



國立中山大學化學系研究所

碩士論文

利用一維、二維魔角旋轉實驗確定四極核體系的

化學位移張量和電四極張量

The Determination of Chemical Shift Tensor and

Electric Field Gradient Tensor by

One- and Two-Dimensional

Magic-Angle- Spinning Experiments

研究生：黃柏綺 撰

指導教授：丁尚武 博士

中華民國 九十六 年 六 月

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生黃柏綺（學號：M922020034）所提論文

利用一維、二維魔角旋轉實驗確定四極核體系的化學位移張量和電四極張量

The Determination of Chemical Shift Tensor and Electric Field Gradient Tensor by One- and Two-Dimensional Magic-Angle-Spinning Experiments

經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

蔣燕南

蔣昭明

丁為誠

指導教授(可免) _____

系主任/所長(可免) _____

論 文 提 要

學年度: 95

學期: 2

校院: 國立中山大學

校院代碼: 0009

系所: 化學系

系所代碼: 421201

論文名稱(中): 利用一維、二維魔角旋轉實驗確定四極核體系的化學
位移張量和電四極張量

論文名稱(英): The Determination of Chemical Shift Tensor and Electric
Field Gradient Tensor by One- and Two-Dimensional
Magic-Angles-Spinning Experiments

學位類別: 碩士

語言類別: 中文

學號: M922020034

頁數: 197

研究生(中)姓: 黃

研究生(中)名: 柏綺

研究生(英)姓: Huang

研究生(英)名: Po-Chi

指導教授(中): 丁尚武

指導教授(英): Ding Shang Wu

關鍵字(中): 四極核，自旋擴散，射頻復偶，丁尚武

關鍵字(英): Quadrupolar，Spinning diffusion，

Radio-frequency-driven spin diffusion，Ding Shang Wu



摘要

化學位移各向異性(CSA)張量和電場梯度(EFG)張量反映一個化合物或材料在原子尺度上的電子分佈情況。因此獲取這些張量的全部值(主值和方位角)是材料和生物分子研究的出發點。在四極核自旋($I > 1/2$)系統下，結合一維魔角旋轉和二維衛星躍遷或多量子魔角旋轉(STMAS 或 MQMAS)與自旋擴散方法可以獲得可靠且準確的化學位移和電場梯度(EFG)張量的主值及其相對取向。由於四極核具有會影響固態 NMR 光譜解析度的一階與二階電四極作用，因此在固態 NMR 發展初期，對於四極核的研究與資訊是相當貧脊的。直到近十幾年來，魔角旋轉與多量子魔角旋轉二維光譜等技術相繼發展，促使愈來愈多研究者投入探討四極核的行列。2002 年，Wimperis 利用 MQMAS 序列的變形，發展出自旋擴散脈衝序列，由自旋擴散產生的交叉峰可取得四極張量間相對位向的資訊。為了提高光譜線型模擬的準確度，我們選擇運用射頻重復偶實驗來加強交叉峰靈敏度，以自旋擴散脈衝序列為基礎設計出於氫通道下加入射頻復偶脈衝，目的在於部分地恢復受到魔角旋轉抑制之偶極偶合作用力。我們在本工作中將注重分析如何在多量子相干躍遷、演化與四極核復偶的實驗方法中，選擇適當的脈衝參數來得到最理想的交叉峰線型。藉由樣品 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，轉換不同磁

場進行實驗，所得到之四極核自旋光譜證明其交叉峰強度明顯增強，
且討論射頻脈衝強弱與位置對交叉峰線型的影響。

目錄	
壹. 緒論	1
貳. 基本原理	5
貳之一 座標轉換	5
貳之二 作用力算符	9
貳之三 魔角旋轉對光譜線型的影響	23
貳之四 多量子魔角旋轉	28
貳之五 自旋擴散	41
貳之六 射頻重偶	48
參. 實驗部分	58
參之一 實驗儀器	58
參之二 樣品介紹	58
參之三 實驗方法	66
肆. 結果與討論	71
肆之一 200 MHz 儀器實驗光譜	71
肆之二 500 MHz 儀器實驗光譜	125
肆之三 光譜討論	154
伍. 總結與展望	193
陸. 參考文獻	195

表目

【表.2-1-1】四秩簡約旋轉矩陣元, $d_{mn}^4(\beta)$ 。	8
【表.2-2-1】主軸座標系中不可約張量 $\rho_{k,m}^\lambda$ 。	10
【表.2-2-2】Irreducible basis sets $T_{k,m}^\lambda$ 。	10
【表.2-4-1】不同自旋量子數與不同躍遷所對應的 $C(I, m)$ 之值。	32

【表.2-4-2】三脈衝 MQMAS 實驗採行的相位循環表。	39,40
【表.3-2-1】 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之各原子配位參數。	60
【表.3-2-2】 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之各原子配位參數。	62
【表.3-2-2】 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之各原子配位參數。	65
【表.4-3-1】各樣品之四極偶合常數(Qcc)及不對稱參數值(η)。	155
【表.4-3-2】由各射頻重偶實驗取其最強擴散訊號與一般自旋擴散所得之擴散峰作比較。	171

圖目

【圖. 2-1-1】座標轉換示意圖。	6
【圖. 2-2-1】自旋 3/2 受四極作用力影響之能階圖。	21
【圖. 2-2-2】 NaNO_2 一維 MAS 光譜。	22
【圖. 2-3-1】於靜態與 MAS 下模擬自旋 3/2 中心躍遷線型。	25
【圖. 2-3-2】 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 之 ^{51}V 中心與衛星躍遷 NMR 光譜。	26
【圖. 2-4-1】DOR 與 DAS 示意圖。	28
【圖. 2-4-2】MQMAS 脈衝式意圖。	31
【圖. 2-4-3】扭曲的相位線型之透視圖與等高線圖。	36
【圖. 2-4-4】三脈衝 MQMAS 序列示意圖。	38
【圖. 2-5-1】自旋擴散序列示意圖。	41
【圖. 2-5-2】NOESY 脈衝序列磁化量示意圖。	43
【圖. 2-6-1】於本研究中所採用的射頻重偶脈衝序列示意圖。	51
【圖. 2-6-2】偏斜場示意圖。	55
【圖. 3-2-1】 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之 X-ray 單晶繞射圖。	59
【圖. 3-2-2】 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之 X-ray 單晶繞射圖。	61
【圖. 3-2-3】 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 X-ray 單晶繞射圖。	63,64
【圖. 3-2-4】 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 之 X-ray 單晶繞射圖。	65,66

【圖. 3-3-1】氮袋(atmosbag)使用示意圖。.....	67
【圖. 4-3-1】 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之一般/潮解自旋擴散光譜圖比較。.....	157
【圖. 4-3-2】以不同尤拉角模擬 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中交叉峰之變化圖。.....	159
===== 200 MHz 光譜儀 / $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / ^{23}Na =====	
【圖. 4-1-1】一維 MAS 光譜。.....	71
【圖. 4-1-2】為圖. 4-1-1 之部分放大圖。.....	71
【圖. 4-1-3】MQMAS 光譜圖。.....	72
【圖. 4-1-4】自旋擴散光譜圖，mixing time = 300 ms。.....	73
【圖. 4-1-5】自旋擴散光譜圖，mixing time = 200 ms。.....	73
【圖. 4-1-6】自旋擴散光譜圖，mixing time = 100 ms。.....	74
【圖. 4-1-7】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μs ，recoff = 0.1。.....	75
【圖. 4-1-8】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μs ，recoff = 0.3。.....	75
【圖. 4-1-9】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μs ，recoff = 0.5。.....	76
【圖. 4-1-10】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μs ，recoff = 0.7。.....	76
【圖. 4-1-11】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μs ，recoff = 0.9。.....	77
【圖. 4-1-12】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μs ，recoff = 0.1。.....	77
【圖. 4-1-13】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μs ，recoff = 0.3。.....	78
【圖. 4-1-14】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μs ，recoff = 0.5。.....	78
【圖. 4-1-15】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μs ，recoff = 0.7。.....	79
【圖. 4-1-16】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μs ，recoff = 0.9。.....	79
【圖. 4-1-17】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μs ，recoff = 0.1。.....	80
【圖. 4-1-18】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μs ，recoff = 0.3。.....	80
【圖. 4-1-19】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μs ，recoff = 0.5。.....	81
【圖. 4-1-20】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μs ，recoff = 0.7。.....	81
【圖. 4-1-21】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μs ，recoff = 0.9。.....	82
【圖. 4-1-22】射頻復偶光譜圖，pwrec = 40 μs ，recoff = 0.1。.....	82

【圖. 4-1-23】射頻復偶光譜圖，pwrec = 40 μ s，recoff = 0.5。	83
【圖. 4-1-24】射頻復偶光譜圖，pwrec = 80 μ s，recoff = 0.1。	83
【圖. 4-1-25】射頻復偶光譜圖，pwrec = 120 μ s，recoff = 0.1。	84
【圖. 4-3-3】功率 57.8 dB，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	161
【圖. 4-3-4】功率 57.8 dB，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	161
【圖. 4-3-5】功率 14.8 dB，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	162
【圖. 4-3-6】功率 14.8 dB，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	162
【圖. 4-3-23】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 4 μ s。	174
【圖. 4-3-24】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 4 μ s。	174
【圖. 4-3-25】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 8 μ s。	175
【圖. 4-3-26】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 8 μ s。	175
【圖. 4-3-27】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 12 μ s。	176
【圖. 4-3-28】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 12 μ s。	176
【圖. 4-3-29】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 4, 80, 120 μ s。	177
【圖. 4-3-30】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 4, 80, 120 μ s。	177
===== 200 MHz 光譜儀 / Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O / ²³ Na =====	
【圖. 4-1-26】一維 MAS 光譜。	84
【圖. 4-1-27】MQMAS 光譜圖。	85
【圖. 4-1-28】自旋擴散光譜圖，mixing time = 100 ms。	86
【圖. 4-1-29】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.1。	87
【圖. 4-1-30】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.3。	88
【圖. 4-1-31】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.5。	88
【圖. 4-1-32】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.7。	89
【圖. 4-1-33】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.9。	89
【圖. 4-1-34】射頻復偶光譜圖，pwrec = 19 μ s，recoff = 0.1。	90
【圖. 4-1-35】射頻復偶光譜圖，pwrec = 19 μ s，recoff = 0.8。	90

【圖. 4-1-36】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μ s，recoff = 0.1。	91
【圖. 4-1-37】射頻復偶光譜圖，pwrec = 25 μ s，recoff = 0.1。	91
【圖. 4-1-38】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.1。	92
【圖. 4-1-39】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.3。	92
【圖. 4-1-40】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.5。	93
【圖. 4-1-41】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.7。	93
【圖. 4-1-42】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.8。	94
【圖. 4-1-43】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.1。	94
【圖. 4-1-44】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.5。	95
【圖. 4-3-7】功率 57.8 dB，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	163
【圖. 4-3-8】功率 57.8 dB，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	163
【圖. 4-3-9】功率 19.8 dB，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	164
【圖. 4-3-10】功率 19.8 dB，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	164
【圖. 4-3-11】cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	165
【圖. 4-3-12】cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	165
【圖. 4-3-31】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 15 μ s。	178
【圖. 4-3-32】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 15 μ s。	178
【圖. 4-3-33】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 19, 12, 25 μ s。	179
【圖. 4-3-34】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 19, 12, 25 μ s。	179
【圖. 4-3-35】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 30 μ s。	180
【圖. 4-3-36】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 30 μ s。	180
【圖. 4-3-37】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 65 μ s。	181
【圖. 4-3-38】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 65 μ s。	181
===== 200 MHz 光譜儀 / Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O / ²³ Na =====	
【圖. 4-1-45】一維 MAS 光譜。	95
【圖. 4-1-46】為圖. 4-1-45 之部分放大圖。	96

【圖. 4-1-47】MQMAS 光譜圖。	97
【圖. 4-1-48】自旋擴散光譜圖，mixing time = 70 ms。	97
【圖. 4-1-49】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.1。	98
【圖. 4-1-50】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.3。	98
【圖. 4-1-51】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.5。	99
【圖. 4-1-52】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.7。	100
【圖. 4-1-53】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.9。	100
【圖. 4-1-54】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μ s，recoff = 0.1。	101
【圖. 4-1-55】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μ s，recoff = 0.3。	101
【圖. 4-1-56】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μ s，recoff = 0.5。	102
【圖. 4-1-57】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μ s，recoff = 0.7。	102
【圖. 4-1-58】射頻復偶光譜圖，pwrec = 8 μ s，recoff = 0.9。	103
【圖. 4-1-59】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μ s，recoff = 0.1。	103
【圖. 4-1-60】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μ s，recoff = 0.3。	104
【圖. 4-1-61】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μ s，recoff = 0.5。	104
【圖. 4-1-62】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μ s，recoff = 0.7。	105
【圖. 4-1-63】射頻復偶光譜圖，pwrec = 12 μ s，recoff = 0.9。	105
【圖. 4-1-64】射頻復偶光譜圖，pwrec = 55 μ s，recoff = 0.2。	106
【圖. 4-1-65】射頻復偶光譜圖，pwrec = 55 μ s，recoff = 0.6。	106
【圖. 4-1-66】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.1。	107
【圖. 4-1-67】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.3。	107
【圖. 4-1-68】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.5。	108
【圖. 4-1-69】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.7。	108
【圖. 4-1-70】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.1。	109
【圖. 4-1-71】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.3。	109
【圖. 4-1-72】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.5。	110

【圖. 4-3-13】cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	166
【圖. 4-3-14】cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	166
【圖. 4-3-39】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 4 μ s。	182
【圖. 4-3-40】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 4 μ s。	182
【圖. 4-3-41】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 8 μ s。	183
【圖. 4-3-42】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 8 μ s。	183
【圖. 4-3-43】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 12 μ s。	184
【圖. 4-3-44】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 12 μ s。	184
【圖. 4-3-45】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 30 μ s。	185
【圖. 4-3-46】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 30 μ s。	185
【圖. 4-3-47】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 65, 55 μ s。	186
【圖. 4-3-48】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 65, 55 μ s。	186

===== 200 MHz 光譜儀 / Na₂B₄O₇ · 10H₂O / ¹¹B =====

【圖. 4-1-73】一維 MAS 光譜。	110
【圖. 4-1-74】以(i)為脈衝條件所得 MQMAS 光譜圖。	111
【圖. 4-1-75】以(ii)為脈衝條件所得 MQMAS 光譜圖。	112
【圖. 4-1-76】採用 MQMAS(ii)脈衝條件所得自旋擴散光譜圖。	112
【圖. 4-1-77】採用 MQMAS(i)脈衝條件所得自旋擴散光譜圖。	113
【圖. 4-1-78】射頻復偶光譜圖，pwrec = 2 μ s，recoff = 0.1。	114
【圖. 4-1-79】射頻復偶光譜圖，pwrec = 2 μ s，recoff = 0.3。	114
【圖. 4-1-80】射頻復偶光譜圖，pwrec = 2 μ s，recoff = 0.5。	115
【圖. 4-1-81】射頻復偶光譜圖，pwrec = 2 μ s，recoff = 0.7。	115
【圖. 4-1-82】射頻復偶光譜圖，pwrec = 2 μ s，recoff = 0.9。	116
【圖. 4-1-83】射頻復偶光譜圖，pwrec = 6 μ s，recoff = 0.1。	116
【圖. 4-1-84】射頻復偶光譜圖，pwrec = 6 μ s，recoff = 0.3。	117
【圖. 4-1-85】射頻復偶光譜圖，pwrec = 6 μ s，recoff = 0.5。	117

【圖. 4-1-86】射頻復偶光譜圖，pwrec = 6 μ s，recoff = 0.7。	118
【圖. 4-1-87】射頻復偶光譜圖，pwrec = 6 μ s，recoff = 0.9。	118
【圖. 4-1-88】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.1。	119
【圖. 4-1-89】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.3。	119
【圖. 4-1-90】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.5。	120
【圖. 4-1-91】射頻復偶光譜圖，pwrec = 15 μ s，recoff = 0.8。	120
【圖. 4-1-92】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.1。	121
【圖. 4-1-93】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.3。	121
【圖. 4-1-94】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.5。	122
【圖. 4-1-95】射頻復偶光譜圖，pwrec = 30 μ s，recoff = 0.7。	122
【圖. 4-1-96】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.1。	123
【圖. 4-1-97】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.3。	123
【圖. 4-1-98】射頻復偶光譜圖，pwrec = 65 μ s，recoff = 0.5。	124
【圖. 4-3-15】cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	167
【圖. 4-3-16】cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	167
【圖. 4-3-49】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 2 μ s。	187
【圖. 4-3-50】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 2 μ s。	187
【圖. 4-3-51】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 6 μ s。	188
【圖. 4-3-52】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 6 μ s。	188
【圖. 4-3-53】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 15 μ s。	189
【圖. 4-3-54】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 15 μ s。	189
【圖. 4-3-55】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 30 μ s。	190
【圖. 4-3-56】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 30 μ s。	190
【圖. 4-3-57】比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型，pwrec = 65 μ s。	191
【圖. 4-3-58】比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型，pwrec = 65 μ s。	191

【圖. 4-2-1】一維 MAS 光譜, $sw = 30k \text{ Hz}$ 。	125
【圖. 4-2-2】一維 MAS 光譜, $sw = 500k \text{ Hz}$ 。	125
【圖. 4-2-3】MQMAS 光譜圖。	126
【圖. 4-2-4】自旋擴散光譜圖, $mixing \text{ time} = 200 \text{ ms}$ 。	126
【圖. 4-2-5】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 6 \mu\text{s}$, $recoff = 0.1$ 。	128
【圖. 4-2-6】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 10 \mu\text{s}$, $recoff = 0.1$ 。	128
【圖. 4-2-7】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 14 \mu\text{s}$, $recoff = 0.1$ 。	129
【圖. 4-2-8】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 30 \mu\text{s}$, 功率 17.3 dB , $recoff = 0.1$ 。	129
【圖. 4-2-9】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 30 \mu\text{s}$, 功率 22.3 dB , $recoff = 0.1$ 。	130
【圖. 4-2-10】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 30 \mu\text{s}$, 功率 22.3 dB , $recoff = 0.3$ 。	130
【圖. 4-2-11】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 30 \mu\text{s}$, 功率 22.3 dB , $recoff = 0.5$ 。	131
【圖. 4-2-12】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 30 \mu\text{s}$, 功率 22.3 dB , $recoff = 0.7$ 。	131
【圖. 4-2-13】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 65 \mu\text{s}$, 功率 22.3 dB , $recoff = 0.1$ 。	132
【圖. 4-2-14】射頻復偶光譜圖, $pwrec = 65 \mu\text{s}$, 功率 22.3 dB , $recoff = 0.3$ 。	132
【圖. 4-3-17】cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。	168
【圖. 4-3-18】cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。	168
<hr/> <hr/> 500 MHz 光譜儀 / $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / ^{23}Na <hr/> <hr/>	
【圖. 4-2-15】一維 MAS 光譜。	133
【圖. 4-2-16】為圖. 4-1-113 之部分放大圖。	133
【圖. 4-2-17】MQMAS 光譜圖。	134
【圖. 4-2-18】自旋擴散光譜圖, $mixing \text{ time} = 150 \text{ ms}$ 。	134
【圖. 4-2-19】射頻復偶光譜圖, $mixing \text{ time} = 150 \text{ ms}$, $pwrec = 2 \mu\text{s}$, $recoff = 0.1$ 。	136
【圖. 4-2-20】射頻復偶光譜圖, $mixing \text{ time} = 150 \text{ ms}$, $pwrec = 2 \mu\text{s}$, $recoff = 0.3$ 。	136
【圖. 4-2-21】射頻復偶光譜圖, $mixing \text{ time} = 150 \text{ ms}$, $pwrec = 2 \mu\text{s}$,	

recoff = 0.5 °.....	137
【圖. 4-2-22】射頻復偶光譜圖，mixing time = 150 ms，pwrec = 2 μs， recoff = 0.7 °.....	137
【圖. 4-2-23】射頻復偶光譜圖，mixing time = 150 ms，pwrec = 2 μs， recoff = 0.9 °.....	138
【圖. 4-2-24】射頻復偶光譜圖，mixing time = 100 ms，pwrec = 2 μs， recoff = 0.1 °.....	138
【圖. 4-2-25】射頻復偶光譜圖，mixing time = 100 ms，pwrec = 2 μs， recoff = 0.3 °.....	139
【圖. 4-2-26】射頻復偶光譜圖，mixing time = 100 ms，pwrec = 2 μs， recoff = 0.5 °.....	139
【圖. 4-2-27】射頻復偶光譜圖，mixing time = 100 ms，pwrec = 2 μs， recoff = 0.7 °.....	140
【圖. 4-2-28】射頻復偶光譜圖，mixing time = 100 ms，pwrec = 2 μs， recoff = 0.9 °.....	140
【圖. 4-2-29】射頻復偶光譜圖，mixing time = 150 ms，pwrec = 60 μs， recoff = 0.1 °.....	141
【圖. 4-2-30】射頻復偶光譜圖，mixing time = 100 ms，pwrec = 30 μs， recoff = 0.1 °.....	141
【圖. 4-2-31】射頻復偶光譜圖，mixing time = 100 ms，pwrec = 80 μs， recoff = 0.1 °.....	142
【圖. 4-3-19】mixing time = 150 ms，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。.....	169
【圖. 4-3-20】mixing time = 150 ms，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。.....	169
===== 500 MHz 光譜儀 / Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O / ¹¹ B =====	
【圖. 4-2-32】一維 MAS 光譜，sw = 30k Hz °.....	142
【圖. 4-2-33】為圖. 4-1-130 之部分放大圖。.....	143
【圖. 4-2-34】一維 MAS 光譜，sw = 400k Hz °.....	143

【圖. 4-2-35】MQMAS 光譜圖。.....	144
【圖. 4-2-36】自旋擴散光譜圖，mixing time = 70 ms。.....	145
【圖. 4-2-37】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.1。.....	146
【圖. 4-2-38】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.3。.....	146
【圖. 4-2-39】射頻復偶光譜圖，pwrec = 4 μ s，recoff = 0.5。.....	147
【圖. 4-3-21】功率 55.3 dB，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。.....	170
【圖. 4-3-22】功率 55.3 dB，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。.....	170
<hr/> <hr/> 500 MHz 光譜儀 / Li ₂ B ₄ O ₇ / ¹¹ B <hr/> <hr/>	
【圖. 4-2-40】 ⁷ Li 之一維 MAS 光譜。.....	147
【圖. 4-2-41】一維 MAS 光譜，sw = 30k Hz。.....	147
【圖. 4-2-42】為圖. 4-1-139 之部分放大圖。.....	148
【圖. 4-2-43】一維 MAS 光譜，sw = 500k Hz。.....	149
【圖. 4-2-44】MQMAS 光譜圖。.....	150
【圖. 4-2-45】自旋擴散光譜圖，mixing time = 300 ms。.....	151
【圖. 4-2-46】自旋擴散光譜圖，mixing time = 70 ms。.....	151
【圖. 4-2-47】射頻復偶光譜圖，mixing time = 200 ms，pwrec = 12 μ s， recoff = 0.1。.....	152
【圖. 4-2-48】射頻復偶光譜圖，mixing time = 150 ms，pwrec = 12 μ s， recoff = 0.1。.....	153
【圖. 4-2-49】射頻復偶光譜圖，mixing time = 70 ms，pwrec = 12 μ s， recoff = 0.1。.....	153

壹. 緒論

核磁共振在液態體系下，由於分子可藉由快速且任意翻轉來平均掉許多作用力得到高解析光譜。相較於固態體系，分子運動幾乎完全被侷限住，因此與分子取向有關的作用力無法被平均而突顯出來，被保留下來的各向異性部份導致了固態核磁共振光譜中線型的寬化。自然界中存在的元素以自旋量子數作為區分可得到兩種體系為 $I=1/2$ 與 $I>1/2$ ，對於固態核磁共振而言，兩種不同體系的自旋量子數將受到不盡相同的作用力影響。當待測核種為自旋量子數 $I=1/2$ 時，主要受到化學位移及偶極作用力影響，所以必須於魔角下進行實驗來抑制這兩種作用力，而魔角旋轉(magic angle spinning)¹⁻³ 是於 1958 年 Andrew 等人所發表，便是將待測將樣品置於與外加磁場夾角 54.7° 的位置進行旋轉，若待測樣品於魔角條件下所執行的轉速大於相互作用力時，則能平均掉造成譜線寬化的各向異性部分而得到高解析的各向同性光譜。但是由於一般的化合物中 C-H 及 H-H 的偶極偶合相互作用力至少為 20 kHz，因此為了去除掉偶合作用帶來的寬化線型，必須搭配高於 20 kHz 的轉速來完成，可是實際情況下核磁共振儀的轉速並無法無限制的提高。於是，在 1968 年 Waugh 等人首先運用多脈衝的方法，致力於平均掉同核偶極偶合作用的一階及二階項，繼而於 1972 年 Pines 等人藉由極化轉移(CP, cross polarization)^{4,5}，利用豐核增強

稀核靈敏度，再配合質子去偶的步驟，便能得到清晰可辨別的各向同性化學位移(δ_{iso} ，chemical shift isotropy)，成為得到高解析固態光譜的主要方法之一。

但是，週期表中自旋量子數 $I > 1/2$ 的數量遠大於 $I = 1/2$ ，因此自然界存在的元素大多屬於四極核種，由於四極核中所具有的作用力較 $1/2$ 核多了四極作用力，此作用力無法如化學位移作用力與偶極作用力可在魔角旋轉的條件下被抑制，四極作用力在 MAS 條件下僅能消去一階四極作用力，卻無法移除二階四極作用力的影響，殘留的二階四極作用力將導致譜線寬化。因此，於 MAS 條件下化合物內的四極位點中仍存有著四極作用力帶來的結構資訊，可藉由固態一維衛星躍遷魔角旋轉光譜(STMAS，satellite transition MAS)⁶⁻⁸ 模擬得到，如化學位移各向異性(δ_{CS} ，chemical shift anisotropy)、不對稱參數(η_{CS} ，asymmetry parameter)、四極耦合常數(QCC，quadrupolar coupling constant)、四極不對稱參數(η_Q ，quadrupole asymmetry)與作用力主軸系與分子座標系的相對 Euler 角(α, β, γ)。但是，化合物中所包含的四極位點通常不只一個，因此其一維光譜將會由多個不同四極位點的寬峰疊加，增加其線型模擬的困難度，導致由模擬得到的物理參數產生誤差，失去可信度。

為了解決多位點四極核光譜模擬所產生的誤差，於 1988 年到

1995 年間，相繼發展出能獲得四極核各向同性光譜的重要技術，首先由 Samoson 等人提出變角旋轉(DAS, dynamic angles pinning)^{9,10}，其方法是利用不同時間下轉動不同的角度，接著由 Mueller 等人發展出同一時間內轉動兩個角度的雙軸旋轉(DOR, double rotation)^{10,11} 技術。針對不能以單純的 MAS 條件來移去的二階四極作用力來說，執行上述兩種實驗方法便能成功平均掉造成譜線寬化的二階四極作用力，得到各向同性的四極核光譜，由此便可正確判斷出化合物中四極位點的數目，且提高模擬光譜的準確度。然而，DAS 與 DOR 實驗的完成必須仰賴特殊設計的探頭，由於整個過程的複雜度與設備的高要求以致無法普遍運用於四極核學術研究上。直到 1995 年 Frydman 提出多量子魔角旋轉(MQMAS, multiple quantum magic angle spinning)¹²⁻¹⁶，此方法是藉由脈衝序列來移除二階四極作用力對譜線的影響，因此無須利用昂貴的儀器來完成實驗，對於四極核研究的普及有相當的貢獻。

近十年來，MQMAS 應用於四極核上所呈現出的靈敏度與解析度皆有非常完整的發展，也陸續有研究學者以 MQMAS 為發想提出了二維 STMAS¹⁷⁻²⁰ 的實驗理念，加入 SPAM(soft-pulse added mixing)^{19,21} 脈衝的輔助，更進一步提升了固態二維四極核光譜的靈敏度，縮短了實驗進行的時間，提高了研究上的效率。而由 MQMAS 中，可準確

獲得不同位點的四極核相關資訊，即每個位點個別的四極張量的四極偶合常數與不對稱參數，且反映出四極核周圍的電場梯度變化，因此可廣泛運用於材料方面的研究。但是，MQMAS 所提供的結構資訊只能獲取四極張量主值，無法解讀多個位點四極張量間的相對取向關係，在結構分析上留下了未知數的判定產生一定的難度。

於是，在 1995 年 Ding 與 McDowell²² 利用未被 MAS 平均掉的偶極作用力誘導產生四極核單量子自旋擴散，藉以討論轉速對二維光譜中自旋擴散所產生的對稱交叉峰的影響。而 2002 年 Wimperis²³ 等人利用自旋擴散的特性在配合第一維度採多量子激發，因而 MQMAS 光譜中出現了非對稱的交叉峰，且模擬出四極張量間的相對取向。因此，不能以 X-ray 單晶繞射的方法得到結構資訊的無定形樣品，便可採用自旋擴散的機制來判定結構。

自旋擴散實驗所產生之交叉峰提供了四極位點間的相對取向的資訊，對判讀四極核結構是不可或缺的。藉由模擬自旋擴散光譜中交叉峰的形狀，來得知兩四極張量間的夾角，所以交叉峰強度愈強愈能完整呈現交叉峰的形狀，模擬出的數據才能愈準確。因此如何增強交叉峰訊號強度便是主要研究課題，在此我們於氫通道中混合期內施加射頻脈衝來驅動偶極作用力的回復²⁴⁻²⁷，改變射頻脈衝的位置與功率，企圖增強交叉峰訊號強度，且探討不同實驗條件所帶來的影響。

貳. 基本原理

貳之一. 座標轉換^{28,29}

由於固態粉末樣品中存留著許多作用力，而這些作用力的影響會直接表現在最後的光譜線型上，因而在進行 NMR 實驗時，會藉由作用力算子上座標系的轉換達到觀測的便利性。一般座標系轉換是由主軸座標系(principal axis system, PAS)作為起點，主軸座標系主要應用於描述一核自旋 CSA 張量的空間相對位置，或兩核自旋偶極-偶極作用力的空間位置，接著轉換成分子座標系(molecular reference frame)，進而再轉換成轉子座標系(rotor frame)，轉子座標系對於普遍應用於固態NMR的魔角旋轉來說相當重要，最後就是回到以外加磁場 B_0 的 z 軸為主的實驗室座標系(laboratory axis system)。以高場近似為條件下，藉由旋轉的步驟來描述兩種不同座標之間球諧張量的轉換，也就是張量中空間項的轉換。首要認知為所有自旋的作用力算子的空間項部分皆以實驗室座標系L來表示之。而各向異性張量空間項的部份，則是用以表示各向異性張量的最簡化座標系，主軸座標系P來代表。從一舊座標系旋轉到一新座標系可經由三個Euler角的操縱來完成，也就是 $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ 的運作。假設要由A座標轉換成B座標，由下列簡圖表示之，首先繞著 z_A 軸旋轉一個 α 角，則先形成過渡狀態的E座標，再接著沿著E座標的 y_E 軸繞一個 β 角，最後再沿著新的 z_B 軸繞 γ

角，完成後便有一新的 (z_A, y_E, z_B) 座標產生。

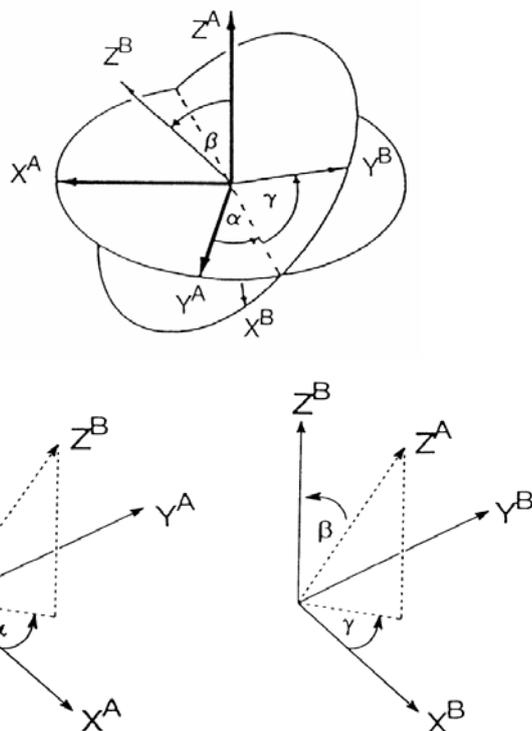


圖. 2-1-1：座標A經由Euler角 (α, β, γ) 轉換到新座標B之示意圖²⁸。

利用 Wigner 矩陣來表示球諧張量的空間項經過 Euler 角 (α, β, γ) 的轉動，其表示式為：

$$A_{kq}^B = R(\alpha, \beta, \gamma) A_{kq}^A R^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{p=-k}^{+k} A_{kp}^A D_{pq}^k(\alpha, \beta, \gamma) \quad [2.1]$$

則將其中的 Wigner 矩陣 $D_{mn}^k(\alpha, \beta, \gamma)$ 更進一步地以簡約 Wigner 旋轉矩陣(reduced Wigner rotation matrix elements)展開，得到：

$$D_{mn}^k(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mn}^k(\beta) e^{-in\gamma} = e^{-i(m\alpha+n\gamma)} d_{mn}^k(\beta) \quad [2.2]$$

由於只有二秩張量轉換具有意義，因此可於下頁表. 2-1-1 提供的四秩簡約 Wigner 旋轉矩陣元，得到所需的 $d_{mn}^2(\beta)$ 項。將其實際應用於以各向異性部分為主軸的主軸座標系 P，轉換成為實驗室座標系中 Ham-

iltionians 算子的各向異性部分， A_{20}^L ，所以其表示式為：

$$A_{20}^L = \sum_{m=-2}^2 A_{2m}^P D_{m0}^2(\Omega_{PL}) \quad [2.3]$$

而在魔角旋轉條件下，必須考慮主軸座標系 P 經由旋轉座標系 R 作

轉換至實驗室座標系 L，則上式改寫為：

$$A_{20}^L = \sum_{m=-2}^2 A_{2m}^R D_{m0}^2(\Omega_{RL}) = \sum_{m=-2}^2 \sum_{m'=-2}^2 A_{2m'}^P D_{m'm}^2(\Omega_{PR}) D_{m0}^2(\Omega_{RL}) \quad [2.4]$$

在經過座標轉換的步驟後，便能由光譜線型得知張量的取向。

$\frac{n}{m}$	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
4	$\frac{1}{16}(1+c)^4$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3 s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2 s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$\frac{\sqrt{70}}{16}s^4$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^2 s^2$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)^3 s$	$\frac{1}{16}(1-c)^4$
3	$\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3 s$	$-\frac{1}{8}(1+c)^3$ $\times(3-4c)$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)^2$ $\times(1-2c)s$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)$ $\times(1-4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{35}}{4}cs^3$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)$ $\times(1+4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)^2$ $\times(1+2c)s$	$\frac{1}{8}(1-c)^3$ $\times(3+4c)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)^3 s$
2	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2 s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)^2$ $\times(1-2c)s$	$\frac{1}{4}(1+c)^2$ $\times(7c^2-7c+1)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)$ $\times(14c^2-7c-1)s$	$\frac{\sqrt{10}}{8}(7c^2-1)s^2$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)$ $\times(14c^2+7c-1)s$	$\frac{1}{4}(1-c)^2$ $\times(7c^2+7c+1)$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)^2$ $\times(1+2c)s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^2 s^2$
1	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)$ $\times(1-4c)s^2$	$\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)$ $\times(14c^2-7c-1)s$	$\frac{1}{8}(1+c)$ $\times(3-6c-12c^2+28c^3)$	$-\frac{\sqrt{5}}{4}(7c^2-3)cs$	$-\frac{1}{8}(1+c)$ $\times(3+6c-12c^2-28c^3)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)$ $\times(14c^2+7c-1)s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)$ $\times(1+4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$
0	$\frac{\sqrt{70}}{16}s^4$	$\frac{\sqrt{35}}{4}cs^3$	$\frac{\sqrt{10}}{8}(7c^2-1)s^2$	$\frac{\sqrt{5}}{4}(7c^2-3)cs$	$\frac{1}{8}(35c^4-30c^2+3)$	$-\frac{\sqrt{5}}{4}(7c^2-3)cs$	$\frac{\sqrt{10}}{8}(7c^2-1)s^2$	$-\frac{\sqrt{35}}{4}cs^3$	$\frac{\sqrt{70}}{16}s^4$
-1	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)$ $\times(1+4c)s^2$	$\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)$ $\times(14c^2+7c-1)s$	$-\frac{1}{8}(1+c)$ $\times(3+6c-12c^2-28c^3)$	$\frac{\sqrt{5}}{4}(7c^2-3)cs$	$\frac{1}{8}(1+c)$ $\times(3-6c-12c^2+28c^3)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)$ $\times(14c^2-7c-1)s$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)$ $\times(1-4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$
-2	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^2 s^2$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)^2$ $\times(1+2c)s$	$\frac{1}{4}(1-c)^2$ $\times(7c^2+7c+1)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)$ $\times(14c^2+7c-1)s$	$\frac{\sqrt{10}}{8}(7c^2-1)s^2$	$\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)$ $\times(14c^2-7c-1)s$	$\frac{1}{4}(1+c)^2$ $\times(7c^2-7c+1)$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)^2$ $\times(1-2c)s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2 s^2$
-3	$\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)^3 s$	$\frac{1}{8}(1-c)^3$ $\times(3+4c)$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)^2$ $\times(1+2c)s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)$ $\times(1+4c)s^2$	$\frac{\sqrt{35}}{4}cs^3$	$-\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)$ $\times(1-4c)s^2$	$-\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)^2$ $\times(1-2c)s$	$-\frac{1}{8}(1+c)^3$ $\times(3-4c)$	$-\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3 s$
-4	$\frac{1}{16}(1-c)^4$	$\frac{\sqrt{2}}{8}(1-c)^3 s$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1-c)^2 s^2$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1-c)s^3$	$\frac{\sqrt{70}}{16}s^4$	$\frac{\sqrt{14}}{8}(1+c)s^3$	$\frac{\sqrt{7}}{8}(1+c)^2 s^2$	$\frac{\sqrt{2}}{8}(1+c)^3 s$	$\frac{1}{16}(1+c)^4$

表.2-1-1 包含於四秩 Wigner 旋轉矩陣中的 reduced rotation matrix elements $d_{mn}^4(\beta)$ 。其定義式為

$D_{mn}^4(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mn}^4(\beta) e^{-in\gamma}$ 。並假設 $c \equiv \cos \beta$ 與 $s \equiv \sin \beta$ 帶入矩陣元。且可由表中獲悉簡約矩陣元有一對稱關係

8 $d_{mn}^k(\beta) = (-1)^{m-n} d_{nm}^k(\beta)$ ， $d_{mn}^k(\beta) = (-1)^{m-n} d_{-m-n}^k(\beta)$ 與 $d_{mn}^k(\beta) = (-1)^{k-n} d_{m-n}^k(\beta + \pi)$ ³⁰。

貳之二. 作用力算符

於前章得知，為了簡化座標轉換的運算過程，因此改採極座標來替代笛卡兒(Cartesian)座標的運作，以不可約張量(irreducible tensor)形式來表示作用力算符。所以將直角座標系下的張量表示式轉換成空間部分(spatial part)與自旋部份(spin part)的不可約張量乘積，因此各種作用力算符總括表示式為：

$$H^\lambda = C_\lambda \sum_{k=0}^2 \sum_{m=-k}^k (-1)^m A_{k,m}^\lambda T_{k,m}^\lambda \quad [2.5]$$

$$A_{k,m}^\lambda = \sum_{m',m''=-k}^k (-1)^m D_{m'',m'}^k(0, \theta_M, \omega_r t) D_{m',-m}^k(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{k,m}^\lambda \quad [2.6]$$

λ : CS, D, Q, J 。

C_λ : 不同作用力下的物理常數。

$A_{k,m}^\lambda$: 空間部分(spatial part)。

$T_{k,m}^\lambda$: 自旋部份(spin part)。

而於主軸系中， ρ_{PAS} 代表了對角線上矩陣元不為零的對稱張量矩陣，

其表示式為：

$$\rho_{PAS} = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & & \\ & \rho_{yy} & \\ & & \rho_{zz} \end{bmatrix} \quad \rho_{xx} < \rho_{yy} < \rho_{zz} \quad [2.7]$$

則以 $(\rho_{xx}, \rho_{yy}, \rho_{zz})$ 三個主值分別表示出作用力的各項同性、各項異性與

不對稱參數，也就是：

$$\rho_{iso} = \frac{1}{3}(\rho_{xx} + \rho_{yy} + \rho_{zz}) \quad [2.8a]$$

$$\rho_{aniso} = \rho_{zz} - \rho_{iso} \quad [2.8b]$$

$$\eta_{asym} = \frac{(\rho_{yy} - \rho_{xx})}{\rho_{zz}} \quad [2.8c]$$

由上述式子配合表.2-1-1 即可得到不同作用力的不可約張量項：

λ (interaction)	C_λ	ρ_{00}	ρ_{20}	$\rho_{2\pm 2}$
Dipole(D)	$-2\gamma_i\gamma_j h^2$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}r_{ij}^{-3}$	0
Quadrupole(Q)	$\frac{e^2qQ}{2I(2I-1)}$	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$\frac{1}{2}\eta_Q$
Shielding(CS)	γh	$\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$	$\sqrt{\frac{3}{2}}\delta$	$\frac{1}{2}\delta\eta_{CS}$

表.2-2-1 主軸座標系中不可約張量 $\rho_{k,m}^\lambda$ 。

則其自旋部份 $T_{k,m}^\lambda$ 項為：

λ	T_{00}^λ	T_{20}^λ	$T_{2\pm 1}^\lambda$	$T_{2\pm 2}^\lambda$
D	$I_i \cdot I_j$	$\frac{1}{\sqrt{6}}[3I_{iz}I_{jz} - I_i I_j]$	$m\frac{1}{2}(I_i^\pm I_{jz} + I_{iz} I_j^\pm)$	$\frac{1}{2}(I_i^\pm I_j^\pm)^2$
Q	I^2	$\frac{1}{\sqrt{6}}[3I_z^2 - I^2]$	$m\frac{1}{2}(I^\pm I_z + I_z I^\pm)$	$\frac{1}{2}(I^\pm)^2$
CS	$I_z B_0$	$\sqrt{\frac{2}{3}}I_z B_0$	$m\frac{1}{2}I^\pm B_0$	0

表.2-2-2 Irreducible basis sets $T_{k,m}^\lambda$ 。

固態 NMR 中，核自旋主要的 Hamiltonian 為：

$$H = H_z + H_{RF} + H_{CS} + H_D + H_Q \quad [2.9]$$

H_z 、 H_{RF} 分別代表著磁矩與外部靜磁場及射頻場的作用，此兩項是藉

由儀器所調控。而 H_{CS} 、 H_D 、 H_Q 則是與核自旋周圍的結構環境相關，因此後三項蘊藏了 NMR 中最重要的結構資訊。

a. 外部相互作用力：

a.1 Zeeman作用力²⁸

Zeeman interaction來自於自旋 I 與外部靜磁場 B_0 的耦合。其強度與外加靜磁場成正比，是NMR實驗中最強的作用力：

$$H_z = -\hbar\gamma B_0 I_0 = -\hbar\omega_0 I_0 \quad [2.10]$$

γ ：旋磁比。

B_0 ：外加磁場，沿著實驗室座標系的 z 軸施加。

ω_0 ：Larmor 頻率。

a.2 射頻脈衝作用²⁸

在旋轉座標系下， H_{RF} 與時間無關，因此可寫成：

$$H_{RF} = \Delta\omega^0 I_z + \omega_1 (I_x \cos \phi^{rf} + I_y \sin \phi^{rf}) \quad [2.11]$$

$\Delta\omega^0 = \omega_0 - \omega^{rf}$ 為 offset frequency

但若使用一強脈衝或只有小的 offset frequency 值時 ($|\Delta\omega^0| \ll |\omega_1|$)，可

以寫成：

$$H_{RF} = \omega_1 (I_x \cos \phi^{rf} + I_y \sin \phi^{rf}) \quad [2.12]$$

b. 內部相互作用力：

b.1 偶極相互作用力

兩自旋間經由空間傳遞所生的作用力，稱之為偶極偶合作用力。由於偶極偶合作用力與兩自旋間的距離有關，則作用力可寫成一距離 ($\sim 1/\gamma_{ij}^3$) 的函數，進而量測分子間或分子內的距離，作為判別分子結構的重要依據。且在分子體系內，由於偶極偶合作用力的存在構成一自旋網路，所以磁化量藉由此作用力在體系間傳遞而帶來更多的訊息，例如各種作用力間的相對位向。偶極偶合作用力因與距離相關，則偶極偶合作用力張量於主軸座標系下以對稱的橢球形式 ($\eta_{CS} = 0$) 存在，則其主軸座標系的 z 軸方向也就是沿著 i 和 j 兩自旋連線的向量方向，所以在軸對稱的狀態下，進行偶極偶合作用力的座標轉換時只需要轉動一個 Euler 角，因此 m 值為零的項被保留下來，其餘 $\rho_{2,\pm 2}$ 與 $\rho_{2,\pm 1}$ 的值皆為零，寫成實驗室座標系下不可約張量的表示式為：

$$H_D = -2\gamma_i\gamma_j\hbar^2 A_{20} T_{20} \quad [2.13]$$

則空間張量於實驗室座標系與主軸座標系間轉換的關係式，可由式 [2.3] 決定：

$$A_{kq} = \sum_{p=-k}^k D_{pq}^k(\alpha, \beta, \gamma) \rho_{kp} \quad [2.14]$$

對應之值可由表.2-1-1、2-2-1、2-2-2 中得知。

b.2 化學位移相互作用力

由於自旋周圍電子雲所生成的局域場，對磁矩造成屏蔽作用，所

屏蔽的對象為外加磁 B_0 ，則磁矩與局部不均勻磁場耦合產生的作用力，稱作化學位移作用力，因此化學位移的作用力算符可以用來表示核所在位置的化學環境，也就是電子密度的分布。在實驗室座標系下，我們以不可約張量形式表示其 Hamiltonian：

$$H_{CS} = h\gamma(A_{00}T_{00} + A_{10}T_{10} + A_{20}T_{20}) \quad [2.15]$$

空間部分的不可約張量分別為 A_{00} 、 A_{10} 、 A_{20} 三項，其中我們所考慮的只有 A_{00} 、 A_{20} 項的影響，而化學位移張量的反對稱項 A_{10} ，則是由於自旋算子張量 T_{10} 為零，且二階效應 $T_{1\pm 1}$ 所對應的值很小，因此使得一秩項 A_{10} 可以被忽略掉。空間張量中零秩項 A_{00} 代表著化學位移各向同性 (chemical shift isotropic)，則二秩項 A_{20} 為對稱的化學位移張量項，其反映出化學位移的各向異性 (chemical shift anisotropic, CSA)，因此對於固態 NMR 光譜線型有相當大的貢獻，但是由於化學位移通常只具有 kHz 的量級大小，所以會忽略高階作用力，只進行一階作用力的計算。此外，忽略化學位移張量反對稱部分 A_{10} 的條件來進行化學位移張量的對角線化，也就是利用主軸座標系的形式來描述化學位移張量，其中三個主值分別為 δ_{xx} 、 δ_{yy} 、 δ_{zz} ，且須符合下述約定：

$$|\delta_{zz} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{xx} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{yy} - \delta_{iso}| \quad [2.16]$$

因此化學位移各向同性 δ_{iso} 、化學位移各向異性 δ_{aiso} 與不對稱參數的表示式分別為：

$$\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) \quad [2.17a]$$

$$\delta_{aniso} = \delta_{zz} - \delta_{iso} \quad [2.17b]$$

$$\eta_{CS} = \frac{\delta_{xx} - \delta_{yy}}{\delta_{zz} - \delta_{iso}} \quad [2.17c]$$

而當我們將化學位移的一階作用力視為 Zeeman 作用力線型的微擾項時，只會保留與 Zeeman Hamiltonian 對易的部份，也就是只會剩下 m 為零的項。因此，在實驗室座標系下，對易所保留的部份為：

$$\begin{aligned} H_{CS} &= h\gamma(A_{00}T_{00} + A_{20}T_{20}) \\ &= h\omega_0 A_{00}I_z + h\omega_0 \sqrt{\frac{2}{3}} A_{20}I_z \end{aligned} \quad [2.18]$$

在不考慮旋轉時，化學位移的躍遷能量利用一階近似可得：

$$\begin{aligned} \omega_{m \leftrightarrow n}^{CS} &= \frac{(\langle I_m | H_{CS} | I_m \rangle - \langle I_n | H_{CS} | I_n \rangle)}{h} \\ &= (m-n)\omega_0 \left(\delta_{iso} + \sqrt{\frac{2}{3}} A_{20} \right) \end{aligned} \quad [2.19]$$

所以，假設自旋為 $3/2$ 時，將 $(-3/2 \leftrightarrow 3/2)$ 三量子躍遷帶入 $(m-n)$ ，則化學位移將會是自旋本身 $(-1/2 \leftrightarrow 1/2)$ 單量子躍遷的三倍。

一維 MAS 光譜是一非常基礎且具有指標性的結果，尤其在尋找一系列參數上其應用性相當大。於四極核中一維 MAS 實驗在優化過後的脈衝寬度下便能得到良好之光譜線型。從 200 與 500 MHz 光譜儀所得到之一維 MAS 光譜皆可發現除了主峰之外另有旋轉邊帶 (spin sideband)^{28,29} 於其中，由於進行實驗時採用的譜寬 (sw = ~100

kHz) 會遠大於轉速(6~10 kHz)，因此低轉速時光譜中邊帶會愈發明顯。除了一維實驗，二維光譜中多量子維度亦會有邊帶出現。雖然二維光譜中間接偵測維度之自旋邊帶的發生與出現在一維光譜內之邊帶的情況不盡相同，但形成原理是一致的。旋轉狀態下自旋中各種非勻相作用力受到時間調制，則在慢轉速下 $\omega_r \leq |H|$ (ω_r : 旋轉速度, H : 相互作用力)，使得 FID 產生反覆性自旋回波 (spin echo)，再經由傅立葉轉換後可從光譜發現邊帶。而邊帶不僅會出現於四極核光譜中，自旋為 1/2 或 1 時皆有可能發生，在此僅以 $I=1/2$ 作解釋。因而在 MAS 情狀下時，只需考慮 Zeeman 與化學位移作用之力作用力算符所受的影響，於旋轉座標系可得：

$$\begin{aligned} H_z + H_{CS} &= \left[\omega_0 (1 - \sigma_{iso}) - \omega^{rf} + A_{20}^L \right] I_z \\ &= \left[\omega_{iso} + A_{20}^L \right] I_z \end{aligned} \quad [2.20]$$

接著將 [2.20] 以單一位向的形式表達：

$$H_z + H_{CS} = \left[\omega_{iso} + A_{20}^L(t) \right] I_z = \omega(\Omega_{PL}(t)) I_z \quad [2.21]$$

CSA 張量於實驗室座標系下是與時間相關，因此 CSA 作用力的各項異性部分具有依時性。利用座標轉換機制將固定於旋轉座標系下的 CSA 張量，轉換至實驗室座標系使其表示式達到最簡單化：

$$\omega(\Omega_{PL}(t)) = \omega_{iso} + \sum_{m=-2}^2 \sum_{m'=-2}^2 A_{2m}^P D_{m'm}^2(\Omega_{PR}) D_{m0}^2(\Omega_{RL}(t)) \quad [2.22]$$

其中 $\Omega_{PL}(t) = \{\alpha_{RL}^0 - \omega_r t, \beta_{RL}, 0\}$ 描述樣品與實驗室座標系 z 軸夾角為 β_{RL} ，

並以 ω_r 頻率旋轉，則 α_{RL}^0 表示著實驗中與轉子同步的相位。透過 Wigner 旋轉矩陣元，將[2.22]式更進一步轉化為：

$$\omega(\Omega_{PL}(t)) = \sum_{m=-2}^2 \omega^m(\Omega_{PR}) \exp(im\omega_r t) \quad [2.23]$$

探究[2.21]式，其作用力算符中具有兩項本徵態：

$$(H_z + H_{CS})|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\omega(t; \Omega_{PR})|\alpha\rangle \quad [2.24a]$$

$$(H_z + H_{CS})|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\omega(t; \Omega_{PR})|\beta\rangle \quad [2.24b]$$

於高場限制條件下皆視同為非含時項，因此當樣品旋轉時並無自旋躍遷被誘發。然而，[2.24a]式與[2.24b]式其中之本徵值具有依時性，使得能階受到 ω_r 與 $2\omega_r$ 頻率的調制而造成分裂。當磁矩為橫向狀態時，設定其時間為零，則 $t \geq 0$ ，產生之 NMR 訊號以比例項表示：

$$s(t; \Omega_{PR}) = \exp\{i\Phi(t, 0; \Omega_{PR})\} \quad [2.25]$$

其中相位函數之積分可定義為：

$$\Phi(t_b, t_a; \Omega_{PR}) = \int_{t_a}^{t_b} dt \omega(t; \Omega_{PR}) \quad [2.26]$$

完成積分程序後，將[2.23]式帶入：

$$\Phi(t_b, t_a; \Omega_{PR}) = \omega^0(t_b - t_a) + \xi(t_b; \Omega_{PR}) - \xi(t_a; \Omega_{PR}) \quad [2.27]$$

則 $\xi(t; \Omega_{PR})$ 函數項可被定義為：

$$\xi(t; \Omega_{PR}) = \sum_{m \neq 0} \frac{\omega^m(\Omega_{PR}) \exp(im\omega_r t)}{im\omega_r} \quad [2.28]$$

因此，由[2.28]式中可觀察出 ξ 函數伴隨著 $\tau_r = 2\pi/\omega_r$ 而具有週期性。除了 ω^0 項之外，NMR 訊號的產生延續著週期性的特徵：

$$s(t+n\tau_r; \Omega_{PR}) = s(t; \Omega_{PR}) \exp(i\omega_c^0 n\tau_r) \quad [2.29]$$

接著將上式所表達的週期性訊號，以 Fourier 級數表示：

$$s(t; \Omega_{PR}) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a^k(\Omega_{PR}) \exp\{i(\omega_c^0 + k\omega_r)t\} \quad [2.30]$$

其中包含的複合係數 $a^k(\Omega_{PR})$ 於頻率為 $\omega_c^0 + k\omega_r$ 時，相當於邊帶生成的複合振幅。此邊帶振幅有項重要的性質，當轉速趨近於無限大時， ξ 函數值會消失。繼而所得到的 NMR 訊號將只存在各向同性的位移頻率，也就是於 NMR 光譜上所看到的便是頻率位在 ω_{iso} 上的吸收峰。

進一步以時間維度 FID 訊號來計算邊帶振幅：

$$a^k(\Omega_{PR}) = \tau_r^{-1} \int_0^{\tau_r} dt s(t; \Omega_{PR}) \exp\{-i(\omega_c^0 + k\omega_r)t\} \quad [2.31]$$

若於頻率維度完成 a^k 之計算，需採用 Bessel-Fourier 展開式。由[2.31]式可得知自旋邊帶會出現於中心頻率兩側以旋轉速度為整數倍的地方，且離中心頻率愈遠其強度會愈弱。倘若不以邊帶為研究目的，則進行固態實驗時會選擇高轉速以避免光譜出現過多邊帶的干擾。

b.3 四極核相互作用力 ^{14-16,20,31}

自旋 $I \geq 1$ 通稱四極核，四極作用力主要來自於四極核的核電荷為非球狀對稱分布，在外加靜磁場 B_0 下，生成一具有方向性的四極矩，而四極核周圍的電場也隨之感應成不均勻的梯度性質，稱之為電場梯度(electric field gradient, EFG)，在主軸座標系下我們將電場梯度張量以三個主值表示，分別為 V_{xx} 、 V_{yy} 與 V_{zz} ，且須滿足兩項關係式，也就

是：

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad [2.32]$$

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

我們藉由 $eq = V_{zz}$ 來定義電場梯度張量的強度，則以不對稱參數 η 來表示電場梯度張量的對稱性：

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad [2.33]$$

其值介於 0 到 1 之間，若電場梯度張量為軸對稱的狀態，則不對稱參數 η 值為零。進而四極矩與電場梯度耦合，所得到的為四極耦合常數：

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad [2.34]$$

以 Hz 為單位，描述四極矩 (eQ) 與電場梯度 (eq) 間耦合的程度，且為四極頻率 (quadrupolar frequency) 的主值，則四極頻率表示式為：

$$\omega_Q^{PAS} = \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)h} \quad [2.35]$$

通常可達幾個 MHz，而 ω_Q^{PAS} 也稱之為有效四極耦合常數，是電四極張量 (electric field gradient tensor，又稱四極耦合張量) 中的主值，在四極核系統中是一項相當重要的資訊，可藉由模擬衛星躍遷 (satellite-transition)⁶⁻⁸ 線型得知。因此於主軸座標系中，四極作用力 Hamiltonian 為：

$$H_Q = \frac{1}{2} h \omega_Q^{PAS} \left\{ [3I_z^2 - I(I+1)] + \eta (I_x^2 - I_y^2) \right\} \quad [2.36]$$

由其中可反映出四極核所在位置之電場強度的梯度變化。而於便於觀測的實驗室座標系下，利用不可約張量來表示其 Hamiltonian 為：

$$H_Q = h\omega_Q^{PAS} [A_{20}T_{20} + A_{22}T_{2-2} + A_{2-2}T_{22}] \quad [2.37]$$

儘管四極作用力可達幾個 MHz，我們依舊將其當成 Zeeman 作用力的微擾項，因此四極作用力在實驗室座標系中，與 Zeeman Hamiltonian 對易的部份可寫成：

$$\begin{aligned} H_Q^{(1)} &= h\omega_Q^{PAS} A_{20}T_{20} \\ &= \frac{h\omega_Q^{PAS}}{\sqrt{6}} A_{20} (3I_z^2 - I(I+1)) \end{aligned} \quad [2.38]$$

以自旋 $I=3/2$ 為例，採用一階近似來處理，可以得到四極作用力作用至 Zeeman 能階的一階位移頻率為：

$$\begin{aligned} E_{1/2}^{(1)} &= E_{-1/2}^{(1)} = -\omega_Q \\ E_{3/2}^{(1)} &= E_{-3/2}^{(1)} = \omega_Q \\ \omega_Q &= \left(\frac{\omega_Q^{PAS}}{2} \right) (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi) \end{aligned} \quad [2.39]$$

進而比較 Zeeman 能階的躍遷能量差，與受到四極作用的一階效應後的躍遷能量差，可得知一階四極作用力對於中心躍遷 ($m=1/2 \leftrightarrow m=-1/2$) 以及多量子對稱躍遷 ($m \leftrightarrow -m$) 是不具影響效應的 (圖.2-2-1)。但是，由於四極作用力相對於偶極偶合或化學位移是一很強的作用力，因此需考慮到高階效應的影響，利用二階微擾理論來處理二階四極作用力與 Zeeman Hamiltonian 對易的部份可寫成：

$$H_Q^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{\omega_0} \sum_{m \neq 0} \frac{A_{2m}A_{2-m} [T_{2m}, T_{2-m}]}{2m}$$

$$H_Q^{(2)} = -\frac{\omega_Q^2}{2\omega_0} \left\{ \begin{array}{l} A_{2-1}A_{21}I_z [4I(I+1) - 8I_z^2 - 1] \\ + A_{2-2}A_{22}I_z [2I(I+1) - 2I_z^2 - 1] \end{array} \right\} \quad [2.40]$$

二階效應作用於對稱躍遷所產生的位移頻率，以簡約旋轉矩陣表示式可得：

$$\begin{aligned} & \langle E_{|m\rangle}^{(2)} - E_{|-m\rangle}^{(2)} \rangle \\ &= \frac{(\omega_Q^{PAS})^2}{\omega_0} \left\{ \begin{array}{l} C_0^I(m)Q^0(\eta) + C_2^I(m)d_{00}^2(\theta)Q^2(\alpha, \beta, \eta) \\ + C_4^I(m)d_{00}^4(\theta)Q^4(\alpha, \beta, \eta) \end{array} \right\} \quad [2.41] \end{aligned}$$

$$Q^0(\eta) = \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad [2.42a]$$

$$Q^2(\alpha, \beta, \eta) = \left(1 - \frac{\eta^2}{3} \right) d_{00}^2(\beta) - \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} \eta d_{20}^2(\beta) \cos 2\alpha \quad [2.42b]$$

$$\begin{aligned} Q^4(\alpha, \beta, \eta) &= \left(1 + \frac{\eta^2}{18} \right) d_{00}^4(\beta) \quad [2.42c] \\ &+ \frac{\sqrt{10}}{3} \eta d_{20}^4(\beta) \cos 2\alpha \\ &+ \frac{35}{9\sqrt{70}} \eta^2 d_{40}^4(\beta) \cos 4\alpha \end{aligned}$$

$d_{m'}^l(\beta)$ ：簡約旋轉矩陣元。

可參考包含了零秩、二秩與四秩項簡約旋轉矩陣元的表.2-1-1。其中，角度 θ 代表了轉軸與靜磁場 B_0 的相對夾角。 $Q^l = (\alpha, \beta, \eta)$ 中， η 為不對稱參數， α 與 β 則是描述主軸座標系與轉子座標系的相對 Euler 角。從式[2.41]中明顯可知，對稱躍遷受到二階四極效應的作用，即便是中心躍遷($m=1/2 \leftrightarrow m=-1/2$)也會受到影響，因此不能忽略二階四極作用力的存在，亦可看出二階四極效應與四極頻率的平方成正比，與

Larmor 頻率成反比。

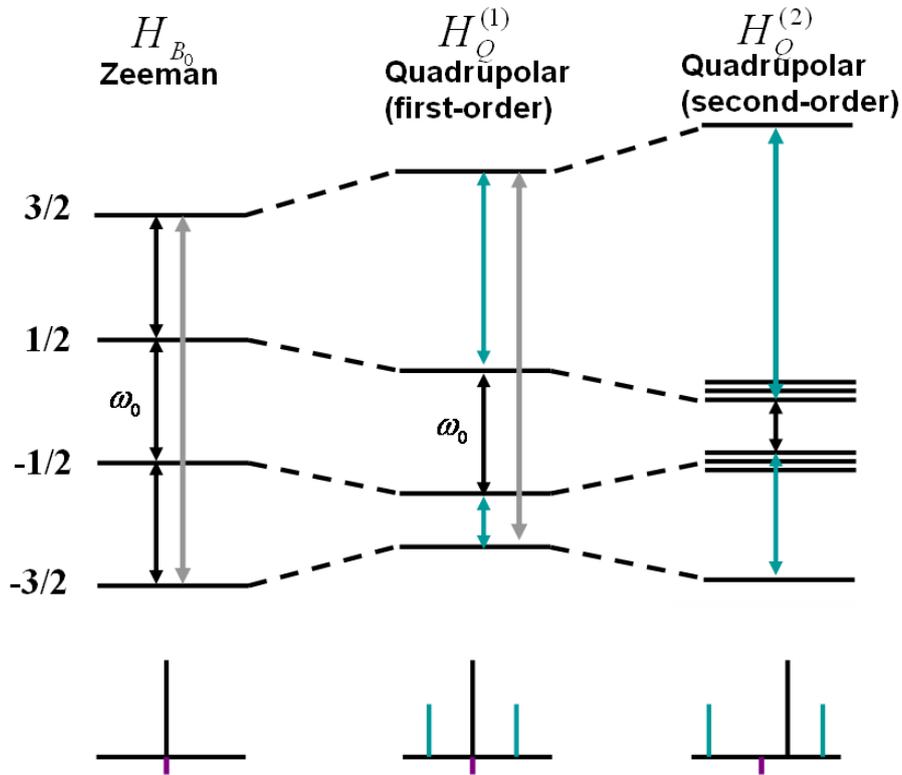


圖.2-2-1：靜磁場下，以自旋3/2為例，其能階受到一階及二階四極作用力的影響，因此使得線型有所改變，則一階四極作用力並不會對中心躍遷頻率造成偏移。

在半整數自旋($I = n + 1/2, n = 1, 2, 3, \dots$)中，以自旋 $I = 3/2$ 為例，除中心躍遷與對稱性躍遷外，亦會發生不對稱性躍遷($m = \pm 1/2 \leftrightarrow m = \pm 3/2$)，也就是衛星躍遷(satellite-transition)(圖.2-2-2)²⁰，因此衛星躍遷所受到的四極作用力的影響是結合了一階與二階效應，在不對稱躍遷的前提下，假設為軸對稱四極張量($\eta = 0$)，位移能階可寫成：

$$\omega_{\pm(m-1) \leftrightarrow \pm m} = \omega_{\pm(m-1) \leftrightarrow \pm m}^{(1)} + \omega_{\pm(m-1) \leftrightarrow \pm m}^{(2)} \quad [2.43]$$

$$\omega_{\pm(m-1)\leftrightarrow\pm m}^{(1)} = \pm(2m-1)\omega_Q^{PAS} d_{00}^2(\chi) d_{00}^2(\beta) \quad [2.44]$$

$$\omega_{\pm(m-1)\leftrightarrow\pm m}^{(2)} = \left(\frac{(\omega_Q^{PAS})^2}{\omega_0} \right) \left\{ \begin{array}{l} F_0^I(m) + F_2^I(m) d_{00}^2(\chi) d_{00}^2(\beta) \\ + F_4^I(m) d_{00}^4(\chi) d_{00}^4(\beta) \end{array} \right\} \quad [2.45]$$

再對照表.2-1-1，且由式[2.44]與式[2.45]對照可得知，二階四極作用力遠遠小於一階四極作用力，因為二階作用力與 $(\omega_Q^{PAS})^2/\omega_0$ 成比例，而非 ω_Q^{PAS} 。

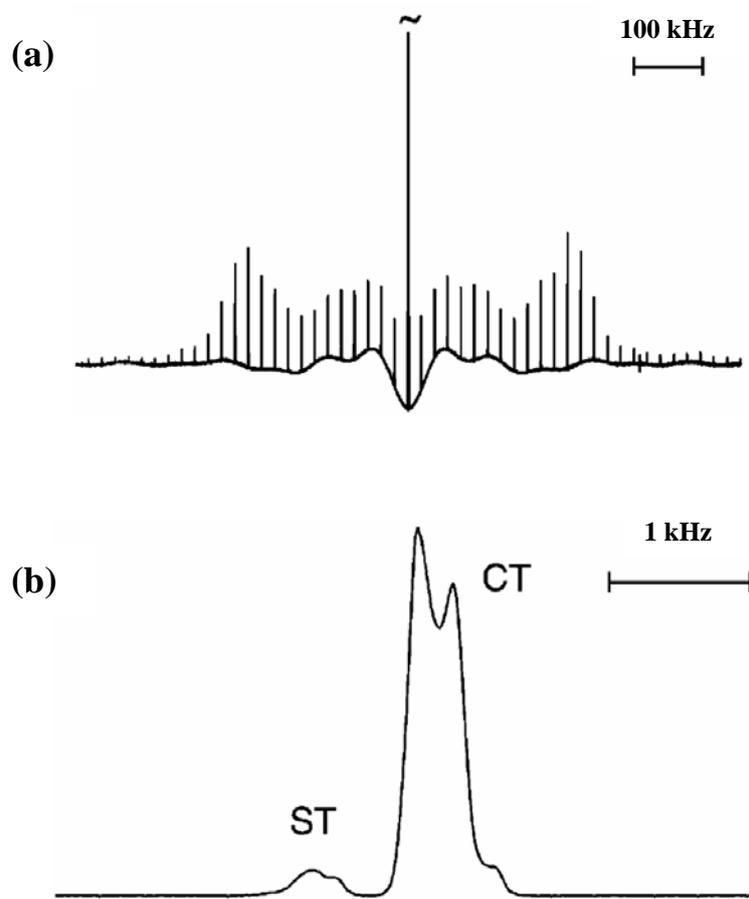


圖. 2-2-2：以 NaNO_2 為例，於魔角旋轉下得到 ^{23}Na 的一維 NMR 光譜，且分別以(a)與(b)不同的譜寬來展現衛星躍遷(ST)。可由(b)中顯示的 ST 光譜仍保有二階四極作用力線型²⁰。

貳之三. 魔角旋轉對光譜線型的影響

在四極核固態核磁共振光譜中，由於四極作用力的存在，對光譜線型造成相當大的影響，因此在靜態實驗中只能觀測到被作用力寬化後的各向異性光譜，而當樣品上的觀測核種位點大於一時，則無法辨別其間共振頻率的差異。於是引入一基本的技術來提升固態 NMR 的解析度，此技術稱之為魔角旋轉(magic angle spinning, MAS)^{1-3,14,15,20}。魔角旋轉的轉軸是固定於與靜磁場 B_0 有一 54.7° 的夾角上，進行實驗時，轉速大部分為 3~35 kHz。因此，我們必須將張量經由兩次的座標轉換以利觀測，也就是必須先經由主軸座標系轉換到轉子座標系，再由轉子座標系轉換到實驗室座標系，則這兩階段的空間轉換分別是由 Euler 角 (α, β, γ) 與 $(\omega_r, \theta, 0)$ 來完成，其中 (α, β, γ) 是由主軸座標轉換到轉子座標所需的角，而接下來的 ω_r 是轉子的轉速， θ 是轉軸與靜磁場 B_0 的夾角，則空間張量可表示成：

$$A_{l,m}^\lambda = \sum_{k=-l}^l \sum_{n=-l}^l D_{n,k}^l(\alpha, \beta, \gamma) D_{k,m}^l(\omega_r, \theta, 0) \rho_{l,n}^\lambda \quad [2.46]$$

在實驗室座標系下，偶極偶合作用力式[2.13]、化學位移作用力式[2.18]與一階四極作用力式[2.38]的不可約張量表示式皆含有空間部分的 A_{20} 項：

$$A_{20} = \sqrt{\frac{3}{2}} P_2(\cos \theta) \left(\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta}{2} \sin^2 \beta \cos 2\alpha \right) \quad [2.47]$$

其中的 $P_2(\cos \theta)$ 是二階 Legendre 多項式也就是 d_{00}^2 項，則其表示式為：

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1) \quad [2.48]$$

則當 θ 為 54.7° ，也就是魔角旋轉(MAS)機制下，轉軸與靜磁場 B_0 所具備的夾角角度，可讓 $P_2(\cos \theta)$ 的值為零。此時，偶極偶合作用力式 [2.13] 與一階四極作用力式 [2.38] 的張量的空間項將不具作用性，表示兩種作用力的所帶來的寬化效應皆可被均化掉。而在魔角旋轉機制下，化學位移作用力式 [2.18] 由於空間項 A_{20} 為零，因此化學位移不可約張量式只剩下各向同性項的影響因子存在於固態 NMR 光譜中。

但是，魔角旋轉對於四極作用力二階效應並不能達到高效率的均化結果，可由在高速魔角旋轉條件下，四極作用力所具有的二階效應對稱性躍遷 ($m \leftrightarrow -m$) 位移頻率得知：

$$\begin{aligned} \omega_Q^{(2)}(m, \theta) &= \frac{(\omega_Q^{PAS})^2}{\omega_0} \left\{ \begin{aligned} &C_0^I(m)Q^0(\eta) + C_2^I(m)d_{00}^2(\theta)Q^2(\alpha, \beta, \eta) \\ &+ C_4^I(m)d_{00}^4(\theta)Q^4(\alpha, \beta, \eta) \end{aligned} \right\} \quad [2.49] \end{aligned}$$

其中，我們可以將位移頻率大致分成與躍遷級數有關的 $C_l^I(m)$ 部份與分子取向及轉軸有關的 $d_{ij}^l(\theta)Q^l(\alpha, \beta, \eta)$ 部份。則前面提到 d_{00}^2 也就是二階 Legendre 多項式 $P_2(\cos \theta)$ 式 [2.48]，而 d_{00}^4 也將等於四階 Legendre 多項式 $P_4(\cos \theta)$ ：

$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8}(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3) \quad [2.50]$$

由 $(\cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54.736^\circ)$ 可知，當魔角為 54.736° 時， $P_2(\cos \theta)$ 項為零，而 $P_4(\cos 54.736^\circ)$ 時，卻不等於零，因為若要使多項式 $P_4(\cos \theta)$ 為零，則

θ 須等於 30.556° 或 70.124° ，所以， $P_2(\cos\theta)$ 項與 $P_4(\cos\theta)$ 項並沒有共通的解，因此魔角旋轉條件下，無法同時移除二秩與四秩的各向異性二階四極作用力。

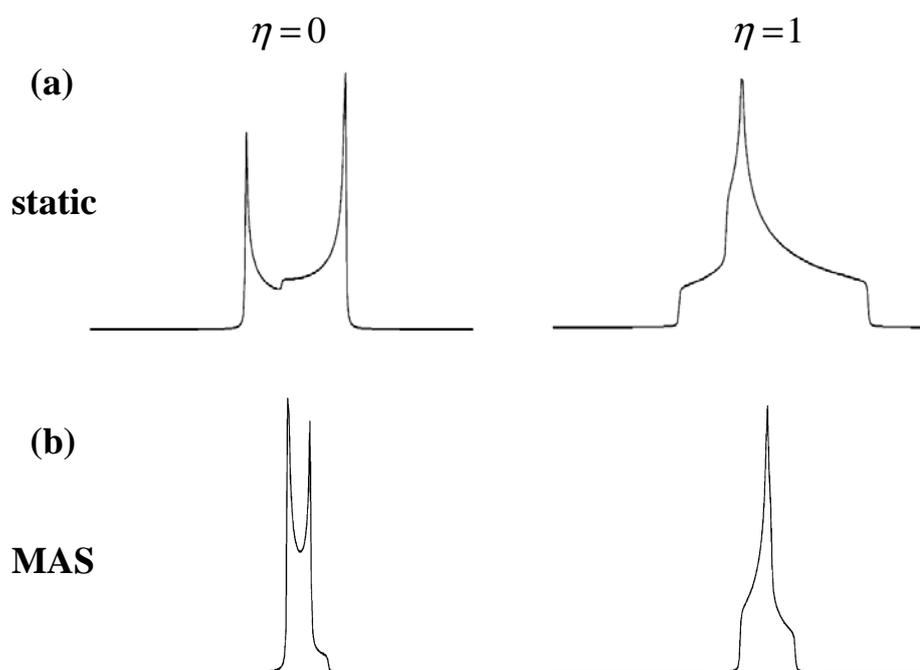


圖. 2-3-1：以自旋 $I=3/2$ 伴隨 $C_Q=2\text{ MHz}$ 及 $\omega_0/2\pi=100\text{ MHz}$ 的條件下進行模擬，分別於(a)靜態與(b)魔角旋轉下所呈現的中心躍遷線型²⁰。

以自旋 $I=3/2$ 為例，由圖.2-3-1 可以觀察關於 $\eta=0$ 與 $\eta=1$ 的中心躍遷 MAS NMR 光譜，雖然能夠從圖比較出 MAS 具有使光譜窄化的性質，但是依然可以觀察到來自於四秩項的寬化效應，則線型中的線寬是由來自於粉末樣品的復合因子所決定，其表示式為：

$$P_Q = C_Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad [2.51]$$

所以，線寬最主要的特徵強度來是來自於四極作用力，而線型部分則是由 η 參數來描述。

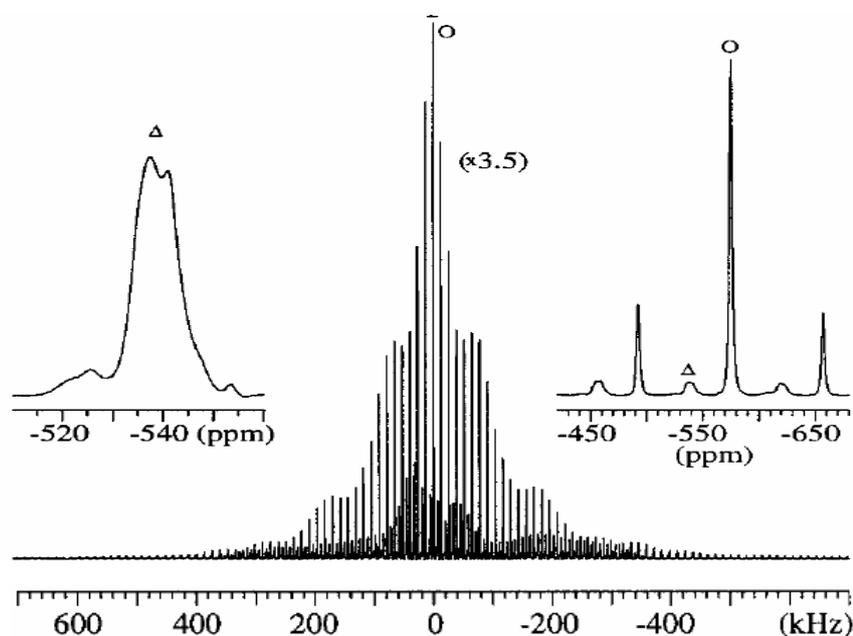


圖. 2-3-2: $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 之 ^{51}V 中心與衛星躍遷 NMR 光譜(14.1 T, $\nu_r = 13.0$ kHz)。 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 包含兩種位點 V(1)與 V(2)，右上角局部放大光譜中圓形標記為 V(1)，三角形標記為 V(2)。左上角為 V(2)位點之中心躍遷光譜，可以看到保有二階四極作用力的寬化線型³²。

要完全平均掉寬化作用，另一項要點就是平均頻率的條件必須要建立在轉子週期的整數倍上，也就是需要相當穩定的 MAS 轉速，或是隨著轉子週期進行 FID 的同步採樣。因此，四極作用一階寬化效應於粉末樣品中造成的寬化線型，也就是衛星躍遷的寬化光譜，會因為採行與轉子週期同步的同步採樣^{20,33}，使得含時項被分裂成等間隔的自旋邊帶^{28,29}，而間隔距離也就等於轉速的大小，因為含有邊帶的 FID

表示式為：

$$G(t) = G_0(t) \sum_n I_n \exp(in\omega_r t) \quad [2.52]$$

所以由此式可知 FID 訊號可以分解為一系列的振幅 I_n 與基頻為 ω_r 的簡諧運動。而當我們重新架構這些來自於均化掉一階四極作用力的寬化效應所生成的邊帶時，也就是模擬衛星躍遷所呈現的線型，由於無法完全平均掉二階寬化效應，因此可由單一個邊帶所保留的寬化線型得到二階四極作用力的資訊，也就是計算出 Q_{cc} 與 η_Q 值。所以，對於具有少量位點(1~2 個位點)的樣品來說，只須量測基本的一維 MAS 衛星躍遷 NMR 光譜，便能得到隱藏在四極核中相當重要的資訊。

貳之四. 多量子魔角旋轉(Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning, MQMAS)

由上個章節得知，在對稱性躍遷與高速魔角旋轉的前提下，所得到的二階四極作用力位移頻率中，包含了與空間取向有關的零秩、二秩及四秩項，但因為魔角旋轉只能使 $P_2(\cos\theta)$ 項為零，而無法同時去除掉 $P_4(\cos\theta)$ 項，因而二階四極作用力的影響，在一維魔角旋轉光譜中是無法被移除的。於是針對這個問題，在 1988 年時，由 Samoson、Llor 與 Virlet，及 1990 年時，由 Mueller 等人個別發展出兩項突破性的技術，也就是 DOR(double rotation, 雙軸旋轉)^{10,11,34} 與 DAS (dynamic-angle spinning, 變角旋轉)^{9,10,34}，皆是為了移除在魔角旋轉下仍然具有影響因子的四極作用二階寬化效應。

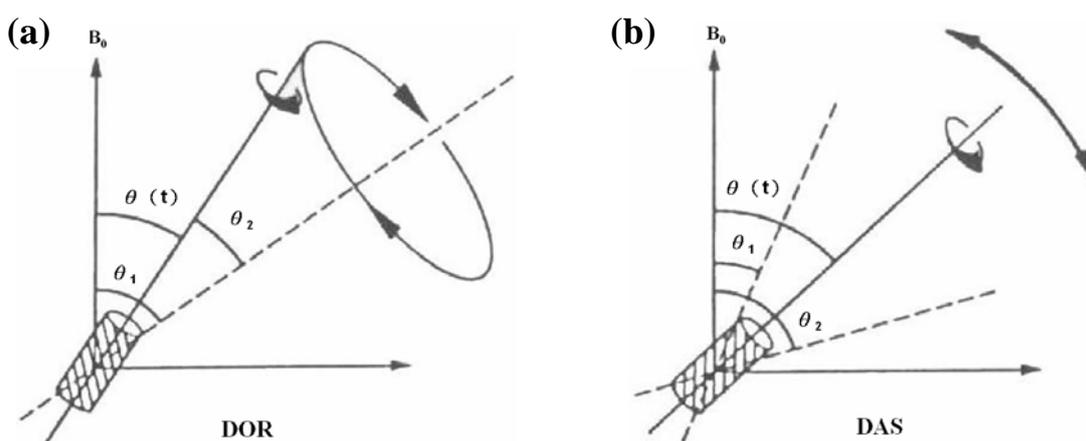


圖. 2-4-1 : (a) double rotation (DOR)，與(b) dynamic-angle spinning (DAS)皆以消除二階四極作用力為目的所發展出的實驗機制，此為簡單的概念圖³⁴。

由 DOR 的示意圖中，可知需利用兩個不同軸向的轉子來完成，先將小轉子置於大轉子中，則外部大轉子的轉軸固定在與外加磁場 B_0 夾角為 54.74° 上，也就是魔角，且進行低速($\sim 1\text{kHz}$)的旋轉，因此可以消除偶極偶合作用力與化學位移各向異性中的 $P_2(\cos\theta)$ 項，而內部小轉子的主軸將固定在相對於外部大轉子主軸 30.12° 的夾角上，且以約 5kHz 的轉速進行實驗，則可平均掉造成寬化效應的 $P_4(\cos\theta)$ 項，所以，在同時進行這兩種角度的雙軸旋轉時，便可在一維 NMR 實驗中得到高解析的各向同性光譜。

而 DAS 技術(圖. 2-4-1(b))，則是採用二維光譜的實驗方法於不用的時間維度下，採行不同的旋轉角度，因此在二維實驗的演化期間(t_1)中，選擇一旋轉角為 $\cos\theta_1$ ，而於偵測期間(t_2)，選擇另一個旋轉角為 $\cos\theta_2$ ，所以得到一關係式為：

$$t_1 P_2(\cos\theta_1) + t_2 P_2(\cos\theta_2) = 0 \quad [2.53]$$

$$t_1 P_4(\cos\theta_1) + t_2 P_4(\cos\theta_2) = 0 \quad [2.54]$$

所以，只要找到符合這兩項關係式的角度，便能得到只剩下各向同性效應的二維光譜，以時域來看其兩項關係式：

$$t_2 = t_1 \frac{P_2(\cos\theta_1)}{P_2(\cos\theta_2)} = t_1 \frac{P_4(\cos\theta_1)}{P_4(\cos\theta_2)} \quad [2.55]$$

由此式可知，經由兩種角度的調製下，可在偵測時間內一特定的位置(與 t_1 為比例項)觀察到只具有各向同性作用力的回波。

儘管 DOR 與 DAS 能夠移除二秩項與四秩項的 Legendre 多項式的寬化效應，而取到各向同性四極位移，但是仍各有其實驗上的缺點。由於 DOR 的內外轉子無法進行高速旋轉，因此大量邊帶的生成將於一維各向同性光譜中造成干擾，而內徑甚小的內部轉子，使得填充樣品量銳減，進而在靈敏度上有相當的損失，則進行 DAS 的樣品需具備較長的縱向鬆弛 T1 來配合實驗條件，否則遇到強偶合作用將會導致鬆弛時間減短而不適用。更大的困難點在於進行 DOR 與 DAS 的實驗儀器，是相當複雜、昂貴以及具有許多限制的，因此，於 1995 年時，Frydman 提出了多量子魔角旋轉(Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning, MQMAS)¹²⁻¹⁶ 的概念，所表達的是由脈衝序列的調製變化來去除二階四極作用力的影響。同樣地，在魔角旋轉條件下進行二維 NMR 實驗，從被二階四極效應所影響的對稱性躍遷位移頻率得到：

$$\omega_Q^{(2)}(m, \theta) = \frac{(\omega_Q^{PAS})^2}{\omega_0} \left\{ \begin{aligned} &C_0^I(m)Q^0(\eta) + C_2^I(m)d_{00}^2(\theta)Q^2(\alpha, \beta, \eta) \\ &+ C_4^I(m)d_{00}^4(\theta)Q^4(\alpha, \beta, \eta) \end{aligned} \right\} \quad [2.56]$$

其中的 $d_{00}^2(\cos \theta)$ 項與 $d_{00}^4(\cos \theta)$ 項，分別與 $P_2(\cos \theta)$ 項及 $P_4(\cos \theta)$ 項相等，因此可以看出 $C_l^I(m)$ 與 $P_l(\cos \chi)$ 扮演了同一種角色。所以在 MQMAS 技術中，選擇了不同於 DOR 與 DAS 利用角度的概念，而是轉為採用躍遷選擇來移除各向異性的寬化，則在進行二維實驗時，可將消除各向異性寬化效應的條件設定為第一維度 t_1 下激發 m_1 躍遷，而

第二維度 t_2 下激發 m_2 躍遷，可得一關係式：

$$C_2^I(m_1)t_1 + C_2^I(m_2)t_2 = 0 \quad [2.57]$$

$$C_4^I(m_1)t_1 + C_4^I(m_2)t_2 = 0 \quad [2.58]$$

由於第二維度只能偵測單量子躍遷的激發，因此式[2.45]與式[2.46]

可以改寫成：

$$C_2^I(m_1)t_1 + C_2^I\left(\frac{1}{2}\right)t_2 = 0 \quad [2.59]$$

$$C_4^I(m_1)t_1 + C_4^I\left(\frac{1}{2}\right)t_2 = 0 \quad [2.60]$$

而在 MAS 條件下時，二秩項 $C_2^I(m)d_{00}^2(\theta)$ 為零，所以將式[2.48]整理成：

$$t_{2,echo} = \left[\frac{|C_4^I(m_1)|}{C_4^I\left(\frac{1}{2}\right)} \right] t_1 \quad [2.61]$$

也就是重聚四秩項各向異性寬化效應的條件，故滿足這個比例項時可得到高解析各向同性的回波。

從最基本的雙脈衝 MQMAS 示意圖.2-4-2 來看，MQMAS 實驗脈衝序列可劃分為四個時期，以自旋 $I=3/2$ 為例，在準備期(preparation)中，也就是第一道脈衝選擇激發多量子躍遷，經由一演化期(evolution)也就是第一維度的 t_1 等待時間，接下來由第二道脈衝完成混合期(mixing)內將相干轉換成可偵測的單量子狀態，最後便能在偵測期(detection)收集訊號，則由式[2.61]配合表.2-4-1 可知，當自旋為 $I=3/2$ 時，只要符合 $t_1 = \frac{7}{9}t_2$ 的條件，便可看到各項同性項的光譜，而此條件

可由實驗所獲得的二維 FID 進行調製。

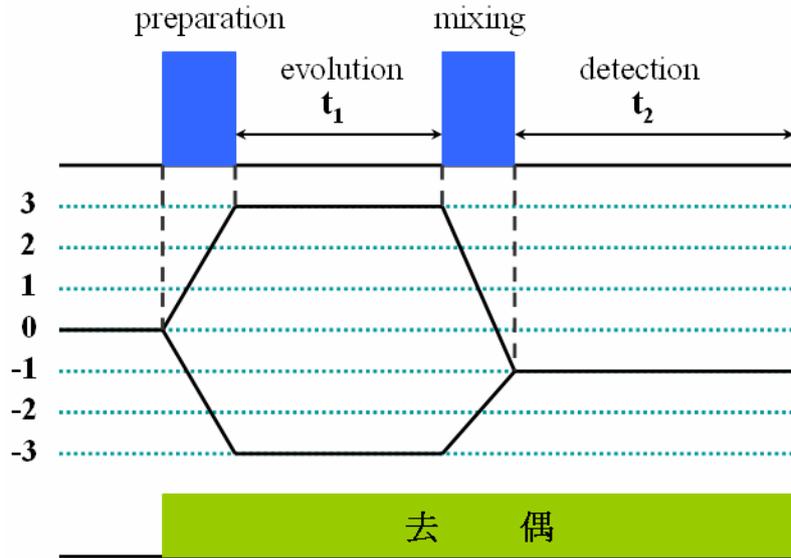


圖. 2-4-2：MQMAS 脈衝式意圖，相干路徑為(0 → +3 → -1)與(0 → -3 → -1)。

spin(I)	transition (m)	rank		
		zero (C ₀)	second (C ₂)	fourth (C ₄)
3/2	1/2	3	24	54
3/2	3/2	-9	0	-42
5/2	1/2	8	64	144
5/2	3/2	6	120	228
5/2	5/2	-50	-40	-300
7/2	1/2	15	120	270
7/2	3/2	27	288	606
7/2	5/2	-15	240	330
7/2	7/2	-147	-168	-966

表.2-4-1 不同自旋量子數與不同躍遷所對應的 C(I,m) 之值。

在 MQMAS 脈衝序列中，由準備期到偵測期間中有著不同量子

數的變化，因此除了利用脈衝強度與寬度上的改變來達成外，還必須配合相位循環來選擇想要的相干路徑，而原始的二維光譜上也需加入許多技術加以調製，例如：超複數採樣，Z-filtering 等，皆是為了得到純吸收線型二維光譜，在處理光譜數據時，能得到更可靠的結果。

a. 相位循環(phase cycle)³⁵⁻³⁸

在單脈衝 NMR 實驗下，仍有可能得到相位偏差的光譜，原因可能來自於四極偵測(quadrature detection)³⁸ 沒有得到適當的校正，以致於誤差訊號會隨著真實的訊號一起被接收，所以我們將相位循環應用於 NMR 脈衝序列中，而相位循環則是利用改變射頻場(rf)與接收器(receiver)的相位，並重複累加實驗來抑制掉不想要的訊號。在 MQM-AS 的基本脈衝序列圖. 2-4-2 中，有兩種路徑分別為(0 → +3 → -1)及(0 → -3 → -1)，兩個脈衝的施加為的是選擇想要的相干路徑(coherence pathways)，相干所描述的是兩自旋態的躍遷過程，則相干階數可藉由射頻脈衝(rf)的強弱來改變，在脈衝之後相干階數並不會因為延遲時間或自旋的自由運動有所改變，但是實際上在施加脈衝之後，同時會有多種正與負的多量子相干出現，因此相干路徑的選擇就必須利用相位循環的方式加以調製。首先，利用實驗上所需的相干階數推論出量子數變化為 Δp ，則施加脈衝所帶來的相位為 ϕ ，實驗中所產生的相位變化為：

$$-\Delta p\phi \quad [2.62a]$$

接著，設定脈衝的相位將0到 2π 弧度劃分為 N 等分，則其每一步相位可寫成：

$$\phi_k = \frac{2\pi k}{N} \quad [2.62b]$$

$$k = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$$

所以我們必須將接收器的相位設定在：

$$-\Delta p\phi_k \quad [2.62c]$$

可以得知接收器必須緊隨每一步與總和訊號的相位，如此便能確定所接收到的相位是正確的。倘若式[2.62c]中的相位循環成立時，便能對施加脈衝所帶來的躍遷路徑產生有效的限制作用，進而可推算出被允許的躍遷量子數為：

$$\Delta m = \Delta p \pm nN \quad [2.63]$$

$$n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

所以當我們設定相干路徑為 $\Delta p = 3$ 時，加上每次脈衝的相位變化為 60° ，因此該道脈衝將會有-3、9、15...等多量子相干產生。在脈衝實驗下，不管相干路徑如何變化，起始狀態一定會位在平衡態 $P = 0$ 上，且皆以 $P = -1$ 作為結束路徑，這是因為接收器只能收到單量子的訊號，因此於最後一道脈衝下並不需要採用相位循環，而是自動採集單量子訊號。

b. 超複數採樣(hypercomplex)^{7,38,39}

在一維 NMR 實驗中，我們採用四極偵測以 $\cos(\Omega t)$ 及 $\sin(\Omega t)$ 來調製訊號，進而得到純吸收線型的一維光譜。同樣地，在二維 NMR 實驗中，四極偵測只能處理 t_2 時維下的訊號偵測，但是對於 t_1 時維下訊號頻率的判斷便產生了困難。所以，直接將二維 MQMAS 實驗下的訊號，經由兩次傅立葉轉換後，是無法直接分辨出吸收型(\sin 型式)及色散型(\cosine 型式)的訊號，因此導致光譜線型呈現部分扭曲，而無法得到真正的吸收光譜。由兩個時維的 FID 來表示二維 NMR 實驗的訊號，可寫成：

$$S(t_1, t_2) = \frac{1}{4} e^{i\Omega_1 t_1} e^{i\Omega_2 t_2} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_2} \quad [2.64]$$

接下來針對 t_2 維度進行傅立葉轉換，可表示成：

$$S(t_1, F_2) = \frac{1}{4} e^{i\Omega_1 t_1} e^{-t_1/T_2} [A_2 + iD_2] \quad [2.65]$$

更進一步地對 t_1 維度作轉換，其表示式為：

$$\begin{aligned} S(F_1, F_2) &= \frac{1}{4} [A_{1+} + iD_{1+}] [A_2 + iD_2] \\ &= \frac{1}{4} [A_{1+}A_2 - D_{1+}D_2 + iA_{1+}D_2 + iA_2D_{1+}] \end{aligned} \quad [2.66]$$

式[2.66]中 A 代表的是吸收型 Lorentzian 線型，而 D 所表示的是色散型 Lorentzian 線型，下標數字部份代表著不同的時間維度。則式[2.66]

中可在光譜上觀察到的，只有實部項，也就是：

$$\text{Re}\{S(F_1, F_2)\} = \frac{1}{4} [A_{1+}A_2 - D_{1+}D_2] \quad [2.67]$$

因此可以發現光譜中不僅有純吸收項 $A_{1+}A_2$ ，亦有純色散項 $D_{1+}D_2$ 的干

擾，最終將導致二維線型的扭曲圖. 2-4-2。

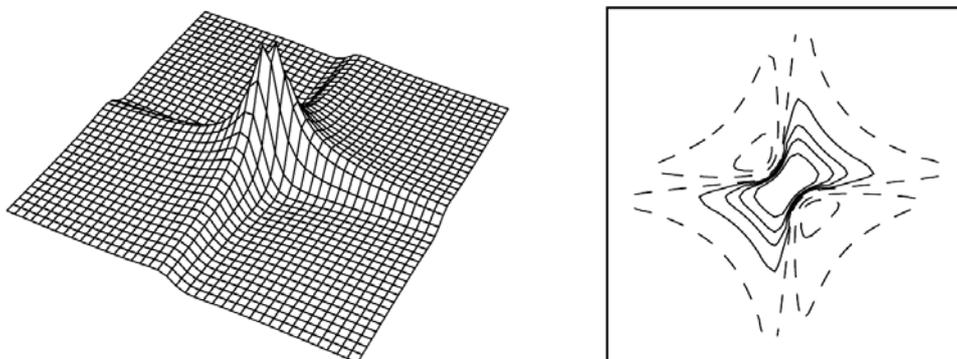


圖. 2-4-3：扭曲的相位線型以透視圖與等高線圖表示。而等高線圖中以虛線顯示非吸收線型。由於光譜中摻雜了吸收與色散項，解析度因而降低³⁸。

而這個問題將會造成擴散實驗光譜中的交叉峰線形扭曲，使得利用交叉峰線形模擬出作用力相對取向的可信度大為降低。故為了得到純吸收型的二維光譜，必須利用超複數採樣的方法來完成 t_1 時維中訊號的 $\cos(\Omega t)$ 及 $\sin(\Omega t)$ 調製。

超複數採樣的方法是藉由進行兩次實驗(分別以 phase1 與 phase2)來調製 t_1 時維的訊號，其表示式為：

$$S_{echo}(t_1, t_2) = \frac{1}{4} e^{i\Omega t_1} e^{i\Omega t_2} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_2} \quad [2.68]$$

$$S_{antiecho}(t_1, t_2) = \frac{1}{4} e^{-i\Omega t_1} e^{i\Omega t_2} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_2} \quad [2.69]$$

則令其中 phase1(echo pathway)與 phase2(anti-echo pathway)的相位相差 90° ，如此便能將 t_1 時維訊號調製成 $\cos(\Omega t)$ 及 $\sin(\Omega t)$ 兩部分，因此

可分別組合調製成：

$$\begin{aligned} S_C(t_1, t_2) &= S_{echo}(t_1, t_2) + S_{anti-echo}(t_1, t_2) \\ &= \frac{1}{2} \cos(\Omega t_1) e^{i\Omega t_2} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_2} \end{aligned} \quad [2.70]$$

$$\begin{aligned} S_S(t_1, t_2) &= \frac{1}{i} [S_{echo}(t_1, t_2) + S_{anti-echo}(t_1, t_2)] \\ &= \frac{1}{2} \sin(\Omega t_1) e^{i\Omega t_2} e^{-t_1/T_2} e^{-t_2/T_2} \end{aligned} \quad [2.71]$$

接著針對式[2.70]中 t_2 時維進行傅立葉轉換：

$$S_C(t_1, F_2) = \frac{1}{2} \cos(\Omega t_1) e^{-t_1/T_2} [A_2 + iD_2] \quad [2.72]$$

將上式藉由摒除虛數項(imaginary part)，來恢復光譜為完全的吸收線

型，因此被保留下來的實數項(real part)為：

$$\text{Re}\{S_C(t_1, F_2)\} = \frac{1}{2} \cos(\Omega t_1) e^{-t_1/T_2} A_2 \quad [2.73]$$

以相同的步驟來處理式[2.71]，對其 t_2 時維進行實部的傅立葉轉換：

$$\text{Re}\{S_S(t_1, F_2)\} = \frac{1}{2} \sin(\Omega t_1) e^{-t_1/T_2} A_2 \quad [2.74]$$

更進一步地將式[2.73]與式[2.74]結合，以來自式[2.73]的訊號為實

部，而來自式[2.74]的訊號為虛部相互調製：

$$\begin{aligned} S(t_1, F_2) &= \text{Re}\{S_C(t_1, F_2)\} + i \text{Re}\{S_S(t_1, F_2)\} \\ &= \frac{1}{2} e^{i\Omega t_1} e^{-t_1/T_2} A_2 \end{aligned} \quad [2.75]$$

最後對式[2.75]中的 t_1 時維進行實部傅立葉轉換，可得：

$$\text{Re}\{S(F_1, F_2)\} = \frac{1}{2} A_{1+} A_2 \quad [2.76]$$

由最後調製二維光譜的結果($A_{1+} A_2$)明顯得知，不僅光譜呈現的是純吸

收線型，也因此更精確的判斷出 t_1 維度的真正頻率位置。

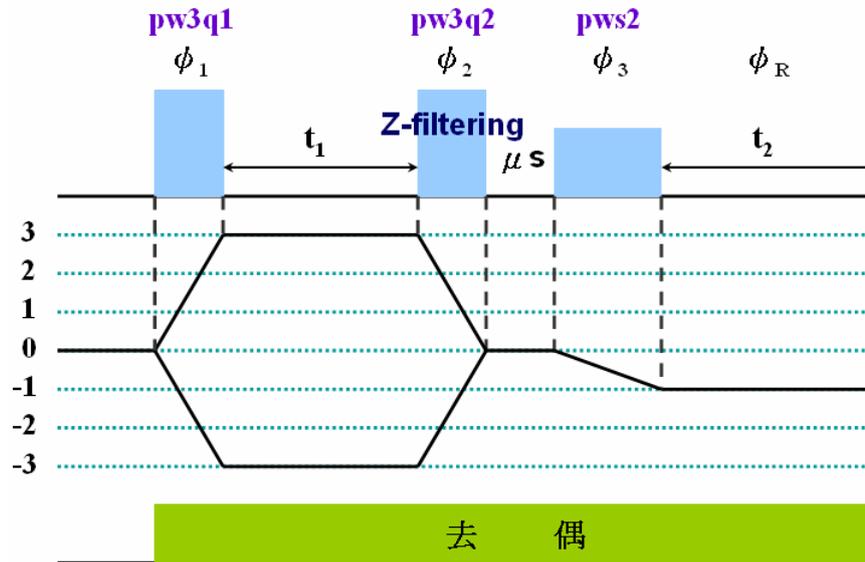


圖. 2-4-4：三脈衝 MQMAS 序列示意圖。 ϕ_i 為施加脈衝所帶來的相位變化。pw3q1、pw3q2 及 pws2 分別為第一、第二與第三道脈衝長度的控制指令。

c. Z-filtering³⁹⁻⁴¹

在本實驗中，所採用的 MQMAS 脈衝序列並非基本的兩脈衝二維序列，而是參考 Amoureux⁴⁰ 與 Massiot³⁹ 於 1996 年提出的三脈衝設計的二維 MQMAS 序列圖. 2-4-4，有別於基本的兩脈衝序列，所謂三脈衝序列則是運用了 Z-filtering 及 hypercomplex 等技術，為的便是得到純吸收光譜圖。由於原本的兩脈衝序列中，使用的相干路徑為 $0 \rightarrow \pm P \rightarrow -1$ ，因此在 $\pm P \rightarrow -1$ 時，將會涉及到不同的相干階數，則無法達到相同的激發效率，於是在兩脈衝之間加入 Z-filtering，將原先的相干路徑改寫為 $0 \rightarrow \pm P \rightarrow 0 \rightarrow -1$ 的對稱形式，為的就是在 t_2 維度觀

測時期前讓相干階數回到 0 之後再作單量子激發，再搭配超複數採樣技術，使式[2.73]與式[2.74]的調製不會發生誤差。

若以自旋 3/2 為例，採三量子躍遷於三脈衝 MQMAS 序列下，其實驗所進行的相干路徑 $0 \rightarrow +3 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ 為 anti-echo pathway，則另一路徑 $0 \rightarrow -3 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ 為 echo pathway，而對於自旋 5/2 來說相同路徑下其分配是相反的。進而於自旋 3/2 下完成 anti-echo pathway 所需要的脈衝相位關係為：

$$\phi_R = -3\phi_1 + 3\phi_2 + \phi_3 \quad [2.77]$$

則針對 echo pathway 的脈衝相位關係為：

$$\phi_R = 3\phi_1 - 3\phi_2 + \phi_3 \quad [2.78]$$

以下為其進行三脈衝 MQMAS 實驗時所採行的相位循環表.2-4-2：

echo pathway：phase1 路徑為 $0 \rightarrow -3 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ ， $\phi_R = 3\phi_1 - 3\phi_2 + \phi_3$

ϕ_1	=	0	60	120	180	240	300						
ϕ_2	=	0	0	0	0	0	0	180	180	180	180	180	180
ϕ_3	=	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
		270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
ϕ_R	=	0	180	0	180	0	180	180	0	180	0	180	0
		90	270	90	270	90	270	270	90	270	90	270	90
		180	0	180	0	180	0	0	180	0	180	0	180
		270	90	270	90	270	90	90	270	90	270	90	270

anti-echo pathway : phase2 路徑為 $0 \rightarrow +3 \rightarrow 0 \rightarrow -1$, $\phi_R = -3\phi_1 + 3\phi_2 + \phi_3$

ϕ_1	=	30	90	150	210	270	330						
ϕ_2	=	0	0	0	0	0	0	180	180	180	180	180	180
ϕ_3	=	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
		270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
ϕ_R	=	0	180	0	180	0	180	180	0	180	0	180	0
		90	270	90	270	90	270	270	90	270	90	270	90
		180	0	180	0	180	0	0	180	0	180	0	180
		270	90	270	90	270	90	90	270	90	270	90	270

我們採行的三脈衝 MQMAS 序列下，於第三道脈衝仍套用相位循環的技術，來達到 phase1 與 phase2 所需的 90° 相位差，促使利用 cosine 與 sin 來調製 t_1 時維。且由相位循環表.2-4-2 可知，進行一次完整的相位循環需 48 次實驗。

而施加 Z-filtering 設計的脈衝，不但能產生對稱型相干路徑，並且在保留縱向磁化量的零量子路徑的同時，去除了不必要的橫向磁化量，這對於接下來的自旋擴散實驗機制，也就是利用縱向磁化量來誘發自旋擴散現象，是一相當重要的技術，因此在許多二維 NMR 實驗中，可以常見到 Z-filtering 的運用。

貳之五. 自旋擴散(spin diffusion)^{22,23,42}

近十年來，陸陸續續有許多方法對於處理固態粉末四極核樣品有相當大的改善，於先前的章節介紹可得知：DAS(變角旋轉)、DOR(雙軸旋轉)、MQMAS(多量子魔角旋轉)及 STMAS(衛星躍遷魔角旋轉)…等，皆是藉由平均掉各向異性來得到高解析的 NMR 光譜。因此可由這些高解析 NMR 光譜解析出粉末樣品中不同環境的位點，且可獲得不同位點的四極耦合常數 C_Q 、不對稱參數 η 及各向同性化學位移 δ_{CS} 。雖然得到了重要的四極核位點的環境訊息，但因為其中的各向異性被移除，則失去了判斷兩四極核自旋間的相對位向與結構上距離的資訊，進而利用自旋間的擴散作用於二維 NMR 實驗中所產生的交叉峰來模擬出這些空間上的訊息。

自旋擴散作用於 1949 年由 Bloembergen⁴³ 所發現，其可反映出系統中結構與動力學方面的資訊，原因在於兩自旋間的偶極偶合作用力誘發出不可逆的極化轉移，導致自旋擴散發生，則其擴散速率取決於兩自旋間在空間上的距離，因此對於解讀結構是一重要項重要的訊息來源。則在當時自旋擴散技術大多應用於自旋 $I=1/2$ 的核種，這是由於四極核帶來的二階效應微擾使得線型難以區分開，而造成解析上的困難。然而，在 MQMAS 技術成形之後，大大提高了四極核光譜的解析度，相對地也促使了四極核間自旋擴散實驗的運用。Wimperis

在 2002 年發表的文獻²³上指出，兩四極核間偶極偶合作用力會受到實驗中高速魔角旋轉條件的抑制，相較於靜止態時的偶極偶合作用力的表現來得微弱甚至會平均掉，因此藉由在魔角旋轉下不會完全被均化掉的質子與四極核間的偶極偶合相互作用力，誘導出被抑制住的兩四極位點間的偶極相互作用力，於是利用 MQMAS 序列中第二道與第三道脈衝間零量子相干的混合時間(圖. 2-5-1)，對氫通道不進行高功率去偶，來完成自旋擴散效應，並且以增長混合期的時間(由原本的 μs 拉長到 $40\sim 300 ms$)，來提升自旋擴散的效率。

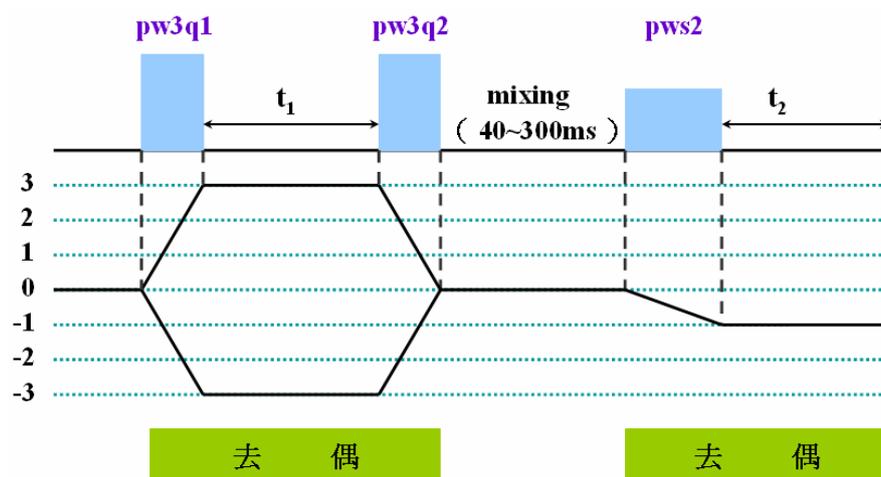


圖. 2-5-1：自旋擴散序列示意圖。於混合期間不對氫通道進行去偶，因此未被抑制的偶極作用力將產生自旋擴散。pw3q1、pw3q2 及 pws 分別為第一、第二與第三道脈衝長度的控制指令。

在液態 NMR 實驗中，NOESY⁴⁴ 二維脈衝序列採用質子與異核間的偶極作用力來驅動自旋擴散，在早期的固態 NMR 研究自旋擴散實

驗上也常運用 NOESY 序列，則其原理與我們利用 MQMAS 序列進行擴散實驗是相同的，可由圖像來說明：

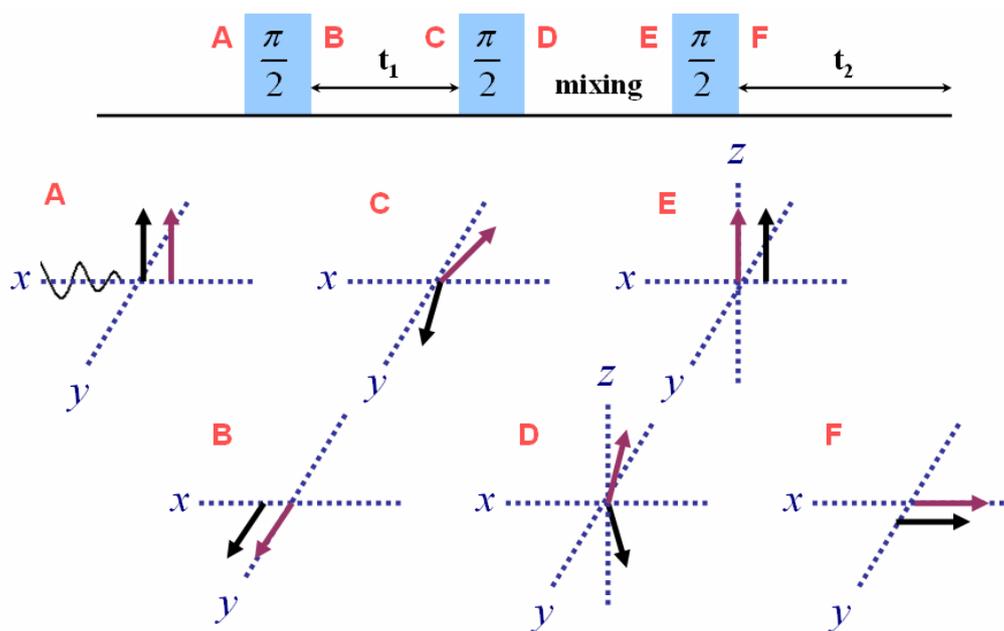


圖. 2-5-2：NOESY 脈衝序列磁化量示意圖。

在初始平衡狀態 A 中分別有一實線與一虛線的磁化量，由 x 方向施加第一道 90° 脈衝，將狀態 A 轉化為狀態 B，也就是使原本於 z 軸上的兩磁化量傾倒至 y 軸上。接著在 t_1 時維下，兩磁化量於 xy 平面上進行演化，也就是由狀態 B 到狀態 C 的過程中，受到各種作用力微擾的影響，使得兩橫向磁化量在 xy 平面上運動速率不同而產生差異。進而於 x 方向再施加第二道 90° 脈衝，使 xy 平面上的兩磁矩翻轉至 xz 平面，也就是轉換到實驗室座標系下，而在 xz 平面上兩磁矩透過磁化量的差異促使了兩自旋交叉極化(cross polarization)作用的

產生，也稱之為自旋擴散效應。則從狀態 D 到狀態 E 間(所謂的混合期間)，因為縱向鬆弛的影響，使得兩磁化量都漸漸回到 z 軸方向，也就是達到平衡態。然後，y 方向施加第三道 90°脈衝，因而將 z 方向的磁化量扳倒至 x 方向，也就是將混合期中產生的擴散現象轉換成可觀測的橫向分量。

因此，在得到交叉峰(cross-peak)光譜之後，可藉由模擬交叉峰的線型^{23,45}得到準確的結構資訊，因為交叉峰的線型建立於三個 Euler 角(α', β', γ')上，則此三項 Euler 角定義著兩自旋間的四極張量相對位向，所以在固態 NMR 中自旋擴散是一相當重要的實驗。進一步討論執行光譜線型的模擬步驟，由於自旋擴散二維實驗在具有 MAS 的條件下進行的，所以由式[2.48]與式[2.49]可知四極作用中二階 Legendre 多項式將化為零，則式[2.49]可被簡化為：

$$\begin{aligned} \omega_Q^{(2)}(m, \theta) \\ = \frac{(\omega_Q^{PAS})^2}{\omega_0} \left\{ \begin{array}{l} C_0^I(m) Q^0(\eta) \\ + C_4^I(m) Q^4(\xi, \theta, \phi, \eta) \end{array} \right\} \end{aligned} \quad [2.79]$$

所以，空間取向部份的定義為：

$$\begin{aligned} Q^0(\eta) &= \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \\ Q^4(\xi, \theta, \phi, \eta) &= \left(1 + \frac{\eta^2}{18} \right) D_{00}^4(\xi, \theta, \phi) \end{aligned} \quad [2.80a]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\sqrt{10}}{3} \eta \{D_{02}^4(\xi, \theta, \phi) + D_{0-2}^4(\xi, \theta, \phi)\} \\
& + \frac{35}{9\sqrt{70}} \eta^2 \{D_{04}^4(\xi, \theta, \phi) + D_{0-4}^4(\xi, \theta, \phi)\} \quad [2.80b]
\end{aligned}$$

$D_{0p}^4(\xi, \theta, \phi)$ 為 Wigner 簡約旋轉矩陣元，其中的三項 Euler 角 ξ 、 θ 、 ϕ 描述著四極張量在不同座標間的轉換，也就是必須將位於主軸座標系上的四極張量轉換至轉子座標系，再進一步轉換到利於觀測的實驗室座標系。接著取得二維相關光譜對角線上其中一個位點的四極張量 Q_1 來作轉換，且假設 Q_1 為一對稱性張量，也就是不對稱參數 η_1 的部份為零，因此 Q_1 的 Wigner 簡約旋轉矩陣元可以展開成：

$$\begin{aligned}
Q^4(\xi_1, \theta_1, \phi_1, \eta_1 = 0) &= D_{00}^4(\xi_1, \theta_1, \phi_1) \\
&= \sum_m D_{0m}^4(0, \theta, \omega_R t) D_{m0}^4(\alpha_1, \beta_1, 0) \quad [2.81]
\end{aligned}$$

由於擴散實驗在 MAS 條件下進行，伴隨來的轉子週期將只保留 $m=0$ 的項：

$$\langle Q^4(\xi_1, \theta_1, \phi_1, \eta_1 = 0) \rangle = d_{00}^4(\theta) d_{00}^4(\beta_1) \quad [2.82]$$

所以，當 $\eta_1=0$ 時，只需要單軸轉動 (β_1) 便能由 PAS 轉換到轉子座標系。

然而，二維相關光譜對角線上另一個位點四極張量 Q_2 ，採用相同的假設 ($\eta_2=0$)，則此四極張量 Q_2 與 Q_1 的相關訊息，必須藉由轉換 Q_2 的 PAS 至 Q_1 的 PAS 來連結，再經由一連串的座標轉換至實驗室座標系中進行線型模擬：

$$\begin{aligned}
Q^4(\xi_2, \theta_2, \phi_2, \eta_2 = 0) \\
= \sum_m \sum_n D_{0m}^4(0, \theta, \omega_R t) D_{nm}^4(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) D_{n0}^4(\alpha', \beta', 0)
\end{aligned} \quad [2.83]$$

則兩項 Euler 角 α' 與 β' 便是描述第二個位點 PAS 上的 Q_2 與 Q_1 的相對關係，同樣地在轉子週期下，只有 $m=0$ 的部份不為零，上式可展開成：

$$\begin{aligned}
\langle Q^4(\xi_2, \theta_2, \phi_2, \eta_2 = 0) \rangle \\
= d_{00}^4(\theta) \sum_n D_{0n}^4(0, \beta_1, \gamma_1) D_{n0}^4(\alpha', \beta', 0)
\end{aligned} \quad [2.84]$$

但是 α' 於旋轉狀態的粉末樣品下是被忽略的，因此當兩四極張量皆為軸對稱時，只會有單一固定角 β' 來描述兩張量間的相對位向。

然而，在現實情況中，許多四極位點的張量形式並非呈現軸對稱的狀態，因此 $\eta \neq 0$ 是另一項討論的重點，沿用式[2.80b]四秩空間位向部份，遵循相同的座標轉換步驟，假設第一個位點的四極張量 Q_1 為非對稱性，其 Wigner 簡約旋轉矩陣元可以展開成：

$$D_{0p}^4(\xi_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_m D_{0m}^4(0, \theta, \omega_R t) D_{mp}^4(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) \quad [2.85]$$

再經由轉子週期平均可得：

$$\begin{aligned}
\langle Q^4(\xi_1, \theta_1, \phi_1) \rangle &= d_{00}^4(\theta) d_{0p}^4(0, \beta_1, \gamma_1) \\
&= d_{00}^4(\theta) d_{0p}^4(\beta_1) e^{-ip\gamma_1}
\end{aligned} \quad [2.86]$$

β_1 與 γ_1 為描述主軸座標系下的張量相對於轉子座標系的位向。

進而對第二個位點的四極張量 Q_2 ，首先轉換至 Q_1 的 PAS，再來完成兩個別張量間相對位向的表達式，因此對 $\eta_2 \neq 0$ 的四極位點初步的

座標轉換可寫成：

$$\begin{aligned}
 & D_{0p}^4(\xi_2, \theta_2, \phi_2) \\
 &= \sum_m \sum_n D_{0m}^4(0, \theta, \omega_R t) D_{mn}^4(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1) D_{np}^4(\alpha', \beta', \gamma') \quad [2.87]
 \end{aligned}$$

於魔角平均作用下，只有 $m=0$ 的項可以被保留：

$$\begin{aligned}
 & \langle D_{0p}^4(\xi_2, \theta_2, \phi_2) \rangle \\
 &= d_{00}^4(\theta) \sum_n D_{0n}^4(0, \beta_1, \gamma_1) D_{np}^4(\alpha', \beta', \gamma') \\
 &= d_{00}^4(\theta) \sum_n d_{0n}^4(\beta_1) d_{np}^4(\beta') e^{-i(n(\alpha'+\gamma_1)+p\gamma')} \quad [2.88]
 \end{aligned}$$

所以，當兩個四極位點的張量形式為 η_1 與 η_2 不為零的條件下，可以得到三個固定的 Euler 角 α' 、 β' 與 γ' 來描述一對自旋間的相對位向，進而得知空間中結構的資訊。

因此，解析自旋擴散二維實驗相關光譜時，可以利用式[2.85]、式[2.86]與式[2.87]、式[2.88]的結合來進行模擬，同時須注意關於三項 Euler 角的特殊限制，遵循其角度的限制條件 $0^\circ \leq \alpha'$ 、 $\gamma' \leq 360^\circ$ 及 $0^\circ \leq \beta' \leq 180^\circ$ 時，所得到的 Euler 角才具有意義。然而，就展開式的對稱性與粉末平均的特性來說，其限制條件的範圍可以縮小為 $0^\circ \leq \alpha' \leq 180^\circ$ 與 $0^\circ \leq \gamma'$ 、 $\beta' \leq 90^\circ$ ，因而對自旋間進行的 Euler 角模擬可以更有效率。

貳之陸. 射頻復偶(radio-frequency-driven spin diffusion)^{24-27,42}

固態核磁共振由於存在著許多作用力導致譜線寬化，因此利用魔角旋轉平均掉部分作用力藉以得到各向同性光譜，但是 MAS 平均掉作用力的同時，固態 NMR 所呈現出的光譜也同時失去帶有這些作用力資訊的特徵峰。而於固態分子結構測定時，必須利用兩自旋間的偶極偶合作用透過空間誘發擴散產生，經由實驗所得的交換曲線與線型模擬比較，則可推測出兩自旋間的距離。因此，實驗時如何於 MAS 技術下，回復我們所需的作用力，便是此章節的討論課題。MAS 由於具有一週期性的振盪行為，得以平均掉作用力的各向異性項，若為了回復失去各向異性項特徵的作用力，則須藉由破壞 MAS 的週期性來獲得。主要被 MAS 移除的作用力為化學位移各向異性(CSA)與偶極偶合作用力，我們可利用不同的復偶條件選擇性恢復其中一種作用力，由於偶極偶合作用力才是提供分子結構主要資訊的來源，所以針對回復偶極偶合作用力採用兩自旋間極化轉移或自旋擴散來完成，偶極復偶合便是回復被平均掉的 $flip-flip(I_j^+I_k^- + I_j^-I_k^+)$ 項。

極化轉移過程中可藉由多種方法來提高擴散效率，達到快速且完整恢復偶極作用力的成效，主要的方法有旋轉共振(R², rotary resonance)，質子驅動自旋擴散(PDSD, proton-driven spin diffusion)與射頻驅動自旋擴散(RFSD, radio-frequency-driven spin diffusion)…等

等，以下便簡單介紹：

a. 旋轉共振(R^2)^{24,46-48}

將魔角旋轉轉速 ω_r 設定為自旋對中各向同性化學位移差 $\Delta\omega$ 的整數倍，也就是：

$$\omega_r = \Delta\omega/n (n=1,2,\dots) \quad [2.89]$$

則此自旋對間的 *flip-flip* 項可被回復。由式[2.89]可知旋轉共振是利用各向同性化學位移差針對特定的自旋對誘發出極化轉移，接著被重聚的偶極作用力將使得自旋對的線型受到影響則呈現特徵型態。然而，當化學位移差小於化學位移各向異性時，慢轉速魔角旋轉將會造成許多邊帶出現的情形，由此可得知達到旋轉共振條件時，對於核自旋動力學會有兩個主要的影響產生，便是：(i)提升不同化學位點的縱向磁矩的交換機率，與(ii)造成光譜譜線的寬化與分裂。倘若處於非旋轉共振狀態時，每個位點的磁矩會因為自旋晶格弛豫常數 T_1 ，而各自達到熱平衡。則當樣品旋轉速度等於兩自旋化學位移差的整數倍，也就是旋轉共振時，會有動力驅使兩自旋間進行磁矩交換，經由快速交換而達到平衡。對於大部分的復偶技術來說，搭配旋轉共振是一必要條件，也是用來恢復特定自旋對間偶極偶合作用力最有效的方法。

b. 質子驅動自旋擴散(PDSD)

由上一章節中，得知自旋擴散會發生在混合期(mixing time)內，

也就是在混合期間將氫通道去偶脈衝關掉，利用氫質子偶合來促使極化轉移，因此稱之為質子驅動自旋擴散。於質子驅動過程中，兩自旋間擴散的速率取決於空間中位點的遠近，以及兩自旋的運動頻率是否接近，即表示兩自旋的偶合程度要大於其化學位移的差異。在魔角旋轉下進行實驗，以 C-H 系統為例，氫核間的偶極偶合作用力並未完全被 MAS 消除掉，因此只要氫與氫之間的化學位移差異小於其間的偶極偶合作用力，自旋擴散便隨之發生。然而，碳核間的偶極偶合作用力較小，容易在高速魔角下被平均掉，則化學位移差會遠大於其偶極偶合作用力，所以碳核間並不會有自旋擴散發生。倘若碳核鄰近的環境中有氫質子存在，則可藉由氫作為媒介，利用碳氫的偶合強度大於化學位移差異來產生擴散現象，所得到的光譜即可得到重要張量取向的訊息。

c. 射頻驅動自旋擴散(RFSD)^{26,27,49}

由於化合物中特定自旋與自旋間的化學位移差異是固定的，因此利用質子擴散對於提高自旋擴散的效果是有限度的，倘若遇到較大的化學位移時，擴散現象發生的機率將會偏低，於是我們採用在混合期間施加一射頻的方法來克服化學位移遠大於偶極偶合作用力的問題。施加的射頻場將自旋翻轉到一偏斜座標系(tilted frame)，由此創造出來的新座標系中可使偶極偶合作用力不受魔角旋轉的抑制則獲

得保留，進而利用被保留下的偶極偶合作用力誘發更多自旋間的擴散效應，藉以提高自旋擴散實驗光譜中交叉峰的訊號強度。

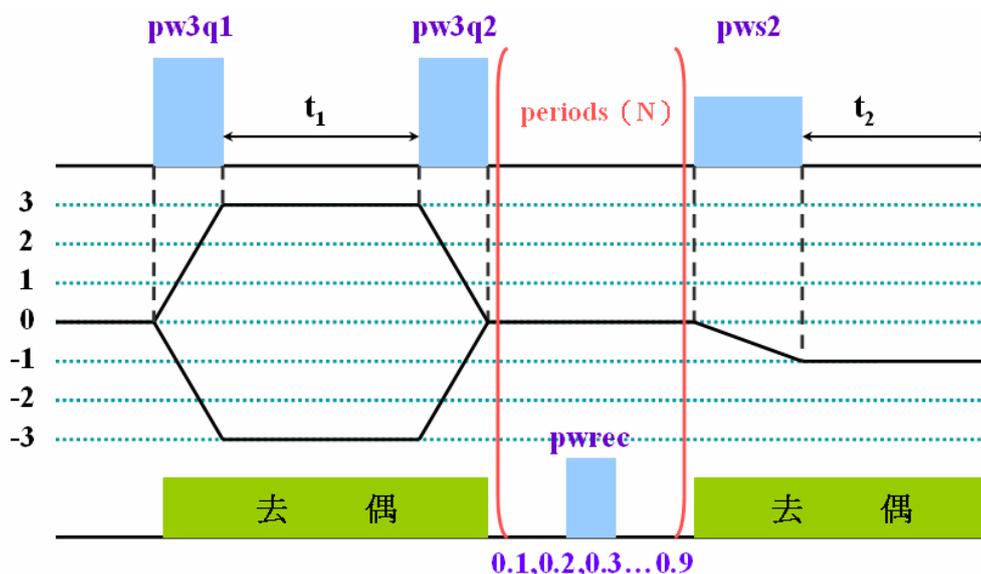


圖. 2-6-1：於本研究中所採用的射頻復偶脈衝序列示意圖。

$\tau_m/\tau_R = \tau_m \times \text{speed}(\text{Hz})$ 為轉子週期數(N)，每一轉子週期等分為 9 個位置可供混合期間中氫通道下選擇施加射頻的點。pwrec 為復偶脈衝長度的控制指令。

施加射頻的技術可應用於回復同核偶極(HMD, homonuclear dipolar)，亦或是異核偶極(HTD, heteronuclear dipolar) 作用力。在我們所探討的復偶實驗中(圖. 2-6-1)，便是採用異核偶極的概念來進行，利用四極核化合物中的氫質子來帶動四極核間的自旋擴散，故脈衝序列的形式為氫通道中混合期期間下施加一復偶脈衝，並將混合期設定為轉子週期的整數倍，以每一轉子週期為一單位將其劃分為十等分，因此在一轉子週期內可以設定射頻在九個不同的位點上，搭配不

同的射頻功率與長度，進而討論不同的四極核核種在不同的位點與配合強弱射頻的條件下，對交叉峰訊號強度的影響。

針對偏斜場中偶極作用力重聚的概念，可以利用一般自旋偶合對 (I, S) 來探討。首先設定於 MAS 狀態下，且施加一弱射頻場時，對於自旋 S 所具有的較主要作用力有：

$$H(t) = H_Q^{(1)}(t) + H_Q^{(2)}(t) + H_{CS}(t) + H_D(t) + H_{rf} \quad [2.90]$$

則其中 $H_Q^{(1)}(t)$ 與 $H_Q^{(2)}(t)$ 分別代表一階與二階四極作用力：

$$H_Q^{(1)}(t) = \omega_Q R_{20}^Q(t) \{3S_z^2 - S(S+1)\} \quad [2.91]$$

$$H_Q^{(2)}(t) = \frac{3\omega_Q^2}{\omega_0} S_z \left[\begin{array}{l} R_{2-1}^Q(t) R_{21}^Q(t) \{4S(S+1) - 8S_z^2 - 1\} + \\ R_{2-2}^Q(t) R_{22}^Q(t) \{2S(S+1) - 2S_z^2 - 1\} \end{array} \right] \quad [2.92]$$

$$\omega_Q = \frac{e^2 q Q}{2S(2S-1)h} \quad [2.93]$$

而 $H_{CS}(t)$ 與 $H_D(t)$ 為化學位移作用力項與偶極作用力項，可分別寫成：

$$H_{CS}(t) = \omega_0 (\delta_{iso} + \delta_{cs} R_{20}^{CS}(t)) S_z \quad [2.94]$$

$$H_D(t) = R_{20}^D(t) \left(2I_z S_z - \frac{1}{2}(I_+ S_- + I_- S_+) \right) \quad [2.95]$$

倘若我們採行的是異核偶極(HTD)的回復方式，則式[2.95]中的 *flip-flip* 項可被忽略。剩下的 H_{rf} 項於旋轉座標系中，可定義為：

$$H_{rf} = \omega_{rf} S_x \quad [2.96]$$

其中， $R_{2m}^\lambda(t)$ ($\lambda = Q, CS, D$) 表示張量於座標轉換機制下的空間部分，可由第一章節得知：

$$A_{2m}^\lambda(t) = \sum_{n=-2}^2 \sum_{k=-2}^2 D_{nm}^2(\omega_r t, \theta_m, 0) D_{kn}^2(\alpha^\lambda, \beta^\lambda, \gamma^\lambda) \rho_{2k}^\lambda \quad [2.97]$$

為了說明各種不同作用力的復偶情況，利用虛擬自旋1/2的形式來表示^{50,51}，以求更清楚瞭解其中心躍遷相干(CTC, central transition coherence)過程的變化。因此，在套用虛擬自旋1/2同時，可將式[2.90] - [2.96]重新改寫為下列的方程式：

$$H(t) = H_Q^{(1)}(t) + H_\Omega(t) + H_{rf} \quad [2.98]$$

在此 $H_Q^{(1)}(t)$ 表示的一階四極作用力可定義為：

$$H_Q^{(1)}(t) = \omega_Q(t) (S_z^{1-2} - S_z^{3-4}) \quad [2.99]$$

則 $H_\Omega(t)$ 結合了主要影響光譜位移的作用力項，其中包含了化學位移、異核偶極作用力與二階四極作用力，可將其描述為：

$$\begin{aligned} H_\Omega(t) = & \left\{ \Omega_{CS}^{2-3}(t) + \Omega_D^{2-3}(t) I_z + \Omega_Q^{2-3}(t) \right\} S_z^{2-3} \\ & + \left\{ \Omega_{CS}^{1-4}(t) + \Omega_D^{1-4}(t) I_z + \Omega_Q^{1-4}(t) \right\} S_z^{1-4} \end{aligned} \quad [2.100]$$

最後一項 H_{rf} 射頻作用力，可表示成：

$$H_{rf} = \omega_{rf} \left\{ 2S_x^{2-3} + \sqrt{3} (S_x^{1-2} + S_x^{3-4}) \right\} \quad [2.101]$$

由於偶極作用力的回復會發生在中心躍遷相干(CTC)，因此針對中心躍遷部份來討論時，必須保留住上標為2-3的部分，則其餘上標為1-4與3-4的部分是可以忽略不考慮，所以於中心躍遷中發生的復偶現象可用下式來表示其有效項的總作用力：

$$H^{CT}(t) = \left\{ \Omega_{CS}^{2-3}(t) + \Omega_D^{2-3}(t) I_z + \Omega_Q^{2-3}(t) \right\} S_z^{2-3}$$

$$+2\omega_{rf}S_x^{2-3} \quad [2.102]$$

而 $\Omega_{CS}^{2-3}(t)$ 、 $\Omega_D^{2-3}(t)$ 與 $\Omega_Q^{2-3}(t)$ 分別為：

$$\Omega_{CS}^{2-3}(t) = \sum_{m=-2}^2 \omega_{CS}^m(\alpha^{CS}, \beta^{CS}) e^{i m(\gamma^{CS} + \omega t)} \quad [2.103]$$

$$\Omega_D^{2-3}(t) = \sum_{m=-2, m \neq 0}^2 \omega_D^m(\beta^D) e^{i m(\gamma^D + \omega t)} \quad [2.104]$$

$$\begin{aligned} \Omega_Q^{2-3}(t) &= \frac{3}{\omega_0} \omega_Q^2 [4S(S+1) - 3] \\ &\times \sum_{m=-4}^4 \omega_Q^m(\alpha^Q, \beta^Q) e^{i m(\gamma^Q + \omega t)} \end{aligned} \quad [2.105]$$

在我們所進行的復偶實驗條件中，著重在利用施加弱射頻場來達成回復作用力的目的，則我們於實驗中鎖定觀測的自旋擴散作用必須倚靠偶極作用力的誘發，因此接下來只針對偶極作用力於射頻場作用下的演化情形作討論。

首先來探討同核偶極對(HMD)，也就是當自旋 $S = I = 3/2$ 時，利用角動量算符來定義其 Cartesian 座標與自旋空間的關係式：

$$F_x = \sqrt{3} (F_x^{1-2} + F_x^{3-4}) + 2F_x^{2-3} \quad [2.106]$$

$$F_y = \sqrt{3} (F_y^{1-2} + F_y^{3-4}) + 2F_y^{2-3} \quad [2.107]$$

$$F_z = 3F_z^{1-4} + F_y^{2-3} \quad [2.108]$$

其中 $F = I, S$ ，進而將上述關係式帶入偶極作用力方程式，且遵守先前只保留上標 2-3 部分的演化條件，則可改寫為：

$$\begin{aligned} H_{HMD}^{2-3}(t) &= 2 \sum_{m=-2, m \neq 0}^2 \omega_D^{\pm n}(\beta^D) e^{\pm i n(\gamma^D + \omega t)} \\ &\times (I_z^{2-3} S_z^{2-3} - 2I_x^{2-3} S_x^{2-3} - 2I_y^{2-3} S_y^{2-3}) \end{aligned} \quad [2.109]$$

接著受到施加弱射頻場的影響，偶極作用力會被翻轉到一偏斜場

中形成新的座標系，可由下列示意圖得知：

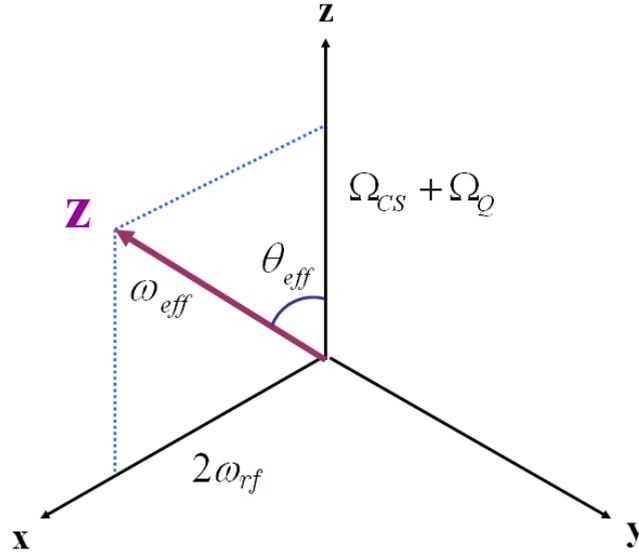


圖. 2-6-2: 偏斜場示意圖。 Ω 為訊號 offset 值，因而當其為 on resonance 時， Ω 值為零。

圖中，有效場 ω_{eff} 可以表示成：

$$\omega_{F,eff} = \sqrt{\Omega_{F,CS,D}^2 + (2\omega_{rf})^2} \quad [2.110]$$

其中 $F=S$ 或 $F=I$ ，則有效場 ω_{eff} 的方向可設定成偏斜場中 z 軸的指

向，但是其 z 軸的方向並非單一固定的，繼而推演出偏斜場新的座標

系與原本旋轉座標系 (rotating frame) 的關係式為：

$$\hat{F}_z^{eff-3} = \cos \theta_{eff} F_z^{2-3} + \sin \theta_{eff} F_x^{2-3} \quad [2.111a]$$

$$\hat{F}_x^{eff-3} = -\sin \theta_{eff} F_z^{2-3} + \cos \theta_{eff} F_x^{2-3} \quad [2.111b]$$

$$\hat{F}_y^{eff-3} = F_y^{2-3} \quad [2.111c]$$

由於弱射頻的施加而衍生出的偏斜場可視為一全新的環境，則此新的

環境中存在的 Zeeman 作用為：

$$\hat{H}_z^0 = -\omega_{\text{eff}} \hat{I}_z^0 - \omega_{\text{eff}} \hat{S}_z^0 \quad [2.112]$$

故在此新形成的偏斜座標中偶極作用力依然會受到 Zeeman 作用的影響，且為了清楚瞭解施加弱射頻場對偶極作用力的效應，進而將其轉換到 Zeeman 作用中 interaction frame 下，也就是代入下式來完成此步驟：

$$\exp(i\omega_{S,\text{eff}} \hat{S}_z^{\theta-3} t) \exp(i\omega_{I,\text{eff}} \hat{I}_z^{\theta-3} t) \quad [2.113]$$

接著便能演化出在弱射頻場作用下所具有的有效偶極作用力，則其有效偶極作用力的雙量子相干項表達式可寫成：

$$\begin{aligned} \hat{H}_{HMD}^{\theta-3}(t) = Q(\theta_I, \theta_S) \sum_{n=-2, n \neq 0}^2 \omega_D^{\pm n} e^{\pm in(\omega_r t + \gamma^D)} \\ \times \left(\hat{I}_+^{\theta-3} \hat{S}_+^{\theta-3} e^{-i(\omega_{r,\text{eff}} + \omega_{S,\text{eff}})t} + \hat{I}_-^{\theta-3} \hat{S}_-^{\theta-3} e^{i(\omega_{r,\text{eff}} + \omega_{S,\text{eff}})t} \right) \end{aligned} \quad [2.114]$$

其中 $Q(\theta_I, \theta_S) = (1 - 2 \cos \theta_I \cos \theta_S + 2 \sin \theta_I \sin \theta_S)$ ，可知當 $\theta_I = \theta_S = 90^\circ$ (也就是 on resonance， $\Omega_{F,CS,D} = 0$)，並且符合 $(\omega_{r,\text{eff}} + \omega_{S,\text{eff}}) = n\omega_r$ 時，偶極作用力便得以保留，進而有效增強自旋擴散的傳遞，經由演算可得到其決定性的條件：

$$\sqrt{(2\omega_{rf})^2} + \sqrt{(2\omega_{rf})^2} = n\omega_r, \quad [2.115]$$

$$\frac{\omega_{rf}}{\omega_r} = \frac{n}{4}, (n=1,2)$$

$$k = \frac{n}{4} = \frac{n}{(2S+1)} \quad [2.116]$$

由上述得到的結果可得知，進行同核射頻復偶實驗 ($I, S = 3/2$) 時，須

遵守射頻脈衝與轉子速度間的配比，才能達到最大效果。則我們所研究探討的為異核射頻復偶實驗，其性質與同核復偶相當類似，因而可採用雷同的換算式得到當 $S=3/2$ 與 $I=1/2$ 時所需的最佳射頻復偶條件：

$$k = \frac{n}{(S+I+1)} = \frac{n}{3} \quad [2.117]$$

針對 $S=3/2$ 與 $I=1/2$ 偶合對施加射頻脈衝，在新生成的偏斜場中異核偶極作用將受到先前提到的 Zeeman 作用影響，為了得到最有效的異核偶極作用力算符，必須利用下式使其翻轉至 Zeeman 作用中 interaction frame 下：

$$\exp(2i\omega_{rf}t \cdot S_z^{2-3}) \exp\left(i\frac{\pi}{2} S_y^{2-3}\right) \exp(i\omega_{rf}t \cdot I_z) \exp\left(i\frac{\pi}{2} I_y\right) \quad [2.118]$$

因此可得於弱射頻場作用下，以雙量子相干項表示的有效異核偶極作用力：

$$\begin{aligned} \hat{H}_{HTD}^{(2-3)} &= \sum_{n=-2, n \neq 0}^2 \omega_D^{\pm n} (\beta^D) e^{in(\omega_r t + \gamma^D)} \\ &\times (S_+^{2-3} I_+ e^{-3i\omega_{rf}t} + S_-^{2-3} I_- e^{3i\omega_{rf}t}) \end{aligned} \quad [2.119]$$

所以對於異核復偶來說，當射頻脈衝與轉速符合式[2.117]的比值時，即可保留住異核間的偶極作用力免於 MAS 的平均，繼而提高自旋擴散的效率。

參. 實驗部份

參之一. 實驗儀器

a. Varian^{UNITY} INOVA 200 MHz solid-state NMR 光譜儀。

5 mm 內徑探頭，轉速範圍 1-12 kHz。

高頻通道(high band)最大功率為 300 W，

低頻通道(X band)最大功率為 800 W。

b. Varian^{UNITY} INOVA 500 MHz solid-state NMR 光譜儀。

4 mm 內徑探頭，轉速範圍 1-18 kHz。

高頻通道(high band)最大功率為 300 W，

低頻通道(X band)最大功率為 1000 W。

參之二. 樣品介紹

眾多四極核化合物中，以富含結晶水且擁有單純四極核位點為選擇實驗樣品標準，因此下列待測核種於化合物中皆為二位點的存在。

a. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sodium tungstate dihydrate

b. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sodium metasilicate pentahydrate

c. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sodium tetraborate decahydrate (borax)

d. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sodium molybdate dihydrate

e. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ lithium tetraborate

主要以 ^{23}Na 與 ^{11}B 為待測核種進行實驗，所有待測核種皆 3/2 自旋。

crystal structure :

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以相同的單晶結構存在著^{52,53}，其組成型態為斜方體晶格(orthorhombic lattice)，也稱為正交晶系。但是由於 ^{183}W 原子序遠大於 ^{95}Mo 原子，因此 W 原子於單位晶格中所佔的體積較大，而使得兩樣品之鍵角與鍵長參數上有些微差異。由圖. 3-2-1 得知，非對稱性的單位晶格中包含了兩種環境 Na 的位點，Na(1)為八面體的配位形式，配位於其上的六個氧原子分別來自兩份 H_2O 分子上的氧，與 $\text{MoO}_4^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$ 所提供的四個氧原子，而 Na(2)周圍以來自兩份 H_2O 分子上的兩個氧原子，與 $\text{MoO}_4^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$ 所提供的三個氧原子形成五配位環繞，組成雙三角錐的型態。下圖也顯示出兩種不同位點的 Na 原子於非對稱性單位晶格中，為 1:1 之比例存在。

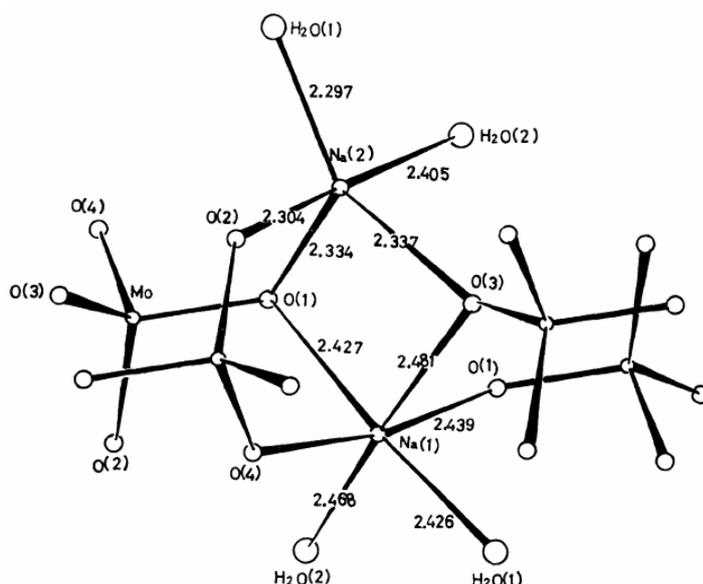
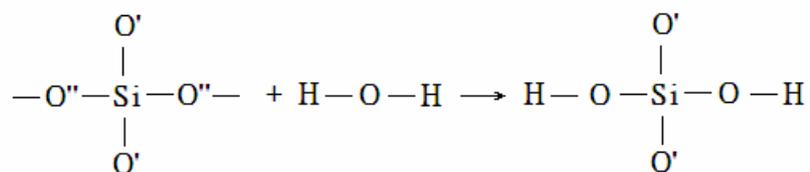


圖. 3-2-1 : $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之 X-ray 單晶繞射圖⁵²。

Atom	x/a	y/b	z/c
Mo	0.476	0.198	0.515
Na ₁	0.352	0.499	0.742
Na ₂	0.415	0.504	0.333
O ₁	0.391	0.148	0.361
O ₂	0.459	0.359	0.552
O ₃	0.596	0.179	0.445
O ₄	0.462	0.106	0.675
(H ₂ O) ₁	0.701	0.407	0.463
(H ₂ O) ₂	0.297	0.357	0.227

表.3-2-1 Na₂MoO₄ · 2H₂O 之各原子配位參數⁵²。

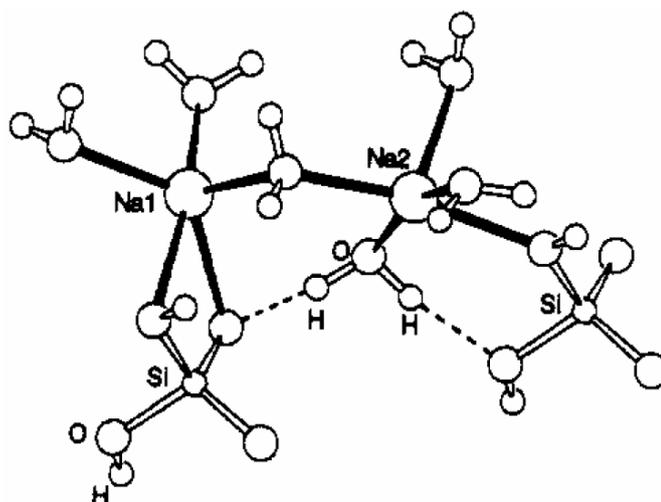
含水矽酸鈉之分子式為 Na₂SiO₃ · nH₂O，其中水分子並非以直接配位的形式鍵結於矽酸基團上，取而代之的結構為 H₂SiO₄²⁻，定義出一合乎鍵結模式之分子式為 Na₂(H₂SiO₄) · xH₂O，則 x = n-1，如下列方程式所示^{54,55}：



因此，Na₂SiO₃ · 5H₂O 穩定存在於自然界中之分子式須表示為 Na₂(H₂SiO₄) · 4H₂O。其所屬的晶格體系為三斜晶系(triclinic system)。由圖. 3-2-2 可看出 Na 原子於結構中具有兩種不同環境的位點，雖然 Na(1)與 Na(2)皆為五配位構形，但是 Na(1)周圍之氧原子來源與 Na(2)

有所差別，Na(1)上有三份來自 H_2O 分子上的氧，其餘為 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 所提供的兩個氧原子，而 Na(2) 周圍之氧原子配位由四份 H_2O 分子提供，加上 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 提供一個氧原子達到穩定的五配位環境。

(a)



(b)

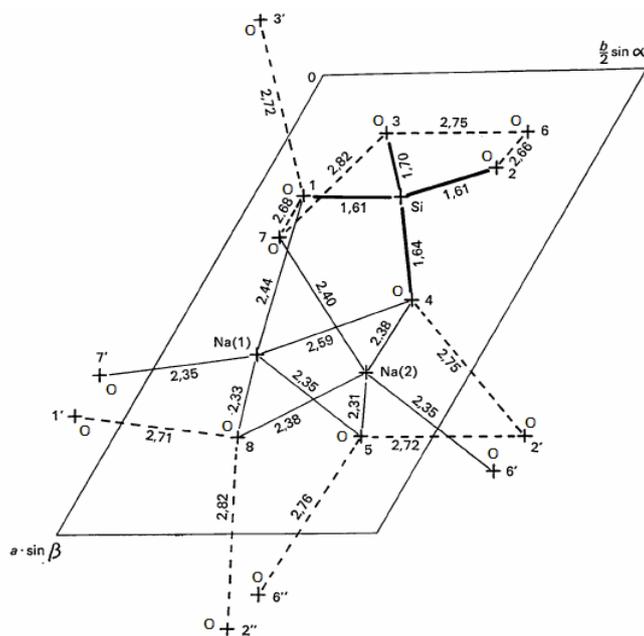


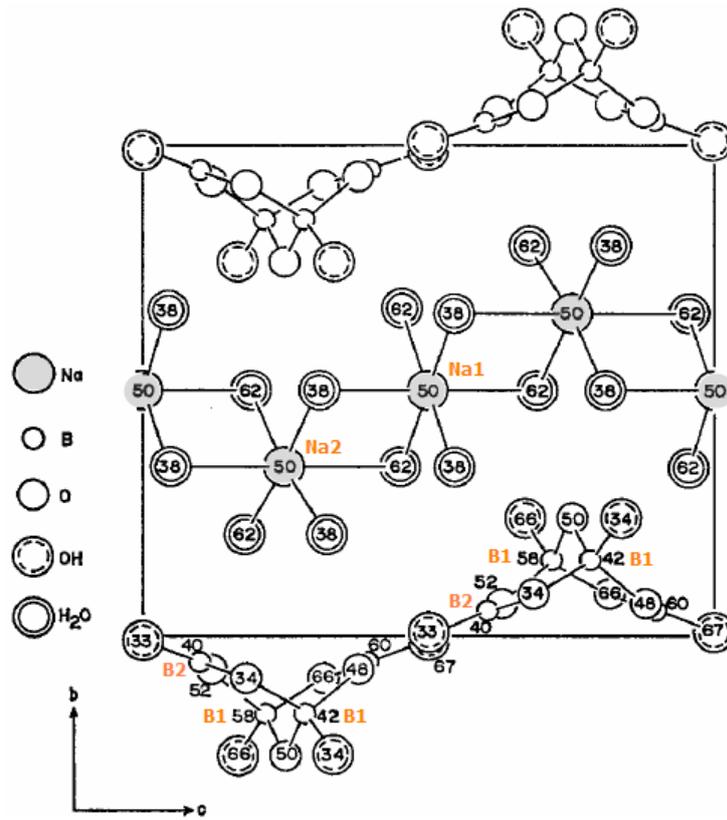
圖. 3-2-2 : (a) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之 X-ray 單晶繞射圖⁵⁶, (b) 沿 z 軸之投影圖。 (b) 中，O(1,2,3,4) 來自於 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 之氧原子，而 O(5,6,7,8) 由 H_2O 分子上的氧提供⁵⁷。

Atom	x/a	y/b	z/c
Si	0.268	0.233	0.967
Na ₁	0.609	0.151	0.186
Na ₂	0.650	0.338	0.630
O ₁	0.262	0.079	0.164
O ₂	0.209	0.356	0.011
O ₃	0.127	0.151	0.759
O ₄	0.493	0.344	0.885
O ₅	0.790	0.388	0.330
O ₆	0.132	0.372	0.366
O ₇	0.352	0.078	0.584
O ₈	0.789	0.196	0.922

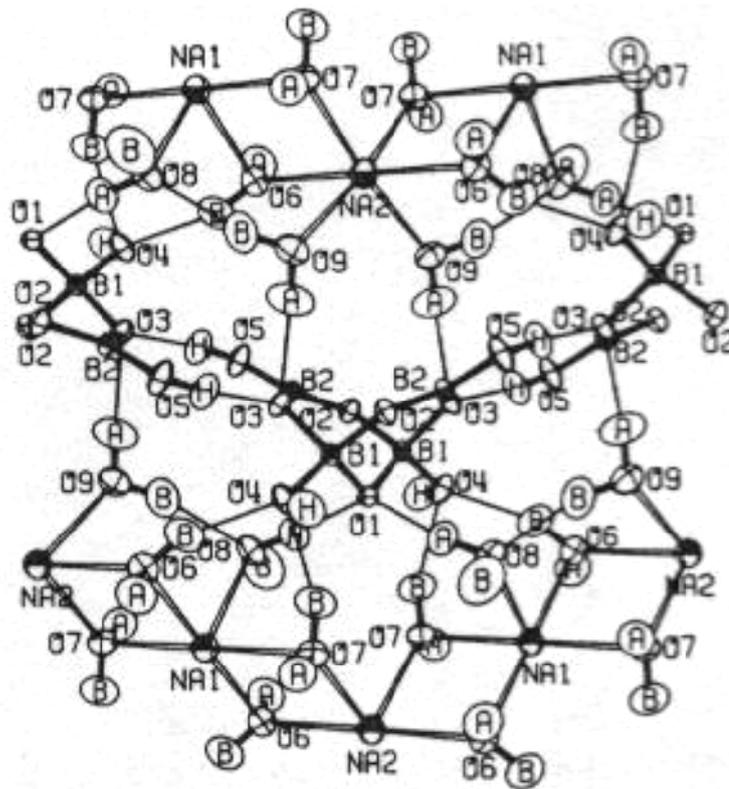
表.3-2-2 Na₂SiO₃ · 5H₂O 之各原子配位參數⁵⁷。

Na₂B₄O₇ · 10H₂O 屬於單斜晶系(monoclinic)^{58,59}，以兩種單元體建構而成，其中包含周圍被 H₂O 分子包圍之 Na 原子形成的長鏈，另一項為 boron-oxygen 所簇成之聚合體，兩種單體以氫鍵相互結合。由圖. 3-2-3(a,b)觀察到長鏈部份之分子式為 Na₂ · 8H₂O，利用 H₂O 分子以 Na 原子為中心架構出八面體型態，並以 H₂O 分子相互連結成鏈。雖然，其中包含的 Na 原子擁有相同配位數，但由於 H₂O 分子空間上配位仍有些微不同，因此有 Na(1)與 Na(2)的區別。聚合體部分由一緊密基團 B₄O₅(OH)²⁻₄ 結合而成，此基團由兩組三角形 BO₃ 與兩組四面體 BO₄ 共用一部份氧原子所構成，配合圖. 3-2-3(c)可知有 B(1)與 B(2)兩種不同配位環境的 B 原子存在。

(a)



(b)



(c)

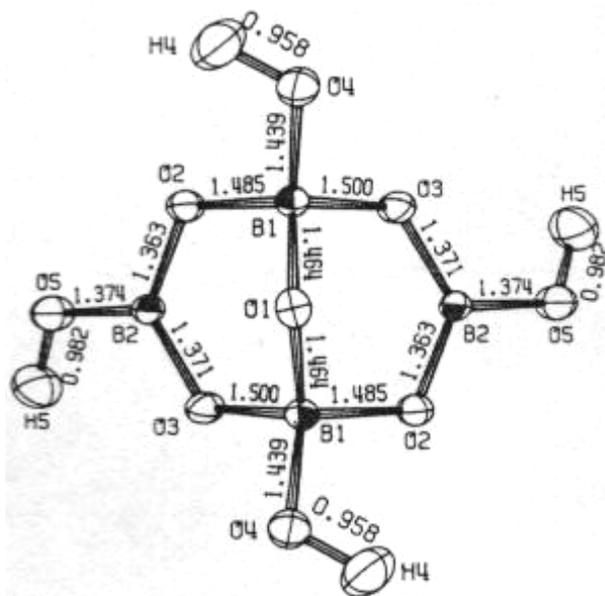


圖. 3-2-3: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 X-ray 單晶繞射圖。(a)結構於平面(100)之投影。而以垂直平面(100)所觀測之 borax 結構可視為(b)，其中圓圈圈內標記的 A 與 B 為 H_2O 分子上不同位向的氫原子。(c)於 borax 中， $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_2^{2-}$ 之結構^{58,59}。

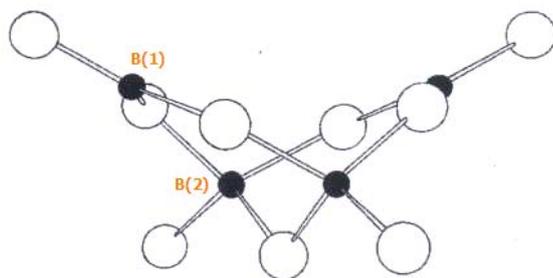
Atom	x/a	y/b	z/c
Na ₁	0.000	0.000	0.000
Na ₂	0.000	0.846	0.250
B ₁	0.085	0.345	0.215
B ₂	0.097	0.456	0.391
O ₁	0.000	0.267	0.250
O ₂	0.154	0.419	0.314
O ₃	0.019	0.434	0.124
O ₄	0.161	0.271	0.167
O ₅	0.162	0.516	0.489
O ₆	0.124	0.846	0.449
O ₇	0.123	0.000	0.195
O ₈	0.119	0.167	0.461
O ₉	0.117	0.704	0.171
H ₄	0.761	0.259	0.280

H ₅	0.112	0.458	0.037
H _{6A}	0.300	0.385	0.036
H _{6B}	0.866	0.210	0.487
H _{7A}	0.298	0.475	0.306
H _{7B}	0.127	0.090	0.202
H _{8A}	0.916	0.195	0.115
H _{8B}	0.806	0.129	0.034
H _{9A}	0.400	0.117	0.336
H _{9B}	0.615	0.235	0.096

表.3-2-3 Na₂B₄O₇ · 10H₂O 之各原子配位參數⁵⁸。

Li₂B₄O₇ 中以 B 原子為主的結構單體，與 borax 中之 B₄O₅(OH)₄²⁻ 結構非常相似。沿著 a 軸可得圖. 3-2-3(a)，其中藉由兩組非平面之六圓環結合而成一基團。此基團中有兩個 B 原子與一個 O 原子同時屬於兩圓環，且 B 原子以 BO₃(sp²)與 BO₄(sp³)兩種鍵結模式存在，因此有 B(1)與 B(2)的區別。進而延著 c 軸得到之投影圖. 3-2-3(b)，其中可觀察到斜線圈圈所代表的 Li 原子於結構中只有單一位點的形式存在。

(a)



(b)

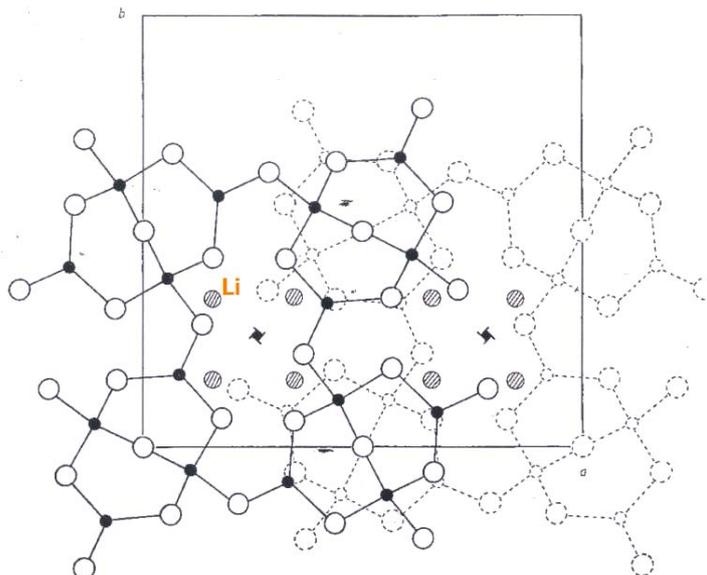


圖. 3-2-4 : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 之 X-ray 單晶繞射圖。(a)沿著 a 軸可觀察到以 B 原子為主屬於 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 基本的結構單體，以黑色圓圈圈表示 B 原子，白色圓圈圈為 O 原子。(b)延著 c 軸之 3D 結構投影，其中以斜線圓圈圈表示 Li 原子⁶⁰。

Atom	x/a	y/b	z/c
O ₁	0.135	0.283	0.260
O ₂	0.179	0.067	0.150
O ₃	-0.060	0.157	0.171
O ₄	0.000	0.000	0.000
B ₁	0.081	0.169	0.194
B ₂	0.115	-0.054	0.083
Li	0.158	0.158	0.860

表.3-2-4 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 之各原子配位參數⁶⁰。

參之三. 實驗方法

a. 樣品處理：

由於實驗中採用之樣品均屬於鹽類，因此若無完善的保存方法與

實驗前處理，容易有潮解變質之現象，進而影響實驗結果，造成誤差。所以藥品須置於乾燥箱保存，填充樣品時可於氮袋(atmosbag)中進行(圖.3-3-1)，並且配合使用特殊 o-ring 造型之墊片與旋蓋，以防空氣進入填裝完畢的轉子。進行一段長時間實驗之後，可利用一維光譜檢測樣品是否變質，以維護實驗品質。

b. 參數選擇與配置：

b.1 一維 MAS 實驗

穩定的轉速是進行一維 MAS 實驗之首要條件，接著再配合適當的去偶功率，便可有效尋找出最佳脈衝長度，以達最大激發效率，接收完整訊號。由於研究中所使用各式樣品均屬於標準藥品，且待測核種(^{23}Na , ^{11}B , ^7Li)之自然豐度皆超過 80 %，因此並不會有訊號強度不足的問題產生。於 200 MHz 光譜儀下，採行之轉速多固定於 7 kHz，而於 500 MHz 光譜儀中，則多維持在 10 kHz 進行實驗。

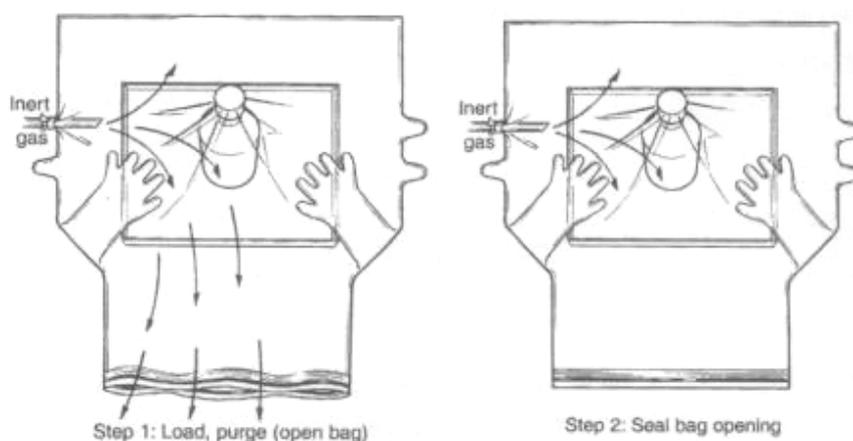


圖.3-3-1：氮袋(atmosbag)使用示意圖。

b.2 MQMAS 實驗

以三脈衝序列為基準，第一脈衝長度與第二脈衝長度約為 3:1，再配合以軟脈衝為主的第三脈衝，考慮上述條件進行實驗參數的選擇。第一脈衝的作用可帶來最大之激發效率，第二脈衝即 Z-filtering 為了達到兩相位間相同的激發效率，促使第一脈衝造成之多量子相干階數回到 0，Z-filtering 參數設定通常參考一維 MAS 實驗所搜尋之 90° 脈衝長度，但是於固態樣品中自旋仍擁有方向性，加上受到四極作用力的影響 ($[H_Q, H_{rf}] \neq 0$)，使得射頻脈衝產生的角度有了偏差，所以實際上樣品於施加脈衝時並非達到真正的 90° ，因此可透過觀察一維 MAS 實驗之線型來判斷最佳實驗參數。由於多量子激發效率正比於射頻功率的強度，因此第一脈衝的施加以硬脈衝為考量，嘗試著使圖 2-6-2 中 θ_{eff} 趨近 90° ，以免去不良的橫向極化所造成之相位扭曲現象。待約略決定第一、二脈衝時間之後，第三脈衝之功率與時間的調整對光譜強度有決定性的影響。我們悉知光譜儀接收器只能感受到單量子的訊號，所以當磁矩經由 Z-filtering 整合回到零量子路徑時，接著必須以一 90° 脈衝使縱向磁化量轉化為單量子，但若以硬脈衝來執行，其伴隨較寬的激發頻帶將會有多量子激發的可能，導致訊號強度分散，因此利用軟脈衝射頻來達成 90° 扳倒角，其提供之選擇性較高的激發頻帶，提高了集中於單量子激發的機會，促使可接收的訊號增

強。當尋找出適當的第三脈衝條件，確定了高效率的單量子激發，便能更進一步回頭優化第一、二脈衝寬度。進行 MQMAS 實驗時，必須注意多量子維度要有足夠的取樣點數，也就是第一維度上步進數(ni)之設定，足夠的步進數才能保證第一維演化時間足夠長，對於光譜線型才能有完整的顯現，則步進間隔(1/sw1)取決於第一維譜寬(sw1)，因此愈大的 ni 數所需要的實驗時數將相對增加，所以必須在時間及數據上作恰當的調配與取捨。

b.3 自旋擴散實驗

經由一再琢磨後所採用之實驗參數於 MQMAS 實驗中，可從單量子維度即第二維上得到之投影光譜確認是否與一維 MAS 光譜線型相似，進而判定其參數的正確性。不同於 MQMAS，自旋擴散實驗中改變混合時間的長短對於二維光譜線型的影響並無法直接由第二維單量子維度之傅立葉轉換得知，必須等實驗完成才能判斷其變化。則混合時間長短之決定，會依樣品的特性而有所不同，通常會設定於 50 ms 以上，甚至可長達 200 ms 來進行實驗。於自旋擴散實驗中，會沿用 MQMAS 之參數設定，維持其第一、二與三脈衝之強度及寬度便能得到最佳訊號，但在我們實驗期間發現 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 以 ^{11}B 為待測核種時並無法呈現出優質光譜(圖. 4-1-77)，必須重新尋適合執行自旋擴散實驗之脈衝條件。首先固定混合時間長度，

接著依據描述於 MQMAS 實驗中之步驟來推測符合的參數。三脈衝之規格皆有所變化，第一、二脈衝長度比約略為 1:1，且原本為軟脈衝之第三射頻須以硬脈衝形式來完成核種為 ^{11}B 之自旋擴散實驗，方能得到較好之實驗結果。

b.4 射頻復偶實驗

射頻復偶實驗依舊延用自旋擴散實驗之參數設定來進行，所施加之變數在於混合時間內氫通道中的復偶脈衝之強度與寬度。由於改變復偶脈衝條件並無法立即由第二維之單量子維度投影光譜得知其變化，因此當我們執行實驗時所假設的一連串變數，皆須待實驗結束後才能比較其差異。而我們採用的參數以強復偶脈衝搭配不同脈衝寬度與弱復偶脈衝搭配不同脈衝長度並選擇轉子一週期下切割的十等分位置(圖. 2-6-1)分別進行實驗。

肆. 結果與討論

肆之一. 200 MHz 儀器實驗光譜

a. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

a.1 ^{23}Na 之一維 MAS 光譜

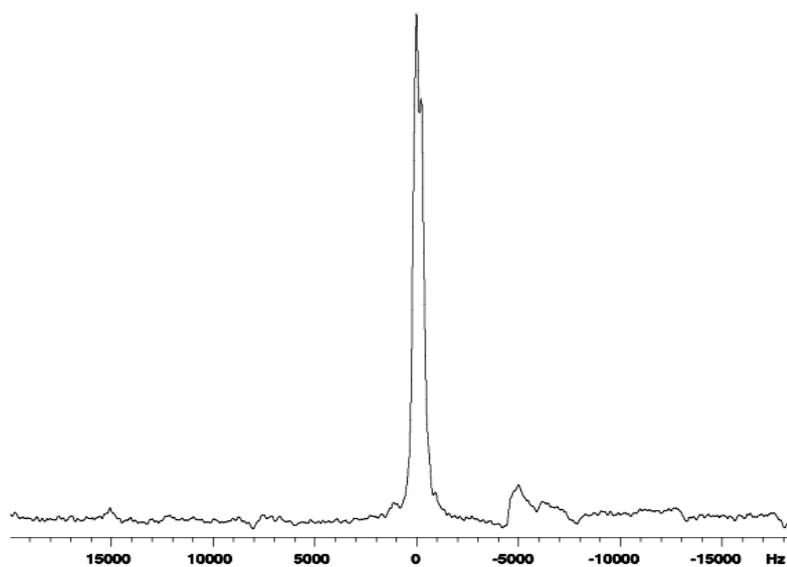


圖. 4-1-1 : 轉速為 7 kHz , pw = 1.8 μs , 功率為 138.8 kHz 。

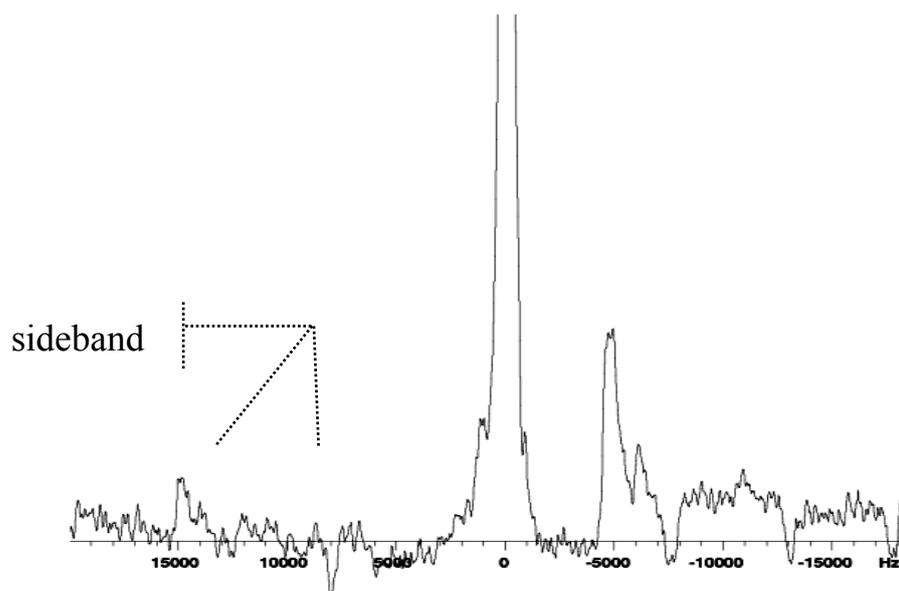


圖. 4-1-2 : 為圖. 4-1-1 之部分放大圖。

a.2 ^{23}Na 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 7 kHz，

延遲時間 $d1 = 5\text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $\text{pw3q1} = 5.4\ \mu\text{s}$ 及其功率為 138.8 kHz，

第二道混合脈衝 $\text{pw3q2} = 2.1\ \mu\text{s}$ 及其功率為 138.8 kHz，

最後一道脈衝 $\text{pws2} = 20\ \mu\text{s}$ 及其功率為 7.8 kHz，

$\text{nt} = 48$ ， $\text{ni} = 128$ 。

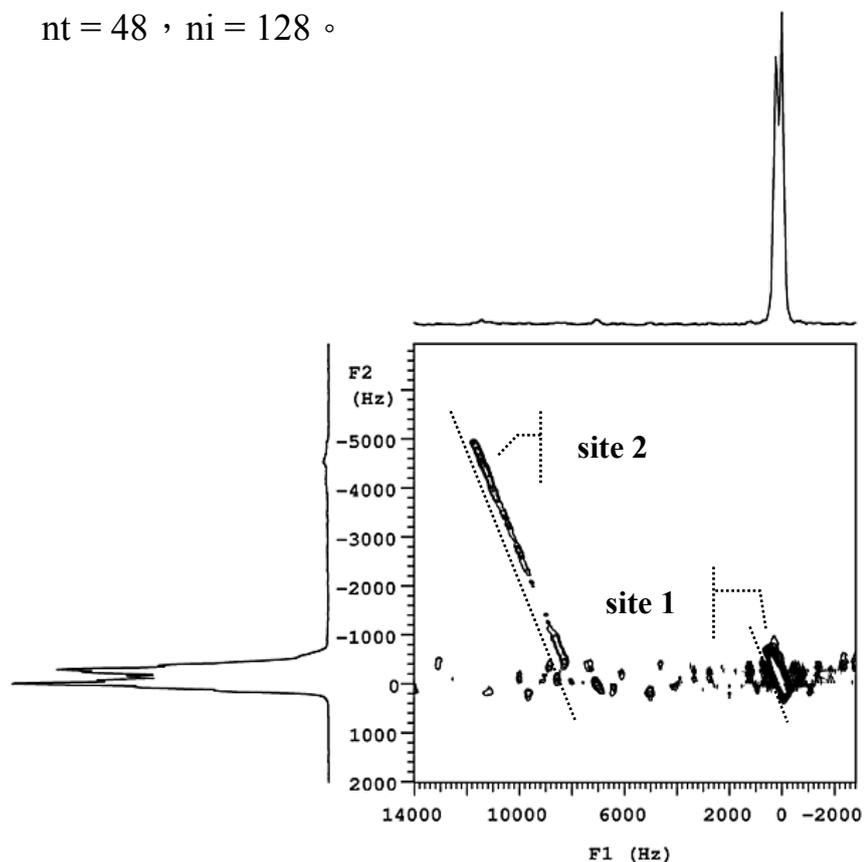


圖. 4-1-3：MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

a.3 ^{23}Na 之自旋擴散光譜，採用的脈衝條件與 MQMAS 相同，以

下為改變混合時間(mixing time)所得到的光譜。

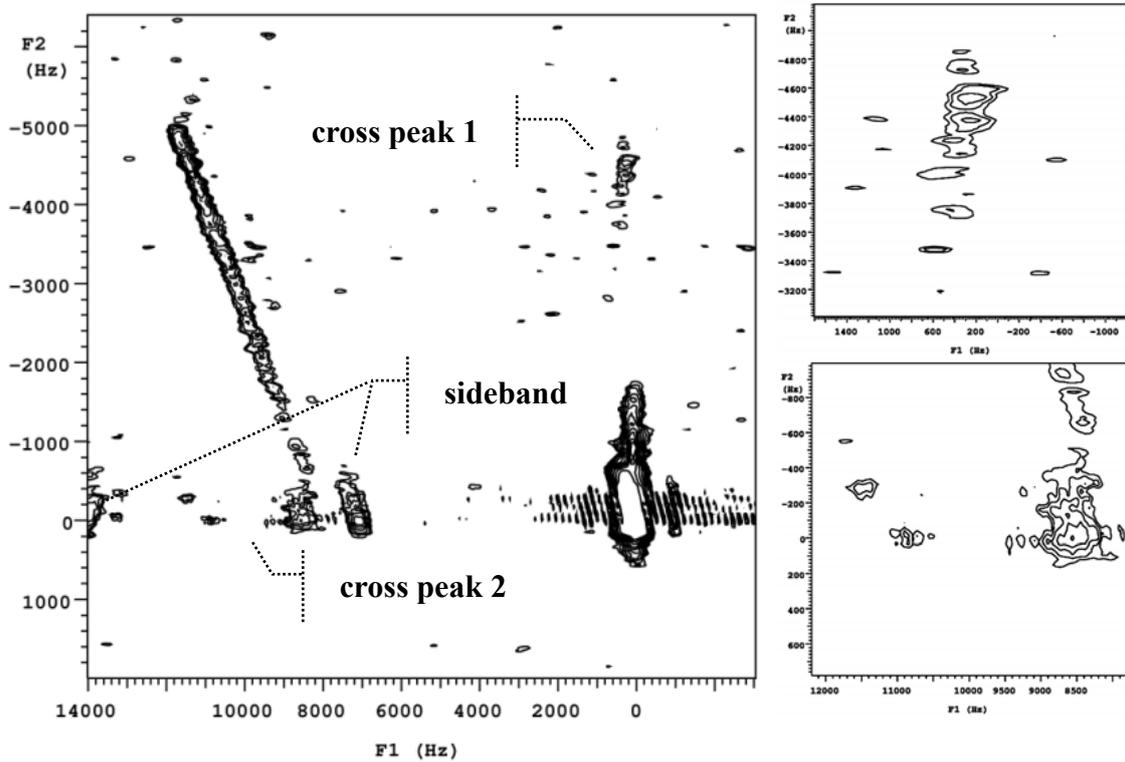


圖. 4-1-4：自旋擴散光譜圖。mixing time = 300 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

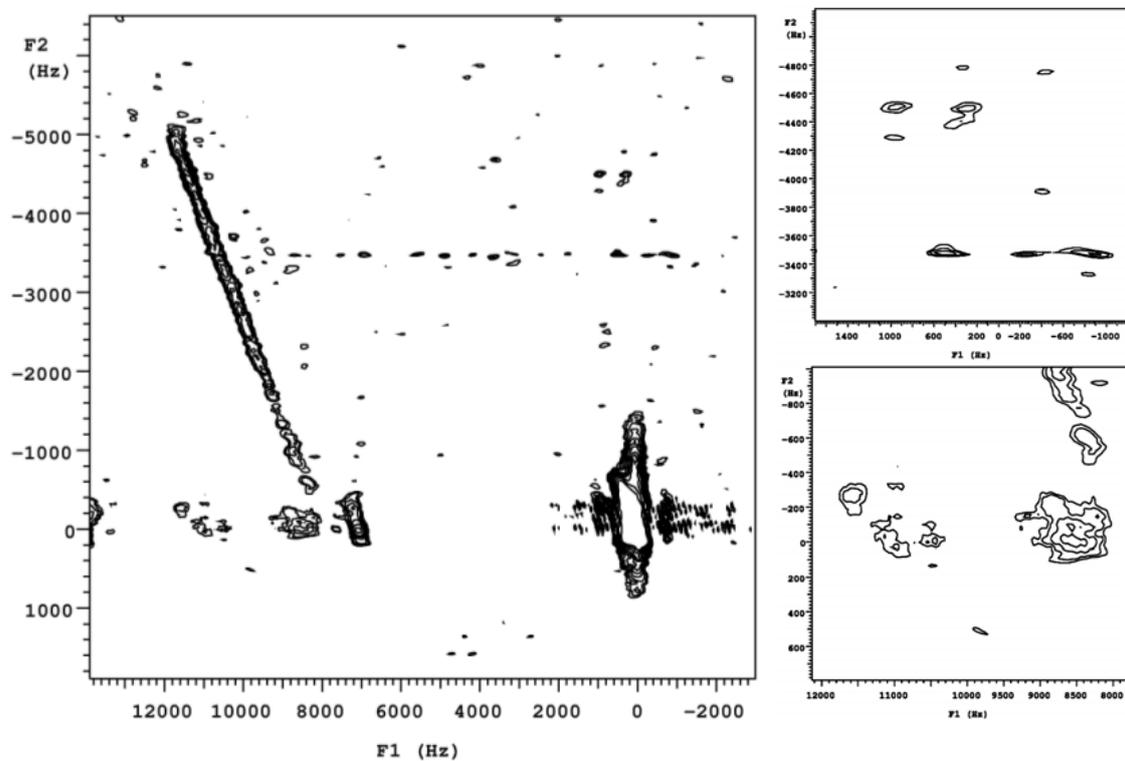


圖. 4-1-5：自旋擴散光譜圖。mixing time = 200 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

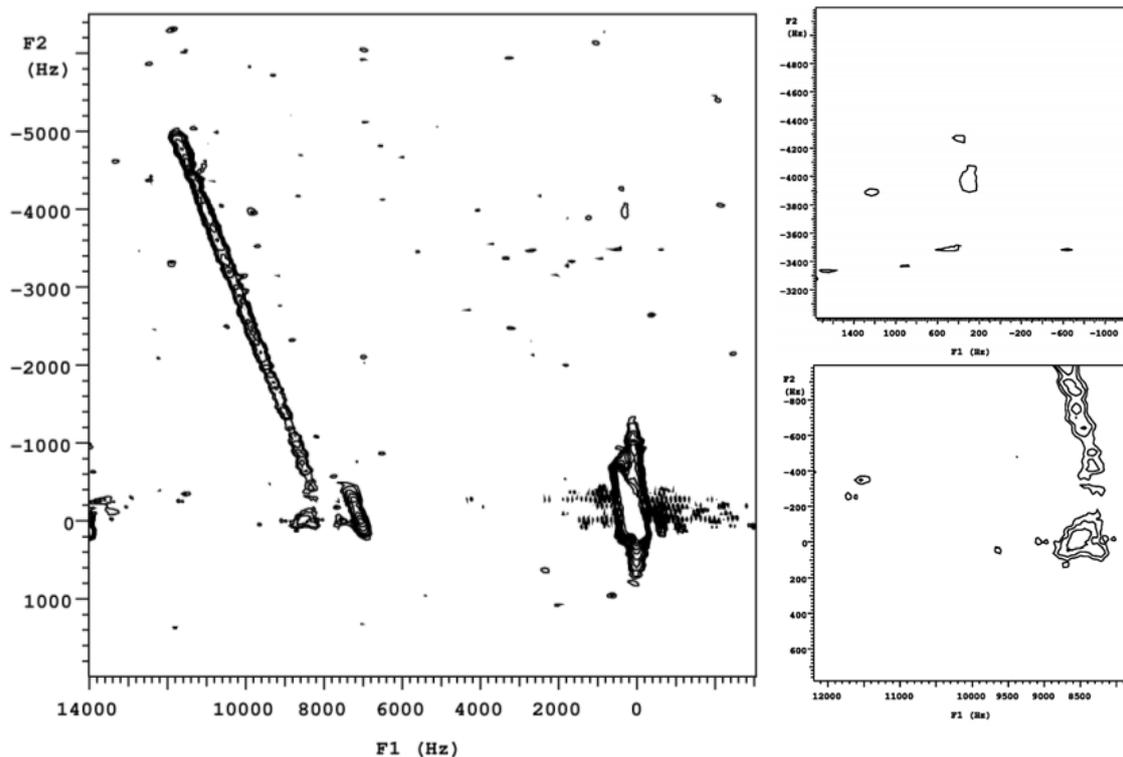


圖. 4-1-6：自旋擴散光譜圖。mixing time = 100 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

a.4 ^{23}Na 之射頻復偶光譜，採用之脈衝條件與自旋擴散實驗相同，且固定於 mixing time = 300 ms 來進行，則於混合期中的復偶條件：

i. 硬復偶脈衝

pwrec = 4, 8, 12 μs 。其功率皆為 166.7 kHz。

ii. 軟復偶脈衝

pwrec = 40, 80, 120 μs 。其功率皆為 1.1 kHz。

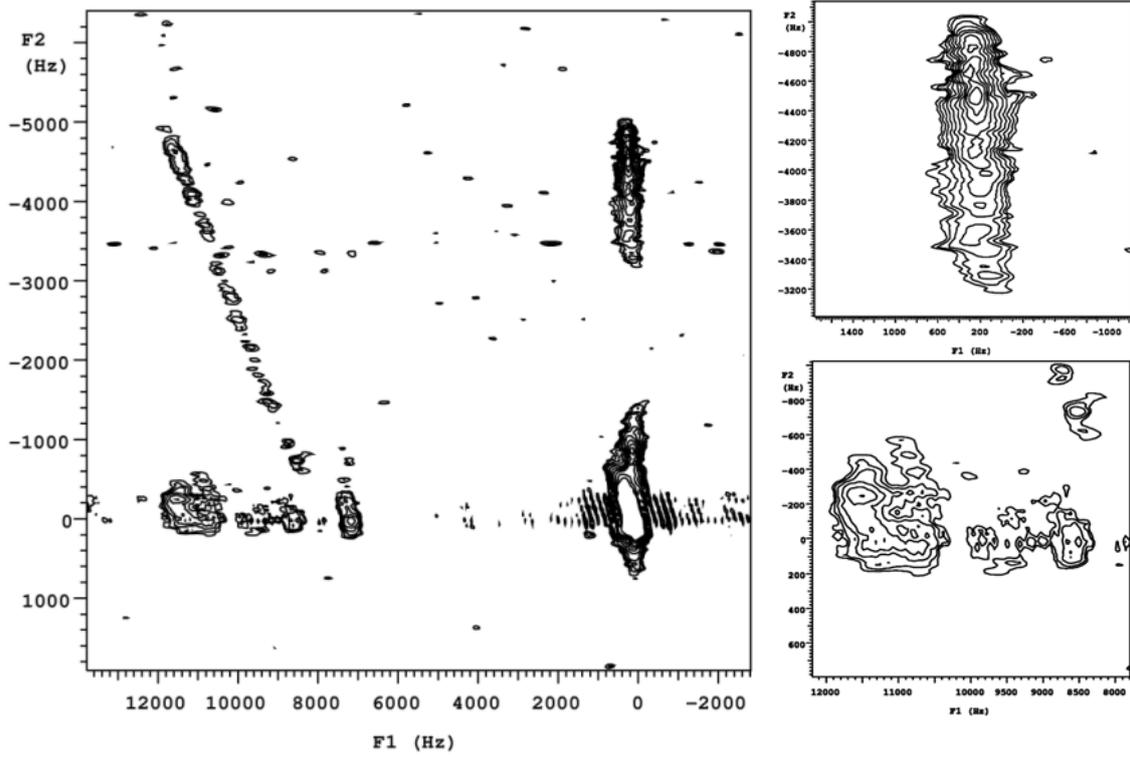


圖. 4-1-7: 射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

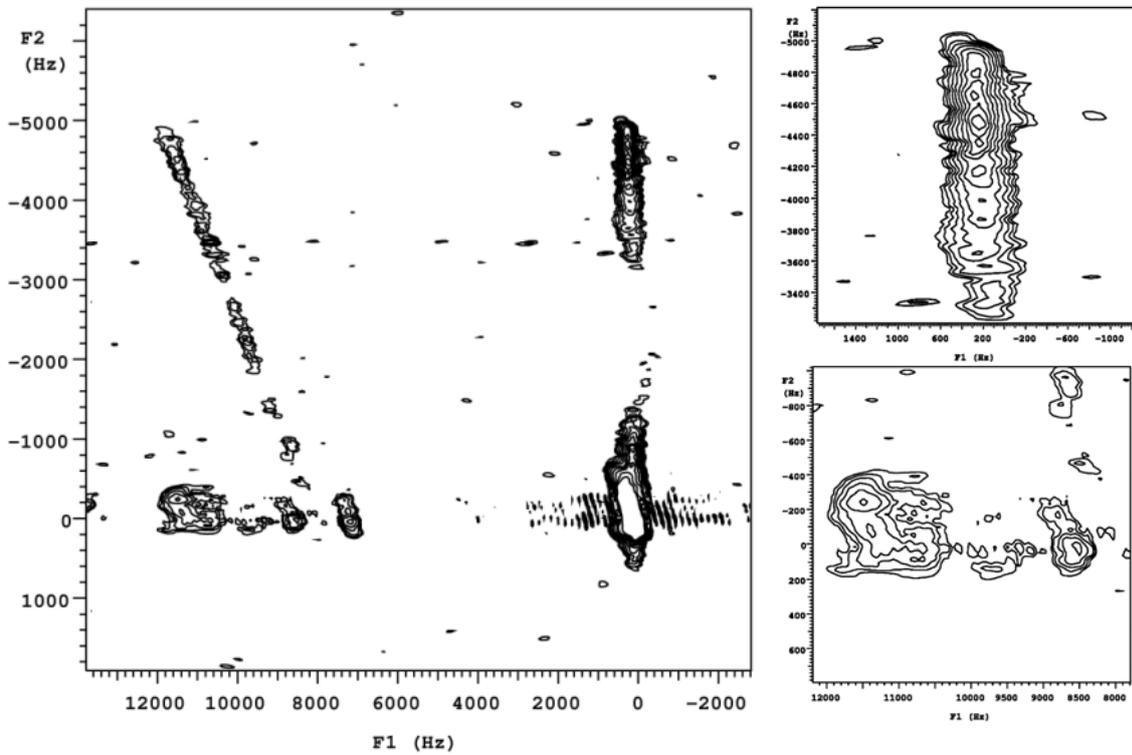


圖. 4-1-8: 射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

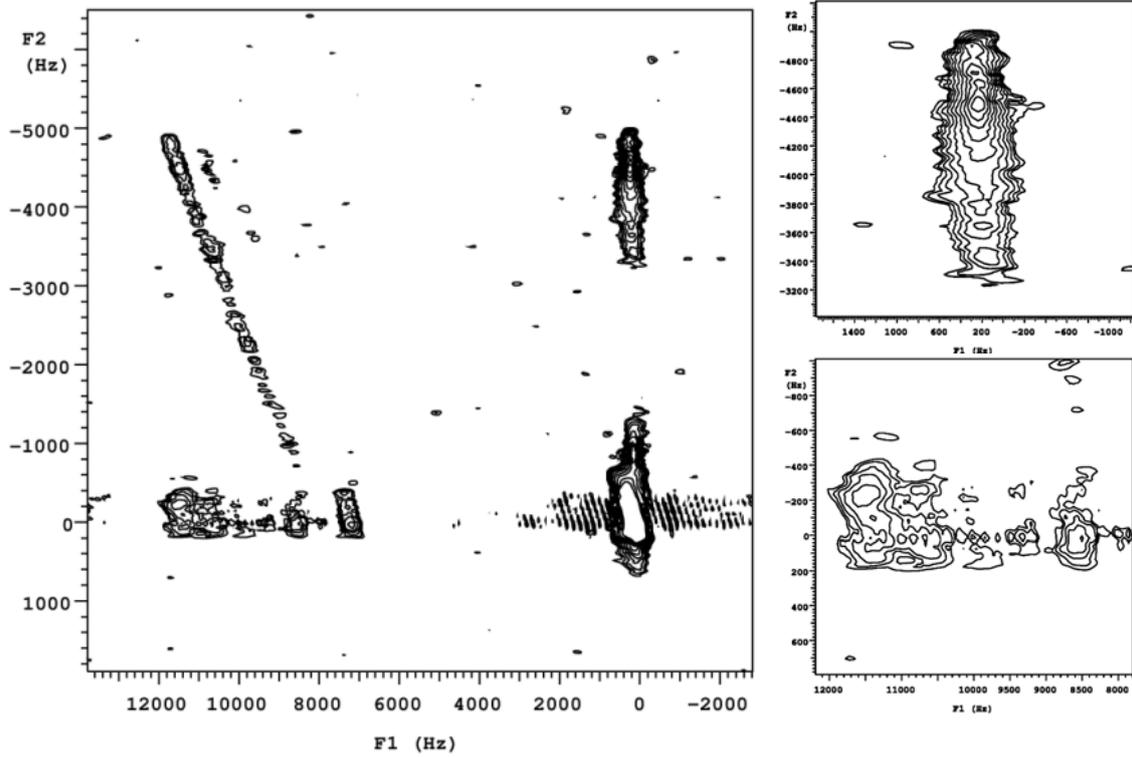


圖. 4-1-9：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

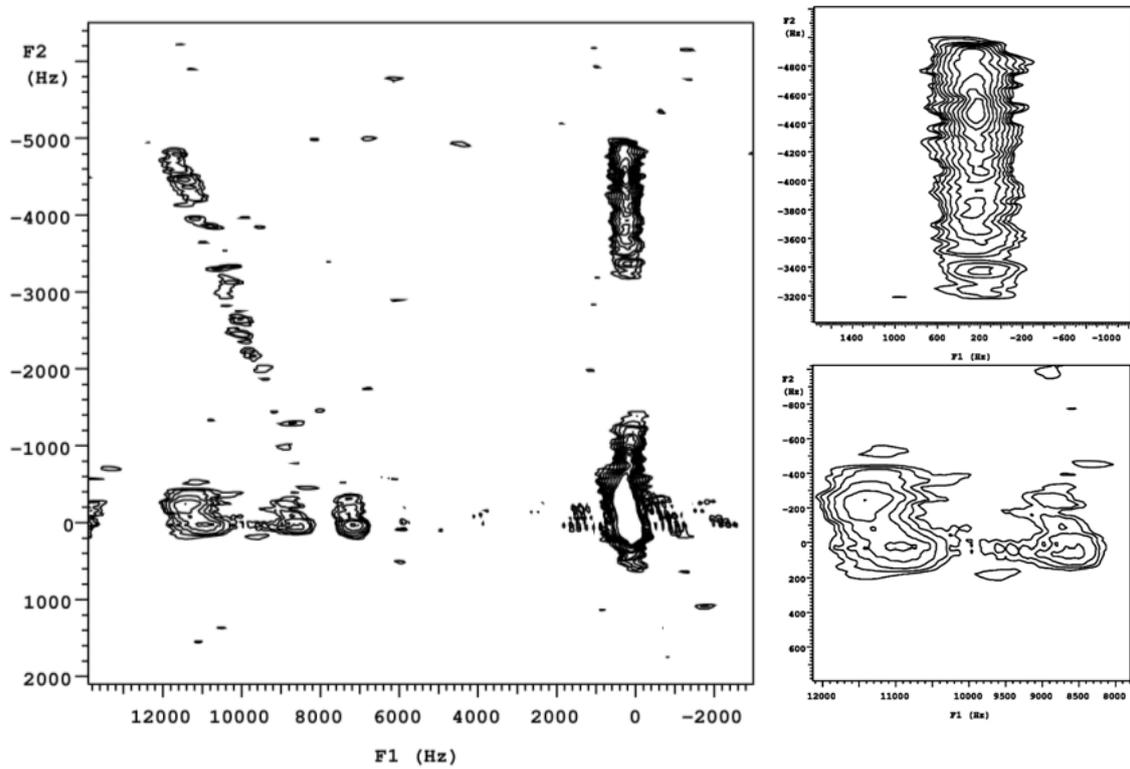


圖. 4-1-10：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

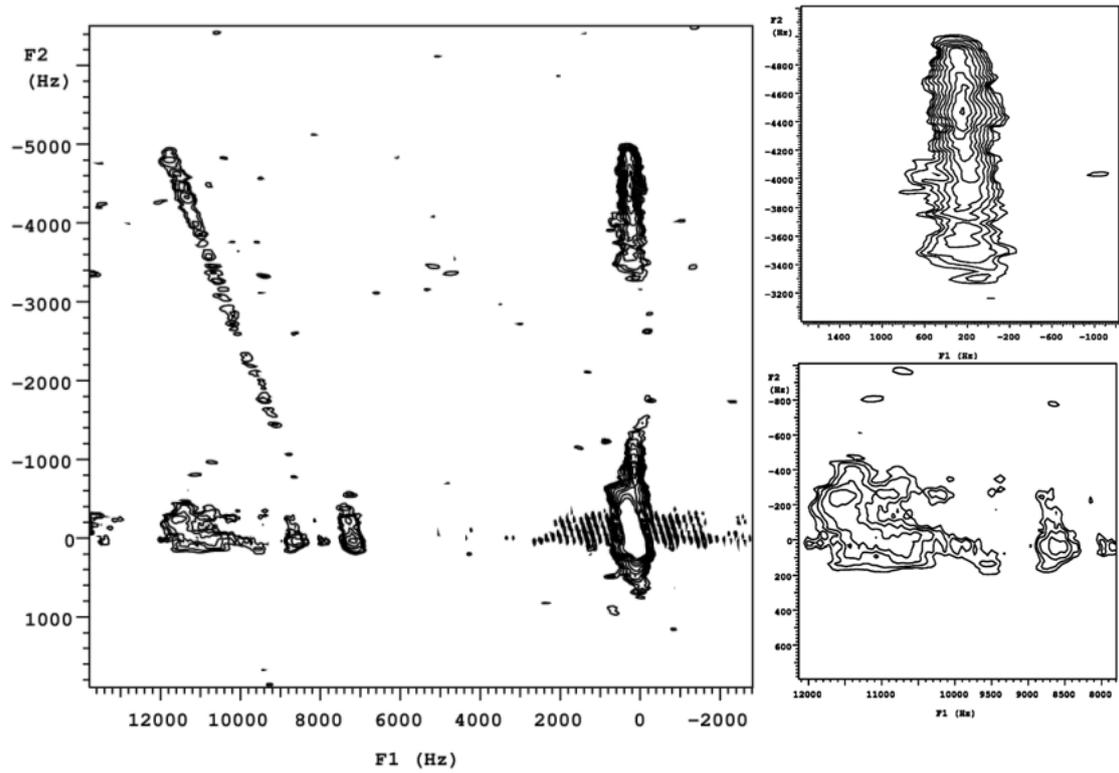


圖. 4-1-11：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

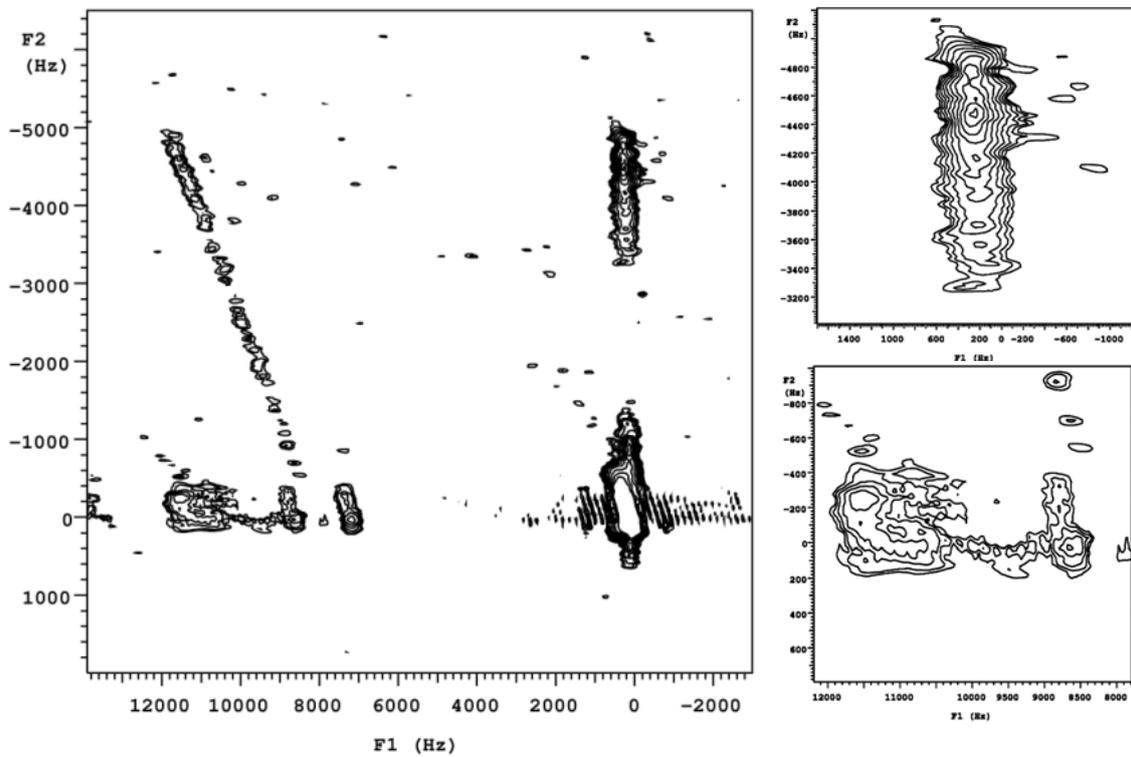


圖. 4-1-12：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

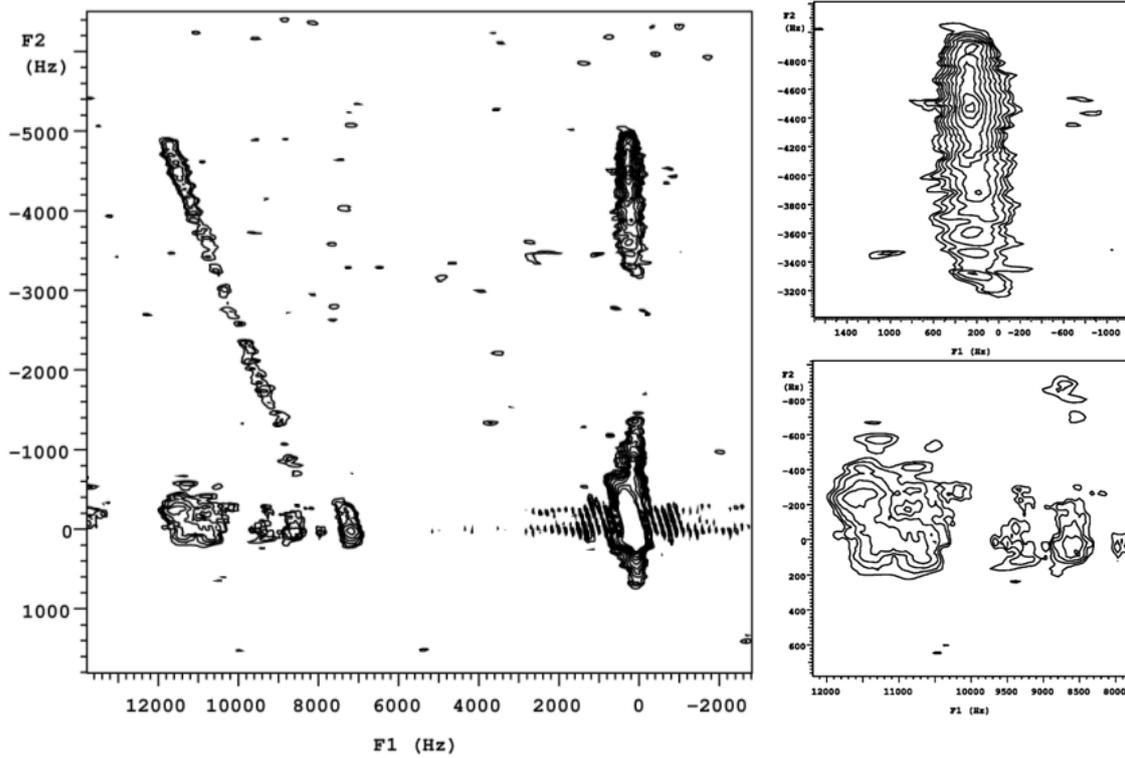


圖. 4-1-13：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

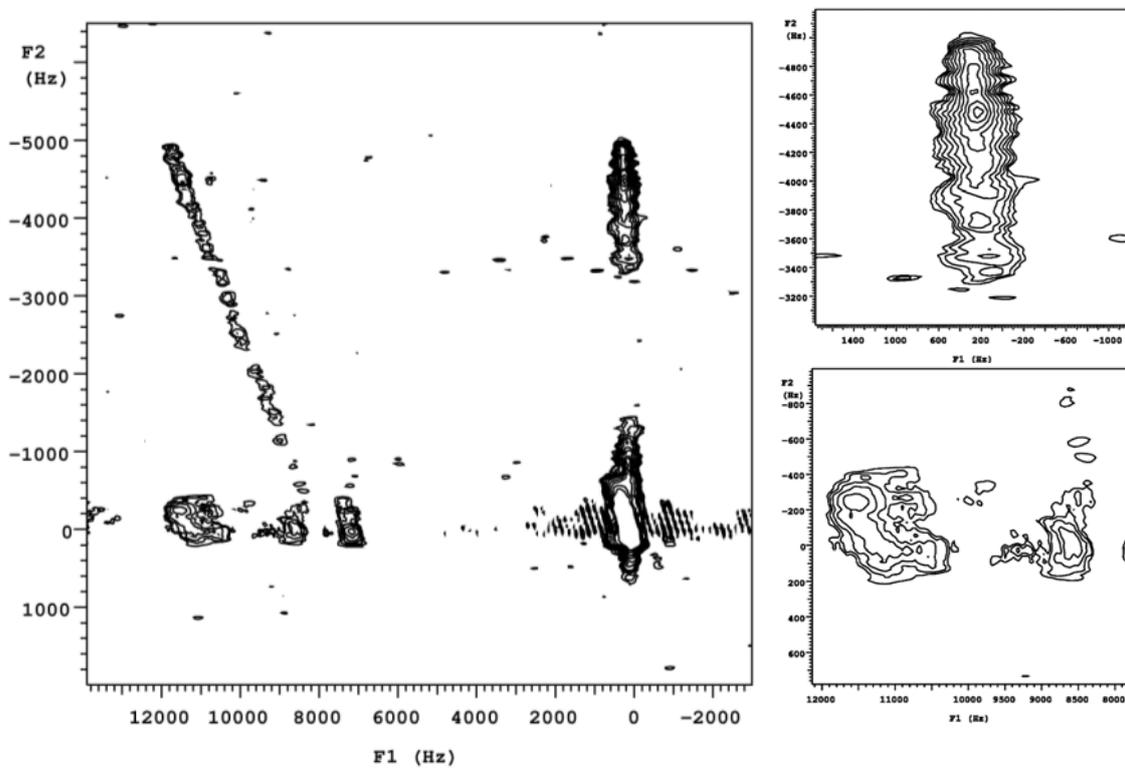


圖. 4-1-14：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

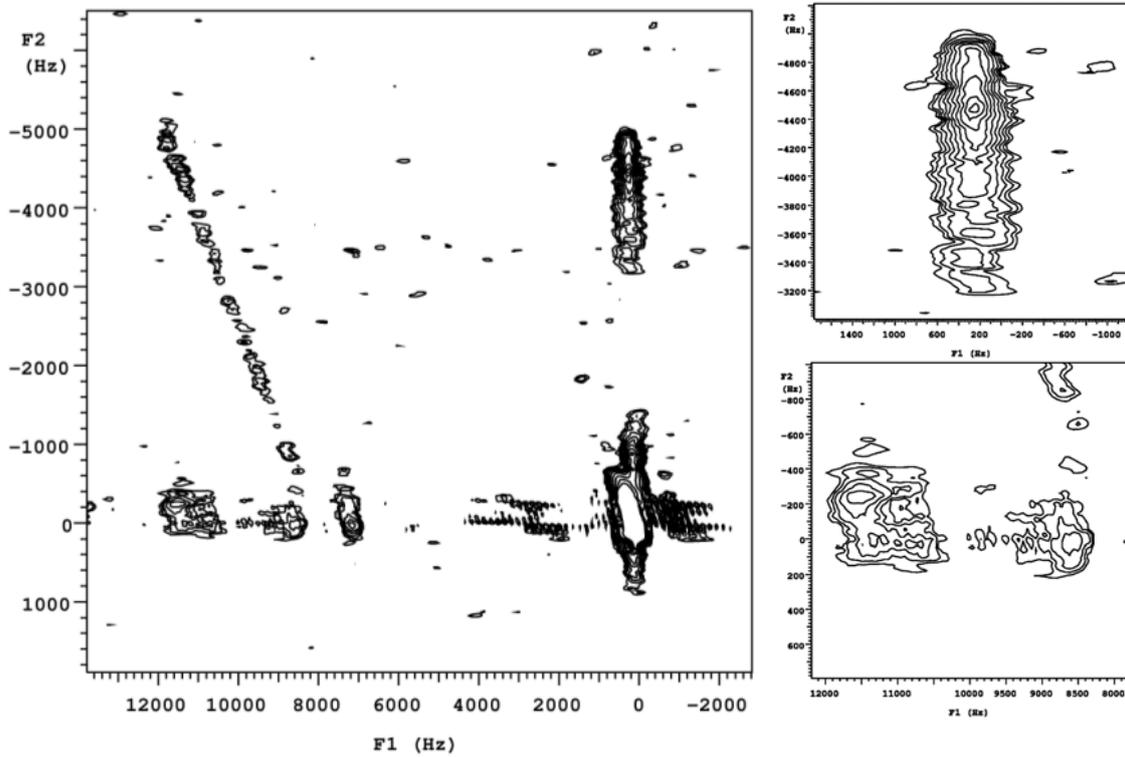


圖. 4-1-15：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

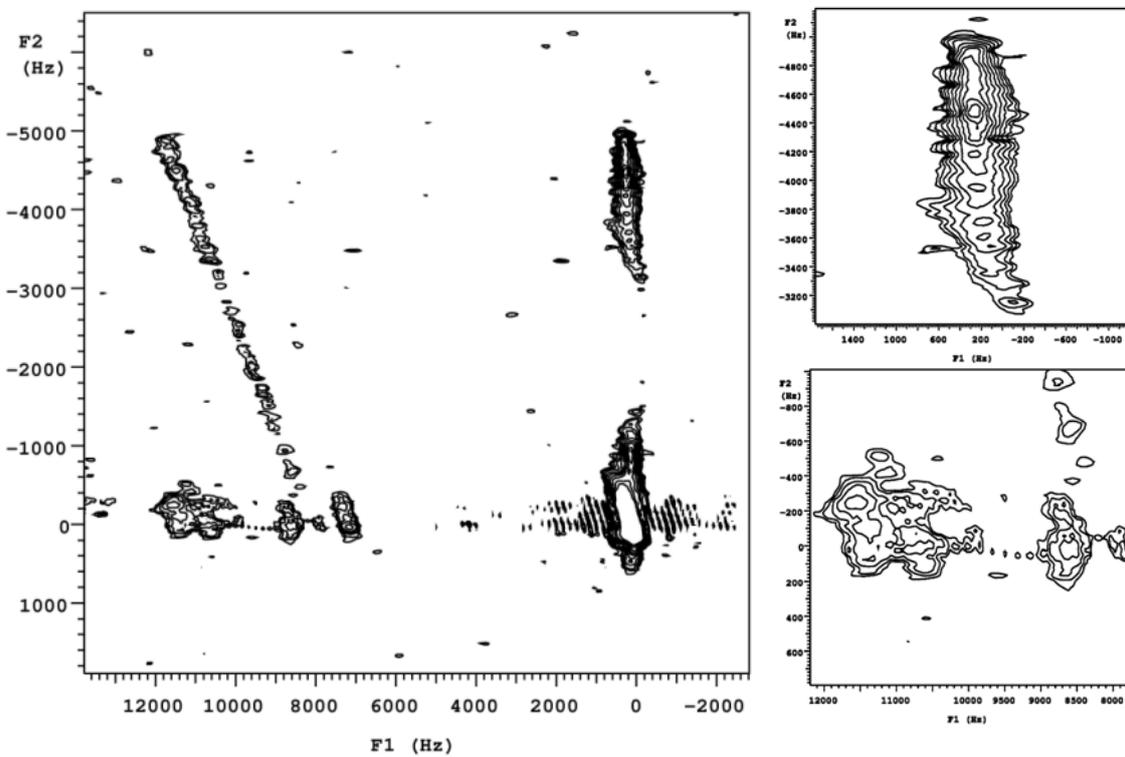


圖. 4-1-16：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

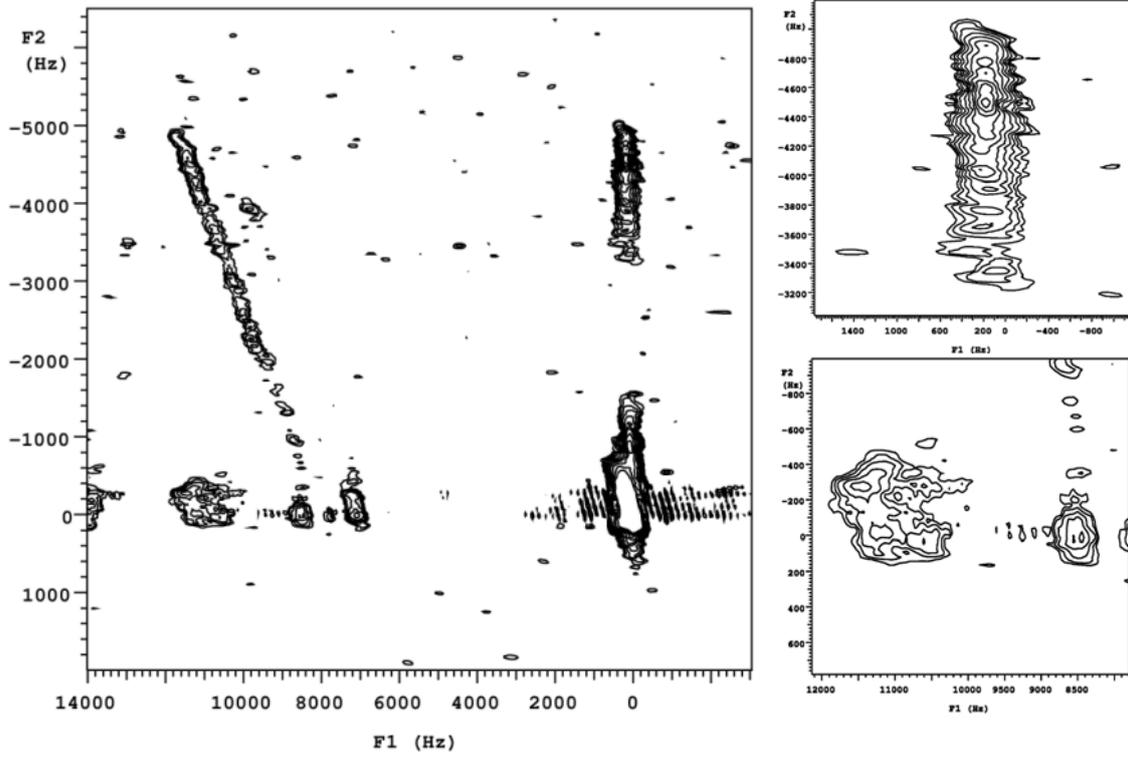


圖. 4-1-17：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

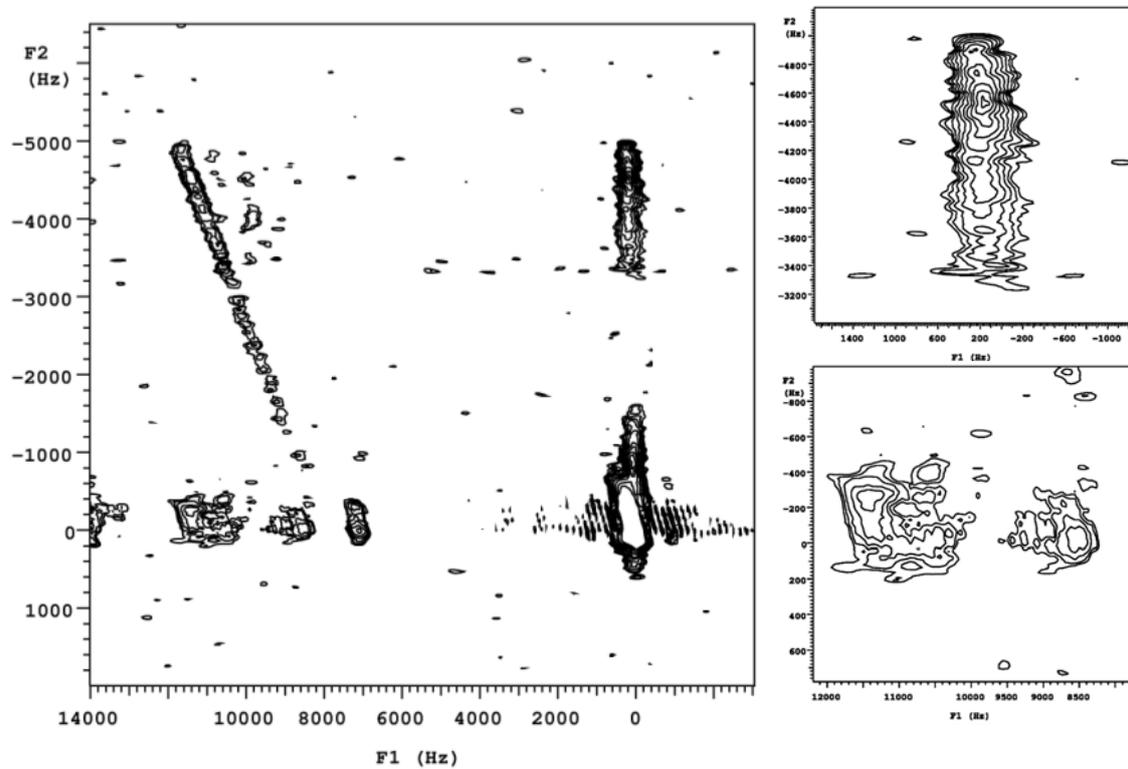


圖. 4-1-18：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

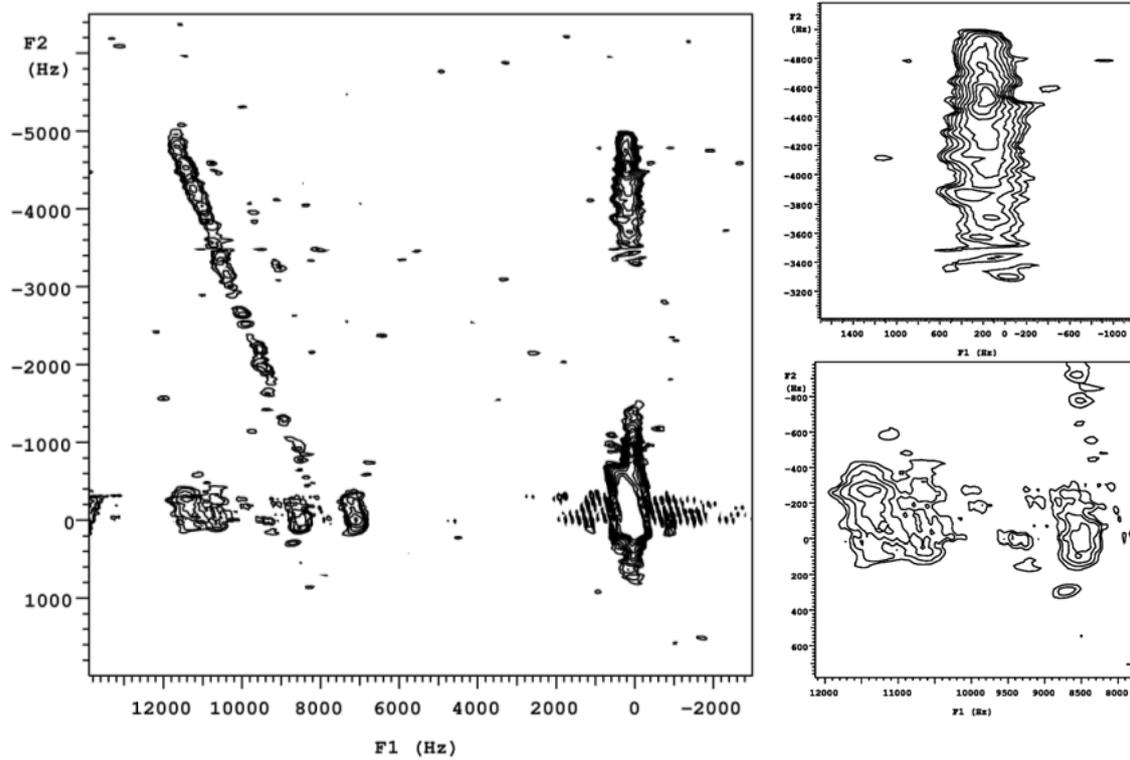


圖. 4-1-19：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

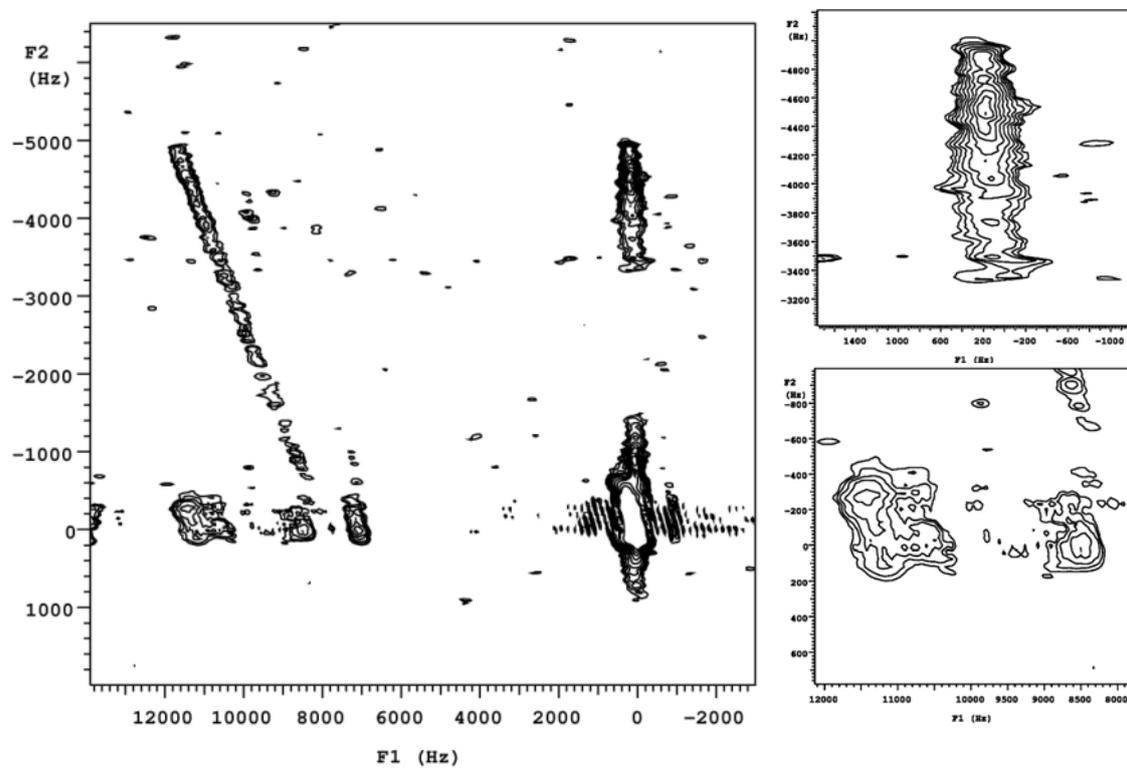


圖. 4-1-20：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

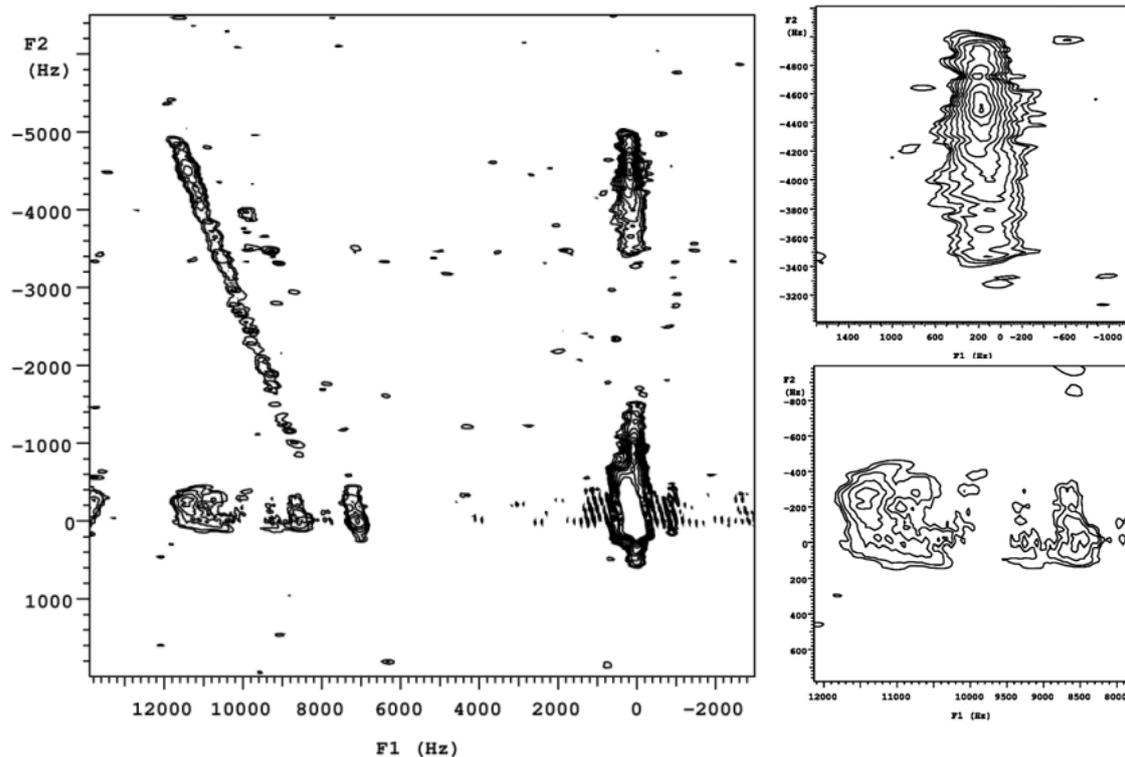


圖. 4-1-21：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

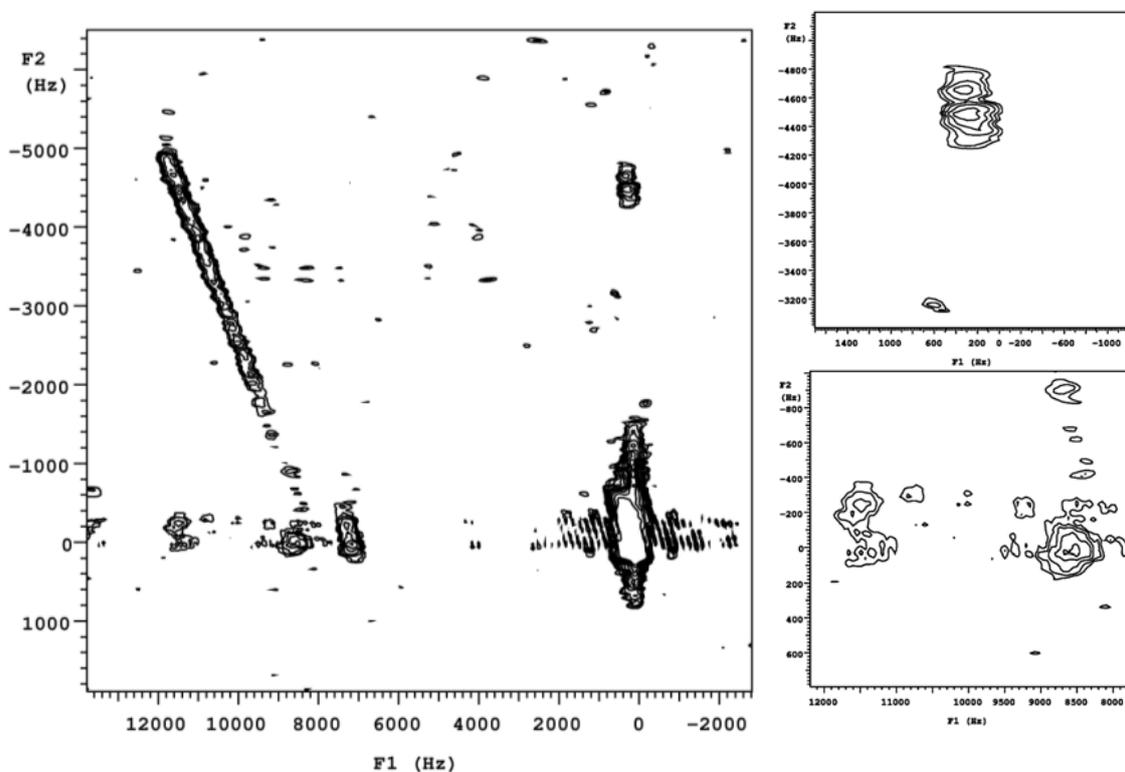


圖. 4-1-22：射頻復偶光譜圖。pwrec = 40 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

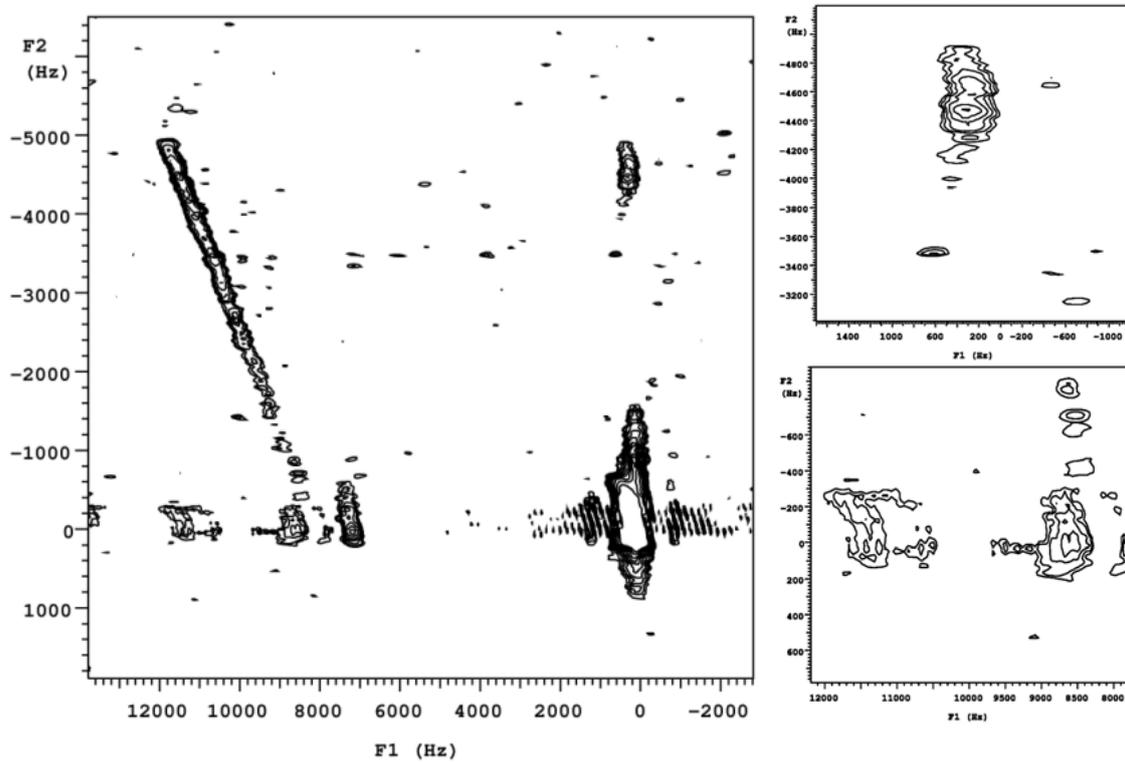


圖. 4-1-23：射頻復偶光譜圖。pwrec = 40 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

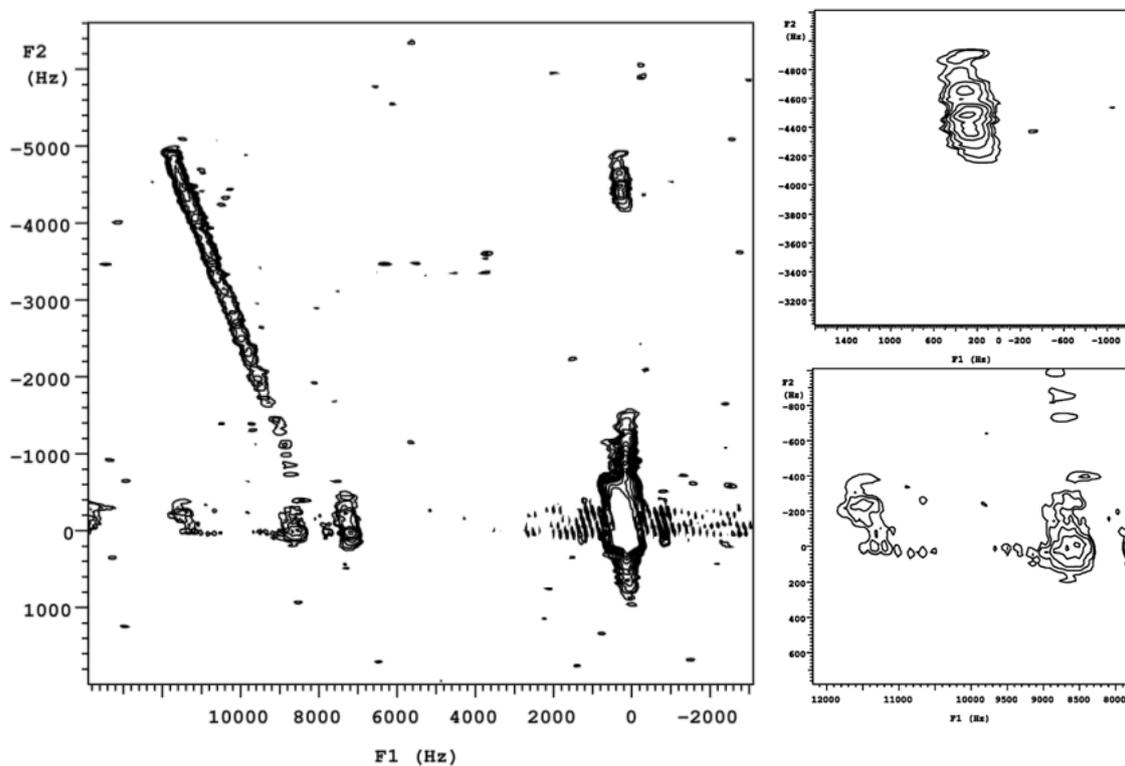


圖. 4-1-24：射頻復偶光譜圖。pwrec = 80 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

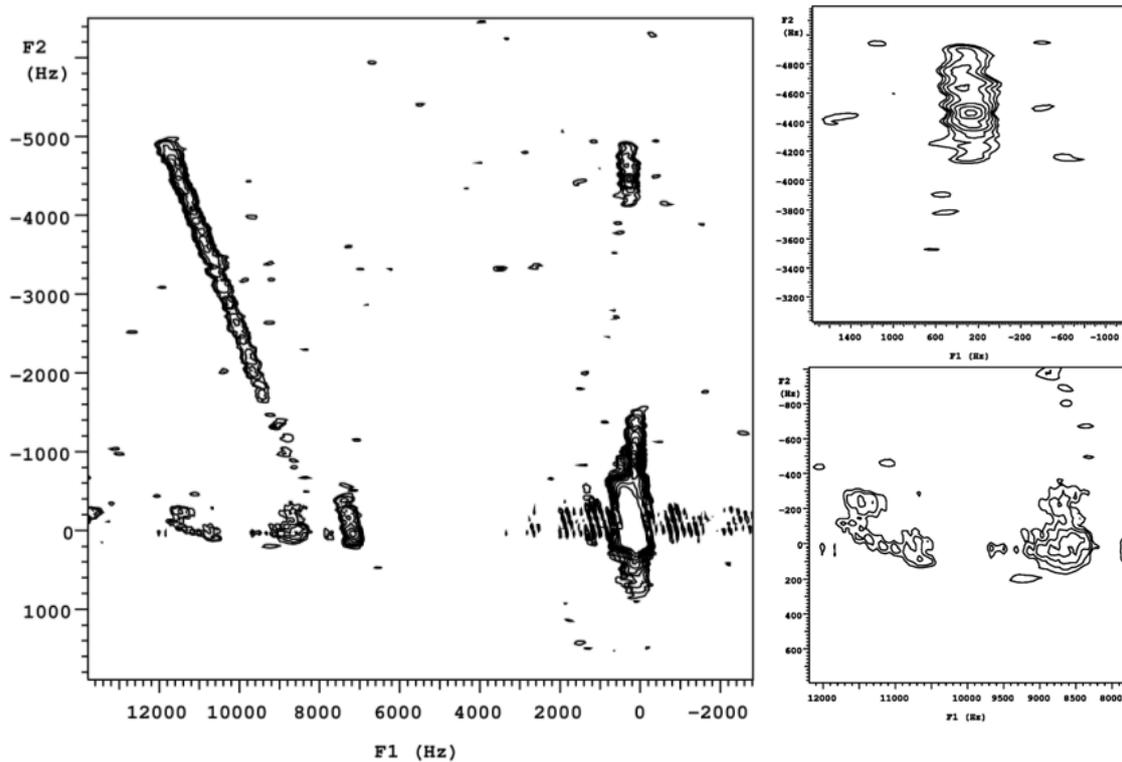


圖. 4-1-25：射頻復偶光譜圖。pwrec = 120 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

b. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ：

b.1 ^{23}Na 之一維 MAS 光譜

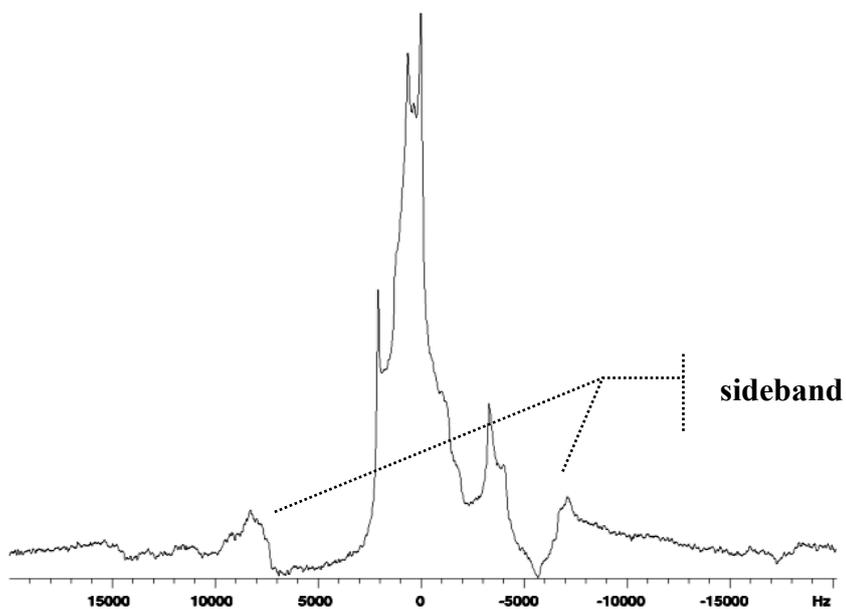


圖. 4-1-26：轉速為 7 kHz，pw = 1.6 μ s，功率為 156.2 kHz。

b.2 ^{23}Na 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 6 kHz，

延遲時間 $d1 = 2\text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $\text{pw3q1} = 5.9\ \mu\text{s}$ 及其功率為 156.2 kHz，

第二道混合脈衝 $\text{pw3q2} = 2.5\ \mu\text{s}$ 及其功率為 156.2 kHz，

最後一道脈衝 $\text{pws2} = 16\ \mu\text{s}$ 及其功率為 8.7 kHz，

$\text{nt} = 96$ ， $\text{ni} = 128$ 。

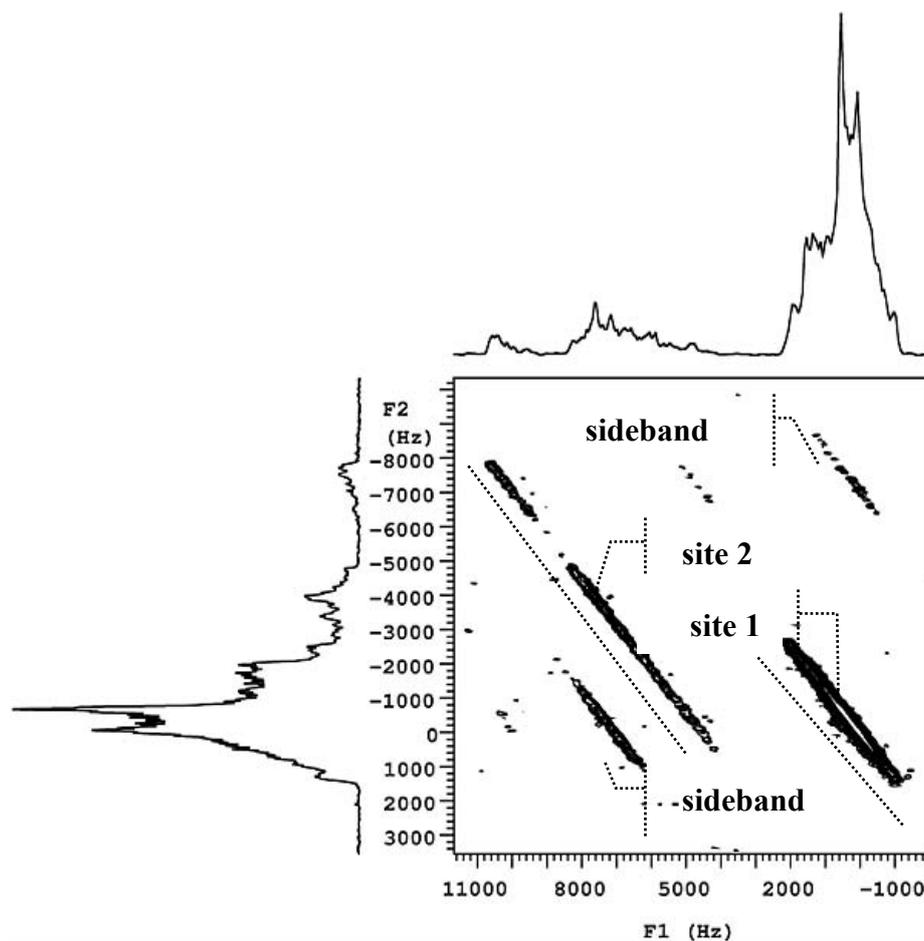


圖. 4-1-27：MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

b.3 ^{23}Na 之自旋擴散光譜，其實驗條件：

轉速為 6 kHz，

延遲時間 $d1 = 2\text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $\text{pw3q1} = 6.2\ \mu\text{s}$ 及其功率為 156.2 kHz，

第二道混合脈衝 $\text{pw3q2} = 2.5\ \mu\text{s}$ 及其功率為 156.2 kHz，

最後一道脈衝 $\text{pws2} = 21\ \mu\text{s}$ 及其功率為 8.7 kHz，

$\text{nt} = 96$ ， $\text{ni} = 128$ 。

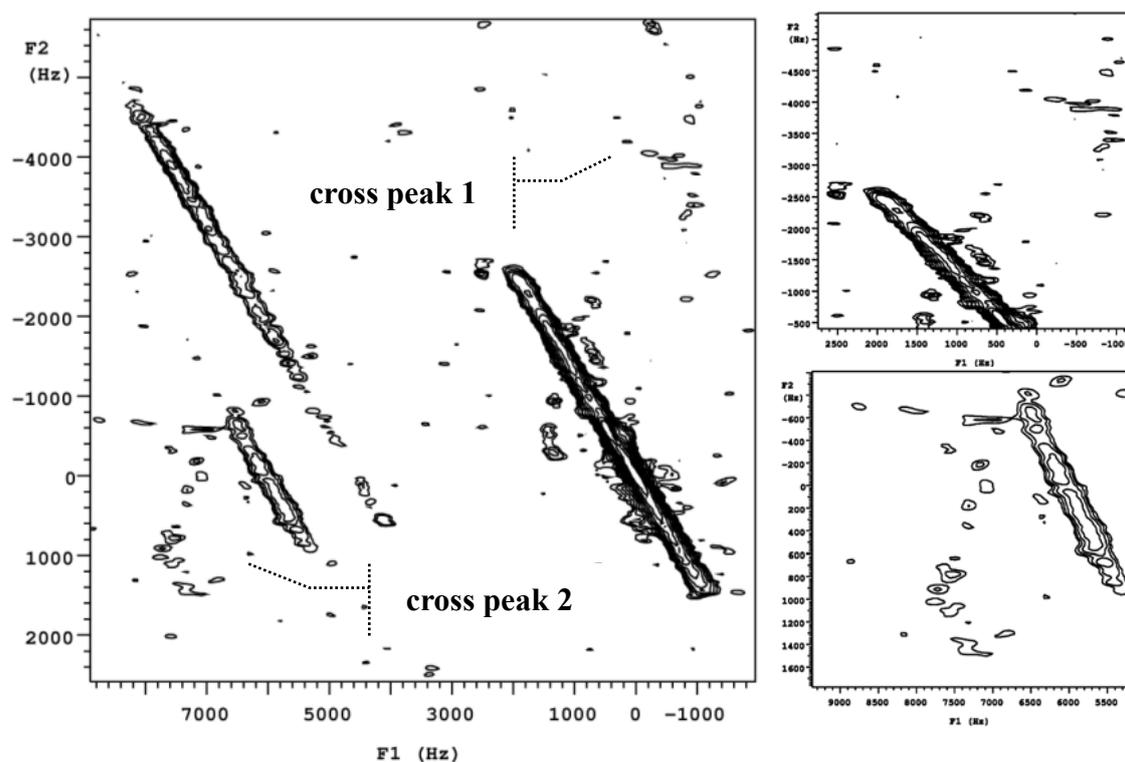


圖. 4-1-28：自旋擴散光譜圖。mixing time = 100 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

b.4 ^{23}Na 之射頻復偶光譜，採用之脈衝條件與自旋擴散實驗相同，

且固定於 mixing time = 100 ms 來進行，則於混合期中的復偶

條件：

i. 硬復偶脈衝

$pwrec = 12, 15, 19, 25 \mu s$ 。其功率皆為 156.3 kHz。

ii. 軟復偶脈衝

$pwrec = 30, 65 \mu s$ 。其功率皆為 1.9 kHz。

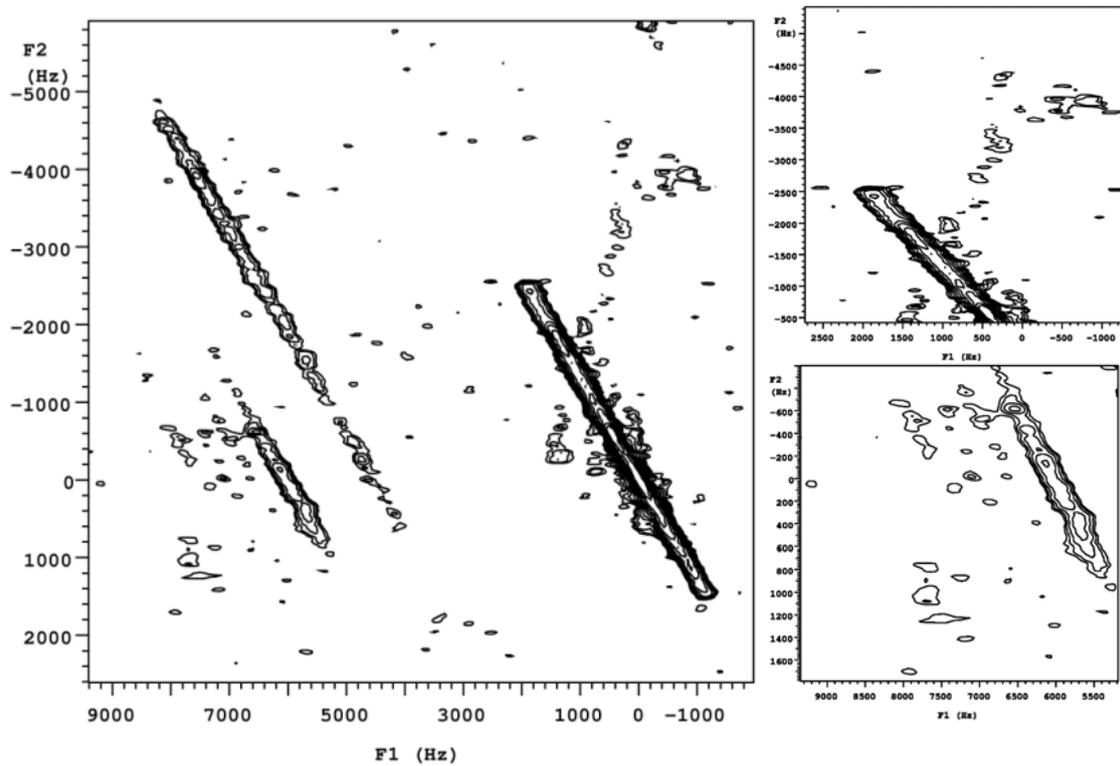


圖. 4-1-29：射頻復偶光譜圖。 $pwrec = 15 \mu s$ 。 $recoff = 0.1$ 。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

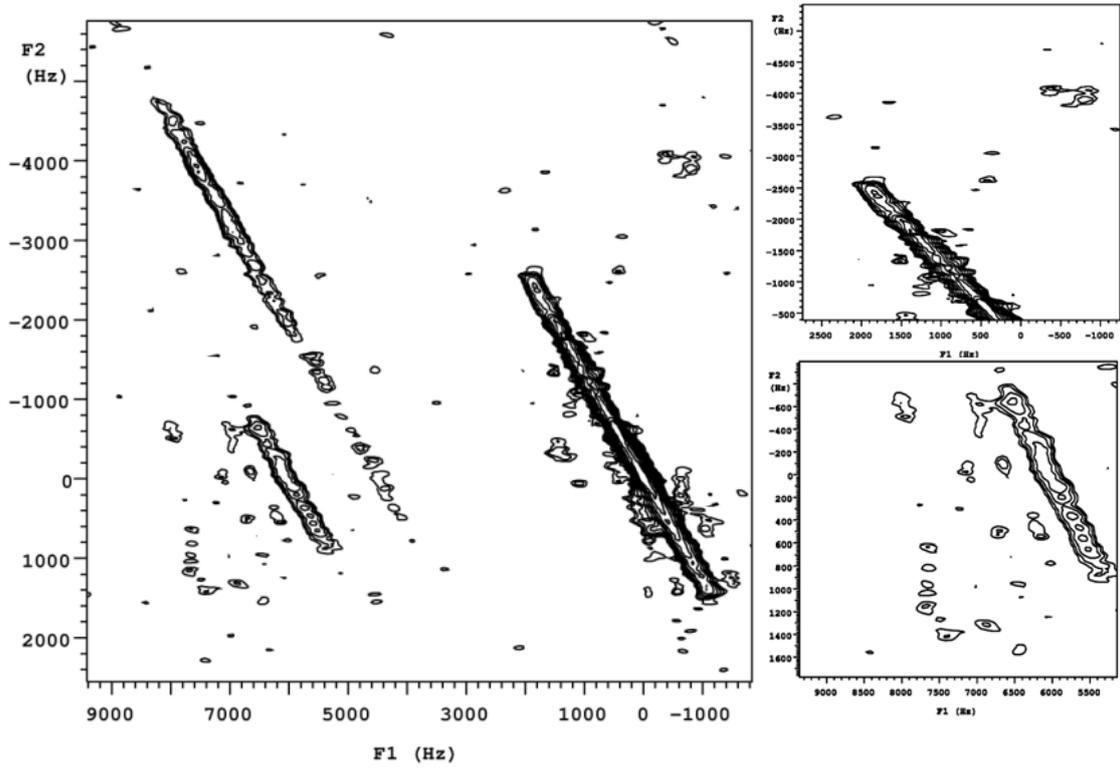


圖. 4-1-30：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

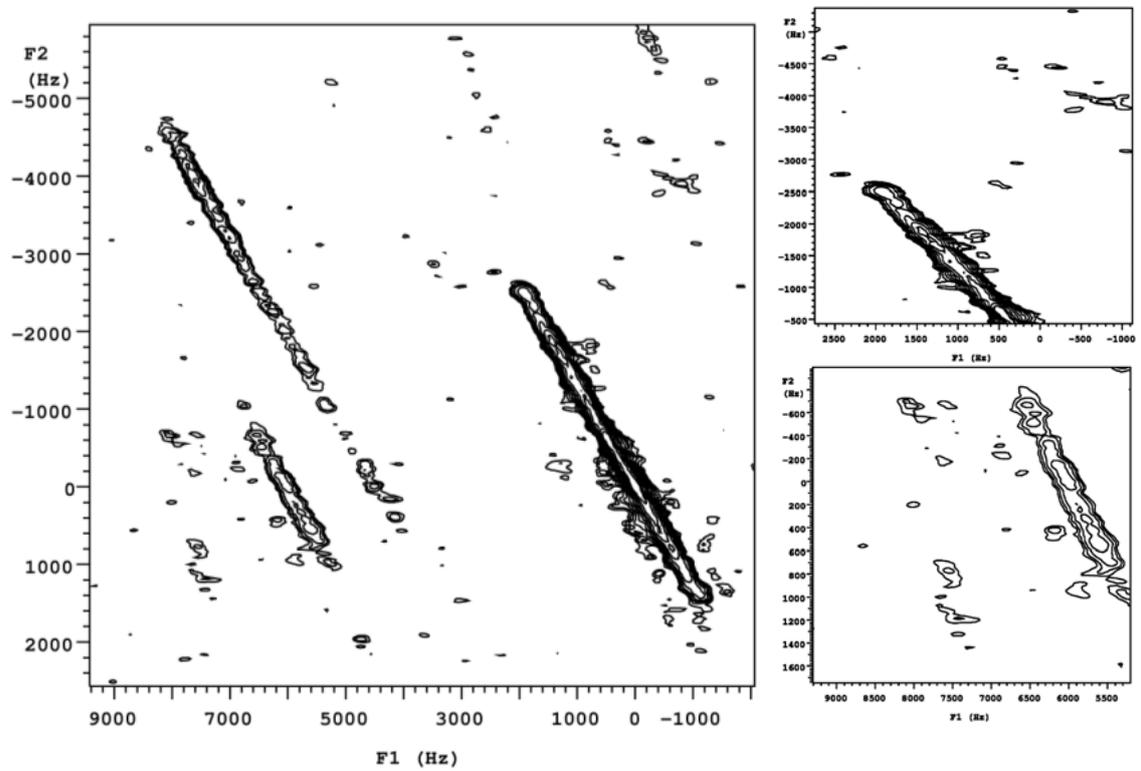


圖. 4-1-31：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

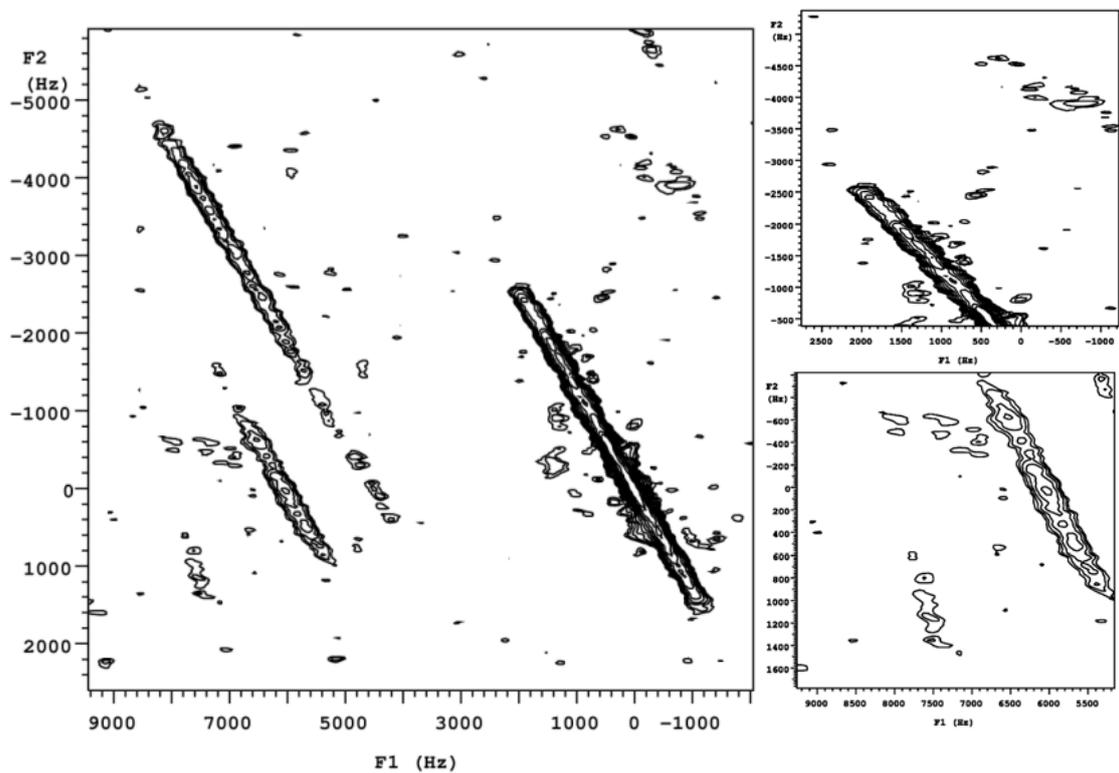


圖. 4-1-32：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

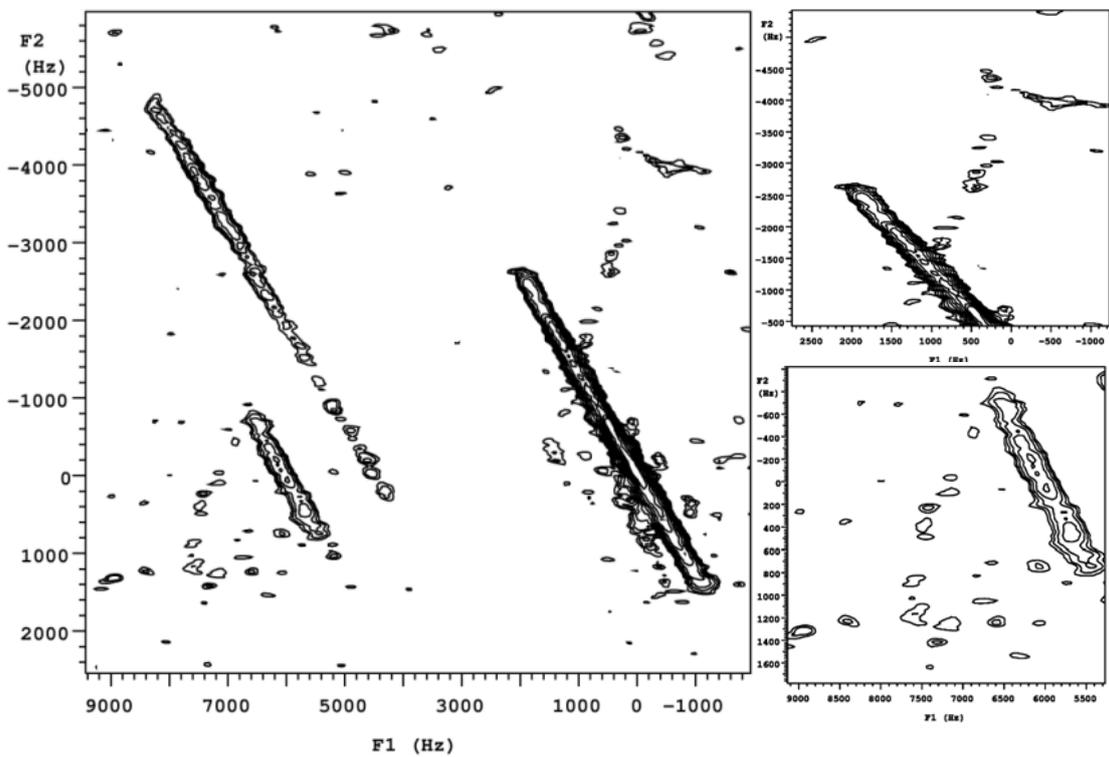


圖. 4-1-33：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

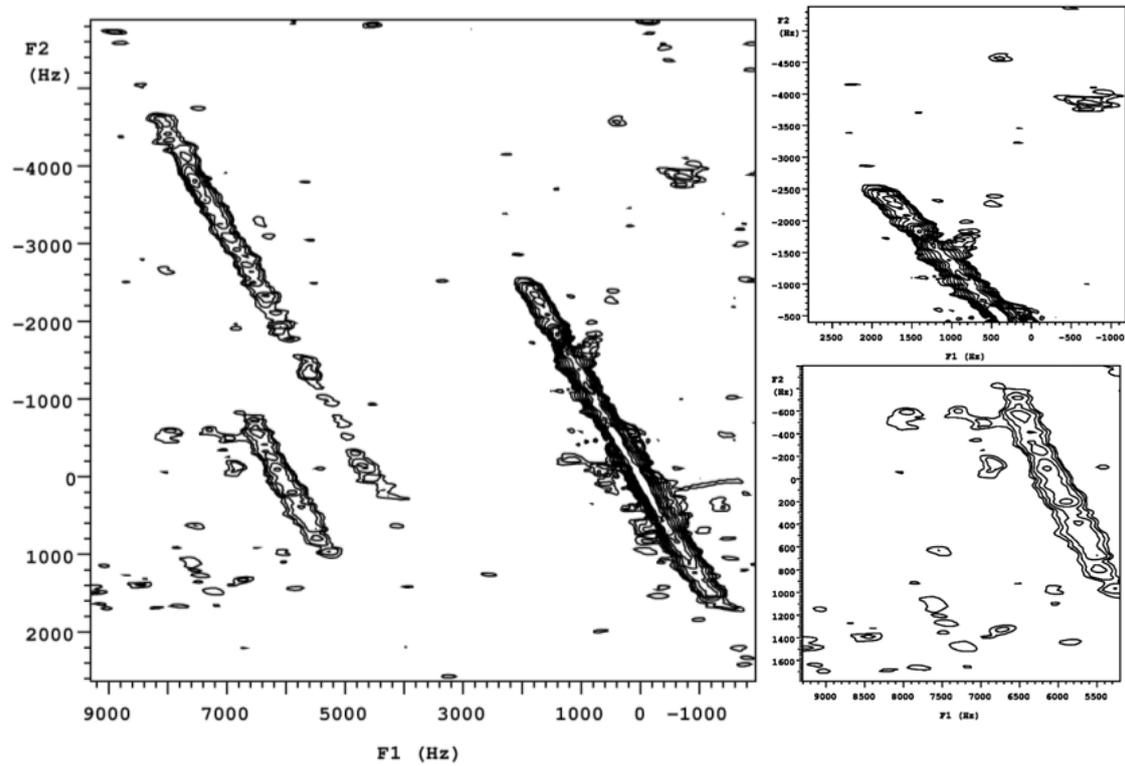


圖. 4-1-34：射頻復偶光譜圖。pwrec = 19 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

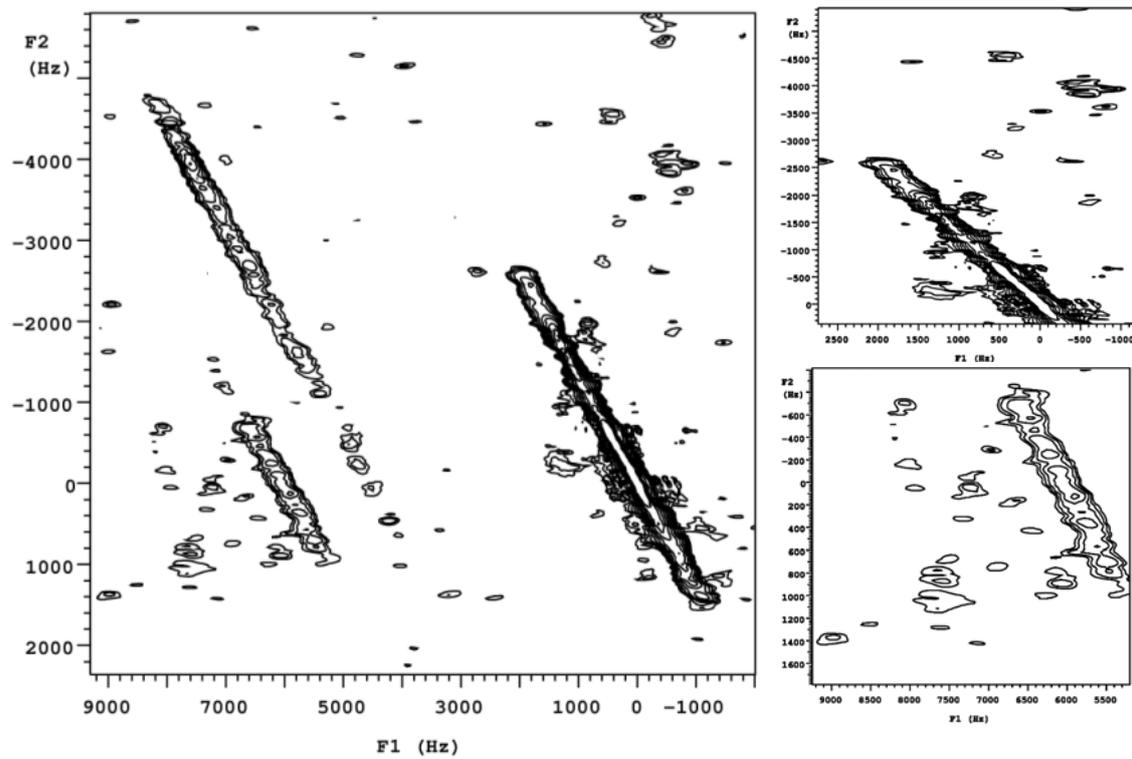


圖. 4-1-35：射頻復偶光譜圖。pwrec = 19 μ s。recoff = 0.8。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

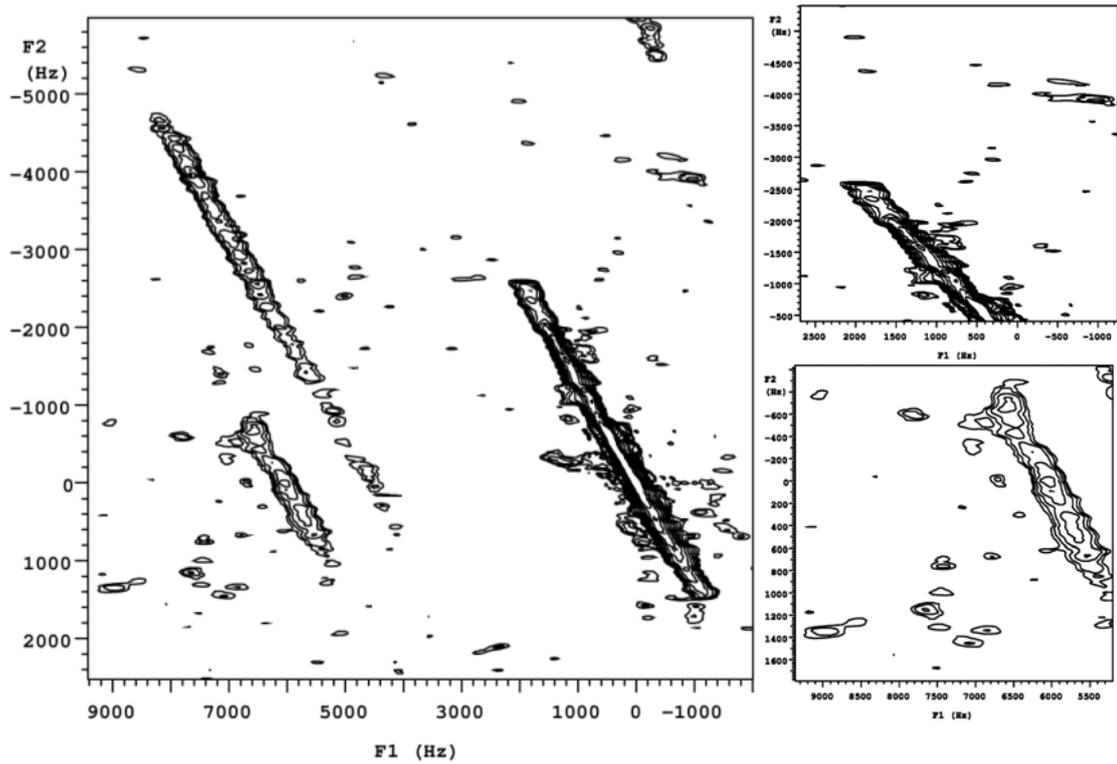


圖. 4-1-36：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

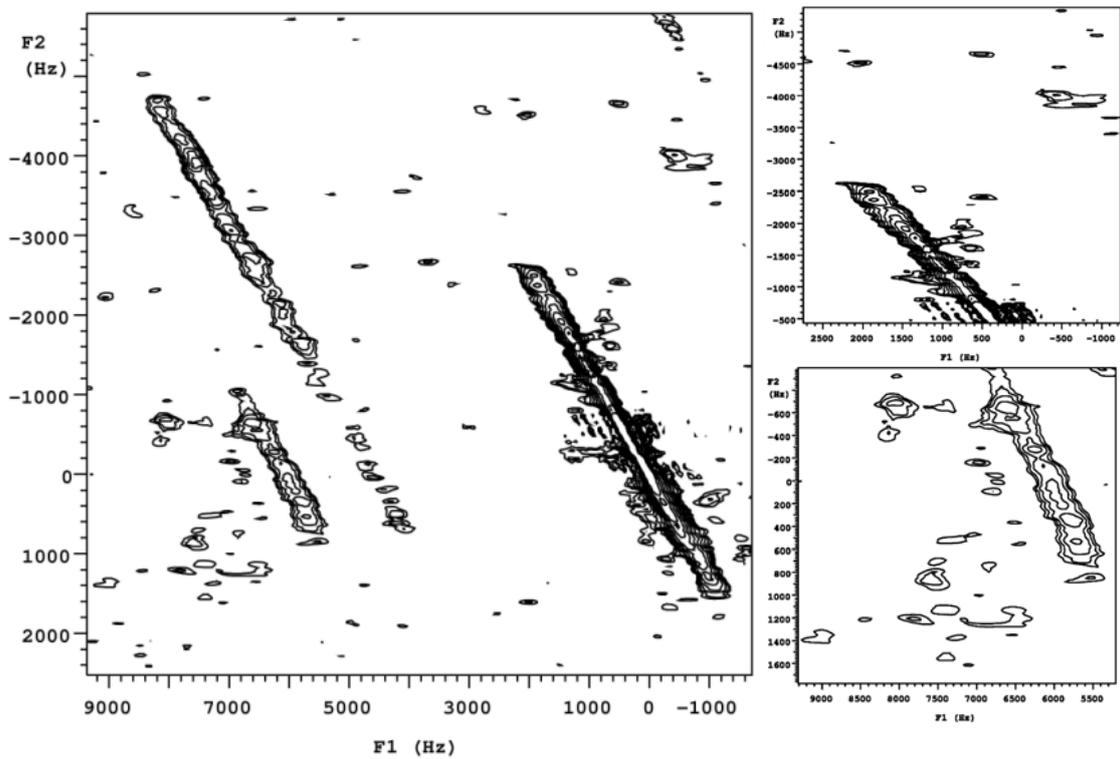


圖. 4-1-37：射頻復偶光譜圖。pwrec = 25 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

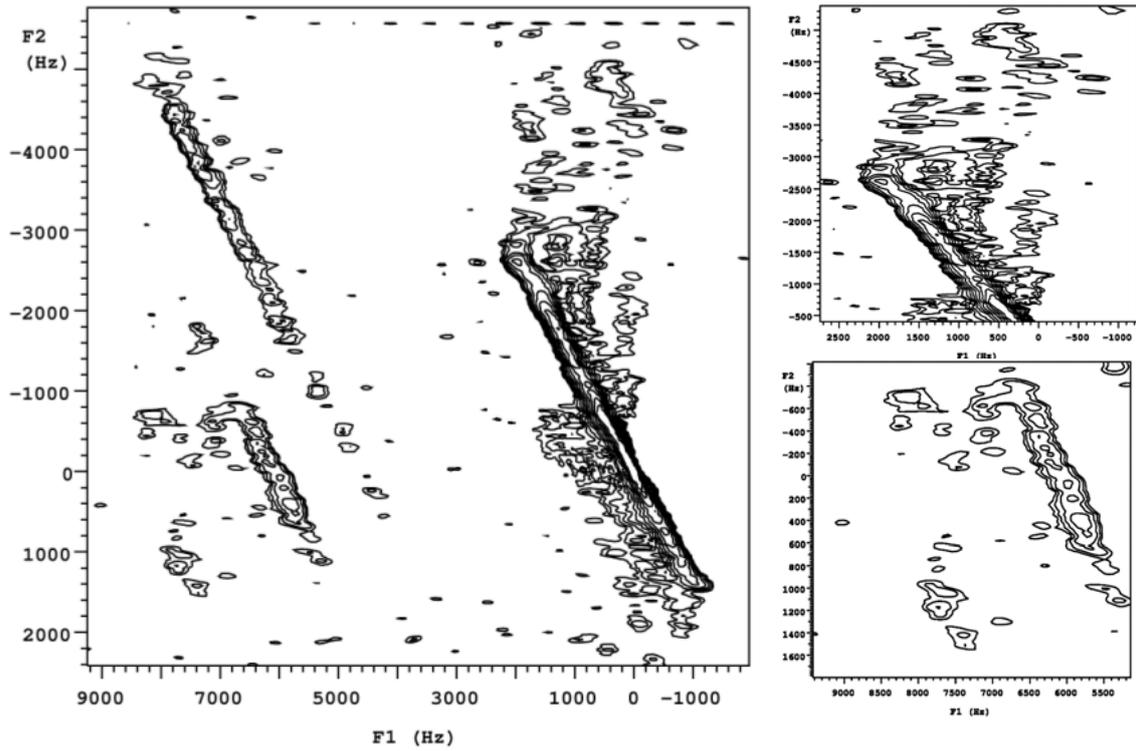


圖. 4-1-38：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

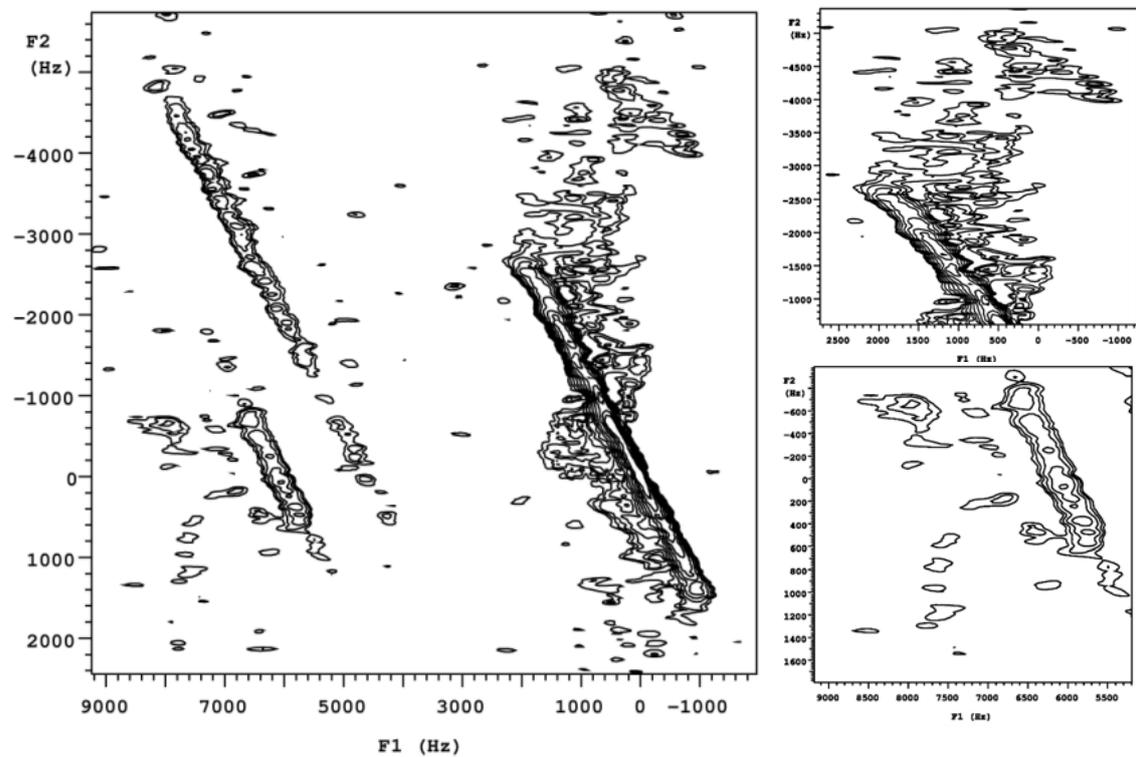


圖. 4-1-39：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

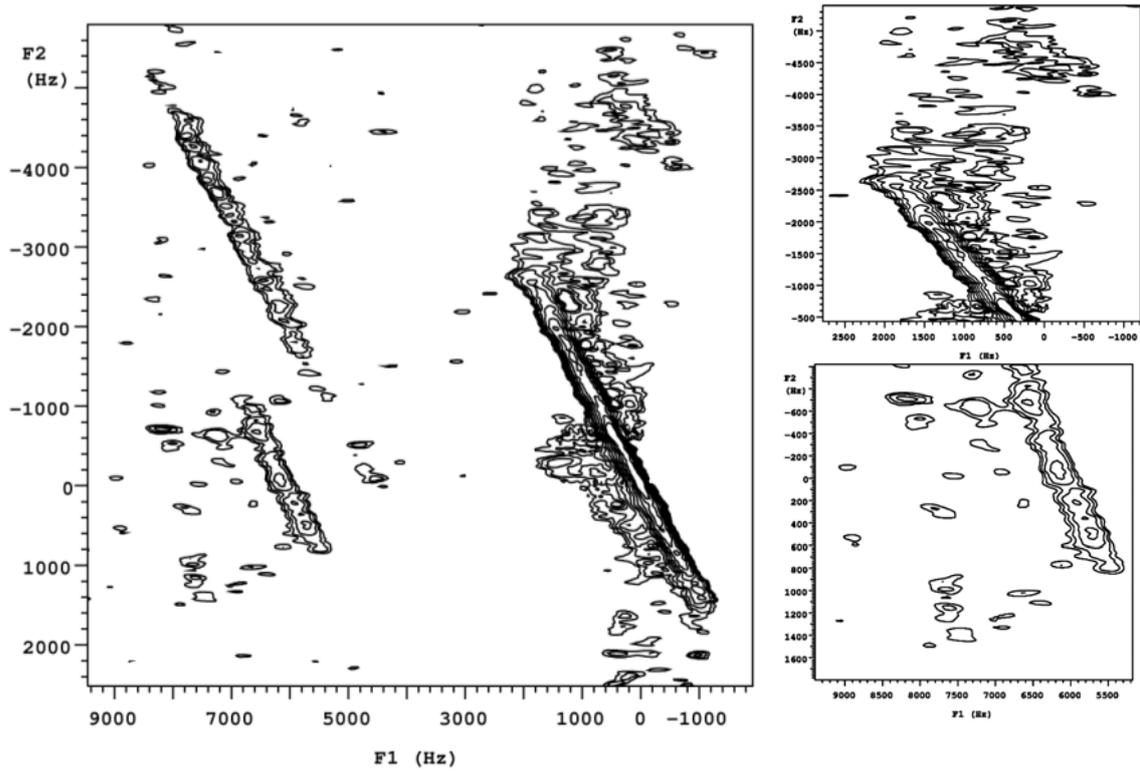


圖. 4-1-40：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

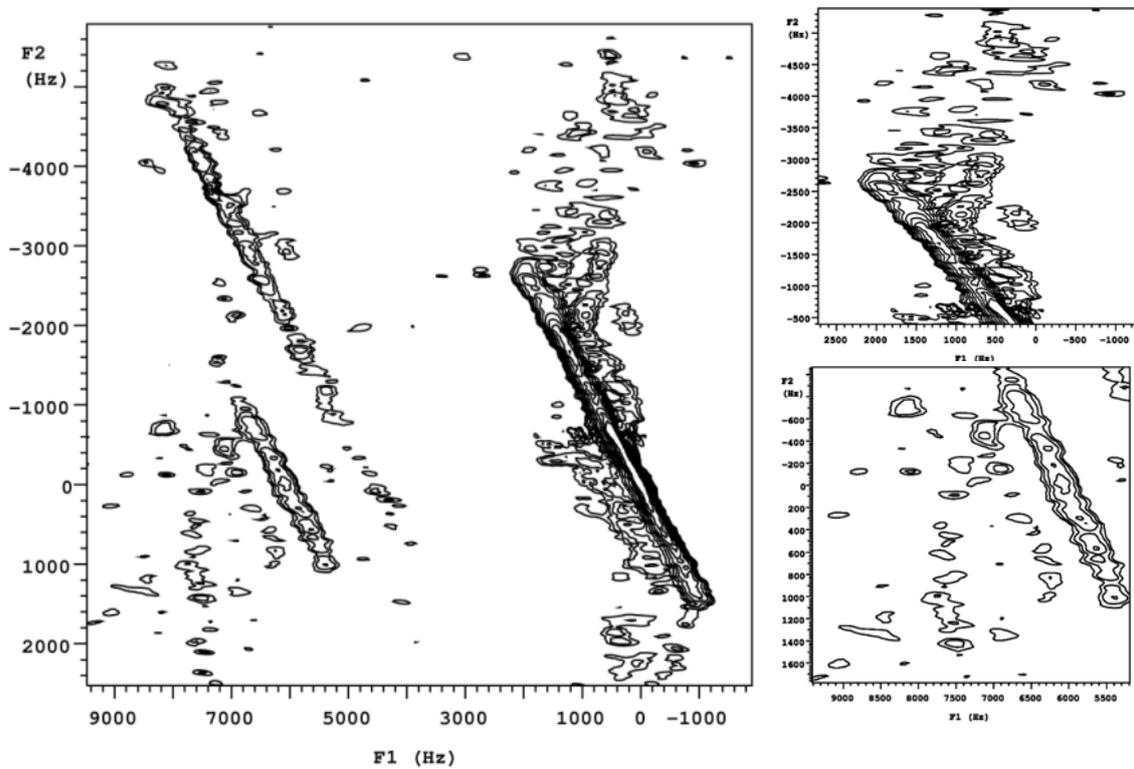


圖. 4-1-41：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

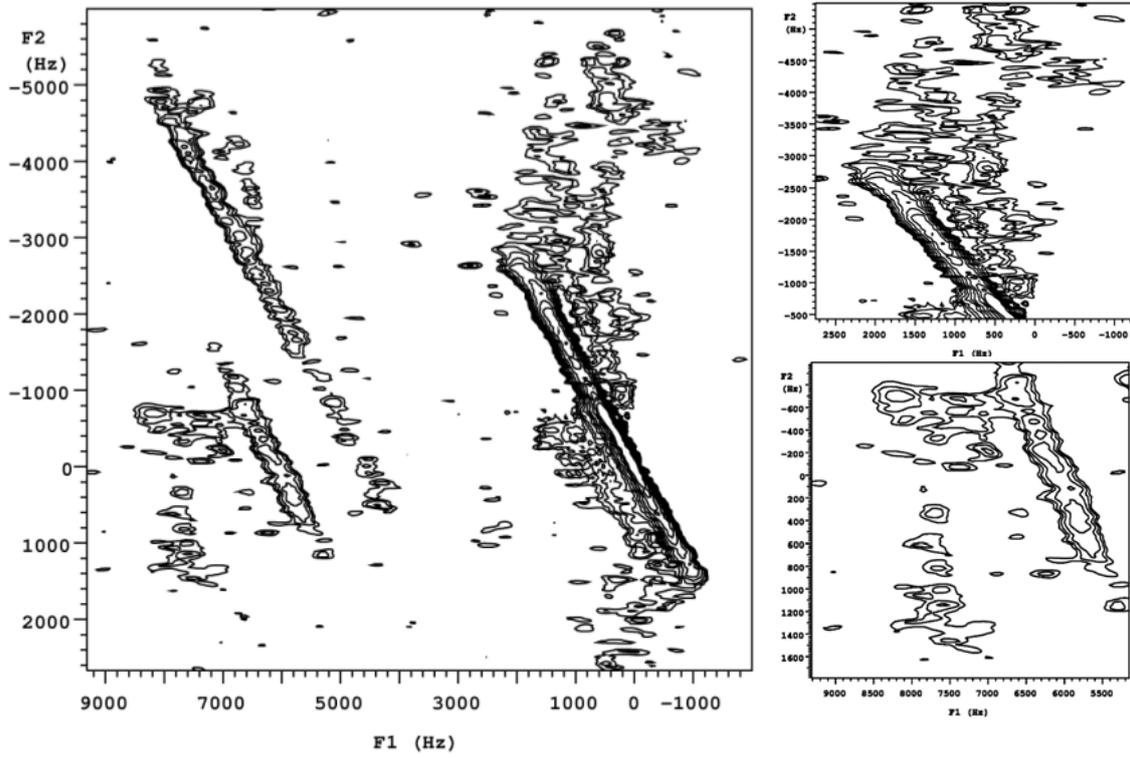


圖. 4-1-42：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.8。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

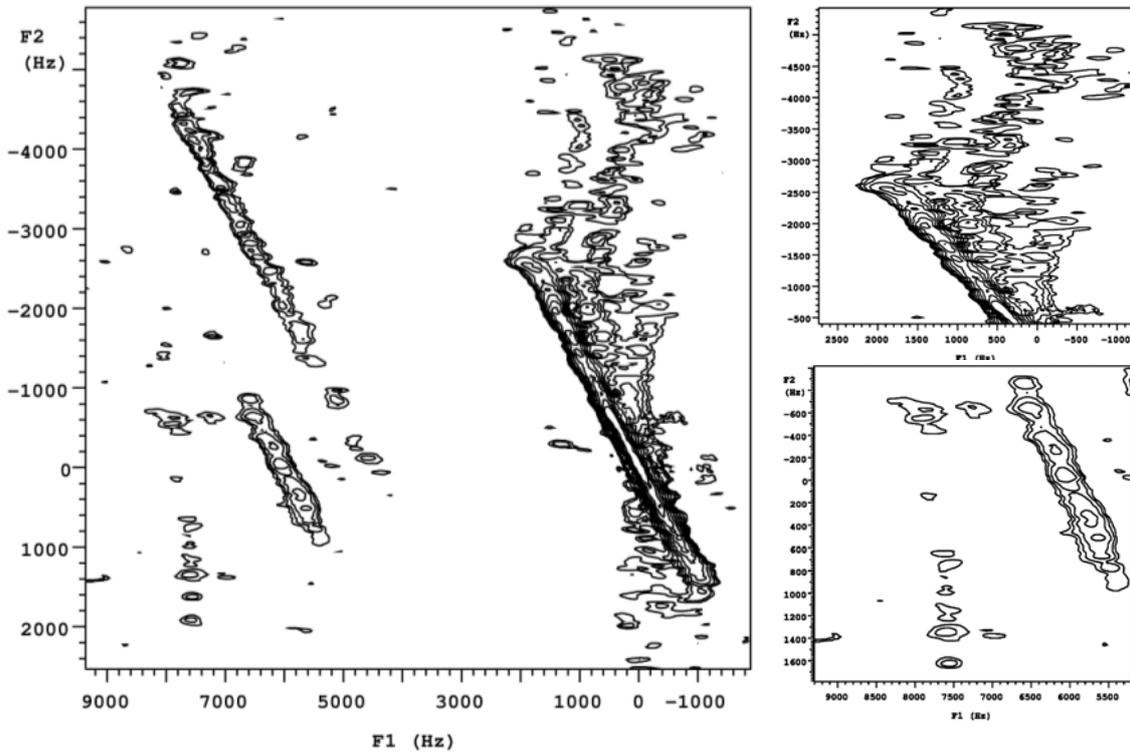


圖. 4-1-43：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

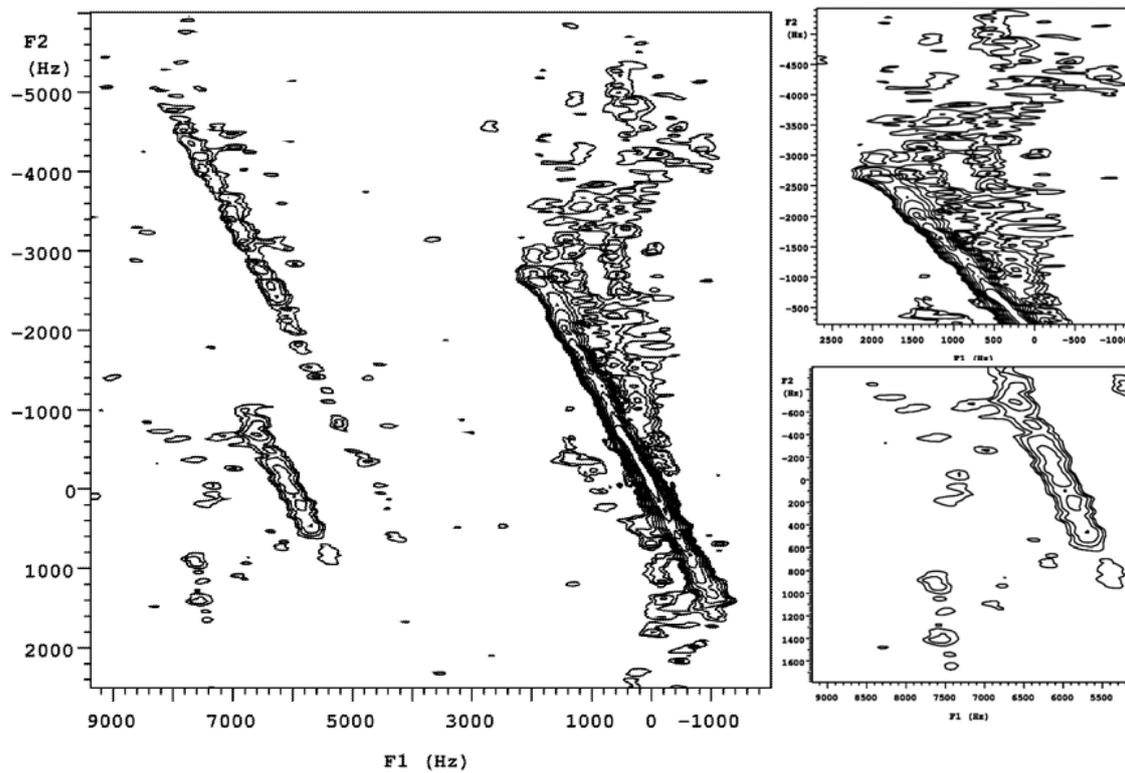


圖. 4-1-44：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

c. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ：

c.1 ^{23}Na 之一維 MAS 光譜

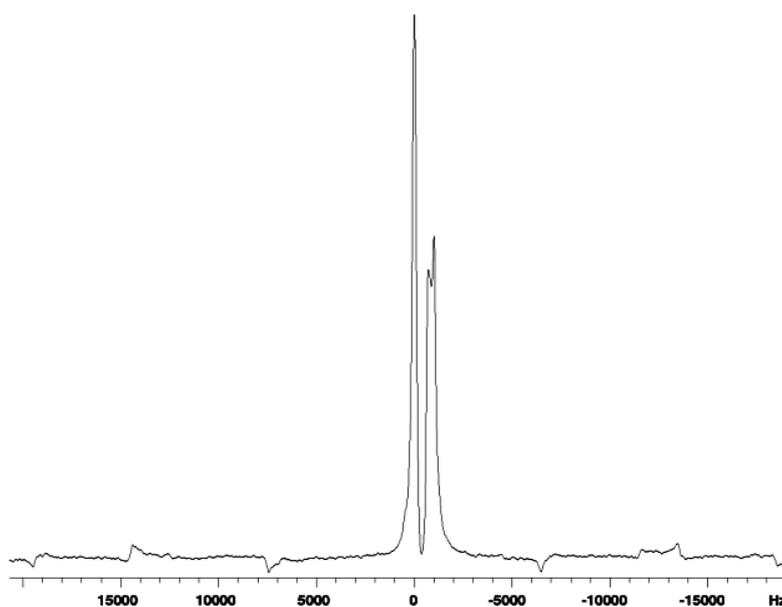


圖. 4-1-45：轉速為 7 kHz，pw = 1.4 μ s，功率為 178.5 kHz。

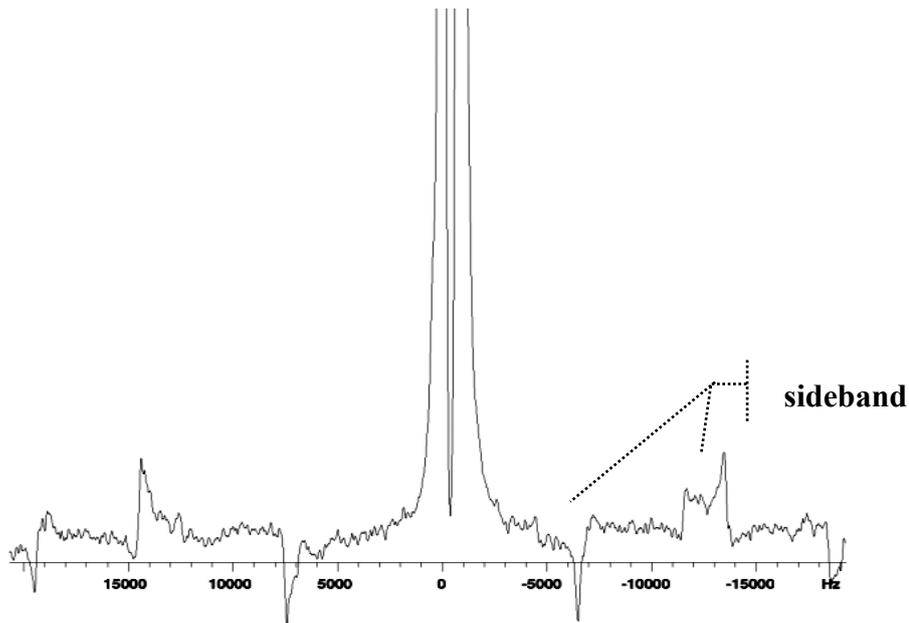


圖. 4-1-46：為圖. 4-1-45 之部分放大圖。

c.2 ^{23}Na 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 7 kHz，

延遲時間 $d1 = 1\text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $\text{pw3q1} = 6.0\ \mu\text{s}$ 及其功率為 178.5 kHz，

第二道混合脈衝 $\text{pw3q2} = 2.2\ \mu\text{s}$ 及其功率為 178.5 kHz，

最後一道脈衝 $\text{pws2} = 18\ \mu\text{s}$ 及其功率為 10.1 kHz，

$\text{nt} = 96$ ， $\text{ni} = 128$ 。

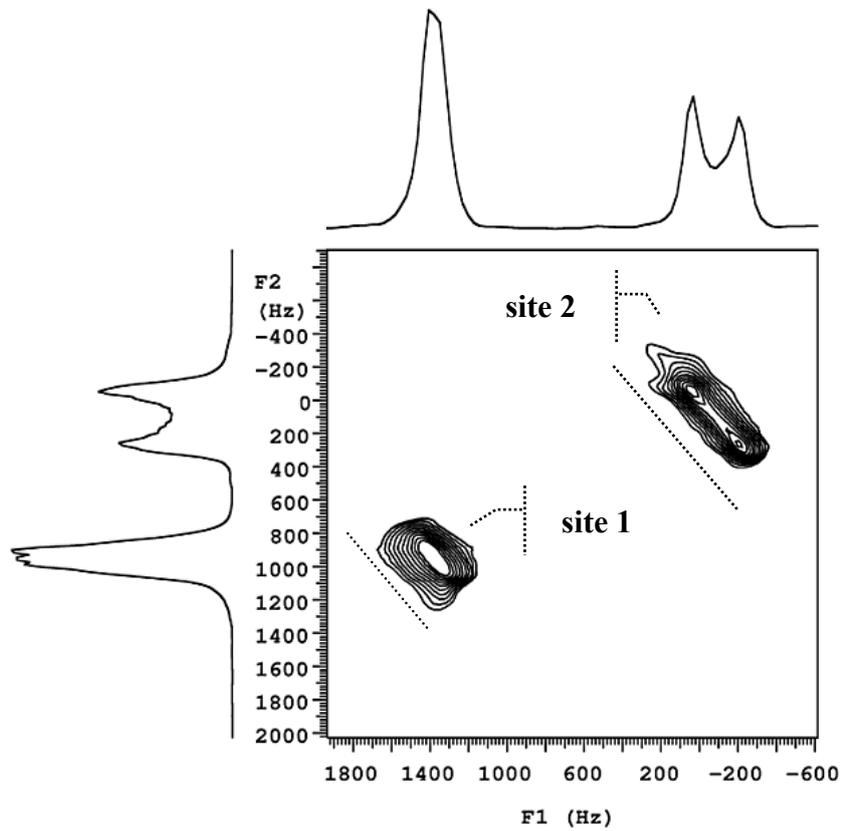


圖. 4-1-47：MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

c.3 ^{23}Na 之自旋擴散光譜，採用的脈衝條件與 MQMAS 相同。

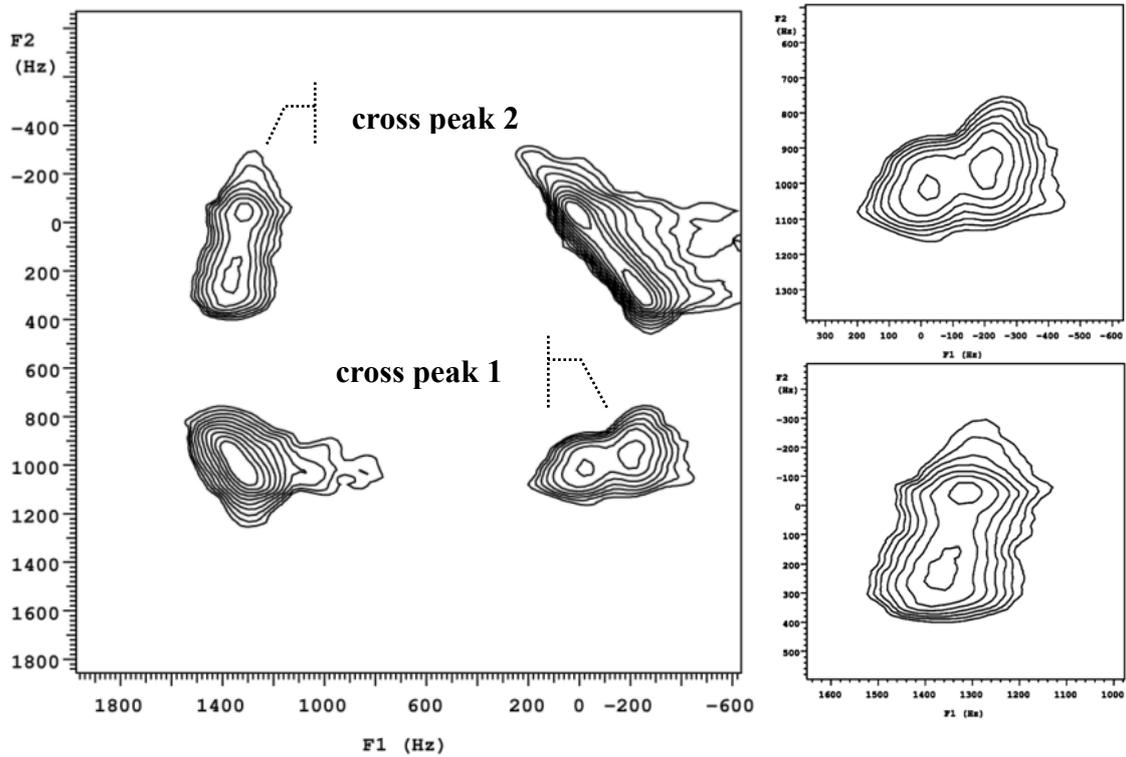


圖. 4-1-48：自旋擴散光譜圖。mixing time = 70 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

c.4 ^{23}Na 之射頻復偶光譜，採用之脈衝條件與自旋擴散實驗相同，

且固定於 mixing time = 70 ms 來進行，則於混合期中的復偶

條件：

i. 硬復偶脈衝

pwrec = 4, 8, 12 μs 。其功率皆為 116.3 kHz。

ii. 軟復偶脈衝

pwrec = 55 μs 。其功率為 14.6 kHz。

pwrec = 30, 65 μs 。其功率皆為 1.4 kHz。

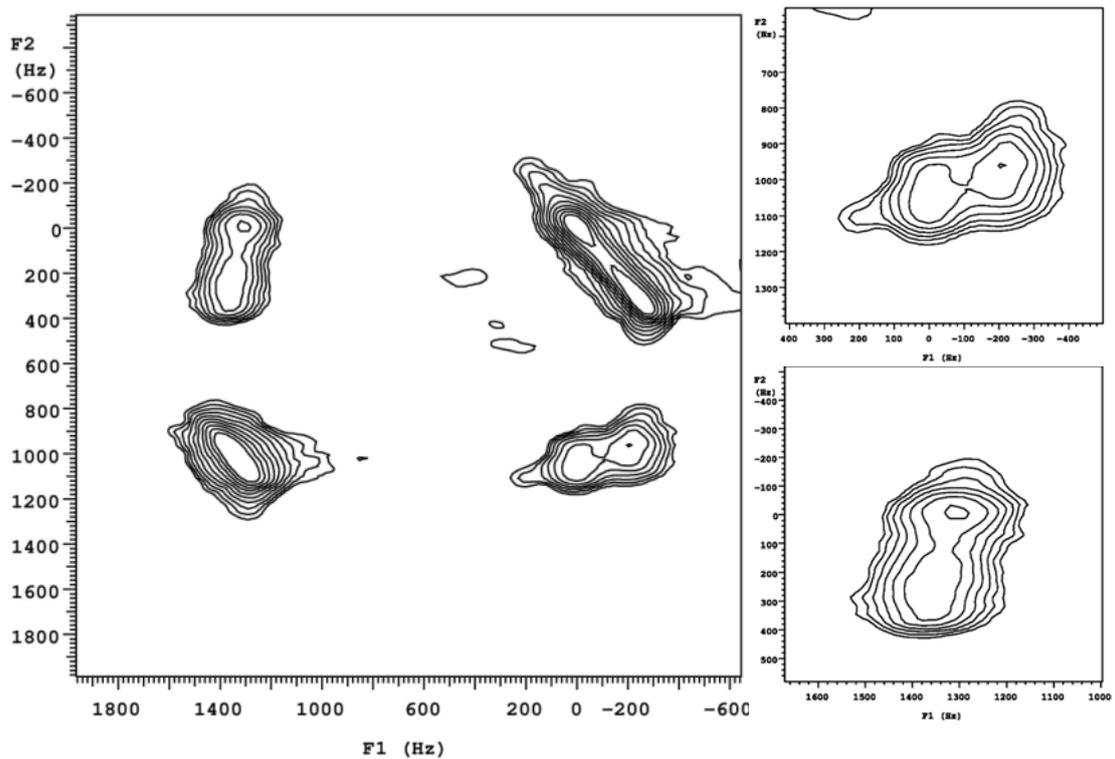


圖. 4-1-49：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μs 。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

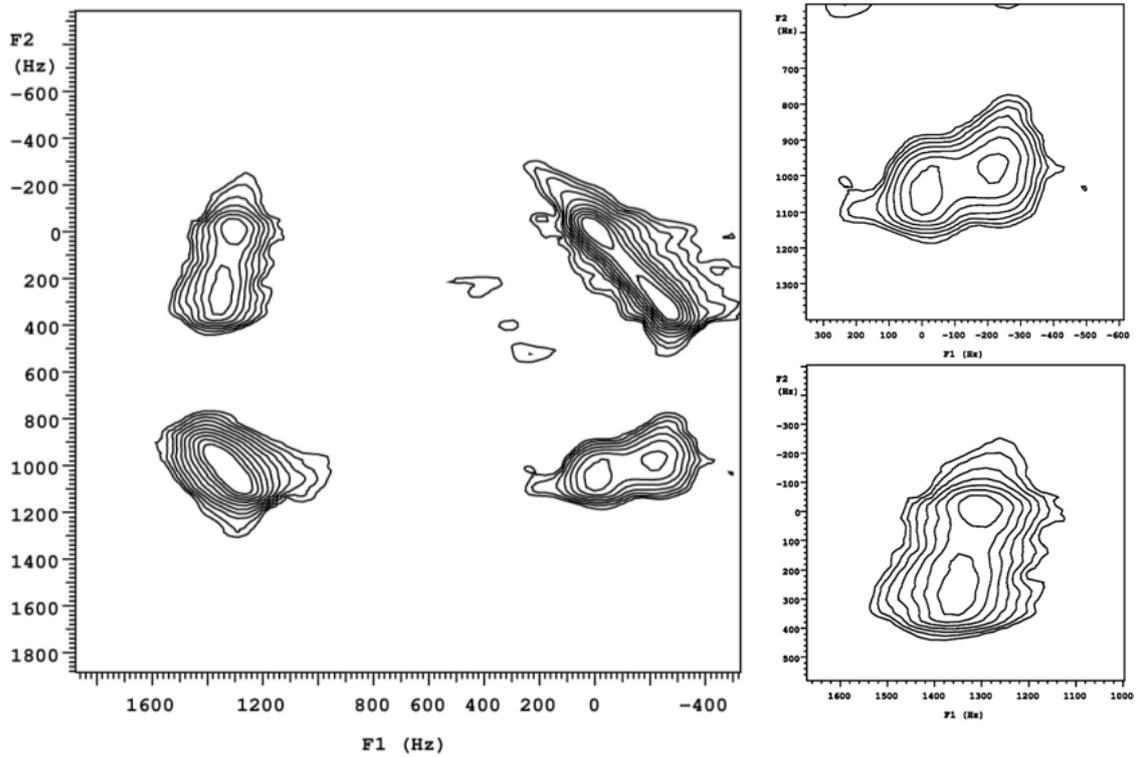


圖. 4-1-50：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

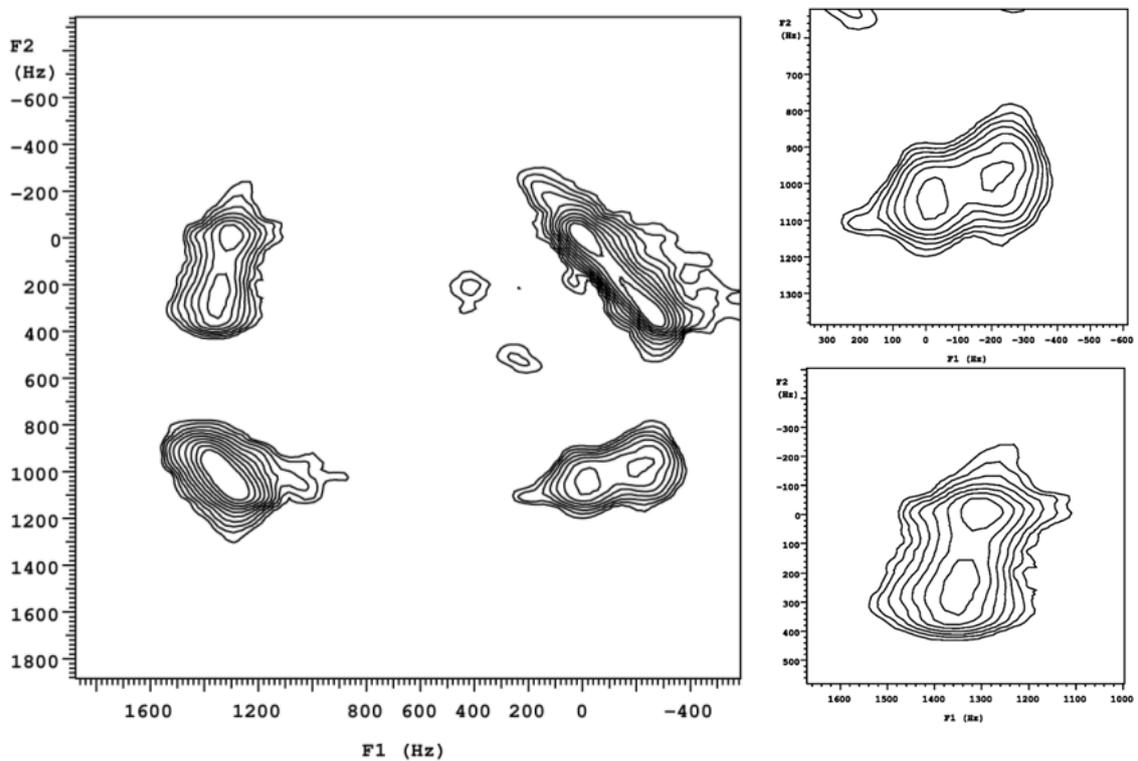


圖. 4-1-51：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

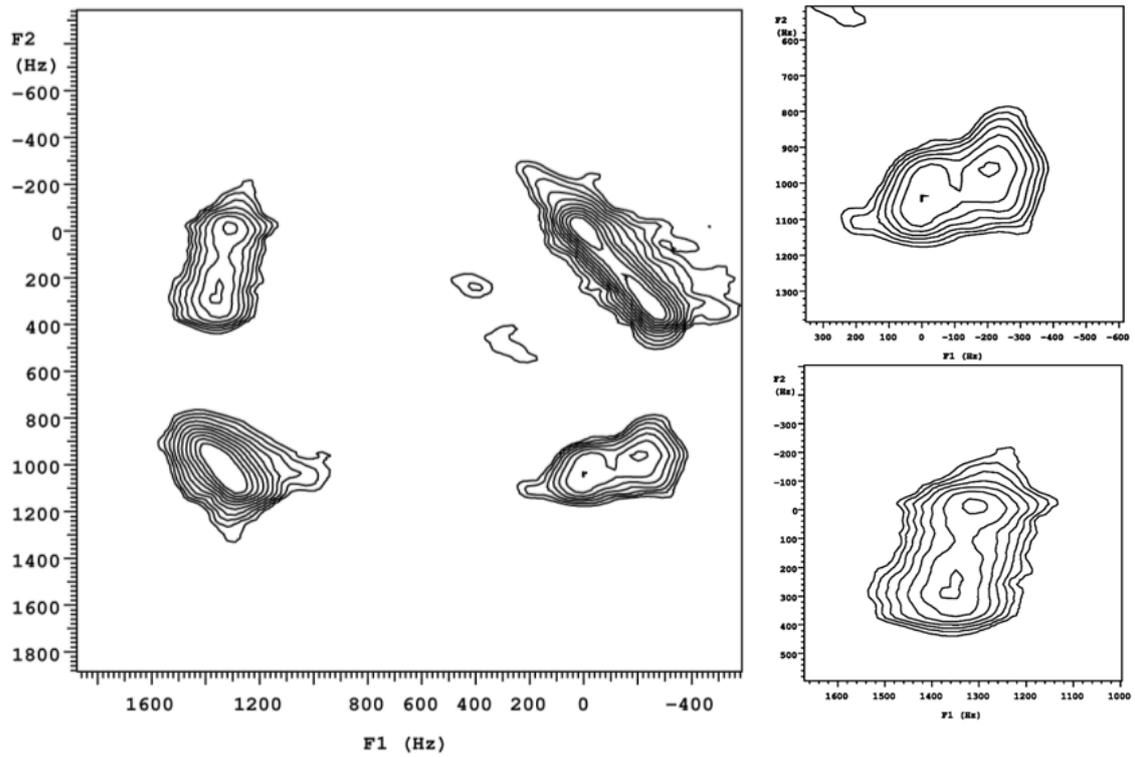


圖. 4-1-52：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

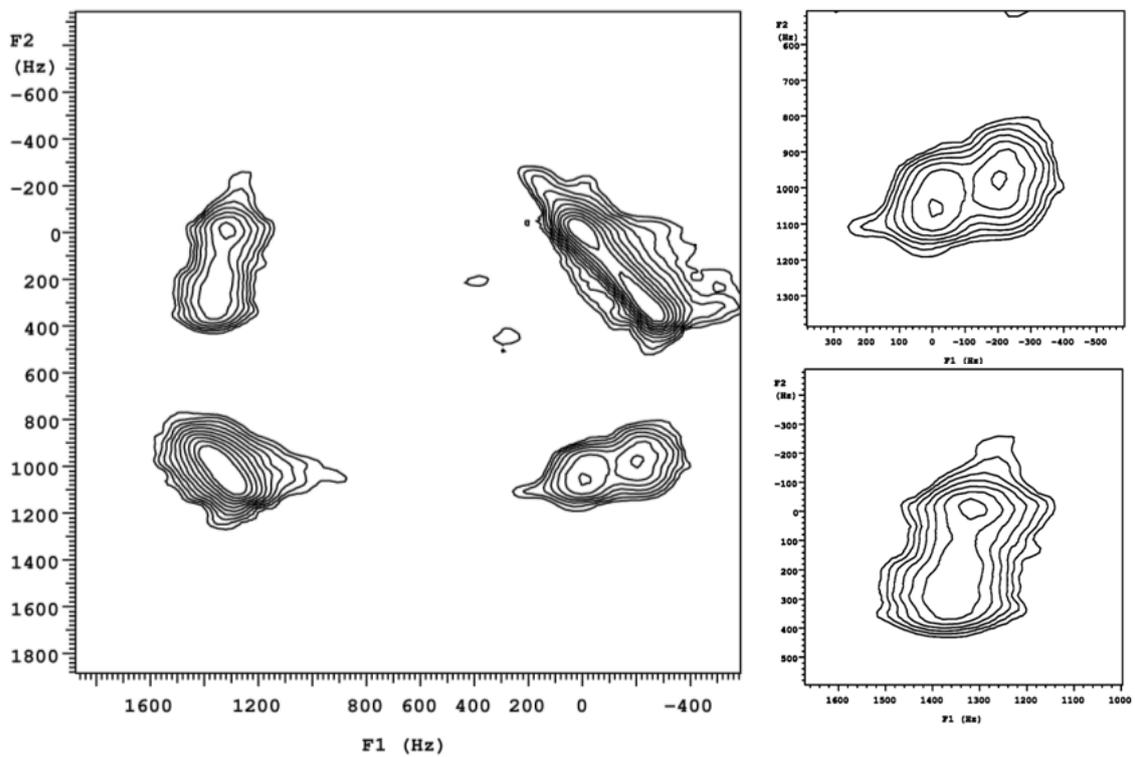


圖. 4-1-53：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

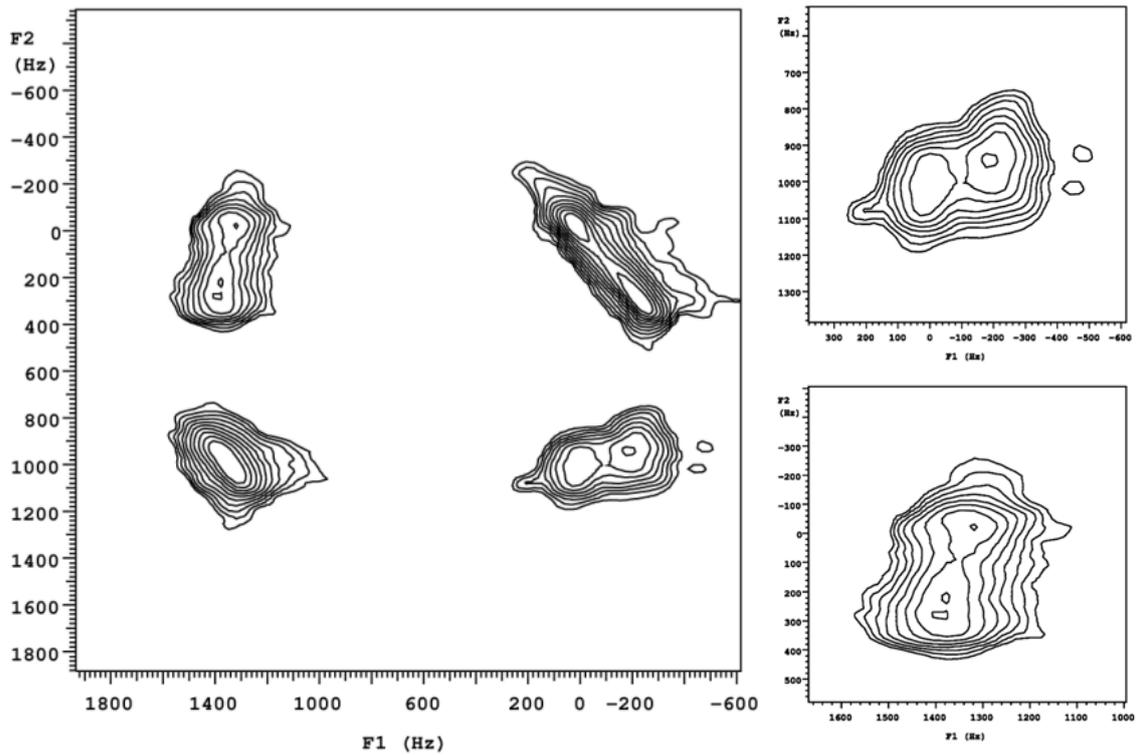


圖. 4-1-54：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

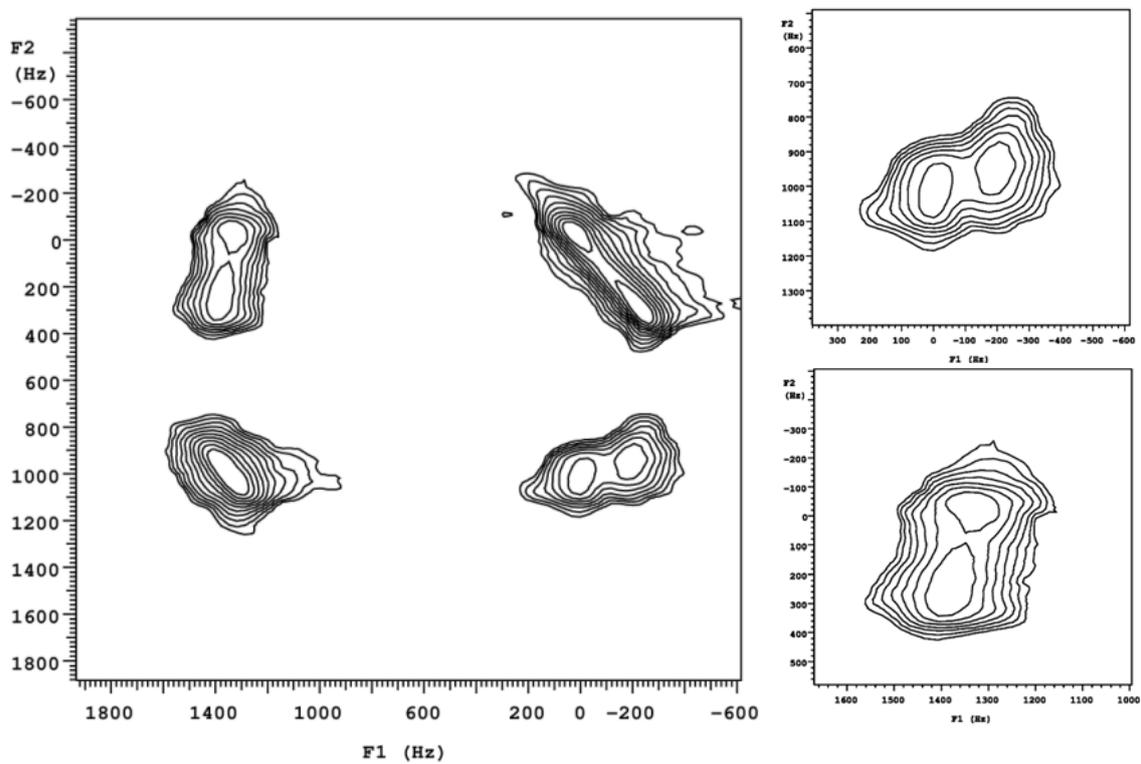


圖. 4-1-55：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

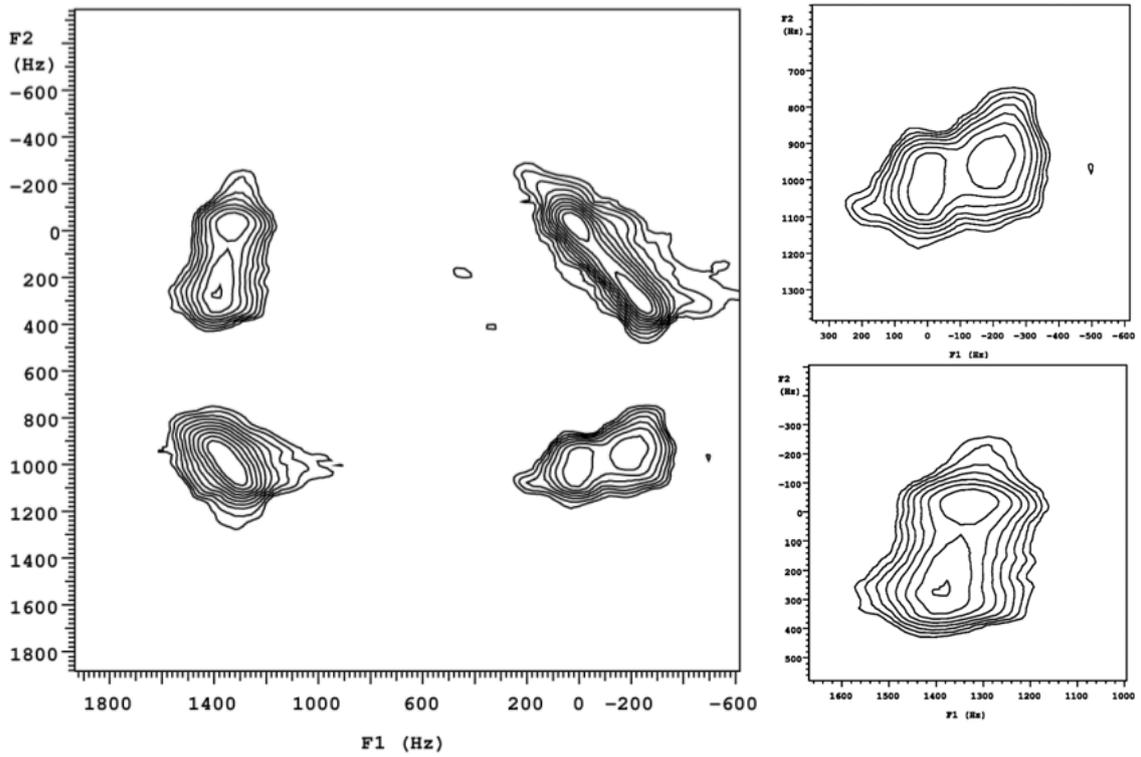


圖. 4-1-56：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

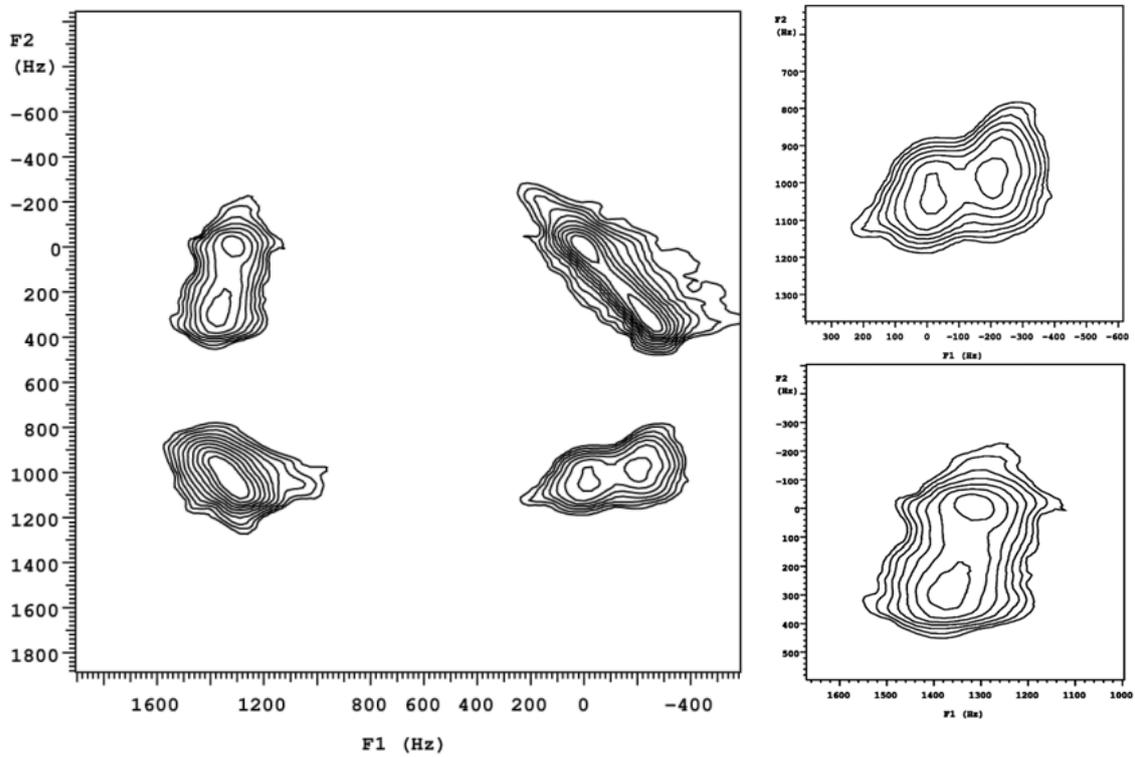


圖. 4-1-57：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

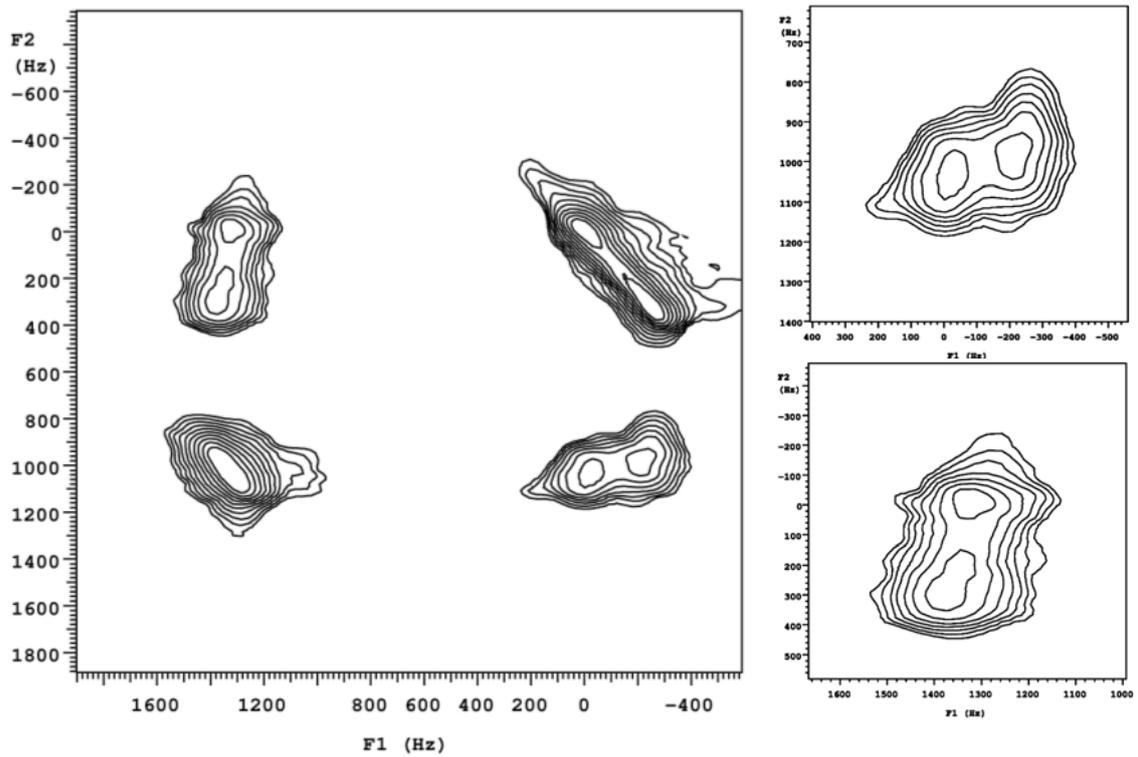


圖. 4-1-58：射頻復偶光譜圖。pwrec = 8 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

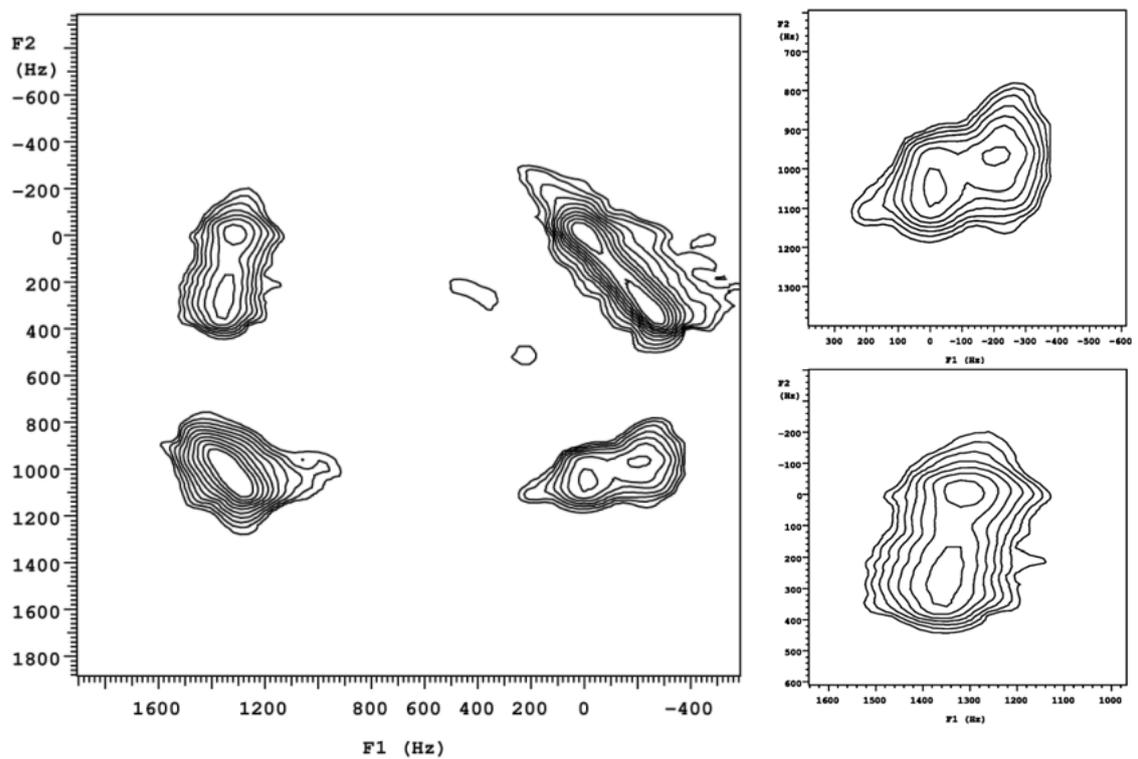


圖. 4-1-59：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

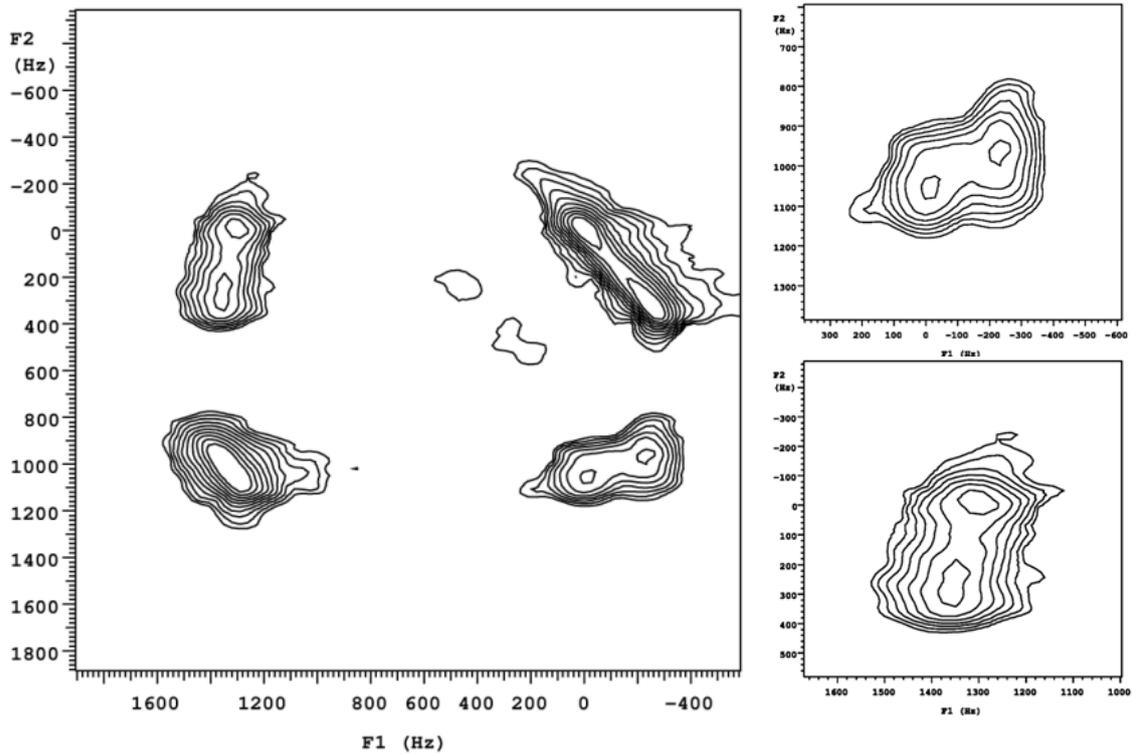


圖. 4-1-60：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

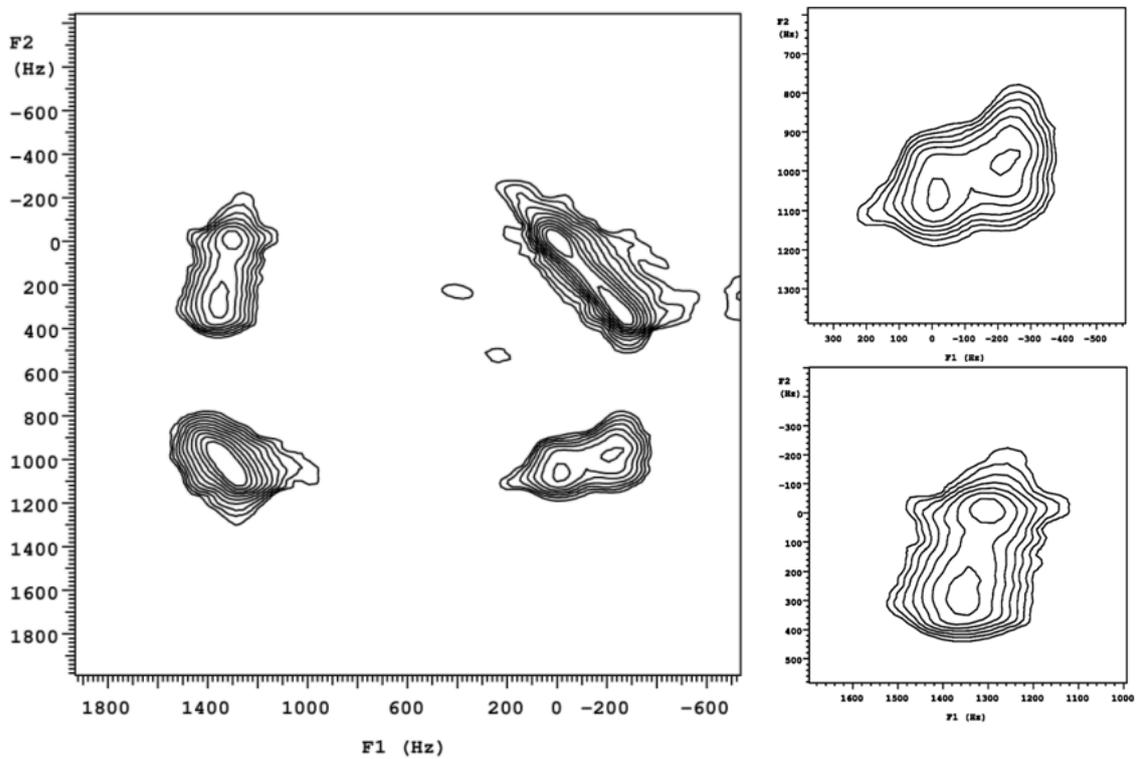


圖. 4-1-61：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

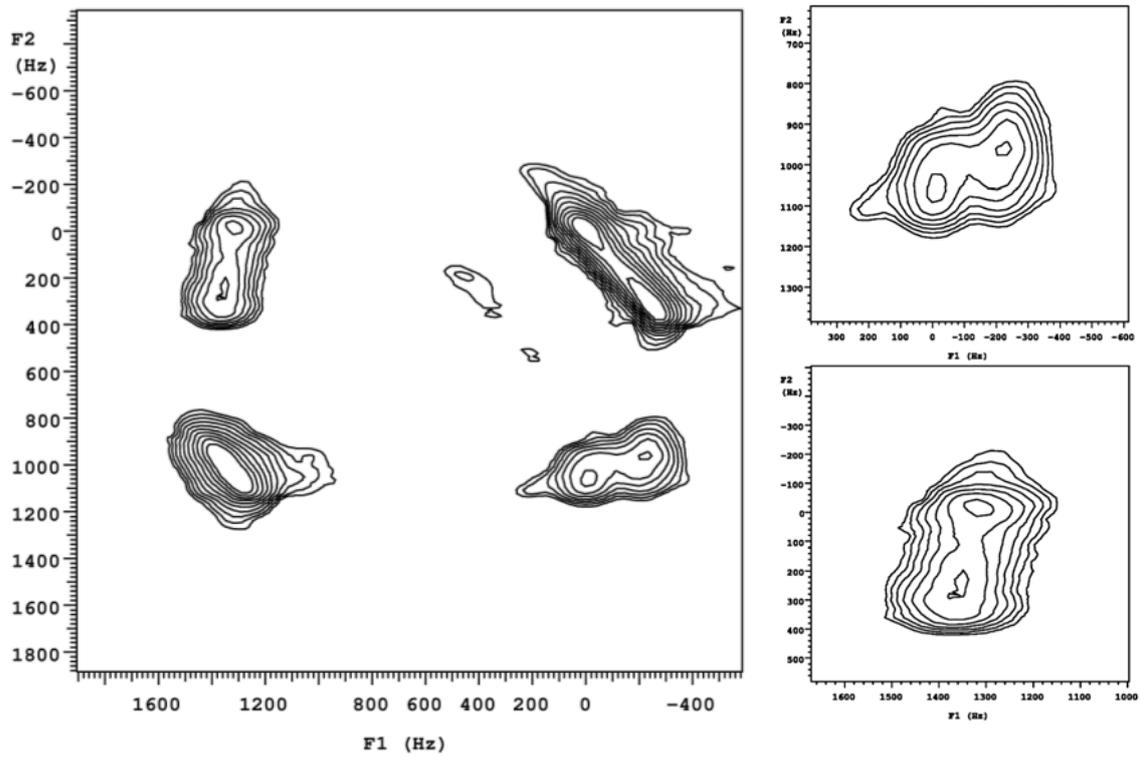


圖. 4-1-62：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

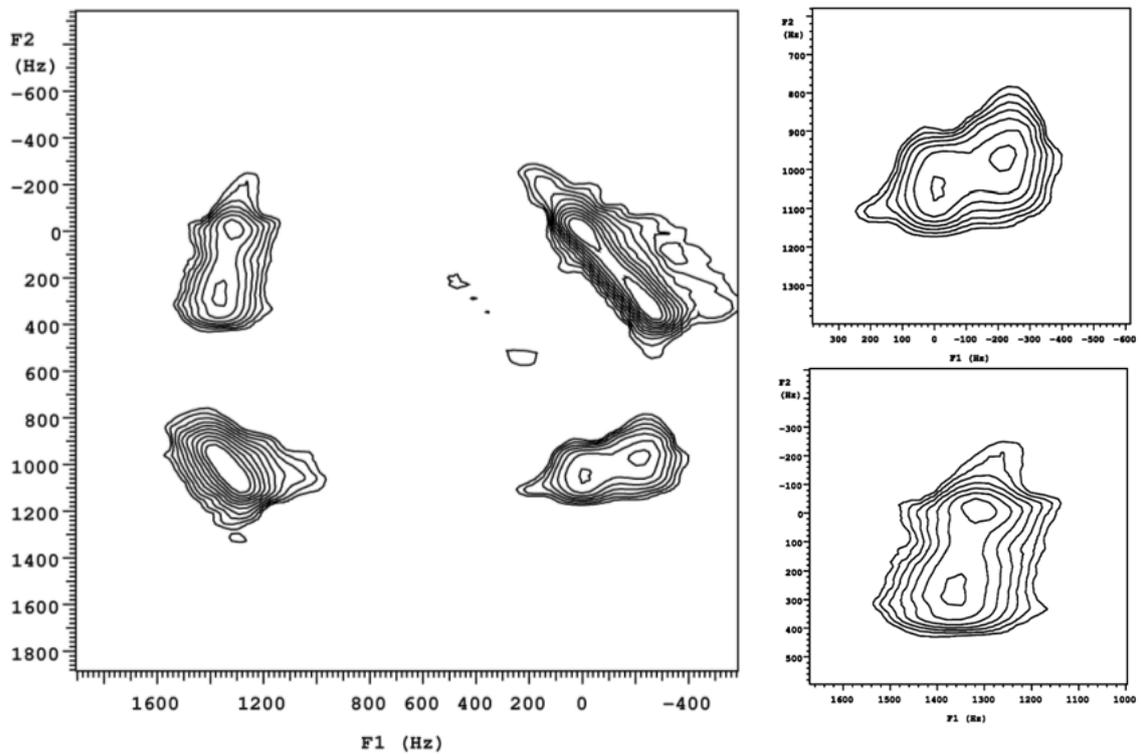


圖. 4-1-63：射頻復偶光譜圖。pwrec = 12 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

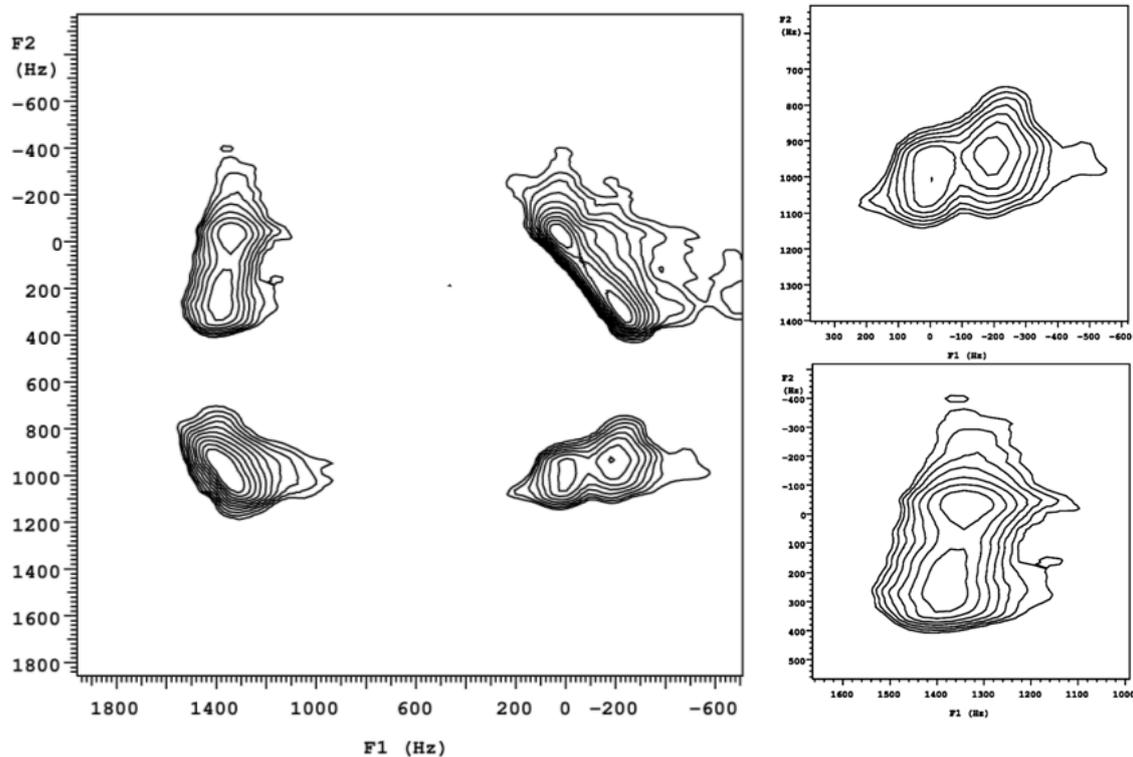


圖. 4-1-64：射頻復偶光譜圖。pwrec = 55 μ s。recoff = 0.2。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

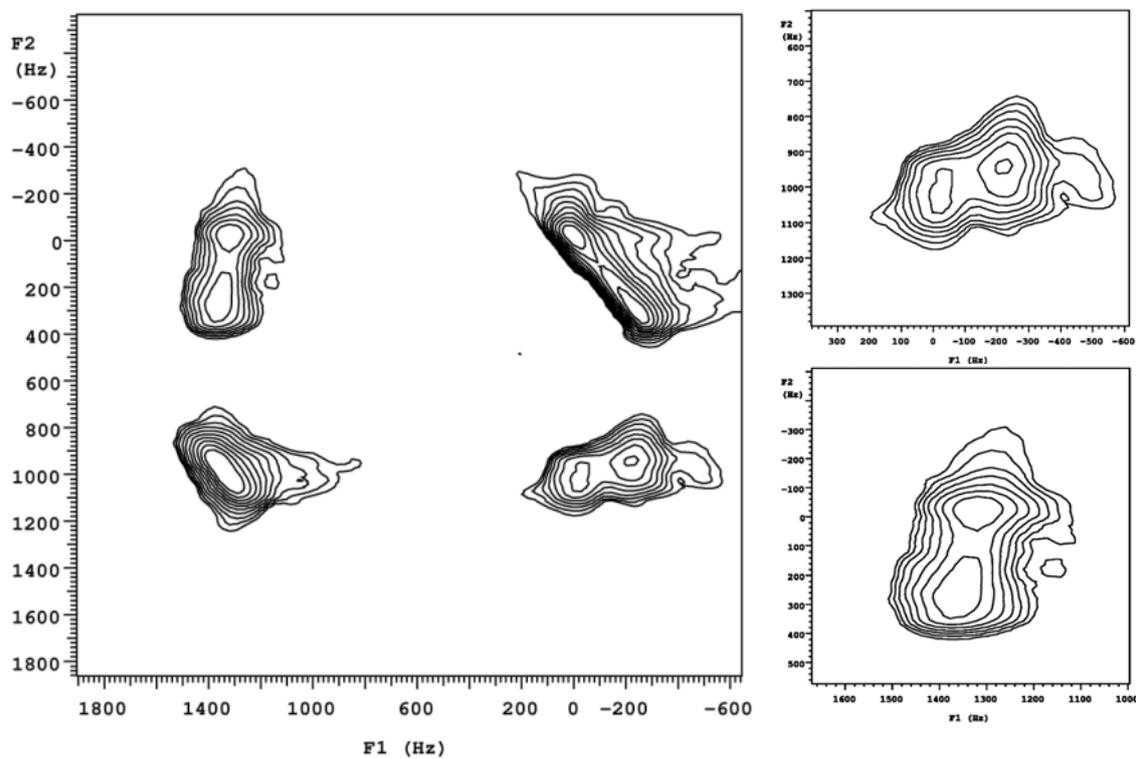


圖. 4-1-65：射頻復偶光譜圖。pwrec = 55 μ s。recoff = 0.6。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

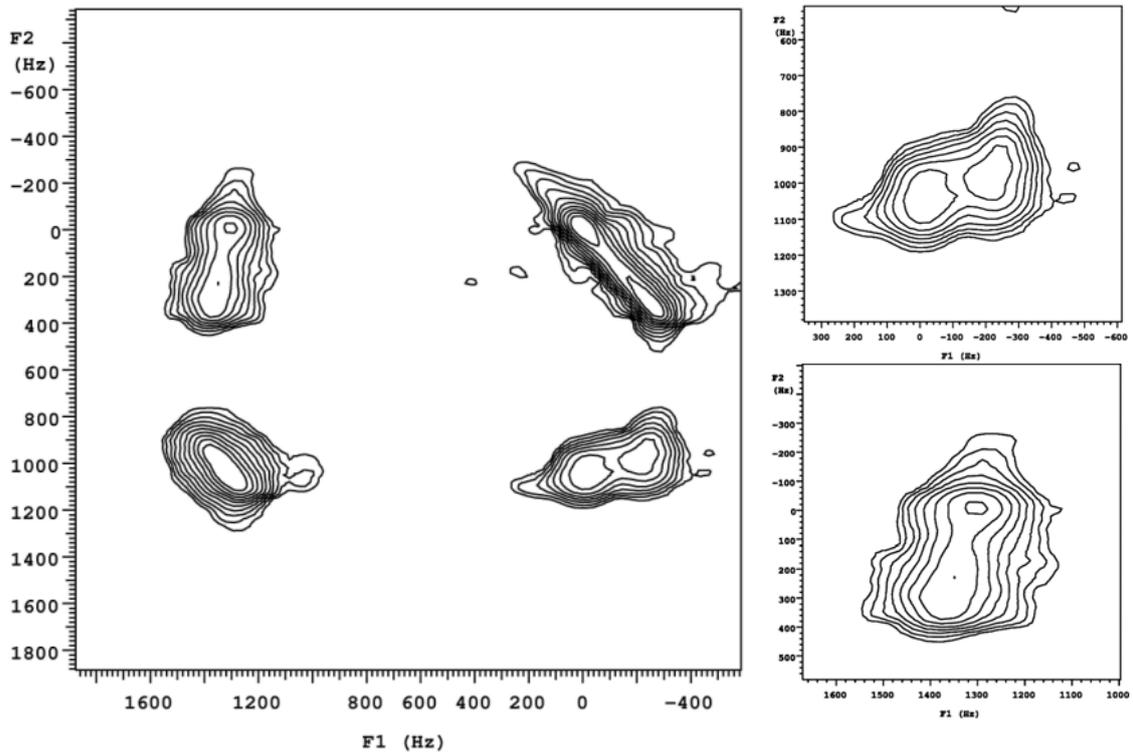


圖. 4-1-66：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

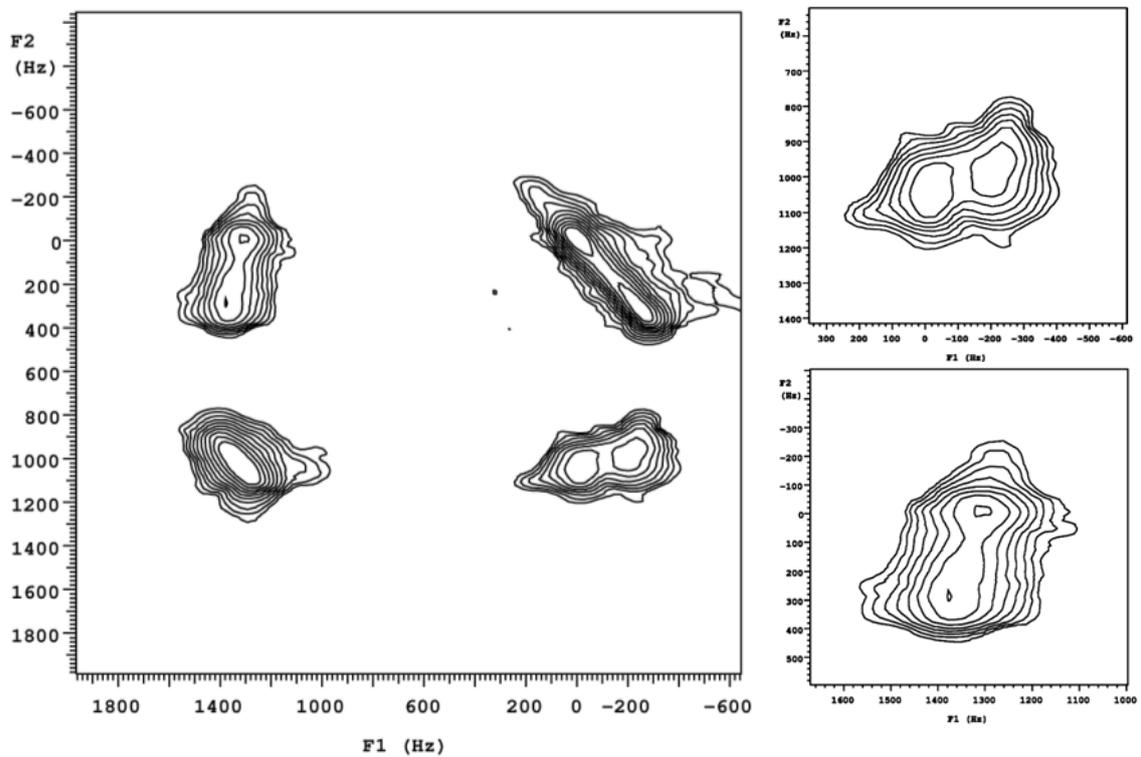


圖. 4-1-67：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

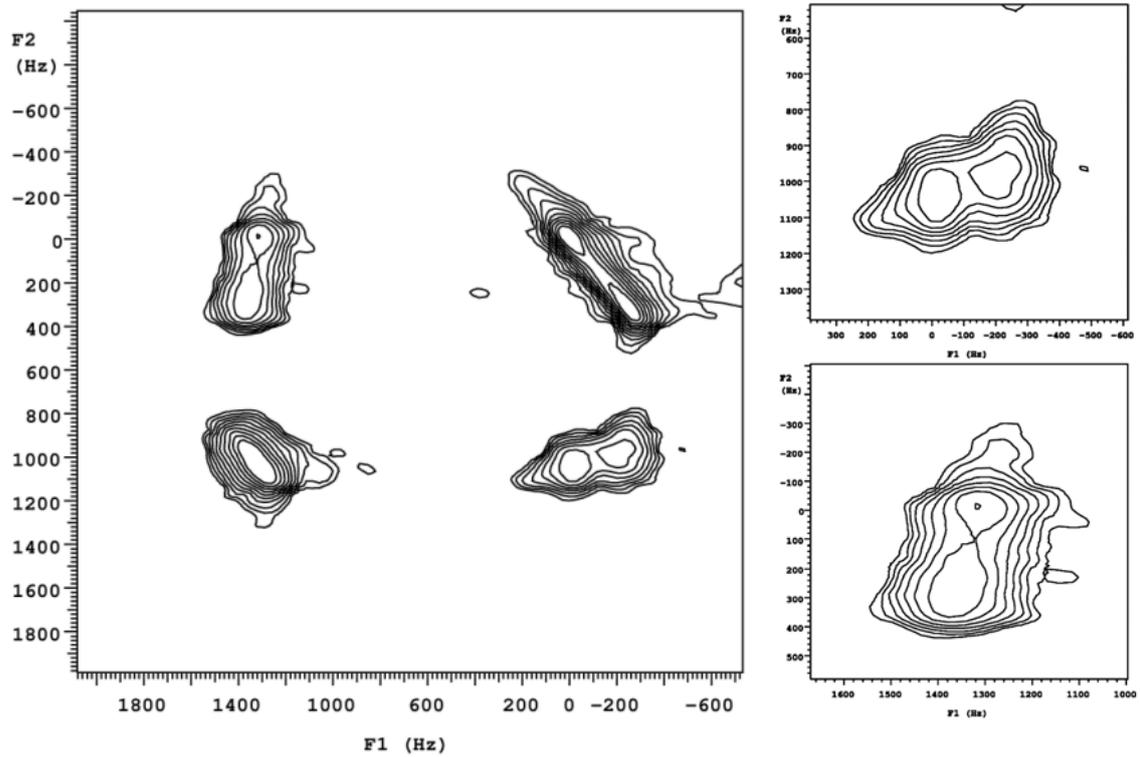


圖. 4-1-68：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoeff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

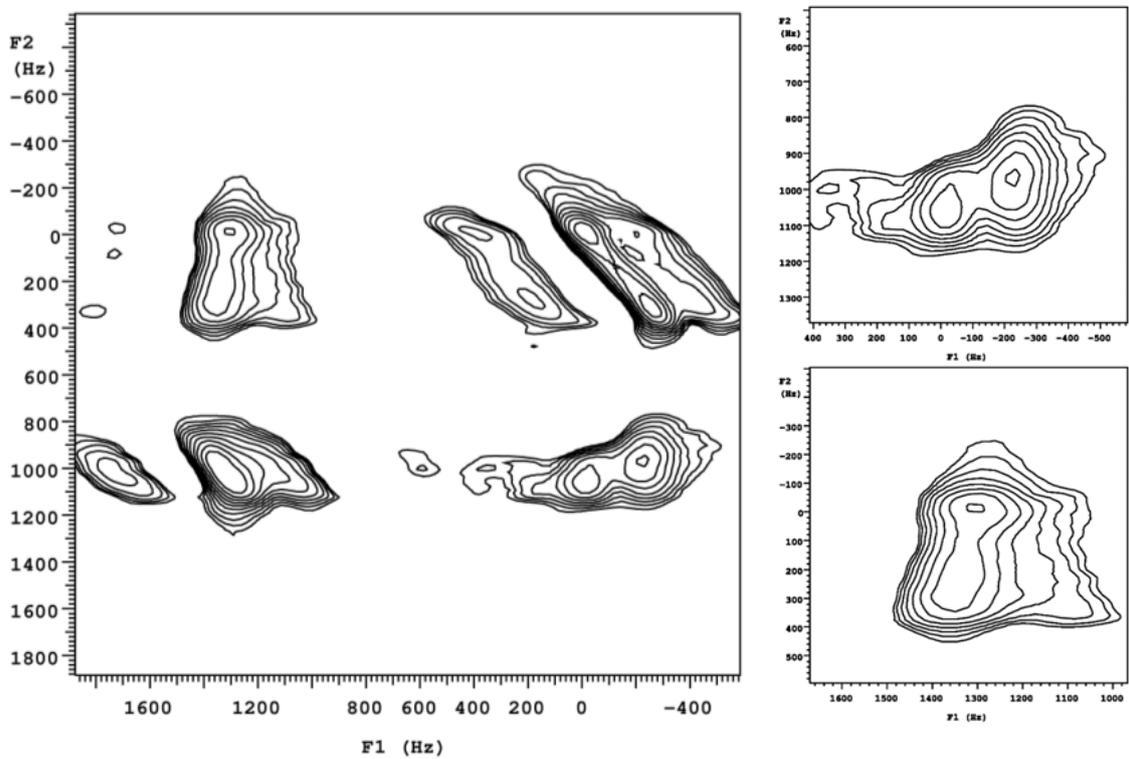


圖. 4-1-69：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoeff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

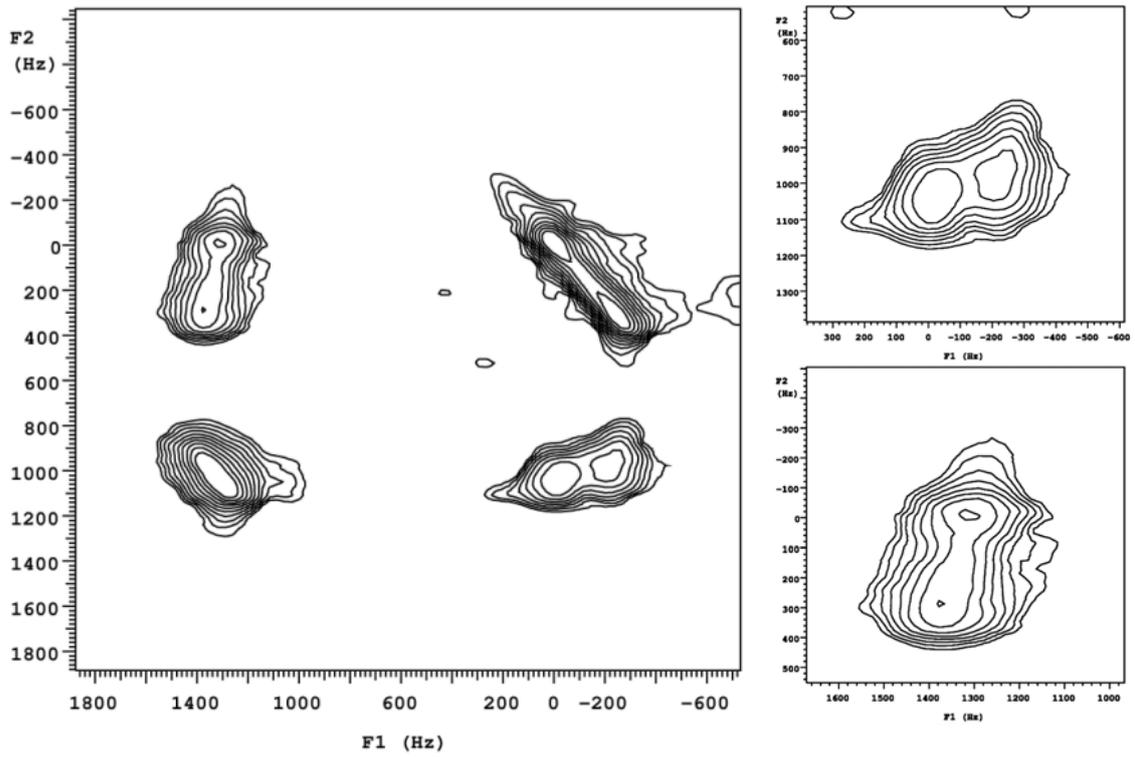


圖. 4-1-70：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

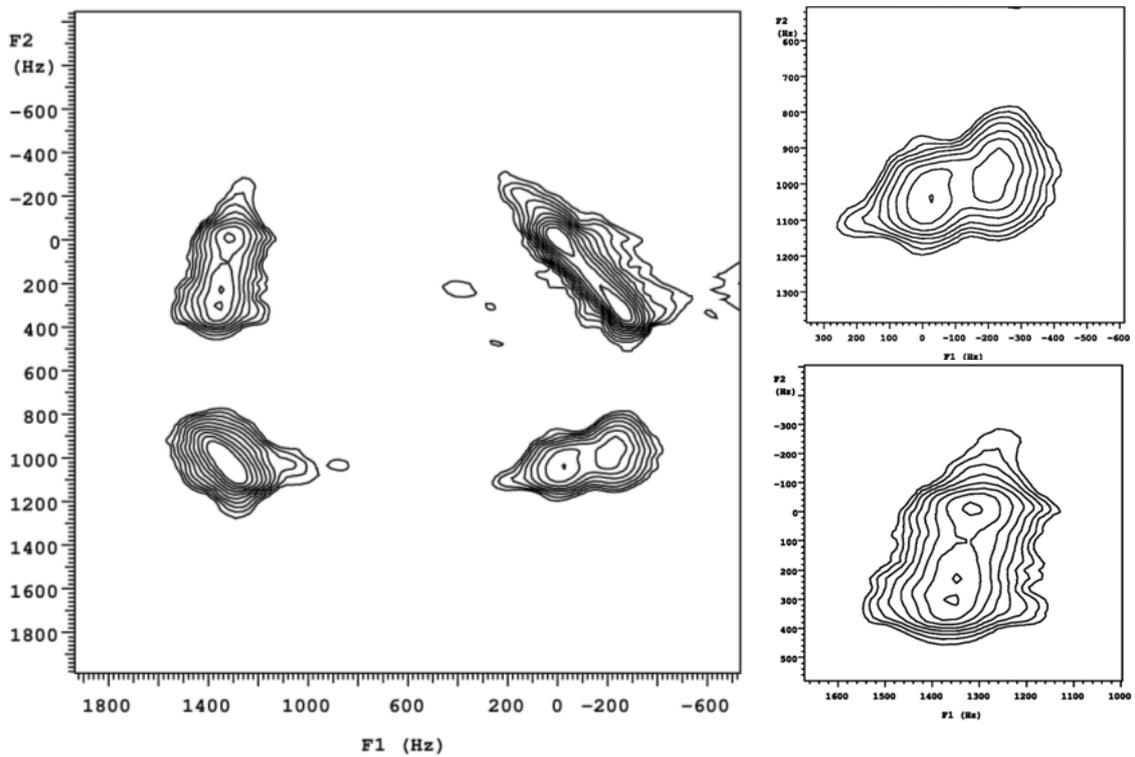


圖. 4-1-71：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

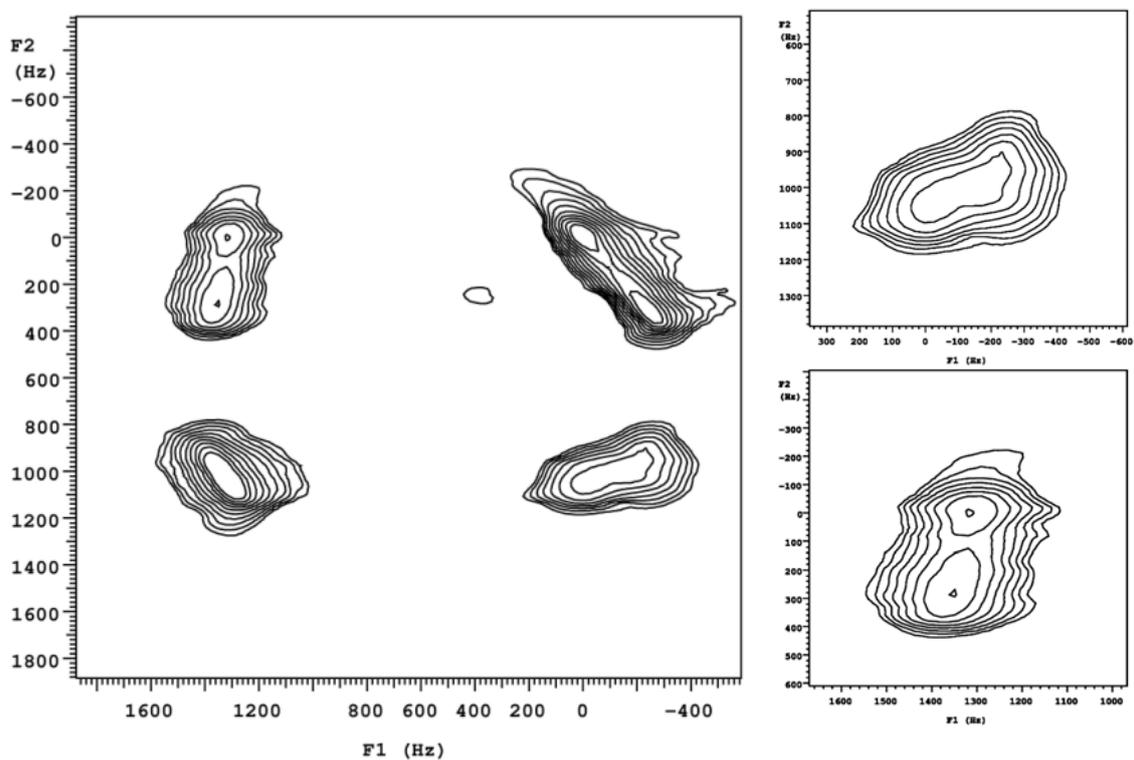


圖. 4-1-72：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

d. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ：

d.1 ^{11}B 之一維 MAS 光譜

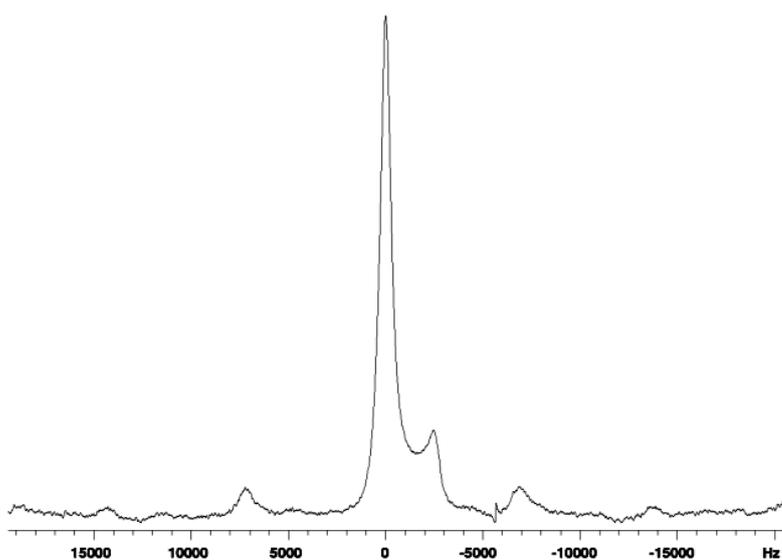


圖. 4-1-73：轉速為 7 kHz，pw = 0.6 μ s，功率為 416.7 kHz。

d.2 ^{11}B 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 7 kHz，

延遲時間 $d1 = 1\text{ s}$ ，

$nt = 144$ ， $ni = 160$ ，

i. 第一道激發脈衝 $pw3q1 = 4.5\ \mu\text{s}$ 及其功率為 416.7 kHz，

第二道混合脈衝 $pw3q2 = 1.9\ \mu\text{s}$ 及其功率為 416.7 kHz，

最後一道脈衝 $pws2 = 16\ \mu\text{s}$ 及其功率為 23.4 kHz。

ii. 第一道激發脈衝 $pw3q1 = 5.0\ \mu\text{s}$ 及其功率為 416.7 kHz，

第二道混合脈衝 $pw3q2 = 4.8\ \mu\text{s}$ 及其功率為 416.7 kHz，

最後一道脈衝 $pws2 = 2.1\ \mu\text{s}$ 及其功率為 234.3 kHz。

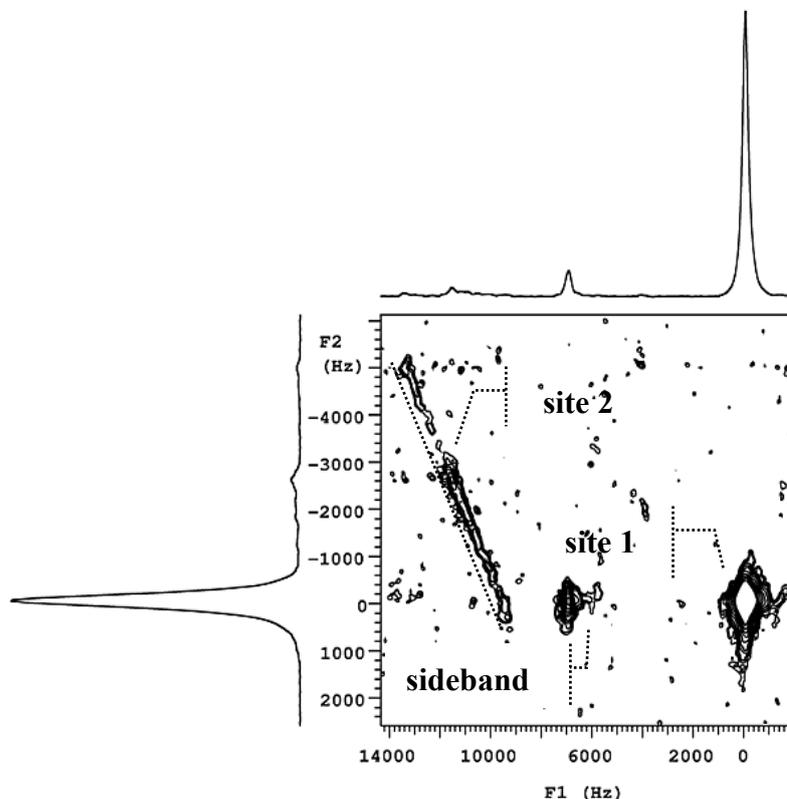


圖. 4-1-74：以(i)為脈衝條件所得 MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

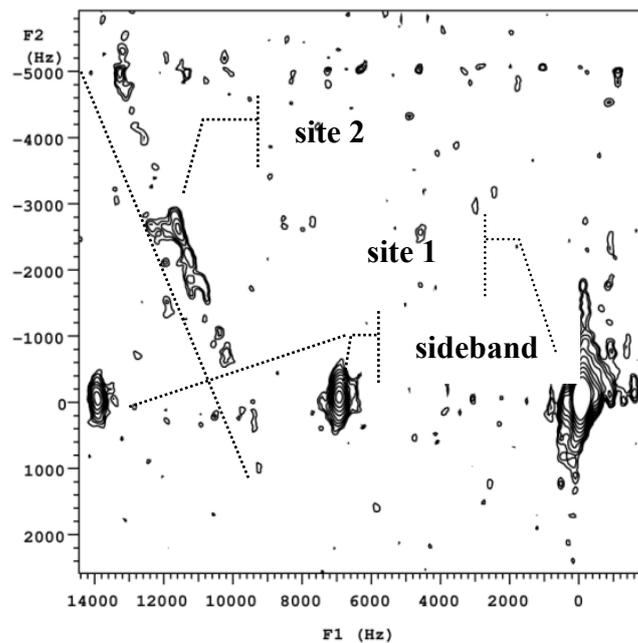


圖. 4-1-75：以(ii)為脈衝條件所得 MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

d.3 ^{11}B 之自旋擴散光譜，採用的脈衝條件與 MQMAS 相同，以 70 ms 的混合時間(mixing time)實驗所得到的光譜。

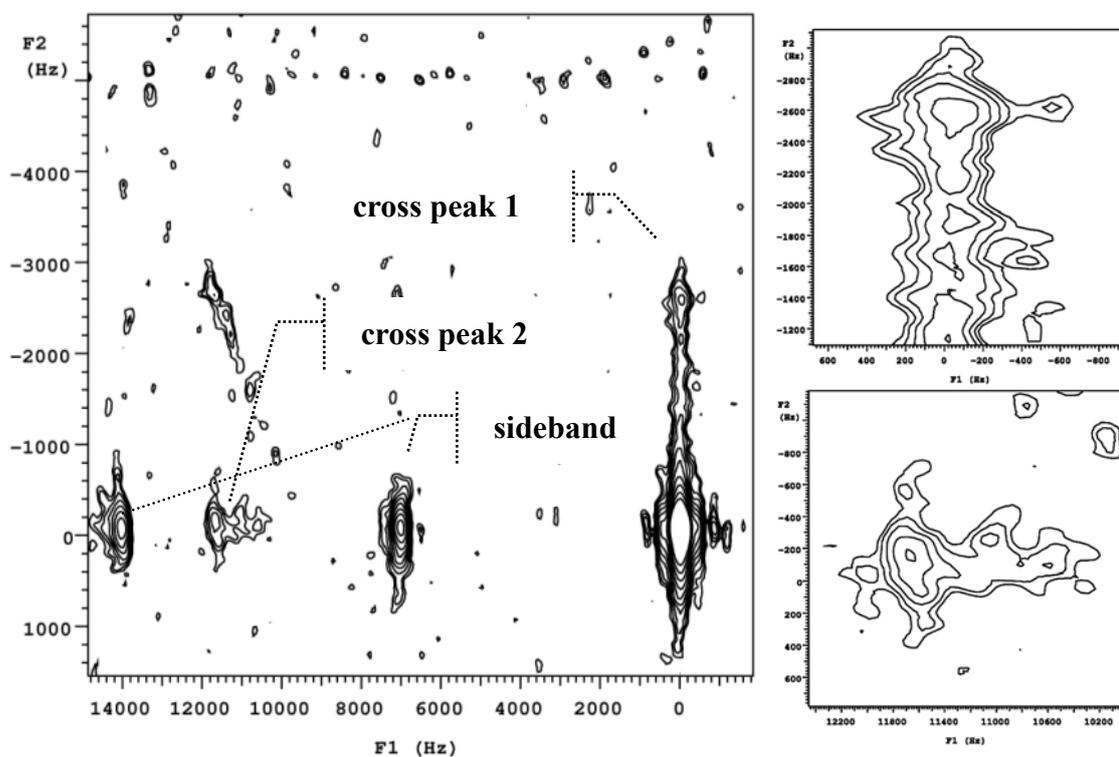


圖. 4-1-76：採用 MQMAS(ii)脈衝條件所得自旋擴散光譜圖。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

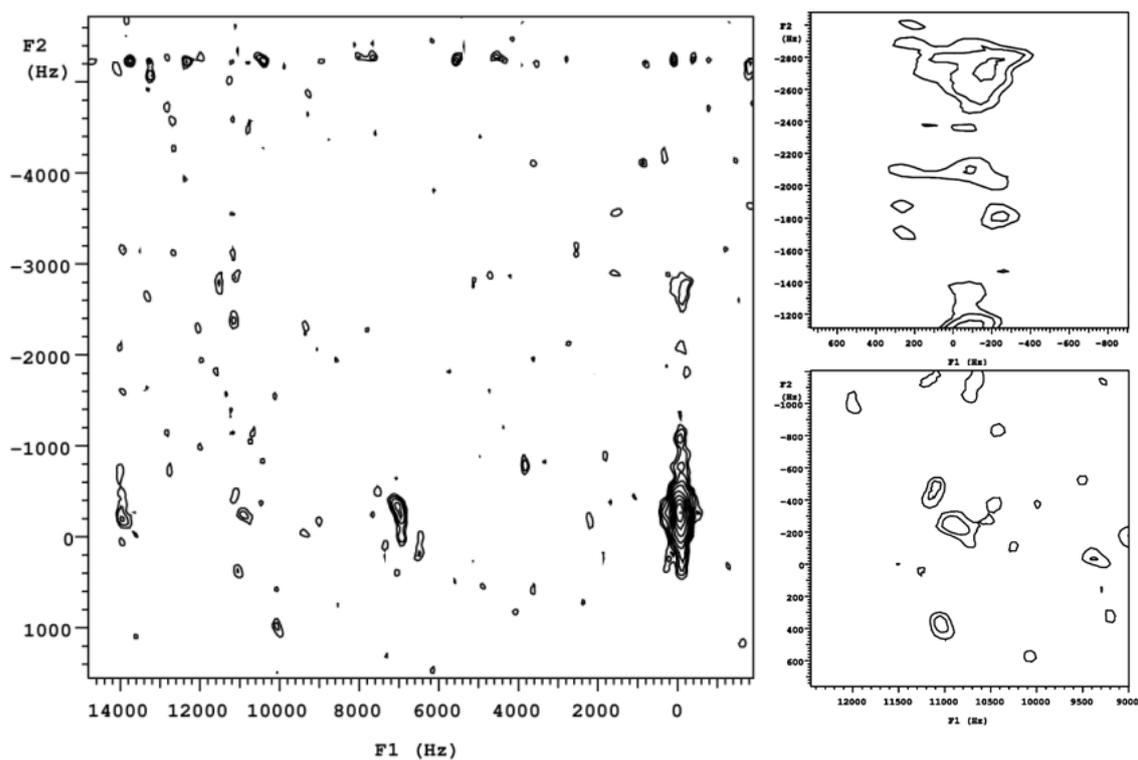


圖. 4-1-77：採用 MQMAS(i)脈衝條件所得自旋擴散光譜圖。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

d.4 ^{11}B 之射頻復偶光譜，沿用 MQMAS(ii)脈衝條件進行的自旋

擴散實驗，固定 mixing time = 70 ms，則混合期中的復偶條件：

i. 硬復偶脈衝

pwrec = 2, 6 μs 。其功率皆為 116.3 kHz。

ii. 軟復偶脈衝

pwrec = 15 μs 。其功率為 0.46 kHz。

iii. 軟復偶脈衝

pwrec = 30, 65 μs 。其功率皆為 1.4 kHz。

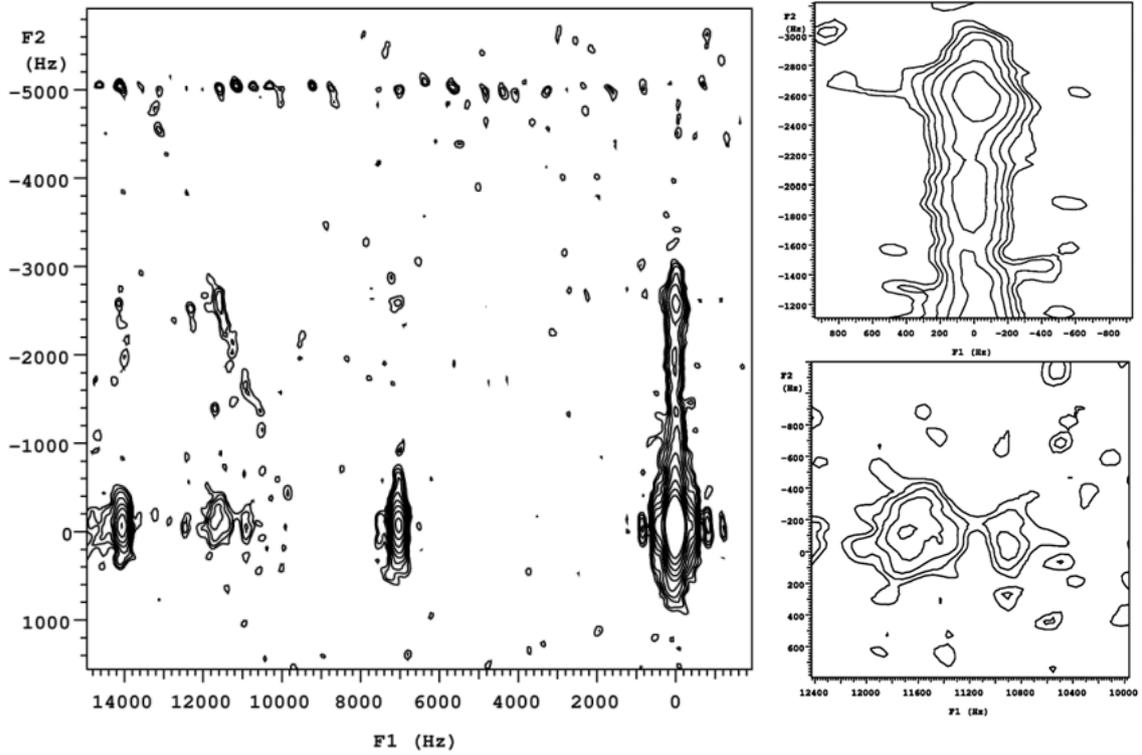


圖. 4-1-78：射頻復偶光譜圖。pwrec = 2 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

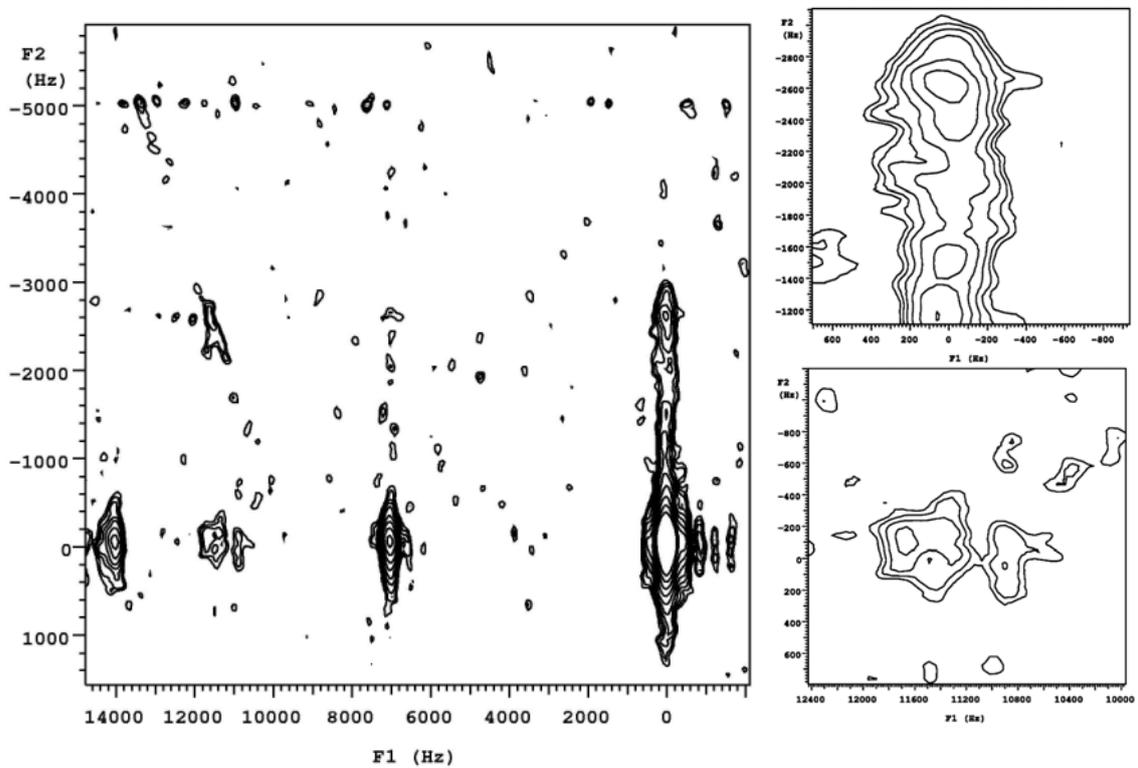


圖. 4-1-79：射頻復偶光譜圖。pwrec = 2 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

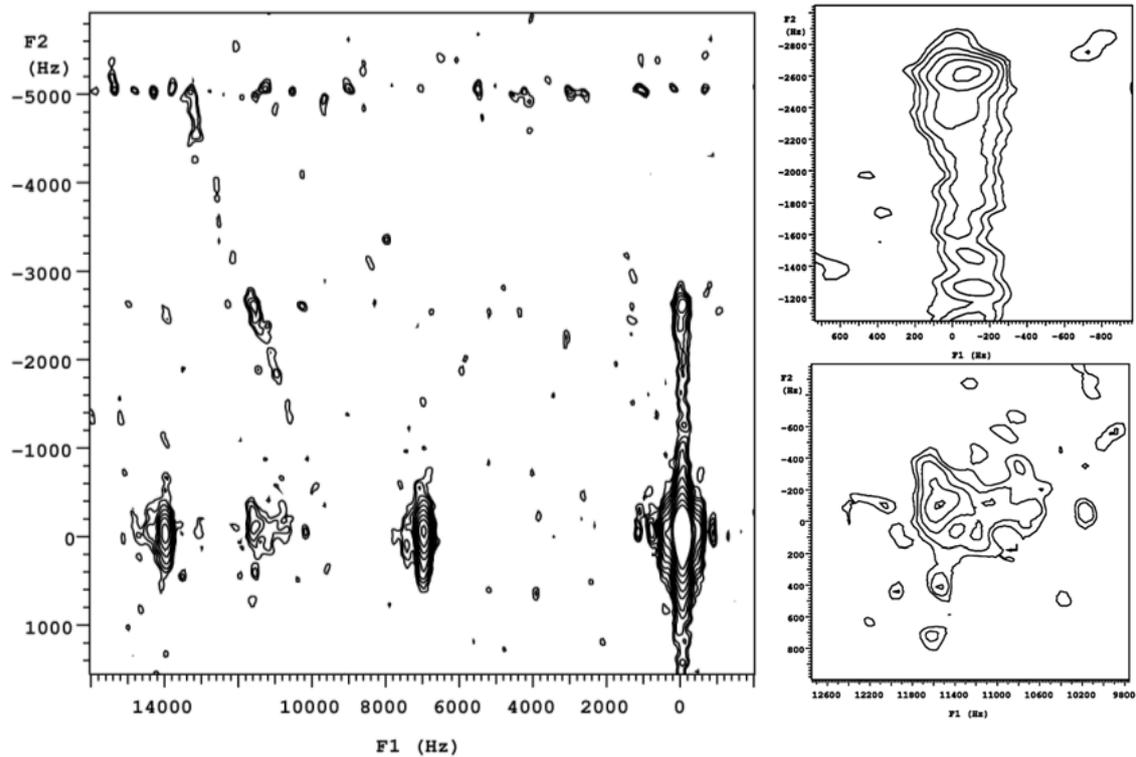


圖. 4-1-80：射頻復偶光譜圖。pwrec = 2 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

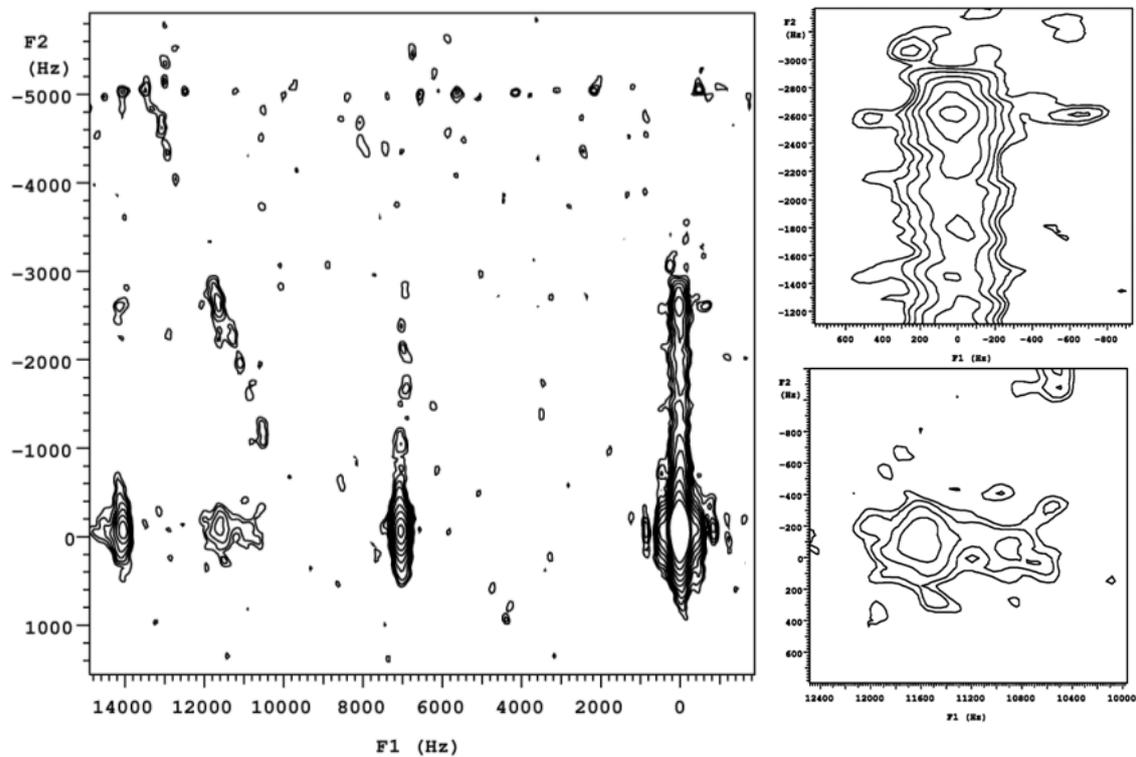


圖. 4-1-81：射頻復偶光譜圖。pwrec = 2 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

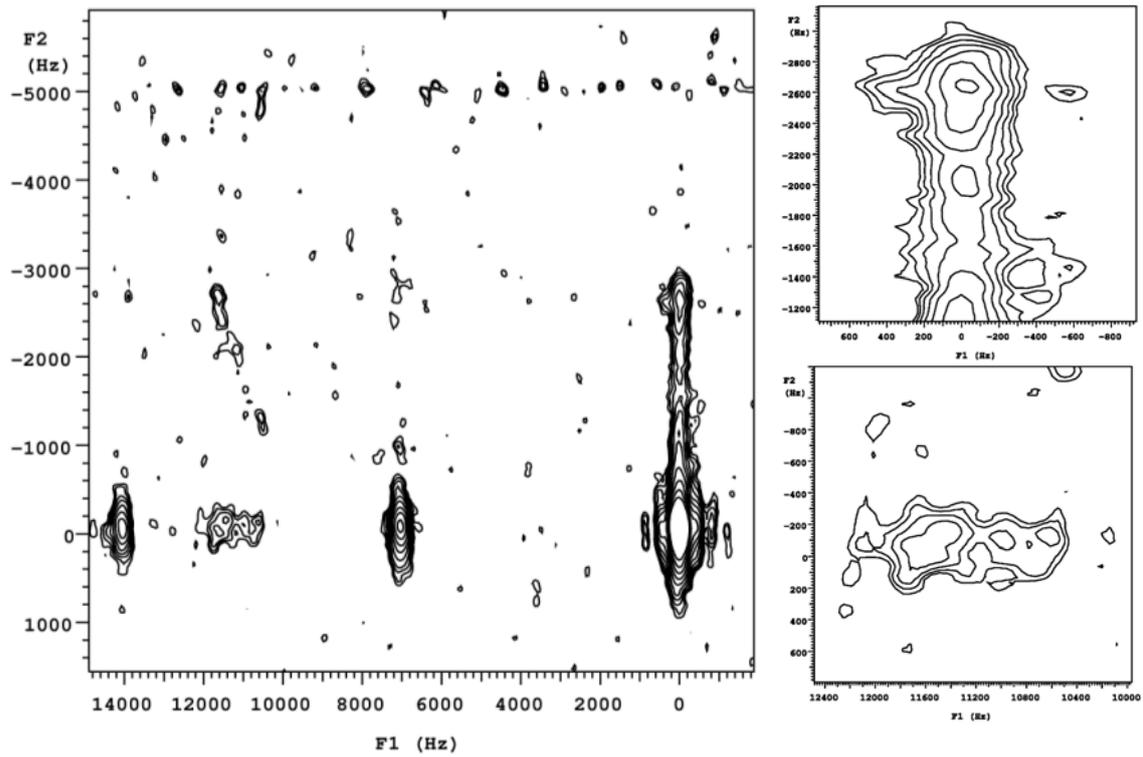


圖. 4-1-82：射頻復偶光譜圖。pwrec = 2 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

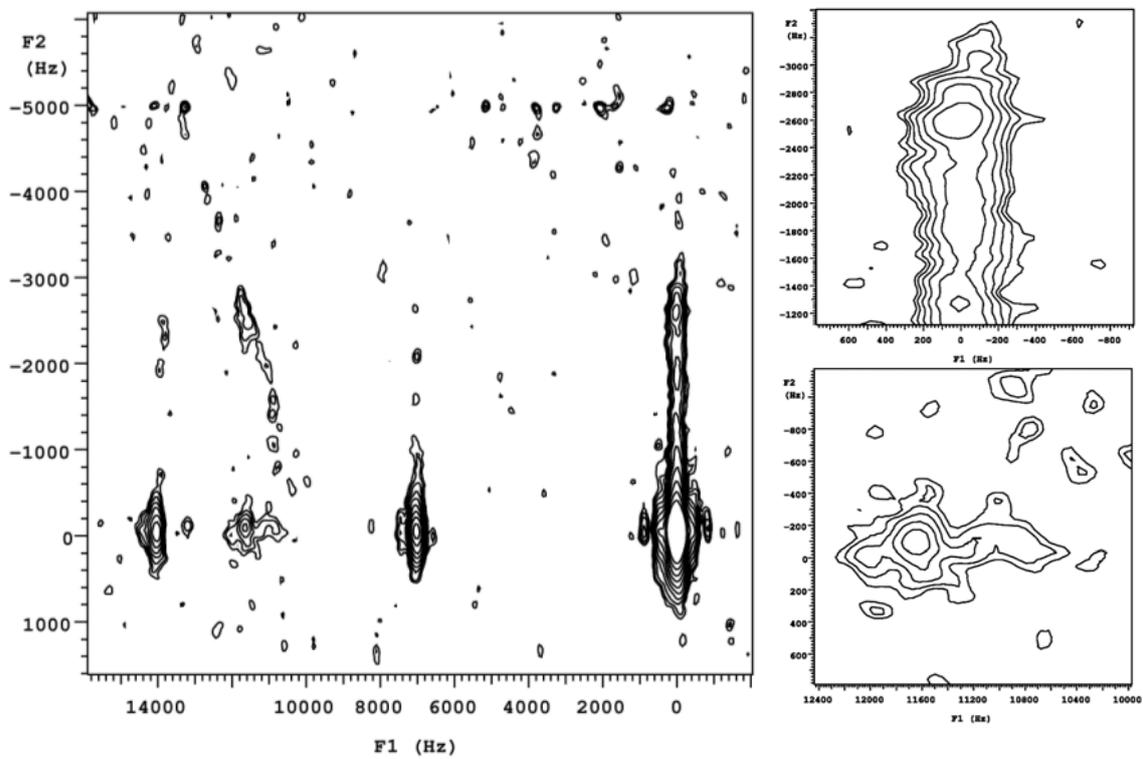


圖. 4-1-83：射頻復偶光譜圖。pwrec = 6 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

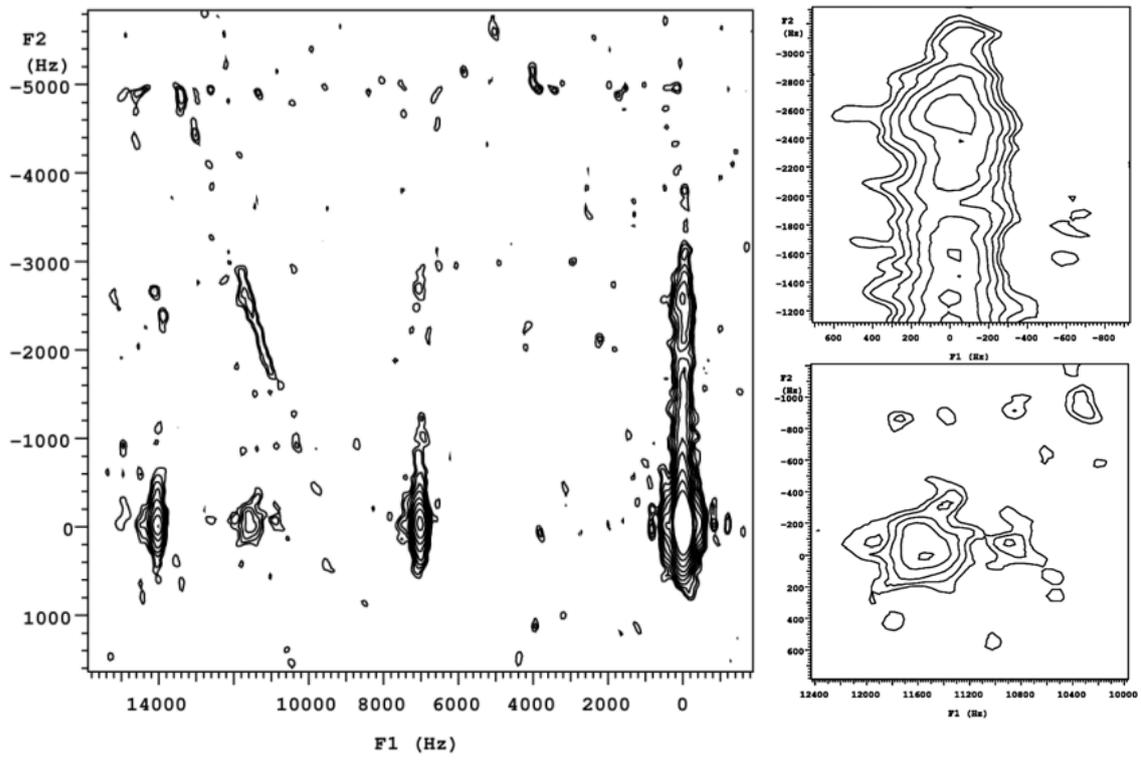


圖. 4-1-84：射頻復偶光譜圖。pwrec = 6 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

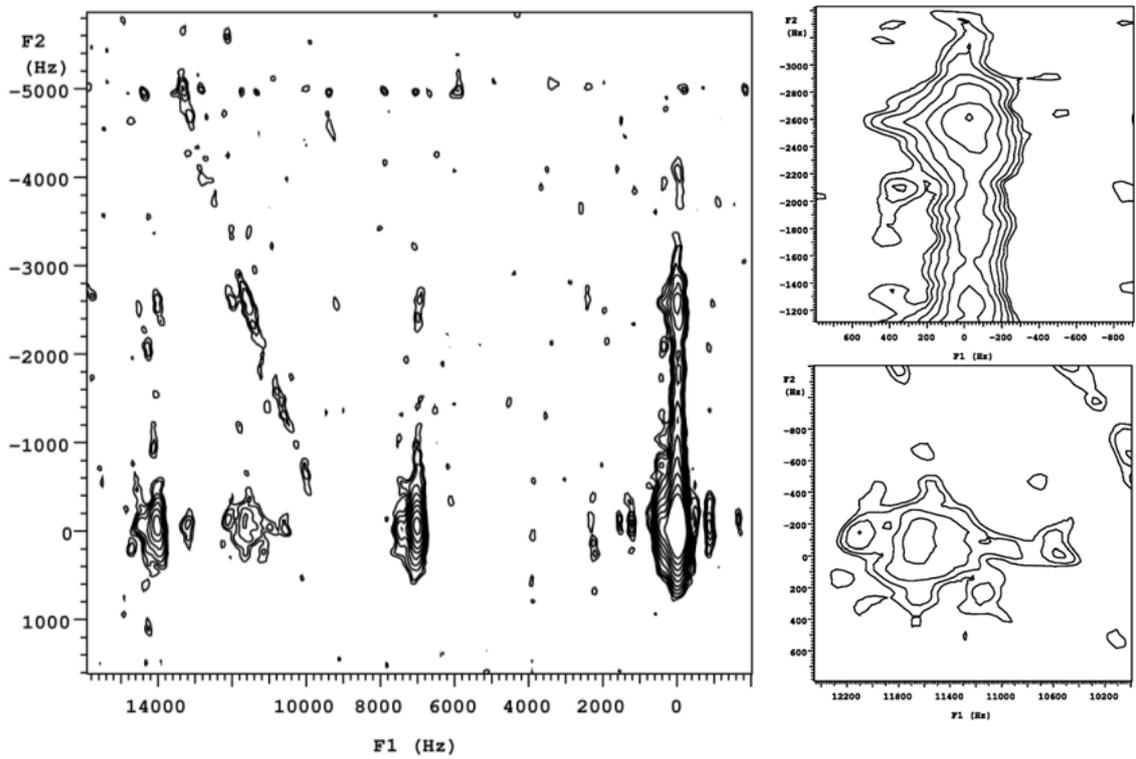


圖. 4-1-85：射頻復偶光譜圖。pwrec = 6 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

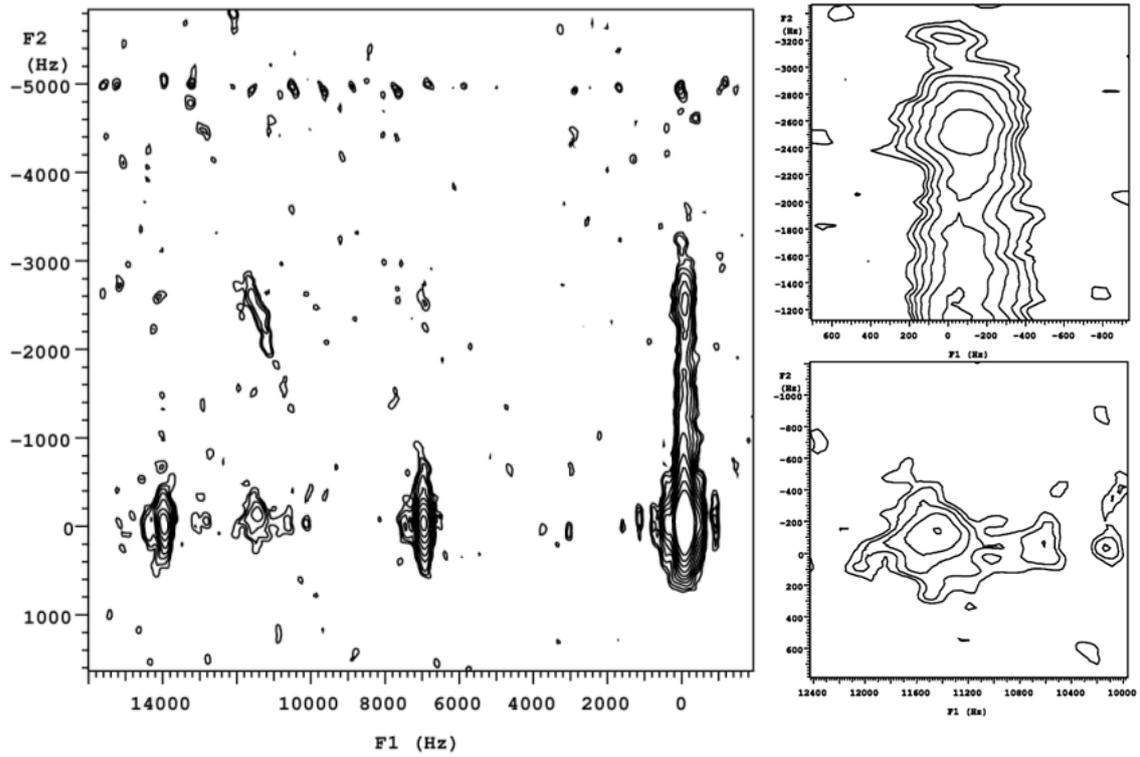


圖. 4-1-86：射頻復偶光譜圖。pwrec = 6 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

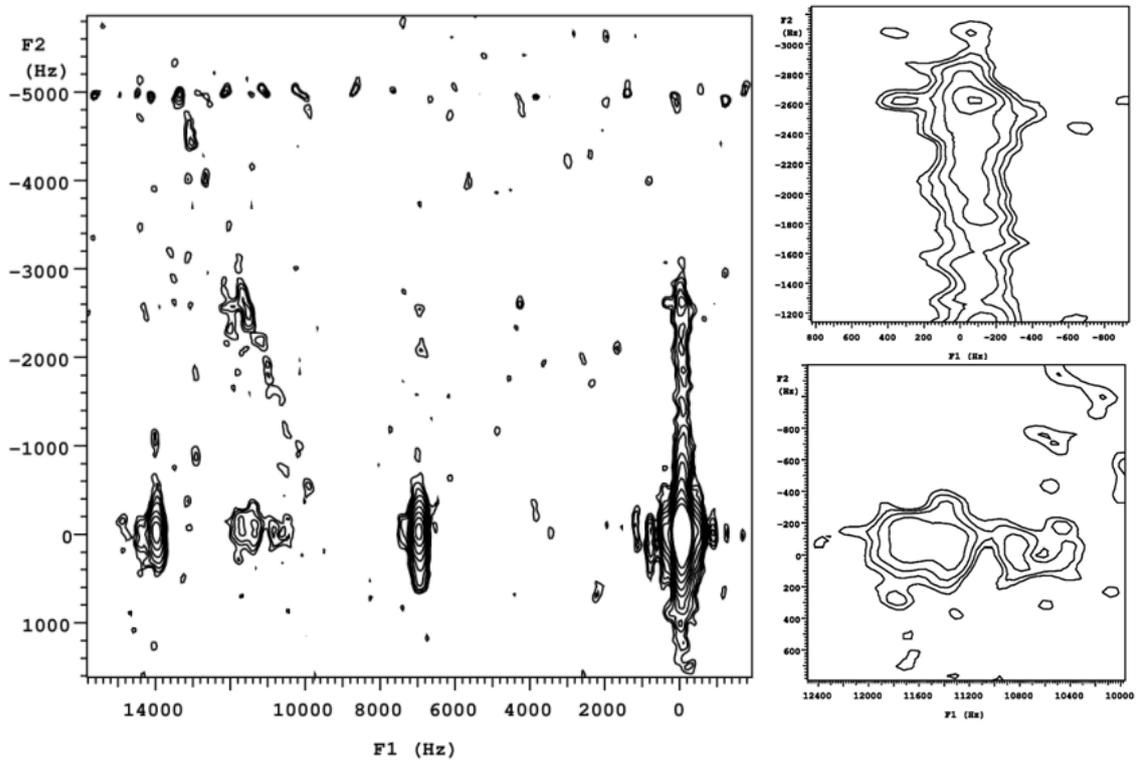


圖. 4-1-87：射頻復偶光譜圖。pwrec = 6 μ s。recoff = 0.9。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

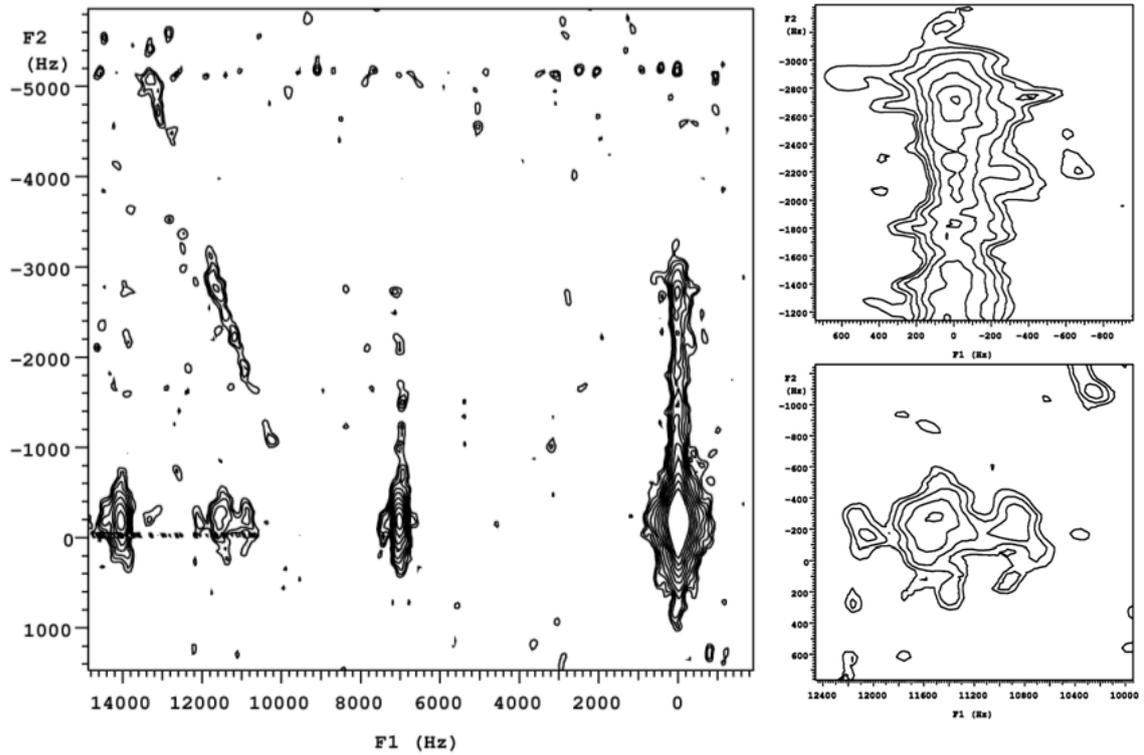


圖. 4-1-88：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

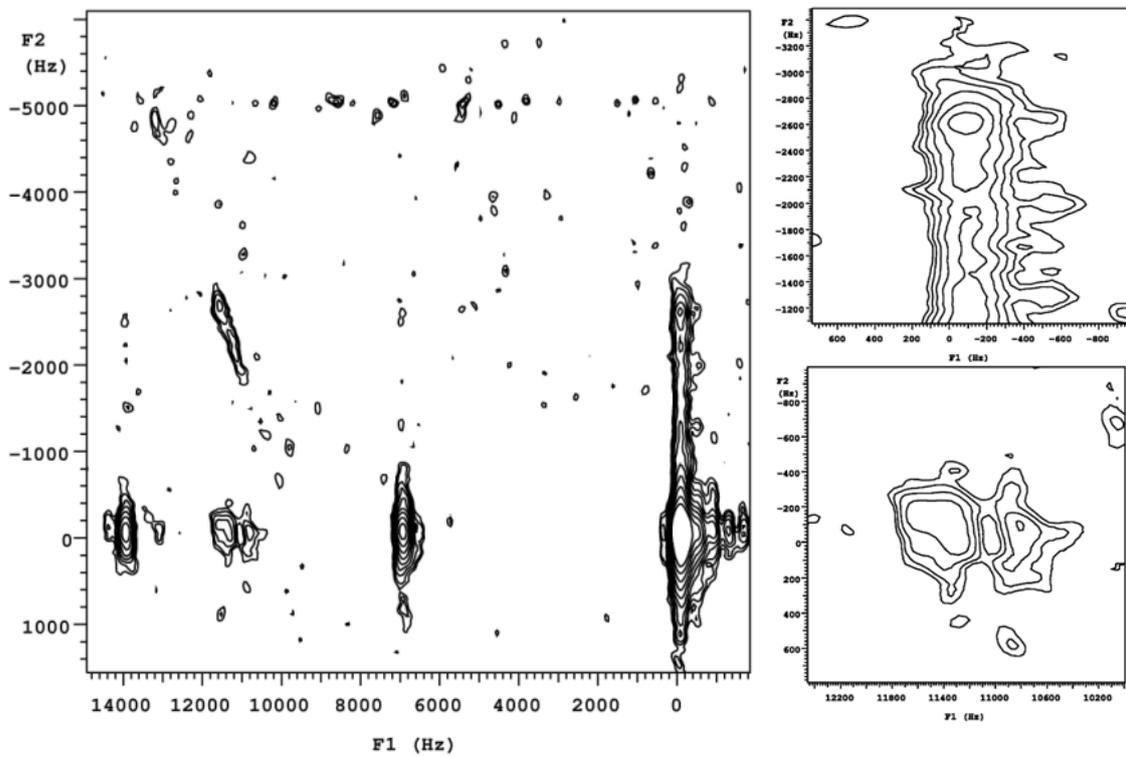


圖. 4-1-89：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

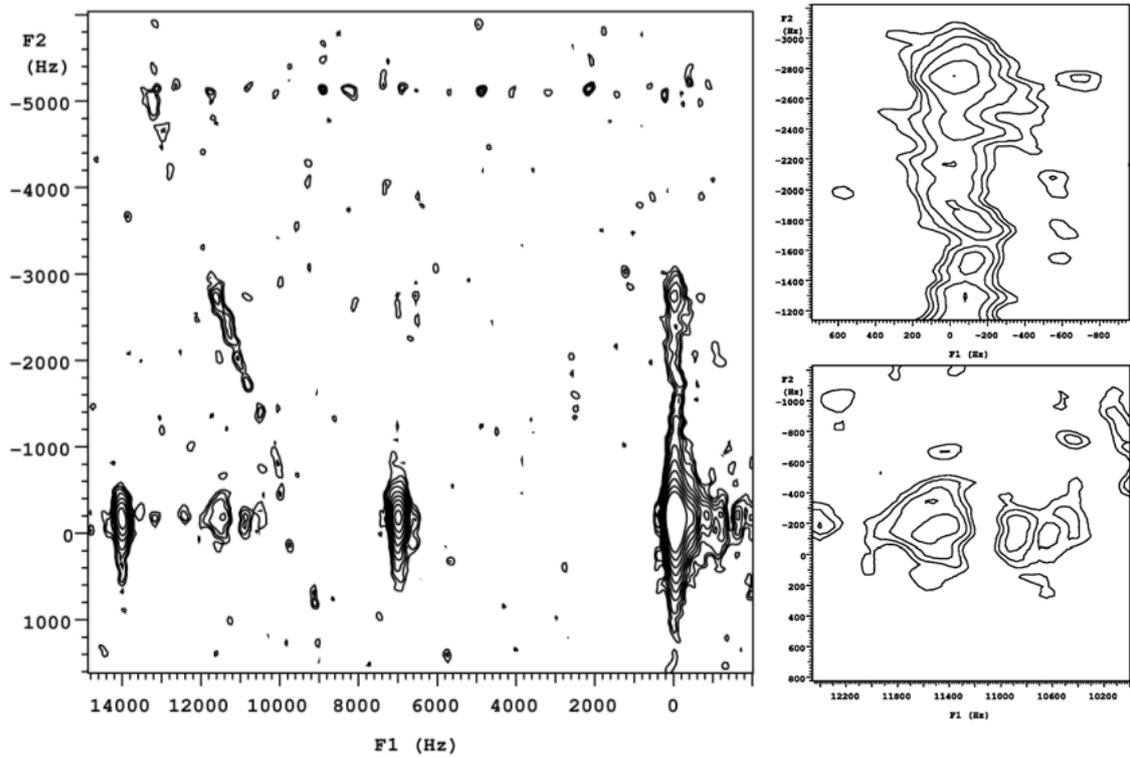


圖. 4-1-90：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

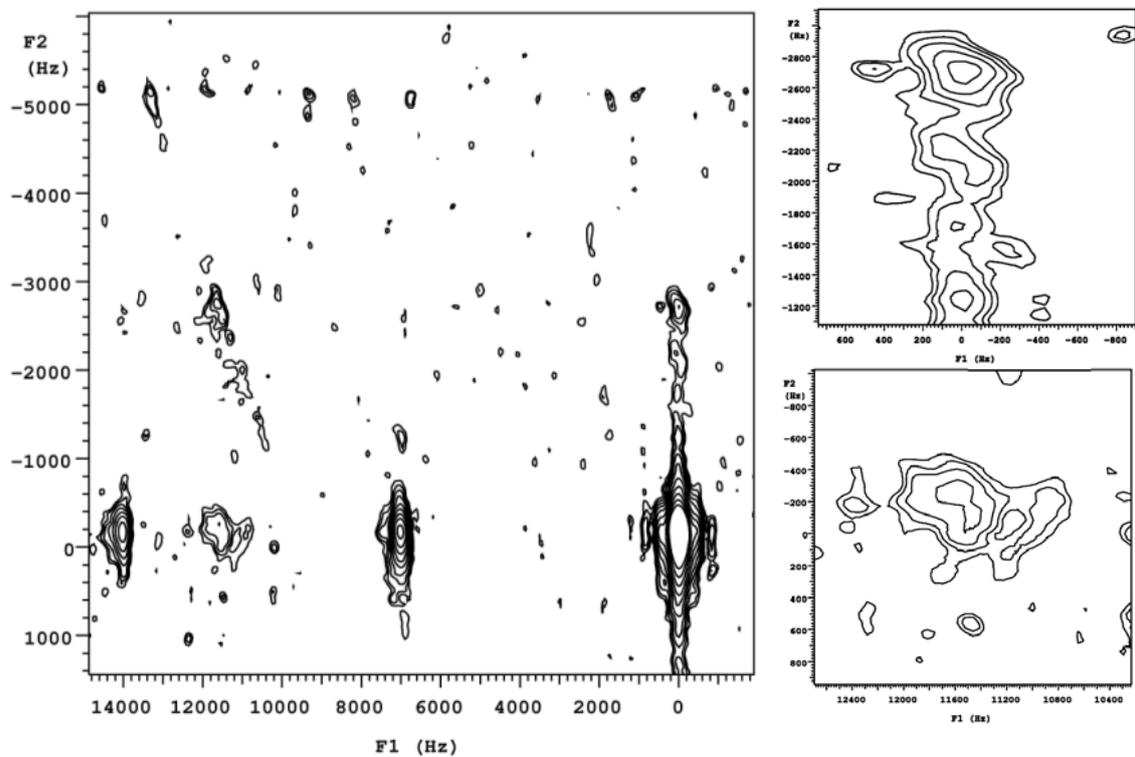


圖. 4-1-91：射頻復偶光譜圖。pwrec = 15 μ s。recoff = 0.8。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

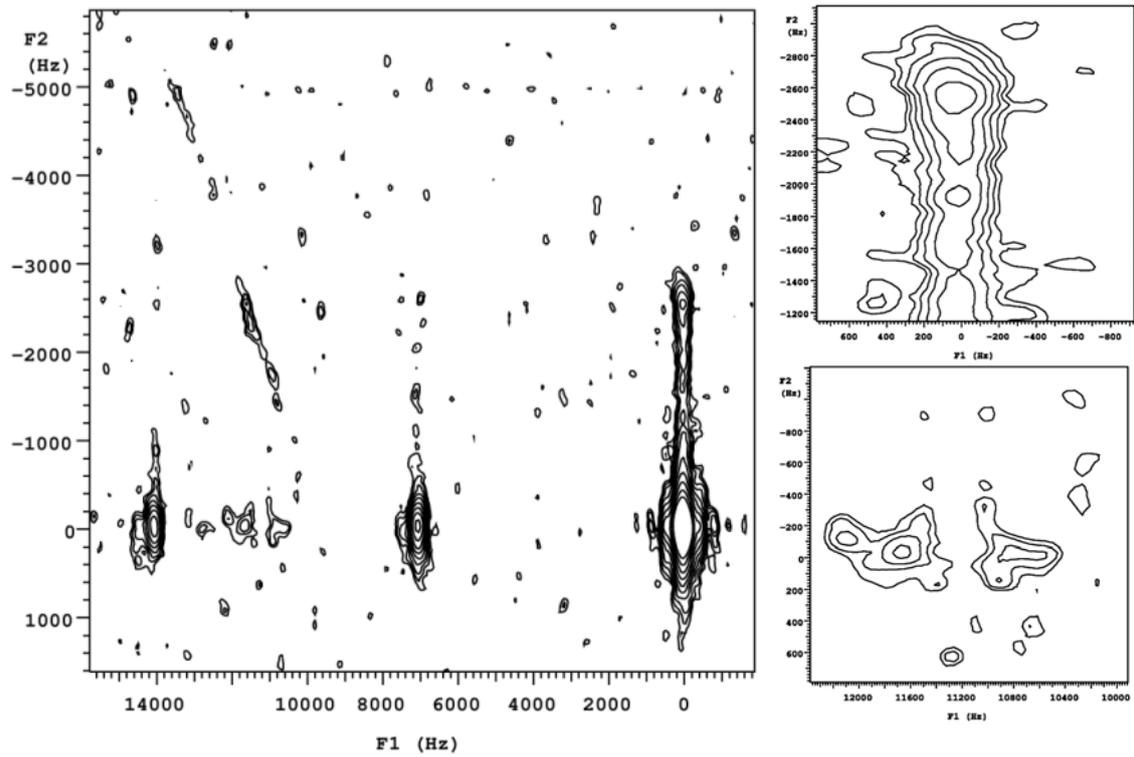


圖. 4-1-92：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

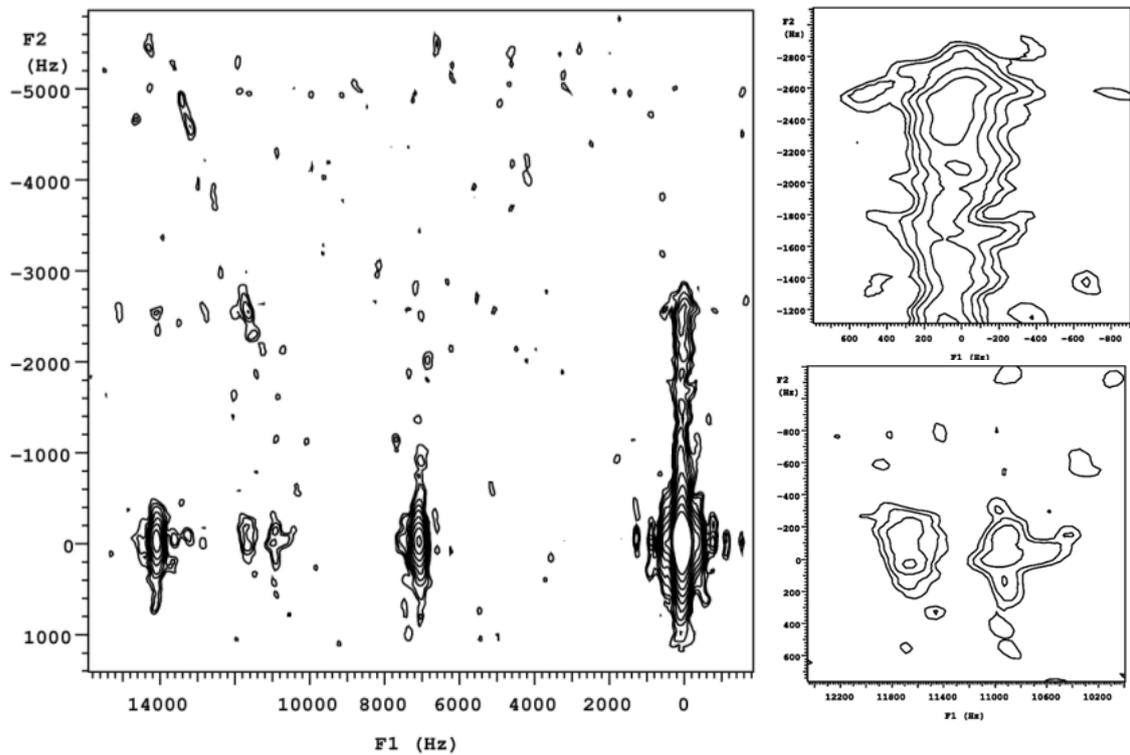


圖. 4-1-93：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

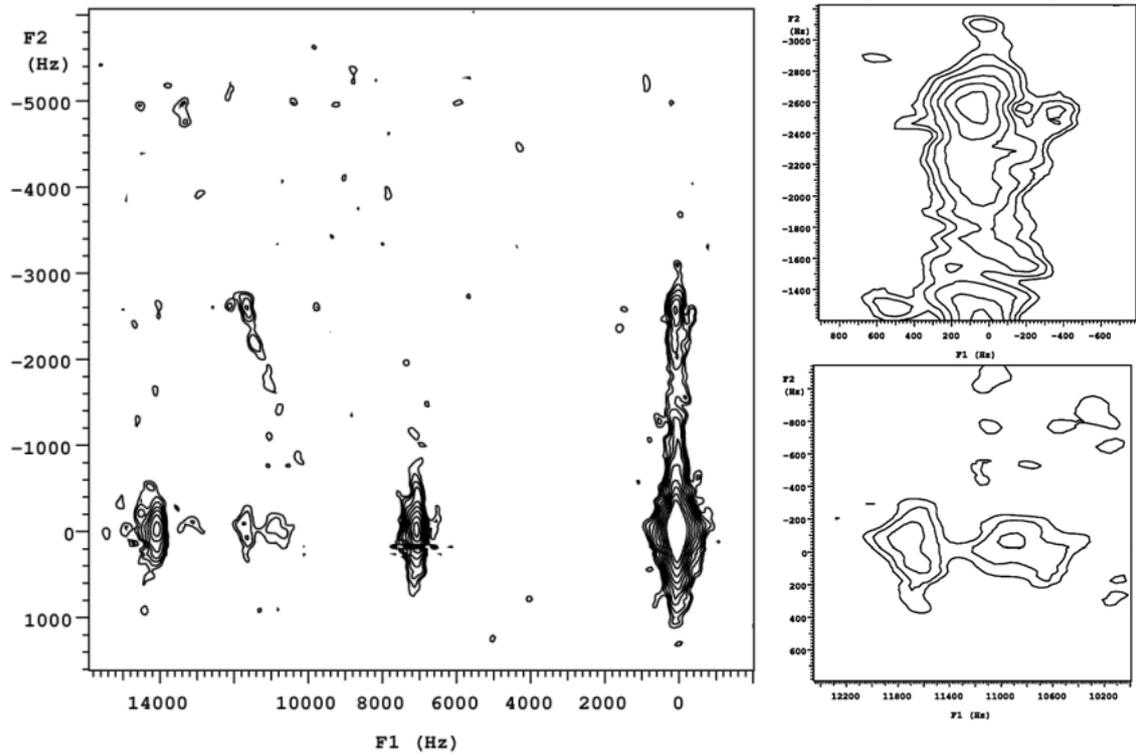


圖. 4-1-94：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

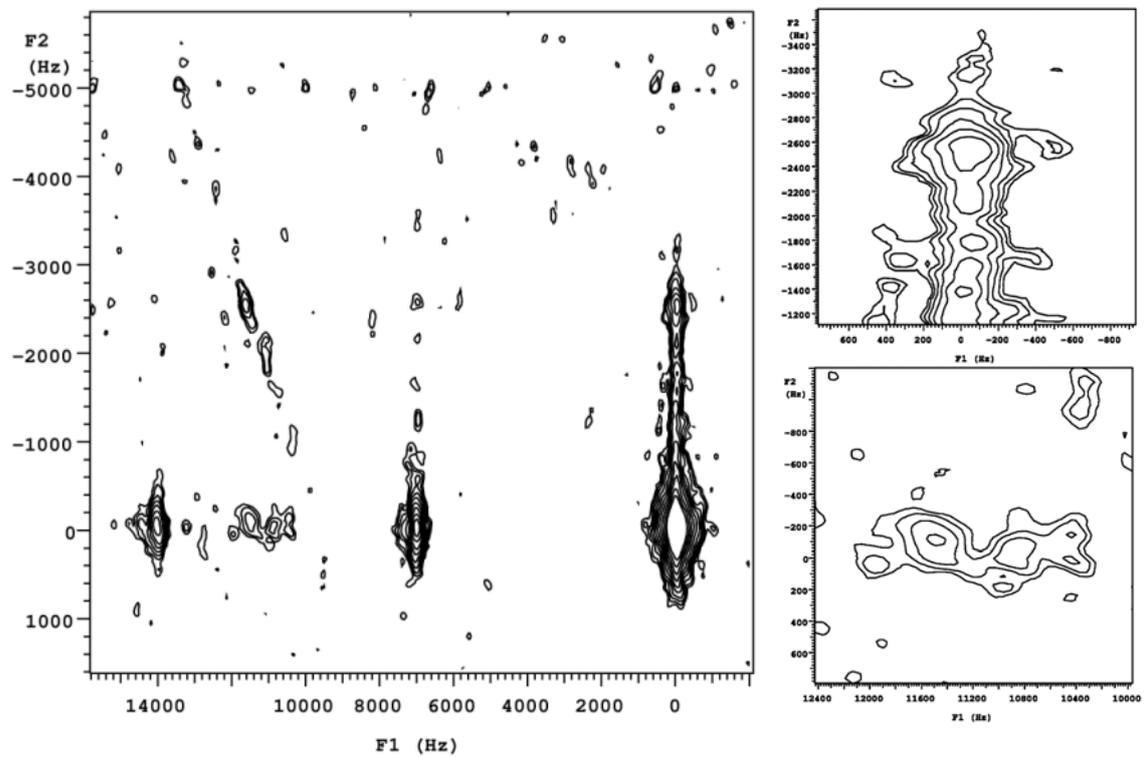


圖. 4-1-95：射頻復偶光譜圖。pwrec = 30 μ s。recoff = 0.7。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

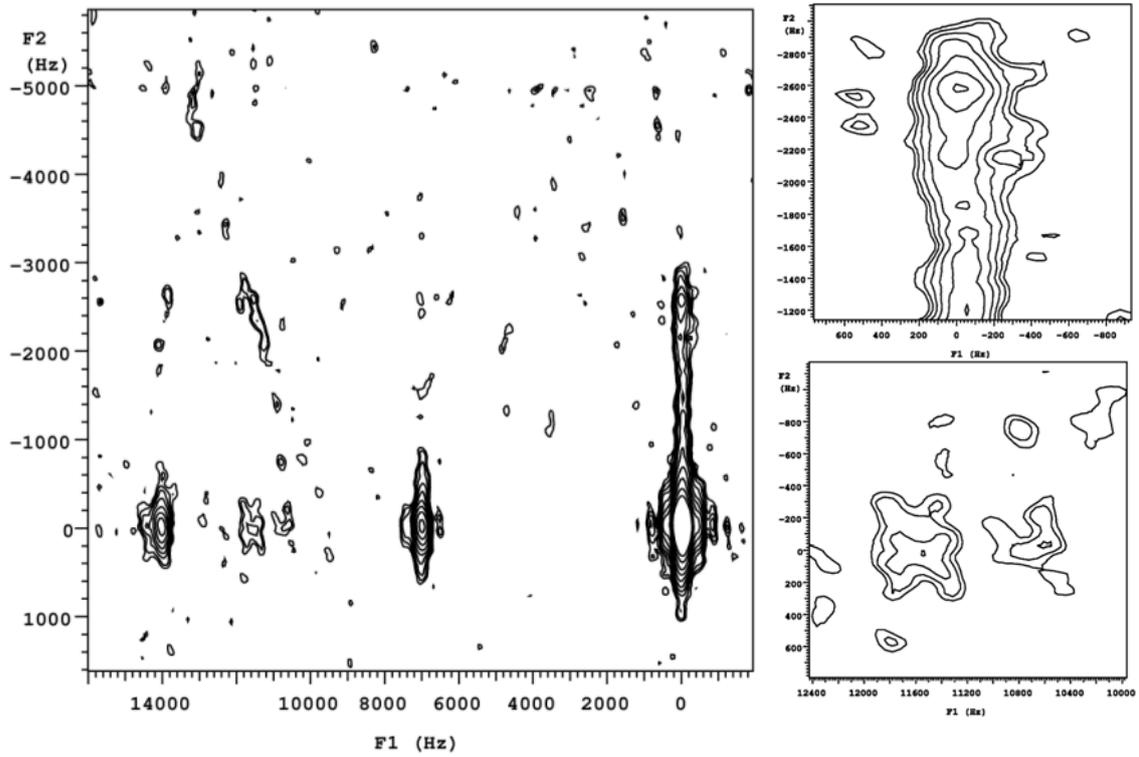


圖. 4-1-96：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

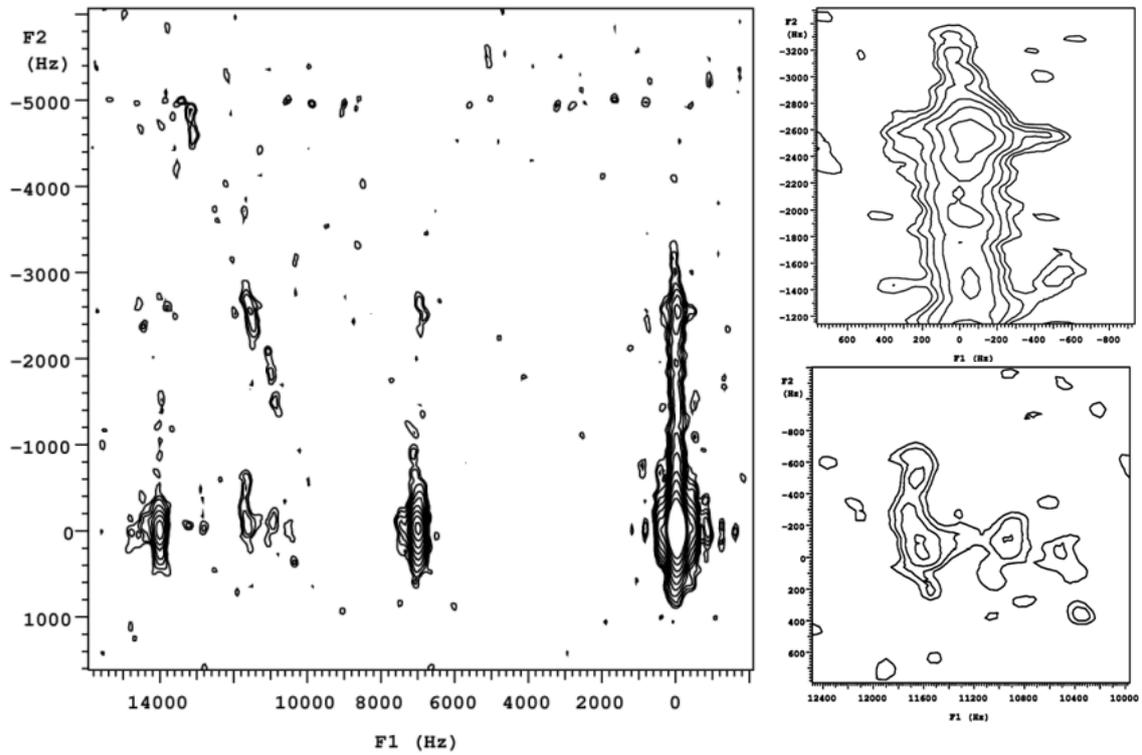


圖. 4-1-97：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

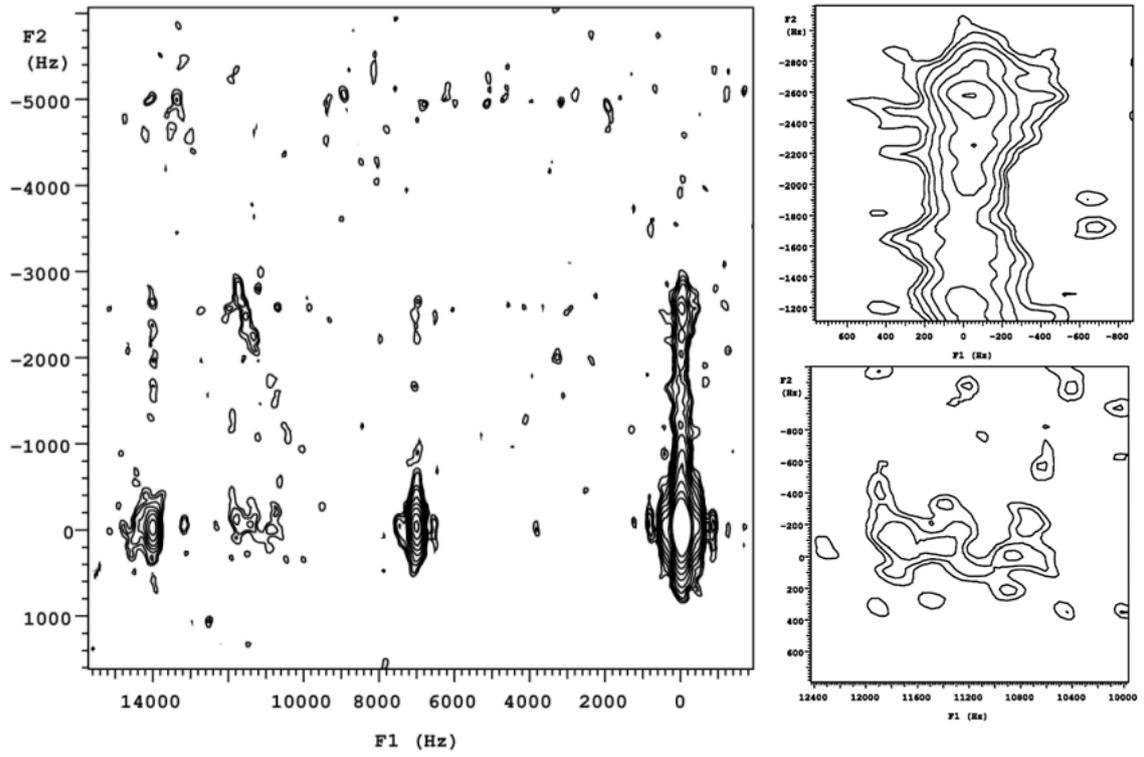


圖. 4-1-98：射頻復偶光譜圖。pwrec = 65 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

肆之二. 500 MHz 儀器實驗光譜

a. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

a.1 ^{23}Na 之一維 MAS 光譜

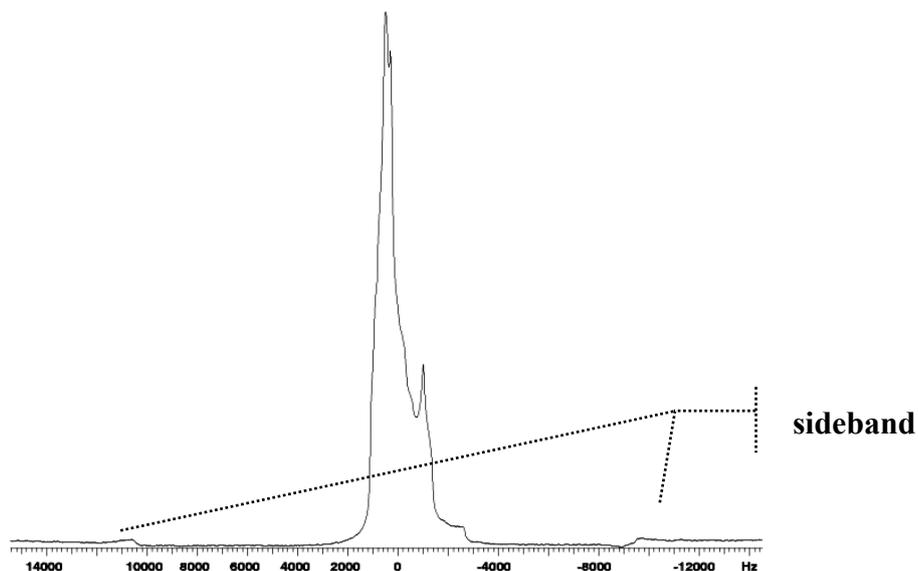


圖. 4-2-1 : 轉速為 10 kHz , sw = 30 kHz , pw = 1.3 μs , 功率為 192.3 kHz 。

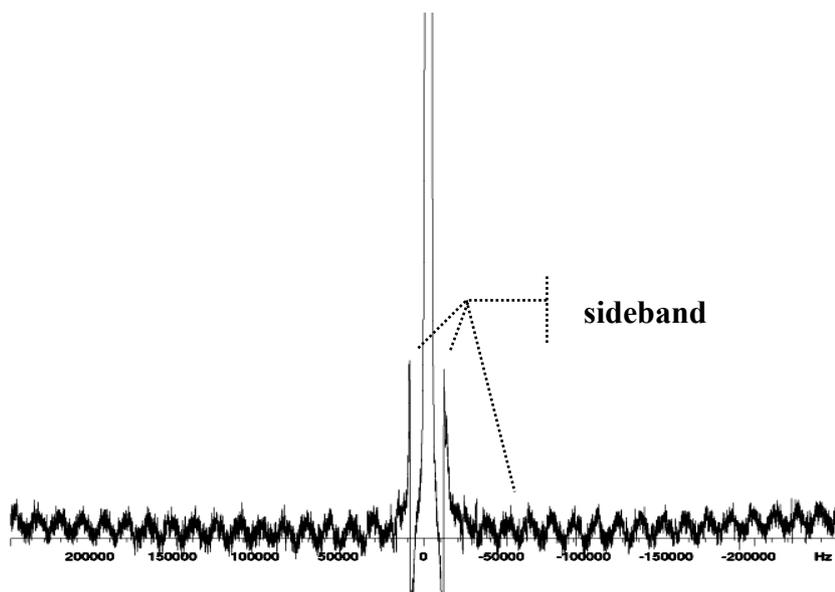


圖. 4-2-2 : 轉速為 10 kHz , sw = 500 kHz , pw = 1.3 μs , 功率為 192.3 kHz 。

a.2 ^{23}Na 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 10 kHz，

延遲時間 $d1 = 5\text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $\text{pw3q1} = 7.8\ \mu\text{s}$ 及其功率為 192.3 kHz，

第二道混合脈衝 $\text{pw3q2} = 3.0\ \mu\text{s}$ 及其功率為 192.3 kHz，

最後一道脈衝 $\text{pws2} = 22\ \mu\text{s}$ 及其功率為 5.4 kHz，

$\text{nt} = 48$ ， $\text{ni} = 90$ 。

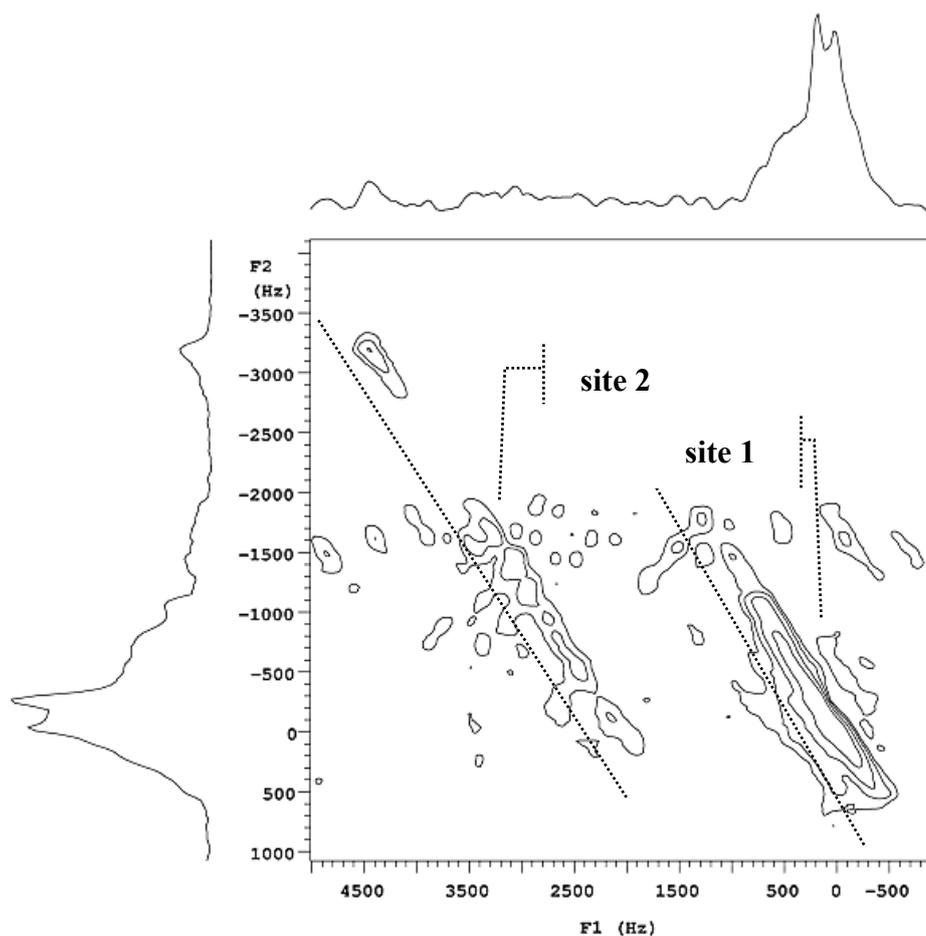


圖. 4-2-3：MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

a.3 ^{23}Na 之自旋擴散光譜，採用的脈衝條件與 MQMAS 相同。

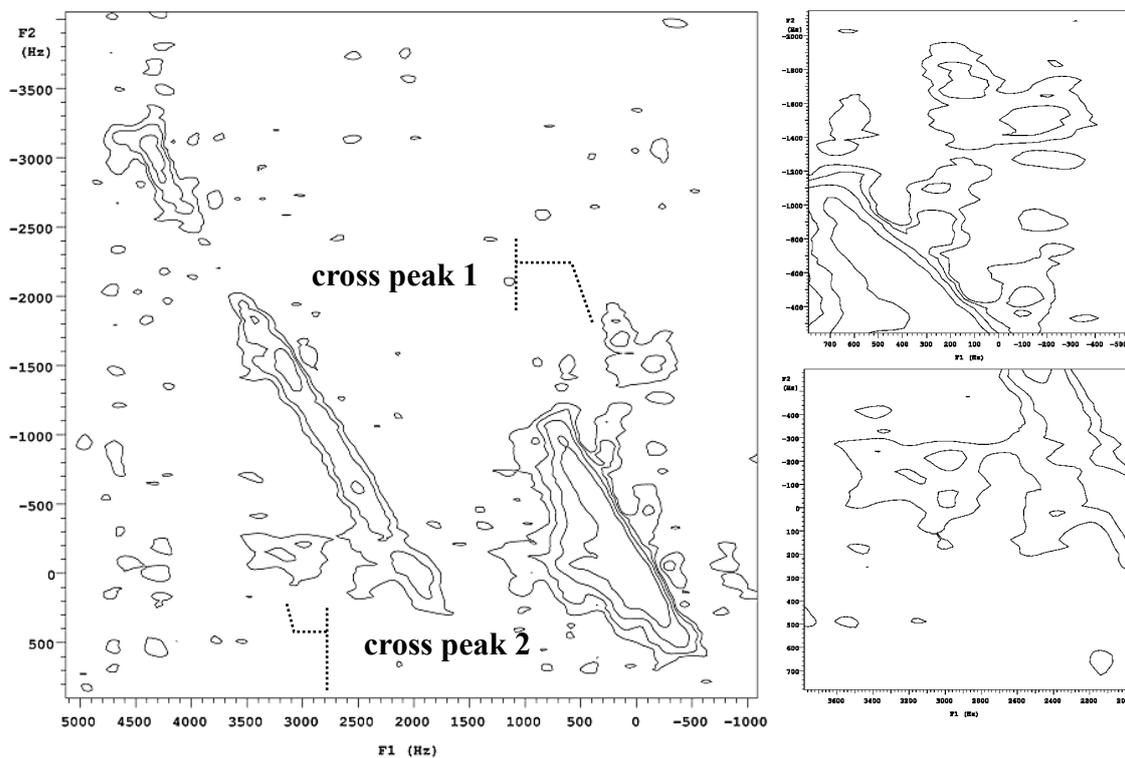


圖. 4-2-4：自旋擴散光譜圖。mixing time = 200 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

a.4 ^{23}Na 之射頻復偶光譜，採用之脈衝條件與自旋擴散實驗相同，且固定於 mixing time = 200 ms 來進行，則於混合期中的復偶條件：

i. 硬復偶脈衝

pwrec = 6, 10, 14 μs 。其功率皆為 138.9 kHz。

ii. 軟復偶脈衝

pwrec = 30 μs 。其功率為 2.1 kHz。

pwrec = 30, 65, 80 μs 。其功率皆為 2.2 kHz。

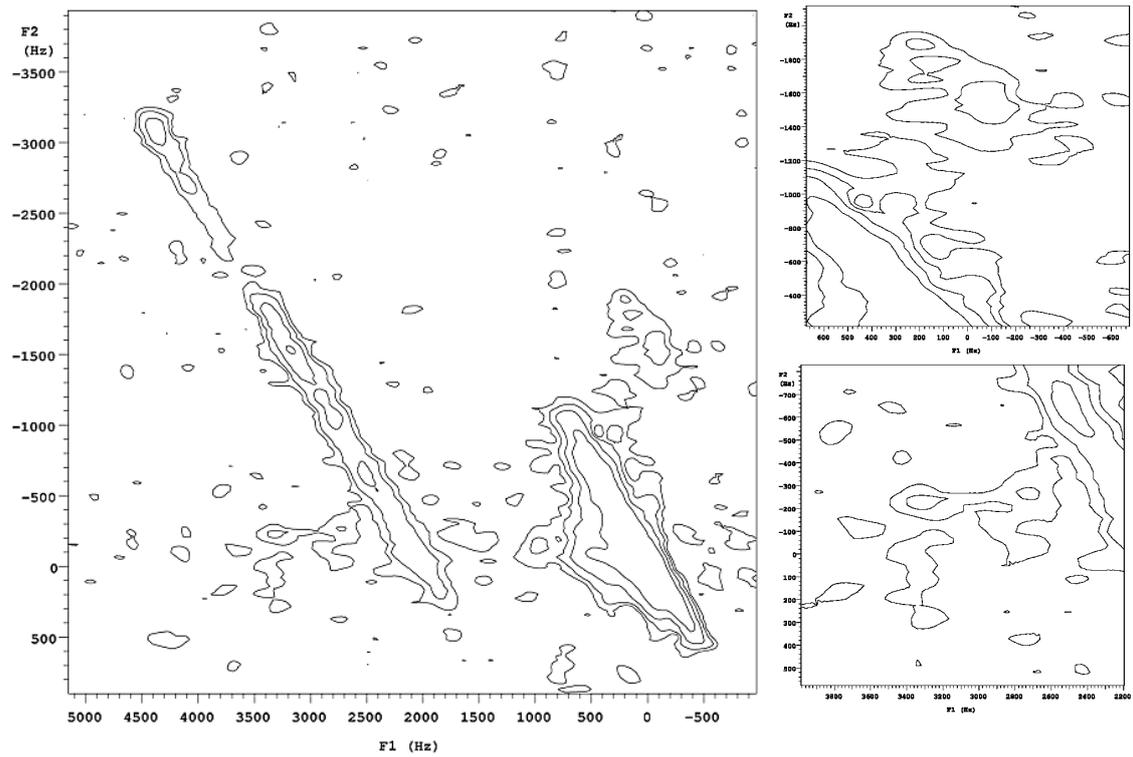


圖. 4-2-5：射頻復偶光譜圖。pwrec = 6 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

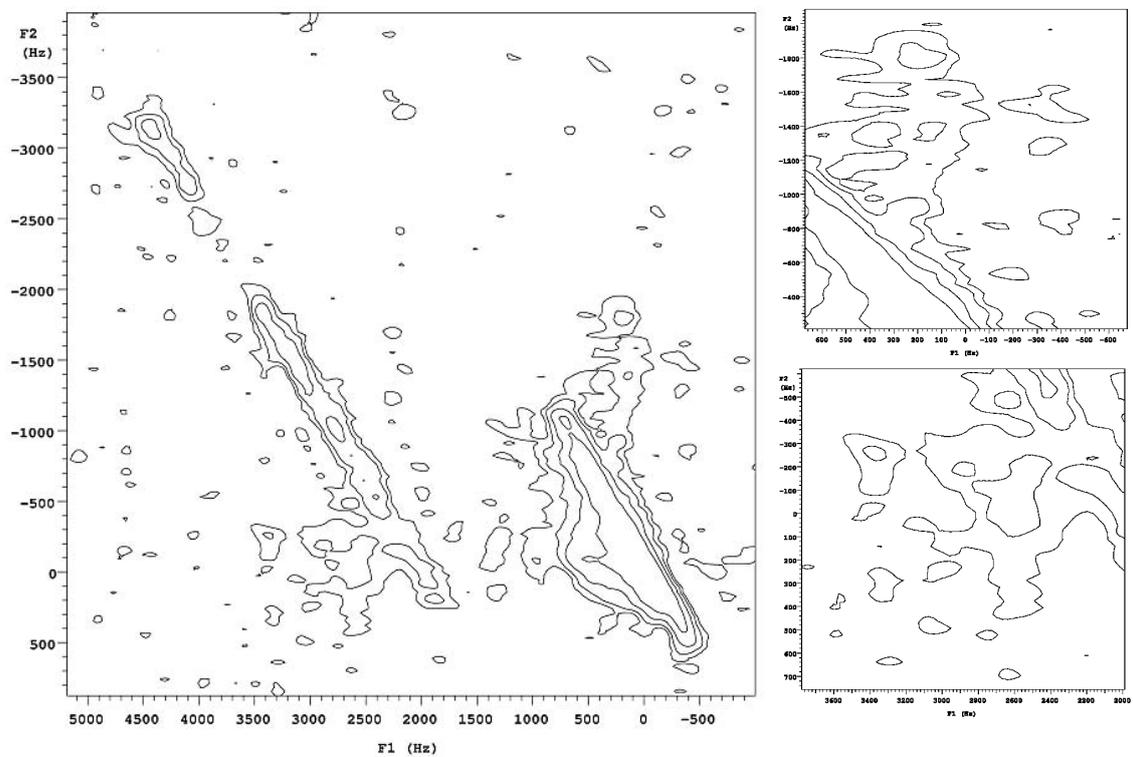


圖. 4-2-6：射頻復偶光譜圖。pwrec = 10 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

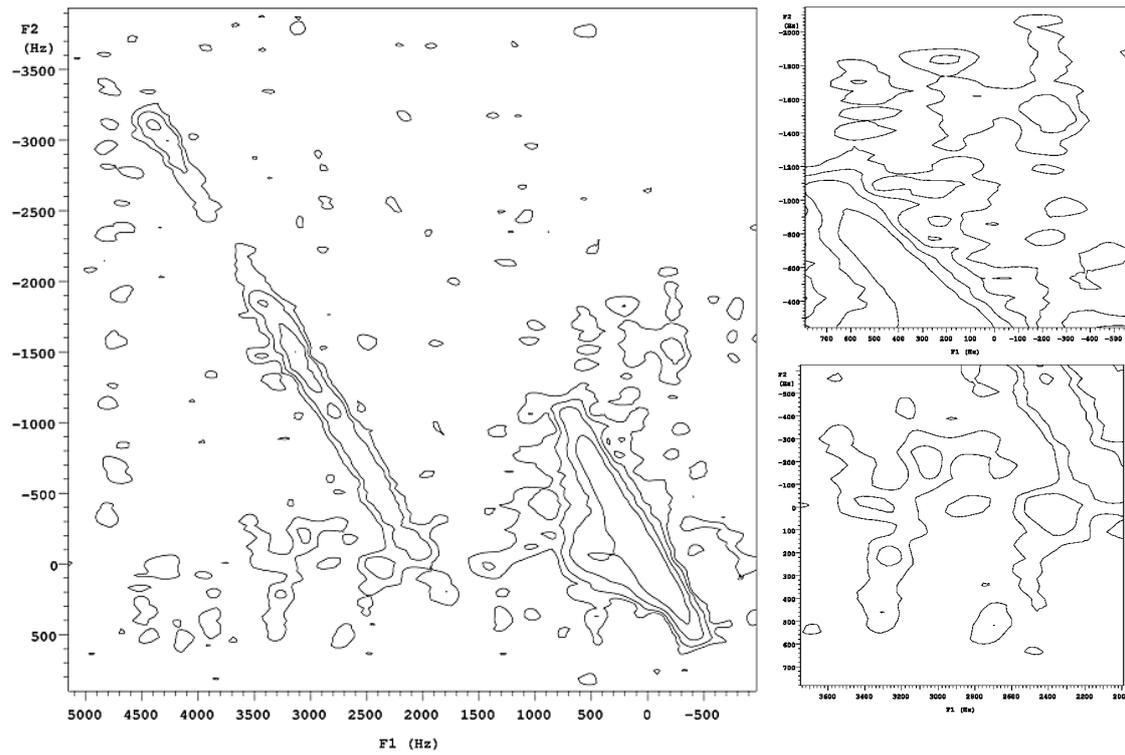


圖. 4-2-7：射頻復偶光譜圖。pwrec = 14 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

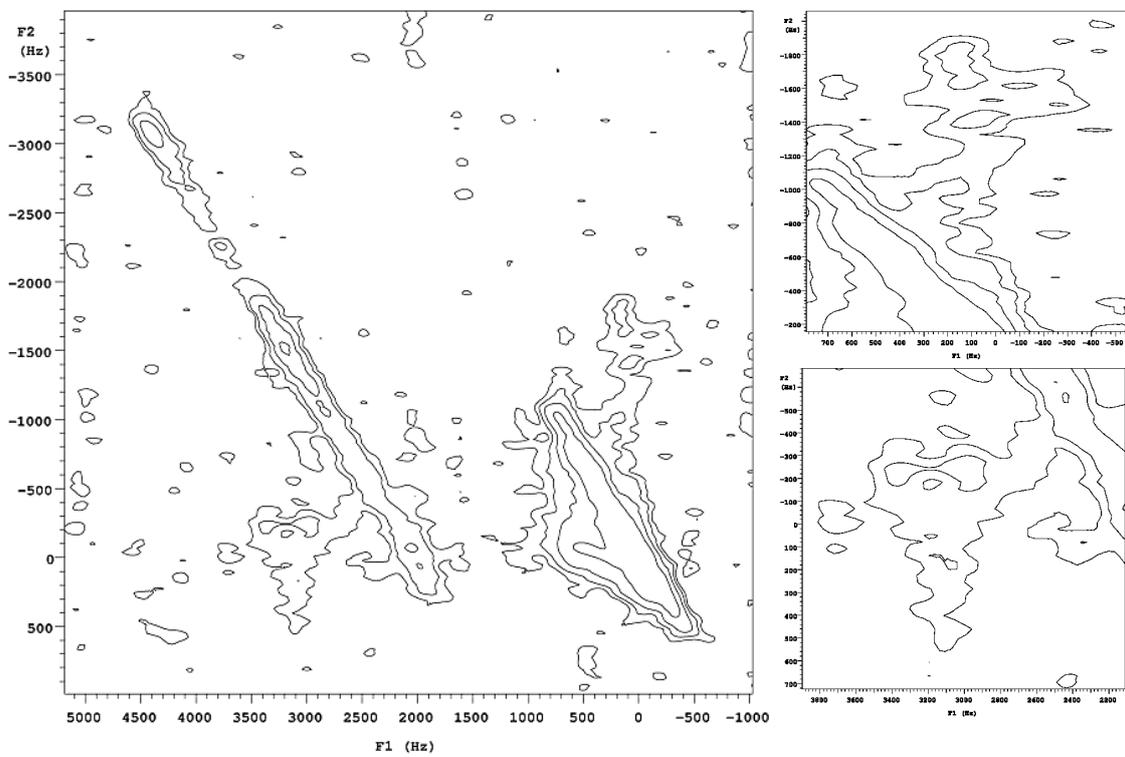


圖. 4-2-8：pwrec = 30 μ s，功率為 2.1 kHz。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

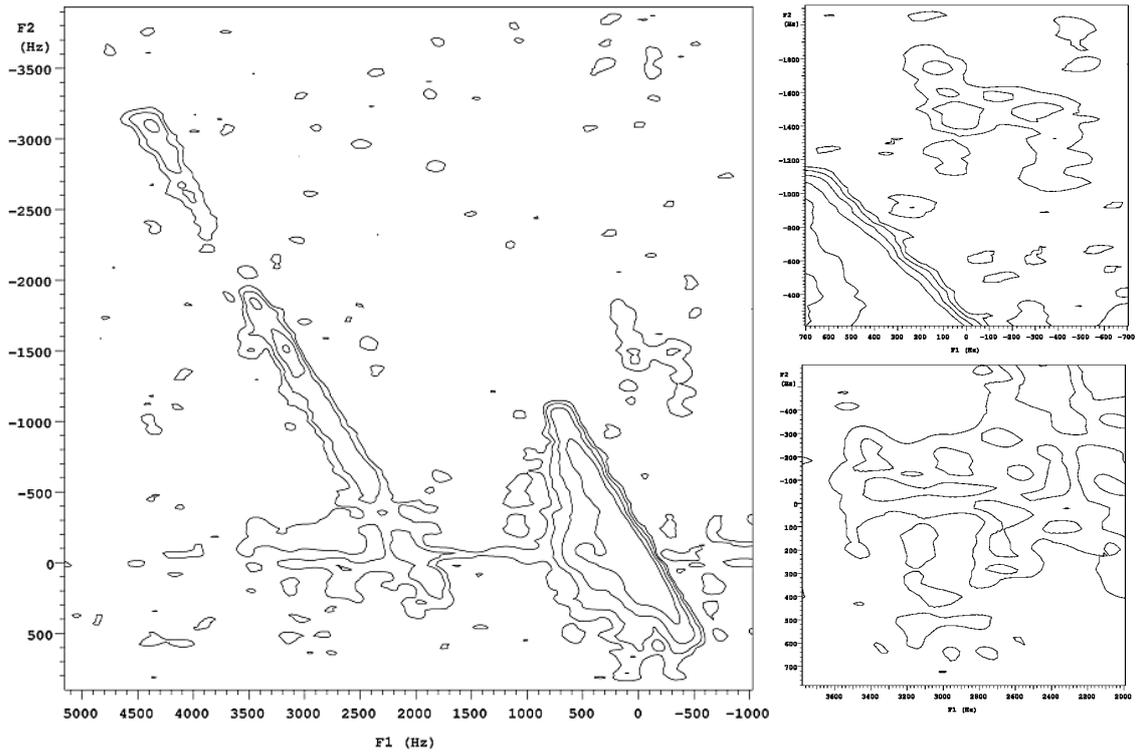


圖. 4-2-9 : pwrec = 30 μ s , 功率為 2.2 kHz 。 recoeff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

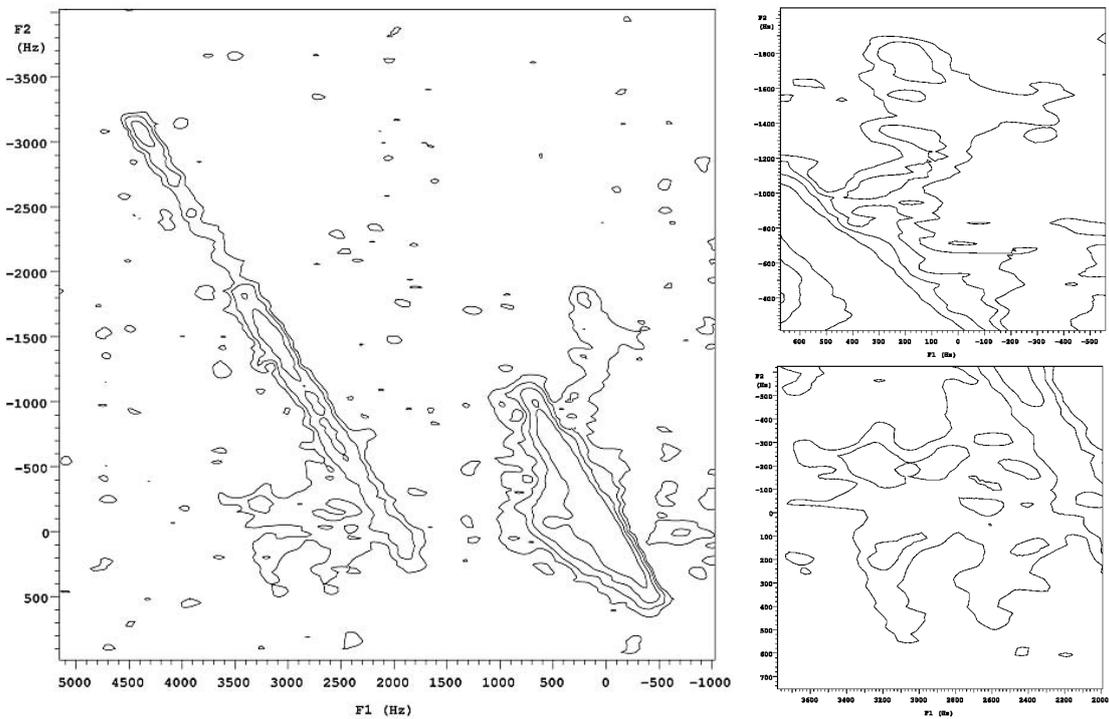


圖. 4-2-10 : pwrec = 30 μ s , 功率為 2.2 kHz 。 recoeff = 0.3 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

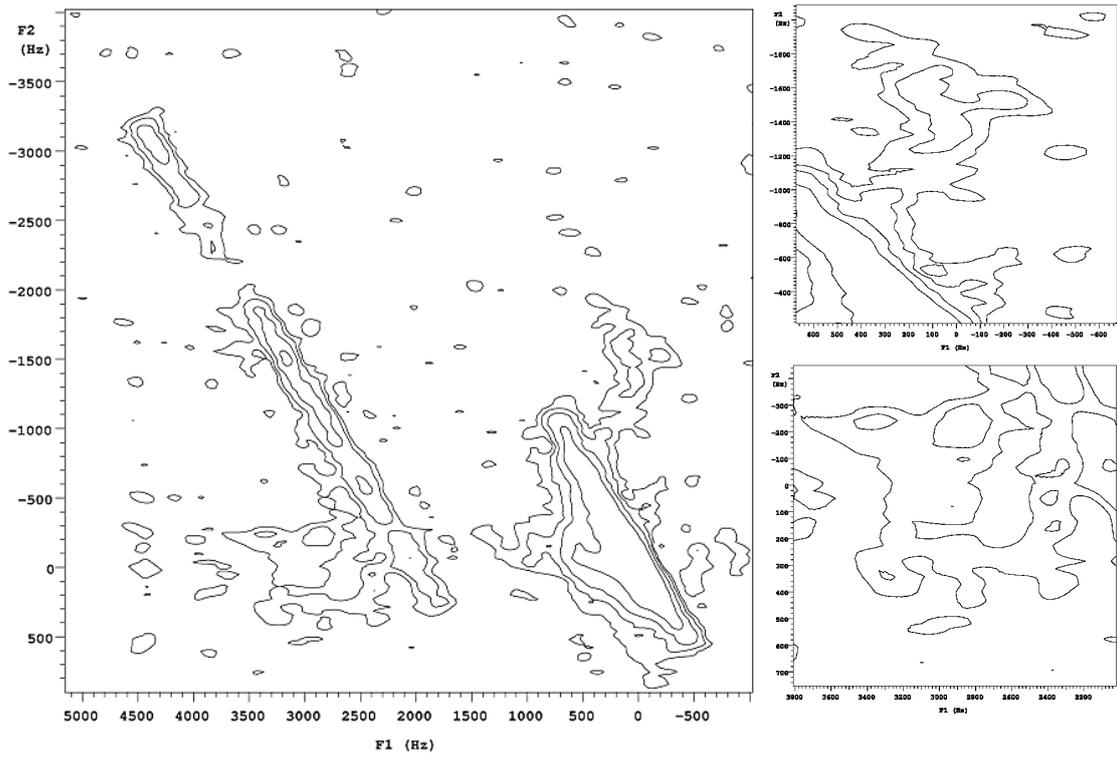


圖. 4-2-11 : pwrec = 30 μ s , 功率為 2.2 kHz 。 recoeff = 0.5 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖 , 右下圖為 cross peak 2 放大圖 。

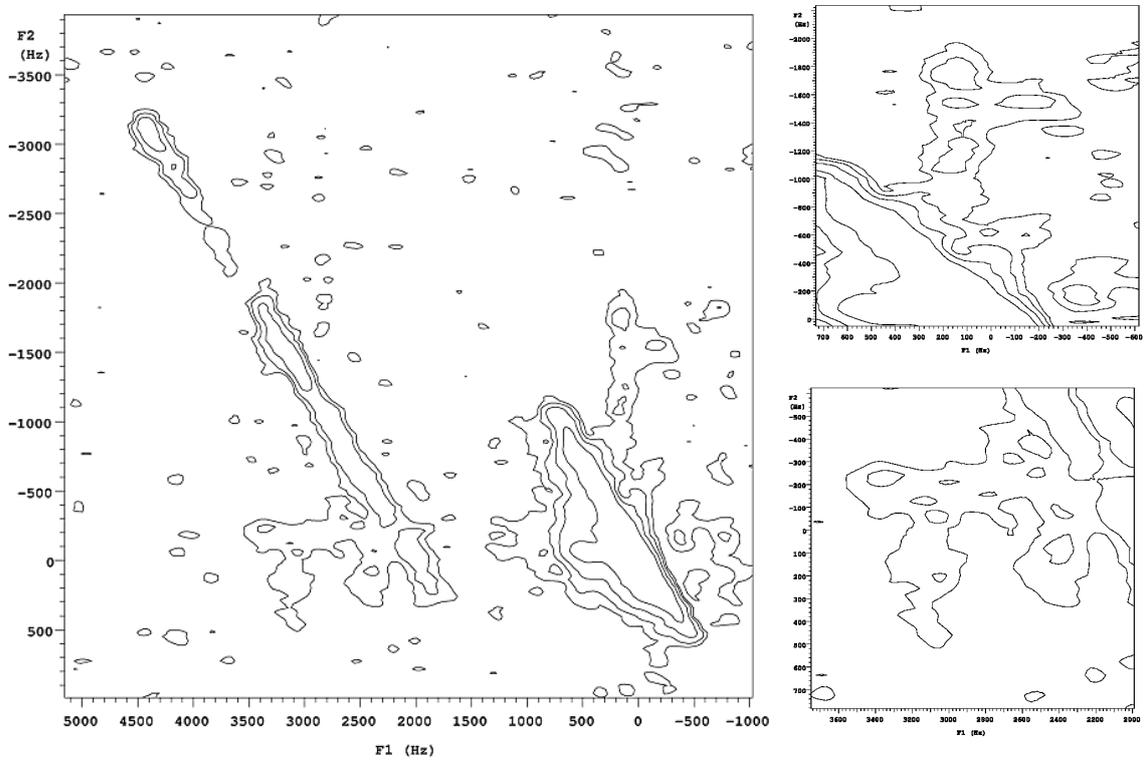


圖. 4-2-12 : pwrec = 30 μ s , 功率為 2.2 kHz 。 recoeff = 0.7 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖 , 右下圖為 cross peak 2 放大圖 。

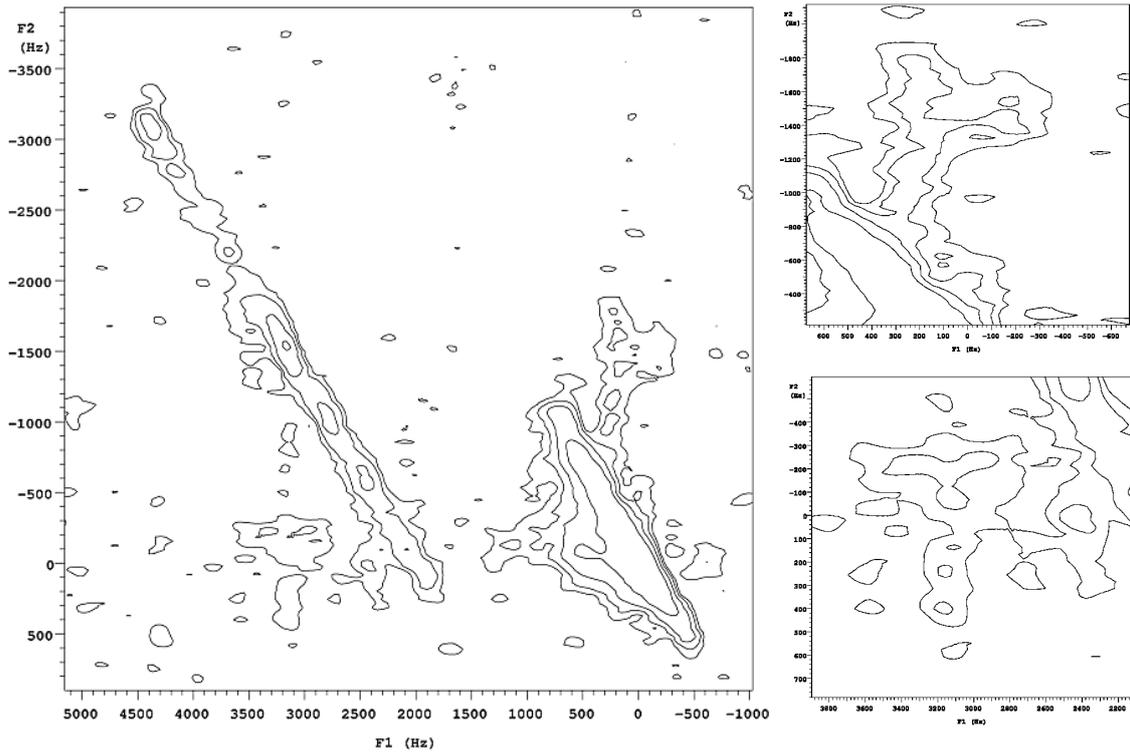


圖. 4-2-13 : pwrec = 65 μ s , 功率為 2.2 kHz 。 recoff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖 , 右下圖為 cross peak 2 放大圖 。

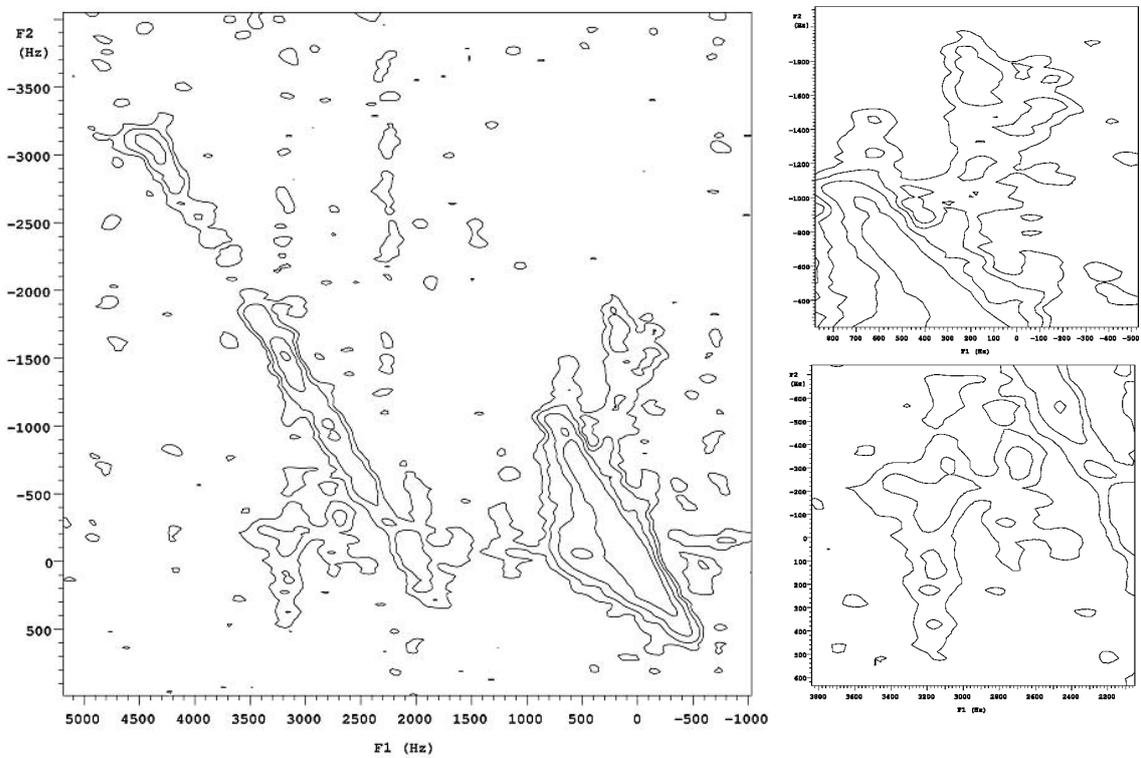


圖. 4-2-14 : pwrec = 65 μ s , 功率為 2.2 kHz 。 recoff = 0.3 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖 , 右下圖為 cross peak 2 放大圖 。

b. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

b.1 ^{23}Na 之一維 MAS 光譜

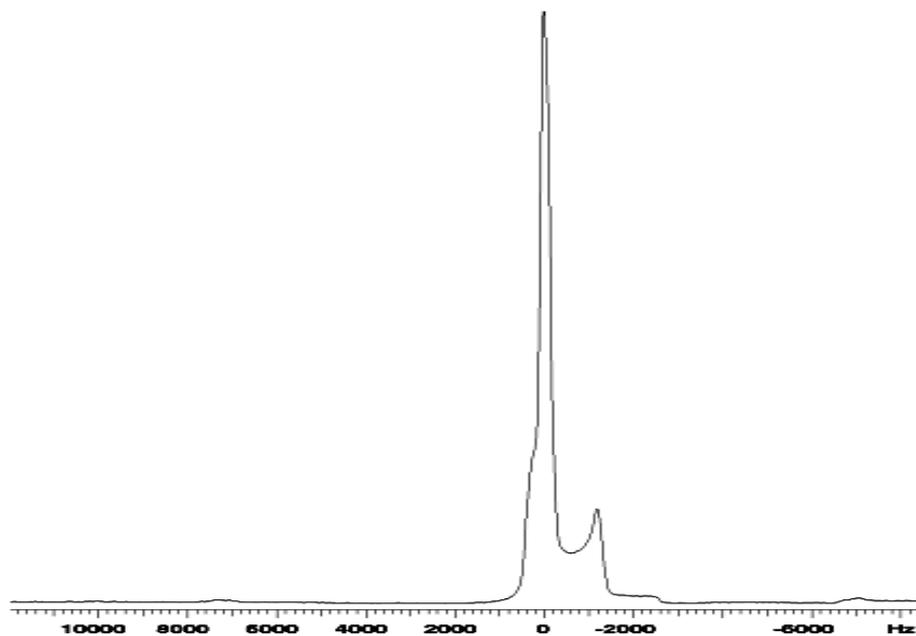


圖. 4-2-15: 轉速為 7 kHz, $\text{sw} = 30$ kHz, $\text{pw} = 2 \mu\text{s}$, 功率為 125.0 kHz。

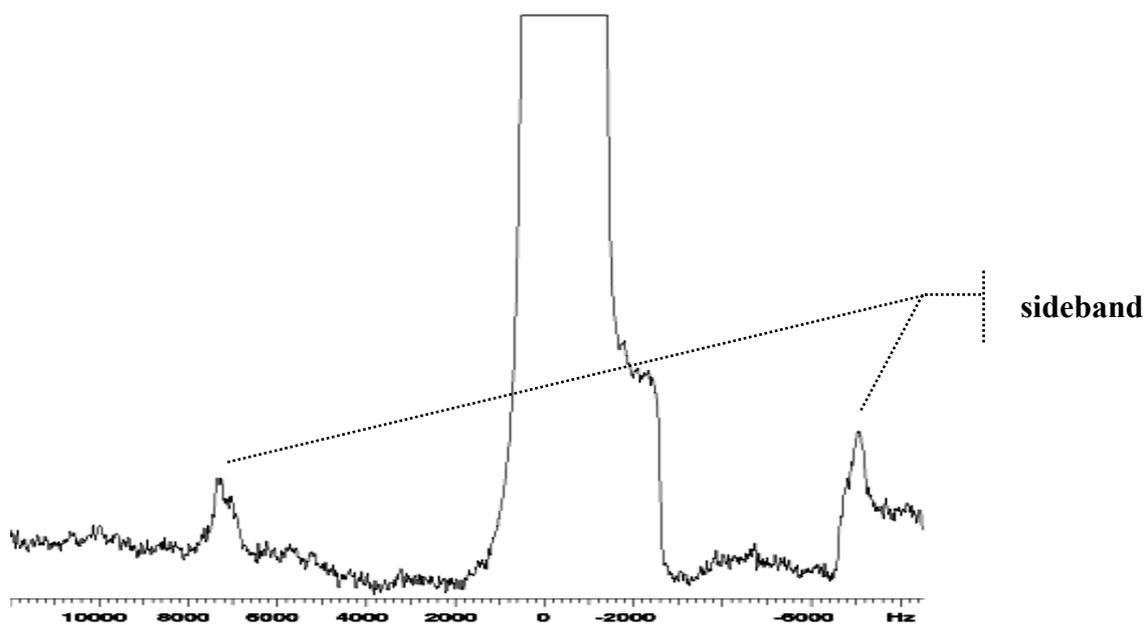


圖. 4-2-16: 為圖. 4-1-114 之部分放大圖。

b.2 ^{23}Na 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 10 kHz，

延遲時間 $d1 = 1\text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $\text{pw3q1} = 6.0\ \mu\text{s}$ 及其功率為 122.1 kHz，

第二道混合脈衝 $\text{pw3q2} = 2.0\ \mu\text{s}$ 及其功率為 122.1 kHz，

最後一道脈衝 $\text{pws2} = 2.0\ \mu\text{s}$ 及其功率為 86.47 kHz，

$\text{nt} = 96$ ， $\text{ni} = 128$ 。

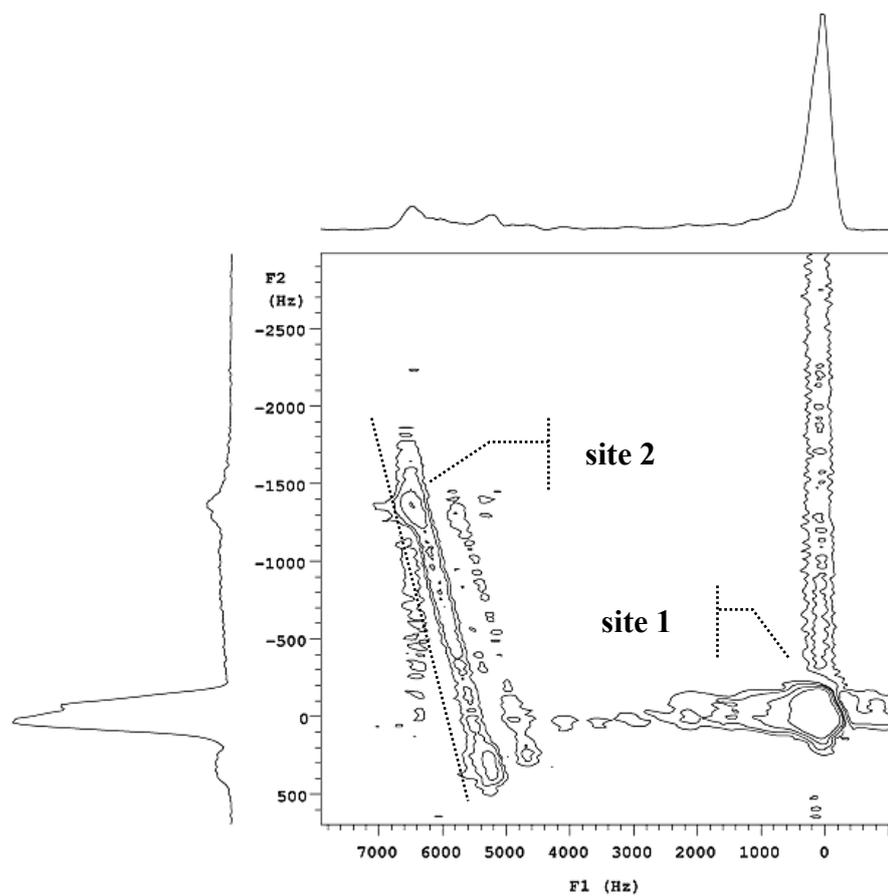


圖. 4-2-17：MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

b.3 ^{23}Na 之自旋擴散光譜，採用的脈衝條件與 MQMAS 相同。

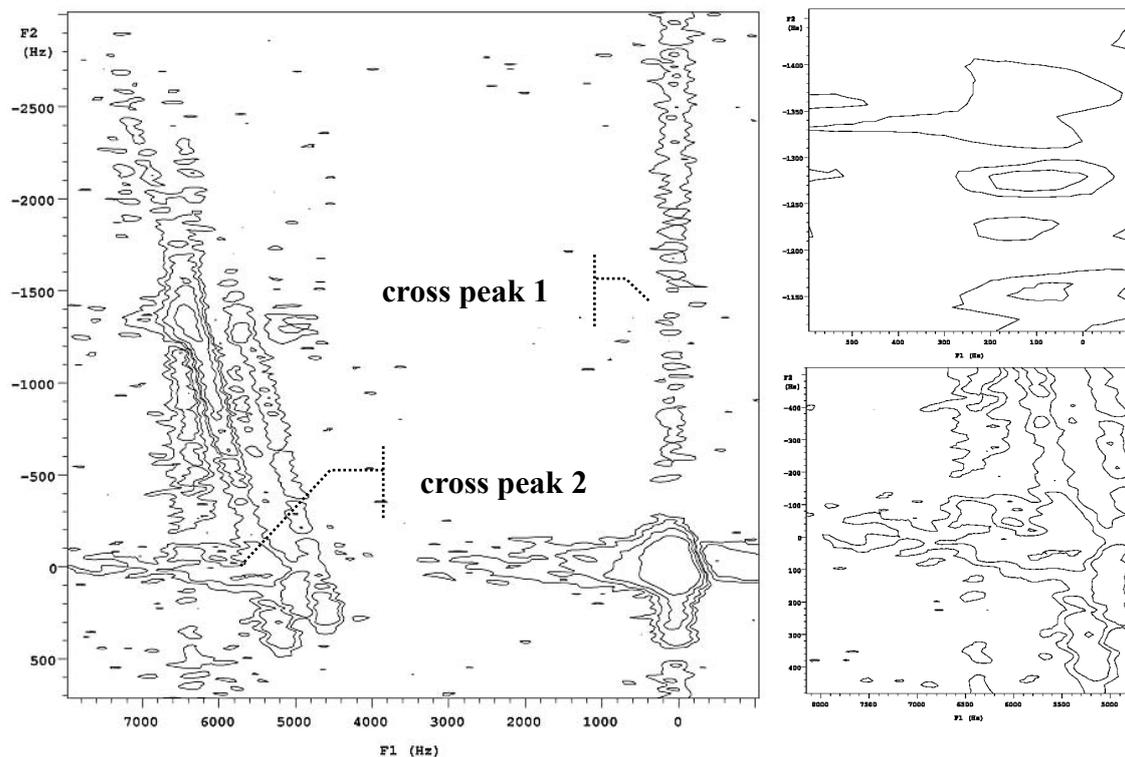


圖. 4-2-18：自旋擴散光譜圖。mixing time = 150 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

b.4 ^{23}Na 之射頻復偶光譜，採用之脈衝條件與自旋擴散實驗相同，

分別以 mixing time = 100, 150 ms 來進行，則於混合期中的復偶條件：

i. 硬復偶脈衝

pwrec = 2 μs 。其功率皆為 208.3 kHz。

ii. 軟復偶脈衝

pwrec = 30, 60, 80 μs 。其功率皆為 0.37 kHz。

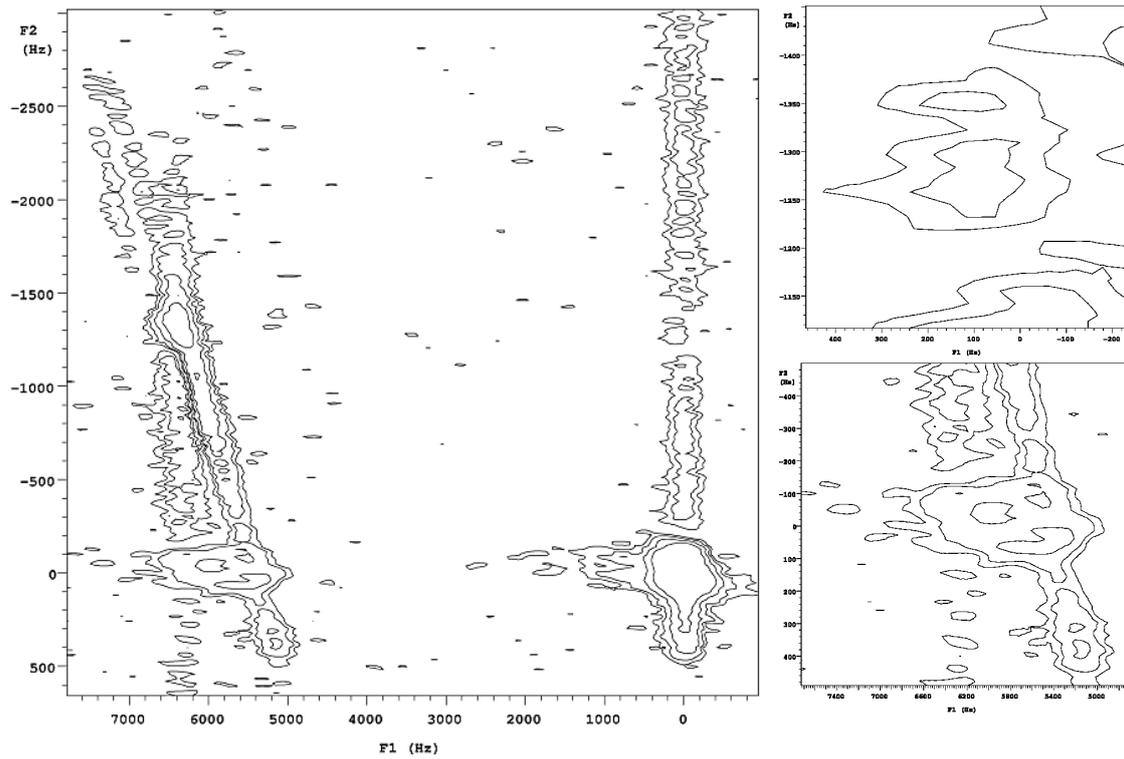


圖. 4-2-19 : mixing time = 150 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoeff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

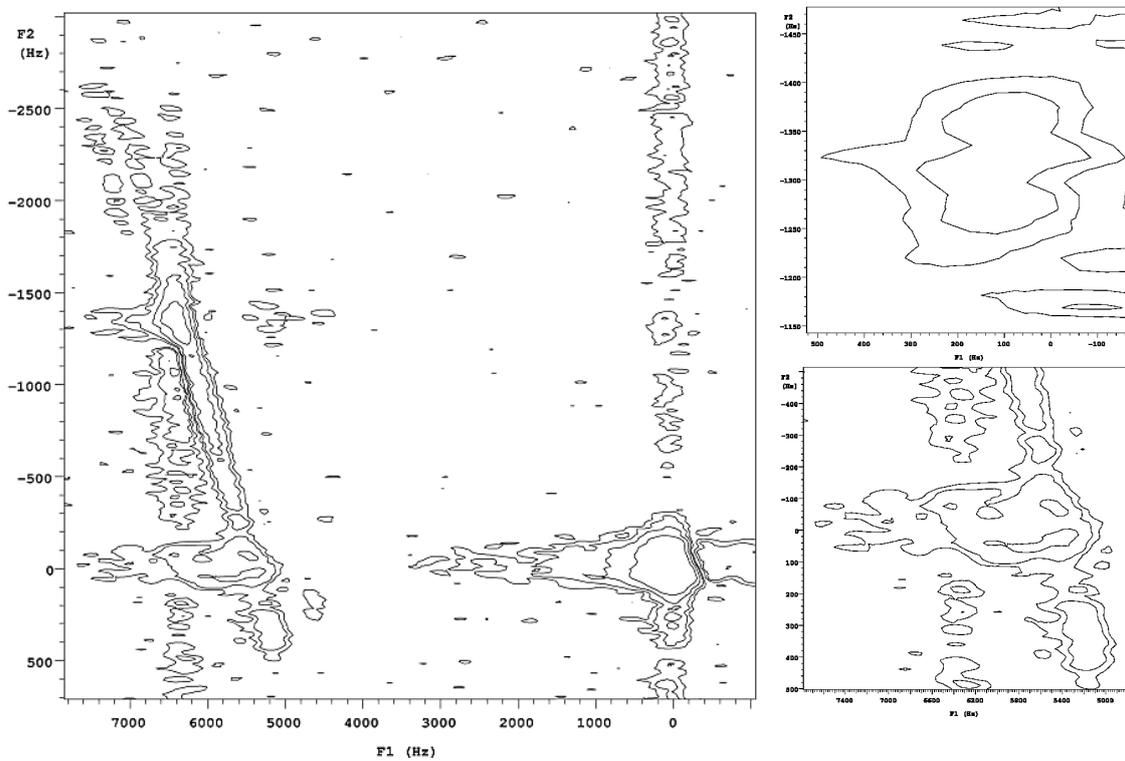


圖. 4-2-20 : mixing time = 150 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoeff = 0.3 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

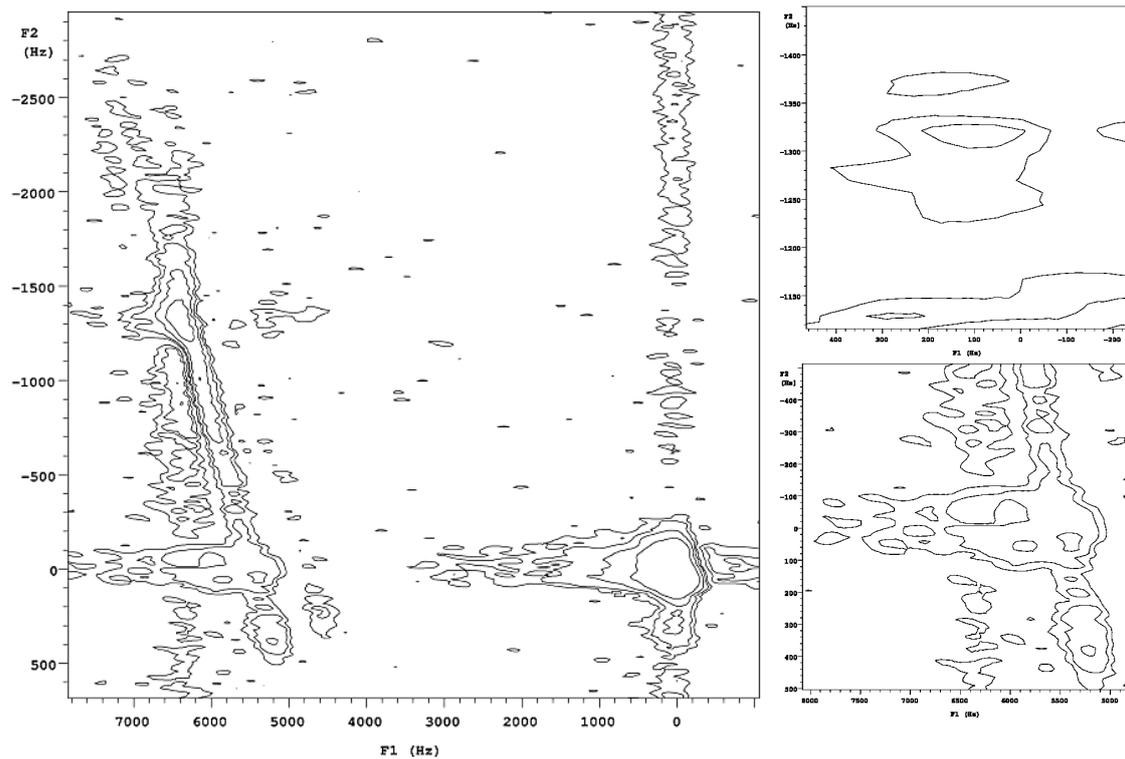


圖. 4-2-21 : mixing time = 150 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoeff = 0.5 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

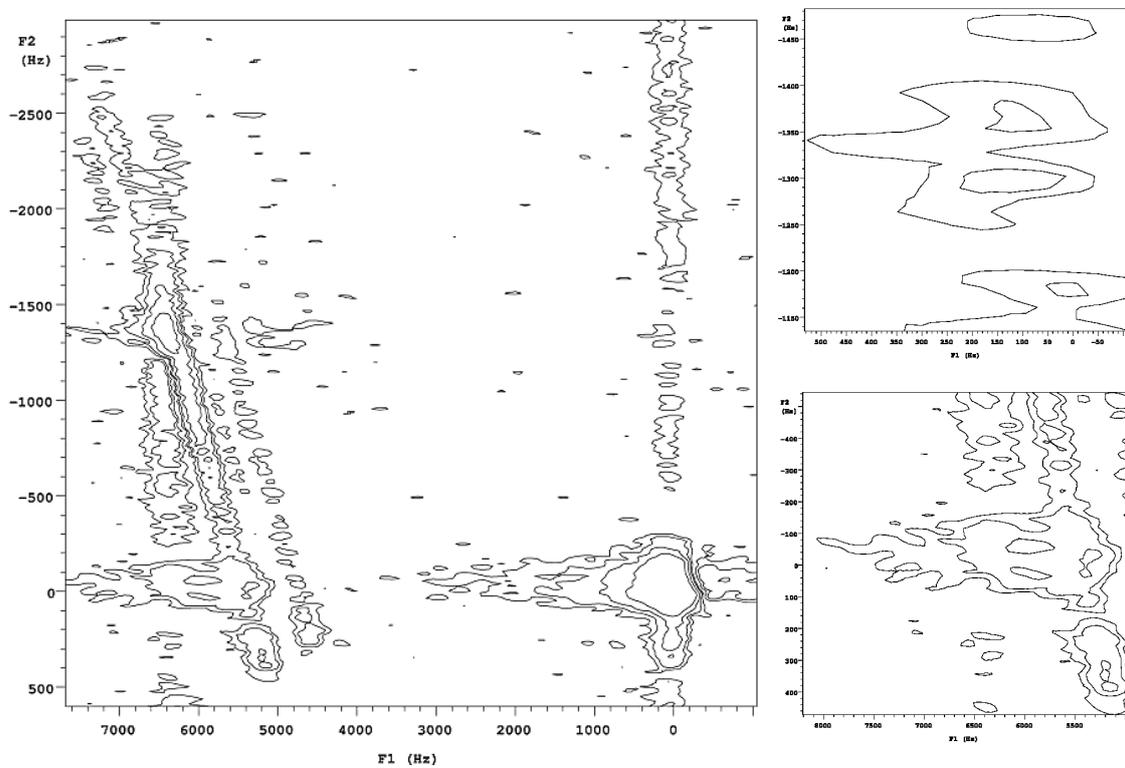


圖. 4-2-22 : mixing time = 150 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoeff = 0.7 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

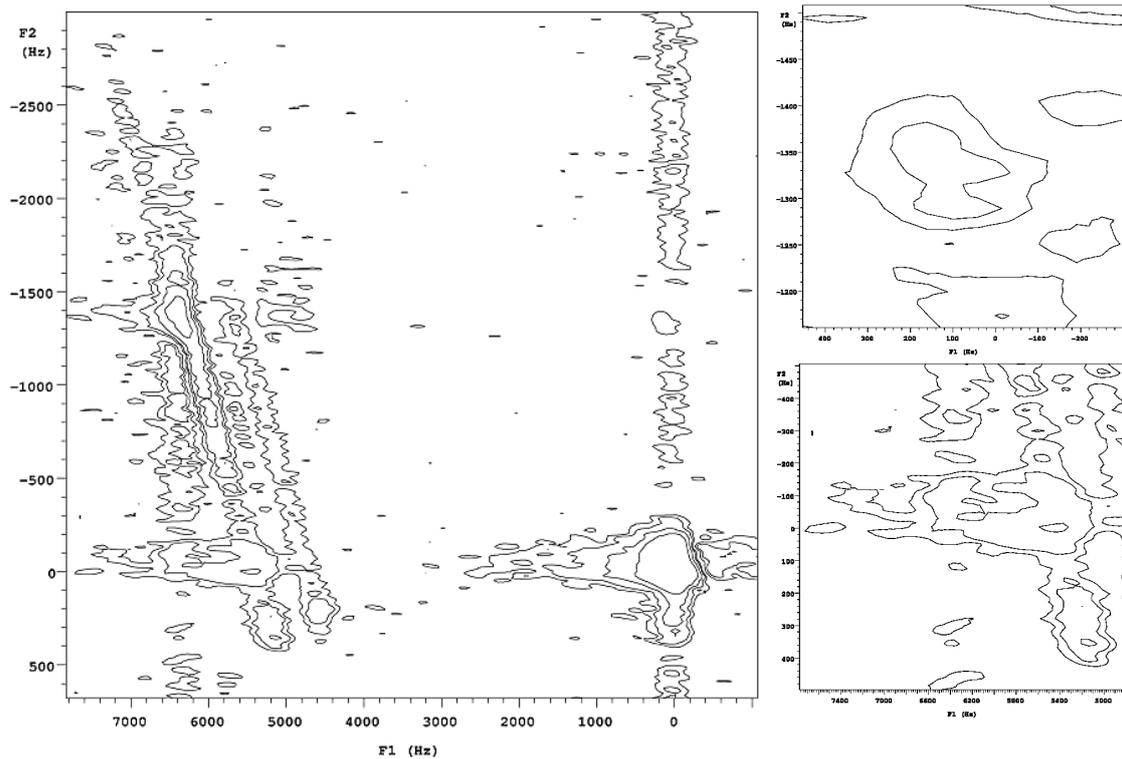


圖. 4-2-23 : mixing time = 150 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoff = 0.9 。 右上
圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

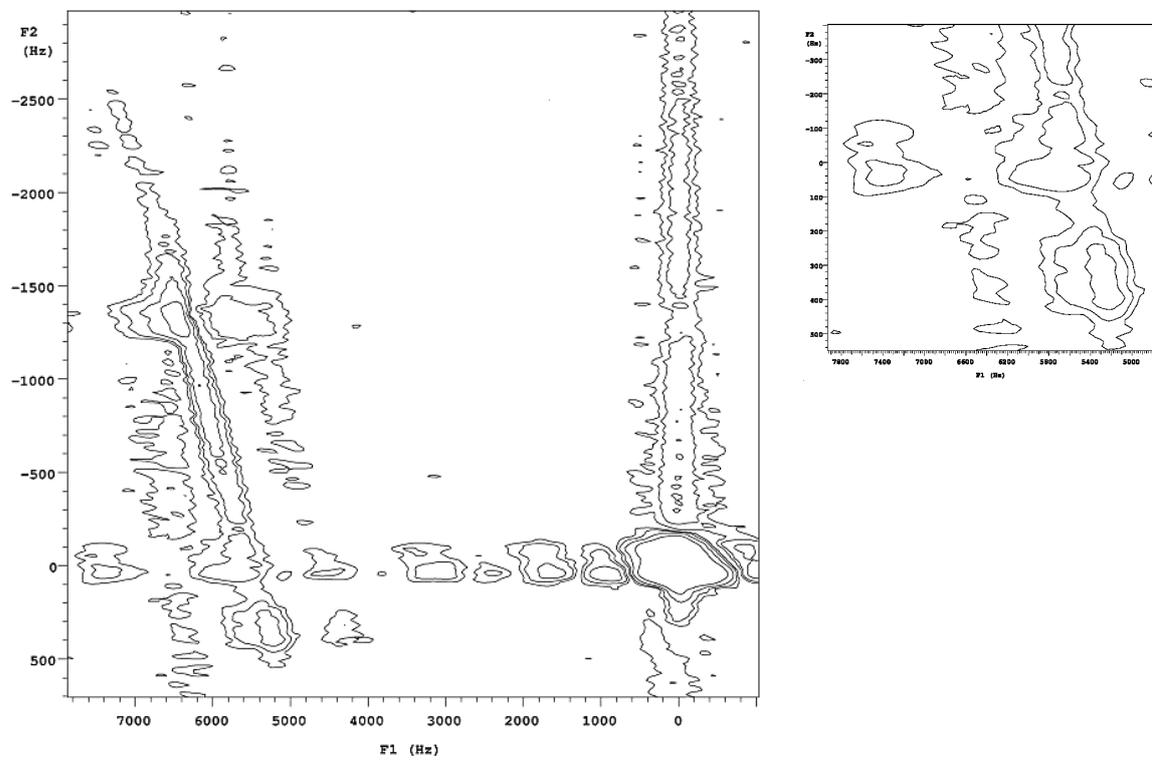


圖. 4-2-24 : mixing time = 100 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoff = 0.1 。 右下
圖為 cross peak 2 放大圖。

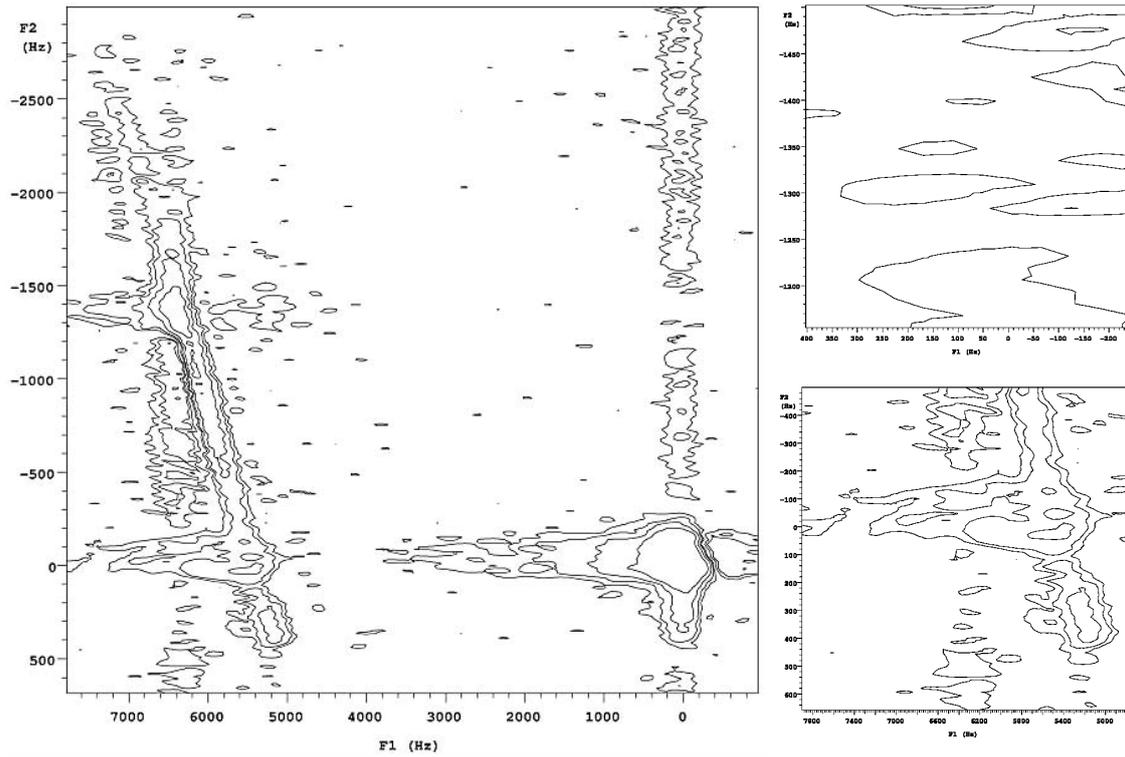


圖. 4-2-25 : mixing time = 100 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoff = 0.3 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

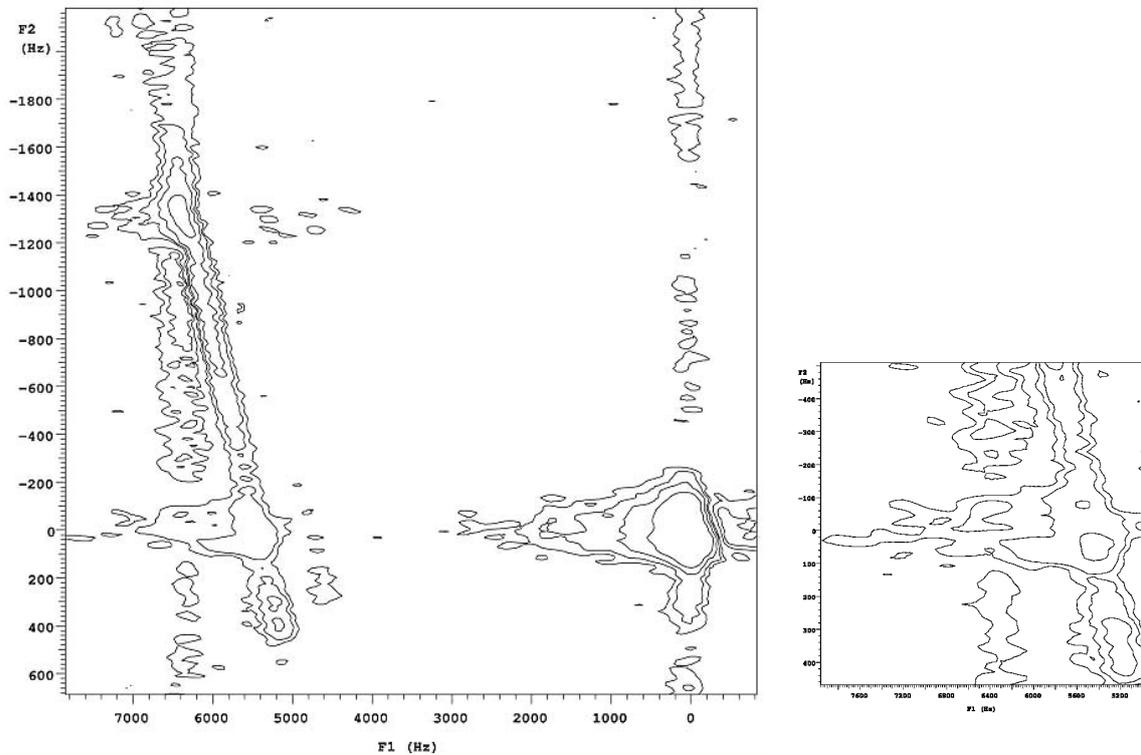


圖. 4-2-26 : mixing time = 100 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoff = 0.5 。 右下圖為 cross peak 2 放大圖。

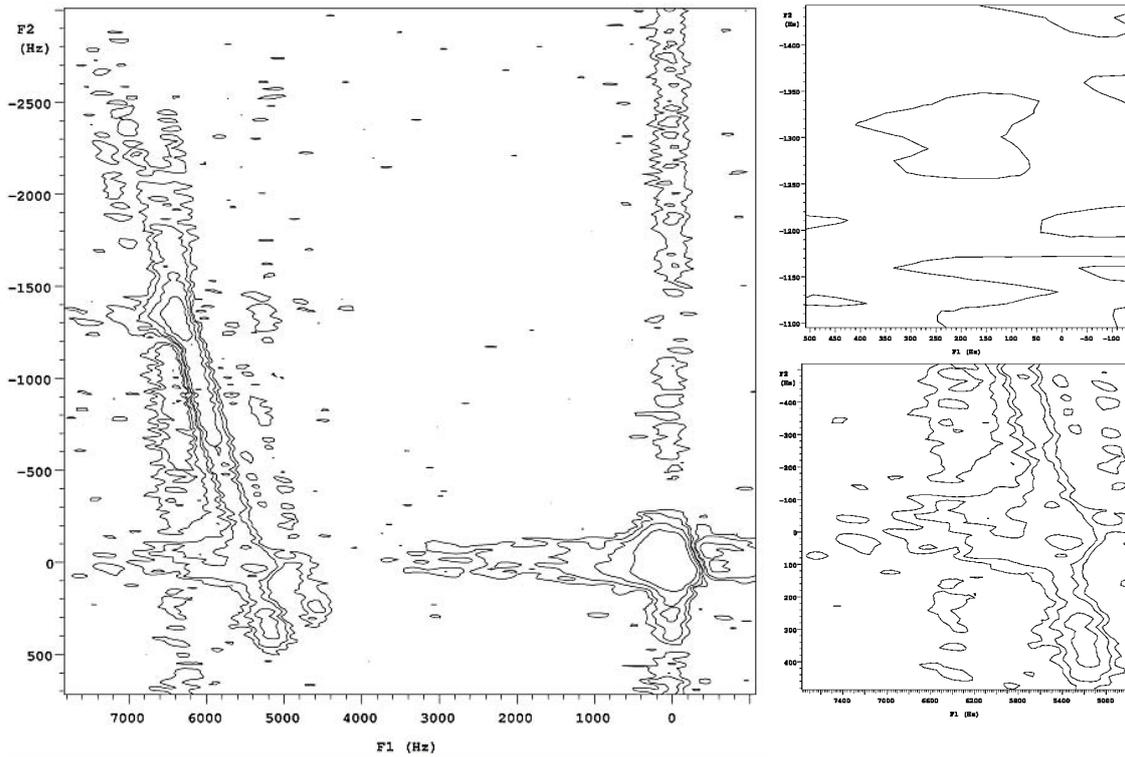


圖. 4-2-27 : mixing time = 100 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoff = 0.7 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

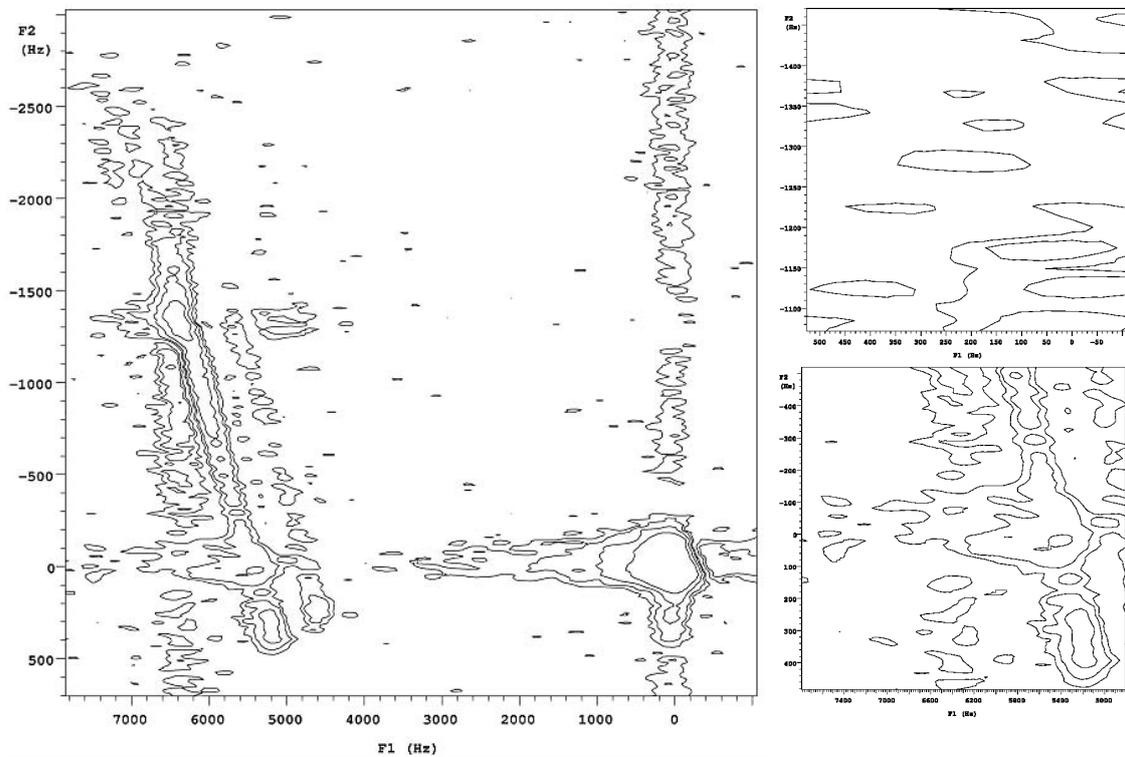


圖. 4-2-28 : mixing time = 100 ms , pwrec = 2 μ s 。 recoff = 0.9 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

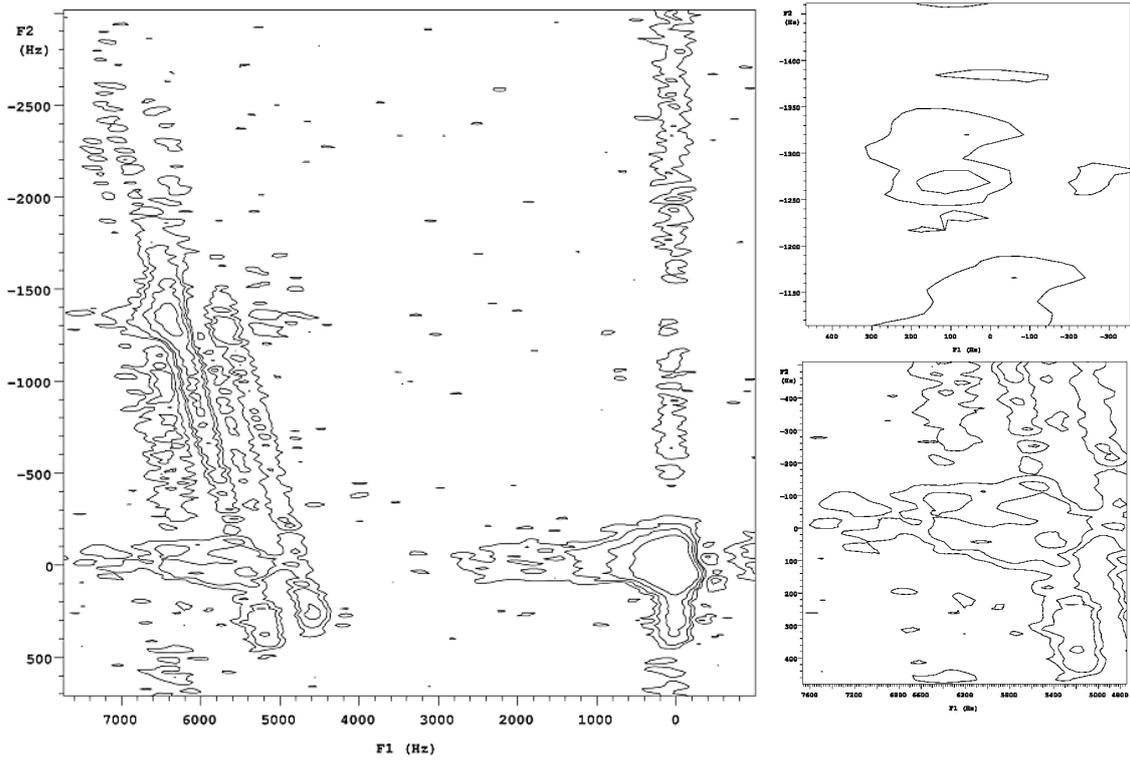


圖. 4-2-29 : mixing time = 150 ms , pwrec = 60 μ s 。 recoeff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

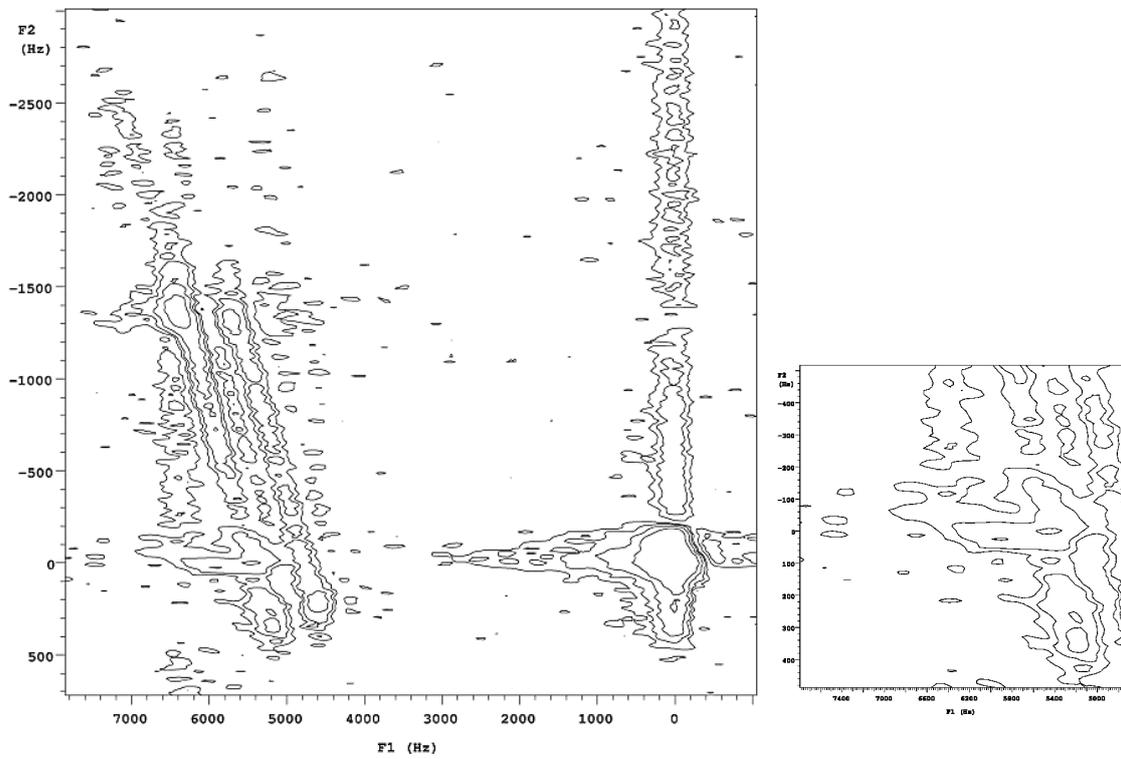


圖. 4-2-30 : mixing time = 100 ms , pwrec = 30 μ s 。 recoeff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

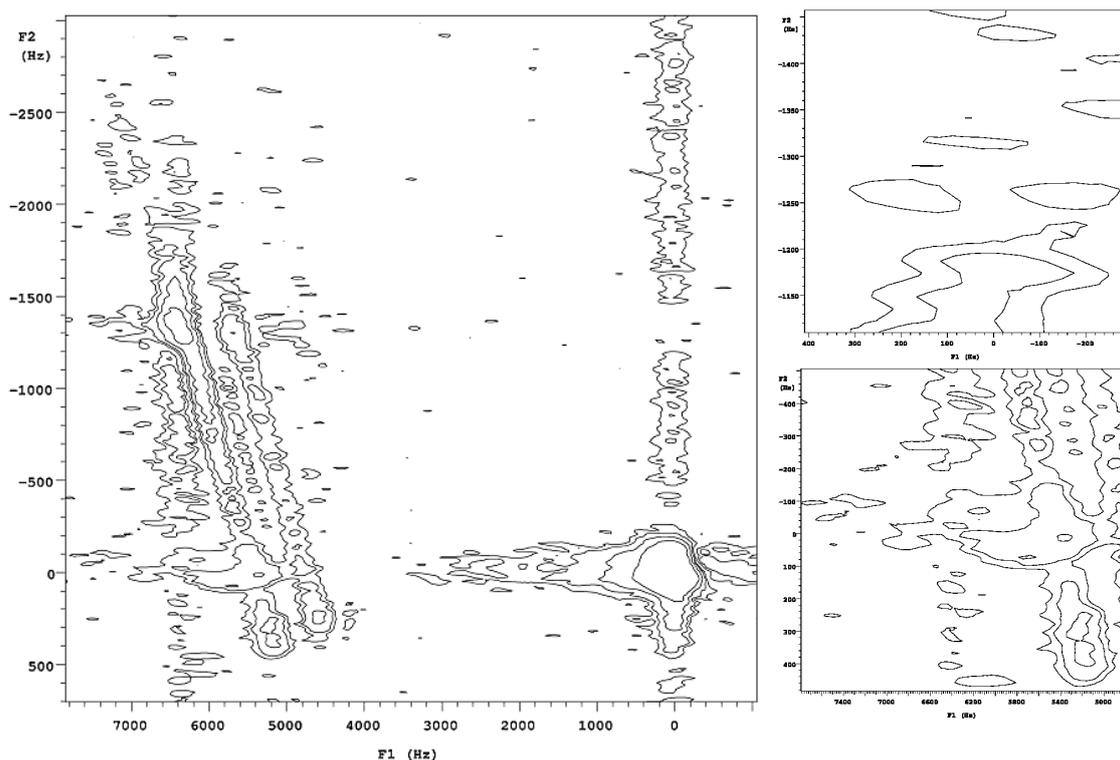


圖. 4-2-31 : mixing time = 100 ms , pwrec = 80 μ s 。 recoeff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

c. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$:

c.1 ^{11}B 之一維 MAS 光譜

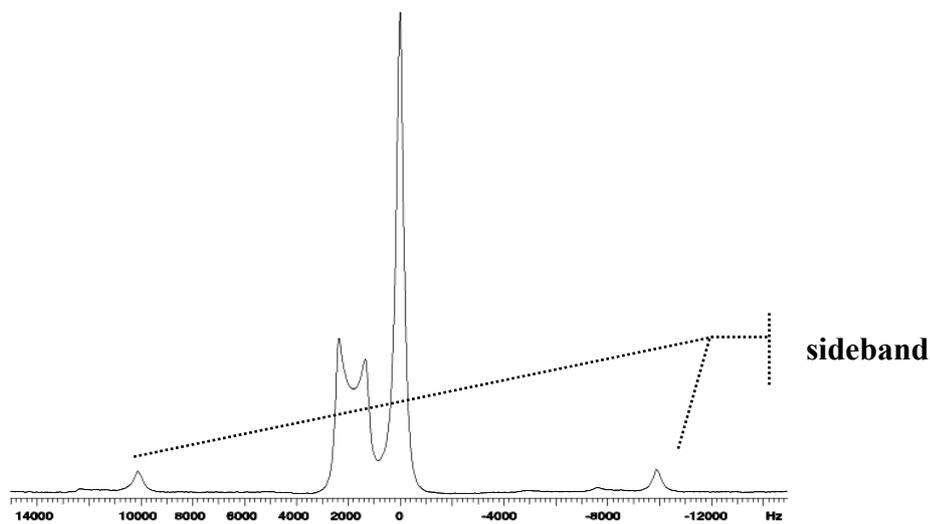


圖. 4-2-32 : 轉速為 10 kHz , sw = 30 kHz , pw = 1.8 μ s , 功率為 138.8 kHz 。

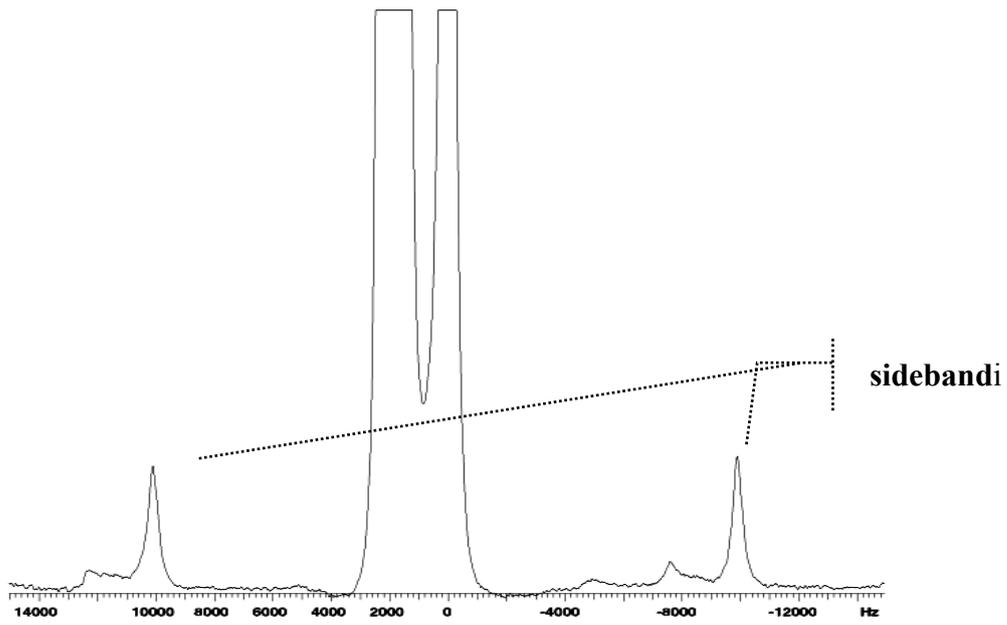


圖. 4-2-33：為圖. 4-1-130 之部分放大圖。

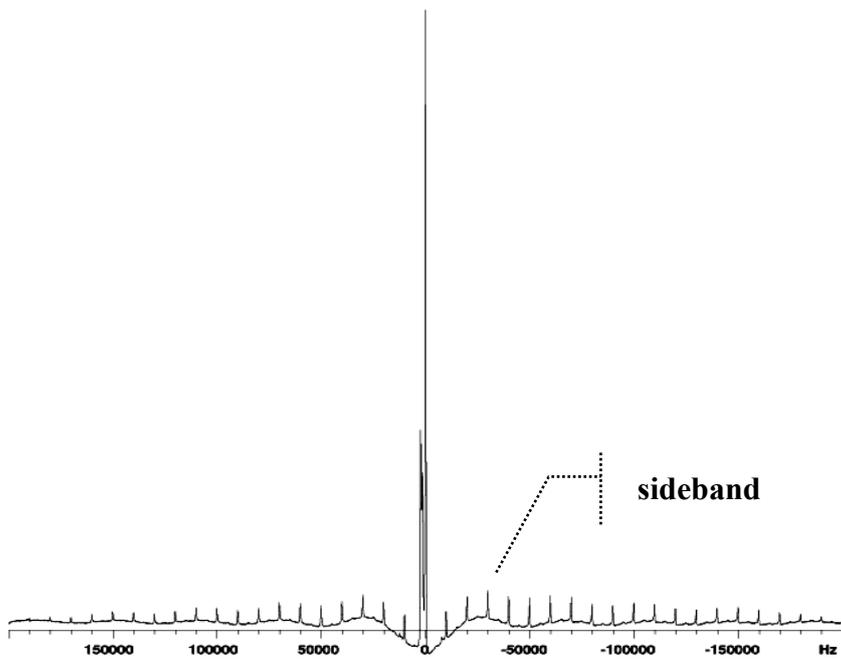


圖. 4-2-34：轉速為 10 kHz，sw = 400 kHz，pw = 1.8 μ s，功率為 138.8 kHz。

c.2 ^{11}B 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 10 kHz，

延遲時間 $d1 = 3 \text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $pw3q1 = 4.8 \mu\text{s}$ 及其功率為 138.8 kHz ，

第二道混合脈衝 $pw3q2 = 1.6 \mu\text{s}$ 及其功率為 138.8 kHz ，

最後一道脈衝 $pws2 = 19 \mu\text{s}$ 及其功率為 3.9 kHz ，

$nt = 144$ ， $ni = 128$ 。

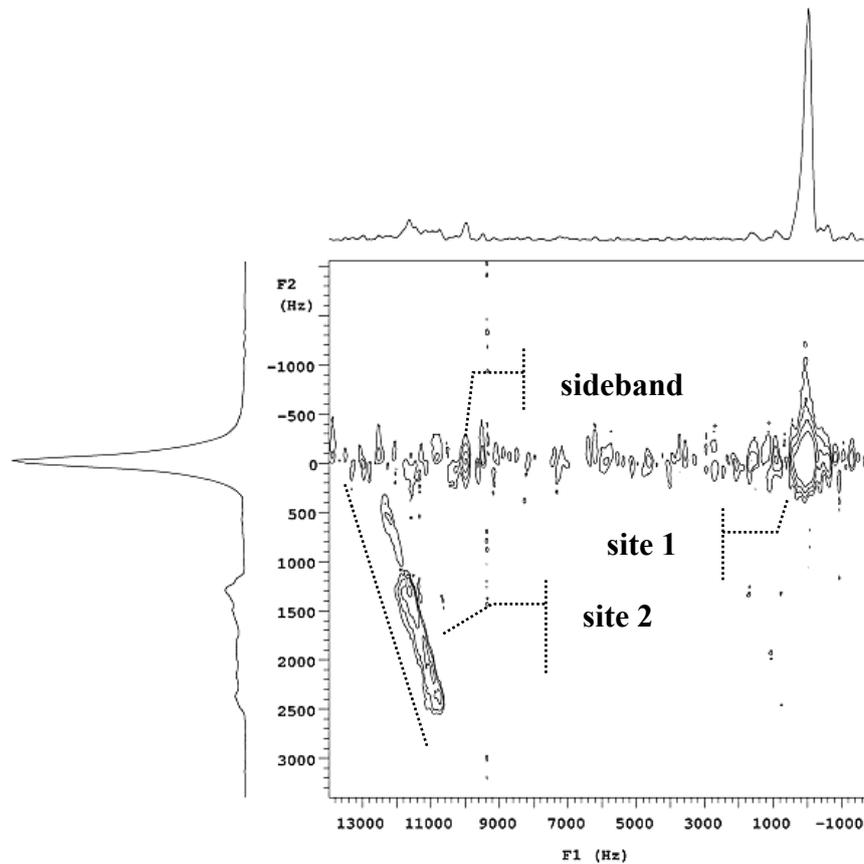


圖. 4-2-35：MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

c.3 ^{11}B 之自旋擴散光譜，其實驗條件：

轉速為 10 kHz ，

延遲時間 $d1 = 5 \text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $pw3q1 = 4.8 \mu\text{s}$ 及其功率為 138.8 kHz ，

第二道混合脈衝 $pw3q2 = 4.8 \mu s$ 及其功率為 138.8 kHz ，

最後一道脈衝 $pws2 = 2.5 \mu s$ 及其功率為 69.6 kHz ，

mixing time = 70 ms ，

$nt = 144$ ， $ni = 128$ 。

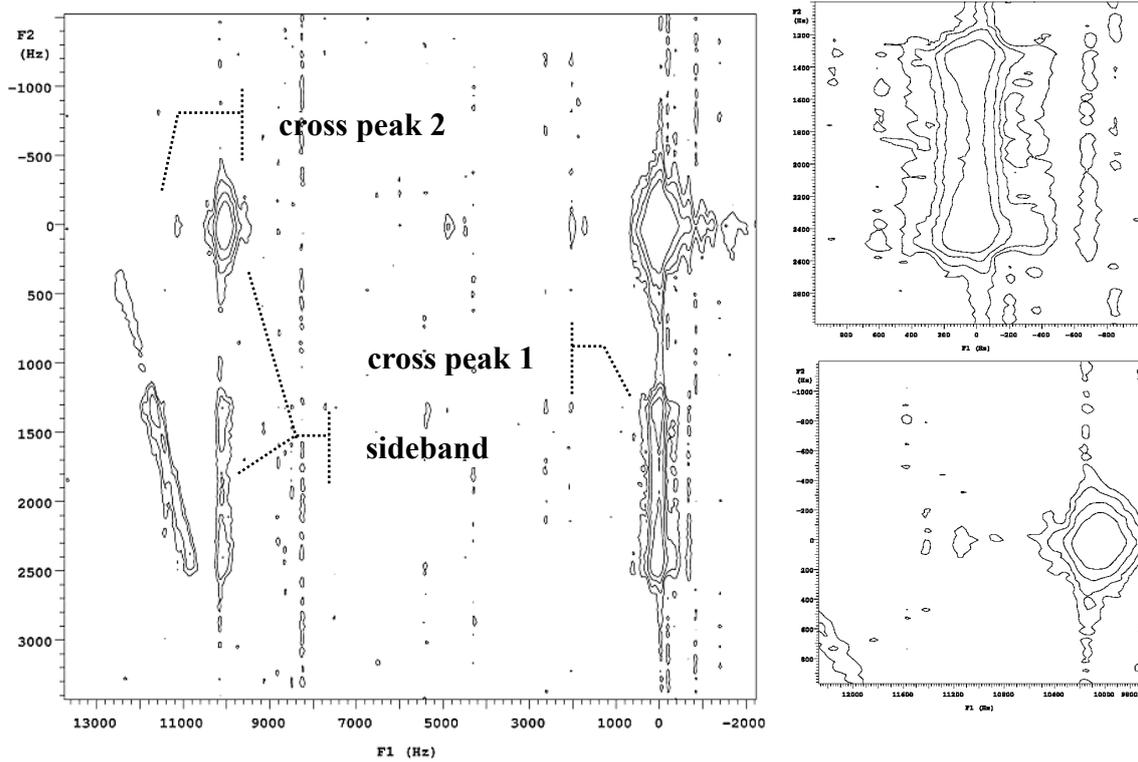


圖. 4-2-36：自旋擴散光譜圖。mixing time = 70 ms 。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

c.4 ^{11}B 之射頻復偶光譜，採用之脈衝條件與自旋擴散實驗相同，

固定於 mixing time = 70 ms 來進行，則於混合期中的復偶條件：

i. 硬復偶脈衝

$pwrec = 4 \mu s$ 。其功率為 131.6 kHz 。

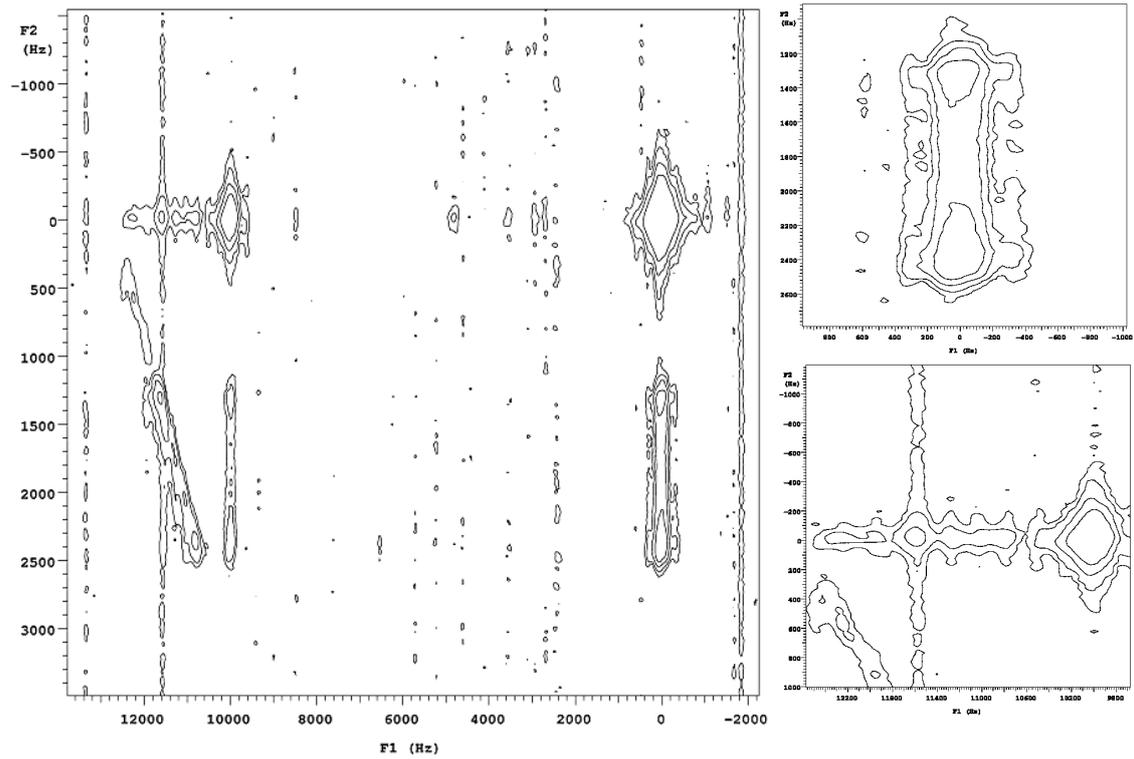


圖. 4-2-37：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

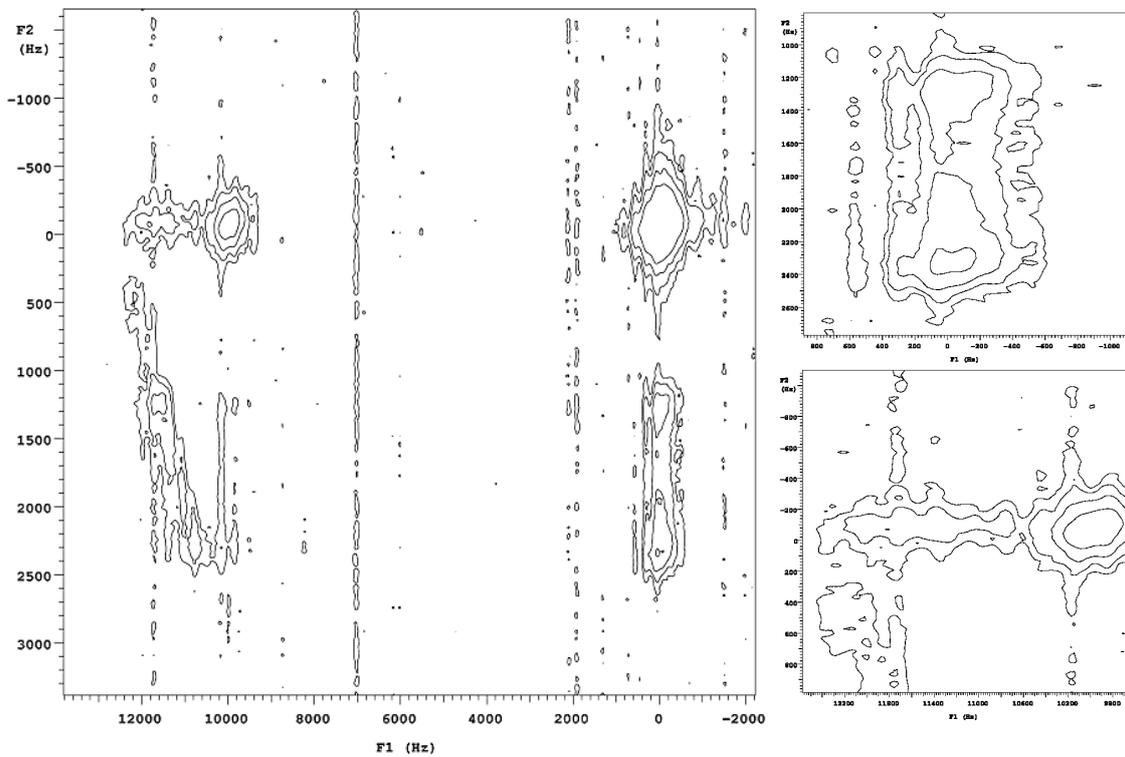


圖. 4-2-38：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.3。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

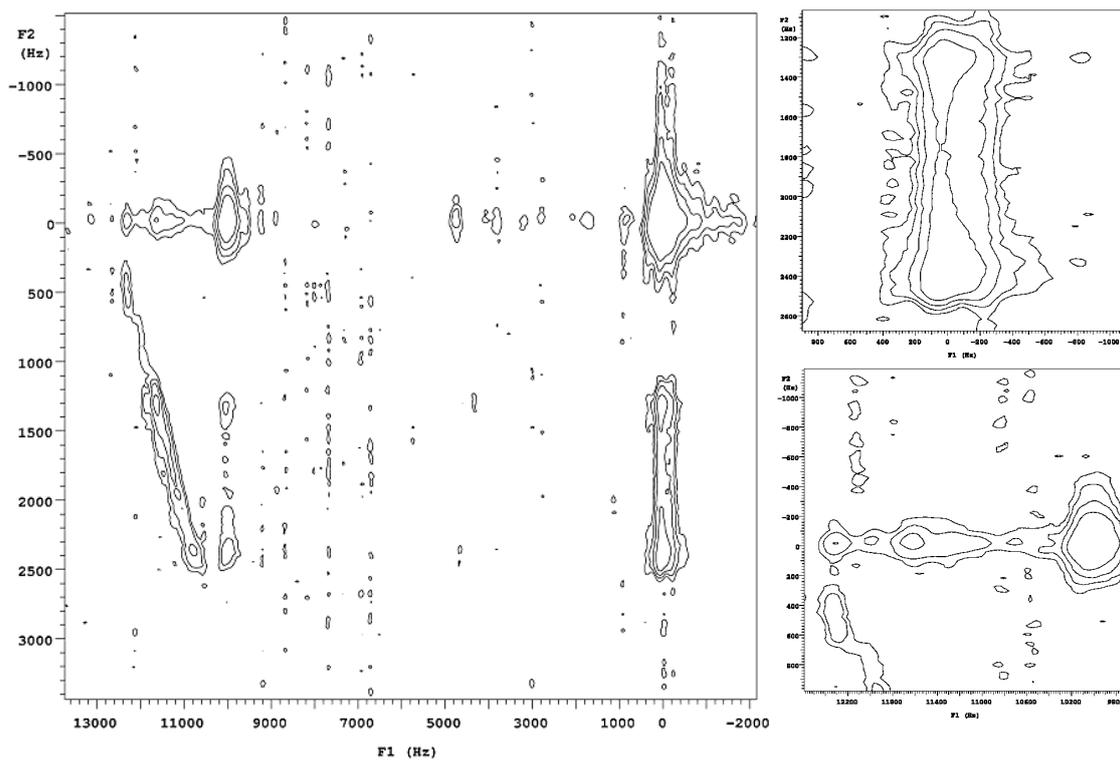


圖. 4-2-39：射頻復偶光譜圖。pwrec = 4 μ s。recoff = 0.5。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

d. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ：

d.1 ^7Li 之一維 MAS 光譜

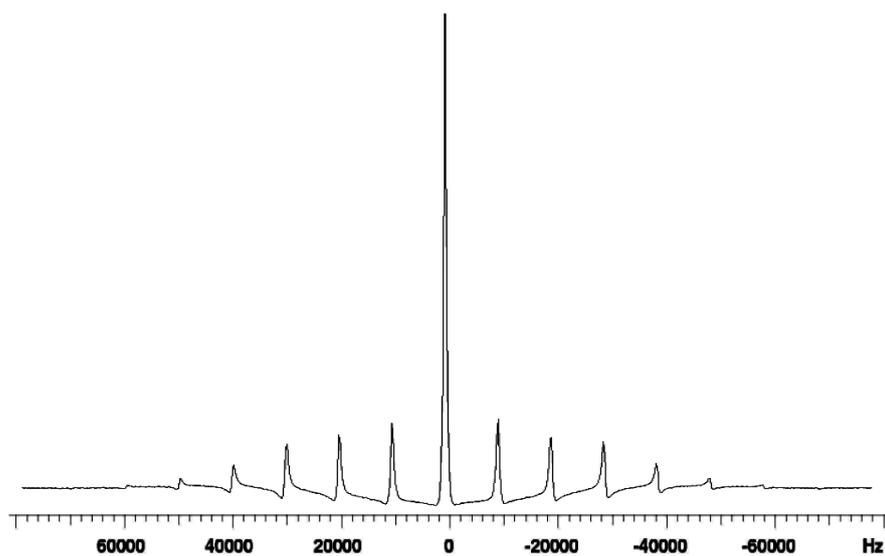


圖.4-2-40：轉速為 10 kHz，pw = 2.5 μ s，功率為 208.3 kHz。

d.2 ^{11}B 之一維 MAS 光譜

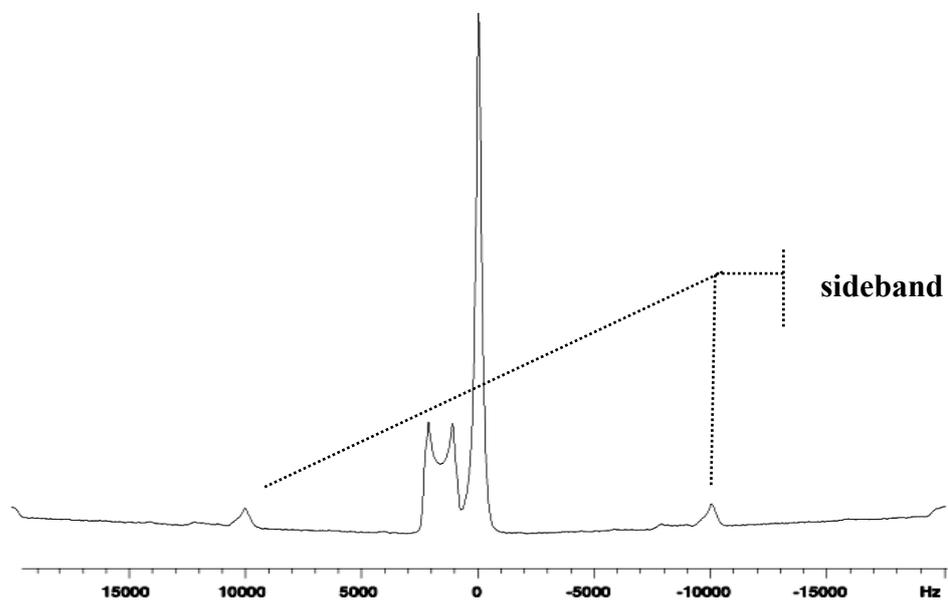


圖.4-2-41：轉速為 10 kHz，sw = 30 kHz，pw = 1.2 μs ，功率為 208.3 kHz。

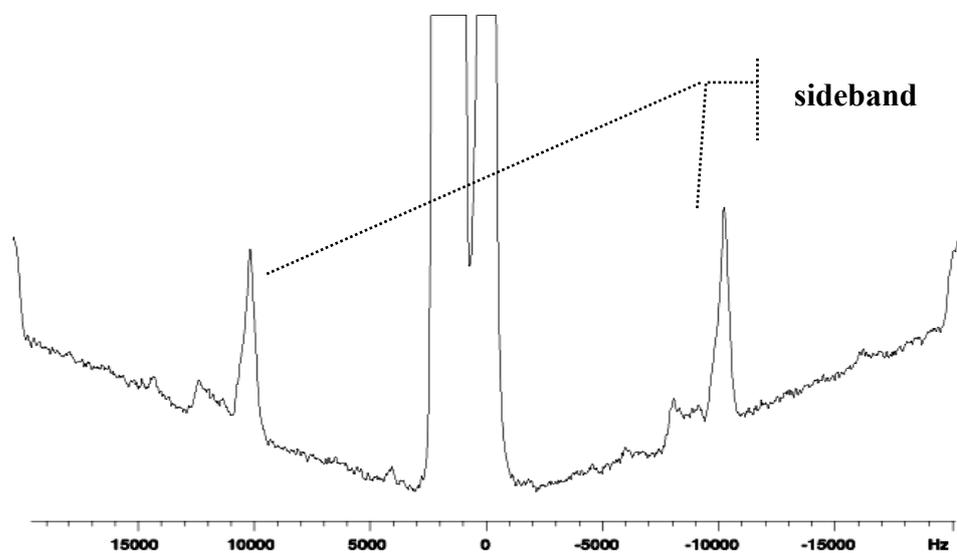


圖.4-2-42：為圖.4-1-139 之部分放大圖。

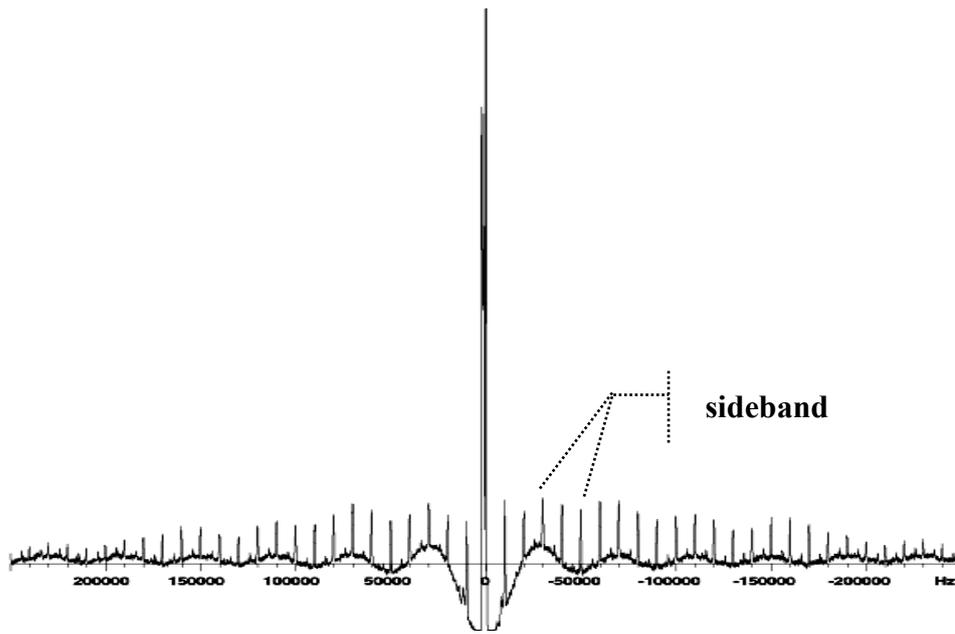


圖. 4-2-43：轉速為 10 kHz，sw = 500 kHz，pw = 1.2 μ s，功率為 208.3 kHz。

d.3 ^{11}B 之 MQMAS 光譜，其實驗條件：

轉速為 10 kHz，

延遲時間 $d1 = 5$ s，

第一道激發脈衝 $pw3q1 = 4.8$ μ s 及其功率為 208.3 kHz，

第二道混合脈衝 $pw3q2 = 1.6$ μ s 及其功率為 208.3 kHz，

最後一道脈衝 $pws2 = 19$ μ s 及其功率為 5.8 kHz，

$nt = 144$ ， $ni = 128$ 。

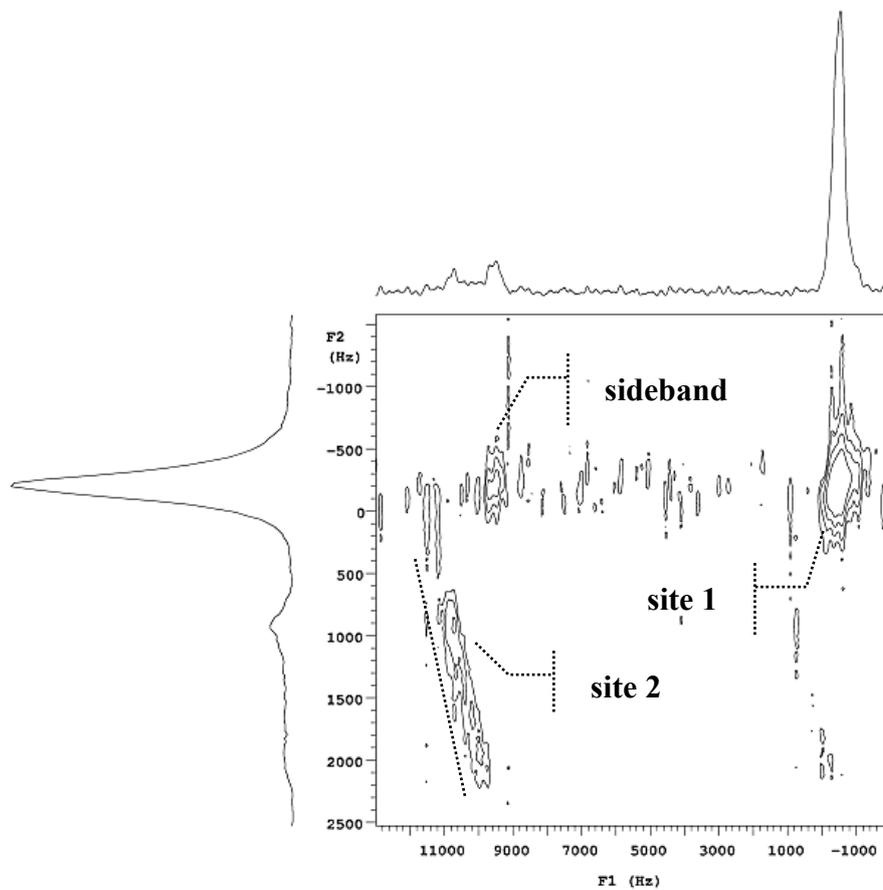


圖. 4-2-44：MQMAS 光譜圖。虛線為四極位點的各向同性向。

d.4 ^{11}B 之自旋擴散光譜，其實驗條件：

轉速為 9 kHz，

延遲時間 $d1 = 10 \text{ s}$ ，

第一道激發脈衝 $\text{pw3q1} = 4.5 \mu\text{s}$ 及其功率為 208.3 kHz，

第二道混合脈衝 $\text{pw3q2} = 4.8 \mu\text{s}$ 及其功率為 208.3 kHz，

最後一道脈衝 $\text{pws2} = 2.0 \mu\text{s}$ 及其功率為 104.4 kHz，

$\text{nt} = 144$ ， $\text{ni} = 128$ 。

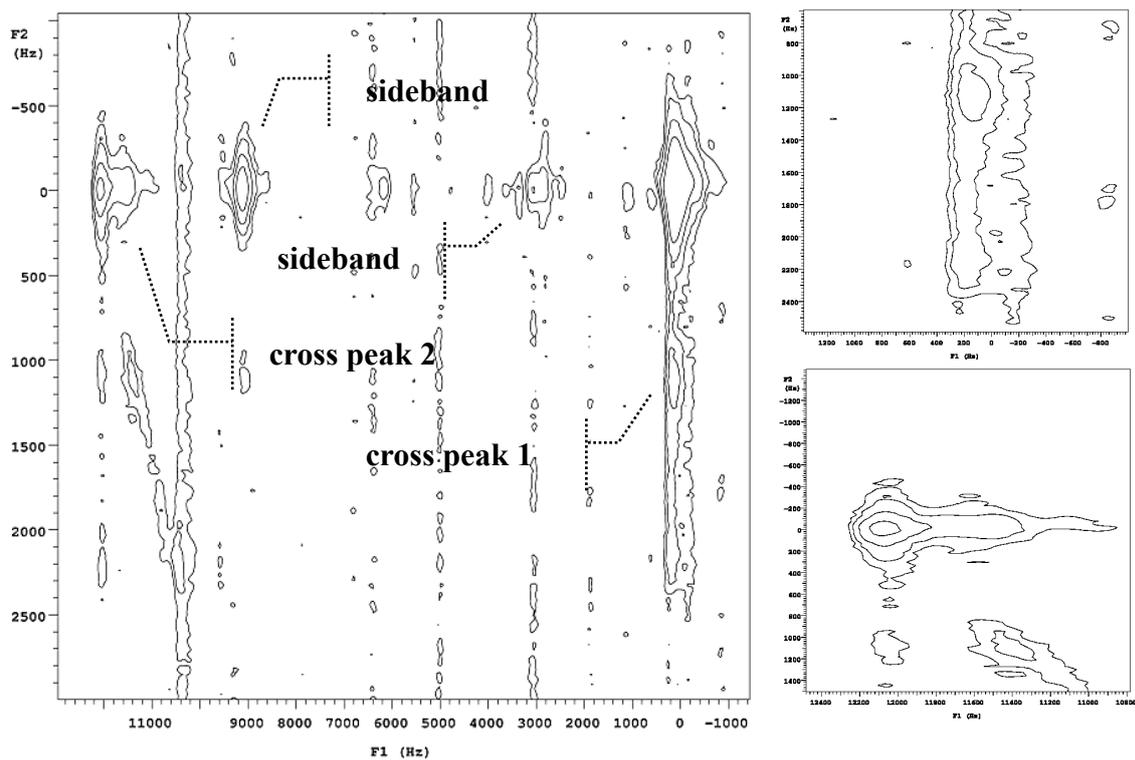


圖. 4-2-45：自旋擴散光譜圖。mixing time = 300 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

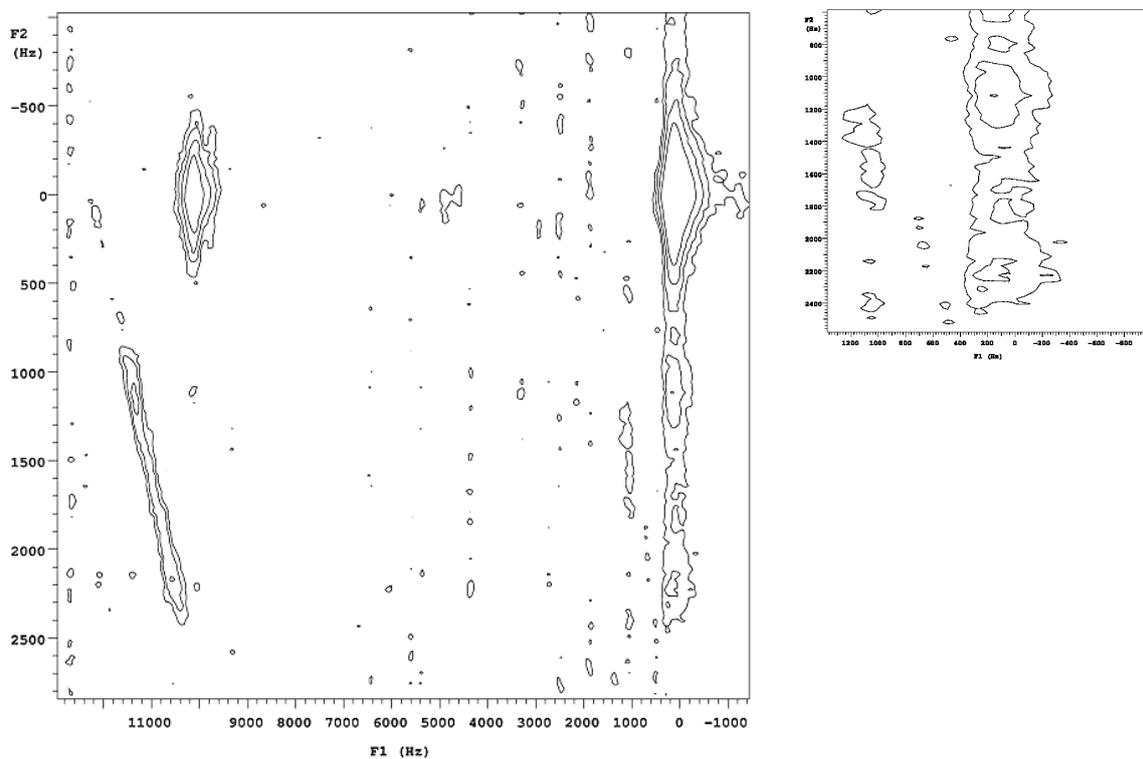


圖. 4-2-46：自旋擴散光譜圖。mixing time = 70 ms。右上圖為 cross peak 1 放大圖。

b.5 ^{11}B 之射頻復偶光譜，採用之脈衝條件與自旋擴散實驗相同，

分別以 mixing time = 70, 150, 200 ms 來進行，則於混合期中

的復偶條件：

i. 硬復偶脈衝

pwrec = 12 μs 。其功率為 128.1 kHz。

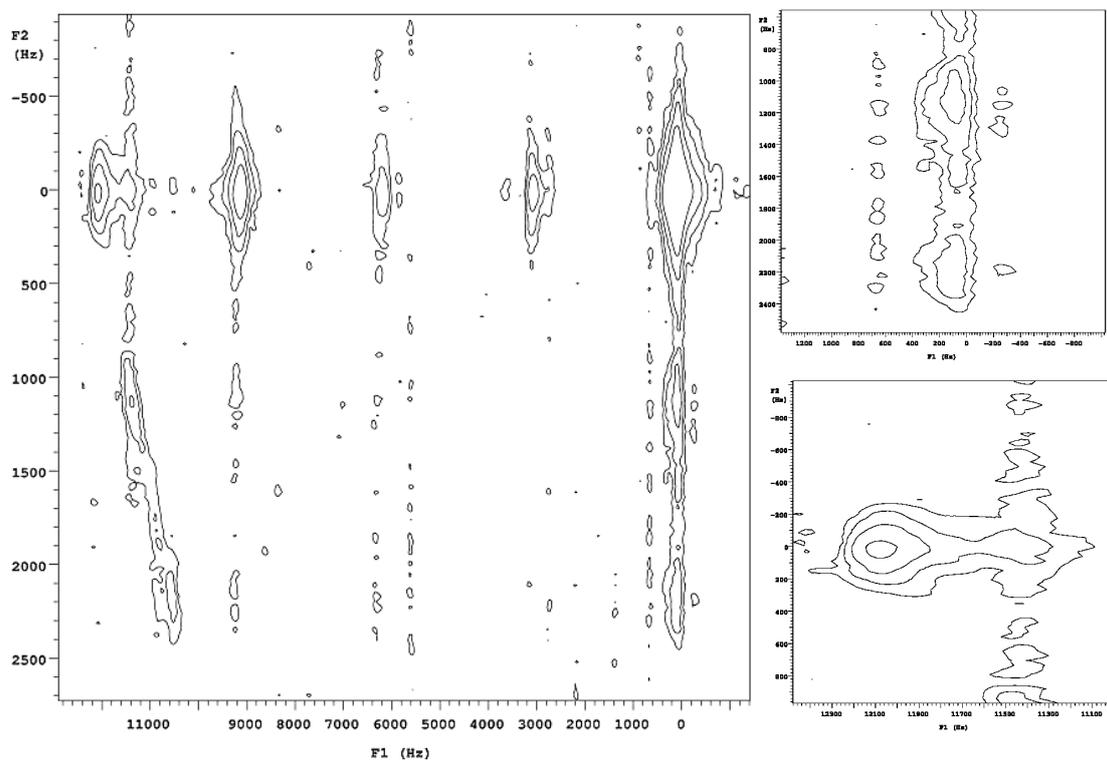


圖. 4-2-47 : mixing time = 200 ms, pwrec = 12 μs 。recoff = 0.1。右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

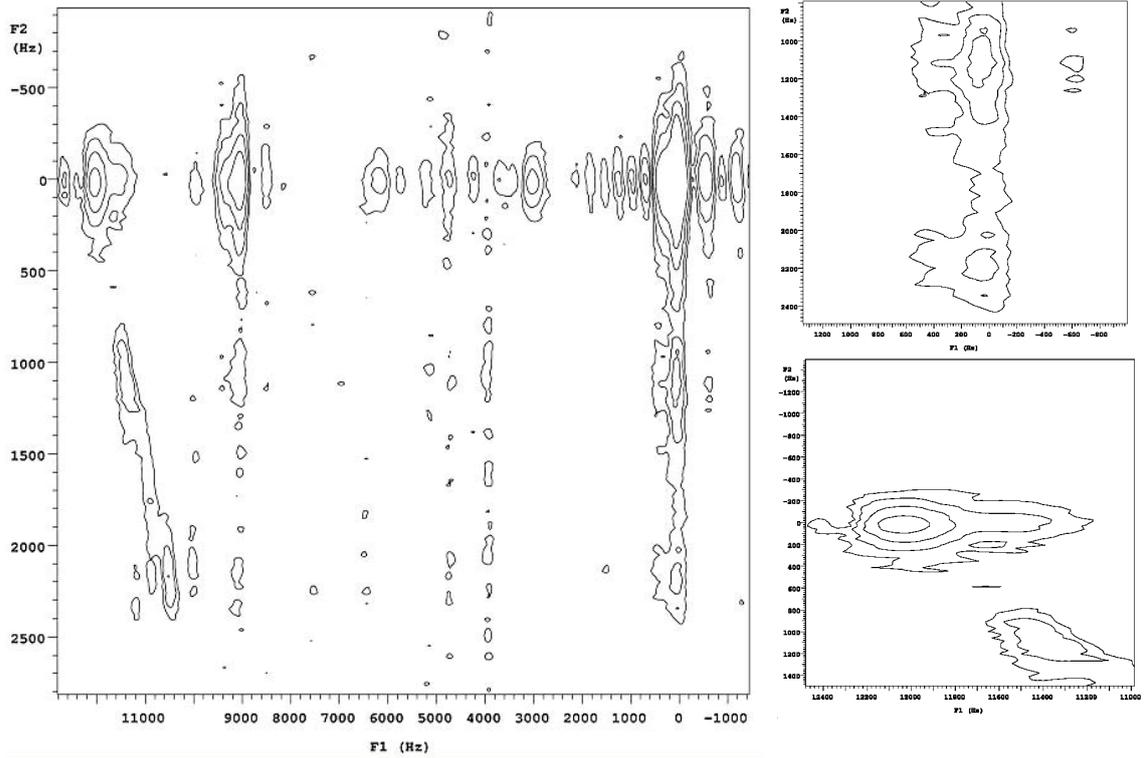


圖. 4-2-48 : mixing time = 150 ms , pwrec = 12 μ s 。 recoeff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

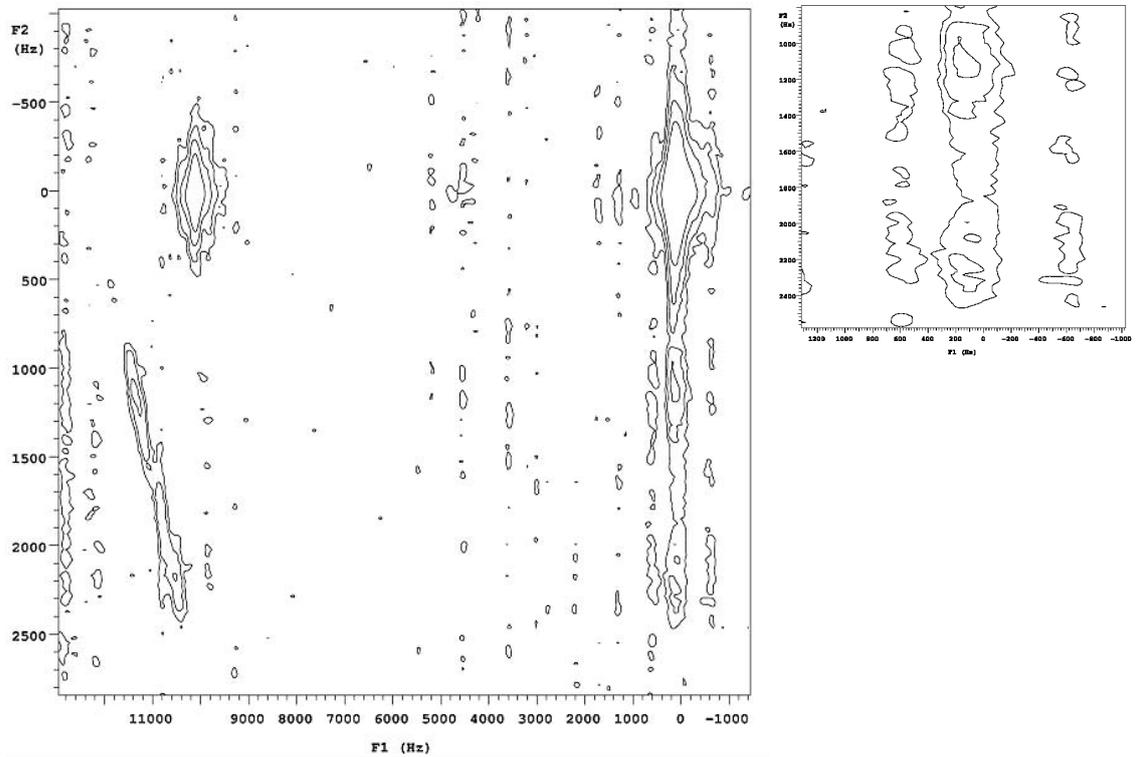


圖. 4-2-49 : mixing time = 70 ms , pwrec = 12 μ s 。 recoeff = 0.1 。 右上圖為 cross peak 1 放大圖，右下圖為 cross peak 2 放大圖。

肆之三. 光譜討論

從每個樣品之一維 MAS 光譜中可以觀察到其線型仍受到不對稱參數 η 與二階四極作用力寬化的影響，四極偶合常數之大小會使得寬化現象有所差異，可由圖. 4-1-26 與圖. 4-1-45 比較出矽酸鈉之四極偶合常數大於 Borax，因為 Borax 光譜呈現出強度較強且線型較集中的吸收峰表示受寬化作用影響不大。圖. 4-1-26 中，較大之四極偶合常數也會使位點大於一的樣品在一維 MAS 光譜中有重疊的情形出現，將造成位點上判斷的誤差，對於模擬各位點之四極偶合常數與不對稱參數的正確性產生了困難度。因此利用 MQMAS 光譜以多量子調制單量子維度的特性獲得各向同性光譜，也就是光譜中符合斜率 $-7/9$ 特性之位點，進而判斷樣品位點數。若受到邊帶干擾無法立即判別各向同性峰的位置，於實驗時可藉由改變旋轉速度來區別邊帶與各向同性峰，因為邊帶會隨著轉速而改變位置，則各向同性峰無此特性。針對不同位點進行各向同性方向作取向切面，接著沿此切面之線型作四極張量主值模擬運算所得之結果將較一維 MAS 模擬數個位點來得準確可靠。由文獻整理出實驗樣品各位點之四極偶合參數與不對稱參數於表. 4-3-1，對照 200 與 500 MHz 光譜儀收集到的 MQMAS 光譜，可發現表中參數會受到位點周圍氧原子配位環境的不同而左右，由於配位氧原子帶有 -2 價電荷對於決定整體單晶之電場梯度場有重要地位，

進而影響該位點之 Qcc 與 η 值。Borax 與 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中有兩種 ^{11}B 位點分別以三配位與四配位之形式存在，然而從表中觀察到三配位的 C_Q 持有值卻是大於四配位。藉由圖. 3-2-3(c)與圖. 3-2-4(a)得知三配位結構之 B-O 鍵長較四配位內 B-O 鍵長短，且 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 上 ^{23}Na 亦有相同情形，可推敲出除配位數多寡外，與氧原子配位之鍵長距離也是左右該位點之 Qcc 與 η 值之另一項重要因素。

compound	site	氧原子 配位數	C_Q (MHz)	η
sodium tungstate	Na1	6	0.88 ± 0.01	0.35 ± 0.02
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na2	5	2.70 ± 0.01	0.05 ± 0.01
sodium molybdate	Na1	6	0.875 ± 0.010	0.23 ± 0.02
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Na2	5	2.68 ± 0.01	0.08 ± 0.01
sodium metasilicate	Na1	5	1.80 ± 0.01	0.75 ± 0.01
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Na2	5	2.83 ± 0.01	0.17 ± 0.01
sodium tetraborate	Na1	6	0.541 ± 0.01	0.449 ± 0.01
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na2	6	0.894 ± 0.01	0.143 ± 0.01
	B1	4	0.497 ± 0.01	0.624 ± 0.003
	B2	3	2.565 ± 0.003	0.105 ± 0.002
lithium tetraborate	B1	4	0.52 ± 0.02	0.51 ± 0.02
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	B2	3	2.56 ± 0.03	0.21 ± 0.04

表.4-3-1 本研究採用之樣品，以 ^{23}Na 與 ^{11}B 為主之核種於不同位點所在之四極耦合常數(Quadrupole Coupling Constant, QCC)，與電場梯度(EFG)之不對稱參數(η)^{6,56,59,61}。

比較 200 及 500 MHz 光譜儀對 silicate 所測之 MQMAS 光譜圖。

4-1-27 與圖.4-2-3，可以明確看出線型上有著明顯差異。silicate 於 200

MHz 光譜儀完成之 ^{23}Na 光譜，其二位點擁有較完整的展寬線型，符合貳之二章節[2.28]式所表達的二階四極作用力算符將反比於 Larmor 頻率大小，也就是四極作用力導致的寬化現象於低磁場下愈發明顯。但是，由於低場下光譜寬化效果強，造成訊號強度分散，因此若要避免基線扭曲且取得優質的光譜線型則需要足夠的相位循環次數來彌補，以 silicate 之 ^{23}Na MQMAS 為例，在 200 MHz 光譜儀採用的次數是 500 MHz 光譜儀下的 2 倍，相對也拉長了實驗完成所需的時間。

採同一樣品進行擴散實驗得到之光譜，相較於 MQMAS 光譜中多出來的訊號即為偶極作用力傳遞的表現，也就是擴散峰的形成，與 MQMAS 光譜中之訊號峰呈現對角形式，稱之為交叉峰。由於 Borax 中兩個鈉位點之四極偶合常數相對小，因此其 MQMAS 光譜(圖. 4-1-47)於 MAS 維度具有兩位點完全解析開的對角峰，以致自旋擴散光譜(圖. 4-1-48)內之交叉峰與對角峰無重疊的現象，可以明確觀察其交叉峰之相對位向，便於進行 Euler 角的模擬。然而擷取 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之 Na^{23} 於 500 MHz 光譜儀下的自旋光譜圖，由圖. 4-1-18~31 中陸續可發現其中一主要的各向同性峰旁並列著相似的訊號峰，經由調查及討論得知與各向同性峰平行之訊號是來自於潮解變質後的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。自旋光譜圖. 4-3-1(a)與(b)完成時間前後相差了兩個工作天，明顯看出(b)中有額外的訊號峰出現，推測於(a)圖之後的兩個

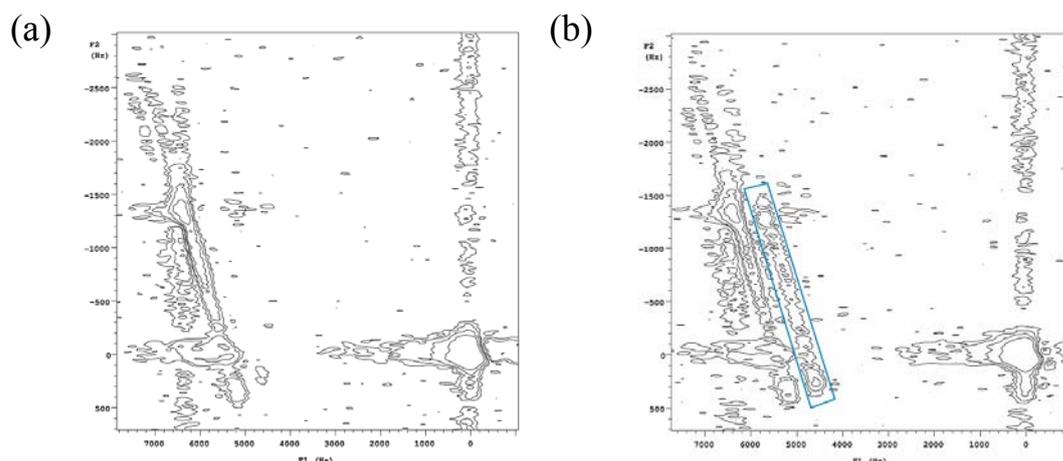


圖. 4-3-1：於 500 MHz 光譜儀以 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 進行自旋擴散實驗
 (a)正常狀態下之自旋光譜圖。(b)兩天之後，樣品受潮則光譜上多出了一訊號峰，為方框框中所示。

工作天內樣品可能在實驗狀態中受到水氣影響，且在(b)圖時間點之後完成的自旋光譜(圖. 4-1-27~31 等...)仍存在著原有位點外的訊號，因此我們改用有防潮設計的 o-ring 墊片與旋蓋來填裝樣品進行對照實驗，經過幾個工作天後所得到的光譜並無異常，由此推斷 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可能在高速旋轉下水氣進入原始單晶結構使其變形重排產生新的位點，以出現新的各向同性峰作為其表徵，但此發現並非我們這次研究目的，所以為避免多餘的干擾訊號產生，接下來的實驗對於樣品防潮處理以及實驗時間控制都需多加注意。 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 於 200 MHz 光譜儀之 ^{23}Na 自旋擴散光譜圖. 4-1-6 中，我們採 100 ms 進行擴散行為，卻無法得到有效的擴散峰線型，因而改變混合時間的條件分別以 200 ms、300 ms 來完成擴散實驗，由圖. 4-1-6、圖. 4-1-5 與圖. 4-1-4 比較得知，加長混合時間有助於擴散訊號的發

生，使擴散峰線型愈發明顯。其主要原因在於增長之擴散時間促使更多自旋量傳遞，誘發出訊號較強之交叉峰。但自旋最終會回到平衡態，所以混合時間長度的設定必須小於縱向鬆弛時間，因此持續拉長混合時間並不能無限提升交叉峰強度。然而不同樣品所適用的混合期長度不盡相同，必須個別搜尋出最佳的混合時間作為擴散實驗條件。則於研究中發現以樣品 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 於 200 MHz 與 500 MHz 光譜儀完成之 ^{23}Na 自旋擴散光譜(圖. 4-1-28 及圖. 4-2-4)無法獲得飽滿完整的擴散峰線型，即使改變混合時間的長度進行多次擴散實驗，光譜中交叉峰的強度仍然未獲得改善，如此微弱的擴散訊號是無法利用模擬實驗來進行線型預測，亦將無從獲悉相對位向的角度。當自旋擴散實驗無法取得優質擴散光譜時，執行射頻復偶實驗是必要的選擇。檢視矽酸鈉分別於 200 MHz 與 500 MHz 光譜儀下完成之射頻復偶光譜(圖. 4-1-42 及圖. 4-2-12)，其中交叉峰的強度與單純擴散實驗所得比較有明顯增強的現象，且線型輪廓趨向完整，顯示出於氫通道中施加射頻復偶的效果。經由觀察比對可發現高場下之射頻復偶光譜中兩位點各向同性峰皆與擴散峰有交疊現象，則於低場完成之光譜中部份訊號可解決交疊的問題，這是因為低場中感受到的二階四極作用力較強，直接反應於訊號上的便是寬化現象，受到寬化作用的影響使得訊號重心重疊的部份得以延展分離，藉由展開擴散峰亦使其線型變化更

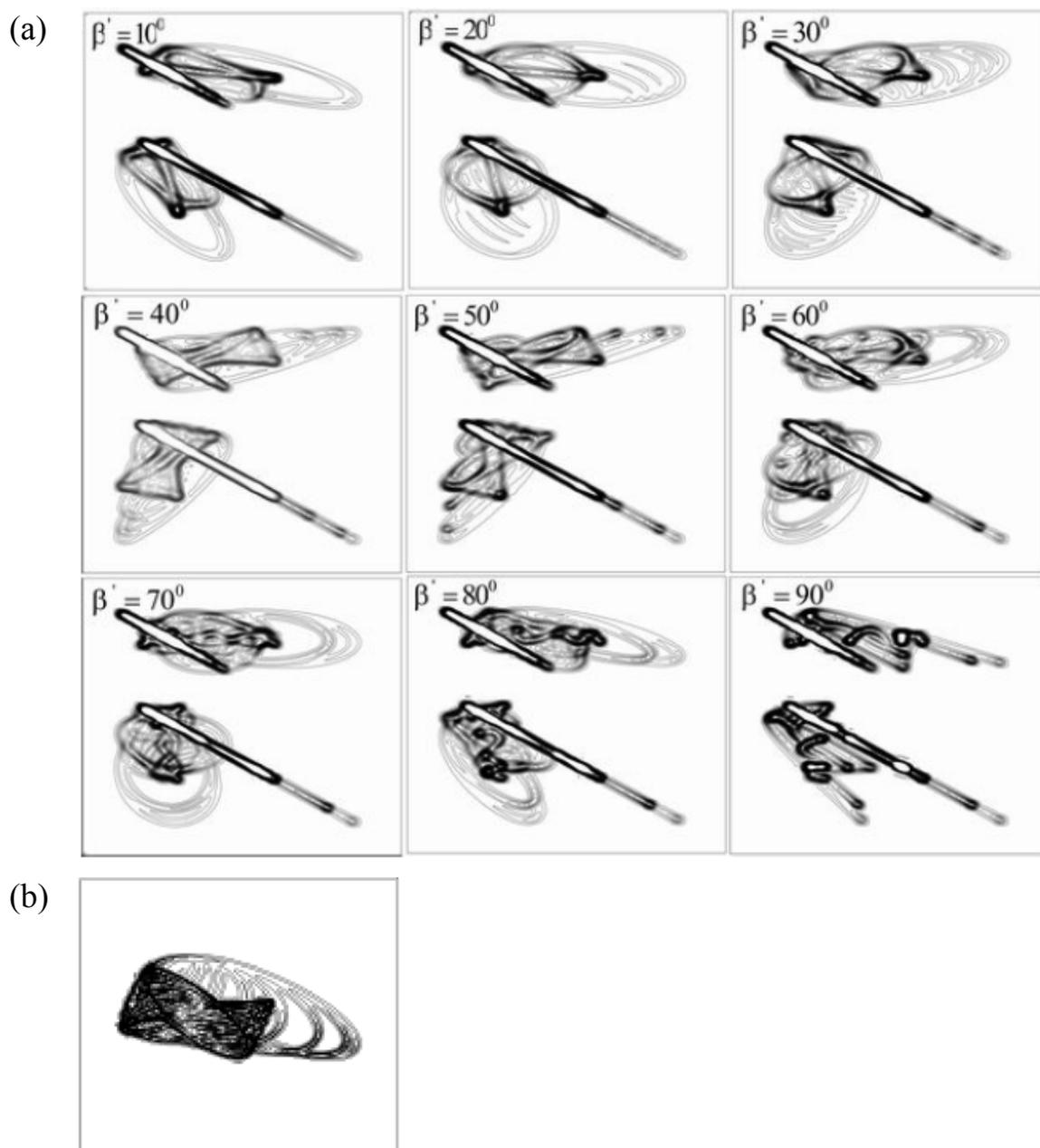


圖. 4-3-2 : (a)利用模擬 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 所得之參數： $C_{Q_1} = 1.8\text{MHz}$ ， $C_{Q_2} = 2.8\text{MHz}$ ， $\eta_1 = 0.75$ ， $\eta_2 = 0.17$ ， $\omega_0/2\pi = 105.8\text{MHz}$ 。來描述固定 α' 和 γ' 二 Euler 角為 90° 與 10° 時，選擇另一 Euler 角 β' 於 10° 與 90° 間所帶來之四極張量相對位向之變化。(b)固定四極張量相對位向為 $(90^\circ, 35^\circ, 10^\circ)$ 所得到之純交叉峰部分⁶¹。

加明顯，對擴散峰模擬有正面性的幫助。但是對於 ^{23}Na 兩位點皆擁

有較大四極偶合常數的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 而言，在低場條件下完成復偶之光譜仍是有缺點的，由於偏大的四極偶合常數使兩位點之各向同性峰形成狹長線型，導致誘發之擴散峰過於分散使其強度不易集中，因此於較低靈敏度的低場下擴散訊號的偵測不易，若轉換至高場下便能免去訊號強度太弱的問題。進而執行線型模擬的條件應該採用不同磁場來處理，以提升判別 Euler 角的準確度。模擬光譜部份如圖. 4-3-2(a) 所示為對角峰與擴散峰一起進行模擬，固定其中的 α' 與 γ' 角度搭配不同 β' 角度，可分別將其對應之特徵線型反映出來。於本次研究中除前述 Borax 之 ^{23}Na 系列光譜外，其餘樣品之 MAS 維度上位點的顯示皆有重疊現象，自旋擴散與射頻復偶實驗所得之光譜也會發生部份擴散峰與各向同性峰交疊的問題，過大的四極偶合常數使矽酸鈉的模擬光譜亦出現對角峰與交叉峰訊號嚴重干擾的圖像，因此可藉由移除各向同性峰的部份(圖. 4-3-2 (b))，只針對擴散峰作不同四極張量相對位向的模擬，來提高模擬交叉峰的清晰度。

本篇研究重點在於射頻復偶實驗中尋找最佳射頻位置與功率以提升擴散訊號到最大強度，因此從事一系列改變射頻脈衝位置及強弱的實驗，收集所得到之光譜資訊分別以交叉峰訊號強度與擴散線型之變化這兩大部份為主軸作歸納整理。首先以圖表方式顯示訊號強度與射頻脈衝位置的關係：

A. 200 MHz 光譜儀

a. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

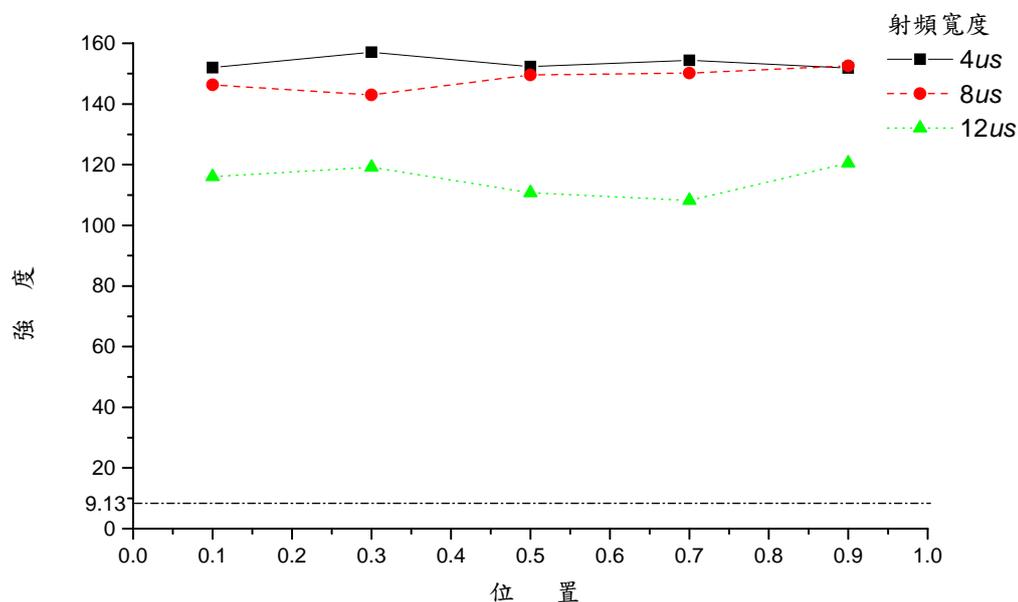


圖. 4-3-3：射頻脈衝強度為 166.7 kHz 下，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 9.13。

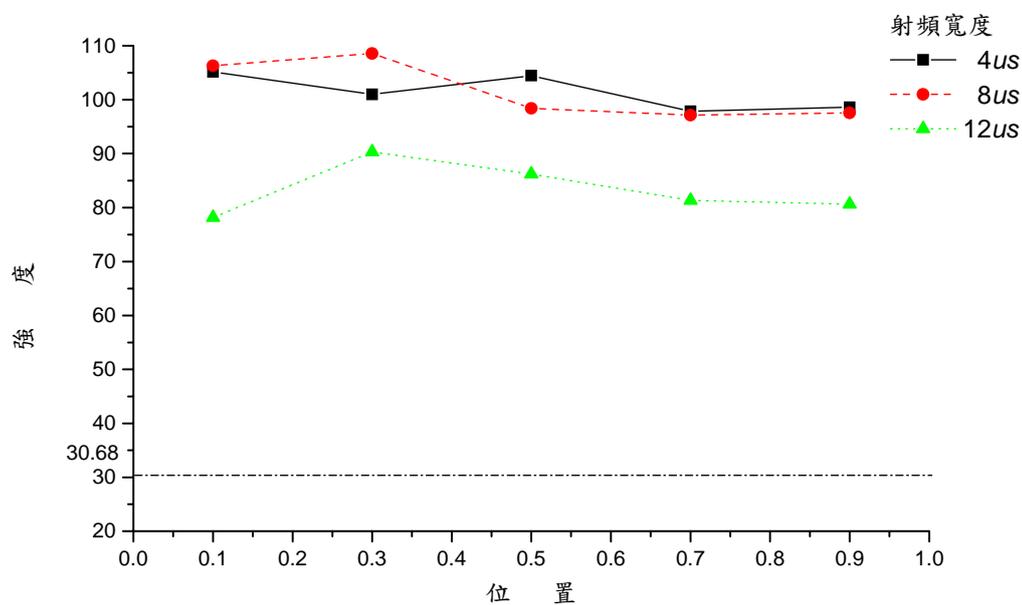


圖. 4-3-4：射頻脈衝強度為 166.7 kHz 下，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 30.68。

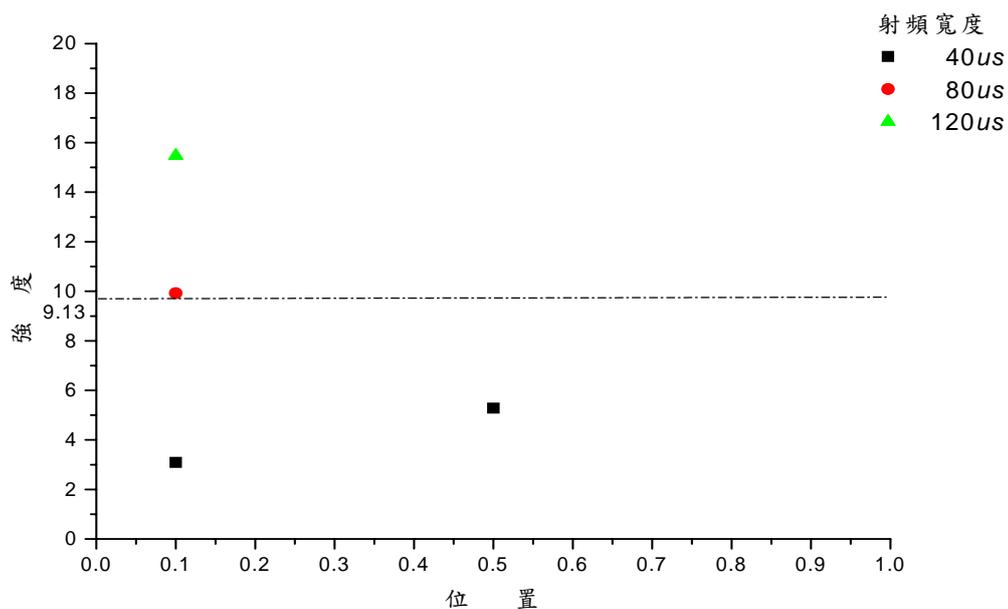


圖. 4-3-5：射頻脈衝強度為 1.1 kHz 下，cross peak 1 強度&射頻位置

關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 9.13。

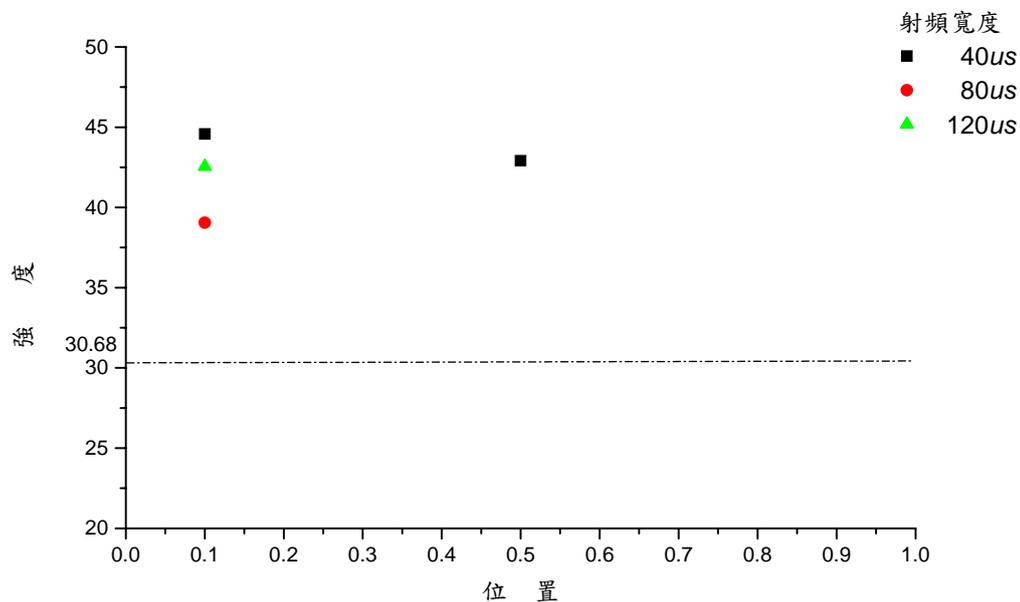


圖. 4-3-6：射頻脈衝強度為 1.1 kHz 下，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 30.68。

b. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

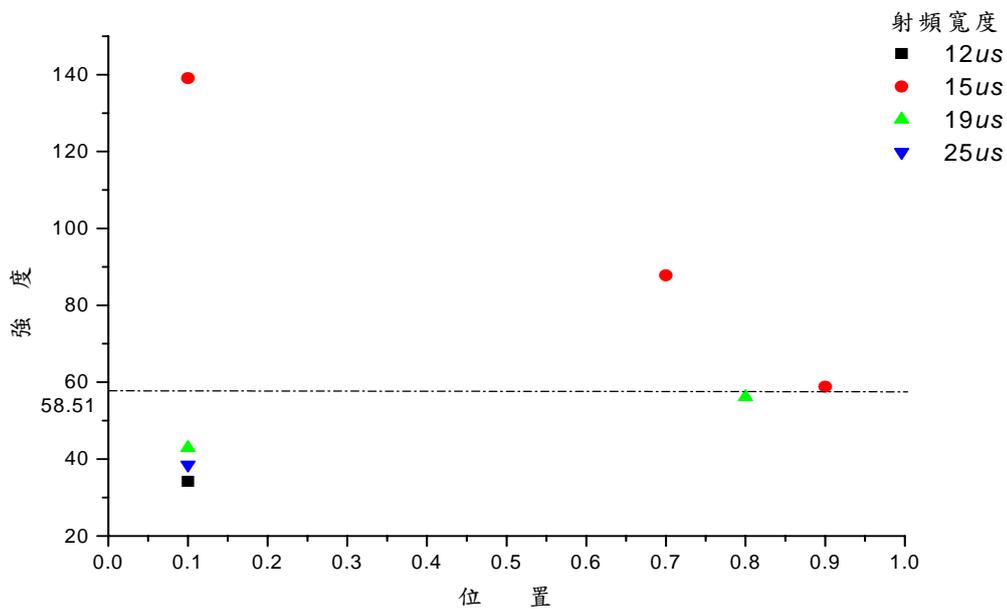


圖. 4-3-7：射頻脈衝強度為 156.3 kHz 下，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 58.51。

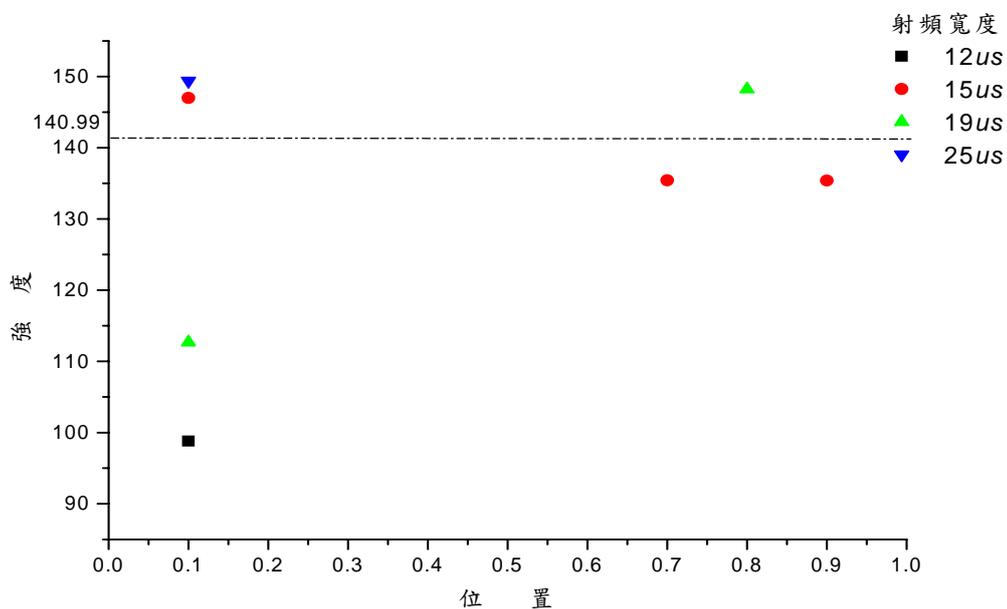


圖. 4-3-8：射頻脈衝強度為 156.3 kHz 下，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 140.99。

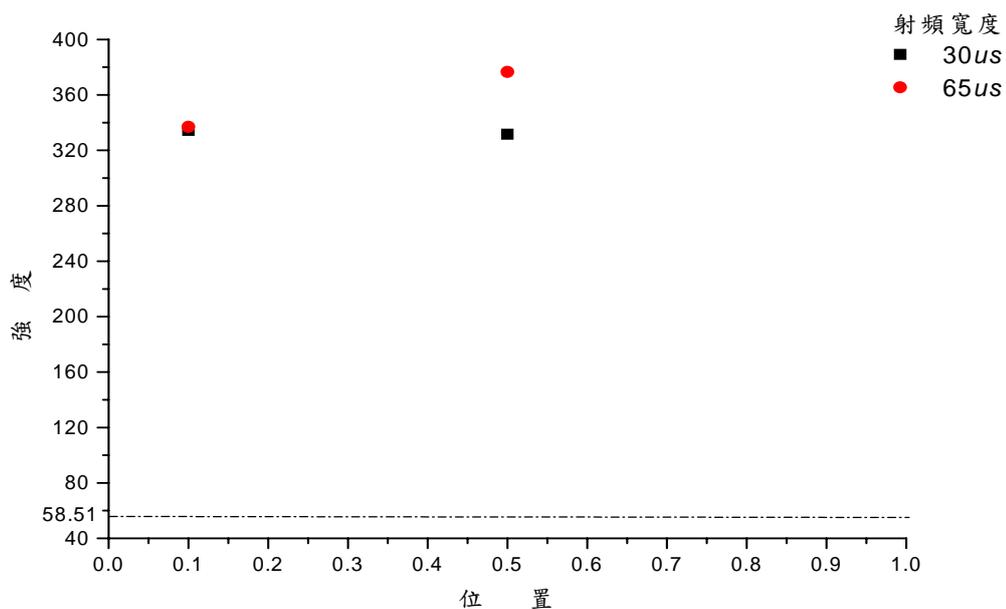


圖. 4-3-9：射頻脈衝強度為 1.9 kHz 下，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 58.51。

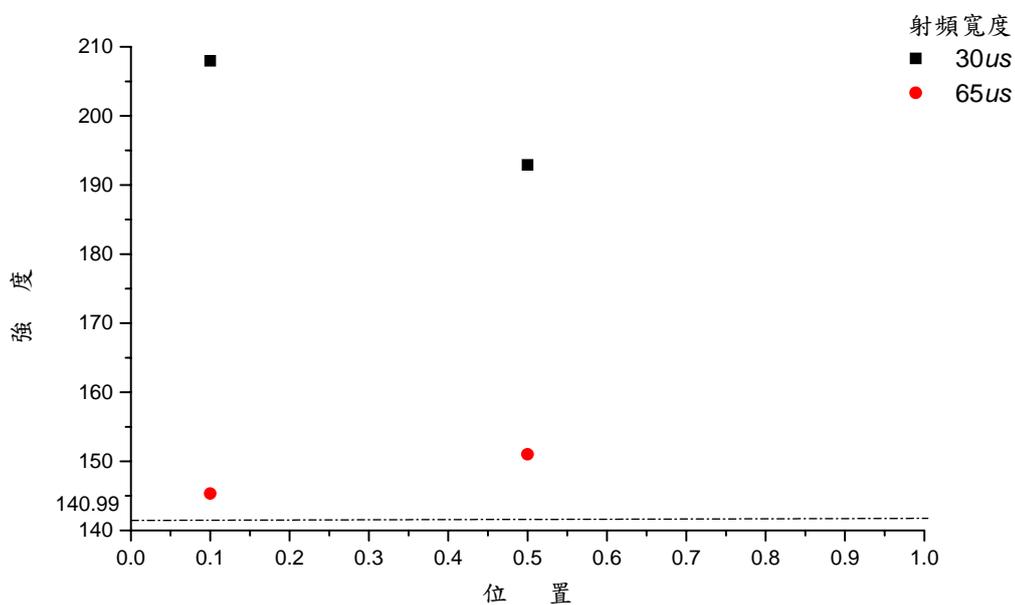


圖. 4-3-10：射頻脈衝強度為 1.9 kHz 下，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 140.99。

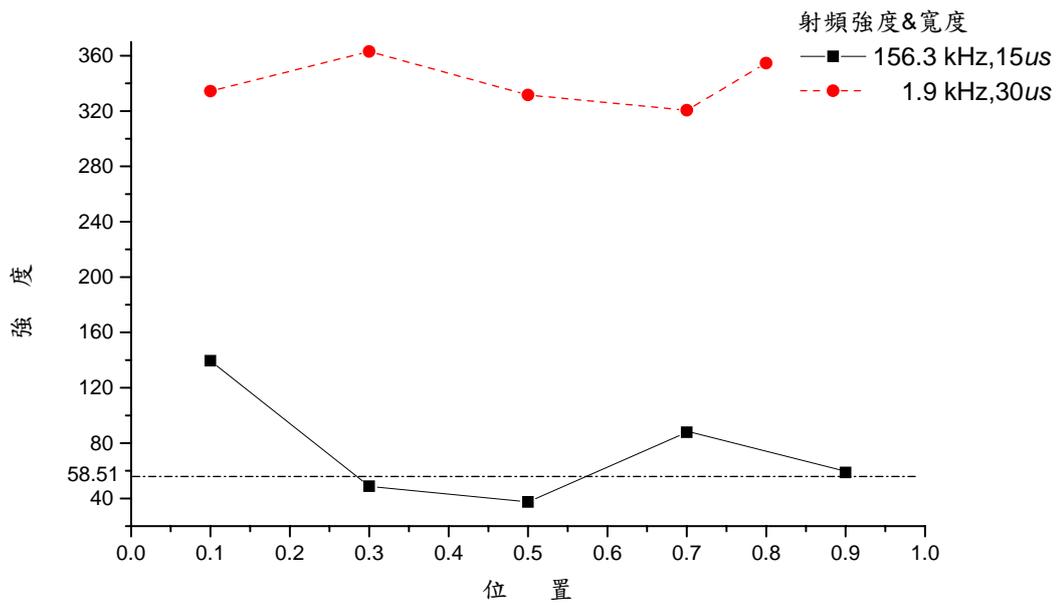


圖. 4-3-11: cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 58.51。

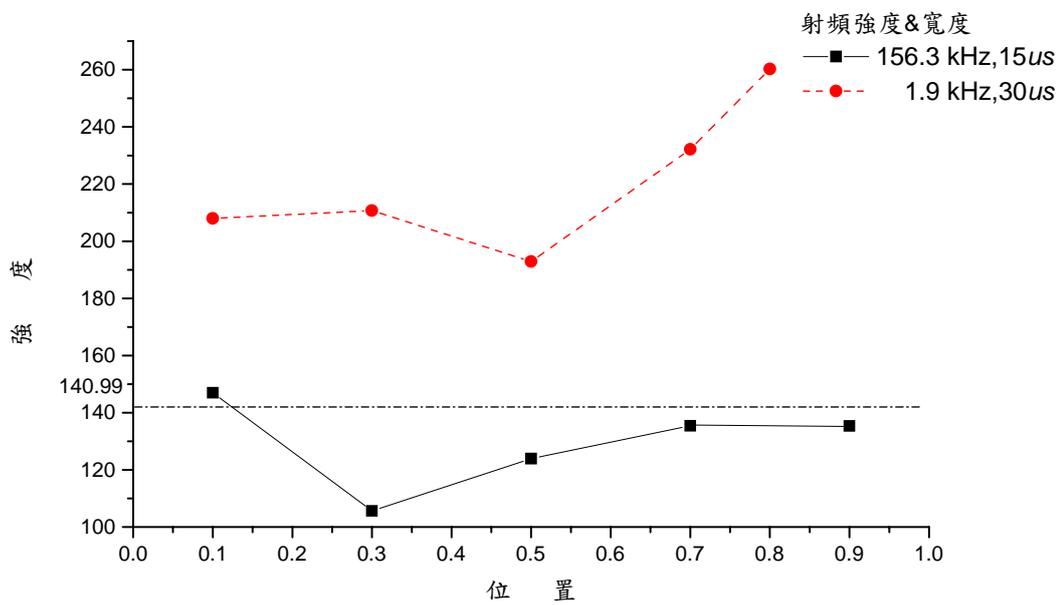


圖. 4-3-12: cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 140.99。

c. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

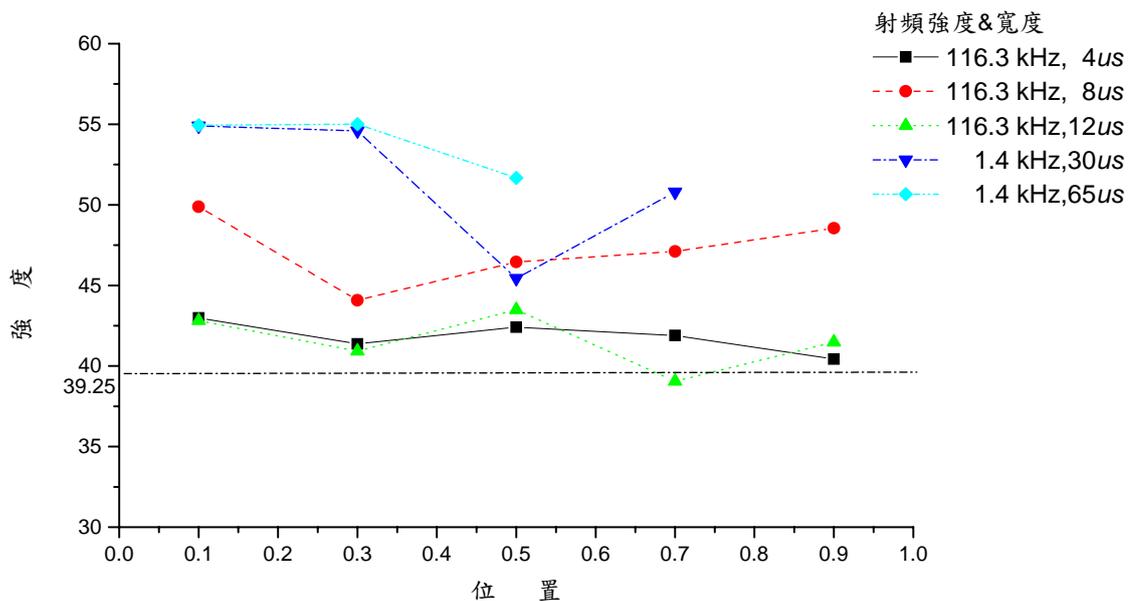


圖. 4-3-13: cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 39.25。

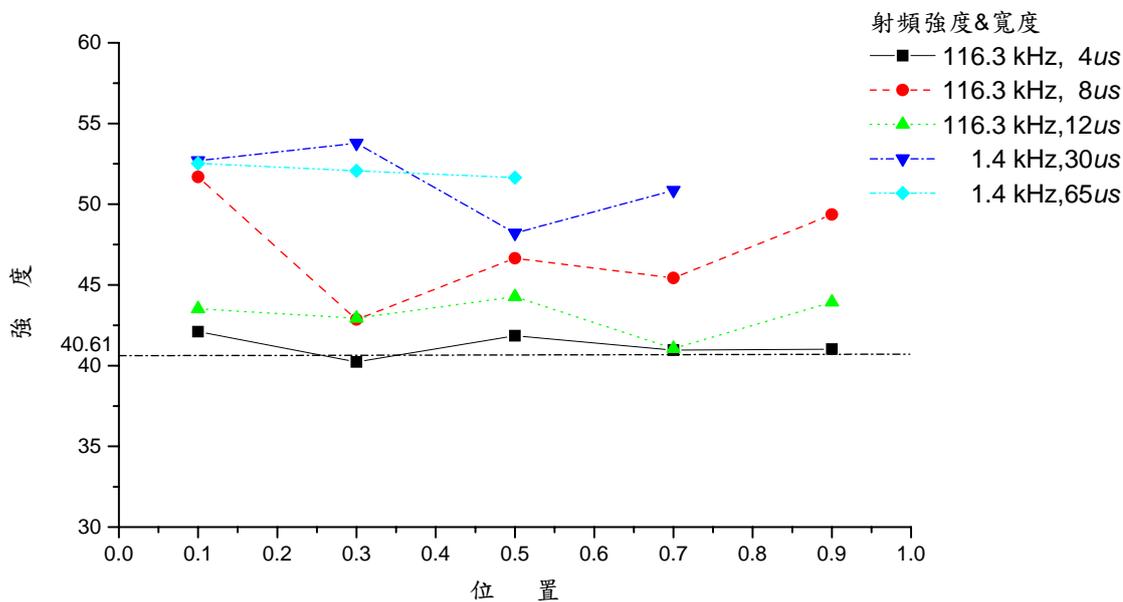


圖. 4-3-14: cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 40.61。

d. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{11}B 射頻復偶實驗

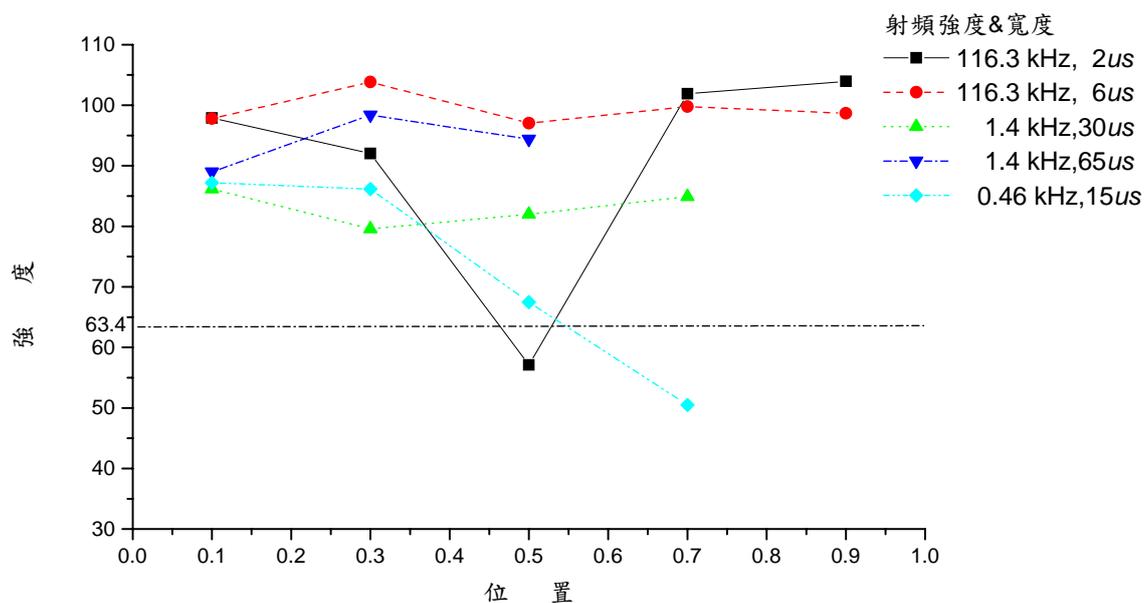


圖. 4-3-15: cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 63.4。

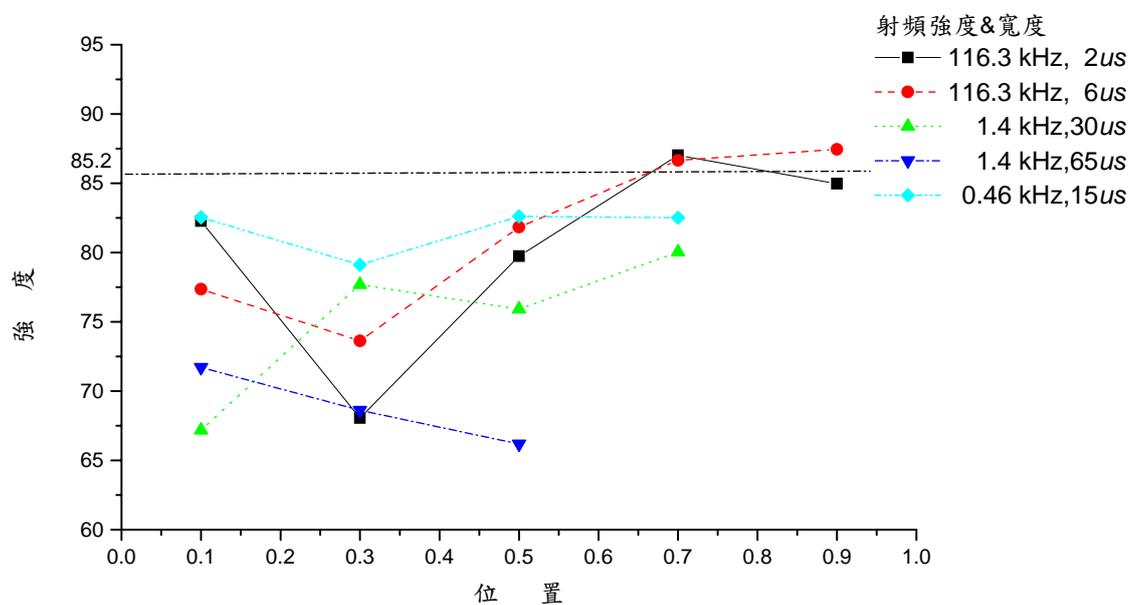


圖. 4-3-16: cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 85.2。

B. 500 MHz 光譜儀

a. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

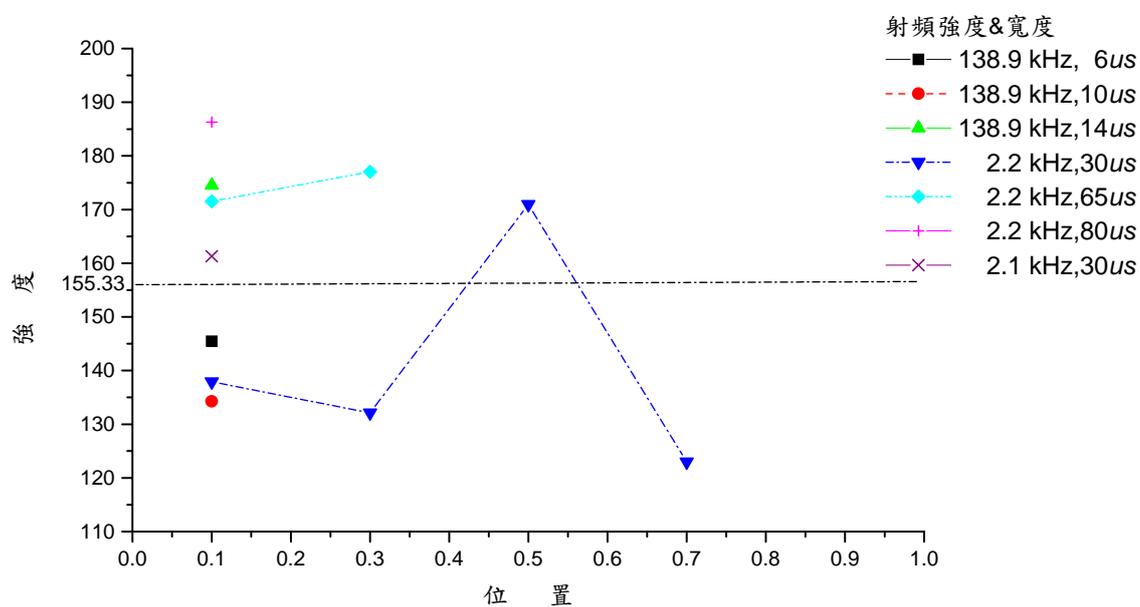


圖. 4-3-17: cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross

peak 1 強度為 155.33。

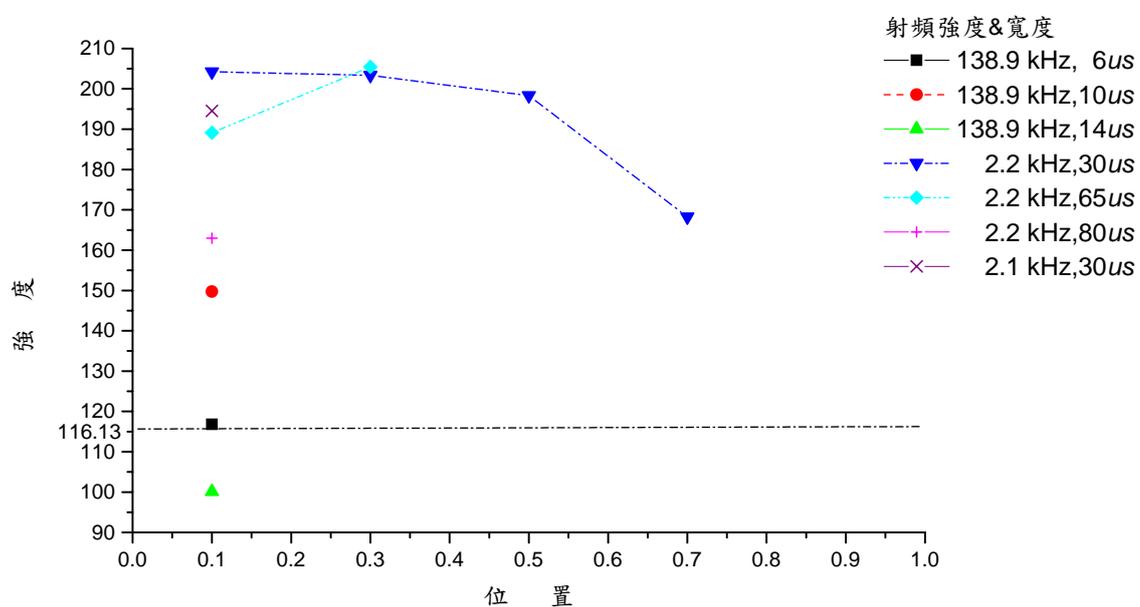


圖. 4-3-18: cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross

peak 2 強度為 116.13。

b. $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

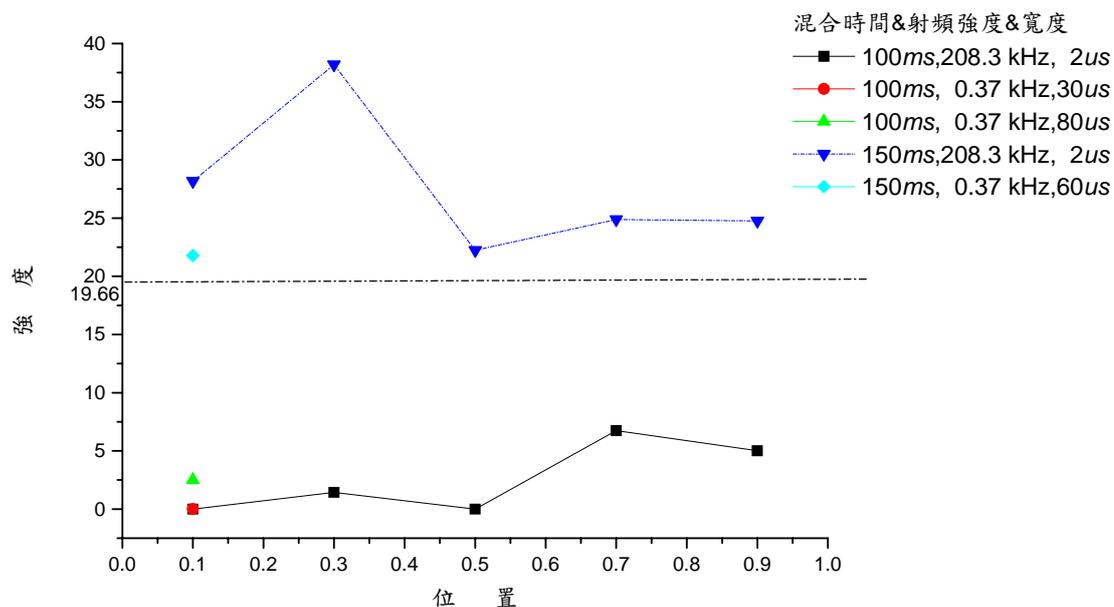


圖. 4-3-19：cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。混合時間為 150 ms

自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 19.66。

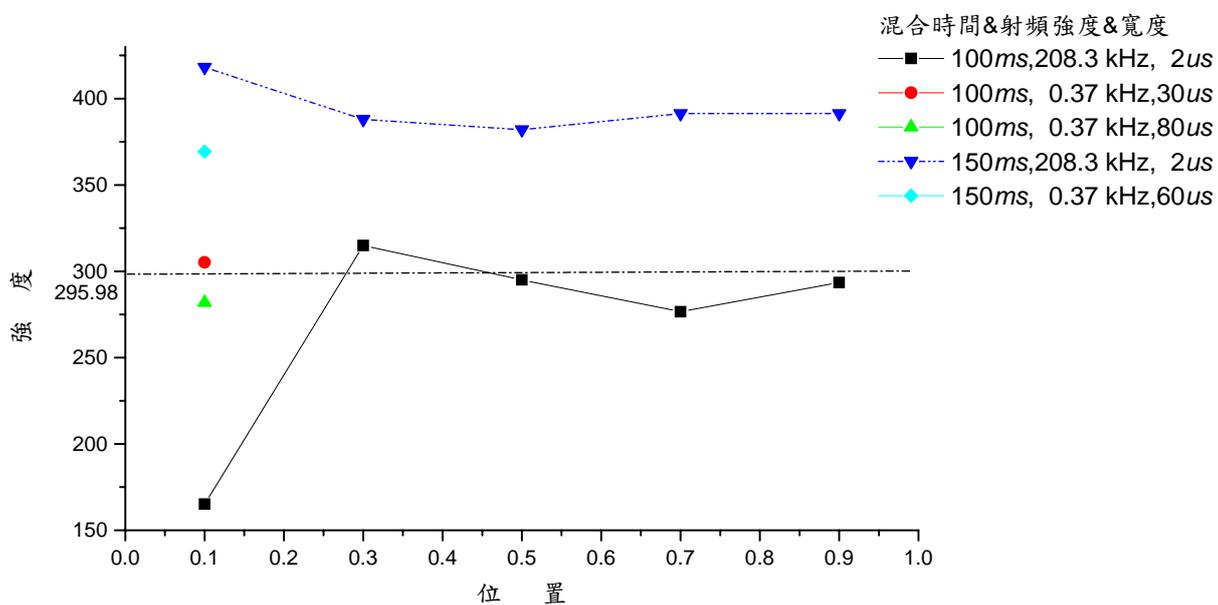


圖. 4-3-20：cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。混合時間為 150 ms

自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 116.13。

c. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{11}B 射頻復偶實驗

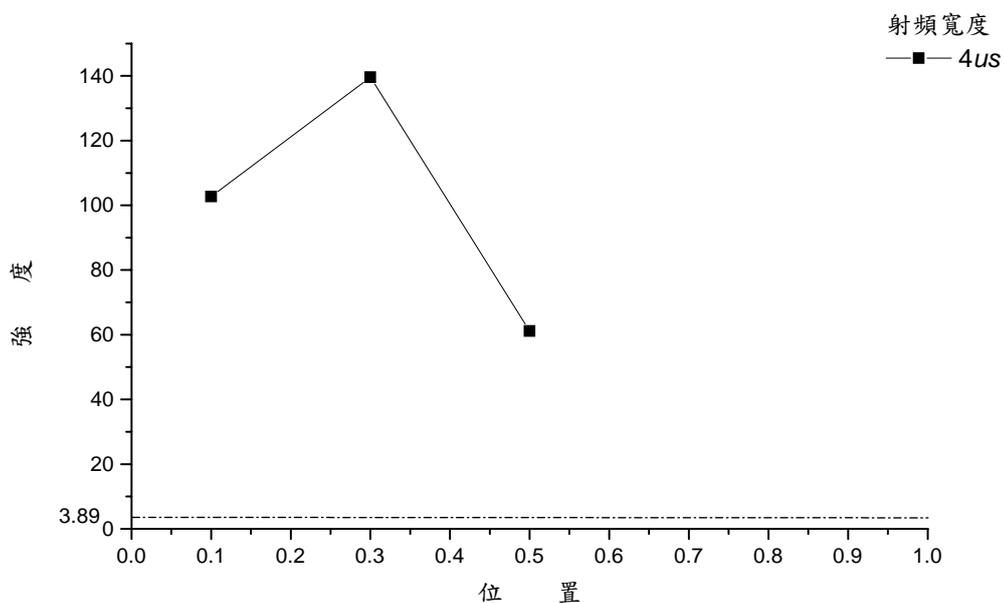


圖. 4-3-21：射頻脈衝強度為 131.6 kHz 下，cross peak 1 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 1 強度為 3.89。

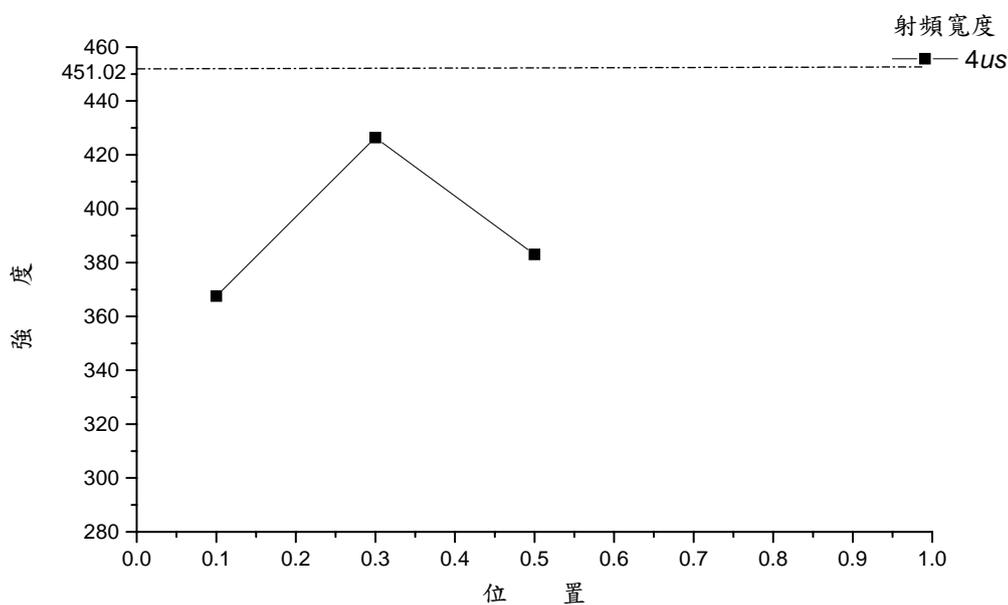


圖. 4-3-22：射頻脈衝強度為 131.6 kHz 下，cross peak 2 強度&射頻位置關係圖。自旋擴散實驗之 cross peak 2 強度為 451.02。

200 MHz 光譜儀	spin diffusion cross peak		射頻復偶 cross peak (射頻脈寬)		cross peak 增強倍數	
	1	2	1 (脈寬)	2 (脈寬)	1	2
²³ Na						
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	9.13	30.68	157.06 (4μs)	108.56 (8μs)	17.20	3.53
Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	58.51	140.99	376.62 (65μs)	260.29 (30μs)	6.43	1.84
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	39.25	40.61	55.01 (30μs)	53.78 (65μs)	1.40	1.32
¹¹ B						
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	63.4	85.2	103.95 (2μs)	87.45 (6μs)	1.63	1.02
500 MHz 光譜儀	spin diffusion cross peak		射頻復偶 cross peak (射頻脈寬)		cross peak 增強倍數	
	1	2	1 (脈寬)	2 (脈寬)	1	2
²³ Na						
Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	155.33	116.13	186.28 (80μs)	205.43 (65μs)	1.19	1.76
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	19.66	295.98	38.19 (2μs)	295.98 (2μs)	1.94	1.41
¹¹ B						
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	3.89	451.02	139.61 (4μs)	426.38 (4μs)	35.88	0.94

表.4-3-2 由各射頻復偶自旋擴散實驗取最強擴散峰訊號與一般自旋擴散所得之擴散峰強度作比較。

參照上列由 200 MHz 與 500 MHz 光譜儀收集的數據，利用射頻脈衝位置與訊號強度描繪成的關係圖與一般自旋擴散實驗結果比較得知，施加射頻後自旋擴散效應所得交叉峰最大可提高約 36 倍強度(圖.4-3-21)，其餘射頻實驗亦有約 18~1 倍的增強效果(表.4-3-2)，顯見安排於氫通道下的射頻脈衝對增加自旋的擴散有相當大的助益。然而相同射頻功率下，並非搭配愈大射頻寬度就能增加更多自旋擴散的機會，以 200 MHz 光譜儀中 Na₂WO₄ · 2H₂O 及 Na₂B₄O₇ · 10H₂O

之 ^{23}Na 關係圖(圖.4-3-3,4 與圖.4-3-13,14)為例，射頻寬度超過一定範圍時交叉峰強度提升的效率便受到限制，因此射頻寬度不能無限制拉長，須尋找適當長度才能得到最強交叉峰訊號。此外，射頻脈衝對於增強同種樣品中 cross peak 1 與 cross peak 2 之表現並非一致，也就是執行 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 五個射頻位置所得到之 cross peak 1 與 cross peak 2 的曲線趨勢並不相同(圖.4-3-11,12)，因此最佳射頻位置的選擇須經由統計交叉峰強度分布範圍進而歸納出轉子週期前段及後段為較強的訊號分布區域，也就是接近 0.1 與 0.9 的區段是設置射頻脈衝的較佳位置。除改變射頻位置，亦將射頻分別以硬脈衝與軟脈衝形式進行一系列 ^{23}Na 核種復偶實驗，由圖.4-3-11,12 及圖.4-3-13,14 顯示出軟脈衝加強交叉峰訊號之效能高於硬脈衝。但對於 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{11}B 復偶實驗(圖.4-3-15,16)卻是由硬脈衝帶來的結果較為突出。因此，軟硬射頻脈衝於本研究中會因待測核種不同或核種周圍環境差異而有優劣不同的表現，說明 ^1H - ^{23}Na (^{11}B)異核耦合的細節影響復偶效率。利用一維 MAS 實驗找出各射頻脈衝條件對氫磁矩產生之扳倒角，以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之硬射頻復偶實驗為例，硬射頻脈衝寬度分別為 $4\ \mu\text{s}$ 、 $8\ \mu\text{s}$ 及 $12\ \mu\text{s}$ ，與其對應之扳倒角約為 240° 、 480° 和 720° ，於向量模型中反映的角度為 60° 、 120° 與 0° ，對照圖.4-3-3,4 觀察到當氫磁矩之扳倒角為 0° 時，雖仍有加強交叉峰訊號強度的效果但卻小於 60°

與 120° 扳倒角帶來的影響。施加射頻是為了將自旋翻轉到偏斜座標系，以恢復被 MAS 平均掉的偶極作用力，藉由保留下的偶極偶合作用力促使更多自旋的擴散來增加交叉峰強度，然而 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 復偶實驗施加的 $12 \mu\text{s}$ 硬脈衝雖然使氫磁矩翻轉 720° ，但於向量模型中視為 0° ，因而對偶極作用力的保留有限無法有效加強自旋擴散效應。另外 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中軟射頻復偶實驗加強交叉峰的倍率小於硬射頻復偶實驗，這項結果與其他以 ^{23}Na 為待測核種收集到之軟硬射頻復偶實驗結果相左。由於 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 採用的軟射頻脈衝功率 1.7 kHz 為一系列 ^{23}Na 軟射頻復偶實驗中最低的，若要使氫自旋達到某程度的扳倒角時必須拉長軟射頻脈衝寬度來完成，則施加射頻過程中可能伴隨著氫自旋的 t_2 鬆弛將降低偶極偶合作用力的強度，以致復偶效果並不顯著。然而， $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 於 200 MHz 光譜儀下個別施加軟、硬射頻脈衝對提升交叉峰強度有近乎 2 倍以上效率的差異，且軟射頻脈衝實驗所得之擴散線型相對完整。經由射頻脈衝與轉子速度間的換算，發現氫通道下選擇發射的軟射頻功率使得受激發之 ^1H 自旋頻率符合 $\omega_{rf}/\omega_r = 1/3$ ([2.117]式)之配比條件，因此 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 採行之軟射頻脈衝條件對於抵銷 MAS 的影響可達最大效果，完整保留異核間偶極偶合作用力，提升 MAS 下的自旋擴散效應。接著將所有實驗中各射頻位置得到之擴散線型依序排列，觀察其線型變化：

A. 200 MHz 光譜儀

a. $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

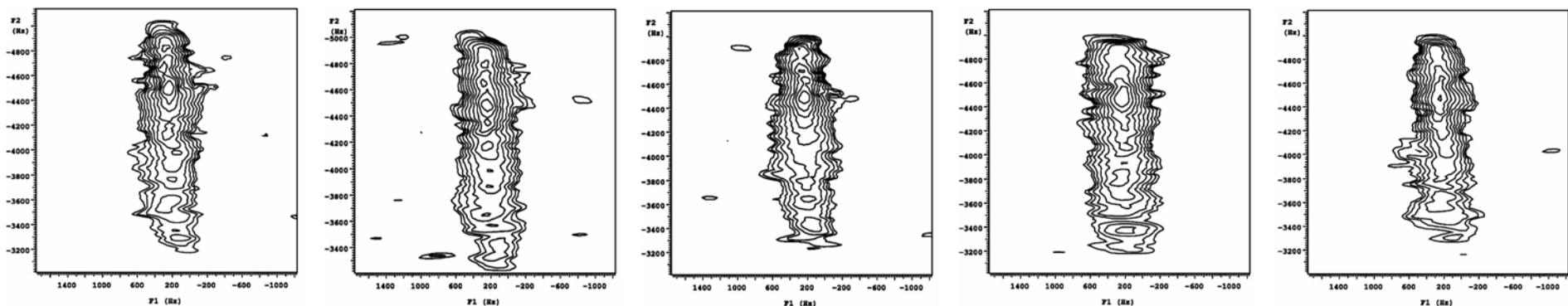


圖.4-3-23：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 166.7 kHz，寬度 4 μs 。

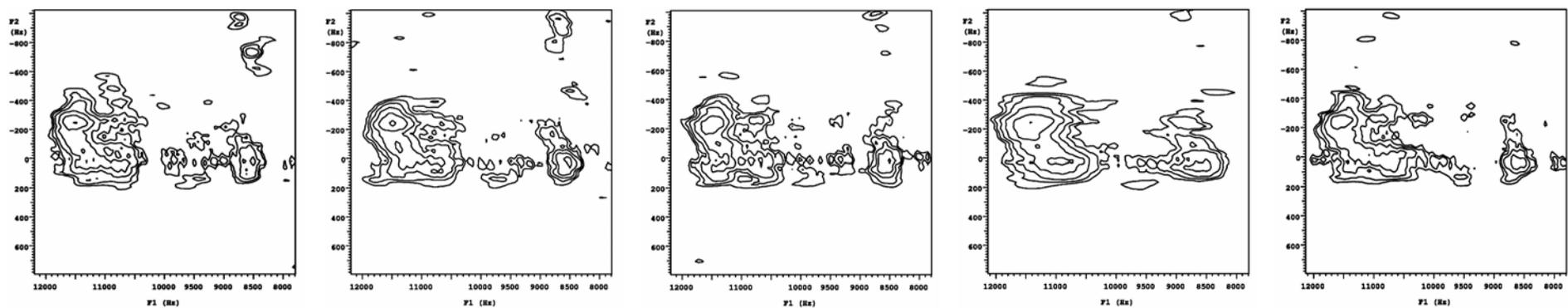


圖.4-3-24：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 166.7 kHz，寬度 4 μs 。

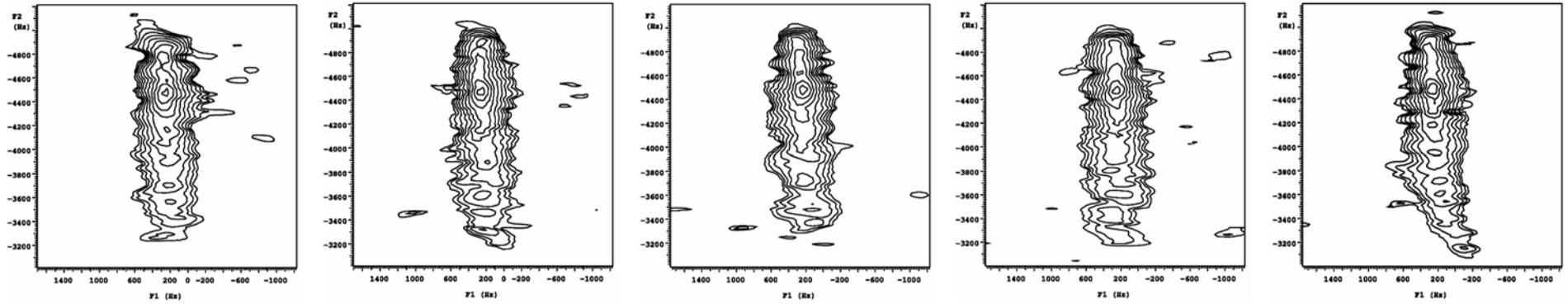


圖.4-3-25：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 166.7 kHz，寬度 8 μ s。

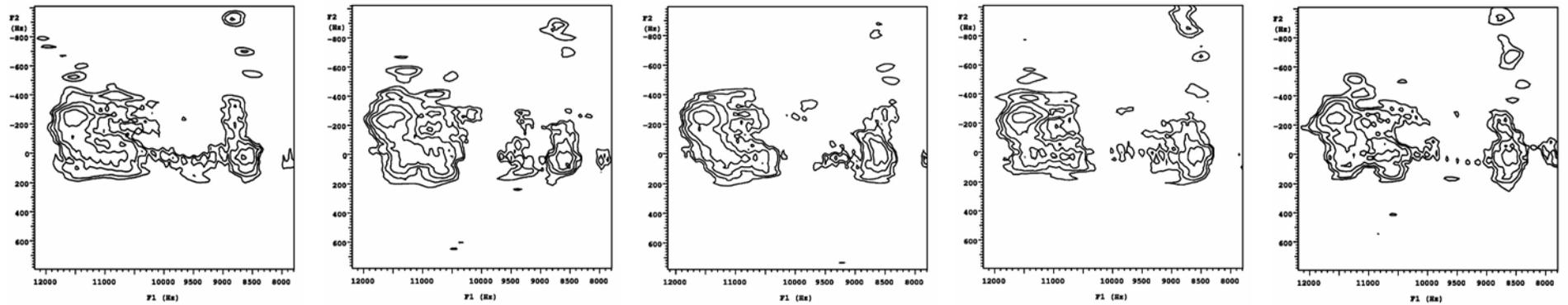


圖.4-3-26：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 166.7 kHz，寬度 8 μ s。

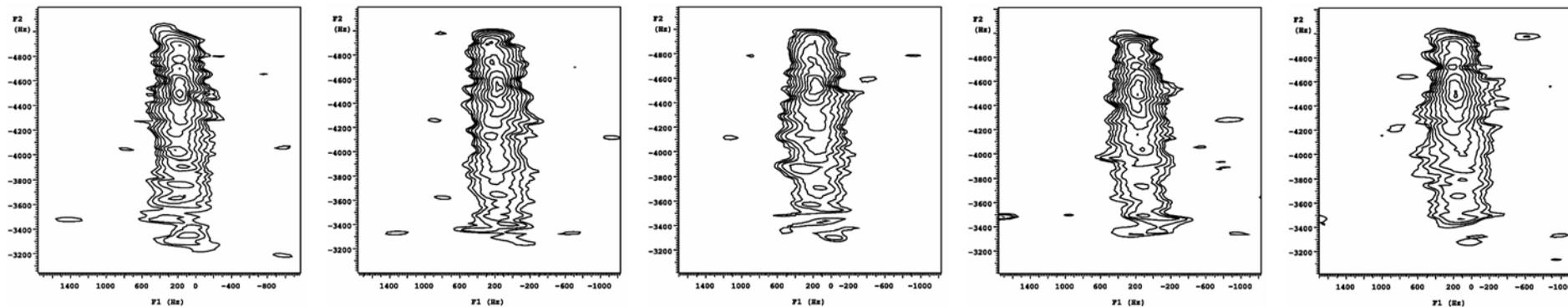


圖.4-3-27：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 166.7 kHz，寬度 12 μ s。

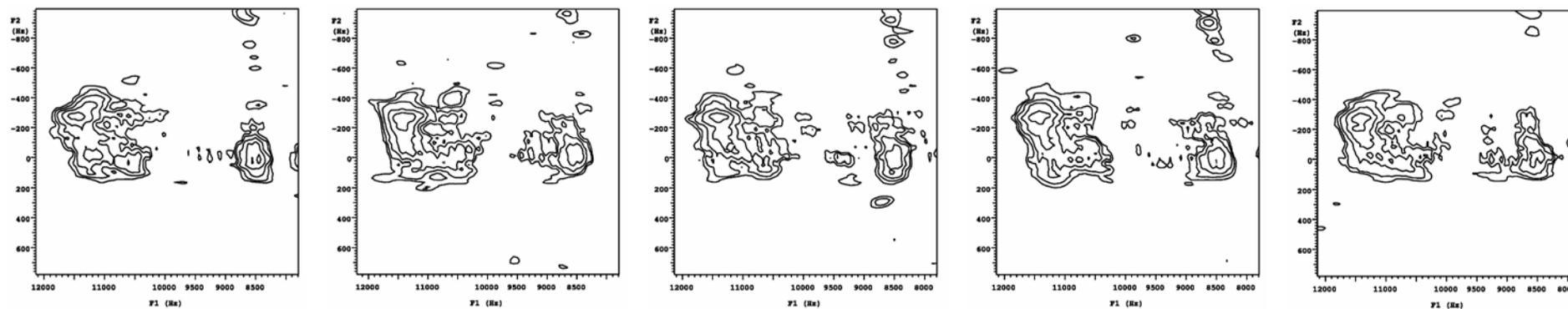


圖.4-3-28：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 166.7 kHz，寬度 12 μ s。

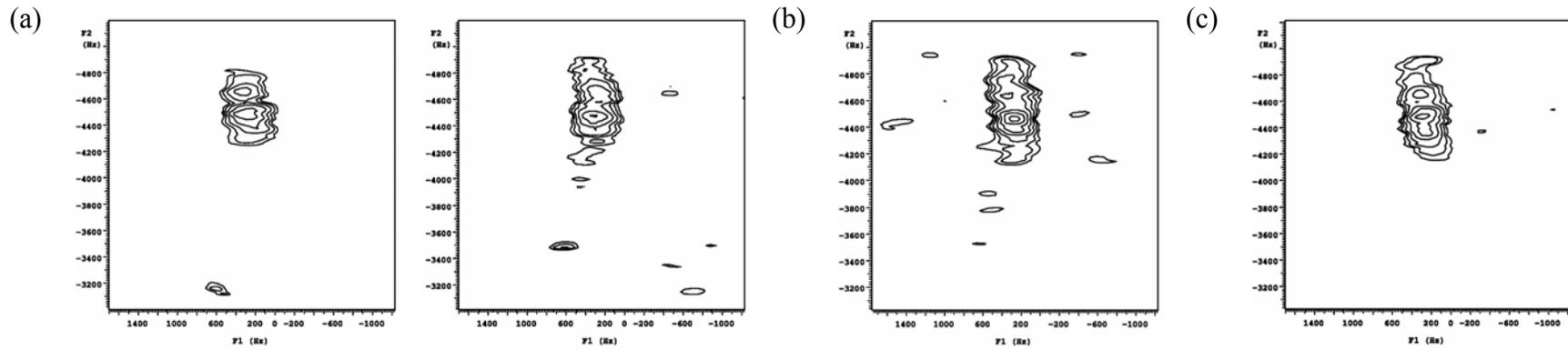


圖.4-3-29：固定射頻脈衝強度為 1.1 kHz，分別(a)以寬度 40 μ s，射頻位置為 0.1, 0.5，(b)以寬度 80 μ s，射頻位置為 0.1，(c)以寬度 120 μ s，射頻位置為 0.1，得到不同之 cross peak 1 線型。

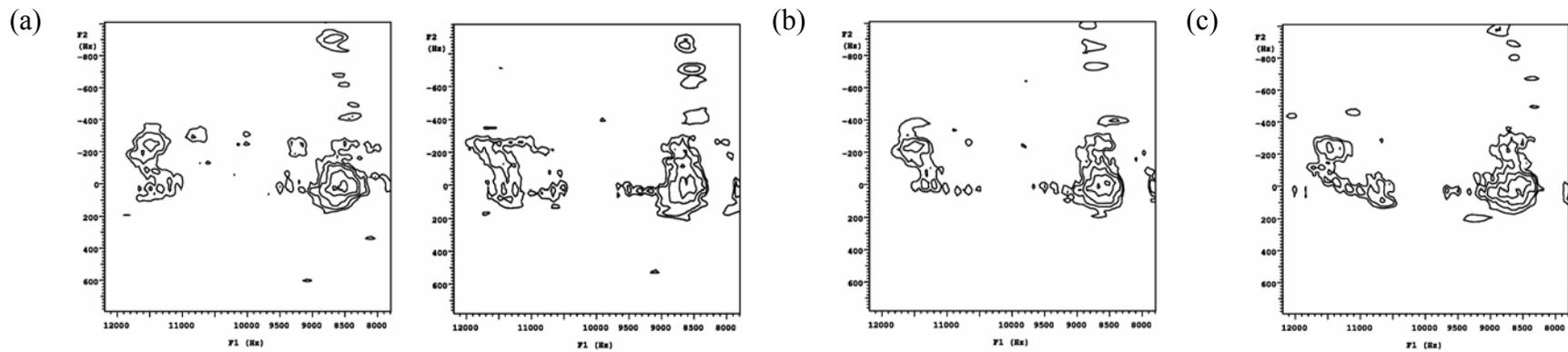


圖.4-3-30：固定射頻脈衝強度為 1.1 kHz，分別(a)以寬度 40 μ s，射頻位置為 0.1, 0.5，(b)以寬度 80 μ s，射頻位置為 0.1，(c)以寬度 120 μ s，射頻位置為 0.1，得到不同之 cross peak 2 線型。

b. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

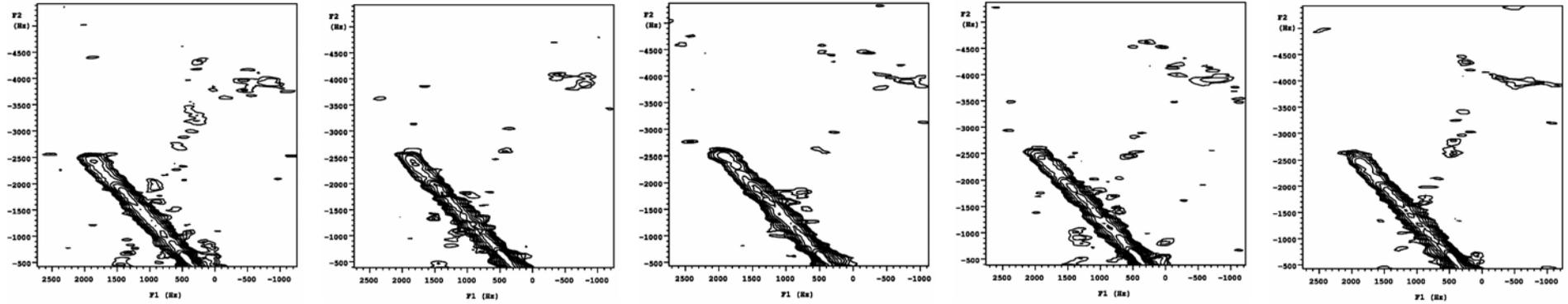


圖.4-3-31：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 156.3 kHz，寬度 15 μs 。

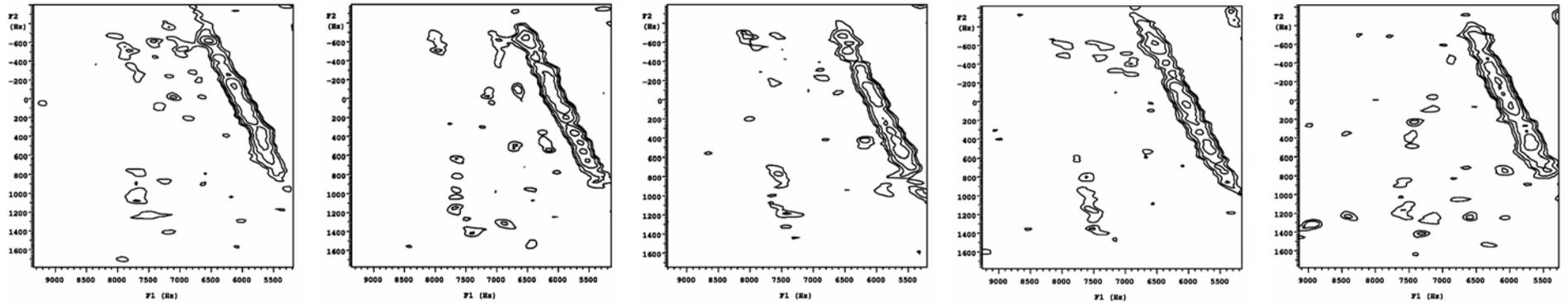


圖.4-3-32：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 156.3 kHz，寬度 15 μs 。

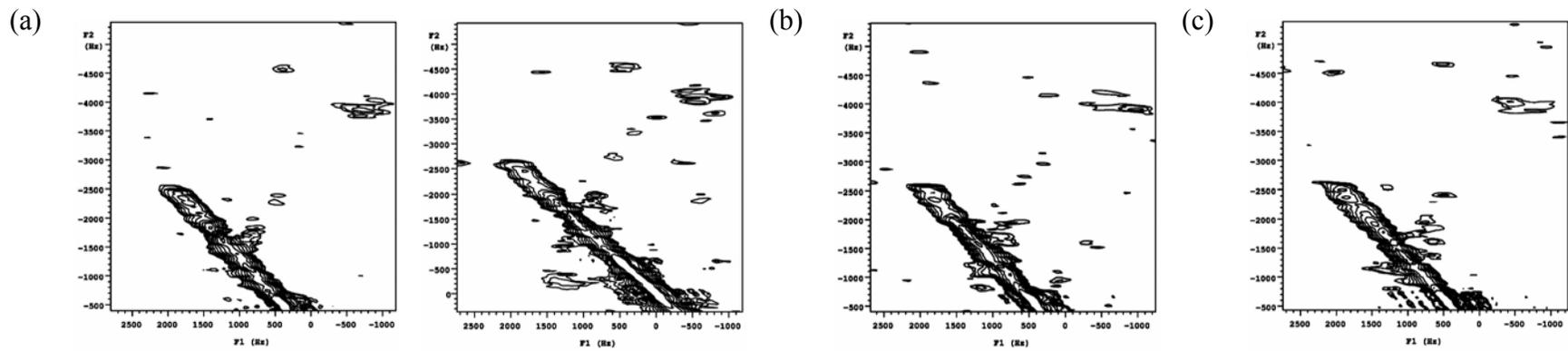


圖.4-3-33：固定射頻脈衝強度為 156.3 kHz，分別(a)以寬度 19 μ s，射頻位置為 0.1, 0.8，(b)以寬度 12 μ s，射頻位置為 0.1，(c)以寬度 25 μ s，射頻位置為 0.1，得到不同之 cross peak 1 線型。

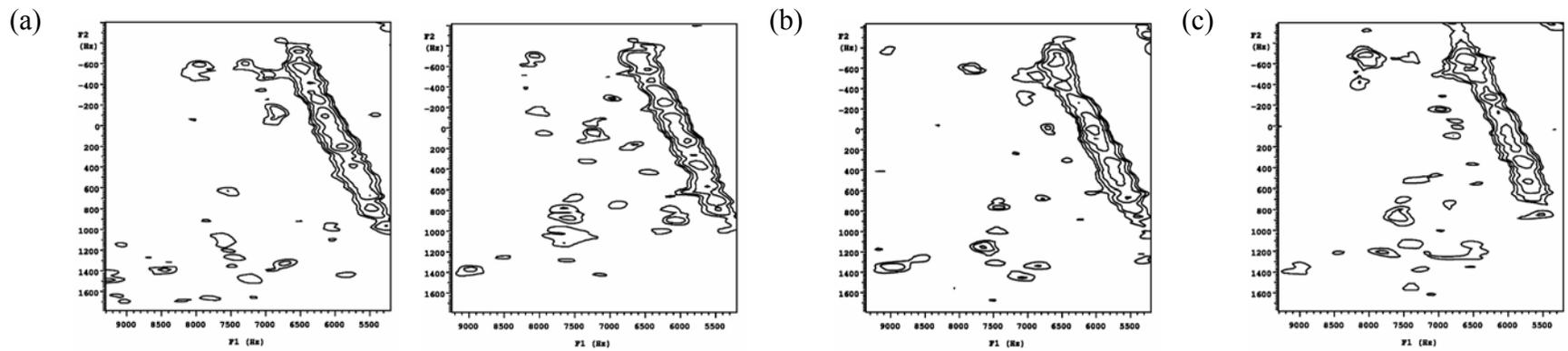


圖.4-3-34：固定射頻脈衝強度為 156.3 kHz，分別(a)以寬度 19 μ s，射頻位置為 0.1, 0.8，(b)以寬度 12 μ s，射頻位置為 0.1，(c)以寬度 25 μ s，射頻位置為 0.1，得到不同之 cross peak 2 線型。

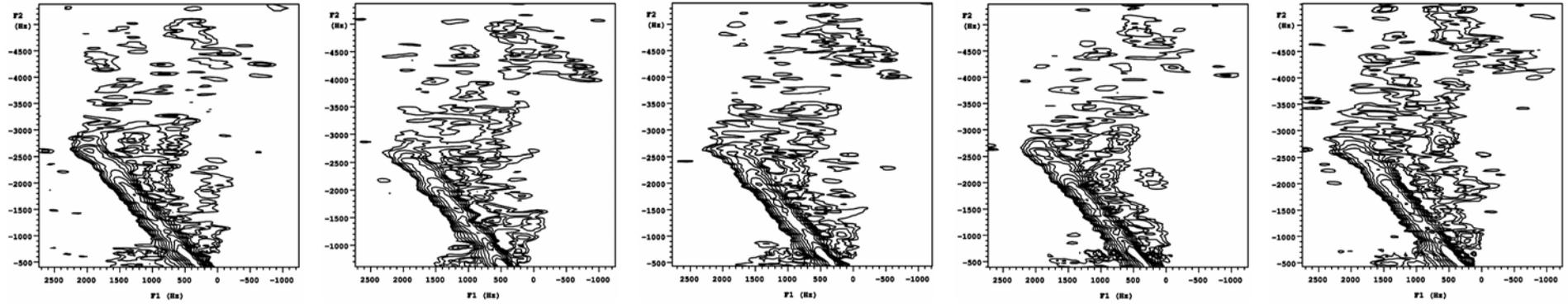


圖.4-3-35：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 1.9 kHz，寬度 30 μ s。

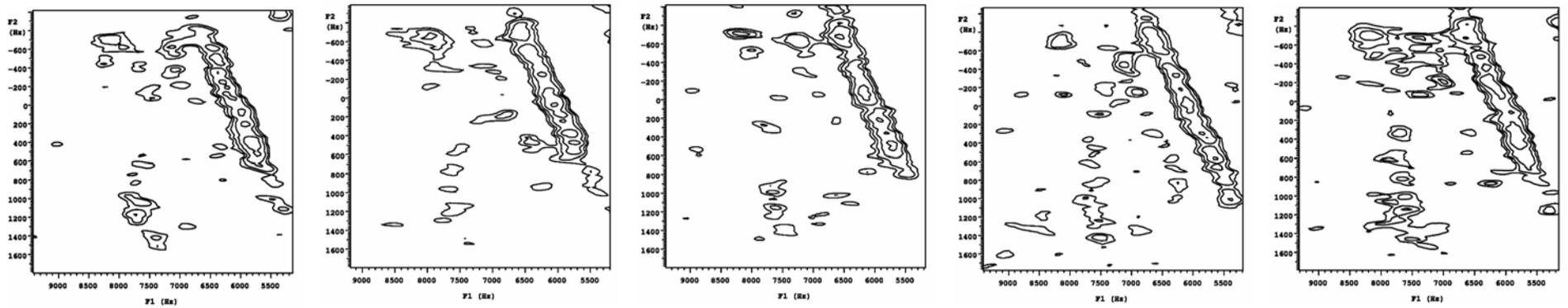


圖.4-3-36：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 1.9 kHz，寬度 30 μ s。

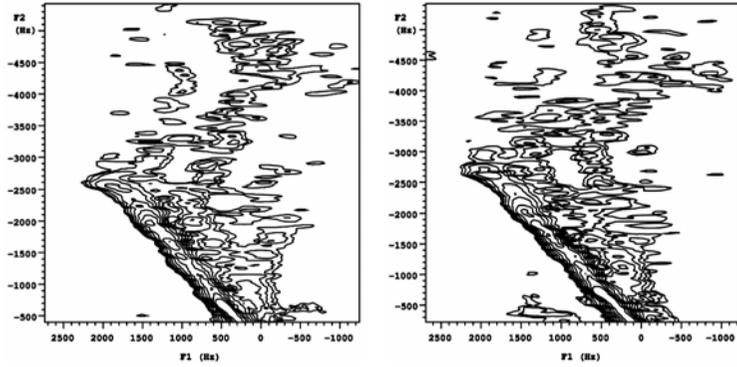


圖.4-3-37：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.5，射頻脈衝強度 1.9 kHz，寬度 65 μ s。

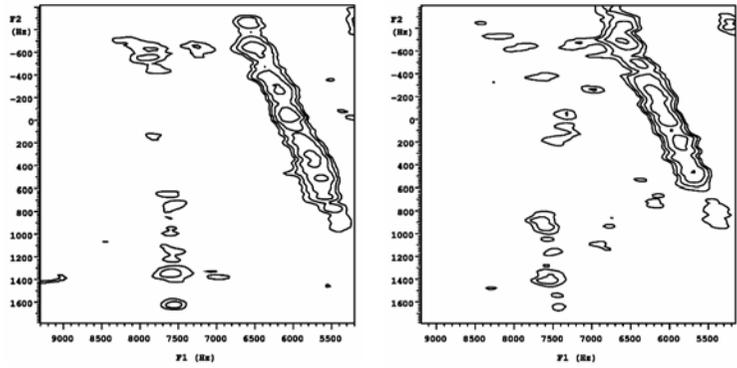


圖.4-3-38：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.5，射頻脈衝強度 1.9 kHz，寬度 65 μ s。

c. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶實驗

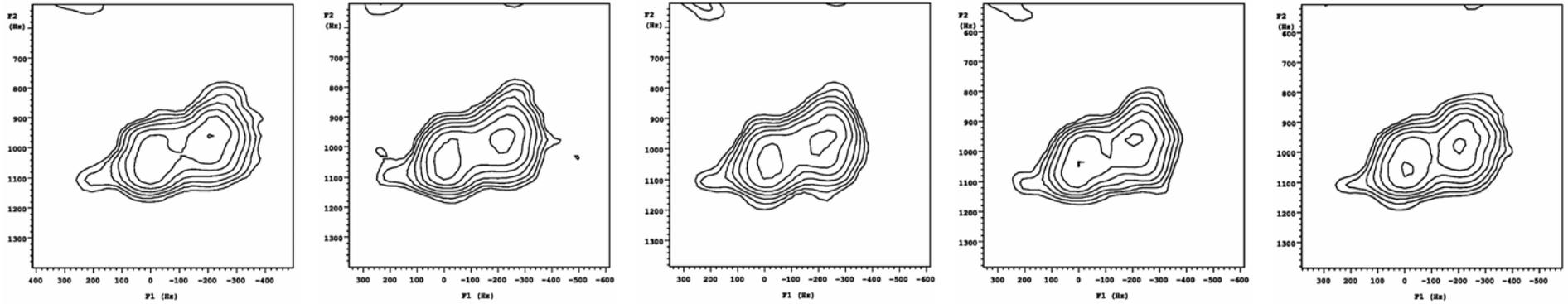


圖.4-3-39：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 4 μs 。

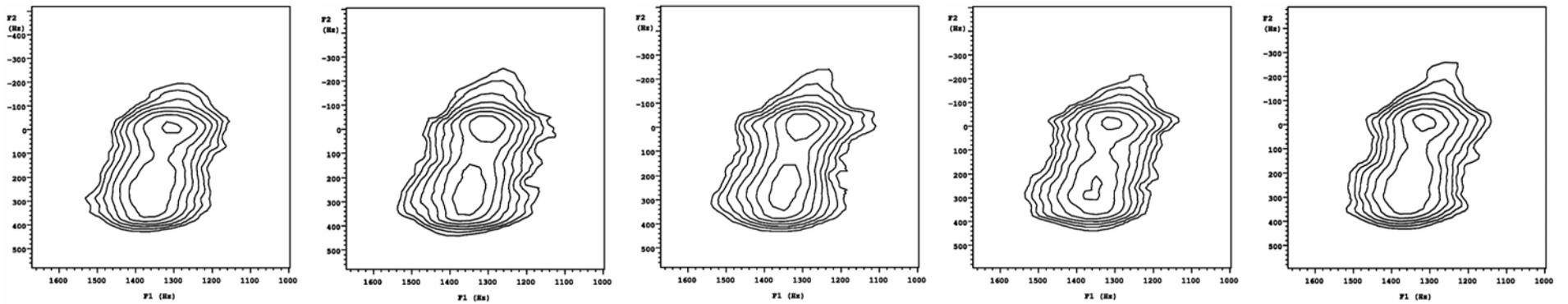


圖.4-3-40：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 4 μs 。

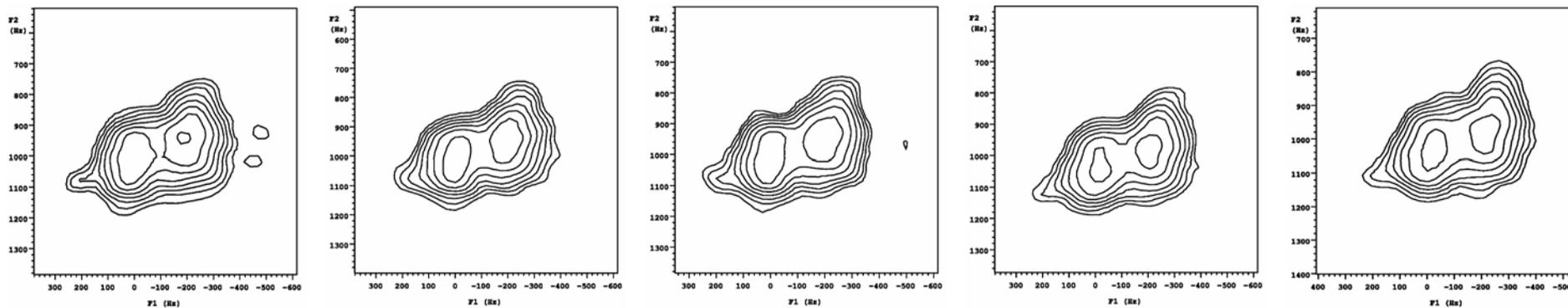


圖.4-3-41：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 8 μ s。

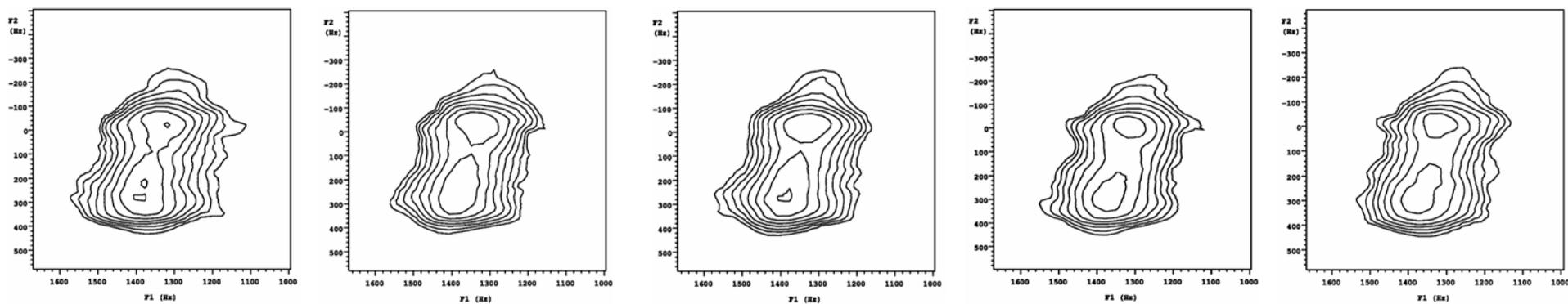


圖.4-3-42：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 8 μ s。

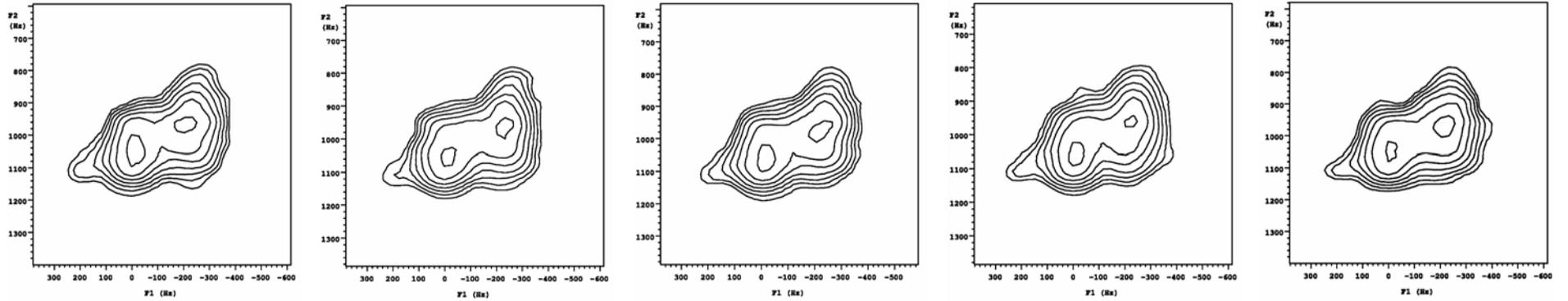


圖.4-3-43：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 12 μ s。

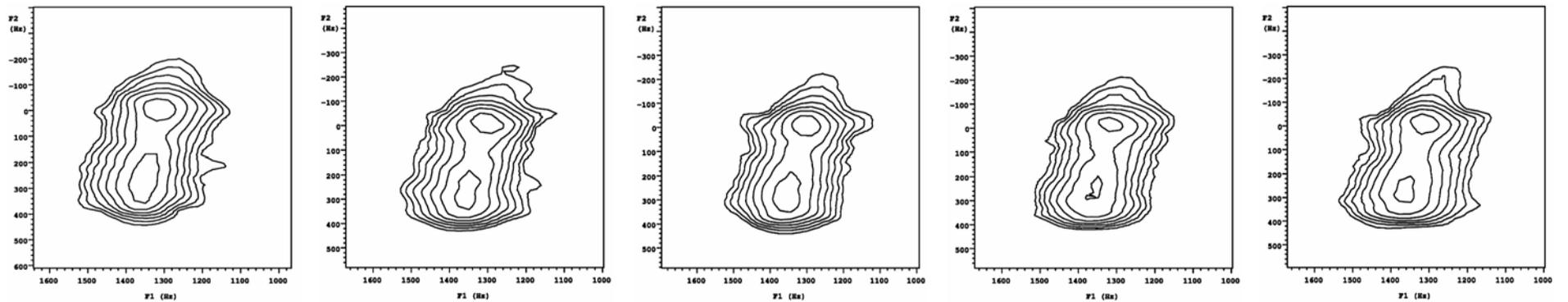


圖.4-3-44：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 12 μ s。

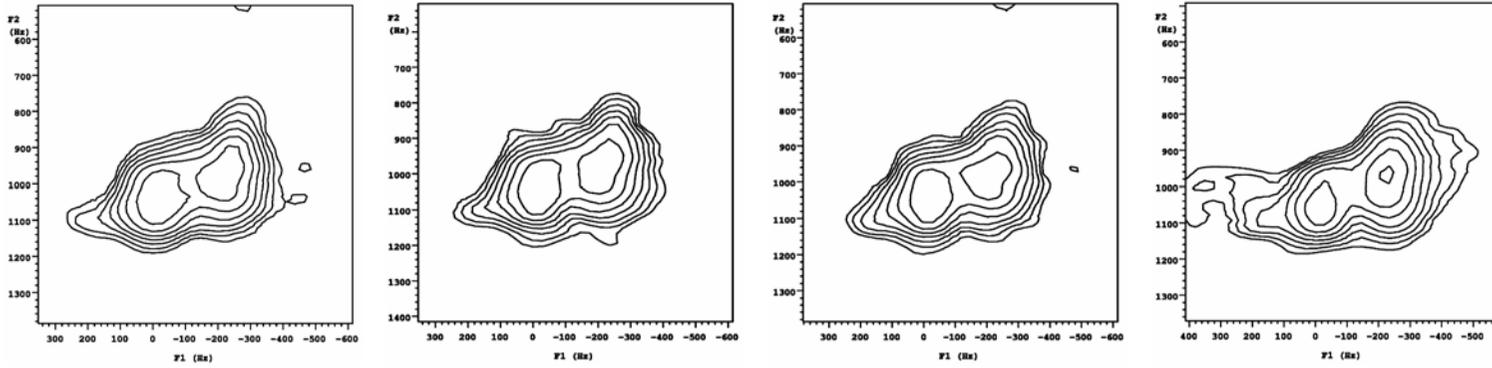


圖.4-3-45：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7，射頻脈衝強度 1.4 kHz，寬度 30 μ s。

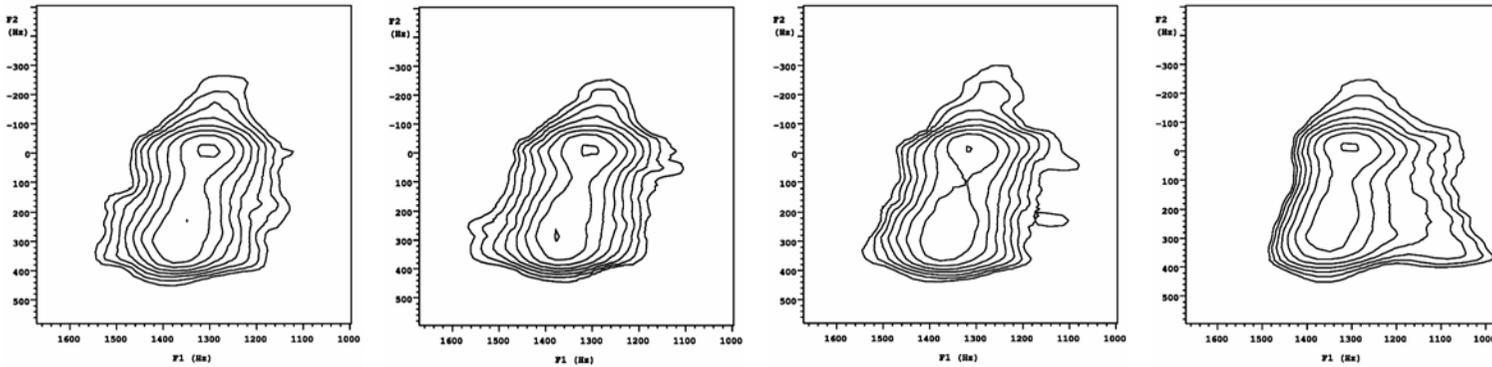


圖.4-3-46：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7，射頻脈衝強度 1.4 kHz，寬度 30 μ s。

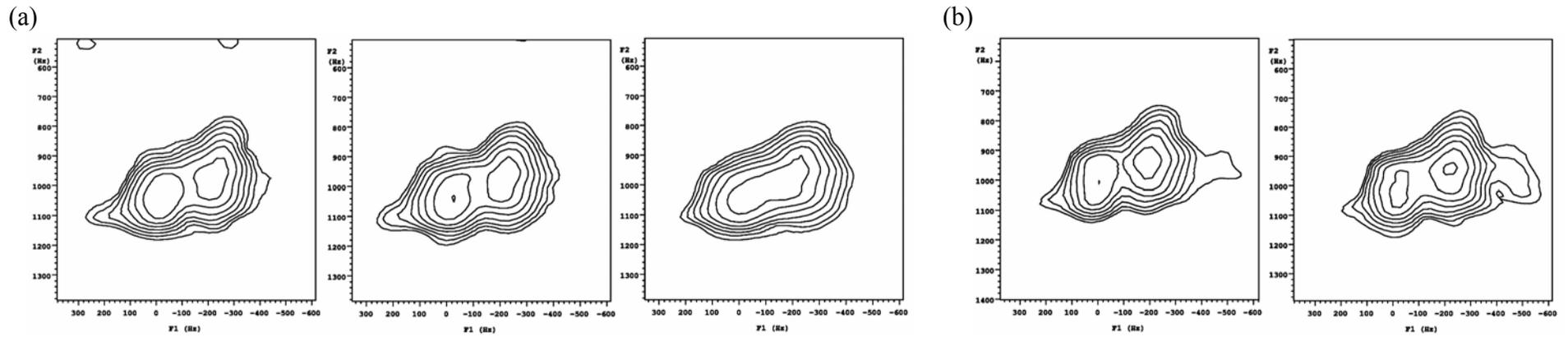


圖.4-3-47：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型(a)射頻脈衝強度為 1.4 kHz，寬度 65 μ s，射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5，(b)射頻脈衝強度為 14.6 kHz，寬度 55 μ s，射頻位置左到右為 0.2, 0.6。

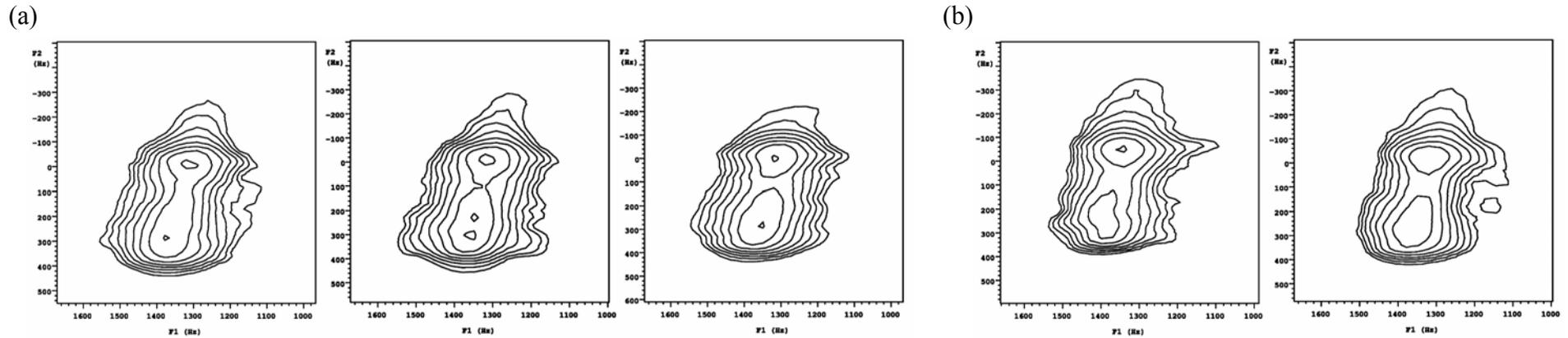


圖.4-3-48：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型(a)射頻脈衝強度為 1.4 kHz，寬度 65 μ s，射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5，(b)射頻脈衝強度為 14.6 kHz，寬度 55 μ s，射頻位置左到右為 0.2, 0.6。

d. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{11}B 射頻復偶實驗

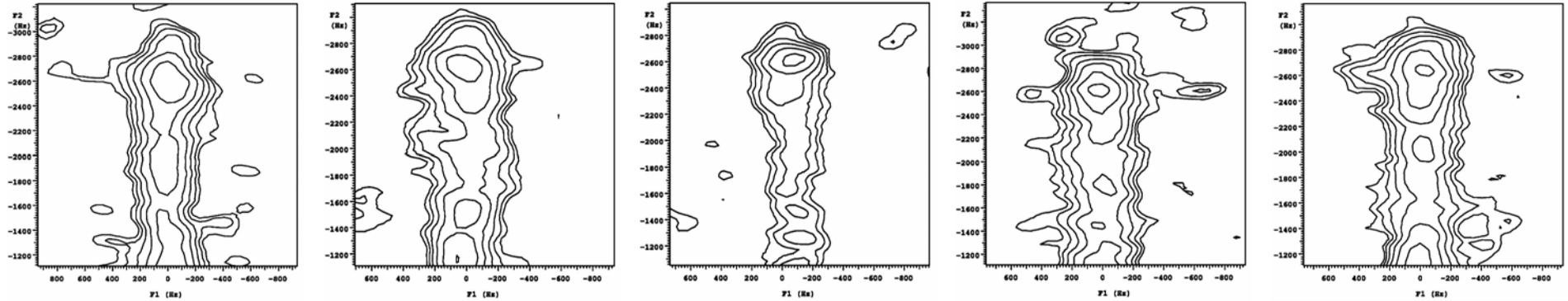


圖.4-3-49：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 2 μs 。

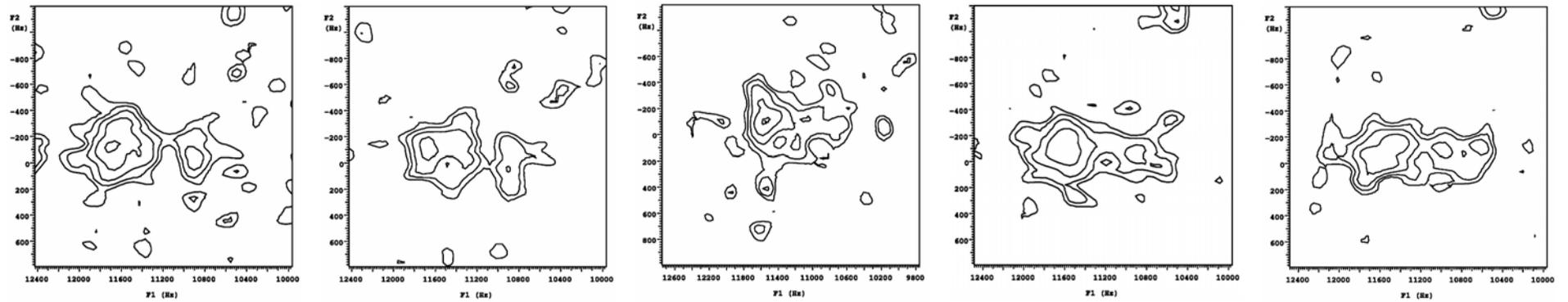


圖.4-3-50：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 2 μs 。

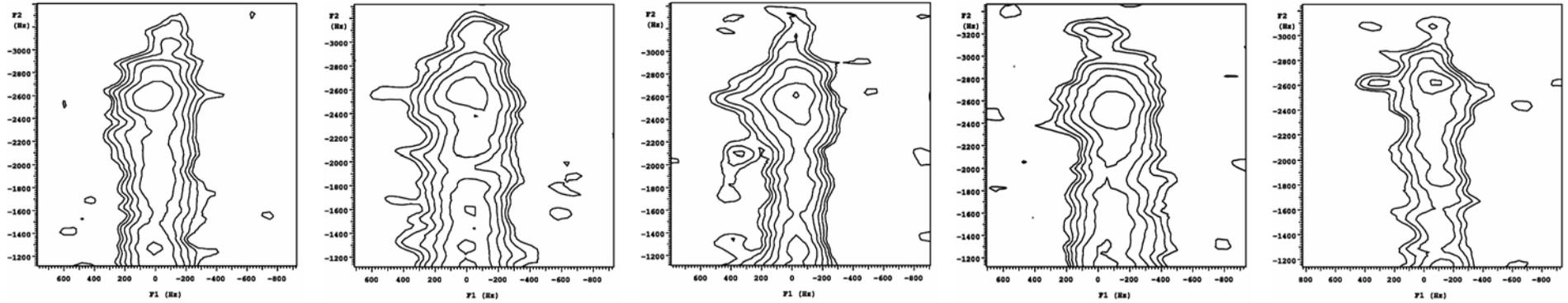


圖.4-3-51：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 6 μ s。

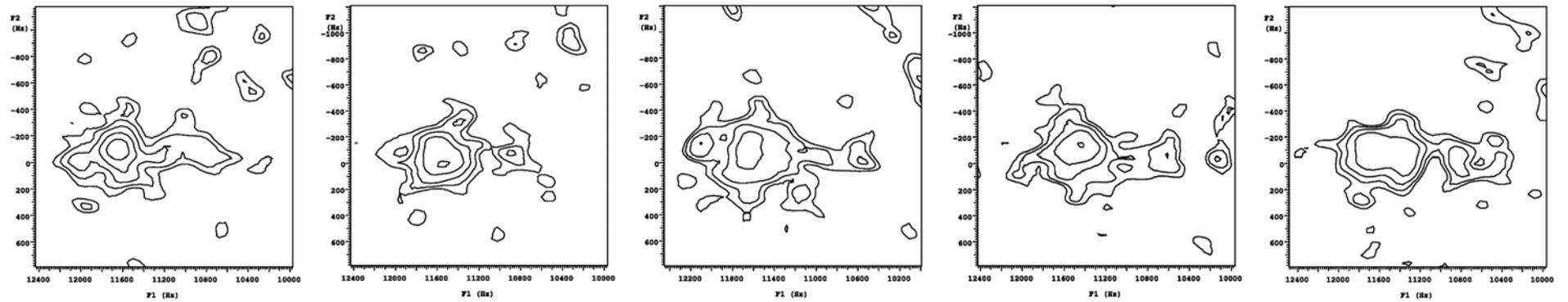


圖.4-3-52：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9，射頻脈衝強度 116.3 kHz，寬度 6 μ s。

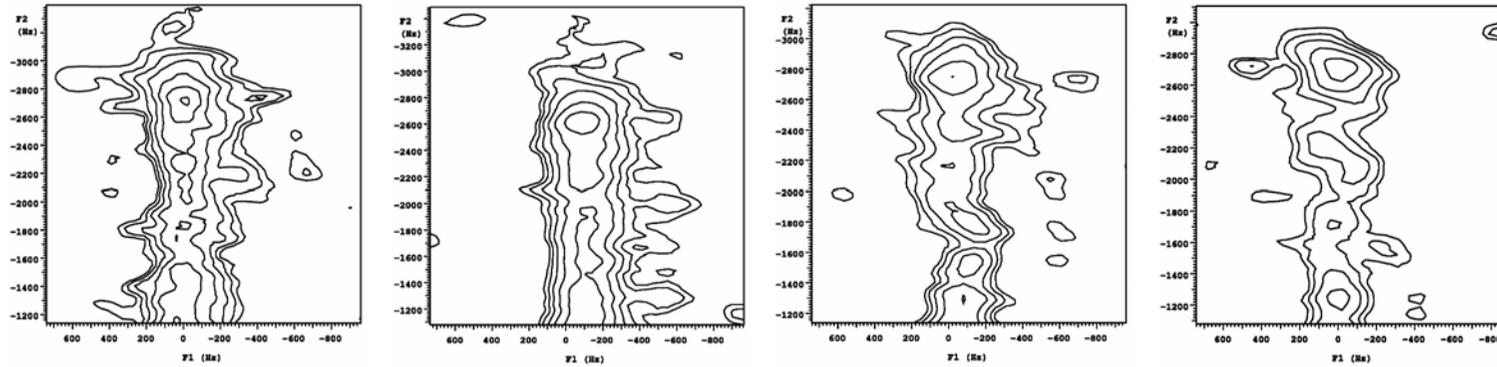


圖.4-3-53：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.8，射頻脈衝強度 0.46 kHz，寬度 15 μ s。

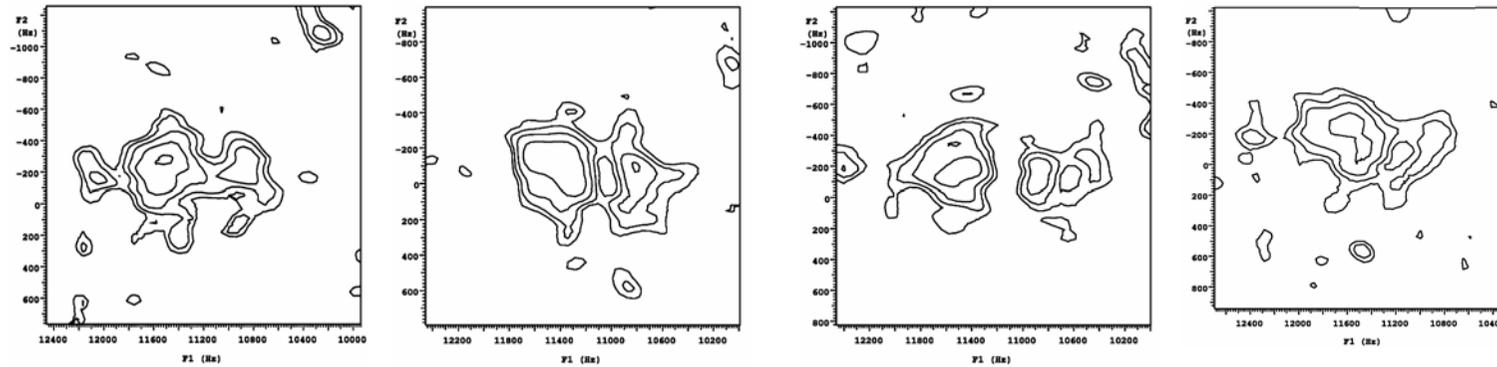


圖.4-3-54：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.8，射頻脈衝強度 0.46 kHz，寬度 15 μ s。

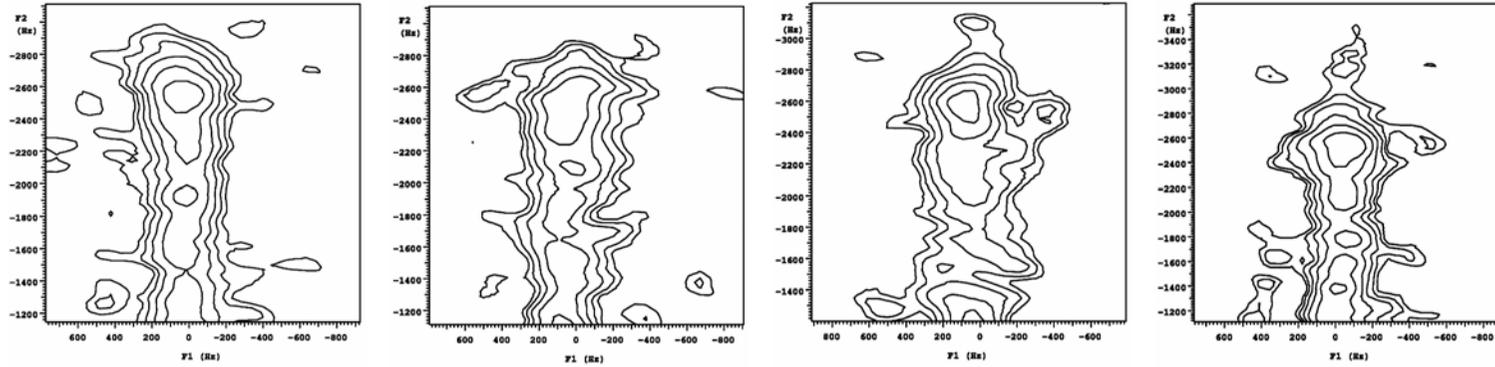


圖.4-3-55：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7，射頻脈衝強度 1.4 kHz，寬度 30 μ s。

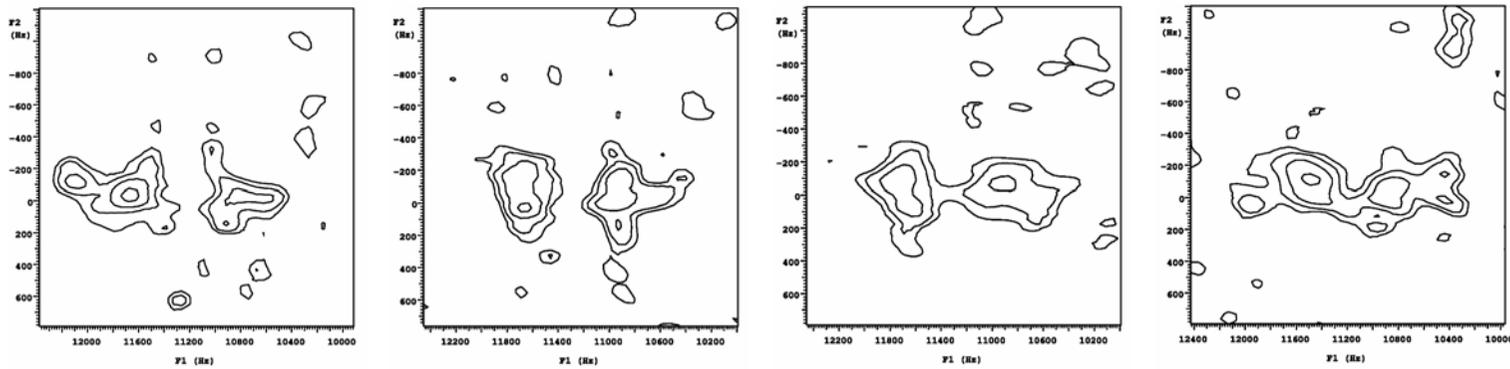


圖.4-3-56：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5, 0.7，射頻脈衝強度 1.4 kHz，寬度 30 μ s。

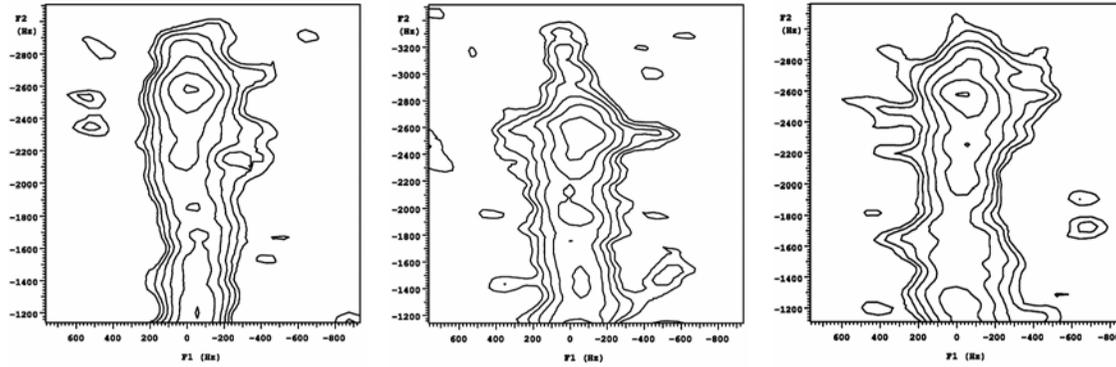


圖.4-3-57：比較不同射頻位置之 cross peak 1 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5，射頻脈衝強度 1.4 kHz，寬度 65 μ s。

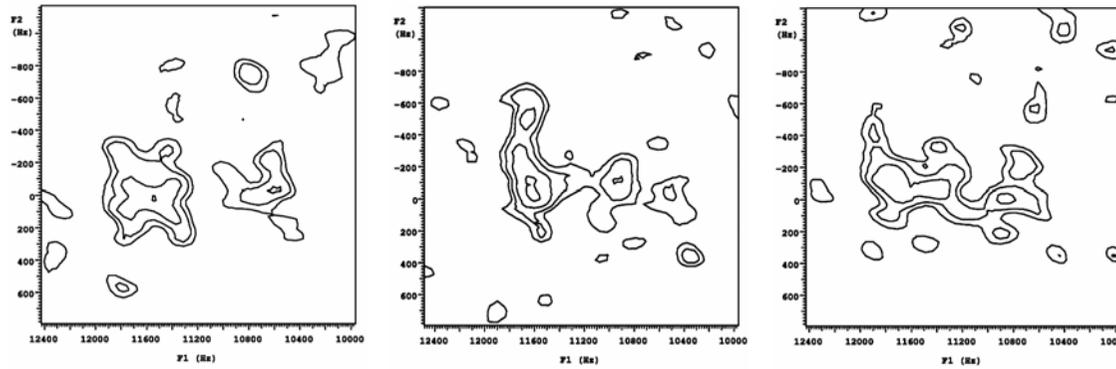


圖.4-3-58：比較不同射頻位置之 cross peak 2 線型。射頻位置由左到右為 0.1, 0.3, 0.5，射頻脈衝強度 1.4 kHz，寬度 65 μ s。

200 MHz 光譜儀下完成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{23}Na 射頻復偶交叉峰並無法由線型變化來區別各位置擴散效率的優劣(圖.4-3-39~48), 由於其原始自旋擴散訊號強度很強且線型也相當完整因此改變射頻得到的擴散線型無明顯差異, 故不同位置射頻的影響只能從前述的強度關係圖來比較。但是藉由觀察其它樣品在 200 MHz 光譜儀獲得的交叉峰訊號光譜即可發現不同射頻位置造成的自旋擴散差異。利用上列整理出的一系列交叉峰訊號, 比較其擴散線型的完整度試著找出其變化趨勢, 則有助於推測復偶實驗中施加射頻的較佳位置。就單一樣品搭配不同射頻條件來看, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 五個射頻位置都曾出現優質的擴散線型, 試著統計五個位置產生優質訊號的次數, 可發現在射頻位置 0.9 上最佳擴散線型出現的機率最高, 則射頻位置 0.1 次之, 與之前射頻位置&強度關係圖歸納出的結果相呼應, 因此我們可以再次確定於混合期中每一轉子週期的前段與後段是發射氫通道射頻脈衝的最佳位置。

伍. 總結與展望

針對四極核之射頻復偶的研究，我們持續進行一系列的實驗，包括射頻位置的變換與軟硬射頻脈衝的搭配，由其中取得大量擴散光譜，透過圖譜的分析比較，最終可獲得四項結論：

1. 由本實驗室開發出的射頻脈衝序列，也就是於氫通道下每轉子週期內施加一射頻，對於利用偶極作用力增強四極核自旋的擴散效應有正面性的提升，表現在交叉峰線型之改善。

2. 氫通道下射頻功率與寬度左右了氫磁矩的扳倒角，扳倒角的大小影響了氫與四極核間恢復的偶極相互作用，從而影響四極核之間的偶極相互作用力，過大或過小的扳倒角無法有效增強自旋擴散效應，因此扳倒角的值必須利用一維 MAS 實驗檢測化合物中氫的 90° 作為規範。

3. 將復偶脈衝分別以軟脈衝與硬脈衝的形式執行 ^{23}Na 復偶實驗，經由所得交叉峰強度的比較，軟射頻脈衝的施加對於提高擴散訊號峰靈敏度的效果優於硬射頻脈衝。然而，相對於 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 之 ^{11}B 復偶實驗，卻是以硬射頻脈衝來提昇交叉峰強度為佳。說明了 ^1H - ^{23}Na (^{11}B) 異核耦合的細節影響復偶效率。

4. 混合時間內將每一轉子週期劃為十等分，於不同位置上設置射頻脈衝對擴散訊號峰有著不同的影響。藉由交叉峰強度的分布趨勢

與擴散峰線型的統整結果，得知每一轉子週期的前、後兩端是施加射頻脈衝的較優區段。

上述結論印證了我們針對四極核自旋擴散所設計的射頻復偶脈衝是成功且可行的。未來我們將試著整理出更精細且通用的射頻復偶條件，以便套用於常見的四極核種中即可達到最佳化的自旋擴散效應。為此，可執行更多改變轉速、射頻功率或脈寬的實驗來建立更完整的資料。我們亦可改變氫通道下的射頻形式，將原本混合時間下轉子週期內改變不同位點的射頻脈衝轉換為符合轉子頻率的連續脈衝，藉由使氫磁矩的章動頻率等於轉子速度來保留住偶極作用力得以驅動更多的自旋擴散，我們稱之為偶極協助的旋轉共振效應(DARR, dipolar assisted rotational resonance)，透過以上可變條件的運用即能尋獲最有效益的射頻模式以增進四極核自旋擴散效應。

陸. 參考文獻

1. Gutowsky, H.S.; Pake, G.E. *The Journal of Chemical Physics* 16, 1164 (1948).
2. Lowe, I.J. *Physical Review Online Archive* 2, 285 (1959).
3. Andrew, E.R.; Bradbury, A.; Eades, R.G. *Nature* 183, 1802 (1959).
4. Pines, A.; Gibby, G.M.; Waugh, J.S. *The Journal of Chemical Physics* 56, 1776 (1971).
5. Pines, A.; Gibby, G.M.; Waugh, J.S. *The Journal of Chemical Physics* 59, 569 (1971).
6. Hansen, M.R.; Vosegaard, T.; Jakobsen, H.J.; Skibsted, J. *Journal of Physical Chemistry A* 108, 586 (2004).
7. Skibsted, J.; Nielsen, N.C.; Bildsøe, H.; Jakobsen, H. *J. Chemical Physics Letters* 188, 405 (1992).
8. Nielsen, U.G.; Jakobsen, H.J.; Skibsted, J. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 420. (2001).
9. Samoson, A.; Pines, A.; Lippmaa, E. *Molecular Physics* 65, 1013 (1988).
10. Llor, A.; Virlet, J. *Chemical Physics Letters* 152, 248 (1988).
11. Mueller, K.T. et al. *Journal of Magnetic Resonance* 86, 470 (1990).
12. Medek, A.; Harwood, J.S.; Frydman, L. *Journal of the American Chemical Society* 117, 12779 (1995).
13. Frydman, L. *Annual Review of Physical Chemistry* 52, 463 (2001).
14. Medek, A.; Frydman, L. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 10, 263 (1999).
15. Frydman, L. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance Volume 9: Advances in NMR*, 262 (2002).
16. Brown, S.P.; Wimperis, S. *Journal of Magnetic Resonance* 128, 42 (1997).
17. Huguenard, C.; Taulelle, F.; Knott, B.; Gan, Z.H. *Journal of Magnetic Resonance* 156, 131 (2002).
18. Gan, Z.H. *Journal of the American Chemical Society* 122, 3242 (2000).
19. Amoureux, J.P. et al. *Journal of Magnetic Resonance* 175, 285 (2005).
20. Ashbrook, S.E.; Wimperis, S. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 45, 53 (2004).
21. Amoureux, J.P. et al. *Journal of Magnetic Resonance* 172, 268 (2005).
22. Ding, S.W.; McDowell, C.A. *Molecular Physics* 85, 283 (1995).
23. Dowell, N.G.; Ashbrook, S.E.; Wimperis, S. *Journal of Physical Chemistry A* 106, 9470 (2002).
24. Wi, S.; Logan, J.W.; Sakellariou, D.; Walls, J.D.; Pines, A. *Journal of Chemical Physics* 117, 7024 (2002).
25. Wi, S.S.; Frydman, L. *Journal of the American Chemical Society* 123, 10354 (2001).
26. Baldus, M.; Rovnyak, D.; Griffin, R.G. *Journal of Chemical Physics* 112, 5902 (2000).
27. De Paul, S.M.; Tomaselli, M.; Pines, A.; Ernst, M.; Meier, B.H. *Journal of Chemical*

- Physics 108, 826 (1998).
28. Antzutkin, O.N. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 35, 203 (1999).
 29. Eden, M. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* 17A, 117 (2003).
 30. Man, P.P. *Physical Review B* 55, 8406 (1997).
 31. Malcolm, H.L. *Spin Dynamics : Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (2001)
 32. Nielsen, U.G.; Jakobsen, H.J.; Skibsted, J. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 420 (2001).
 33. Massiot, D. *Journal of Magnetic Resonance Series A* 122, 240 (1996).
 34. Schmidt-Rohr, k.; Spiess, H.W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (1994)
 35. Bain, A.D. *Journal of Magnetic Resonance* 56, 418 (1984).
 36. Jerschow, A.; Muller, N. *Journal of Magnetic Resonance* 134, 17 (1998).
 37. Jerschow, A.; Kumar, R. *Journal of Magnetic Resonance* 160, 59 (2003).
 38. James Keelers. *Advanced topic: Chapter 9: Phase cycling and gradient pulses* (2005)
 39. Massiot, D. et al. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 6, 73 (1996)
 40. Amoureux, J.P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. *Journal of Magnetic Resonance Series A* 123, 116 (1996).
 41. Malicki, N. et al. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 28, 13 (2005).
 42. Beat H. Meier. *Polarization Transfer and Spin Diffusion in Solid-State NMR. Advances in Magnetic and Optical Resonance* 18 (1994).
 43. Bloembergen, N. *Physica* 15, 386 (1949).
 44. Osapay, K.; Case, D.A.. *Journal of the American Chemical Society* 113, 9436 (1991).
 45. Bain, A.D. *Journal of Magnetic Resonance* 56, 418 (1984).
 46. Raleigh ,D. P.; Levitt ,M.H.; Griffin, R.G.. *Chemical Physics Letters* 146, 71 (1988)
 47. Colombo, M.G.; Meier, B.H.; Ernst, R.R. *Chemical Physics Letters* 146, 189 (1988)
 48. Takegoshi, K.; Nomura, K.; Terao, T. *Chemical Physics Letters* 232, 424 (1995)
 49. Robyr, P.; Meier, B.H.; Ernst, R.R. *Chemical Physics Letters* 162, 417 (1989)
 50. Wokaun, A.; Ernst, R.R. *Journal of Chemical Physics* 67, 1752 (1977).
 51. Vega, S.; Naor, Y. *Journal of Chemical Physics* 75, 75(1981).
 52. Kazuko Matsumoto; Akiko Kobayashi; Yukiyoshi Sasaki. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 48, 1009 (1957)
 53. Skibsted, J.; Jakobsen, H.J. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 3, 29 (1994)
 54. Huggins, M.L. *Acta crystallographica. Section B, structural crystallography and crystal chemistry* B26, 219 (1970).
 55. Dent Glasser, L.S.; Jamieson, Peter B. *Acta crystallographica. Section B, structural crystallography and crystal chemistry* B32, 705 (1976).
 56. Koller, H.; Engelhardt, G.; Kentgens, A.P.M.; Sauer, J. *The Journal of Physical Chemistry* 98, 1551 (1994).

57. Jost, K.H.; Hilmer, W. *Acta Crystallographica* 21, 583 (1966).
58. Levy, H.A.; Lisensky, G.C. *Acta Crystallographica* B34, 3502 (1978).
59. Cuthbert, J.D.; Petch, H.E. *The Journal of Chemical Physics* 38, 1912 (1963).
60. Kroge-Moe, J. *Acta Crystallographica* 15, 190 (1962).
61. Liu, Z.; Deng, F.; Ding, S. *Journal of Chemical Physics* 120, 740 (2004).