



# 固体NMRによる多核測定の設定

ブルカー・バイオスピン株式会社 アプリケーション部  
木村英昭  
畑中 稔

第2回 固体NMR-Webinar

2016.1.28-29



## 背景

近年、材料科学の進展により、有機・無機ハイブリッド化合物等が盛んに研究・開発されるようになってきている。



新規化合物を原子レベルで、かつ、多岐にわたる核種から観測できるNMRは非常に有効な研究手法であり、重要性が高まってきている。

## 目的

固体NMRを有効活用するため、自ら自由自在に核種設定ができるようになる。

1. 有機・無機複合材料
2. NMRにおける測定対象核
3. 標準サンプル
4. プローブスペックシート  
(読み方と核種変更におけるプローブの設定方法)
5. 多核測定の設定を始める前に
6. スピン量子数 ( $I$ ) =  $\frac{1}{2}$  核の設定方法
7. スピン量子数 ( $I$ ) >  $\frac{1}{2}$  核の設定方法

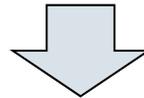
# 1. 有機・無機複合材料



従来: *マイクロレベルでの混合物 (機械的な混合)*

例1. 無機物の有機高分子への添加: フィラー

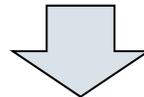
例2. 金属表面の有機高分子での修飾: コーティング



有機高分子または無機物それぞれの物性を反映

近年: *ナノレベルでの混合物 (化学反応等による混合)*

有機無機ハイブリッド高分子

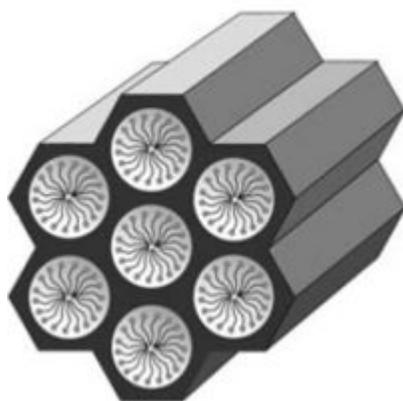


分子構造を制御することで、機能を調整することができる

# 有機無機ハイブリッド高分子の例



## メソポーラスシリカ

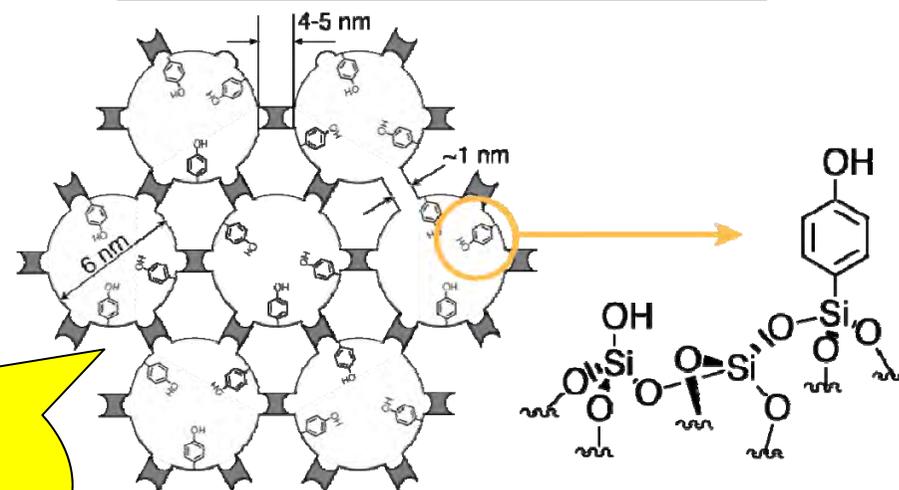


シリカ以外の化学組成  
酸化チタン( $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ )、酸化アルミニウム( $^{23}\text{Al}$ )、金属リン酸塩( $^{31}\text{P}$ )

多孔質物質

- ・単位重量当たりの表面積( $1,000\text{m}^2/\text{g}$ )、空孔率が高い
- ・化合物の分離・濃縮
- ・触媒(有機化合物を固定) → 細孔を反応場として用いる

### 目的の反応を持つ表面を設計



$^{29}\text{Si}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  
 $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ ,  $^{23}\text{Al}$ ,  
 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$

A. Lesage et al., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 15459–15461 (2010).  
M. Lelli et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2104–2107 (2011).

## 2. NMRにおける測定対象核



周期表上のNMR観測核

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac*															

La*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac*	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

核スピン > 1/2     
  核スピン = 1/2

$I > 1/2 \sim 75\%$

$I = 1/2 \sim 25\%$

### 代表的な核種

$I = 1/2$

$^1\text{H}$   
 $^{13}\text{C}$   
 $^{15}\text{N}$   
 $^{29}\text{Si}$   
 $^{31}\text{P}$

$I = 1$

$^2\text{H}$   
 $^6\text{Li}$   
 $^{14}\text{N}$

$I = 3/2$

$^7\text{Li}$   
 $^{11}\text{B}$   
 $^{23}\text{Na}$   
 $^{35}\text{Cl}$   
 $^{39}\text{K}$   
 $^{87}\text{Rb}$

$I = 5/2$

$^{17}\text{O}$   
 $^{25}\text{Mg}$   
 $^{27}\text{Al}$

$I = 7/2$

$^{45}\text{Sc}$   
 $^{51}\text{V}$   
 $^{59}\text{Co}$

$I = 9/2$

$^{93}\text{Nb}$

# “ednuc”コマンドによる核種の表示



原子番号

周波数

原子名

感度(対13C)

スピ量子数(I)

Nucleus	Name	Receptivity (rel. 13C)	Spin	Frequency (rel. 1H)
1H	Hydrogen	5680.0	1/2	400.23
19F	Fluorine	4730.0	1/2	376.592460225
93Nb	Niobium	2740.0	9/2	97.960975191
51V	Vanadium	2160.0	7/2	105.27228878
99Tc	Technetium	2130.0	9/2	90.08507315
115In	Indium	1890.0	9/2	87.700915047
45Sc	Scandium	1710.0	7/2	97.222859018
141Pr	Praseodymi...	1650.0	5/2	122.550426
59Co	Cobalt	1570.0	7/2	94.96286827
7Li	Lithium	1540.0	3/2	155.544574733
27Al	Aluminum	1170.0	5/2	104.287366776
165Ho	Holmium	1020.0	7/2	85.409082
55Mn	Manganese	994.0	5/2	99.213887201
209Bi	Bismuth	777.0	9/2	64.314111362
205Tl	Thallium	769.0	1/2	230.868024827
11B	Boron	754.0	3/2	128.40968914
127I	Iodine	530.0	5/2	80.075961218
23Na	Sodium	525.0	3/2	105.86843937
121Sb	Antimony	520.0	5/2	95.777348327
187Re	Rhenium	490.0	5/2	91.05872868
151Eu	Europium	483.0	5/2	99.497178
31P	Phosphorus	377.0	1/2	162.016073707
63Cu	Copper	365.0	3/2	106.122877588

### 3. 標準サンプル



■ 標準サンプルの性質

- ・感度が良い
- ・ $T_1$ が短い
- ・毒性が無い (可能な限り)

■ パルス長等の決定は固体サンプルが望ましい

【理由】 溶液サンプルで求めた $90^\circ$ パルスは、溶媒の性質の影響を受けたものとなる。そのため、固体サンプルに対しては、不正確な $90^\circ$ パルスになることがある。

固体NMRマニュアル  
p11~13

● Solid State NMR  
AVANCE Solids

マニュアルの場所

Manage ?

Find Database

Manuals (docs)

Commands

Parameters

Table 2.1. Setup Samples for Different NMR Sensitive Nuclei

Nucleus	Sample	Method	O1P	Remarks
$^3\text{H}$				
$^1\text{H}$	Silicone paste	$^1\text{H}$ MAS	0	setup proton channel, shim, set field
	Silicone rubber	$^1\text{H}$ MAS	0	setup proton channel, set field
	Adamantane	$^1\text{H}$ MAS	0	setup proton channel, set field, shim under CRAMPS conditions
	Glycine Malonic Acid	CRAMPS CRAMPS	-3 -3	setup CRAMPS resolution CRAMPS, d1=60s
$^{19}\text{F}$	PVDF	$^{19}\text{F}$ MAS CP	106	direct observe $^{19}\text{F}$ CP $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ , $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ , $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ (low sensitivity)
$^{207}\text{Pb}$	$\text{PbNO}_3$	MAS		shift thermometer, 0,753 ppm/deg. d1>10s
	$\text{Pb(p-tolyl)}_4$	CP	-150	5ms, 15s
$^{29}\text{Si}$	$\text{Q}_8\text{M}_8$	CPMAS	-50	d1>5s, reference sample 12.6/-108 ppm
	DSS, TMSS	CPMAS	0	reference sample 0 ppm

# 4. プローブスペックシート



- プロブのスペックシートには、プロブを高いパフォーマンスで、安全にご使用いただくための情報が記述されています。
- プロブケースに2枚のスペックシートが同梱されています。  
 シート① プロブの種類、チューニング領域、レンジスイッチの設定の記述  
 シート② RFパワーの入力範囲を記述

**①**

**②**

大切に保管して下さい

# スペックシート①の読み方 ~ プローブの情報 ~



KA Order No.	1293156	 NMR Probe Department
Ext. Order No.		
Destination		
Customer		
tested by/date	ka.bl / 16.12.11	
delivered/date		

PROBE	MAS VTN 500SB BL4 15N-31P 19F-1H
Probe is identified by stamped in production No. Any inquiry should refer to this number.	K3167 / 0200 / 3
HF channel: frequency/MHz ; nucleus	470 - 500 <sup>19</sup> F - 1H
XF channel: low end op frequency/MHz ; nucleus	50,6 <sup>15</sup> N
XF channel: high end op frequency/MHz ; nucleus	202,5 <sup>31</sup> P
	BB

Circuitry with detailed components for  $\lambda/4$  line:

Tuned for resonance : r2, 1/4 line, C5, L3, L1  
 Tuned for matching to 50W- L4, C4, C6  
 Tuned for block 1H at BB : L2, C1, C3

	LOW	HIGH
X <sub>1</sub> /MHz	45, 63	71, 27
X <sub>2</sub> /MHz	134, 98	215, 63
nucleus	<sup>15</sup> N	<sup>13</sup> C
$\Delta f$ /MHz	5, 4	
U <sub>m</sub>	107	
S <sub>1</sub> /MHz		
H <sub>1</sub> /MHz		
H <sub>2</sub> /MHz		
<sup>1</sup> HXI/db	- 60	
<sup>13</sup> CXI/db	- 35	

	<sup>19</sup> F	<sup>1</sup> H
	(470 MHz)	(500 MHz)
Q <sub>m</sub>	166	178
$\Delta f$ /MHz	5, 3	5, 5
S <sub>1</sub> /MHz		
H <sub>1</sub> /MHz	460, 59	
H <sub>2</sub> /MHz	534, 05	

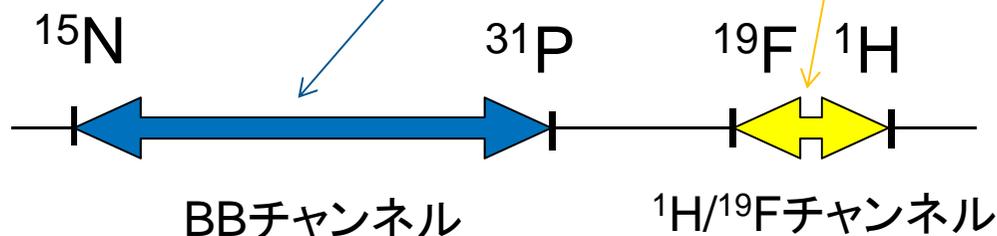
SAFETY TEST  
 DC-25kV [1] + [2] + [3]  $\geq$  2,5.. kV  
 DC-25kV [4] + [6] / [5]  $\geq$  2,5.. kV

K3167 J // 16.0108 ELP1

マグネットの種類 X核チューニング領域

プローブの種類 ローター径 1H-19F核領域

PROBE	MAS VTN 500SB BL4 15N-31P 19F-1H
Probe is identified by stamped in production No. Any inquiry should refer to this number.	K3167 / 0200 / 3
HF channel: frequency/MHz ; nucleus	470 - 500 <sup>19</sup> F - 1H
XF channel: low end op frequency/MHz ; nucleus	50,6 <sup>15</sup> N
XF channel: high end op frequency/MHz ; nucleus	202,5 <sup>31</sup> P
	BB



# スペックシート①の読み方 ~ Range Switchの設定 ~



KA Order No.	1293156	 NMR Probe Department
Ext. Order No.		
Destination		
Customer		
tested by/date delivered/date	ka.bl / 16.12.11	

PROBE	MAS VTN 500SB BL4 15N-31P 19F-1H
-------	----------------------------------

Probe is identified by stamped in production No.  
Any inquiry should refer to this number. K31671020013

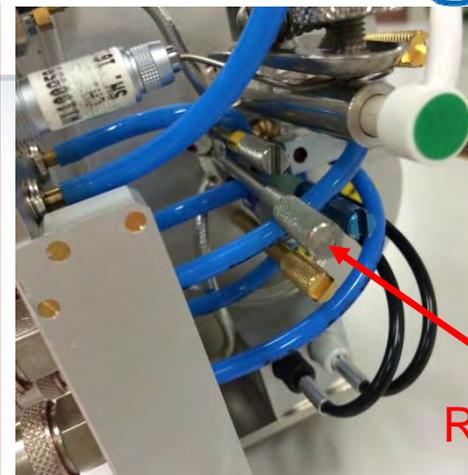
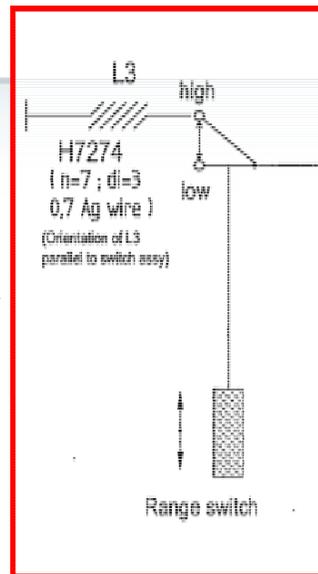
HF channel: frequency/MHz; nucleus 470 - 500 <sup>19</sup>F - 1H

XF channel: low end op frequency/MHz; nucleus 50.6 <sup>15</sup>N

XF channel: high end op frequency/MHz; nucleus 202.5 <sup>31</sup>P DD

Circuitry with detailed components for  $\lambda/4$  line:

	LOW	HIGH	
X <sub>1</sub> /MHz	45.13	71.27	
X <sub>2</sub> /MHz	134.98	215.63	
nucleus	<sup>15</sup> N	<sup>19</sup> F	<sup>31</sup> P
$\Delta f$ /MHz		5.4	
Q <sub>m</sub>		107	
S <sub>2</sub> /MHz			
<sup>1</sup> HXI/db	-40		
<sup>19</sup> FXI/db	-35		



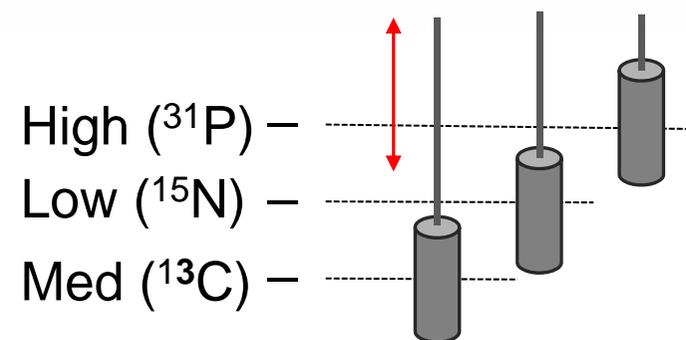
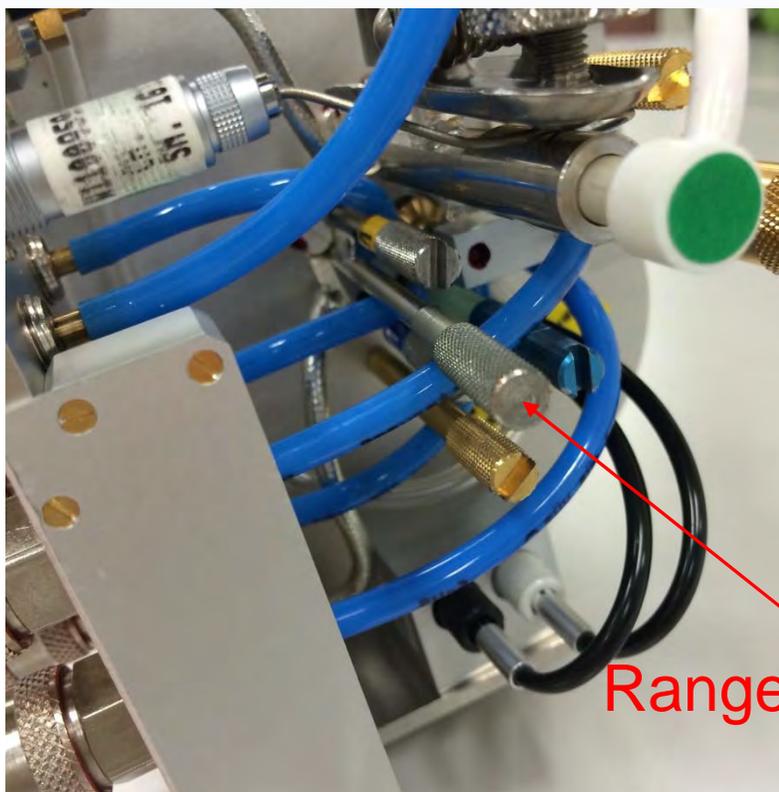
Range switch

	LOW	HIGH	
X <sub>1</sub> /MHz	45.13	71.27	
X <sub>2</sub> /MHz	134.98	215.63	
nucleus	<sup>15</sup> N	<sup>19</sup> F	<sup>31</sup> P
$\Delta f$ /MHz		5.4	
Q <sub>m</sub>		107	
S <sub>2</sub> /MHz			
<sup>1</sup> HXI/db	-40		
<sup>19</sup> FXI/db	-35		

Range	Range Switch	Tuning range (MHz)
LOW	down	45.13 ← → 134.98
HIGH	up	71.27 ← → 215.63

# スペックシート①の読み方

## ~ Range Switchのポジション ~



※Range switchの位置がはっきりわからない場合は、wobb画面を表示し、switchを切り替えてください。Tuning ディップの位置が大きく変化しますので切り替えが容易に確認できます。

# スペックシート①の読み方

## ~ Wide bore プロブのスイッチ設定 ~



KA Order No.	6048100
Ext. Order No.	10189955
Destination	
Customer	
Tested by/date	MIGA / 29.05.2015
delivered/date	

**BRUKER**  
NMR Probe Department

PROBE SERIES: HP WB 73 A  
PROBE: PH MASWVT 400WB BL4 15N - 31P / 1H

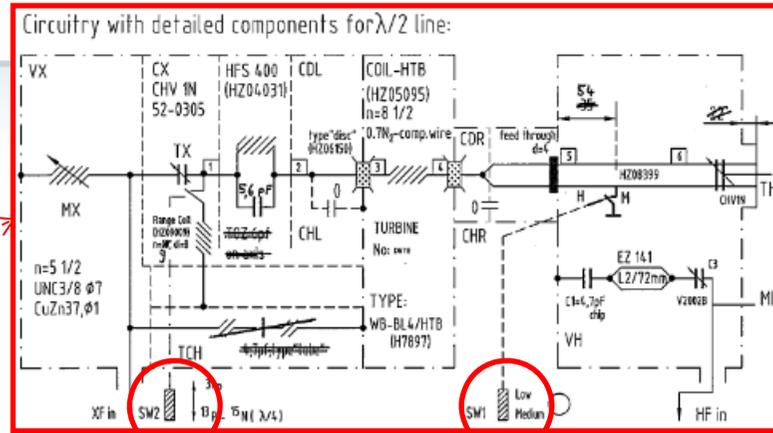
Probe is identified by stamped in production No.: H8113 / 0057 /  
Any inquiry should refer to this number.

HF channel: frequency/MHz ; nucleus: 400, 134 1H  
XF channel: low frequency/MHz ; nucleus: 40 15 N  
XF channel: high frequency/MHz ; nucleus: 163 31 P X-range

Circuitry with detailed components for  $\lambda/2$  line:

HTR-MODE	$\lambda/4$	$\lambda/2$
	(LOW)	(MED) (HIGH) *
$X_i$ /MHz	120,0	149,0 170,0
$X_0$ /MHz	37,5	74,0 75,0
nucleus	15 N 13 C 31 P	13 C 31 P
$Q_m$	79 130 115 168	
$S_p$ /MHz		
$\Delta f_y$ /MHz	0,9 2,8 3,1 4,3	
$^1$ HXI/db	31 35 37 38	

\* "HIGH" =  $\lambda/2$ -Mode + Range Coil



② Range switchの切り替え

① Transmission lineの切り替え  
( $\lambda/4 \rightleftharpoons \lambda/2$ )

HTR-MODE	$\lambda/4$			$\lambda/2$		
	(LOW)	(MED)	(HIGH) *			
$X_i$ /MHz		120,0	149,0	170,0		
$X_0$ /MHz	37,5		74,0	75,0		
nucleus	15 N 13 C 31 P		13 C 31 P			
$Q_m$	79 130 115 168					
$S_p$ /MHz						
$\Delta f_y$ /MHz	0,9 2,8 3,1 4,3					
$^1$ HXI/db	31 35 37 38					

\* "HIGH" =  $\lambda/2$ -Mode + Range Coil

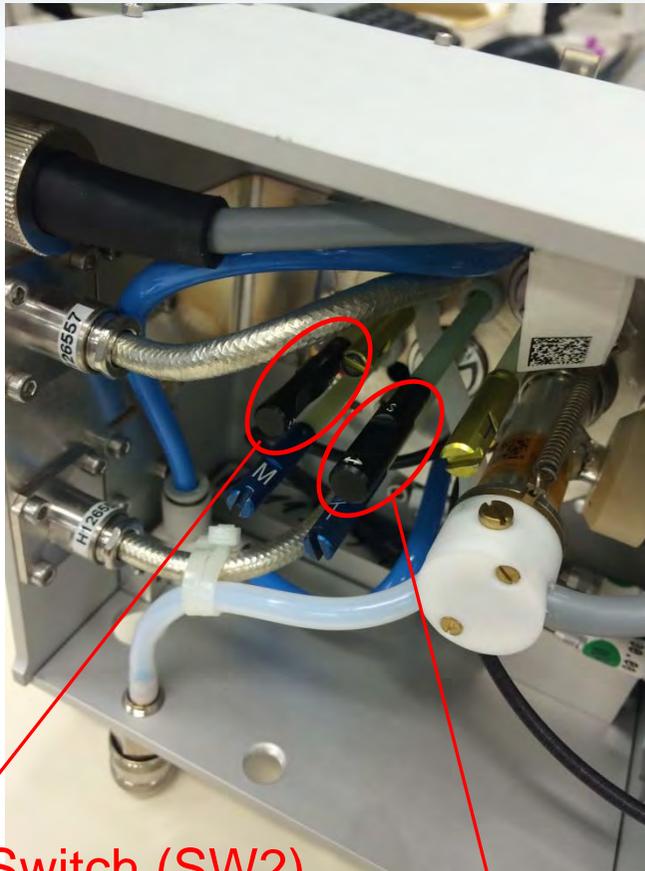
[3] + [2] + [1]  $\geq 5$  ..... kV  
 [4] + [5]  $\geq 5$  ..... kV  
 [5]  $\geq 5$  ..... kV

24.10.06 ELPI H8113//

Range	Range coil	TM line	Tuning range (MHz)
LOW	down	$\lambda/4$	37.5 $\leftarrow$ $\rightarrow$ 120.0
MED	down	$\lambda/4$	74.0 $\leftarrow$ $\rightarrow$ 149.0
HIGH	up	$\lambda/2$	75.0 $\leftarrow$ $\rightarrow$ 170.0

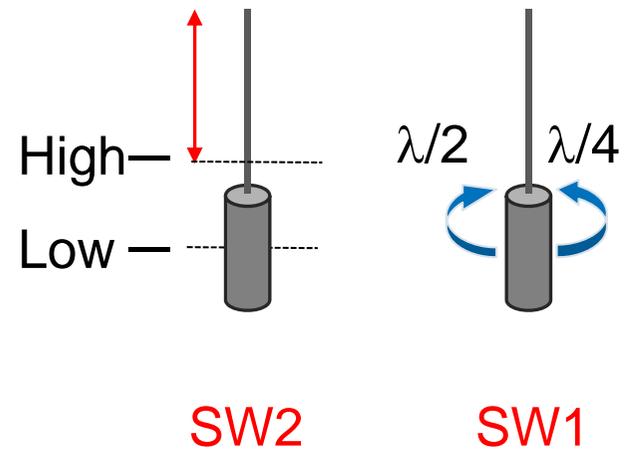
# スペックシート①の読み方

~ Wide bore プローブのRange Switchのポジション ~



Range Switch (SW2)

Transmission Line Switch (SW1)



※ 高磁場マグネットの場合、Transmission lineの切り替えにはプローブカバーを外す必要がある場合があります

# スペックシート②の読み方 ~ RFパワーの入力範囲 ~



TEST REPORT  
for MAS probes

Model (see probe folder) K3187 / Q290

Probe Type PH MASVT1N200GB BL4 N-PV-X

Serial number 1293156

Adjustment	RF Power	Resonance	Locking	Shim	RF	RF	RF
(Voltage)	(dBm)	(Power)	(Voltage)	(dBm)	(dBm)	(dBm)	(dBm)
OK	OK	15000	1V	OK	OK	OK	OK

Date probe ready for NMR 13.12.2011 Signature (Test person) K&H

**NMR - Endtest** (Filled from NMR - Test person)

Nucleus	RF-field (kHz)	90 dgr Pulse (µsec)	Power setting (Watt)	Power at Probe (Watt)	Stability test	Sensitivity		CP-Power (dB/Watt)		LW KBr (Hz)	
						Spec's	passed	p1/2	p1/2/sp0	optim.	diff
79Br	65	X	n.a.	123	137					140	5
1H	100	2,5	OK	198	177						
13C	65	3,8	OK	104	121			165/148	160/144		
15N	55	4,5	OK	249,5	278			165/148	64/57		
31P	75	3,3	OK	208,5	222			X	n.a.	171/154	120/108
19F	100	2,5	OK	270	137						
19F-13C CP	65	3,8	OK	100	106			X	n.a.	270/137	170/87

13C Resolution (Hz) <10 OK

Decoupling cw 25kHz/1s (11W at probe)

Notes

Probe Release YES X NO

Date 16.12.2011 Signature RAWE

FBEN311\_1.xls Bruker Elektronik GmbH Stand: 18.08.2011

**NMR - Endtest** (Filled from NMR - Test person)

Nucleus	RF-field (kHz)	90 dgr Pulse (µsec)	Power setting (Watt)	Power at Probe (Watt)	Stability test	Sensitivity		CP-Power (dB/Watt)		LW KBr (Hz)	
						Spec's	passed	p1/2	p1/2/sp0	optim.	diff
79Br	65	X	n.a.	123	137					140	5
1H	100	2,5	OK	198	177						
13C	65	3,8	OK	104	121			165/148	160/144		
15N	55	4,5	OK	249,5	278			165/148	64/57		
31P	75	3,3	OK	208,5	222			X	n.a.	171/154	120/108
19F	100	2,5	OK	270	137						
19F-13C CP	65	3,8	OK	100	106			X	n.a.	270/137	170/87

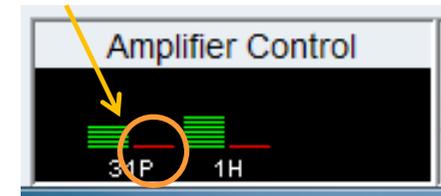
long <sup>1</sup>H decoupling

13C Resolution (Hz) <10 OK

Decoupling cw 25kHz/1s (11W at probe)

※テーブルの数値が、測定に用いることができるパルス幅とパワーの保証上限値です。記述が無い核種につきましては<sup>13</sup>Cの上限パワーを元に設定して下さい。アーキングや、Amplifier Controlウィンドウに大きなreflectionが出ないように少しずつ必要なパワーに近づけてください

reflection



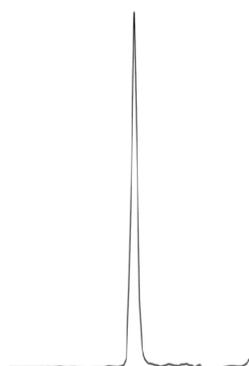
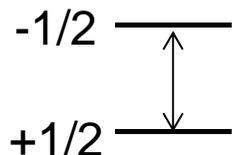
# 6. 多核測定の設定を始める前に

~  $I = 1/2$  と  $I > 1/2$  核のスペクトルの違い ~

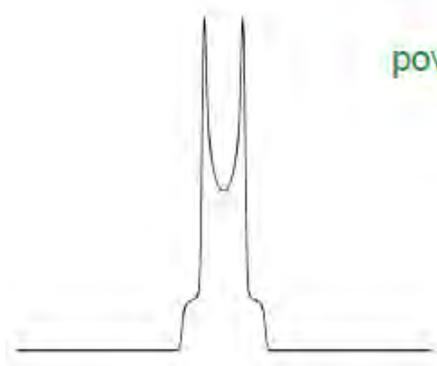
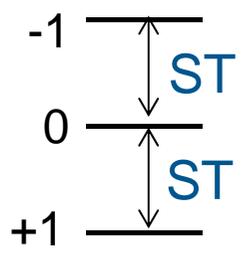


エネルギー準位の数:  $2I + 1$

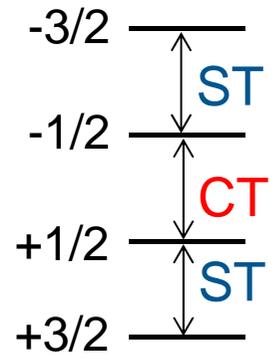
$I = 1/2$



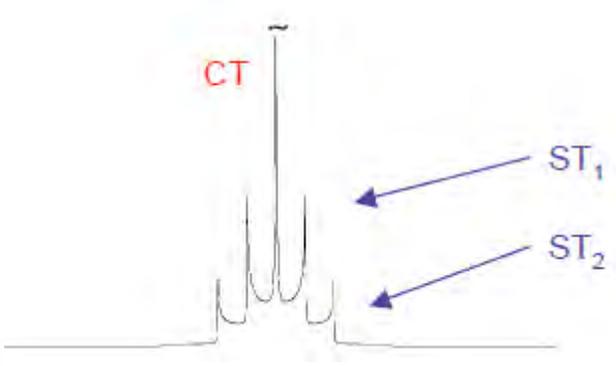
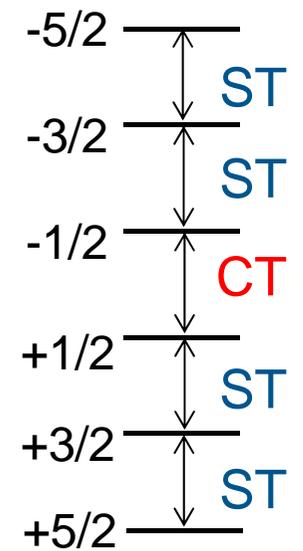
$I = 1$



$I = 3/2$



$I = 5/2$



## 6. 多核測定の設定を始める前に

～ 測定に応じたパラメーターセットの選択 ～



- $I = 1/2$  と  $I > 1/2$  (四極子核) では、設定方法の"コツ"が異なりますので、 $I = 1/2$  と  $I > 1/2$  に分けて説明します。

- 納品時に設定されている $^{13}\text{C}$ の測定パラメーターセットから始めてください

測定	$^1\text{H}$ -Decoupling	読み込むパラメーターセット
CPMAS測定	Yes	$^{13}\text{C}$ -CPMAS
DDMAS測定	Yes	$^{13}\text{C}$ -DDMAS
MAS測定	No	$^{13}\text{C}$ -DDMAS

## 6. スピン量子数 ( $I$ ) = $\frac{1}{2}$ 核の設定方法

# I = 1/2核での注意点

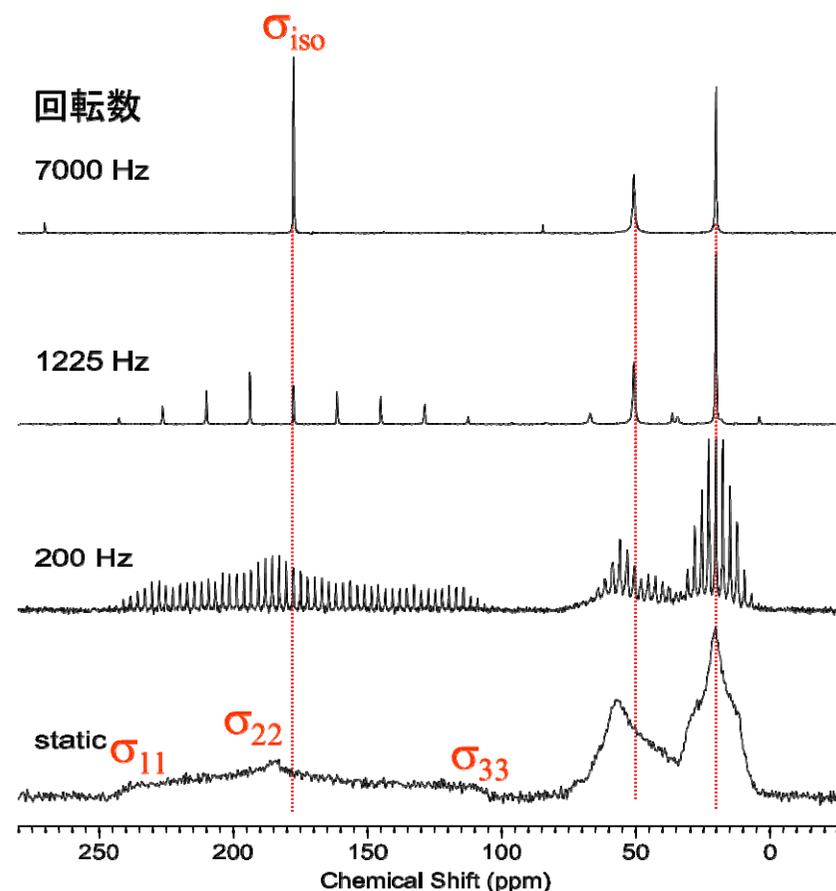


- 固体サンプル中の核は $T_1$ が長いものが多い。  
➡  $d_1$ を十分に長くする必要があります ( $d_1 > 5T_1$ )

- CSA (Chemical Shift Anisotropy)の大きな核が多く、MAS条件下では多くのスピニングサイドバンドを持ったスペクトルが現われます。isotropic chemical shiftを見つけるのが困難な場合もあり、一番大きなピークが必ずしもisotropic chemical shiftではありません。

- ➡ MASの周波数を変えるとisotropic peakは動きませんので、それにより判断ができます。

Alanineの $^{13}\text{C}$ -CPMASスペクトル



# I = 1/2核のCPMAS測定



手順	操作
①	$^{13}\text{C}$ ファイルの読み込み: $^{13}\text{C}$ -CPMAS
②	edaspで核種の変更
③	プローブのRange Switchを設定
④	o1pを0ppm、または標準サンプルのピーク値に設定
⑤	d1を求める
⑥	plw1を求める (CP条件 (Hartmann-Hahn))
⑦	p15を求める (CP条件 (contact time))
⑧	測定

# edaspによるChannel Routingの変更(F1)



【例】 $^{13}\text{C}$   $\rightarrow$   $^{31}\text{P}$ に変更する場合

- ① “edasp”と入力しChannel Routingのウィンドウを立ち上げる
- ② F1(観測核)に測定核種を設定

The screenshot shows the 'Channel Routing' window with a table of channels and a diagram of the RF routing. The 'Logical Channel' column is highlighted, and a dropdown menu is open, showing a list of nuclei. The 'Save and Close' button is circled in red.

Frequency	Logical Channel	Amplifier	Preamplifier
BF1 100.637914 MHz	NUC1		
SFO1 100.637914 MHz	F1	X 300 W	HPLNA 19F1H XBB19F 2HS XBB19F 2HS
OFS1 0.0 Hz	$^{13}\text{C}$		
BF2 400.23 MHz			
SFO2 400.2285 MHz		1H 300 1H 50 W	
OFS2 -1500.0 Hz			
BF3 400.23 MHz			
SFO3 400.23 MHz			
OFS3 0.0 Hz			

Legend:  
— cable wiring  
— possible RF routing  
● cortab available

settings:  
 show selected routing  show receiver routing  
 show receiver wiring  
 show probe wiring  
 show RF routing  show power at probe in

Buttons: Save and Close, Switch F1/F2, Switch F1/F3, Add logical channel, Remove logical channel, Default, Info, Param, Close

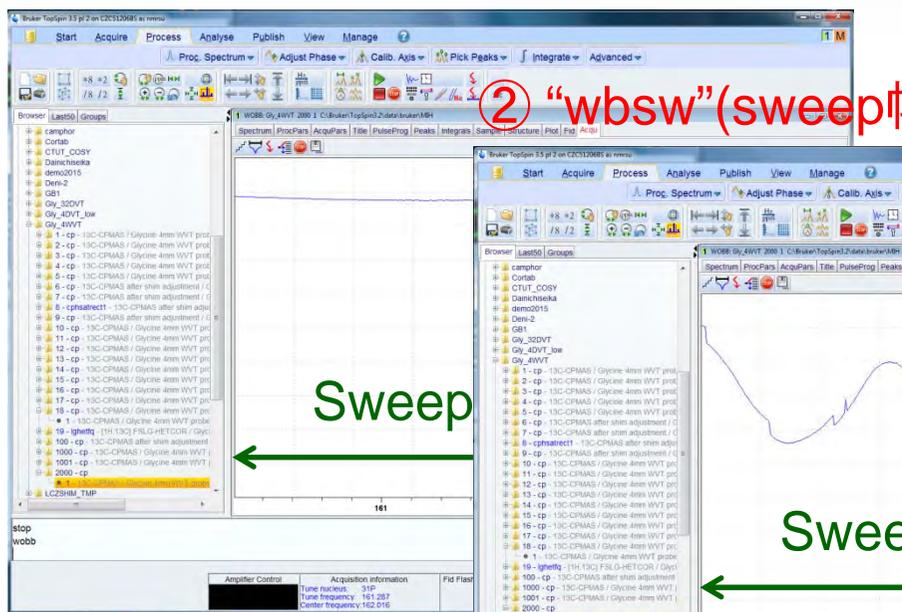
- ③ Save and Closeボタンで設定を保存し、ウィンドウを閉じる

# Tuningのときの注意事項

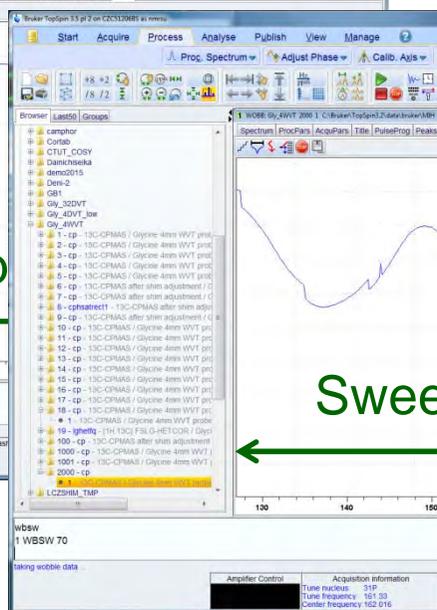


【例】 $^{13}\text{C}$   $\rightarrow$   $^{31}\text{P}$ に変更する場合

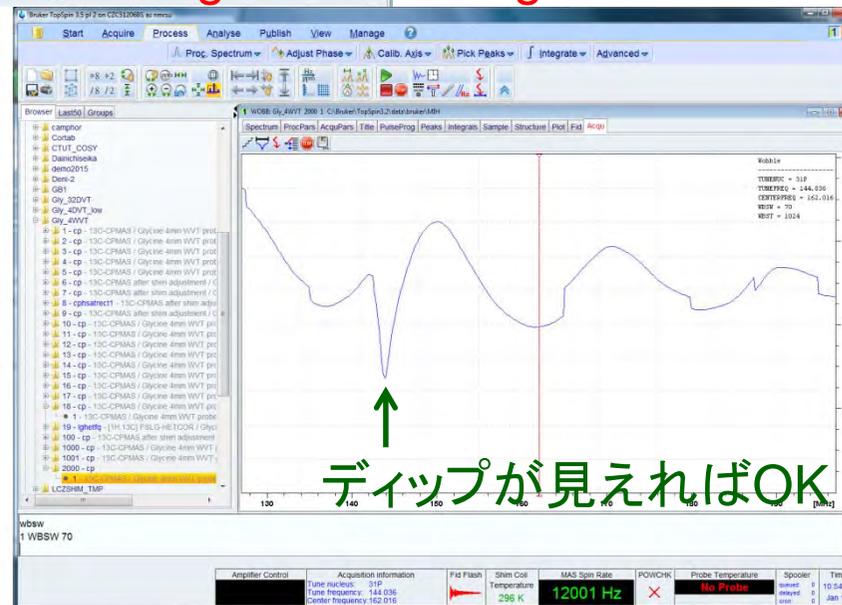
① コマンドラインから"wobb"と入力しWobblingウィンドウを表示



② "wbsw"(sweep幅)と入力し50(MHz)と入力



③ Range Switchをhighモード



ディップが見えればOK

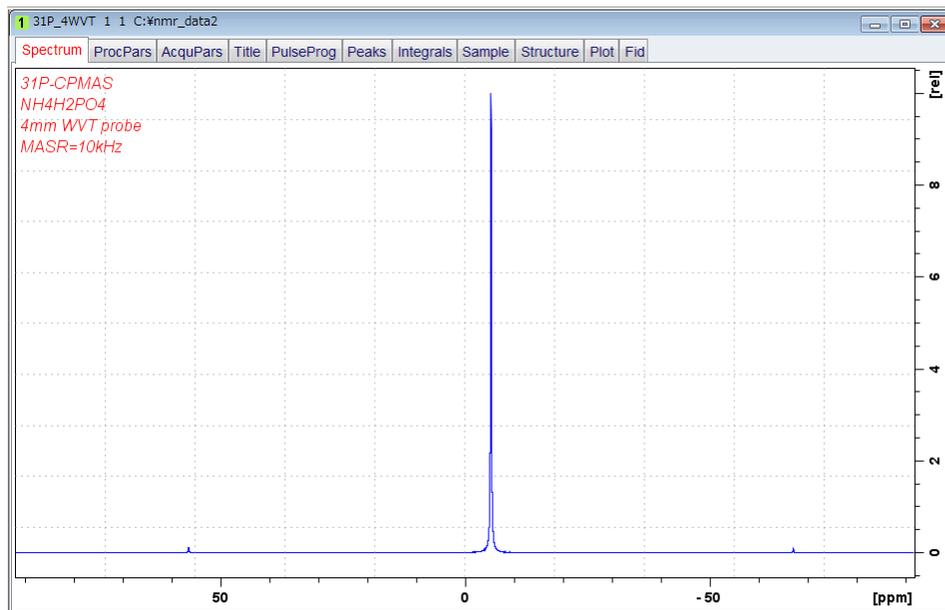
④ "wbsw"で元の4MHzに戻し、さらに正確にTuning

# $^{13}\text{C}$ のパラメータをそのまま用いた測定

【例】 $^{13}\text{C} \rightarrow ^{31}\text{P}$ に変更する場合



①  $^{13}\text{C}$ のパラメーターで $^{31}\text{P}$ のスペクトルを一度測定してみます。



この段階でスペクトルが見えれば、第一段階はクリアです

② sw、o1pを適切な値に設定して下さい。

スペクトルが全体が表示され、中心に来るように調整して下さい

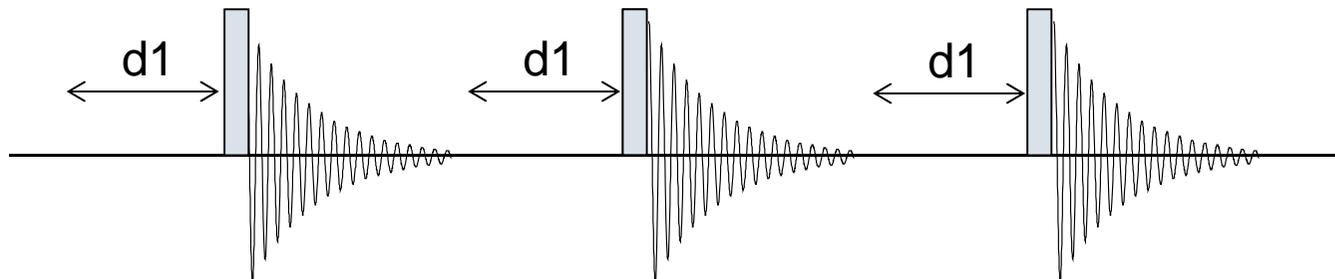
③ 新しい核種に対してd1、plw1の順に最適化していきます。

## d1(recycle delay)

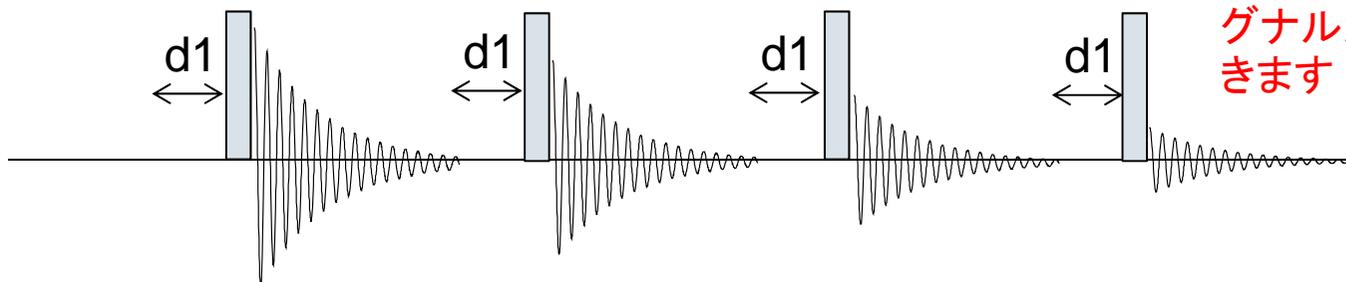


- 多核の設定の際にはd1(recycle delay)にご注意ください。
  - ➡ 核種、結晶構造により非常に長い $T_1$ を持つサンプルがあります。効率よいパラメーター設定作業、及びデータ収集には適切なd1を設定する必要があります。

十分なd1を設定した場合



十分なd1を設定しなかった場合



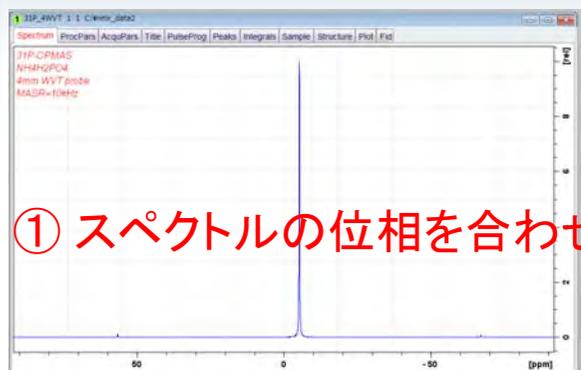
測定を繰り返すごとにシグナルが小さくなっていきます

# poptの使い方

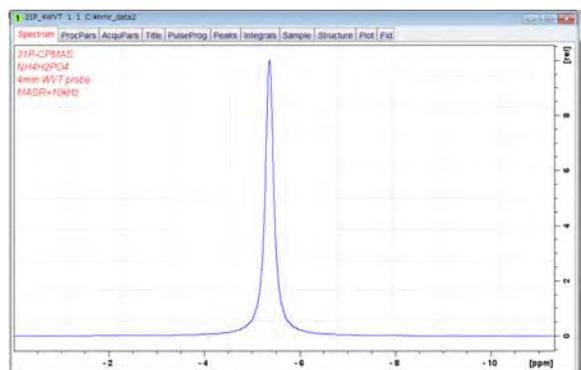


手順	操作
①	一度測定し、スペクトルの位相を吸収型に合わせます
②	スペクトル上のpoptを用いて表示したい領域を拡大します
③	“dpl”コマンドを入力し、拡大した領域を保存します
④	poptウィンド内のパラメーターを順次入力していきます
⑤	Saveボタンを押して条件を保存します
⑥	Start optimizeボタンを押してpoptをスタートします

# poptを用いたd1チェック



① スペクトルの位相を合わせます



② 表示したい領域を拡大

③ “dpl”で領域を保存

④ “popt”と入力しwindowを立ち上げ、パラメーターを入力します

OPTIMIZE	GROUP	PARAMETER	OPTIMUM	STARTVAL	ENDVAL	NEXP	VARMOD	INC
Step by step		p1	POSMAX	0.2	8.0	40	LIN	0.2

Parameter: 最適値を求めようとするパラメーター  
Start Value: パラメーターの初期値  
End Value: パラメーターの最終値  
Increment: 1stepで増やす(or減らす)数値  
Number of Exp: 調べるポイント数

Start optimize    Skip current optimiz.    Show protocol    Add parameter    Restore    Save    Read array file  
Save array file as ...    Stop optimization    Delete paramet.    Display Dataset    Update ProcPars    Help

⑤ Saveボタンを押し条件を保存

⑥ Start optimizationボタンでpoptをスタート

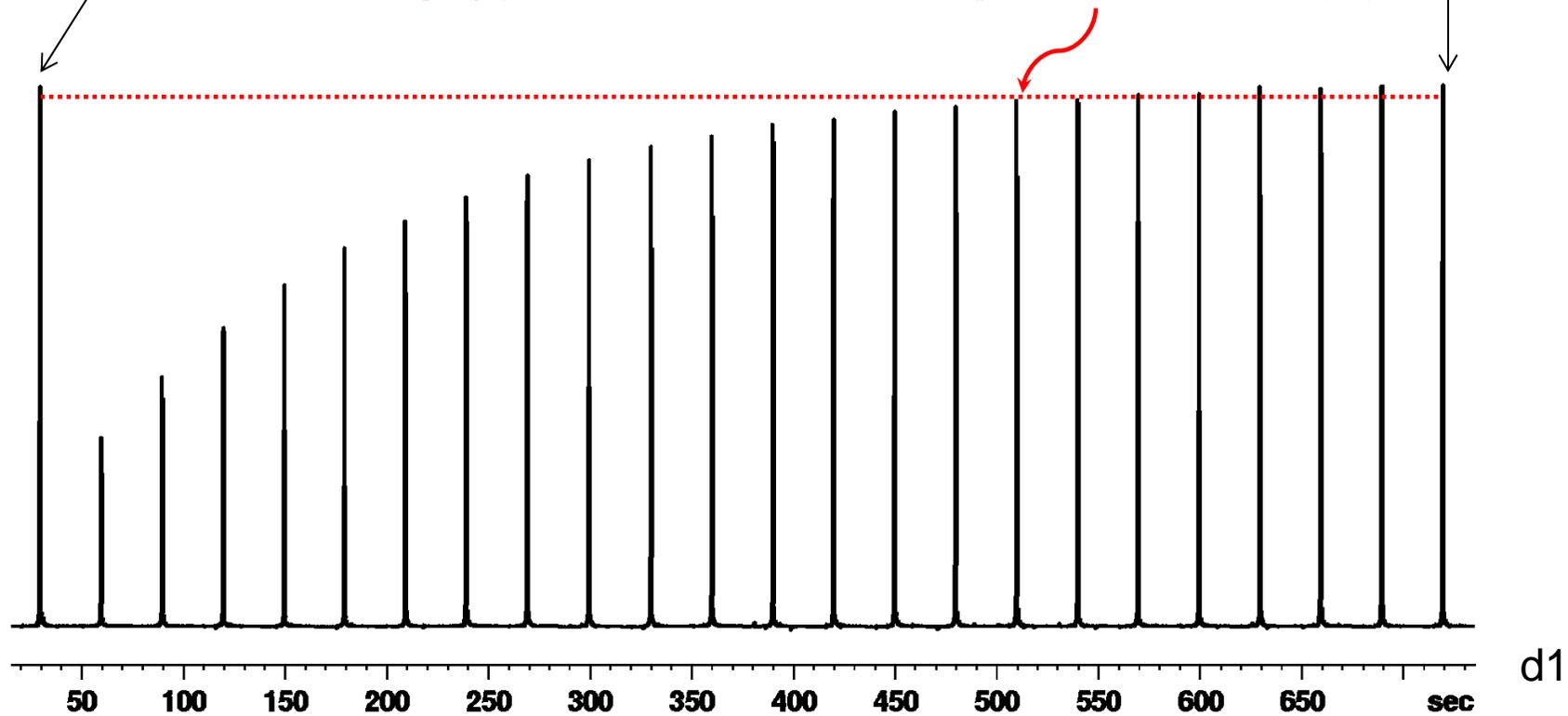
# d1のチェック



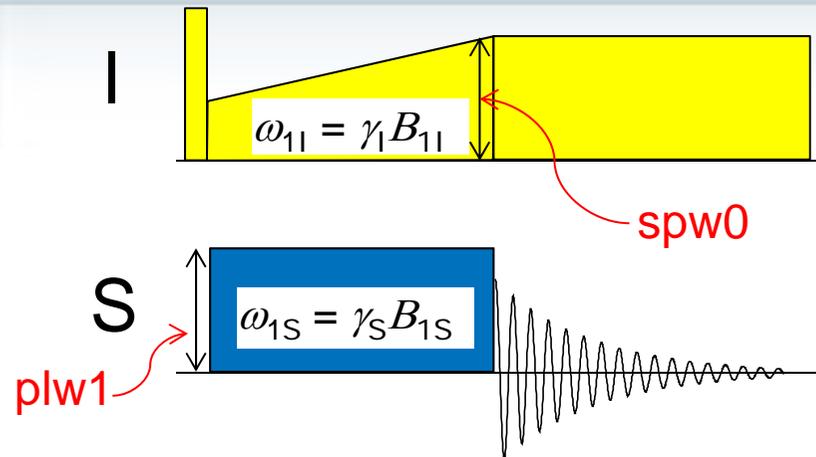
熱平衡状態のときのシグナル

十分なd1を設定すると元の熱平衡状態のときのシグナルに戻る

シグナル強度が目安として99%以上回復するd1を求めます。



# 新規核種(X)のCP条件の求め方 (1)



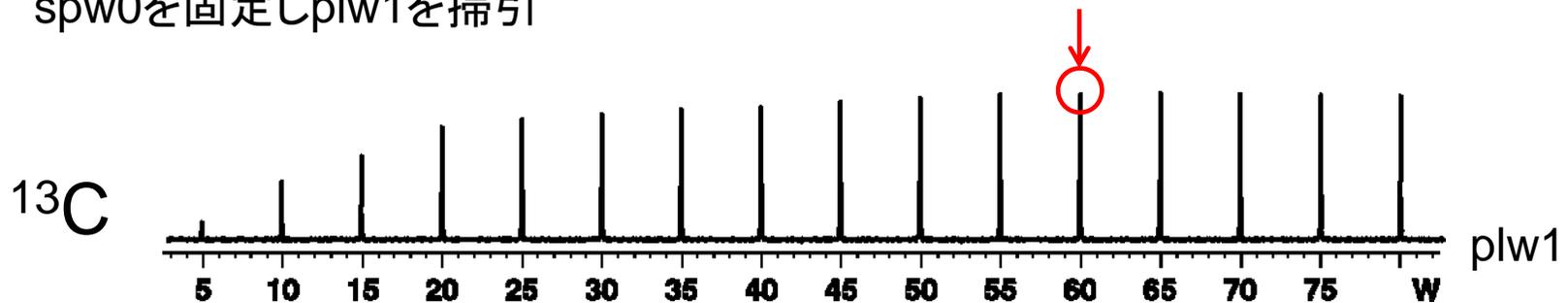
CP (Hartmann-Hahn)条件

$$\omega_{1I} - \omega_{1S} = \pm n\omega_{rot} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$$

元となる<sup>13</sup>Cの場合  
spw0を固定しplw1を掃引

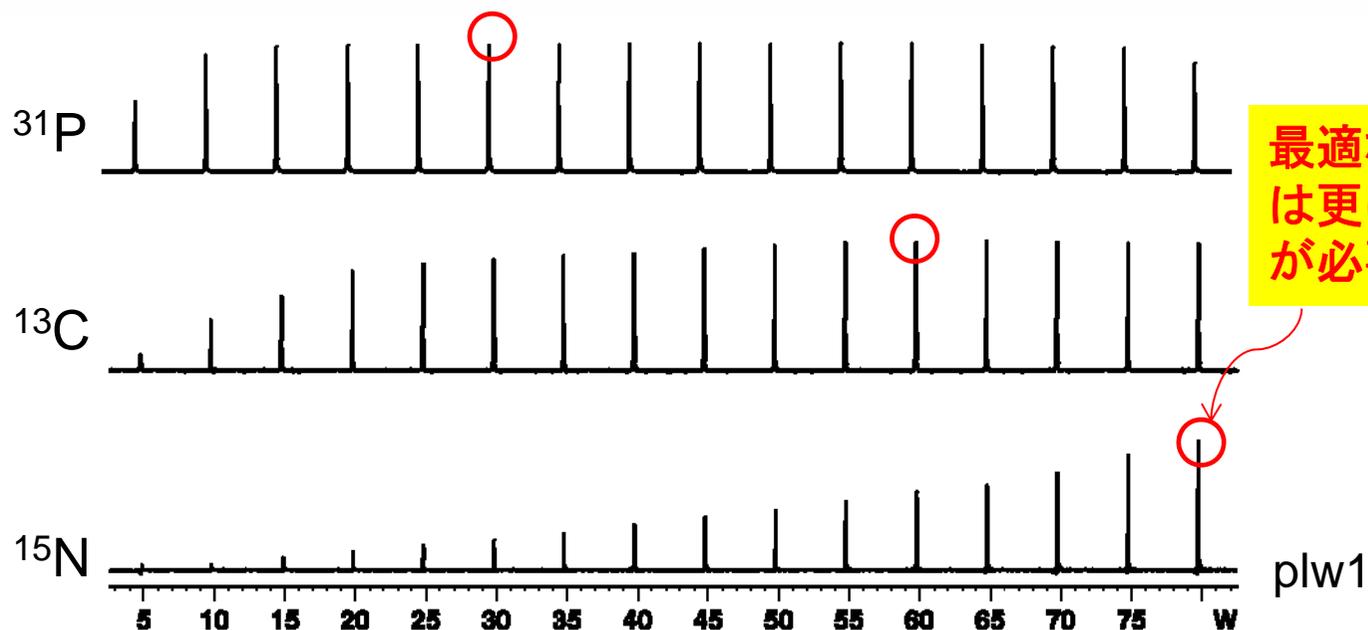
<sup>13</sup>C はplw1=60Wで最適値



## 新規核種(X)のCP条件の求め方 (2)



$^1\text{H}$ のパワーを固定にして新規核種(X)変えた場合



$\gamma_{\text{H}}B_{1\text{H}} = \gamma_{\text{X}}B_{1\text{X}} (= \gamma_{\text{C}}B_{1\text{C}})$ の関係から

$B_{1\text{X}} = \frac{\gamma_{\text{C}}}{\gamma_{\text{X}}} B_{1\text{C}}$ と変形でき、磁気回転比の関係  $\gamma_{\text{C}}:\gamma_{\text{P}}:\gamma_{\text{N}} = 1:1.61:0.40$ を考慮すると

→ 低周波数核ほど高出力が必要になる

## 新規核種(X)のCP条件の求め方 (3)



low- $\gamma$ 核の場合高出力が必要

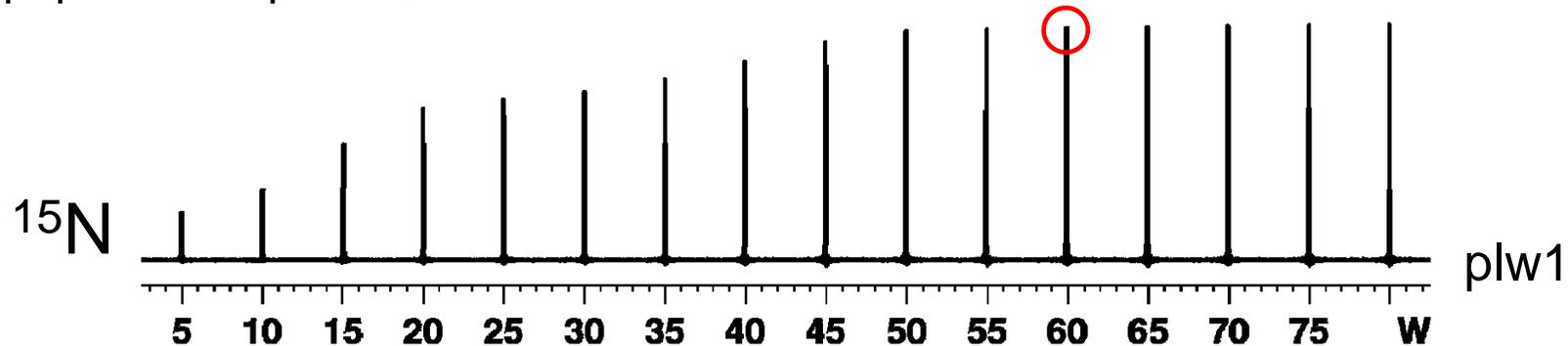


プローブへの負荷を減らすため $^1\text{H}$ の出力を落とす

例. 一般的なチューニング範囲( $^{31}\text{P}$ - $^{15}\text{N}$ )で最も高出力を必要とする $^{15}\text{N}$ の場合

①  $^1\text{H}$ の出力を落とす ( $^{13}\text{C}$ -CPMASのときの $^1\text{H}$ のパワーspw0を40%にする。  
spw0( $^{13}\text{C}$ )=60Wの場合spw0( $^{15}\text{N}$ )=24W)

② poptを用いてplw1を掃引する



③ plw1の最適値を入力し $^{15}\text{N}$ -CPMASスペクトルを確認する

④ CP contact time (p15)の最適値を求め、最終的な $^{15}\text{N}$ -CPMASスペクトルを測定する

# I = 1/2核のDDMAS測定

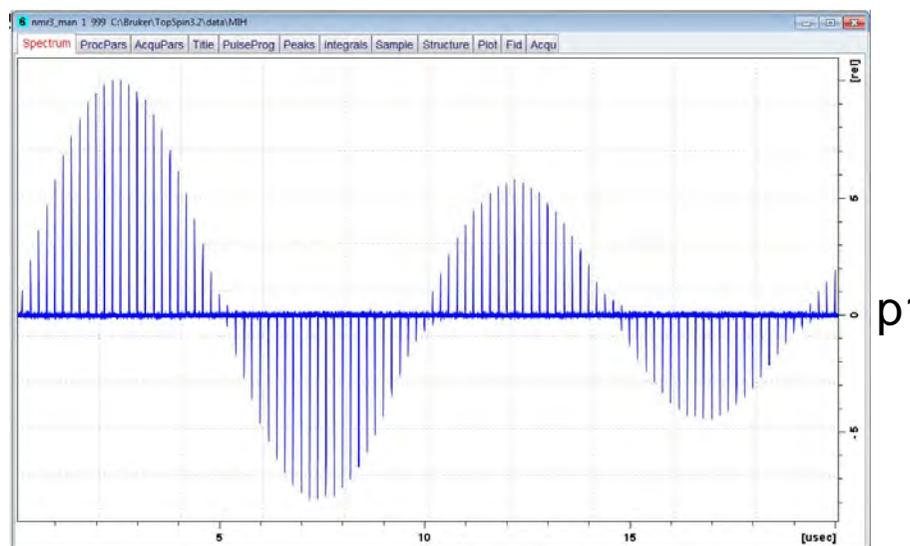
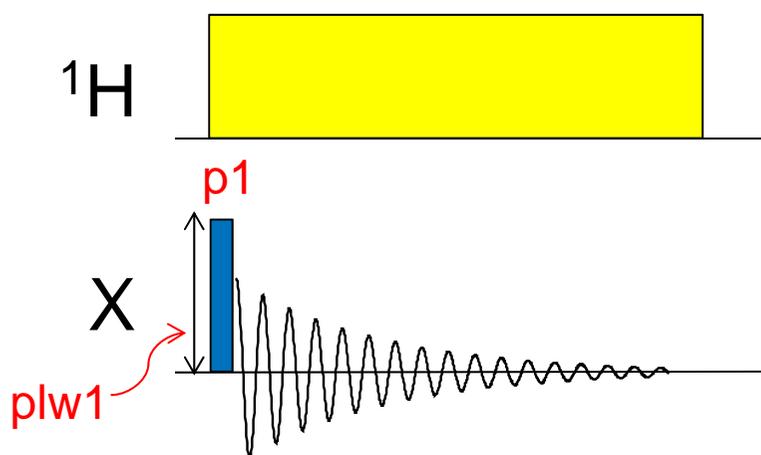


手順	操作
①	$^{13}\text{C}$ ファイルの読み込み: $^{13}\text{C}$ -DDMAS
②	edaspで核種の変更
③	プローブのRange Switchを設定
④	o1pを0ppm、または標準サンプルのピーク値に設定
⑤	d1を求める
⑥	90°パルスを求める
⑦	測定

# poptを用いた90°パルスの決定



- ①  $^{13}\text{C}$ -DDMASのplw1をそのまま使用し、poptを用いてp1を掃引します。



- ② 90°パルスが $^{13}\text{C}$ のパルス長に比べ長すぎるようであればplw1を強くします。逆に、短すぎるようでしたらplw1を弱くします。

※ d1を最初に最適な値に設定した後に、poptを実行してください

# I = 1/2核のMAS測定



手順	操作
①	$^{13}\text{C}$ ファイルの読み込み: $^{13}\text{C}$ -DDMAS
②	パルスプログラムをhpdecから"zg"に変える ( PULPROG = zg )
③	edaspで核種の変更
④	プローブのRange Switchを設定
⑤	o1pを0ppm、または標準サンプルのピーク値に設定
⑥	d1を求める
⑦	90°パルスを求める
⑧	測定

## 7. スピン量子数( $I$ ) が $\frac{1}{2}$ より大きい核の設定

$I$ が $1/2$ より大きい核の設定も、基本は $I = 1/2$ 核と同じ

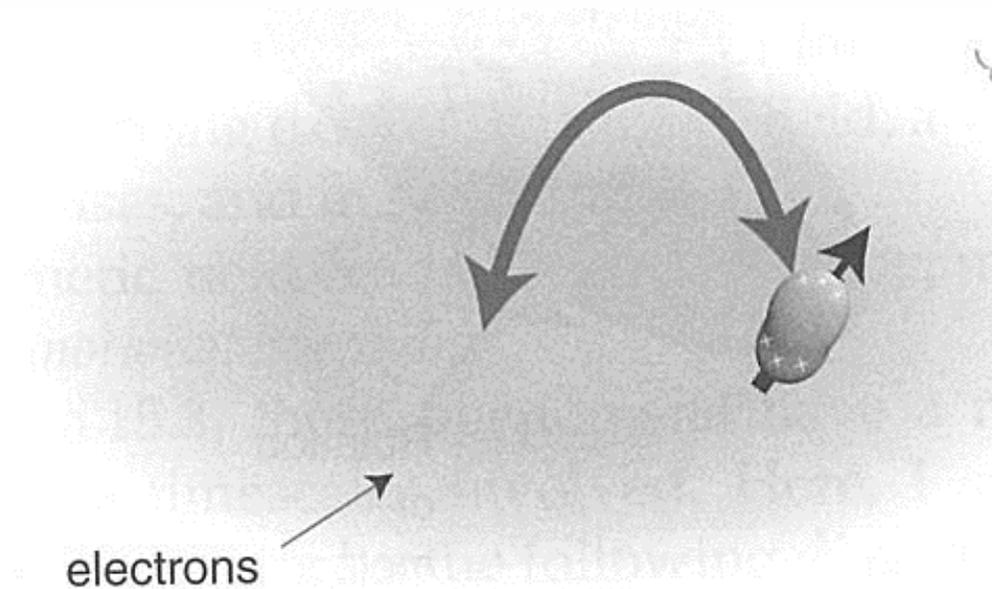


## DD-MASを測定しようとするなら

手順	操作
①	$^{13}\text{C}$ ファイルの読み込み: $^{13}\text{C}$ -DDMAS
②	edaspで核種の変更、チューニング
③	o1pを0ppmに設定
④	d1を求める, p1とplw1のバランスを求める
⑤	測定

しかし、 $I$ が $1/2$ より大きい核を測定する上で  
知っておくべき重要な知識があります。

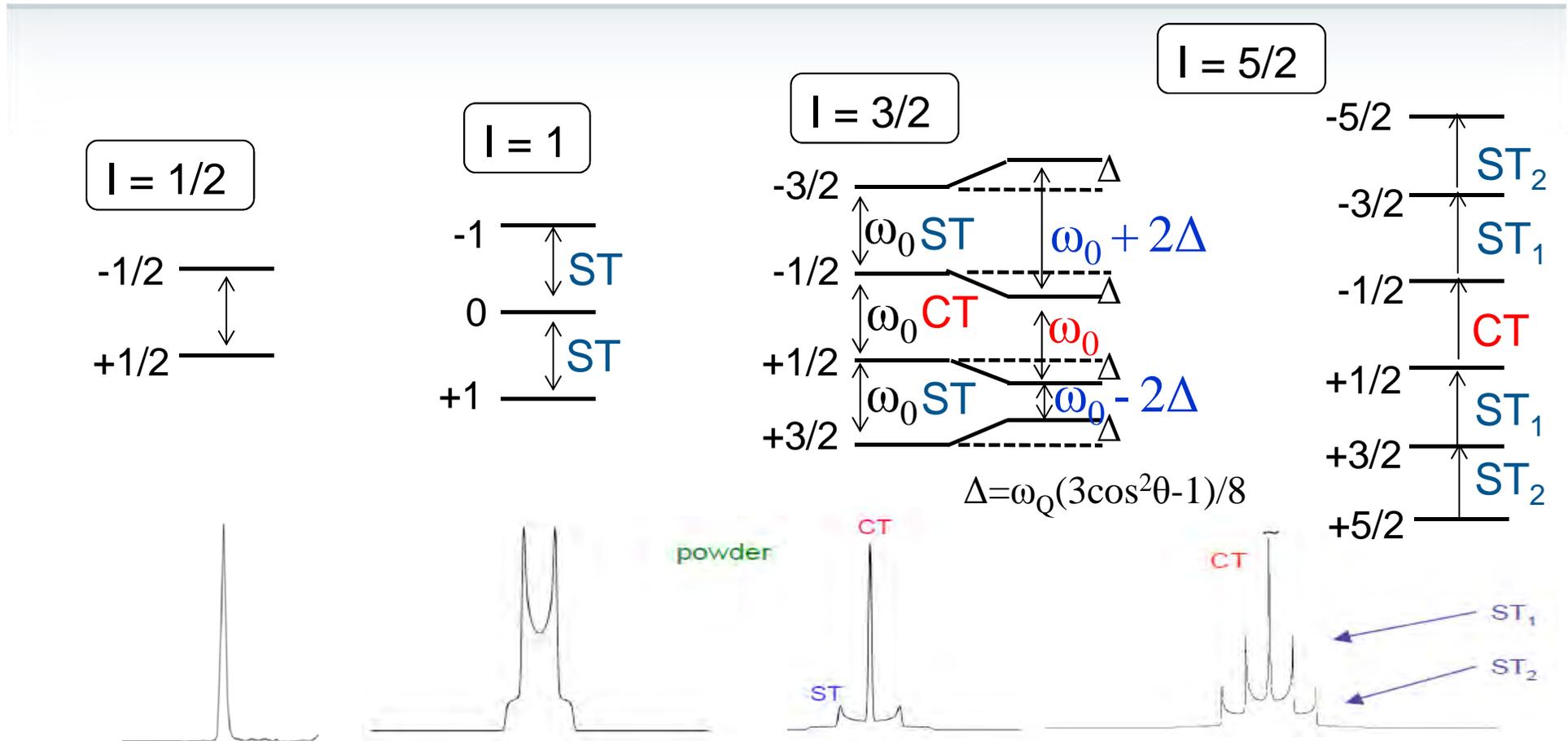
(1)  $I$ が  $\frac{1}{2}$ より大きい核は四極子相互作用をもつ



原子核自身が作る電場との相互作用

Levitt, M.: "Spin Dynamics", John Wiley & Sons, Chichester, (2001).

## (2) $I$ が $1/2$ より大きい核は遷移が複数存在する



**ST (Satellite Transition)**は、  
 スペクトル幅を限界まで広げても観測できないことが多い

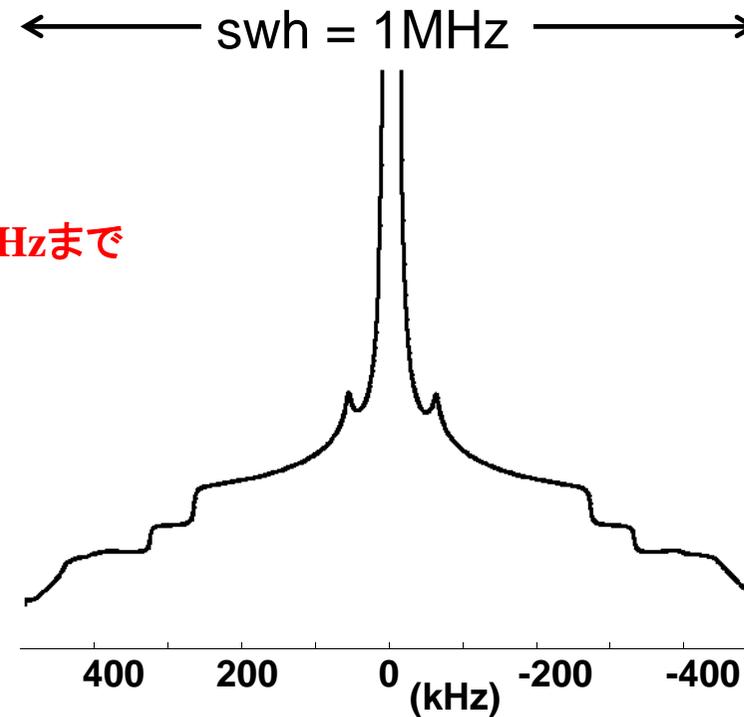
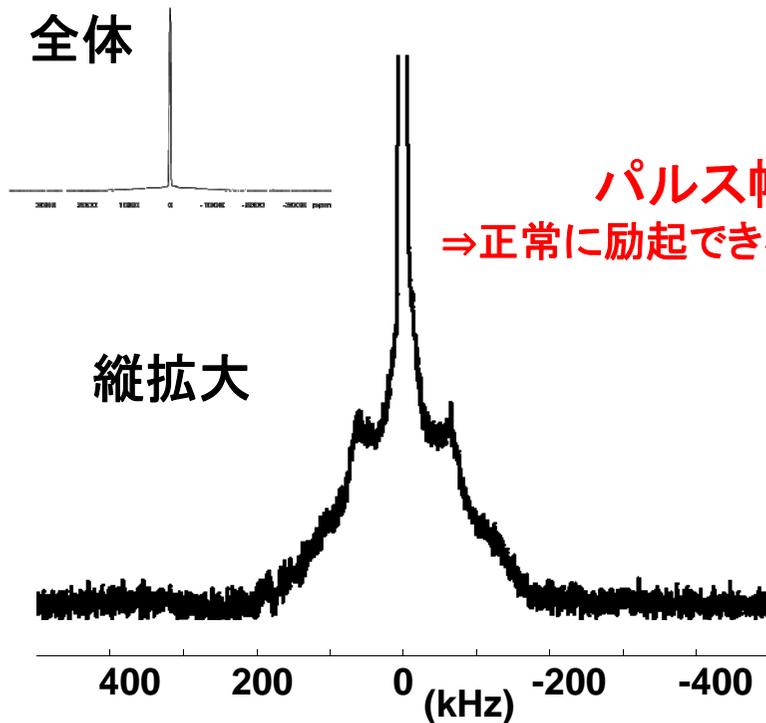
(3) パルスのパワー不足で全体を励起できないことがある。



### ホウ砂の<sup>11</sup>B Static NMRスペクトル

実測

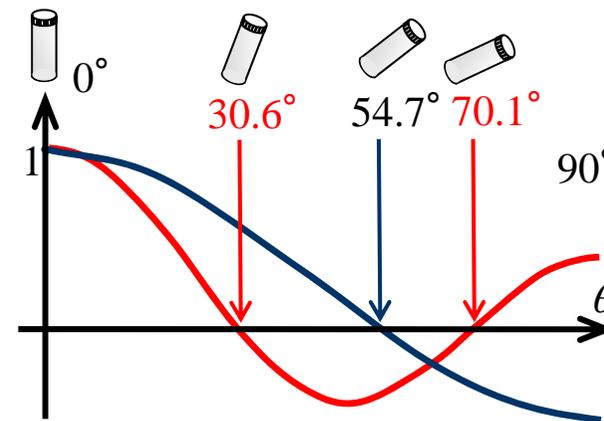
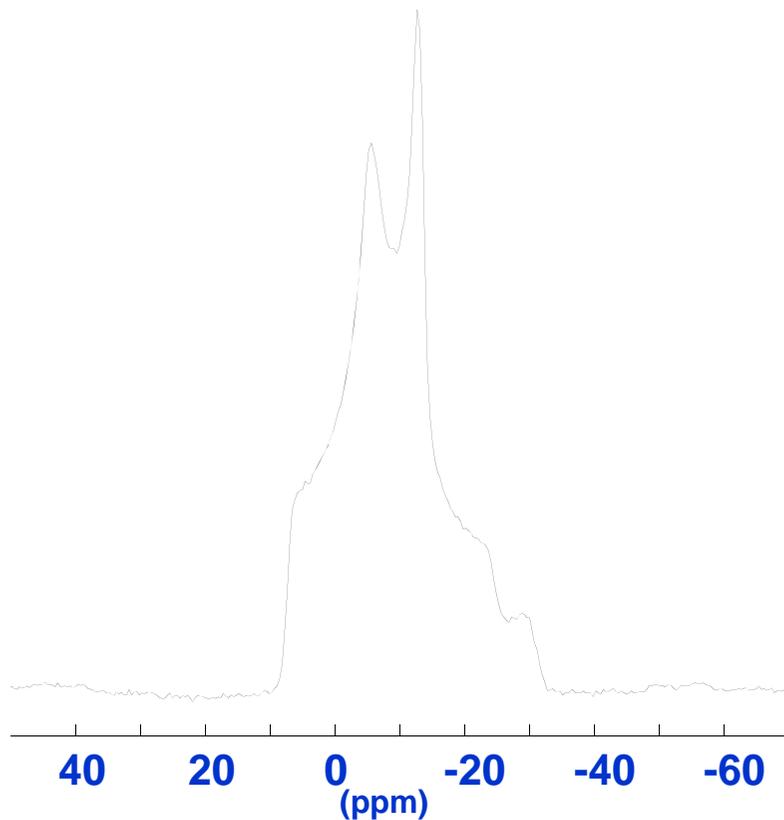
シミュレーション



仮に $1\mu\text{s}$ のパルスを照射しても正常に励起できるのは250 kHzまで!  
ST (Satellite Transition)は1MHz超に広がることが多く全体を励起できない。

(4) CT (Central Transition)は、  
MASをしてもローレンツ波形にならない

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ の $^{23}\text{Na}$  MAS NMRスペクトル



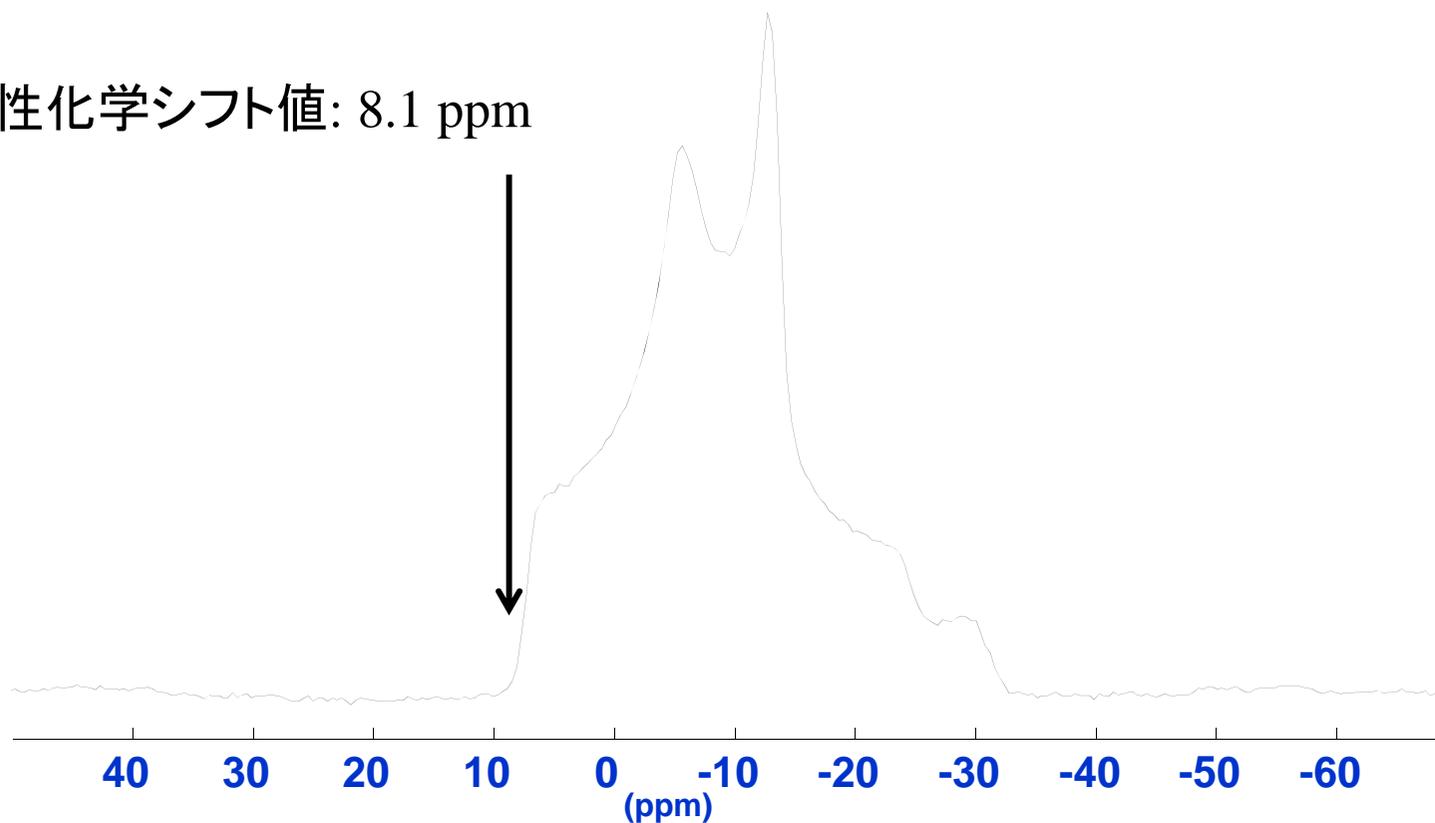
CTの四極子相互作用(2次)は、  
MASによって完全には平均化されない。  
それを平均化するには、 $30.6^\circ$  or  $70.1^\circ$  で  
回転させる必要がある。

(5) 化学シフトの位置はピークトップではない。



## $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の $^{23}\text{Na}$ MAS NMR スペクトル

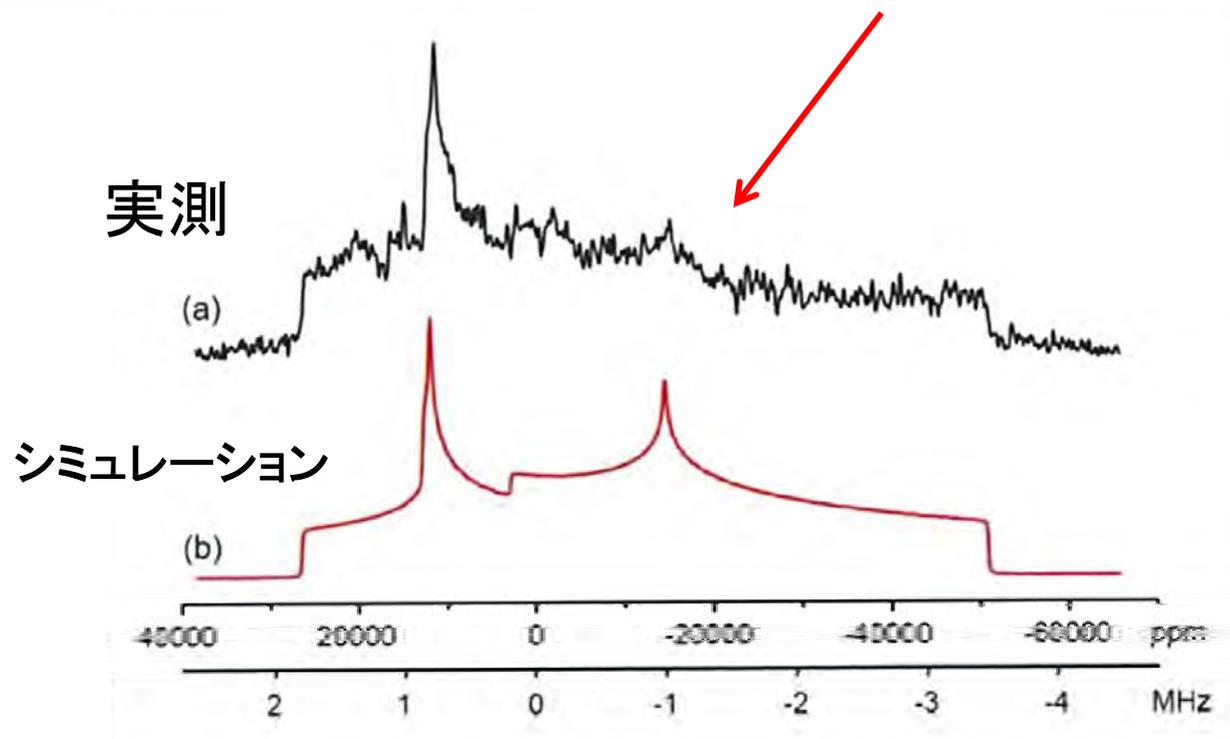
$^{23}\text{Na}$  等方性化学シフト値: 8.1 ppm



(6) CT (Central Transition)でさえ広幅過ぎて、  
一度の測定で観測できないことがある。



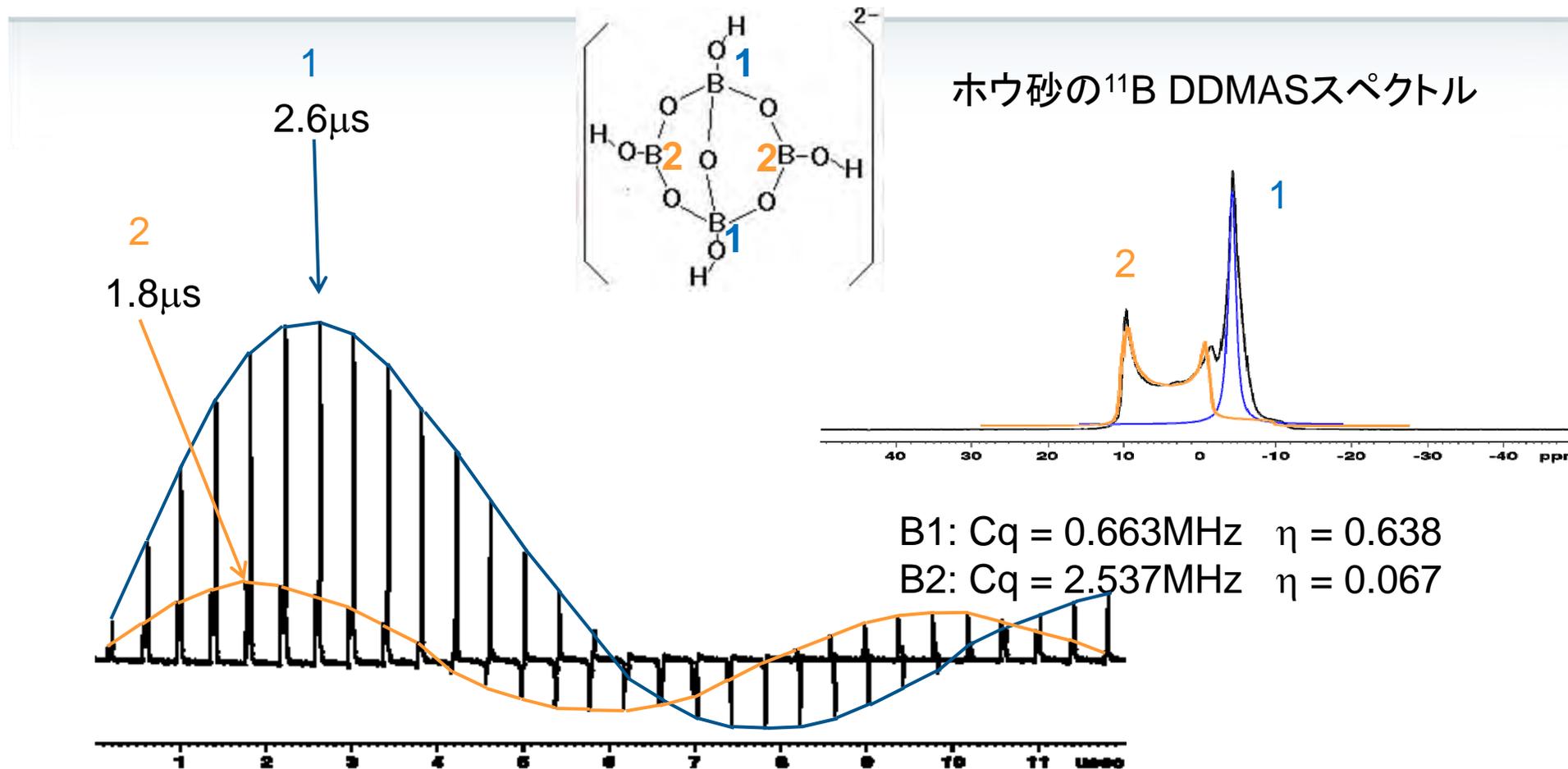
18個のオフセットの異なるスペクトルを再構成して得られた



## 硫黄(S<sub>8</sub>)の<sup>33</sup>S Static NMRスペクトル

O'Dell, L.A.; Moudrakovski, I.G., *J. Magn. Reson.*, **207**, 345(2010).

(7) 90° パルスがピーク毎に異なる。



サンプル内の全てのピークに同一の90° パルスは存在しない。

# 四極子核測定の実際



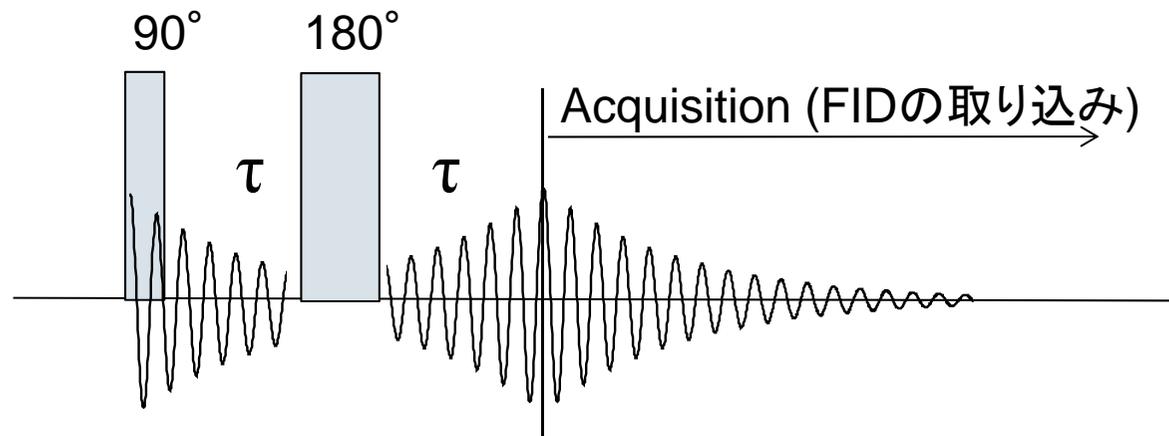
- 四極子核<sub>(CT)</sub>の1Dスペクトルを得るためのパルス
- 四極子核<sub>(ST)</sub>の1Dスペクトルを得るためのパルス
- 定量のための条件

# 四極子核測定の実際



## (1) 四極子核(CT)の1Dスペクトルを得るためのパルス

- 観測幅を広げると、パルスのパワー不足、リングダウン等でベースラインが歪むことがある。そういうときには、Hahn Echo法(pulprog: hahnecho)を用いると効果的である。  
Hahn Echo法は、ST (Satellite Transition)をrefocusしないのでCT (Central Transition)のみ選択的に観測することができる。

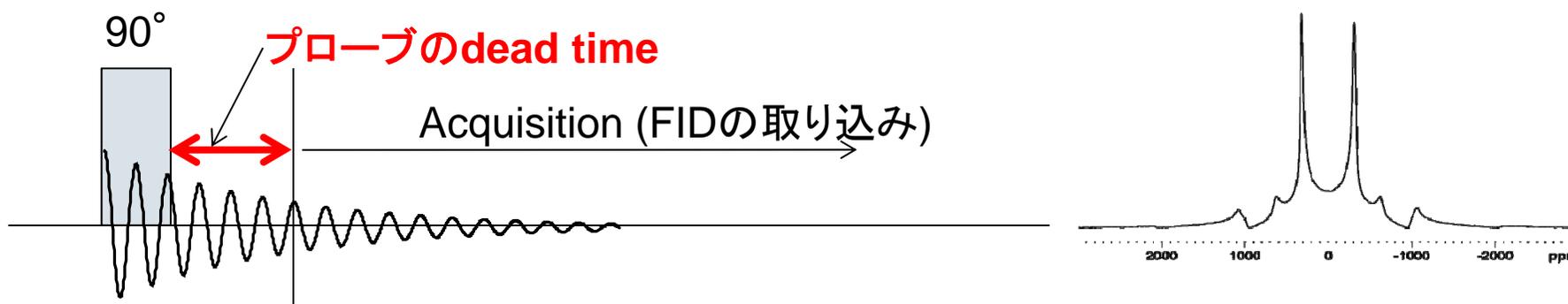


# 四極子核測定の実際



## (2) 四極子核(ST)の1Dスペクトルを得るためのパルス

- Single Pulseでは、**dead time**のせいで美しいPake Doubletが得られない
- Hahn Echo法もSTはrefocusしない。



- STを観測するには、Solid Echo (pulprog: solidecho)を使うと効果的である

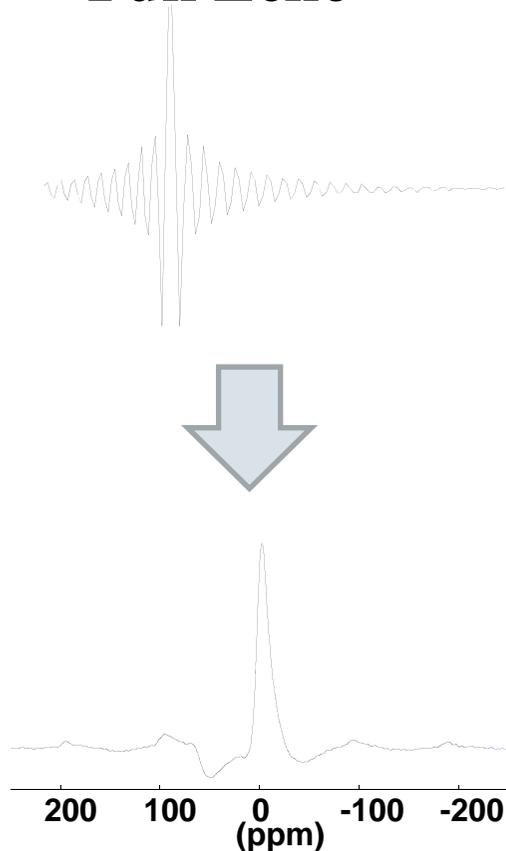


# Echoスペクトルの処理の仕方



標準のパルスプログラムでは、Full Echoを観測しているので  
前半を切り落としてF.T.しなければならない

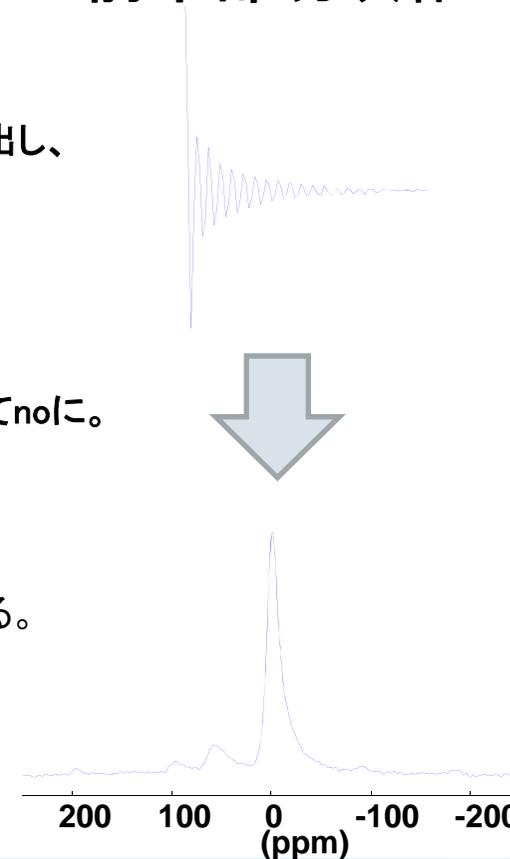
## Full Echo



## FID前半の切り落とし方

1. ベースラインが歪んだデータをTopSpin上に出し、  
“Convdt” + ENTER  
Analogコンバートしたファイルを作り、呼び出す。
2. TopSpin上でProcParsをクリックし、  
WDW, PH\_mod, BC\_mod, ME\_mod, FT\_modを全てnoに。
3. “trf” + ENTER⇒改めてFIDを保存。
4. “nsp” + ENTER⇒別画面が現れるので、  
FIDの前半の切り出したいポイント数を入れる。
5. “ls” + ENTER ⇒前半部切り落とす。

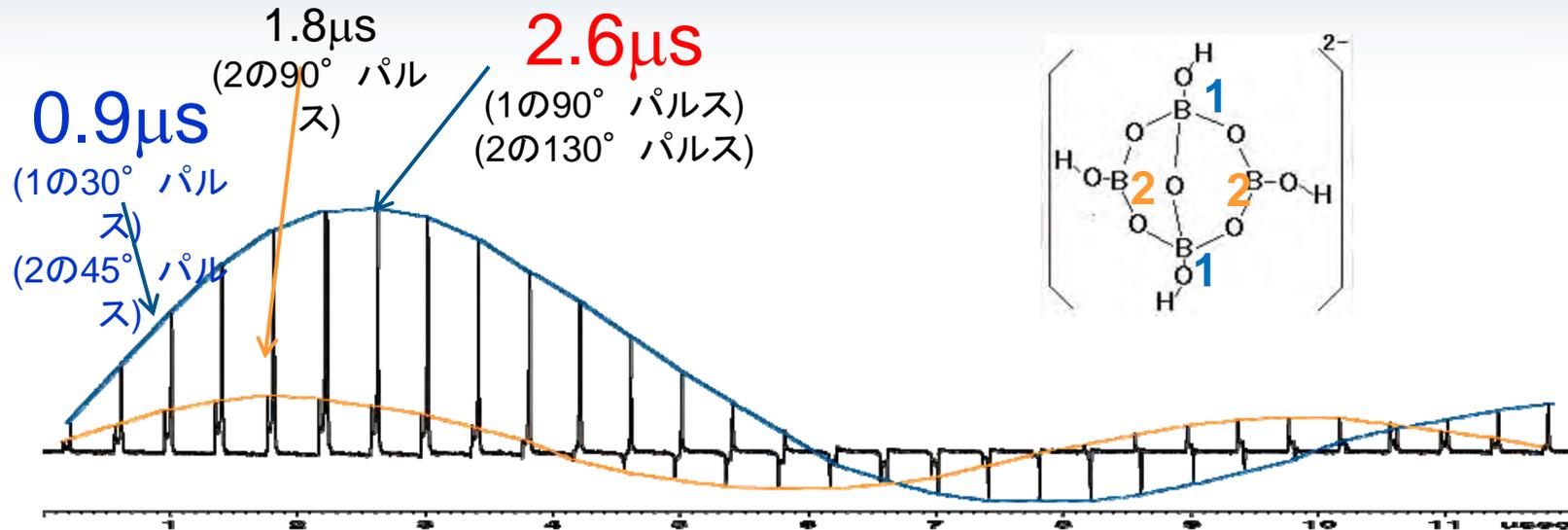
## 前半部切り落とし



最後にF.T.すると...

# 四極子核測定の実際

## (3) 定量のための条件



**2.6μs/パルス**で測定した場合、  
ピーク1: 90° パルス, ピーク2: 130° パルスとなり、誤差は大きくなる

**0.9μs/パルス**なら、  
ピーク1: 30° パルス, ピーク2: 45° パルスとなり、誤差は小さくなる

- 四極子核のピーク強度を比較するときは、パルス強度の違いによる誤差が生じる  
しかし、フリップ角を小さくにすると、その誤差はある程度改善される。

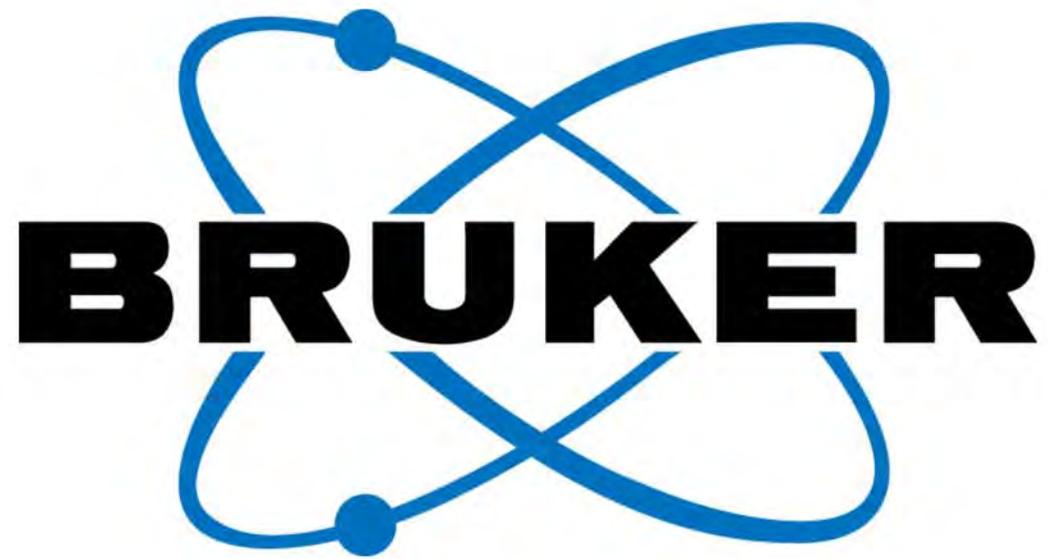
# まとめ



## ■ 多核の条件設定の仕方

1.  $^{13}\text{C}$ の測定条件をTopSpin上に表示、測定ファイルの作成
2. “edasp”で核種を変更
3. チューニング (チューニングロッドの位置はプローブ・スペック・シート参照)
4. 待ち時間(d1), パルス長(p1, p15), パルス強度(plw1, spw0)等を調整
5. 四極子核で定量を行う際には要注意。

また、観測範囲やパルスの選択も良いデータを得る上で重要。



[www.bruker.com](http://www.bruker.com)