

演習問題 第9章

1) 化学シフトテンソルの主値 (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) のうち、最も電子による遮蔽を受けている方向が σ_{33} の方向である。アセトンのカルボニル基 (C=O) において σ_{33} はアセトン分子面や C=O 結合軸に対してどのような配向にあるかを考えよ。また、残りの σ_{11} や σ_{22} についても、分子に対してどのような相対配向になるか考えよ。

解答例)

電子の濃い方向が σ_{33} なので、候補としては C=O の二重結合の方向か、C=O の電子の方向、つまり、アセトン分子面に垂直な方向だと考えられる。C=O 結合とアセトン分子面は直交しているので、例えば σ_{33} が前者の方向ならば、 σ_{22} は後者の方向になり、 σ_{33} が後者の方向ならば、 σ_{22} は前者の方向になる。どちらの場合も σ_{11} はアセトン分子面内で C=O 結合と直交する軸の方向になる。

コメント)

解答例作成会では σ_{33} は C=O 方向じゃないかなと言いましたが、文献みたら電子方向 (アセトン分子面に垂直方向) でした。電子が上下にあるので遮蔽が大きいのかな？

2) 一般的な配向における化学シフトテンソルは主軸系における対角化したテンソルから一般的な回転を表す 3 次元の回転行列 $R(\Omega)$ を用いて、以下の式から導くことができる。式 (??) を示せ。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & \sigma_{XZ} \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} & \sigma_{YZ} \\ \sigma_{ZX} & \sigma_{ZY} & \sigma_{ZZ} \end{pmatrix} = R(\Omega) \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} R^{-1}(\Omega)$$

ここで、オイラー角 ($\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$) による回転行列は

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

である。

解答例)

R^{-1} は R の転置行列であることを使って計算すると証明できる。 σ_{ZZ} しか必要ないので (3,3) 要素だけを計算するように手を抜くと計算が楽。

コメント)

オイラー角 ($\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$) による回転行列は元々のオイラー角回転 (Z 軸の周りに α まわしてから, 新しい Y 軸の周りに β まわして, その後, 最新の Z 軸の周りに γ まわす) を考えると,

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

で計算出来る (やってみよ~) .

3) 化学シフトの主値が $(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}) = (200, 120, 30)$ ppm である ^{13}C において, MAS で NMR スペクトルを観測した . 7 T の磁場においてサイドバンドがなくなるには何 kHz の試料回転速度が必要か計算せよ . ただし, 7 T における ^{13}C の共鳴周波数は 75 MHz である . さらに, 磁場が倍の場合 (14 T) では何 kHz で回さないといけないか計算せよ .

解答例)

化学シフト位置は $(200 + 120 + 30)/3 \sim 120$ ppm になり, ここを中心におよそ 200 ~ 30ppm まで分布しているのだから, MAS の回転周波数が $200 - 120 = 80$ ppm を超えれば OK . 7T では

$$75 \times 10^6 [\text{Hz}] \times 80 \times 10^{-6} = 6000 [\text{Hz}]$$

余裕を見て 7 kHz あれば充分でしょう . 14 T だとその倍の 14 kHz ってとこかな?

コメント)

つまり高磁場では速くまわさないといけない .. 試料管が細くなる (細い試料管じゃないと速く回らない) .. 試料の量が減る .. せっかく高磁場で SN 上がると思ったのに ~ ? (実際はやっぱり高磁場の方が経験的に SN 良いんだけど, 気合い入れてプローブ作るから??)

4) 7 T の磁場における ^{23}Na と ^{17}O の共鳴周波数を調べて, 図 9.10 を参考に, 四極子相互作用の大きさが何 MHz 以下ならみかけの線幅が 10 ppm 程度になるかを考えよ .

解答例)

裏表紙の表から 7 T で ^{23}Na の共鳴周波数 (ν_0) は 78.8 MHz, ^{17}O の周波数は 40.4 MHz になる . 線幅は $\sim \nu_Q^2/\nu_0$ で与えられ, 比例定数が同じと考えると (コメント: 実は同じ

じゃないのですが・・・), ^{23}Na の場合は

$$\frac{\nu_Q^2}{78.8} = \frac{2^2}{200}$$

から, $\nu_Q \sim 1.3 \text{ MHz}$ になる. ^{17}O の場合も同様に計算すると約 0.9 MHz になる.

コメント)

比例定数はスピン量子数にも依存するので, 簡単には言い切れないのですが, 磁気回転比 γ が大きい方が四極子による線幅に強いのです. 四極子核には高磁場が有利になるために, 20 T を超える磁場を導入するときには, 「四極子核の固体 NMR」がキーワードになってます. うんうん.