成)

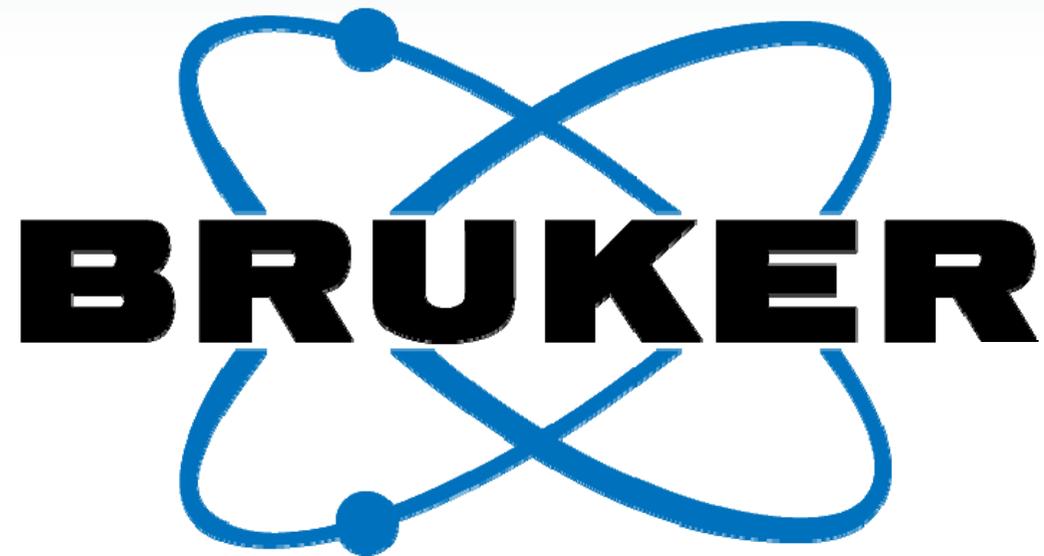
- ・NMR表示温度と実際のサンプル温度を補正する「温度補正グラフ」があると便利です
- ・温度補正グラフは、MASの回転数ごとに作成する必要があります

・温度補正グラフの作成手順

1. 温度: 室温, MAS: 2 kHzで $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の ^{207}Pb NMRを測定
⇒表示温度とサンプルの実際の温度が一致している基準とする
2. 温度: 室温, MAS: 実際の速度で、 ^{207}Pb 化学シフトを観測
⇒化学シフトのずれから、MAS回転による温度上昇を算出
3. 温度を変えて、 ^{207}Pb 化学シフトを観測
⇒表示温度 vs ^{207}Pb 化学シフトから算出した温度(実際のサンプル温度)グラフ作成

温度補正グラフの例





Would you like to learn more? Contact a customer service representative.

Innovation with Integrity