

บทความวิชาการ

โซลิตสเททนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี: หลักการและพื้นฐานเบื้องต้นของการทดลอง

พรสวรรค์ อมรศักดิ์ชัย*

บทคัดย่อ

โซลิตสเททนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (โซลิตสเททเอ็นเอ็มอาร์) สเปกโทรสโคปี เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีความสามารถอย่างมากที่สุดในการวิเคราะห์โครงสร้างและพลศาสตร์ของสารประกอบและวัสดุอินทรีย์ อินทรีย์ และอินทรีย์โลหะของแข็ง วัตถุประสงค์ของบทความนี้ไม่ได้เพียงแค่อธิบายทฤษฎีพื้นฐานของโซลิตสเททเอ็นเอ็มอาร์เท่านั้น แต่ยังได้อธิบายถึงเทคนิคการทดลองพื้นฐานที่มีความสำคัญมากอีกด้วย คือ ครอสโพลาริเซชัน และเมจิกแองเกิลสปินนิง ซึ่งเทคนิคดังกล่าวนี้ทำให้เราได้เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมที่มีความคมชัด มีประสิทธิภาพการแยกที่ดีและมีความไวสูง ซึ่งมีคุณภาพใกล้เคียงกับผลที่ได้จากเอ็นเอ็มอาร์ของสารละลาย

คำสำคัญ: โซลิตสเททเอ็นเอ็มอาร์ ครอสโพลาริเซชัน เมจิกแองเกิลสปินนิง

Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Fundamental and Experimental Basics

Pornsawan Amornsakchai*

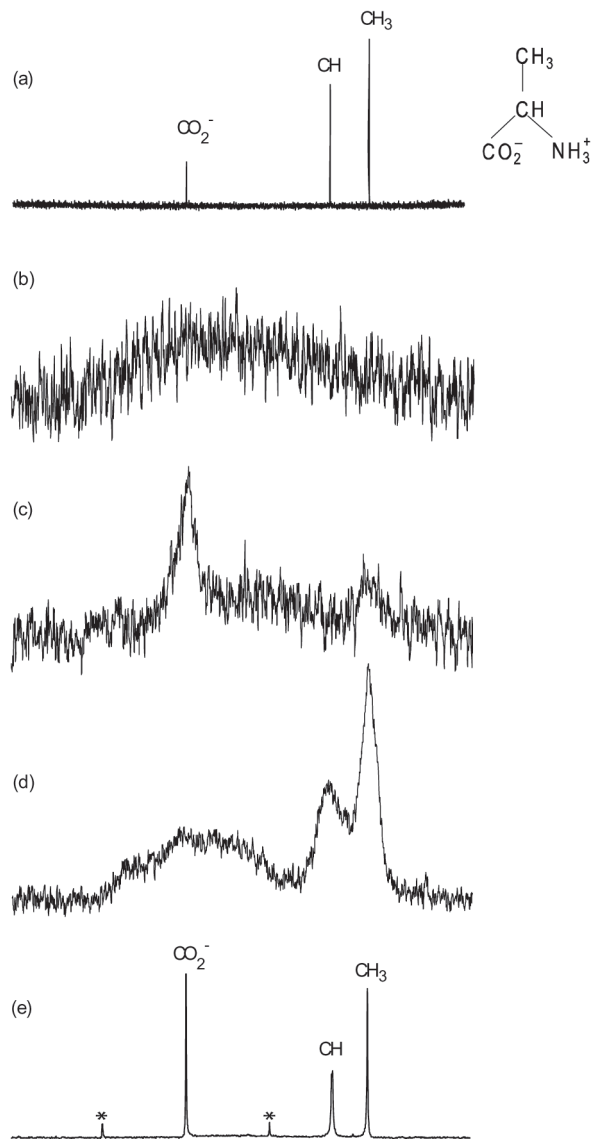
ABSTRACT

Solid-state nuclear magnetic resonance (SSNMR) spectroscopy is one of the most powerful techniques for the elucidation of structure and dynamics of many solid inorganic, organic and organometallic compounds and materials. The aims of this article is not only to explain the basic theory of solid state NMR, but also to describe the important experimental methods, cross polarization (CP) and magic-angle spinning (MAS). These basic techniques allow us to obtain high-resolution and also high sensitivity NMR spectra, which are close to that of solution state NMR.

Keywords: Solid-state NMR, cross polarization, magic-angle spinning

บทนำ

ในปี พ.ศ. 2488 (ค.ศ. 1945) เพอร์เซลล์ (Purcell) และคณะ [1] และบล็อช (Bloch) และคณะ [2] ได้พบปรากฏการณ์ของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) โดย เพอร์เซลล์ และคณะ ได้สังเกตเห็นสัญญาณแรกของเอ็นเอ็มอาร์ (NMR) ซึ่งเป็นของโปรตอนที่อยู่ในไซพาราฟิน ขณะที่บล็อชและคณะได้เห็นสัญญาณของ โปรตอน เอ็นเอ็มอาร์ (^1H NMR) ที่อยู่ในโมเลกุลน้ำ ต่อมาในปี พ.ศ. 2492 (ค.ศ. 1949) [3,4] ได้มีการค้นพบเคมีคัลชิฟต์ (chemical shift) ซึ่งแสดงถึงตำแหน่งของแต่ละอะตอมที่อยู่ในโมเลกุลของสาร คำดังกล่าวเป็นคำเฉพาะตัวและมีประโยชน์อย่างมากในการกำหนดตำแหน่งของโปรตอนในโมเลกุล ทำให้เอ็นเอ็มอาร์กลายเป็นเทคนิคที่มีความสำคัญต่อการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของสาร การใช้เอ็นเอ็มอาร์ในช่วงแรกจำกัดอยู่กับสารที่มีสถานะสารละลายเท่านั้น ยังไม่สามารถวิเคราะห์สารที่เป็นของแข็งได้ เนื่องจากความแตกต่างที่สำคัญของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของทั้งสองสถานะ การเคลื่อนที่ที่จำกัดในของแข็งนี้เองทำให้ทฤษฎีที่ใช้อธิบายถึงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในโซลิดสเตตเอ็นเอ็มอาร์ (solid-state NMR: SSNMR) มีความซับซ้อนมากกว่า และจำเป็นต้องพัฒนาเทคนิคพิเศษต่างๆ ขึ้น เพื่อให้ได้สเปกตรัมที่มีความคมชัดสูง ตัวอย่างของ ^{13}C เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของอะลานีน (alanine) ที่วิเคราะห์ด้วย SSNMR และเอ็นเอ็มอาร์ของสารละลายหรือโซลูชันสเตตเอ็นเอ็มอาร์ (solution-state NMR) แสดงในรูปที่ 1(a) และ (b) ตามลำดับ การพัฒนา SSNMR ในอดีตเต็มไปด้วยความยากลำบากเป็นอย่างมากทั้งในเรื่องของความเข้าใจทางทฤษฎีและทางเทคนิคในการทดลอง อย่างไรก็ตามในปัจจุบันการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นของแข็งด้วย SSNMR มีความก้าวหน้ามาก และสามารถทำได้ง่ายพอๆ กับที่สามารถวิเคราะห์สารในโซลูชันสเตตเอ็นเอ็มอาร์ด้วยการใช้เทคนิค 3 เทคนิคพร้อมกัน คือ เมจิกแองเกิลสปินนิง (magic-angle spinning: MAS) ครอสโพลาริเซชัน (cross-polarisation: CP) และโปรตอนดีคัปปลิง (proton decoupling) [5-8] (ดูรูปที่ 1 (b-e)) ซึ่งจะได้อธิบายรายละเอียดในบทความนี้ต่อไป โดยที่เทคนิคทั้งสามเทคนิคดังกล่าวนี้มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการวิเคราะห์สารที่เป็นของแข็ง ทำให้ได้สเปกตรัมที่มีการแยกอย่างชัดเจน สามารถระบุตำแหน่งของเคมีคัลชิฟต์ได้อย่างแน่นอน นำไปสู่โครงสร้างของสารและพลศาสตร์ของสารที่เป็นของแข็งหรือวัสดุแข็งได้ และไม่ได้จำกัดเฉพาะของแข็งอินทรีย์เท่านั้น ของแข็งอนินทรีย์ [9-11] พอลิเมอร์ [12,13] สารออกฤทธิ์ทางยา [14] ก็สามารถวิเคราะห์ได้ด้วย SSNMR เช่นกัน



รูปที่ 1 ตัวอย่าง ^{13}C เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของอะลานีนที่ได้จากเทคนิค (a) โขลุชันสแตทเอ็นเอ็มอาร์ และที่ได้จาก SSNMR ในกรณีที่เป็น (b) สภาวะสถิตย์ (c) สภาวะสถิตย์ที่ใช้ร่วมกับโปรตอนดีคัปปลิง (d) ใช้ MAS เพียงอย่างเดียว (ไม่ใช่โปรตอนดีคัปปลิง) และ (e) ใช้ MAS ร่วมกับ CP และ โปรตอนดีคัปปลิง [15]

บทความนี้นำเสนอขึ้นมาเพื่อให้ข้อมูลพื้นฐานแก่ผู้ที่ต้องการความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับหลักการของ SSNMR และเทคนิคที่จำเป็นต่อผู้ที่ต้องการทำการทดลองด้วยเครื่อง SSNMR สเปกโตรมิเตอร์ ยิ่งไปกว่านั้นยังได้ให้ข้อมูลของเอกสารอ้างอิงที่สำคัญเกี่ยวกับ SSNMR อีกด้วย

บทความนี้แบ่งออกเป็นสองส่วนหลัก คือ 1) หลักการพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับ SSNMR ที่บ่งบอกถึงความแตกต่างของผลกระทบของอันตรกิริยาภายในของโมเลกุลที่ส่งผลให้สเปกตรัมของของแข็งแตกต่างจากของเหลวหรือสารละลาย และ 2) เทคนิคที่จำเป็นในการทำการทดลองเพื่อกำจัดหรือลดอันตรกิริยาดังกล่าว ทำให้ได้สเปกตรัมที่มีความคมชัดสูง มีคุณภาพของการแยกที่ละเอียดเช่นเดียวกับที่ได้จากโซลูชันสเตทเอ็นเอ็มอาร์

อันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียร์ (Nuclear interactions)

เอ็นเอ็มอาร์ สเปกตรัมของของเหลวหรือสารละลายนั้นสามารถบันทึกได้ง่ายกว่าในกรณีของของแข็งเป็นอย่างมาก เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (molecular motion) ในของเหลวเร็วมาก อันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียร์ซึ่งเป็นเวกเตอร์ที่มีการวางตัว (orientation-dependent) ในทิศต่างๆ เมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็กภายนอก (external magnetic field: B_0) จึงถูกเฉลี่ยและหักล้างกันไปได้ ส่งผลให้ได้สเปกตรัมที่มีความคมชัดสูง แต่ในขณะเดียวกันก็ทำให้สูญเสียข้อมูลที่สำคัญหลายอย่างไปด้วย เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในของแข็งนั้นช้ากว่าในของเหลวมาก อันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียร์จึงยังคงมีอยู่ และทำให้ทฤษฎีของเอ็นเอ็มอาร์ในของแข็งมีความซับซ้อนมากกว่ากรณีของของเหลวหรือสารละลายอย่างมาก เราจึงต้องทำความเข้าใจผลกระทบของอันตรกิริยาต่อสเปกตรัมของของแข็งเสียก่อน โดยพิจารณาจากแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian) ของนิวเคลียร์สปิน ซึ่งเป็นผลรวมของอันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียร์สปินสองส่วน คือ อันตรกิริยาของสปินภายใน (H_{int}) และภายนอก (H_{ext}) [9-12] ดังสมการ (1)

$$\begin{aligned} H_{total} &= H_{ext} + H_{int} \\ &= (H_z + H_{RF}) + (H_D + H_{CS} + H_J + H_Q) \end{aligned} \quad (1)$$

เมื่อ H_{ext} ประกอบด้วยอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กภายนอกและอันตรกิริยากับคลื่นวิทยุ (time-dependent radio frequency field: B_1) เขียนแทนด้วย H_z และ H_{RF} ตามลำดับ ซึ่งทั้งสองพจน์นั้นขึ้นอยู่กับความเร็วของการหมุนของผู้ที่ทำการทดลอง และมีขนาดมากกว่า H_{int} มาก

H_{int} ประกอบไปด้วย ไดโพลาร์คัปปลิง (dipolar coupling) ชีลด์ดิ้ง (shielding) สเกลาร์คัปปลิง (scalar coupling) และควอดรูโพลาร์คัปปลิง (quadrupolar coupling) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ D , σ , J และ Q ตามลำดับ โดยที่พจน์ทั้งสี่นั้น คือ อันตรกิริยาของนิวเคลียร์สปินกับสิ่งที่อยู่รอบๆ หรือสิ่งแวดล้อม พจน์ดังกล่าวไม่ได้ขึ้นกับเงื่อนไขของการทดลอง และเป็นลักษณะจำเพาะของแต่ละสารที่เราสนใจจะศึกษาหรือทำการทดลอง แต่ละพจน์มีความหมายดังต่อไปนี้

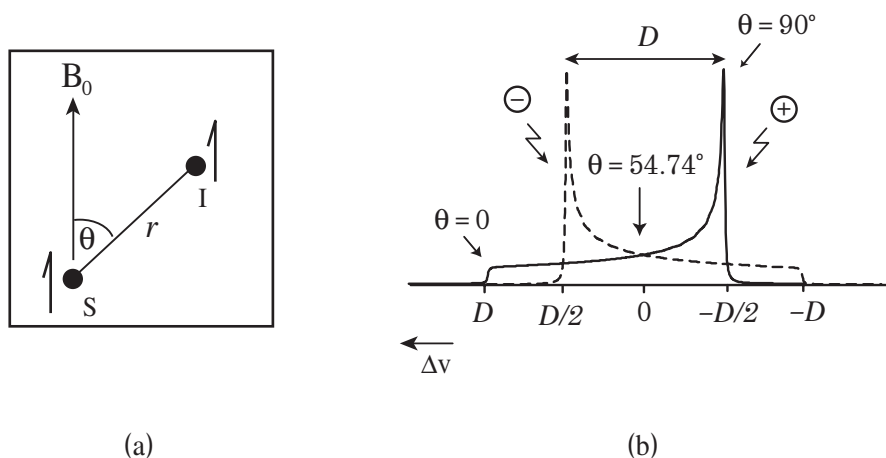
2.1 ไดโพลาร์คัปปลิง หรือ อันตรกิริยาคู่ (dipolar interaction) หรือ ไดโพล-ไดโพลคัปปลิง (dipole-dipole coupling) คือ อันตรกิริยาระหว่างนิวเคลียสที่เกิดผ่านช่องว่างจัดเป็นอันตรกิริยาแม่เหล็กแบบตรง ซึ่งแรงกระทำดังกล่าวนี้เป็นผลรวมของอันตรกิริยาทั้งที่เกิดจากอะตอมชนิดเดียวกัน

(homonuclear) และต่างชนิดกัน (heteronuclear) อันตรกิริยาชนิดนี้มีประโยชน์อย่างมากต่อการนำไปวิเคราะห์หาโครงสร้างของโมเลกุล โดยขนาดของอันตรกิริยาดังกล่าวขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างอะตอม เมื่อมีคู่อะตอมต่างชนิดกันและมีสปินที่อิสระต่อกัน เช่น สปิน I และ S ต่อกันอยู่ด้วยพันธะเคมี ความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างคู่อะตอมที่ต่างชนิดกันนี้สามารถแสดงได้ด้วยสมการ (2)

$$D_{IS} = (\mu_0 / 4\pi) \gamma_I \gamma_S \hbar / 2\pi r_{IS}^3 \quad (2)$$

เมื่อ r_{IS} แทนระยะห่างระหว่างนิวคลีไอทั้งสอง γ_I และ γ_S คือ อัตราส่วนไจโรแมกเนติก (gyromagnetic ratio) ของสปิน I และ S ตามลำดับ เป็นค่าเฉพาะของแต่ละสปิน โดยที่สปินทั้งสองมีการจัดเรียงตัวทำมุม θ กับสนามแม่เหล็กตั้งรูปที่ 2(a) เมื่อ θ คือ มุมระหว่างของเวกเตอร์ r_{IS} กับ B_0

ความสำคัญของสมการ (2) คือ การที่อันตรกิริยาระหว่างคู่อะตอมทำให้สัญญาณแยกออกเป็น 2 ค่า เรียกว่า “ดับเบิลสปลิตติง (doublet splitting)” โดยขนาดหรือระยะของการแยกนี้ขึ้นอยู่กับการวางตัวของพันธะระหว่างคู่นิวคลีไอกับสนามแม่เหล็กภายนอก (ดูรูปที่ 2(b)) แทนด้วยพจน์ $D_{IS}(3\cos^2\theta - 1)$ และเนื่องจากโมเลกุลในของแข็งประกอบกันเป็นผลึกขนาดเล็กจำนวนมากมีลักษณะเป็นผงรวมอยู่ด้วยกัน (microcrystalline powder) ซึ่งผลึกเหล่านี้มีการจัดเรียงตัวในทิศทางต่างๆ แบบสุ่ม (random) นั้นหมายความว่า θ มีค่าได้ทุกค่า ตั้งแต่ $0-90^\circ$ จึงทำให้ได้รูปที่แบบที่เรียกว่า “ไดโพลาร์พาวเดอร์แพทเทิร์น (dipolar powder pattern)” (ดูรูปที่ 2(b)) ระหว่างคู่ของสปินที่ต่างกัน ซึ่งเกิดจากการซ้อนทับของสองสเปกตราย่อยจากสปิน $m_S = \pm 1/2$



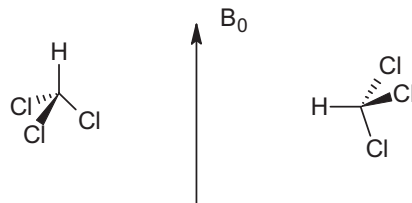
- รูปที่ 2** (a) ตัวอย่างของการจัดเรียงตัวของคู่ของสปินที่อิสระต่อกัน I และ S กับสนามแม่เหล็ก
 (b) พาวเดอร์แพทเทิร์นที่แสดงถึงไดโพลาร์คัปปลิง (D) สำหรับสปิน I ของระบบ IS ซึ่งประกอบด้วย สเปกตรัมย่อย 2 เส้น เส้นที่บ่งชี้ด้วยเครื่องหมาย ‘+’ เป็นของสปิน S ที่มีสปินสเตต (spin state) เท่ากับ $+1/2$ และเส้นที่บ่งชี้ด้วยเครื่องหมาย ‘-’ เป็นของสปิน S ที่มีสปินสเตต เท่ากับ $-1/2$

2.2 *สเกลาคัปปลิง หรือ อินไดเรค สปิน-สปิน คัปปลิง (indirect spin-spin coupling)* เขียนแทนด้วย J เป็นพจน์ที่อธิบายถึงการคัปปลิงของนิวเคลียร์สปินที่เกิดขึ้นผ่านอิเล็กตรอนที่มีอยู่รอบๆ หรืออาจเรียกว่าเป็นการเกิดคัปปลิงที่ผ่านพันธะระหว่างนิวคลีโอ ตามปกติแล้วค่าคงที่ของการคัปปลิง หรือที่เราเรียกว่า “ค่าคงที่ของการคัปปลิง (coupling constant หรือ J coupling)” นั้นมีค่าตั้งแต่หลักสิบจนถึงหลักพัน Hz ซึ่งค่าดังกล่าวมีขนาดที่น้อยกว่า *ไดโพลาร์คัปปลิง* ที่มีค่าในหลักสิบ kHz ขึ้นไป ข้อควรสังเกตอย่างหนึ่งก็คือ J coupling นั้นไม่สามารถกำจัดได้ด้วยการเคลื่อนที่ของโมเลกุล ทำให้มีความสำคัญต่อการศึกษาในโซลูชัน สเตทเอ็นเอ็มอาร์ แต่สำหรับใน SSNMR แล้ว เราแทบจะไม่สามารถสังเกตเห็น J coupling ได้ เนื่องจากขนาดที่น้อยกว่าค่าคัปปลิงอื่นๆ นั้นเอง

2.3 *ชีลด์ดิ้ง (σ)* หรือการบังนั้นเกิดขึ้นจากการที่อิเล็กตรอนที่อยู่รอบๆ นิวคลีโอที่เราสนใจทำหน้าที่บัง (shield) อิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก โดยขนาดของการบังนี้เป็นไปตามสมการ (3) และเนื่องจากอิเล็กตรอนไม่ได้มีการกระจายตัวแบบสมมาตรรอบๆ นิวเคลียสจึงทำให้การบังในแต่ละทิศทางไม่เท่ากัน (หรือเรียกว่า *ชีลด์ดิ้งแอนไอโซทรอปี (shielding anisotropy)*)

$$B_s = \sigma B_0 \quad (3)$$

เมื่อ B_s คือ สนามแม่เหล็กที่ให้ (applied magnetic field) และ σ คือ เทนเซอร์การบัง (shielding tensor) ขนาดและทิศทางของ *ชีลด์ดิ้งแอนไอโซทรอปี* ขึ้นอยู่กับทิศทางของการวางตัวของโมเลกุลกับ B_0 ตัวอย่างของคลอโรฟอร์มในรูปที่ 3 แสดงถึงการวางตัวของโมเลกุลตามแกนหลักที่ขนานและตั้งฉากกับ B_0 และอันตรกิริยาชีลด์ดิ้ง (shielding interaction) นี้จะส่งผลต่อความกว้างและลักษณะของรูปที่แบบของพาวเดอร์แพทเทิร์น (ดูรูปที่ 4 (a))



รูปที่ 3 การวางตัวของโมเลกุลคลอโรฟอร์มกับ B_0 ที่มีผลต่อชีลด์ดิ้ง

จากที่กล่าวข้างต้น σ ขึ้นอยู่กับการวางตัวของโมเลกุล และแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ (4)

$$\sigma(\theta, \phi) = \sigma_{\text{iso}} + \frac{\delta}{2}(3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (4)$$

เมื่อ θ และ ϕ คือ มุมที่เกี่ยวข้องกับการวางตัวของโมเลกุล ทั้งนี้ θ คือ มุมระหว่างนิวคลีโอไอกับสนามแม่เหล็ก σ_{iso} คือ ค่าบังเฉลี่ย (ไม่มีทิศทาง) มีค่าดังสมการ (5) หรือเรียกค่าดังกล่าวว่า “ไอโซทรอปีคเคมิคัลชิฟต์ (isotropic chemical shift)” และเนื่องจาก σ เป็นเทนเซอร์ที่บอกขนาดของการบังในทิศต่างๆ โดยมีค่าประกอบหลัก (principal components) ที่สัมพันธ์กับทิศหลักเป็น σ_{xx} , σ_{yy} และ σ_{zz} ของเทนเซอร์ (เทนเซอร์การบังเป็นเทนเซอร์อันดับที่สอง (second-rank tensors) แสดงได้ในรูปที่ของเมทริกซ์ 3×3) ซึ่งค่าดังกล่าวให้ข้อมูลที่สำคัญเกี่ยวกับการวางตัวของโมเลกุลในผลึก

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (5)$$

เราเรียกพจน์ $\frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$ ทั้งหมดนี้ว่าเคมีคัลชิฟต์แอนไอโซทรอปี (chemical shift anisotropy) แทนด้วยตัวย่อ CSA ซึ่งประกอบด้วยส่วนที่เกิดจากแอนไอโซทรอปี (แทนด้วย δ บางแห่งอาจใช้ ζ หรือ Δ) และความไม่สมมาตร (asymmetry แทนด้วย η) มีค่าระหว่าง 0 ถึง 1 แสดงได้ดังสมการ

$$\delta = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \quad (6)$$

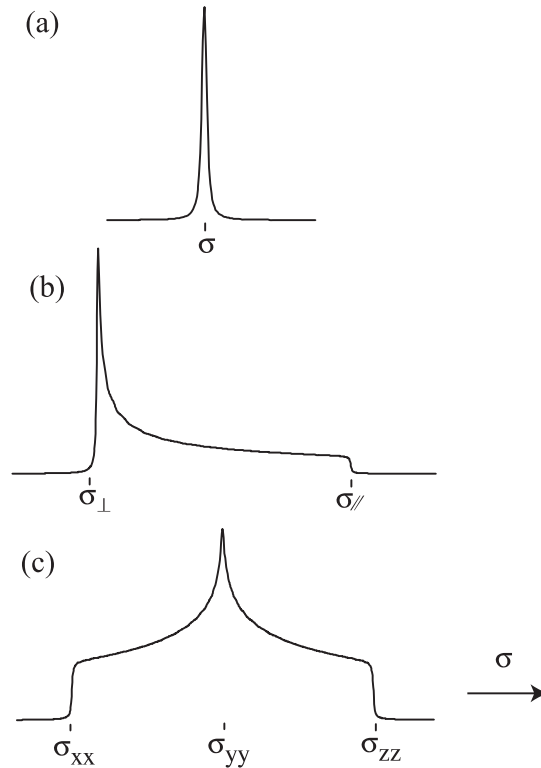
$$\eta = (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) / \delta \quad (7)$$

ในการกำหนดแกน x, y และ z ยึดหลักดังนี้ [19]

$$|\sigma_{zz} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{xx} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{yy} - \sigma_{iso}| \quad (8)$$

จากสมการ (8) จะได้ว่า $\sigma_{zz} \geq \sigma_{yy} \geq \sigma_{xx}$ หรือ $\sigma_{zz} \leq \sigma_{yy} \leq \sigma_{xx}$

ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นว่า สารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นของแข็งนั้นประกอบไปด้วยผลึกขนาดเล็กจำนวนมากที่มีการวางตัวอย่างไม่เป็นระเบียบหรือเป็นแบบสุ่มเมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็กภายนอก เมื่อสารตัวอย่างอยู่ในภาวะสถิตย์จะประกอบไปด้วยผลึกขนาดเล็ก และแต่ละผลึกมีการวางตัวแตกต่างกัน ส่งผลต่อสัญญาณความถี่ของเอ็นเอ็มอาร์ที่แตกต่างกันด้วยสเปกตรัมย่อยๆ ของแต่ละผลึกเหล่านี้ เมื่อรวมกันจะทำให้ได้สเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะ เรียกว่า พาวเดอร์แพทเทิร์น ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะที่เกิดขึ้นจากผลของซีลด์ดิ้งแอนไอโซทรอปี สำหรับโมเลกุลที่มีความสมมาตรสูงสเปกตรัมจะมีลักษณะเป็นเส้นที่คมชัดดังรูปที่ 4(a) ขณะที่โมเลกุลที่มีค่าคงที่การบัง (shielding constant) เปลี่ยนแปลงไปตามมุมต่างๆ ของการวางตัว สเปกตรัมจะมีรูปร่างที่แปลกออกไป ขึ้นอยู่กับลักษณะความสมมาตร (รูปที่ 4(b) และ 4(c)) โมเลกุลที่มีสมมาตรตามแกนใดแกนหนึ่ง หรือแบบที่เรียกว่าสมมาตรตามแกน (axial symmetry) มี $\eta=0$ ลักษณะของสเปกตรัมเป็นตามรูปที่ 4(b) สำหรับโมเลกุลลักษณะนี้ เรามักให้แกน Z เป็นแกนที่ขนาน (หรือวางตัวในทิศเดียว) กับ B_0 จึงเขียน σ_{zz} ได้เป็น $\sigma_{//}$ และ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{\perp}$ นอกจากนี้ความหนาแน่นของทิศทางการจัดเรียงตัวในแต่ละมุมของโมเลกุลจะมีความถี่มากกว่าหรือน้อยกว่านั้น ขึ้นอยู่กับ $\sigma_{\perp} < \sigma_{//}$ หรือ $\sigma_{\perp} > \sigma_{//}$ [10,13] สำหรับกรณีในรูปที่ 4 เป็นแบบ $\sigma_{\perp} < \sigma_{//}$



รูปที่ 4 แผนภาพของพาวเดอร์แพทเทิร์นที่เกิดจากผลของซีลด์ดิ้งแอนไอโซทรอปี สำหรับ

- (a) สมมาตรคิวบิก (cubic symmetry)
- (b) สมมาตรตามแกน
- (c) สมมาตรต่ำ (lower symmetry)

2.4 *ควอดรูโพลาร์คัปปลิง* หรือ*อันตรกิริยาสี่ขั้ว* (quadrupolar interaction) เป็นอันตรกิริยาสำหรับนิวเคลียสที่มี $I > 1/2$ ซึ่งมีควอดรูโพลโมเมนต์ (quadrupole moment) ที่สามารถเกิดแรงกระทำกับเกรเดียนท์สนามอิเล็กทริกซ์ (electric field gradients) ในโมเลกุล ทำให้ขนาดของอันตรกิริยาสี่ขั้วมีค่ามากเป็นสิบ MHz สามารถที่จะเปรียบเทียบขนาดกับผลของปรากฏการณ์ซีมัน (Zeeman effect (H_z)) บอกเป็นนัยว่า *ควอดรูโพลาร์คัปปลิง* มีค่ามากกว่า *ไดโพลาร์คัปปลิง* และ CSA นอกจากนี้อันตรกิริยาสี่ขั้วจัดเป็นผลกระทบอันดับที่สอง (second-order effects) ซึ่งในบทความนี้จะไม่กล่าวถึงส่วนนี้ อย่างไรก็ตามผู้ที่สนใจสามารถอ่านเพิ่มเติมได้ในเอกสารอ้างอิงหมายเลข [16-19]

ทั้ง *ไดโพลาร์คัปปลิง* และ*ซีลด์ดิ้งแอนไอโซทรอปี* นั้นจัดเป็นการประมาณแบบผลกระทบอันดับที่หนึ่ง (first-order effects) ที่ขึ้นกับพจน์ $3\cos^2\theta - 1$ และตามปกติแล้วการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในของแข็งสามารถเกิดขึ้นได้ค่อนข้างยากเมื่อเปรียบเทียบกับในของเหลวหรือสารละลาย จึงทำให้อันตรกิริยาที่กล่าวข้างต้นมีผลต่อลักษณะของสเปกตรัมของเอ็นเอ็มอาร์ของแข็งค่อนข้างมาก และมีความซับซ้อนมากกว่ากรณีที่ได้จากโซลูชันสเตทเอ็นเอ็มอาร์ ซึ่งโมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระและรวดเร็ว จึงสามารถกำจัด*ซีลด์ดิ้งแอนไอโซทรอปี* *อันตรกิริยาสี่ขั้ว* และ *อันตรกิริยาสี่ขั้ว* ออกไปได้ เหลือ

เพียง ไอโซทรอปิกเคมีคัลชิฟต์ และ J coupling ทำให้ได้สเปกตรัมที่มีการแยกสูง และมีรายละเอียดที่ชัดเจน (high-resolution spectrum)

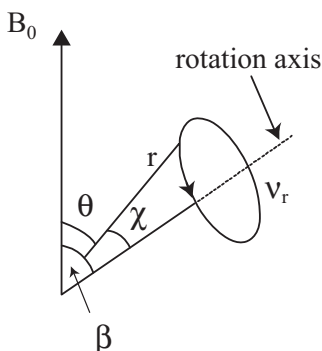
ดังนั้นในกรณีของ SSNMR การที่จะได้มาซึ่งสเปกตรัมที่มีรายละเอียดของการแยกที่ชัดเจน เหมือนกับกรณีของโซลูชันสเตตเอ็นเอ็มอาร์ จึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคพิเศษในการเฉลี่ยหรือกำจัดอิทธิพลที่ยังคงค้างอยู่ออกไป ซึ่งได้แก่การใช้เทคนิค เมจิกแองเกิลสปินนิง ครอสโพลาริเซชัน และ โปรตอนดีคัปปลิง ร่วมกัน เทคนิคเหล่านี้เป็นเทคนิคที่มีศักยภาพอย่างมากในการวิเคราะห์ของแข็ง ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

เมจิกแองเกิลสปินนิงและไฮพาวเวอร์ดีคัปปลิง (Magic-angle spinning and high-power decoupling)

อันตรกิริยาคู่ และ CSA นั้น เป็นอันตรกิริยาที่ขึ้นอยู่กับพจน์ $3\cos^2\theta - 1$ ดังได้กล่าวไว้แล้วด้านบน โดย θ มีความสัมพันธ์กับ β ดังสมการ (9)

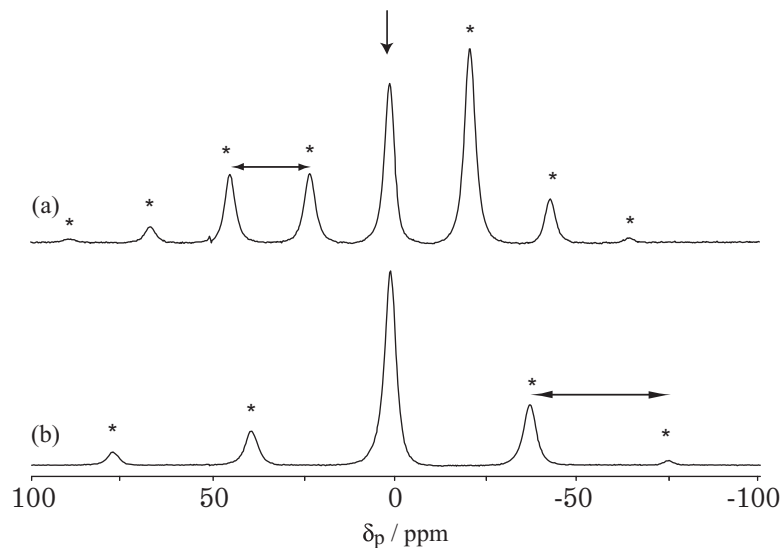
$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1) \quad (9)$$

เมื่อ χ เป็นมุมคงที่ระหว่างแกนหมุน (rotation axis) กับเวกเตอร์ของนิวเคลียร์สปิน (ดูรูปที่ 5) และ θ เป็นมุมที่เป็นไปได้ทั้งหมดที่สารตัวอย่างที่จัดวางตัวได้ ขณะที่ β นั้นเป็นมุมระหว่างแกนหมุนของตัวอย่างทั้งหมดกับสนามแม่เหล็กภายนอก ซึ่งสามารถกำหนดเป็นค่าใดๆ ก็ได้ด้วยการทดลอง และเมื่อพิจารณาสมการ (9) พจน์ $3\cos^2\theta - 1$ จะมีค่าเท่ากับศูนย์ได้ก็ต่อเมื่อเรากำหนดให้ $\beta = 54.71^\circ$ จึงทำให้มุม 54.74° ถูกเรียกว่า “เมจิกแองเกิล (magic angle)” ในการทดลองสารตัวอย่างจะถูกบรรจุในภาชนะที่เรียกว่าโรเตอร์ (rotor) แล้วเอียงทำมุมเท่ากับ 54.74° เทียบกับสนามแม่เหล็กภายนอก โดยที่โรเตอร์สามารถหมุนรอบแกนหมุนด้วยความเร็วรอบต่างๆ กัน (spin rate หรือ spinning speed) ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของโรเตอร์ที่ใช้ จึงทำให้เราเรียกเทคนิคดังกล่าวนี้ว่า “เมจิกแองเกิลสปินนิง” หรือเขียนแทนด้วย MAS [5,21]



รูปที่ 5 แผนภาพ MAS ของโรเตอร์ที่มีอัตราเร็วรอบการหมุน (v_r) และ r คือ เวกเตอร์ระหว่างนิวเคลียร์สปิน

ดังนั้น ด้วย MAS จะทำให้อันตรกิริยาทั้ง CSA และอันตรกิริยาขั้วคู่ถูกกำจัดไปได้ ผลก็คือ พาวเวอร์แพทเทิร์นจะยุบตัวกลายเป็นเส้นสเปกตรัมที่แยกกันตามความถี่ที่ถูกกำหนดด้วยไอโซทรอปิกเคมีคัลชิฟต์ นอกจากนี้สิ่งที่ได้จากการใช้ MAS ที่มีอัตราเร็วรอบการหมุนน้อยกว่าค่าของ CSA (ในหน่วยความถี่) จะทำให้เราสังเกตเห็นสปินนิงไซด์แบนด์ (spinning sidebands) ซึ่งเป็นแถบความถี่ที่เกิดขึ้นในระหว่างการหมุนของโรเตอร์ โดยที่ระยะห่างระหว่างไซด์แบนด์เท่ากับอัตราเร็วรอบการหมุนที่ใช้ในการทดลองแต่ละครั้ง (ดูตัวอย่างในรูปที่ 6) เมื่อความเร็วรอบการหมุนถูกทำให้เพิ่มขึ้นจนมากกว่าค่าของ CSA จะส่งผลต่อการกำจัดไซด์แบนด์ออกไปได้ทั้งหมด และเหลือเฉพาะไอโซทรอปิกเคมีคัลชิฟต์เท่านั้น

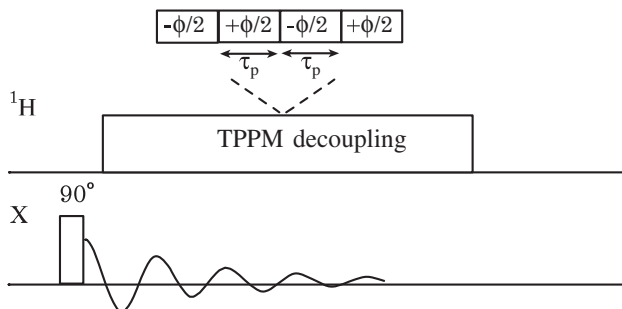


รูปที่ 6 ตัวอย่างเส้นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ ^{31}P ของ SnHPO_3 เมื่อทำการทดลองด้วย recycle delay เท่ากับ 300 s ที่อัตรารอบการหมุน: (a) 1.8 kHz จำนวนสแกน 32 ครั้ง และ (b) 3.1 kHz จำนวนการสแกน 16 ครั้ง *ข้อสังเกต** คือ สปินนิงไซด์แบนด์ที่มีระยะห่างระหว่างกันเท่ากับอัตราเร็วรอบการหมุน (แทนด้วย \leftrightarrow) และตำแหน่งของไอโซทรอปิกเคมีคัลชิฟต์นั้นจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่ออัตราเร็วรอบการหมุนเปลี่ยนไป แทนด้วย \downarrow

อย่างไรก็ตามการใช้ MAS เพียงอย่างเดียวนั้นไม่สามารถกำจัดอันตรกิริยาขั้วคู่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งนี้เนื่องจากอันตรกิริยาดังกล่าวมีค่าเป็นหลายสิบ kHz เช่น อันตรกิริยาขั้วคู่ระหว่างคาร์บอนกับโปรตอน หรือระหว่างโปรตอนกับโปรตอนเอง ยิ่งไปกว่านั้นความสามารถในการเพิ่มอัตราเร็วรอบการหมุน ในปัจจุบันทำได้มากที่สุด คือ 70 kHz ด้วยการใช้ 1.3 mm MAS Probe ของบริษัทบรูเกอร์ (Bruker) ซึ่งก็ยังน้อยกว่าขนาดของอันตรกิริยาขั้วคู่ ดังนั้น จึงเกิดอีกเทคนิคหนึ่งขึ้น เพื่อช่วยกำจัดหรือลดอันตรกิริยาขั้วคู่ที่เกิดจากนิวคลีไอต่างชนิดกัน เทคนิคดังกล่าวนี้เรียกว่า “ไฮพาวเวอร์ดีคัปปลิง (high-power decoupling)”

ดีคับปลิง สามารถทำได้โดยการใช้คลื่นวิทยุความเข้มสูง (strong RF field) ไปยังสปินที่เราไม่ต้องการบันทึก เช่น โปรตอน (ในกรณีนี้เราต้องการบันทึกคาร์บอน) โดยจะต้องอย่างต่อเนื่อง เรียกว่า “การดีคับปลิงด้วยคลื่นต่อเนื่อง (continuous wave decoupling หรือ ‘CW decoupling’)” จากผลของการอานรังสีด้วยคลื่นวิทยุนี้ทำให้สปินที่เราไม่ต้องการบันทึกเกิดการเปลี่ยนแปลงสปินสเตรท (เช่น สเตรทของ α และ β ในกรณีของโปรตอน) อย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับอันตรกิริยาขั้วคู่ที่เกิดจากนิวคลีโอต่างชนิดกันจึงทำให้เกิดการดีคับเปิดโปรตอนจากคาร์บอน อีกสิ่งหนึ่งที่ควรตระหนักถึงก็คือ การใช้ CW decoupling จะมีประสิทธิภาพก็ต่อเมื่อทำการทดลองที่สนามแม่เหล็กไม่สูงมากนัก (น้อยกว่า 300 MHz) และมีอัตราเร็วรอบการหมุนที่เหมาะสม แต่เมื่อทำการทดลองที่ความเข้มของสนามแม่เหล็กสูงๆ ประสิทธิภาพของการใช้ CW decoupling ลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะเมื่อใช้อัตราเร็วรอบการหมุนสูง และเป็นค่าที่มากกว่า อันตรกิริยาระหว่างโปรตอนกับโปรตอนจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “เรโซแนนซ์ ออฟเซต (resonance offset)” และส่งผลต่อความกว้างของสเปกตรัมที่มากกว่าปกติ (วัดจากความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่ง) เนื่องจากไม่สามารถกำจัดอันตรกิริยาขั้วคู่ออกไปได้นั่นเอง ข้อควรทราบอีกอย่างหนึ่งก็คือ เมื่อต้องการทดลองหรือวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง SSNMR ที่มีสนามแม่เหล็กสูงนั้นจำเป็นต้องใช้อัตราเร็วรอบการหมุนที่เร็วตามไปด้วย ตามปกติแล้วอัตราเร็วรอบการหมุนต้องมีค่ามากกว่าความเร็วที่ใช้ในสนามแม่เหล็กที่ต่ำกว่า (เมื่อใช้โรเตอร์ขนาดที่เท่ากัน) ทั้งนี้เพื่อกำจัดไซด์แบนด์ที่เป็นผลมาจากขนาดของ CSA ที่มากขึ้นตามสนามแม่เหล็ก (ดูสมการ (3)) เช่น กรณีของคาร์บอนในหมู่คาร์บอนิล มี CSA 30 kHz ที่สนามแม่เหล็ก 18.8 T

ในปัจจุบันได้มีการใช้ TPPM (two-pulse phase modulation) [22] แทนการใช้ CW decoupling โดย TPPM เป็นพัลส์ซีควเอน (pulse sequence) ที่มีประสิทธิภาพดีกว่าในการกำจัดหรือลดอันตรกิริยาขั้วคู่ เมื่อเทียบกับ CW decoupling โดยที่ TPPM ประกอบไปด้วยการประยุกต์ใช้ RF pulse มีระยะเวลาเวลาเท่ากับ τ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความแตกต่างระหว่างเฟสของมุมที่ใช้ ϕ โดยมีมุมเท่ากับ (ดูรูปที่ 7) ก่อนการทำการทดลองต้องหาค่าที่เหมาะสมของทั้ง τ_p และ ϕ เสียก่อน เนื่องจากทั้งสองพจน์นี้ขึ้นอยู่กับความเร็ว (ในหน่วยความถี่) ของ MAS ซึ่งมีสภาวะที่ต่างกันในแต่ละกรณีของการทดลอง การใช้ TPPM เหมาะกับการทดลองที่สนามแม่เหล็กสูงเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้อัตราเร็วรอบการหมุนที่เร็วมากๆ เพื่อให้ได้สเปกตรัมที่มีการแยกชัดเจน



รูปที่ 7 ตัวอย่างแผนภาพของพัลส์ซีควเอนซ์แบบเดี่ยว (single pulse sequence) ที่มีการใช้ TPPM เพื่อดีคับปลิง โปรตอน

ครอส-โพลาริเซชัน (Cross-polarisation)

ครอส-โพลาริเซชัน หรือ CP [6] เป็นเทคนิคที่มีขีดความสามารถสูงมากเทคนิคหนึ่งที่จะทำให้ได้สเปกตรัมที่มีการแยกชัดเจน โดยใช้กับสปินที่พบยากหรือมีปริมาณน้อยในธรรมชาติ (rare spin หรือ dilute spin) ตัวอย่างเช่น ^{13}C และ ^{15}N (ตัวอย่างสมบัติเอ็นเอ็มอาร์ของบางนิวคลีโอไอดแสดงในตารางที่ 1) เทคนิค CP ทำให้สัญญาณของ ^{13}C เพิ่มมากขึ้นด้วยการถ่ายเทแมกนีไทด์เซชันจากนิวคลีโอไอดที่มีปริมาณมากในธรรมชาติไปยังนิวคลีโอไอดที่มีปริมาณน้อยในธรรมชาติ เช่น จาก ^1H ไปยัง ^{13}C ข้อดีอีกอย่างหนึ่งของการใช้เทคนิค CP คือ การลดระยะเวลาของ recycle delay (หรือ pulse delay) ด้วย ซึ่งเป็นเวลาที่ต้องรอก่อนการพัลส์คลื่นวิทยุในครั้งถัดไปหลังจากที่ได้ 1 FID (free induction decay) ทั้งนี้ recycle delay ขึ้นอยู่กับเวลาการผ่อนคลายแบบสปิน-แลตทิซ (spin-lattice relaxation time (T_1)) ของนิวคลีโอไอดที่มีปริมาณมากที่เราใช้เป็นแหล่งแมกนีไทด์เซชัน (เช่น โปรตอน, H) ตามปกติทั่วไปแล้ว $T_1^{\text{H}} < T_1^{\text{C}}$

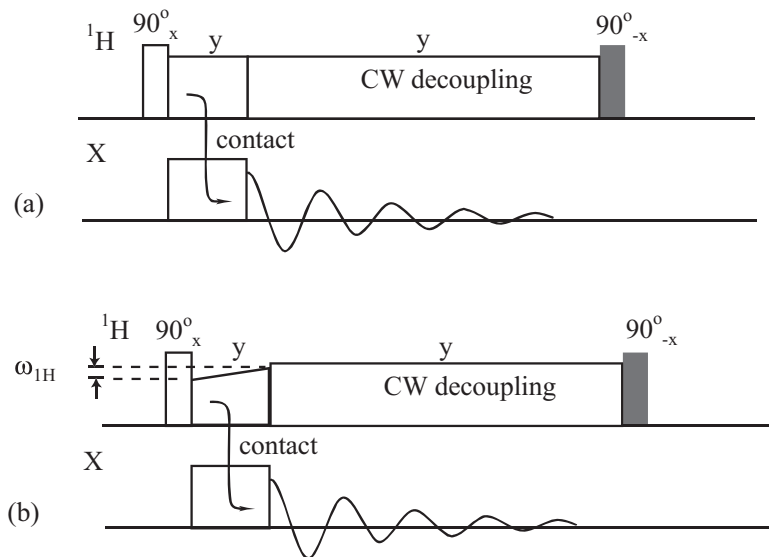
ตารางที่ 1 สมบัติของเอ็นเอ็มอาร์สำหรับบางนิวคลีโอ

ชนิดนิวคลีโอ	สปิน	ปริมาณในธรรมชาติ / %	อัตราส่วนไจโรแมกเนติก, $\gamma/10^7\text{T}^{-1}\text{s}^{-1}$	ความถี่ของ NMR ที่ 9.4 T, v/MHz
^1H	1/2	99.99	26.752	500.000
^{13}C	1/2	1.11	6.728	125.721
^{14}N	1	99.64	1.934	36.118
^{15}N	1/2	0.37	-2.713	50.664
^{17}O	5/2	0.04	-3.628	67.784
^{19}F	1/2	100.00	25.182	470.385
^{27}Al	5/2	100.00	6.976	130.287
^{29}Si	1/2	4.70	-5.319	99.325
^{31}P	1/2	100.00	10.839	202.404
^{109}Ag	1/2	48.18	-10.021	23.260
^{119}Sn	1/2	8.58	-1.250	186.362

CP เป็นเทคนิคที่ต้องใช้การกระตุ้นแบบการสั่นพร้อมกัน (double-resonance) สำหรับ ^1H และนิวคลีโอ S (เช่น ^{13}C และ ^{15}N เป็นต้น) โดยต้องกระตุ้นด้วย 90° pulse ที่ช่องของโปรตอน (ดูรูปที่ 8(a)) ก่อน หลังจากนั้นแมกนีไทด์เซชันของโปรตอนจะถูกทำให้อยู่กับที่ (หรือเรียกว่า spin-locked) ด้วยคลื่นวิทยุที่มีขนาดเท่ากับ $B_{1\text{H}}$ เพื่อที่จะทำให้เกิดการถ่ายโอนแมกนีไทด์เซชันจากช่องโปรตอนไปยังสปินที่มีปริมาณน้อยในธรรมชาติ ซึ่งเป็นอีกช่องหนึ่งของนิวคลีโอไอดที่เราต้องการบันทึกสัญญาณ ทั้งนี้การถ่ายโอนแมกนีไทด์เซชันต้องเป็นไปตามเงื่อนไขของ Hartmann-Hahn matching [7] ตามสมการ (10) ภายได้ช่วงระยะเวลาที่เรียกว่า contact time (ระยะเวลาที่แมกนีไทด์เซชันเกิดการถ่ายโอนซึ่งกันและกัน)

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_S B_{1S} \quad (10)$$

เมื่อ B_{1S} และ B_{1H} คือ คลื่นวิทยุที่ให้ไปยังสปินที่มีปริมาณน้อยในธรรมชาติ และโปรตอน ตามลำดับ γ_S และ γ_H คือ อัตราส่วนไจโรแมกเนติกของสปินที่มีปริมาณน้อยในธรรมชาติ และโปรตอน ตามลำดับ จากสมการ (10) สัญญาณที่เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับ $|\gamma_H / \gamma_S|$ เช่น $|\gamma_H / \gamma_{^{13}\text{C}}| \approx 4$ เทคนิค CP นี้ไม่ได้จำกัดเพียงการเพิ่มสัญญาณให้กับสปินที่มีปริมาณน้อยในธรรมชาติเท่านั้น แต่ยังสามารถใช้กับ นิวคลีโอที่มีปริมาณมากในธรรมชาติ เช่น ^{31}P และ low- γ nuclei เช่น ^{109}Ag และ ^{119}Sn [23] ได้เช่นกัน ซึ่งนิวคลีโอเหล่านี้มีระยะเวลาการผ่อนคลายแบบ สปิน-แลททิซ มากกว่าโปรตอนมาก

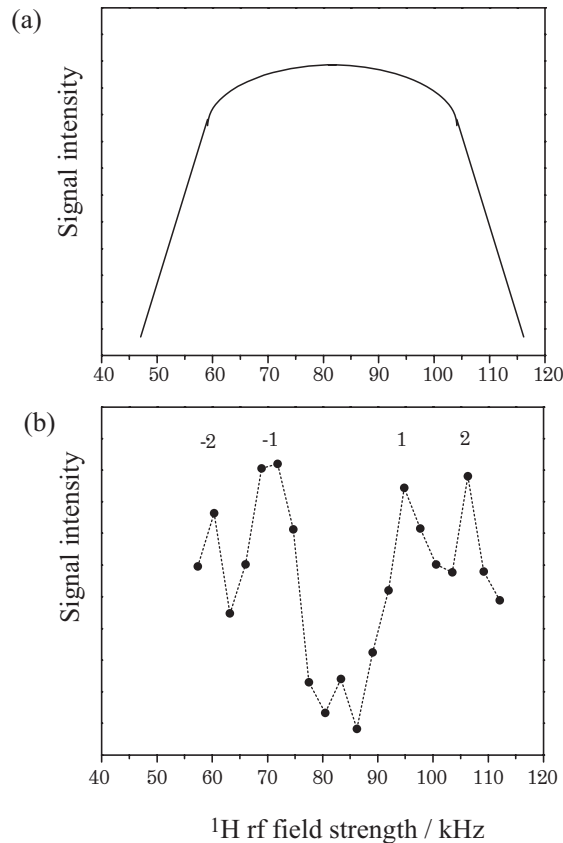


รูปที่ 8 (a) CP และ (b) ramped-CP pulse sequences

ตามปกติแล้วในการทำการทดลอง CP จะทำงานร่วมกับการใช้ MAS ทั้งนี้ CP จะมีประสิทธิภาพ ที่สูงมาก เมื่อใช้อัตราเร็วรอบการหมุนที่ไม่เร็วมาก โดย แมทซิงโพรไฟล์ (matching profile) ของคลื่นวิทยุ ที่ให้แก่โปรตอนมีลักษณะรูปที่แบบที่ค่อนข้างกว้าง (ดูรูปที่ 9(a)) ซึ่งลักษณะของโพรไฟล์ดังกล่าวแสดงถึง ความมีประสิทธิภาพของเทคนิค CP ที่พิจารณาจากความเข้ม (intensity) ของสัญญาณของนิวคลีโอ ที่เราต้องการบันทึก หมายเหตุ ความเข้มของสัญญาณเป็นฟังก์ชันกับความเข้มของคลื่นวิทยุที่ให้ โดยมี ระยะเวลาของ contact time ที่เหมาะสม

ลักษณะของ CP แมทซิงโพรไฟล์ เมื่ออยู่ในสภาวะสถิตย์มีลักษณะกว้างและมีจุดกึ่งกลางที่ $\nu_H = \nu_S$ ทั้งนี้ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูง (half height of linewidth) เท่ากับอันตรกิริยาระหว่าง โปรตอนกับโปรตอน โดยที่ ν_H และ ν_S คือ ความถี่ของคลื่นวิทยุสำหรับโปรตอนและสปิน S ตามลำดับ เมื่อความเร็วของโรเตอร์เพิ่มสูงมากขึ้นจะทำให้ความถี่ของ MAS มีค่ามากกว่าอันตรกิริยาระหว่างโปรตอน กับโปรตอน ส่งผลกระทบต่อแมทซิงโพรไฟล์ [24,25] มีลักษณะที่แตกออกเป็นพีคแยกกัน (ดูรูปที่ 9(b)) หรือมีลักษณะของสปินนิ่งไซด์แบนด์ที่แยกกันด้วยอัตราเร็วรอบการหมุนของโรเตอร์ [26,27] ซึ่งมีความ สัมพันธ์เป็น $\nu_I = \nu_S + n\nu_r$ เมื่อ ν_r คือ อัตราเร็วรอบการหมุน และ ν_I คือ ความถี่ที่ต้องการสังเกต

และ n คือ ตำแหน่งของไซด์แบนด์ เมื่อเกิดลักษณะดังกล่าวขึ้นทำให้ประสิทธิภาพของเทคนิค CP ลดลง เนื่องจากจุดกึ่งกลางมีลักษณะเป็นหลุมเกิดขึ้นแทน ทำให้ไม่สามารถใช้การแมทซิงที่จุดกึ่งกลางได้ ต้องใช้ตำแหน่งของไซด์แบนด์ในการถ่ายโอนแมกนีไทด์เซชันแทน โดยสามารถใช้ตำแหน่ง $n = \pm 1$ และ $n = \pm 2$ ได้ นอกจากนี้ความถูกต้องของการทำแมทซิงมีความยากมากขึ้นเมื่อใช้อัตราเร็วรอบการหมุนที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากลักษณะของโปรไฟล์ที่ได้แคบลง



รูปที่ 9 ตัวอย่างของแมทซิงโปรไฟล์

(a) กรณีปกติที่มีอัตราเร็วรอบการหมุนต่ำกว่า 3 kHz

(b) กรณีที่มีอัตราเร็วรอบการหมุนสูงกว่า 10 kHz

อย่างไรก็ตามได้มีการแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นด้วยการใช้พัลส์ซีควเอนซ์ (pulse sequence) ที่เรียกว่า ramped amplitude cross-polarisation pulse sequence (ดูรูปที่ 8(b)) [28,29] โดยการเพิ่มคลื่นวิทยุในช่องของโปรตอนแบบเชิงเส้นด้วยค่าที่เท่ากับ $\Delta\omega_{\text{H}}$ (เมื่อ $\omega_{\text{H}} = \gamma_{\text{H}}B_{\text{H}}$ เมื่อ ω_{H} เป็นความถี่ใน rotating frame) ขณะเดียวกันคลื่นวิทยุของสปินที่มีปริมาณน้อยจะมีค่าคงที่ในช่วงเวลาที่ถ่ายโอนแมกนีไทด์เซชัน และจากการใช้พัลส์ซีควเอนซ์ดังกล่าวทำให้ช่วงของแมทซิงโปรไฟล์มีลักษณะกว้างขึ้น ส่งผลให้ลดการเบี่ยงเบนของการทำแมทซิงลง และสัญญาณที่ได้ในการทำการทดลองมีความถูกต้องมากขึ้น

จากรูปที่ 8 แสดงให้เห็นถึงการใส่ “flip back” pulse [30] ในช่องของโปรตอนหลังจากช่วงเวลาแอดควิซิชันไทม์ (acquisition time) ซึ่งเป็นเวลาที่รอระหว่างการทำการทดลองที่จะได้ 1 FID โดยการใช้พัลส์ดังกล่าว ทิศของการพัลส์ของ flip back จะตรงกันข้ามกับ 90° pulse ที่ใช้ในตอนแรก เช่น ในตอนแรกเป็น 90°_x ดังนั้นพัลส์ตรงข้ามจะเป็น 90°_{-x} ประโยชน์ที่ได้ คือ แมกนีไทด์เซชันของโปรตอนยังอยู่ในทิศทางเดิมของการทำ spin-locked หลังจากช่วงเวลา แอดควิซิชันไทม์ สามารถกลับคืนยังแกน z ได้เร็วขึ้น ทำให้ลดระยะเวลา recycle delay ลงได้ในแต่ละรอบของการสแกนสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตาม การใช้ flip-back จะมีประสิทธิภาพดีก็ต่อเมื่อค่าของ $T_{1\rho}^{(H)} > \text{contact time} + \text{acquisition time}$ (เมื่อ $T_{1\rho}^{(H)}$ คือ spin-lattice relaxation time ใน rotating frame) ข้อควรสังเกตที่พึงระลึกเสมอในการตั้งค่าก่อนทำการทดลอง คือ การเลือกแอดควิซิชันไทม์ที่เหมาะสม ทั้งนี้เนื่องจากหากเลือกใช้ระยะเวลาสั้นเกินไปจะส่งผลต่อการตัด FID ทำให้สเปกตรัมบางส่วนขาดหายไป (truncation) แต่ถ้าเลือกใช้ระยะเวลายาวจนเกินไปจะเป็นการเพิ่มสัญญาณรบกวน (noise) ต่อสเปกตรัม และยังเป็น การเพิ่มความร้อนให้แก่โพรบ (probe) อีกด้วย

สรุป

ข้อมูลที่ได้จากโซลูชันสเตทเอ็นเอ็มอาร์นั้นค่อนข้างตรงไปตรงมา และแสดงเฉพาะอันตรกิริยาไฮเพอร์ไฟน์ที่เป็นไฮเพอร์ไฟน์เคมิคัลชิฟต์และสเกลาคัปปลิง ขณะที่ SSNMR นั้นมีความซับซ้อนมากกว่าในแง่ความโดดเด่นของอันตรกิริยาขั้วคู่ และ CSA สำหรับนิวเคลียร์สปินที่มี $I = 1/2$ และผลของอันตรกิริยาขั้วคู่ สำหรับ $I > 1/2$ ซึ่งอันตรกิริยาเหล่านี้ไม่สามารถกำจัดด้วยการเคลื่อนที่ในสารที่เป็นของแข็ง ซึ่งตรงข้ามกับกรณีของของเหลวหรือสารละลาย จึงทำให้ SSNMR มีศักยภาพที่จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างและการเคลื่อนที่ในโมเลกุลได้มากกว่า การใช้เทคนิค MAS ร่วมกับ CP และโปรตอนดีคัปปลิงนั้นสามารถทำให้เราได้สเปกตรัมของแข็งที่มีความชัดเจนในการแยกได้ดีเท่ากับที่ได้จากโซลูชันสเตทเอ็นเอ็มอาร์ นอกจากนี้สเปกตรัมที่ได้จาก SSNMR ยังให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ของเทนเซอร์ที่สามารถบอกถึงลักษณะการจัดวางตัวของโมเลกุลกับสนามแม่เหล็กภายนอก และรวมถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์รอบๆ นิวคลีไออีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Purcell, E. M., Torrey, H. C., and Pound, R. V. 1946. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review* 69: 37-38.
2. Bloch, F., Hansen, W. W., and Packard, M. E. 1946. Nuclear Induction. *Physical Review* 69: 127.
3. Proctor, W. G., and Yu, F. C. 1950. The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound. *Physical Review* 77: 717.
4. Dickinson, W. C. 1950. Dependence of the F19 Nuclear Resonance Position on Chemical Compound. *Physical Review* 77: 736-737.

5. Lowe, I. J. 1959. Free Induction Decays of Rotating Solids. *Physical Review Letters* 2: 285-287.
6. Pines, A., Gibby, M. G., and Waugh, J. S. 1973. Proton-enhanced NMR of Dilute Spins in Solids. *Journal of Chemical Physics* 59: 569-590.
7. Hartmann, S. R., and Hahn, E. L. 1962. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Physical Review* 128: 2042-2053.
8. Schaefer, J., and Stejskal, E. O. 1976. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Polymers Spinning at the Magic Angle. *Journal of the American Chemical Society* 98: 1031-1032.
9. MacKenzie K. J. D., and Smith M. E. 2002. Multinuclear Solid-state NMR of Inorganic Materials. Oxford. Pergamon-Elsevier.
10. Engelhardt, G., and Michel, D. 1987. High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites. New York. John Wiley and Sons.
11. Fitzgerald, J. J. Editor. 1999. Solid-state NMR Spectroscopy of Inorganic Materials in ACS Symposium Series 717. Washington. American Chemical Society.
12. McBrierty, V. J., and Packer, K. J. 1993. NMR in Solid Polymers. Cambridge. Cambridge University Press.
13. Ando I., and Asakura, T. 1998. Solid State NMR of Polymers. Amsterdam. Elsevier Science.
14. Tishmack, P., Bugay D. E., and Byrn, S. R. 2003. Solid-state Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy-pharmaceutical Applications. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 92(3): 441-474.
15. Hodgkinson, P. 2011. Solid-state NMR Training Course: Introduction to the NMR of solids. Available from URL: https://www.dur.ac.uk/resources/SSNMR/Training_course_PH.pdf. 5 September 2011.
16. Fyfe, C. A. 1983. Solid State NMR for Chemists. Canada. C.F.C. Press Guelph.
17. Harris, R. K. 1987. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. London. Longman.
18. Duer, M. J. 2004. Introduction to Solid-state NMR Spectroscopy. Oxford. Blackwell Science.
19. Mehring, M. 1983. Principles of High Resolution NMR in Solids. 2nd Edition. Berlin. Springer-Verlag.
20. Haeberlen, U. 1976. High-resolution NMR in solids: Selective Averaging. New York. Academic Press.
21. Andrew, E. R., Bradbury, A., and Eades, R. G. 1958. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal Rotated at High Speed. *Nature* 182: 1659.

22. Bennett, A. E., Rienstra, C. M., Auger, M., Lakshmi, K. V., and Griffin, R.G. 1995. Heteronuclear Decoupling in Rotating Solids. *Journal of Chemical Physics* 103: 6951-6958.
23. A. Sebald, 1994. MAS and CP/MAS NMR of Less Common Spin-1/2 Nuclei. In: Blümich, B., and Kosfeld, R., Editors. NMR Basic Principles and Progress. Berlin. Springer-Verlag.
24. Stejskal, E. O., Schaefer, J., and Waugh, J. S. 1977. Magic-Angle Spinning and Polarization Transfer in Proton-Enhanced NMR. *Journal of Magnetic Resonance* 28: 105-112.
25. Sardashti, M., and Maciel, G. E. 1987. Effects of Sample Spinning on Cross Polarization. *Journal of Magnetic Resonance* 72: 467-474.
26. Meier, B. H. 1992. Cross Polarization Under Fast Magic Angle Spinning: Thermodynamical Considerations. *Chemical Physics Letters* 188: 201-207.
27. Ding, S., McDowell, C. A., and Ye, C. 1994. Dynamic Theory of Cross Polarization in Solids under High-Speed Magic-Angle Spinning. *Journal of Magnetic Resonance Series A* 109: 6-13.
28. Metz, G., Wu, X., and Smith, S. O. 1994. Ramped-Amplitude Cross Polarization in Magic-Angle-Spinning NMR. *Journal of Magnetic Resonance Series A* 110: 219-227.
29. Metz, G., Ziliox, M., and Smith, S. O. 1996. Towards Quantitative CP-MAS NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 7: 155-160.
30. Apperley, D. C. 2011. Learning about Solid-State NMR. Available from URL: <https://www.dur.ac.uk/solid.service/information>. 5 August 2011.

ได้รับบทความวันที่ 3 พฤศจิกายน 2554
ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 31 มกราคม 2555