

NMR ノート

引地 邦男 著

序

今日、NMR は構造解析、物性解析の手段としてなくてはならないものになっている。複雑な蛋白質の水溶液中での立体構造も NMR で決めることができるようになり、我が国においてもこの方面の研究が盛んに行われている。しかし、その解析技術、測定法はソフト、ハード両面において、欧米で開発された手法に依存しているのが現状である。我が国において独創的な新しい NMR 測定法、データ解析法が開発されれば、新しい分野の研究の進展が期待される。本書はそのために必要な NMR の基礎的な原理を、筆者が北海道大学に在職中に行った大学院の講義用に準備したノートをもとにしてまとめたものである。

この書はすでに NMR の初歩的な勉強を終え、実際に NMR の測定をしている人たちを対象にして書かれている。その意味で NMR の入門書ではない。本書中、多数の式が現れるが、ブラックボックスのままではなく、できるだけ計算をていねいにして、現象の内容を明らかにしようと努めた。自分で NMR の測定をした結果が、なぜそのようになるのか疑問にもつ人たちが考える際に役立てば幸いである。

産業技術総合研究所主任研究員津田栄博士には 2 次元、3 次元 NMR の測定法について討論してもらった。北海道大学 NMR 研究室の熊木康弘氏には文献調査と NMR 測定でお世話になった。図 7.6、図 10.8、図 11.4、図 11.6、図 12.6、図 12.11、図 16.25 は熊木氏の測定によるもので、感謝申し上げます。日本電子(株) NMR グループの諸氏には測定法について種々お教えいただいた。図 17.6 は JEOL のパルス系列である。ご協力を感謝いたします。

平成 15 年 10 月

著者

目次

第1章 序論.....	1
1.1 核磁気モーメントの発見.....	1
1.2 NMRの発見と分子運動.....	2
1.3 高分解能NMRの登場と分子構造解析.....	3
1.4 超伝導磁石とFT-NMRの登場.....	4
1.5 2次元NMR.....	5
1.6 NMRイメージング.....	6
1.7 固体NMR.....	6
1.8 その他.....	7
第2章 角運動量と磁気モーメント.....	14
2.1 角運動量とスピン.....	14
2.2 磁気モーメントと磁化.....	19
2.3 スピン演算子の行列表示といくつかの有用な公式.....	21
第3章 スピンの運動.....	22
3.1 古典論.....	22
3.2 回転座標系.....	26
3.3 断熱通過.....	31
3.4 量子力学による取扱い.....	33
3.5 遷移確率.....	37
第4章 密度行列入門.....	40
4.1 密度行列の時間変化.....	40
4.2 平衡磁化.....	44
4.3 FID信号.....	46
4.4 直積演算子.....	48

第5章 相互作用	55
5.1 双極子 双極子相互作用.....	55
5.2 核四重極相互作用.....	60
5.3 四重極相互作用によるゼーマンエネルギーの分裂.....	63
第6章 相互作用	66
6.1 核と電子の磁気的な相互作用.....	66
6.2 化学シフト.....	67
6.3 J 結合.....	74
第7章 スペクトル解析.....	78
7.1 記号.....	78
7.2 基本的な事柄.....	79
7.3 AB 2 スピン系.....	80
7.4 AMX 3 スピン系.....	84
7.5 ABX 3 スピン系.....	85
7.6 等価なスピン群.....	89
7.7 摂動法.....	92
第8章 磁気緩和	94
8.1 プロット方程式と CW-NMR.....	94
8.2 緩和の理論.....	98
8.3 主導方程式.....	100
8.4 演算子形式の主導方程式.....	103
第9章 磁気緩和	106
9.1 双極子 双極子相互作用による緩和.....	106
9.2 四重極緩和.....	124
9.3 化学シフト異方性による緩和.....	127
9.4 スカラー緩和.....	130
9.5 スピン回転緩和.....	134
9.6 スピン結合した系の緩和.....	134

9.7	干渉効果.....	135
9.8	回転系の緩和.....	139
第10章	パルスフーリエ変換 NMR.....	147
10.1	衝撃応答関数とフーリエ変換.....	147
10.2	励起パルス.....	151
10.3	クアドラチュア検出 (quadrature detection QD)	155
10.4	離散的有限フーリエ変換.....	159
10.5	積算.....	163
10.6	アポダイゼーションとウィンドウ関数.....	167
10.7	ゼロフィル.....	169
10.8	感度.....	170
10.9	輻射減衰.....	172
第11章	二重共鳴.....	177
11.1	連続波による二重共鳴.....	177
11.2	デカップリングの実験法.....	187
11.3	双極子 双極子相互作用のある固体.....	189
11.4	広帯域デカップリング.....	191
11.5	広帯域デカップリングの Waugh 理論.....	196
第12章	多重パルス.....	206
12.1	エコー.....	206
12.2	横緩和時間の測定.....	214
12.3	併進拡散.....	216
12.4	縦緩和時間の測定.....	219
第13章	共鳴に及ぼす分子運動および化学交換の影響.....	223
13.1	運動による尖鋭化.....	223
13.2	試料回転による尖鋭化.....	227
13.3	化学交換が線形に及ぼす影響.....	231

第 14 章 磁化移動.....	235
14.1 磁化移動と INEPT.....	235
14.2 INEPT におけるデカップリングと多重線.....	240
14.3 DEPT.....	244
14.4 J 交差分極.....	247
第 15 章 2 次元 NMR I ^1H	254
15.1 J -分解 2 次元 NMR.....	254
15.2 COSY.....	262
15.3 交差緩和相関 2 次元 NMR.....	301
15.4 コヒーレンス移動経路選択 位相回しと磁場勾配パルス.....	315
第 16 章 2 次元 NMR ^{13}C 、 ^{15}N	331
16.1 ^1H - ^{13}C の J -分解 2 次元 NMR.....	331
16.2 ^1H - ^{13}C 化学シフト相関 2 次元 NMR.....	333
16.3 ^1H - ^{13}C 化学シフト相関 2 次元 NMR の ^1H 検出.....	345
16.4 X フィルター、X 半フィルター 2 次元 NMR.....	363
16.5 ^{13}C - ^{13}C 化学シフト相関 2 次元 NMR INADEQUATE.....	370
第 17 章 3 次元、4 次元 NMR とその他.....	379
17.1 3 次元 NMR.....	379
17.2 4 次元 NMR.....	401
17.3 TROSY.....	402
17.4 2 次元 NMR の磁場勾配パルスを利用した 1 次元版.....	404
17.5 選択励起、選択非励起.....	407
付録.....	416
A1 座標の回転 (座標変換) とベクトルの回転.....	416
A2 主な核の定数.....	420
索引.....	421

第1章 序論

1.1 核磁気モーメントの発見

核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance , NMR) が初めて観測されたのは 1945 年であるから半世紀以上も前である . 最初の発見から 1960 年代前半まで , NMR に関する多くの論文が Physical Review 等の物理学関係の雑誌に掲載された . 1960 年代後半になって NMR は物理学者の興味の対象から離れ , “NMR はもう死んだ” とまでささやかれた [1] . しかし , その後 , NMR は物質の構造や性質を調べるための極めて有効な研究手段として発展し , 物理学 , 化学 , 生物学 , 医学などの広い分野で応用されている . 1993 年のノーベル化学賞が FT-NMR と 2 次元 NMR の業績でスイス連邦工科大学の Ernst に贈られたことは , NMR の有用性が広く認められたことを物語っている . NMR は原子核の磁気双極子が示す振舞いであるが , その発展の歴史を振り返ってみよう .

電子が固有の角運動と磁気モーメントを持つことを発見したのは , Stern (1943 年ノーベル物理学賞) と Gerlach で , 1921 年から 1924 年にかけてのことである [2,3] . 銀の蒸気の原子ビームが空間的に均一でない , 勾配のある磁場の中を通過すると 2 つに分かれることを見出した . 磁場勾配中で , 磁気モーメントを持った粒子は磁場の大きな方向に力を受けるので , ビームは曲げられる . 銀の原子ビームを勾配のある磁場中を通すと , 検出用乾板の蒸着スポットの位置がずれるのを見出したのである .

電子と同様に原子核も磁気モーメントを持つことは , 1924 年に Pauli (1945 年ノーベル物理学賞) によって初めて示唆された [4] . 彼は , 原子スペクトルの微細な分裂 (超微細分裂) を説明するために , 原子核が磁気モーメントを持たなければならないと考えた .

その後 1936 年 , Gorter は , LiF 結晶の ${}^7\text{Li}$ の共鳴とカリみょうばん結晶の ${}^1\text{H}$ の共鳴を熱測定によって検出しようとした . しかし , 試みは失敗した [5] . 最初の NMR の発見は , 1939 年に Rabi (1944 年ノーベル物理学賞) らによってなされた [6] . 彼らは , Stern-Gerlach の実験に工夫を加えた . LiCl , LiF , NaF , Li_2 の結晶を蒸発させ気体にして分子ビームを作り , ビームの途中で ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$, ${}^{19}\text{F}$ などの原子核にラジオ波を与えて , 共鳴が起こった時の変化を検出するのに成功した .

Gorter と Broer は気体ではなく固体について NMR 信号を検出することにこだわり , 1942 年 , 再び LiCl と KF を用い実験をおこなった . 吸収にともなって現れる高周波帯

磁率のジャンプを検出しようと試みたが、これも失敗した[7]。今考えてみると、失敗の原因は Li の長い緩和時間に帰せられる。

1.2 NMR の発見と分子運動

1946 年の初めになって、MIT (アメリカ東海岸) の Purcell ら[8]が固体パラフィン、Stanford 大学 (西海岸) の Bloch ら[9]が水を試料として、同時にしかも独立に、 ^1H の NMR 信号を観測するのに成功した (2 人とも 1952 年ノーベル物理学賞)。これが現在の NMR の原型である。Purcell らの論文は Phys. Rev.誌に速報として発表された。受理の日付は 1945 年 12 月 24 日クリスマスイブになっている。一方、Bloch らの論文は同じく Phys. Rev.誌の翌月号に掲載された。わずか 31 行の速報で、受理の日付は 1 月 29 日である。Purcell らの論文の題名は「固体中での核磁気能率による共鳴吸収」であり、Bloch らの論文名は極めて簡単で、「核誘導」(Nuclear Induction) というものである。Purcell らが共鳴にともなうラジオ波の吸収を観測したのに対し、Bloch らは放射を観測した。時を同じくして異なる 2 つのグループが NMR を異なる 2 つの方法で観測したことは興味深い。現在の FT-NMR は Bloch の方法に基づいている。Purcell らの論文題名は、固体で検出したことを強調するために *solid* という文字がイタリックになっている。Bloch ら Purcell らが気体ではなく、Gorter がこだわった凝集体で NMR の観測に成功したことの意義は大きい。

同じ年の 1946 年の Phys. Rev.誌 10 月号に Bloch は速報と同じ題名の論文と、実験方法を記述した論文を full paper として 2 編続けて発表した[10]。これらの論文でプロッホ方程式が登場し、 T_1 、 T_2 の緩和時間がそれぞれ縦緩和、横緩和時間として記述されている。Bloembergen, Purcell と Pound らは 1948 年に Phys. Rev.誌に full paper を書いた[11]。いわゆる BPP の論文である (Bloembergen はその後レーザー分光學で 1981 年ノーベル物理学賞)。彼らは水の T_1 、 T_2 を分子機構に基づいて考察した。すなわち、磁気緩和現象を双極子-双極子相互作用が分子運動によって揺らぐために起こる遷移と考えて、水の T_1 、 T_2 の温度依存性を見事に説明した。彼らは T_1 、 T_2 を、スピナー格子緩和時間、スピナー-スピン緩和時間と呼んだ。ちなみに、彼らが導いた T_1 の式に現れる係数に誤りがある。

1948 年には、Pake が石膏中の結晶水の NMR スペクトルを観測した[12]。現在 Pake doublet と言われているいわゆる不動格子(rigid lattice)で観測される水の二重線から、水の 2 個のプロトン間距離を正確に求めた。

固体における分子運動が NMR で調べられることは、1947 年に Alpert がゴムで示し

た[13]いわゆる motional narrowing の現象である .1950 年になって Gutowsky と Pake[14] が NMR 共鳴線の線幅の温度依存性を詳しく調べ、固体中で起こる束縛回転を NMR で研究した .

BPP 理論を発展させた久保-富田(Kubo - Tomita)の理論[15]が 1954 年、Redfield の理論 [16]が 1957 年に発表され、液体についての緩和理論はほとんど完成したとあってよい . Redfield は回転系の緩和の実験と理論[17]を 1955 年に報告している . パルス NMR では Torrey[18]がパルス印加中の過渡現象を観測したのが最初である . パルス後に現れる FID は 1950 年 Hahn によって初めて観測された[19] . 彼は時間間隔 t_0 はなれて 2 つのパルスを連続的に加えると、オシロスコープ上にはこの 2 つのパルスの後のみならず、第 3 の信号が第 2 のパルスから t_0 のところに現れることを見出した . これをスピンエコー (spin echo)と呼んだ .

1.3 高分解能 NMR の登場と分子構造解析

同じ核でも化合物によって共鳴周波数がわずかに異なることに最初に気づいたのは Knight で、彼は ^{63}Cu の共鳴周波数が金属 Cu と非金属の CuCl で異なり、金属 Cu は CuCl より 230ppm も低磁場に現れることを見出した (Knight shift) [20] . その翌年 1950 年には、Proctor と Yu (^{14}N) [21]、Dickinson (^{19}F) [22]、Lindstrom (^1H) [23]、Thomas (^1H) [24]らが相次いで非金属の色々な化合物においても共鳴周波数が異なることを見出し、化学シフトと名付けた . 1951 年には Arnold らがエチルアルコールの 3 本線を初めて観測している[25] .

1951 年に Proctor と Yu は SbF_6 の ^{121}Sb の共鳴が等しい間隔の 5 本に分かれていることに気づいた[26] . すぐに、Gutowsky と McCall は、5 本ではなくさらに両側に小さな 2 本があり、合計 7 本が 1:6:15:20:15:6:1 の強度比で現れていることを見出した[27] . このようなスペクトルの分裂を分子運動で説明しようとした論文も現れたが[28]、Gutowsky ら[29]と Hahn と Maxwell[30]は、2 つの核の間にスピン演算子の積の形で表される間接相互作用が存在すると仮定することによって現象論的に説明できることを示した . ここで、 J 結合という言葉が初めて用いられている . 色々なスピン系についてスペクトルの計算がなされ、実測したスペクトルとの比較が行われた . その極めつけは、1956 年に報告された 30MHz でのエチルアルコールのスペクトルで、摂動計算で求めたスペクトルと見事な一致を示した[31] . それより前、Anderson と Arnold はサンプルをスピニングすると分解能が上がることを見出し、水の信号の線幅を 1.7 ミリガウス ($1.7 \times 10^{-7}\text{T}$) から 0.1 ミリガウス ($1 \times 10^{-8}\text{T}$) に狭くすることができた[32] .

化学シフトと J 結合を核と電子の相互作用から求める計算が1950年代前半にRamseyによってなされている[33]。

二重共鳴(デカップリング)がスペクトルに及ぼす効果についての最初の報告は1954年にBlochによってなされた[34]。その後直ちに、詳しい理論と実験がBloomとShooleryによって報告された[35]。1956年にはAndersonが二重共鳴の方法を色々な化合物に応用した[36]。空間的に近い距離にある2つの核の間に現れるNOEが複雑な化合物のスペクトルの帰属に利用されたのは少し遅れて1963年に入ってからである[37]。

これまで述べたように、NMRが分子構造の決定に有用であることは1950年代中頃にほとんど明らかになったといつてよい。この頃市販のNMR装置が現れ、化学者が自由にスペクトルを測定できるようになった。そして、NMRは物理学者の手から有機化学者の手に移った。1961年には周波数も100MHzに達している。1958年頃からNMRについての教科書が多く書かれている[38-44]。

1.4 超伝導磁石とFT-NMRの登場

超伝導磁石を用いた220MHzのNMRが初めて現れたのは、1966年のことである。数年後には300MHzNMRが現れ、その後急速に磁場が上昇した。現在、市販の装置で得られる最高の磁場は18.78Tで ^1H の共鳴周波数でいうと800MHzである。NMRのS/Nは周波数の $3/2$ 乗に比例するので、周波数が100MHzから800MHzになったことによってS/Nは22倍よくなる。分解能は単純に周波数に比例するとすれば8倍向上する。また、高磁場ではスペクトルが単純になるので、解析が容易になる利点もある。

超伝導磁石を用いたNMRが現れたのと時を同じにして、パルスで励起しその後のFIDをフーリエ変換(FT)によってNMRスペクトルを得ようとする試みが、当時バリエーションにいた物理化学者ErnstとAndersonによって初めてなされた。彼らは、従来のCW(continuous wave)法に比べ、フーリエ変換に要する計算時間を無視すれば、S/Nが10倍以上もよくなることを理論的にも実験的にも示した[45]。FT-NMRの利点が認識されるまでに2、3年かかっている。従来のCW法はリアルタイムでプロトンのスペクトルが得られるのに対して、FT-NMRでは、スペクトルを得るためにコンピュータで計算しなければならず、それにかかなりの時間を要したので、すぐには注目されなかった。しかし、天然存在比での ^{13}C -NMRの測定で威力を発揮することがわかってから爆発的に発展した。しかも、この方法でそれぞれのピークの緩和時間が測定できるようになったことは画期的なことである[46]。1971年にはFT-NMR装置が市販されている。また、Farrar-Beckerの教科書[47]が出たのも1971年である。

このような急激な発展は、高速フーリエ変換のアルゴリズムの開発[48]、コンピュータハードウェアの急速な発展によってもたらされたものであり、FT-NMRによりCW法よりも少量の試料で迅速に測定できるようになった。現在ではほとんどの市販の装置はFT-NMRになっている。超伝導磁石による周波数の上昇とパルス FT-NMRによって、100MHz CW-NMR時代に比べて600MHz FT-NMRでは感度が数百倍に向上している。そのため、生化学者もNMRを使い始めた。あるいは、“NMR Spectroscopist”が生化学の分野に進出した。

1.5 2次元 NMR

パルス FT-NMRは単に感度の増加をもたらしただけではない。2次元(多次元)NMRという新しい方法を可能にした。Ernstによる2次元NMRの最初の報告は1975年に出されたが、それは2次元イメージングについてのものである[49]。その翌年、すなわちErnstがFT-NMRを発表して10年後に、2次元NMRの詳細な論文が発表された[50]。1980年代に入ってから500MHz NMRの普及とともに急速に発展し、様々な2次元NMR[51]が出現した。*J*分解、COSY、NOESY、ROESY、E.COSY、TOCSY(HOHAHA)、HMQC、HMBC、HSQC、INADEQUATE等数えきれないほどの2次元NMRが提案されている。

Wüthrichらは、COSYおよびNOESY等の2次元NMRによりタンパク質の立体構造決定が可能なることを示した。この業績により2002年度のノーベル化学賞を受賞した。タンパク質のアミノ酸配列(1次構造)がわかっているならば、sequence-specific assignmentという方法によりスペクトルを個々のアミノ酸のプロトンに帰属し、NOEの情報をもとにしてdistance geometryといふアルゴリズムにより立体構造を決める。2次元NMRは分子量1万前後のタンパク質の立体構造研究[52]に大きな貢献を果たした。超伝導NMRと2次元NMRの出現によって生化学の分野での応用が益々広がった。

ビニル高分子の立体規則性に依存するピークの新規な帰属に2次元NMRを初めて利用したのは1984年Gippertらである[53]。さらに ^{13}C の帰属にまで利用され、高分子の微細構造の研究[54]に大きな貢献を果たしている。

コンピュータの性能の向上とともに3次元、4次元と拡張されるのは当然の成り行きであった。1987年には ^1H の3次元NMR(NOESY-COSY)[55]が報告され、翌年には ^{13}C - ^1H の2次元と ^1H - ^1H の2次元を組み合わせた異種核3次元NMR[56]が現れた。更に、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N の3核を同時に共鳴させて観測する4次元NMR[57]にまで発展している。今後、何次元NMRまで現実に利用されるかは、コンピュータの高速化、小型

で高速にアクセスできるメモリーの開発,多次元スペクトルの簡便な可視化のアルゴリズムの開発とともに NMR 感度の向上にかかっている。

1.6 NMR イメージング

X 線 CT のように, NMR が医療に有用である可能性についてはすでに 1972 年に Damarian よって指摘されている[58]。Lauterbur は 1973 年に磁場勾配を用いた 2 次元的な NMR 画像を発表した[59]。2003 年, その業績でノーベル賞を受賞した。同じ頃, 安部らも磁場焦点法によるイメージングを報告している[60]。この分野には多くの物理学者や電気, 機械の技術者が参加して測定法の開発に当たっており, NMR による画像は病気の診断になくはならないものとなっている。現在, MRI (magnetic resonance imaging) の技術は大変進んでおり, 分析手段としての NMR はその恩恵を受けるところ大である。たとえば PFG (pulse field gradient) 2 次元 NMR がその良い例である[61]。

1.7 固体 NMR

NMR は最初に固体で観測され, 固体の構造, 物性を研究する手段として用いられてきた。現在では固体状態でも溶液のような ^{13}C 高分解能スペクトルが簡便に観測できるようになり, 化学分析手段として広く利用されている。いわゆる CP/MAS 法であり, これは S/N を上げるための方法と, 線幅を狭くするための方法の組み合わせである。

分子運動によって線幅が減少することに気づいてすぐ, 試料を回転することによって線幅を狭くする試みがなされた[62]。回転軸を磁場に対して $54^{\circ}44'$ (magic angle) 傾けると, 最も効果的に双極子相互作用を取り除くことができる[63]。これが MAS (magic angle sample spinning) の最初である。

CP (cross polarization, 交差分極) は Hartmann と Hahn[64]に始まる。彼らは, 回転系での二重共鳴という論文で, 回転系におけるラーモア周波数を 2 つのスピンの系で同じにすると, 双極子相互作用によって, 2 つのスピンの間で分極 (磁化) の交換 (CP) が起こることを示した。 ^1H と ^{13}C が双極子相互作用している固体で, CP により ^1H の大きな磁化を ^{13}C へ移すことが可能である。Waugh らは, この方法で ^{13}C の磁化を 4 倍大きくしてから, ^1H - ^{13}C の双極子相互作用を ^1H 照射によるスピンドカップリングで消去することによって, アダマンタンのシャープな ^{13}C 高分解能スペクトルを得るのに成功した[65]。

Schaefer らはこれら 2 つの方法を組み合わせた[66]。これが現在の CP/MAS - DD 法で

ある．双極子—双極子相互作用は MAS と DD (dipolar decoupling) の 2 つの方法で消去される．また，化学シフトの異方性は MAS によって消える．

試料を回転させることによって双極子相互作用を消去する方法に対して，Waugh らは，多重パルスを用いてスピンを x, y, z 方向に次々と倒し，三方向に等しい時間滞在させることによって平均としてスピスが静磁場に対して magic angle になるようにして双極子相互作用を消去する方法を考案した (coherent averaging 法) [67]．この方法によって $C_6H_6CF_3$ でぬらした CaF_2 の ^{19}F のスペクトルを観測して，2 つのスペクトルを分離して観測している．

マジックアングル回転と多重パルス法を組み合わせると質のよい 1H の固体高分解能 NMR スペクトルを得ることに Maciel らは成功した [68]．CRAMPS (combined rotation and multiple-pulse spectroscopy) と呼ばれるこの方法は今後装置の改良が重ねられて益々盛んに利用されるようになるであろう．

^{23}Na ($I=3/2$) や ^{17}O ($I=5/2$) などのスピスが半整数で $3/2$ 以上の核では，2 次の四重極相互作用があり magic-angle sample spinning ではこれを消去することができない．これを解決するのに 2 つの方法がある．1 つは DAS (dynamic angle spinning) と呼ばれるもので [69]，回転軸を 37.4° にして $t_1/2$ の間 FID を取り込み，次に回転軸を 79.2° で $t_1/2 + t_2$ の間 FID を取り込む．2 つの角度をスイッチングする間は磁化を Z 方向に向けておく．2 次元フーリエ変換後の ω_1 軸に 2 次の四重極相互作用による広がりのないスペクトルが得られる．もう 1 つの方法は DOR (double rotation) [70] と呼ばれるもので，試料を 2 つの異なる軸の周りに回転させながら FID を取り込む．1 つの軸は静磁場とマジックアングル，もう一方を 30.55° にすることによって，1 次，2 次とも消去することができる．このような固体 NMR は無機化学の分野で有効に利用されている．

1.8 その他

ゼロ磁場 NMR，ニューテーション NMR，オーバートーン NMR，SQUID，NQR，固体の 2 次元，3 次元 NMR 等ここでは触れられなかった多くの NMR が残っている．多量子 NMR を利用してクラスターの大きさを知る，超微粒子の NMR で表面を観測する等様々なことが試みられている．

この本でこのような多彩な NMR のすべてを網羅することは筆者の能力を超えているので，ここでは溶液の高分解能 NMR を中心に最も基礎的なことを取り上げることにする．NMR に関して多くの著書が出されているので参考にしてもらいたい．

文献

- 1) M. Mehring, "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids", NMR Basic Principles and Progress **11**(1976), eds. P. Diehl, E. Fluch, and R. Kosfeld, Springer-Verlag, Berlin.
- 2) O. Stern, *Z. Phys.* **7**, 249(1921).
- 3) W. Gerlach and O. Stern, *Ann. Phys. Leipzig* **74**, 673(1924).
- 4) W. Pauli, *Naturwiss.* **12**, 741(1924).
- 5) C. J. Gorter, *Physica* **3**, 995(1936).
- 6) I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch, and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **55**, 526(1939).
- 7) C. J. Gorter and L. F. J. Broer, *Physica* **9**, 591(1942).
- 8) E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **69**, 37(1946).
- 9) F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.* **69**, 127(1946).
- 10) F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460(1946); F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard, *Phys. Rev.* **70**, 474(1946).
- 11) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679(1948).
- 12) G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16**, 327(1948).
- 13) N. L. Alpert, *Phys. Rev.* **72**, 637(1947).
- 14) H. S. Gutowsky and G. E. Pake, *J. Phys. Chem.* **18**, 162(1950).
- 15) R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 888(1954).
- 16) A. G. Redfield, *IBM J. Res. Develop.* **1**, 19(1957).
- 17) A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787(1955).
- 18) H. C. Torrey, *Phys. Rev.* **76**, 1059(1949).
- 19) E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580(1950).
- 20) W. D. Knight, *Phys. Rev.* **76**, 1259(1949).
- 21) W. G. Proctor and F. C. Yu, *Phys. Rev.* **77**, 717(1950).
- 22) W. C. Dickinson, *Phys. Rev.* **77**, 736(1950).
- 23) G. Lindstrom, *Phys. Rev.* **78**, 1817(1950).
- 24) H. A. Thomas, *Phys. Rev.* **80**, 901(1950).
- 25) J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, and M. E. Packard, *J. Chem. Phys.* **19**, 507(1951).
- 26) W. G. Proctor and F. C. Yu, *Phys. Rev.* **81**, 20(1951).
- 27) H. S. Gutowsky and D. W. McCall, *Phys. Rev.* **82**, 748(1951).
- 28) E. R. Andrew, *Phys. Rev.* **82**, 443(1951).
- 29) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **21**, 279(1953).

- 30) E. L. Hahn and D. E. Maxwell, *Phys. Rev.* **88**, 1070(1952).
- 31) J. T. Arnold, *Phys. Rev.* **102**, 136, (1956).
- 32) H. L. Anderson and J. T. Arnold, *Phys. Rev.* **94**, 497(1954).
- 33) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699(1950); *ibid.* **86**, 243(1952); *ibid.* **91**, 303(1953).
- 34) F. Bloch, *Phys. Rev.* **93**, 944(1954).
- 35) A. L. Bloom and J. Shoolery, *Phys. Rev.* **97**, 1261(1955).
- 36) W. A. Anderson, *Phys. Rev.* **102**, 151(1956).
- 37) R. Kaiser, *J. Chem. Phys.* **39**, 2435(1963).
- 38) E. R. Andrew, "Nuclear Magnetic Resonance", Cambridge University Press, Cambridge, 1958.
- 39) J. Pople, W. G. Schneider, and H.J Bernstein, "High-resolution Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959.
- 40) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1961. 富田和久, 田中基之訳, "核の磁性", 上, 下. 吉岡書店, 京都, 1964.
- 41) 藤原鎮男, 中川直哉, 清水博, "高分解能核磁気共鳴 化学への応用", 丸善, 東京, 1962.
- 42) C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Harper & Row, New York, 1963. Second revised and expanded edition, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- 43) J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1 and 2, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- 44) 中川直哉, "NMR スペクトルの解釈", 共立出版, 東京, 1966.
- 45) R. R. Ernst and W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instr.* **37**, 93(1966).
- 46) R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, and D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.* **48**, 3831(1968); R. Freeman and H. D. W. Hill, *J. Chem. Phys.* **54**, 3367(1971).
- 47) T. C. Farrar and E. D. Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York, 1971. 赤坂一之, 井元敏明訳"パルスおよびフーリエ変換 NMR"吉岡書店, 京都, 1976.
- 48) J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297(1965).
- 49) A. Kumar, D. Welti and R. R. Ernst, *Naturwiss.* **62**, 34(1975); A. Kumar, D. Welti, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **18**, 69(1975).
- 50) W. P. Aue, E. Bartholdi, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64**, 2229(1976).
- 51) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance

- in One and Two Dimensions”, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 52) K. Wüthrich, ”NMR of Proteins and Nucleic Acids”, John Wiley & Sons, New York, 1986.
荒田洋治, 甲斐荘正恒訳, “生体物質の NMR”, 東京化学同人, 東京, 1979.
- 53) G. P. Gippert and L. R. Brown, *Polym. Bull.* **11**, 585(1984).
- 54) F. A. Bovey, ”Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Academic Press, New York, 1988.
- 55) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **73**, 574(1987); G. W. Vuister and R. Boelens, *J. Magn. Reson.* **73**, 328(1987).
- 56) S. W. Fesik and E. R. Zuiderweg, *J. Magn. Reson.* **78**, 588(1988).
- 57) L. E. Kay, G. M. Clore, A. Bax, A. Gronenborn, *Science* **249**, 411(1990).
- 58) R. Damadian, *U.S. Patent* 3.789.832, filed March 17, 1972.
- 59) P. C. Lauterbur, *Nature* **242**, 190(1973).
- 60) Z. Abe, K. Tanaka, *US Patent* 3932805, filed 9 August, 1973; 山本悦治, 山田芳文, 安部善右衛門, 応用電気研究所報告 **29**, 213(1978).
- 61) R. E. Hurd and B. K. John, *J. Magn. Reson.* **91**, 648(1991).
- 62) E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, *Nature* **182**, 1659(1958).
- 63) E. R. Andrew, *Arch. Sci. (Geneva)* **12**, 103(1959); I. J. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285(1959).
- 64) S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042(1962).
- 65) A. Pines, M. G. Gibby, and J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **56**, 1776(1972).
- 66) J. Schaefer and E. O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1031(1976).
- 67) J. S. Waugh, C. H. Wang, L. M. Huber, and R. L. Vold, *J. Chem. Phys.* **48**, 662(1968); J. S. Waugh, L. M. Huber, and U. Haeberlen, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 180(1968); U. Haeberlen and J. S. Waugh, *Phys. Rev.* **175**, 453(1968).
- 68) C. E. Bronnimann, I. -S. Chuang, and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1562(1987); G. E. Maciel, C. E. Bronnimann, and B. L. Hawkins, *Adv. Magn. Reson.* **14**, 125(1990).
- 69) A. Bax, N. M. Szeverenyi, and G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* **52**, 147(1983); T. Terao, H. Miura, and A. Saika, *J. Chem. Phys.* **85**, 3816(1986).
- 70) B. F. Chmelka, K. T. Mueller, A. Pines, J. Stebbins, Y. Wu, and J. W. Zwanziger, *Nature* **339**, 42(1989).

NMR の参考書 (欧文)

- 1) E. R. Andrew, “Nuclear Magnetic Resonance”, Cambridge University Press, Cambridge,

1958.

2) J. Pople, W. G. Schneider, and H.J Bernstein, "High-resolution Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959.

3) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1961. 富田和久, 田中基之訳, "核の磁性", 上, 下. 吉岡書店, 京都, 1964.

4) J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1 and 2, Pergamon Press, Oxford, 1965.

5) T. C. Farrar and E. D. Becker, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, New York, 1971. 赤坂一之, 井元敏明訳 "パルスおよびフーリエ変換 NMR" 吉岡書店, 京都, 1976.

6) M. Mehring, "High Resolution NMR Spectroscopy in Solids", NMR Basic Principles and Progress 11, eds. P. Diehl, E. Fluch, and R. Kosfeld, Springer-Verlag, Berlin, 1976.

7) D. Shaw, "Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy", Elsevier Scientific Pub. Amsterdam, 1976.

(8) K. Wüthrich, "NMR in Biological Research: Peptides and Proteins", North-Holland Pub. 1976. 荒田洋治, 甲斐荘正恒訳, "生体物質の NMR", 東京化学同人, 東京, 1979.

9) C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Second revised and expanded edition, Springer-Verlag, Berlin, 1978.

10) E. Becker, "High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications", 2nd ed., Academic Press, New York, 1980. 斎藤肇・神藤平三郎訳, "高分解能 NMR", 東京化学同人, 1983.

11) E. Fukushima and S. B. W. Roeder, "Experimental Pulse NMR—A Nuts and Bolts Approach", Addison-Wesley Publishing, London, 1981.

12) A. Bax, "Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids", Delft University Press, 1982.

13) K. Wüthrich, "NMR of Proteins and Nucleic Acids", John Wiley & Sons, 1986. 京極好正・小林祐次訳, "タンパク質と核酸の NMR 二次元 NMR による構造解析", 東京化学同人, 1991.

14) A. Rahman, "Nuclear Magnetic Resonance", Springer-Verlag, 1986. 通元夫・廣田洋訳, "最新 NMR 基礎理論から 2次元 NMR まで", シュプリンガー・フェルラーク東京, 1988.

15) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon Press, Oxford, 1987. 永山国昭・藤原敏道・内藤

晶・赤坂一之訳，“2次元 NMR”，吉岡書店，1991.

16) J. K. M. Sanders and B. K. Hunter, “Modern NMR Spectroscopy—A Guide for Chemists”, 2nd ed., Oxford University Press, 1993. 荒田洋治・坂口潮訳，“NMR ガイドブック”，廣川書店，1992. (1987年の初版の翻訳) .

17) F. A. Bovey, “Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Academic Press, New York, 1988.

(18) R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus, “Introduction to NMR Spectroscopy”, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1988. 竹内敬人訳，“¹H および ¹³C NMR 概説”，化学同人，1993 .

19) R. Freeman, “A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance”, Longman Scientific & Technical, 1988. 坂口潮・嶋田一夫・荒田洋治訳，“NMR ハンドブック”，共立出版，1992 .

20) J. W. Akitt, “NMR and Chemistry”, 3rd Ed., Chapman and Hall, London, 1992, 広田穰訳，“NMR 入門”，東京化学同人，1994 .

21) Jeremy N. S. Evans, “Biomolecular NMR Spectroscopy”, Oxford University Press, Oxford, 1995.

22) J. Cavanagh, W. J. Fairbrother, A. G. Palmer III, and N. J. Skelton, “Protein NMR Spectroscopy”, Academic Press, 1996.

23) C. P. Slichter, “Principles of Magnetic Resonance”, 3rd edition, Springer-Verlag, New York, Berlin, 1990. 益田義賀訳，“磁気共鳴の原理”，シュプリンガー・フェアラーク東京，東京，1998.

24) T. D. W. Claridge, “High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry”, Pergamon, 1999.

25) M. H. Levitt, “Spin Dynamics”, Wiley, 2001.

NMR の参考書（邦文）

1) 藤原鎮男・中川直哉・清水博，“高分解能核磁気共鳴—化学への応用”，丸善，1962.

2) 中川直哉，“NMR スペクトルの解釈”，共立出版，1966.

3) 山崎昶，“核磁気共鳴分光法”，共立出版，1984.

4) 益田義賀，“核磁気共鳴の基礎”，丸善，1985 .

5) 中西香爾編，楠見武徳・岩下孝・直木秀夫著，“チャートで見る超伝導 FT - NMR”，講談社サイエンティフィック，1986 .

6) 北丸竜三，“核磁気共鳴の基礎と原理”，共立出版，1987 .

- 7) 荒田洋治・稲垣冬彦，“スペクトルで見るタンパク質の NMR”，講談社サイエンティフィック，1987．
- 8) 柿沼勝己，“エッセンス NMR”，廣川書店，1990．
- 9) 黒田義弘，“NMR 実験法 基礎と応用”，廣川書店，1991．
- 10) 中條利一郎監修，安藤勲・井上義夫編，“高分子・生体分子の NMR”，東京化学同人，1992．
- 11) 林繁信・中田真一編，“チャートで見る材料の固体 NMR”，講談社サイエンティフィック，1993．
- 12) 安藤勲編，“高分子の固体 NMR”，講談社サイエンティフィック，1994．
- 13) 荒田洋治，“タンパク質の NMR 構造データの解釈と評価”，共立出版，1996．
- 14) 安藤喬志・宗宮創，“これならわかる NMR[そのコンセプトと使い方]”，化学同人，1997．
- 15) 阿久津秀雄，河野敬一，“多核 NMR 自然を複眼で見る”，廣川書店，1999．
- 16) 荒田洋治，“NMR の書”，丸善，2000．
- 17) 阿久津秀雄，嶋田一夫，鈴木栄一郎，西村善文編，“NMR 分光法”，学会出版センター，2003．

一般的参考書

- 1) 原島鮮，“力学”，装華房，1985.
- 2) 戸田盛和，“力学”，物理入門コース 1，岩波書店，1982.
- 3) 砂川重信，“理論電磁気学第 3 版”，紀伊国屋書店，1999.
- 4) 中嶋貞雄，“量子力学 I”，物理入門コース 5，岩波書店，1983.
- 5) 中嶋貞雄，“量子力学 II”，物理入門コース 6，岩波書店，1984.
- 6) 藤原毅夫，“キーポイント量子力学”，物理のキーポイント 5，岩波書店，1995.
- 7) Charles Kittel, “Elementary Statistical Physics”, John Wiley, 1958.
- 8) ランダウーリフシッツ，“統計物理学第 3 版”，小林秋男，小川岩雄，富永五郎，浜田達二，横田伊佐秋共訳，岩波書店，1980.

第2章 角運動量と磁気モーメント

2.1 角運動量とスピン

NMRを理解するために必要ないくつかの基本的な物理量について説明する．詳しくは第1章末の参考書を見てもらいたい．古典的なニュートン力学では質量 m の質点が速度 v で運動しているときの運動量 p は

$$p = mv \quad (2.1.1)$$

と表される．運動量は直線的な運動の惰性（慣性）の程度を示す物理量である．

質点の運動は「運動量の時間的変化が力 F に等しい」という運動の第2の法則に従う．

$$\frac{dp}{dt} = F \quad (2.1.2)$$

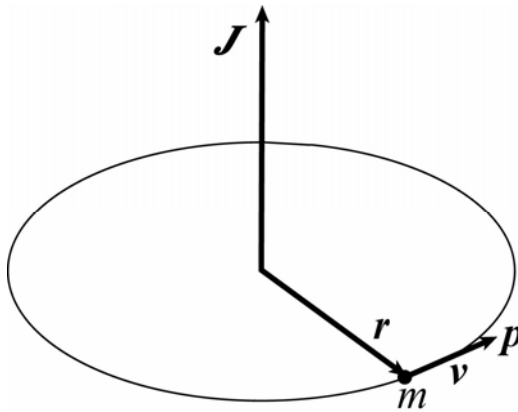


図 2.1 運動量 p と角運動量 J の関係， r は位置ベクトル

質点が原点のまわりに回転運動を行っている場合には，原点に関する運動量のモーメント（能率）を角運動量（angular momentum） J といい，次の式で表す．

$$J = [r \times p] \quad (2.1.3)$$

ここで r は質点の位置ベクトルである．これは回転運動の惰性（慣性）の程度である．

回転運動に対する方程式は

$$\frac{dJ}{dt} = N \quad (2.1.4)$$

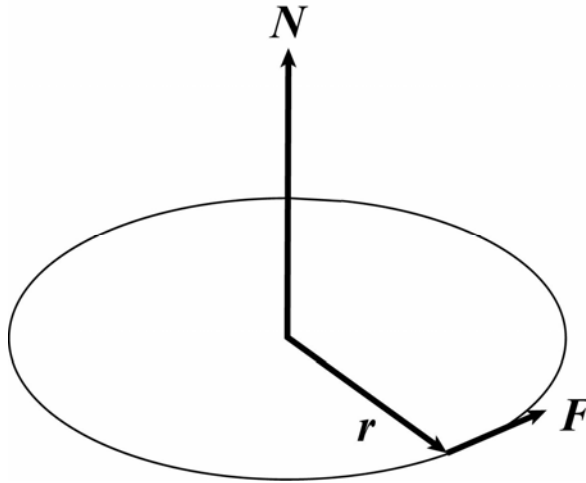


図 2.2 力 F と力のモーメント N の関係, r は位置ベクトル

ここで N は力のモーメント (能率) で,

$$N = [r \times F] \quad (2.1.5)$$

で与えられる.

太陽系の惑星は太陽のまわりを回転しているので, 軌道角運動量 (orbital angular momentum) をもつ. 原子核のまわりに電子が取り巻いていると考える原子構造の太陽系モデルの類推から, 原子を構成する電子も軌道角運動量をもつ. しかし, 原子レベルの極微小の世界では, 太陽系で通用した巨視的な法則 (ニュートン力学) は成り立たなく, 量子力学で取り扱わなければならない.

量子力学では物理量は演算子で表される. 運動量は微分演算子で

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.1.6)$$

である. したがって, 軌道角運動量の演算子は

$$J_x = \frac{\hbar}{i} (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}), \quad J_y = \frac{\hbar}{i} (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}), \quad J_z = \frac{\hbar}{i} (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \quad (2.1.7)$$

となる. 各成分の間には次の交換関係が成立する.

$$[J_x, J_y] = (J_x J_y - J_y J_x) = i\hbar J_z, \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x, \quad [J_x, J_z] = i\hbar J_y \quad (2.1.8)$$

\hbar を単位にして測った角運動量を I で表すと,

$$[I_x, I_y] = iI_z, \quad [I_y, I_z] = iI_x, \quad [I_x, I_z] = iI_y \quad (2.1.9)$$

の交換関係がある.

$$[I^2, I_z] = 0 \quad (2.1.10)$$

であるので、 I^2 と I の z 成分は可換である。 I^2 の固有関数 (eigen-function) と固有値をそれぞれ Ψ_λ および λ とすると

$$I^2\Psi_\lambda = \lambda\Psi_\lambda$$

後に述べるように、 I として軌道角運動量の演算子(2.1.7)を用いると、固有値は

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.1.11)$$

となる。しかし、量子力学の世界では、粒子は角運動量として軌道角運動量のみでならず、粒子固有の角運動量を持つことができる。そこで、一般的な角運動量演算子を、(2.1.9)を満たすものと定義する。(2.1.10)の交換関係から

$$I^2 I_z \Psi_\lambda = \lambda I_z \Psi_\lambda$$

したがって、 $I_z \Psi_\lambda$ は I^2 の固有関数である。つまり、 I^2 と I_z は同じ固有関数をもつ。その固有関数を $\Psi_{\lambda, m}$ とすると、

$$I^2 \Psi_{\lambda, m} = \lambda \Psi_{\lambda, m}, \quad I_z \Psi_{\lambda, m} = m \Psi_{\lambda, m}$$

λ と m は固有値 (eigen-value) である。

$$I_+ = I_x + iI_y, \quad I_- = I_x - iI_y \quad (2.1.12)$$

で I_+ 、 I_- を定義する。それぞれ上昇演算子 (raising operator)、下降演算子 (lowering operator) という。両者をシフト演算子 (shift operator) という。(2.1.10)の交換関係から

$$[I^2, I_+] = 0 \quad (2.1.13)$$

上式の λm 、 $\lambda' m'$ の行列要素を求めると

$$\langle \lambda' m' | I_+ | \lambda m \rangle \langle \lambda' m' | I^2 | \lambda' m' \rangle - \langle \lambda m | I^2 | \lambda m \rangle \langle \lambda' m' | \lambda m \rangle = 0 \quad (2.1.14)$$

I_+ は異なる λ の間で行列要素をもたないことがわかる。以後、同じ λ の間の行列要素のみを考える。

$$[I_z, I_+] = I_+ \quad (2.1.15)$$

両辺の m' 要素を考えると

$$(m' - m - 1) \langle m' | I_+ | m \rangle = 0$$

これから、 I_+ は m が1だけはなれた間でしか行列要素を持たないことがわかる。このことは、 m のとりうる値は、その差が1ずつ離れた値に限られることを示している。

$$\langle m+1 | I_+ | m \rangle = \eta_m \quad (2.1.16)$$

とおくと、

$$\langle m | I_- | m+1 \rangle = \eta_m^* \quad (2.1.17)$$

である .

$$\begin{aligned} \langle m | I^2 - I_z^2 | m \rangle &= \lambda - m^2 = \langle m | I_x^2 + I_y^2 | m \rangle = \langle m | \frac{(I_+ I_- + I_- I_+)}{2} | m \rangle \\ &= (|\eta_m|^2 + |\eta_{m-1}|^2) / 2 \geq 0 \end{aligned}$$

から

$$\lambda \geq m^2 \geq 0$$

m は限られた範囲の値しか許されないことがわかる . その上限値を m_u , 下限値を m_l とすると ,

$$I_+ | m_u \rangle = 0 , \quad I_- | m_l \rangle = 0$$

それぞれに I_- , I_+ を作用させると

$$I_- I_+ | m_u \rangle = (I^2 - I_z^2 - I_z) | m_u \rangle = (\lambda - m_u^2 - m_u) | m_u \rangle = 0$$

$$I_+ I_- | m_l \rangle = (I^2 - I_z^2 + I_z) | m_l \rangle = (\lambda - m_l^2 + m_l) | m_l \rangle = 0$$

これから

$$\lambda = m_u^2 + m_u = m_l^2 - m_l$$

$$(m_u + m_l)(m_u - m_l + 1) = 0 \tag{2.1.18}$$

$m_u - m_l$ は 0 か整数であるので ,

$$m_u = -m_l \geq 0$$

が得られる . この m_u をあらためて I とすると ,

$$m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \tag{2.1.19}$$

の $2I+1$ 個の値しか許されない . m を磁気量子数 (magnetic quantum number) という . I は磁気量子数の最大値のことで , 角運動量の量子数 (angular momentum quantum number) という . $2I+1$ は正の整数でなければならないので , I の値は

$$I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \tag{2.1.20}$$

の半整数値しか許されない . また , (2.1.18) より

$$\lambda = I(I+1) \tag{2.1.21}$$

で , I^2 の固有値は $I(I+1)$ となる .

(2.1.20) の結果は (2.1.18) の交換関係を用いて導いた . もし , 軌道角運動量の演算子 (2.1.7) から出発すると , 軌道角運動量の量子数は , 半整数ではなく整数という結果が得られる . (2.1.7) を極座標 r, θ, ϕ で表すと

$$J_x = i\hbar \left(\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right),$$

$$J_y = i\hbar \left(-\cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right),$$

$$J_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi},$$

$$J^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (2.1.22)$$

固有方程式を

$$J^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi$$

と書くと、ルジャンドルの微分方程式になる。これは l が 0 あるいは正の整数のとき意味ある解をもち、固有関数はルジャンドル多項式になる。

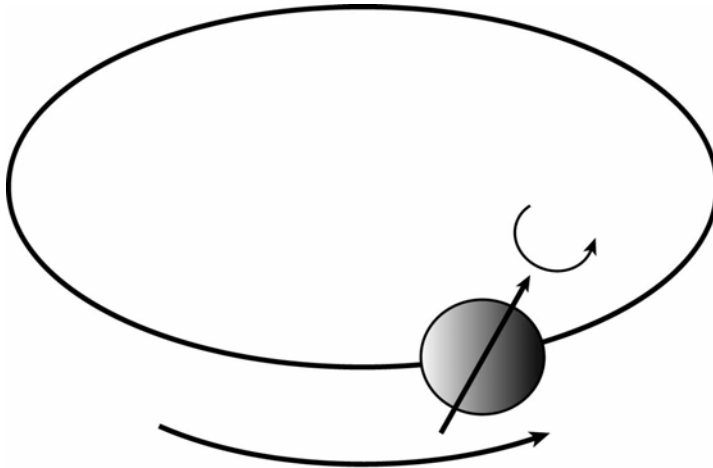


図 2.3 円運動をする荷電粒子とスピン

原子スペクトルを説明するためには、軌道角運動量が 0 でも、軌道運動していない電子そのものが $\hbar(1/2)$ の大きさの固有の角運動量をもつとしなければならない。したがって、極微の世界では角運動量の定義を(2.1.8)の交換関係を満たすものとする。

素粒子がもつ固有の角運動量を \hbar を単位として表したものをスピンあるいはスピン角運動量という。 l (電子ではしばしばこれを S と書く) のことをスピン量子数、あるいはこれも単にスピンという。電子は $1/2$ のスピンをもつ。プロトンも $1/2$ のスピンをもつ。つまり、プロトンや電子はそれぞれ固有の角運動量をもっており、古典的に考えれば自分自身が回転していることになる。太陽のまわりに惑星が回転している公転ではなく、惑星自身が回転している自転と類似している。こまの回転と類似していると考えて、スピンという。このような古典的な描像は正確には正しくない。公転にしる自転にしるその角運動量は、古典的には、外部から力のモーメントを与えることによって、0

から無限大までの連続的な値をとることができる．それに対して，量子力学では，角運動量はとびとびの値しか許されず，かつ，外部からの力のモーメントを考えなくても，もともとそれ自身角運動量をもつのである．プロトンはその属性としてスピン $1/2$ をもつ．

2.2 磁気モーメントと磁化

微小な円環をまわる円電流はそのまわりに磁場を作る．古典電磁気学では，その磁場は電気双極子の作る電場と類似しているのので，この円電流のことを磁気双極子(magnetic dipole)とよび，磁気(双極子)モーメント(magnetic (dipole) moment)と呼ばれるベクトルで表す．磁気モーメント μ の大きさは

$$\mu = Ai \quad (2.2.1)$$

で与えられる． A は円電流によって囲まれる面積， i は電流である． μ の方向は，電流のまわる向きに回した右ねじが進む方向である．

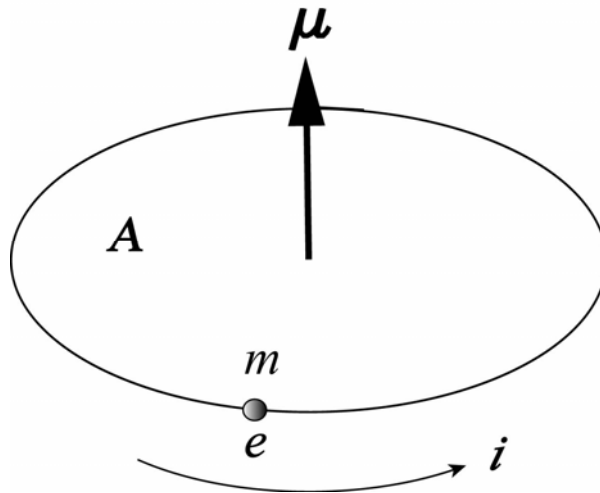


図 2.4 円運動をする質量 m ，電荷 e の荷電粒子と磁気モーメント μ ， i は電流， A は円の面積

質量 m の粒子が半径 r の円上を角速度 ω で回転しているとき，粒子は

$$J = mr^2\omega = rmv \quad (2.2.2)$$

の大きさの角運動量をもつ．円を流れる電流 i は円周に垂直な断面を単位時間に通過する電荷量で，粒子の電荷を e とすると，それは平均として

$$i = e\omega/2\pi \quad (2.2.3)$$

である．この円電流による磁気モーメント μ は

$$\mu = iA = (e/2m)(mr^2\omega)$$

第2の括弧の中は角運動量を表すので、

$$\mu = (eh/2m)l \quad (2.2.4)$$

l は軌道角運動量の量子数(方位量子数)を表す。粒子を電子と考え、 m を電子の質量、 e を電子の電荷として

$$\beta_B = eh/2m \quad (2.2.5)$$

をボーア磁子 (Bohr magneton) という。したがって、

$$\mu = \beta_B l \quad (2.2.6)$$

軌道角運動をする電子の磁気モーメントはボーア磁子の方位量子数倍 ($l = 0, 1, 2, \dots$) になる。

電子自身の固有の角運動量スピンによっても磁気モーメントが生じる。その大きさはスピンの $1/2$ であるにもかかわらずボーア磁子の大きさである。これはディラックの相対論的量子論で初めて説明される。

(2.2.5)で電子の質量をプロトンの質量で置き換えたものを核磁子 (nuclear magneton) という。プロトンの磁気モーメントは核磁子の 2.79 倍、中性子の場合、電荷をもたないのに核磁子の -1.91 倍の磁気モーメントをもっている。これはプロトンや中性子等の核子がクォークから構成されていることに起因すると考えられている。また、プロトンと中性子からできている重水素核では、単純な足合わせでは 0.880 倍なのに、実際は 0.857 倍である。これは原子核の構造を反映していると考えられている。

核の磁気モーメント μ とスピン角運動量 J は比例関係にある。その比例定数を磁気角運動量比 (magnetogyric ratio) (γ) と呼ぶ (磁気回転比 (gyromagnetic ratio) とも呼ばれる。理化学辞典では英語名が magnetomechanical ratio となっている)。磁気角運動量比は核によって異なる。

$$\mu = \gamma J \quad (2.2.7)$$

付録に主な原子核のスピンと磁気モーメントを示す。

巨視的な物質の単位体積中に含まれる磁気モーメントの総和の平均値を磁化(磁化ベクトル)(magnetization)といい、 M で表す。分極(polarization)ということもある。通常、NMR の観測は巨視的な試料で行われるので、磁化を観測することになる。巨視的な系についての平均値は統計力学的な平均値である。NMR に関わるエネルギーは熱エネルギーにくらべて小さいので、極低温でない限り、ボルツマン分布による平均である。一方、NMR ではスピンの時間的変化、すなわち運動を考える。スピンの運動は量子力学で扱わなければならない。量子力学と統計力学の両方を考えた手法が密度行列の手法で、

磁化は密度行列で取り扱わなければならない。

2.3 スピン演算子の行列表示といくつかの有用な公式

後の便利のためにスピン演算子を行列で表す。次の3つの行列をパウリ行列と言う。

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.3.1)$$

スピン 1/2 のスピン演算子 I はこれらのパウリ行列を用いて

$$I_x = \frac{1}{2}\sigma_x, \quad I_y = \frac{1}{2}\sigma_y, \quad I_z = \frac{1}{2}\sigma_z \quad (2.3.2)$$

と表すことができる。

スピン 1 については

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.3.3)$$

また、スピン 3/2 については

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix},$$

$$I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \quad (2.3.4)$$

これらの行列表示はスピンの交換関係を満たす。しかし、これらの行列表示は必ずしも一意ではない。

以下はいくつかの有用な関係式である。

$$I_+ |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |I, m+1\rangle \quad (2.3.5)$$

$$I_- |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |I, m-1\rangle \quad (2.3.6)$$

$$[I_+, I_z] = -I_+, \quad [I_-, I_z] = I_- \quad (2.3.7)$$

$$[I_+, I_-] = 2I_z \quad (2.3.8)$$

第3章 スピンの運動

3.1 古典論

磁束密度 B の磁場におかれた磁気モーメント μ の磁気双極子の振る舞いをニュートン力学および古典電磁気学で考える．磁気双極子は，

$$N = [\mu \times B] \tag{3.1.1}$$

の力のモーメントを受けることを示そう．

前章で述べたように，磁気双極子を半径 r の小円環をまわる円電流と考えると，円周の線要素 ds が B から受けるローレンツの力は

$$dF = i[ds \times B] \tag{3.1.2}$$

で与えられる（フレミングの左手の法則）．ここで， i は電流である．図 3.1 に磁気モーメント μ ，円電流 i ，磁束密度 B の関係を示す． Z 軸を μ の方向に， X 軸は μ から

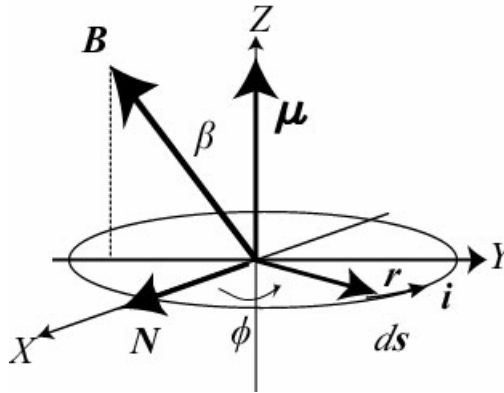


図 3.1 磁束密度 B の磁場におかれた磁気双極子 μ ． Z 軸は μ の方向， X 軸は μ と B の平面内にとる． N は力のモーメント． β は μ と B のなす角． i は電流， ds は線要素， ϕ は r の方位角である

B にまわしたとき右ネジの進む方向とする． β は μ と B のなす角， ϕ は r と X 軸のなす角である． ds 部分が受ける原点に関する力のモーメントは

$$dN = [r \times dF] = ids(r \cdot B) - iB(r \cdot ds) \tag{3.1.3}$$

第 2 項は 0 になるので， dN は ds の方向を向いたベクトルであることがわかる． ds を X 成分と Y 成分に分けて全円周について総和をとると X 成分のみが残り，その大きさは

$$ir^2 B \sin \beta \int_0^{2\pi} \sin^2 \phi d\phi = i\pi r^2 B \sin \beta$$

方向まで考えると、(3.1.1)が得られる。

角運動量と磁気モーメントは比例関係にあるので、磁束密度 B の場の中におかれた磁気双極子の運動は(2.2.7)から

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}] \quad (3.1.4)$$

と表される。

Z 方向を向いた大きさ B_0 の静磁場のみが作用しているときには（以後、特に断らない限り静磁場の方向を Z 軸とする）

$$\frac{d\mu_X}{dt} = -\omega_0\mu_Y, \quad \frac{d\mu_Y}{dt} = \omega_0\mu_X, \quad \frac{d\mu_Z}{dt} = 0, \quad \omega_0 = -\gamma B_0 \quad (3.1.5)$$

となり、これを解くと

$$\mu_X = \mu_0 \cos(\omega_0 t + \phi), \quad \mu_Y = \mu_0 \sin(\omega_0 t + \phi), \quad \mu_Z = \mu_{Z0} \quad (3.1.6)$$

が得られる。

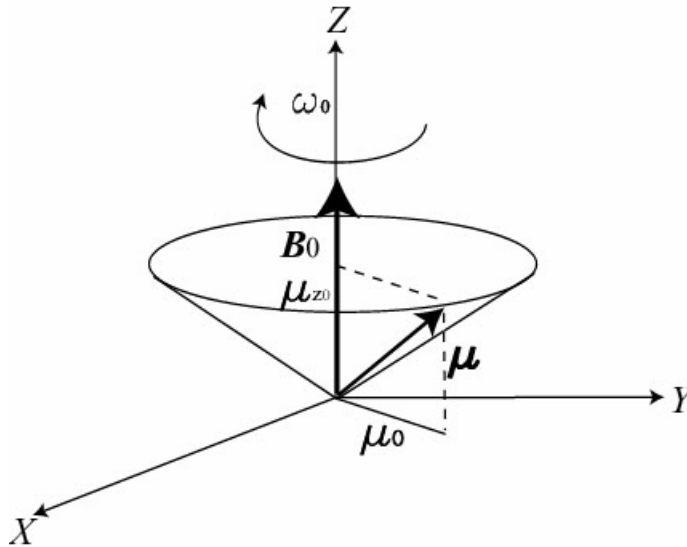


図 3.2 磁束密度 B_0 の磁場におかれた磁気双極子 μ の運動

これは、磁気双極子が Z 軸のまわりに角周波数（以後、角周波数のことを単に周波数ということもある） ω_0 で回転していることを示している。ここで μ_0 は磁気モーメントの XY 平面上への射影の長さ、 ϕ は初期位相である。 μ_{z0} は Z 軸への射影である。 γ が正なら ω_0 が負で、左まわりの回転を表す。運動の様子を図 3.2 に示す。

磁気双極子自身が回転していると考え、この運動はこまの運動と同様な歳差運動

(precession)である。この運動を、電子の軌道運動について見出したイギリスの物理学者Larmorにちなんで、ラーモアの歳差運動 (Larmor precession) という。また、 ω_0 をラーモア周波数という。

巨視的に観測される磁化 M は単位体積当りの磁気モーメントの総和である。(3.1.4)を単位体積について和をとると磁化の運動方程式が得られる。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{B}] \quad (3.1.7)$$

多数の同種核からなる集団を考える。双極子間の相互作用が弱く、双極子がほとんど独立と考えられる場合、熱平衡状態では個々の双極子の位相はでたらめな値をとる。一方、 μ_0 と μ_{z0} の大きさは個々の双極子で同じ値なので、図3.3に示すように、

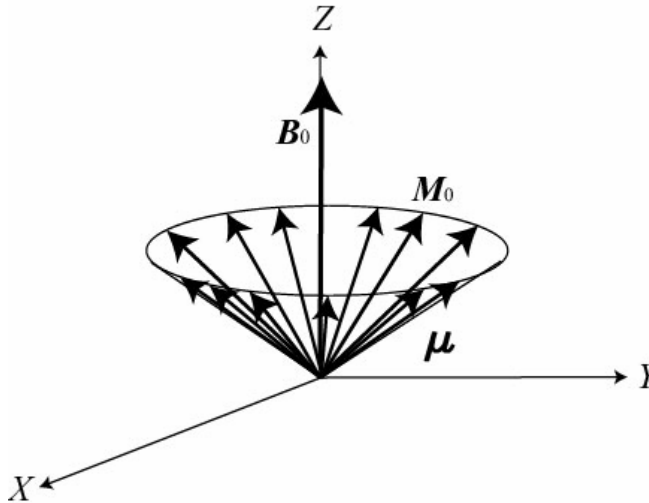


図3.3 磁束密度 B_0 の磁場におかれた磁気双極子 μ と磁化 M_0

総和をとると磁化の X, Y 成分は 0 となり、 Z 成分だけが残る。(等方性の)物質が磁場の中におかれると、熱平衡状態では、磁場の方向に磁化されることを示している。

静磁場の他に、実験室系の X 方向に振幅 $2B_1$ ($B_1 \ll B_0$) の弱い振動磁場が連続的に作用している場合を考えよう。角周波数を ω とすると

$$B_X = 2B_1 \cos(\omega t) \quad (3.1.8)$$

これは回転磁場

$$B_X = B_1 \cos(\omega t), \quad B_Y = B_1 \sin(\omega t) \quad (3.1.9a)$$

と、それと逆にまわる回転磁場

$$B_X = B_1 \cos(\omega t), \quad B_Y = -B_1 \sin(\omega t) \quad (3.1.9b)$$

の重ね合せで表される．このうち，共鳴には一方の回転磁場のみが大きく寄与する．他方の効果は，ラーモア周波数の2倍離れた角周波数をもつ高周波磁場がある時のブロッホーゼゲルトシフト（Bloch-Siegert shift）で，共鳴周波数を $(B_1/B_0)^2$ 程度シフトさせる [1,2]．これは非常に小さいので無視できる．もう1つの効果は，ラーモア周波数の1/3のところ共鳴を生ずるといふもので，これも同じく小さいので無視する．したがって，(3.1.9a)のみを考えて(ω の正負によって，右回りか左回りの一方を考えたことになる)，磁化の X, Y, Z 成分についての運動方程式は，

$$\begin{aligned}\frac{dM_X}{dt} &= \gamma(M_Y B_0 - M_Z B_Y) = -\omega_0 M_Y + \omega_1 M_Z \sin(\omega t), \\ \frac{dM_Y}{dt} &= \gamma(M_Z B_X - M_X B_Z) = \omega_0 M_X - \omega_1 M_Z \cos(\omega t), \\ \frac{dM_Z}{dt} &= \gamma(M_X B_Y - M_Y B_X) = -\omega_1 M_X \sin(\omega t) + \omega_1 M_Y \cos(\omega t), \\ \omega_1 &= -\gamma B_1\end{aligned}\tag{3.1.10}$$

この方程式を厳密に解くことは難しいので近似をする．振動磁場のない熱平衡状態で M_X, M_Y は0なので， M_X, M_Y, M_Z を ω_1 で展開したとき， M_X, M_Y は ω_1 の1次の項から始まり， M_Z は ω_1 の0次の項から始まると考える． ω_1 の2次以上の項を無視すると3番目の式の右辺は0となるので， Z 成分の時間変化はない．

$$M_Z \approx M_{Z0}(\text{constant})\tag{3.1.11}$$

$$\frac{dM_X}{dt} = -\omega_0 M_Y + \omega_1 M_{Z0} \sin(\omega t)\tag{3.1.12a}$$

$$\frac{dM_Y}{dt} = \omega_0 M_X - \omega_1 M_{Z0} \cos(\omega t)\tag{3.1.12b}$$

$$M^* = M_X + iM_Y\tag{3.1.13}$$

とおくと，

$$\frac{dM^*}{dt} = i\omega_0 M^* - i\omega_1 M_{Z0} \exp(i\omega t)\tag{3.1.14}$$

振動磁場がないときの熱平衡状態における Z 方向の磁化を M_0 とし，磁化の絶対値は常に一定であると仮定して，

$$M^*(t) = M_0^* \exp(i\omega t)\tag{3.1.15}$$

とおくと，

$$M_{Z0} = \frac{|\omega - \omega_0|}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} M_0 \quad (3.1.16a)$$

$$M_0^* = \frac{-\omega_1}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \frac{\omega - \omega_0}{|\omega - \omega_0|} M_0 \quad (3.1.16b)$$

$$M_X = \frac{-\omega_1}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \frac{\omega - \omega_0}{|\omega - \omega_0|} M_0 \cos(\omega t) \quad (3.1.17a)$$

$$M_Y = \frac{-\omega_1}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \frac{\omega - \omega_0}{|\omega - \omega_0|} M_0 \sin(\omega t) \quad (3.1.17b)$$

$\omega \approx \omega_0$ の近傍で X, Y 成分が最大になり, 共鳴現象を表している. 上の取り扱いでは, 磁化の Z 成分は一定であると仮定した. しかし, この仮定は正しくない. 厳密に考えるにはどうしたらよいか. そのために, 回転座標系を導入する.

3.2 回転座標系 (rotating frame)

実験室系 (X, Y, Z) に対して ω で表されるベクトルの方向に ω (radian/sec) の角速度で右ネジの進む向きに回転している回転座標系 (x, y, z) (図3.4) を考える.

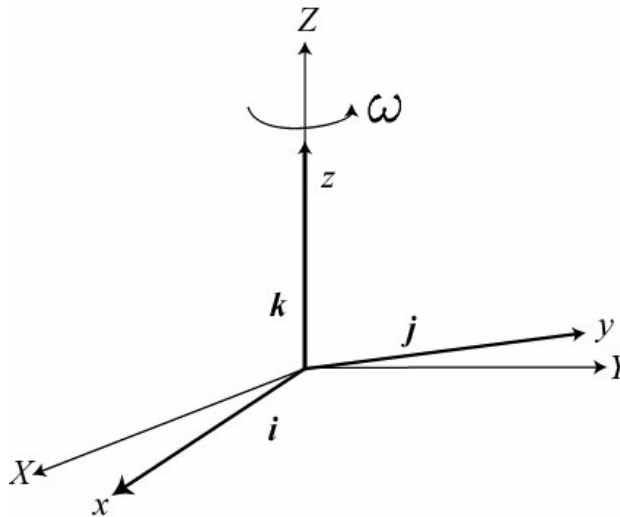


図3.4 実験室系 XYZ と Z 軸の周りに ω の角速度でまわる回転座標系 xyz . i, j, k は回転座標系の単位ベクトル

磁化 M をこの回転座標系で表す. i, j, k を回転座標系の x, y, z 方向の単位ベクトルとすると, M は M_x, M_y, M_z をそれぞれの成分として以下のように表される.

$$M = M_x i + M_y j + M_z k \quad (3.2.1)$$

実験室系でみた時間変化は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{dM_x}{dt}\mathbf{i} + \frac{dM_y}{dt}\mathbf{j} + \frac{dM_z}{dt}\mathbf{k} + M_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + M_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + M_z \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (3.2.2)$$

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ の時間変化は, 回転を表すベクトル $\boldsymbol{\omega}$ を用いて,

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}, \quad \frac{d\mathbf{j}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{j}, \quad \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{k} \quad (3.2.3)$$

と表されるので,

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_r + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} \quad (3.2.4)$$

$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_r$ は(3.2.2)の右辺の初めの3項を表し, 回転座標系でみた時間変化である.

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_r = \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} = \mathbf{M} \times (\gamma \mathbf{B} + \boldsymbol{\omega}) \quad (3.2.5)$$

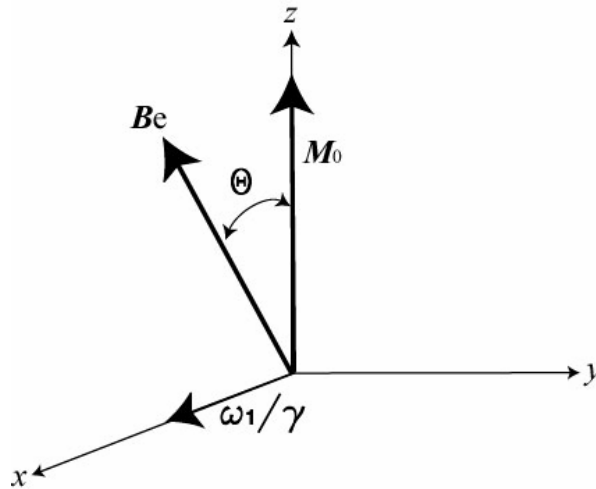


図3.5 回転磁場と同じ周波数で回転する回転座標系における静磁場 B_0 と有効磁場 B_e .
 $\omega_1 = B_1/\gamma$, θ は B_0 と B_e のなす角

回転座標系で眺めた磁化は, 見かけの磁場 (有効磁場)

$$\mathbf{B}_e = (\mathbf{B} + \boldsymbol{\omega}/\gamma) \quad (3.2.6)$$

が作用しているように時間変化する. 有効磁場が0になるような回転座標系では磁化は静止して見える. つまり, ラーモア歳差運動と同じ周波数で回転する回転座標系では磁化は止まって見える.

大きさ B_0 の静磁場に加えて, 静磁場に垂直な平面内で, 角周波数 ω で回転する大きさ

B_1 の回転磁場が作用している場合には、回転磁場と同じ角周波数で回転する回転座標系で考えると簡単になる。回転座標系の x 方向を回転磁場の方向（必ずしも回転磁場の方向である必要はない）、 z 方向を静磁場の方向とする。回転を表すベクトル ω は大きさ ω で、 z 方向を向いている。有効磁場は

$$\mathbf{B}_e = (B_1 \mathbf{i} + B_0 \mathbf{k} + \omega \mathbf{k} / \gamma) \quad (3.2.7)$$

$$B_e = \left[(B_0 + \frac{\omega}{\gamma})^2 + B_1^2 \right]^{1/2} = -\frac{\omega_e}{\gamma} \quad (3.2.8)$$

$$\omega_e = -\left[(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 \right]^{1/2} \frac{\gamma}{|\gamma|} \quad (3.2.9)$$

である。

有効磁場と静磁場のなす角度 θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) は次式で与えられる (図3.5)。

$$\tan \theta = \frac{B_1}{B_0 + (\omega/\gamma)} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega} \quad (3.2.10)$$

$$\sin \theta = \frac{\omega_1}{\omega_e}, \quad \cos \theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} \quad (3.2.11)$$

回転座標系で表した磁化の運動方程式は(以後、特に混同する場合を除いて回転座標系における微分も $\frac{d}{dt}$ で表す)

$$\frac{dM_x}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_y \quad (3.2.12a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_1 M_z + (\omega_0 - \omega)M_x \quad (3.2.12b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y \quad (3.2.12c)$$

である。この方程式を ω_0 , ω , ω_1 一定, $t=0$ で $M_x = M_y = 0$, $M_z = M_0$ の初期条件で解くと

$$M_x = -M_0 \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} (\cos \omega_e t - 1) \quad (3.2.13a)$$

$$M_y = M_0 \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\omega_1}{\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}} \sin \omega_e t \quad (3.2.13b)$$

$$M_z = M_0 \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} + M_0 \frac{\omega_1^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \cos \omega_e t \quad (3.2.13c)$$

t が変化しても, $M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = M_0^2$ および $\frac{M_x}{(\omega_0 - \omega)/\omega_1} + M_z = M_0$ を満たすので,

磁化ベクトルは, M_x 軸の $M_0(\omega_0 - \omega)/\omega_1$, M_z 軸の M_0 を通り M_y 軸に平行な平面が半径 M_0 の球を切りとる切り口の上を, M_z 軸上の M_0 の位置から出発してぐるぐるまわることがわかる.

静磁場に対して垂直な平面内に回転磁場がある場合, この回転磁場と同じ周波数で回転する回転座標系で眺めると, 磁化はこの有効磁場のまわりに歳差運動をする. $t=0$ で z 方向を向いていた磁化は, 図3.6 に示すように, t 秒後に z 軸から角度 β 傾く.

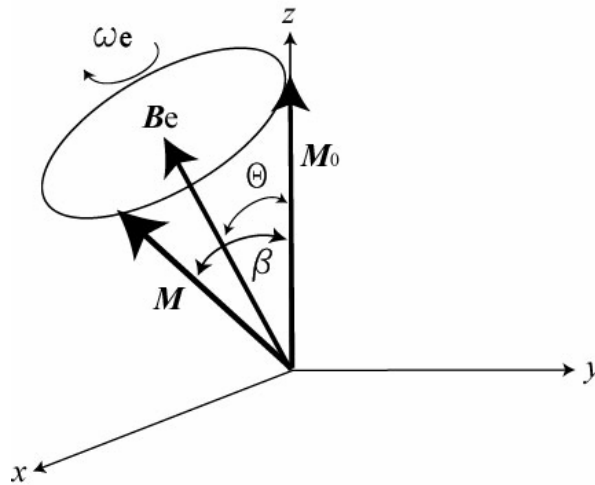


図3.6 回転座標系における磁化 M の運動. 有効磁場 Be の周りに ω_e の角速度で回転する. α は z 軸 (静磁場方向) と磁化 M のなす角

$$\cos \beta = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \omega_e t = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 (\omega_e t / 2) \quad (3.2.14)$$

$|\beta|$ が 90° になる間印加する回転磁場のことを 90° (あるいは $\pi/2$) パルスという. 通常, 数マイクロ秒から数十マイクロ秒の矩形形状の高周波パルスである.

ラーモア周波数 ω_0 と回転磁場の周波数 ω が等しいときには, 磁化は x 方向を向いた有効磁場のまわりに回転し, t 秒後の角度 β は

$$\beta = \omega_1 t \quad (3.2.15)$$

となる.

実験室系で眺めると, さらに回転座標系の速い回転が重なる. 実験室系の X, Y, Z 方向の単位ベクトルをそれぞれ e_X, e_Y, e_Z とすると, 回転座標系の単位ベクトル i, j, k は

$$i = e_X \cos \omega t + e_Y \sin \omega t, \quad j = e_Y \cos \omega t - e_X \sin \omega t, \quad k = e_Z \quad (3.2.16)$$

なので,

$$M_X = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t, \quad M_Y = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t, \quad M_Z = M_z \quad (3.2.17)$$

図3.7 は、磁化ベクトルの先端の運動を示している。

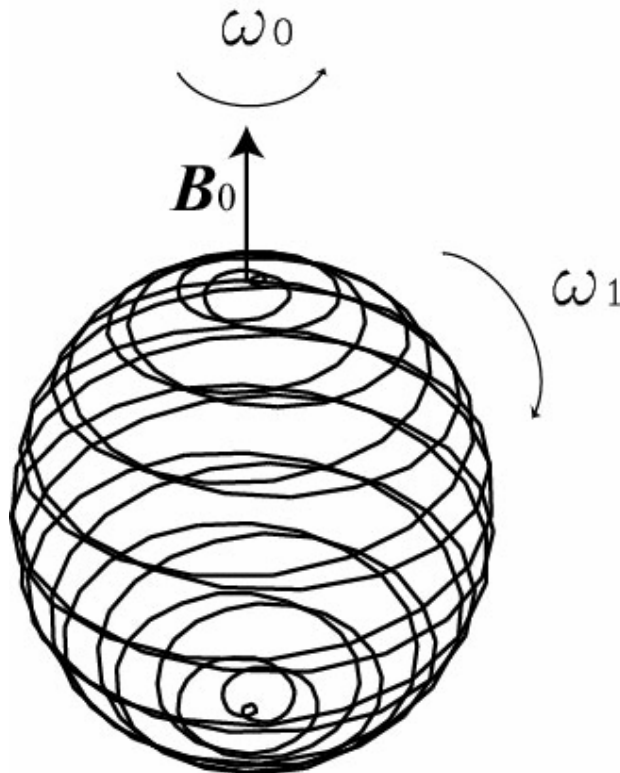


図3.7 実験室系における共鳴状態の磁化の様子。磁化ベクトルの先端は静磁場の周りにラーモア歳差運動をすると同時に、静磁場と垂直な軸の周りに回る

回転磁場を正しく表すにはその周波数、振幅の他に位相も指定する必要がある。多くの場合、1つの実験で、周波数は一定である。振幅はスピンロックやガウスパルス等のように変化する場合もある。回転磁場の位相は分光計が内部にもっている参照信号を基準として測り、通常、 0° 、 90° 、 180° 、 270° の値をとることができる（もっと細かく位相を決める移相器（フェーズシフター）を備えているものもある）。回転磁場の方向に回転座標系の x 軸をとると、1つの実験中に、色々変わることもあるので都合がわるい。そこで、回転座標系の x 軸を参照信号と同じ位相で回転する回転磁場の方向と定める。

以後、磁化が回転座標系の x 軸の正の方向に右ネジの進むように 90° 回転するパルスを $90^\circ x$ パルスと定義する。 z 方向を向いた磁化は、 $90^\circ x$ パルスで $-y$ 方向に倒れる。同様に、 $90^\circ y$ パルスは y 軸の周りに 90° 、 $90^\circ -x$ パルスは $-x$ 軸の周りに 90° 回転するパルスである。同様に、 α_x パルスも定義できる。

γ が正の核（プロトン）の場合、 $90^\circ x$ パルスでは回転磁場の方向は $-x$ 方向を向いて

いることに注意しよう． 90°_x パルスは参照信号と位相が 180° 異なり， 90°_y は参照信号から位相が 90° 遅れている． 90°_x パルスを回転磁場の方向が x 軸を向いたパルスと定義している本もあるので注意しよう（この場合， z 方向を向いた磁化は， $+y$ 方向に倒れる）．

磁気双極子が磁場中におかれると(3.1.1)で与えられる力のモーメントを受ける．磁気双極子が磁場とのなす角度を力のモーメントにさからって仮想的に β から $\beta+d\beta$ へ変えたときの仮想仕事の増加分は， N を力のモーメントの大きさとして

$$dW = -Nd\beta \quad (3.2.18)$$

力のモーメントは β の小さくなる方向に働いているので

$$N = -\mu B \sin \beta \quad (3.2.19)$$

を代入して積分すると

$$W = -\mu B \cos \beta = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (3.2.20)$$

上式で積分の定数を 0 とした．これは磁気双極子が磁束密度 B の磁場におかれたときのエネルギーで，ゼーマンエネルギー（Zeeman energy）と呼ばれる．

3.3 断熱通過

連続的に高周波磁場を照射して静磁場を掃引しながら共鳴を観測するのがいわゆる CW 法である．静磁場を共鳴磁場より遥かに大きなところから共鳴点を通して遥かに小さいところまで掃引すると，初め z 方向に向いていた大きさ M の磁化はどのように変化するであろうか．(3.1.7)より明らかに磁化の大きさは変わらない．高周波磁場の周波数で回転する回転座標系において，有効磁場は初めほとんど z 方向（静磁場方向）を向いているが，次第に x 方向に傾むいていき，共鳴点で x 方向を向き，最後には $-z$ 方向を向く．したがって，この回転座標系でみると有効磁場は y 軸の周りに $\Omega(t)$ の周波数（これは磁場の掃引に依存する時間の関数である）で回転しているように見える（もちろん大きさも変わる）．そこで，この回転座標系を y 軸の周りに $\Omega(t)$ で回転する二重回転座標系（ ξ, η, ζ ）を考え， ζ 方向を有効磁場の方向， η 軸を y 軸とする．二重回転座標系における磁化の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \{\gamma \mathbf{B}_e + \boldsymbol{\Omega}(t)\} \quad (3.3.1)$$

有効磁場が掃引によって z 方向から $-z$ 方向へ変化する間に有効磁場の回りに多数回回転する場合，すなわち

$$\Omega(t)_{\max} \ll \gamma B_e \quad (3.3.2)$$

の場合には

$$\frac{dM_\xi}{dt} = M_\eta \gamma B_e - M_\zeta \Omega(t) \cong M_\eta \gamma B_e, \quad (3.3.3a)$$

$$\frac{dM_\eta}{dt} = -M_\xi \gamma B_e, \quad (3.3.3b)$$

$$\frac{dM_\zeta}{dt} = M_\xi \Omega(t) \quad (3.3.3c)$$

$$\Delta M_\zeta = M_\zeta(t) - M_\zeta(0) = \int_0^t M_\xi(t') \Omega(t') dt' \quad (3.3.4)$$

M_ξ は γB_e の周波数で時間間隔 t の間に何回も振動するが、 Ω は小さく時間とともにゆっくりと変わるので、上の積分は高々

$$\Delta M_\zeta \approx \left| \frac{M \Omega(t)_{\max}}{\gamma B_e} \right|$$

の程度である。これは M に比べて極めて小さいので、 M の有効磁場方向の成分は不変としてよい。すなわち、回転座標系でながめると、磁化は常に有効磁場の方向を向いていることになる。初め z 方向を向いていた磁化は共鳴点では x 方向を向き、さらに有効磁場が $-z$ 方向を向くと、磁化も $-z$ 方向を向く。これを断熱通過 (adiabatic passage) による磁化の断熱反転 (adiabatic inversion) という。静磁場が変化するときには、断熱通過の条件は

$$\frac{dB_0/dt}{B_1} \ll \gamma B_1 \quad (3.3.5)$$

である。緩和を考慮していないので磁場の変化は緩和が起こらない程度に速くしなければならぬ。この場合を断熱高速通過 (adiabatic rapid passage) といい、緩和時間を T_2 とすると (第8章参照)

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{dB_0/dt}{B_1} \ll \gamma B_1 \quad (3.3.6)$$

と書くことができる。断熱通過の条件(3.3.5)を満たし、かつ静磁場の変化が十分遅く

$$\frac{dB_0/dt}{B_1} \ll \frac{1}{T_2}$$

の場合を断熱低速通過の場合という。

上の場合に対して

$$\Omega \gg \gamma B_e \quad (3.3.7)$$

の場合を、非断熱変化の場合という。回転座標系での有効磁場の回転は、高周波磁場の大きさを変えても可能である。共鳴周波数で、高周波磁場の大きさを 0 からすばやくある値まで増加すると、有効磁場は z 方向から x 方向にすばやく回転する。回転速度が (3.3.7) を満たす場合を非断熱変化と呼び、磁化は z 方向に取り残される。パルス NMR の多くの場合がこれに相当する。

3.4 量子力学による取扱い

ハミルトニアン H で記述される系の任意の (演算子で表される) 物理量 F の期待値 (観測値) は

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* F \Psi d\tau \quad (3.4.1)$$

で与えられる。ここで Ψ はシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (3.4.2)$$

の解、すなわち系の状態を表す波動関数である。ハミルトニアンはエネルギーの演算子で、系の運動に関するすべての情報を含んでいる。期待値の時間変化は波動関数をとおして反映される。このような表示をシュレーディンガー表示という。一方、物理量を表す演算子が時間変化するという見方も可能で、このような表現をハイゼンベルグ表示という。ハイゼンベルグ表示で表した F の時間変化は

$$\frac{d}{dt} F = \frac{1}{i\hbar} [F, H] \quad (3.4.3)$$

で記述される。

磁気モーメント $\gamma \hbar \mathbf{I}$ の磁気双極子を静磁場 \mathbf{B}_0 の中においたときのハミルトニアンは (3.2.18) から

$$H = -\gamma \hbar \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I} \quad (3.4.4)$$

であるので (これをゼーマンハミルトニアンと呼ぶことがある)、角運動量 $\hbar \mathbf{I}$ についてのハイゼンベルグの運動方程式は

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\mathbf{I}}{dt} = [-\gamma \hbar \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}, \mathbf{I}] \quad (3.4.5)$$

この z 成分は

$$\frac{dI_z}{dt} = \gamma[\mathbf{I} \times \mathbf{B}_0]_z \quad (3.4.6)$$

となり，古典的に考えた(3.1.4)と同様な式が得られる．

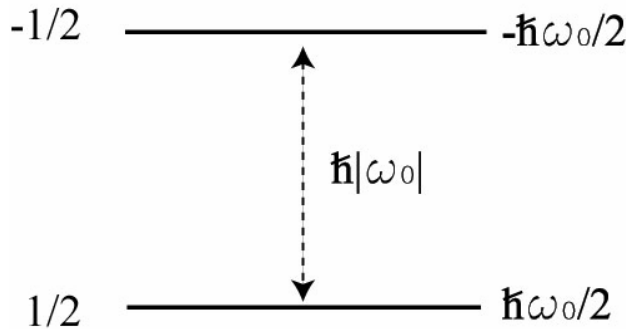


図 3.8 スピン 1/2 のスピンを静磁場においたときのエネルギー準位

ハミルトニアン(3.4.4)は時間をあらわに含まないので

$$\Psi = \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) u \quad (3.4.7)$$

とおくと

$$\hbar \omega_0 I_z u = E u \quad (3.4.8)$$

となる．これからエネルギーの固有値は

$$E_m = \hbar \omega_0 m, \quad m = -I, -I+1, \dots, I \quad (3.4.9)$$

となり，取りうるエネルギーは間隔 $\hbar|\omega_0|$ の $2I+1$ 個に限られる．プロトンの場合にはスピンの $1/2$ なので，図 3.8 に示すように，スピンの z 成分が $1/2$ と $-1/2$ のそれぞれに対応した 2 つのエネルギー準位ができる．準位 m と $m-1$ の \hbar を単位として測ったエネルギー差は，この場合， ω_0 となり，ラーモア周波数である．静磁場におかれたプロトンスピンの運動を古典的なベクトルモデルの図 3.2 のように表すことはできない．あえて古典的描像を描くとすれば図 3.9 のようになり，スピンの大きさは $\sqrt{3}/2$ であるので，スピ

ンは静磁場と $54^\circ 44'$ の角度（NMRではこの角度をマジックアングルという．また，この角度は正 4 面体角 $109^\circ 28'$ の半分である）をなして歳差運動している．しかし，スピンの x 成分， y 成分は不確定である．図 3.3 で個々の双極子の位相がでたらめな値をとると述べたが，量子力学では 1 つのスピンの位相も定まらないのである．

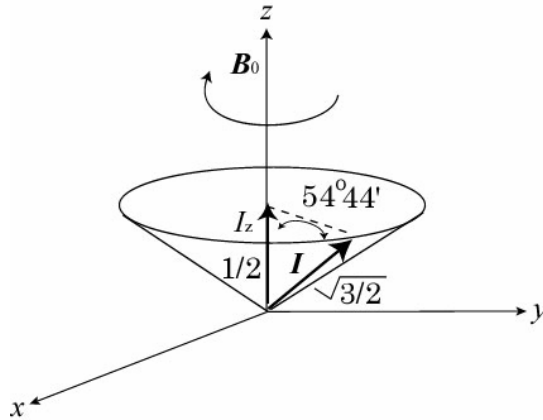


図 3.9 静磁場中の 1/2 のスピンの古典的描像

次に、 z 方向に静磁場 B_0 とそれに垂直な平面内を角周波数 ω で回転する大きさ B_1 の回転磁場がある場合のシュレーディンガー方程式の解を求めてみよう。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hbar \left\{ \omega_0 I_z + \frac{1}{2} \omega_1 (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}) \right\} \Psi \quad (3.4.10)$$

ここで

$$\omega_0 = -\gamma B_0, \quad \omega_1 = -\gamma B_1 \quad (3.4.11)$$

である。expの肩に演算子 A が乗った e^A は $e^A = 1 + \frac{A}{1!} + \frac{A^2}{2!} + \frac{A^3}{3!} + \dots$ のことであるので

$$\begin{aligned} \exp(-iI_z \phi) I_X \exp(iI_z \phi) &= I_X \cos \phi + I_Y \sin \phi, \\ \exp(-iI_z \phi) I_Y \exp(iI_z \phi) &= -I_X \sin \phi + I_Y \cos \phi, \\ \exp(-iI_z \phi) I_Z \exp(iI_z \phi) &= I_Z \end{aligned} \quad (3.4.12)$$

の関係を使い、

$$\Psi' = U(t) \Psi = \exp(iI_z \omega_r t) \Psi \quad (3.4.13)$$

とにおいて Ψ' についての方程式に変換する。 U は変換のユニタリー演算子である。この変換は z 軸の周りに ω_r の角周波数で回転する回転座標系(x 軸は回転磁場の方向)で眺めたことに相当する。回転座標系でのシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = (U H U^{-1} - \hbar \omega_r I_z) \Psi' = \hbar \left\{ (\omega_0 - \omega_r) I_z + \frac{1}{2} \omega_1 [I_+ e^{-i(\omega - \omega_r)t} + I_- e^{i(\omega - \omega_r)t}] \right\} \Psi' \quad (3.4.14)$$

となり、回転座標系におけるハミルトニアンは

$$H_{rot} = UHU^{-1} - \hbar\omega_r I_z = \hbar\{(\omega_0 - \omega_r)I_z + \frac{1}{2}\omega_1[I_+ e^{-i(\omega - \omega_r)t} + I_- e^{i(\omega - \omega_r)t}]\} \quad (3.4.15)$$

は回転座標系におけるハミルトニアンである．ここで $\omega_r = \omega$ とすると，

$$H_{rot} = \hbar\{(\omega_0 - \omega_r)I_z + \omega_1 I_x\}$$

となる．回転磁場の周波数と同じ周波数で回転する回転座標系では，ハミルトニアンに時間が含まれないので，波動関数は簡単に求められ，

$$\Psi(t) = \exp(-i\omega I_z t) \exp\{-i\omega_e(\mathbf{n} \cdot \mathbf{I})t\} \Psi(0) \quad (3.4.16)$$

ここでベクトル \mathbf{n} の x, y, z 成分は(3.2.15)の Θ を用いて

$$n_x = \sin \Theta, \quad n_y = 0, \quad n_z = \cos \Theta \quad (3.4.17)$$

と表される．

時刻 $t=0$ で m 状態にあったとして，時刻 t において m' に見出す確率 $P_{m'm}$ は

$$P_{m'm} = |(m' | \Psi(t))|^2 = |(m' | \exp(-i\omega_e \mathbf{n} \cdot \mathbf{I}t) | m)|^2 \quad (3.4.18)$$

である．スピン $1/2$ の場合には， \mathbf{I} は(2.3.2)のようにパウリ行列 σ で表され

$$(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^{2p} = 1, \quad (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^{2p+1} = (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2$$

であるので，

$$P_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \sin^2 \Theta \sin^2(\omega_e t / 2) \quad (3.4.19)$$

となる．(3.2.14)を用いると

$$P_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) = \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right) \quad (3.4.20)$$

である．初め $1/2$ にあったスピンの，高周波磁場の影響をうけて t 秒たった後に $-1/2$ にある確率 $p(-1/2)$ と $1/2$ にとどまっている確率 $p(1/2)$ はそれぞれ

$$p(-1/2) = \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right), \quad p(1/2) = \cos^2\left(\frac{\beta}{2}\right) \quad (3.4.21)$$

となる．量子論では，共鳴とは2つの状態がシーソーのように混ざり合いながら行き来すること（遷移）である．すなわち， t 秒後のスピンの状態を表す波動関数（以後簡単に状態という）は

$$\Psi(t) = \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)u_{1/2} + \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)u_{-1/2} \quad (3.4.22)$$

となる． $\beta = \pi/2$ のとき，すなわち， 90° パルスの直後には， $1/2$ の状態と $-1/2$ の状態が等しく混ざった状態になる．

ここで興味あるのは， $\beta = 2\pi$ で最初の状態に戻らないで， $\beta = 4\pi$ で戻ることである．こ

の性質のことをスピノール性という。

3.5 遷移確率

ハミルトニアンが時間に依存しない部分と依存する部分からなり、時間に依存する部分が小さい場合には、シュレーディンガー方程式を解くために摂動法が適用できる。時間に依存しない非摂動ハミルトニアンを H_0 、時間に依存する摂動ハミルトニアンを λH_1 とする。 λ は単なる数で、摂動の 0 次、1 次、2 次を明示するために導入した。 λ を 0 とすれば摂動が無い場合に対応し、 λ を 1 とすると摂動がある場合に対応する。シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + \lambda H_1(t))\Psi \quad (3.5.1)$$

非摂動状態でのエネルギーの固有値 E_n と定常な波動関数 u_n がわかっていると、非摂動状態の時間に依存する波動関数は

$$\Psi_n = \exp(-i \frac{E_n}{\hbar} t) u_n \quad (3.5.2)$$

と表すことができる。

一般に、波動関数は正規直交系であるので、摂動ハミルトニアンが存在するときの状態はこれらの波動関数の 1 次結合で

$$\Psi(t) = \sum a_n(t) \exp(-i \frac{E_n}{\hbar} t) u_n \quad (3.5.3)$$

と表す。 a_m についての方程式は

$$\frac{da_m}{dt} = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum a_n(t) (u_m | H_1 | u_n) \exp(i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t) u_n \quad (3.5.4)$$

となる。

a_m は λH_1 に依存するので、 λ の冪で展開して

$$a_m = a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots \quad (3.5.5)$$

とすると、 $a_m^{(0)}$ は無摂動状態を表し、 $a_m^{(1)}$ は 1 次の摂動を表す。(3.5.5)を(3.5.4)に代入して、両辺の λ の同じ冪の項を等しいとおくと

$$\frac{da_m^{(0)}}{dt} = 0 \quad (3.5.6a)$$

$$\frac{da_m^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum a_n^{(0)} (u_m | H_1 | u_n) \exp(i\omega_{m,n}t) \quad (3.5.6b)$$

となる．ここで

$$\omega_{m,n} = (E_m - E_n) / \hbar \quad (3.5.7)$$

である．

時間を含む摂動が時刻 0 から作用し、それ以前では、系が純粋な k 状態にあるとすると、 $a_k^{(0)} = 1$ で、 $m \neq k$ のすべての a_m は 0 になる． $a_m^{(1)}$ は

$$a_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (u_m | H_1(t') | u_k) \exp(i\omega_{m,k}t') dt' \quad (3.5.8)$$

となる．摂動の 1 次近似では、 $|a_m^{(1)}|^2$ は系が初め k 状態にあったとき、 t 秒経過後、 m 状態にある割合を示すので、単位時間当たりの割合

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m^{(1)}|^2 / t = \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{t} \left| \int (u_m | H_1(t') | u_k) \exp(i\omega_{m,k}t') dt' \right|^2 \quad (3.5.9)$$

を k 状態から m 状態への遷移確率という．

スピン I に Z 方向の静磁場 B_0 、それに垂直に大きさ B_1 の周波数 ω の回転磁場がかかっている場合のハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_0 I_Z + \frac{\hbar\omega_1}{2} (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}) \quad (3.5.10)$$

である．第 1 項を非摂動ハミルトニアン、第 2 項を摂動ハミルトニアンとして取り扱う．非摂動ハミルトニアンの固有値は(3.4.9)で与えられ、固有状態は磁気量子数 m で与えられる．(3.5.8)を計算すると、 $|a_m^{(1)}|^2$ は $m = k + 1$ あるいは $m = k - 1$ でのみ値をもち、

$$|a_{k+1}^{(1)}|^2 = (\omega_1^2 / 4) \{I(I+1) - k(k+1)\} \frac{\sin^2(\omega - \omega_{k+1,k})t/2}{\{(\omega - \omega_{k+1,k})/2\}^2} \quad (3.5.11a)$$

$$|a_{k-1}^{(1)}|^2 = (\omega_1^2 / 4) \{I(I+1) - k(k-1)\} \frac{\sin^2(\omega + \omega_{k-1,k})t/2}{\{(\omega + \omega_{k-1,k})/2\}^2} \quad (3.5.11b)$$

ω を含む項は、 $\omega = \omega_{k+1,k} = \omega_0$ あるいは $\omega = -\omega_{k-1,k} = \omega_0$ の近傍でのみ大きな値をもち、それ以外では無視してよい．すなわち、回転磁場の周波数がラーモア周波数に等しいときに遷移がおこる．また、遷移は磁気量子数が 1 だけ異なる状態の間でのみ起こる ($\Delta m = \pm 1$)．これを遷移の選択則という．エネルギー準位はシャープでなく、 ω_0 はある幅で分布している．その分布関数を $g(\omega_0)$ とすると

$$W_{k \rightarrow k+1} = |a_{k+1}^1|^2 / t = (\omega_1^2 / 4t) \{I(I+1) - k(k+1)\} \int \frac{\sin^2(\omega - \omega_0)t/2}{\{(\omega - \omega_0)/2\}^2} g(\omega_0) d\omega_0$$

となる。\$t\$ が大きいとき、積分の最初の因子は \$\omega_0 = \omega\$ の近傍で大きな値をもち、それ以外ではほとんど 0 である。一方、最初の因子が値をもつ範囲で、\$g(\omega_0)\$ はほとんど \$g(\omega)\$ の一定値と考えてよい。したがって、

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow k+1} &= (\omega_1^2 / 4t) \{I(I+1) - k(k+1)\} g(\omega) \int \frac{\sin^2(\omega - \omega_0)t/2}{\{(\omega - \omega_0)/2\}^2} d\omega_0 \\ &= (\pi\omega_1^2 / 2) \{I(I+1) - k(k+1)\} g(\omega) \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

となる。

(3.5.11a)は \$k\$ から \$k+1\$ への遷移でエネルギーの吸収、(3.5.11b)は \$k\$ から \$k-1\$ への遷移で、エネルギーの放出に対応する。\$k\$ と \$k+1\$ の2つのエネルギー準位間の吸収と放出の遷移確率は同じになる。

スピン 1/2 について導いた式(3.4.18)に \$\omega_0\$ の分布を考慮して時間変化を計算すると

$$\frac{dP_{-1/2,1/2}}{dt} = \frac{\omega_1^2}{2} \int \frac{\sin(\omega_e t)}{\omega_e} g(\omega_0) d\omega_0$$

これは分布の幅が \$\omega_1\$ より大きく、\$\omega_1 t \ll 1\$ のとき、

$$\frac{dP_{-1/2,1/2}}{dt} = \frac{\pi\omega_1^2}{2} g(\omega) \quad (3.5.13)$$

となり(3.5.12)と同じになる。

振動磁場を

$$H_1(t) = B_{1x} \gamma \hbar I_x \cos(\omega t)$$

とすると、遷移確率は

$$W_{mk} \propto |(u_m | I_x | u_k)|^2 \quad (3.5.14)$$

に比例する。

文献

- 1) F. Bloch and A. Siegert, *Phys. Rev.* **57**, 522(1940).
- 2) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1961. 核の核の磁性(上), p22, 富田和久, 田中基之訳, 吉岡書店, 京都, 1964.

第4章 密度行列入門

4.1 密度行列の時間変化

量子力学の波動関数は確率的な意味を持つので、考えている系の物理量の期待値は量子力学的な平均と考えられる。一方、巨視的な物質についての物理量は、多数の粒子についての統計力学的な平均値である。量子力学的な振る舞いを示す多数の粒子からなる系を取り扱う場合にはこれら2つの平均操作が必要である。これらを同時に行う一般的な手法が密度行列を用いる方法である。核磁気共鳴においては、対象とする粒子が量子力学的振る舞いをする原子核であり、観測は巨視的な物質について行うので、密度行列による取り扱いが必要となる[1]。

考えている系がハミルトニアン H で記述され、その状態が規格化された波動関数 Ψ で表されるとしよう。 Ψ は時間に依存しない適当な完全正規直交関数系 u_n を用いて

$$\Psi = \sum c_n u_n, \quad \sum_n c_n^* c_n = 1 \quad (4.1.1)$$

と表すことができる。系の物理量 A の期待値 $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle u_m | A | u_n \rangle \quad (4.1.2)$$

状態が時間的に変化する場合には、係数 c_n の時間依存を通して A の期待値が時間変化する。(4.1.2) から $\langle A \rangle$ を計算するのに、最初にすべての c_n を知って、それからすべての積 $c_m^* c_n$ を求めて $\langle A \rangle$ を算出すると考えるかもしれない。しかし、 $\langle A \rangle$ の計算には積 $c_m^* c_n$ のみが必要で、何らかの方法で積 $c_m^* c_n$ が求まれば、個々の c_n を知る必要はない。

(4.1.2) を行列の形で表現するために、 $c_m^* c_n$ を P の行列要素

$$\langle n | P | m \rangle = c_m^* c_n \quad (4.1.3)$$

とおく。両辺で m と n の順序が入れ替わっていることに注意しよう。

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \langle n | P | m \rangle \langle u_m | A | u_n \rangle = \text{Tr}(PA) \quad (4.1.4)$$

$\langle A \rangle$ は P の時間依存を通して時間変化する。

系のシュレーディンガー方程式(3.3.2)より

$$\frac{dc_n}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_l \langle u_n | H | u_l \rangle c_l$$

ハルミトニアン H のエルミート性を用いると

$$\frac{d}{dt} \langle n | P | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle n | HP - PH | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle n | [H, P] | m \rangle \quad (4.1.5)$$

統計力学によれば、考えている系と同じ構造の複製（コピー）を多数集めたアンサンブル（集団）といい、巨視的体系の観測値はそのアンサンブルについての平均値である。 $\langle u_m | A | u_n \rangle$ はアンサンブル中のすべての複製について同じであるが、 $c_m^* c_n$ はアンサンブル中の複製ごとに異なる。アンサンブルについての平均をバーで表し

$$\overline{c_m^* c_n} = \langle n | \rho | m \rangle \quad (4.1.6)$$

で定義される ρ を密度行列（density matrix）という。密度行列を用いると、巨視的観測値は

$$\overline{\langle A \rangle} = \text{Tr}\{\rho A\} \quad (4.1.7)$$

と書くことができる。 Tr はトレース（Trace）と呼ばれ、対角要素の総和である。用いる完全正規直交関数系によって密度行列も A の行列要素も異なるが、結果として得られる $\overline{\langle A \rangle}$ の値は変わらない。

ハミルトニアン H_0 で記述される系の熱平衡状態における密度行列がどのように与えられるか考えよう。(4.1.1)の完全正規直交関数系 u_n として H_0 の固有関数をとってもよいので、統計力学によれば、状態の占有確率は

$$\overline{c_n^* c_n} = \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \quad (4.1.8a)$$

Z は分配関数（状態和）で

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} \quad (4.1.8b)$$

で与えられる。これは密度行列の対角要素である。

$$c_n = |c_n| e^{i\alpha_n} \quad (4.1.9)$$

と書くと

$$\overline{c_m^* c_n} = \overline{|c_m^*| |c_n| e^{i(\alpha_n - \alpha_m)}} \quad (4.1.10)$$

振幅と位相は独立で、位相はランダムにあらゆる値をとると仮定（random phase approximation）すると非対角要素は0となるので、

$$\overline{c_m^* c_n} = \langle n | \rho | m \rangle = \delta_{nm} \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \quad (4.1.11)$$

演算子の形で表すと

$$\rho = \frac{e^{-H_0/kT}}{\text{Tre}^{-H_0/kT}} \quad (4.1.12)$$

と書くことができる。

非平衡状態では、位相 α_n と α_m がランダムではなくある一定の位相関係にあり、密度行列の非対角要素 ρ_{nm} が0でない場合が出現する。このとき、 n と m の状態の間にコヒーレンスがあるという。すなわち、(4.1.1)によると、コヒーレンスはある一定の位相関係をもつ状態の重ね合わせである。

密度行列の時間変化は

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho] \quad (4.1.13)$$

と表すことができる。この式は(3.3.3)と似ているが、交換関係が逆であることに注意しよう。von Neumann が初めて定式化したので、Neumann の式、あるいは古典力学の位相空間における代表点の密度関数の時間変化についての Liouville 方程式の量子力学版なので、Liouville-von Neumann 方程式といわれる。密度行列の時間変化を

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^+(t) \quad (4.1.14a)$$

$$U(0) = 1 \quad (4.1.14b)$$

とおくと、 U について

$$\frac{d}{dt}U(t) = -\frac{i}{\hbar}H(t)U(t)$$

の微分方程式が得られる。この方程式の形式的な解は

$$U(t) = T \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'\right\} \quad (4.1.15)$$

である。ここで T は Dyson の時間順序演算子 (time-ordering operator) で、 \exp を展開して現れる異なる時間における演算子の積を時間の大きい演算子から順に左から右に並べる操作を示す。 U はプロパゲータ (propagator) あるいは時間発展 (推進) 演算子と呼ばれる。

ハミルトニアン H が時間に依存しないときの(4.1.13)の解は

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right)\rho(0)\exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) \quad (4.1.16)$$

と書くことができる。

ハミルトニアンが(3.4.1)で考えたように時間に依存しない大きな H_0 と時間に依存する

小さな $H_1(t)$ からなっているときには、以下のように ρ, H_1 を変換する.

$$\rho^*(t) = \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \rho(t) \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \quad (4.1.17)$$

$$H_1^*(t) = \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) H_1 \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) \quad (4.1.18)$$

このような表現を相互作用表示という. 密度行列の時間変化は

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H_1^*, \rho^*] \quad (4.1.19)$$

となる. 両辺を積分すると

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \rho^*(t')] dt' \quad (4.1.20)$$

$\rho^*(t)$ を近似的に求めるのに、まず、積分の中の $\rho^*(t')$ を $\rho^*(0)$ で近似する. 得られた近似解を積分の中の $\rho^*(t')$ に用いて解を求める. 得られた近似解を再び積分の中の $\rho^*(t')$ に用いる. このようなことを繰り返すことにより、近似を高めることができる. 2次近似の範囲で解は

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \rho^*(0)] dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} [H_1^*(t'), [H_1^*(t''), \rho^*(0)]] dt'' dt' \quad (4.1.21)$$

と書くことができる. 多くの場合、 $\rho^*(t')$ そのものより時間微分が重要になる.

$$\frac{d}{dt} \rho^*(t) = \frac{1}{i\hbar} [H_1^*(t), \rho^*(0)] + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \rho^*(0)]] dt' \quad (4.1.22)$$

完全正規直交関数系としてハミルトニアン H_0 の固有関数系を選び、時刻0で純粋状態 k にあるとする. すなわち、 $n = m = k$ を除いて

$$\langle n | \rho(0) | m \rangle = \langle n | \rho^*(0) | m \rangle = 0 \quad (4.1.23)$$

また

$$\langle k | \rho(0) | k \rangle = \langle k | \rho^*(0) | k \rangle = 1 \quad (4.1.24)$$

$\frac{d}{dt} \langle m | \rho(t) | m \rangle$ は k 状態から m 状態への遷移確率に等しい.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \rho | m \rangle &= \frac{d}{dt} \langle m | \rho^* | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle m | [H_1^*, \rho^*(0)] | m \rangle \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \langle m | [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \rho^*(0)]] | m \rangle dt' \end{aligned} \quad (4.1.25)$$

第1項は $m \neq k$ であるので消える．積分の項から2つの項が残り

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \rho | m \rangle = & \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_0^t \{ \langle m | H_1^*(t) | k \rangle \langle k | H_1^*(t') | m \rangle \\ & + \langle m | H_1^*(t') | k \rangle \langle k | H_1^*(t) | m \rangle \} dt' \end{aligned} \quad (4.1.26)$$

$$\langle m | H_1^*(t) | k \rangle = \langle m | H_1(t) | k \rangle \exp\left(i \frac{E_m - E_k}{\hbar} t\right) \quad (4.1.27)$$

なので

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \rho | m \rangle = & \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_0^t \{ \langle m | H_1(t) | k \rangle \langle k | H_1(t') | m \rangle \exp\left[-i \frac{E_m - E_k}{\hbar} (t' - t)\right] \\ & + \langle m | H_1(t') | k \rangle \langle k | H_1(t) | m \rangle \exp\left[i \frac{E_m - E_k}{\hbar} (t' - t)\right] \} dt' \end{aligned} \quad (4.1.28)$$

これを大きな静磁場に垂直に小さな回転磁場がある場合に適用してみよう．

$$H_1(t) = \frac{\hbar \omega_1}{2} \{ I_+ \exp(-i \omega t) + I_- \exp(i \omega t) \} \quad (4.1.29)$$

とすると，(4.1.27)は $m = k + 1$ あるいは $m = k - 1$ でのみ値をもつ． $m = k + 1$ のとき

$$\omega_0 = \frac{(E_{k+1} - E_k)}{\hbar} \quad (4.1.30)$$

とおき，

$$\frac{d}{dt} \langle k + 1 | \rho | k + 1 \rangle = \frac{\omega_1^2}{2} \{ I(I + 1) - k(k + 1) \} \frac{\sin(\omega - \omega_0)t}{\omega - \omega_0} \quad (4.1.31)$$

$g(\omega_0)$ を共鳴の線形として， k 状態から $k + 1$ 状態への遷移確率は

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow k+1} &= \frac{\omega_1^2}{2} \{ I(I + 1) - k(k + 1) \} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(\omega - \omega_0)t}{\omega - \omega_0} g(\omega_0) d\omega_0 \\ &= \frac{\pi \omega_1^2}{2} \{ I(I + 1) - k(k + 1) \} g(\omega) \end{aligned} \quad (4.1.32)$$

となる．これは(3.4.12)と同じである．

4.2 平衡磁化

密度行列を用いた計算の例として，単位体積中に N 個のスピン I の同種粒子が静磁場

B_0 の中におかれていて温度 T で熱平衡にある場合の平衡磁化 M_0 を求める。ハミルトニアンは

$$H_0 = -\sum_{i=1}^N \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0$$

で与えられ、熱平衡状態の密度行列は

$$\rho_0 = \frac{\exp(-H_0/kT)}{\text{Tr}\{\exp(-H_0/kT)\}}$$

である。磁化ベクトルは

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \gamma \hbar \mathbf{I}_i$$

完全正規直交関数系として、それぞれの I_{iz} の固有状態 $|m_i\rangle$ の組 $|m_1, m_2, m_3, \dots, m_N\rangle$ を選ぶ。

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \text{Tr}\{\rho_0 \mathbf{M}\} = \text{Tr}\{\exp(\sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT)\} \sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i / \text{Tr}\{\exp(\sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT)\}$$

\exp を展開して高温近似のもとで分母は

$$\text{Tr}\{1 + \sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT + \dots\} = \sum_{m_1=-I}^I \sum_{m_2=-I}^I \dots \sum_{m_N=-I}^I 1 = (2I+1)^N$$

$\langle \mathbf{M} \rangle$ の X, Y 成分は0になる。Z成分のみ残って

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\{(1 + \sum_i \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT + \dots) \sum_j \gamma \hbar \mathbf{I}_{jz}\} = \{(\gamma \hbar)^2 B_0 / kT\} \text{Tr}\{\sum_i \sum_j I_{iz} I_{jz}\} \\ & = \{(\gamma \hbar)^2 B_0 / kT\} \left\{ \sum_{m_1=-I}^I I_{1z}^2 \sum_{m_2=-I}^I 1 \dots \sum_{m_N=-I}^I 1 \right. \\ & \quad \left. + \sum_{m_1=-I}^I 1 \sum_{m_2=-I}^I I_{2z}^2 \dots \sum_{m_N=-I}^I 1 + \dots \sum_{m_1=-I}^I 1 \sum_{m_2=-I}^I 1 \dots \sum_{m_N=-I}^I I_{Nz}^2 \right\} \\ & = \{(\gamma \hbar)^2 B_0 / kT\} N \frac{I(I+1)(2I+1)}{3} (2I+1)^{N-1} \end{aligned}$$

平衡磁化は

$$M_0 = \langle M_z \rangle = \frac{N(\gamma \hbar)^2 I(I+1)B_0}{3kT} \quad (4.2.1)$$

$$\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0$$

核の磁化は磁束密度に比例し、絶対温度に逆比例するというキュリーの法則になる。磁化を磁場の強さ H で

$$M_0 = \chi_m H$$

と表したとき， χ_m を磁化率 (magnetic susceptibility) という．核の磁化率は

$$\chi_m = \mu_0 \frac{N(\gamma\hbar)^2 I(I+1)}{3kT} \quad (4.2.2)$$

である．

4.3 FID 信号

90°パルス後の H_0 信号は，磁化の時間変化によって，静磁場に垂直な方向におかれたコイルに誘起される電圧として検出される．90°パルス後の振動する磁化の X 成分を密度行列を用いて計算する．時刻 0 で周波数 ω の回転磁場がかかるとする．このときハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_0 I_z + \frac{1}{2}\hbar\omega_1 (e^{-i\omega t} I_+ + e^{i\omega t} I_-)$$

で与えられる．Liouville-von Neumann 方程式

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]$$

を解くために，密度行列を

$$\sigma = \exp(i\omega I_z t)\rho \exp(-i\omega I_z t)$$

で回転磁場と同じ周波数で回転する回転座標系 (x 軸は回転磁場の方向) に変換する． σ の時間変化は

$$\frac{d\sigma}{dt} = i(\omega - \omega_0)[I_z, \sigma] - i\omega_1[I_x, \sigma] = -\frac{i}{\hbar}[H_{rot}, \sigma] \quad (4.3.1)$$

ここで

$$H_{rot} = \hbar(\omega_0 - \omega)I_z + \hbar\omega_1 I_x$$

は回転座標系でのハミルトニアンである．回転磁場の周波数とラーモア周波数が一致して共鳴条件 ($\omega = \omega_0$) を満たしている場合は

$$\sigma(t) = \exp(-i\omega_1 I_x t)\sigma(0)\exp(i\omega_1 I_x t)$$

である．時刻 0 までは静磁場のもとで熱平衡にあるとすると，高温近似で

$$\sigma(0) = \rho(0) = \frac{\exp(-H_0/kT)}{\text{Tr}\{\exp(-H_0/kT)\}} = \frac{1}{(2I+1)}(1 + \gamma\hbar I_z B_0/kT) \quad (4.3.2)$$

高周波磁場を印加してから t 秒後

$$\sigma(t) = \frac{1}{(2I+1)} \left\{ 1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} (I_z \cos \omega_1 t) - I_y \sin \omega_1 t \right\}$$

となる。90°パルスの場合、 $\omega_1 t = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\pi}{2}$ であるので、90°パルス直後の回転座標系にお

ける密度行列は

$$\sigma(0+) = \frac{1}{(2I+1)} \left(1 + \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} I_y \right)$$

となり、 z 磁化は y 方向に向く。90°パルス後、実験室系においてハミルトニアン $H = \hbar \omega_0 I_z$ のもとで時間発展するので

$$\rho(t) = \exp(-i\omega_0 I_z t) \sigma(0+) \exp(i\omega_0 I_z t) = \frac{1}{(2I+1)} \left\{ 1 + \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} (I_y \cos \omega_0 t - I_x \sin \omega_0 t) \right\}$$

単位体積あたり N 個の独立なスピン I からなる系の磁化の X 成分は

$$M_X(t) = N \text{Tr} \{ \gamma \hbar I_X \rho(t) \} = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{NI(I+1)(\gamma \hbar)^2 B_0}{3kT} \sin \omega_0 t = -\frac{\gamma}{|\gamma|} M_0 \sin \omega_0 t \quad (4.3.3)$$

磁化の X 成分はラーモア周波数で振動する。局所磁場の分布や緩和を無視したので、横磁化は減衰しない。横磁化の時間発展の計算に、熱平衡状態における密度行列(4.3.1)の1は関係しない。また、 I_z の前の係数も単なる定数なので、これらは無視して単純に

$$\rho(0) = I_z \quad (4.3.4)$$

とすることが多い。

磁化の時間依存性をもう少し違った形に書いてみよう。時刻0で磁化が実験室系の X 方向を向いているとしよう。実験室系での密度行列は

$$\rho(t) = \frac{1}{(2I+1)} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) I_X \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) = \frac{1}{(2I+1)} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} I_X(t)$$

と表すことができる。 $I_X(t)$ はハイゼンベルグ表示で表したスピン演算子である。磁化の X 成分は

$$\begin{aligned} M_X(t) &= N \text{Tr} \{ \gamma \hbar I_X \rho(t) \} = N \frac{(\gamma \hbar)^2 B_0}{(2I+1)kT} \text{Tr} \{ I_X \exp\left(-\frac{iH_0}{\hbar} t\right) I_X \exp\left(\frac{iH_0}{\hbar} t\right) \} \\ &= N \frac{(\gamma \hbar)^2 B_0}{(2I+1)kT} \text{Tr} \{ I_X(t) I_X(0) \} = N \frac{(\gamma \hbar)^2 B_0}{kT} \langle I_X(t) I_X(0) \rangle \end{aligned}$$

(4.3.5)

と書くことができる。磁気モーメントを μ とすると、(4.3.5)は

$$M_X(t) = \frac{NB_0}{kT} \langle \mu_X(t) \mu_X(0) \rangle$$

となり、磁化の X 成分の時間依存性は、磁気モーメントの X 成分の相関関数で表されることがわかる。

4.4 直積演算子

回転座標系におけるLiouville-von Neumann方程式を解いて密度行列の時間変化を計算するために、Sørensenらは直積演算子法 (product operator) と呼ばれる大変有用な方法を考案した[1]。密度行列は系の基底演算子 B_S の完全な組を用いて、それらの線形結合で表すことができる[2]。

$$\sigma(t) = \sum_S b_S(t) B_S \quad (4.4.1)$$

スピン 1/2 の N 個のスピンからなる系の基底演算子として、Sørensenらは各スピン角運動量演算子の直積 (直積演算子, product operator) を採用した。完全な組は 4^N 個の直積演算子

$$B_S = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^N (I_{k\nu})^{a_{sk}} \quad (4.4.2)$$

からなる。 ν は x, y, z を表し、 q は積に含まれるスピン 1/2 のスピン演算子の個数、 a は q 個の核に対して $a=1$ 、残り $N-q$ 個の核に対して 0 である。異なる基底演算子 B_S はトレースに関して互いに直交しているが、規格化条件は N に依存する。

$$\text{Tr}(B_r B_s) = \delta_{rs} 2^{N-2} \quad (4.4.3)$$

1 個のスピンからなる系 ($N=1$) については、 2^2 個の基底演算子がある。すなわち、

$$1 \text{ (単位演算子)}, \quad I_x, \quad I_y, \quad I_z \quad (4.4.4)$$

である。

2 個のスピンからなる系については、 $(2 \times 2)^2 = 16$ 個の基底演算子がある。すなわち、

$q=0$	$(1/2) \mathbf{1}$					
$q=1$	$I_{1x},$	$I_{1y},$	$I_{1z},$	$I_{2x},$	$I_{2y},$	I_{2z}
$q=2$	$2I_{1x}I_{2x},$	$2I_{1x}I_{2y},$	$2I_{1x}I_{2z},$			
	$2I_{1y}I_{2x},$	$2I_{1y}I_{2y},$	$2I_{1y}I_{2z},$			
	$2I_{1z}I_{2x},$	$2I_{1z}I_{2y},$	$2I_{1z}I_{2z}$			

(4.4.5)

これらの直積演算子を以下のように命名する。

I_{kx} : スピン I_k の順位相 x 磁化,

I_{ky} : スピン I_k の順位相 y 磁化 ,

I_{kz} : スピン I_k の z (縦) 磁化 ,

$2I_{kx}I_{lz}$: スピン I_k のスピン I_l について逆位相の x 磁化 ,

$2I_{kx}I_{lx}, 2I_{kx}I_{ly}, 2I_{ky}I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}$: スピン I_k とスピン I_l の 2 スピンコヒーレンス (これらは 0 量子コヒーレンスと 2 量子コヒーレンスからなる) ,

$2I_{kz}I_{lz}$: スピン I_k とスピン I_l の縦 2 スピンオーダー .

3 スピン系については $(2 \times 2 \times 2)^2 = 64$ 個の基底演算子がある . $4I_{1x}I_{2x}I_{3x}$ を 3 スピンコヒーレンスという . これは 1 量子コヒーレンスと 3 量子コヒーレンスからなり , 前者は 3 スピン系のスペクトルで combination line を与える . さらに多くのスピンからなる系については , 基底演算子の数が膨大になり取り扱いが困難となる . しかし , 実際には 2 スピン系の取り扱いで本質的な理解が得られる .

これらの直積演算子の時間発展は

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)B_s \exp\left(\frac{i}{\hbar}Ht\right) = \sum_t b_{ts}(t)B_t \quad (4.4.6)$$

と表されるが , いくつかの特別なハミルトニアンによる時間発展について考えておくことに便利である . 次の 4 つの場合について考える . 以下 , いずれも回転座標系におけるハミルトニアンであるが , 簡単のため , 添字の rot を省略する . (A) 核 k の磁化を z 軸の回りに回転する高周波磁場パルス : $H = \hbar\omega_1 I_{kx}$. (B) 核 k の化学シフト : $H = \hbar\omega_k I_{kz}$, (C) スピン 1/2 の 2 スピン間の弱い J 結合および高磁場のもとでの双極子—双極子相互作用 : $H = \hbar J_{kl} I_{kz} I_{lz}$, (D) スピン 1 の軸対称四重極相互作用 : $H = \hbar\omega_Q I_z^2$.

(A) 高周波磁場パルス

回転磁場が充分大きく , ラーモア周波数と回転磁場の周波数の差 , すなわち , オフセットが無視できるとき , スピン I のハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_1 (I_x \cos \delta + I_y \sin \delta)$$

と書くことができる . ここで δ は回転磁場の位相で , 回転座標系の x 方向と回転磁場の方向のなす角度である . このハミルトニアンのもとでの時間発展は

$$\sigma(+) = \exp\{-i\omega_1 t (I_x \cos \delta + I_y \sin \delta)\} \sigma(-) \exp\{i\omega_1 t (I_x \cos \delta + I_y \sin \delta)\}$$

となる . 回転磁場が時間間隔 t の間パルス状に印加されると , それは β パルス ($\beta = \omega_1 t$) となる . 位相が $\delta = 0$ の時には , 回転磁場の方向と回転座標系の x 軸が一致するので , γ が正の場合 , β は負になり , x 軸の回りに , 左回りに $|\beta|$ だけ回転させるパルスになる .

第 3 章 2 節の定義によれば , $|\beta|_x$ パルスである . $\delta = \pi/2, \pi, 3\pi/2$ に対して , それ

それ、 $|\beta|_y$, $|\beta|_x$, $|\beta|_y$ パルスとなる。 $|\beta|_x$ パルスは $|\beta|_{-x}$ パルスと同じである。

$$\exp(-i\beta I_x)I_x \exp(i\beta I_x) = I_x$$

$$\exp(-i\beta I_x)I_y \exp(i\beta I_x) = I_y \cos \beta + I_z \sin \beta$$

$$\exp(-i\beta I_x)I_z \exp(i\beta I_x) = I_z \cos \beta - I_y \sin \beta$$

である。

これを

$$I_x \xrightarrow{\beta I_x} I_x \quad (4.4.7a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta I_x} I_y \cos \beta + I_z \sin \beta \quad (4.4.7b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta I_x} I_z \cos \beta - I_y \sin \beta \quad (4.4.7c)$$

と書く。 β_y パルスについても

$$I_x \xrightarrow{\beta I_y} I_x \cos \beta - I_z \sin \beta \quad (4.4.8a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta I_y} I_y \quad (4.4.8b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta I_y} I_z \cos \beta + I_x \sin \beta \quad (4.4.8c)$$

である。さらに一般化して、 β_z パルスについて

$$I_x \xrightarrow{\beta I_z} I_x \cos \beta + I_y \sin \beta \quad (4.4.9a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta I_z} I_y \cos \beta - I_x \sin \beta \quad (4.4.9b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta I_z} I_z \quad (4.4.9c)$$

である。 β_z パルスは高周波パルスではなく、静磁場方向のパルス磁場である。

任意の位相 δ の β パルスは、 xyz 軸系を z 軸の周りに δ 回転し、回転後の新しい x 方向に β パルスが作用し、最後に z 軸の周りに $-\delta$ 回転して元に戻したものと考える

$$I_x \xrightarrow{\beta[I_x \cos \delta + I_y \sin \delta]} -I_z \sin \beta \sin \delta + I_x (\cos \beta \sin^2 \delta + \cos^2 \delta) + I_y \sin^2 \frac{\beta}{2} \sin 2\delta \quad (4.4.10a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta[I_x \cos \delta + I_y \sin \delta]} I_z \sin \beta \cos \delta + I_x \sin^2 \frac{\beta}{2} \sin 2\delta + I_y (\cos \beta \cos^2 \delta + \sin^2 \delta) \quad (4.4.10b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta[I_x \cos \beta + I_y \sin \beta]} I_z \cos \beta + I_x \sin \beta \sin \delta - I_y \sin \beta \cos \delta \quad (4.4.10c)$$

である .

(B) 化学シフト

液体あるいは溶液状態の化合物のハミルトニアンは後述するように

$$H = \sum_k \omega_k I_{kz} + \sum_{k < l} J_{kl} I_{kz} I_{lz} \quad (4.4.11)$$

と書くことができる . 第 1 項は化学シフトによるゼーマン項である . この部分による核 k の時間発展は , (3.4.12) より

$$\exp(-i\omega_k I_{kz} t) I_{kx} \exp(i\omega_k I_{kz} t) = I_{kx} \cos \omega_k t + I_{ky} \sin \omega_k t$$

であるので ,

$$I_{kx} \xrightarrow{\omega_k I_{kz}} I_{kx} \cos \omega_k t + I_{ky} \sin \omega_k t \quad (4.4.12a)$$

$$I_{ky} \xrightarrow{\omega_k I_{kz}} I_{ky} \cos \omega_k t - I_{kx} \sin \omega_k t \quad (4.4.12b)$$

2 スピン演算子 $2I_{kx} I_{lx}$ の $(\omega_k I_{kz} + \omega_l I_{lz})$ のもとでの時間発展は , 異なる核のスピン演算子が可換であるので

$$2I_{kx} I_{lx} \xrightarrow{[\omega_k I_{kz} + \omega_l I_{lz}]} 2(I_{kx} \cos \omega_k t + I_{ky} \sin \omega_k t)(I_{lx} \cos \omega_l t + I_{ly} \sin \omega_l t)$$

となる .

(C) J 結合および双極子 双極子相互作用

スピン 1/2 の核 k と核 l の間の弱い J 結合のハミルトニアン ((4.4.11) の第 2 項) のもとでの時間発展は

$$I_{kx} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} I_{kx} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) + 2I_{ky} I_{lz} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.13a)$$

$$I_{ky} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} I_{ky} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) - 2I_{kx} I_{lz} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.13b)$$

また ,

$$2I_{kx} I_{lz} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} 2I_{kx} I_{lz} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) + I_{ky} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.14a)$$

$$2I_{ky} I_{lz} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} 2I_{ky} I_{lz} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) - I_{kx} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.14b)$$

である．これは以下のようにして示すことができる．

$$f(\theta) = \exp(-i\theta I_{1z} I_{2z}) I_{1x} \exp(i\theta I_{1z} I_{2z})$$

とおく．両辺を θ で微分すると

$$f'(\theta) = \exp(-i\theta I_{1z} I_{2z}) I_{1y} I_{2z} \exp(i\theta I_{1z} I_{2z})$$

$I_z^2 = \frac{1}{4}$ であるので

$$f''(\theta) = -\frac{1}{4} f(\theta)$$

これから

$$f(\theta) = A \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + B \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

が得られる． $f(0) = A = I_{1x}$, $f'(0) = \frac{B}{2} = I_{1y} I_{2z}$ より(4.4.13)が示される．同じ手法で

(4.4.14)も示すことができる．

第5章1節で述べるように、核1と核2の双極子-双極子相互作用のハミルトニアンは高磁場のもとで

$$H_D = \hbar\omega_D(3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2)$$

と表すことができる．

$$\begin{aligned} 3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 &= 3I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}\{(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 - \mathbf{I}_1^2 - \mathbf{I}_2^2\} \\ &= 3I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}F(F+1) + \frac{3}{4} \end{aligned}$$

第2項以下はc数なので、このハミルトニアンのもとでの時間発展は

$$J = 3\omega_D \tag{4.4.15}$$

としたときの、 J 結合のもとでの時間発展と同じになる．

(D) スピン1の軸対称四重極相互作用

第5章2節で述べるように、軸対称の四重極相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = \hbar\omega_Q(I_z^2 - \frac{1}{3}\mathbf{I}^2)$$

と書くことができる．双極子-双極子相互作用の場合と同じく、時間発展は第1項のみできまる．

$$f(\theta) = \exp(-i\theta I_z^2) I_x \exp(i\theta I_z^2)$$

とおくと

$$\frac{df(\theta)}{d\theta} = \exp(-i\theta I_z^2)(-iI_z^2 I_x + I_x iI_z^2)\exp(i\theta I_z^2) = \exp(-i\theta I_z^2)(I_y I_z + I_z I_y)\exp(i\theta I_z^2)$$

さらに,

$$\frac{d^2 f(\theta)}{d\theta^2} = \exp(-i\theta I_z^2)\{-iI_z^2\{(I_y I_z + I_z I_y) + (I_y I_z + I_z I_y)iI_z^2\}\exp(i\theta I_z^2)$$

スピン 1 について大括弧内を(2.3.3)を用いて計算すると I_x になるので,

$$\frac{d^2 f(\theta)}{d\theta^2} = -\exp(-i\theta I_z^2)I_x \exp(i\theta I_z^2) = -f(\theta)$$

したがって,

$$f(\theta) = A \cos \theta + B \sin \theta$$

と書くことができる.

$$f(0) = A = I_x$$

$$f'(0) = B = (I_y I_z + I_z I_y)$$

から,

$$\exp(-i\theta I_z^2)I_x \exp(i\theta I_z^2) = I_x \cos \theta + (I_y I_z + I_z I_y) \sin \theta$$

である. 同様に

$$\exp(-i\theta I_z^2)I_y \exp(i\theta I_z^2) = I_y \cos \theta - (I_x I_z + I_z I_x) \sin \theta$$

である. 時間発展は

$$I_x \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} I_x \cos \omega_Q t + (I_y I_z + I_z I_y) \sin \omega_Q t \quad (4.4.16a)$$

$$I_y \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} I_y \cos \omega_Q t - (I_x I_z + I_z I_x) \sin \omega_Q t \quad (4.4.16b)$$

$$(I_y I_z + I_z I_y) \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} (I_y I_z + I_z I_y) \cos \omega_Q t - I_x \sin \omega_Q t \quad (4.4.16c)$$

$$(I_x I_z + I_z I_x) \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} (I_x I_z + I_z I_x) \cos \omega_Q t + I_y \sin \omega_Q t \quad (4.4.16d)$$

となる.

スピン 1/2 の核に対して高周波磁場パルス, 化学シフト, J 結合によるスピン演算子の時間発展がコンピュータソフトウェア Mathematica の上で計算できる POMA という

プログラムが開発されている[4] .

文献

- 1) C. Kittel, “Elementary Statistical Physics”, John & Wiley, New York, 1958.
- 2) O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst, *Progr. NMR Spectroscopy* **16**, 163(1983).
- 3) U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 74(1957).
- 4) P. Guntert, N. Schefer, G. Otting, and K. Wüthrich, *J. Magn. Reson.* **101**, 103(1993).

第5章 相互作用

5.1 双極子 - 双極子相互作用

実際に NMR を観測する試料はただ 1 個の核スピンではなく、多数の核の集合体である。そのような集合体においてはさまざまな相互作用が存在するが、そのうち核スピン間の双極子 - 双極子相互作用と核の近くの電子が作る電場勾配と核四重極モーメントとの相互作用が重要である。

モーメント $\mu_1 = \gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1$, $\mu_2 = \gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2$ の 2 つの磁気双極子が距離 r_{12} はなれてあるとき、相互作用のハミルトニアンは

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left\{ \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - \frac{3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\} \quad (5.1.1)$$

で与えられる。さらにこれら 2 つの磁気双極子が z 方向を向いた静磁場 \mathbf{B}_0 中にあるときにはゼーマン相互作用も加えて、全ハミルトニアンは

$$H = -\hbar B_0 (\gamma_1 I_{1z} + \gamma_2 I_{2z}) + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left\{ \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - \frac{3(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\} \quad (5.1.2)$$

となる。エネルギー準位はこのハミルトニアンの固有値であるが、静磁場が大きく第 1 項のゼーマン相互作用が第 2 項の双極子 - 双極子相互作用に比べて大きい場合(強磁場近似)には、第 2 項を摂動として取り扱い、近似的にエネルギー準位を求めることができる。

(5.1.1)を展開して

$$H_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (5.1.3)$$

と 6 つの項に分ける。ベクトル r_{12} と静磁場のなす角を θ , 方位角を ϕ とすると、 A, B, C, D, E, F は

$$A = I_{1z} I_{2z} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (5.1.4a)$$

$$B = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_{1+} I_{2-} + I_{1-} I_{2+}) = \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \theta) (I_{1z} I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \quad (5.1.4b)$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi} (I_{1z} I_{2+} + I_{1+} I_{2z}) = D^* \quad (5.1.4c)$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta^{-2i\phi} I_{1+} I_{2+} = F^* \quad (5.1.4d)$$

で与えられる． B をフリップフロップ項あるいは相互反転項と言うことがある．

(A) 同種核スピン

ゼーマン相互作用が大きいときには静磁場の方向がよい量子化の方向になる．2つのスピンの合成による全スピン量子数は $I = I_1 + I_2, I_1 + I_2 - 1, \dots, |I_1 - I_2|$ の値をとる．この2スピン系の状態を全スピン量子数 I とその磁気量子数 m_I を用いて、 $|I, m_I\rangle$ で表す．2つのスピンのともにプロトンのような同じ種類の核で、スピンの $1/2$ の場合には、全スピン量子数が1の三重項状態 (triplet state) $|1, 1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$ 、 $|1, 0\rangle = \{|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle\}/\sqrt{2}$ 、 $|1, -1\rangle = |\beta\beta\rangle$ と、全スピン量子数が0の一重項状態 (singlet state) $|0, 0\rangle = \{|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle\}/\sqrt{2}$ が存在する．ここで α と β はそれぞれ $|1/2\rangle$ と $|-1/2\rangle$ 状態を表し、 $|\alpha\beta\rangle$ 等は前が核1の、後が核2の状態を表す．それぞれの状態におけるエネルギーは、1次近似でこれらの状態でのハミルトニアンに対角要素である．対角要素は A と B から得られ、

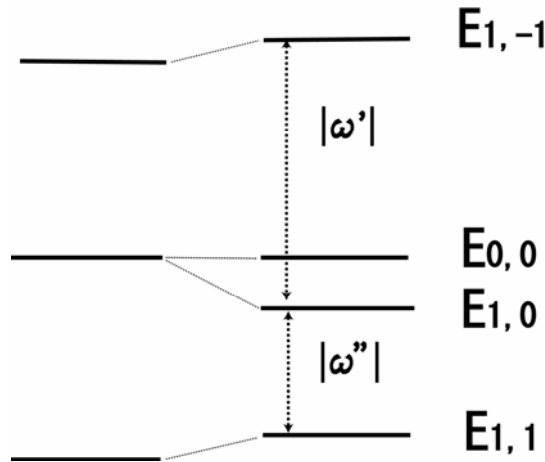


図 5.1 スピン $1/2$ の2つのスピンの双極子-双極子相互作用しているときのエネルギー準位

$$E_{1,1} = -\gamma\hbar B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.5a)$$

$$E_{1,0} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.5b)$$

$$E_{1,-1} = \gamma\hbar B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.5c)$$

$$E_{0,0} = 0 \quad (5.1.5d)$$

ここで, $\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$, $r = r_{12}$ である. 図 5.1 にエネルギー準位を示す. ハミルトニアン
の $A+B$ の部分を永年部分 (secular part) という.

これらの状態間の遷移が共鳴周波数になるが, 選択則から一重項と三重項の間の遷移
は許されず, 三重項状態の間で磁気量子数の変化が ± 1 の遷移のみが許される. したが
って, $|1,0\rangle$ と $|1,-1\rangle$ の間, $|1,1\rangle$ と $|1,0\rangle$ の間の遷移のみが起こる. (3.4.12) から, $k+1$
から k への遷移確率は $I(I+1) - k(k+1)$ に比例するので, この 2 つの遷移に対する遷
移確率は等しい. 強度の等しい 2 本の共鳴線が

$$\omega' = \frac{1}{\hbar}(E_{1,0} - E_{1,-1}) = -\gamma B_0 - \alpha(1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.6a)$$

$$\omega'' = \frac{1}{\hbar}(E_{1,1} - E_{1,0}) = -\gamma B_0 + \alpha(1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.6b)$$

$$\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\gamma^2 \hbar}{4r^3} \quad (5.1.6c)$$

のところに現れる. これを Pake ダブレットという.

粉末試料では色々な r の方向をもつプロトン対からのスペクトルの重ね合わせが観
測される. スペクトルの中心からの周波数を ω として, 線形 (line-shape) を $g(\omega)$ とす
れば, $g(\omega)d\omega$ は ω と $\omega+d\omega$ の間に共鳴を起こすプロトン対の数に比例する. プロトン
対ベクトル r の終端は球面上に均一に分布するので, r が θ と $\theta+d\theta$ の間にあるプロトン
対の数は $\sin\theta d\theta$ に比例する. したがって, $g(\omega)d\omega \propto \sin\theta d\theta$

である.

$|1,-1\rangle$ と $|1,0\rangle$ の遷移については, $g(\omega')d\omega' = g(\omega') | -6\alpha \cos\theta \sin\theta d\theta | \propto \sin\theta d\theta$ から

$$g(\omega') \propto \frac{1}{|\cos\theta|} \quad (5.1.7)$$

なので, ω' は $-\alpha$ から 2α まで変化し,

$$g(\omega') \propto \left(\frac{\omega'}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.1.8a)$$

一方, $|1,1\rangle$ と $|1,0\rangle$ の遷移については, ω'' は -2α から α まで変化し

$$g(\omega'') \propto \left(-\frac{\omega''}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.1.8b)$$

である. 全体のスペクトルは

$$g(\omega) \propto \left(-\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (-2\alpha < \omega < -\alpha)$$

$$g(\omega) \propto \left(-\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (-\alpha < \omega < \alpha)$$

$$g(\omega) \propto \left(\frac{\omega}{\alpha} + 1\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\alpha < \omega < 2\alpha) \quad (5.1.9)$$

で与えられる。

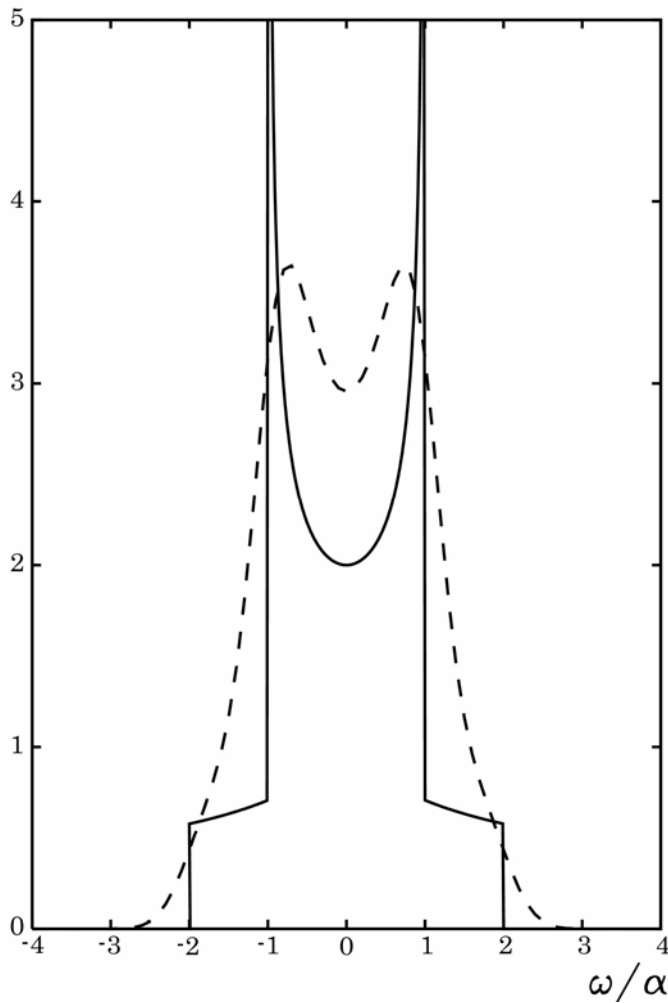


図 5.2 双極子 双極子相互作用するスピン 1/2 の 2 スピン系についての粉末試料スペクトル実線は(5.1.9)による理論曲線．破線は線幅が 0.3α のガウス関数とのたたみ込み

図 5.2 に粉末試料の Pake ダブルレットを示す．2 つの共鳴の間隔は 2α で、プロトンでは数 10KHz の程度である．実際の試料では孤立した 2 スピン系ではなく、遠くのスピンの弱い相互作用もある．したがって、それぞれのスピン対から生ずる共鳴線は広

がっている．この広がりをガウス関数と仮定して， $g(\omega)$ とのたたみ込みを計算した結果が実線である．Pake は石膏中の結晶水の共鳴を観測することによって，プロトン間距離を $r = 1.58 \text{ \AA}$ と求めた．

双極子 双極子相互作用が幅の広いスペクトルとなって現れるのはプロトン対の方向が時間とともに変わらず一定の場合で，このような系を不動格子 (rigid lattice) という．液体状態のようにプロトン対がランダムに等方的に速く向きを変える場合には， $\cos^2 \theta$ の時間平均が $1/3$ になるので，双極子 双極子相互作用は消えて，シャープな 1 本の共鳴を示す．どの程度の速さなら平均化されるかの目安は，プロトン対がある方向にとどまっている時間 (運動の相関時間という) τ_c が不動格子におけるスペクトルの間隔 2α の逆数より小さくなる程度に速いことである．液体や溶液では分子が速く運動しているので，双極子 双極子相互作用はスペクトルから消える．しかし，消えた双極子

双極子相互作用は核磁気共鳴と関係なくなったわけではなく，核磁気緩和の T_1 , T_2 の主な原因になる．

(B) 異種核スピン

^{13}C とプロトンのようなスピン $1/2$ で異種核の 2 スピン系の場合を考える．プロトンを 1, ^{13}C を 2 とし，基底状態として $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$ と $|\beta\beta\rangle$ をとる．前はプロトン，後は ^{13}C の状態を表す．1 次近似で対角要素は A 項のみからで，そのエネルギーは

$$E_{\alpha\alpha} = -(\gamma_1 + \gamma_2)\hbar B_0 / 2 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10a)$$

$$E_{\alpha\beta} = (-\gamma_1 + \gamma_2)\hbar B_0 / 2 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10b)$$

$$E_{\beta\alpha} = (\gamma_1 - \gamma_2)\hbar B_0 / 2 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10c)$$

$$E_{\beta\beta} = (\gamma_1 + \gamma_2)\hbar B_0 / 2 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar^2}{4r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.10d)$$

$|\alpha\alpha\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ の間および $|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\beta\rangle$ の間の遷移はプロトンの遷移で

$$\omega_H^1 = \frac{1}{\hbar} (E_{\alpha\alpha} - E_{\beta\alpha}) = -\gamma_1 B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.11a)$$

$$\omega_H^2 = \frac{1}{\hbar} (E_{\alpha\beta} - E_{\beta\beta}) = -\gamma_1 B_0 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2\hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.11b)$$

の 2 本の共鳴線が現れる． $|\alpha\alpha\rangle$ と $|\alpha\beta\rangle$ の間および $|\beta\alpha\rangle$ と $|\beta\beta\rangle$ の間の遷移は ^{13}C の

遷移で

$$\omega_C^1 = \frac{1}{\hbar}(E_{\alpha\alpha} - E_{\alpha\beta}) = -\gamma_2 B_0 + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.12a)$$

$$\omega_C^2 = \frac{1}{\hbar}(E_{\beta\alpha} - E_{\beta\beta}) = -\gamma_2 B_0 - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar}{2r^3} (1 - 3\cos^2 \theta) \quad (5.1.12b)$$

となる．エネルギー準位と遷移を図 5.3 に示す．

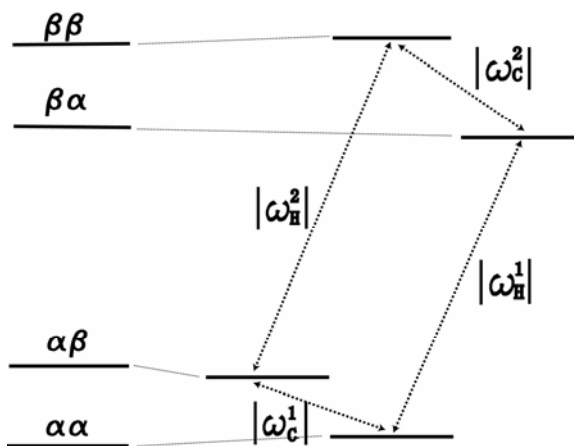


図 5.3 双極子 双極子相互作用している ^1H ^{13}C の2 スピン系のエネルギー準位

ここで，(5.1.10)および(5.1.11)で $\gamma_1 = \gamma_2$ としても，等核スピンの場合にならないことに注意しよう．違いは異種核スピンのフリップフロップ項を考慮していないことによる．等核スピンでは $|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ の状態が等しいので，状態の混合がおこる．

5.2 核四重極相互作用

核の電荷とそのまわりを取り巻く電子との間には静電的な相互作用がある．一見，静電相互作用は磁気共鳴に無関係のように見えるが，原子核が真ん丸い球ではなく，球対称からずれた電荷分布をしているときには，磁気共鳴と密接な関係をもつ．原子核の電荷密度を ρ_n ，原子核を取り巻く電子が作る静電ポテンシャルを V とすると，原子核と電子の古典的な静電相互作用のエネルギーは，原子核の中心を原点とした適当なデカルト座標系 (x, y, z) で

$$W = \int \rho_n(x, y, z)V(x, y, z)d\tau \quad (5.2.1)$$

と書くことができる．核は極めて小さく，核の広がり範囲でポテンシャルの変化は緩

やかと考え、ポテンシャルを原点のまわりに展開して2次の項までとると

$$V(x, y, z) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_0 y + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_0 z + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 y^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 z^2 \right. \\ \left. + 2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\right)_0 xy + 2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z}\right)_0 yz + 2\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}\right)_0 zx \right\} \quad (5.2.2)$$

これを上式に代入すると、

$$W = ZeV_0 - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} E_{\alpha} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} [V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \rho_n d\tau] \quad (5.2.3)$$

と書くことができる。ここで $\alpha = x, y, z$ である。 e をプロトンの電荷、 Z を原子番号として

$$Ze = \int \rho_n d\tau \quad (5.2.4)$$

は核の全電荷で、

$$\mu_{\alpha} = \int \rho_n x_{\alpha} d\tau \quad (5.2.5)$$

は核の電気双極子モーメントを表す。 x_{α} は x, y, z を表す。 V_0 は原点における静電ポテンシャルで、

$$E_{\alpha} = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}}\right)_0 \quad (5.2.6)$$

は原点における電場である。(5.2.3)の第1項は核を点電荷と考えたときの静電相互作用エネルギーで、第2項は電気双極子と電場との相互作用である。核は中心対称をもつので(波動関数について言えば定まったパリティをもつので)電気双極子をもたない。したがって、第2項は消える。

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2)\rho_n d\tau \quad (5.2.7)$$

は核の電気四重極モーメントのテンソルを表す。これは電荷分布の球対称からのずれを表している。

$$V_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}}\right)_0 \quad (5.2.8)$$

は原点における電場勾配のテンソルである。原子核の中心に電子の電荷がないとすると、 V はラプラス方程式をみたすので、(5.2.3)の最後の項は消える。

核と電子の静電相互作用で、核の配向によって変化する部分は

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \quad (5.2.9)$$

となる．これを核四重極相互作用という．

いま，核は A 個のプロトンを含むとし，座標を x_i, y_i, z_i で表す．積分を個々の核子についての和で置き換えて改めて $Q_{\alpha\beta}$ を量子力学の演算子とすると

$$Q_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^A e(3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2) \quad (5.2.10)$$

$(3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2)$ は 2 階の規約テンソル(座標の関数)の線形結合で表すことができる．

一方， $3\frac{(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha)}{2} - \delta_{\alpha\beta}I^2$ も 2 階の規約テンソル(角運動量の関数)の線形結合である．Wigner-Eckart の定理によれば，角運動量 I とその z 成分を m として，前者の $|Im\rangle$ と $|Im'\rangle$ の行列要素は後者の行列要素に m に依存しない定数 C をかけたものに等しい．すなわち，

$$\langle Im\eta | e\sum_i (3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2) | Im'\eta \rangle = \langle Im\eta | (3\frac{(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha)}{2} - \delta_{\alpha\beta}I^2) | Im'\eta \rangle C \quad (5.2.11)$$

ここで η は他の量子状態を表す．この関係を用いると， $(3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2)$ の行列要素を

$3\frac{(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha)}{2} - \delta_{\alpha\beta}I^2$ の行列要素から求めることができる． C は $m = m' = I$ として以

下のようにしてきめる．

$$\langle II\eta | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | II\eta \rangle = \langle II\eta | (3I_z^2 - I^2) | II\eta \rangle C = CI(2I-1) \quad (5.2.12)$$

$$eQ = \langle II\eta | e\sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | II\eta \rangle \quad (5.2.13)$$

とにおいて，

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)} \quad (5.2.14)$$

である． Q のことを電気四重極モーメントという．スピン I が 1 以上でないと四重極モーメントをもたない．

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} \left\{ \frac{3}{2}(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta}I^2 \right\} \quad (5.2.15)$$

座標軸 (X, Y, Z) を電場勾配テンソルの主軸方向にとり， Z 軸を最大電場勾配方向とする．

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \{V_{XX}(3I_X^2 - I^2) + V_{YY}(3I_Y^2 - I^2) + V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2)\} \quad (5.2.16)$$

ラプラス方程式 $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$

から

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \{V_{ZZ}(3I_Z^2 - I^2) + (V_{XX} - V_{YY})(I_X^2 - I_Y^2)\} \quad (5.2.17)$$

$$eq = V_{ZZ} \quad (5.2.18)$$

$$\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ} \quad (5.2.19)$$

とにおいて、核四重極相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)\} \quad (5.2.20)$$

と書くことができる。 q を電場勾配、 η を非対称性パラメータという。核のまわりが軸対称の場合には $\eta = 0$ で簡単になる。核のまわりの電子分布が立方対称以上の対称性をもつ場合には電場勾配が 0 になるので四重極相互作用はない。

核の電荷分布の球対称からのずれである電気四重極が角運動量と結びつくことは原子中の電子の分布と対応させて次のように理解される。原子中の電子は軌道角運動量 hl をもち、 $l=0$ の s 電子、 $l=1$ の p 電子、 $l=2$ の d 電子等が存在する。このうち $l=0$ の s 電子は球対称の分布をしているが、 $l \geq 1$ の電子の分布は球対称からずれる。原子核でも同様に、角運動量 I が 1 以上の核では核の電荷分布が球対称からずれ、電気四重極を持つと考えればよい。核が角運動量を持つと、核の電荷分布は角運動量の方向を軸として軸対称になる。つまり、核の電荷分布は回転楕円体ようになる。軸方向を z 軸とすると $\sum z_i^2$ は軸方向の電荷の広がりを表す。同様に $\sum x_i^2 = \sum y_i^2$ は軸に垂直方向の広がりである。その差の差の 2 倍、 $2\sum(z_i^2 - x_i^2) = \sum(3z_i^2 - r_i^2)$ が電気四重極モーメントで、 y 軸方向との差も同じである。したがって、1つの量 Q で四重極テンソルを表すことができる。

5.3 四重極相互作用によるゼーマンエネルギーの分裂

核四重極モーメントをもつスピン I の核を静磁場 B_0 においたときのハミルトニアンは

$$H = -\gamma \hbar \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I} + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{3I_Z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2)\} \quad (5.3.1)$$

と書ける。ここで座標軸 X, Y, Z は電場勾配テンソルの主軸方向である。このハミルトニアンのエネルギーの固有値を求めてみよう。厳密に解くことはきわめて難しい。そ

ここで $\eta=0$ 電場勾配が軸対称と仮定する．さらに，静磁場が大きくゼーマン項が四重極相互作用に比べて大きい場合を考える．静磁場方向 (z 軸方向) がよい量子化の方向になる． Z 方向と静磁場の方向 (z 軸方向) のなす角度を θ ， y 軸を Y 軸方向にとると，

$$I_z = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta$$

$\eta=0$ とした(5.3.1)に入れて整理すると， x, y, z 座標系で表したハミルトニアンは

$$H = -\gamma \hbar B_0 I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (3I_z^2 - I(I+1)) \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta (I_z (I_+ + I_-) + (I_+ + I_-) I_z) + \frac{3}{4} \sin^2 \theta (I_+^2 + I_-^2) \right\} \quad (5.3.2)$$

ゼーマン項を非摂動ハミルトニアン，四重極相互作用を摂動として取り扱う．四重極相互作用はしばしばかなり大きいので 2 次の摂動まで必要になる．0 次，1 次，2 次のエネルギーの寄与をそれぞれ $E_m^{(0)}$ ， $E_m^{(1)}$ ， $E_m^{(2)}$ とし

$$\omega_Q = \frac{3e^2 q Q}{\hbar 2I(2I-1)} \quad (5.3.3)$$

とおくと

$$E_m^{(0)} = \hbar \omega_0 m \quad (5.3.4)$$

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{2} \hbar \omega_Q \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \left\{ m^2 - \frac{I(I+1)}{3} \right\} \quad (5.3.5)$$

$$E_m^{(2)} = \hbar \frac{\omega_Q^2}{8\omega_0} m \left\{ \cos^2 \theta \sin^2 \theta (8m^2 - 4I(I+1) + 1) + \frac{1}{4} \sin^4 \theta (-2m^2 + 2I(I+1) - 1) \right\} \quad (5.3.6)$$

である．

m から $m-1$ の遷移の周波数 ω_m は $\omega_m = \frac{(E_m - E_{m-1})}{\hbar}$ から求めることができる．1 次摂

動の範囲では

$$\omega_m = \omega_0 + \omega_Q \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \left(m - \frac{1}{2} \right) \quad (5.3.7)$$

$I=1$ の核では， $1, 0$ および $0, -1$ に対応して，間隔 $\omega_Q \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}$ はなれた 2 本の共

鳴線が現れる．粉末試料では 2 プロトン系の場合と同じ図 5.3 のようなスペクトルを与える．半整数のスピンの持つ核では，(3.5.12)より，スピン $3/2$ で強度比 3:4:3 の 3 本線，

スピン 5/2 で 5:8:9:8:5 の 5 本線が現れる。1/2 -1/2 の遷移によるスペクトルの中央線は θ によらず周波数のシフトはないので、粉末試料でもシャープである。外側に現れる共鳴線は粉末試料では広い範囲にわたって広がるため、観測が困難である。

四重極相互作用が大きくなると、2 次の摂動を考える必要がある。 m から $m-1$ への遷移の周波数のずれは

$$\omega_m^{(2)} = -\frac{\omega_Q^2}{8\omega_0} \sin^2 \theta \left\{ \frac{3}{2} (1 - 17 \cos^2 \theta)(m^2 - m) - \frac{1}{2} I(I+1)(1 - 9 \cos^2 \theta) + \frac{3}{4} (1 - 13 \cos^2 \theta) \right\} \quad (5.3.8)$$

中央線について 2 次のシフトは

$$\omega_m^{(2)} = \frac{\omega_Q^2}{16\omega_0} \sin^2 \theta (1 - 9 \cos^2 \theta) \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \quad (5.3.9)$$

で与えられる。これは角度に依存するので粉末試料の中央線を広げる原因になる。

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (5.3.10)$$

を核四重極結合定数と言う。これは数 MHz である。 ω_Q と

$$\omega_Q = \frac{6\pi C_Q}{2I(2I-1)} \quad (5.3.11)$$

で結ばれる。

第6章 相互作用

6.1 核と電子の磁気的な相互作用

第5章で核の磁気双極子間の双極子-双極子相互作用および核の電荷と電子の作る電場の静電相互作用を考えた。そのほかの相互作用として、核の磁気モーメントが作る磁場と電子との相互作用がある。この相互作用から化学シフトとスピン-スピン相互作用（スピン結合）が生ずる。これらは通常極めて小さいので、双極子-双極子相互作用や四重極相互作用が消える液体状態でないと観測されない。

外部磁場 B_0 の中におかれた A 個の核子と N 個の電子からなる分子のハミルトニアンを考える。原子核は静止しているとする。ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}_i^0 + e \sum_{k=1}^A \mathbf{A}_i^k)^2 + 2\beta \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^0 + 2\beta \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^A \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^k + V \\ &+ H_Z + H_D + H_Q + H_{em} \\ &= V + T + D + Z_L + O_1 + O_2 + O_3 + Z_S + S_1 + S_2 + H_Z + H_D + H_Q + H_{em} \end{aligned} \quad (6.1.1)$$

と書くことができる。ここで、 V はスカラーポテンシャル、 H_Z は核の磁気モーメントと外部磁場とのゼーマン相互作用、 H_D は核間の双極子-双極子相互作用、 H_Q は核と電子の静電相互作用、 H_{em} は電子間の磁気相互作用である。 m 、 e は電子の質量、電荷、 β はボーア磁子、 \mathbf{p}_i と \mathbf{s}_i は i 番目の電子の運動量とスピン、 $\mathbf{A}_i^0 = \frac{1}{2} [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i]$ は位置 \mathbf{r}_i にある i 番

目の電子に作用する外部磁場のベクトルポテンシャル、 $\mathbf{A}_i^k = \frac{\mu_0}{4\pi} [\boldsymbol{\mu}_k \times \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3}]$ は k 番目の核の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_k$ が i 番目の電子の位置 \mathbf{r}_{ki} に作るベクトルポテンシャルである。

上式の2乗の部分を展開して、

$$T = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (6.1.2)$$

は電子の運動エネルギー、

$$D = \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{A}_i^0)^2 \quad (6.1.3)$$

は電子の反磁性エネルギーである。第1項と第2項の交差項

$$Z_L = \frac{e}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i^0 + \mathbf{A}_i^0 \cdot \mathbf{p}_i) = \beta \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{L} \quad (6.1.4)$$

は電子の全軌道角運動量 $\mathbf{L} = \sum_i [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i] / \hbar$ による磁気モーメント $\beta \mathbf{L}$ から生ずるゼーマンエネルギーである．第1項と第3項の交差項

は電子の軌道角運動量 $\mathbf{l}_{ki} = \sum_i [\mathbf{r}_{ki} \times \mathbf{p}_i] / \hbar$ が作る磁気モーメントと核の磁気モーメントとの相互作用である．第2項と第3項の交差項は

$$O_1 = \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i \cdot \sum_{k=1}^A \mathbf{A}_i^k + \sum_{k=1}^A \mathbf{A}_i^k \cdot \mathbf{p}_i) = \frac{e}{m} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \sum_k \frac{\mu_k \cdot [\mathbf{r}_{ki} \times \mathbf{p}_i]}{r_{ki}^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \sum_i \sum_k \frac{\mu_k \cdot \mathbf{l}_{ki}}{r_{ki}^3} \quad (6.1.5)$$

となり，外部磁場 \mathbf{B}_0 と核の磁気モーメント μ_k の双方に対して1次式になっている．第3項の2乗は

となり，外部磁場 \mathbf{B}_0 と核の磁気モーメント μ_k の双方に対して1次式になっている．第3項の2乗は

$$O_2 = \frac{e^2}{2m} \sum_i (\mathbf{A}_i^0 \cdot \sum_k \mathbf{A}_i^k + \sum_k \mathbf{A}_i^k \cdot \mathbf{A}_i^0) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_k \sum_i [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i] \cdot [\mu_k \times \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3}] \quad (6.1.6)$$

となり，外部磁場 \mathbf{B}_0 と核の磁気モーメント μ_k の双方に対して1次式になっている．第3項の2乗は

3項の2乗は

$$O_3 = \frac{e^2}{2m} \sum_i \sum_k \sum_{k'} \mathbf{A}_i^k \cdot \mathbf{A}_i^{k'} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m} \sum_i \sum_k \sum_{k'} \frac{\mu_k \times \mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3} \cdot \frac{\mu_{k'} \times \mathbf{r}_{k'i}}{r_{k'i}^3} \quad (6.1.7)$$

で，2つの核の磁気モーメント μ_k と $\mu_{k'}$ の双方に対して1次式である．(6.1.1)の第2項

$$Z_S = 2\beta \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^0 = 2\beta (\sum_i \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_0 \quad (6.1.8)$$

は全電子スピンと静磁場のゼーマン相互作用で，通常 NMR で扱う反磁性物質では消える．最後の項は

$$S_1 = 2\beta \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^A \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^k = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) 2\beta \sum_i \sum_k \mathbf{s}_i \cdot \left\{ -\frac{\mu_k}{r_{ki}^3} + \frac{3(\mu_k \cdot \mathbf{r}_{ki}) \mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^5} \right\} \quad (6.1.9)$$

となり，電子スピンと核の磁気モーメントの双極子-双極子相互作用である．核の位置で0でない存在確率をもつ s 電子を考慮して

$$S_2 = 2\beta \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^A \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^k = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{8\pi}{3}\right) 2\beta \sum_i \sum_k (\mathbf{s}_i \cdot \mu_k) \delta(\mathbf{r}_{ki}) \quad (6.1.10)$$

が付け加わる．

6.2 化学シフト

化学シフトは(6.1.1)のハミルトニアンで μ_k と \mathbf{B}_0 の積の形になった項から得られる[1]．

(6.1.1)で μ_k と B_0 に関する項は $H_Z, Z_L, O_1, O_2, O_3, S_1, S_2$ であるが, H_Z はすでに考えたので取り上げない. T, V の部分为非摂動ハミルトニアンとし, $Z_L, O_1, O_2, O_3, S_1, S_2$ を1次摂動の範囲で考える. 非摂動ハミルトニアンは電子の軌道運動に関するもので, その固有関数は電子軌道を表す波動関数である. Z_L, O_1, S_1, S_2 は電子による磁気モーメントを持たない反磁性物質では消える. O_2 は μ_k と B_0 の積の形になっている. O_2 の k 番目の核についての部分を O_{2k} と書くと

$$O_{2k} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_i [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i] \cdot [\boldsymbol{\mu}_k \times \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3}] \quad (6.2.1)$$

電磁気学のゲージ不変性により原点をどこに選んでも同じ結果が得られるので, k 番目の核に原点を選ぶ. そうすると r_{ki} は r_i と書いてもよいので

$$O_{2k} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_i [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i] \cdot [\boldsymbol{\mu}_k \times \frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3}] = \frac{e^2}{2m} \sum_i \{ (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{r}_i) - (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_i) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{B}_0) \} \quad (6.2.2)$$

である.

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{r}_i) - (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_i) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{B}_0) &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (\mu_{k\alpha} B_{0\beta}) \frac{1}{r_i} \delta_{\alpha\beta} - \mu_{k\alpha} x_{i\alpha} \frac{x_{i\beta}}{r_i^3} B_{0\beta} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{k\alpha} (\frac{1}{r_i} \delta_{\alpha\beta} - \frac{x_{i\alpha} x_{i\beta}}{r_i^3}) B_{0\beta} \end{aligned} \quad (6.2.3)$$

の関係を用いることにより ($\alpha, \beta = x, y, z$), 1次摂動に必要な O_{2k} の対角成分は

$$\begin{aligned} \langle 0 | O_{2k} | 0 \rangle &= \boldsymbol{\mu}_k \cdot \langle 0 | \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_i \begin{pmatrix} \frac{1}{r_i} - \frac{x_i^2}{r_i^3} & \frac{-x_i y_i}{r_i^3} & \frac{-x_i z_i}{r_i^3} \\ \frac{-y_i x_i}{r_i^3} & \frac{1}{r_i} - \frac{y_i^2}{r_i^3} & \frac{-y_i z_i}{r_i^3} \\ \frac{-z_i x_i}{r_i^3} & \frac{-z_i y_i}{r_i^3} & \frac{1}{r_i} - \frac{z_i^2}{r_i^3} \end{pmatrix} | 0 \rangle \cdot \mathbf{B}_0 \\ &= \boldsymbol{\mu}_k \cdot \Sigma_k^{dia} \cdot \mathbf{B}_0 \end{aligned} \quad (6.2.4)$$

となる. ここで, $|0\rangle$ は電子についての基底状態の波動関数で, 核の μ_k には無関係である. Σ_k^{dia} を遮蔽テンソルの反磁性項と呼ぶ.

液体など速い等方性の運動を行っている場合には, 上式は色々な方向について平均化されて, テンソル Σ_k^{dia} はスカラー σ_k^{dia} になる. 平均は対角和の1/3で与えられるので,

$$\sigma_k^{dia} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{3m} \sum_i \langle 0 | \frac{1}{r_i} | 0 \rangle \quad (6.2.5)$$

となる。 σ_k^{dia} は遮蔽定数の反磁性項と呼ばれる。これは外部磁場を減少させる方向に働く。

2次摂動まで考えると、 μ_k と B_0 の積の形は Z_L と O_L の部分からも生じる。分子の励起状態を $|n\rangle$ 、そのエネルギーを E_n として、

$$\begin{aligned} & \sum_{n>0} \frac{\langle 0 | Z_{Lk} | n \rangle \langle n | O_{Lk} | 0 \rangle + \langle 0 | O_{Lk} | n \rangle \langle n | Z_{Lk} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta^2 \sum_n \sum_i \frac{\langle 0 | \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{L} | n \rangle \langle n | \frac{\mu_k \cdot \mathbf{l}_i}{r_i^3} | 0 \rangle + \langle 0 | \frac{\mu_k \cdot \mathbf{l}_i}{r_i^3} | n \rangle \langle n | \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{L} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= \mu_k \cdot \Sigma_k^{para} \cdot \mathbf{B}_0 \end{aligned} \quad (6.2.6)$$

Σ_k^{para} の $\alpha\beta$ 要素は

$$(\Sigma_k^{para})_{\alpha\beta} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta^2 \sum_i \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | \frac{l_{i\alpha}}{r_i^3} | n \rangle \langle n | L_\beta | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0 | L_\alpha | n \rangle \langle n | \frac{l_{i\beta}}{r_i^3} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\}$$

である。

$$\Sigma_k = \Sigma_k^{dia} + \Sigma_k^{para} \quad (6.2.8)$$

を遮蔽テンソルという。 Σ_k^{para} のスカラー部分は

$$\sigma_k^{para} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{3} \beta^2 \sum_i \sum_n \frac{\sum_\gamma \{ \langle 0 | \frac{l_{i\gamma}}{r_i^3} | n \rangle \langle n | L_\gamma | 0 \rangle + \langle 0 | L_\gamma | n \rangle \langle n | \frac{l_{i\gamma}}{r_i^3} | 0 \rangle \}}{E_0 - E_n} \quad (6.2.9)$$

上の和の $\sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{E_0 - E_n}$ を単純に $-\frac{1}{\Delta E}$ で置き換える近似(平均エネルギー近似)をおこな

うと

$$\sigma_k^{para} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4}{3\Delta E} \beta^2 \sum_i \langle 0 | \mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{l}_i}{r_i^3} | 0 \rangle \quad (6.2.10)$$

(6.2.5)と(6.2.9)を合わせて

$$\sigma = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi 3m} \sum_i \langle 0 | \frac{1}{r_i} | 0 \rangle - \frac{\mu_0}{4\pi 3\Delta E} \beta^2 \sum_i \langle 0 | \mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{I}_i}{r_i^3} | 0 \rangle \quad (6.2.11)$$

これを遮蔽定数という。第2項は常磁性項と呼ばれる。遮蔽定数はゲージ不変であるが、その反磁性項、常磁性項それぞれはゲージに依存する。

(6.1.1)のハミルトニアン H_Σ の Z_L, O_1, O_2 は、分子の基底状態において、

$$H_\Sigma = \sum_k \boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{\Sigma}_k \cdot \mathbf{B}_0 \quad (6.2.12)$$

のように書くことができる。等方的な場合には、

$$H_\Sigma = \sum_k \sigma_k \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0$$

で、ゼーマンハミルトニアンと一緒にすると

$$H = -\sum_k (1 - \sigma_k) \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0 \quad (6.2.13)$$

となる。

化学シフトの理論的に計算値するには、詳しい励起状態の知識と、精度の高い分子軌道を必要とする。しかも、反磁性項と常磁性項の差となっているので、それぞれが大きな値の場合には大きな誤差を生ずる。そこでこれまでに得られた膨大なデータから抽出された経験則と近似計算による半経験的な法則が提案されている。

一般的に言って、プロトンの周りの電子密度が高いほど電子による遮蔽効果が大きく高磁場に現れ、周囲の電気陰性度が大きいほどプロトンの電子密度が減少し低磁場にシフトする。メチル基などの疎水基は 1ppm 近傍の高磁場に、カルボン酸のプロトンは 10-12ppm の低磁場に現れる。芳香環のプロトンは 7-8ppm 近傍の低磁場に現れる。これらの経験則をモデルによって説明しようと試みられている。たとえば芳香環プロトンの低磁場シフトは分子の磁気異方性(環電流効果は磁気異方性効果に含まれる)から説明される。プロトンの化学シフトのデータは色々な参考書[3,4,5]に示されている。

化学シフトは物質の熱力学的状態(温度, 圧力, 溶媒, 濃度等)によって変ることを忘れてはならない。

タンパク質の主鎖 CH プロトンの化学シフトは主鎖骨格のコンホメーションを反映することが知られている。主鎖が特定のコンホメーションをとらないで揺らいでいるランダム構造の時の値に比べて、アルファヘリックスとベータ構造の時には、それぞれ 0.38ppm ほど高磁場および低磁場方向へシフトする。これを化学シフト指数(CSI)と

いう[6,7] .

^{13}C の化学シフトの範囲はプロトンよりも広く約 250ppmにもわたる . これは炭素原子の電子数がプロトン多いためで , たとえばスピン 1/2 の ^{195}Pt では , その化学シフトの範囲は 1 万ppm以上にも及ぶ . ^{13}C の化学シフトのデータも前掲の参考書に示されている .

GrantとPaul[8]は色々なアルカン分子の ^{13}C 化学シフトを調べ , 炭素 k の化学シフトに対して次の経験的な加成則を提案した .

$$\delta_C(k) = B + \sum_l n_{kl} A_l + \sum_q S_{kq} \quad (6.2.14)$$

ここで B は定数 , n_{kl} は炭素 k から l 個の結合はなれた位置にある炭素の数 , A_l は l 結合はなれた位置にある炭素からの影響を示す定数 , S_{kq} は着目する炭素が 1 級 (1°) , 2 級 (2°) , 3 級 (3°) , 4 級 (4°) によって異なる補正項である . 表 6. 1 にCarmanら[9]がまとめた定数を示す . LindemanとAdams[10]も同様な加成則を提案している .

表 6. 1 分岐を持つアルカン分子の ^{13}C 化学シフトの加成性

$B = -2.35$	A_l	着目核 k	隣接核 q			
			(1°)	(2°)	(3°)	(4°)
α	8.85					
β	9.51					
γ	-2.34	1°	0	0	-0.96	-3.61
δ	0.28	2°	0	0	-2.11	-7.14
ε	0.03	3°	0	-3.04	-9.05	
		4°	-1.27	-8.24		

共鳴周波数が外部磁場に比例するのは 2 次摂動の範囲であって , もっと高次の項を考えると化学シフトは定数でない . 実際 , 化学シフトの磁場依存性が観測されている例がある .

固体試料の場合には , 遮蔽テンソルは一般に異方性を示す . この場合のスペクトルを考える . 静磁場が Z 方向にかかっているとき , σ_{ij} を遮蔽 (化学シフト) テンソルの成分とすると , ハミルトニアン H_S の異方性の遮蔽テンソルによる部分は

$$H_S = \gamma \hbar B_0 (\sigma_{xz} I_x + \sigma_{yz} I_y + \sigma_{zz} I_z) \quad (6.2.15)$$

と書くことができる . 静磁場が強い場合を考え , 永年項を与える第 3 項のみをとる . 化学シフトテンソル (以後遮蔽テンソルを化学シフトテンソルと呼ぶ) の主軸系と実験室系がオイラー角 (α, β, γ) で結ばれているとき (付録参照) , 主値を $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ とする

と

$$\sigma_{ZZ} = \sigma_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{33} \cos^2 \beta \quad (6.2.16)$$

である．全ハミルトニアンは

$$H = \hbar(\omega_0 - \omega_S)I_Z, \quad \omega_0 = -\gamma B_0$$

と書くことができる．周波数 ω_S はゼーマン周波数からのずれを表し

$$\omega_S = \omega_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \omega_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \omega_{33} \cos^2 \beta \quad (6.2.17)$$

である．化学シフトテンソルが δ_{33} 軸の周りに軸対称の時には， $\delta_{11} = \delta_{22}$ ， $\omega_{11} = \omega_{22}$ で

$$\omega_S = \omega_{11} \sin^2 \beta + \omega_{33} \cos^2 \beta = \omega_{11} + (\omega_{33} - \omega_{11}) \cos^2 \beta \quad (6.2.18)$$

となる． ω と $\omega + d\omega$ の間の共鳴強度を $I(\omega)d\omega$ とし，この周波数範囲に共鳴を与える核の化学シフトテンソルの主軸が立体角 Ω と $\Omega + d\Omega$ に見出す確率を $P(\Omega)d\Omega$ とすると

$$I(\omega)d\omega = (\Omega)d\Omega \quad (6.2.19)$$

粉末試料の場合，主軸はあらゆる方向に均一に分布していると考えると， $P(\Omega) = 1/4\pi$ であるので，

$$I(\omega)d\omega = P(\Omega)d\Omega$$

$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{d\Omega}{d\omega}$$

$$d\Omega = \sin \beta d\beta d\alpha$$

から，

$$I(\omega)d\omega = \frac{1}{4\pi} \sin \beta d\beta d\alpha$$

軸対称の場合， β が決まれば ω が定まる．強度は単位周波数当たりの半径 1 の球面上の環の面積の変化に比例するので

$$I(\omega)d\omega = \frac{1}{2} \sin \beta d\beta \quad (6.2.20)$$

となる．

$$\sin \beta = \pm \left(\frac{\omega_{33} - \omega}{\omega_{33} - \omega_{11}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

から

$$I(\omega) = \frac{1}{4} [(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{11})]^{-\frac{1}{2}} \quad (6.2.21)$$

を得る．

図 6. 1 に軸対称化学シフトテンソルをもつ粉末試料のスペクトルを示す．破線は

(6.2.21)の理論曲線で，実線はガウス分布でたたみ込みしたものである．

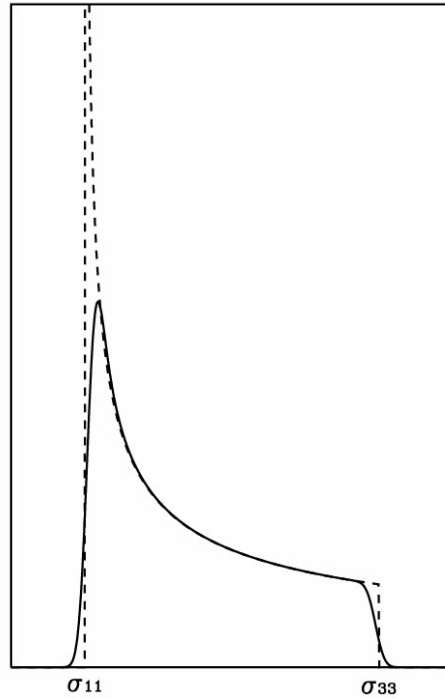


図 6.1 軸対称の化学シフトテンソルを持つ粉末試料のスペクトル 破線は(6.2.21)による共鳴線．実線は個々の共鳴線がガウス型の曲線としてたたみ込みをしたもの

軸対称でない場合には， ω は α と β の関数になる．

$$I(\omega, \beta) d\beta = \frac{1}{4\pi} \sin \beta d\beta d\alpha$$

$$I(\omega) = \int I(\omega, \beta) d\beta = \int \frac{1}{4\pi} \sin \beta \frac{d\alpha}{d\beta} d\beta$$

$$\cos \alpha = \pm \left[\frac{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22}) \cos^2 \beta}{(\omega_{22} - \omega_{11}) \sin^2 \beta} \right]^{1/2}$$

$$\sin \alpha = \pm \left[\frac{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11}) \cos^2 \beta}{(\omega_{22} - \omega_{11}) \sin^2 \beta} \right]^{1/2}$$

2つの場合に分けて考える． $\omega_{11} < \omega < \omega_{22} < \omega_{33}$ のとき

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} [(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)]^{-1/2} K(k)$$

$$k^2 = \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})}{(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)}$$

$K(k)$ は第1種の楕円積分である． $\omega_{11} < \omega_{22} < \omega < \omega_{33}$ のとき

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} [(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})]^{-\frac{1}{2}} K(k)$$

$$k^2 = \frac{(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)}{(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})} \quad (6.2.22)$$

である．

図6.2に異方性化学シフトによる粉末試料のスペクトルを示す．破線は(6.2.22)による理論曲線で，実線はガウス関数でコンボリューションしたものである．

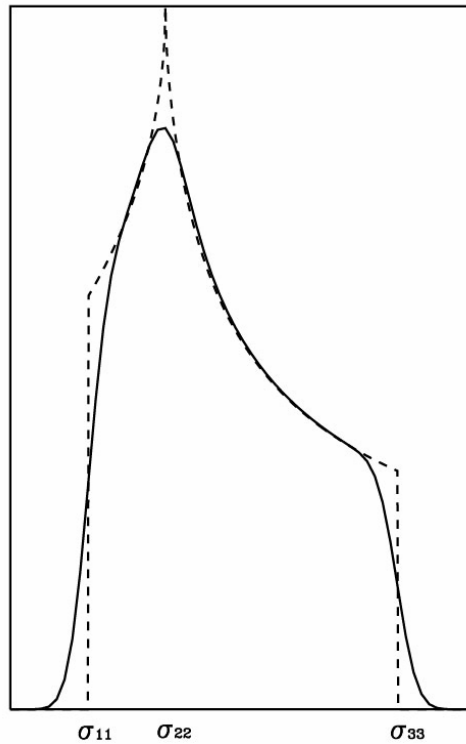


図6.2 異方性の化学シフトテンソルを持つ粉末試料のスペクトル 破線は(6.2.22)による共鳴線．実線は個々の共鳴線がガウス型の曲線としてたたみ込みをしたもの

6.3 J結合

(6.1.1)のハミルトニアンの子の基底状態についての期待値を求めると，核スピンの
 関して

$$H_J = \hbar \sum_{k > k'} \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{J}_{kk'} \cdot \mathbf{I}_{k'} \quad (6.3.1)$$

のように書くことができる部分が現れる[2]．これをJ結合，あるいは，スピン結合，スピンスピン相互作用，間接相互作用などと呼ばれる．ここで $J_{kk'}$ は k, k' 間の結合の強さを表すもので，一般にテンソルである．液体では平均化されて等方的になるので，スカラーになり

$$H_J = \hbar \sum_{k > k'} J_{kk'} \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{I}_{k'} \quad (6.3.2)$$

と書くことができる． $J_{kk'}$ を（等方性の）J結合定数という．

1次摂動で $\hbar \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}_{k'}$ のような形で残るものには O_3 がある． k と k' 核の部分は

$$\langle 0 | O_{3kk'} | 0 \rangle = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{2m} \sum_i \langle 0 | \frac{\gamma_k \hbar \mathbf{I}_k \times \mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3} \cdot \frac{\gamma_{k'} \hbar \mathbf{I}_{k'} \times \mathbf{r}_{k'i}}{r_{k'i}^3} | 0 \rangle = \sum_{\alpha \beta} \hbar I_{k\alpha} J_{\alpha\beta}^{(1a)}(kk') I_{k'\beta} \quad (6.3.3)$$

$$J_{\alpha\beta}^{(1a)}(kk') = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{2m} \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \sum_i \langle 0 | \frac{\mathbf{r}_{ki} \cdot \mathbf{r}_{k'i} \delta_{\alpha\beta} - x_{k'i\alpha} x_{ki\beta}}{r_{ki}^3 r_{k'i}^3} | 0 \rangle \quad (6.3.4)$$

等方性のJ結合は対角和の1/3で， kk' と $k'k$ を区別しなければ2倍になるので

$$J_{kk'}^{(1a)} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{2m} \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \frac{4}{3} \sum_i \langle 0 | \frac{\mathbf{r}_{ki} \cdot \mathbf{r}_{k'i}}{r_{ki}^3 r_{k'i}^3} | 0 \rangle \quad (6.3.5)$$

と書くことができる．この項は k と k' 核の磁気モーメントが1つの i 電子を介して相互作用するものである．この項は極めて小さい．なぜなら， i 電子が k 核の近くにある時には， k' 核から遠いからである．

2次摂動は O_1, S_1, S_2 の組み合わせから生ずる．このうち $(O_1:S_1), (O_1:S_2), (S_1:S_2)$ の項は消える．なぜなら，分子の基底状態ではスピンの固有値は0であるからである．

$(O_1:O_1)$ の部分は

$$\begin{aligned} \langle 0 | O_{1k} : O_{1k'} | 0 \rangle &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \right)^2 \hbar^2 \gamma_k \gamma_{k'} \sum_{ij} \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{I}_k \cdot \frac{\mathbf{I}_{ki}}{r_{ki}^3} | n \rangle \cdot \langle n | \mathbf{I}_{k'} \cdot \frac{\mathbf{I}_{k'j}}{r_{k'j}^3} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \right)^2 \hbar^2 \gamma_k \gamma_{k'} \sum_{\alpha \beta} \sum_{ij} \sum_n \frac{I_{k\alpha} \langle 0 | \frac{\mathbf{I}_{ki\alpha}}{r_{ki}^3} | n \rangle \cdot \langle n | \frac{\mathbf{I}_{k'j\beta}}{r_{k'j}^3} | 0 \rangle I_{k'\beta}}{E_0 - E_n} \\ &= \hbar \sum_{\alpha} \sum_{\beta} I_{k\alpha} J_{\alpha\beta}^{(1b)}(kk') I_{k'\beta} \end{aligned} \quad (6.3.6)$$

したがって、この部分からの等方性の J 結合は

$$J_{kk'}^{(1b)} = \frac{8}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \beta \right)^2 \hbar \gamma_k \gamma_{k'} \sum_{i,j} \sum_n \frac{\langle 0 | \frac{\mathbf{l}_{ki}}{r_{ki}^3} | n \rangle \cdot \langle n | \frac{\mathbf{l}_{k'j}}{r_{k'j}^3} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (6.3.7)$$

となる。この項は k と k' 核の磁気モーメントが i 電子と j 電子の軌道の励起状態を介して相互作用するものである。

($S_1: S_1$) からは

$$(0 | S_{1k} : S_{1k'} | 0) = \langle 0 | \left[-\frac{\mathbf{s}_i}{r_{ki}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ki})\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^5} \right] | n \rangle \cdot \langle n | \left[-\frac{\mathbf{s}_j}{r_{k'j}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{k'j})\mathbf{r}_{k'j}}{r_{k'j}^5} \right] | 0 \rangle \cdot \frac{(\frac{\mu_0}{4\pi})^2 (2\beta)^2 \gamma_k \gamma_{k'} \hbar^2 \sum_n \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{I}_{k'}}{E_0 - E_n} \quad (6.3.8)$$

この部分の等方性の J 結合は

$$J_{kk'}^{(2)} = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 (2\beta)^2 \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \sum_{i,j,n} \frac{\langle 0 | \left[-\frac{\mathbf{s}_i}{r_{ki}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ki})\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^5} \right] | n \rangle \cdot \langle n | \left[-\frac{\mathbf{s}_j}{r_{k'j}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{k'j})\mathbf{r}_{k'j}}{r_{k'j}^5} \right] | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (6.3.9)$$

である。この項は k と k' 磁気モーメントが i 電子と j 電子のスピンの双極子-双極子相互作用を介して相互作用するものである。

($S_2: S_2$) からは

$$(0 | S_{2k} : S_{2k'} | 0) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i,j,n} I_{k\alpha} \cdot \frac{(0 | s_{i\alpha} \delta(\mathbf{r}_{ki}) | n) (n | s_{j\beta} \delta(\mathbf{r}_{k'j}) | 0)}{E_0 - E_n} I_{k'\beta} \quad (6.3.10)$$

したがって、等方性の J 結合は

$$J_{kk'}^{(3)} = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 (2\beta)^2 \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \sum_{i,j,n} \frac{\langle 0 | s_i \delta(\mathbf{r}_{ki}) | n \rangle \cdot \langle n | s_j \delta(\mathbf{r}_{k'j}) | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (6.3.11)$$

と表される。2つの核スピン間の相互作用がフェルミの接触相互作用をする電子スピンを介して行われる。この項が J 結合定数に対して最も大きな寄与をする。

化学シフトの理論的計算と同様に J 結合定数の正確な理論的計算も困難であるが、実験的には多くのデータが得られている。 n 個の化学結合隔てた核種Aと核種Bの間の J 結合を ${}^n J_{AB}$ と書く。

sp^3 で結合した CH_2 の ${}^2 J_{\text{HH}}$ 結合定数 (geminal coupling constant) は約-11 から-15Hz程

度である．結合状態が sp^2 になると， $^2J_{HH}$ の値は0の方向に増え，符号が+になる場合もある．また， sp^3 の $^1HC - C^1H$ における $^3J_{HH}$ 結合定数（vicinal coupling constant）は2面角に依存するKarplus方程式[11,12]

$$^3J_{HH} = .5\cos^2\theta - 0.28, \quad 0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$$

$$^3J_{HH} = .5\cos^2\theta - 0.28, \quad 90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$$

で与えられる．4個以上の化学結合で隔てられた核間の結合定数は遠隔結合定数（long range coupling constant）と呼ばれる．H-C-C-C-H結合が平面W字型になっているとき， $^4J_{HH}$ は大きな値をとる（W則）．通常は小さく（数Hz以下），無視できる場合が多い． $^{13}C - ^1H$ の $^1J_{CH}$ については，結合が sp^3 ， sp^2 ， sp によって125Hz，160Hz，250Hz程度の値になることが知られている．

NMRで普通出発点として考えるハミルトニアン(6.2.13)，(6.3.2)は核の磁気モーメントと電子との相互作用のハミルトニアン(6.1.1)から摂動計算によって求めたものであることを注意しておこう．外部静磁場が大きい場合，ゼーマン相互作用 > 四重極相互作用 ~ > 双極子相互作用 > 磁気遮蔽（化学シフト）~ > スピン-スピン相互作用の順で小さくなり，四重極相互作用と双極子相互作用は分子が等方性の激しい運動を行う液体気体では消える．

文献

- 1) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699(1950).
- 2) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **91**, 303(1953).
- 3) R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus, "Introduction to NMR Spectroscopy", John Wiley & sons, Chichester, England, 1988, 竹内敬人訳, " 1H および ^{13}C NMR概説", 化学同人, 1993.
- 4) W. Kemp, "NMR in Chemistry— A Multinuclear Introduction", Macmillan Publishers, London, 1986, 山崎 昶訳, "やさしい最新のNMR入門", 培風館, 1988.
- 5) 中川直哉, "NMR スペクトルの解釈", 共立出版, 1967.
- 6) D. S. Wishart, B. D. Sykes, and F. M. Richards, *Biochemistry* **31**, 1647(1992).
- 7) D. S. Wishart and B. D. Sykes, in "Methods in Enzymology" **239**, 363(1994).
- 8) D. M. Grant and E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2984(1964).
- 9) C. J. Carman, A. R. Tarpley, Jr., and J. H. Goldstein, *Macromolecules* **6**, 719(1973).
- 10) L. P. Lindeman and J. Q. Adams, *Anal. Chem.* **43**, 1245(1971).
- 11) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11(1959).
- 12) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870(1963).

第7章 スペクトル解析

7.1 記号

液体あるいは溶液では速い分子運動のために、双極子-双極子相互作用、四重極相互作用は平均化されて消え、化学シフト、 J 結合は等方性の部分のみが残る。観測されるスペクトルはいわゆる高分解能スペクトルと呼ばれ、分子構造の研究に広く用いられている。スペクトルの各ピークを分子中の各原子に対応させることをスペクトルの帰属 (assignment) という。

互いに J 結合で結ばれたスピンの集団を高分解能NMRにおけるスピン系という。スピン系を構成する核をアルファベットで区別する。スピン系の中で化学シフトが同じで、かつ、他のすべての核との J 結合が同じである核を、磁氣的に等価な核と言い、同じ記号で表す。たとえば、水の2つのプロトンは A_2 、メチル基の3個のプロトンは A_3 と表す。周波数で表した化学シフトの差が J と同じ程度（この場合を強い結合という）の核がいくつか集まって1つのグループを作っているとき、このグループの核をA, B, C, D等で表す。A, B, C, D等で表されたグループの核との化学シフトの差が J より大きい（この場合を弱い結合という）別の核がある場合、その核をXで表す。更にグループ分けが必要な場合には、L, M, N等を用いる。弱い結合か強い結合かは観測する周波数の大きさに依存する。2,3-ジブロモチオフェンの2つのプロトンは30MHzではAB

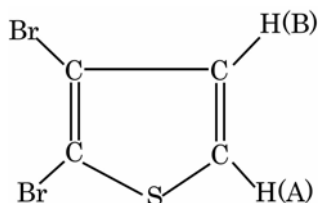


図 7.1 2,3-ジブロモチオフェンの化学構造

スピン系であるが、600MHzではAXスピン系である。化学的に等価であるが磁氣的に等価でない2つ以上の核は、同じ記号にプライムを付けて区別する。D₂O中のチロシンの環プロトンH₁, H₂, H₃, H₄はAA'BB'で表される。なぜなら、H₁とH₂は同じ化学シフトをもつが、H₃との J の値が異なるので区別しなければならないからである。

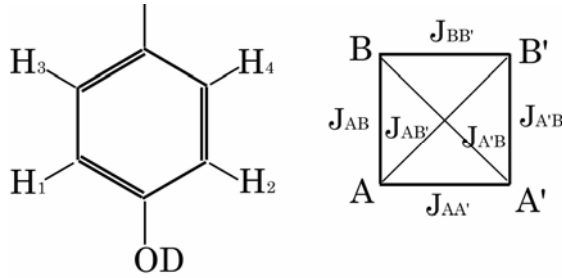


図 7.2 D_2O 中でのクロシン残基の環プロトンと結合の様子

等価な核という場合, Pople-Schneider-Bernstein[1]の教科書では単に化学シフトの同じ核を等価な核としている. しかし, Emsley-Feeney-Sutcliffe[2]の教科書では磁氣的に等価な核を指す. 前者の場合, 等価な核でも J 結合が同じであるとは限らないので注意が必要である. しかし, 分子がいくつかの回転異性体の中で速く移動し平衡にあるような場合, 両者の区別は明確でなくなる[3].

7.2 基本的な事柄

液体あるいは溶液では, 静磁場 B_0 の中に置かれたスピン系のハミルトニアンは

$$H = -\hbar \sum_i \gamma_i (1 - \sigma_i) B_0 I_{iz} + \hbar \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \quad (7.2.1)$$

で表される. このハミルトニアンの固有値および固有関数がエネルギー準位と固有状態である. u_n 状態と u_m 状態のエネルギー差が $u_n \rightarrow u_m$ 遷移の周波数で, その強度は

$$|\langle u_m | \sum_i I_{ix} | u_n \rangle|^2 \quad (7.2.2)$$

に比例するので, 与えられたハミルトニアンからスペクトルを知るには, ハミルトニアンの固有値, 固有関数を求める必要がある. そのためには, 適当な正規直交関数系 ϕ_n を選び, ϕ_n から作られるハミルトニアンの行列 H_{mn} を対角化することである. エネルギーの固有値は, 行列 H_{mn} に関する永年方程式

$$|H_{mn} - \lambda \delta_{mn}| = 0 \quad (7.2.3)$$

の解であり, 固有関数は正規直交関数 ϕ_n の線形結合で, 標準の方法で得られる. 以下, スピン 1/2 の系について考える. スピンは I_z の固有値が 1/2 か -1/2 のいずれかをとるので, その状態をそれぞれ α , β で表す. N 個のスピンからなるスピン系の正規直交関数系として, 1 スピン状態関数の積

$$\phi_n = \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\cdots\beta(N) \quad (7.2.4)$$

を初めに選ぶ. 簡単のために 1, 2, 3, ... の番号を省いて $\alpha\beta\alpha\cdots\beta$ とし, k 番目が k 番目のスピンの状態を表す. N 個のスピンからなるスピン系では 2^N 個の積関数が得られ, すべて直交している. これらの積関数を基本積関数という. 基本積関数を用いてハミルトニアン¹⁾の行列要素を求めるのに, 次の規則を用いると便利である.

(1) 全スピン角運動量量子数の z 成分を

$$F_z = \sum_i I_{iz} \quad (7.2.5)$$

とすると, F_z の異なる状態間の行列要素は 0 である.

(2) ハミルトニアンの対角成分に対する(7.2.1)の第2項からの寄与は

$$\langle \phi_m | \sum J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j | \phi_m \rangle = \frac{1}{4} \sum_{k < l} J_{kl} T_{kl} \quad (7.2.6)$$

ここで T_{kl} は, 基本積関数の中の k スピンと l スピンが同じ状態のとき 1 で, 互いに逆の状態のとき -1 である.

(3) ハミルトニアンの非対角成分に対する(7.2.1)の第2項からの寄与は

$$\langle \phi_m | \sum J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j | \phi_n \rangle = \frac{1}{2} U J_{kl} \quad (7.2.7)$$

ここで U は, k 番目と l 番目のスピンの状態が逆平行で, ϕ_m と ϕ_n ではそれが入れ替わっているとき 1 で, 他は 0 である.

さらに, 遷移の選択則は

$$\Delta F_z = \pm 1 \quad (7.2.8)$$

である. スペクトル解析の詳細は参考書[1,2,3]を見られたい.

7.3 AB2 スピン系

結合定数 $J (>0)$ のスピン 1/2 の 2 スピン系 (AB) を考える. この系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= -\hbar\gamma B_0 \{(1-\delta_A)I_{Az} + (1-\delta_B)I_{Bz}\} + \hbar J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B \\ &= \hbar(\omega_A I_{Az} + \omega_B I_{Bz} + J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B) \end{aligned} \quad (7.3.1a)$$

$$\omega_A = -\gamma B_0(1-\delta_A) \quad \omega_B = -\gamma B_0(1-\delta_B) \quad (7.3.1b)$$

と書くことができる. プロトンの場合, γ が正なので $\omega = -\gamma B_0$ は負になる. スピン系を記述するために次の基本積関数

$$|\alpha\alpha\rangle = |1\rangle, \quad |\alpha\beta\rangle = |2\rangle, \quad |\beta\alpha\rangle = |3\rangle, \quad |\beta\beta\rangle = |4\rangle \quad (7.3.2)$$

を採用する. この時のハミルトニアンの行列要素は \hbar を単位として

$$\begin{pmatrix} (\omega_A + \omega_B)/2 + J/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\omega_A - \omega_B)/2 - J/4 & J/2 & 0 \\ 0 & J/2 & (-\omega_A + \omega_B)/2 - J/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4 \end{pmatrix}$$

(7.3.3)

上の行列から $|\alpha\alpha\rangle$ および $|\beta\beta\rangle$ の 2 つの状態はいずれも純粋状態で、 $|\alpha\beta\rangle$ と $|\beta\alpha\rangle$ の状態は混合した状態であることがわかる。 $|\alpha\beta\rangle$ 状態と $|\beta\alpha\rangle$ 状態に関する部分について

$$a = (\omega_A - \omega_B)/2, \quad b = J/4$$

とおくと、永年方程式は

$$\begin{vmatrix} a - b - \lambda & 2b \\ 2b & -a - b - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

これを解くと、固有値

$$\lambda = -J/4 \pm \sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2}$$

が得られる。エネルギーは角周波数で表して

$$E_1 = (\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$$

$$E_2 = \sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - J/4$$

$$E_3 = -\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - J/4$$

$$E_4 = -(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$$

(7.3.4)

である。図 7.3 にエネルギー準位を示す。

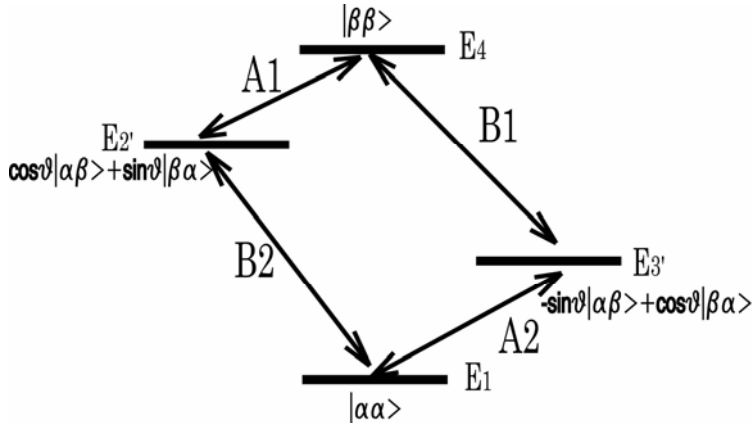


図 7.3 AB2 スピン系のエネルギー準位、固有関数と遷移

固有関数 $|2'\rangle$ と $|3'\rangle$ は

$$\begin{aligned} |2'\rangle &= \cos\theta |\alpha\beta\rangle + \sin\theta |\beta\alpha\rangle \\ |3'\rangle &= -\sin\theta |\alpha\beta\rangle + \cos\theta |\beta\alpha\rangle \\ \langle 2'|H|3'\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (7.3.5)$$

からきめる。ここで

$$\begin{aligned} \cos 2\theta &= \frac{(\omega_A - \omega_B)}{\sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2}}, & \sin 2\theta &= \frac{J}{\sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2}}, \\ \tan 2\theta &= \frac{J}{(\omega_A - \omega_B)} \end{aligned} \quad (7.3.6)$$

である。表 7.1 に固有関数とエネルギーを示す。

$|1\rangle$ と $|2'\rangle$ 間の遷移(B_2)のラーモア周波数は

$$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} + J/2 + (\omega_A + \omega_B)/2 \quad (7.3.7)$$

となる。 u_n 状態から u_m 状態への遷移の確率は

$$|\langle u_m | \sum_i I_{ix} | u_n \rangle|^2$$

に比例するので、 $|1\rangle$ と $|2'\rangle$ 間の遷移の強度は

$$|\langle \cos\theta(\alpha\beta) + \sin\theta(\beta\alpha) | I_{Ax} + I_{Bx} | \alpha\alpha \rangle|^2 = \frac{1}{4}(\cos\theta + \sin\theta)^2 = \frac{1}{4}(1 + \sin 2\theta) \quad (7.3.8)$$

に比例する。表 7.2 に各遷移の周波数と相対強度を示す。 $|\omega_A - \omega_B| \gg |J|$, つまり弱い結合の時には, $\theta \approx 0$ であるので, $|2'\rangle \approx |\alpha\beta\rangle$, $|3'\rangle \approx |\beta\alpha\rangle$ となり, 固有状態は純粋状態に近くなる。 $|1\rangle$ から $|2'\rangle$ への遷移は B 核の遷移ということが出来る。 $|\omega_A - \omega_B| \ll |J|$ の強く結合した場合には単純ではない。

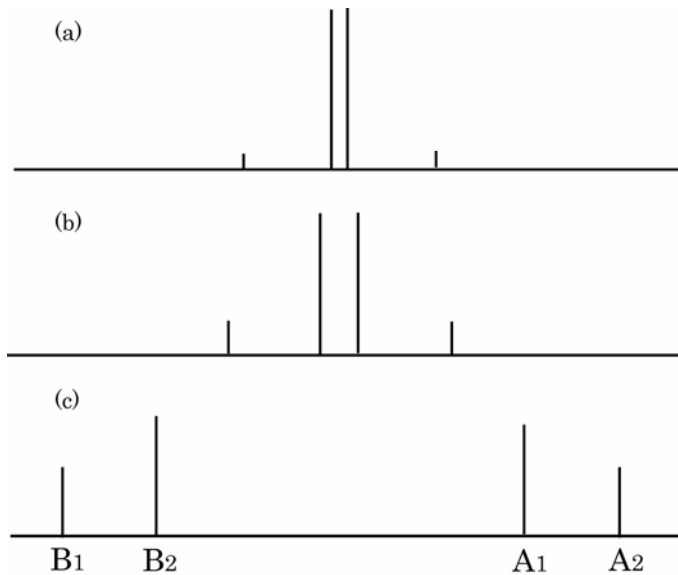
表 7.1 AB 2 スピン系の固有関数とエネルギー

u_n	固有関数	エネルギー E_i (角周波数単位)
1	$ \alpha\alpha\rangle$	$(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$
2'	$\cos\theta \alpha\beta\rangle + \sin\theta \beta\alpha\rangle$	$\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/4)$
3'	$-\sin\theta \alpha\beta\rangle + \cos\theta \beta\alpha\rangle$	$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/4)$
4	$ \beta\beta\rangle$	$-(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$

表 7.2 AB2 スピン系の遷移のラーモア周波数と相対強度

遷移	周波数	相対強度
$1 \leftrightarrow 2' (B_2)$	$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} + (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 + \sin 2\theta)$
$3' \leftrightarrow 4 (B_1)$	$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 - \sin 2\theta)$
$1 \leftrightarrow 3' (A_2)$	$\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} + (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 - \sin 2\theta)$
$2 \leftrightarrow 4 (A_1)$	$\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 + \sin 2\theta)$

図 7.4 は $J > 0$ 一定で $J/(\omega_A - \omega_B)$ が 1.5, 0.75, 0.3 のときのスペクトルを示したものである. この比が小さくなると AX スペクトルに近づく. AX スペクトルは (7.3.3) の行列の対角成分でエネルギーが与えられるので, 1 次 (近似) のスペクトルという. $\omega_A - \omega_B$ が小さくなって, J との比が大きくなると, スペクトルはほとんど 1 本線になり, その極限として $\omega_A - \omega_B = 0$ の時には, $\theta = \pi/4$ となり, スピン系は A_2 になる. このとき 2 つの A の間に J 相互作用があっても, スペクトルには現れない.

図 7.4 AB2 スピン系のスペクトル. 帰属は $0 > \omega_A > \omega_B$, $J > 0$ の場合.(a) $|J/(\omega_A - \omega_B)| = 1.5$, (b) 0.75, (c) 0.3

A_2 スピン系では全スピン量子数が 1 の三重項状態と 0 の一重項状態に分類でき, 三重

項状態は全スピンのz成分が 1, 0, -1 に対応する $|1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$, $|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$,

$|4\rangle = |\beta\beta\rangle$ の状態, 一重項状態は全スピンのz成分が 0 に対応する

$|3'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$ の状態からなる. $|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ と

$|3'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$ の 2 つの状態は, いずれも $|\alpha\beta\rangle$ 状態と $|\beta\alpha\rangle$ 状態が等しい

割合で混ざり合う. $\theta = \pi/4$ なので一重項状態の $|3'\rangle$ と三重項状態間の遷移確率は 0 となる. これは全スピン量子数の異なる状態間 (波動関数の対称性が異なる状態間) の遷移は許されないという形で一般化される.

7.4 AMX 3 スピン系

同種核スピン 1/2 の 3 スピン系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= -\hbar\gamma B_0 \{ (1-\delta_A)I_{Az} + (1-\delta_M)I_{Mz} + (1-\delta_X)I_{Xz} \} \\ &+ \hbar \{ J_{AM} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_M + J_{MX} \mathbf{I}_M \cdot \mathbf{I}_X + J_{XA} \mathbf{I}_X \cdot \mathbf{I}_A \} \\ &= \hbar(\omega_A I_{Az} + \omega_M I_{Mz} + \omega_X I_{Xz} + J_{AM} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_M + J_{MX} \mathbf{I}_M \cdot \mathbf{I}_X + J_{XA} \mathbf{I}_X \cdot \mathbf{I}_A) \end{aligned} \quad (7.4.1a)$$

ここで,

$$\omega_A = -\gamma B_0(1-\delta_A), \quad \omega_M = -\gamma B_0(1-\delta_M), \quad \omega_X = -\gamma B_0(1-\delta_X) \quad (7.4.1b)$$

である.

スピン系が弱く結合した AMX 系の場合には, 8 個の基本積関数が固有関数となり, エネルギーの固有値はハミルトニアンの行列の対角要素である. 各状態のエネルギーを表 7.3 に示す. 表 7.4 には遷移のエネルギーを示す. 12 本の共鳴線が観測される. 図 7.5 にエネルギー準位と遷移を示す. 図 7.6 は 600MHz で測定した 2,3 ジブプロプロピオン酸のスペクトルである. 図 7.7 は分裂の様子を模式的に示したものである.

強く結合した ABC 系では AMX の 12 本より多い 15 本の共鳴線が期待される. これらの中に 3 つのスピンすべてが関与する $\alpha\beta\alpha \leftrightarrow \beta\alpha\beta$ 等の遷移が含まれる. このような遷移を複合遷移 (combination transition), その共鳴線を複合線 (combination line) と呼ぶ.

7.5 ABX 3スピン系

ABC 3スピン系のスペクトルを、数式として閉じた形に表すことは難しいので、逐次近似法により、コンピュータで解析する。ここでは特別な場合として、ABX 3スピ

表 7.3 AMX 系の固有関数、全量子数とエネルギー

固有関数	全量子数の z 成分	エネルギー (角周波数を単位)
$\alpha\alpha\alpha$	3/2	$(\omega_A + \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} + J_{MX} + J_{XA})$
$\alpha\alpha\beta$	1/2	$(\omega_A + \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} - J_{MX} - J_{XA})$
$\alpha\beta\alpha$	1/2	$(\omega_A - \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} - J_{MX} + J_{XA})$
$\beta\alpha\alpha$	1/2	$(-\omega_A + \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} + J_{MX} - J_{XA})$
$\alpha\beta\beta$	-1/2	$(\omega_A - \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} + J_{MX} - J_{XA})$
$\beta\alpha\beta$	-1/2	$(-\omega_A + \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} - J_{MX} + J_{XA})$
$\beta\beta\alpha$	-1/2	$(-\omega_A - \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} - J_{MX} - J_{XA})$
$\beta\beta\beta$	-3/2	$(-\omega_A - \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} + J_{MX} + J_{XA})$

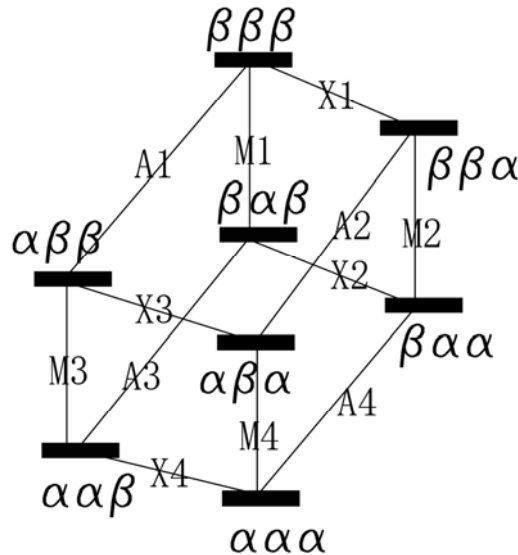


図 7.5 AMX 3スピン系のエネルギー準位、固有関数と遷移

表 7.4 AMX スピン系の遷移のラーモア周波数

遷移の 番号	遷移	遷移の種類*	周波数
A1	$\alpha\beta\beta \leftrightarrow \beta\beta\beta$	A(M.X.)[$\beta\beta$]	$\omega_A - (1/2)(J_{AM} + J_{XA})$
A2	$\alpha\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta\alpha$	A(M.X.)[$\beta\alpha$]	$\omega_A - (1/2)(J_{AM} - J_{XA})$
A3	$\alpha\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha\beta$	A(M.X.)[$\alpha\beta$]	$\omega_A + (1/2)(J_{AM} - J_{XA})$
A4	$\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha\alpha$	A(M.X.)[$\alpha\alpha$]	$\omega_A + (1/2)(J_{AM} + J_{XA})$
M1	$\beta\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta\beta$	M(A.X.)[$\beta\beta$]	$\omega_M - (1/2)(J_{AM} + J_{MX})$
M2	$\beta\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\beta\alpha$	M(A.X.)[$\beta\alpha$]	$\omega_M - (1/2)(J_{AM} - J_{MX})$
M3	$\alpha\alpha\beta \leftrightarrow \alpha\beta\beta$	M(A.X.)[$\alpha\beta$]	$\omega_M + (1/2)(J_{AM} - J_{MX})$
M4	$\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\alpha$	M(A.X.)[$\alpha\alpha$]	$\omega_M + (1/2)(J_{AM} + J_{MX})$
X1	$\beta\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta\beta$	X(A.M.)[$\beta\beta$]	$\omega_X - (1/2)(J_{MX} + J_{XA})$
X2	$\beta\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha\beta$	X(A.M.)[$\beta\alpha$]	$\omega_X + (1/2)(J_{MX} - J_{XA})$
X3	$\alpha\beta\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\beta$	X(A.M.)[$\alpha\beta$]	$\omega_X - (1/2)(J_{MX} - J_{XA})$
X4	$\alpha\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta\alpha$	X(A.M.)[$\alpha\alpha$]	$\omega_X + (1/2)(J_{MX} + J_{XA})$

*括弧の最初の記号は遷移する核を表し括弧内は遷移に関係ない核とその極性を示す。[]内には遷移に関係しないスピンの状態をA遷移についてはMX, M遷移についてはAX, X遷移についてはAMの順に示してある

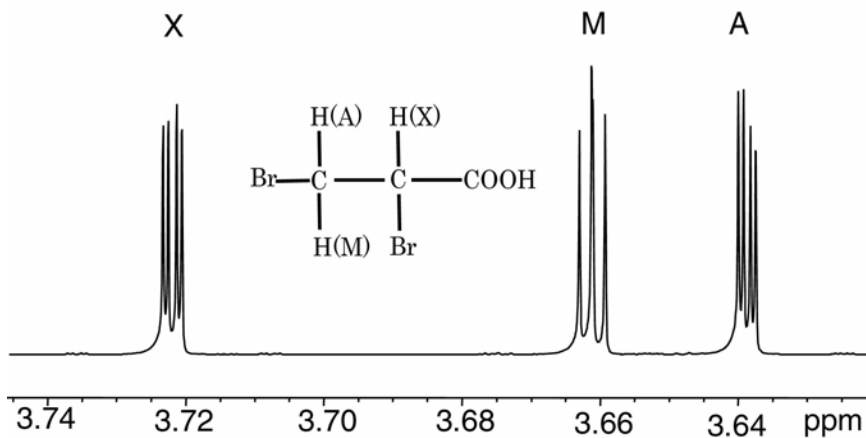


図 7.6 2,3 ジブロモプロピオン酸の 600MHz ¹Hスペクトル

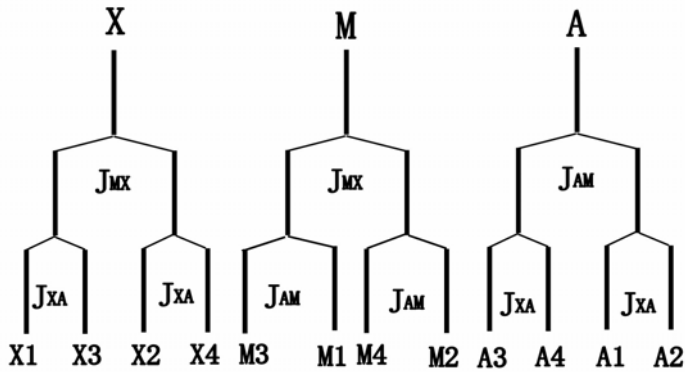


図 7.7 弱く結合したAMX 3 スピン系スペクトルの分裂の様子. $|J_{MX}|, |J_{AM}| > |J_{XA}|$ で, J_{XA}, J_{MX} が正, J_{AM} が負の場合を示す

表 7.5 ABX 3 スピン系の固有関数、全量子数のz成分 (I_z) とエネルギー

No	固有関数	I_z	エネルギー (角周波数を単位)
1	$\alpha\alpha\alpha$	3/2	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B + \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$
2	$\alpha\alpha\beta$	1/2	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B - \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
3	$\cos \phi_+ (\alpha\beta\alpha) + \sin \phi_+ (\beta\alpha\alpha)$	1/2	$\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} + D_+$
4	$\cos \phi_+ (\beta\alpha\alpha) - \sin \phi_+ (\alpha\beta\alpha)$	1/2	$\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} - D_+$
5	$\cos \phi_- (\alpha\beta\beta) + \sin \phi_- (\beta\alpha\beta)$	-1/2	$-\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} + D_-$
6	$\cos \phi_- (\beta\alpha\beta) - \sin \phi_- (\alpha\beta\beta)$	-1/2	$-\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} - D_-$
7	$\beta\beta\alpha$	-1/2	$\frac{1}{2}(-\omega_A - \omega_B + \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
8	$\beta\beta\beta$	-3/2	$\frac{1}{2}(-\omega_A - \omega_B - \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$

$$D_{\pm} \cos 2\phi_{\pm} = \frac{1}{2}\Delta\omega \pm \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}) \quad , \quad D_{\pm} \sin 2\phi_{\pm} = \frac{1}{2}J_{AB} \quad , \quad D_{\pm} \geq 0, \quad 0 < \phi_{\pm} < \pi \quad ,$$

$$\Delta\omega = \omega_A - \omega_B$$

表 7.6 ABX 3 スピン系の遷移の周波数と相対強度

番号	遷移	核	遷移周波数	相対強度
1	8 ↔ 6	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_-$	$1 - \sin 2\phi_-$
2	7 ↔ 4	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_+$	$1 - \sin 2\phi_+$
3	5 ↔ 2	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 + \sin 2\phi_-$
4	3 ↔ 1	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$1 + \sin 2\phi_+$
5	8 ↔ 5	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_-$	$1 + \sin 2\phi_-$
6	7 ↔ 3	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_+$	$1 + \sin 2\phi_+$
7	6 ↔ 2	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$1 - \sin 2\phi_-$
8	4 ↔ 1	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$1 - \sin 2\phi_+$
9	8 ↔ 7	X	$\omega_X - \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
10	5 ↔ 3	X	$\omega_X + D_+ - D_-$	$\cos^2(\phi_+ - \phi_-)$
11	6 ↔ 4	X	$\omega_X - D_+ + D_-$	$\cos^2(\phi_+ - \phi_-)$
12	2 ↔ 1	X	$\omega_X + \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
13	7 ↔ 2	c.	$\omega_A + \omega_B - \omega_X$	0
14	5 ↔ 4	c.	$\omega_X - D_+ - D_-$	$\sin^2(\phi_+ - \phi_-)$
15	6 ↔ 3	c.	$\omega_X + D_+ + D_-$	$\sin^2(\phi_+ - \phi_-)$

c.は複合遷移を表す，他の記号は表 7.5 と同じ

ン系を考える．この場合， $\left| \frac{J_{AB}}{\omega_A - \omega_B} \right| \approx 1$ ，および， $\left| \frac{J_{AX}}{\omega_A - \omega_X} \right| \leq 0.1$ かつ

$\left| \frac{J_{BX}}{\omega_B - \omega_X} \right| \leq 0.1$ である．強い結合で結ばれた 2 つの ^1H と，それらに結合する ^{13}C からなる 3 スピン系が相当する．

表 7.5 に ABX 系の固有関数とエネルギーを示す．AB 2 つのスピン間で状態の混合が起こる．表 7.6 には ABX 3 スピン系の遷移の周波数と相対強度を示す．遷移核の欄には，極限として AB 2 スピンが弱い結合になった場合に遷移する核を示す．3 本の複合線のうち 1 本が強度 0 で，共鳴線は 14 本になる．2 本の複合線は X 共鳴の周りに出

現する. 図 7.8 に ABX 3 スピン系スペクトルの模式図を示す. 上はスペクトルの AB 核共鳴部分, 下は X 核共鳴部分である. AB 部分は 1, 3, 5, 7 の双二重線と 2, 4, 6, 8 の双二重線が重なって現れる. X 部分の 14, 15 は複合線である.

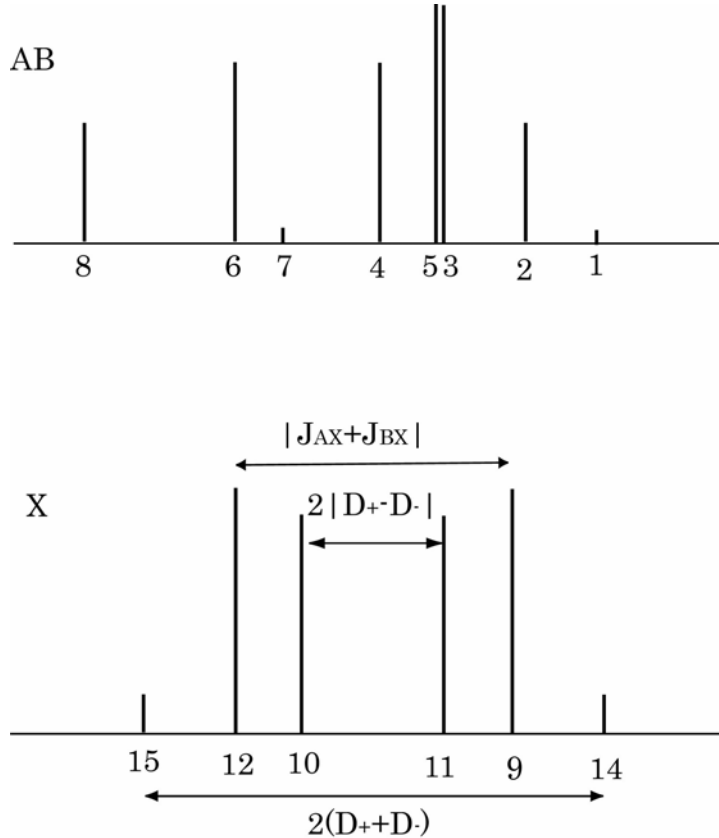


図 7.8 ABX 3 スピン系スペクトルの模式図. 上はスペクトルの AB 部分, 下は X 部分. 表 7.5 の記号を用いた. $\Delta\omega/2\pi = 5\text{Hz}$, $J_{AB}/2\pi = 5\text{Hz}$, $J_{AX}/2\pi = 8\text{Hz}$, $J_{BX}/2\pi = 1\text{Hz}$ として計算した

7.6 等価なスピン群

同じ化学シフトを持つ n_A 個のスピン集団 A を考える. 集団内の個々のスピン間に J 結合があっても, このスピン群はただ 1 本の共鳴線を与え, J には無関係であることを示そう. ハミルトニアン

$$H = H_0 + H_1 = \omega \sum_{i=1}^p I_{iz} + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \quad (7.6.1)$$

の固有関数を ϕ_n とし, 固有値を

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \quad (7.6.2)$$

とする. $\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$ と $\sum_k I_{kx}$ の積の行列要素は

$$\langle \phi_n | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle = \langle \phi_n | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle$$

$\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$ と $\sum_k I_{kx}$ は交換するので

$$\langle \phi_n | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle = \langle \phi_n | (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) | \phi_{n'} \rangle$$

状態 n と n' の間の遷移確率が 0 でないとする, と

$$E_n^{(1)} = E_{n'}^{(1)} \quad (7.6.3)$$

となるので, 2つのエネルギー準位の差は J 相互作用に依存しない.

次に, スピン群 A の固有関数を考える. 全スピン角運動量は

$$\mathbf{I}_A = \sum_i \mathbf{I}_i$$

その z 成分を

$$I_{Az} = \sum_i I_{iz}$$

とする. \mathbf{I}_A^2 は I_{Az} ととも, また, $\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$ ととも交換するので, 固有関数として \mathbf{I}_A^2 およ

び I_{Az} の両方を対角化するものを選ぶ.

例としてスピン 1/2 の A_2 2 スピン系をとると, 基本積関数 $|\alpha\alpha\rangle$ および $|\beta\beta\rangle$ は

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 |\alpha\alpha\rangle = 1(1+1) |\alpha\alpha\rangle$$

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 |\beta\beta\rangle = 1(1+1) |\beta\beta\rangle$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) |\alpha\alpha\rangle = 1 |\alpha\alpha\rangle$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) |\beta\beta\rangle = -1 |\beta\beta\rangle$$

であるから, とともに全スピン量子数 1 の $(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2$ および $(I_{1z} + I_{2z})$ の固有関数である.

しかし, $|\alpha\beta\rangle$ および $|\beta\alpha\rangle$ は $(I_{1z} + I_{2z})$ の固有関数ではあるが, $(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2$ の固有関数にならない. 両者の固有関数は 7.3 で述べた

$$|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$$

$$|3'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$$

で,

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) = 2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$$

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) = 0 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) = 0 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) = 0 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$$

であるから, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ は全スピンの 1 の, また, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$ は全スピンの 0 の, \mathbf{I}_A^2 および I_{Az} の固有関数である.

スピン 1/2 の 3 個の等価なスピンからなる系については, 2 スピン系の全スピンの 1 と 0 があるので, スピン 1 に 1/2 を加えると, 3 スピンの全スピンとして 3/2 と 1/2 がえられ, スピン 0 にスピン 1/2 を加えると, 3 スピン系の全スピンとして 1/2 がえられる. したがって, 3 スピン系の場合, 全スピンの 3/2 の状態が 1 つと, 全スピンの 1/2 の状態が 2 つ出現する.

スピン 1/2 の n_A 個の等価なスピンからなるスピン群について, 全スピン角運動量 \mathbf{I}_A は, 角運動量の合成より, n_A が偶数のとき

$$I_A = \frac{n_A}{2}, \frac{n_A}{2} - 1, \dots, 0 \quad (7.6.4a)$$

あるいは, n_A が奇数のとき

$$I_A = \frac{n_A}{2}, \frac{n_A}{2} - 1, \dots, \frac{1}{2} \quad (7.6.4b)$$

の値をとる. \mathbf{I}_A^2 の固有値は $I_A(I_A+1)$ で, その固有状態の個数は

$$g_{IT} = \frac{n_A!(2I_A+1)}{\left(\frac{n_A}{2} + I_A + 1\right)! \left(\frac{n_A}{2} - I_A\right)!} \quad (7.6.5)$$

であることが示される.

7.7 摂動法

それぞれ等価な2つのスピン群AとBを考える. I_A, I_B をそれぞれA群, B群の全スピントとするとゼーマンハミルトニアンは

$$H_0 = \hbar(\omega_A I_{Az} + \omega_B I_{Bz}) \quad (7.7.1)$$

である. 等価なスピン群内のJ結合はスペクトルに現れないので0とし, A, Bスピン群間の結合定数を J_{AB} で表すと, 相互作用は

$$H' = J_{AB} \{I_{Az} I_{Bz} + \frac{1}{2}(I_A^+ I_B + I_A^- I_B^+)\} \quad (7.7.2)$$

と表すことができる. この相互作用を小さな摂動として, 通常の摂動法を適用する.

0次の波動関数として

$$\psi_0 = |I_A, m_A, I_B, m_B\rangle \quad (7.7.3)$$

をとる. この状態の0次のエネルギーは

$$E^{(0)}(I_A, m_A, I_B, m_B) = \hbar(\omega_A m_A + \omega_B m_B)$$

である. 1次のエネルギー補正は

$$E^{(1)} = \hbar J_{AB} m_A m_B$$

また, 2次のエネルギー補正は

$$E^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \frac{J_{AB}^2}{\omega_A - \omega_B} \{m_A [I_B(I_B + 1) - m_B^2] - m_B [I_A(I_A + 1) - m_A^2]\}$$

となり, 2次摂動までの近似でエネルギーは

$$E = \hbar(\omega_A m_A + \omega_B m_B + J_{AB} m_A m_B + \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\omega_A - \omega_B} \{m_A [I_B(I_B + 1) - m_B^2] - m_A [I_B(I_B + 1) - m_B^2]\}) \quad (7.7.4)$$

となる. 遷移は I_A, I_B が不変な状態間でのみ許され, $E(I_A, m_A, I_B, m_B)$ と $E(I_A, m_A - 1, I_B, m_B)$ の間の遷移は

$$\omega = \omega_A + J_{AB} m_B + \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\omega_A - \omega_B} \{F_B(F_B + 1) - m_B(m_B + 1) + 2m_A m_B\} \quad (7.7.5)$$

である. その遷移の相対強度は

$$(I_A - m_A + 1)(I_A + m_A) \left(1 - 2 \frac{J_{AB} m_B}{\omega_A - \omega_B}\right) \quad (7.7.6)$$

となる.

$|J_{AB}| \ll |\omega_A - \omega_B|$ の場合には, (7.7.5) の第 3 項は無視でき, 1 次摂動で充分である. A 共鳴は $2I_B+1$ 本に分裂し, その強度は 2 項分布に従う.

文献

- 1) J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959.
- 2) J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- 3) R. J. Abraham, "The Analysis of High Resolution NMR Spectra", Elsevier, Amsterdam, 1971.

第8章 磁気緩和

8.1 ブロツホ方程式とCW-NMR

Blochは磁化の運動に緩和の効果を導入した[1]．熱平衡値からずれた縦磁化（Z磁化）は指数関数的に平衡値に近づくと仮定し，その特性時間を T_1 として縦緩和時間(longitudinal relaxation time)と呼んだ．横磁化（XY磁化）が熱平衡値0に近づくと特性時間を T_2 として，これを横緩和時間(transversal relaxation time)と名付けた．Bloembergenらはこれらをそれぞれスピン 格子緩和時間，スピン スピン緩和時間と呼んだ[2]．Blochの命名は縦磁化，横磁化を区別しているのに対して，Bloembergenらの命名は緩和の機構を反映している．ここではBlochの命名を用いる．高周波回転磁場が存在するときの磁化の運動方程式(3.2.12)に緩和の効果を加えて，

$$\frac{dM_x}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (8.1.1a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_1 M_z + (\omega_0 - \omega)M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (8.1.1b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (8.1.1c)$$

この式をブロツホ方程式という．ここで

$$y = \frac{M_y}{M_0}, \quad z = \frac{M_z}{M_0}, \quad \theta = \omega_1 t, \quad \theta_1 = \omega_1 T_1, \quad \theta_2 = \omega_1 T_2, \quad \Delta = \frac{(\omega_0 - \omega)}{\omega_1} \quad (8.1.2)$$

とおくと，

$$\frac{dx}{d\theta} = -\Delta y - \frac{x}{\theta_2} \quad (8.1.3a)$$

$$\frac{dy}{d\theta} = -z + \Delta x - \frac{y}{\theta_2} \quad (8.1.3b)$$

$$\frac{dz}{d\theta} = y - \frac{(z-1)}{\theta_1} \quad (8.1.3c)$$

高周波磁場が十分長い間照射されており，磁化が時間変化しなくなって定常状態に達した時の磁化は，

$$\frac{M_x}{M_0} = \frac{\Delta\theta_2^2}{1 + \Delta^2\theta_2^2 + \theta_1\theta_2} = \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_1 T_2^2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.4a)$$

$$\frac{M_y}{M_0} = \frac{-\theta_2}{1 + \Delta^2\theta_2^2 + \theta_1\theta_2} = \frac{-\omega_1 T_2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.4b)$$

$$\frac{M_z}{M_0} = \frac{1 + \Delta^2\theta_2^2}{1 + \Delta^2\theta_2^2 + \theta_1\theta_2} = \frac{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.4c)$$

となる。

これらは回転磁場のもとでの磁化であるが、実際には直線偏光磁場 $B_X = 2B_1 \cos \omega t$ を加え、反対方向の回転磁場の影響が小さいとして無視する。実験室系における磁化 M_X , M_Y は

$$M_X = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t$$

$$M_Y = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t$$

であるので、

$$M_X = \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_0 T_2^2 \chi_m H_1}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \cos \omega t + \frac{\omega_0 T_2 \chi_m H_1}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \sin \omega t$$

と表すことができる。 χ_m は核の磁化率(4.2.2)である。これを

$$M_X = \chi' 2H_1 \cos \omega t + \chi'' 2H_1 \sin \omega t \quad (8.1.5)$$

と表すと、 χ' , χ'' は高周波複素磁化率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の実数部分、虚数部分で、

$$\chi' = \frac{\frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)\omega_0 T_2^2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \chi_m \quad (8.1.6a)$$

$$\chi'' = \frac{\frac{1}{2}\omega_0 T_2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \chi_m \quad (8.1.6b)$$

となる。

単位時間にスピン系単位体積によって吸収されるエネルギーは

$$P = -\frac{1}{T_0} \int M_X \frac{dB_X}{dt} dt = \chi'' 2H_1 B_1 \omega$$

であるので、高周波磁化率の虚数部分はエネルギーの吸収を表す。高周波磁場の周波数

に関して半値半幅 $\delta = \frac{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}{T_2}$ のローレンツ型の吸収曲線になる。実数部分はこれ

に対応する分散曲線である。図 8.1 に吸収および分散曲線を示す。

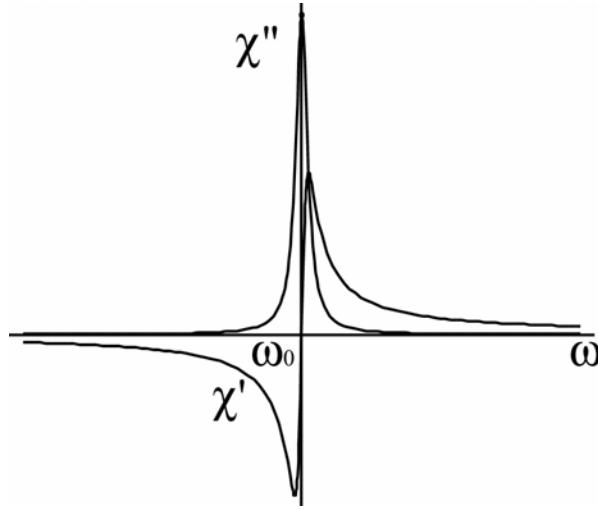


図 8.1 高周波磁化率の実数部分 χ' および χ'' の周波数依存性。 χ' は分散、 χ'' は吸収を表す

高周波磁場の周波数を定常の条件を満たすようにゆっくり変えながら、高周波磁化率を測定する方法が CW (continuous wave) 法である。実際には、線幅の広いブロードライン NMR では、高周波磁場の周波数を一定にして、静磁場を掃引してラーモア周波数を変えている。

(8.1.4c)から定常状態の Z 磁化は $\omega = \omega_0$ で平衡磁化の $1/(1 + \omega_1^2 T_1 T_2)$ 倍になる。これを飽和因子と呼び、 $T_1 = T_2 = 1 \text{ sec}$ 、 $\omega_1/2 = 10 \text{ Hz}$ とすると 0.00025 で非常に小さい。溶媒の大きなピークを照射して飽和させ消去するのに用いる。(8.1.6)より $\omega_0 - \omega$ を消去すると、

$$\frac{\chi'^2}{\left(\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}\right)^2} + \frac{(\chi'' - \frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2})^2}{\left(\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}\right)^2} = 1 \quad (8.1.7)$$

が得られる。 ω が変化すると (χ', χ'') の点は、図 8.2 に示すように、軸の長さ $\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}$ 、

$\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}$ 、中心 $(0, \frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2})$ の楕円上を動くことがわかる。 χ'' の最大値は

$$\chi''_{\max} = \frac{\frac{1}{2}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.8a)$$

また, χ' の最大値は

$$\chi'_{\max} = \frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} \quad (8.1.8b)$$

である. ω_1 を増大に伴って χ' , χ'' とともに減少し飽和するが, その程度は χ' の方が弱いことがわかる.

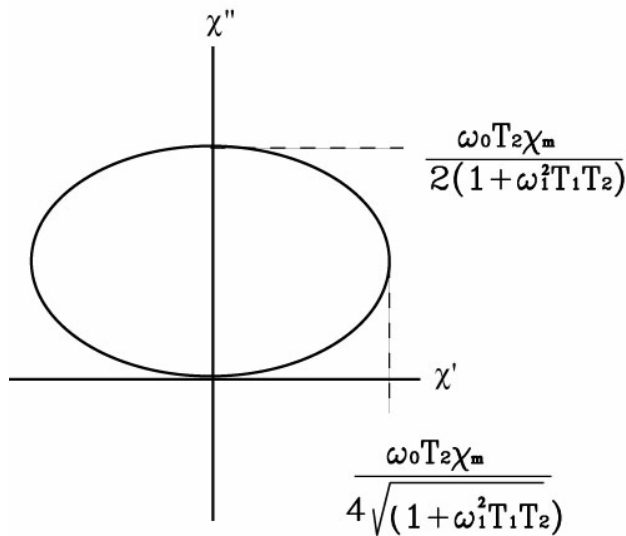


図 8.2 χ' と χ'' をプロットしたもの

$t = 0$ からラーモア周波数に等しい周波数の高周波磁場がかかった場合, 磁化はどのような経過で定常状態になるかを調べてみよう. この場合, (8.1.1)は

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (8.1.9a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \quad (8.1.9b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (8.1.9c)$$

となるので, x 成分は時定数 T_2 で平衡値0になる. 一方,

$$\frac{dy}{d\theta} = -z - \frac{y}{\theta_2} \quad (8.1.10a)$$

$$\frac{dz}{d\theta} = y - \frac{(z-1)}{\theta_1} \quad (8.1.10b)$$

であるので, $-z - y/\theta_2 = 0$, $y - \frac{(z-1)}{\theta_1} = 0$ の2直線の交点が定常点である. 図 8.3 に

各領域での変化の方向を矢印で示す. どの位置から出発しても定常点に近づく.

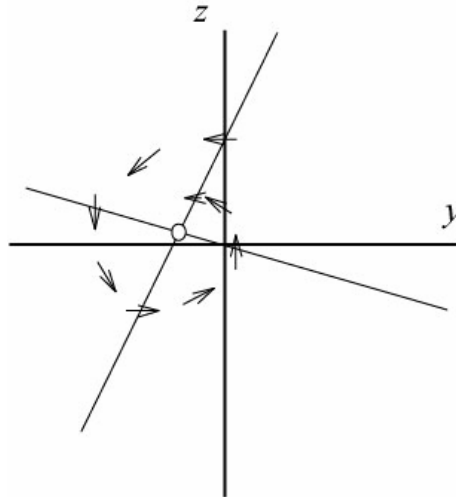


図 8.3 磁化が平衡へ近づく様子. 2つの直線はそれぞれ $-z - y/\theta_2 = 0$, $y - (z-1)/\theta_1 = 0$ である. 2直線の交点が定常点である. 各領域での変化の方向を矢印で示す

8.2 緩和の理論

NMRには主な緩和時間が2つある. Blochは磁化の時間変化を記述したブロッホ方程式に2つの緩和時間, T_1 , T_2 を現象論的に導入した[1]. Bloembergenらは, 双極子-双極子相互作用による局所磁場が分子運動によって揺らぐことによって緩和が引き起こされると考え, T_1 , T_2 を分子パラメータで表した式を導いた[2]. 緩和が揺動する局所磁場によってもたらされるという基本的な考えを初めて示したものである. 日本のKuboとTomitaは非可逆過程の統計力学の手法をもちいて磁気緩和を取り扱った[3]. 揺動する相互作用ハミルトニアン of 相関関数のフーリエ変換から T_1 , T_2 を求める一般的な理論を示した. その中でBPPの式の誤りも指摘している. Solomonは双極子相互作用をする2スピン系について詳しく遷移確率を計算し, T_1 , T_2 の具体的な式を導いた[4]. Kubo-Tomitaから3年遅れて, Redfieldは密度行列に対する主導方程式をもとにブロッホ

方程式を導出した[5] . 現在 , 磁気緩和の基本的な理論はRedfield理論と言われているが , 正しくはKubo-Tomita-Redfield理論というべきであろう .

緩和を2準位モデルによる現象論で考えてみよう . 熱平衡を達成できる程度の極めて弱い相互作用しかない , ほとんど独立な多数のスピンの1/2の集団を考える . 大きな静磁場中で1つのスピンは , α および β の状態の中 , どちらかを1つ占めることができる . 図8.4に示すように , 2つのエネルギー準位の占拠数を n_α および n_β とすると , それらの時間変化は次の方程式に従う .

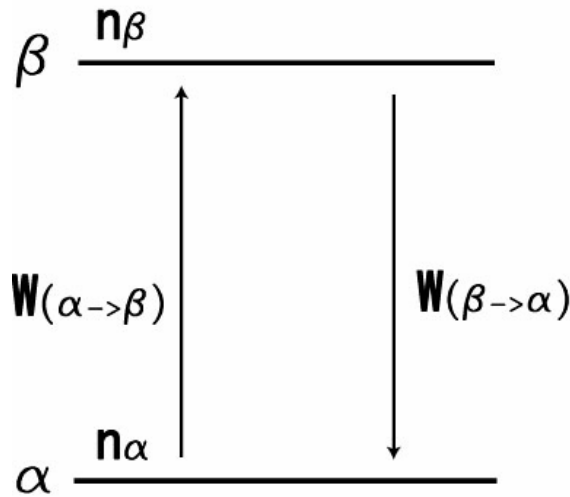


図8.4 α, β の2つのエネルギー準位の占拠数 n_α および n_β . $W_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ は , 1つのスピンの α 状態から β 状態へ遷移する確率 . $W_{(\beta \rightarrow \alpha)}$ も同様

$$\begin{aligned} \frac{dn_\alpha}{dt} &= -W_{(\alpha \rightarrow \beta)}n_\alpha + W_{(\beta \rightarrow \alpha)}n_\beta \\ \frac{dn_\beta}{dt} &= W_{(\alpha \rightarrow \beta)}n_\alpha - W_{(\beta \rightarrow \alpha)}n_\beta \end{aligned} \quad (8.2.1)$$

ここで $W_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ は , 1つのスピンの α 状態から β 状態へ遷移する確率である . $W_{(\beta \rightarrow \alpha)}$ も

同様である . 熱平衡状態においては $\frac{dn_\alpha}{dt} = \frac{dn_\beta}{dt} = 0$ なので , 占拠数の比はボルツマ分布

を仮定して ,

$$\frac{n_\beta^0}{n_\alpha^0} = \exp(-\gamma \hbar B_0 / kT) = \frac{W_{(\alpha \rightarrow \beta)}}{W_{(\beta \rightarrow \alpha)}} \quad (8.2.2)$$

W を $W_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ と $W_{(\beta \rightarrow \alpha)}$ の平均とすると ,

$$W_{(\alpha \rightarrow \beta)} = W \left(1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT} \right)$$

$$W_{(\beta \rightarrow \alpha)} = W \left(1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT} \right)$$

占拠数の差を $n = n_\alpha - n_\beta$ とすると,

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_{eq}) \quad (8.2.4)$$

したがって, T_1 は

$$T_1 = \frac{1}{2W} \quad (8.2.5)$$

と書くことができる. W は無有限大の温度における遷移確率で, 量子力学的な計算で求まる遷移確率である. BloembergenらおよびSolomonは, 双極子-双極子相互作用の場合にこの遷移確率を計算して T_1 を求めた.

8.3 主導方程式

スピン系のハミルトニアンを時間によらない部分 H_0 と, 時間に関してランダムに変動する部分 $H_1(t)$ からなるとする[5,6]. $H_1(t)$ を摂動と考えると, 相互作用表示での密度行列は

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H_1^*(t), \rho^*] \quad (8.3.1)$$

である. ここで

$$\rho^* = \exp(iH_0 t / \hbar) \rho \exp(-iH_0 t / \hbar)$$

$$H_1^* = \exp(iH_0 t / \hbar) H_1(t) \exp(-iH_0 t / \hbar) \quad (8.3.2)$$

この式を積分して,

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \rho^*(t')] dt' \quad (8.3.3)$$

積分の中にある $\rho^*(t')$ に再びこの式を入れると,

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \{ \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t'} [H_1^*(t''), \rho^*(t'')] \}] dt' dt'' \quad (8.3.4)$$

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H_1^*(t), \rho^*(0)] + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_0^t [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \rho^*(t')]] dt' \quad (8.3.5)$$

ランダムに変動する系の多数の集団を考え，両辺をこの集団で平均する．集団平均をバーで表す． $\overline{H_1^*(t)} = 0$ ， $H_1^*(t)$ と $\rho^*(0)$ の間に相関がないと仮定する．集団平均の結果，右辺の第1項は消える．第2項の積分変数 t' の原点を t に移動し， $t' = t - \tau$ とにおいて τ の積分に変換する．

$$\frac{d\overline{\rho^*}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \overline{[H_1^*(t), [H_1^*(t-\tau), \rho^*(t-\tau)]]} \quad (8.3.6)$$

$H_1^*(t)$ の行列要素と $H_1^*(t-\tau)$ の行列要素の積の集団平均は τ のみの関数で， $\tau \gg \tau_c$ では0と仮定する． $t \gg \tau_c$ のとき積分の上限を ∞ に， $\rho^*(t-\tau)$ を $\rho^*(t)$ に置き換えてよく，

$$\frac{d\overline{\rho^*}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \overline{[H_1^*(t), [H_1^*(t-\tau), \rho^*(t)]]} \quad (8.3.7)$$

ここで $\overline{\rho^*}$ は平均の密度行列である．摂動ハミルトニアン $H_1(t)$ の相関関数を次のように定義する．

$$G_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\tau) = \overline{(\alpha | H_1(t) | \alpha')(\beta' | H_1(t-\tau) | \beta)} \quad (8.3.8)$$

$G_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\tau)$ は τ の偶関数と仮定する．相関関数の半フーリエ変換はスペクトル密度関数 j であるので，

$$j_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\omega) = \int_0^\infty G_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (8.3.9)$$

煩雑な計算の結果，

$$\frac{d}{dt} \overline{\rho_{\alpha\alpha'}^*}(t) = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} e^{i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t} \overline{\rho_{\beta\beta'}^*}(t) \quad (8.3.10)$$

と書くことができる．ここで指数関数の肩の α ， α' 等是非摂動ハミルトニアンの α 状態等のエネルギー固有値を角周波数で表したものである． $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ はスペクトル密度関数

を用いて，

$$R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} = \frac{1}{\hbar^2} \{ j_{\alpha\beta,\alpha'\beta'}(\alpha-\beta) + j_{\alpha'\beta',\alpha\beta}(\beta'-\alpha') - \delta_{\beta'\alpha'} \sum_{\gamma} j_{\gamma\beta,\gamma\alpha}(\gamma-\beta) - \delta_{\beta\alpha} \sum_{\gamma} j_{\beta'\gamma,\alpha'\gamma}(\beta'-\gamma) \} \quad (8.3.11)$$

と表すことができる．指数関数の部分は時間に関して激しく振動するので平均として消えるので，

$$\beta - \beta' = \alpha - \alpha' \quad (8.3.12)$$

を満たす項（永年項）のみが寄与する．したがって，

$$\frac{d}{dt} \overline{\rho_{\alpha\alpha}^*}(t) = \sum_{\beta\beta'} ' R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} \overline{\rho_{\beta\beta'}^*}(t) \quad (8.3.13)$$

'は(8.3.12)を満たす状態についてのみ和をとることを表す。

密度行列の対角要素の時間変化は

$$\frac{d}{dt} \overline{\rho_{\alpha\alpha}^*}(t) = \sum_{\beta} ' R_{\alpha\alpha, \beta\beta} \overline{\rho_{\beta\beta}^*}(t) \quad (8.3.14)$$

対角要素は占有確率を表すので、上の式は多くの分子種についての1次化学反応式と同等になる。平衡状態での密度行列を $\rho_{\alpha\alpha}^0$ とすると、詳細均衡の原理により

$$R_{\alpha\alpha, \beta\beta} \rho_{\beta\beta}^0 = R_{\beta\beta, \alpha\alpha} \rho_{\alpha\alpha}^0 \quad (8.3.15)$$

が成り立つ。

$$R_{\alpha\alpha, \beta\beta} = R_{\beta\beta, \alpha\alpha} \quad (8.3.16)$$

なので

$$\rho_{\beta\beta}^0 = \rho_{\alpha\alpha}^0 \quad (8.3.17)$$

占有確率は状態によらず等しいことを意味し、分布は一様になる。この状況は無限大の温度の系に対応する。有限の温度の場合には、占有確率はカノニカル分布するが、そうならなかったのは、スピン系のハミルトニアンのみを考えたためである。熱浴を表す格子系のハミルトニアンも考慮すると、(8.3.14)の右辺の $\overline{\rho_{\beta\beta}^*}$ を $(\overline{\rho_{\beta\beta}^*}(t) - \rho_{\beta\beta}^0)$ で置き換

えればよいことが示されている。ここで

$$\rho_{\beta\beta}^0 = \delta_{\beta\beta'} \frac{e^{-hE_{\beta}/kT}}{\sum_{\gamma} e^{-hE_{\gamma}/kT}} \quad (8.3.18)$$

は温度 T で熱平衡状態の密度行列である。以後、集団平均のバーを省略して

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha}^*(t) = \sum_{\beta\beta'} ' R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} (\rho_{\beta\beta'}^*(t) - \rho_{\beta\beta'}^0) \quad (8.3.19)$$

上の式を主導方程式 (master equation) という。 ρ に対する式は(8.3.2), (8.3.3)より

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_0, \rho(t)]_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta\beta'} ' R_{\alpha\alpha', \beta\beta'} (\rho_{\beta\beta'}(t) - \rho_{\beta\beta'}^0) \quad (8.3.20)$$

である。

8.4 演算子形式の主導方程式

無秩序な摂動ハミルトニアンが、次章で述べるように、もう少し具体的に空間座標による部分 A とスピン座標による部分 T の積で、

$$H_1(t) = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)}(t) T^{(-q)} \quad (8.4.1)$$

と表される場合を考える。空間座標による部分は時間の無秩序関数で

$$A^{(q)*} = (-1)^q A^{(-q)} \quad (8.4.2)$$

を満たし、スピン座標による部分は

$$T^{(q)+} = (-1)^q T^{(-q)} \quad (8.4.3)$$

を満たすとする。+はエルミート共役を表す。相互作用表示で表した無秩序摂動ハミルトニアン^{*}の行列要素は H_0 の固有状態の間で

$$\langle \alpha | H_1^* | \alpha' \rangle = \sum_q (-1)^q A^{(q)}(t) \langle \alpha | T^{(-q)} | \alpha' \rangle e^{i(\alpha - \alpha')t}$$

となるので、 $T^{(q)}$ の部分は

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(-q)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \sum_p T_p^{(-q)} e^{i\omega_p^{(-q)} t}, \quad \omega_p^{(-q)} = -\omega_p^{(q)} \quad (8.4.4)$$

と表すことができる。したがって、

$$H_1^*(t) = \sum_q \sum_p (-1)^q A^{(q)}(t) T_p^{(-q)} e^{-i\omega_p^{(q)} t} \quad (8.4.5)$$

空間座標の関数の相関関数を

$$\overline{A^{(q)}(t) A^{(q')}(t+\tau)} = \delta_{q-q'} (-1)^q \overline{A^{(q)}(t) A^{(q)*}(t+\tau)} = \delta_{q-q'} (-1)^q \overline{c^{(q)}(\tau)} \quad (8.4.6)$$

とする。これは実の偶関数である。(8.4.5)を(8.3.7)に入れ、 $\overline{\rho_{\beta\beta'}^*}$ を $(\rho_{\beta\beta'}^*(t) - \rho_{\beta\beta'}^0)$ で置

き換え、バーを省略すると、

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} [T_p^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] \int_0^\infty (-1)^q c^{(q)}(\tau) e^{-i\omega_p^{(q)} \tau} d\tau \quad (8.4.7)$$

$\sum_{p,p'}'$ は $\omega_p^{(q)} + \omega_{p'}^{(-q)} = 0$ を満たす項 (永年項) のみをとる。

ここで、スペクトル密度関数を以下のように定義する。

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} c^{(q)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (8.4.8)$$

$$j^{(q)}(\omega) = \int_0^{\infty} c^{(q)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (8.4.9)$$

$$k^{(q)}(\omega) = \int_0^{\infty} c^{(q)}(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau \quad (8.4.10)$$

$j^{(q)}(\omega) = \frac{1}{2} J^{(q)}(\omega) - ik^{(q)}(\omega)$ なので

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q [T_{p'}^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] \left\{ \frac{1}{2} J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) - ik^{(q)}(\omega_p^{(q)}) \right\} \quad (8.4.11)$$

虚数部分はエネルギーのシフトを表すので、この部分を非摂動ハミルトニアンに組み込むことができ

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_{p'}^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] \quad (8.4.12)$$

となる。

物理量 B の観測値は

$$\langle B \rangle^* = \text{Tr}\{\rho^* B\} \quad (8.4.13)$$

で求められる。

$$\text{Tr}\{[A, [B, C]]D\} = \text{Tr}\{C[B, [A, D]]\} \quad (8.4.14)$$

の関係があるので、(8.4.12)の両辺に B をかけて対角和をとると

$$\text{Tr} \frac{d\rho^*}{dt} B = -\text{Tr} \left\{ \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_{p'}^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] B \right\} \quad (8.4.15)$$

あるは、

$$\frac{d\langle B \rangle^*}{dt} = -\text{Tr}\{(\rho^*(t) - \rho_0) \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_p^{(-q)}, [T_{p'}^{(q)}, B]]\} \quad (8.4.16)$$

と表される。

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_p^{(-q)}, [T_{p'}^{(q)}, B]] \quad (8.4.17)$$

$$\langle b \rangle^* = \text{Tr}\{\rho^* b\} \quad (8.4.18a)$$

$$b_0 = \text{Tr}\{\rho_0 b\} \quad (8.4.18b)$$

とおくと

$$\frac{d\langle B \rangle^*}{dt} = -(\langle b \rangle^* - b_0) \quad (8.4.19)$$

が得られる。 B として I_z を選ぶと、磁化の z 成分の時間変化を知ることができる。

緩和は揺動する局所磁場によって引き起こされるエネルギー準位間の遷移である。局所磁場の原因として、双極子-双極子相互作用、四重極子相互作用、化学シフト異方性、スカラー相互作用等があり、揺動の原因として熱運動、化学交換、電子スピン緩和や四重極緩和等の相互作用する相手の磁気緩和がある。緩和の速さはエネルギー準位間の遷移確率であり、揺動局所磁場の大きさの2乗平均と揺動のスペクトル密度で決まる。以下の章では緩和の原因となるいくつかの具体的な相互作用について考える。

文献

- 1) F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460(1946).
- 2) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679(1948).
- 3) R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 888(1954).
- 4) I. Solomon, *Phys. Rev.* **99**, 559(1955).
- 5) A. C. Redfield, *IBM J. Res. Develop.* **1**, 19(1957).
- 6) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1963. 富田和久, 田中基之訳, "核の磁性"(上, 下), 吉岡書店, 京都, 1964.

第9章 磁気緩和

9.1 双極子 双極子相互作用

I スピンと S スピンの間に双極子 双極子相互作用のある 2 スピン系を考える．非摂動ハミルトニアンを

$$H_0 = \hbar(\omega_I I_z + \omega_S S_z) \quad (9.1.1)$$

とする．双極子 双極子相互作用のハミルトニアン H_1 の空間座標部分 $A^{(q)}$ を

$$A^{(0)} = \sqrt{\frac{3}{2}} a \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (9.1.2a)$$

$$A^{(\pm 1)} = \pm 3a \frac{1}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i \varphi} \quad (9.1.2b)$$

$$A^{(\pm 2)} = -\frac{3}{2} a \frac{1}{r^3} \sin^2 \theta e^{\pm i 2 \varphi} \quad (9.1.2c)$$

$$a = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \quad (9.1.2d)$$

$$A^{(q)*} = (-1)^q A^{(-q)} \quad (9.1.2e)$$

スピン座標部分 $T^{(q)}$ を

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left\{ I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) \right\} \quad (9.1.3a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z) \quad (9.1.3b)$$

$$T^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm} \quad (9.1.3c)$$

$$T^{(q)+} = (-1)^q T^{(-q)} \quad (9.1.3d)$$

とすると，既約球面テンソルの形で[1]

$$H_1 = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} \quad (9.1.4)$$

のように表すことができる．

2つのスピンの熱運動によりランダムにスピン間ベクトルの方向および距離を変え
る時， H_1 は緩和を引き起こす無秩序摂動ハミルトニアンと考えることができる．

(A) 同種核

I スピンと S スピンが同種のスピンの場合には

$$\gamma_I = \gamma_S = \gamma, \quad \omega_I = \omega_S, \quad S = I \quad (9.1.5)$$

である。磁化の z 成分についての運動方程式を考える。巨視的な磁化の z 成分は $\langle I_z + S_z \rangle$ に比例するので、(8.4.16)で

$$B = (I_z + S_z) \quad (9.1.6)$$

とおく。

$$\begin{aligned} e^{iH_0 t/\hbar} T^{(0)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(0)} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 1)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 1)} e^{\pm i\omega_I t} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 2)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 2)} e^{\pm i2\omega_I t} \end{aligned} \quad (9.1.7)$$

であるので、相互作用表示の無秩序ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H_1^*(t) &= A^{(0)}(t)T^{(0)} - A^{(1)}(t)T^{(-1)}e^{i\omega_I t} - A^{(-1)}(t)T^{(1)}e^{-i\omega_I t} + A^{(2)}(t)T^{(-2)}e^{i2\omega_I t} \\ &+ A^{(-2)}(t)T^{(2)}e^{-i2\omega_I t} \end{aligned}$$

となる。 $[T^{(0)}, I_z + S_z] = 0$ なので

$$\begin{aligned} b &= -\frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_I) \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z + S_z]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z + S_z]] \} + \\ &+ \frac{1}{2\hbar^2} J^{(2)}(2\omega_I) \{ [T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z + S_z]] + [T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_z + S_z]] \} \end{aligned} \quad (9.1.8)$$

ここで、 $J^{(1)}$ 、 $J^{(2)}$ は(8.4.8)、(8.4.6)で定義したスペクトル密度関数である。

$$[I_z, I_+] = I_+$$

$$[I_z, I_-] = -I_-$$

$$[I_+, I_-] = 2I_z$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[AB, CD] = A[B, C]D + C[A, D]B + AC[B, D] + [A, C]DB$$

等の交換関係を用いると

$$[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z + S_z]] = -\frac{1}{2}I_z S_z^2 - \frac{1}{2}S_z I_z^2 + \frac{1}{4}I_- S_+ (I_z + S_z) + \frac{1}{4}(I_z + S_z) I_+ S_- \quad (9.1.9a)$$

$$[T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z + S_z]] = -\frac{1}{2}I_z S_z^2 - \frac{1}{2}S_z I_z^2 + \frac{1}{4}I_+ S_- (I_z + S_z) + \frac{1}{4}(I_z + S_z) I_- S_+ \quad (9.1.9b)$$

$$[T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_z + S_z]] = I_z (S_x^2 + S_y^2 - S_z^2) + (I_x^2 + I_y^2 + I_z^2) S_z \quad (9.1.9c)$$

$$[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z + S_z]] = I_z(S_x^2 + S_y^2 + S_z) + (I_x^2 + I_y^2 - I_z)S_z \quad (9.1.9d)$$

がえられる．ゼーマンエネルギーが熱エネルギーに比べて小さい高温近似では， $I_z = -I, -I+1, \dots, I$ のすべての状態がほとんど等しい確率で実現されるので

$$\langle I_z(S_x^2 + S_y^2) \rangle \cong \frac{2I(I+1)}{3} \langle I_z \rangle \quad (9.1.10a)$$

$$\langle S_z(I_x^2 + I_y^2) \rangle \cong \frac{2I(I+1)}{3} \langle S_z \rangle \quad (9.1.10b)$$

$$\langle I_z S_z^2 \rangle \cong \frac{I(I+1)}{3} \langle I_z \rangle \quad (9.1.10c)$$

$$\langle S_z I_z^2 \rangle \cong \frac{I(I+1)}{3} \langle S_z \rangle \quad (9.1.10d)$$

$$\langle (I_+ S_- + I_- S_+)(I_z + S_z) \rangle = \langle 2(I_x S_x + I_y S_y)(I_z + S_z) \rangle \cong 0 \quad (9.1.10e)$$

$$\langle (I_z + S_z)(I_+ S_- + I_- S_+) \rangle = \langle 2(I_z + S_z)(I_x S_x + I_y S_y) \rangle \cong 0 \quad (9.1.10f)$$

の近似が許される．なお，スピン 1/2 の核に対しては上の関係式は厳密に成り立つ．これより

$$\langle b \rangle \cong \frac{1}{6\hbar^2} I(I+1) \langle I_z + S_z \rangle \{J^{(1)}(\omega_1) + 4J^{(2)}(2\omega_1)\} \quad (9.1.11)$$

したがって，

$$\frac{d}{dt} \langle I_z + S_z \rangle = -\frac{1}{T_1} \{ \langle I_z + S_z \rangle - \langle I_z + S_z \rangle_0 \} \quad (9.1.12)$$

の形に書くことができ

$$\frac{1}{T_1} = \frac{I(I+1)}{6\hbar^2} \{J^{(1)}(\omega_1) + 4J^{(2)}(2\omega_1)\} \quad (9.1.13)$$

である．

横磁化については

$$B = (I_+ + S_+) \quad (9.1.14a)$$

とおくと，

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{2\hbar^2} J^{(0)}(0) [T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+ + S_+]] \\ &\quad - \frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_+ + S_+]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_+ + S_+]] \} + \\ &\quad \frac{1}{2\hbar^2} J^{(2)}(2\omega_1) \{ [T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_+ + S_+]] + [T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_+ + S_+]] \} \end{aligned}$$

(9.1.14b)

である .

$$[T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+ + S_+]] = (I_+ S_z^2 + I_z^2 S_+) + \frac{1}{4} (I_+ S_+ S_- + I_- I_+ S_+ + 2I_+ I_z S_z + 2I_z S_z S_+ - I_+^2 S_- - I_- S_+^2) \quad (9.1.15a)$$

$$[T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_+ + S_+]] = -\frac{1}{4} (I_+ S_- S_+ + I_+ I_- S_+ + 2I_z I_+ S_- + 2I_z S_+ S_z - I_- S_+^2 - I_+^2 S_-) - I_z^2 S_+ - I_+ S_z^2 \quad (9.1.15b)$$

$$[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_+ + S_+]] = -\frac{1}{2} \{ (I_+ S_- S_+ + I_+ I_- S_x) - 2I_z I_+ S_z - 2I_z S_+ S_z \} \quad (9.1.15c)$$

$$[T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_+ + S_+]] = \frac{1}{2} (I_+ S_- S_+ + I_+ I_- S_+) - I_+ I_z S_z - I_z S_z S_- \quad (9.1.15d)$$

$$[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_+ + S_+]] = 0 \quad (9.1.15e)$$

なので , 同様な近似を行うと

$$\frac{d}{dt} \langle I_+ + S_+ \rangle = -\frac{1}{T_2} \langle I_+ + S_+ \rangle \quad (9.1.16)$$

がえられ ,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{I(I+1)}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{4} J^{(0)}(0) + \frac{5}{12} J^{(1)}(\omega_1) + \frac{1}{6} J^{(2)}(2\omega_1) \right\} \quad (9.1.17)$$

となる .

() 回転拡散の場合

スピン対がその距離を変えずにランダムな回転拡散運動をしている場合を考える . 相関関数は次のように与えられる .

$$\overline{A^{(q)}(t) A^{(q)*}(t+\tau)} = \delta_{qq} \overline{A^{(q)}(t) A^{(q)*}(t)} e^{-|\tau|/\tau_c} \quad (9.1.18)$$

ここで回転の相関時間を τ_c とする . 半径 a の球状分子が粘性率 η の液体中にあるときの回転拡散係数は

$$D_R = \frac{kT}{8\pi a^3 \eta} \quad (9.1.19)$$

回転の相関時間は

$$\tau_c = \frac{a^2}{6D_R} = \frac{4a^3\pi\eta}{3kT} \quad (9.1.20)$$

で与えられる。この相関時間は電気双極子に関する Debye の回転相関時間の 1/3 である。

スペクトル密度関数は

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{A^{(q)}(t)A^{(q)*}(t)} e^{-|t|/\tau_c} e^{-i\omega t} dt = \overline{A^{(q)}(t)A^{(q)*}(t)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|t|/\tau_c} e^{-i\omega t} dt = J^{(-q)}(\omega) \quad (9.1.21)$$

となる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-|t|/\tau_c} e^{-i\omega t} dt = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.22)$$

$$\overline{A^{(0)}(t)A^{(0)*}(t)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\sqrt{\frac{3}{2}} a \frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} \right)^2 = \frac{6a^2}{5r^6} \quad (9.1.23a)$$

$$\overline{A^{(1)}(t)A^{(1)*}(t)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(3a \frac{\sin\theta \cos\theta}{r^3} \right)^2 = \frac{6a^2}{5r^6} \quad (9.1.23b)$$

$$\overline{F^{(2)}(t)F^{(2)*}(t)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{3}{2} a \frac{\sin^2\theta}{r^3} \right)^2 = \frac{6a^2}{5r^6} \quad (9.1.23c)$$

から

$$J^{(0)}(\omega) = \frac{a^2}{r^6} \frac{12}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.24a)$$

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{a^2}{r^6} \frac{12}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.24b)$$

$$J^{(2)}(\omega) = \frac{a^2}{r^6} \frac{12}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.24c)$$

がえられる。(9.1.13)に代入すると

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_1^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_1^2\tau_c^2} \right) \quad (9.1.25)$$

となる。

Bloembergenらが与えた T_1 の式には誤りがあり、 $\frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_1^2\tau_c^2}$ が $\frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_1^2\tau_c^2}$ となっている

[2] . 彼らは、双極子-双極子相互作用の F 項による遷移確率を計算した。 i 番目の核の磁気量子数が m_i から $m_i - 1$ へ、 j 番目の核が m_j から $m_j - 1$ 遷移するときの確率 W_{ij} について、 m_j についての平均を m_j が I から $-I$ までの値を取るとして求めた。しかし、 m_j は I から $-I + 1$ まで

の値を取るとしなければならない．このことを考慮して，BPPの式を修正すると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{6\hbar^2} I(I+1) \left\{ J^{(1)}(\omega) + \frac{(2I+1)}{4I} 4J^{(2)}(2\omega) \right\}$$

となり，スピン 1/2 の時，正しい式を与える．また， $I = \infty$ のとき，BPP の式を与える．つまり，BPP は古典的に取り扱ったことになる．

T_2 については，(9.1.24) のスペクトル密度関数を用いると

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{3}{5} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.1.26)$$

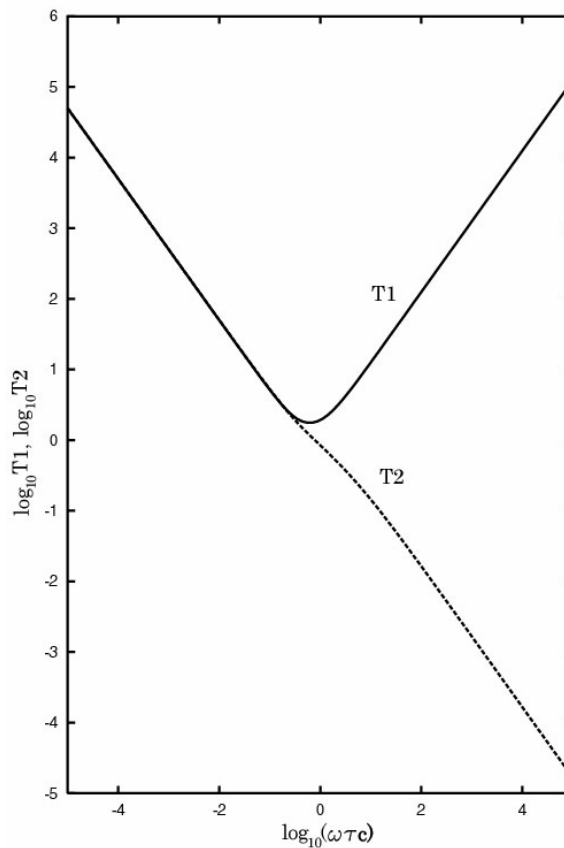


図 9.1 同種核の双極子 双極子相互作用による T_1 および T_2 の相関時間 (τ_c) 依存性．縦軸は $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6 \omega_1} I(I+1)$ を単位にした． $\omega_1 \tau_c = 0.615795$ で T_1 は最小になり， T_2 はずれがおこる

となる．図 9.1 に T_1 および T_2 を相関時間の関数として表す． T_1 は $\omega_1 \tau_c = 0.615795$ で最小になる． $\omega_1 \tau_c < 1$ の場合を極度尖鋭化 (extremely narrowing) の場合というが，この時，

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) 2\tau_c \quad (9.1.27)$$

になる． τ_c が増加して $\omega\tau_c > 1$ の場合には，(9.1.26)の第1項が支配的になる．この項は $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ のいわゆるフリップフロップ項からの寄与で，エネルギーの変化を伴わない．この場合をスピン拡散律速 (spin diffusion limit) の場合という．(9.1.26)は，不動格子における線幅の広がり $\sqrt{\langle \Delta\omega \rangle^2}$ に対して， $\sqrt{\langle \Delta\omega \rangle^2} \tau_c \ll 1$ の範囲で考えられていることを注意しておこう．

図9.2は T_1 および T_2 を周波数の関数として表したもので，いずれも $\omega\tau_c > 1$ で増加するが， T_2 は一定値に収斂する．

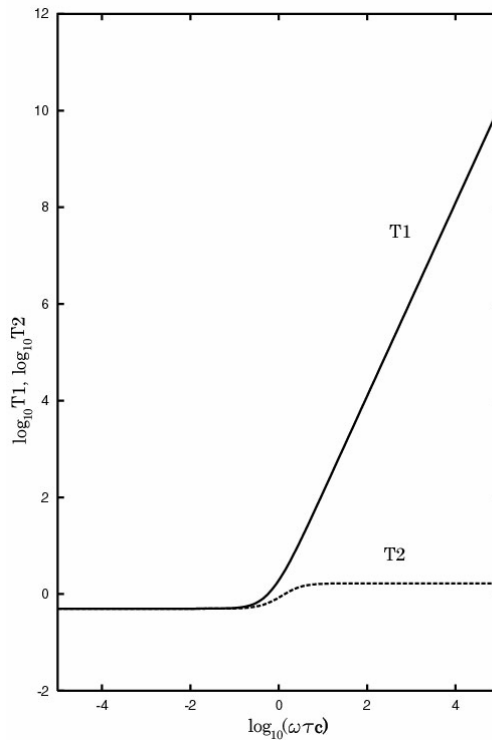


図 9.2 同種核の双極子-双極子相互作用による T_1 および T_2 の周波数(ω)依存性．縦軸は $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2 \tau_c}{r^6} I(I+1)$ を単位にした． $\omega\tau_c \approx 1$ から T_1 および T_2 が変化する

() 並進拡散の場合

熱運動によって2つのスピン間の距離も揺らぐので緩和の原因になる． $F^{(q)}$ の相関関数は角度部分を平均した後

$$c_i^{(1)}(\tau) = \frac{2}{15} \overline{r^{-3}(t)r^{-3}(t+\tau)} = \frac{2}{15} r^{-6} e^{-\tau/\tau_0} \quad (9.1.28)$$

ここで τ_0 は2つのスピンの距離を r に保っている平均寿命で、

$$\tau_0 = \frac{r^2}{12D} \quad (9.1.29)$$

で与えられる。 D は並進拡散係数である。スペクトル密度関数は

$$J_t^{(1)} = \frac{2}{15} r^{-6} \frac{2\tau_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9.1.30)$$

$\omega\tau_0 \ll 1$ のとき

$$J_t^{(1)} = \frac{4}{15} r^{-6} \tau_0 = \frac{4}{15} \frac{1}{r^6} \frac{r^2}{12D} \quad (9.1.31)$$

となる。同様に

$$J_t^{(2)} = \frac{16}{15} r^{-6} \tau_0 = \frac{16}{15} \frac{1}{r^6} \frac{r^2}{12D} \quad (9.1.32)$$

スピン間距離が r のスピン対からの寄与は $(\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{5}{r^6} \frac{r^2}{12D}$ である。単位体積

当りのスピン数とすると、距離 $2a$ (a 分子半径) 離れたすべてのスピン対からの寄与の総和をとると、スピン $1/2$ の核に対して並進拡散運動による T_1 は

$$\frac{1}{T_{1t}} = (\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \int_{2a}^{\infty} \frac{5}{r^6} \frac{r^2}{12D} 4\pi r^2 N dr = (\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{\pi}{4} \frac{N \gamma^4 \hbar^2}{aD} \quad (9.1.33)$$

となる。

(B) 異種核

I スピンと S スピンが異なる核種の場合には

$$\omega_I \neq \omega_S$$

また、

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(0)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z S_z - \sqrt{\frac{1}{24}} I_+ S_- e^{i(\omega_I - \omega_S)t} - \sqrt{\frac{1}{24}} I_- S_+ e^{-i(\omega_I - \omega_S)t} \quad (9.1.34a)$$

$$T_1^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z S_z, \quad T_2^{(0)} = -\sqrt{\frac{1}{24}} I_+ S_-, \quad T_3^{(0)} = -\sqrt{\frac{1}{24}} I_- S_+ \quad (9.1.34b)$$

$$\omega_1^{(0)} = 0, \quad \omega_2^{(0)} = \omega_I - \omega_S, \quad \omega_3^{(0)} = \omega_S - \omega_I \quad (9.1.34c)$$

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 1)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \mp \frac{1}{2} I_{\pm} S_z e^{\pm i\omega_I t} \mp \frac{1}{2} I_z S_{\pm} e^{\pm i\omega_S t} \quad (9.1.35a)$$

$$T_1^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} I_{\pm} S_z, \quad T_2^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} I_z S_{\pm} \quad (9.1.35b)$$

$$\omega_1^{(1)} = \omega_1, \quad \omega_2^{(1)} = \omega_S \quad (9.1.35c)$$

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 2)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm} e^{\pm i(\omega_1 + \omega_S)t} \quad (9.1.36a)$$

$$T_1^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm}, \quad \omega_1^{(2)} = \omega_1 + \omega_S \quad (9.1.36b)$$

である。

(8.4.16)で, $B = I_z$ において, $[T_0^{(0)}, I_z] = 0$ なので

$$\begin{aligned} b = & \frac{1}{2\hbar^2} \{ \{ J^{(0)}(\omega_2^{(0)}) \{ [T_3^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_z]] + [T_2^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_z]] \} \\ & - J^{(1)}(\omega_1^{(1)}) \{ [T_1^{(-1)}, [T_1^{(1)}, I_z]] + [T_1^{(1)}, [T_1^{(-1)}, I_z]] \} \\ & + J^{(2)}(\omega_1^{(2)}) \{ [T_1^{(-2)}, [T_1^{(2)}, I_z]] + [T_1^{(2)}, [T_1^{(-2)}, I_z]] \} \} \end{aligned} \quad (9.1.37)$$

これは交換関係を用いると

$$\begin{aligned} b = & \frac{1}{24\hbar^2} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) \{ I_z (S_- S_+ + S_+ S_-) - (I_- I_+ + I_+ I_-) S_z \} \\ & + \frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) I_z S_z^2 + \frac{1}{4\hbar^2} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \{ I_z (S_+ S_- + S_- S_+) + (I_+ I_- + I_- I_+) S_z \} \end{aligned} \quad (9.1.38)$$

となる。前節と同様な近似を行うと

$$\begin{aligned} \langle b \rangle = & \frac{1}{\hbar^2} [\langle I_z \rangle S(S+1) \left\{ \frac{J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S)}{18} + \frac{1}{6} J^{(1)}(\omega_1) \right. \\ & + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \} + \langle S_z \rangle I(I+1) \left\{ -\frac{J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S)}{18} \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \right] \end{aligned} \quad (9.1.39)$$

が得られる。S スピンについても同様で、プロットホ方程式は次のようになる。

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{\text{II}}} (\langle I_z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{\text{IS}}} (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (9.1.40a)$$

$$\frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{\text{SI}}} (\langle I_z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{\text{SS}}} (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (9.1.40b)$$

ここで

$$\frac{1}{T_1^{\text{II}}} = \frac{S(S+1)}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{18} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) + \frac{1}{6} J^{(1)}(\omega_1) + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \quad (9.1.41a)$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{IS}}} = \frac{I(I+1)}{\hbar^2} \left\{ -\frac{1}{18} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \quad (9.1.41b)$$

$\frac{1}{T_1^{\text{SS}}}$, $\frac{1}{T_1^{\text{SI}}}$ についても同様で, I と S を入れ替えた式がえられる. $T_1^{\text{II}}, T_1^{\text{SS}}$ はそれぞれ

I スピン, S スピンの縦緩和時間である. $T_1^{\text{IS}}, T_1^{\text{SI}}$ は交差緩和時間 (cross relaxation time) と呼ばれる.

T_2 については $B = I_+$ とおいて,

$$\begin{aligned} b = & \frac{1}{2\hbar^2} \{ J^{(0)}(\omega_1^{(0)}) [T_1^{(0)}, [T_1^{(0)}, I_+]] + J^{(0)}(\omega_2^{(0)}) \{ [T_2^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_+]] + [T_3^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_+]] \} \\ & - J^{(1)}(\omega_1^{(1)}) \{ [T_1^{(1)}, [T_1^{(-1)}, I_+]] + [T_1^{(-1)}, [T_1^{(1)}, I_+]] \} \\ & - J^{(1)}(\omega_2^{(1)}) \{ [T_2^{(1)}, [T_2^{(-1)}, I_+]] + [T_2^{(-1)}, [T_2^{(1)}, I_+]] \} \\ & + J^{(2)}(\omega_1^{(2)}) \{ [T_1^{(2)}, [T_1^{(-2)}, I_+]] + [T_1^{(-2)}, [T_1^{(2)}, I_+]] \} \} \end{aligned} \quad (9.1.42)$$

同様な計算により

$$\frac{d \langle I_+ \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_2^1} \langle I_+ \rangle \quad (9.1.43)$$

$$\frac{1}{T_2^1} = \frac{S(S+1)}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{9} J^{(0)}(0) + \frac{1}{36} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) + \frac{1}{12} J^{(1)}(\omega_1) + \frac{1}{6} J^{(1)}(\omega_S) + \frac{1}{6} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \quad (9.1.44)$$

がえられる.

I スピンが ^{13}C , S スピンが ^1H の場合, ^{13}C の T_1 は(9.1.24)のスペクトル密度関数を用いると

$$\frac{1}{T_1^{\text{C}}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 \frac{3}{4} \frac{1}{r^6} \left\{ \frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} - \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_{\text{C}}^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.1.45)$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{CH}}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 \frac{3}{4} \frac{1}{r^6} \left\{ -\frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} - \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.1.46)$$

$$\frac{1}{T_2^C} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \frac{3}{4} \frac{1}{r^6} \left\{ \frac{4}{15} \tau_c + \frac{1}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{1}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right\}$$

(9.1.47)

である．図 9.3 に T_1^C , T_1^{CH} , T_2^C を相関時間の関数として表す．

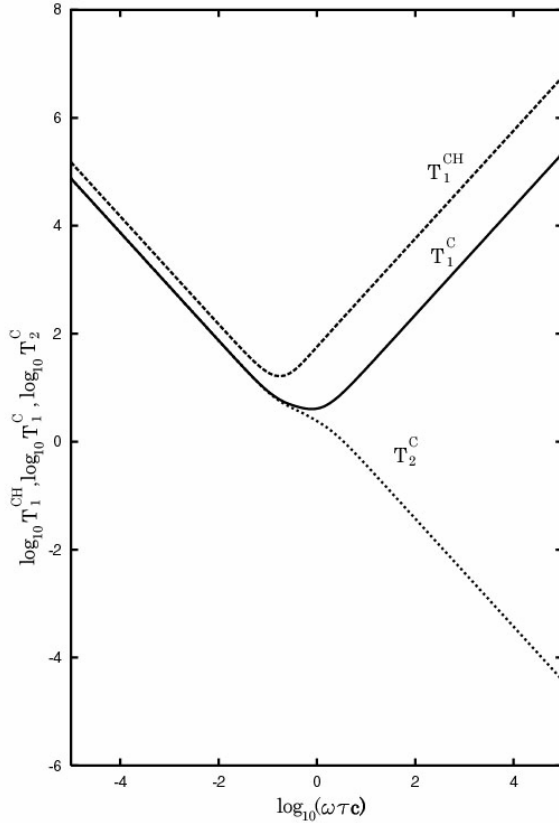


図 9.3 T_1^C , T_1^{CH} , T_2^C の相関時間 (τ_c) 依存性．縦軸は $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3\gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2}{4r^6 \omega} I(I+1)$ を単位にした

S スピンを定常的に共鳴させて飽和させた時 ($\langle S_z \rangle = 0$) の I スピンの定常状態の磁化は

$$0 = -\frac{1}{T_1^H} (\langle I_z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^S} (0 - S_0) \tag{9.1.48}$$

から，

$$NOE = \frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = 1 + \frac{T_1^H}{T_1^{13C}} \frac{S_0}{I_0} \quad (9.1.49)$$

となり，磁化は $(1 + \frac{T_1^H}{T_1^{13C}} \frac{S_0}{I_0})$ 倍になる．プロトンを定常的に照射（ノイズデカップリン

グ）して ^{13}C を観測する場合には

$$NOE = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{\left\{ \frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right\}}{\left\{ \frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right\}} \quad (9.1.50)$$

極度尖鋭化の時には，約 2.99 倍強度が増大する．これが $^{\circ}$ NOE(nuclear Overhauser enhancement)である．図 9.4 に相関時間の関数として示す． $\omega_C \tau_c \gg 1$ の極限でも，強度は 1.15 倍になる．

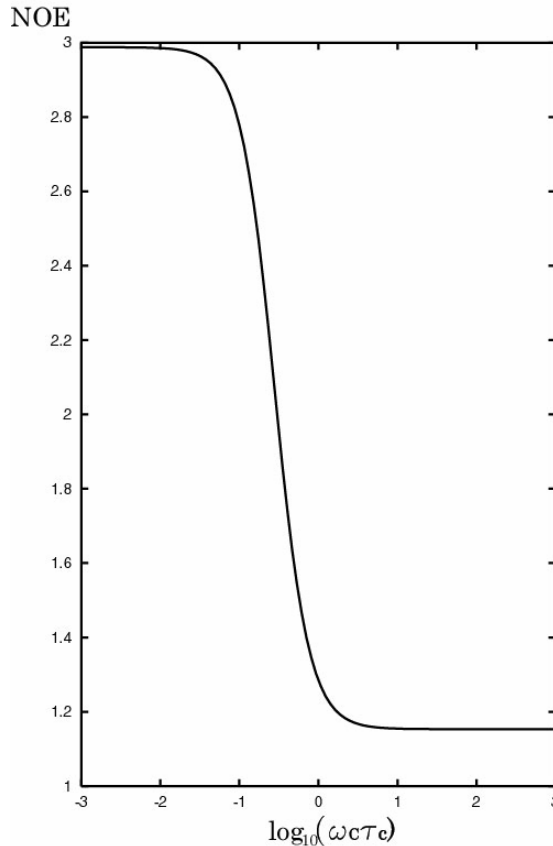


図 9.4 ^1H を照射した時の ^{13}C のNOEの相関時間 (τ_c) 依存性

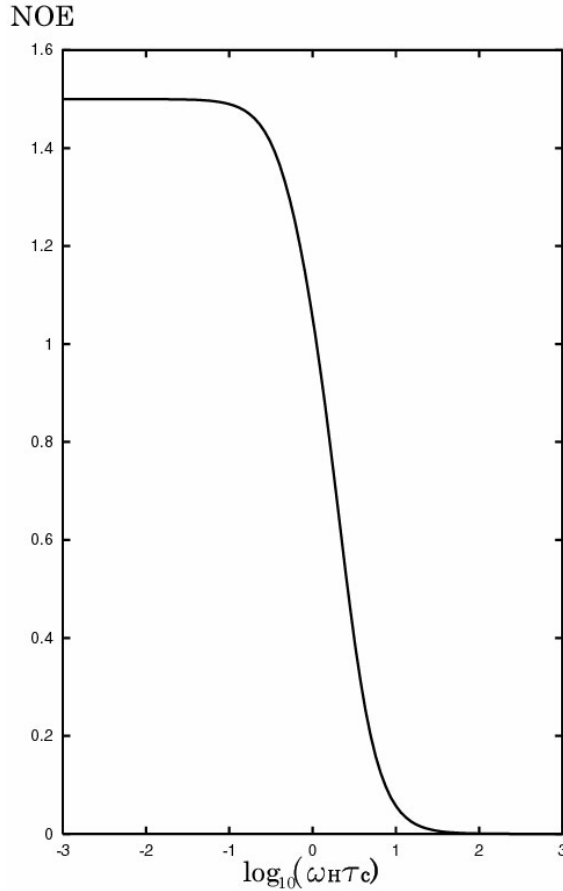


図 9.5 ^1H のNOEの相関時間 (τ_c) 依存性

異種核の(9.1.40)の2つの式を足し合わせると,

$$\frac{d(\langle I_z + S_z \rangle)}{dt} = -\left(\frac{1}{T_1^{\text{II}}} + \frac{1}{T_1^{\text{SI}}}\right)(\langle I_z \rangle - I_0) - \left(\frac{1}{T_1^{\text{SS}}} + \frac{1}{T_1^{\text{IS}}}\right)(\langle S_z \rangle - S_0) \quad (9.1.51)$$

ここで、IスピンとSスピンが同種核とすると、同種核の(9.1.13)がえられる。しかし、(9.1.47)で $\gamma_I = \gamma_S = \gamma$, $\omega_I = \omega_S$, $S(S+1) = I(I+1)$ としただけでは同種核についての T_2 の式は得られない。これは、異種核の場合の計算において、 $J^{(0)}$ の項では $[T_2^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_+]$, $[T_3^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_+]$, $[T_1^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_+] + [T_2^{(0)}, [T_1^{(0)}, I_+]$, $[T_1^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_+] + [T_3^{(0)}, [T_1^{(0)}, I_+]$ の項、 $J^{(1)}$ の項では $[T_1^{(1)}, [T_2^{(-1)}, I_+] + [T_1^{(-1)}, [T_2^{(1)}, I_+]$ と $[T_2^{(1)}, [T_1^{(-1)}, I_+] + [T_2^{(-1)}, [T_1^{(1)}, I_+]$ の項が非永年項 (non-secular term) として落とされたためである。

(9.1.50)で $\gamma_I = \gamma_S = \gamma_H$, $\omega_I = \omega_S = \omega_H$ とおくと、 ^1H 核のNOEの式がえられる。

$$NOE_H = 1 + \frac{\left(-\frac{2}{15}\tau_c + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1+4\omega_H^2\tau_c^2}\right)}{\left(\frac{2}{15}\tau_c + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1+\omega_H^2\tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1+4\omega_H^2\tau_c^2}\right)} \quad (9.1.52)$$

^1H 核の場合, 強度は $\omega_H\tau_c < 1$ で最大 1.5 倍になり, $\omega_H\tau_c = \sqrt{5}/2 = 1.118$ で 1, $\omega_H\tau_c \gg 1$

で 0 になる. 図 9.5 に 相関時間の関数として同種核についての NOE を示す. NOE は通常, 差スペクトルとして測定される. すなわち, ある特定の ^1H 核を照射したときのスペクトルから照射しない(あるいは無関係の部分照射した)時のスペクトルを引く. $\omega_H\tau_c < 1.118$ の場合には, 正のスペクトル, $\omega_H\tau_c > 1.118$ の場合には負のスペクトルが得られ, それぞれ正の NOE, 負の NOE という.

(C) 遷移確率による方法

Bloembergen, Purcell, Pound がこの方法によって磁気緩和を最初に取り扱ったので BPP 理論とも呼ぶ[2]. その後, Solomon はより詳細に変動する双極子 双極子相互作用をしているスピン 1/2 の 2 スピン系を考えた[3]. 2 つのスピンを I, S とし, $N_{\alpha\alpha}$, $N_{\alpha\beta}$, $N_{\beta\alpha}$, $N_{\beta\beta}$ をそれぞれ $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ 状態の占拠数とすると, 占拠数の時間変化は,

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha\alpha}}{dt} &= -(W_{11} + W_{1S} + W_2)(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) + W_{1S}(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &\quad + W_{11}(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) + W_2(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha\beta}}{dt} &= W_{1S}(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) - (W_0 + W_{11} + W_{1S})(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &\quad + W_0(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) + W_{11}(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\beta\alpha}}{dt} &= W_{11}(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) + W_0(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &\quad - (W_0 + W_{11} + W_{1S})(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) + W_{1S}(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\beta\beta}}{dt} &= W_2(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) + W_{11}(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &\quad + W_{1S}(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) - (W_{11} + W_{1S} + W_2)(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

(9.1.53)

で与えられる. ここで $W_{\alpha\beta}$ 等は図 9.6 に示した準位間の遷移確率である. 占拠数につけた 0 の添字は熱平衡値を表す.

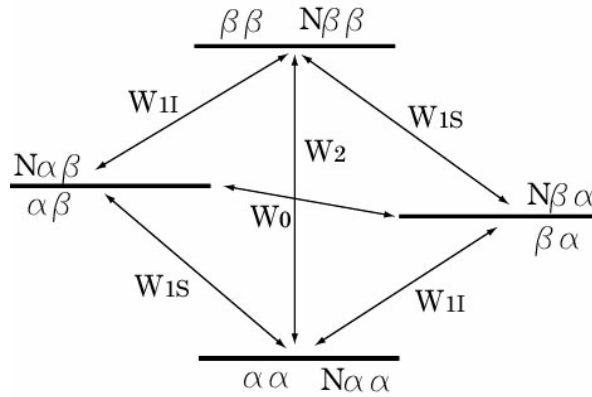


図 9.6 2プロトン系のエネルギー準位と遷移確率 W . $N_{\alpha\beta}$ は占拠数

巨視的磁化に比例する量として、それぞれ

$$N_I = \{(N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta}) - (N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta})\}$$

$$N_S = \{(N_{\alpha\alpha} + N_{\beta\alpha}) - (N_{\alpha\beta} + N_{\beta\beta})\}$$

(9.1.54)

を定義すると、その時間依存性は

$$\frac{dN_I}{dt} = -(W_0 + 2W_{11} + W_2)(N_I - N_{I0}) - (W_2 - W_0)(N_S - N_{S0})$$

$$\frac{dN_S}{dt} = -(W_2 - W_0)(N_I - N_{I0}) - (W_0 + 2W_{1S} + W_2)(N_S - N_{S0})$$

(9.1.55)

である．ここで N_{I0} 、 N_{S0} はそれぞれ N_I 、 N_S の平衡値である．したがって、

$$\frac{1}{T_1^{\text{II}}} = (W_0 + 2W_{11} + W_2)$$

(9.1.56a)

$$\frac{1}{T_1^{\text{IS}}} = (W_2 - W_0)$$

(9.1.56b)

$$\frac{1}{T_1^{\text{SS}}} = (W_0 + 2W_{1S} + W_2)$$

(9.1.56c)

である．Sスピンを飽和させたときの N_I の平衡値を N_{Ie} とすると

$$\frac{N_{Ie}}{N_{I0}} = 1 + \frac{N_{S0}}{N_{I0}} \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_{11} + W_2}$$

(9.1.57)

でNOEを表す．

同種核の場合には、 $W_{11} = W_{1S}$ であるので

$$\frac{d\langle I_z + S_z \rangle}{dt} = -2(W_1 + W_2)\langle I_z + S_z \rangle - (I_0 + S_0)$$

より

$$\frac{1}{T_1} = 2(W_1 + W_2) \quad (9.1.58)$$

と与えられる .

$\alpha\alpha$ 状態と $\beta\alpha$ 状態間の遷移確率は(3.4.9)より

$$W_1 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \alpha\alpha | H_1(t') | \beta\alpha \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2 \quad (9.1.59)$$

で与えられる . 行列要素が 0 でない項は(9.1.4)の中の

$$(-1)^{-1} A^{(-1)} T^{(1)} = -A^{(-1)}(t') \left\{ -\frac{1}{2}(I_z S_+ + I_+ S_z) \right\}$$

で ,

$$\langle \alpha\alpha | H(t') | \beta\alpha \rangle = -\frac{1}{4} A^{(-1)}(t')$$

となるので

$$\begin{aligned} 2W_1 &= 2\left(\frac{1}{4}\right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{t} \left| \int_0^t A^{(-1)}(t') e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2 \\ &= 2\left(\frac{1}{4}\right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \int d\tau \exp(-i\omega_1 \tau) \overline{A^{(1)}(t') A^{*(1)}(t' - \tau)} \\ &= \frac{1}{8\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \\ 2W_1 &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \end{aligned} \quad (9.1.60)$$

$W_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \alpha\alpha | H_1(t') | \beta\beta \rangle e^{-2i\omega_1 t'} dt' \right|^2$ は $(-1)^{-1} A^{(-1)} T^{(1)} = A^{(-2)}(t') \left\{ \frac{1}{2}(I_+ S_+) \right\}$ の項か

ら計算できて ,

$$2W_2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{12}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} \quad (9.1.61)$$

これらを(9.1.58)に入れると $1/T_1$ に対して(9.1.25)で $I = 1/2$ とした式がえられる .

W はスペクトル密度関数を用いて

$$W_0 = \frac{1}{24\hbar^2} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) \quad (9.1.62a)$$

$$W_{1I} = \frac{1}{16\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \quad (9.1.62b)$$

$$W_2 = \frac{1}{4\hbar^2} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \quad (9.1.62c)$$

と表すことができる。これらを $\omega_1 \approx \omega_S \approx \omega_H$ として NOE の式(9.1.57)に入れ, $N_{I0} = N_{S0}$ とすると(9.1.52)がえられる。

ここでNOEの物理的意味を考えてみよう。 $\omega_H \tau_c \gg 1$ の時には, (9.1.57)の W_0 の項が寄与する。これは $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ のフリップフロップ項で, ある1つの遷移を飽和させると, フリップフロップによって飽和がスピン拡散して, 双極子-双極子相互作用で結ばれた他のエネルギー準位も飽和するので, 強度が0になる。 $\omega_H \tau_c < 1$ のときには, (9.1.52)の分母分子のすべての項が寄与するが, そのうち W_2 の項が大きく寄与するので, この項のみについて考える。図9.6でS核の遷移を飽和させると, 熱平衡状態で, それぞれ, $1 + \varepsilon$ (ε は $\alpha\alpha$ 状態と $\alpha\beta$ 状態のエネルギー差に比例する量) および1に比例する占拠数で分布していた $\alpha\alpha$ 状態および $\alpha\beta$ 状態の占拠数が等しく $1 + \varepsilon/2$ になる。同様に, 熱平衡状態で, それぞれ, 1 および $1 - \varepsilon/2$ に比例する占拠数で分布していた $\beta\alpha$ 状態と $\beta\beta$ 状態の占拠数も等しく $1 - \varepsilon/2$ になる。この状態は非平衡な状態なので, W_2 の過程で熱平衡における占拠数分布, $\alpha\alpha$ 状態は $1 + \varepsilon$, $\beta\beta$ 状態は $1 - \varepsilon$ に戻ろうとする。このため, $\alpha\alpha$ 状態および $\alpha\beta$ 状態の占拠数は等しく $1 + \varepsilon$ に, $\beta\alpha$ 状態と $\beta\beta$ 状態の占拠数は等しく $1 - \varepsilon$ になる。結果として, $\alpha\alpha$ 状態と $\beta\alpha$ 状態の占拠数差は 2ε に, $\beta\alpha$ 状態と $\beta\beta$ 状態の占拠数差も 2ε になり, 強度は2倍になる。実際には, W_0, W_1 も寄与するので, 1.5倍の強度増強となる。

T_2 の計算には I_x の固有状態間の遷移確率を知る必要がある。 I_x の固有状態 $|u\rangle, |v\rangle$ は I_z の固有状態 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ から

$$|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) \quad (9.1.63a)$$

$$|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle - |\beta\rangle) \quad (9.1.63b)$$

のように作ることができる。

$\langle u | I_x | u \rangle = \frac{1}{2}$, $\langle v | I_x | v \rangle = -\frac{1}{2}$ を容易に確かめることができる。 T_1 と同様に,

$$\frac{d\langle I_x \rangle}{dt} = -(U_0 + 2U_1 + U_2) \langle I_x \rangle - (U_2 - U_0) \langle S_x \rangle$$

$$\frac{d \langle S_x \rangle}{dt} = -(U_2 - U_0) \langle I_x \rangle - (U_0 + 2U_1' + U_2) \langle S_x \rangle$$

ここで $U_{\alpha\beta}$ 等は図 9.7 に示した固有状態間の遷移確率である．同種核のとき， $U_1 = U_1'$ なので

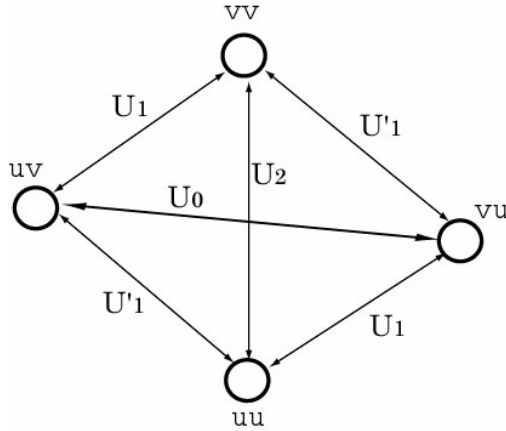


図 9.7 2 プロトン系の I_x の固有状態と遷移確率

$$\frac{d}{dt} (\langle I_x \rangle + \langle S_x \rangle) = -2(U_1 + U_2) (\langle I_x \rangle + \langle S_x \rangle)$$

これより

$$\frac{1}{T_2} = 2(U_1 + U_2) \tag{9.1.64}$$

である． U_1 は uu 状態と vu 状態間の遷移確率で

$$U_1 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle uu | H_1(t') | vu \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2$$

で与えられる．また， U_2 は uu 状態と vv 状態間の遷移確率で

$$U_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle uu | H_1(t') | vv \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2$$

である．計算は煩雑である． $J^{(0)}(0)$ の項は(9.1.4)の H_1 の $q=0$ の項から生ずる．これは，

U_1 については積分の中の

$$\begin{aligned} & \langle \alpha\alpha | \dots | \alpha\alpha \rangle - \langle \alpha\beta | \dots | \alpha\beta \rangle + \langle \beta\alpha | \dots | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\beta | \dots | \beta\beta \rangle \\ & + \langle \alpha\beta | \dots | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\alpha | \dots | \alpha\beta \rangle \end{aligned}$$

の項から出るが，これは 0 になる． U_2 については

$$\begin{aligned} & \langle \alpha\alpha | \cdots | \alpha\alpha \rangle - \langle \alpha\beta | \cdots | \alpha\beta \rangle - \langle \beta\alpha | \cdots | \beta\alpha \rangle + \langle \beta\beta | \cdots | \beta\beta \rangle \\ & - \langle \alpha\beta | \cdots | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\alpha | \cdots | \alpha\beta \rangle \end{aligned}$$

の項から得られ、 T_2 に対して $(\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \frac{9}{20} \tau_c$ の寄与をする。すべての計算の結果、(9.1.26)で $I = 1/2$ とした式が得られる。

9.2 四重極緩和

^{14}N , ^{17}O , ^2D 等のスピン1以上の核においては四重極相互作用がある。この相互作用は核の位置における電場勾配の主軸と静磁場のなす角度に依存するので、分子の回転熱運動により電場勾配の主軸方向が揺らぐと、相互作用が揺動して緩和の原因になる。電場勾配の既約球面テンソルの成分を

$$A^{(0)} = \frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)} V_{zz} \quad (9.2.1a)$$

$$A^{(\pm 1)} = \mp \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{zx} \pm iV_{yz}) \quad (9.2.1b)$$

$$A^{(\pm 2)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) \quad (9.2.1c)$$

スピン演算子の成分を

$$T^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_z^2 - I(I+1)) \quad (9.2.2a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \quad (9.2.2b)$$

$$T^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} I_{\pm}^2 \quad (9.2.2c)$$

とすると、四重極相互作用は

$$H_1 = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)}$$

と表すことができる。

座標系を電場勾配の主軸方向（主軸系）にとると、電場勾配テンソルの成分は

$$A^{(0)}(0) = \frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \quad (9.2.3a)$$

$$A^{(\pm 1)}(0) = 0 \quad (9.2.3b)$$

$$A^{(\pm 2)}(0) = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)}\eta \quad (9.2.3c)$$

となり，相互作用は

$$H_1 = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)}(0) T^{(-q)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \left\{ T^{(0)} + \frac{\eta}{\sqrt{6}} (T^{(2)} + T^{(-2)}) \right\} \quad (9.2.4)$$

と表される．

主軸系と実験室系がオイラー角 $\Omega (\alpha, \beta, \gamma)$ の回転で結ばれているとき，実験室系における電場勾配テンソルの成分は

$$A^{(q)}(\Omega) = \sum_{q'} A^{(q')}(0) D_{q'q}^{(2)}(\Omega) \quad (9.2.5)$$

と変換される[1,4]．ここで $D_{q'q}^{(2)}$ は Wigner の回転行列で，

$$D_{q'q}^{(2)} = e^{-i\alpha q'} d_{q'q}^2(\beta) e^{-i\gamma q} \quad (9.2.6)$$

と表される[4]． $d_{q'q}^2(\beta)$ を表 9.1 に示す．これから

表 9.1 $d_{q'q}^2(\beta)$ の表

q'	q		
	± 2	± 1	0
2	$\frac{1}{4}(1 \pm \cos \beta)^2$	$\frac{1}{2}(1 \pm \cos \beta) \sin \beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$
1	$\frac{1}{2}(1 \pm \cos \beta) \sin \beta$	$\frac{1}{2}(2 \cos \beta \mp 1)(1 \pm \cos \beta)$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$	$-\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1)$
-1	$-\frac{1}{2}(1 \mp \cos \beta) \sin \beta$	$\frac{1}{2}(2 \cos \beta \mp 1)(1 \pm \cos \beta)$	$-\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$
-2	$\frac{1}{4}(1 \mp \cos \beta)^2$	$\mp \frac{1}{2}(1 \mp \cos \beta) \sin \beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$

$$A^{(0)}(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)} \{ (3 \cos^2 \beta - 1) + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \} \quad (9.2.7a)$$

$$A^{(\pm 1)}(\Omega) = \pm \frac{1}{2} \frac{eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)} \{3 \sin \beta \cos \beta - \eta \sin \beta \cos \beta \cos 2\alpha \pm i\eta \sin \beta \sin 2\alpha\} e^{\mp i\gamma} \quad (9.2.7b)$$

$$A^{(\pm 2)}(\Omega) = \frac{eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{4} \sin^2 \beta + \frac{\eta}{4} (\cos^2 \beta \cos 2\alpha + \cos 2\alpha) \mp \frac{\eta}{2} i \cos \beta \sin 2\alpha \right\} e^{\mp 2i\gamma} \quad (9.2.7c)$$

が得られる。

電場勾配テンソルの成分の相関関数を q に関係なく

$$\overline{A^{(q)}(\Omega(t))A^{(q)*}(\Omega(t+\tau))} = \overline{A^{(q)}(\Omega(t))A^{(q)*}(\Omega(t))}c(\tau) \quad (9.2.8)$$

とすると、スペクトル密度関数は

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{A^{(q)}(\Omega(t))A^{(q)*}(\Omega(t+\tau))} e^{-i\omega\tau} d\tau = |\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} c(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (9.2.9)$$

である。主軸系が実験室系に対して色々な方向を一様にとるので、 $|\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2$ は $|A^{(k)}(0)|^2$ ($k = -2, -1, \dots, 2$) の5つの成分についての算術平均になる。

$$\begin{aligned} |\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2 &= \frac{1}{5} \sum_{k=-2}^2 |A^{(k)}(0)|^2 = \frac{1}{5} \left\{ \left(\frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \right)^2 + 2 \left(\frac{eQ\eta}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \right)^2 \right\} \\ &= \frac{3}{40} \left(\frac{eQ}{I(2I-1)} V_{ZZ} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \end{aligned} \quad (9.2.10)$$

(9.2.7)から直接計算しても、当然、同様の結果が得られる。

$$\tilde{J}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} c(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (9.2.11)$$

を規格化したスペクトル密度関数とすると、

$$J^{(q)}(\omega) = |\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2 \tilde{J}(\omega) \quad (9.2.12)$$

である。

相互作用表示のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} e^{iH_0 t/\hbar} T^{(0)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(0)} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 1)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 1)} e^{\pm i\omega t} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 2)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 2)} e^{\pm 2i\omega t} \end{aligned}$$

であるので、 T_1 を求めるため $B = I_z$ に選ぶと

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \{-J^{(1)}(\omega_I) \{[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]]\} \\ + J^{(2)}(2\omega_I) \{[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z]] + [T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_z]]\}\} \quad (9.2.13)$$

である .

$$[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z] = -4I_z^3 + 2I(I+1)I_z - \frac{1}{2}I_z \quad (9.2.14a)$$

$$[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z] = -4I_z^3 + 4I(I+1)I_z - 2I_z \quad (9.2.14b)$$

であるので , (8.4.19)は

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \{-J^{(1)}(\omega_I) \langle [-4I_z^3 + 2I(I+1)I_z - \frac{1}{2}I_z] \rangle \\ + J^{(2)}(2\omega_I) \langle [-4I_z^3 + 4I(I+1)I_z - 2I_z] \rangle - \dots \rangle_0 \quad (9.2.15)$$

となる . $\langle I_z^3 \rangle$ の項が現れるので , 一般には単純なブロツホ方程式にはならない . しか
し , 極度尖鋭化の場合 , $\tilde{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}$ とすると , $\tilde{J}(\omega) = \tilde{J}(2\omega) = 2\tau_c$ なので

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} (\langle I_z \rangle - I_0) \\ \frac{1}{T_1} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{ZZ}\right)^2 \tau_c \quad (9.2.16)$$

となる .

$I = 1$ の場合 , $I_z^3 = I_z$ であるのでブロツホ方程式になり

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{ZZ}\right)^2 \{\tilde{J}(\omega_1) + 4\tilde{J}(2\omega_1)\} \quad (9.2.17)$$

がえられる .

T_2 を求めるため $B = I_+$ に選ぶと , $I = 1$, あるいは , 極度尖鋭化の場合 ,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{160} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{ZZ}\right)^2 \{9\tilde{J}(0) + 15\tilde{J}(\omega_1) + 6\tilde{J}(2\omega_1)\} \quad (9.2.18)$$

となる .

9.3 化学シフトの異方性による緩和

観測核の化学シフトに異方性があると , その核の乗った分子が熱運動で揺らぐことにより核の感ずる磁場も揺らぐので , 化学シフト異方性は緩和を引き起こす . 化学シフトテンソルを $\sigma_{ij} (i, j = x, y, z)$ として , 既約球面テンソルの成分を

$$A^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \gamma \hbar (3\sigma_{zz} - \text{Tr}\{\sigma\}) \quad (9.3.1a)$$

$$A^{(\pm 1)} = \mp \gamma \hbar (\sigma_{xz} \pm i\sigma_{yz}) \quad (9.3.1b)$$

$$A^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} \gamma \hbar (\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \pm i2\sigma_{xy}) \quad (9.3.1c)$$

とし、スピン演算子の成分を

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{1}{6}} \{ (3B_z I_z - (B_x I_x + B_y I_y + B_z I_z)) \} = \sqrt{\frac{2}{3}} \{ B_z I_z - \frac{1}{4} (B_+ I_- + B_- I_+) \} \quad (9.3.2a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} (B_z I_{\pm} + B_{\pm} I_z) \quad (9.3.2b)$$

$$T^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} B_{\pm} I_{\pm} \quad (9.3.2c)$$

$$B_{\pm} = B_x \pm iB_y \quad (9.3.2d)$$

(B_i ($i = x, y, z$) は静磁場の x, y, z 軸方向の成分) とすると、化学シフトハミルトニアンの異方性部分は

$$\begin{aligned} H_1 &= \gamma \hbar \{ (\sigma_{xx} - \frac{1}{3} \text{Tr}\{\sigma\}) B_x I_x + \sigma_{xy} B_x I_y + \sigma_{xz} B_x I_z + \sigma_{yx} B_y I_x + (\sigma_{yy} - \frac{1}{3} \text{Tr}\{\sigma\}) B_y I_y \\ &+ \sigma_{yz} B_y I_z + \sigma_{zx} B_z I_x + \sigma_{zy} B_z I_y + (\sigma_{zz} - \frac{1}{3} \text{Tr}\{\sigma\}) B_z I_z \} \\ &= \sum_q (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} \end{aligned} \quad (9.3.3)$$

と書くことができる。特に、静磁場の方向を z 軸に選ぶと、 $B_z = B_0, B_x = B_y = 0$ なので

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{3}} B_0 I_z \quad (9.3.4a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} B_0 I_{\pm} \quad (9.3.4b)$$

$$T^{(\pm 2)} = 0 \quad (9.3.4c)$$

となり、(9.3.3)で $B_z = B_0, B_x = B_y = 0$ とした

$$H_1 = \gamma \hbar B_0 (\sigma_{zz} - \frac{1}{3} \text{Tr}\sigma) I_z + \gamma \hbar B_0 \sigma_{xz} I_x + \gamma \hbar B_0 \sigma_{yz} I_y \quad (9.3.5)$$

になる。

座標系を化学シフトテンソルの主軸系 (X, Y, Z) に選ぶと、化学シフトテンソルの主値を

$\sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z$ とし, それらの平均値 $\frac{1}{3}Tr\sigma$ からのずれを,

$$\delta_Z = \sigma_Z - \frac{1}{3}Tr\sigma, \quad \delta_X = -\frac{1}{2}(1-\eta)\delta_Z, \quad \delta_Y = -\frac{1}{2}(1+\eta)\delta_Z \quad (9.3.6)$$

η を軸対称からのずれとすると,

$$A^{(0)}(0) = \sqrt{\frac{3}{2}}\gamma\hbar\delta_Z \quad (9.3.7a)$$

$$A^{(\pm 1)}(0) = 0 \quad (9.3.7b)$$

$$A^{(\pm 2)} = \frac{1}{2}\gamma\hbar(\delta_X - \delta_Y) \quad (9.3.7c)$$

となり,

$$H_1 = \sum_q (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} = \gamma\hbar(\delta_X B_X I_X + \delta_Y B_Y I_Y + \delta_Z B_Z I_Z) \quad (9.3.8)$$

と表される. ここで, B_x, B_y, B_z は静磁場の主軸方向の成分である.

主軸系 $A^{(0)}(0)$ と実験室系 $A^{(q)}(\Omega)$ が前節と同じくオイラー角 Ω で結ばれているときには,

$$A^{(0)}(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{8}}\gamma\hbar\delta_Z \{(3\cos^2\beta - 1) + \eta\sin^2\beta\cos 2\alpha\} \quad (9.3.9a)$$

$$A^{(\pm 1)}(\Omega) = \pm \frac{1}{2}\gamma\hbar\delta_Z \{3\sin\beta\cos\beta - \eta\sin\beta\cos\beta\cos 2\alpha \pm i\eta\sin\beta\sin 2\alpha\} e^{\mp i\gamma} \quad (9.3.9b)$$

$$A^{(\pm 2)}(\Omega) = \gamma\hbar\delta_Z \left\{ \frac{3}{4}\sin^2\beta + \frac{\eta}{4}(\cos^2\beta\cos 2\alpha + \cos 2\alpha) \mp \frac{\eta}{2}i\cos\beta\sin 2\alpha \right\} e^{\mp 2i\gamma} \quad (9.3.9c)$$

また, 2乗平均は

$$\overline{|A^{(q)}(\Omega)|^2} = \frac{1}{5} \sum_{k=-2}^2 |A^{(k)}(0)|^2 = \frac{3}{10}\gamma^2\hbar^2\delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \quad (9.3.10)$$

したがって

$$J^{(q)}(\omega) = \frac{3}{10}\gamma^2\hbar^2\delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tilde{J}(\omega) \quad (9.3.11)$$

$B = I_z$ とすると,

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} (-1) J^{(1)}(\omega_I) \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]] \}$$

(9.3.4)を代入して交換括弧の計算をおこなうと

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{3\gamma^2 B_0^2}{20} \delta_Z^2 \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right) \tilde{J}(\omega_1) \{ \langle I_z \rangle - \langle \dots \rangle_0 \} \quad (9.3.12)$$

したがって、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{40} \gamma^2 B_0^2 \delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tilde{J}(\omega_1) \quad (9.3.13)$$

がえられる。

また、 $B = I_+$ とすることにより

$$\frac{d \langle I_+ \rangle}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \{ \langle J^{(0)} [T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+]] - J^{(1)} \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_+]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_+]] \} \rangle - \langle \dots \rangle_0 \}$$

から、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{40} \gamma^2 B_0^2 \delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \{ 4\tilde{J}(0) + 3\tilde{J}(\omega_1) \} \quad (9.3.14)$$

と求められる。化学シフト異方性による緩和の場合、極度尖鋭化の状況でも T_1 と T_2 は等しくなく、 $T_1:T_2=7:6$ である。

化学シフトテンソルが軸対称のときには、 $\delta_Z = \frac{2}{3}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})$ 、 $\eta = 0$ なので(9.3.13)、

(9.3.14)は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{15} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \tilde{J}(\omega_1) \quad (9.3.15)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{90} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \{ 4\tilde{J}(0) + 3\tilde{J}(\omega_1) \} \quad (9.3.16)$$

と書くことができる。

化学シフト異方性による緩和の主な例はカルボニル炭素の ^{13}C の緩和である。

9.4 スカラー緩和

等方性の J 結合 $H_1 = \hbar J \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ も緩和の原因になる場合がある。1つは化学交換などで結合の相手が結合定数 J に比べて速い速度で変わる場合で、もう1つは結合相手のスピンの緩和速度（緩和時間の逆数 $1/T_{1,2}$ ）が J に比べて大きく、相手の状態が速く変化する場合である。いずれの場合にも、外部からデカップリングしたときと同じく、 J 結合による多重線構造は消えるが、 J 結合がなくなったわけではなく、それは緩和として現れる。第1の場合を第1種のスカラー緩和、第2を第2種のスカラー緩和という。

(A) 第1種のスカラー緩和

Iスピンの結合しているSスピンの他、Sスピンの化学交換している、交換速度が2つのスピンの緩和速度および J に比べて速いときには、Iスピンは、相手Sスピンの時々刻々変わるのにもなって、 $m_S J / \gamma$ ($m_S = -S, -S+1, \dots, S$)の様々な局所磁場を感じる。この揺動する局所磁場が緩和の原因になる。

Iスピンとある特定の S_i スピンとの結合定数は時間の無秩序関数と考えることができ、結合している時には J 、離れている時0、 S_i スピンのIスピンに結合している平均寿命を τ_{ei} とすると、 J の相関関数は

$$\overline{J_i(t)J_i(t+\tau)} = \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_{ei}}\right) \quad (9.4.1)$$

で与えられる。スペクトル密度関数は

$$J_i^{(0)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{J_i(t)J_i(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau = \overline{J_i^2(t)} \frac{2\tau_{ei}}{1+\omega^2\tau_{ei}^2} \quad (9.4.2)$$

となる。Iスピンが特定の S_i スピンと結合する確率を P_i とすると

$$\overline{J_i^2(t)} = P_i J^2 \quad (9.4.3)$$

τ_{ei} が i に無関係に τ_e であると、

$$J_i^{(0)}(\omega) = P_i J^2 \frac{2\tau_e}{1+\omega^2\tau_e^2} \quad (9.4.4)$$

である。

系のハミルトニアンは

$$H_1 = \hbar \sum_i J_i(t) (I_x S_{ix} + I_y S_{iy} + I_z S_{iz}) = \hbar \sum_i J_i(t) \left\{ I_z S_{iz} + \frac{1}{2} (I_+ S_{i-} + I_- S_{i+}) \right\} \quad (9.4.5)$$

で与えられる。和は結合可能なすべてのSスピンについてとる。スピン座標部分を、

$$T_{i1}^{(0)} = I_z S_{iz}, \quad T_{i2}^{(0)} = \frac{1}{2} I_+ S_{i-}, \quad T_{i3}^{(0)} = \frac{1}{2} I_- S_{i+} \quad (9.4.6)$$

とすると、格子部分は

$$A_{i1}^{(0)} = \hbar J_i(t), \quad A_{i2}^{(0)} = \hbar J_i(t), \quad A_{i3}^{(0)} = \hbar J_i(t) \quad (9.4.7)$$

である。 $B = I_z$ として T_1 を求める計算を行うと、

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_i J_i^{(0)}(\omega_I - \omega_S) \{ [T_{i2}^{(0)}, [T_{i3}^{(0)}, I_z]] + [T_{i3}^{(0)}, [T_{i2}^{(0)}, I_z]] \} \quad (9.4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= -\sum_i \{J_i^{(0)}(\omega_l - \omega_S) \frac{S(S+1)}{3} (\langle I_z \rangle - I_0) - J_i^{(0)}(\omega_l - \omega_S) \frac{I(I+1)}{3} (\langle S_z \rangle - S_0)\} \\ &= -\frac{1}{T_1^{\text{II}}} (\langle I_z \rangle - I_0) + \frac{1}{T_1^{\text{IS}}} (\langle S_z \rangle - S_0) \end{aligned} \quad (9.4.9)$$

となり，異種核の双極子 双極子相互作用の場合と同様な式が得られる． $\sum_i P_i = 1$ ，す

なわち，I スピンはいずれかの S スピンと結合しており，結合していない状態はないとすると

$$\frac{1}{T_1^{\text{II}}} = \frac{2J^2}{3} S(S+1) \frac{\tau_e}{1 + (\omega_l - \omega_S)^2 \tau_e^2} \quad (9.4.10a)$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{IS}}} = \frac{2J^2}{3} I(I+1) \frac{\tau_e}{1 + (\omega_l - \omega_S)^2 \tau_e^2} \quad (9.4.10b)$$

となる．S スピンを飽和させて $S_z = 0$ としたときの I スピンの定常磁化は

$$\langle I_z \rangle = I_0 \left\{ 1 - \frac{S_0 I(I+1)}{I_0 S(S+1)} \right\} \quad (9.4.11)$$

となり，I と S が同種核の場合には，I スピンの定常磁化は 0 になる．

T_2 については， $B = I_+$ として

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_i \{J_i^{(0)}(0) \{[T_{i1}^{(0)}, [T_{i1}^{(0)}, I_+]] + J_i^{(0)}(\omega_l - \omega_S) \{[T_{i2}^{(0)}, [T_{i3}^{(0)}, I_+]] + [T_{i3}^{(0)}, [T_{i2}^{(0)}, I_+]]\}\}$$

を同様に計算できて，

$$\frac{1}{T_2^{\text{I}}} = \frac{J^2}{3} S(S+1) \left\{ \tau_e + \frac{\tau_e}{1 + (\omega_l - \omega_S)^2 \tau_e^2} \right\} \quad (9.4.12)$$

である．

(B) 第2種のスカラー緩和

なんらかの理由で S スピンの緩和速度（緩和時間の逆数 $1/T_{1,2}$ ）が J に比べて大きい場合で，S が時間の無秩序関数となる場合である．たとえば，S スピンが四重極モーメントをもち，四重極緩和が大きい場合などである．ハミルトニアンは

$$H_1 = \hbar J (I_x S_x(t) + I_y S_y(t) + I_z S_z(t)) = \hbar J \{ I_z S_z(t) + \frac{1}{2} (I_+ S_-(t) + I_- S_+(t)) \} \quad (9.4.13)$$

と書くことができる．

$$T^{(0)} = I_z, \quad T^{(1)} = \frac{1}{2} I_+, \quad T^{(-1)} = \frac{1}{2} I_- \quad (9.4.14a)$$

$$A^{(0)} = \hbar JS_z(t) , \quad A^{(1)} = \hbar JS_+(t) , \quad A^{(-1)} = \hbar JS_-(t) \quad (9.4.14b)$$

T_1 に対する b は

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \{ [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]] + [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] \} \quad (9.4.15)$$

ここでスペクトル密度関数は

$$J^{(1)}(\omega) = (\hbar J)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \overline{S_+(t)S_-(t+\tau)} \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (9.4.16)$$

Sスピンのラーモア周波数を ω_s , 横緩和時間を τ_2 とすると

$$\overline{S_+(t)S_-(t+\tau)} = \overline{S_+(t)S_-(t)} \exp(i\omega_s\tau) \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_2}) = \frac{2S(S+1)}{3} \exp(i\omega_s\tau) \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_2}) \quad (9.4.17)$$

であるので

$$J^{(1)}(\omega) = (\hbar J)^2 \frac{2S(S+1)}{3} \frac{2\tau_2}{1 + (\omega - \omega_s)^2 \tau_2^2} \quad (9.4.18)$$

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) (\langle I_z \rangle - I_0) \quad (9.4.19)$$

だから

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2J^2}{3} S(S+1) \frac{\tau_2}{1 + (\omega - \omega_s)^2 \tau_2^2} \quad (9.4.20)$$

である.

T_2 についてはSの縦相関関数を τ_1 として

$$\overline{S_z(t)S_z(t+\tau)} = \overline{S_z(t)S_z(t)} \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_1}) = \frac{S(S+1)}{3} \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_1}) \quad (9.4.21)$$

$$J^{(0)}(\omega) = (\hbar J)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \overline{S_z(t)S_z(t+\tau)} \exp(-i\omega\tau) d\tau = (\hbar J)^2 \frac{S(S+1)}{3} \frac{2\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (9.4.22)$$

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \{ J^{(0)}(0) [T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+]] + J^{(1)}(\omega_1) \{ [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]] + [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] \} \} \quad (9.4.23)$$

$$\frac{d \langle I_+ \rangle}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \{ J^{(0)}(0) + \frac{1}{2} J^{(1)}(\omega_1) \} \langle I_+ \rangle \quad (9.4.24)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{J^2}{3} S(S+1) \left\{ \tau_1 + \frac{\tau_2}{1 + (\omega_1 - \omega_s)^2 \tau_2^2} \right\} \quad (9.4.25)$$

9.5 スピン回転緩和

小さな剛体分子が剛体的回転運動を行うと、分子は回転による角運動量をもつ。分子の電荷分布のためにこの回転運動は分子に回転の角運動量に比例した磁気モーメントを生ずる。分子を静磁場中におくと磁気モーメントは周波数 ω_K のラーモアの歳差運動をする。回転運動による分子の磁気モーメントは核の位置に磁場を作り、核の磁気モーメントと相互作用する。 K を量子化された回転角運動量 (\hbar を単位) とし、相互作用の大きさを Ω_K とすると

$$H_1 = \hbar\Omega_K \mathbf{I} \cdot \mathbf{K} \quad (9.5.1)$$

と書くことができる。分子衝突によって K が変動するので、この相互作用も変動し、磁気緩和をひきおこす。これをスピン回転による緩和と呼ぶ。 K が大きさを変えないで、その方向だけを変えると仮定すると、この状況は第2種のスカラー緩和に類似している。分子衝突の平均寿命を τ_c とすると、第2種のスカラー緩和の式(9.4.20)、(9.4.25)で S, ω_S, J を K, ω_K, Ω_K で置き換え、 $\tau_1 = \tau_2 = \tau_c$ とすると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\Omega_K^2}{3} K(K+1) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_K - \omega_1)^2 \tau_c^2} \quad (9.5.2)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Omega_K^2}{3} K(K+1) \left\{ \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_K - \omega_1)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.5.3)$$

がえられる。スピン回転緩和は気体分子で重要になる。

9.6 スピン結合した系の緩和

Shimizu と Fujiwara[5]はスピン結合している系についての緩和を調べた。その後、Mackor と MacLean[6]、Grant ら[7]が研究した。詳細な総説が出されている[8,9]。弱く結合しているスピン 1/2 の AX2 スピン系について考える。双極子-双極子相互作用のみが緩和に寄与すると仮定する。

(9.1.54)は連立微分方程式(9.1.53)を簡単にするためにおこなった変数変換である。更に2つの新しい変数が必要であるが、その1つは全スピンの

$$N_t = N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta} + N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta} \quad (9.6.1)$$

である。明らかに、 N_t の時間変化は0である。もう1つ

$$N_\Delta = N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\beta} - N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta} \quad (9.6.2)$$

で、これは2本の共鳴線の強度差に比例する[5]。時間変化は

$$\frac{dN_\Delta}{dt} = -2(W_{1I} + W_{1S})N_\Delta \quad (9.6.3)$$

となり，緩和時間は

$$\frac{1}{T_1^\Delta} = 2(W_{11} + W_{1S}) \quad (9.6.4)$$

で与えられる．これを Grant ら[7]は多重線非対称緩和時間(multiplet asymmetry relaxation time)と呼んだ．(9.1.56)の T_1^H ， T_1^{SS} ， T_1^{IS} と合わせて T_1^Δ を測定することにより，2 スピン系の緩和を記述する W_0 ， W_{11} ， W_{1S} ， W_2 のすべてが得らる．

9.7 干渉効果

双極子 双極子相互作用と化学シフト異方性の両方が緩和機構に寄与する場合には，2つの緩和機構の間に干渉効果が生ずる．

スピンの $1/2$ の核について考える．双極子 双極子相互作用による局所磁場は核間ベクトルの大きさと静磁場に対する配向のみならず相手スピンの状態にも依存する．しかし，スピンの $1/2$ の場合には， $1/2$ と $-1/2$ がほとんど等しく存在するので，局所磁場の2乗平均は相手スピンの依存しない．一方，化学シフト異方性による局所磁場は異方性テンソルの主軸の配向に依存する．異方性の主軸が核間ベクトルの方向と一致する場合，双極子 双極子相互作用からの寄与が相手スピンによって正負となるため，局所磁場は，相手スピンによって，化学シフト異方性の寄与と双極子 双極子相互作用の寄与の和あるいは差になる．この効果はプロトンと J 結合した ^{15}N スペクトルの二重線に現れ，一方が幅広く他方が狭くなる．この効果を双極子 双極子相互作用と化学シフト異方性の交差相関(cross correlation)と呼ぶ．詳しい計算がGoldman[10]によってなされている．

ともにスピン $1/2$ の I スピンと S スピンの間に J 結合と双極子 双極子相互作用があり，I スピンは異方性の化学シフトテンソルを持っているとする．ハミルトニアンは

$$H = \hbar(\omega_I I_z + \omega_S S_z) + \hbar J I_z S_z + H_{1DD}(t) + H_{1SCA}(t)$$

と表される．S スピンによって分裂した I スピンの二重線を観測する．簡単のために，化学シフトテンソルは軸対称で，長軸の方向とスピン対の方向が一致していると仮定する．(9.3.7)は2次の球面調和関数を用いて

$$A_{CSA}^{(0)} = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \hbar (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) Y_2^{(0)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.1a)$$

$$A_{CSA}^{(\pm 1)} = \mp \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \hbar (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) Y_2^{(\pm 1)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.1b)$$

$$A_{CSA}^{(\pm 2)} = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \hbar (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) Y_2^{(\pm 2)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.1c)$$

ここで, $\theta = \beta$, $\varphi = \alpha$, $\gamma = 0$ とした. 対応するスピン座標部分は(9.3.4)である.

一方, (9.1.2)の双極子-双極子相互作用の空間部分を球面調和関数で表すと

$$A_{DD}^{(0)} = -\left(\frac{24\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{r^3}\right) Y_2^{(0)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.2a)$$

$$A_{DD}^{(\pm 1)} = \left(\frac{24\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{r^3}\right) Y_2^{(\pm 1)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.2b)$$

$$A_{DD}^{(\pm 2)} = -\left(\frac{24\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{r^3}\right) Y_2^{(\pm 2)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.2c)$$

対応するスピン座標部分は(9.1.3)である. 2つの相互作用の空間座標依存性が同じ球面調和関数であることが干渉効果をもたらす. Iスピンの周波数とSスピンの周波数で回転する回転座標系での相互作用ハミルトニアンを

$$H_1^*(t) = e^{iH_Z t/\hbar} (H_{1DD} + H_{1CSA}) e^{-iH_Z t/\hbar} = K + L + L^+ + M + M^+ + N + N^+ + P + P^+ \quad (9.7.3)$$

と表す. ここで

$$H_Z = \hbar(\omega_I I_z + \omega_S S_z) \quad (9.7.4a)$$

$$K = 2I_z Y_2^{(0)} d (2S_z + c) \quad (9.7.4b)$$

$$L = I_+ Y_2^{(-1)} \sqrt{\frac{3}{2}} d (2S_z + c) \exp(i\omega_I t) \quad (9.7.4c)$$

$$M = I_z S_+ Y_2^{(-1)} \sqrt{6} d \exp(i\omega_S t) \quad (9.7.4d)$$

$$N = -I_+ S_- Y_2^{(0)} d \exp\{i(\omega_I - \omega_S)t\} \quad (9.7.4e)$$

$$P = I_+ S_+ Y_2^{(-2)} \sqrt{6} d \exp\{i(\omega_I + \omega_S)t\} \quad (9.7.4f)$$

$$d = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 r^{-3} \quad (9.7.5)$$

$$c = -\frac{2/3 B_0 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})}{(\mu_0/4\pi) \gamma_S \hbar r^{-3}} \quad (9.7.6)$$

である. c は化学シフト異方性ハミルトニアンと双極子-双極子相互作用の比である.

この座標系ではハミルトニアンの時間に依存しない部分は

$$H_0^* = \hbar I_z S_z \quad (9.7.7)$$

となり, (8.4.16)に $-\frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{B[H_0^*, \rho^*]\}$ が付け加わる.

$S_z = 1/2$ および $-1/2$ に対応する Iスピンの2本の共鳴線について

$$I_l^{(1)} = I_l \left(\frac{1}{2} + S_z\right), \quad I_l^{(2)} = I_l \left(\frac{1}{2} - S_z\right), \quad l = z, + \quad (9.7.8)$$

とおく .

$$I_l = I_l^{(1)} + I_l^{(2)}, \quad 2I_l S_z = (I_l^{(1)} - I_l^{(2)}) \quad (9.7.9)$$

である .

$B = I_z$, $B = 2I_z S_z$, $B = S_z$ と置くことにより ,

$$\frac{d}{dt} \langle I_z \rangle = -A_1 \langle I_z \rangle - 2I_0 - B_1 \langle 2I_z S_z \rangle - E_1 \langle S_z \rangle - 2S_0 \quad (9.7.10a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle 2I_z S_z \rangle = -C_1 \langle 2I_z S_z \rangle - B_1 \langle I_z \rangle - 2I_0 \quad (9.7.10b)$$

$$\frac{d}{dt} \langle S_z \rangle = -A'_1 \langle S_z \rangle - 2S_0 - E_1 \langle I_z \rangle - 2I_0 \quad (9.7.10c)$$

が得られる . ここで , $\overline{Y_2^{(q)}(0)Y_2^{(q')}(\tau)} = \overline{Y_2^{(q)}} \overline{\delta_{q-q'} \exp(-|\tau|/\tau_c)}$ として

$$A_1 = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{2}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11a)$$

$$B_1 = D\tau_c \left\{ \frac{12c}{1+\omega_1^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11b)$$

$$E_1 = D\tau_c \left\{ -\frac{2}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11c)$$

$$C_1 = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+\omega_S^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11d)$$

$$A'_1 = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_S^2\tau_c^2} + \frac{2}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11e)$$

$$D = \frac{1}{20} \gamma_1^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \quad (9.7.11f)$$

である . これより

$$\frac{d}{dt} \langle I_z^{(1)} \rangle = -(\lambda_1 + \eta_1) \langle I_z^{(1)} \rangle - I_0 - \mu_1 \langle I_z^{(2)} \rangle - I_0 - \frac{1}{2} E_1 \langle S_z \rangle - 2S_0$$

$$\frac{d}{dt} \langle I_z^{(2)} \rangle = -\mu_1 \langle I_z^{(1)} \rangle - I_0 - (\lambda_1 - \eta_1) \langle I_z^{(2)} \rangle - I_0 - \frac{1}{2} E_1 \langle S_z \rangle - 2S_0 \quad (9.7.12b)$$

が得られる . ここで

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} (A_1 + C_1) = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{3}{1+\omega_S^2\tau_c^2} + \frac{1}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.13a)$$

$$\eta_1 = B_1 = D\tau_c \left\{ \frac{12c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.13b)$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}(A_1 - C_1) = D\tau_c \left\{ -\frac{3}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.13c)$$

である． μ_1 は二重線の2本の共鳴線間の交差（縦）緩和時間の逆数である．

一般に T_1 は3つの指数関数の重ね合わせとなる．

$$\frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \gg \frac{1}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2}, \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2}, \frac{1}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \quad (9.7.14)$$

の場合には，

$$\frac{1}{T_1^{(1)}} = \lambda_1 + \eta_1 \quad (9.7.15a)$$

$$\frac{1}{T_1^{(2)}} = \lambda_1 - \eta_1 \quad (9.7.15b)$$

となる．

T_2 については $B = I_+$ および $B = 2S_z I_+$ とおくことにより

$$\frac{d}{dt} \langle I_+ \rangle = -A_2 \langle I_+ \rangle - B_2 \langle 2S_z I_+ \rangle \quad (9.7.16a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle 2S_z I_+ \rangle = -C_2 \langle 2S_z I_+ \rangle - B_2 \langle I_+ \rangle \quad (9.7.16b)$$

がえられる．ここで

$$A_2 = D\tau_c \left\{ 4(1 + c^2) + \frac{3(1 + c^2)}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.17a)$$

$$B_2 = 2cD\tau_c \left\{ 4 + \frac{3}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.17b)$$

$$C_2 = D\tau_c \left\{ 4(1 + c^2) + \frac{3(1 + c^2)}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.17c)$$

あるいは

$$\frac{d}{dt} \langle I_+^{(1)} \rangle = -i \frac{J}{2} \langle I_+^{(1)} \rangle - (\lambda_2 + \eta_2) \langle I_+^{(1)} \rangle - \mu_2 \langle I_+^{(2)} \rangle \quad (9.7.18a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle I_+^{(2)} \rangle = i \frac{J}{2} \langle I_+^{(2)} \rangle - (\lambda_2 - \eta_2) \langle I_+^{(2)} \rangle - \mu_2 \langle I_+^{(1)} \rangle \quad (9.7.18b)$$

ここで

$$\lambda_2 = D\tau_c \left\{ 4(1+c^2) + \frac{3(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{1}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{3}{1+\omega_S^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.19a)$$

$$\eta_2 = 2cD\tau_c \left\{ 4 + \frac{3}{1+\omega_1^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.19b)$$

$$\mu_2 = D\tau_c \frac{3}{1+\omega_S^2\tau_c^2} \quad (9.7.19c)$$

μ_2 は二重線の2本の共鳴線間の交差（横）緩和時間の逆数である．(9.7.14)の条件を満たすとき，

$$\frac{1}{T_2^{(1)}} = \lambda_2 + \eta_2 \quad (9.7.20a)$$

$$\frac{1}{T_2^{(2)}} = \lambda_2 - \eta_2 \quad (9.7.20b)$$

である．

上の結果を ^{15}N ラベルしたたんぱく質のアミド基に適用してみよう[11]．Iスピンを ^{15}N ，Sスピンを ^1H として， $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = -160\text{ppm}$ ， $r = 0.102\text{nm}$ ， $\omega_1/2\pi = 50.06\text{MHz}$ (11.8T)，相関時間を10nsとすると，(9.7.14)の条件が満たされる．干渉効果のために二重線の一方の線幅が狭くなり，他方が広がる．その比

$$\frac{1/T_2^{(1)}}{1/T_2^{(2)}} = \frac{(1+c)^2}{(1-c)^2}$$

は約7.5倍にもなる．

9.8 回転系における緩和

回転磁場が作用しているもとの緩和は，回転磁場がない場合と異なることが，Redfieldによって初めて示された[12]．第8章で述べたプロッホ方程式(8.1.1)は，共鳴周波数に等しい周波数で回転する回転磁場が作用しているときには，

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma B_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma B_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned}$$

と表される．ブロッホ方程式によれば，磁化の x 成分，すなわち，磁化の回転磁場方向の成分は T_2 で減衰して消えていく．しかし，Redfieldは，これは液体では正しいが，固体では正しくないことを示した． T_2 が共鳴線の逆数の程度とすると，固体では， ^1H で10 - 100 μs 程度である．しかし，大きな回転磁場があるときには T_2 はもっと長く，むしろ T_1 に近い．しかも，回転磁場が局所磁場に比べて大きな場合には，ブロッホ方程式は熱力学の第2法則に反することが示されている[12]．

回転系の緩和時間 (T_1) は2つの方法で求められる．第1の方法は，強い衝突，すなわち，相関時間が緩和時間より長く ($\tau_c > T_1$)，緩和が1回の衝突で起こる場合に適用される方法である．SlichterとAilion[13]はスピン温度の概念を用いてこの問題を取り扱った．もう1つの方法は，弱い衝突，すなわち，相関時間が緩和時間に比べて短く ($T_2 \gg \tau_c$)，緩和が起こるために何回もの衝突を行う場合に適用される方法である．第8章で述べたRedfieldの摂動計算の方法が適用される[14,15]．前者は局所磁場の時間的揺らぎの少ない固体に適用され，後者は液体に適用される．ここでは後者の方法を用いたJones[15]の計算について述べる．

I スピンと S スピンからなる 2 スピン系を考える．ハミルトニアンを

$$H = H_0 + H_{rf} + H_{DD}$$

と表す．ここで H_0 はゼーマンハミルトニアンで，(9.1.1)で与えられる．周波数 ω ，強度 B_1 の回転磁場がかかっているとき，高周波部分 H_{rf} は

$$H_{rf} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{I1} (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}) + \frac{1}{2} \hbar \omega_{S1} (S_+ e^{-i\omega t} + S_- e^{i\omega t}), \quad \omega_{I1} = -\gamma_I B_1, \quad \omega_{S1} = -\gamma_S B_1$$

である．双極子 - 双極子相互作用 H_{DD} は，第9章1節で示したように，

$$H_{DD} = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)}$$

で与えられる．

座標系を静磁場の周りに回転磁場の周波数で回転する回転座標系へ変換する．次に，有効磁場の方向に z' 軸， B_0 と B_1 の面内に x' 軸を取った座標系に変換する．最後に，双極子 - 双極子相互作用を，新しい z' 軸の周りに，Iスピン，Sスピンの有効磁場によるラーモア周波数で回転する二重回転座標系に変換する（相互作用表示）．

まず，周波数 ω で回転する回転座標系への変換は，ユニタリー変換

$$U = \exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) \tag{9.8.1}$$

で与えられる．回転座標系でのハミルトニアンは

$$H_r = U H U^{-1} - \hbar \omega (I_z + S_z)$$

である .

$$UH_0U^{-1} = H_0$$

$$UH_{rf}U^{-1} = \hbar(\omega_1 I_x + \omega_1 S_x)$$

であるので ,

$$H_r = \hbar\{(\omega_1 - \omega)I_z + \omega_1 I_x\} + \hbar\{(\omega_S - \omega)S_z + \omega_1 S_x\} + UH_{DD}U^{-1} \quad (9.8.2)$$

となる .

双極子 双極子相互作用の部分は

$$\exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) T^{(0)} \exp(-i\omega t S_z) \exp(-i\omega t I_z) = T^{(0)}$$

$$\exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) T^{(\pm 1)} \exp(-i\omega t S_z) \exp(-i\omega t I_z) = T^{(\pm 1)} \exp(\pm i\omega t)$$

$$\exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) T^{(\pm 2)} \exp(-i\omega t S_z) \exp(-i\omega t I_z) = T^{(\pm 2)} \exp(\pm i2\omega t)$$

を用いると ,

$$H_r = \hbar(\Delta\omega_1 I_z + \omega_1 I_x) + \hbar(\Delta\omega_S S_z + \omega_1 S_x) + \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} \exp(\mp i q \omega t) \quad (9.8.3a)$$

と表される . ここで

$$\Delta\omega_1 = \omega_1 - \omega \quad (9.8.3b)$$

$$\Delta\omega_S = \omega_S - \omega \quad (9.8.3c)$$

である . ついで , 有効磁場の方向を z' 軸とするチルト系に変換する .

$$\tan \theta_1 = (\omega_1 / \Delta\omega_1) \quad (9.8.4a)$$

$$\tan \theta_S = (\omega_S / \Delta\omega_S) \quad (9.8.4b)$$

とおき , ユニタリー変換

$$R_1 = \exp(-i\theta_1 I_y) \exp(-i\theta_S S_y)$$

をおこなう .

$$\exp(-i\theta I_y) I_z \exp(i\theta I_y) = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta$$

$$\exp(-i\theta I_y) I_x \exp(i\theta I_y) = I_x \cos \theta - I_z \sin \theta$$

$$\exp(-i\theta I_y) I_{\pm} \exp(i\theta I_y) = I_x \cos \theta - I_z \sin \theta \pm i I_y$$

を用いると ,

$$R_1 T^{(q)} R_1^{-1} = \sum_{p=-4}^4 C_p^{(q)} V_p \exp(i\beta_p t) \quad (9.8.5)$$

である . ここで

$$\begin{aligned}
V_0 &= I_z S_z, & \beta_0 &= 0 \\
V_1 &= I_+ S_-, & \beta_1 &= (\beta_1 - \beta_S) \\
V_{-1} &= I_- S_+, & \beta_{-1} &= -(\beta_1 - \beta_S) \\
V_2 &= I_+ S_z, & \beta_2 &= \beta_1 \\
V_{-2} &= I_- S_z, & \beta_{-2} &= -\beta_1 \\
V_3 &= I_z S_+, & \beta_3 &= \beta_S \\
V_{-3} &= I_z S_-, & \beta_{-3} &= -\beta_S \\
V_4 &= I_+ S_+, & \beta_4 &= (\beta_1 + \beta_S) \\
V_{-4} &= I_- S_-, & \beta_{-4} &= -(\beta_1 + \beta_S)
\end{aligned} \tag{9.8.6}$$

である．また，

$$\beta_1 = (\Delta\omega_1^2 + \omega_{11}^2)^{1/2} \tag{9.8.7a}$$

$$\beta_S = (\Delta\omega_S^2 + \omega_{1S}^2)^{1/2} \tag{9.8.7b}$$

である．係数 $C_p^{(q)}$ を表 9.2 に示す．

$$H_{r0} = \hbar\beta_1 I_z + \hbar\beta_S S_z \tag{9.8.8a}$$

$$H_{rDD} = \sum_{q=-2}^2 \sum_{p=-4}^4 (-1)^q A^{(q)} C_p^{(-q)} V_p \exp(i\beta_p t) \exp(-iq\omega t) \tag{9.8.8b}$$

とおくと，

$$H_r = H_{r0} + H_{rDD} \tag{9.8.8c}$$

と表すことができる．

相互作用表示は

$$H'_{rDD} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right) H_{rDD} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right)$$

である．

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right) V_p \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right) = V_p \exp(i\beta_p t)$$

であるので

$$H'_{rDD} = \sum_{q=-2}^2 \sum_{p=-4}^4 (-1)^{(q)} A^{(q)}(t) C_p^{(-q)} V_p \exp(i\beta_p t) \exp(-iq\omega t) \tag{9.8.9}$$

表9.2 $C_p^{(q)}$ の表

q	0	± 1	± 2
$C_0^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}(\cos\theta_1 \cos\theta_S - \frac{1}{2}\sin\theta_1 \sin\theta_S)$	$\pm \frac{1}{2}\sin(\theta_1 + \theta_S)$	$\frac{1}{2}\sin\theta_1 \sin\theta_S$
$C_1^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \sin\theta_S - \frac{1}{2}\cos\theta_1 \cos\theta_S - \frac{1}{2})$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \mp \sin\theta_1 \pm \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S - 1 \mp \cos\theta_1 \pm \cos\theta_S)$
$C_{-1}^{(q)}$	$C_1^{(0)}$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \pm \sin\theta_1 \mp \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S - 1 \pm \cos\theta_1 \mp \cos\theta_S)$
$C_2^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{2}(\sin\theta_1 \cos\theta_S + \frac{1}{2}\cos\theta_1 \sin\theta_S)$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \pm \cos\theta_S\}$	$-\frac{1}{4}(\cos\theta_1 \sin\theta_S \pm \sin\theta_S)$
$C_{-2}^{(q)}$	$C_2^{(0)}$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \mp \cos\theta_S\}$	$-\frac{1}{4}(\cos\theta_1 \sin\theta_S \mp \sin\theta_S)$
$C_3^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{2}(\cos\theta_1 \sin\theta_S + \frac{1}{2}\sin\theta_1 \cos\theta_S)$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \pm \cos\theta_1\}$	$-\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \cos\theta_S \pm \sin\theta_S)$
$C_{-3}^{(q)}$	$C_3^{(0)}$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \mp \cos\theta_1\}$	$-\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \cos\theta_S \mp \sin\theta_S)$
$C_4^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \sin\theta_S - \frac{1}{2}\cos\theta_1 \cos\theta_S + \frac{1}{2})$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \pm \sin\theta_1 \pm \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S + 1 \pm \cos\theta_1 \pm \cos\theta_S)$
$C_{-4}^{(q)}$	$C_4^{(0)}$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \mp \sin\theta_1 \mp \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S + 1 \mp \cos\theta_1 \mp \cos\theta_S)$

と書くことができる．第9章2節で述べた方法にしたがって，密度行列の時間変化は，永年項のみを考えて，

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_r^*}{dt} &= -\frac{1}{2\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_q \sum_{p,p'} (-1)^q c^{(q)}(\tau) \exp[-i(\beta_{p'} + q\omega)\tau] C_p^{(-q)} C_{p'}^{(q)} \exp(i\beta_{p'}t) \exp(i\beta_{p'}t) \\ &= -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{q,p} J^{(q)}(\beta_{-p} + q\omega) (-1)^q C_p^{(-q)} C_{-p}^{(q)} [V_p, [V_{-p}, \rho_r^*]] \end{aligned} \quad (9.8.10)$$

となる． $\langle I_z \rangle$ の時間変化は

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= -\text{Tr}\{(\rho_r^*(t) - \rho_0) \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{q,p} J^{(q)}(\beta_{-p} + q\omega) (-1)^q C_p^{(-q)} C_{-p}^{(q)} [V_p, [V_{-p}, I_z]]\} \\ &= -(\langle b \rangle - b_0) \end{aligned} \quad (9.8.11a)$$

ここで

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{q,p} J^{(q)}(\beta_{-p} + q\omega) (-1)^q C_p^{(-q)} C_{-p}^{(q)} [V_p, [V_{-p}, I_z]] \quad (9.8.11b)$$

である．

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}} (\langle I_z \rangle - I_{\rho 0}) - \frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}} (\langle S_z \rangle - S_{\rho 0}) \quad (9.8.12)$$

と表すと，(9.8.11)から， $\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}}$ ， $\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}}$ が得られる．計算は複雑なので， $\omega_{\text{I}} \gg \Delta\omega_{\text{I}}$ ，

$\omega_{\text{S}} \gg \Delta\omega_{\text{S}}$ の場合を考える．このときは， $\theta_{\text{I}} = \theta_{\text{S}} = \pi/2$ としてよく，さらに，

$\beta_{\text{I}}\tau_c, \beta_{\text{S}}\tau_c \ll 1$ のとき， β_p を 0 としてよいので， ^1H について

$$\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}} = K \left(\frac{5}{6} \tau_c + \frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.8.13)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}} = K \left(\frac{2}{3} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.8.14)$$

$$K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \quad (9.8.15)$$

が得られる[16]． $T_{1\rho}^{\text{IS}}$ は回転系の交差緩和時間である．回転系の緩和時間 T_1 は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}} + \frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}} = K \left(\frac{3}{2} \tau_c + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.8.16)$$

となり，液体の T_2 の(9.1.26)と同じになる．

オフセット依存性，有効磁場強度の依存性を見るためには， $\theta_s \approx \theta_1 = \theta$ ， $\beta_s \approx \beta_1 = \omega_e$ として， θ ， ω_e の依存性を残すと

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1\rho}} = & K \left\{ \frac{3}{2} \left[\sin^2 \theta \cos^2 \theta \frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} + \sin^4 \theta \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_e^2 \tau_c^2} \right] \right. \\ & + \left[\cos^2 \frac{3}{2} \theta \cos^2 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 + \omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^2 \frac{3}{2} \theta \sin^2 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 - \omega_e)^2 \tau_c^2} \right. \\ & + \left. \sin^2 \theta \cos^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 + \omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^2 \theta \sin^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 - \omega_e)^2 \tau_c^2} \right] \\ & + 4 \left[\sin^2 \theta \cos^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 + 2\omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^2 \theta \sin^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 - 2\omega_e)^2 \tau_c^2} \right. \\ & \left. \left. + \cos^8 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 + 2\omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^8 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 - 2\omega_e)^2 \tau_c^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

となる[15]．

文献

- 1) M. E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley, New York, 1957. 山内恭彦，森田正人訳，“角運動量の基礎理論”，みすず書店，東京，1971.
- 2) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679(1948).
- 3) I. Solomon, *Phys. Rev.* **99**, 559(1955).
- 4) M. Mehring, "High Resolution NMR in Solids", Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- 5) Hiroshi Shimizu and Shizuo Fujiwara, *J. Chem. Phys.* **34**, 1501(1961).
- 6) E. L. Mackor and C. Maclean, *J. Chem. Phys.* **42**, 4254(1965).
- 7) C. L. Mayne, Donald W. Alderman, and David M. Grant, *J. Chem. Phys.* **63**, 2514(1975).
- 8) L. G. Werbelow and D. M. Grant, *Adv. Magn. Reson. Ed. J. S. Waugh*, Vol. **9**, 189-299, Academic Press, New York, 1977.
- 9) R. L. Vold and R. R. Vold, *Progr. NMR Spectroscopy*, Vol. **12**, Pergamon Press, 79(1978).
- 10) M. Goldman, *J. Magn. Reson.* **60**, 437(1984).
- 11) L. E. Kay, L. K. Nicholson, F. Delaglio, A. Bax, and D. A. Torchia, *J. Magn. Reson.* **97**, 359(1992).
- 12) A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787(1955).
- 13) C. P. Slichter and D. Ailion, *Phys. Rev.* **135**, 1099(1964).
- 14) D. C. Look and I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.* **44**, 2995(1966).

15) G. P. Jones, *Phys. Rev.* **148**, 332(1966).

16) A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, Ju-mee Lee, C. D. Warren, and R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 811(1984).

第 10 章 パルスフーリエ変換 NMR

10.1 衝撃応答関数とフーリエ変換

1960 年代まで NMR は主に CW 法と呼ばれる方法で測定されていた。これは静磁場中においたコイルに連続的に高周波電流を流し、コイルの中に充填した試料の共鳴によるラジオ波の吸収または放出を、コイルの Q の変化、試料を充填していないダミーコイルとの電圧差、あるいは直交しておいたもう 1 つのコイルに誘起される電圧として検出するものである。飽和を避けるために弱い高周波磁場をもちいるので、試料の平衡磁化のわずかな部分しか検出できない。そのため感度が悪い。これに対して現在広く用いられている方法は、Ernst と Anderson が 1966 年に考案したパルスフーリエ変換法と呼ばれるものである[1]。この方法では平衡磁化の大部分を検出するので、CW 法に比べて感度がよい。NMR 発見直後の 1946 年に、Bloch は高周波パルスの後に過渡的な核誘導信号 (nuclear induction signal) が観測されることを予言している[2]。そして、1955 年に、Hahn は強いラジオ波のためにレシーバが飽和するのをさけて、エコーでそれを観測した[3]。FID (free induction decay, 自由減衰誘導) という言葉は 1957 年に Lowe と Norberg が初めて使った[4]。FID のフーリエ変換が通常のスペクトルになることもその論文ですでに述べられている。

Z 方向を向いた大きな静磁場中におかれた試料に、実験室系の X 方向に時間に依存する磁場 $B_X(t)$ がかかっているときの X 方向の磁化 M_X を考える。飽和を無視するために、 B_X が小さいと仮定すると、磁化 M_X は B_X に比例すると考えられる。このような系を線形な系という。時刻 $t' (< t)$ と $t'+dt'$ の dt' 秒間に作用した磁場 $B_X(t')$ が時刻 t における磁化 M_X への寄与は

$$dM_X(t) = \phi(t-t')B_X(t')dt'$$

と表すことができる。ここで、 ϕ は時間に依存する比例定数である。系が線形なので、すべての時刻における寄与を足し合わせることができ (重ね合わせの原理)、

$$M_X(t) = \int_{-\infty}^t \phi(t-t')B_X(t')dt' \quad (10.1.1)$$

と表される。磁場 $B_X(t')$ が、時刻 $t'=0$ と dt' の間の短い時間パルス的にかかっていたとすると、

$$dM_X(t) = \phi(t)B_X(0)dt'$$

磁化は時刻 0 の近傍での磁場の寄与しか持たないので、 dM_X を M_X とし、 $B_X(0)dt'=1$ とすると

$$M_X(t) = \phi(t)$$

これは、 δ 関数的な刺激を与えた時の応答と考えることができるので、 $\phi(t)$ を衝撃応答関数 (impulse response function) という。また、周期的に振動的する磁場 (刺激)

$$B_X(t) = \text{Re}\{2B_1 e^{i\omega t}\}$$

が無限の過去からゆっくりと (断熱的に) 加えられているとすると、

$$M_X(t) = \text{Re}\{2B_1 \int_{-\infty}^t \phi(t-t') e^{i\omega t'} dt'\} = \text{Re}\{2B_1 \int_0^{\infty} \phi(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau e^{i\omega t}\} \quad (10.1.2)$$

磁化は振動磁場と同じ周波数で振動する。一方、第 8 章に示したように、磁化 M_X は高周波複素磁化率 $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$ を用いて

$$M_X(t) = \text{Re}\left\{\frac{\chi(\omega)}{\mu_0} 2B_1 e^{i\omega t}\right\} \quad (10.1.3a)$$

と表すことができる。また、磁化の Y 成分も現れ、これは

$$M_Y(t) = \text{Im}\left\{\frac{\chi(\omega)}{\mu_0} 2B_1 e^{i\omega t}\right\} \quad (10.1.3b)$$

であるので、

$$M^*(t) = \frac{\chi(\omega)}{\mu_0} 2B_1 e^{i\omega t} \quad (10.1.3c)$$

周期的に変化する単位の大さの刺激に対する応答を周波数応答関数 (frequency response function) という。高周波複素磁化率は周波数応答関数である。その実数部分はスペクトルの分散に、虚数部分は吸収に対応することはすでに述べた。(10.1.2)と(10.1.3)を比較して

$$\chi(\omega) = \mu_0 \int_0^{\infty} \phi(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (10.1.4)$$

刺激を加えてから十分時間が経過した後には、刺激の影響が残らないと考えられるので、 $\phi(\infty) = 0$ である。また、刺激を与える前には応答はありえないという因果律から

$$\phi(t) = 0 \quad t < 0 \quad (10.1.5)$$

の性質をもつ。

一般に関数 $f(t)$ について、 $|f(t)|^2$ が区間 $[-\infty, \infty]$ で積分可能ならば

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt \quad (10.1.6a)$$

の積分が存在し、これを $f(t)$ のフーリエ積分変換（正変換）、あるいは単にフーリエ変換という。このとき、次の積分も存在し

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (10.1.6b)$$

これをフーリエ逆変換という。 $1/2\pi$ を正変換の積分の前につけ、逆変換につけない場合も、また、正変換、逆変換の両方に $1/\sqrt{2\pi}$ をつける場合もある。また、 $i\omega t$ を $-i\omega t$ とすることもあつし、 $i\omega t$ を $i2\pi\nu t$ と書くこともある。ここでは上の定義を用いる。(10.1.4) は衝撃応答関数のフーリエ変換が周波数応答関数であることを示している。

衝撃応答関数は実数なので

$$\chi^*(\omega) = \chi(-\omega) \quad (10.1.7)$$

すなわち、 χ の実数部分は偶関数、虚数部分は奇関数でなければならない。しかし、(8.1.6) で $\omega_1 = 0$ とした χ はこれを満たさない。その理由は、ここでは刺激として X 方向の振動磁場を与えたのに対して、(8.1.6) では右周りの回転磁場のみについて考え、左周りの回転磁場を無視したことである。この効果も考えに入れると

$$\chi'(\omega) = \frac{\frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)\omega_0 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \chi_m + \frac{\frac{1}{2}(\omega_0 + \omega)\omega_0 T_2^2}{1 + (\omega_0 + \omega)^2 T_2^2} \chi_m$$

$$\chi''(\omega) = \frac{\frac{1}{2}\omega_0 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \chi_m - \frac{\frac{1}{2}\omega_0 T_2}{1 + (\omega_0 + \omega)^2 T_2^2} \chi_m$$

となり、(10.1.7) をみたま。実際には、第2項は小さいので、吸収曲線の半値半幅 δ は $\delta = 1/T_2$ となる。

フーリエ逆変換から

$$\phi(t) = \frac{1}{2\pi\mu_0} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (10.1.8)$$

である。因果律より $t < 0$ で $\phi(t) = 0$ なので、 $\chi(\omega)$ は任意の関数でありえない。その実部と虚部に一定の関係がある。この関係を Kramers-Kronig の分散関係という[5]。

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\mu_0} \int_0^{\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\omega') e^{i\omega' t} d\omega'$$

ここで

$$\int_0^{\infty} e^{-i(\omega - \omega')t} dt = \pi\delta(\omega - \omega') - iP \frac{1}{(\omega - \omega')}$$

なので (P は主値を意味する)

$$\chi(\omega) = -\frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega'$$

つまり

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \\ \chi''(\omega) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega - \omega'} d\omega' \end{aligned} \quad (10.1.9)$$

全周波数範囲で周波数応答関数の実数部分がわかれば, その虚数部分もわかる. その逆も成り立つ. これらの変換は一般に Hilbert 変換と呼ばれる.

上の複素磁化率を用いて, 衝撃応答関数を求めると

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \frac{\chi_m \omega_0}{\mu_0} \sin \omega_0 t \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) & t > 0 \\ &= 0 & t < 0 \end{aligned}$$

となる. これはラーモア周波数 ω_0 で振動し, 時定数 T_2 で減衰するので, FID を与える.

上に述べた FID のフーリエ変換がスペクトルになるという議論は線形の系について成り立つものであるが, NMR は本質的に非線形現象である. それにもかかわらず正しいのは, FID が展開している間は高周波磁場が 0 であるからである. しかし, FID は線形応答理論の真の意味での衝撃応答関数ではない. δ 関数的刺激に対して, スピン系はもはや線形応答を示さない.

フーリエ変換の役に立ついくつかの関係を以下にあげる.

(1) 時間または周波数の移動

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t-t') e^{-i\omega t} dt = e^{-i\omega t'} F(\omega) \quad (10.1.10)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i(\omega+\omega')t} dt = F(\omega + \omega') \quad (10.1.11)$$

(2) 指数関数のフーリエ変換はローレンツ曲線になる.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-R_2|t|} e^{-i\omega t} dt = \frac{2R_2}{R_2^2 + \omega^2} \quad (10.1.12)$$

(3) ガウス関数のフーリエ変換はガウス関数である.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha t^2} e^{-i\omega t} dt = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{\omega^2}{4\alpha}} \quad (10.1.13)$$

(4) 矩形関数のフーリエ変換は sinc 関数である.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t)e^{-i\omega t} dt = \int_{-t}^t e^{-i\omega t} dt = 2t \frac{\sin \omega t}{\omega t} = 2t \operatorname{sinc}(\omega t) \quad (10.1.14)$$

(5) 積のフーリエ変換はコンボリューション (convolution たたみ込み) になる.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)g(t)e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} G(\eta)F(\omega - \eta)d\eta \quad (10.1.15)$$

(6) Parseval の関係

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(t)^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi(\eta)|^2 d\eta \quad (10.1.16)$$

(7) FID の半フーリエ変換

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-R_2 t} e^{i\omega_0 t} e^{-i\omega t} dt &= \frac{R_2}{R_2^2 + (\omega - \omega_0)^2} - i \frac{(\omega - \omega_0)}{R_2^2 + (\omega - \omega_0)^2} \\ &= a(\omega - \omega_0) - id(\omega - \omega_0) \end{aligned} \quad (10.1.17)$$

(8) 余弦変換

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-R_2 t} \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t) dt &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{R_2}{R_2^2 + (\omega + \omega_0)^2} + \frac{R_2}{R_2^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \{a(\omega + \omega_0) + a(\omega - \omega_0)\} \end{aligned} \quad (10.1.18a)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-R_2 t} \sin(\omega_0 t) \cos(\omega t) dt &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\omega + \omega_0)}{R_2^2 + (\omega + \omega_0)^2} - \frac{(\omega - \omega_0)}{R_2^2 + (\omega - \omega_0)^2} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \{d(\omega + \omega_0) - d(\omega - \omega_0)\} \end{aligned} \quad (10.1.18b)$$

なお、フーリエ変換については参考書を見られたい。

10.2 励起パルス

z 方向を向いた平衡磁化 M_0 に $\beta = |\omega_1| t$ の β パルスを x 方向に加えた後の磁化の x 成分 M_x , y 成分 M_y , 横磁化成分の大きさ M_d , および z 成分 M_z は(3.2.13)より

$$M_x = 2M_0 \frac{u}{1+u^2} \sin^2 \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{1+u^2} \right) \quad (10.2.1a)$$

$$M_y = -M_0 \frac{\omega_1}{|\omega_1|} \frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\beta\sqrt{1+u^2}) \quad (10.2.1b)$$

$$M_d = \frac{2M_0}{1+u^2} \left| \sin\left(\frac{\beta}{2}\sqrt{1+u^2}\right) \left\{ \cos^2\left(\frac{\beta}{2}\sqrt{1+u^2}\right) + u^2 \right\}^{1/2} \right| \quad (10.2.1c)$$

$$M_z = M_0 \left\{ 1 - \frac{2}{1+u^2} \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\sqrt{1+u^2}\right) \right\} \quad (10.2.1d)$$

と与えられる. ここで u は

$$u = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_1} \quad (10.2.1e)$$

である. 図 10.1 に 90° パルス後の M_x , M_y , M_d を u の関数として示す. 図 10.2 には 90° パルス後の磁化と z 軸のなす角度 θ_M を u の関数として示す. 回転磁場の周波数に等しいラーモア周波数を持つ磁化は, 90° パルスによって, z 軸方向から x 軸の周りに 90° 回転して $-y$ 軸上に倒れる. ラーモア周波数が回転磁場の周波数からずれているいわゆ

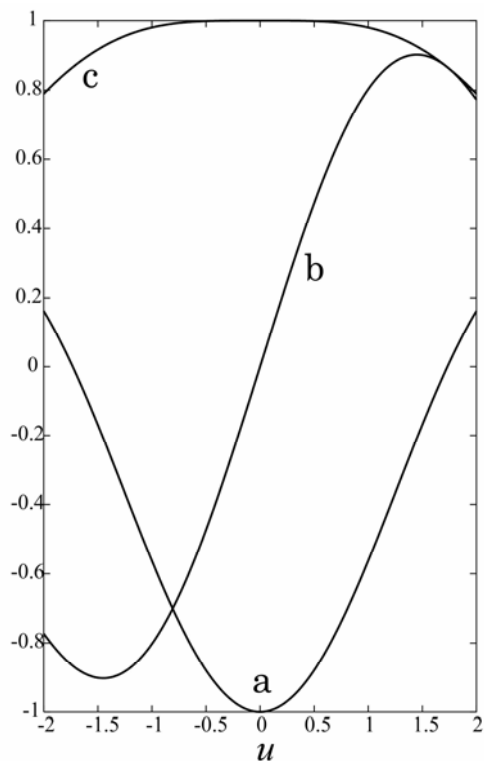


図 10.1 90° パルス直後の磁化のオフレゾナンス依存性. (a) y 成分 M_y ; (b) x 成分 M_x ; (c) 横磁化の大きさ M_d . 横軸は $u = (\omega_0 - \omega)/\omega_1$

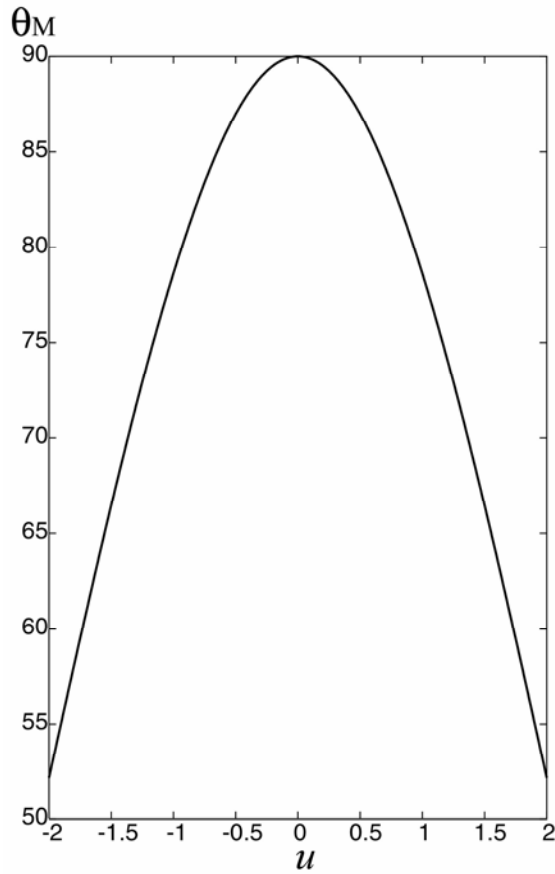


図 10.2 90°パルス直後の磁化とz軸のなす角度 θ_M のオフレゾナンス依存性. 横軸は $u = (\omega_0 - \omega)/\omega_1$

るオフレゾナンスの磁化は90°倒れないで, y成分のほかにもx成分も現れz成分も残る.

横磁化のx軸からの角度 ϕ は

$$\tan \phi = -\frac{\omega_1}{|\omega_1|} \frac{\sqrt{1+u^2}}{u} \cot\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{1+u^2}\right) \quad (10.2.2)$$

で与えられる. 図 10.3 に角度 ϕ と u の関係を示す. 90°パルス後の横磁化の-y方向からのずれは, 高周波磁場の周波数からのずれ(オフセット)に近似的に比例することがわかる. この角度はFIDに1次の位相ずれをもたらす.

パルスは図 10.4 に示すように $-t_p/2$ から $t_p/2$ まで $B_1 e^{i\omega t}$ の矩形パルスである. この

フーリエ変換は

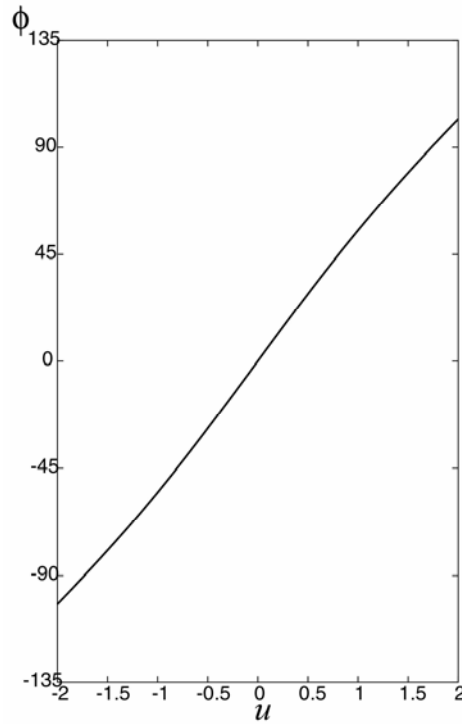


図 10.3 90°パルス直後の横磁化の-y方向からのずれのオフレゾナンス依存性. 横軸は $u = (\omega_0 - \omega)/\omega_1$

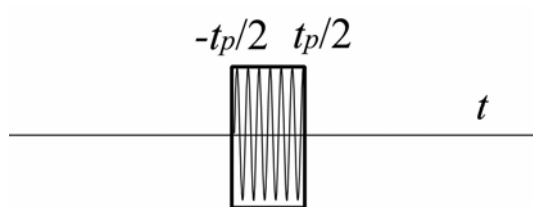


図 10.4 高周波矩形パルス

$$F(\omega) = \gamma B_1 \int_{-t_p/2}^{t_p/2} e^{i\omega_0 t} e^{-i\omega t} dt = \omega_1 t_p \frac{\sin(\omega_0 - \omega)t_p/2}{(\omega_0 - \omega)t_p/2}$$

$\beta = \omega_1 t_p$ とし, (10.2.1e)を用いて u で書くと

$$F(\omega) = \beta \frac{\sin(\beta u/2)}{(\beta u/2)} \quad (10.2.3)$$

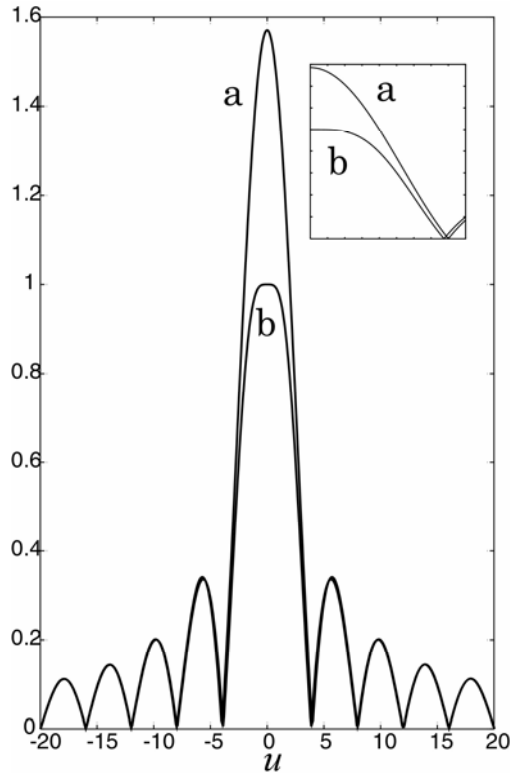


図 10.5 (a) 矩形パルスのフーリエ変換sinc関数 $\sin(\beta u/2)/(\beta u/2)$ を $u = (\omega_0 - \omega)/\omega_1$ の関数として示す. $\beta = \pi/2$ としてある. (b) 90° パルス直後の横磁化の大きさ M_d (10.2.1c) の u 依存性

これはいわゆるsinc関数といわれるものである. $\beta = \pi/2$ の時, (10.2.3)の絶対値を u の関数として図 10. 5(a)に示す. これは矩形パルスがもつ励起周波数分布である. 信号強度の絶対値は M_d に比例するので, 図 10. 5(b) に, $\beta = \pi/2$ の時の M_d/M_0 を u の関数として示す. u の大きいところで, 矩形パルスのフーリエ変換の結果は, ブロッチホ方程式の結果と同じになるが, u の小さいところでは異なる. フーリエ変換は線形応答を仮定しているが, NMRは必ずしも線形でないことが異なる原因である. u の大きいところ, すなわち, 高周波磁場強度が小さいところでは, 線形応答の近似が成り立たない. 線形応答近似では, $u = 4$ で信号が 0 になるのに対して, 実際には, $u = \sqrt{15}$ で 0 になる. この違いは後に述べるブロッチホジューゲルトシフトと考えればよい.

10.3 クアドラチュア検出 (quadrature detection, QD)

90°_x パルスの直後のFIDによって検出コイルに誘起される電気信号を

$$S = \sum a_k e^{-R_{2k}t} \cos(\omega_k t + \varphi) \quad (10.3.1)$$

と表す. ここで ω_k , R_{2k} , a_k は, それぞれ, k 番目の共鳴線のラーモア周波数の絶対値, $1/T_2^*$, 強度である. φ は初期位相である. 分光計の内部に持っている位相 0° および位相 90° の参照信号をそれぞれ

$$\text{Ref}_0 = \cos(\omega_0 t) \quad (10.3.2a)$$

$$\text{Ref}_{90} = \sin(\omega_0 t) \quad (10.3.2b)$$

とし, これらを図 10.6 に示すように 2 つのチャンネルに分けた FID と混合する.

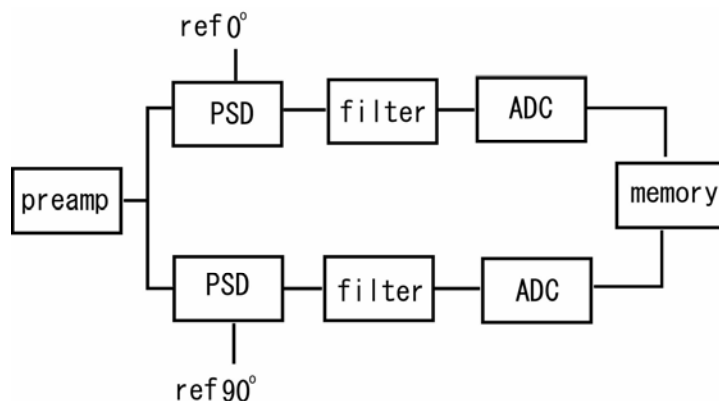


図 10.6 クアドラチュア検出の概念図

$$S_0 = \sum a_k e^{-R_{2k}t} \cos(\omega_k t + \varphi) \cos(\omega_0 t)$$

$$S_{90} = \sum a_k e^{-R_{2k}t} \cos(\omega_k t + \varphi) \sin(\omega_0 t)$$

ローパスフィルターを通すと

$$S_0 = (1/2) \sum a_k e^{-R_{2k}t} \cos(\Omega_k t + \varphi) \quad (10.3.3a)$$

$$S_{90} = -(1/2) \sum a_k e^{-R_{2k}t} \sin(\Omega_k t + \varphi) \quad (10.3.3b)$$

が得られる. ここで

$$\Omega_k = \omega_k - \omega_0 \quad (10.3.3c)$$

はラーモア周波数と励起回転磁場の周波数の差で, 励起周波数で回転する回転座標系でのラーモア周波数である. S_0 と S_{90} をサンプリングの時間間隔 Δ ごとにそれぞれ N_a 個取り込み, AD変換器でデジタル量に変換してメモリーのAとBの領域に保存する.

S_0 あるいは S_{90} のみを用いて余弦変換 (正弦変換) を行うと, Ω_k と $-\Omega_k$ に共鳴線が現れる. これは周波数の正負の区別がつかないことを意味する. 励起周波数をスペクトル領域の中に設定すると, 真のスペクトルに重なって, $\Omega = 0$ (通常はスペクトルチャートの中心) に対して対称なスペクトルが現れ, どれが真のスペクトルか区別がつかない.

真のスペクトルを区別するためには、励起周波数をスペクトルの右端（左端）に設定して、すべての共鳴線について $\omega_k > \omega_0$ （あるいはその逆）にして測定し、スペクトルの正（負）の周波数の部分のみを取ればよい。この方法は **single-phase detection** という。しかし、観測帯域が2倍になるため雑音が増え、また、対称な負の周波数のスペクトルを捨ててしまうので不利な点が多い。

これに対して、 S_0 と S_{90} の両方を用いるクアドラチュア検出 (quadrature detection, QD) と呼ばれる方法がある[6,7]。周波数の正負を区別するためには、 S_0 , S_{90} から

$$S = S_0 - iS_{90} \quad (10.3.4)$$

で複素数の S をつくり、この S の複素フーリエ変換をおこなう。

$$\Phi(\omega) = \int_0^{\infty} S(t)e^{-i\omega t} dt = \sum_k \frac{a_k}{2} \left\{ \frac{R_{2k} \cos \varphi - (\Omega_k - \omega) \sin \varphi}{R_{2k}^2 + (\Omega_k - \omega)^2} + i \frac{(\Omega_k - \omega) \cos \varphi + R_{2k} \sin \varphi}{R_{2k}^2 + (\Omega_k - \omega)^2} \right\} \quad (10.3.5)$$

コンピュータの演算操作では、メモリーのA領域 (S_0) の余弦変換とB領域 (S_{90}) の正弦変換の和をメモリーのC領域にストアし、B領域の余弦変換とA領域の正弦変換の差をメモリーのDにストアする。Cが(10.3.5)の実数部分でDが虚数部分である。この実数部分は吸収と分散が混ざり合っている。吸収のみを取り出すには実数部分に $\cos \varphi$ をかけ、虚数部分に $\sin \varphi$ をかけて加え合わせると、

$$\frac{1}{2} \sum_k a_k \frac{R_{2k}}{R_{2k}^2 + (\Omega_k - \omega)^2}$$

となり吸収曲線が得られる。また、実数部分に $-\sin \varphi$ をかけ、虚数部分に $\cos \varphi$ をかけて加え合わせると、

$$\frac{1}{2} \sum_k a_k \frac{(\Omega_k - \omega)}{R_{2k}^2 + (\Omega_k - \omega)^2}$$

となり分散曲線が得られる。吸収曲線および分散曲線は、CW-NMR について第8章1節で述べた高周波磁化率の、それぞれ、虚数部分および実数部分に対応する。

実際には φ の値が不明なので、ディスプレイ上に現れたスペクトルを見ながら φ を変えて純粋な吸収曲線になるように操作する。この操作を位相補正という。 φ は周波数に依存しない0次の位相ずれと周波数に比例する1次の位相ずれからなる。

$$\varphi = p_0 + \omega p_1$$

0次の位相ずれは主に装置の電子回路から生ずる。周波数に比例する1次の位相ずれの主な原因は、パルス印加直後からFID観測開始までにわずかな時間のずれがあるためである。プリアンプが大きなパルス信号により飽和するので、回復するまで時間 t_d (delay time) 待たなければならない。この間に周波数 ω の信号は ωt_d だけ位相が変化する。こ

れは周波数に比例する位相ずれを生ずる。また、前節で示したように励起パルスが弱い場合、励起周波数から離れた共鳴（オフレゾナンス）が周波数に比例した位相ずれをひき起こす。そのほか、増幅器に組み込まれたフィルターが帯域の端で周波数に大きく依存した位相ずれを示す。

2つのチャンネルの特性が完全に一致していないと、スペクトルには、中心に対して折り返した信号（イメージ）が現れる。2つのチャンネルの増幅度、位相特性は可能な限り等しくなければならない。それでも残るわずかな差はいわゆる位相回し（フェーズサイクリング, *phase cycling*）という方法で平均化して消去する(7)。積算ごとに、励起パルスを 90°_x (0°), 90°_y (90°), 90°_{-x} (180°), 90°_{-y} (270°) と変え、積算位相を、同様に、 x , y , $-x$, $-y$ と変えて積算する。 90°_x パルス後の S_0 , S_{90} を、メモリーA, メモリーBに加える。 90°_y パルスの後のFIDは

$$S_0 = -(1/2) \sum a_k e^{-R_{2k}t} \sin(\Omega_k t + \varphi)$$

$$S_{90} = -(1/2) \sum a_k e^{-R_{2k}t} \cos(\Omega_k t + \varphi)$$

となるので、 S_0 をメモリーのBに、 S_{90} を負にしてメモリーのAに積算する。表 10.1

表 10.1 QD における位相回しとメモリー領域

パルス位相	積算位相	メモリー領域	
		A	B
x	x	$+S_0$	$+S_{90}$
y	y	$-S_{90}$	$+S_0$
$-x$	$-x$	$-S_0$	$-S_{90}$
$-y$	$-y$	$+S_{90}$	$-S_0$

に、それぞれのパルスの後、FIDの S_0 , S_{90} を取り込むメモリー領域を示す。積算位相をかえることは、2つのチャンネルの出力 S_0 , S_{90} の符号を変え、メモリー領域を交互に変えることに相当する。このような位相回しをCYCLOPS (cyclically ordered phase sequence) という。位相回しで増幅器のアンバランスばかりでなく、増幅器の直流 (DC) オフセットも取り除くことができるので、スペクトルの中心に現れるいわゆるグリッチもなくなる。アンバランスをなくすためには、積算を4の倍数回おこなう必要がある。また、single-phase detectionにくらべて利用するデータ量が2倍になるので感度が $\sqrt{2}$ 倍向上する。

上に述べたクアドラチュア検出のためには、2チャンネルの増幅器、2チャンネルの

AD変換器, それに複素フーリエ変換プログラムが必要である. 1チャンネルの増幅器, AD変換器, 余弦変換プログラムのみでは, 周波数の正負が区別できないため, 励起パルスの周波数をスペクトルの端に設定する必要があることをすでに述べた. Redfieldらは1チャンネルで可能な擬クアドラチュア検出法 (pseudo-quadrature detection) を考案した[8]. Hzで表したスペクトル観測帯域 S_w から $\Delta = \frac{1}{2S_w}$ で決まるサンプリング間隔において, 順次に参照信号の位相を $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ と変えながらデータを取り込む. 取り込まれたFIDの j 番目の値は $S_j = ae^{-R_2 t_j} \cos\{(\Omega + \pi S_w)t_j\}$ となるので, 周波数が $S_w/2$ だけ移動したように見える. これは励起パルスの周波数をスペクトルの中央に設定しても, 見かけ上スペクトルの端に設定したようになるので, 周波数の正負を区別することができる. この方法をTPPI (time proportional phase increment) という. この方法は後に述べる2次元NMRで用いられる[9,10].

10.4 離散的有限フーリエ変換

実際にコンピュータが行うフーリエ変換は連続関数の積分ではなく離散的なデータについての級数の和である. しかも, 無限級数ではなく有限項の和である.

関数 $S(t)$ が T_a を周期とする周期関数とすると,

$$S(t) = S(t + nT_a), \quad n = -\infty \cdots -2, -1, 0, 1, 2, \cdots \infty$$

で, そのフーリエ変換は

$$\Phi(\omega) = \int_0^{T_a} \exp(-i \frac{2\pi k}{T_a} t) S(t) dt, \quad k = \cdots -2, -1, 0, 1, 2, \cdots \quad (10.4.1a)$$

となり, $\omega = 2\pi/T_a$ の整数倍のところでのみ値を与える. さらに関数 $S(t)$ の値が $t = \Delta l$, $l = 0, 1, 2, \cdots, N_a - 1$ ($T_a = \Delta N_a$) の N_a 個の飛び飛びの点でのみ与えられているとすると, 上の積分は近似的に和の形で

$$\Phi_k = \Phi(\omega = \frac{2\pi k}{\Delta N_a}) = \Delta \sum_{l=0}^{N_a-1} S_l \exp(-i \frac{2\pi k l}{N_a}) \quad (10.4.1b)$$

のように書くことができる. 和の部分

$$\Psi_k = \sum_{l=0}^{N_a-1} S_l \exp(-i \frac{2\pi k l}{N_a}) \quad (10.4.2a)$$

と書いて, これを離散的フーリエ変換という. Ψ_k は $k = N_a$ を周期とする周期関数となるので, k を $0, 1, 2, 3 \dots N_a - 1$ に制限してもよい. その逆変換は

$$S_l = \frac{1}{N_a} \sum_{k=0}^{N_a-1} \exp(i \frac{2\pi k l}{N_a}) \Psi_k \quad (10.4.2b)$$

である。FIDを $t=0$ から T_a まで時間間隔 Δ でサンプリングした N_a 個のデータを S_l とすると、(10.4.2a)で計算された Ψ_k がスペクトルを与える。 T_a をデータ取得時間 (acquisition time) という。 $1/T_a$ はデジタルレゾリューション (digital resolution) で、周波数の分解能を示している。周波数の正負が区別できる QD での測定では、 $k = -N_a/2, -N_a/2 + 1, \dots, 0, 1, \dots, N_a/2 - 1$ の値をとるとしてよい。このとき ω は $\omega = -2\pi/2\Delta \dots + 2\pi/2\Delta$ の範囲の周波数をカバーする。

周波数を識別するためには少なくともその1サイクルに2点のデータが必要であるので、サンプリング間隔 Δ (dwell time とも言う) で測定した場合、

$$f_N = \frac{1}{2\Delta} \quad (10.4.3)$$

が識別可能な最大周波数である。これを Nyquist 周波数という。

もし、 $-f_N$ から $+f_N$ の周波数範囲外に周波数をもつ共鳴があると、これは折り返してスペクトル領域に入ってくる。これを折り返し (aliasing) という。図 10.7 の実線は 800Hz の信号を示したものであるが、サンプリング間隔を 1ms とすると破線の 200Hz のように見える。Nyquist 周波数は 500Hz である。したがって、

$$\text{見かけの周波数} = 2 \times \text{Nyquist 周波数} - \text{真の周波数}$$

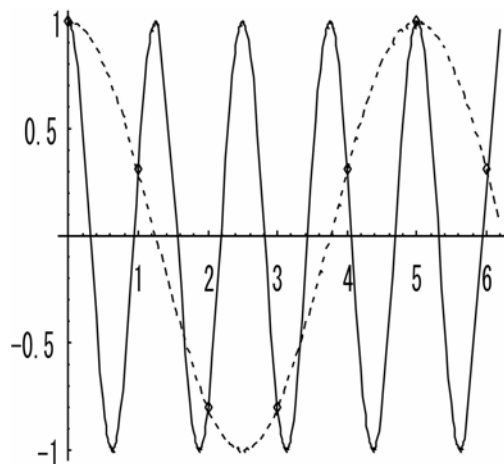


図 10.7 高い周波数の波を低いサンプリング速度でサンプリングすると、見かけ上周波数が低くなり、スペクトルが折り返す

で、スペクトルは折り返す。スペクトルの全共鳴が観測領域に入るようにNyquist周波数 f_N ，すなわちサンプリング間隔 Δ を選ぶ必要がある。測定データ数（観測ポイント数） N_a は高速フーリエ変換のアルゴリズムの都合から 2^n に選ぶ。測定時間 T_a は $T_a = \Delta N_a$ から決まる。 $1/T_a$ が分解能を表すので N_a は大きい方がよいが、測定時間が長くなり、FIDが消滅した雑音部分を観測しても無意味なので、FIDが観測される程度の測定時間 T_a になるように N_a を選ぶ。

観測周波数領域外に周波数をもつ雑音も折り返して観測領域に入ってくるので、その分雑音が増える。これを除くためにローパスフィルターをAD変換器の前に挿入する。4極バターワースフィルター（4 pole Butterworth filter）やベッセルフィルター（Bessel filter）が使われる。観測帯域で均一に信号を透過し帯域外の信号はカットする振幅、位相の両面で優れた特性をもつフィルターが望ましい。

フーリエ変換の(10.4.2a)をまともに計算すると N_a^2 個の積を行わなければならない。この計算を高速に行うアルゴリズムがCooley-Tukeyの高速フーリエ変換（FFT）である[11]。それによると約 $\frac{1}{2}N_a \log_2 N_a$ 回の積を行うだけでよい。 $N_a=8K$ とすると計算時間

が約 $1/1260$ になる。多くのスペクトロメータではアレイプロセッサを備えており、計算を並列処理することによって更に高速で計算できるようになっている。

離散的フーリエ変換(10.4.2a)は、因子 Δ を別にして、正しいフーリエ積分(10.4.1a)からのわずかな偏差を持っている。この偏差はFID取り込み開始の遅れ t_d とともに、吸収曲線のベースラインにオフセットとうねりをもたらす[12,13]。積分の梯形近似は、区間 $(0, T_a)$ を間隔 Δ で N （2の倍数）等分し、時刻 $t_j = \Delta j$ ， $j = 0, 1, \dots, N$ から t_d 遅れた点で関数の値 $f(t_d + \Delta j)$ がわかっているとすると

$$\begin{aligned} \int_0^{T_a} f(t) dt &\approx \Delta \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ \frac{\Delta/2 + t_d}{\Delta} f(t_d + \Delta j) + \frac{\Delta/2 - t_d}{\Delta} f(t_d + \Delta(j+1)) \right\} \\ &= \Delta \left\{ \frac{\Delta/2 + t_d}{\Delta} f(t_d) + \frac{\Delta/2 - t_d}{\Delta} f(t_d + \Delta N) \right\} + \sum_{j=1}^{N-1} f(t_d + \Delta j) \end{aligned}$$

である。これを(10.4.1a)に適用し、 $S_j = S(t_d + \Delta j)$ として、 T_a でFIDが消えることを考慮すると、

$$\int_0^{T_a} \exp(-i \frac{2\pi k}{T_a} t) S(t) dt \approx \Delta \left\{ \frac{1}{2} S_0 (1 + 2t_d/\Delta) + \sum_{j=1}^{N-1} S_j \exp(-i 2\pi k j) \right\} \exp(-i \frac{2\pi k}{T_a} t_d)$$

となる。これはFIDの最初のデータ S_0 を $0.5S_0(1 + 2t_d/\Delta)$ で置き換えること、すなわち、 t_d

$=0$ の時には、最初のデータを半分にすることを示している[12].

Bax らはさらに詳しく考察した[13]. FID 信号を

$$S_k = a \exp\{(i\omega_0 - R_2)(k\Delta + t_d) + i\varphi_0\}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N_a - 1 \quad (10.4.4)$$

とする. a , ω_0 , φ_0 はそれぞれ, 振幅, 共鳴周波数, 初期位相で, サンプリング間隔 Δ はスペクトル観測帯域を S_w ($-f_N \sim +f_N$) とすると

$$\Delta = \frac{1}{S_w}$$

である.

$$\omega = \frac{2\pi}{N_a \Delta} l$$

として離散的フーリエ変換は

$$\Psi_l = \sum_{k=0}^{N_a-1} a \exp\{(i\omega_0 - R_2)t_d + i\varphi_0\} \exp\{k[(i(\omega_0 - \omega) - R_2)\Delta]\} \quad (10.4.5)$$

と書くことができる. ここで

$$x = 2t_d/\Delta, \quad \Omega = \omega_0 - \omega, \quad b = (R_2 - i\Omega)/S_w, \quad h = S_w/R_2$$

とおくと, 位相補正後の離散的フーリエ変換は

$$\Psi(\Omega) = (1/2)a\{1 - \exp(-Nb)\} \exp\{(1-x)(b/2)\} \operatorname{csc} h(b/2) \quad (10.4.6)$$

となる. N が十分に大きく $\exp(-Nb) \rightarrow 0$ と仮定して, 指数関数を級数展開し, 実数部分をとると

$$\operatorname{Re}\{\Psi(\Omega)\} = a\{L(\Omega) + f_0(x) + f_1(\Omega, x) + \dots\}$$

ここで

$$L(\Omega) = \frac{h}{1 + (\Omega/R_2)^2}$$

は吸収のローレンツ曲線である. また,

$$f_0(x) = \left\{ \frac{(1-x)}{2} - \frac{[(1/3) - (1-x)^2]}{8h} - \frac{[x(1-x)(2-x)]}{48h^2} + \frac{[7 - 30(1-x)^2 + 15(1-x)^4]}{5760h^2} \right\} + \dots$$

$$f_1(\Omega, x) = \frac{(\Omega/S_w)^2 [x(1-x)(2-x)]}{48} - \frac{(\Omega/S_w)^2 [7 - 30(1-x)^2 + 15(1-x)^4]}{1920h} + \dots$$

は, それぞれ, 周波数に依存しない一定のベースラインと周波数に依存するベースラインのうねりを表す. スペクトル観測帯域が線幅に比べて十分に広い時には ($h \gg 1$),

$f_0(x) = \frac{(1-x)}{2}$, $f_1(\Omega, x) = \frac{(\Omega/S_w)^2[x(1-x)(2-x)]}{48}$ となる. f_0 の 1/2 はフーリエ変換が積

分ではなく, 級数の和であることから生ずる. また, $x/2$ はFID取り込み開始の遅れから生ずる. $x=1$, つまり, FID取り込みを, サンプルング間隔の半分の時間遅らせると, ベースラインのずれはなくなる. FID取り込み開始遅れがないときには ($x=0$), f_1 は 0 になるが, 一定のベースラインオフセットが残るので, フーリエ変換したものから差し引く. あるいは, 1 次の位相補正を別にすれば, 最初のデータを 1/2 にしてフーリエ変換しても同じである.

図 10.8 は $\nu_0 = 400\text{Hz}$ に共鳴周波数をもつ $R_2 = 5\text{Hz}$, 強度 1 のFIDに対する離散的フーリエ変換を示したものである. スペクトル観測帯域 S_w は 1000Hz , サンプルング間隔 $\Delta = 1\text{ms}$ で, データ取り込み開始までの時間 t_d を 0ms (a), 0.25ms (b), 0.5ms (c), 1ms (d) と変えてある. $t_d = 0.5\text{ms}$, すなわち, サンプルング間隔の 1/2 のときベースラインオフセットが 0 になることがわかる. 共鳴のピークは 200 なのでベースラインオフセットは小さな量であるが, たくさんの共鳴ピークがある場合には問題になる.

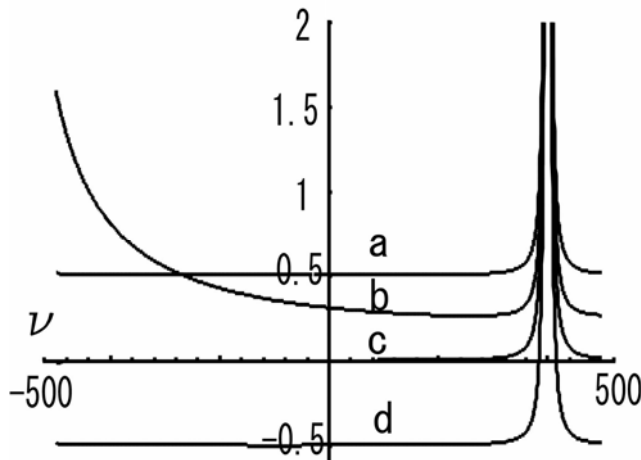


図 10.8 $\exp[(i2\pi\nu_0 - R_2)t]$ で表されるFIDの離散的フーリエ変換. $\nu_0 = 400\text{Hz}$, $R_2 = 5\text{Hz}$, スペクトル観測帯域 1000Hz . データ取り込みまでの遅延時間 t_d : (a) 0ms , (b) 0.25ms , (c) 0.5ms , (d) 1ms . 共鳴のピーク値は 200

10.5 積算

S/Nの悪い信号は, 測定を何回も繰り返し, 測定データを積算して観測する. n 回の

積算によって、信号は n 倍になるが、雑音は \sqrt{n} 倍になるので、S/Nは \sqrt{n} に比例して改善される。一定の時間内に最も効率的にS/Nを改善するにはどうしたらよいか。積算回数を多くするとよいが、そのためには測定の繰り返し時間を短くしなければならない。繰り返しの時間が短いと、 90° パルスで0になったZ磁化が平衡値に回復しない状態で次の 90° パルスが印加されるため飽和がおこり、信号が減少する。図10.9に示

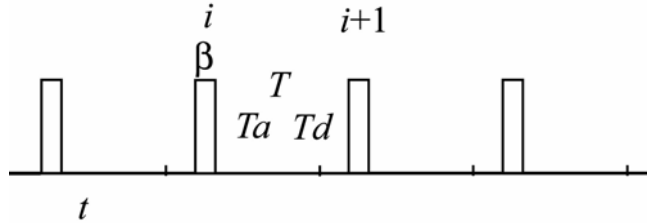


図 10.9 連続積算のパルス系列. β , パルス幅; T_a , データ取得時間; T_d , 待ち時間; T , 繰り返し時間, $T = T_a + T_d$

すように T 秒ごとに繰り返しパルスを印加した場合の、最も効率的なパルス幅（フリップ角, flip angle β ）を求めよう。 T はデータ取得時間 T_a と待ち時間 T_d （pulse delay PDとも relaxation delay RDともいう）の和である。

$$T = T_a + T_d \quad (10.5.1)$$

i 番目の β パルス直後の磁化 x 成分は

$$M_x(i, 0) = M_z(i-1, T) \sin \beta \quad (10.5.2)$$

と表される。ここで $M_z(i-1, T)$ は i 番目のパルス直前の磁化 z 成分で、

$$M_z(i, T) = M_0 - \{M_0 - M_z(i, 0)\} \exp(-T/T_1) \quad (10.5.3)$$

と表される。ここで M_0 は平衡磁化である。パルス印加 T 秒後に磁化の xy 成分は完全に消失していると仮定すると

$$M_z(i, 0) = M_z(i-1, T) \cos \beta \quad (10.5.4)$$

であるから

$$M_z(i, T) = M_0 - \{M_0 - M_z(i-1, T) \cos \beta\} \exp(-T/T_1) \quad (10.5.5)$$

定常状態では

$$M_z(i, T) = M_z(i-1, T) \quad (10.5.6)$$

したがって

$$M_x(i, 0) = \frac{\{1 - \exp(-T/T_1)\} \sin \beta}{1 - \exp(-T/T_1) \cos \beta} M_0 \quad (10.5.7)$$

これを最大にするフリップ角 β_m は

$$\beta_m = \cos^{-1}[\exp(-T/T_1)] \quad (10.5.8)$$

となる.. このとき

$$\frac{M_x(i, 0)_{\max}}{M_0} = \sqrt{\frac{1 - \exp(-T/T_1)}{1 - \exp(-T/T_1) \cos \beta_m}} \quad (10.5.9)$$

である。 β_m をErnst angleということがある。 $T=0.5T_1$ とすると、最適パルスは $\beta_m=53^\circ$ パルスで49.5%の強度が、また、 $T=T_1$ では、 $\beta_m=68^\circ$ パルスで68.0%の強度が、 $T=3T_1$ では、 $\beta_m=87^\circ$ パルスで95.1%の強度がえられる。 ^1H や ^{13}C の場合、通常、データ取得時間は10秒以下、低分子量化合物で T_1 は数秒から数10秒なので、多くの場合、フリップ角 45° で測定するとよい。

FID はアナログ量なので、コンピュータで扱えるようにこれを AD 変換器 (analogue-to-digital converter ADC) でデジタル量に変換する。AD 変換器はサンプラーホールド部分と変換部分からなる。サンプラーホールド部分はスイッチ回路とコンデンサーからなり、コンデンサーはスイッチを通して増幅器の出力に数マイクロ秒の間だけ接続されて、そのときの電圧を保持する。変換部分は電圧比較器、DA 変換器 (digital-to-analogue converter DAC) とレジスターからなる。まず、コンデンサーの電圧の正負が判定される。正ならレジスターの最高位のビット (MSB, most significant bit) を 0 に、負なら 1 にする。電圧は内部タイマーに接続された DA 変換器の出力と比較される。フルスケール V ボルトの 10 ビット AD 変換器の場合、DA 変換器で $V/2$ ボルトの電圧を発生させ、これとコンデンサーの電圧と比較し、等しいか大きければ、レジスターの MSB から 2 ビット目を 1 に、小さければ 0 にする。次に $V/2 + V/2^2$ の電圧をつくり、同様にコンデンサーの電圧と比較し、等しいか大きければ 3 ビット目を 1 に、小さければ 0 にする。以下この操作を繰り返し最後に $V/2 + V/2^2 + \dots + V/2^9$ の電圧と比較して、10 ビット目を 1 か 0 にする。このようにして得られたレジスターの内容を取り出し、コンピュータの指定された番地のメモリーに加え合わせる。AD 変換器の分解能は $\pm V/2^{10}$ となる。分解能を高めるためにはビット数の大きなレジスターをもつ AD 変換器を用いるとい。しかし、変換速度が遅くなるので高速の変化を観測するのが難しくなる。固体 NMR の FID のように減衰が早い場合には、変換速度の速い AD 変換器を用いる。

最低位ビットの電圧は $V/2^9$ なので、それ以下の信号は観測不可能と考えるかも知れない。しかし、実際には雑音があるため、積算することによって最低位ビットより小さな信号も観測することができる。雑音のために小さな確率ではあるが最低位ビットより大きくなる場合があるからである。メモリーのビット数が AD 変換器のビット数より充分大きければ、積算を重ねることによって弱い信号でも浮かび上がってくる。

いま、メモリーの語長（ビット数）が w 、AD 変換器の分解能（ビット数）が d のとき、雑音がまったくない信号 ($S/N=\infty$) を AD 変換器のフルスケールで入力したとき、メモリーの語長をオーバーフローさせない最大の積算回数は

$$n = 2^{w-d}$$

である。有限の S/N の場合には、 n 回の積算でメモリー語長いっぱいになるとすると

$$2^w = n2^d \frac{S}{S+N} + \sqrt{n}2^d \frac{N}{S+N}$$

ここで、 S 、 N はそれぞれ信号と雑音の強度である。これより

$$n = \left\{ \frac{[1 + 4(S/N)((S/N) + 1)2^{w-d}]^{1/2} - 1}{2(S/N)} \right\}^2 \quad (10.5.10)$$

が得られる[14].

$S/N=1$ の信号を積算する場合を考える。メモリーが 16 ビット、AD 変換器が 12 ビットの場合には、メモリーがオーバーフローしない最大の積算回数は 26 回で、 S/N は 5.1 まで改善されるのに対して、2 ビットの AD 変換器を用いた場合には、32587 回の積算が可能で、 S/N は 180 まで改善される。メモリーの語長が一定の場合、 S/N の悪い信号を積算するには、分解能の低い AD 変換器を用いたほうがよいということになる。

しかし、たんぱく質軽水溶液の場合のように、水の大きな信号の中にたんぱく質の小さな信号があるような場合にはそうはいかない。雑音がまったくない場合、大きな信号と小さな信号の比が 2^d をこえると、小さな信号は最低ビット以下で観測されない。大きな信号 S_L が AD 変換器のフルスケールで入力すると、小さな信号 S_S の強度は $2^d \frac{S_S}{S_L}$ である。

大きな信号の S/N が無限大とすると最大の積算回数は $w-d$ 回なので、小さな信号の強度は $S_f = 2^{w-d} 2^d \frac{S_S}{S_L}$ となる。したがって、小さい信号の S/N は

$$S_f = 2^{w-d} 2^d \frac{S_S}{S_L (2^{w-d})^{1/2}} = \frac{2^{(w+d)/2} S_S}{S_L} \quad (10.5.11)$$

だけ改善される[14]. メモリーが 32 ビット, AD変換器が 16 ビットの場合, 65536 回の積算が可能で, 大きなピークと小さなピークの比が 10 万倍の場合 (これは $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}=90/10$ 水溶液中の 0.1mM のたんぱく質溶液に相当する), S/Nは 167.8 倍改善される. 大きな信号に対してどれだけ小さな信号が観測可能かは, メモリーとAD変換器の両方のビット数 (ダイナミックレンジ) が関わってくる.

10.6 アポダイゼーションとウィンドウ関数

データ取得時間の最後でFIDが 0 になっていない場合, それをフーリエ変換すると共鳴ピークのすそが小さく波打つ. 図 10.10 は周波数 5Hz, $R_2=2\text{Hz}$ のFIDをデータ取得時間 5 秒 (上) と 0.5 秒 (下) で取り込んだFIDをフーリエ変換したものである. 共鳴線のすそに現れるリップル (ripple) あるいはウィグル (wiggle) を人工的に取り除く方法をアポダイゼーション (apodization, 足きり) といい, 時間 T_a のところで連続的に 0 になるウィンドウ関数をかける. このようなウィンドウ関数として

(a) コサイン型ウィンドウ: $\cos(\pi t/2T_a)$,

(b) 台形型 (trapezoidal) ウィンドウ:

$$1, \quad 0 \leq t \leq T_3; \quad \frac{(t-T_a)}{(T_3-T_a)}, \quad T_3 < t \leq T_a$$

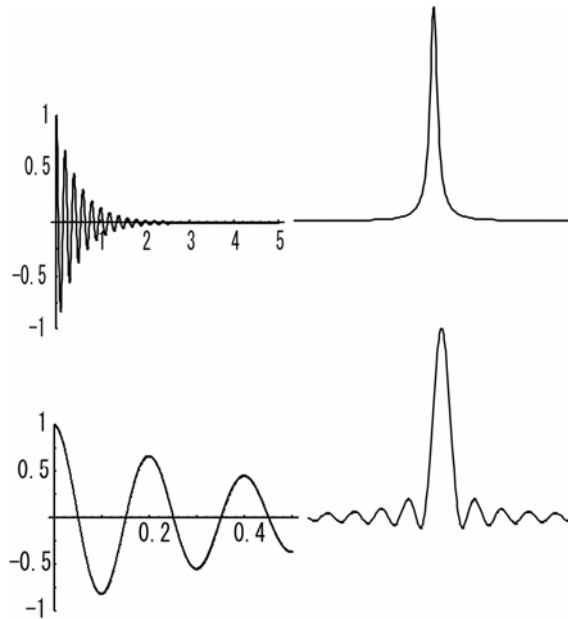


図 10.10 FID データ打ち切りの効果

(c) Hanning関数: $0.5+0.5\cos(\pi t/2T_a)$

等がある. 図 10.11 にこれらのウィンドウ関数を示す.

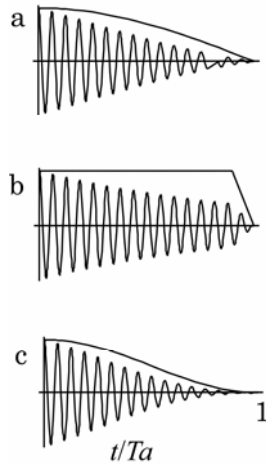


図 10.11 アポダイゼーションのウィンドウ関数. (a) 余弦関数型ウィンドウ, $\cos(\pi t/2T_a)$; (b) 台形型ウィンドウ, trapezoidal; (c) ハニング関数(Hanning), $0.5+0.5\cos(\pi t/T_a)$

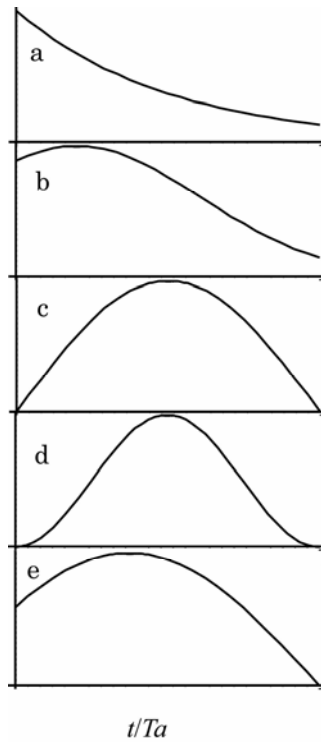


図 10.12 いくつかのウィンドウ関数. (a) exponential; (b) gauss-exponential; (c) sine-bell; (d) sine-bell square; (e) shifted sine-bell

FID の初めの方はゆっくりとした変化に対応し、FID の後ろの方は急激な変化に対応するので、FID の初めの部分を強調するようなウィンドウ関数を用いると、細かいノイズは減るが、分解能が犠牲になる。また、FID の後ろの方を強調するウィンドウ関数を用いると細かい変化を強調できるので、分解能が良くなるが、ノイズが多くなる。これをレゾリューションエンハンスメントという。もとのデータの質をみて使い分ける。

ウィンドウ関数としては指数関数、ガウス関数、指数関数とガウス関数を組み合わせたもの、サイン関数、サインの2乗、これらの原点をシフトさせたもの等が用いられる。図 10.12 にこれらのウィンドウ関数を示す。FID にこれらのウィンドウ関数をかけてフーリエ変換するので、FID そのもののフーリエ変換とウィンドウ関数のフーリエ変換とのたたみ込みになる。

10.7 ゼロフィル

実際に実行される離散的複素フーリエ変換の実数部分と虚数部分は独立である。離散的フーリエ変換（フーリエ級数）は FID が周期的であるという仮定に基づいている。周期性が導入されたことによって FID が衝撃応答関数の意味を失い、因果律を満たさなくなる。

衝撃応答関数の性質を持たせるためには、時刻 0 の前に 0 のデータがあるとすればよい。周期的な過程のもとでは測定した FID の後に 0 を付け加えてもよい。これがゼロフィルである。Cooley-Tukey の FFT（高速フーリエ変換 fast Fourier transform）のアルゴリズムでは 2^n のデータを扱うので、最も簡単なゼロフィルは T_a の間観測した 2^n 個のデータのあとに 2^n 個の 0 を加えデータを 2 倍にし、周期を $2T_a$ にすることである。

実際には、 N_a 個のデータの後に 0 を N_a 個付け加える。したがって、 k は 0 から $2N_a-1$ まで取れるが、 N_a から $2N_a-1$ までのデータはゼロであるので

$$F_{m'} = \sum_0^{N_a-1} A_k \exp(-i2\pi m'k/2N_a) \quad (10.7.1)$$

m' は $m' = 0, 1, 2, \dots, N_a-1, N_a, N_a+1, \dots, 2N_a-1$ をとることができる。ゼロフィル後の $m' = 2m$ における値はゼロフィル前の m における値と同じである。ゼロフィル後の $m' = 2m+1$ のところの値は、

$$F_{2m+1} = \sum_0^{N_a-1} A_k \exp\{-i2\pi(m + 1/2)k/N_a\} = \sum_0^{N_a-1} A_k \exp\{-i2\pi k(\frac{m}{N_a} + \frac{m+1}{N_a})/2\} \quad (10.7.2)$$

となるので、ゼロフィル前の $m+1/2$ のところの値、すなわち、 m と $m+1$ のところの値の三角関数による補間になる。

ゼロフィルによって FID は因果律を人工的に満し、観測周波数範囲内でそのフーリエ変換の実数部分と虚数部分の間で離散的 Hilbert 変換の関係が成立する. S/N は $\sqrt{2}$ 倍改善される. しかし、4 倍以上のゼロフィルは三角関数による単なる補間にしかならないので、S/N の更なる改善はなされない. それゆえ 2 倍のゼロフィルはそれ以上のゼロフィルとは異なって特別な意味を持つ.

10.8 感度

磁束密度 B_0 の静磁場中におかれた試料は第 4 章で示したように

$$M_0 = \frac{N(\gamma\hbar)^2 I(I+1)B_0}{3kT} \quad (10.8.1)$$

の磁化を持つ. ジャストレゾナンスの周波数の 90° パルスを加えると、 z 軸を向いていた平衡磁化は y 方向に倒れる. 90° パルス直後を時刻 0 とすると、以後、磁化の XY 成分は、第 3 章で述べたように、実験室系で、

$$M_X = -M_0 \sin \omega_0 t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right), \quad M_Y = M_0 \cos \omega_0 t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right)$$

のように運動する.

長さ l 、総巻数 n の X 方向に軸を持つコイルに誘起される起電力は、コイルの容積を V_c 、充填因子 (filling factor) を ξ として

$$V(t) = -n\xi\mu_0 \frac{d}{dt} \int M_0 \sin \omega_0 t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) dS$$

$\omega_0 \gg \frac{1}{T_2^*}$ であるので

$$V(t) = -\mu_0 \xi \omega_0 M_0 V_c \frac{n}{l} \cos \omega_0 t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) = \mu_0 n \xi \frac{N\gamma^3 B_0^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} \frac{V_c}{l} \cos \omega_0 t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (10.8.2)$$

検出部分は図 10.13 に示すコイルとコンデンサーで作られた共振回路である. コンデンサーの両端の共振電圧は

$$V_S = QV$$

ここで V は直列共振回路の定電圧源で、(10.8.2) で与えられる. Q はコイルの Q 因子 (quality factor) である. したがって、 V_S は

$$V_S(t) = Q\mu_0 \xi V_c \frac{N\gamma^3 B_0^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} \frac{n}{l} \cos \omega_0 t \exp\left(-\frac{t}{T_2^*}\right) \quad (10.8.3)$$

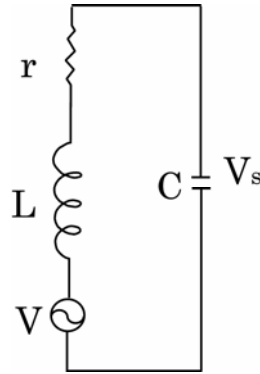


図 10.13 コイルとコンデンサーで作られる直列共振回路

これにウィンドウ関数

$$W(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_W}\right) \quad (10.8.4)$$

をかけてフーリエ変換すると，信号の最大値は

$$V_S = Q\mu_0\xi V_c \frac{N|\gamma|^3 B_0^2 \hbar^2 I(I+1) n}{3kT} \frac{n}{l} T_a \quad (10.8.5)$$

$$T_a = \frac{T_2^* \cdot T_W}{T_2^* + T_W} \quad (10.8.6)$$

となる．これは検出電圧が静磁場の2乗，核の磁気角運動量比の3乗，および $I(I+1)$ に比例することを示している．多くの教科書の表に相対感度として示されている値は，静磁場，その他のパラメーターを一定にした時の検出電圧の値を ^1H に対する比として示したものである．現実には回路には核磁気共鳴の信号のみならず，熱雑音による電圧も生ずる．コンデンサーの両端に生ずる雑音電圧の2乗平均値は並列等価抵抗を R とすると，Nyquistの定理より

$$\overline{V_{noise}^2} = (4kTR\Delta\nu)^{1/2}$$

$\Delta\nu$ は回路の帯域幅である．ここで，コイルの温度と試料の温度は等しいとした．並列抵抗は Q を用いて

$$R = QL\omega \quad (10.8.7)$$

と表すことができるので

$$\overline{(V_{noise}^2)}^{1/2} = (4kTQL|\gamma|B_0\Delta\nu)^{1/2} \quad (10.8.8)$$

さらに，コイルのインダクタンス L は K を長岡係数として，

$$L = \mu_0 K V_c (n/l)^2$$

であるので (K はコイルの直径と長さの比が 1 より小さいとき 1, それより大きいと減少),

$$\overline{(V_{noise}^2(t))}^{1/2} = (4kTQ\mu_0KV_c |\gamma| B_0 \Delta\nu)^{1/2} (n/l)$$

となる. 周波数領域の雑音電圧 $V_{noise}^2(\omega)$ は Parseval の関係

$$\int_0^\infty V_{noise}^2(t) e^{-2t/T_w} dt = \int_{-\pi\Delta\nu}^{\pi\Delta\nu} V_{noise}^2(\omega) d\omega \quad (10.8.9)$$

から得られ

$$\overline{(V_{noise}^2(\omega))}^{1/2} = \pi(4kTQ\mu_0KV_c |\gamma| B_0 T_w)^{1/2} (n/l)$$

通常, NMR で信号対雑音比 S/N は

$$S/N = \frac{V_S}{2\overline{(V_{noise}^2)}^{1/2}} \quad (10.8.10)$$

と定義される. これが最大になるウィンドウ関数は

$$T_w = T_2^* \quad (10.8.11)$$

の時に

$$S/N = \left\{ \frac{\mu_0^{1/2} \hbar^2}{24\pi k^{3/2}} \right\} \{ |\gamma|^2 I(I+1) \} \left\{ \frac{(QV_c)^{1/2} B_0^{3/2}}{K^{1/2}} \right\} \left\{ \frac{\xi N T_2^{*1/2}}{T^{3/2}} \right\} \quad (10.8.12)$$

となる. S/N は $\{ |\gamma|^2 I(I+1) \}$ に比例する. この値を表 1.1 の 3 列目に示す. S/N が最大になるようなウィンドウ関数を整合ろ過関数 (matched filter) という.

雑音の根 2 乗平均を実験的に求めるには, ノイズが 0 を 100 回切るようなスペクトルの領域でのノイズの最大値と最小値の差を用いて表す. 雑音がガウス分布しているとき, 100 回の独立な試行で起きる最大値と最小値の差 $V_{peak-to-peak}$ は標準偏差の約 5 倍である. S/N をこの $V_{peak-to-peak}$ と信号の強度 V_{signal} を用いて表すと

$$S/N = 2.5 \frac{V_{signal}}{V_{peak-to-peak}} \quad (10.8.13)$$

となる.

10.9 輻射減衰

共鳴信号の減衰の原因にはいくつかある. 第 1 は磁場の不均一性によるものである.

磁場の不均一性とは、試料体積にわたって磁場が均一でなく場所によって異なるため、試料にかかる磁場が均一でない空間分布をもつことをいう。スペクトルでは共鳴線の広がりになってあらわれる。与えられた共鳴磁場（あるいはラーモア周波数）を持つスピンの数の分布である。磁場の不均一性による減衰は可逆的である。減衰して消えた信号をスピンエコーという方法で取り戻すことができるからである。したがって不均一性による減衰という言葉はやや不適切といえる。磁場の不均一にも2つあり、1つは外部磁場の不均一で、これはいわゆるシム上げ(shimming)という操作でできるだけ取り除く。もう1つは固体試料における局所磁場によるものであり、人為的に取り除くには試料を高速で回転する、強くデカップルする等の高度のテクニックが必要である。外部磁場の不均一による線幅の広がりを均一でない広がり (inhomogeneous broadening) といい、局所磁場による広がりを均一な広がり (homogeneous broadening) という。均一な広がりの場合には、共鳴線の一部を飽和させると、共鳴線全体が飽和するが、均一でない広がりの場合には、飽和した部分のみ飽和する。

周波数の分布がローレンツ型で分布しているときには

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{R_2}{R_2^2 + (\omega - \omega_0)^2} \cos(\omega t) d\omega = e^{-R_2|t|} \cos(\omega_0 t)$$

指数関数で減衰する。また、ガウス分布しているときには

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\alpha}\right) \cos(\omega t) d\omega = \exp\left(-\frac{\alpha}{2} t^2\right) \cos(\omega_0 t)$$

ガウス関数で減衰する。

第2の減衰は非可逆的である。これは局所磁場の非可逆的な時間的揺動によるものであり、真の T_2 の原因となるものである。これについては第8章、第9章で述べた。

第3の減衰は輻射減衰(radiation damping)と呼ばれるものである。コイルに誘起された電流のつくる磁場と試料の磁化の相互作用によるもので、試料と検出器との相互作用である。

Bloembergenらは輻射減衰について2つの考え方を示した[15]。いずれも同一の結果に導く。才差運動をする磁化によってコイルの中に誘起された電流は電力の一部をジュール熱として散逸する。これは核磁気エネルギーを犠牲にして供給される。磁化 M_0 は静磁場と角度 β をなして才差運動をしているとする。また、第1、第2の減衰はないとする。

$$\begin{aligned} M_Z &= M_0 \cos \beta \\ M_X &= -M_0 \sin \beta \sin \omega_0 t \\ M_Y &= M_0 \sin \beta \cos \omega_0 t \end{aligned}$$

と仮定する．長さ l ，総巻数 n の X 方向に軸を持つコイルに誘起される起電力は，コイルの容積を V_c ，充填因子 (filling factor) を ξ として

$$\begin{aligned} V(t) &= V_0 \cos \omega_0 t = \mu_0 n \xi \frac{N \gamma^3 B_0^2 \hbar^2 I(I+1) V_c}{3kT} \frac{1}{l} \sin \beta \cos \omega_0 t \\ &= -\mu_0 \xi \omega_0 M_0 V_c \frac{n}{l} \sin \beta \cos \omega_0 t \end{aligned} \quad (10.9.1)$$

コイルは内部抵抗 r をもつので，コイルに流れる電流によって単位時間当たり $V_0^2 / 2r$ のジュール熱が発生する．このエネルギーはスピン系がもつ

$$W = M_0 \xi V_c B_0 (1 - \cos \beta) \quad (10.9.2)$$

のエネルギーから供給される．つまりスピン系エネルギーの単位時間当たりの減少はコイルに発生するジュール熱に等しい．

$$-\frac{dW}{dt} = -M_0 \xi V_c B_0 \sin \beta \frac{d\beta}{dt} = V_0^2 / 2r \quad (10.9.3)$$

コイルの Q は

$$Q = \frac{|\omega_0| L}{r} = \frac{\mu_0 |\omega_0| K V_c n^2}{l^2 r}$$

で与えられるから

$$\frac{d\beta}{dt} = \left(-\frac{\mu_0 \xi M_0 Q |\gamma|}{2K} \right) \sin \beta \quad (10.9.4)$$

となり，これを積分すると

$$\tan(\beta/2) = \tan(\beta_0/2) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (10.9.5a)$$

$$\tau_R^{-1} = \frac{\mu_0 \xi M_0 Q |\gamma|}{2K} \quad (10.9.5b)$$

となる．磁化と静磁場のなす角度は次第に小さくなり，磁化は Z 方向へ戻っていく．

次に第 2 の考え方を示す．実験室系で X 方向においたコイルのなかで横磁化がラーモア才差運動すればコイルに起電力が生じて電流が流れ，そのために X 方向に振動する磁場が生ずる．この磁場は磁化に作用して磁化を Z 方向に向けるようなトルクを生ずる．コイルの両端の電圧による順位相の電流は $\frac{V}{r} = \frac{V_0 \cos \omega_0 t}{r}$ であるから， X 方向に

磁束密度

$$B_X = \mu_0 \left(\frac{n}{l}\right) \frac{V}{r} = -\frac{n^2 V_c \xi \mu_0^2 M_0 \omega_0 \sin \beta \cos \omega_0 t}{r l^2} \quad (10.9.6)$$

の磁場が生ずる。この磁場によるトルクは磁化の Z 成分を変化させる。

$$\frac{dM_Z}{dt} = -\gamma M_Y B_X$$

これから

$$\frac{d}{dt}(M_0 \cos \beta) = \left(\frac{\mu_0 \xi |\gamma| Q M_0^2}{K}\right) \sin^2 \beta \cos^2 \omega_0 t \quad (10.9.7)$$

がえられ、 $\cos \omega_0 t$ の速い振動について平均すると(10.9.4)と同じ式が得られる。FIDの強度 I は M_X に比例するので、

$$I \propto \sin \beta = \frac{2 \tan(\beta/2)}{1 + \tan^2(\beta/2)} = \operatorname{sech}(t/\tau_R)$$

このフーリエ変換は $\pi \tau_R \operatorname{sech}(\pi \omega \tau_R / 2)$ であるので、輻射減衰による共鳴線の広がり
は近似的にガウス型になる。半値幅 $\Delta \omega$ は、ローレンツ曲線では $\Delta \omega T_2^* = 2$ 、 sech 曲線では
 $\Delta \omega \tau_R = \frac{4}{\pi} \ln 3.732 = 1.677$ となるので、 $T_2^* = \tau_R$ とすると、 sech 曲線の方が狭い。

Q が大きいほど、 M_0 が大きいほど輻射減衰は激しくなる。このためメタノールのメチル基、メチレン基の多重線が 1 : 2 : 1, 1 : 3 : 3 : 1 の強度分布を示さなくなる[16]。

Warren らはブロッホ方程式の中に輻射減衰を含めて解析を行った[17]。 $\omega_1 \tau_R = 10$ のときは、磁化を逆転させる 180°_x パルスは輻射減衰がないときに比べて 7% 長くなる。逆に、 $-z$ 方向を向いた磁化を $+z$ 方向に戻す 180°_x パルスは 7% 短くなる。 z 方向を向いた磁化を等しいパルス幅の $\theta_x - \theta_x$ パルスで完全にもとに戻すことができない。第 2 の回転が第 1 の回転より大きいからである。NMR はエネルギーが小さいので、観測系との結合が重要になる。

文献

- 1) R. R. Ernst and W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instr.* **37**, 93(1966).
- 2) F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460, (1946).
- 3) E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580(1950).
- 4) I. J. Lowe and R. E. Norberg, *Phys. Rev.* **107**, 46(1957).
- 5) C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- 6) E. O. Stejskal and J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **14**, 160(1974).

- 7) D. I. Hoult and R. E. Richards, *Proc. R. Soc. Lond. A* **344**, 311(1975).
- 8) A. G. Redfield and S. D. Kunz, *J. Magn. Reson.* **19**, 250(1975).
- 9) D. Marion and K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **113**, 967(1983).
- 10) G. Drobny, A. Pines, S. Sinton, D. Weitekamp, and D. Wemmer, *Faraday Div. Chem. Soc. Symp.* **13**, 49(1979).
- 11) J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comput.* **19**, 297(1965).
- 12) G. Otting, H. Wider, G. Wagner, and K. Wüthrich, *J. Magn. Reson.* **66**, 187(1986).
- 13) G. Zhu, D. A. Torchia, and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **105**, 219(1993).
- 14) J. W. Cooper, *Computer and Chem.* **1**, 55(1976).
- 15) N. Bloembergen and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **95**, 8(1954).
- 16) R. Freeman, "A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance", Longman Scientific & Technical, Harlow, UK, 1988, 坂口潮, 嶋田一夫, 荒田洋一訳, "NMR ハンドブック", 共立出版, 東京, 1992.
- 17) W. S. Warren, S. L. Hammes, and J. L. Bates, *J. Chem. Phys.* **91**, 5895(1989).

第 1 1 章 二重共鳴

11.1 連続波による二重共鳴

2つのスピンのそれぞれのラーモア周波数のラジオ波を照射し2つのスピンを共鳴状態にすることを二重共鳴という。2つのスピンの間に相互作用がないときには、単に2つの共鳴が起こるだけであるが、2つのスピンの間に J 結合、双極子-双極子相互作用などの相互作用があると、一方を共鳴状態にすると他方の共鳴が影響を受ける。観測のための高周波磁場(第1高周波磁場)の大きさを B_1 、第2高周波磁場の大きさを B_2 とすると、液体の場合その影響は、照射強度 B_2 の大きさによって、弱い摂動(weak perturbation)、中程度の摂動(intermediate perturbation)、および強い摂動(strong perturbation)に分類できる。

弱い摂動は $T_1^{-1} < \gamma B_2 < T_2^{*-1}$ の場合であって、第2高周波磁場の照射により特定の遷移が飽和することによって、エネルギー準位の占拠数が平衡からずれるため、いわゆるNOEや磁化移動が起こる。このため、スペクトル強度に変化が現れる。このときの相互作用は双極子-双極子相互作用である。中程度の摂動は $T_2^{*-1} < \gamma B_2 < J$ の時、 J 結合によって分裂した共鳴線が更に分裂するティックリング(tickling)と呼ばれる効果を示す。強い摂動は $J, D < \gamma B_2$ (D は双極子-双極子相互作用の大きさを表す)の場合で、 J 結合あるいは双極子-双極子相互作用が消滅するいわゆるデカップリング(decoupling)という現象に導く。まず、弱い摂動の選択的磁化移動について述べ、次いで中程度の摂動のティックリングと強い摂動のデカップリングについて述べる。

(A) 弱い摂動

$T_1^{-1} < \gamma B_2 < T_2^{*-1}$ 、かつ $(\gamma B_2)^2 T_1 T_2^* \approx 1$ の場合には、照射は特定のエネルギー準位間の遷移を飽和に導く。 J 結合したスピン系のある特定の遷移を飽和すると、その遷移のエネルギー準位を共有した他の遷移の強度が影響を受ける。図11.1にAX2スピン系の場合を示す。X2遷移を飽和すると、X2遷移に関わるエネルギー準位を共有するA1、A2遷移が影響を受ける。A1遷移ではエネルギー準位の占拠数の差が1.5倍になるので、強度が1.5倍になり、一方、A2遷移では強度が半分になる。

CW法でA1あるいはA2遷移の共鳴を観測しながら、第2照射の周波数を掃引する実験はINDOR(internuclear double resonance)と呼ばれる[1]。FeeneyらはINDORのFT-NMR版を報告した[2]。彼らは、特定の遷移を飽和させたスペクトルと通常のスペ

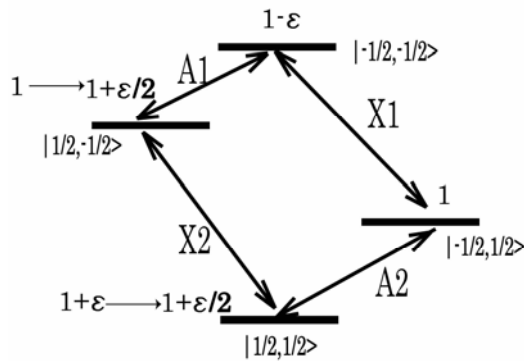


図 11.1 特定の遷移の飽和による占拠数の変化． $1+\square$ 等は相対的な占拠数である

クトルの差スペクトルを観測した . 照射によるプロッホーギーゲルトシフトを避けるため , FID取り込み中は照射を停止する . 照射によって平衡からずれた占拠数は緩和によって平衡に戻るので , 照射を停止しても直ちに平衡にはならない . Pachlerらは特定の遷移を飽和させるのではなく , 選択的 180° パルスで特定のエネルギー準位の占拠数を反転させる方法を取った (選択的占拠数反転 (selective population inversion (SPI)) [3] . また , Kesslerらは 2 つの共鳴を照射してその差スペクトルを観測した[4] .

(B) 中程度および強い摂動

単純な正弦波による Bloom-Schoolery の二重共鳴の理論を紹介する[5] . J 結合したスピン $1/2$ の AX 2 スピン系について考える . X スピンの共鳴周波数に近い周波数 ω' の高周波磁場 $2B_2 \cos \omega't$ が作用しているとき , 反対方向の回転磁場の効果を無視すると , ω' で回転する回転座標系におけるハミルトニアンは

$$H = -\hbar \{ I_A \cdot [\mathbf{k}(\gamma_A B_0 + \omega') + \mathbf{i}(\gamma_A B_2)] + I_X \cdot [\mathbf{k}(\gamma_X B_0 + \omega') + \mathbf{i}(\gamma_X B_2)] - J I_{Az} I_{Xz} \} \quad (11.1.1)$$

と書くことができる . \mathbf{k} は静磁場方向の単位ベクトル , \mathbf{i} は回転磁場方向の単位ベクトルである . ここでは磁気角運動量比に化学シフトも含めて考える .

$|\gamma_A B_0 + \omega'| \gg |\gamma_A B_2| , |\gamma_X B_0 + \omega'| , |\gamma_X B_2| , |J|$ の場合を考える . これは観測スピン (A) の周波数が照射周波数から充分離れている場合で , ^1H (X) を照射して ^{13}C (A) を観測する , あるいは , 同種スピンでも化学シフトが大きく離れている場合である . このような条件では $\gamma_A B_2$ の項が無視でき , A スピンは静磁場方向に量子化され , X スピンは静磁場と θ の角をなす有効磁場の方向に量子化される . θ は A スピンの状態に依存し , 図 11. 2 より

$$\cos \theta(m_A) = \frac{(\gamma_X B_0 - J m_A + \omega')}{a(m_A)} \quad (11.1.2a)$$

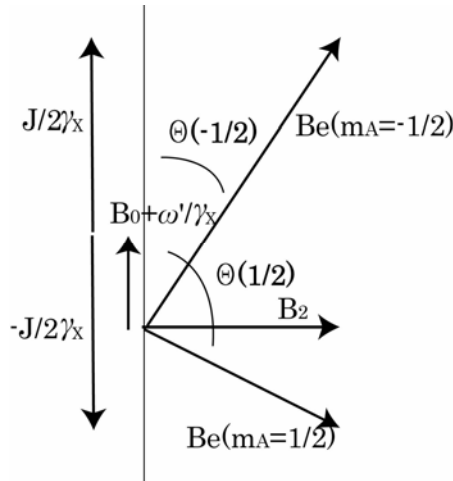


図 11.2 回転座標系における X スピンに作用する有効磁場

$$\sin \Theta(m_A) = \frac{\gamma_X B_2}{a(m_A)} \quad (11.1.2b)$$

$$a(m_A) = \{(\gamma_X B_0 - Jm_A + \omega')^2 + \gamma_X^2 B_2^2\}^{1/2} \quad (11.1.2c)$$

で与えられる．ここで m_A は I_A の静磁場方向の成分である． m_X を I_X の有効磁場方向の成分とすると， $m_X = 1/2$ と $-1/2$ の状態は，量子化軸を静磁場方向から Θ 回転したことになるので，ウイグナーの回転行列を用いて

$$|m_X = \frac{1}{2}\rangle = \alpha \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) + \beta \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

$$|m_X = -\frac{1}{2}\rangle = -\alpha \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) + \beta \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right)$$

と書くことができる[6]．ここで α, β は静磁場方向を量子化軸としたときの X スピンの状態を表す．回転座標系における 4 つの固有状態 $\Psi(m_A, m_X)$ は

$$\Psi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \alpha_A \alpha_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) + \alpha_A \beta_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) \quad (11.1.3a)$$

$$\Psi\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = -\alpha_A \alpha_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) + \alpha_A \beta_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) \quad (11.1.3b)$$

$$\Psi\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \beta_A \alpha_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) + \beta_A \beta_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) \quad (11.1.3c)$$

$$\Psi\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = -\beta_A \alpha_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) + \beta_A \beta_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) \quad (11.1.3d)$$

となる．エネルギー準位は，

$$\begin{aligned} E(m_A, m_X) &= -\hbar\{m_A(\gamma_A B_0 + \omega') + m_X(\gamma_X B_0 + \omega' - m_A J) \cos\Theta(m_A) + m_X \gamma_X B_2 \sin\Theta(m_A)\} \\ &= -\hbar\{m_A(\gamma_A B_0 + \omega') + m_X[(\gamma_X B_0 + \omega' - m_A J)^2 + (\gamma_X B_2)^2]^{1/2}\} \end{aligned} \quad (11.1.4)$$

である．A スピンについて図 11.3 に示す a, b, c, d の 4 つの遷移が可能で，実験室系で表した遷移の周波数は

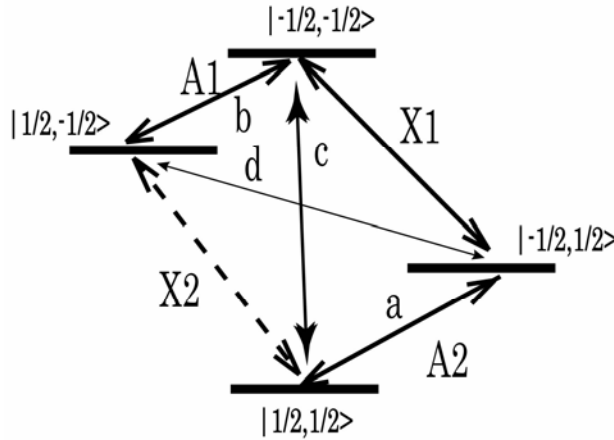


図 11.3 X2 遷移を励起した時の A スピンの遷移

$$\frac{\Delta E_a}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \omega' \quad (11.1.5a)$$

$$= \gamma_A B_0 - \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2} + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2}$$

$$\frac{\Delta E_b}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \omega' \quad (11.1.5b)$$

$$= \gamma_A B_0 + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2} - \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2}$$

$$\frac{\Delta E_c}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \omega' \quad (11.1.5c)$$

$$= \gamma_A B_0 + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2} + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_d}{\hbar} &= \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \omega' \\ &= \gamma_A B_0 - \frac{1}{2} \left\{ (\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2 \right\}^{1/2} - \frac{1}{2} \left\{ (\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (11.1.5d)$$

である。

遷移確率は $|\langle \Psi(m_A, m_X) | I_A^+ | \Psi(m'_A, m'_X) \rangle|^2$ に比例するので、

$$\xi = \theta\left(\frac{1}{2}\right) - \theta\left(-\frac{1}{2}\right)$$

として、 a, b, c, d の遷移のそれぞれについて、 $\cos^2 \frac{\xi}{2}$, $\cos^2 \frac{\xi}{2}$, $\sin^2 \frac{\xi}{2}$, $\sin^2 \frac{\xi}{2}$ となる。

c と d の遷移はそれぞれ 2 量子と 0 量子遷移で、通常は禁制遷移であるが、X スピンを照射したことによって遷移の選択則が崩れて、許容遷移になる。X1 あるいは X2 遷移を共鳴状態にすると、X スピンの状態は $m_X = |1/2\rangle$ と $|-1/2\rangle$ の状態が混ざり合うので、X スピンが $-1/2$ である A1 遷移に X スピンが $1/2$ の状態が混ざりあって c 遷移が可能となり、X スピンが $1/2$ である A2 遷移に X スピンが $-1/2$ の状態が混ざり合って d 遷移が可能となる。

() ティックリング

いま、X スピンの二重線の $m_A = 1/2$ の共鳴線 (X2 遷移) を弱く照射している場合を考える。

$$\omega' = -\gamma_X B_0 + \frac{1}{2} J$$

であるので、

$$\frac{\Delta E_a}{\hbar} = \gamma_A B_0 + \frac{1}{2} \gamma_X B_2 - \frac{1}{2} \sqrt{\gamma_X^2 B_2^2 + J^2} \quad (11.1.6a)$$

$$\frac{\Delta E_b}{\hbar} = \gamma_A B_0 - \frac{1}{2} \gamma_X B_2 + \frac{1}{2} \sqrt{\gamma_X^2 B_2^2 + J^2} \quad (11.1.6b)$$

$$\frac{\Delta E_c}{\hbar} = \gamma_A B_0 + \frac{1}{2} \gamma_X B_2 + \frac{1}{2} \sqrt{\gamma_X^2 B_2^2 + J^2} \quad (11.1.6c)$$

$$\frac{\Delta E_d}{\hbar} = \gamma_A B_0 - \frac{1}{2} \gamma_X B_2 - \frac{1}{2} \sqrt{\gamma_X^2 B_2^2 + J^2} \quad (11.1.6d)$$

$\gamma_X B_2 < J$ の場合には、A スピンの二重線のそれぞれが間隔 $\gamma_X B_2$ の二重線に更に分裂する。これをティックリング (tickling) という。

二重共鳴の 2 つの遷移がひとつのエネルギー準位を共有しているとき、その 2 つの遷

移は結合 (connect) しているという。結合した遷移が異なるスピんで起こり、遷移に関わらないスピン (3 スピン以上ときには、遷移に関わらないスピン全体) の分極が 2 つの遷移で同じ場合をリグレッシブ結合 (regressive connection), 等しくない場合をプログレッシブ結合 (progressive connection) という [7]。X2 遷移と A1 遷移はプログレッシブ結合しており, X2 遷移と A2 遷移はリグレッシブ結合している。

X2 遷移を照射することによって飽和が起こり, 当然占拠数の変化も起こるので, ティックリングの効果は複雑である。X2 遷移にプログレッシブ結合した *b* 遷移に関わる 2 つの準位の占拠数差が増大するので, 強度は増大する。一方, レグレッシブ結合した

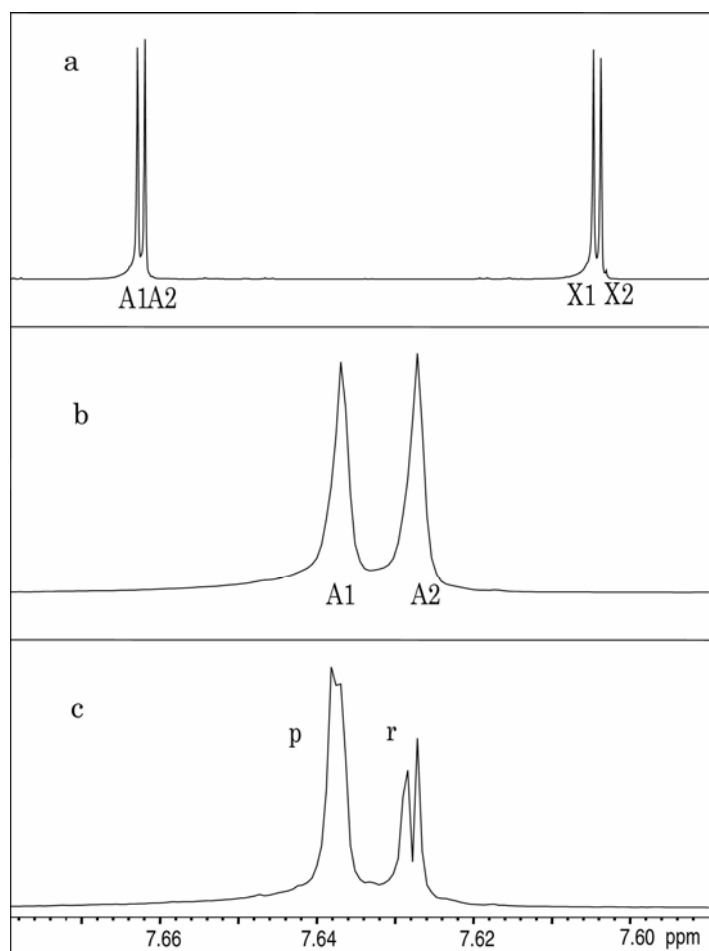


図 11.4 2,3-ジプロモチオフェンのティックリング: a, 通常の全スペクトル; b, 通常の A1, A2 スペクトル; c, 高磁場側に現れる二重線の高磁場側のピーク (X2) を照射したときの A1, A2 スペクトル. *p* はプログレッシブ結合, *r* はリグレッシブ結合を表す

a 遷移に関わる 2 つの準位占拠数の差は減少するので、強度は減少する。更に、プログレッシブ結合した遷移は 2 量子遷移の性質を含み、リグレッシブでは 0 量子遷移の性質を含むので、両者で静磁場の不均一性による FID (1 量子コヒーレンス) の減衰の効果が異なる。2 量子コヒーレンスは 1 量子コヒーレンスの 2 倍、0 量子コヒーレンスは 0 倍の速度で減衰するので、プログレッシブで線幅が広がり、リグレッシブで線幅が狭くなる。

図 11.4 は 2,3-ジブromoチオフェンの高磁場側二重線の高磁場側に現れるピーク (X2 とする) を照射した時の低磁場側二重線を観測したものである。照射によって二重線のそれぞれが 2 本に分裂する。リグレッシブ結合した A2 遷移はシャープな二重線に、プログレッシブ結合した A1 遷移は A2 遷移より強度の大きなブロードな二重線になることがわかる。

() デカップリング

X スピンの二重線の中心を照射した場合 ($\omega' = \omega_X = -\gamma_X B_0$), エネルギー準位は

$$E(m_A, m_X) = -\hbar \{ m_A (\gamma_A B_0 + \omega') + m_X [(m_A J)^2 + (\gamma_X B_2)^2]^{1/2} \}$$

となり、遷移の周波数は

$$\Delta E_a / \hbar = \Delta E_b / \hbar = \gamma_A B_0 \quad (11.1.7a)$$

$$\Delta E_c / \hbar = \gamma_A B_0 + \frac{1}{2} J' \quad (11.1.7b)$$

$$\Delta E_d / \hbar = \gamma_A B_0 - \frac{1}{2} J' \quad (11.1.7c)$$

ここで

$$J' = (J^2 + 4\gamma_X^2 B_2^2)^{1/2} \quad (11.1.8)$$

である。

遷移確率は、

$$P_a = P_b = \cos^2 \frac{\xi}{2} = \frac{4\gamma_X^2 B_2^2}{(J')^2}$$

$$P_c = P_d = \sin^2 \frac{\xi}{2} = \frac{J^2}{(J')^2} \quad (11.1.9)$$

となる。A スピンは二重線の中心に新たな共鳴 (a, b 遷移) とその両側にサイドバンド

を出現する．照射強度が小さい時には，中心線の強度は小さく，サイドバンドはもとの二重線とほとんど変わらない．わずかに間隔が広く，強度が小さいだけである．照射強度が大きくなると中心線の強度が大きくなるとともに，サイドバンドは間隔を広げながら小さくなって，照射強度が J より充分大きいと，ほとんど中心線のみが観測され， J 結合が消失したようになる．特定の ^{13}C に結合した ^1H を照射すると，その ^{13}C のスペクトルの ^1H による分裂が消失する．これは，後に述べる広帯域デカップリングと対比する意味で特に選択的デカップリング (selective decoupling) と呼ばれることがある．

() オフレゾナンス

X スピンの共鳴から離れたところを照射するいわゆるオフレゾナンスでは完全にデカップルされないで結合が残る．この場合をオフレゾナンスデカップリング (off-resonance decoupling) という．残存する結合定数の値 J_r はオフセットを $\delta\omega = \gamma_X B_0 + \omega'$ とすると

$$J_r = \frac{(\Delta E_b - \Delta E_a)}{\hbar} = \{(\delta\omega + J/2)^2 + \gamma_X^2 B_2^2\}^{1/2} - \{(\delta\omega - J/2)^2 + \gamma_X^2 B_2^2\}^{1/2} \quad (11.1.10)$$

より求められ， $\delta\omega$ ， J_r と照射強度 $\gamma_X B_2$ の関係は

$$\gamma_X B_2 = \frac{(\delta\omega^2 - J_r^2/4)^{1/2} (J^2 - J_r^2)^{1/2}}{J_r} \quad (11.1.11)$$

で与えられる．照射強度がオフセットおよび J に比べて小さいときには

$$J_r = \frac{\delta\omega}{\gamma_X B_2} J \quad (11.1.12)$$

となる． ^1H の共鳴域から離れたところを照射しながら ^{13}C のスペクトルを観測すると， ^1H による分裂が縮小したスペクトルがえられる．分裂が残るので，オフレゾナンスデカップリングは CH ， CH_2 ， CH_3 の区別をする簡便な方法である．また，(11.1.10) は B_2 の大きさを校正するのに用いることができる．

() プロッホーギーゲルトシフト

X スピンの照射周波数が A スピンの共鳴周

$$|\gamma_A B_0 + \omega'| \approx |\gamma_A B_2| > J > |\gamma_X B_0 + \omega'| \approx 0$$

の場合を考える．このような条件はホモデカップリングの場合に出現する． $\gamma_A B_2$ の項は無視できなくなり， A スピンは有効磁場

$$\{\mathbf{k}(B_0 + \omega'/\gamma_A) + iB_2\}$$

の方向に量子化される． X スピンはほとんど x 方向に量子化される．有効磁場の周りの

歳差運動周波数は

$$\omega_e = -\{(\omega_A - \omega')^2 + \gamma_A^2 B_2^2\}^{1/2}$$

と表される． $|\gamma_A B_2| \ll |\omega_A - \omega'|$ の場合，A スピンの共鳴周波数は

$$\omega_A' \approx \omega_A + \frac{\omega_2^2}{2(\omega_A - \omega_X)} \quad (11.1.13)$$

となり，照射位置から離れる方向に

$$\frac{\omega_2^2}{2|\omega_A - \omega_X|}$$

だけシフトする．これをプロットホーゼーゲルトシフトという[8]．

一方，X スピンをデカップルするときの照射周波数は正確には $\omega_X = -\gamma_X B_0$ ではなく，わずかにずれる．最適なデカップリングのためにはJ結合している2つのスピンの量子化軸が互いに垂直でなければならない[9]．図 11. 5 で A および X をそれぞれの量子化軸とすると，X スピンをデカップルする最適な照射周波数は

$$\omega_X' = \omega_X + \frac{\omega_2^2}{(\omega_A - \omega_X)} \quad (11.1.14)$$

となり，照射スピンの化学シフトから観測スピンの周波数の方向にわずかにずれる．

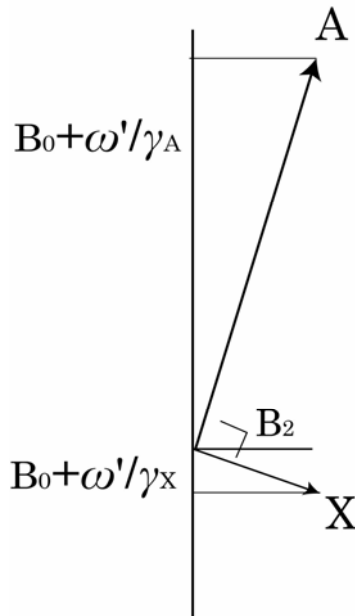


図 11. 5 ホモデカップリングにおける A スピンと X スピンの量子化軸

() J 結合定数の相対符号の決定

3 スピン以上のスピンス系において、スピン結合定数の相対的な符号を、多重線の一部をデカップリングすることにより決定することができる[10,11]．弱く結合したAMX 3 スピン系では、 J_{AM} 、 J_{AX} 、 J_{MX} の3個の J 結合定数があり、3つのスピンの相互に結合している．Xスピンを照射してAスピンを観測すると、AとXの結合は切れるが、AとMの結合はそのままである．この場合、Mスピンを受動的 (passive) スピンという．これに対して、XとAスピンを能動的 (active) スピンという． $|J_{MX}|, |J_{AM}| > |J_{AX}|$ のとき、図 7.6 に示したようなスペクトルがえられ、AスピンとXスピンのスペクトルは双二重線になる．Xスピンの双二重線の低磁場側二重線は、 J_{MX} の正あるいは負に

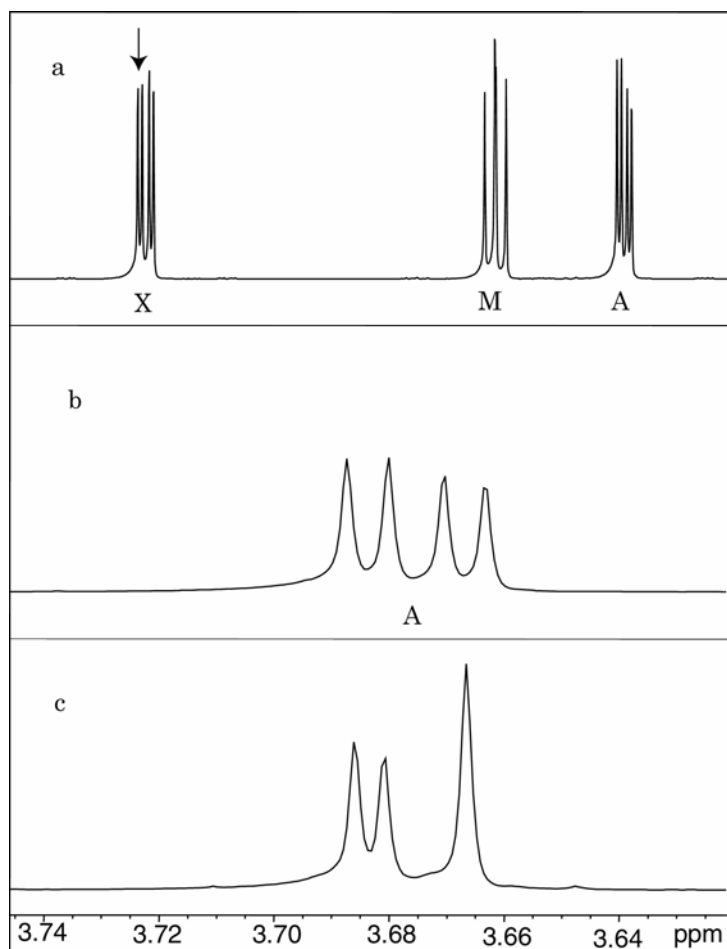


図 11.6 2,3-ジブロモプロピオン酸の低磁場側の双二重線 (X) の低磁場側の二重線の中心をデカップルしたときの高磁場側双二重線 (A) の様子

よってMスピンの β あるいは α の遷移である。高磁場側の二重線はその逆になる。また、Aスピンの双二重線の低磁場側二重線は、 J_{AM} の正あるいは負によってMスピンが β あるいは α の遷移である。 $|J_{MX}| > |J_{AX}|$ なので、Xスピンの高磁場側の二重線に影響を与えない程度の強さで、低磁場側の二重線の中心を照射すると、Mが α あるいは β になったスピン系のみがデカップルされる。Xスピン高磁場側二重線の中心を照射したとき、Aスピン低磁場側二重線がデカップルされるか、高磁場側二重線がデカップルされるかによって、 J_{AM} と J_{MX} が同符号か異符号かがわかる。

図 11.6 は 2,3-ジブロモプロピオン酸のXスピン低磁場側二重線を照射した時の、Aスピンスペクトルを示したもので、Aスピン双二重線の高磁場側二重線がデカップルされており、 J_{AM} と J_{MX} が異符号であることがわかる。

11.2 デカップリングの実験法

(A) ホモデカップリング

ホモデカップリングでは、デカップリングの照射周波数が観測周波数帯域の中にあるので、デカップリングの高周波が増幅器に入りこみ FID 信号の観測を妨害する。これを避けるため特別の工夫が必要である。パルスフーリエ変換 NMR では、AD 変換器のサンプリング時間の間だけデータを取得するので、AD 変換器のタイミングに同期してタイムシェアリングでサブリングの後に照射ゲートを開け、この間レシーバゲートを閉じる。図 11.7 にレシーバゲート、データサンプリング、照射ゲートのタイムチャートを示す。

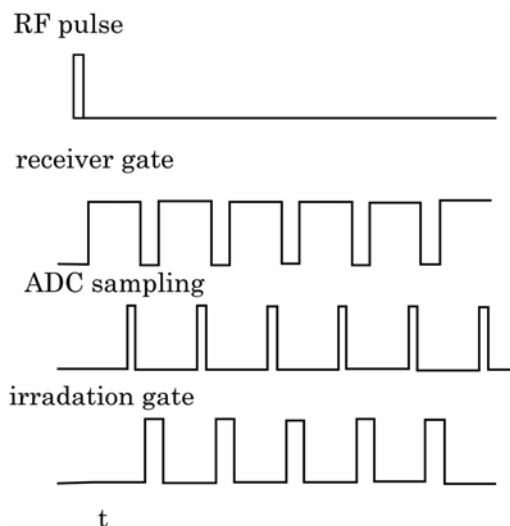


図 11.7 ホモデカップリングのタイムチャート

(B) ヘテロデカップリング

ヘテロデカップリングの場合には、 $^{19}\text{F}-^1\text{H}$ の場合を除いて照射周波数が観測周波数帯域から大きく離れているので、ホモデカップリングの場合のように照射パワーがレシーバに漏洩する問題は起こらない。完全に ^1H との結合を切った ^{13}C のスペクトルを得るには、10ppmにわたるすべての ^1H 共鳴を均一にデカップリングしなければならない。ひとつの周波数の連続ラジオ波を用いるコヒーレントデカップリングでこれを実現することは不可能である。後に述べる方法で広帯域カップリングを行う。図 11. 8aにタイムチャートを示す。FID取り込み後、次の高周波パルスまでの待ち時間の間、NOEが有効になる程度に照射強度を下げて照射による発熱を避ける工夫もできる。

(C) ゲーテッドデカップリング

FID取り込み中は照射しないで、待ち時間中に照射する場合をゲーテッドデカップリング (gated decoupling) という。図 11. 8b にゲーテッドデカップリングのタイムチャートを示す。FID観測中に高周波磁場がなく、 J 結合がデカップルされることはないので、これをデカップリングと呼ぶのはおかしいが、緩和現象が支配する NOE、占拠数移動、占拠数反転などが起こる。

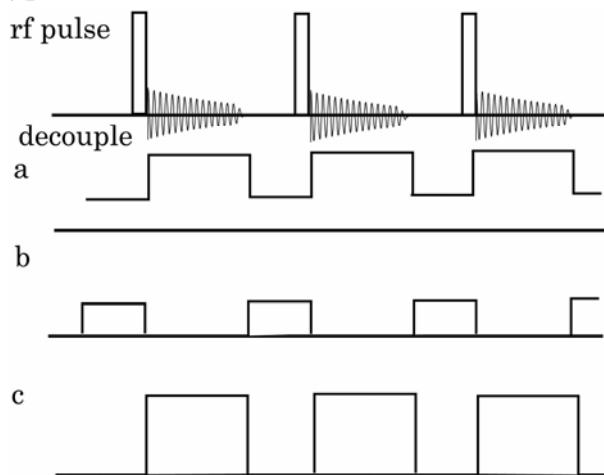


図 11. 8 ヘテロデカップリングのタイムチャート：a，完全デカップリング；b，ゲーテッドデカップリング。NOEを有効にして J 結合は残す；c，逆ゲーテッドデカップリング。NOEを無効にして J 結合を切る

(D) 逆ゲーテッドデカップリング

FID取り込み中に照射して、待ち時間中には照射中止する場合を逆ゲーテッドデカップリング (inverse gated decoupling) という。図 11. 8cに逆ゲーテッドデカップリングのタ

イムチャートを示す。J結合はデカップルされるが、NOEは起こらない。¹³Cスペクトル強度を定量的に測定するため、¹HをデカップルしたNOEのないスペクトルを得るために用いられる。

11.3 双極子 双極子相互作用のある固体

¹Hと¹³Cが双極子 双極子相互作用している固体の天然存在比の¹³Cを観測する場合、¹Hの照射は2つの効果がある。ひとつは交差分極 (cross polarization, CP) であり、他は双極子 双極子相互作用のデカップリングである。後者は大きな照射強度が必要なことを除いて、J結合のデカップリングと同様である。これを特に双極子デカップリング (dipolar decoupling, DD) ということがある。前者は双極子 双極子相互作用を通して¹Hの磁化を¹³Cに移す磁化移動の1つの方法で、Slichter[12]がいみじくも称した共鳴の魔法使いHahnとその弟子Hartmannによって発見された[13]。

¹Hに大きさ B_{1H} の回転磁場を加える。この回転磁場と同じ周波数で回転する回転座標系で考えると、 z 方向を向いていた¹H磁化は x 軸の周りに回転する。磁化が $-y$ 方向を向いたところで ($90^\circ x$ パルス)、位相を 90° 変えて、回転磁場の方向を $-y$ 方向に向ける。 x 軸回りの回転は止まり、磁化は $-y$ 方向にロックされたようになる。これをスピンロック (spin lock) という。回転座標系で横磁化が B_{1H} 方向を向く様子は、静磁場におかれた磁化が静磁場方向を向くのと同様である。¹Hスピンは回転座標系で B_{1H} 方向を軸として量子化され、エネルギー間隔 $\hbar\gamma_H B_{1H}$ の2つの準位にゼーマン分裂する。スピンロック直後の占拠数は大きな静磁場 B_0 における熱平衡値で、小さな B_{1H} における平衡値ではない。したがって、占拠数の差は B_0 に比例する初期値から B_{1H} に比例するより小さな平衡値へ回転系の縦緩和時間 T_1 で減少していく。

¹Hの回転磁場を $-y$ 方向へ向けたところで¹³Cを共鳴させると、¹³Cスピンは¹³C回転座標系 x 軸の周りに $\gamma_C B_{1C}$ の周波数で回転するので、¹Hのところにこの周波数の振動磁場を作る。この振動磁場の大きさは¹³Cスピンの¹Hのところに作る局所磁場の大きさである。もし振動磁場の周波数 $\gamma_C B_{1C}$ が¹Hの回転座標系におけるゼーマン周波数 $\gamma_H B_{1H}$ に等しい

$$\gamma_C B_{1C} = \gamma_H B_{1H} \quad (11.3.1)$$

ならば、¹³Cスピンの作る振動磁場は¹Hの回転座標系におけるエネルギー準位の間に遷移を誘起する。¹³Cを共鳴させる直前の¹Hの低いエネルギー準位の占拠数は、 B_{1H} のもとの平衡値より多いので、¹³Cスピンの作る振動磁場は、¹Hの低いエネルギー準位から高い準位へ遷移を誘起して、占拠数を平衡値へと緩和させる。固体の T_1 は極めて長い

で、平衡は ^1H と ^{13}C からなるスピン系の中だけで達成される。スピン系全体のエネルギーは保存されるので、回転座標系における ^1H エネルギー準位間の占拠数差が減少したことによって、回転座標系における ^{13}C エネルギー準位間の占拠数差が大きくなる。これを交差分極という。 ^1H の磁化を $-y$ 方向にスピンロックした状態で、(11.3.1)の関係を満たすように ^{13}C を共鳴させることを、両スピンを接触させるという。一方、 ^1H の横磁化は T_1 で減少するので、適当な接触時間で ^{13}C の共鳴を止めると、その後に増大したFIDが現れる。(11.3.1)をHartmann-Hahnの条件という。

スピン同志の結合が強くて T_2 が短く、格子(熱浴)との相互作用が小さくて T_1 が長い固体では、交差分極をスピン系の温度、すなわち、スピン温度[14]を導入して、熱力学で取り扱うことができる[15]。格子の温度を T_L とすると、静磁場 B_0 におかれた ^1H および ^{13}C の熱平衡状態での磁化は

$$M_{0\text{H}} = \frac{C_{\text{H}}B_0}{T_L} \quad (11.3.2a)$$

$$M_{0\text{C}} = \frac{C_{\text{C}}B_0}{T_L} \quad (11.3.2b)$$

と表すことができる。ここで

$$C_{\text{H}} = \frac{1}{3k} N_{\text{H}} I(I+1) \gamma_{\text{H}}^2 \hbar \quad (11.3.2c)$$

$$C_{\text{C}} = \frac{1}{3k} N_{\text{C}} S(S+1) \gamma_{\text{C}}^2 \hbar \quad (11.3.2d)$$

である。 ^1H を $B_{1\text{H}} < B_0$ の磁場でスピンロックすることによって ^1H スピン系の温度を(11.3.3)で決まる T_{H} に下げることができる。

$$M_{0\text{H}} = \frac{C_{\text{H}}B_0}{T_L} = \frac{C_{\text{H}}B_{1\text{H}}}{T_{\text{H}}} \quad (11.3.3)$$

^1H をスピンロックした状態でHartmann-Hahnの条件を満たすように ^{13}C を共鳴すると、2つのスピン系はエネルギーを交換する。温度の異なる物体を接触させたように、 ^1H と ^{13}C のスピン温度は共通のスピン温度に向かって変化していく。最終的な温度を T_f とすると、エネルギー保存より

$$\frac{C_{\text{H}}B_{1\text{H}}^2}{T_{\text{H}}} + \frac{C_{\text{C}}B_{1\text{C}}^2}{T_{\text{C}}} = \frac{C_{\text{H}}B_{1\text{H}}^2 + C_{\text{C}}B_{1\text{C}}^2}{T_f}$$

^{13}C スピンは長い T_1 のために飽和しているとして、 ^{13}C のスピン温度 $T_{\text{C}} = \infty$ と仮定すると、

$$\frac{1}{T_f} = \frac{C_H B_{IH}^2}{C_H B_{IH}^2 + C_C B_{IC}^2} \frac{1}{T_H} \quad (11.3.4)$$

Hartmann-Hahnの条件のもとでの最終の ^{13}C の磁化は

$$M_C^{(f)} = \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{1}{1 + \varepsilon} M_{0C} \quad (11.3.5a)$$

$$\varepsilon = \frac{N_C S(S+1)}{N_H I(I+1)} \quad (11.3.5b)$$

ε は小さいので無視すると、 ^{13}C の磁化は γ_H/γ_C 倍になり、強度は4倍になる。

図 11.9 にパルス系列を示す。 ^1H と ^{13}C の双極子-双極子相互作用をデカップルするために、 ^1H を照射している。天然存在比の ^{13}C では、 ^{13}C 同士の間極子-双極子相互作用は小さく考慮する必要がない。スピロック中、 ^1H の磁化は T_1 で減少し、 ^{13}C の磁化は交差緩和時間 T_{CP} で増加するので、最大の横磁化が得られるように接触時間を選ぶ。繰り返し測定して積算する場合、長い ^{13}C の T_1 でなく、それよりも短い ^1H の T_1 で制限されるので、積算効率も上がる。多くの場合、 ^{13}C の化学シフトの異方性を消去するため、静磁場とマジックアングルをなす軸のまわりに試料を高速で回転するMAS (magic angle spinning) と併用する。

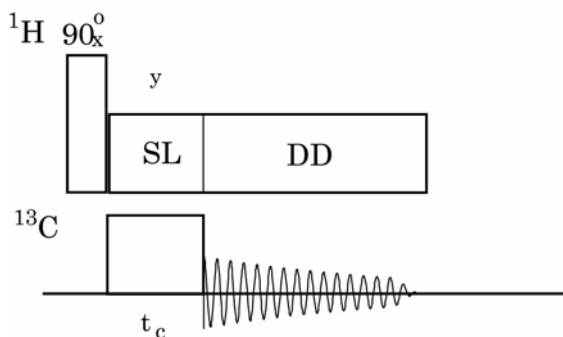


図 11.9 固体NMRにおける交差分極：SL, ^1H のスピロック；DD, ^1H - ^{13}C 双極子-双極子相互作用のデカップリング； t_c , 接触時間

11.4 広帯域デカップリング

溶液あるいは液体状態で ^1H との結合をデカップルした ^{13}C スペクトルを得るためには、化学シフトの異なる多くの ^1H を同時にデカップルしなければならない。単色の周波数で広い周波数範囲の ^1H 共鳴をデカップルするためには、照射発振器は極めて大きなパワー

を必要とする。そのような大きなパワーの高周波を照射コイルに印加すると、一瞬にしてコイルは焼き切れてしまうであろう。焼き切れないまでも、特に試料がイオンを含む水溶液では、加熱され高温になるので望ましくない。できる限り弱いパワーで広い周波数範囲にわたってデカップル可能な照射方法が望まれる。

(A) 正弦波による周波数変調

最初にこの問題に取り組んだのはAndersonとNelson[16]およびFreemanとNelson[17]である。周波数を正弦波で変調するいわゆる周波数変調した照射ラジオ波を、ヨードメチルの ^1H スペクトルに現れる ^{13}C による二重線($J_{\text{CH}}=151\text{Hz}$)をデカップルするのに用いた。 $\gamma B_2/2\pi = 577\text{Hz}$ の強度の正弦波で ^{13}C を照射すると、完全にデカップルされないで弱いサイドバンドが残るが、周波数 600Hz、振幅 300Hzで周波数変調した同じ強度の照射波ではきれいにデカップルされることを示した。

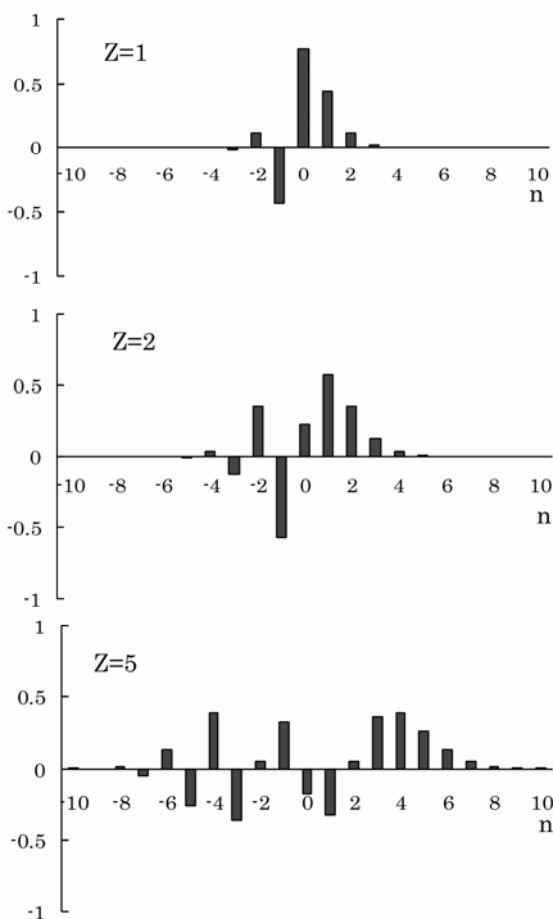


図 11.10 正弦波による周波数変調の周波数分布

照射周波数を

$$\omega'(t) = \omega_{2H} + \omega_{2a} \cos(\omega_m t) \tag{11.4.1}$$

と書くと、照射磁場は

$$2B_{2X} = 2B_2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n\left(\frac{\omega_{2a}}{\omega_m}\right) \cos\{(\omega_{2H} + n\omega_m)t\} \tag{11.4.2}$$

となる．ここで、 ω_{2H} 、 ω_{2a} 、 ω_m は照射周波数の中心周波数、変調幅、変調周波数である．また、 J_n は n 次の Bessel 関数である．照射周波数は中心周波数 ω_{2H} から $\pm n\omega_m$ 、 $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 離れたところに強度 $J_n(\omega_{2a}/\omega_m)$ のサイドバンドを持つ．図 11. 10

に周波数変調の周波数分布を示す．周波数分布は変調指数 ω_{2a}/ω_m によって大きく変化する．彼らは 0 次と 1 次のサイドバンドのみを考える近似で解析した．この近似は変調指数が 1 より小さな場合にしか適用できない．

(B) ノイズ変調

上の方法ではデカップルできる周波数範囲は狭い．Ernst は照射波をランダムに位相変調する方法をとった[18]．ノイズデカップリングという方法である．図 11. 11 は 10 ビットのシフトレジスターで、シフトパルスが印加されるとビットパターンが右へ 1 ビット移動する．右端のビット(第 0 ビット)はモジュロ 2 の加算器につながれていて、これは第 7 ビットの内容と加算される．その結果が 1 番左のビット(第 9 ビット)に入力される．初期状態として、すべてのビットが 0 でない状態から出発すると、周波数 $2\pi f_s$ のシフトパルスごとに 0 ビットから 1 と 0 のシーケンスがランダムに出力される．実際には $2^{10}-1=1023$ 回のシフトパルスごとに周期的に繰り返すので、擬ランダムノイズという．1 のとき照射波の位相を 0° 、0 のとき 180° にすると、照射波はランダムに位相変調される．

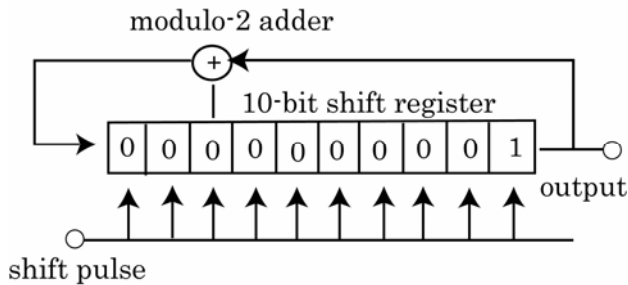


図 11. 11 擬ランダムノイズ発生器．10 ビットのシフトレジスター

繰り返しが無限に長い純粋にランダムシーケンスの場合には、 $1/f_s$ 秒ごとに 1 と 0 がまったくランダムに現れるので $1/f_s$ 秒以上はなれると相関がなくなる。このランダムノイズの相関関数 $C(\tau)$ は

$$C(\tau) = B_1^2 (1 - \tau f_s); \quad 0 \leq \tau \leq f_s^{-1} \\ 0; \quad \text{otherwise} \quad (11.4.3)$$

となる。パワースペクトルは相関関数の余弦変換であるので、

$$I(\omega) = \frac{B_1^2}{\pi f_s} \left\{ \text{sinc}(\omega / 2f_s) \right\}^2 \quad (11.4.4)$$

である。これは 10 章 2 節で示した単一パルスのパワースペクトルと同じになる。 f_s を大きくすると帯域が広がる。

この方法は、現象として、スピン結合している核が J に比べて速い速度で化学交換している場合、あるいは、結合している一方のスピン緩和速度が J に比べて大きい場合の、第 9 章で述べたスカラー磁気緩和に似ている。

Ernst は CHFCl_2 の ^1H をノイズデカップルした ^{19}F のスペクトルを観測した。10 ビットのシフトレジスターを $f_s = 3\text{KHz}$ でシフトさせる。照射強度は $\gamma_H B_2 / 2\pi = 1370\text{Hz}$ である。ジャストレゾナンスから 800Hz でも 53.6Hz の J 結合をデカップルするのに成功している。これは ^1H をデカップルした ^{13}C のスペクトルを観測するのに広く用いられた。

しかし、広い周波数範囲にわたって良好にデカップルされた共鳴線を得るためには、より大きな照射パワーが必要である、共鳴線のすそにノイズサイドバンドが生ずる、等の問題がある。

(C) 矩形波による位相変調

Grutzner と Santini は照射ラジオ波をデューティサイクル 50% の矩形波で位相変調する方法を考案した[19]。照射波は

$$2B_{2X} = 2B_2 \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \{ \sin(\omega_{2H} + (2n+1)\omega_m)t - \sin(\omega_{2H} - (2n+1)\omega_m)t \} \quad (11.4.5)$$

となり、照射周波数は ω_{2H} の両側に $\pm(2n+1)\omega_m$ 離れたところに強度 $\pm \frac{2}{\pi(2n+1)}$ のサイ

ドバンドを持つ。図 11.12 は矩形波の周波数分布を示す。彼らは狭い周波数範囲ではノイズ変調よりも効率のよいデカップルができると述べている。

(D) チャープ

Basus らはチャープ (Chirp) という方法を考案した[20]。これは照射周波数のある周波数範囲にわたって時間とともにのこぎり波状に掃引するもので、1 種の周波数変調法

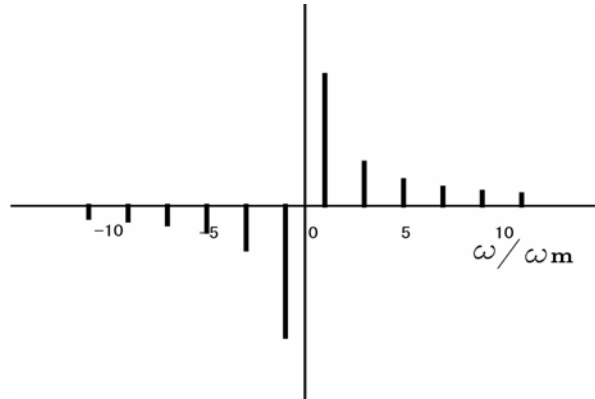


図 11.12 50%デューティサイクルの矩形波による位相変調の周波数分布

である．周波数は

$$\omega(t) = \omega_{2H} + 2\pi rt, \quad -\frac{t_c}{2} \leq t \leq \frac{t_c}{2} \quad (11.4.6)$$

と表せ，周期 t_c で ω_{2H} を中心にして $-\pi r t_c$ から $\pi r t_c$ まで周期的に変化する．Basusらはこれを(C)と組み合わせ，4回の掃引ごとに位相反転することによって弱い照射パワーで比較的広い帯域をデカップルできることを報告した．

(E) 複合パルスデカップリング

1981年になって，LevittとFreemanは複合パルスでデカップルする方法を開発した[21]．いわゆる，MLEV-4 シーケンスである（固体NMRにおける類似した名前のシーケンスMREV-8[22]と混同しないよう注意しよう）．デカップリング帯域を広げるためにMLEV-4の基本サイクルを繰り返したMLEV-16[23]，MLEV-64[24]を発表した．Waugh[25]とLevitt[26]は平均ハミルトニアン理論に基づいた広帯域デカップリングの理論を発表した．一方，Shakaらは，高周波パルスの位相の不完全性を補償するように改良したWALTZ-16を考案した[27,28]．FungのPAR-75[29]，ShakaらのGARP[30]，DIPSI[31]と， 90° の非整数倍のパルスからなる複雑なデカップリングシーケンスが報告されている．日本の藤原 永山はパルス幅，位相のほかに照射周波数も変えることによって広い帯域を効果的にデカップルするM4P5F3等のデカップリングシーケンスを開発した[32]．Kupceらは断熱高速通過を利用して磁化を反転させるWURSTという方法を発表している[33]．また， ^{13}C のカルボニル炭素領域のみを帯域選択的にデカップルするのに，WALTZ-16の矩形波パルスを振幅変調の選択パルスで置き換えたSEDUCE-1というも報告されている[34]．

11.5 広帯域デカップリングの Waugh 理論

Waugh は以下の仮定のもとに、平均ハミルトニアン近似にもとづいて複合パルスによる広帯域デカップリングを取り扱った。

(1) 観測スピンを $S(^{13}\text{C})$ 、照射スピンを $I(^1\text{H})$ として、 I スピンと S スピンのラーモア周波数は十分に離れており、 I スピンの照射 (照射周波数 ω'_I) は S スピンに直接影響を与えない。

(2) 照射強度 $\gamma_I B_2$ は J に比べて大きい。

(3) 照射高周波磁場は、図 11.13 に示すように、時間間隔 t_1, t_2, \dots, t_N ごとに一定

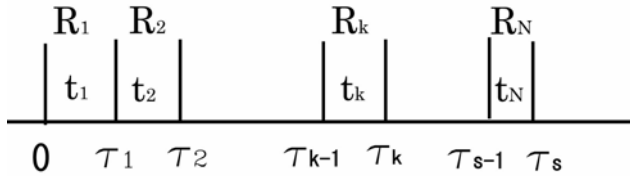


図 11.13 照射の時系列

で、 $R_1 R_2 \dots R_N$ のシーケンスが周期 $\tau_s = \sum_{k=1}^N t_k$ で繰り返す。

(4) S スピンの FID は照射シーケンスの周期 τ_s に合わせてサンプリングする。この仮定は計算を簡単化するために行った。

照射高周波磁場の変化は位相、振幅、周波数いずれでもよいが、ここでは位相が変化する場合を考える。 $IS - 2$ スピン系のハミルトニアンは

$$H(t) = -\hbar\gamma_I \{ B_0 I_z + B_{2x}(t) \cos(\omega'_I t) I_x + B_{2y}(t) \sin(\omega'_I t) I_y \} - \hbar(\gamma_S B_0 S_z + J I_z S_z) \quad (11.5.1)$$

と書くことができる。照射高周波磁場の周波数 ω'_I と同じ周波数で回転しながら I スピンを眺め、 S スピンのラーモア周波数に近い周波数 ω'_S で回転しながら S スピンを眺める回転座標系に変換する。変換は

$$U = \exp(i\omega'_I I_z t) \exp(i\omega'_S S_z t)$$

で表され、ハミルトニアンをこの回転座標系で表すと

$$H(t) = \hbar \{ \omega_{2x}(t) I_x + \omega_{2y}(t) I_y + \Delta\omega_I I_z + \Delta\omega_S S_z + J I_z S_z \} = \hbar \{ \omega_e(t) \mathbf{n}(t) \cdot \mathbf{I} - \Delta\omega_S S_z + J I_z S_z \} \quad (11.5.2a)$$

ここで

$$\omega_{2x}(t) = -\gamma_I B_{2x}(t), \quad \omega_{2y}(t) = -\gamma_I B_{2y}(t) \quad (11.5.2b)$$

$$\Delta\omega_I = -\gamma_I B_0 - \omega'_I, \quad \Delta\omega_S = -\gamma_S B_0 - \omega'_S \quad (11.5.2c)$$

$$\omega_e(t) = \{\omega_{2x}(t)^2 + \omega_{2y}(t)^2 + \Delta\omega_1^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (11.5.2d)$$

である． $\mathbf{n}(t)$ は $\omega_{2x}(t)$, $\omega_{2y}(t)$, $\Delta\omega_1$ を x, y, z 成分とする有効磁場の方向の単位ベクトルである．

$$H_1(t) = -\hbar\omega_e(t)\mathbf{n}(t) \cdot \mathbf{I}, \quad H_J = \hbar J_z S_z \quad (11.5.3a)$$

$$H(t) = -\hbar\Delta\omega_S S_z + H_1(t) + H_J \quad (11.5.3b)$$

と書く．照射シーケンスが周期的であるので，任意の整数 k について

$$H_1(kt_s + t) = H_1(t) \quad (11.5.4)$$

が成り立ち， I スピンのハミルトニアンも周期的である．FID は次式で求める．

$$f(t) = \frac{\langle S_x(t) \rangle}{\langle S_x(0) \rangle} \quad (11.5.5a)$$

$$\langle S_x(t) \rangle = \text{Tr}\{S_x U(t) S_x U^{-1}(t)\} \quad (11.5.5b)$$

プロパゲータ (propagator) U は次式で与えられる．

$$U(t) = T \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'\right\} \quad (11.5.6)$$

ここで T は Dyson の時間順序演算子 (time-ordering operator) である[35,36]．

$$U(t) = \exp(i\Delta\omega_S S_z t) U_I(t) U_J(t) \quad (11.5.7)$$

とおき，

$$U_I(t) = T \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H_I(t') dt'\right\} = T \exp\left\{i \int_0^t \omega_e(t') \mathbf{n}(t') \cdot \mathbf{I} dt'\right\} \quad (11.5.8)$$

とする． $U_I(t)$ は I スピンが照射高周波磁場によって有効磁場の周りに回転する様子を表す． U_J についての方程式

$$\frac{dU_J(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_J(t) U_J(t) \quad (11.5.9)$$

がえられる．ここで

$$\tilde{H}_J(t) = U_I^{-1}(t) H_J U_I(t) \quad (11.5.10)$$

である． I スピンは照射高周波磁場によって有効磁場の周りに回転運動するが，その運動と同じ運動をする座標系で H_J を眺めたものが $\tilde{H}_J(t)$ である．照射高周波磁場の位相が変化すると，有効磁場の方向もそれに応じて変わる．照射高周波磁場が飛び飛びに変わっていくのでこの座標系の軸も飛び飛びに変化する．このような座標系を toggling frame という．(11.5.9)を積分すると

$$U_J(t) = T \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \tilde{H}_J(t') dt'\right\} \quad (11.5.11)$$

これを Magnus[37]展開して

$$U_J(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}t(\bar{H}_J^{(0)} + \bar{H}_J^{(1)} + \bar{H}_J^{(2)} + \dots)\right\} \quad (11.5.12)$$

と書くと

$$\bar{H}_J^{(0)} = \frac{1}{t} \int_0^t \tilde{H}_J(t') dt' \quad (11.5.13)$$

$$\bar{H}_J^{(1)} = -\frac{1}{t} \frac{i}{2\hbar} \int_0^t \int_0^{t'} [H_J(t'), H_J(t'')] dt' dt'' \quad (11.5.14)$$

$$\bar{H}_J^{(2)} = -\frac{1}{6t\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \int_0^{t''} dt''' \{[\tilde{H}_J(t'), [\tilde{H}_J(t''), \tilde{H}_J(t''')]] + [\tilde{H}_J(t'''), [\tilde{H}_J(t''), \tilde{H}_J(t')]]\} \quad (11.5.15)$$

である． $\tilde{H}_J(t)$ は

$$\tilde{H}_J(t) = \hbar J I_z(t) S_z \quad (11.5.16a)$$

$$I_z(t) = U_I^{-1}(t) I_z U_I(t) \quad (11.5.16b)$$

であるので，

$$\bar{H}_J^{(0)} = \frac{\hbar}{t} J S_z \int_0^t I_z(t') dt' \quad (11.5.17)$$

$$\bar{H}_J^{(1)} = \left(\frac{-i}{2t}\right) \hbar J^2 S_z^2 \int_0^t \int_0^{t'} [I_z(t'), I_z(t'')] dt' dt'' \quad (11.5.18)$$

スピン 1/2 の時には，1 次の項は， $S_z^2 = 1/4$ の c 数になり，FID には寄与しないので考える必要がない．同様にすべての奇数次の項を落とすことができる． $Jt < 1$ の時，(11.5.12)の指数に現れる級数は収斂が早いので，0 次の項のみでよい近似になる．これを平均ハミルトニアン近似という．

$U_I(t)$ は回転を表すので，(11.5.16b)は，初め z 方向を向いていた I スピンが t 秒間に球面上を運動する軌跡を示している．そこで

$$I_z(t) = \mathbf{I} \cdot \mathbf{m}(t) \quad (11.5.19)$$

と表す． \mathbf{m} は \mathbf{I} の方向余弦を成分にもつ単位ベクトルである．(11.5.17)は

$$\bar{H}_J^{(0)} = \hbar J S_z \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}} \quad (11.5.20)$$

となる．

照射シーケンスの各ステップでハミルトニアンは一定であるので， k 番目のステップのハミルトニアンを

$$H_{I_k} = \hbar \omega_{ek} \mathbf{n}_k \cdot \mathbf{I}$$

とすると，

$$U_{Jk}(t_k) = \exp\{i\omega_{ek}t_k \mathbf{n}_k \cdot \mathbf{I}\} = R_k \quad (11.5.21)$$

である． τ_S におけるプロパゲータは，平均ハミルトニアン近似で

$$U(\tau_S) = R_N [[\bar{H}_N t_N]] R_{N-1} [[\bar{H}_{N-1} t_{N-1}]] \cdots R_1 [[\bar{H}_1 t_1]] \quad (11.5.22)$$

と書くことができる．ここで

$$U_J(t_k) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \bar{H}_{Jk} t_k\right) = [[\bar{H}_k t_k]] \quad (11.5.23)$$

の記号を用いた． \bar{H}_{Jk} は k 番目のステップにおける平均ハミルトニアンで

$$\bar{H}_{Jk} = \frac{\hbar}{t_k} JS_z \int_0^{t_k} R_k^{-1}(t') I_z R_k(t') dt' = \hbar JS_z \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}}_k \quad (11.5.24)$$

(11.5.22)を書き直して

$$U(\tau_S) = R_S [[\hat{H}_N t_N]] [[\hat{H}_{N-1} t_{N-1}]] \cdots [[\hat{H}_1 t_1]] \quad (11.5.25)$$

$$R_S = R_N R_{N-1} \cdots R_1 \quad (11.5.26)$$

$$\hat{H}_k = R_1^{-1} R_2^{-1} \cdots R_{k-1}^{-1} \bar{H}_{Jk} R_{k-1} \cdots R_2 R_1 \quad (11.5.27)$$

と書くと，

$$\hat{H}_k = \hbar JS_z R_1^{-1} R_2^{-1} \cdots R_{k-1}^{-1} (\mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}}_k) R_{k-1} \cdots R_2 R_1 = \hbar JS_z \mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{m}}_k \quad (11.5.28)$$

である． $\bar{\mathbf{m}}_k$ は $\mathbf{m}_k(0) = \mathbf{k}$ から出発して t_k 秒間にめぐる1スピンの軌跡についての平均であるが， $\hat{\mathbf{m}}_k$ は $\mathbf{m}_k(0) = \mathbf{m}_{k-1}(t_{k-1})$ ，つまり \mathbf{m}_{k-1} の終点から出発して t_k 秒間にめぐる1スピンの軌跡についての平均である． $U(\tau_S)$ を

$$U(\tau_S) = R_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \bar{H}_J^{(0)} \tau_S\right)$$

と書くと

$$\bar{H}_J^{(0)} = \hbar JS_z \sum_{k=1}^N \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}}_k \frac{t_k}{\tau_S} = \hbar JS_z \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}} \quad (11.5.29)$$

となる．プロパゲータ U は

$$U(\tau_S) = R_S \exp[-iJS_z \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}} \tau_S] \quad (11.5.30)$$

R_k がユニタリなので \mathbf{m} の大きさは

$$|\hat{\mathbf{m}}_k| = |\bar{\mathbf{m}}_k| \leq |\mathbf{m}_k| = 1$$

である．また， $\bar{\mathbf{m}}$ の大きさは $\hat{\mathbf{m}}_k$ の大きさの平均より小さい．

$U_I(\tau_S) = U_I(0)$ のとき，すなわち $R_S = 1$ のとき，照射シーケンスは循環的であるという． $R_1 R_2 \cdots R_N$ の照射の後にスピン系の状態は最初の状態に戻る．照射シーケンスが

$$R_k R_{k-1} \cdots R_2 R_1 = 1$$

を満たし、 k ステップで循環的になる場合もある。この場合、全シーケンスは複数のサブサイクルからなる。

FID を求める(11.5.5b)のトレースは I スピンに関するユニタリ変換によって不変

$$\text{Tr}\{S_x(WUW^{-1})S_x(WUW^{-1})^{-1}\} = \text{Tr}\{S_xUS_xU^{-1}\}$$

なので、ユニタリ変換 W を

$$W(\mathbf{I} \cdot \mathbf{m})W^{-1} = \lambda I_z$$

とすると、(11.5.29)は

$$\bar{H}_J^{(0)} = \hbar \lambda JS_z I_z \quad (11.5.31)$$

で置き換えることができる。 λ をスケーリング因子という。

具体的に Waugh 理論を MLEV-4 に適用してみよう。MLEV-4 は $RRR'R'$ のシーケンスで、 R は縦磁化を反転する照射高周波磁場、 R' は R と同じで高周波の位相が逆転したもので、

$$R' = \exp(i\pi I_z)R \exp(-i\pi I_z) \quad (11.5.32)$$

である。最も単純には、 90°_x パルス、すなわち $R = \exp(i\pi I_x)$ であるが、オフセット依存性があるので、広い周波数範囲の磁化を反転することができない。Levitt と Freeman は R として $90^\circ_x - 240^\circ_y - 90^\circ_x$ の複合パルス

$$R = \exp\{(i\pi/2)I_x\} \exp\{(i2\pi/3)I_y\} \exp\{(i\pi/2)I_x\} \quad (11.5.33)$$

を用いた。これは図 11.14 に示すように $\pm 0.5\omega_2$ のオフセット範囲で均一な反転パルスである。

$$R_1 = R_2 = R, \quad R_3 = R_4 = R' = \exp(i\pi I_z)R \exp(-i\pi I_z)$$

として

$$R_2 R_1 = RR = 1, \quad R_4 R_3 = R'R' = 1$$

である。

ステップ 1 およびステップ 2 の平均ハミルトニアンを

$$\bar{H}_{J1} = \bar{H}_{J2} = JS_z \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}}$$

とすると

$$\hat{H}_1 = \bar{H}_{J1} = JS_z (I_x \bar{m}_x + I_y \bar{m}_y + I_z \bar{m}_z)$$

R を x 軸の周りの 180° 回転と考えると

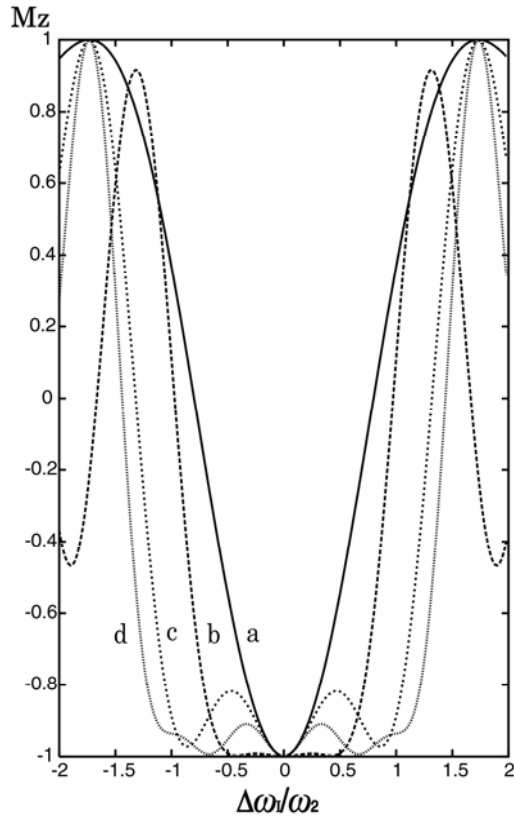


図 11.14 1 スピン反転パルスのオフセット依存性. 縦磁化 M_z を, 共鳴周波数からのオフセットと照射磁場の大きさの比 $\Delta\omega_1/\omega_2$ の関数として示す: a, 180°_x パルス; b, $90^\circ_x-240^\circ_y-90^\circ_x$ パルス; c, $90^\circ_x-180^\circ_y-90^\circ_x$ パルス; d, $90^\circ_x-180^\circ_x-270^\circ_x$ パルス

$$\hat{H}_2 = R_1^{-1} H_{J2} R_1 = JS_z(I_x \bar{m}_x - I_y \bar{m}_y - I_z \bar{m}_z)$$

ステップ 3 およびステップ 4 の平均ハミルトニアンは

$$\bar{H}_{J3} = \bar{H}_{J4} = JS_z(-I_x \bar{m}_x - I_y \bar{m}_y + I_z \bar{m}_z)$$

となり

$$\hat{H}_3 = JS_z(-I_x \bar{m}_x - I_y \bar{m}_y + I_z \bar{m}_z)$$

$$\hat{H}_4 = JS_z(-I_x \bar{m}_x + I_y \bar{m}_y - I_z \bar{m}_z)$$

がえられる.

$$t_1 = t_2 = t_3 = t_4 = \tau_s / 4$$

であるので

$$\begin{aligned} \bar{H}_J^{(0)} &= \frac{1}{4} \{ (I_x \bar{m}_x + I_y \bar{m}_y + I_z \bar{m}_z) + (I_x \bar{m}_x - I_y \bar{m}_y - I_z \bar{m}_z) \\ &+ (-I_x \bar{m}_x - I_y \bar{m}_y + I_z \bar{m}_z) + (-I_x \bar{m}_x + I_y \bar{m}_y - I_z \bar{m}_z) \} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{11.5.34}$$

となる。J 結合のハミルトニアンが消えるので完全デカップリングがえられる。

実際には R が完全な反転パルスでないために、RRR'R' シーケンスでは J 結合ハミルトニアンが 0 にならない。Levitt らは RRR'R' を循環的に入れ替えた R'RR R' 等の 4 組のシーケンスを組み合わせた MLEV-16 シーケンスを用いて、残存 J 結合ハミルトニアンを小さくした。これは

$$RRR'R' \quad R'RR R' \quad R'R'RR \quad R R'R'R$$

である。このとき、R として、縦磁化を y 軸の周りに 180° 回転する複合パルス 90°x-180°y-90°x

$$R = \exp\{i(\pi/2)I_x\} \exp(i\pi I_y) \exp\{i(\pi/2)I_x\} \tag{11.5.35}$$

を用いている。これは、図 11. 14 に示すように、90°x-240°y-90°x と比べて中心部分で均一でないものの、より広い $\pm\omega_2$ のオフセット範囲をカバーする反転パルスである。図 11. 15 は、初め z 方向を向いていた磁化が MLEV-16 シーケンスの後どのようなようになるかを示したもので、 $\pm\omega_2$ のオフセット範囲で、縦磁化はほとんど完全に元に戻る事がわかる。

MLEV で用いる反転複合パルスでは 90° 位相シフトが必要であるが、位相の正確さがデカップリング効果に大きく影響する。Freeman らは 90°x-180°-x-270°x の反転パルスを用いた WALTZ と名付けた一群のデカップリングシーケンスを考案し、これらが位相の正確さにあまりよらないことを見出した。この複合パルスも図 11. 14 に示すように $\pm\omega_2$ にわたるオフセット範囲をカバーする。基本的なシーケンスは WALTZ-4 で

$$RRR'R' = \bar{1}2\bar{3} \quad \bar{1}2\bar{3} \quad \bar{1}2\bar{3} \quad \bar{1}2\bar{3} = \bar{1}24\bar{2}\bar{3} \quad \bar{1}24\bar{2}\bar{3}$$

である。最初の 90° パルスを最後にもってきたものと、その位相を反転したものを付け加えると、WALTZ-8

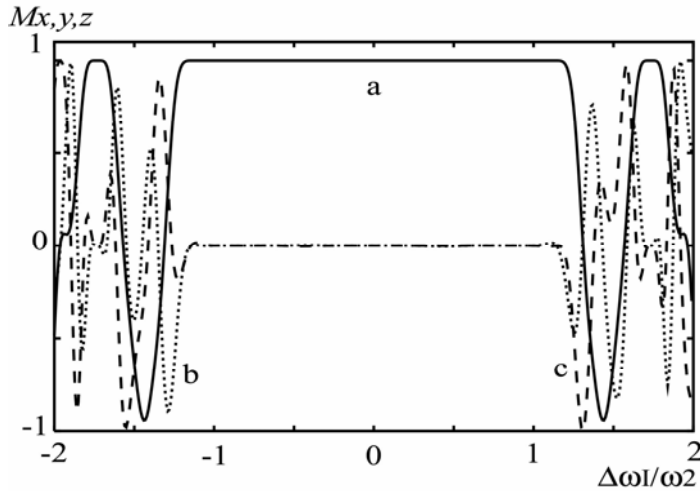


図 11. 15 Iスピン縦磁化に対するMLEV-16シーケンスの効果．磁化の x, y, z 成分を共鳴周波数からのオフセットと照射磁場の大きさの比 $\Delta\omega_1/\omega_2$ の関数として示す：a, z 成分；b, y 成分；c, x 成分

$$KK'K'K = \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \quad \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \quad \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \quad \bar{2}4\bar{2}3\bar{1}$$

になる．最後の 90° パルスをも初にもってきて，それと位相を反転したものを付け加えると

$$QQ'Q'Q = \bar{3}4\bar{2}3\bar{1}\bar{2}4\bar{2}3 \quad \bar{3}4\bar{2}3\bar{1}\bar{2}4\bar{2}3 \quad \bar{3}4\bar{2}3\bar{1}\bar{2}4\bar{2}3 \quad \bar{3}4\bar{2}3\bar{1}\bar{2}4\bar{2}3$$

WALTZ-16 といわれるシーケンスがえられる．

ところで，FIDの取り込みが照射シーケンスの周期にあわせて行われるという仮定をおいた．しかし，実際は，照射シーケンスの周期より短い間隔でFIDが取り込まれる．照射シーケンスの周期の途中ではデカップリングが不完全になり，信号強度が減少する．信号強度の減少は照射周期で変調されるので，スペクトル上にいわゆるサイクリングサイドバンドとなって現れる．デカップリングチャンネルとFID取り込みチャンネルが独立している場合には，サイクリングサイドバンドの位相はFIDごとに異なるので，積算を行うことによってこれらのサイクリングサイドバンドを消去することができる．

文献

- 1) R. Kaiser, *J. Chem. Phys.* **39**, 2435(1963).
- 2) J. Feeney and P. Partington, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1973**, 611(1973).
- 3) K. G. R. Pachler and P. L. Wessels, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1974**, 1038(1974).
- 4) H. Kessler, G. Lrack, and G. Zimmermann, *J. Magn. Reson.* **44**, 208(1981).

- 5) A. L. Bloom and J. N. Shooley, *Phys. Rev.* **97**, 1261(1955).
- 6) M. E. Rose, “Elementary theory of angular momentum”, John Wiley & Sons, New York, 1957. 山内恭彦, 森田正人訳, “角運動量の基礎理論”, みすず書房, 東京, 1971.
- 7) W. A. Anderson, R. Freeman, and C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.* **39**, 1518(1963).
- 8) F. Bloch and A. Siegert, *Phys. Rev.* **57**, 522(1940).
- 9) W. A. Anderson and R. Freeman, *J. Chem. Phys.* **37**, 85(1962); *ibid.* **37**, 2053(1962).
- 10) D. F. Evans and J. P. Maher, *Proc. Chem. Soc. (London)* 208, (1961).
- 11) R. Freeman and D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* **4**, 321(1961).
- 12) C. P. Slichter, “Principles of Magnetic Resonance”, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- 13) S. R. Hartman and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042(1962).
- 14) M. Goldman, “Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids”, Oxford University Press, London, 1970.
- 15) M. Mehring, “High resolution NMR in Solids”, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- 16) W. A. Anderson and F. A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **39**, 183(1963).
- 17) R. Freeman and W. A. Anderson, *J. Chem. Phys.* **42**, 1199(1965).
- 18) R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **45**, 3845(1966).
- 19) J. B. Grutzner and R. E. Santini, *J. Magn. Reson.* **19**, 173(1975).
- 20) V. J. Basus, P. D. Ellis, H. D. W. Hill, and J. S. Waugh, *J. Magn. Reson.* **35**, 19(1979).
- 21) M. H. Levitt and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **43**, 502(1981).
- 22) P. Mansfield, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **4**, 1444(1971); W–K. Rhim, D. D. Elleman, R. W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* **59**, 3740(1973).
- 23) M. H. Levitt, R. Freeman, and T. Frenkiel, *J. Magn. Reson.* **47**, 328(1982).
- 24) M. H. Levitt, R. Freeman, and T. Frenkiel, *J. Magn. Reson.* **50**, 157(1982).
- 25) J. S. Waugh, *J. Magn. Reson.* **49**, 517(1982), *J. Magn. Reson.* **50**, 30(1982).
- 26) M. H. Levitt, R. Freeman, and T. Frenkiel, in “Advances in Magnetic Resonance,” J. S. Waugh, Ed., Vol. 11, p47, Academic Press, New York, 1983.
- 27) A. J. Shaka, J. Keeler, T. Frenkiel, and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **52**, 335(1983).
- 28) A. J. Shaka, J. Keeler, and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **53**, 313(1983).
- 29) B. M. Fung, *J. Magn. Reson.* **60**, 424(1984).
- 30) A. J. Shaka, P. B. Barker, and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **64**, 547(1985).
- 31) A. J. Shaka, C. J. Lee, and A. Pines, *J. Magn. Reson.* **77**, 274(1988).
- 32) T. Fujiwara and K. Nagayama, *J. Magn. Reson.* **77**, 53(1988).

- 33) Ēriks Kupče and Ray Freeman, *J. Magn. Reson. A* **115**, 273(1995).
- 34) M. McCoy and L. Müller, *J. Magn. Reson. A* **101**, 122(1993).
- 35) F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **75**, 486(1949); *Phys. Rev.* **75**, 1736(1949).
- 36) R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **84**, 108(1951).
- 37) W. Magnus, *Commun. Pure and Appl. Math.* **7**, 679(1954).

第 12 章 多重パルス

12.1 エコー

第 10 章 5 節で、 90° パルスによって生成された FID は、磁場の空間的な不均一、時間的揺動、それにコイルに誘起される電流のジュール熱によって減衰し、消滅していくことを述べた。このうち磁場の空間的な不均一によって消滅した FID 信号は第 2 のパルスを加えることによって取り戻すことができる。このことを初めて示した Hahn の論文[1]では第 2 のパルスとして 90° パルスを用いているが、ここでは先ず図 12.1 に示した 180° パルスを用いる Carr-Purcell[2]のパルス系列で説明する。

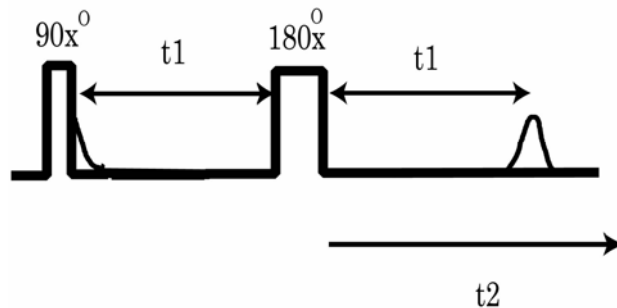


図 12.1 スピンエコー測定のための Carr-Purcell のパルス系列

回転座標系において、 90°_x パルスで $-y$ 方向に倒れた周波数 ω の横磁化は、 J 結合のない場合、 t_1 秒経過後

$$\phi = -\frac{\pi}{2} + \omega t_1$$

の位置にくるので、

$$M_x = \sin(\omega t_1)$$

$$M_y = -\cos(\omega t_1)$$

となる。磁場の空間的不均一のためラーモア周波数 ω が ω_0 のまわりにガウス分布

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\right) \exp\{-(\omega - \omega_0)^2 / 2\sigma^2\}$$

しているとすると、FID は

$$\begin{aligned} M_x &= \sin(\omega_0 t_1) \exp(-\sigma^2 t_1^2 / 2) \\ M_y &= -\cos(\omega_0 t_1) \exp(-\sigma^2 t_1^2 / 2) \end{aligned} \quad (12.1.1)$$

となり，時間とともに消えていく．

周波数の分布がローレンツ型の分布の場合には，分布関数を $\frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{(\omega - \omega_0)^2 + 1}$ として，

FID は

$$\begin{aligned} M_x &= \sin(\omega_0 t_1) \exp(-\alpha t_1) \\ M_y &= -\cos(\omega_0 t_1) \exp(-\alpha t_1) \end{aligned} \quad (12.1.2)$$

となり，やはり減衰して消えていく． 180° パルスの後 t_2 秒後に，磁化は

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \omega t_1 + \omega t_2$$

の位置にくるので，

$$\begin{aligned} M_x &= \sin\{\omega(t_1 - t_2)\} \\ M_y &= \cos\{\omega(t_1 - t_2)\} \end{aligned}$$

となる．

ω がガウス分布していると

$$\begin{aligned} M_x &= \sin\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp\{-\sigma^2(t_1 - t_2)^2 / 2\} \\ M_y &= \cos\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp\{-\sigma^2(t_1 - t_2)^2 / 2\} \end{aligned} \quad (12.1.3)$$

となる．ローレンツ型の分布の場合には

$$\begin{aligned} M_x &= \sin\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp(-\alpha |t_1 - t_2|) \\ M_y &= \cos\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp(-\alpha |t_1 - t_2|) \end{aligned} \quad (12.1.4)$$

いずれも $t_2 = t_1$ で y 軸方向へ再結像し，信号が現れる．これをハーンエコー (Hahn echo) という (スピンエコー (spin echo) ともいう)．磁場の静的な揺らぎ (場所による揺らぎ) による磁化の減少は不可逆現象ではなく適当な仕掛けで取り戻すことができる．しかし，磁場の時間的な揺らぎによる磁化の減少は不可逆現象で取り戻すことはできない．これが真の T_2 の原因になるものである．

視覚的な説明を，図 12.2 に示す． 90° パルスによって生じた横磁化はラーモア周波数の違いにより t_1 秒経過すると， a, b, c の位置に到達する． 180° パルスによってこれらは x 軸の周りに 180° 回転し，それぞれ a', b', c' にくるので，更に t_1 秒経過すると，すべて y 軸上に結像して，エコー信号を生ずる．

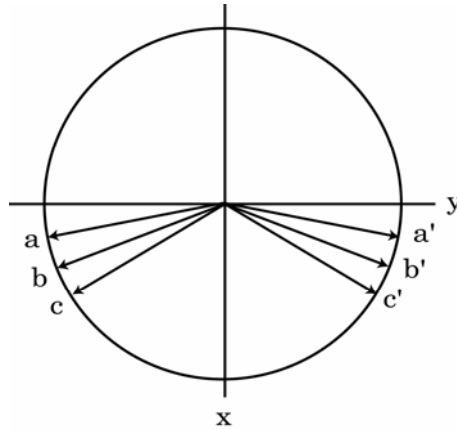


図 12.2 Carr-Purcell のパルス系列における横磁化

Hahn の論文では再結像パルスとして 180° パルスではなく 90° パルスを用いている [1] . 第 1 の 90° パルスの後 t_1 秒後に 90° パルスを加えると、周波数 ω の横磁化は x 軸の周りに 90° まわり

$$M_x = \sin(\omega t_1)$$

$$M_y = 0$$

$$M_z = -\cos(\omega t_1)$$

第 2 の 90° パルスの後、 t_2 秒後の磁化は

$$M_x = \sin(\omega t_1) \cos(\omega t_2) = \frac{1}{2} \{ \sin \omega(t_1 - t_2) + \sin \omega(t_1 + t_2) \}$$

$$M_y = \sin(\omega t_1) \sin(\omega t_2) = \frac{1}{2} \{ \cos \omega(t_1 - t_2) - \cos \omega(t_1 + t_2) \}$$

$$M_z = -\cos(\omega t_1)$$

となる．ラーモア周波数がガウス分布していると

$$\begin{aligned} M_x &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \frac{1}{2} \{ \sin \omega(t_1 - t_2) + \sin \omega(t_1 + t_2) \} d\omega \\ &= \frac{1}{2} \sin \omega_0(t_1 - t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 - t_2)^2\right\} + \frac{1}{2} \sin \omega_0(t_1 + t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 + t_2)^2\right\} \end{aligned} \quad (12.1.5)$$

$$\begin{aligned} M_y &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \frac{1}{2} \{ \cos \omega(t_1 - t_2) - \cos \omega(t_1 + t_2) \} d\omega \\ &= \frac{1}{2} \cos \omega_0(t_1 - t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 - t_2)^2\right\} - \frac{1}{2} \cos \omega_0(t_1 + t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 + t_2)^2\right\} \end{aligned} \quad (12.1.6)$$

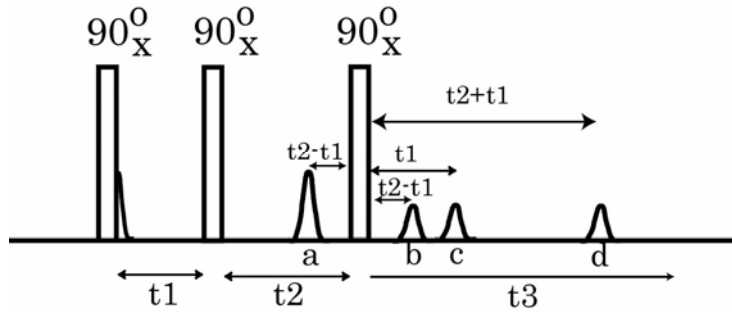


図 12.3 $90^{\circ}_X - 90^{\circ}_X - 90^{\circ}_X$ パルス系列におけるエコー . a, スピンエコー ; b, 鏡映エコー ; c, 刺激エコー ; d, 第 1 および第 3 の 90° パルスによるスピンエコー

となり, 第 2 の 90° パルスから t_1 秒後にスピンエコーが現れる (図 12.3 の a).

この場合, 180° パルスを用いる場合に比べて図 12.2 のような直感的な説明が難しい . 180° パルスの場合, 第 2 パルス直後の横磁化は t_1 について位相変調を受けるが, 90° パルスの場合, 横磁化は x 方向を向いており, その大きさは t_1 について振幅変調される . 振幅変調は, 図 12.4 に示すように, t_1 について右まわりの位相変調 r^+ と左まわりの位相変調 r^- の重ね合わせで表され, その一方 r^- がエコーに寄与する .

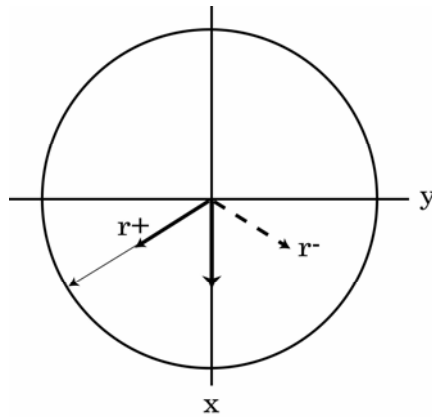


図 12.4 横磁化に対する 90° パルスの効果

第 2 の 90° パルスから t_2 秒後に第 3 の 90° パルスを加える . 第 3 の 90° パルスから t_3 秒後の横磁化は

$$\begin{aligned}
 M_x = & \frac{1}{2} \sin \omega(t_1 - t_3) - \frac{1}{2} \sin \omega(t_1 + t_3) + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 - t_2 - t_3) \\
 & + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 + t_2 - t_3) + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 - t_2 + t_3) + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 + t_2 + t_3)
 \end{aligned}
 \tag{12.1.7}$$

$$M_y = \frac{1}{2} \cos \omega(t_1 - t_3) + \frac{1}{2} \cos \omega(t_1 + t_3) + \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 - t_2 - t_3) + \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 + t_2 - t_3) - \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 - t_2 + t_3) - \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 + t_2 + t_3)$$

(12.1.8)

となり、第3の90°パルスから $t_2 - t_1$, t_1 , $t_1 + t_2$ のところに更に3つのエコーが現れる。これらはそれぞれ図 12.3 の b, c, d のエコーである。 $t_2 - t_1$ のところに現れるエコーは第2の90°パルスで現れるスピンエコーの第3の90°パルスと鏡映の位置にあらわれるので、鏡映エコー (image echo) という。 t_1 に現れるエコー c を刺激エコー (stimulated echo) といい、第2の90°パルスで z 軸方向に向いた磁化が、第3のパルスによって横磁化になり、これがエコーを作り出したもので、あたかも、第2パルスと第3のパルスの間、磁化が冬眠していたかのように見える。

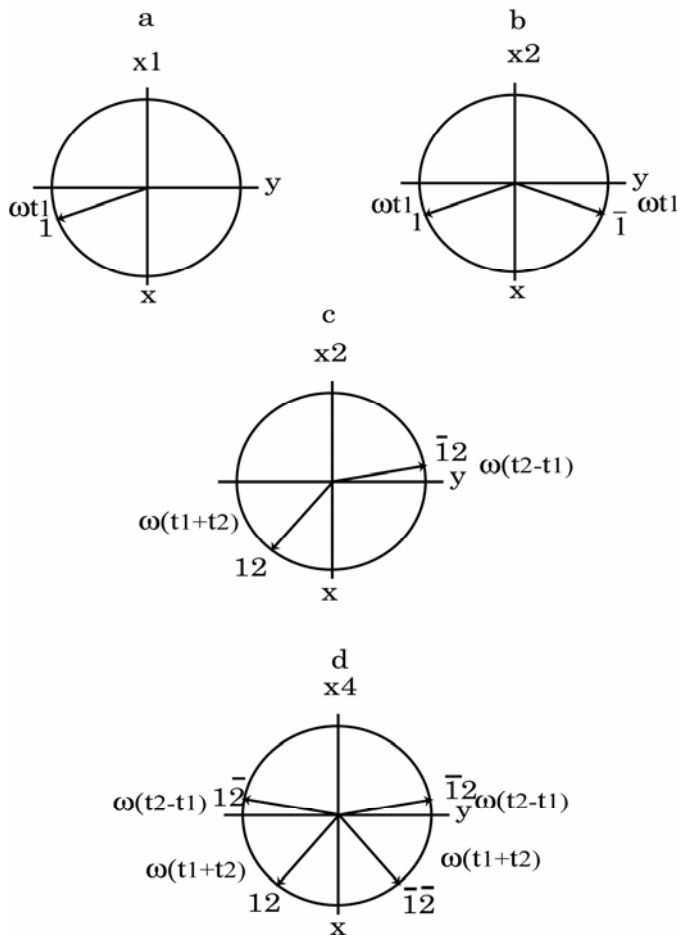


図 12.5 90°x - 90°x - 90°x パルスに対する横磁化の振舞い

エコー b, d は図 12.5 をもちいて以下のように説明される。第 1 の 90° パルスの後 t_1 秒後, 図 12.5(a) の 1 の位置にきた横磁化は第 2 の 90° パルスによって, 図 12.5(b) に示すように 1 および $\bar{1}$ に分かれる。第 2 の 90° パルスから t_1 秒経過すると $\bar{1}$ は y 軸上に再結像してエコーを作る。 t_2 秒経過すると 1 および $\bar{1}$ の磁化は図 12.5(c) の 12 および $\bar{1}2$ の位置にくる。ここで第 3 の 90° パルスを加えると, 図 12.5(d) に示すように, 12 は 12 と $\bar{1}2$ に, $\bar{1}2$ は $\bar{1}2$ と $\bar{1}2$ に分かれる。 $\bar{1}2$ は $t_1 + t_2$ 秒後 y 軸上に, $\bar{1}2$ は $t_2 - t_1$ 秒後に $-y$ 軸上に再結像して, それぞれエコー d および b を生ずる。Hahn はさらに t_2 秒後にもエコーを観測しているが, これは t_1 の間に回復した縦磁化が第 2, 第 3 の 90° パルスによって生ずるエコーである。このように, 再結像パルスとして 90° パルスをを用いた場合, 180° パルスに比べて複雑になる。

これまでは J 結合のない場合について考えてきたが, J 結合があるスピン $1/2$ の AX 等核 2 スピン系に図 12.1 に示すパルス系列を印加した場合について考えてみよう。 90°_x パルスの後, A スピンの横磁化は, X スピンの状態によって速度の異なる A_1, A_2 の 2 つに分かれて回転する。これらは 180°_x パルスによって x 軸の周りに 180° 回転するが, X スピンも反転するので互いに速さが入れ替わる。 180°_x パルスから t_2 秒経過したところでそれぞれ

$$\phi_1 = \frac{\pi}{2} - \omega_A t_1 - \frac{J}{2} t_1 + \omega_A t_2 - \frac{J}{2} t_2, \quad \phi_2 = \frac{\pi}{2} - \omega_A t_1 + \frac{J}{2} t_1 + \omega_A t_2 + \frac{J}{2} t_2$$

の位置にくる。横磁化は

$$M_{1x} = \sin\{\omega_A(t_1 - t_2) - \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\}, \quad M_{1y} = \cos\{\omega_A(t_1 - t_2) - \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\} \quad (12.1.9)$$

$$M_{2x} = \sin\{\omega_A(t_1 - t_2) + \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\}, \quad M_{2y} = \cos\{\omega_A(t_1 - t_2) + \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\} \quad (12.1.10)$$

となり, t_1 を変えたとき, $t_2 = t_1$ のエコー強度は J で変調される。これを J 変調 (J -modulation) という。Freeman ら[3]は J の値を精度良く測定する方法を考案した。一連の t_1 についてのエコー強度のデータをフーリエ変換したスペクトル (J スペクトル) は, 横軸の周波数軸は化学シフトを含まず J のみとなり, 磁場の不均一による線幅の広がりのないシャープな共鳴線を与える。図 12.6 は 1,1,2-トリクロロエタンの J スペクトルである。これは後に述べる J 分解 2 次元 NMR スペクトルを 45° 方向から F_1 軸へ投影したものと同一である。

スピン $1/2$ の同種の核が近接して対になっている 2 スピン系の固体では, 双極子—双極子相互により, スペクトルは Pake ダブルレットになる。このような系に対して, 図 12.

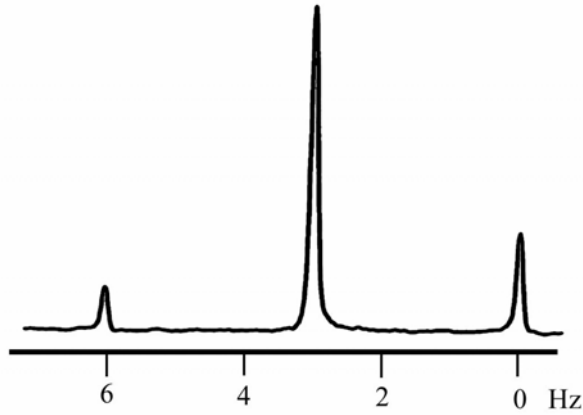


図 12.6 1,1,2-トリクロロエタンの J スペクトル

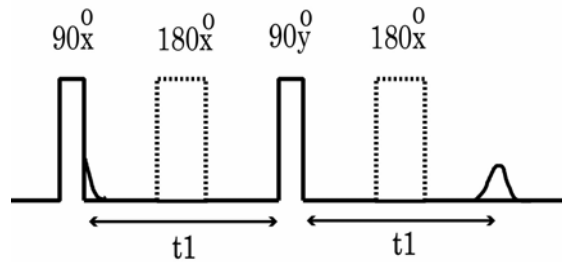


図 12.7 固体エコーのパルス系列． 90°_x パルスと 90°_y パルス，および， 90°_y パルスとエコーの間に挿入した 180° パルスはオフセットを再結像する

7 に示した $90^{\circ}_x-t_1-90^{\circ}_y$ パルス系列は完全なエコーを与える．これを固体エコー (solid echo) という．特に双極子相互作用を再結像するので，双極子エコー (dipole echo) という．最終結像用のパルスが 180° パルスでなく， 90°_y パルスであることに注意しよう．ゼーマンエネルギーが双極子—双極子相互作用に比べて充分大きな高磁場では，双極子—双極子相互作用は永年部分のみでよく，

$$H_D = \hbar b(3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \quad (12.1.11)$$

である．スペクトルの中心周波数で回転する座標系で考える． 90°_x パルス直後の密度行列は

$$\sigma_1 = -I_y - I_{2y}$$

で，以後(12.1.11)のもとで時間発展し， 90°_x パルスから t_1 秒後

$$\sigma_2(t_1) = \exp(-i\frac{1}{\hbar}H_D t_1)\sigma_1 \exp(i\frac{1}{\hbar}H_D t_1)$$

になる． F を 2 つのスピンの合成スピン量子数とすると， F は 1 あるいは 0 である．

$$H_D = \hbar b(3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) = \hbar b\{3I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}F(F+1) + \frac{3}{4}\}$$

であるので、これは第4章4節Cで示したように

$$\begin{aligned} \sigma_2(t_1) &= -\exp(-i3bI_{1z}I_{2z}t_1)(I_{1y} + I_{2y})\exp(i3bI_{1z}I_{2z}t_1) \\ &= -I_{1y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) + 2I_{1x}I_{2z}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - I_{2y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) + 2I_{1z}I_{2x}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right) \end{aligned}$$

となる。90°yパルスの直後、

$$\sigma_3 = -I_{1y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - 2I_{1z}I_{2x}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - I_{2y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - 2I_{1x}I_{2z}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right)$$

になるが、これは $\sigma_2(-t_1)$ としたものに等しい。90°yパルスから t_2 秒後

$$\sigma_4 = -(I_{1y} + I_{2y})\cos\left\{\frac{3b}{2}(t_2 - t_1)\right\} - (2I_{1z}I_{2x} - 2I_{1x}I_{2z})\sin\left\{\frac{3b}{2}(t_2 - t_1)\right\} \quad (12.1.12)$$

となるので $t_2 = t_1$ 秒後、完全なエコーがえられる。観測周波数が完全にラーモア周波数に一致しないでオフセットがある場合には、図12.7に示すように90°xパルスと90°yパルスの中間、および、90°yパルスとエコーの中間に180°xパルスを挿入して、オフセットを消去する。

スピンの1の軸対称の四重極相互作用もこのパルス系列で再結像する。四重極エコー (quadrupole echo) ともいう。四重極相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = \omega_Q(I_z^2 - \frac{1}{3}I^2)$$

90°xパルスから t_1 秒後の密度行列は第4章4節Dで述べたように

$$\sigma_2(t_1) = -\exp(-i\omega_Q I_z^2 t_1)I_y \exp(i\omega_Q I_z^2 t_1) = -I_y \cos(\omega_Q t_1) + 2(I_x I_z + I_z I_x)\sin(\omega_Q t_1)$$

である。90°yパルスによって

$$\sigma_3 = -I_y \cos(\omega_Q t_1) - 2(I_x I_z + I_z I_x)\sin(\omega_Q t_1)$$

時間反転した状態になり、ここからさらに t_2 秒経過すると

$$\sigma_4(t_2) = -I_y \cos\{\omega_Q(t_2 - t_1)\} + 2(I_x I_z + I_z I_x)\sin\{\omega_Q(t_2 - t_1)\}$$

となるので、 $t_2 = t_1$ 秒でエコーがえられる。

回転座標系における実験ではスピンエコーに相当する回転エコー (rotary echo) がある。強い高周波磁場を急にかけると、 z 方向を向いていた磁化は有効磁場の周りに回転する。高周波の周波数がちょうど共鳴周波数に一致するとき、磁化は B_1 の周りに γB_1 の角周波数で歳差運動する。この運動は B_1 の方向を x 方向とすると、 yz 面内の運動であ

る。しかし、 B_1 の空間的不均一のために位相がでたらめになり次第に消えていく。これを過渡的章動運動 (transient nutation) という。 τ 時刻で B_1 の位相を逆転すると消えた磁化を 2τ に再びエコーとして取り戻すことができる。これを回転エコーという。

12.2 横緩和時間の測定

真の横緩和時間 T_2 は磁場の動的な揺らぎに基づく不可逆過程によるものであるが、 90° パルス後の FID から得られる T_2 、あるいは吸収曲線の半値半幅からえられる T_2 には、磁場の静的な不均一性による可逆的な部分が含まれる。これはエコーで取り戻すことができない。真の T_2 を求めるのに、スピンエコーを利用する。Carr と Purcell は A, B 2 つの方法を提案した。方法 A は図 12.1 で示したパルス系列を用いる方法で、粘性が大きく分子の並進拡散が無視できる場合には、得られるエコー信号は t_1 が大きくなるとともに減少していく。この減衰は $\exp(-t_1/T_2)$ と表されるので、 t_1 を変えてエコー強度を測定することによって T_2 を求めることができる。 90° パルスの前に磁化は平衡になければならないので、 t_1 を変えた各実験は T_1 の数倍の待ち時間をおいて行わなければならないので時間がかかる。

方法 B は図 12.8(a) に示すように、1 つの 90°_x パルスの後、 τ 秒、 3τ 秒、 5τ 秒、 \dots 、 $(2n-1)\tau$ 秒に 180°_x パルスを加え、 2τ 秒、 4τ 秒、 6τ 秒、 \dots 、 $2n\tau$ 秒に現れるエコー信号を観測するものである。 $t_1 = 2n\tau$ のところの信号強度は $\exp(-t_1/T_2)$ で減衰するので、

1 回の実験で T_2 を求めることができる。この方法を特に Carr-Purcell の方法ということがある。また、後に述べるように τ を小さくすることにより、スピンエコー法で T_2 を測定する際に問題となる分子の並進拡散の効果を減ずることができる。しかし、Carr-Purcell の方法ではエコー信号が +, - と交互に現れるので、エコー信号の減衰を見るのに都合が悪い。また、 180°_x パルスの不完全性 (完全に 180° パルスになっていないこと) による誤差が累積される。Meiboom と Gill[4] はこれらの点を改良したパルス系列を考案した。いわゆる Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) のパルス系列である。

図 12.8(b) に CPMG のパルス系列を示す。 90° パルスの位相を 180° パルスに対して 90° ずらして、エコー信号が常に x 軸上に再結像するようにし、 180° パルスの位相を 1 回ごとに反転して 180° パルスの不完全性を打ち消すようにしてある。

J 結合のある AB 等核 2 スピン系の場合には、詳しい計算によれば[5,6,7], n 番目のエ

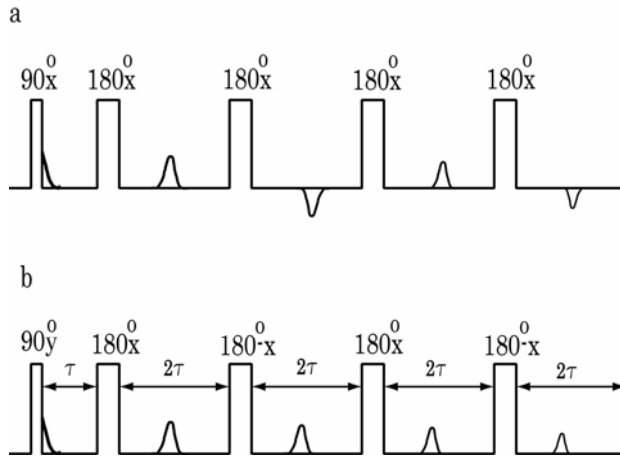


図 12.8 (a) Carr-Purcell のパルス系列 , (b) Carr-Purcell-Meiboom-Gill のパルス系列

コ-信号は

$$E(2n\tau) = \frac{1}{2} \{ (1 + \rho) \cos(Jn\tau + n\varepsilon) + (-1)^n (1 - \rho) \cos(Jn\tau - n\varepsilon) \} \exp(-2n\tau/T_2) \quad (12.2.1a)$$

で与えられる . ここで

$$\rho = \frac{(J^2 \cos \tau\Delta + \delta^2)}{(\Delta^2 \cos \varepsilon)} \quad (12.2.1b)$$

$$\sin \varepsilon = -G \quad (12.2.1c)$$

$$G = (|J|/\Delta) \sin \tau\Delta, \quad \Delta = (\delta^2 + J^2)^{1/2} \quad (12.2.1d)$$

である . $J/\delta \ll 1$ のとき , つまり AX 系に対しては系に対しては , $|G| \ll 1$, したがって ,

$$\varepsilon = -G = -|J| \sin(\tau\Delta) / \Delta$$

$$\rho = 1$$

となる . このときエコー強度は

$$E(2n\tau) = \{ \cos[(Jn\tau)(1 - \frac{\sin \Delta\tau}{\Delta\tau})] \} \exp(-2n\tau/T_2) \quad (12.2.2)$$

で与えられる . $\tau\Delta \gg 1$ の場合 , エコー信号は J 変調される . $\tau\Delta \ll 1$ の場合には ,

$$E(2n\tau) = \{ \cos[(Jn\tau)(\frac{\Delta^2\tau^2}{6})] \} \exp(-2n\tau/T_2) \quad (12.2.3)$$

となり、エコー信号は J 変調されない。短い 2τ 秒の間隔をにおいて連続して繰り返す 180° パルス列は、ラジオ波周波数のセンターバンドと、繰り返し周波数だけはなれたサイドバンドからなり、極限ではほとんど連続波照射と同じになるので、スピンロックされた状態と似ている。

Campbell ら[8]はエコー信号の J 変調を利用してタンパク質の複雑なスペクトルから単一線、二重線、三重線信号を見分ける簡単な方法を考えた。 $n=1$ として $\tau = J/2\pi$ としてエコーの中心から以降の信号を取り込んだスペクトルでは二重線は単一線に対して位相が 180° ずれているので逆向きのスペクトルを与える。しかし、 $\tau = J/\pi$ とすると単一線と同位相になる。三重線の場合には、 $\tau = J/4\pi$ のとき、中央線は単一線と同位相であるが、両側の線は逆位相になる。 τ を小さくして $n\tau = J/2\pi$ を満たす n 個の 180° パルスを加えた後のエコー信号は J 変調を受けない。後者から前者を差し引くと、二重線のみを取り出すことができる。

12.3 並進拡散

磁場の静的な不均一による FID の減衰はスピンエコーのよって取り戻すことができることを述べたが、それは分子の自己拡散が無視できる場合で、測定時間内に拡散が無視できない場合はスピンエコーによって取り戻すことはできない。

静磁場に不均一があり、拡散が無視できない場合、磁化は場所の関数になるので、実験室系におけるプロット方程式は

$$\frac{d\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] - \frac{M_x \mathbf{I} + M_y \mathbf{J}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{K} + D\Delta\mathbf{M} \quad (12.3.1)$$

と表される[9,10]。最後の項は拡散の効果で、 D は分子の並進拡散係数である。静磁場の空間変化は1次近似で

$$B_z = B_0 + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (12.3.2)$$

与えられると仮定する。ここで G は磁場勾配ベクトルで(本来はテンソルであるが、ここでは磁場の X, Y 成分は0としている)、場所にも時間にもよらず一定と仮定する。また、とりあえず今は時間にもよらないとする。 90° パルス後の複素横磁化

$$M_+ = M_x + iM_y \quad (12.3.3)$$

に対して，方程式は

$$\frac{dM_+}{dt} = i\omega_0 M_+ - \frac{M_+}{T_2} - i\gamma(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})M_+ + D\Delta M_+ \quad (12.3.4)$$

となる．拡散の項がないときには簡単に積分できて，

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})t\right\} \quad (12.3.5)$$

A はパルス系列によって決まる定数で，CPMG のパルス系列については， t が $(2n-1)\tau$ と $(2n+1)\tau$ の間で

$$M_+ = C \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})(t - 2n\tau)\right\} \quad (12.3.6)$$

となる．拡散のある場合には C を時間の関数と考えると

$$\frac{dC}{dt} = -CD\gamma^2 G^2 (t - 2n\tau)^2 \quad (12.3.7)$$

これを積分して， $t = 2n\tau$ のエコーの頂点では

$$C(2n\tau) = \exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^3 n\right) \quad (12.3.8)$$

である．したがって，CPMG では $t = 2n\tau$ におけるエコー強度は

$$E(2n\tau) = \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^2 t\right) \quad (12.3.9)$$

で減少する． τ を小さくすることによって，拡散の効果を減らすことができる．

Carr-Purcell の系列 A ではエコー信号は

$$\exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{12}D\gamma^2 G^2 t^3\right)$$

で減少する．

エコー信号が分子拡散によって影響されることを積極的に利用して，並進拡散係数を測定するためのパルス系列を図 12.9(a)に示す．静磁場に磁場勾配をパルス状に加えるので， G は時間に依存する[11]．このパルス系列を PFGSE (pulsed field gradient spin echo) という．

$t_1 < t < t_1 + \delta$ および $\Delta + t_1 < t < \Delta + t_1 + \delta$ で

$$\mathbf{G} = \mathbf{g}_0 + \mathbf{g} \quad (\text{一定}) \quad (12.3.10a)$$

その他は

$$\mathbf{G} = \mathbf{g}_0 \quad (12.3.10b)$$

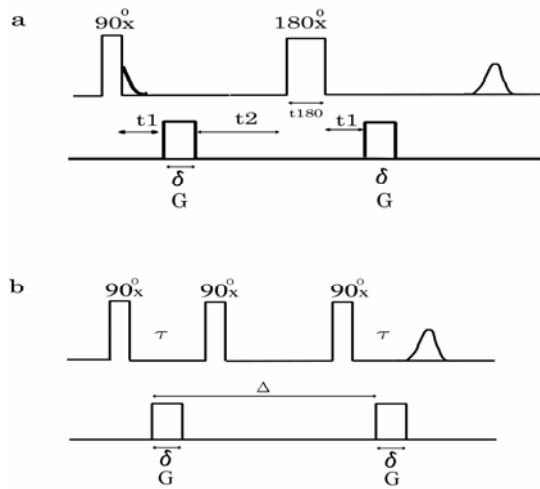


図 12.9 拡散係数を測定するためのパルス系列, G 磁場勾配パルス. (a) 磁場勾配パルススピンエコー (PFGSE), (b) パルス磁場勾配パルス刺激エコー (PFG simulated echo)

である. $D=0$ として(12.5)を解くと,

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma(\mathbf{r} \cdot \mathbf{F})\right\} \quad (12.3.11a)$$

$$\mathbf{F}(t) = \int_0^t \mathbf{G}(t') dt' \quad (12.3.11b)$$

180°パルスの後では

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma \mathbf{r} \cdot (\mathbf{F} - 2\mathbf{f})\right\} \quad (12.3.12)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{F}(\tau) \quad (12.3.13)$$

これは, すべての時間に対して

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma \mathbf{r} \cdot [\mathbf{F} + (\xi - 1)\mathbf{f}]\right\} \quad (12.3.14a)$$

と書くことができる. ここで, $0 < t < \tau$ に対して

$$\xi = +1 \quad (12.3.14b)$$

$t > \tau$ に対して

$$\xi = -1 \quad (12.3.14c)$$

である. D が 0 でないときの解を求めるために A を時間の関数とすると

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma^2 D \{\mathbf{F} + (\xi - 1)\mathbf{f}\}^2 A$$

が得られる．これを積分すると

$$\ln \left[\frac{A(t)}{A(0)} \right] = -\gamma^2 D \left\{ \int_0^t F^2(t') dt' - 4f \cdot \int_{\tau}^t F(t') dt' + 4f^2(t - \tau) \right\}$$

となる．図 12.9 のパルス系列について積分を行うと

$$\ln \left[\frac{A(2\tau)}{A(0)} \right] = -\gamma^2 D \left\{ \frac{2}{3} \tau^2 g_0^2 + \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta \right) g^2 - \delta [(t_1^2 + t_2^2) + \delta(t_1 + t_2) + \frac{2}{3} \delta^2 + 2\tau^2] g \cdot g_0 \right\} \quad (12.3.15)$$

がえられる．均一な静磁場のもとでは $g_0 = 0$ であるので，エコー強度は

$$E(2\tau) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left\{-\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta\right) g^2\right\} \quad (12.3.16a)$$

$$\tau = t_1 + \delta + t_2 + \frac{1}{2} t_{180} \quad (12.3.16b)$$

$$\Delta = \delta + t_2 + t_{180} + t_1 \quad (12.3.16c)$$

になる． δ 、 Δ を一定にして磁場勾配 g を変えてエコー強度を測定し，エコー強度の対数と $\gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta\right) g^2$ のプロットの勾配から拡散係数 D を求める．磁場勾配の校正は拡

散係数既知の試料を用いて行う．

大きな分子では T_2 による信号の減衰が著しく，拡散係数も小さいので測定が困難となる．分子が拡散している間，磁化を z 方向に向けておくことによって， T_2 による信号の減衰を防ぐことができる ($T_2 < T_1$)．図 12.9(b) に刺激エコーを利用した測定法を示す[12]．

並進拡散係数の違いを積極的に利用すると，分子量の異なる物質の混合物のスペクトルを分離して表すことができる．このような測定法が DOSY (diffusion ordered spectroscopy) である[13]．縦軸に並進拡散係数，横軸に通常の周波数軸で，強度を等高線で表す．

12.4 縦緩和時間の測定

180°パルスで平衡磁化を逆転させて非平衡状態を作り，平衡磁化に戻る時間過程を観測することによって縦緩和時間を測定することができる．この方法を反転回復法 (inversion-recovery method) という．図 12.10(a) にパルス系列を示す．180°パルスと 90°パルス間の時間間隔を変えて FID を測定する．一連の時間間隔のスペクトルを部分緩和スペクトル (partially relaxed spectra) という[14]．図 12.11 に，エチルベン

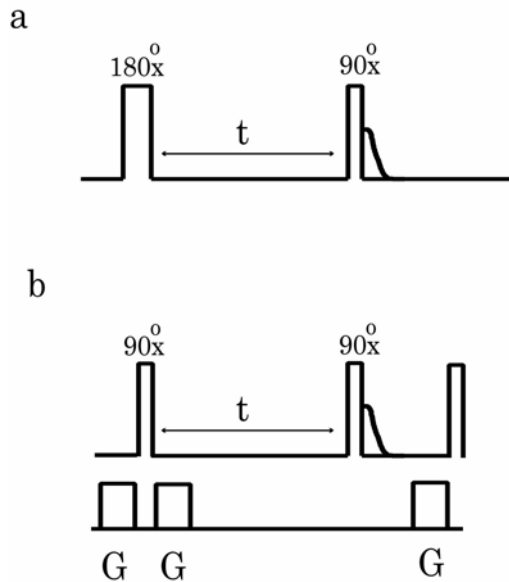


図 12.10 (a) 反転回復法のパルス系列, (b) 飽和回復法のパルス系列. G 磁場勾配パルス

ゼンの ^1H をデカップルした ^{13}C の部分緩和スペクトルを示す. 時間間隔 t のスペクトル強度は

$$I(t) = I_\infty \{1 - 2 \exp(-t/T_1)\} \quad (12.4.1)$$

で与えられるので, 強度データがこの式にフィットするように T_1 を決める. 強度が 0 になる時間間隔を t_{nul} とすると,

$$T_1 = t_{nul} / \ln 2 \quad (12.4.2)$$

から, 簡便に T_1 を見積もることもできる. 積算するため繰り返し実験を行う場合には, 平衡状態に戻るまで十分な待ち時間 ($5T_1$) をとる必要がある. このため緩和時間の長い場合には, 測定に時間がかかる.

長い縦緩和時間を迅速に測定するために, 非平衡状態を作るための第 1 パルスを 90° パルスにする方法がある. この方法は飽和回復法 (saturation-recovery method) と呼ばれる. 図 12.10(b) にパルス系列を示す. 第 1 の 90° パルスの後に現れる横磁化を消去するために磁場勾配パルス (これをホモスポイルパルスという) を用いる. 第 2 の 90° パルス後の FID 強度は

$$I(t) = I_\infty \{1 - \exp(-t/T_1)\} \quad (12.4.3)$$

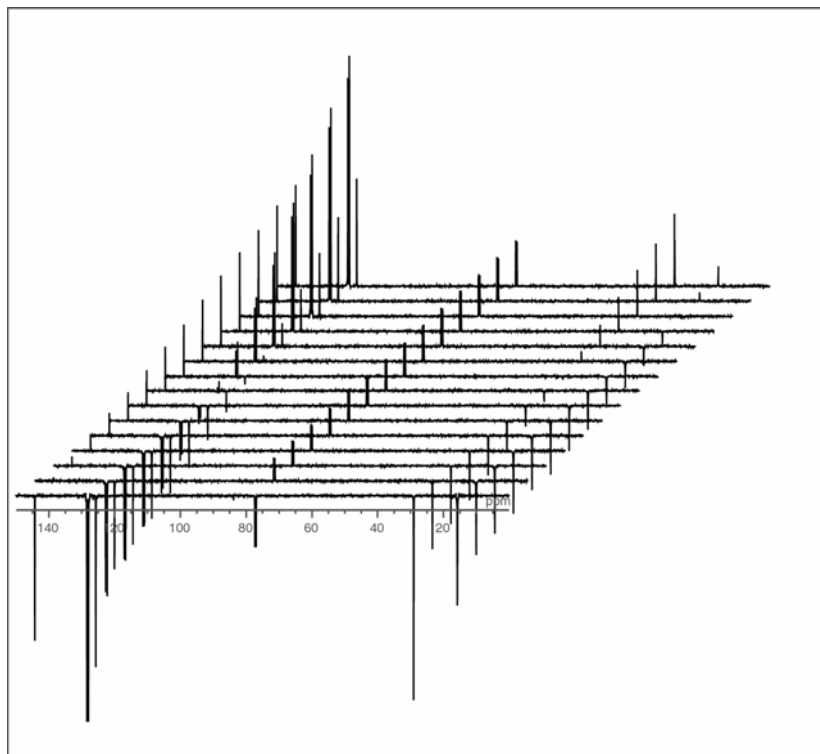


図 12. 11 エチルベンゼンの ^1H カップルした ^{13}C 緩和スペクトル．時間間隔 t は下から， 0.8s ， 1.6s と 0.8s ずつ増加して，最後の 15 番目は 50.75s である

で与えられる．FID 取得後，残っている横磁化を消去するために，ホモスポイルパルス
を印加し，直ちにパルス系列を繰り返すことができるので，測定時間を短縮できる．
FID 強度の変化の大きい時間領域では，強度そのものが小さく，FID の大きい時間領域
では強度変化が小さいので，高い精度のデータを得るのが難しい．

文献

- 1) E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580(1950).
- 2) H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630(1954).
- 3) H. D. W. Hill and R. Freeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 301(1971).
- 4) S. Meiboom and D. Gill, *Rev. Sci. Instr.* **69**, 688(1954).
- 5) E. J. Wells and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **43**, 3414(1965).
- 6) A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **44**, 1(1966).
- 7) R. Freeman and H. D. W. Hill, in “Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”,
Lloyd M. Jackman and F. A. Cotton, Ed., p131, Academic Press, New York, 1975.

- 8) I. D. Campbell and C. M. Dobson, *J. Chem. Soc. Comm.* **1975**,750(1975); I. D. Campbell, C. M. Dobson, R. J. P. Williams, and P. E. Wright, *FEBS Lett.* **57**, 96(1975).
- 9) A. Abragam, “The Principles of Nuclear Magnetism”, Clarendon Press, Oxford, 1961. 富田和久, 田中基之訳, “核の磁性”, 上, 下. 吉岡書店, 京都, 1964.
- 10) L. W. Reeves, in “Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Lloyd M. Jackman and F. A. Cotton, Ed., p83, Academic Press, New York, 1975.
- 11) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **42**, 288(1965).
- 12) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **69**, 1748(1978).
- 13) K. F. Morris and C. S. Johnson Jr., *J. Am. Chem.Soc.* **114**, 3139(1992).
- 14) R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, and D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.* **48**, 3831(1968).

第 1 3 章 共鳴に及ぼす運動の効果

13.1 運動による尖鋭化

スペクトルがFIDのフーリエ変換で表されることはすでに述べた。双極子-双極子相互作用のある固体は、分子運動のない低温で、通常、幅の広い共鳴線を示す。一方、分子運動の激しい液体では、幅の狭いシャープな共鳴線になる。これは“運動による尖鋭化 (motional narrowing)” として知られている現象である。ここでは、常磁性共鳴における交換相互作用による共鳴線の尖鋭化をとりあつかったAnderson-Weiss[1]の定式化したがつて、ラーモア周波数を定常的かつガウスのランダム関数と仮定して説明する。Kubo-Tomita[2]は、非可逆過程の線形応答理論に基づいた量子統計の手法を用いて、このような仮定によらずより厳密に取り扱った。

多数のスピンからなるスピン系において、ラーモア周波数を ω と $\omega+d\omega$ に持つスピンの個数の分布を $P(\omega)$ とすると、FIDは

$$F(t) = \int e^{i\omega t} P(\omega) d\omega = \langle e^{i\omega t} \rangle \quad (13.1.1)$$

と表すことができる。分布関数 $P(\omega)$ は線形を表す関数で、低温の固体では、中心周波数のまわりのガウス分布が、良く実験結果を説明することが知られている。第 1 2 章 1 節で述べたように、FIDはガウス型で減衰する。

分子が運動をすると、空間における方位に依存する双極子-双極子相互作用や四重極相互作用、化学シフトの異方性も時間と共にランダムに変わるので、これらの相互作用によって摂動を受けたラーモア周波数も時間と共に変わる。したがって、(13.1.1)の指数の ωt は位相

$$\Phi(t) = \int_0^t \omega(t') dt'$$

で置き換えなければならない。FIDは

$$F(t) = \langle \exp \{i\Phi(t)\} \rangle$$

である。

$$F(t) = 1 + \frac{1}{1!} \langle i\Phi(t) \rangle + \frac{1}{2!} \langle \{i\Phi(t)\}^2 \rangle + \dots + \frac{1}{n!} \langle \{i\Phi(t)\}^n \rangle + \dots$$

Φ は 0 のまわりに対称に分布すると仮定すると、偶数次の平均のみが残る。近似として展開の 2 次までを考え、さらに、exp の上に乗せる。

$$F(t) \approx 1 - \frac{1}{2} \langle \{\Phi(t)\}^2 \rangle \approx \exp\left[-\frac{1}{2} \langle \{\Phi(t)\}^2 \rangle\right] \quad (13.1.2)$$

最後の式は、位相 Φ がガウス分布している場合には、 $F(t)$ の正しい式となることが示される。ここで、

$$\langle \Phi^2(t) \rangle = \left\langle \left\{ \int_0^t \omega(t') dt' \right\}^2 \right\rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \omega(t') \omega(t'') \rangle$$

周波数のランダムな変動が定常的で、かつ、ガウスのであると仮定すると、 $\langle \omega(t') \omega(t'') \rangle$ は t' と t'' の差のみの関数となるので、積分変数を

$$t'' = t' - \tau$$

で、 t'' から τ に変えると、ラーモア周波数の相関関数の積分になる。

$$\int_0^t dt' \int_{t'-t}^{t'} \langle \omega(t') \omega(t' - \tau) \rangle d\tau$$

積分は初め τ について行い、次いで、 t' について、図13.1の a に示す範囲で行うが、これを、(b) に示すように、最初に t' について行い、次いで τ について行うように変える。 τ が一定なら $\langle \omega(t') \omega(t' - \tau) \rangle$ も一定であるので、積分は

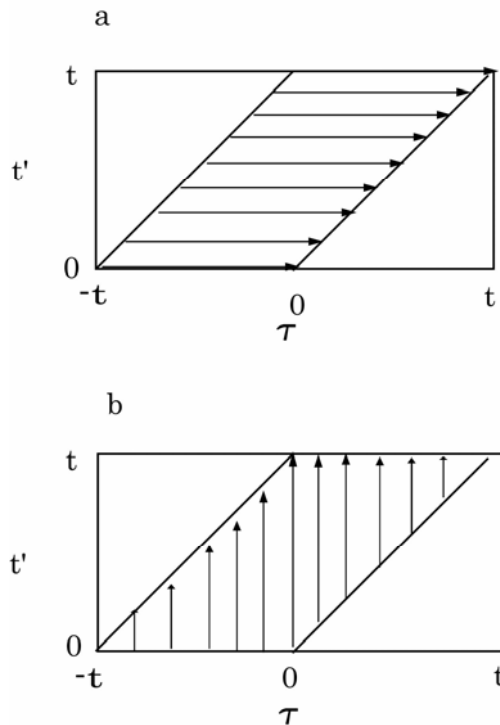


図13.1 (13.1.4)の積分範囲

$$\int_{-t}^0 (t+\tau) \langle \omega(t') \omega(t'-\tau) \rangle d\tau + \int_0^t (t-\tau) \langle \omega(t') \omega(t'-\tau) \rangle d\tau$$

となる． $\langle \omega(t') \omega(t'-\tau) \rangle$ が τ の偶関数であることを考えると

$$\langle \{\Phi(t)\}^2 \rangle = 2 \int_0^t (t-\tau) \langle \omega(t') \omega(t'-\tau) \rangle d\tau \quad (13.1.3)$$

と書くことができる．

分子運動を定常なランダム過程として，ラーモア周波数の相関関数を

$$G_\omega(\tau) = \langle \omega(t) \omega(t-\tau) \rangle = \langle \omega^2 \rangle g_\omega(\tau) \quad (13.1.4)$$

で定義する． g_ω は

$$g_\omega(0) = 1$$

になるように規格化した相関関数である． $\langle \omega^2 \rangle$ は時刻0における，色々なスピンのラーモア周波数の2乗平均である．周波数の相関関数を用いると

$$\langle \Phi^2 \rangle = 2 \int_0^t (t-\tau) G_\omega(\tau) d\tau$$

と表される．

$$F(t) = \exp\left\{-\langle \omega^2 \rangle \int_0^t (t-\tau) g_\omega(\tau) d\tau\right\} \quad (13.1.5)$$

ここで，2つの極限の場合を考える．観測時間 t の間で，常に

$$g_\omega = 1$$

の場合，

$$F(t) = \exp\left\{-\frac{1}{2} \langle \omega^2 \rangle t^2\right\}$$

となり，中心周波数からのずれの2乗平均が $\langle \omega^2 \rangle$ のガウス型の共鳴線を与える．これは分子運動のない場合に相当する．

もう一方の極限は，ラーモア周波数の相関時間 τ_c が短く

$$\langle \omega^2 \rangle \tau_c^2 \ll 1$$

の場合で，

$$\langle \omega^2 \rangle \int_0^t (t-\tau) g_\omega(\tau) d\tau \cong \langle \omega^2 \rangle t \int_0^\infty g_\omega(\tau) d\tau = \langle \omega^2 \rangle t \tau_c'$$

τ_c' は τ_c 程度の値である．

$$F(t) = \exp(-\langle \omega^2 \rangle t \tau_c')$$

となり，線形はローレンツ型になる．

規格化した相関関数を

$$g_{\omega}(\tau) = \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (13.1.6)$$

と仮定する． τ_c はラーモア周波数の相関時間である．これは，スピン対の方向あるいは電場勾配テンソルの主軸と静磁場の方向のなす角を θ とすると，2次のLegendre多項式 $\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ の相関時間で，誘電緩和における電気双極子のDebyeの相関時間（誘電緩和の場合，これを緩和時間といい，1次のLegendre多項式 $\cos\theta$ の相関時間である．）の1/3である．FIDは

$$F(t) = \exp\left\{-\langle\omega^2\rangle\tau_c^2\left[\exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right) - 1 + \frac{|t|}{\tau_c}\right]\right\} \quad (13.1.7)$$

で与えられる．このフーリエ変換が線形を与えるので， τ_c の関数として，運動のない場合のガウス型から運動の激しいときのローレンツ型までの線形の様子を示すことができる．図13.2 にいくつかの $\langle\omega^2\rangle^{1/2}\tau_c$ について計算した共鳴線を示す．

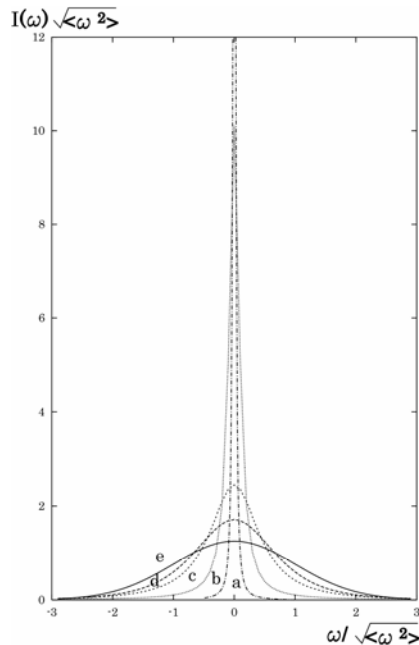


図13.2 いくつかの $\langle\omega^2\rangle^{1/2}\tau_c$ について計算した共鳴線．縦軸は $I(\omega)\sqrt{\langle\omega^2\rangle}$ ，横軸は $\omega/\sqrt{\langle\omega^2\rangle}$ で示す．a, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 0.01$; b, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 0.1$; c, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 0.5$; d, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 1$; e, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 1000$

13.2 試料回転による尖鋭化

分子運動によって線幅が狭くなる事実を人工的に利用して、試料を回転して線幅を狭くすることを初めて行ったのはAndrew[3]である。

双極子 双極子相互作用をしているスピン対を考えよう。スピン対を結ぶ距離を r ，スピン対と静磁場のなす角を θ とする。第5章に示したように、スペクトルはPakeダブルレットになり、そのラーモア周波数は

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_D (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (13.2.1a)$$

で与えられる。ここで同種核では

$$\omega_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3\gamma^2 \hbar^2}{4r^3} \quad (13.2.1b)$$

異種核では

$$\omega_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{2r^3} \quad (13.2.1c)$$

である。

図13.3 に示すように、静磁場と回転軸のなす角を α ，回転軸とスピン対のなす角を β ，静磁場と回転軸を含む面と回転軸とスピン対を含む面のなす角を ϕ とする。回転の周波数を ω_r とすると

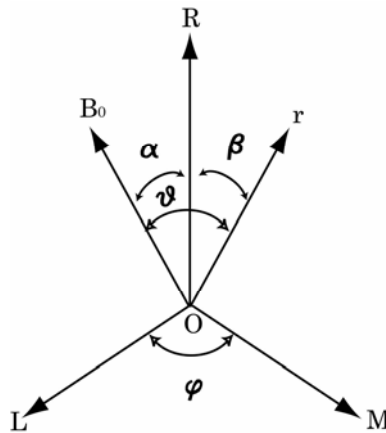


図13.3 静磁場 B_0 ，回転軸 R ，スピン対ベクトル r の関係

$$\phi = \omega_r t$$

である。球面三角の公式

$$\cos \theta = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \phi$$

を用いて

$$(3\cos^2\theta - 1) = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\beta - 1) + \frac{3}{2}\sin(2\alpha)\sin(2\beta)\cos\phi + \frac{3}{2}\sin^2\alpha\sin^2\beta\cos(2\phi)$$

これを

$$(3\cos^2\theta - 1) = a + b\cos\omega_r t + c\cos(2\omega_r t) \quad (13.2.2a)$$

と書くと

$$a = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\beta - 1) \quad (13.2.2b)$$

$$b = \frac{3}{2}\sin(2\alpha)\sin(2\beta) \quad (13.2.2c)$$

$$c = \frac{3}{2}\sin^2\alpha\sin^2\beta \quad (13.2.2d)$$

である。ラーモア周波数は

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_D \{a + b\cos(\omega_r t) + c\cos(2\omega_r t)\}$$

となる。+の摂動周波数のみを考えると、位相は

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= (\omega_0 + a\omega_D)t + b\omega_D \int_0^t \cos(\omega_r t') dt' + c\omega_D \int_0^t \cos(2\omega_r t') dt' \\ &= (\omega_0 + a\omega_D)t + \frac{b\omega_D}{\omega_r} \sin(\omega_r t) + \frac{c\omega_D}{2\omega_r} \sin(2\omega_r t) \end{aligned}$$

なので、

$$\exp(i\Phi) = \exp\{i(\omega_0 + a\omega_D)t + i\frac{b\omega_D}{\omega_r} \sin(\omega_r t) + i\frac{c\omega_D}{2\omega_r} \sin(2\omega_r t)\}$$

ここで第1種のBessel関数 J_n による展開

$$\exp(iz \sin\theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(z) \exp(in\theta)$$

を用いると、

$$\exp(i\Phi) = \exp\{i(\omega_0 + a\omega_D)t\} \sum_n \sum_m J_n\left(\frac{b\omega_D}{\omega_r}\right) J_m\left(\frac{c\omega_D}{2\omega_r}\right) \exp\{i(n+2m)\omega_r t\} \quad (13.2.3)$$

と書くことができる。 $\omega = (\omega_0 + a\omega_D)$ を中心周波数として、その周りに ω_r の整数倍離れたところにサイドバンドを生ずる。

$$\frac{b\omega_D}{\omega_r}, \frac{c\omega_D}{2\omega_r} \ll 1$$

の場合、第1サイドバンドの相対強度は $b\omega_D/\omega_r$ 程度になる。

$a = 0$ ，すなわち、回転軸と静磁場のなす角が、

$$\alpha = \cos^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 54.7356^\circ \quad (13.2.4)$$

を満たすとき、双極子-双極子相互作用による摂動周波数が0になり、スペクトルの広がりがなくなる。この角度をマジックアングルという。ちなみに、これは四面体角の半分である。

試料を静磁場に対してマジックアングル傾いた回転軸の周りに回転する手法をMAS (magic angle sample spinning) という。双極子-双極子相互作用をMASで消去するためには数100KHz以上の高速回転が必要で、その実現は現在のところ不可能である。 ^{13}C の固体高分解能NMRにおいては、 ^1H のデカップリングで ^1H と ^{13}C の間の双極子-双極子相互作用を消去している。

溶液高分解能NMRにおいて、分解能を高めるために、試料をZ軸の周りにスピニングするが、これはXY方向の磁場の不均一によるラーモア周波数のずれを、試料回転によって平均化するものである。静磁場の不均一が大きいたまには、スピニングサイドバンドが現れる。

MASの有効性が現れるのは、天然存在比の ^{13}C の固体高分解能NMRにおいて、化学シフトの異方性によるラーモア周波数の広がりを消去する場合である。 ^1H と ^{13}C の双極子-双極子相互作用は ^1H のデカップリングで消去できるが、化学シフトの異方性はMASでしか消去できないこと、また、 ^{13}C の化学シフトは10KHz程度あるはそれ以下の回転で十分な分解能を得ることができる場合が多いことがその理由である。

実験室系での化学シフトテンソルを

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & \sigma_{XZ} \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} & \sigma_{YZ} \\ \sigma_{ZX} & \sigma_{ZY} & \sigma_{ZZ} \end{pmatrix} \quad (13.2.5a)$$

回転軸を z' 軸として、回転する試料に固定した座標系における化学シフトテンソルを

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \sigma'_{13} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} & \sigma'_{23} \\ \sigma'_{31} & \sigma'_{32} & \sigma'_{33} \end{pmatrix} \quad (13.2.5b)$$

とする。これらの座標系は図13.4に示すオイラー角の関数を要素にもつ行列 R で

$$\sigma = R\sigma'R^{-1} \quad (13.2.6)$$

で結ばれている。

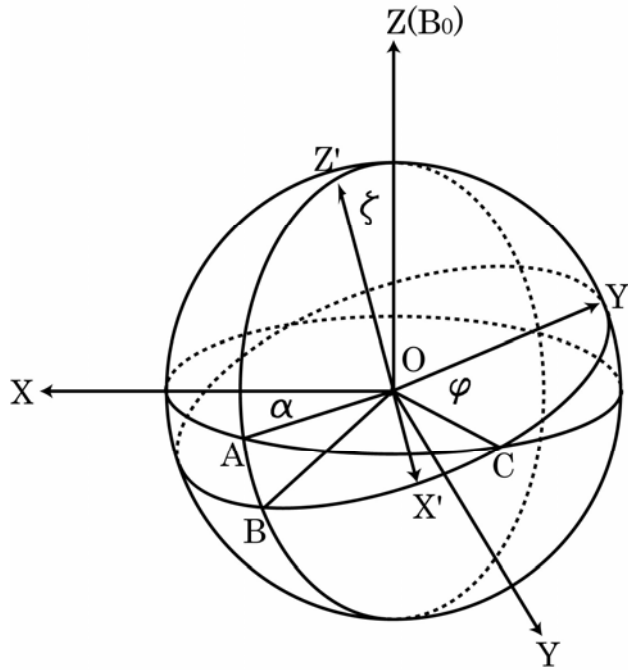


図13.4 実験系 (XYZ , 静磁場 B_0 の方向を Z 軸) と回転軸を Z' 軸として, 回転する試料に固定した座標系 (X', Y', Z') との関係

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \chi \cos \phi - \sin \alpha \sin \phi & \cos \alpha \cos \chi \sin \phi + \sin \alpha \cos \phi & -\cos \alpha \sin \chi \\ -\sin \alpha \cos \chi \cos \phi - \cos \alpha \sin \phi & -\sin \alpha \cos \chi \sin \phi + \cos \alpha \cos \phi & \sin \alpha \sin \chi \\ \sin \chi \cos \phi & \sin \chi \sin \phi & \cos \chi \end{pmatrix} \quad (13.2.7)$$

高磁場近似では σ_{ZZ} のみが観測周波数に関与するので, (13.2.6)より

$$\begin{aligned} \sigma_{ZZ} = & \sigma'_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \chi + \sigma'_{12} \cos \phi \sin \phi \sin^2 \chi + \sigma'_{13} \cos \phi \sin \chi \cos \chi \\ & + \sigma'_{21} \cos \phi \sin \phi \sin^2 \chi + \sigma'_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \chi + \sigma'_{23} \sin \phi \sin \chi \cos \chi \\ & + \sigma'_{31} \cos \phi \cos \chi \sin \chi + \sigma'_{32} \sin \phi \cos \chi \sin \chi + \sigma'_{33} \cos^2 \chi \end{aligned}$$

回転軸の周りに高速で回転しているとして, ϕ について平均化すると

$$\begin{aligned} \sigma_{ZZ} = & \sigma'_{11} \frac{1}{2} \sin^2 \chi + \sigma'_{22} \frac{1}{2} \sin^2 \chi + \sigma'_{33} \cos^2 \chi \\ = & \frac{1}{3} \text{Tr}\{\boldsymbol{\sigma}'\} + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \chi) \left[\frac{1}{3} \text{Tr}\{\boldsymbol{\sigma}'\} - \sigma'_{33} \right] \end{aligned} \quad (13.2.8)$$

χ がマジックアングルの時には, 双極子-双極子相互作用と同様, 異方性の部分は消える. トレースは座標変換によって変わらないので, 主値の平均値になる.

$$\frac{1}{3} \text{Tr}\{\boldsymbol{\sigma}'\} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = \sigma_{iso} \quad (13.2.9)$$

異方性が大きく回転速度が小さい場合には、スピニングサイドバンドが現れる。

13.3 化学交換が線形に及ぼす影響

核がラーモア周波数の異なるA, B 2つの状態を行き来しているときの共鳴線の様子を考えよう。原子が化学的環境の異なる2つの間で化学交換している場合である。AおよびBの状態にとどまっている滞在時間が長い、すなわち交換速度が遅い場合には、1つの核はAあるいはBのいずれかの状態にあり、AあるいはBのいずれか1本の共鳴線を示す。実際には、多数の核を扱うので、AおよびBの2本の共鳴線が観測され、その強度は占拠率 p_A, p_B に比例する。任意の交換速度における共鳴線の様子は、プロッホ方程式に化学交換の項を含めた修正プロッホ方程式によって調べることができる[3]。

M_{A+}, M_{B+} をA状態, B状態における複素横磁化とすると,

$$\frac{dM_{A+}}{dt} = -\alpha_A M_{A+} + k_{BA} M_{B+} \quad (13.3.1a)$$

$$\frac{dM_{B+}}{dt} = -\alpha_B M_{B+} + k_{AB} M_{A+} \quad (13.3.1b)$$

$$\alpha_A = \frac{1}{T_{2A}} + i\omega_A + k_{AB} \quad (13.3.1c)$$

$$\alpha_B = \frac{1}{T_{2B}} + i\omega_B + k_{BA} \quad (13.3.1d)$$

ここで k_{AB} はAからBへの巨視的な1次速度定数(分子内交換の場合),あるいは擬1次速度定数(分子間交換の場合)である。詳細釣合いの定理から

$$p_A k_{AB} = p_B k_{BA}$$

である。両辺のフーリエ積分をする。

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{dM_{A+}}{dt} e^{i\omega t} dt &= -\alpha_A \int_0^{\infty} M_{A+} e^{i\omega t} dt + k_{BA} \int_0^{\infty} M_{B+} e^{i\omega t} dt \\ -M_{A+}(0) - i\omega M_{A+}(\omega) &= -\alpha_A M_{A+}(\omega) + k_{BA} M_{B+}(\omega) \\ -M_{B+}(0) - i\omega M_{B+}(\omega) &= -\alpha_B M_{B+}(\omega) + k_{AB} M_{A+}(\omega) \end{aligned}$$

ここで

$$\beta_A = \frac{1}{T_{2A}} + i(\omega_A - \omega) + k_{AB}, \quad \beta_B = \frac{1}{T_{2B}} + i(\omega_B - \omega) + k_{BA}$$

とすると

$$\beta_A M_{A+}(\omega) - k_{BA} M_{B+}(\omega) = M_{A+}(0) \quad (13.3.2a)$$

$$\beta_B M_{B+}(\omega) - k_{AB} M_{A+}(\omega) = M_{B+}(0) \quad (13.3.2b)$$

となる.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \beta_A & -k_{BA} \\ -k_{AB} & \beta_B \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}(\omega) = \begin{pmatrix} M_{A+}(\omega) \\ M_{B+}(\omega) \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}(0) = \begin{pmatrix} M_{A+}(0) \\ M_{B+}(0) \end{pmatrix} = M_0 \begin{pmatrix} p_A \\ p_B \end{pmatrix}$$

とおくと

$$\mathbf{A}\mathbf{M}(\omega) = \mathbf{M}(0)$$

したがって,

$$\mathbf{M}(\omega) = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{M}(0)$$

ここで

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{\begin{pmatrix} \beta_B & k_{BA} \\ k_{AB} & \beta_A \end{pmatrix}}{|\mathbf{A}|}$$

であるから,

$$\mathbf{M}(\omega) = \frac{M_0}{|\mathbf{A}|} \begin{pmatrix} \beta_B p_A + k_{BA} p_B \\ k_{AB} p_A + \beta_A p_B \end{pmatrix}$$

全横磁化は

$$M_{+total}(\omega) = M_{A+}(\omega) + M_{B+}(\omega)$$

ここで

$$\mathbf{e}^T = (1 \quad 1)$$

とおくと

$$M_{+total}(\omega) = \mathbf{e}^T \mathbf{M}(\omega)$$

したがって,

$$\begin{aligned} M_{+total}(\omega) &= \frac{M_0}{|\mathbf{A}|} (\beta_B p_A + \beta_A p_B + k_{BA} p_B + k_{AB} p_A) \\ &= M_0 \frac{(\beta_B p_A + \beta_A p_B + k_{BA} p_B + k_{AB} p_A)}{(\beta_A \beta_B - k_{AB} k_{BA})} \end{aligned}$$

ここで

$$k_{AB} = \frac{1}{\tau_A}, \quad k_{BA} = \frac{1}{\tau_B}$$

とおくと

$$M_{+total}(\omega) = M_0 \frac{[(\tau_A + \tau_B) + \tau_A \tau_B (\alpha_B p_A + \alpha_A p_B)]}{[(\tau_A \alpha_A + 1)(\tau_B \alpha_B + 1) - 1]} \quad (13.3.3)$$

この実数部分が共鳴線を与える。

図13. 5は色々な τ についての共鳴線の変化を示したものである。 $T_{2A} = T_{2B} = 5$,
 $\omega_A/2\pi = -10\text{Hz}$, $\omega_B/2\pi = 10\text{Hz}$, $p_A = p_B = 0.5$, $\tau_A = \tau_B = 2\tau$ として計算した。 τ が小

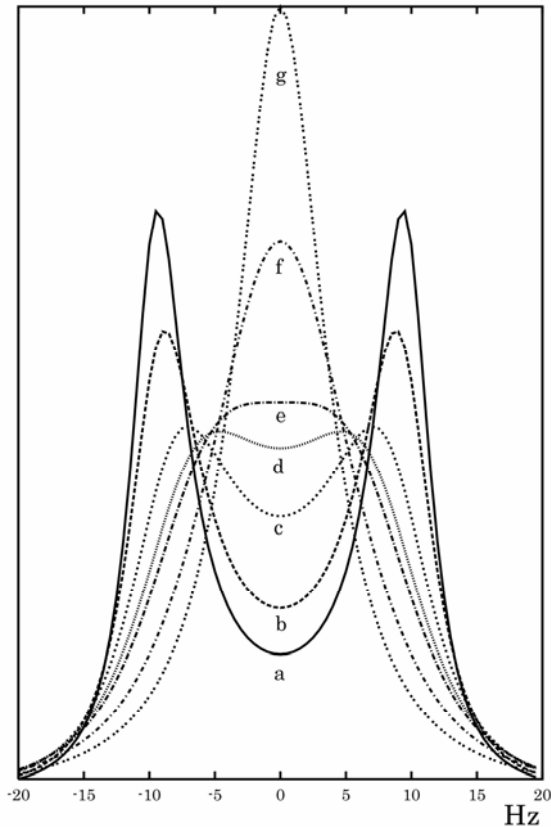


図13. 5 化学交換による線形の変化 $T_{2A} = T_{2B} = 5\text{sec}$, $\omega_A/2\pi = -10\text{Hz}$, $\omega_B/2\pi = 10\text{Hz}$,
 $p_A = p_B = 0.5$, $\tau_A = \tau_B = 2\tau$ として計算した .a , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 4$; b , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 3$;
c , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 2$; d , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 1.6$; e , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = \sqrt{2}$; f ,
 $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 1$; g , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 0.7$

さくなるに従って、共鳴線は 2 本のピークが合体し 1 本になることがわかる。その途中で線幅の広い共鳴線になる。これを交換による広幅化 (exchange broadening) という。共鳴線が 1 本になってからは、 τ が小さくなるにしたがって、線幅は狭くなる。これを交換による尖鋭化 (exchange narrowing) という。

運動や化学交換によって共鳴線が変化することをみてきたが、第 1 1 章で述べたデカップリングによる共鳴線の変化はスピン空間における運動によるものである。

文献

- 1) P. W. Anderson and P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 269(1953).
- 2) R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 888(1954).
- 3) E. L. Hahn and D. E. Maxwell, *Phys. Rev.* **88**, 1070(1952).

第 1 4 章 磁化移動

14.1 磁化移動と INEPT

あるスピンの磁化（あるいは分極ともいう）を他のスピンの移すことを、磁化移動 (magnetization transfer) という。分極移動 (polarization transfer) ともいう。例えば、 ^1H の磁化を ^{13}C へ移すことによって、 ^{13}C を高感度で検出することができる。磁化移動には、固体では交差分極 (cross polarization (CP)), 回転系における断熱消磁 (adiabatic demagnetization in the rotating frame (ADRF)), また、等方的な液体、溶液では NOE, 選択的占拠数反転 (selective population inversion (SPI)) あるいは選択的占拠数移動 (selective population transfer (SPT)), INEPT, DEPT, J 交差分極 (J -cross polarization) あるいはコヒーレンス移動 (coherence transfer) 等がある。固体における交差分極は 2 種類のスピン間の双極子-双極子相互作用による交差緩和を介して行われる。また、NOE は双極子-双極子相互作用による縦緩和を利用した磁化移動である。INEPT は J 結合を介したコヒーレントな磁化移動で、溶液における異種核 2 次元 NMR の基本をなすものである。CP および SPI については第 1 1 章で、また、NOE は第 9 章でふれたので、ここでは J 結合を介したコヒーレントな磁化移動について述べる。

IS 2 スピン系 (いずれもスピン $1/2$) の I スピン (^1H) から S スピン (^{13}C) に J 結合を通して磁化を移動させるために、図 14. 1a に示すパルス系列を考える。パルス系列を実行する前に S スピンを飽和しておく、初期状態におけるこの IS 2 スピン系の密度行列は

$$\sigma_0 = \gamma_1 I_z \quad (14.1.1)$$

と表すことができる。I スピンの第 1 パルス直後に密度行列は

$$\sigma_1 = -\gamma_1 I_y \quad (14.1.2)$$

となる。I スピンの周波数を S スピンによる二重線の中心に設定すると、化学シフトによる時間発展は考える必要がないので、 τ_1 秒後には

$$\sigma_2 = -\gamma_1 \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) I_y + \gamma_1 \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) 2I_x S_z \quad (14.1.3)$$

である。ここで I スピンに 90°_y パルス、S スピンに 90°_x パルスを加えると

$$\sigma_3 = -\gamma_1 \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) I_y + \gamma_1 \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) 2I_z S_y \quad (14.1.4)$$

となり、I スピンの順位相 y 磁化と S スピンの逆位相 y 磁化がえられる。これらの大き

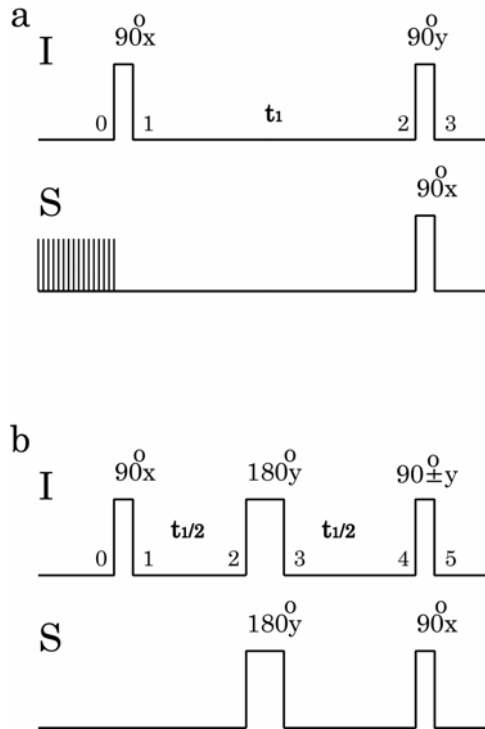


図14.1 磁化移動のためのパルス系列． a : Sスピンは照射によって飽和させておく． b : 化学シフトのオフセットを再結像するため，中間に180°パルスを挿入したもの

さは τ_1 とともに $J/2$ の角周波数で周期的に入れ替わる．

$$\tau_1 = \frac{\pi}{J} \quad (14.1.5)$$

で，Iスピン順位相 y 磁化は0，Sスピン逆位相 y 磁化は最大になる．Sスピンの信号に係る部分は逆位相 y 磁化になっており，Sスピンの γ_S でなくIスピンの γ_I に比例するので，信号強度が γ_I/γ_S 倍に増強された1：-1の多重線がえられる．このように J 結合を通してIスピン順位相横磁化からSスピン逆位相横磁化へ移り変わることによって，IスピンからSスピンへのコヒーレントな磁化移動が行われる．

最後のIスピン 90°_y パルス，Sスピン 90°_x パルスを，最初にIスピン 90°_y パルスを加え，その直後にSスピン 90°_x パルスを加えると考えると，Iスピン 90°_y パルスの直後には

$$\sigma_3^{(-)} = -\gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)I_y - \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)2I_z S_z \quad (14.1.6)$$

である．第2項は2スピンオーダーである．S スピン 90°_x パルスによって，これが S スピンの逆位相 y 磁化に変わる．

また，最初に S スピン 90°_x パルスを加え，その直後に I スピン 90°_y パルスを加えると考えると，S スピン 90°_x パルス直後には

$$\sigma_3^{(-)} = -\gamma_1 \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)I_y - \gamma_1 \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)2I_x S_y \quad (14.1.7)$$

となり，第2項は2スピンコヒーレンスである．I スピン 90°_y パルスによって，これが S スピン逆位相 y 磁化に変わる．

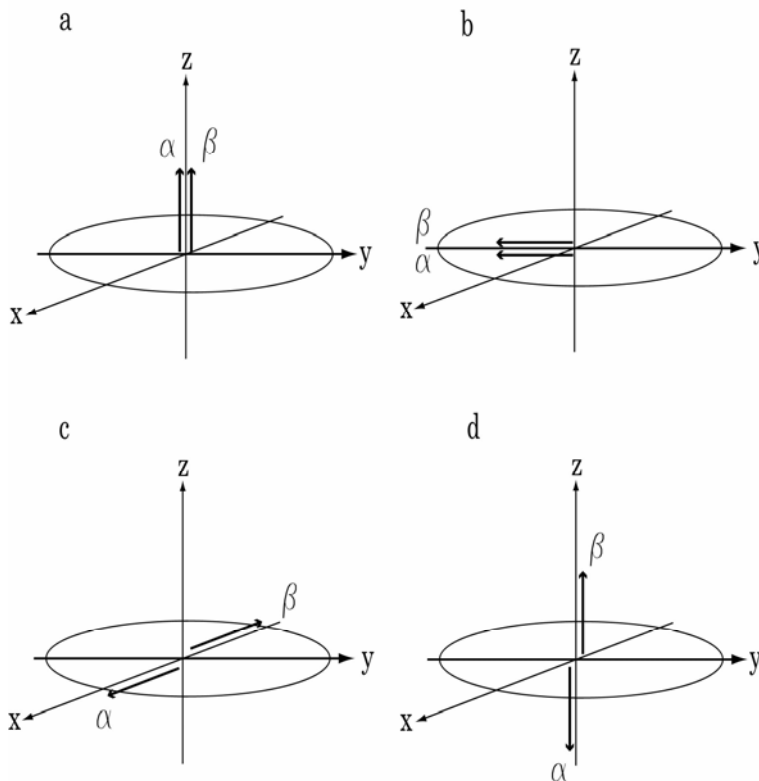


図14.2 磁化移動のベクトルモデル．a：平衡状態におけるIスピンの磁化ベクトル． α ， β はSスピンの状態．b：Iスピン 90°_x パルス後のIスピンの磁化．c： $\tau_2 = \pi/J$ 経過後，Sスピンの α ， β 状態に対応したIスピンの磁化はそれぞれ x ， $-x$ 方向を向く．c：Iスピン 90°_y パルスを加えると，Sスピンの α ， β 状態に対応したIスピンの磁化はそれぞれ $-z$ ， $+z$ 方向を向く

磁化移動をベクトルモデルとエネルギー準位の占拠数分布で説明してみよう．図14.2に示すように，最初，Sスピンの α および β 状態に対応する2つのIスピンの磁化はともに z 方向を向いている(a)．これら2つの磁化はIスピン 90°_x パルスで $-y$ 方向に倒れ(b)，

$\tau_1 = \pi/J$ 秒経過した時点で、それぞれ $+x$, $-x$ 方向を向く(c). ここで1スピン 90°_y パルス
を印加すると、2つの磁化は $-z$, $+z$ 方向を向く(d). これが縦2スピンオーダの状態
である. 1スピンの磁化が $-z$ 方向を向いた状態は、 $+z$ を向いた状態の反転した状態で、
占拠数分布でいうと、占拠数が反転した非平衡状態である.

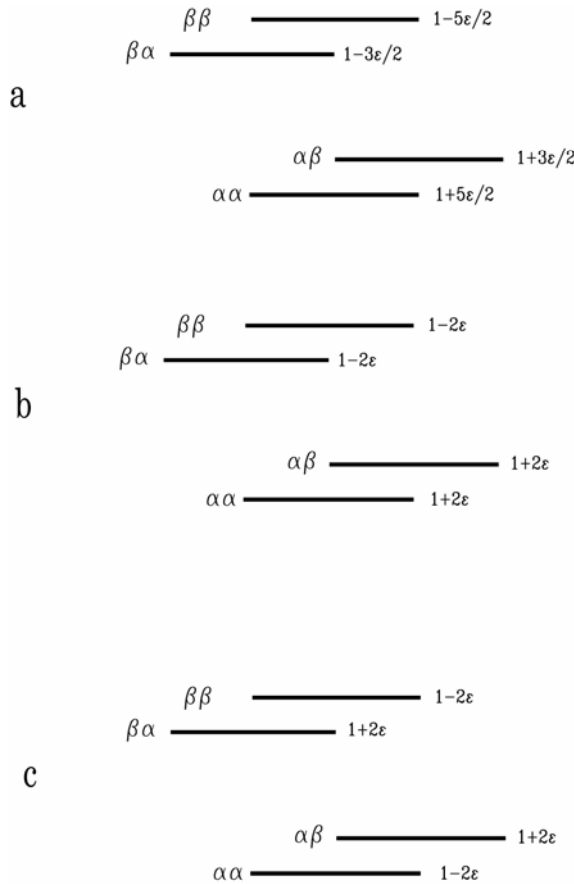


図14.3 ^{13}C と ^1H の2スピン系のエネルギー準位と占拠数分布. エネルギー準位の左側の $\alpha\beta$ 等は前が ^1H , 後ろが ^{13}C の状態を表す. 右側の $1+2\varepsilon$ 等 ($\varepsilon = \hbar\gamma_{\text{C}}B_0/kT$) は占拠数分布を表し, 両スピンの γ の比を4と近似している. a: 熱平衡状態における占拠数分布. b: ^{13}C を飽和した状態での占拠数分布. c: 図14.2dの状態における占拠数分布. ^{13}C が α 状態に対応する ^1H のエネルギー準位の占拠数分布は, bとは逆転している. ^1H が α 状態に対応する ^{13}C の2つのエネルギー準位間の占拠数差は -4ε , β 状態に対応する準位間の占拠数差は 4ε になり, ^{13}C のスペクトルは4倍に増強された正負の二重線になる

図14.3 に, IS 2スピン系(CH)のエネルギー準位と占拠数分布を示す. 準位の左の $\alpha\beta$ 等は, 前がIスピン(^1H), 後ろがSスピン(^{13}C)の状態を表す. 右側の $1+2\varepsilon$ 等 ($\varepsilon = \hbar\gamma_{\text{C}}B_0/kT$) は占拠数分布を表し, 両スピンの γ の比 $\gamma_{\text{I}}/\gamma_{\text{S}}$ を4としている.(a)は

熱平衡状態における占拠数分布を表し、(b) はSスピン共鳴が飽和した状態を表す。

(c) はSスピンの α に対応するIスピンの磁化が反転した状態である。この時、Sスピンの占拠数差は、Iスピンの α に対して -4ε 、 β に対して 4ε になっている。したがって、Sスピンの信号は、 ε ： ε の二重線ではなく、 -4ε ： 4ε の二重線になり、 γ_I/γ_S 倍に増強される。これをINEPT (Insensitive Nuclear Enhanced by Polarization Transfer) という[1]。 γ の小さな感度の悪い核に、 γ の大きな核の占拠数分布を移動して、感度を増強して観測する方法である。

Iスピンの周波数が二重線の中心に設定されない場合には、化学シフトのオフセットによる時間発展が起こる。この効果を消去するために、図14.1bに示すように時間間隔 τ_1 の間にIスピン 180°_y パルス、Sスピン 180°_y パルスを挿入する。初期状態でSスピンを飽和させていない場合、第1パルス直後の密度行列は

$$\sigma_1 = -\gamma_I I_y + \gamma_S S_z \quad (14.1.8)$$

となる。時間発展して、Iスピン第1パルスから $\tau_1/2$ 秒後のIスピン 180°_y パルス、Sスピン 180°_y パルスの直前で密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma_2 = & -\gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \sin\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) I_x - \gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \cos\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) I_y + \gamma_S S_z \\ & + \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \cos\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) 2I_x S_z + \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \sin\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) 2I_y S_z \end{aligned} \quad (14.1.9)$$

Iスピン 180°_y パルス、Sスピン 180°_y パルスの直前で

$$\begin{aligned} \sigma_3 = & \gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \sin\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) I_x - \gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \cos\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) I_y - \gamma_S S_z \\ & + \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \cos\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) 2I_x S_z - \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{4}\right) \sin\left(\frac{\omega_I \tau_1}{2}\right) 2I_y S_z \end{aligned} \quad (14.1.10)$$

である。Iスピン 90°_y パルス、Sスピン 90°_x パルスの直前で

$$\sigma_4 = -\gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) I_y - \gamma_S S_z + \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) 2I_x S_z \quad (14.1.11)$$

となり、化学シフトは再結像して消える。Iスピン 90°_y パルス後で

$$\sigma'_4 = -\gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) I_y - \gamma_S S_z - \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) 2I_z S_z$$

ついでSスピン 90°_x パルスの後

$$\sigma_5 = -\gamma_I \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) I_y + \gamma_S S_y + \gamma_I \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) 2I_z S_y \quad (14.1.12)$$

となり、平衡磁化の大きさを持つ S スピン y 磁化を除いて、(14.1.4)と同様の結果が得られる。I スピン 90°_y を 90°_{-y} パルスに変えて第2の実験を行うと

$$\sigma_5 = -\gamma_1 \cos\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)I_y + \gamma_S S_y - \gamma_1 \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)2I_z S_y \quad (14.1.13)$$

となるので、第1の実験から差し引くことにより、Sスピンの平衡磁化の寄与を消去することができる。

Sスピンの2つの磁氣的に等価なIスピン (I_1 および I_2 とし、それらの間の J 結合を0とすると)と結合している I_2 Sスピン系では、最後のIスピン 90°_y パルス、Sスピン 90°_x パルス直後(5の時点)の密度行列のSスピンに関する部分は、

$$\sigma_5 = \gamma_1 2(I_{1y} + I_{2y})S_y \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) \quad (14.1.14)$$

となる。CH₂の多重線は、1:2:1ではなく、1:0:-1となる。

Sスピンの3つの磁氣的に等価なIスピン (I_1 , I_2 , および I_3)と結合している I_3 Sスピン系では、

$$\sigma_5 = \gamma_1 2(I_{1y} + I_{2y} + I_{3y})S_y \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right) \quad (14.1.15)$$

となり、CH₃のスペクトルの多重線は1:3:3:1ではなく、1:1:-1:-1になる。

CH, CH₂, CH₃いずれの場合にも、(14.1.5)を満たすとき、Iスピン順位相y磁化から、Sスピン逆位相y磁化への磁化移動が最大になる。

14.2 INEPT におけるデカップリングと多重線

図14.4aに示すパルス系列の最後のIスピン 90°_y パルス、Sスピン 90°_x パルスの直後において、密度行列のSスピンの観測にかかわる部分は逆位相横磁化である。つまり、正味の磁化が0であるので、その時点からIスピンをデカップルすると、Sスピンの信号は消えてしまう。そこで、図14.4bに示すように、さらに τ_2 秒時間発展させ、逆位相横磁化を順位相横磁化にしてからデカップルする[2]。しかし、 τ_2 秒間に化学シフトによって時間発展するので位相が大きく回ってしまう。化学シフトによる時間発展を消去するため、中間に 180° パルスを入れたものが、図14.4cである[3]。これを再結像INEPT (refocused INEPT) という。Iスピン系、 I_2 Sスピン系、 I_3 Sスピン系のそれぞれについて、6の時点における密度行列のSスピンの観測にかかわる部分は

$$\sigma_6 = \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)\left\{\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)S_x - \cos\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)2I_z S_y\right\} \quad (14.2.1)$$

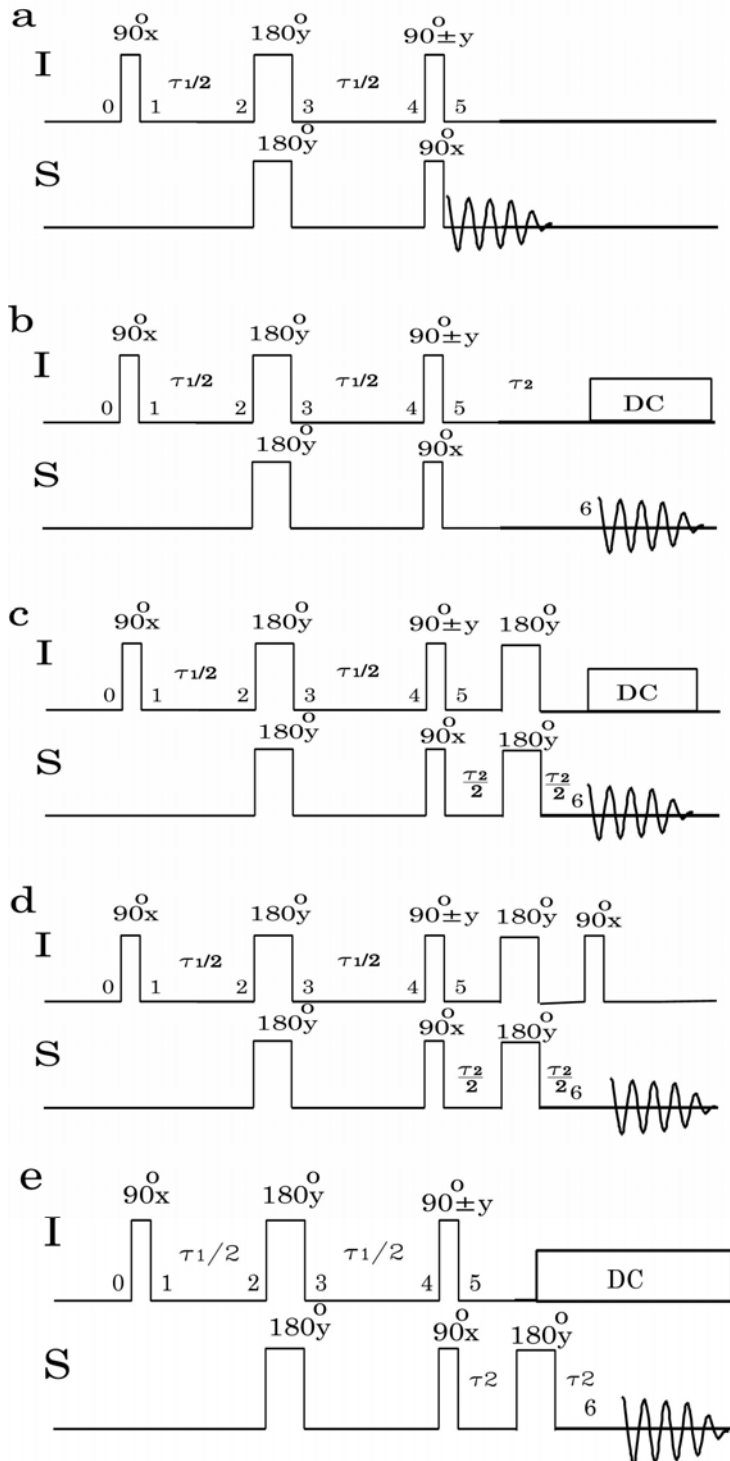


図14.4 INEPTのパルス系列．DC はデカップリングを表す．a：基本的なINEPT．b：デカップリングを行うために遅延時間 τ_2 を導入したもの．c：再結像INEPT．デカップルしたスペクトルを得る．d：INEPT⁺．正しい多重線が得られる．e：デカップルしたスペクトルを得る

I₂Sスピン系については

$$\sigma_6 = \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)\{\sin(J\tau_2)(S_x + 4I_{1z}I_{2z}S_x) - \cos(J\tau_2)2(I_{1z} + I_{2z})S_y\} \quad (14.2.2)$$

I₃Sスピン系については

$$\begin{aligned} \sigma_6 = & \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)\left\{\frac{3}{4}\left[\sin\left(\frac{3J\tau_2}{2}\right) + \sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\right]S_x \right. \\ & + \frac{1}{4}\left[3\sin\left(\frac{3J\tau_2}{2}\right) - \sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\right]4(I_{1z}I_{2z} + I_{1z}I_{3z} + I_{2z}I_{3z})S_x \\ & - \frac{1}{4}\left[3\cos\left(\frac{3J\tau_2}{2}\right) + \cos\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\right]2(I_{1z} + I_{2z} + I_{3z})S_y \\ & \left. - \frac{3}{4}\left[\cos\left(\frac{3J\tau_2}{2}\right) - \cos\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\right]8I_{1z}I_{2z}I_{3z}S_y\right\} \end{aligned} \quad (14.2.3)$$

となる[4]．デカップルすると順位相横磁化をのぞいて他の部分は消える．IS, I₂S, I₃S について、デカップルした信号強度をSとすると、 τ_2 依存性は

$$\text{IS} : S = \sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right) \quad (14.2.4)$$

$$\text{I}_2\text{S} : S = \sin(J\tau_2) = 2\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\cos\left(\frac{J\tau_2}{2}\right) \quad (14.2.5)$$

$$\text{I}_3\text{S} : S = \frac{3}{4}\left\{\sin\left(\frac{3J\tau_2}{2}\right) + \sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\right\} = 3\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\cos^2\left(\frac{J\tau_2}{2}\right) \quad (14.2.6)$$

と表すことができる．

一般にI_nSスピン系の場合、 τ_2 秒後デカップルすると、

$$\text{I}_n\text{S} : S = n\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\cos^{n-1}\left(\frac{J\tau_2}{2}\right) \quad (14.2.7)$$

になることが計算されている[4,5,6]．

図14.5はCH, CH₂, CH₃についてSの τ_2 依存性を示したものである．最大値はそれぞれ $\tau_2 = \pi/J$, $\tau_2 = \pi/2J$, $\tau_2 = \{2\sin^{-1}(1/\sqrt{3})/J\}(0.39128\pi/J)$ で得られ、その値は1, 1, $(2 \times 1.1547)/\sqrt{3}$ である． τ_2 をそれぞれ $\pi/2J$, $2\pi/2J$, $3\pi/2J$ としたときのSの値を表14.1に示す．

τ_2 を $\pi/2J$ として測定すると、CH, CH₂, CH₃のいずれの信号も同じ向きに、 $2\pi/2J$ では、CHのみが観測され、 $3\pi/2J$ の場合にはCH, CH₃が同じ向きに、CH₂が逆向きに現れる． $\tau_2 = \pi/2J$ で測定したスペクトルから、 $\tau_2 = 3\pi/2J$ で測定したスペクトルを差

し引くことによって, CH_2 のみのスペクトルがえられる. このような操作をスペクトルの編集 (spectrum editing) という. 実際には, CH , CH_2 , CH_3 によって J の値が異なるので, 完全に編集ができるわけではない. 再結像 INEPT のパルス系列でデカップリングをおこなわないで $\tau_2 = \pi/2J$ として測定すると, 異常な強度分布と歪んだ位相を持つ多重線になる. CH は $2I_z S_y$ のために位相が歪んだ二重線になり, CH_2 の三重線は $4I_{1z} I_{2z} S_x$ のために強度分布が $1:0:1$ になる. CH_3 の四重線についても, 異常な強度分布を示し,

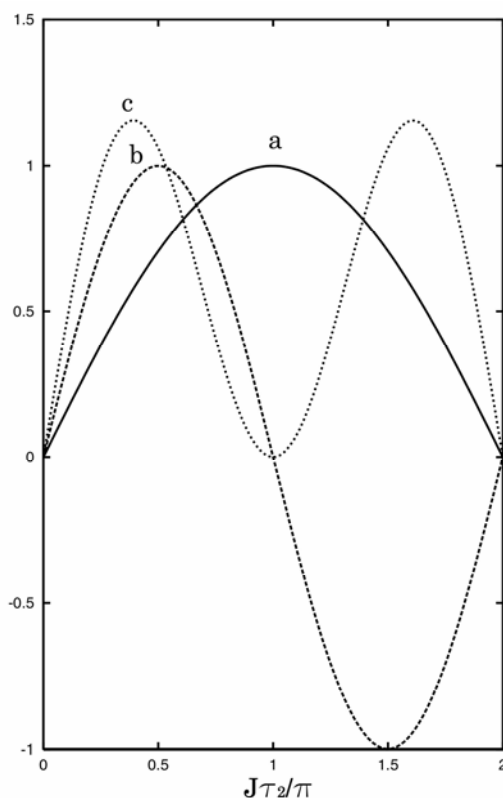


図14.5 CH , CH_2 , CH_3 に対するデカップリングした再結像 INEPT の強度の τ_2 依存性. $J\tau_2/\pi$ の関数として示す. a: CH ; b: CH_2 ; c: CH_3

表14.1 デカップルした CH , CH_2 , CH_3 の信号強度の τ_2 依存性 (再結像 INEPT) および θ 依存性 (DEPT)

	$\pi/2J$ / 45°	$2\pi/2J$ / 90°	$3\pi/2J$ / 135°
CH	0.707	1	0.707
CH_2	1	0	-1
CH_3	0.707	0	0.707

かつ、正しい位相のスペクトルにならない。このような多重線の異常を回避するために、データ取得直前にIスピンの 90°_x パルスを加えたものがINEPT⁺である[4]。6の時点での密度行列のSスピンの観測にかかわる部分は、ISスピン系、I₂Sスピン系、I₃Sスピン系のそれぞれについて

$$\text{IS} : \sigma = \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)S_x \quad (14.2.8)$$

$$\text{I}_2\text{S} : \sigma = \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)2\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\cos\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)S_x \quad (14.2.9)$$

$$\text{I}_3\text{S} : \sigma = \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)3\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)\cos^2\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)S_x \quad (14.2.10)$$

となる。スペクトル全体にわたって位相を正しく合わせることができ、それぞれの多重線も正しい強度分布を示す。しかし、これらのスピン系が混在するとき、各スピン系の強度を等しくすることは不可能である。差が最も少なくなるような τ_2 の値は $\tau_2 = 0.612\pi/J$ で、そのとき、ISスピン系、I₂Sスピン系、I₃Sスピン系の強度比は、0.820 : 0.939 : 0.807である。

Iスピンをデカップルしたスペクトルを得るには、図14. 2eのパルス系列を用いてもよい。Iスピン 90°_y パルス、Sスピン 90°_x パルスのあと τ_2 秒待って、Sスピンに 180° パルスを加え、Iスピンはこの時点からデカップルして、さらに τ_2 秒後からFIDを取得する。

14.3 DEPT

磁化移動により強度を増強して正しい強度分布の多重線を得るためには、INEPTを改良した、より複雑なパルス系列のINEPT⁺を用いなければならないことを述べた。ここでは、正しい強度分布が得られるDEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) [8]と呼ばれる、より単純な、別のパルス系列を考える。磁化移動の前の準備段階で2スピンコヒーレンスが作られることを述べた。DEPTはこれを積極的に利用する。図14. 6にパルス系列を示す。

高周波磁場の周波数がIスピン、Sスピンともに共鳴の中心に設定すると、化学シフトによる時間発展を考慮する必要がないので、Iスピン、Sスピンに加える 180° パルスを見捨てて考える。Iスピン 90°_x パルスのあと $t_1 = \pi/J$ の時点(図14. 6の2の時点)まで時間発展させると、Sスピンに関して逆位相のIスピン x 磁化になる。

$$\text{IS} : \quad 2I_x S_z$$

$$\text{I}_2\text{S} : \quad 2I_{1x} S_z + 2I_{2x} S_z$$

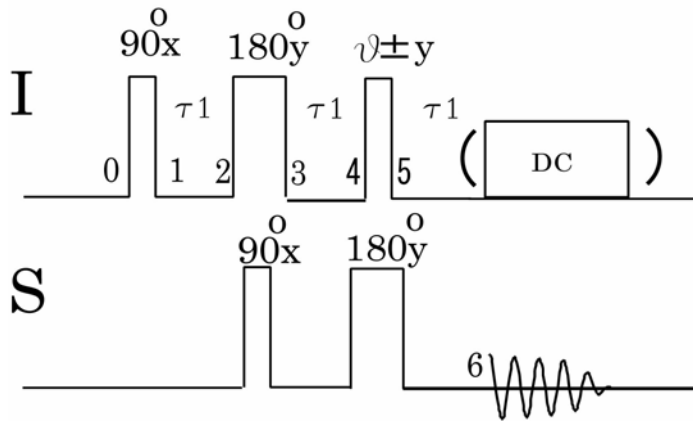


図14.6 DEPTのパルス系列

$$I_3S : 2I_{1x}S_z + 2I_{2x}S_z + 2I_{3x}S_z$$

ここで、Sスピン90°xパルスを加え、2スピンコヒーレンスへ変換する(3の時点)。

$$IS : -2I_xS_y$$

$$I_2S : -2I_{1x}S_y - 2I_{2x}S_y$$

$$I_3S : -2I_{1x}S_y - 2I_{2x}S_y - 2I_{3x}S_y$$

さらに、 $t_1 = \pi/J$ の間、時間発展させて、4の時点で、2スピンコヒーレンスを含む項のみを選び出す。

$$IS : -2I_xS_y$$

$$I_2S : -4I_{1z}I_{2x}S_x - 4I_{1x}I_{2z}S_x$$

$$I_3S : -8I_{1z}I_{2z}I_{3x}S_y - 8I_{1z}I_{2x}I_{3z}S_y - 8I_{1x}I_{2z}I_{3z}S_y$$

ISスピン系では、IスピンとSスピンの2スピンコヒーレンス、I₂S系では、I₁スピンに関して逆位相のI₂スピンとSスピンの2スピンコヒーレンスおよびI₂スピンに関して逆位相のI₁スピンとSスピンの2スピンコヒーレンス、I₃S系では、I₁スピンとI₂スピンに関して逆位相のI₃スピンとSスピンの2スピンコヒーレンス、I₁スピンとI₃スピンに関して逆位相のI₂スピンとSスピンの2スピンコヒーレンス、および、I₂スピンとI₃スピンに関して逆位相のI₁スピンとSスピンの2スピンコヒーレンスである。

Iスピン θ パルスを加えると、5の時点で、観測可能なSスピンに関する項として、IS系では、Iスピンに関して逆位相のSスピンの1スピンコヒーレンス、I₂S系では、I₁、I₂の両スピンに関して逆位相のSスピンの1スピンコヒーレンス、I₃S系では、I₁、I₂、I₃の3スピンに関して逆位相のSスピンの1スピンコヒーレンスが生成される。

$$\text{IS : } \quad \sin(\theta) \quad 2I_z S_y$$

$$\text{I}_2\text{S : } \quad \sin(2\theta) \quad 4I_{1z}I_{2z}S_x$$

$$\text{I}_3\text{S : } \quad 3\sin(\theta)\cos^2(\theta) \quad 8I_{1z}I_{2z}I_{3z}S_y$$

さらに、 $t_1 = \pi/J$ の間、時間発展させ、6の時点で、これらは

$$\text{IS : } \quad -\sin(\theta) \quad S_x \quad (14.3.1a)$$

$$\text{I}_2\text{S : } \quad -\sin(2\theta) \quad S_x \quad (14.3.1b)$$

$$\text{I}_3\text{S : } \quad -3\sin(\theta)\cos^2(\theta) \quad S_x \quad (14.3.1c)$$

となり、すべてSスピン順位相横磁化になる。したがって、正しい強度分布をもつ、位相のそろった多重線が得られる。DEPTの名前はここからきている。また、この時点からIスピンをデカップルすることが可能である。デカップルしたSスピン信号の強度は

$$\text{IS : } \quad \sin(\theta) \quad (14.3.2a)$$

$$\text{I}_2\text{S : } \quad \sin(2\theta) \quad (14.3.2b)$$

$$\text{I}_3\text{S : } \quad 3\sin(\theta)\cos^2(\theta) \quad (14.3.2c)$$

となり、INEPTの場合と同じような依存性を示すことに注意しよう[4, 8]。 θ を 45° 、 90° 、 135° にしたときの、CH、CH₂、CH₃の強度を表13.1に示す。 θ を 45° にして測定すると、CH、CH₂、CH₃のすべてが上向き、 θ を 90° にすると、CHのみが観測され、 θ を 135° にすると、CHとCH₃が上向き、CH₂が下向きに現れる。

化学シフトのオフセットの効果を再結像するために、Iスピン 180°_y パルス、Sスピン 180°_y パルスを挿入する。Iスピン 180°_y パルスのために、それ以降の符号が逆転する。Iスピン θ パルスの位相が $+y$ と $-y$ の時のFIDを引き算することにより、Sスピンの熱平衡磁化を消去する。

FID取得直前の6の時点における密度行列のSスピンの観測にかかわる部分を以下に示す[5]。

IS :

$$\sin^2(\pi J t_1) \sin(\theta) S_x - \sin(\pi J t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\theta) 2I_z S_y \quad (14.3.3a)$$

I_2S :

$$\begin{aligned}
 & \{\sin^4(\pi J t_1) \sin(2\theta) + 2 \sin^2(\pi J t_1) \cos^2(\pi J t_1) \sin(\theta)\} S_x \\
 & - \{\sin^2(\pi J t_1) \cos^2(\pi J t_1) \sin(2\theta) - 2 \sin^2(\pi J t_1) \cos^2(\pi J t_1) \sin(\theta)\} 4 I_{1z} I_{2z} S_x \\
 & - \{\sin^3(\pi J t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(2\theta) + \sin(\pi J t_1) \cos^3(\pi J t_1) \sin(\theta) \\
 & - \sin^3(\pi J t_1) \cos(\pi J t_1) \sin(\theta)\} 2(I_{1z} + I_{2z}) S_y
 \end{aligned}
 \tag{14.3.3b}$$

I_3S :

$$\begin{aligned}
 & 3\left\{\frac{1}{4}\right\}[\sin(3\theta) + \sin(\theta)] \sin^6(\pi J t_1) + \sin(2\theta) \sin^4(\pi J t_1) \cos^2(\pi J t_1) \\
 & + \sin(\theta) \sin^2(\pi J t_1) \cos^4(\pi J t_1)\} S_x \\
 & - \left\{\left[\left(\frac{3}{4}\right) \sin(3\theta) + 2 \sin(2\theta) + \left(\frac{7}{4}\right) \sin(\theta)\right] \sin^4(\pi J t_1) \cos^2(\pi J t_1) \right. \\
 & + [\sin(2\theta) - 2 \sin(\theta)] \sin^2(\pi J t_1) \cos^4(\pi J t_1)\} 4(I_{1z} I_{2z} + I_{1z} I_{3z} + I_{2z} I_{3z}) S_x \\
 & + \left\{\left[\left(\frac{3}{4}\right) \sin(3\theta) - \sin(2\theta) + \left(\frac{3}{4}\right) \sin(\theta)\right] \sin^5(\pi J t_1) \cos(\pi J t_1) \right. \\
 & + 2[\sin(2\theta) - \sin(\theta)] \sin^3(\pi J t_1) \cos^3(\pi J t_1) \\
 & + \sin(\pi J t_1) \cos^5(\pi J t_1)\} 2(I_{1z} + I_{2z} + I_{3z}) S_y \\
 & + 3\left\{\left[\left(\frac{1}{4}\right) \sin(3\theta) - \sin(2\theta) + \left(\frac{5}{4}\right) \sin(\theta)\right] \sin^3(\pi J t_1) \cos^3(\pi J t_1)\right\} 8 I_{1z} I_{2z} I_{3z} S_y
 \end{aligned}
 \tag{14.3.3c}$$

14.4 J 交差分極

多数のIスピンと希薄なSスピンの間に双極子-双極子相互作用のある固体では、Hartmann-Hahnの条件を満たすとき、IスピンからSスピンへ磁化移動がおこることを述べた。これは熱力学的な過程として、スピン温度の概念を用いて説明された。これはインコヒーレントな磁化移動である。しかし、液体においてJ結合によるスペクトルの分裂がおこる場合、あるいは、固体においても双極子-双極子相互作用によるスペクトルの分裂が明確に観測される場合には、Hartmann-Hahnの条件を満たすとき、同様に磁化移動がおこる。この場合はコヒーレントな磁化移動である[9]。液体ではJ結合を通して起こるので、J交差分極(J cross-polarization)という[10]。Ernstらはこれをコヒーレンス移動(coherence transfer)と呼んだ[11]。J交差分極のためのパルス系列は、図14.7

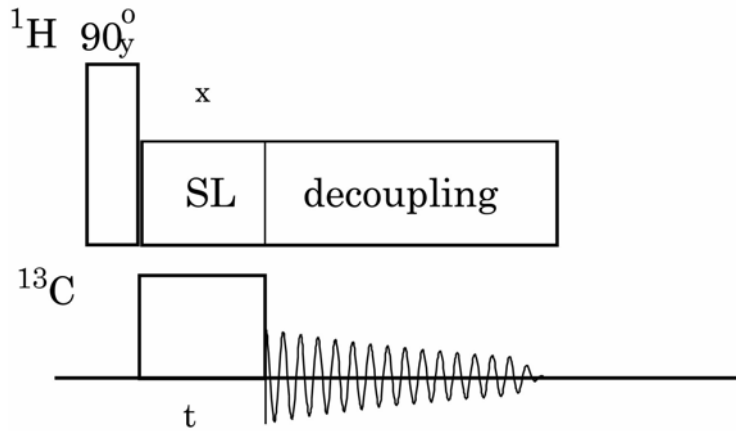


図14.7 J交差分極による磁化移動のパルス系列

に示すように，基本的には固体の場合と同じである．ここでは異種核のISピン系について，IスピンからSスピンへの磁化移動を考えてみよう．系のハミルトニアンを

$$H = H_0 + H_{\text{int}} \quad (14.4.1a)$$

$$H_0 = \hbar\omega_{0I}I_Z + \hbar\omega_{0S}S_Z \quad (14.4.1b)$$

$$H_{\text{int}} = \hbar J I_Z S_Z \quad (14.4.1c)$$

と書く．ここで， $\omega_{0I} = -\gamma_I B_0$ ， $\omega_{0S} = -\gamma_S B_0$ は，それぞれIスピン，Sスピンのラーモア周波数である．

Iスピンに 90° パルスを加え，Iスピンの高周波磁場の位相を 90° ずらし，Sスピンのも ω_S の周波数の高周波磁場を加える．2つの周波数は充分はなれており，それぞれの高周波磁場はそれぞれのスピンのにのみ作用すると仮定すると，高周波磁場との相互作用のハミルトニアンは

$$H_{rf} = 2\hbar\omega_{1I}I_X \cos\omega_I t + 2\hbar\omega_{1S}S_X \cos\omega_S t \quad (14.4.2)$$

したがって，交差時間の間，全ハミルトニアン

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_{rf} \quad (14.4.3)$$

のもとで時間発展する．ここでユニタリ変換

$$R_0 = \exp\{i(\omega_I I_z + \omega_S S_z)t\} \quad (14.4.4)$$

によって，Iスピン，Sスピンそれぞれの高周波磁場の周波数で回転する回転座標系へ変換する．回転座標系の密度行列は

$$\sigma = R_0 \rho R_0^{-1}$$

また，回転座標系におけるハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H^* &= R_0 H R_0^{-1} - \hbar \omega_1 I_z - \hbar \omega_S S_z \\
 &= \hbar(\omega_{01} - \omega_1) I_z + \hbar(\omega_{0S} - \omega_S) S_z + \hbar \omega_{11} I_x + \hbar \omega_{1S} S_x + \hbar J I_z S_z
 \end{aligned}
 \tag{14.4.5}$$

である。

高周波磁場パルスを加える前，Iスピン系は温度 T で熱平衡にあり，Sスピン系は飽和しているとする，高磁場近似と高温近似のもとで，密度行列は

$$\rho_0 = \frac{1}{Tr\{\rho\}} \left(1 - \frac{\hbar \omega_{01} I_z}{kT} \right)$$

である。Iスピンに 90°_y パルスを加えると，高周波磁場の周波数 ω_1 で回転する回転座標系において磁化は x 方向を向くので，

$$\sigma(0) = \frac{1}{Tr\{\rho\}} \left(1 - \frac{\hbar \omega_{01} I_x}{kT} \right)$$

となる。1は以下の計算に関係がないので無視すると，初期状態における密度行列は

$$\sigma(0) = \alpha \omega_{01} I_x \tag{14.4.6a}$$

$$\alpha = -\frac{\hbar}{Tr\{\rho\} kT} \tag{14.4.6b}$$

である。ここで

$$\tan \theta_1 = \left(\frac{\omega_{11}}{\Delta \omega_1} \right), \quad \Delta \omega_1 = \omega_{01} - \omega_1 \tag{14.4.7a}$$

$$\tan \theta_S = \left(\frac{\omega_{1S}}{\Delta \omega_S} \right), \quad \Delta \omega_S = \omega_{0S} - \omega_S \tag{14.4.7b}$$

とおき，ユニタリ変換

$$R_1 = \exp(-i\theta_1 I_y) \exp(-i\theta_S S_y)$$

で，Iスピンの y 軸の周りに θ_1 ，Sスピンの y 軸の周りに θ_S 回転して，Iスピン，Sスピンそれぞれの有効磁場の方向を z' にした座標系（tilt系）に変換する。

$$\sigma_{tilt} = R_1 \sigma R_1^{-1}$$

新しい座標系で表したハミルトニアンは H_{tilt}^* は

$$\begin{aligned}
 H_{tilt}^* &= R_1^{-1} H^* R_1 \\
 &= \hbar \beta_1 I_{z'} + \hbar \beta_S S_{z'} + \hbar J \left\{ \cos \theta_1 \cos \theta_S I_{z'} S_{z'} + \frac{1}{4} \sin \theta_1 \sin \theta_S (I^+ S^- + I^- S^+) \right. \\
 &\quad - \frac{1}{2} \cos \theta_1 \sin \theta_S I_{z'} (S^+ + S^-) - \frac{1}{2} \sin \theta_1 \cos \theta_S (I^+ + I^-) S_{z'} \\
 &\quad \left. + \frac{1}{4} \sin \theta_1 \sin \theta_S (I^+ S^+ + I^- S^-) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{14.4.8}$$

ここで

$$\beta_1 = \{\Delta\omega_1^2 + \omega_{11}^2\}^{1/2} \quad (14.4.9a)$$

$$\beta_S = \{\Delta\omega_S^2 + \omega_{1S}^2\}^{1/2} \quad (14.4.9b)$$

である．ハミルトニアン(14.4.8) の 2 行目以降は非対角項を与えるので，高周波磁場の大きさが充分大きく， ω_{11} ， $\omega_{1S} \gg |J|$ の時には，

$$H_{ilt}^* = \hbar\beta_1 I_z' + \hbar\beta_S S_z' + \hbar J \left\{ \cos\theta_1 \cos\theta_S I_z' S_z' + \frac{1}{4} \sin\theta_1 \sin\theta_S (I'^+ S'^- + I'^- S'^+) \right\} \quad (14.4.10)$$

と近似してよい．回転座標系におけるエネルギーの固有値は

$$E_1 = \frac{1}{2} \hbar(\beta_1 + \beta_S) + \frac{1}{4} J \cos\theta_1 \cos\theta_S \quad (14.4.11a)$$

$$E_2 = -\frac{1}{4} J \sin\theta_1 \sin\theta_S + q \quad (14.4.11b)$$

$$E_3 = -\frac{1}{4} J \sin\theta_1 \sin\theta_S - q \quad (14.4.11c)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2} \hbar(\beta_1 + \beta_S) + \frac{1}{4} J \cos\theta_1 \cos\theta_S \quad (14.4.11d)$$

ここで

$$q = \frac{1}{2} \hbar \left\{ (\beta_1 - \beta_S)^2 + \left(\frac{1}{2} J \sin\theta_1 \sin\theta_S \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (14.4.11e)$$

である．

共鳴の条件を正確に満たす場合を考える．ハミルトニアンは

$$H_{ilt}^* = \hbar\omega_{11} I_z' + \hbar\omega_{1S} S_z' + \hbar \frac{J}{4} (I'^+ S'^- + I'^- S'^+) \quad (14.4.12)$$

初期状態の密度行列は

$$\sigma_{ilt}(0) = -\alpha\omega_0 I_z' \quad (14.4.13)$$

である．

ここで単一遷移演算子 (single transition operator)

$$I_z^{(14)} = \frac{1}{2} (I_z' + S_z') , \quad I_z^{(23)} = \frac{1}{2} (I_z' - S_z') , \quad I_x^{(23)} = \frac{1}{2} (I'^+ S'^- + I'^- S'^+)$$

$$I_y^{(23)} = \frac{-i}{2} (I'^+ S'^- - I'^- S'^+) \quad (14.4.14)$$

を導入する． $I_z^{(14)}$ はエネルギー準位 1 - 4 間の 2 量子遷移， $I_z^{(23)}$ 等はエネルギー準位 2

3間の0量子遷移の演算子である． $I_x^{(23)}$ ， $I_y^{(23)}$ ， $I_z^{(23)}$ はスピン演算子の一般的な交換関係

$$[I_\alpha^{(23)}, I_\beta^{(23)}] = iI_\gamma^{(23)} \quad (14.4.15)$$

を満たす．これらを用いて書き直すと

$$H_{\text{tilt}}^* = \hbar(\omega_{11} + \omega_{1S})I_z^{(14)} + \hbar(\omega_{11} - \omega_{1S})I_z^{(23)} + \hbar\frac{J}{2}I_x^{(23)} \quad (14.4.16)$$

$$\sigma_{\text{tilt}}(0) = -\alpha\omega_{01}(I_z^{(14)} + I_z^{(23)}) \quad (14.4.17)$$

$I_z^{(14)}$ ，つまり $\frac{1}{2}(I_z + S_z)$ はハミルトニアンと可換なので，時間について不変（運動の恒量）である．したがって，密度行列の $I_z^{(23)}$ の部分のみが時間発展する．ハミルトニアン $I_z^{(14)}$ の項を除いた部分は，図14.8に示すように，0量子コヒーレンスの有効磁場まわりの歳差運動なので，第3章2節で示した磁化（1量子コヒーレンス）の歳差運動と同様と考え，(3.2.13)から

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tilt}}(\tau) &= -\alpha\omega_{01}I_z' \\ &= -\alpha\omega_{01}\{I_z^{(14)} + a_z^{(23)}(\tau)I_z^{(23)} + a_x^{(23)}(\tau)I_x^{(23)} + a_y^{(23)}(\tau)I_y^{(23)}\} \\ a_z^{(23)}(\tau) &= \cos^2\phi + \sin^2\phi\cos\left(\frac{J\tau}{2}\right) \\ a_x^{(23)}(\tau) &= \sin\phi\cos\phi\left\{1 - \cos\left(\frac{J\tau}{2}\right)\right\} \\ a_y^{(23)}(\tau) &= -\sin\phi\sin\left(\frac{J\tau}{2}\right) \\ \tan\phi &= \frac{J/2}{\omega_{11} - \omega_{1S}} \end{aligned} \quad (14.4.18)$$

となることがわかる．

Sスピンの横磁化は，tilt系では S_z と密度行列のトレースである．Sスピンの磁化は

$$M_{xS} = -\alpha\omega_{01}\text{Tr}\left\{S_z' \frac{1}{2}(1 - a_z^{(23)})S_z'\right\} \quad (14.4.19)$$

となり， ω_{0S} でなく ω_{01} に比例するので，信号は増強される．交差時間 τ 秒経過した後の磁化移動は

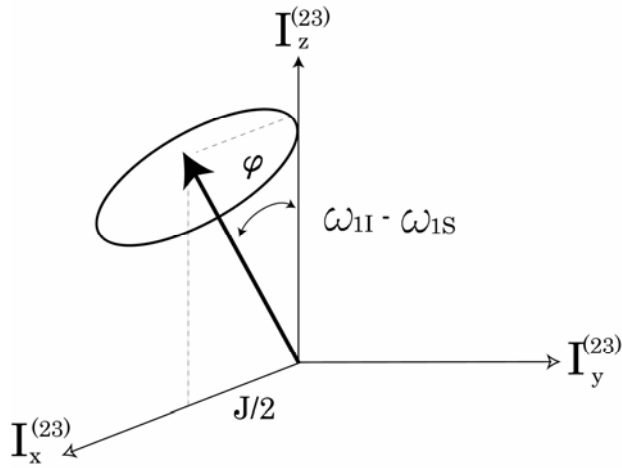


図14.8 0量子遷移に関する単一遷移演算子の有効磁場の周りの歳差運動

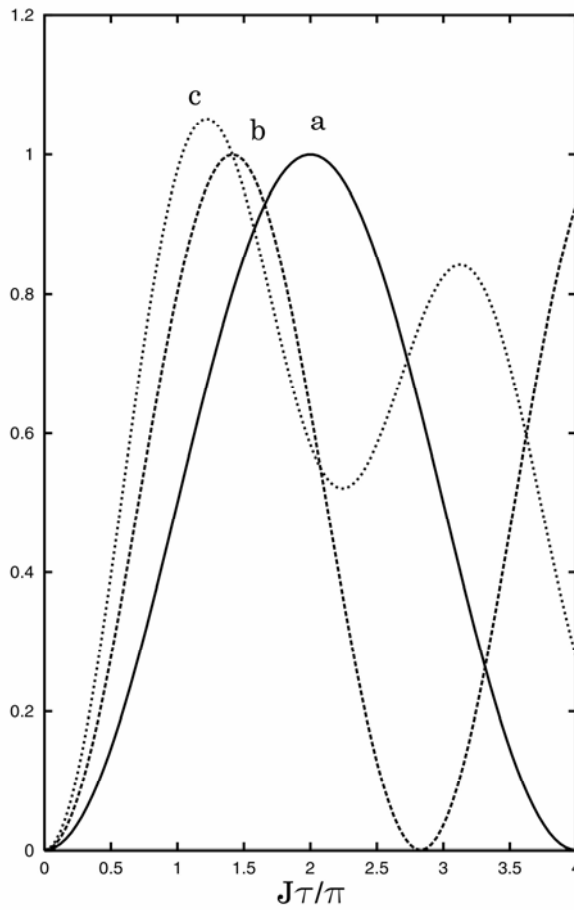


図14.9 J 交差分極による磁化移動の混合時間依存性. $J\tau/\pi$ の関数として示す. a : IS ; b : I_2S ; c : I_3S

$$S = \frac{1}{2}(1 - a_z^{(23)}) = \sin^2 \phi \sin^2 \left(\frac{J\tau}{4} \right) \quad (14.4.20)$$

と表すことができる。Hartmann-Hahnの条件 ($\omega_{11} = \omega_{1S}$) を満たすとき, $\phi = \pi/2$ で, 最大の磁化移動が得られる。 $I_z + S_z$ が一定なので, 磁化はIスピンとSスピンの間でやり取りされる。

同様に, I_2S , I_3S についても計算されていて[10],

$$I_2S : S = \sin^2 \left(\frac{\sqrt{2}}{4} J\tau \right) \quad (14.4.21)$$

$$I_3S : S = \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{1}{4} J\tau \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{4} J\tau \right) + \frac{1}{4} \sin^2 \left(\frac{1}{2} J\tau \right) \quad (14.4.22)$$

である。図14.9にIスピンからSスピンへの J 交差分極による磁化移動を示す。

文献

- 1) G. A. Morris and R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 760(1979).
- 2) G. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 428(1980).
- 3) D. P. Burum and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39**, 163(1980).
- 4) O. W. Sørensen and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **51**, 477(1983).
- 5) D. M. Doddrell, D. T. Pegg, W. Brooks, and M. R. Bendall, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 727(1981).
- 6) D. M. Doddrell, D. T. Pegg, W. Brooks, and M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **44**, 32(1981).
- 7) D. M. Doddrell, D. T. Pegg, and M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48**, 323(1982).
- 8) D. T. Pegg, D. M. Doddrell, and M. R. Bendall, *J. Chem. Phys.* **77**, 2747(1982).
- 9) S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042(1962).
- 10) R. D. Bertrand, W. B. Moniz, A. N. Garroway, and, G. C. Chingas, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5227(1978).
- 11) A. A. Maudsley, L. Müller, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **28**, 463(1977).

第 15 章 2 次元 NMR - ^1H

15.1 J - 分解 2 次元 NMR

通常の NMR (1 次元 NMR) スペクトルは、横軸に周波数を取り、縦軸に共鳴の強度をとって表示されるが、2 次元 NMR では、2 つの周波数軸をとってスペクトルを表示する[1]。したがって、スペクトルは 3 次的に表示されるので、多くの場合、等高線で表す。立体的に見せるために、スタックプロット (stacked plot) という表示法もあるが、精度の高い議論には向かない。2 つの周波数軸として何を選ぶかによって、色々な 2 次元 NMR が可能である。

2 つの周波数は、2 つの時間変数に対するフーリエ変換の周波数変数である。そのうちの 1 つの時間変数は、通常の 1 次元 NMR と同じく、FID の時間依存性を表す時間変数 (t_2) である。この時間変数の座標軸を実時間軸ともいう。FID にもう 1 つの時間依存性 (t_1) を導入して、これら 2 つの時間変数 (t_1, t_2) に対応するフーリエ変換の 2 つの周波数変数が周波数軸になる。

2 次元 NMR 測定的时间経過を、図 15. 1 に示すように 4 つの時間領域、すなわち、準備期 (preparation period)、発展期 (evolution period)、混合期 (mixing period)、検出期 (detection period) に分割する[1,2]。準備期はそれに続く発展期の初期状態を作るために必要で、ここでコヒーレンスが作られる。発展期では、ハミルトニアン $H^{(1)}$ のもとで、準備期で作られたコヒーレンスが時間発展する。混合期では、発展期におけるコヒーレンスの最後の状態を、1 量子コヒーレンス (観測可能な磁化) に変換する。検出期では、発展期の情報が書き込まれた 1 量子コヒーレンスを、ハミルトニアン $H^{(2)}$ のもとで検出する。

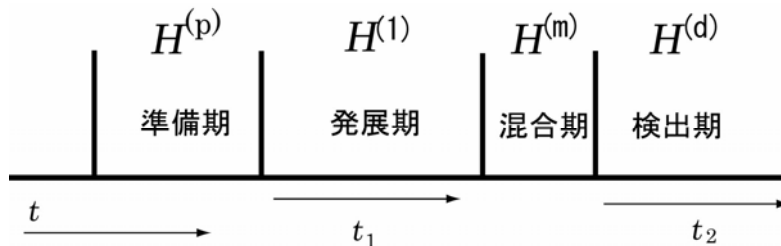


図 15. 1 2 次元 NMR 測定的时间経過。 $H^{(p)}$, $H^{(1)}$, $H^{(m)}$, および $H^{(2)}$ は、それぞれ、準備期、発展期、混合期、および、検出期におけるハミルトニアンである。 t_1 , t_2 は、それぞれ、発展期、検出期の時間変数である

準備期でどのようなコヒーレンスを作るか、発展期でそれをどのようなハミルトニアンのもとで時間発展させるか、混合期でどのようなコヒーレンスを 1 量子コヒーレンスに変換するか、検出期でどのようなハミルトニアンのもとで検出するか、などさまざまな状況のもとでさまざまな 2 次元 NMR が可能である。発展期に時間発展するコヒーレンスは 1 量子コヒーレンスである必要はなく、たとえば、これが 2 量子コヒーレンスの場合には、2 量子コヒーレンスの 2 次元 NMR になる。

まず、 J -分解 2 次元 NMR の説明から始めよう[3]。これは、通常の 1 次元スペクトルの周波数軸に混ざり合っている化学シフトと J 結合定数の 2 つのパラメータを 2 次的に分離、分解するものである。

J -分解 2 次元 NMR は第 1 2 章 1 節で述べた J スペクトルを拡張したものとみることができる。図 15.2 に測定の基本的なパルス系列を示す。パルス系列は図 12.1 に示したスピンエコー法と同じである。準備期は平衡磁化を得るための待ち時間 (PD) とそれに続く 90° パルスである (ここでは位相を y とした)。時間間隔 t_1 の発展期は、中間に再結像用の 180°_x パルスをはさんで、前半が化学シフトの発散、後半が収斂の部分からなる。FID がエコーとして現れ、エコーの中心以降が検出期となる。エコーには発展期の情報が含まれており、特に混合期を必要としない。

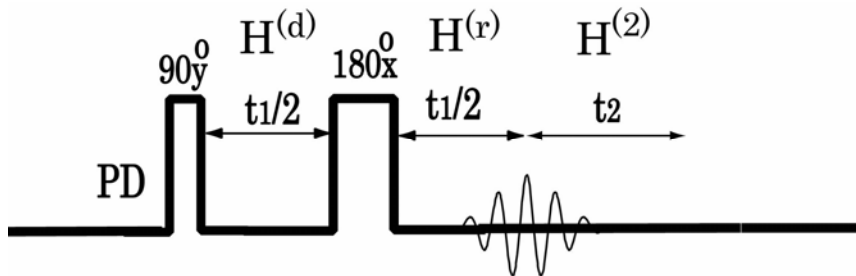


図 15.2 同種核 J -分解 2 次元 NMR 測定の基本パルス系列。PD は待ち時間、 $H^{(d)}$ 、 $H^{(r)}$ 、および $H^{(2)}$ は、それぞれ、発展期 (発散)、発展期 (収斂)、および検出期におけるハミルトニアンである。 90° パルスと 180° パルスの間の時間間隔を $t_1/2$ 、 180° パルスとデータ取得までの時間間隔を $t_1/2$ 、データ取得の時間を t_2 とする

J -分解 2 次元 NMR スペクトルを、スピン $1/2$ の系について、Kumar にしたがって説明しよう[4]。 90°_y パルスによって作られた横磁化の x 成分は、ハミルトニアン $H^{(d)}$ のもとで時間発展 (発散) した後、時刻 $t_1/2$ で再結像のための非選択的な 180°_x パルスで反転し、さらに $t_1/2$ の間ハミルトニアン $H^{(r)}$ のもとで時間発展 (収斂) して、最後に、ハミルトニアン $H^{(2)}$ のもとで検出される。信号の複素振幅 $s^*(t_1, t_2)$ は巨視的横磁化に比例するので

$$\begin{aligned}
s^*(t_1, t_2) &= Tr\{(F_x + iF_y)\sigma(t_1, t_2)\} \\
&= Tr\{(F_x + iF_y)\exp(-\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})\exp(-\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})\exp(-i\pi F_x)\exp(-\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})F_x \\
&\quad \exp(\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})\exp(i\pi F_x)\exp(\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})\exp(\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})\} \quad (15.1.1)
\end{aligned}$$

と書くことができる．ここで

$$F_x = \sum_j I_{jx}, \quad F_y = \sum_j I_{jy}$$

は全スピンの x および y 成分である．すべてのスピンの $1/2$ の場合には

$$\exp(i\pi I_{kx}) = 2iI_{kx}$$

であるので

$$\exp(i\pi F_x) = \prod_{k=1}^N (2iI_{kx}) = i^N P_x \quad (15.1.2)$$

ここで、 P_x は N 個のパウリ行列 σ_x の直積である． P_x の行列要素は反転した状態間でのみ 1 で、その他は 0 であるので、反転演算子と呼ばれる．トレースは積の順序を循環的に変えても不変なので、

$$\begin{aligned}
s^*(t_1, t_2) &= Tr\{\exp(\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})\exp(\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})(F_x + iF_y)\exp(-\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar}) \\
&\quad \exp(-\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})P_x \exp(-\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})F_x \exp(\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})P_x\} \quad (15.1.3)
\end{aligned}$$

となる．

$$[H^{(d)}, H^{(r)}] = [H^{(r)}, H^{(2)}] = [H^{(2)}, H^{(d)}] = 0$$

のときには、 $H^{(d)}$ 、 $H^{(r)}$ 、 $H^{(2)}$ を同時対角化する固有状態が存在する．¹H の J -分解 NMR の場合

$$H^{(d)} = H^{(r)} = H^{(2)} = \hbar(\sum_i \omega_i I_{iz} + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \quad (15.1.4)$$

であるので、 k, l, m, n で上のハミルトニアン固有状態を指定すると、

$$\begin{aligned}
s^*(t_1, t_2) &= \sum_{kl, mn} \{(F_x + iF_y)_{kl}(P_x)_{lm}(F_x)_{mn}(P_x)_{nk} \exp[\frac{i}{\hbar}(E_k^{(2)} - E_l^{(2)})t_2] \\
&\quad \times \exp[\frac{i}{\hbar}(E_k^{(r)} - E_l^{(r)})\frac{t_1}{2}]\exp[\frac{i}{\hbar}(E_n^{(r)} - E_m^{(r)})\frac{t_1}{2}]\} \quad (15.1.5a) \\
&= \sum_{kl, mn} s_{kl, mn}^*(t_1, t_2)
\end{aligned}$$

と書くことができる．ここで

$$s_{kl,mn}^*(t_1, t_2) = Z_{kl,mn} \exp(i\omega_{kl}^{(2)} t_2) \exp[i(\omega_{kl}^{(r)} - \omega_{mn}^{(d)}) t_1 / 2] \quad (15.1.5b)$$

$$Z_{kl,mn} = (F_x + iF_y)_{kl} (F_x)_{mn} (P_x)_{lm} (P_x)_{nk} \quad (15.1.5c)$$

$$\omega_{kl}^{(2)} = \frac{1}{\hbar} (E_k^{(2)} - E_l^{(2)}) \quad (15.1.5d)$$

$$\omega_{kl}^{(r)} = \frac{1}{\hbar} (E_k^{(r)} - E_l^{(r)}) \quad (15.1.5e)$$

$$\omega_{mn}^{(d)} = \frac{1}{\hbar} (E_m^{(d)} - E_n^{(d)}) \quad (15.1.5f)$$

緩和の効果を考慮すると

$$s_{kl,mn}^*(t_1, t_2) = Z_{kl,mn} \exp[(i\omega_{kl}^{(2)} - 1/T_{2kl}^{(2)}) t_2] \exp[(i\omega_{kl}^{(r)} - 1/T_{2kl}^{(r)}) t_1 / 2] \\ \times \exp[-(i\omega_{mn}^{(d)} + 1/T_{2mn}^{(d)}) t_1 / 2] \quad (15.1.6)$$

となる．

フーリエ変換 $S_{kl,mn}^*(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty s_{kl,mn}^*(t_1, t_2) \exp(-i\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2) dt_1 dt_2$ は

$$S_{kl,mn}^*(\omega_1, \omega_2) = Z_{kl,mn} [a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - id_{kl}^{(2)}(\omega_2)] [a_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1) - id_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1)] \quad (15.1.7)$$

と表すことができる．ここで

$$a_{kl}^{(2)}(\omega_2) = \frac{1/T_{2kl}^{(2)}}{(\omega_2 - \omega_{kl}^{(2)})^2 + 1/(T_{2kl}^{(2)})^2} \quad (15.1.8a)$$

$$d_{kl}^{(2)}(\omega_2) = \frac{(\omega_2 - \omega_{kl}^{(2)})}{(\omega_2 - \omega_{kl}^{(2)})^2 + 1/(T_{2kl}^{(2)})^2} \quad (15.1.8b)$$

$$a_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1) = \frac{1/T_{2kl,mn}^{(1)}}{(\omega_1 - \omega_{kl,mn}^{(1)})^2 + 1/(T_{2kl,mn}^{(1)})^2} \quad (15.1.8c)$$

$$d_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1) = \frac{(\omega_1 - \omega_{kl,mn}^{(1)})}{(\omega_1 - \omega_{kl,mn}^{(1)})^2 + 1/(T_{2kl,mn}^{(1)})^2} \quad (15.1.8d)$$

$$\omega_{kl, mn}^{(1)} = (\omega_{kl}^{(r)} - \omega_{mn}^{(d)})/2 \quad (15.1.8e)$$

$$\frac{1}{T_{2kl, mn}^{(1)}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{T_{2kl}^{(r)}} + \frac{1}{T_{2mn}^{(d)}} \right] \quad (15.1.8f)$$

である。

$Z_{kl, mn}$ が 0 でない状態間の遷移が許され、 (ω_2, ω_1) の 2次元平面上で $\omega_2 = \omega_{kl}^{(2)}$,

$\omega_1 = \omega_{kl, mn}^{(1)} = (\omega_{kl}^{(r)} - \omega_{mn}^{(d)})/2$ に強度 $Z_{kl, mn}$ のピークを示す。 $\omega_2 = \omega_{kl}^{(2)}$ はハミルトニアン

$H^{(2)}$ の通常の遷移周波数である。 ω_1 軸方向の信号はエコー信号であるので、磁場の不均一による線幅の広がりが消去されるため、分離のよいピークが得られる。クアドラチュア検出器を備えた分光器でデータを取り込み、それを複素フーリエ変換すると、実数部分は $\text{Re}\{S_{kl, mn}^*(\omega_1, \omega_2)\} = Z_{kl, mn} [a_{kl}^{(2)}(\omega_2)a_{kl, mn}^{(rd)}(\omega_1) - d_{kl}^{(2)}(\omega_2)d_{kl, mn}^{(rd)}(\omega_1)]$ となるので、スペクトルは吸収と分散の混合した、図 15.3 に示すような、位相のねじれた (phase-twist) スペクトルになる[5]。この位相のねじれを避ける簡単な方法は、スペクトルを絶対値

$$|S_{kl, mn}^*(\omega_1, \omega_2)| = |Z_{kl, mn}| \{ [a_{kl}^{(2)}(\omega_2)]^2 + [d_{kl}^{(2)}(\omega_2)]^2 \}^{1/2} \{ [a_{kl, mn}^{(rd)}(\omega_1)]^2 + [d_{kl, mn}^{(rd)}(\omega_1)]^2 \}^{1/2} \quad (15.1.9)$$

で表示することである。絶対値表示では線幅が広くなるので、スペクトルの分解能が悪くなる。分解能を改善するために、ウィンドウ関数をかけて人為的に幅を狭くする。

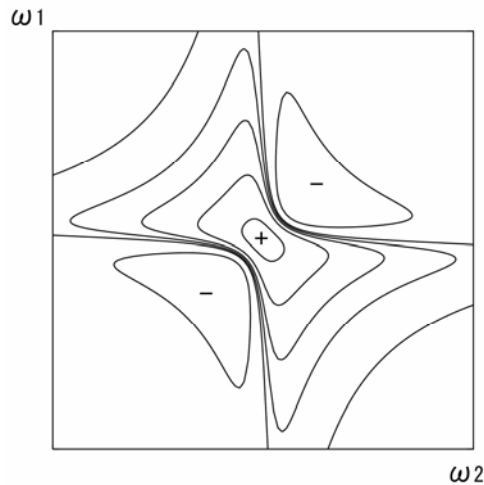


図 15.3 2次元NMRスペクトルの位相のねじれ

(A) 弱い結合の場合

化学シフト ω_A, ω_X , 結合定数 J の AX 2 スピン系について適用しよう.

$$H^{(d)} = H^{(r)} = H^{(2)} = \hbar\{(\omega_A I_{Az} + \omega_X I_{Xz}) + J I_{Az} I_{Xz}\} \quad (15.1.10)$$

これらのハミルトニアンを同時対角化する固有関数は基本積関数である 図 15.4 に AX 2 スピン系のエネルギー準位と遷移を示す. また, 表 15.1 に基本積関数とエネルギーの固有値を示す.

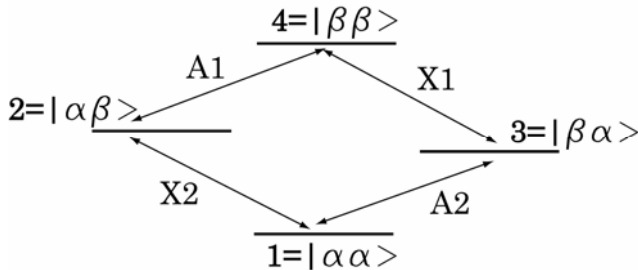


図 15.4 AX 2 スピン系のエネルギー準位と遷移

$Z_{kl,mn}$ が 0 でない (k,l) の可能な組み合わせは $(1,2), (1,3), (2,4), (3,4)$ の 4 組である. また, $(k,l) = (1,2)$ に対して可能な (m,n) は $(3,4)$ のみである. 表 15.2 に可能な遷移とその周波数および強度 $Z_{kl,mn}$ を示す. 可能なすべての遷移に対して, $Z_{klmn} = 1/2$ である. 2 次元 NMR スペクトルは模式的に図 15.5 のようになる.

弱い結合の場合には, 化学シフトが再結像するので, 発展期におけるハミルトニアンは, 有効ハミルトニアン $H = \hbar J I_{Az} I_{Xz}$ が作用しているのと同じになる.

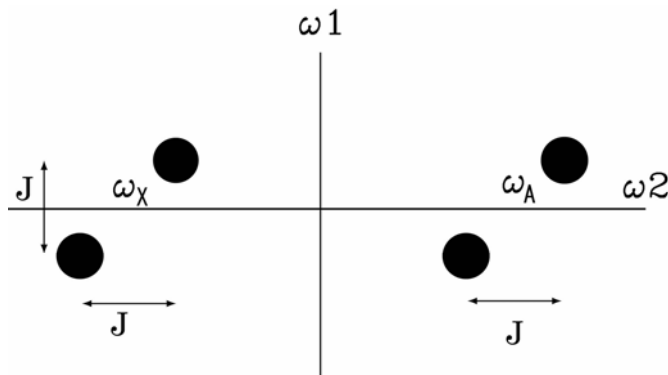
上に述べたことをベクトルモデルで考えてみよう. 回転座標系において, $90^\circ y$ パルスによって x 軸上に倒れた A スピンの二重線 A1, A2, および, X スピンの二重線 X1, X2 の 4 種類の横磁化は, その後, それぞれの共鳴周波数で xy 平面内を回転する. $180^\circ x$

表15.1 AX 2 スピン系の固有関数とエネルギー固有値

u_n	固有関数	エネルギー固有値
1	$ \alpha\alpha\rangle$	$(1/2)(\omega_A + \omega_X) + (J/4)$
2	$ \alpha\beta\rangle$	$(1/2)(\omega_A - \omega_X) - (J/4)$
3	$ \beta\alpha\rangle$	$(1/2)(-\omega_A + \omega_X) - (J/4)$
4	$ \beta\beta\rangle$	$-(1/2)(\omega_A + \omega_X) + (J/4)$

表15.2 AX2 スピン系の J -分解 2次元スペクトルの可能な遷移とその周波数および強度 Z_{klmn}

ω_2 遷移 k, l	ω_2 周波数	ω_1 遷移 m, n	ω_1 周波数	Z_{klmn}
1, 2(X2)	$\omega_X + J/2$	3, 4	$J/2$	1/2
1, 3(A2)	$\omega_A + J/2$	2, 4	$J/2$	1/2
2, 4(A1)	$\omega_A - J/2$	1, 3	$-J/2$	1/2
3, 4(X1)	$\omega_X - J/2$	1, 2	$-J/2$	1/2

図 15.5 AX2 スピン系の J -分解 2次元スペクトルの模式図． ω_1 軸は J の軸， ω_2 軸は化学シフト $+J$ の軸

パルスの直前の $t_1/2$ 秒におけるそれぞれの磁化は， x 軸から測って，

$$\phi(A_1) = (\omega_A - J/2)t_1/2,$$

$$\phi(A_2) = (\omega_A + J/2)t_1/2,$$

$$\phi(X_1) = (\omega_X - J/2)t_1/2,$$

$$\phi(X_2) = (\omega_X + J/2)t_1/2$$

のところにくる． 180°_x パルスによって磁化は x 軸の回りに 180° 回転する．同時に2つのスピンの状態も逆転するので， $(\omega_A + J/2)$ の周波数で回転していたものは，以後， $(\omega_A - J/2)$ の周波数で回転する． 180° パルス後 $t_1/2 + t_2$ 秒後の A_1, A_2, X_1, X_2 の横磁化 $M^* = M_x + iM_y$ は，プロトンの平衡磁化を 1 として，

$$M^*(A_1) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[-Jt_1/2 + (\omega_A - J/2)t_2]\},$$

$$M^*(A_2) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[Jt_1/2 + (\omega_A + J/2)t_2]\},$$

$$M^*(X_1) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[-Jt_1/2 + (\omega_X - J/2)t_2]\},$$

$$M^*(X_2) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[Jt_1/2 + (\omega_x + J/2)t_2]\}$$

と表され、 t_1 については J で、 t_2 についてはラーモア周波数で位相変調される。これを t_1, t_2 についてフーリエ変換すると、図 15.5 に示したように、 $(\omega_1, \omega_2) = (J/2, \omega_A + J/2)$ 、 $(-J/2, \omega_A - J/2)$ 、 $(J/2, \omega_X + J/2)$ 、 $(-J/2, \omega_X - J/2)$ の位置にピークを示す。

2次元スペクトルを ω_1 軸に沿って ω_2 軸上に投影すると、通常の1次元スペクトルになる。また、 ω_2 軸に沿って ω_1 軸上に投影すると、 J スペクトルになる。 ω_2 軸と 45° をなす方向から ω_2 軸上に投影すると、化学シフトのみのスペクトルになり、見かけ上広帯域デカップルしたスペクトルが得られる。

(B) 強い結合の場合

この場合には、 180° パルスによって、化学シフトが再結像しないだけでなく、磁化移動も起こるので複雑である。AB 2 スピン系で考えてみよう。固有状態とエネルギーの固有値は第7章3節の表 7.1 に示してある。簡単のため、状態 2, 3 につけたプライムを省略して示す。 $Z_{kl, mn}$ に含まれる $(F_x + iF_y)_{kl}$ 、 $(F_x)_{mn}$ より、可能な遷移は、 (k, l) 、 (m, n) ともに、 $(1, 2)$ 、 $(1, 3)$ 、 $(2, 4)$ 、 $(3, 4)$ のいずれかに限られる。 $(k, l) = (1, 2)$ の場合には、 $(P_x)_{2m}$ 、 $(P_x)_{nl}$ より、可能な (m, n) は、 $(2, 4)$ 、 $(3, 4)$ に限られることがわかる。 $(k, l) = (1, 2)$ 、 $(m, n) = (2, 4)$ について、

$$\begin{aligned} \langle 1 | (I_{Ax} + I_{Bx}) + i(I_{Ay} + I_{By}) | 2 \rangle &= \langle \alpha\alpha | I_{Ax} + I_{Bx} | \cos\theta(\alpha\beta) + \sin\theta(\beta\alpha) \rangle \\ &+ i \langle \alpha\alpha | I_{Ay} + I_{By} | \cos\theta(\alpha\beta) + \sin\theta(\beta\alpha) \rangle = (\cos\theta + \sin\theta) \end{aligned}$$

$$\langle 2 | I_{Ax} + I_{Bx} | 4 \rangle = \frac{1}{2}(\cos\theta + \sin\theta)$$

$$\begin{aligned} \langle 2 | P_x | 2 \rangle &= \langle \cos\theta(\alpha\beta) + \sin\theta(\beta\alpha) | (2I_{Ax})(2I_{Bx}) | \cos\theta(\alpha\beta) \\ &+ \sin\theta(\beta\alpha) \rangle = \sin 2\theta \end{aligned}$$

$$\langle 4 | P_x | 1 \rangle = 1$$

であるので、

$$Z_{12, 24} = \frac{1}{2}(1 + \sin 2\theta) \sin 2\theta \quad (15.1.11)$$

となる。表 15.3 に可能な遷移とその周波数、強度を示す。

図 15.6 は強く結合した AB 2 スピン系の J-分解 2次元スペクトルを模式的に示したものである。AB スペクトルの中心を通り 45° の傾きをなす線上に、弱い結合の場合には観測されないピークが出現する。これらは、エネルギー準位を共有した準位間の遷移で、磁化移動によって生じたものである。このため、 $Z_{kl, mn}$ が負のピークも現れる。2

次元スペクトルを ω_1 軸に沿って ω_2 軸上に投影すると、通常の1次元スペクトルになるが、45°方向からの投影は広帯域デカップルしたスペクトルにならない。

表15.3 AB2スピン系に対するJ-分解2次元スペクトルの可能な遷移とその周波数，強度

k, l	ω_2 周波数	m, n	ω_1 周波数	$Z_{kl, mn}$
1, 2	$(\omega_A + \omega_B)/2 + J/2 - D/2$	2, 4	$J/2 - D/2$	$(1/2)(1 + \sin 2\theta) \sin 2\theta$
	$(\omega_A + \omega_B)/2 + J/2 - D/2$	3, 4	$J/2$	$(1/2) \cos^2 2\theta$
1, 3	$(\omega_A + \omega_B)/2 + J/2 + D/2$	3, 4	$J/2 + D/2$	$(-1/2)(1 - \sin 2\theta) \sin 2\theta$
	$(\omega_A + \omega_B)/2 + J/2 + D/2$	2, 4	$J/2$	$(1/2) \cos^2 2\theta$
2, 4	$(\omega_A + \omega_B)/2 - J/2 + D/2$	1, 2	$-J/2 + D/2$	$(1/2)(1 + \sin 2\theta) \sin 2\theta$
	$(\omega_A + \omega_B)/2 - J/2 + D/2$	1, 3	$-J/2$	$(1/2) \cos^2 2\theta$
3, 4	$(\omega_A + \omega_B)/2 - J/2 - D/2$	1, 3	$-J/2 - D/2$	$(-1/2)(1 - \sin 2\theta) \sin 2\theta$
	$(\omega_A + \omega_B)/2 - J/2 - D/2$	1, 2	$-J/2$	$(1/2) \cos^2 2\theta$

$$D = \sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2}, \quad \cos 2\theta = (\omega_A - \omega_B) / \sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2},$$

$$\sin 2\theta = J / \sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2}$$

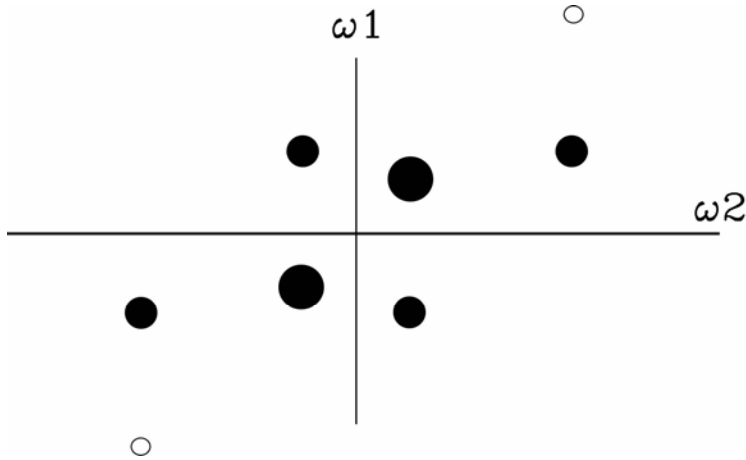


図 15.6 AB2スピン系のJ-分解2次元スペクトルの模式図。 $\omega_A/2\pi = -\omega_B/2\pi = 2\text{Hz}$ ， $J/2\pi = 3\text{Hz}$ とした。小黑丸，強度 $(1/2)\cos^2 2\theta = 0.32$ ；大黒丸，強度 $(1/2)(1 + \sin 2\theta) \sin 2\theta = 0.48$ ；小白丸，強度 $-(1/2)(1 - \sin 2\theta) \sin 2\theta = -0.12$

15.2 COSY

COSYは同種核共鳴のJ結合によるつながりを調べる2次元NMRである。このよう

な 2 次元 NMR は、2 つの異なる共鳴の間の相関を調べる意味で、相関 NMR (correlation spectroscopy) と呼ばれる (COSY は correlation spectroscopy から由来する)。1971 年、ユーゴスラビアの Basko Polje で開かれたアンペール国際夏の学校で、J. Jeener が初めて報告したことにちなんで、この 2 次元 NM スペクトルは Jeener スペクトルとも呼ばれる。図 15.7 に測定のための基本的なパルス系列を示す。第 1 の 90°_x パルスを準備パルス、第 2 のパルスを混合パルス (mixing pulse)、あるいは、読み出し (read out pulse) パルスともいう。

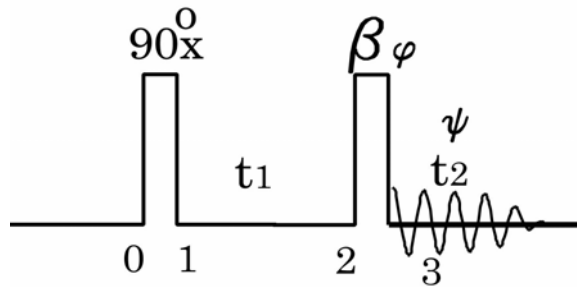


図 15.7 同種核相関 2 次元 NMR, COSY の基本パルス系列。第 1 パルスと第 2 パルスの時間間隔を t_1 、データ取得の時間を t_2 とする。 β は第 2 パルスのパルス幅、 ϕ はその位相。 t_1 について QD を行うために ϕ を $x, y, -x, -y$ 、積算位相 ψ を $x, -x, x, -x$ と変えて積算する。0, 1, 2, 3 は各時点を示す

(A) AX 2 スピン系

簡単のため、AX 2 スピン系について説明する。平衡状態における密度行列 σ_0 を

$$\sigma_0 = I_{Az} + I_{Xz} \quad (15.2.1)$$

とする。ここでスピン演算子にかかる共通の因子を 1 とした。 90°_x パルス直後、密度行列は

$$\sigma_1 = -I_{Ay} - I_{Xy} \quad (15.2.2)$$

となる。以後、ハミルトニアン (15.1.10) のもとで時間発展する。直積演算子法を用いると、第 2 のパルスの直前で密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma_2(t_1) = & I_{Ax} \sin(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) - I_{Ay} \cos(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + I_{Xx} \sin(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\ & - I_{Xy} \cos(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + 2I_{Az} I_{Xx} \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + 2I_{Az} I_{Xy} \sin(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\ & + 2I_{Ax} I_{Xz} \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + 2I_{Ay} I_{Xz} \sin(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \end{aligned}$$

となる。第 2 パルス、すなわち、混合パルスを β_x パルスとすると、その直後の密度行列は

$$\begin{aligned}
\sigma_3(t_1, 0 | 90_x^\circ, \beta_x) = & - [\cos(\omega_A t_1) I_{Az} + \cos(\omega_X t_1) I_{Xz}] \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\beta \\
& + [\sin(\omega_A t_1) I_{Ax} + \sin(\omega_X t_1) I_{Xx}] \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
& - [\cos(\omega_A t_1) I_{Ay} + \cos(\omega_X t_1) I_{Xy}] \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\beta \\
& - [\cos(\omega_A t_1) 2I_{Ax} I_{Xy} + \cos(\omega_X t_1) 2I_{Ay} I_{Xx}] \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\beta \\
& + [\cos(\omega_A t_1) 2I_{Ax} I_{Xz} + \cos(\omega_X t_1) 2I_{Az} I_{Xx}] \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\beta \\
& - [\sin(\omega_A t_1) + \sin(\omega_X t_1)] 2I_{Ay} I_{Xy} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\beta \sin\beta \\
& - [\sin(\omega_A t_1) 2I_{Az} I_{Xy} + \sin(\omega_X t_1) 2I_{Ay} I_{Xz}] \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin^2\beta \\
& + [\sin(\omega_A t_1) 2I_{Ay} I_{Xz} + \sin(\omega_X t_1) 2I_{Az} I_{Xy}] \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos^2\beta \\
& + [\sin(\omega_A t_1) + \sin(\omega_X t_1)] 2I_{Az} I_{Xz} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\beta \sin\beta
\end{aligned} \tag{15.2.3}$$

である． $\beta=90^\circ$ の時には

$$\begin{aligned}
\sigma_3(t_1, 0 | 90_x^\circ, 90_x^\circ) = & I_{Ax} \sin(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + I_{Xx} \sin(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
& - I_{Az} \cos(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) - I_{Xz} \cos(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
& - 2I_{Ay} I_{Xz} \sin(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) - 2I_{Az} I_{Xy} \sin(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
& - 2I_{Ax} I_{Xy} \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) - 2I_{Ay} I_{Xx} \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right)
\end{aligned} \tag{15.2.4}$$

となる．第1および第2項は，それぞれ，AおよびXスピンの順位相 x 磁化，第3と第4項はそれぞれの縦磁化，第5と第6項は，それぞれの逆位相 y 磁化，第7および8項は2スピンコヒーレンスである．混合パルスを 90_x° パルスとして，その後 t_2 秒後の密度行列は

$$\begin{aligned}
\sigma_3(t_1, t_2 | 90_x^\circ, 90_x^\circ) = & \left\{ \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) + \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \cos(\omega_A t_2) I_{Ax} \\
& + \left\{ \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) + \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \sin(\omega_A t_2) I_{Ay} \\
& - \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos(\omega_A t_1) I_{Az} \\
& + \left\{ \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) + \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \cos(\omega_X t_2) I_{Xx} \\
& + \left\{ \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) + \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \sin(\omega_X t_2) I_{Xy} \\
& - \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos(\omega_X t_1) I_{Xz} \\
& + \left\{ -\cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) + \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \sin(\omega_A t_2) 2I_{Ax} I_{Xz} \\
& + \left\{ \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) - \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \cos(\omega_A t_2) 2I_{Ay} I_{Xz} \\
& + \left\{ \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) - \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \sin(\omega_X t_2) 2I_{Az} I_{Xx} \\
& + \left\{ -\cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) + \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} \cos(\omega_X t_2) 2I_{Az} I_{Xy} \\
& + \left\{ -\cos(\omega_A t_1) \cos(\omega_A t_2) \cos(\omega_X t_2) + \cos(\omega_X t_1) \sin(\omega_A t_2) \sin(\omega_X t_2) \right\} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ax} I_{Xy} \\
& + \left\{ -\cos(\omega_A t_2) \cos(\omega_X t_1) \cos(\omega_X t_2) + \cos(\omega_A t_1) \sin(\omega_A t_2) \sin(\omega_X t_2) \right\} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ay} I_{Xx} \\
& + \left\{ \cos(\omega_X t_1) \cos(\omega_X t_2) \sin(\omega_A t_2) + \cos(\omega_A t_1) \cos(\omega_A t_2) \sin(\omega_X t_2) \right\} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ax} I_{Xx} \\
& + \left\{ -\cos(\omega_A t_1) \cos(\omega_X t_2) \sin(\omega_A t_2) - \cos(\omega_A t_2) \cos(\omega_X t_1) \sin(\omega_X t_2) \right\} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ay} I_{Xy}
\end{aligned}$$

となるので、緩和を無視すると、A核の信号強度は、

$$\begin{aligned}
s_A(t_1, t_2 | 90_x^\circ, 90_x^\circ) &= Tr\{\sigma_{3x}(t_1, t_2)(I_{Ax} + iI_{Ay})\} \\
&= \frac{1}{4} \left\{ \sin\left[\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_1\right] + \sin\left[\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_1\right] \right\} \left\{ \exp\left[i\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_2\right] \right. \\
&\quad \left. + \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \right\} + \frac{i}{4} \left\{ \cos\left[\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_1\right] - \cos\left[\left(\omega_X - \frac{J}{2}\right)t_1\right] \right\} \\
&\quad \times \left\{ \exp\left[i\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_2\right] - \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \right\}
\end{aligned}$$

(15.2.5)

となる。これを、 t_1, t_2 ともに複素フーリエ変換すると、 $\omega_1 = \pm(\omega_A \pm J/2)$ 、 $\pm(\omega_X \pm J/2)$ 、

$\omega_2 = \omega_A \pm J/2$ 、 $\omega_X \pm J/2$ のところにフーリエ成分をもち、スペクトルは $\omega_1 = 0$ に対し

て折り返されて現れる。 ω_1 と ω_2 が、ともに同一スピンの共鳴のとき、対角ピーク

(diagonal peak)あるいは自己ピーク(auto peak),これに対して,異なるスピンの共鳴のとき交差ピーク(cross peak)という.

(15.2.5)は t_1 について振幅変調なので, ω_1 の周波数の正負を区別できない.これは, t_1 についてのクアドラチュア検出(QD)がハード的にできないことによる.これを克服するための1つの方法は,高周波磁場の周波数をスペクトル出現範囲の右端(高磁場側)(左端(低磁場側))に設定することである.スペクトルは ω_2 周波数範囲の中心から左側(右側)半分のみ現れ, ω_1 軸に対しては上下に折り返して現れるので,全スペクトル領域の第3象限(第2象限)のみをとる.この方法では,観測周波数帯域が通常の2倍になるので,測定時間を同じにすると分解能が犠牲になり,時間領域測定データのメモリー量は,必要な周波数領域のデータ量の4倍になる.

周波数の正負を区別する第2の方法は, t_1 に対して第10章3節で述べた TPPI の方法を適用することである[6].観測周波数をスペクトル領域の中央に設定していながら,人為的にスペクトル領域の外に設定したのと同じになるので,スペクトルの折り返しが避けられる. t_1 の増加ごとに,第2パルスの位相を x に固定したまま,第1パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と 90° ずつ増加させる. t_1 については実フーリエ変換をおこなう.観測周波数をスペクトルの中央に設定できるので,観測周波数帯域は通常の1次元 NMR の場合と同じでよい.

ω_1 の正負を区別する第3の方法は,いわゆる位相回しの方法である[7].混合パルスを 90°_y パルスにして FID を取り込み,これを 90°_x パルスの時の FID から引く.密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma_3(t_1, t_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_y) = & \left\{ \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_A t_1) \right. \\ & + \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \left. \right\} \sin(\omega_A t_2) I_{Ax} + \left\{ -\cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_A t_1) \right. \\ & - \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \left. \right\} \cos(\omega_A t_2) I_{Ay} - \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin(\omega_A t_1) I_{Az} \\ & + \left\{ \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_X t_1) + \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \right\} \sin(\omega_X t_2) I_{Xx} \\ & - \left\{ \cos(\omega_X t_2) \sin(\omega_A t_1) \sin(\omega_A t_2) + \cos(\omega_A t_2) \sin(\omega_X t_1) \sin(\omega_X t_2) \right\} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ax} I_{Xx} \\ & + \left\{ \cos(\omega_A t_2) \cos(\omega_X t_2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(\omega_A t_2) \sin(\omega_X t_1) \sin(\omega_X t_2) \right\} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ay} I_{Xx} \\ & + \left\{ -\cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos(\omega_X t_1) \sin(\omega_A t_1) \right\} \cos(\omega_X t_2) 2I_{Az} I_{Xx} \\ & - \left\{ \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_X t_1) + \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \right\} \cos(\omega_X t_2) I_{Xy} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \{ \cos(\omega_A t_2) \cos(\omega_X t_2) \sin(\omega_X t_1) - \sin(\omega_A t_1) \sin(\omega_A t_2) \sin(\omega_X t_2) \} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ax} I_{Xy} \\
& + \{ \cos(\omega_X t_2) \sin(\omega_A t_2) \sin(\omega_X t_1) + \cos(\omega_A t_2) \sin(\omega_A t_1) \sin(\omega_X t_2) \} \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) 2I_{Ay} I_{Xy} \\
& + \left\{ -\cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \right\} \sin(\omega_X t_2) 2I_{Az} I_{Xy} \\
& - \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \sin(\omega_X t_1) I_{Xz} \\
& + \left\{ -\cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \right\} \cos(\omega_A t_2) 2I_{Ax} I_{Xz} \\
& + \left\{ -\cos\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_2}{2}\right) \right\} \sin(\omega_A t_2) 2I_{Ay} I_{Xz}
\end{aligned} \tag{15.2.6}$$

であるので，

$$\begin{aligned}
s_A(t_1, t_2 | 90_x^\circ, 90_y^\circ) &= Tr\{\sigma_3(t_1, t_2 | 90_x^\circ, 90_y^\circ)(I_{Ax} + iI_{Ay})\} \\
&= -i\frac{1}{4} \{ \cos[(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \cos[(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] \} \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] + \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \} \\
&\quad - \frac{1}{4} \{ \sin[(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] - \sin[(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \} \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \}
\end{aligned} \tag{15.2.7}$$

となる．混合パルスが 90_x° パルスの FID から， 90_y° パルスの FID を引くと

$$\begin{aligned}
s_A^*(t_1, t_2) &= s_A(t_1, t_2 | 90_x^\circ, 90_x^\circ) - s_A(t_1, t_2 | 90_x^\circ, 90_y^\circ) \\
&= \frac{i}{4} \{ \exp[-i(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \exp[-i(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] \} \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] + \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \} \\
&\quad + \frac{i}{4} \{ \exp[-i(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] - \exp[-i(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \} \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \}
\end{aligned} \tag{15.2.8}$$

となり， t_1 についても位相変調の形になるので， t_1, t_2 について複素フーリエ変換ができる．減衰の効果も考慮すると，結果は

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty s_A^*(t_1, t_2) \exp(-i\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2) dt_1 dt_2 = S_A^*(\omega_1, \omega_2) \\
&= \frac{i}{4} \{ a(\omega_1 + (\omega_A + \frac{J}{2})) - id(\omega_1 + (\omega_A + \frac{J}{2})) + a(\omega_1 + (\omega_A - \frac{J}{2})) - id(\omega_1 + (\omega_A - \frac{J}{2})) \} \\
&\quad \times \{ a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - id(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) - id(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{i}{4} \{ a(\omega_1 + (\omega_X + \frac{J}{2})) - id(\omega_1 + (\omega_X + \frac{J}{2})) - a(\omega_1 + (\omega_X - \frac{J}{2})) + id(\omega_1 + (\omega_X - \frac{J}{2})) \} \\
 & \times \{ a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - id(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) + id(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \}
 \end{aligned}
 \tag{15.2.9a}$$

$$a(\omega) = \frac{1/T_2}{\omega^2 + (1/T_2)^2}, \quad d(\omega) = \frac{\omega}{\omega^2 + (1/T_2)^2}
 \tag{15.2.9b}$$

となる．したがって，周波数の正負が区別でき，高周波磁場の周波数をスペクトルの中心に設定しても折り返しのないスペクトルが得られる．しかし，前節で述べたように， t_2, t_1 の両方に対して複素フーリエ変換を行って得られたスペクトルは，分散と吸収の混合したものになる．位相のねじれを避けるために，通常，絶対値モードで表示する．図 15. 8 は AX2 スピン系の COSY スペクトルの模式図である．両軸とも吸収と分散が混合しないスペクトルを純位相モード (pure-phase とも phase-sensitive ともいう) のスペクトルという．純位相モードのスペクトルを得る方法は後に述べる．

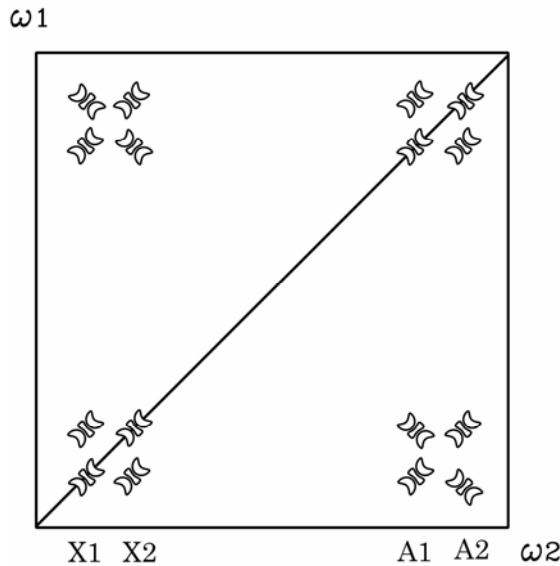


図 15. 8 AX2 スピン系の COSY スペクトルの模式図．絶対値モードでプロット

上では，混合 90° パルスの位相を 90° ずらし， 90°_y パルスにした FID を， 90°_x パルスの時の FID から引いたが，足し合わせると

$$\begin{aligned} & \frac{i}{4} \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] \} \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] + \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \} \\ & + \frac{i}{4} \{ \exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_1 - i\frac{\pi}{2}] + \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_1 + i\frac{\pi}{2}] \} \times \\ & \times \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2 - i\frac{\pi}{2}] + \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2 + i\frac{\pi}{2}] \} \end{aligned}$$

となる．これを P タイプ（またはアンチエコー（anti-echo））の信号という．これに対して前述の引き算したものを N タイプ（コヒーレンス移動エコー（coherence transfer echo））[8,9]，あるいは簡単に，エコー）の信号という．N タイプでは，発展期と検出期で時間発展が逆になるので，不均一磁場による信号の減衰が軽減され，分解能が改善される．信号は $t_1 = t_2$ で再結像する．これに対して，P タイプでは，不均一磁場による信号の減衰が，発展期と検出期で加算的になる．通常は，N タイプを選ぶ．

t_1 時間の中に縦緩和で戻ってきた縦磁化，あるいは準備期で用いる 90° パルスの不完全性のために残る縦磁化が，混合期の 90° パルスで FID を生ずる．これが $\omega_1 = 0$ 上に軸性ピーク（axial peak）となって現れる．これを消去するために，混合期の 90° パルスの位相を $-x$ にした結果を足し合わせる．混合期で用いる β_x パルス後の密度行列(15.2.3)において，FID に寄与する項はすべて β の符号を変えても不変である．したがって，混合期の 90° パルスの位相を $-x$ にしても，COSY の結果は $+x$ の場合と変わらない．表 15.4 に位相回しを示す．第 2 パルスの位相を x に固定して，第 1 パルスの位相を $+x, -y, -x, x$ ，積算位相を $x, y, -x, -y$ としても良い．

表15.4 COSY測定（Nタイプ）のパルスの位相回し

	第 1 パルスの位相	第 2 パルスの位相	積算位相
1	$x(x)$	$x(x)$	$x(x)$
2	$x(-y)$	$y(x)$	$-x(y)$
3	$x(-x)$	$-x(x)$	$x(-x)$
4	$x(y)$	$-y(x)$	$-x(-y)$

括弧内に示したようにしてもよい

(B) ベクトルモデル

AX スピン系の COSY をベクトルモデルで説明してみよう．図 15.9 に示すように，最初の 90°_x パルスで $-y$ 方向に倒れた横磁化は（図 15.9b） t_1 後に

$$\begin{aligned}\phi(A1) &= -\pi/2 + (\omega_A - J/2)t_1, \\ \phi(A2) &= -\pi/2 + (\omega_A + J/2)t_1, \\ \phi(X1) &= -\pi/2 + (\omega_X - J/2)t_1, \\ \phi(X2) &= -\pi/2 + (\omega_X + J/2)t_1\end{aligned}$$

のところまで回る (図 15.9c). ここで第2の 90°_x パルスを加えると, 横磁化は x 軸の回りに 90° 回転して, xz 平面上にのる (図 15.9d). 磁化の x 成分 M_x は, それぞれ

$$\begin{aligned}M_x(A1) &= (1/2)\sin\{(\omega_A - J/2)t_1\}, \\ M_x(A2) &= (1/2)\sin\{(\omega_A + J/2)t_1\} \\ M_x(X1) &= (1/2)\sin\{(\omega_X - J/2)t_1\}, \\ M_x(X2) &= (1/2)\sin\{(\omega_X + J/2)t_1\}\end{aligned}$$

となる (図 15.9e). 混合 90°_x パルスの効果は, 単に磁化ベクトルの回転だけでなく, J 結合を通して磁化移動を引き起こす. $(\omega_A + J/2)$ の周波数で歳差運動する $A2$ 磁化を考えると, 混合 90° パルス直前の $A2$ 磁化の x 成分が, 半分 $A1$ に移行して半分だけ残り,

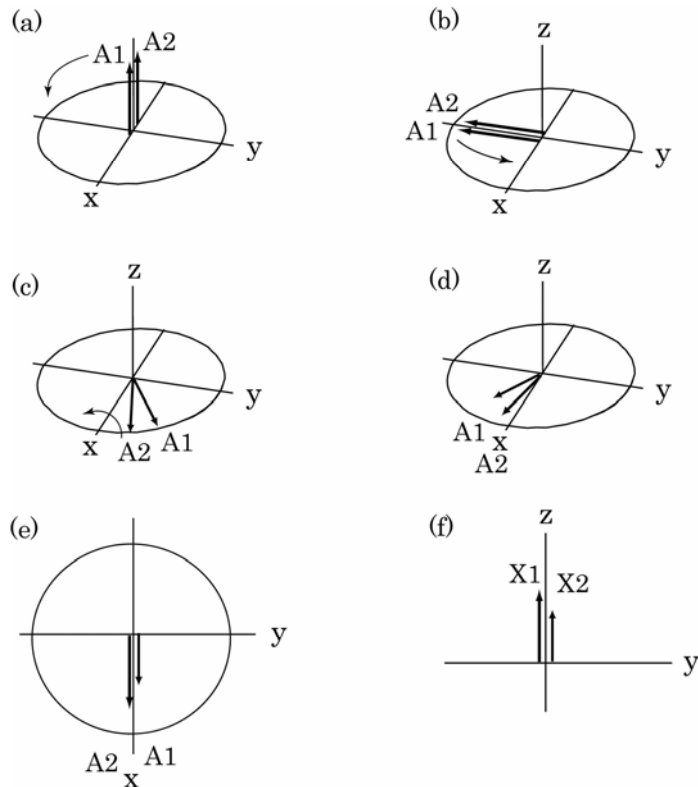


図 15.9 ベクトルモデルによる説明図. (a) 熱平衡状態での $A1, A2$ 縦磁化, (b) 第1の 90°_x パルス印加直後の状態, (c) 第2の 90°_x パルス印加直前の状態, (d) 第2の 90° パルス印加直後の状態, (e) (d) の状態を xy 平面へ投影, (f) (d) の状態を yz 平面へ投影

A1 磁化からその半分が A2 に移動してくる．したがって，混合 90°_x パルス t_2 秒後の A スピンの x 磁化は

$$\left(\frac{1}{4}\right)\{\sin[(\omega_A + J/2)t_1] + \sin[(\omega_A - J/2)t_1]\}\{\cos[(\omega_A + J/2)t_2] + \cos[(\omega_A - J/2)t_2]\}$$

さらに，X スピンからの磁化移動もある．混合 90°_x パルスの印加を，X スピンに選択的な 90°_x パルスの印加に続いて A スピンに選択な 90°_x パルスを印加すると考える．X スピンに選択的な 90°_x パルス直後，図 15.9f に示すように，磁化の z 成分も現れて，

$$\begin{aligned} M_z(X1) &\propto -(1/2)\cos\{(\omega_X - J/2)t_1\} = d1, \\ M_z(X2) &\propto -(1/2)\cos\{(\omega_X + J/2)t_1\} = d2 \end{aligned}$$

である．第 1 の 90°_x パルス印加後，すべての磁化の z 成分は 0 なので，すべてのエネルギー準位の占拠数は等しい．混合 90°_x パルス印加によって z 成分が出現したことは，エネルギー準位の占拠数分布が変化したことと同じである．図 15.10 に占拠数分布の変化を示す．(a) は平衡状態における占拠数分布，(b) は第 1 の 90°_x パルス印加後の占拠数分布を示す．X スピンに選択的な 90°_x パルスを印加した直後の準位 $\alpha\beta$ と準位 $\beta\beta$ 間の占拠数差は

$$\left(\frac{1}{4}\right)\cos[(\omega_X + J/2)t_1] - \left(\frac{1}{4}\right)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]$$

また，準位 $\alpha\alpha$ と準位 $\beta\alpha$ 間の占拠数差は

$$-\left(\frac{1}{4}\right)\cos[(\omega_X + J/2)t_1] + \left(\frac{1}{4}\right)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]$$

に比例する．図 15.10c に，X スピンに選択的な 90°_x パルスを印加後の占拠数分布を示す．X スピンに選択的な 90°_x パルスに続く A スピンに選択な 90°_x パルス後 t_2 秒後の A スピンの x 磁化は

$$\left\{\left(\frac{1}{4}\right)\cos[(\omega_X + J/2)t_1] - \left(\frac{1}{4}\right)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]\right\} \times \{\sin[(\omega_A - J/2)t_2] - \sin[(\omega_A + J/2)t_2]\}$$

したがって，混合 90° パルス後の A スピン磁化 x 成分 M_x の時間依存性は，2 つの部分を含わせて

$$\begin{aligned} M_x(A) &= \left(\frac{1}{4}\right)\{\sin[(\omega_A + J/2)t_1] + \sin[(\omega_A - J/2)t_1]\} \times \\ &\times \{\cos[(\omega_A + J/2)t_2] + \cos[(\omega_A - J/2)t_2]\} \\ &+ \left(\frac{1}{4}\right)\{\cos[(\omega_X - J/2)t_1] - \cos[(\omega_X + J/2)t_1]\} \times \\ &\times \{\sin[(\omega_A + J/2)t_2] - \sin[(\omega_A - J/2)t_2]\} \end{aligned}$$

となる．これは，(15.2.5)と同じものである．

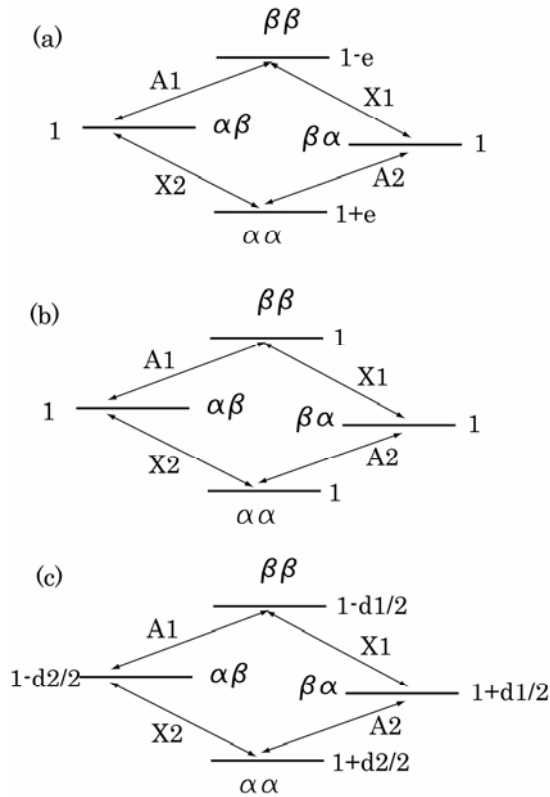


図 15.10 占拠数分布の変化。(a) 平衡状態における占拠数分布, $e = |\hbar\gamma B_0|/kT$, (b) 第 1 の 90°_x パルス印加後の占拠数分布, (c) 第 1 の 90°_x パルス印加後 t_1 秒後に X スピンに選択的な 90°_x パルスを印加した直後の占拠数分布, $d1 = -(1/4)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]$, $d2 = -(1/4)\cos[(\omega_X + J/2)t_1]$

(C) 純位相モード COSY

位相回しで分散と吸収が混ざり合わない純位相モードの COSY スペクトルを得る States の方法を, AX 2 スピン系を例にして述べる. 準備期の 90° パルスの位相は常に x とする. 混合 90° パルスが 90°_x の FID(15.2.5)と 90°_y の FID(15.2.7)をともに積算位相 x で取得し, 別々のメモリー領域に保存する[10]. 軸性ピークを除去するために, 混合 90° パルスの位相を逆転してそれぞれのメモリーへ積算する. 2つのデータを t_2 について複素フーリエ変換する. R_A, I_A をそれぞれ実数部と虚数部とすると, A スピンのデータは

$$s_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_x) = R_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_x) + iI_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_x) \quad (15.2.10a)$$

$$s_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_y) = R_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_y) + iI_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_y) \quad (15.2.10b)$$

である．緩和を考慮すると

$$\begin{aligned}
 R_A(t_1, \omega_2 | 90_x^{\circ}, 90_x^{\circ}) &= \frac{1}{4} \{ \sin[(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \sin[(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \} \\
 &+ \frac{1}{4} \{ \cos[(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] - \cos[(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ d(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - d(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \}
 \end{aligned}$$

(15.2.10c)

$$\begin{aligned}
 I_A(t_1, \omega_2 | 90_x^{\circ}, 90_x^{\circ}) &= -\frac{1}{4} \{ \sin[(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \sin[(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ d(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + d(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \} \\
 &+ \frac{1}{4} \{ \cos[(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] - \cos[(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \}
 \end{aligned}$$

(15.2.10d)

$$\begin{aligned}
 R_A(t_1, \omega_2 | 90_x^{\circ}, 90_y^{\circ}) &= -\frac{1}{4} \{ \cos[(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \cos[(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ d(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + d(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \} \\
 &- \frac{1}{4} \{ \sin[(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] - \sin[(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \}
 \end{aligned}$$

(15.2.10e)

$$\begin{aligned}
 I_A(t_1, \omega_2 | 90_x^{\circ}, 90_y^{\circ}) &= -\frac{1}{4} \{ \cos[(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \cos[(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \} \\
 &- \frac{1}{4} \{ \sin[(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] - \sin[(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \} \\
 &\times \{ -d(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + d(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})) \}
 \end{aligned}$$

(15.2.10f)

である．

これらのデータから，実数部分に，第2パルスが 90_x° のデータの虚数部，虚数部分に，第2パルスが 90_y° のデータの実数部を持つ新しい人工的なデータを作る．

$$S = I_A(t_1, \omega_2 | 90_x^\circ, 90_x^\circ) + iR_A(t_1, \omega_2 | 90_x^\circ, 90_y^\circ) \quad (15.2.11)$$

これを緩和も考慮して t_1 について複素フーリエ変換すると

$$\begin{aligned} S_A(\omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{4} \{a(\omega_1 - (\omega_X + \frac{J}{2})) - id(\omega_1 - (\omega_X + \frac{J}{2})) - a(\omega_1 - (\omega_X - \frac{J}{2})) \\ &\quad + id(\omega_1 - (\omega_X - \frac{J}{2}))\} \times \{a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2}))\} \\ &\quad - \frac{i}{4} \{a(\omega_1 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - id(\omega_1 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + a(\omega_1 - (\omega_A - \frac{J}{2})) - id(\omega_1 - (\omega_A - \frac{J}{2}))\} \\ &\quad \times \{d(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + d(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2}))\} \end{aligned} \quad (15.2.12)$$

となる．この実数部分は

$$\begin{aligned} &\text{Re}\{S_A(\omega_1, \omega_2)\} \\ &= \frac{1}{4} \{a(\omega_1 - (\omega_X + \frac{J}{2})) - a(\omega_1 - (\omega_X - \frac{J}{2}))\} \{a(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) - a(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2}))\} \\ &\quad - \frac{1}{4} \{d(\omega_1 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + d(\omega_1 - (\omega_A - \frac{J}{2}))\} \{d(\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})) + d(\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2}))\} \end{aligned}$$

となる．交差ピークは ω_2 , ω_1 両軸ともに正負の吸収曲線になり，対角ピークは分散曲線になる．

フーリエ変換後の実数部分，虚数部分は，0 次の位相補正によって変わる．0 次の位相補正を 90° にしてフーリエ変換したときの実数部分および虚数部分は，それぞれ， 0° にしてフーリエ変換したときの虚数部分および，実数部分を負にしたものになる．

十分な感度が得られる時には，混合 90° パルスの位相回しを x と y のみにして，測定時間を短縮することができる．しかし， $\omega_1=0$ に出現する軸性ピークが重要な交差ピークと重なって，スペクトルを不正確にしてしまう．これを避ける方法が，States-TPPIの方法である[11]． t_1 の増加ごとに第1の 90° パルスの位相と積算位相を逆転する．この位相の逆転によって，2次元の相関ピークには影響ないが，軸性ピークが Nyquist 周波数で変調をうける．その結果，軸性ピークは ω_1 軸の端に現れ，軸性ピークの重なりが軽減される．

(D) 弱く結合したスピン系に対する Ernst の定式化[1]

ハミルトニアンを

$$H^{(1)} = H^{(2)} = H = \hbar \sum_i \omega_i I_{iz} + \hbar \sum_{i<j} J_{ij} I_{iz} I_{jz} \quad (15.2.13)$$

とおく． $90_x^\circ - \beta_x$ パルス後の磁化の x 成分は

$$s_x(t_1, t_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = -Tr\{F_x \exp(-\frac{i}{\hbar} H^{(2)} t_2) \exp(-i\beta F_x) \exp(-\frac{i}{\hbar} H^{(1)} t_1) F_y \\ \times \exp(\frac{i}{\hbar} H^{(1)} t_1) \exp(i\beta F_x) \exp(\frac{i}{\hbar} H^{(2)} t_2)\}$$

と表される．弱く結合した N スピン系のハミルトニアン固有状態は， 2^N 個の基本積関数 $\phi_l = \alpha\beta\alpha\alpha\cdots$ 等で表すことができるので，状態 k, l, m, n の和は

$$s_x(t_1, t_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = - \sum_{kl, mn} (F_x)_{kl} \{\exp(-\frac{i}{\hbar} H t_2)\}_{ll} \{\exp(-i\beta F_x)\}_{lm} \times \\ \times \{\exp(-\frac{i}{\hbar} H t_1)\}_{mm} (F_y)_{mn} \{\exp(\frac{i}{\hbar} H t_1)\}_{nn} \{\exp(i\beta F_x)\}_{nk} \{\exp(\frac{i}{\hbar} H t_2)\}_{kk}$$

と書くことができる．これは

$$s_x(t_1, t_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = - \sum_{kl, mn} (F_x)_{kl} \exp[-\frac{i}{\hbar} (E_l - E_k) t_2] \{\exp(-i\beta F_x)\}_{lm} \times \\ \exp[-\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t_1] (F_y)_{mn} \{\exp(i\beta F_x)\}_{nk}$$

と表される．ここで

$$\omega_{kl}^{(2)} = \frac{1}{\hbar} (E_k - E_l) \quad , \quad \omega_{mn}^{(1)} = \frac{1}{\hbar} (E_m - E_n)$$

とおくと，

$$s_x(t_1, t_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = \sum_{kl, mn} Z_{kl, mn}(x | 90_x^\circ, \beta_x) \exp(i\omega_{kl}^{(2)} t_2) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) \quad (15.2.14)$$

と書くことができる．磁化の x 成分の複素振幅は

$$Z_{kl, mn}(x | 90_x^\circ, \beta_x) = -(F_x)_{kl} \{\exp(-i\beta F_x)\}_{lm} (F_y)_{mn} \{\exp(i\beta F_x)\}_{nk} \quad (15.2.15)$$

である．また，

$$R = \exp(-i\beta F_x) = \prod_{k=1}^N \exp(-i\beta I_{kx}) = \prod \left\{ \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \mathbf{1}_k - i \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \sigma_{kx} \right\} \quad (15.2.16)$$

I_k は 2 行 2 列の単位行列， σ_{kx} は k スピン x 成分の Pauli 行列である． R の行列要素は

$$R_{lm} = (-i \sin \frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}} (\cos \frac{\beta}{2})^{N - \Delta_{lm}} \quad (15.2.17)$$

ここで， Δ_{lm} は 2 つの状態 l と m において，異なるスピン状態 (α か β) にあるスピンの個数，スピンフリップ数 (spin flip number) である [1,12]．したがって， $90_x^\circ - \beta x$ パルス系列によって，第 1 の遷移が状態 $m-n$ 間で起こり，第 2 の遷移が状態 $k-l$ 間で起こる

時、磁化の x 成分の複素振幅は

$$Z_{kl,mn}(x | 90^\circ_x, \beta_x) = -(-1)^{\Delta_{lm}} (i)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{lm} - \Delta_{nk}} (F_y)_{mn} (F_x)_{kl} \quad (15.2.18)$$

また、 y 成分は

$$s_y(t_1, t_2 | 90^\circ_x, \beta_x) = \sum_{kl,mn} Z_{kl,mn}(y | 90^\circ_x, \beta_x) \exp(i\omega_{kl}^{(2)} t_2) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1)$$

$$Z_{kl,mn}(y | 90^\circ_x, \beta_x) = -(-1)^{\Delta_{lm}} (i)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{lm} - \Delta_{nk}} (F_y)_{mn} (F_y)_{kl}$$

である。これらより

$$s^*(t_1, t_2 | 90^\circ_x, \beta_x) = \sum_{kl,mn} L_{kl,mn}(90^\circ_x, \beta_x) \exp(i\omega_{kl}^{(2)} t_2) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1)$$

$$\begin{aligned} L_{kl,mn}(90^\circ_x, \beta_x) &= Z_{kl,mn}(x | 90^\circ_x, \beta_x) + iZ_{kl,mn}(y | 90^\circ_x, \beta_x) \\ &= -(-1)^{\Delta_{lm}} (i)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{lm} - \Delta_{nk}} (F_y)_{mn} (F_x + iF_y)_{kl} \end{aligned} \quad (15.2.19)$$

がえられる。 $(F_x + iF_y)_{kl}$ は、 $M_k - M_l = +1$ となる k, l でのみ 1 で、他は 0、また、 $(F_y)_{mn}$ は、 $M_m - M_n = \pm 1$ でのみ、 $\mp i/2$ の値(複号同順)をもつ。

ω_1 の正負を区別するために、第 2 パルスの位相が x の時の信号から、 y の時の信号を差し引く。第 2 パルスの位相が y の信号は、第 1 パルスの位相が $-y$ で、積算位相を $-y$ にしたものと同じで、(15.2.19)の $-(F_y)_{mn} (F_x + iF_y)_{kl}$ を $-(F_x)_{mn} (-F_y + iF_x)_{kl}$ で置き換えたものと等しい。

$$Y_{kl,mn} = L_{kl,mn}(90^\circ_x, \beta_x) - L_{kl,mn}(90^\circ_x, \beta_y) = y_{kl,mn} \{(F_x + iF_y)_{mn} (F_x + iF_y)_{kl}\} \quad (15.2.20a)$$

$$y_{kl,mn} = i(-1)^{\Delta_{lm}} (i)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{lm} - \Delta_{nk}} \quad (15.2.20b)$$

とすると、 $Y_{kl,mn}$ は $M_k - M_l = +1$ および $M_m - M_n = +1$ を満たす kl, mn についてのみ値をもつ。FID は

$$s_{QD}^*(t_1, t_2) = \sum_{(kl),(nm)} y_{kl,mn} \exp(i\omega_{kl}^{(2)} t_2) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1)$$

となる。 $(kl), (nm)$ は $M_k - M_l = +1$ および $M_m - M_n = +1$ を満たす kl, mn について和をとることを表す。 t_2, t_1 についての複素フーリエ変換は、緩和も考慮して、

$$s_{QD}^*(\omega_1, \omega_2) = \sum_{(kl),(nm)} y_{kl,mn} \{a_{nm}^{(1)}(\omega_1) - id_{nm}^{(1)}(\omega_1)\} \{a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - id_{kl}^{(2)}(\omega_2)\} \quad (15.2.21)$$

となる．ここで，

$$a_{mn}^{(1)}(\omega_1) = \frac{1/T_{2mn}}{(\omega_1 + \omega_{mn}^{(1)})^2 + (1/T_{2mn})^2}, \quad d_{mn}^{(1)}(\omega_1) = \frac{(\omega_1 + \omega_{mn}^{(1)})}{(\omega_1 + \omega_{mn}^{(1)})^2 + (1/T_{2mn})^2}$$

$$a_{kl}^{(2)}(\omega_2) = \frac{1/T_{2kl}}{(\omega_2 - \omega_{kl}^{(2)})^2 + (1/T_{2kl})^2}, \quad d_{mn}^{(2)}(\omega_2) = \frac{(\omega_2 - \omega_{kl}^{(2)})}{(\omega_2 - \omega_{kl}^{(2)})^2 + (1/T_{2kl})^2}$$

である．

(15.2.21)の実数部分は吸収と分散の混合したものになるので，スペクトルは絶対値モードで表す．(mn)-(kl)遷移は

$$|y_{kl,mn}| \left\{ \frac{1}{(\omega_1 + \omega_{mn}^{(1)})^2 + (1/T_{2mn})^2} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{1}{(\omega_2 - \omega_{kl}^{(2)})^2 + (1/T_{2kl})^2} \right\}^{1/2}$$

となる．

COSYでは，2つの90°パルスで2つの遷移が起こるが，Ernstらは次のような記号を用いて，弱い結合の場合における2つの遷移に関する情報を表した．遷移するスピン(能動スピン(active spin))の記号，その後ろに，直接遷移にかかわらないスピン(受動スピン(passive spin))の記号にそのスピン状態を+，-で添え字して小括弧でくくって示す．第1の遷移と第2の遷移をカンマで区切り，全体をかぎ括弧でくくる．たとえば，スピン1/2の4個の非同値なスピン，A，B，C，Dからなる系について，2つの遷移が同じスピンAで起こる場合は

$$[A(B_+C_+D_+), A(B_+C_+D_+)]$$

と表す．2つの遷移が異なるスピンで起こる場合には，

$$[A(B_+C_+D_+), B(A_+C_+D_+)]$$

$$[A(B_+C_+D_+), B(A_+C_+D_+)]$$

等と表す．最後の例では，第1の遷移はAスピンで起こり，そのときB，C，Dスピンの状態は，それぞれ， α ， α ， β である．第2の遷移はBスピンで起こり，そのときA，C，Dスピンの状態は，それぞれ， α ， β ， α であることを示している．

彼らは，さらに，第1の遷移と第2の遷移の連結の様子を表すために，二重共鳴について第1章1節で用いた用語を，一般化して，COSYの場合に適用した．

(1) パラレル結合(parallel connection): 2つの遷移が同じスピンの場合．

例， $[A(B_+C_+D_+), A(B_+C_+D_+)]$ ．

(2) リグレッシブ結合(regressive connection): 第1の遷移がスピンAで，第2の遷

移が異なるスピン B で起こり，かつ，第 1 の遷移におけるスピン B の状態が第 2 の遷移における A の状態（括弧の中の A，B の状態）に等しい場合．

例， $[A(B_+C_+D_+), B(A_+C_+D_+)]$ ．

(3) プログレッシブ結合 (progressive connection): 第 1 の遷移がスピン A で，第 2 の遷移がスピン B で起こり，かつ，第 1 の遷移におけるスピン B の状態と第 2 の遷移における A の状態（括弧の中の A，B の状態）が異なる場合．

例， $[A(B_+C_+D_+), B(A_+C_+D_-)]$ ．

Ernst らは COSY で起こる遷移をさらに簡便な記号で表した．2 つの遷移で変化するスピン数 S (受動スピンで両遷移において変化しないものは数えない)，それがパラレル，リグレッシブ，プログレッシブかを表す l, r, p ，スピン系の全スピン数 N ，を用いて， SIN と表す．たとえば，

$$[A(B_+C_+D_+), A(B_+C_+D_+)] \rightarrow 3l4$$

$$[A(B_+C_+D_+), B(A_+C_+D_+)] \rightarrow 4r4$$

$$[A(B_+C_+D_+), B(A_+C_+D_-)] \rightarrow 3p4$$

等である．

スピンフリップ数 Δ_{lm} は S と 2 つの遷移の連結の様式に依存し，表 15.5 に示す値をとる．パラレル結合の場合， mn 遷移と kl 遷移で同じ A スピンがフリップするので，2 つの遷移で変化するスピン数を S とすると， m 状態と k 状態の間では $S-1$ 個のスピンが変化する．すなわち， $\Delta_{km} = S-1$ である．したがって， $\Delta_{lm} = S$ である．

リグレッシブ結合の場合，異なるスピン A，B が変化するので， l 状態から k 状態で

表 15.5 結合の様式とスピンフリップ数

結合	Δ_{lm}	Δ_{nk}	Δ_{mk}	Δ_{ln}
SIN (パラレル)	S	S	$S-1$	$S-1$
SrN (リグレッシブ)	$S-1$	$S-1$	S あるいは $S-2$	$S-2$ S
SpN (プログレッシブ)	S あるいは $S-2$	$S-2$ S	$S-1$	$S-1$

表15.6 AX2 スピン系のCOSYスペクトルの結合性と強度 $Y_{kl,mn}$

	X1 $\omega_X - J/2$ $\beta\alpha \rightarrow \beta\beta$	X2 $\omega_X + J/2$ $\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$	A1 $\omega_A - J/2$ $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$	A2 $\omega_A + J/2$ $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$
A 2	[A(X+), X(A-)] 2p2 $-i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[A(X+), X(A+)] 2r2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[A(X+), A(X-)] 2l2 $i \sin^4(\frac{\beta}{2})$	[A(X+), A(X+)] 1l2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$
A 1	[A(X-), X(A-)] 2r2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[A(X-), X(A+)] 2p2 $-i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[A(X-), A(X-)] 1l2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[A(X-), A(X+)] 2l2 $i \sin^4(\frac{\beta}{2})$
X 2	[X(A+), X(A-)] 2l2 $i \sin^4(\frac{\beta}{2})$	[X(A+), X(A+)] 1l2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[X(A+), A(X-)] 2p2 $-i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[X(A+), A(X+)] 2r2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$
X 1	[X(A-), X(A-)] 1l2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[X(A-), X(A+)] 2l2 $i \sin^4(\frac{\beta}{2})$	[X(A-), A(X-)] 2r2 $i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$	[X(A-), A(X+)] 2p2 $-i \sin^2(\frac{\beta}{2}) \cos^2(\frac{\beta}{2})$

1個のスピン(A)が変化し、 k 状態から m 状態でA、B2個のスピンを除く $S-2$ 個のスピンが変化し、 m 状態から n 状態で1個のスピン(B)が変化する。あるいは、 k 状態から l 状態で1個、 l 状態から n 状態で $S-2$ 個、 n 状態から m 状態で1個変化する。 $\Delta_{km} = S-2$ のとき、 $\Delta_{ln} = S$ 、 $\Delta_{lm} = \Delta_{nk} = S-1$ である。プログレッシブ結合の場合も同様である。2スピン系では、リグレッシブ連結、プログレッシブ連結の k 状態と m 状態は同じになるので、エネルギーを共有した遷移になる。

以上の取り扱いをAX2スピン系に適用する。表15.6に結合性と強度 $Y_{kl,mn}$ を示す。第2パルスを 90° とすると、先に導出した(15.2.9a)が得られる。

純吸収型モードのスペクトルを得るためには、 $90^\circ_x - \beta_x$ パルス系列で取得したFIDと、 $90^\circ_x - \beta_y$ パルス系列で取得したFIDを別々のメモリーに保存しなければならない。 $90^\circ_x - \beta_x$ パルス系列で取得したFIDを t_2 について複素フーリエ変換した結果は

$$s^*(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, \beta_x) = \sum_{(kl),mn} L_{kl,mn}(90^\circ_x, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) \{a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - id_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$$

m, n についての和を $M_m - M_n = +1$ のみで和をとるように書くと

$$\begin{aligned} s^*(t_1, \omega_2 | 90_x^\circ, \beta_x) &= \sum_{(kl), (mn)} s_{kl, mn}^*(t_1, \omega_2 | 90_x^\circ, \beta_x) \\ &= \sum_{(kl), (mn)} \{a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - i d_{kl}^{(2)}(\omega_2)\} \times \{L_{kl, mn}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) \\ &\quad + L_{kl, nm}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1)\} \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} &L_{kl, mn}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ &-(-1)^{\Delta_{lm}} (i)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{lm} - \Delta_{nk}} [\cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) - i \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)] \left(-\frac{i}{2}\right) \\ &-(-1)^{\Delta_{ln}} (i)^{\Delta_{ln} + \Delta_{mk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{ln} + \Delta_{mk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{ln} - \Delta_{mk}} [\cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) + i \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)] \left(\frac{i}{2}\right) \end{aligned}$$

である。 SlN , SpN , SrN の各場合について

SlN :

$$\begin{aligned} &L_{kl, mn}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ &-\frac{i}{2} \cos \beta \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) + \frac{1}{2} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \\ &s_{kl, mn}^*(t_1, \omega_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = \frac{1}{2} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \{[-\cos \beta \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2) \\ &+ \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2)] - i[\cos \beta \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2) + \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2)]\} \end{aligned}$$

SpN :

$$\begin{aligned} &L_{kl, mn}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ &-i \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \\ &s_{kl, mn}^*(t_1, \omega_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = -\left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \{d_{kl}^{(2)}(\omega_2) + i a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\} \end{aligned}$$

SrN :

$$\begin{aligned} &L_{kl, mn}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_x^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ &i \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \\ &s_{kl, mn}^*(t_1, \omega_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \{d_{kl}^{(2)}(\omega_2) + i a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\} \end{aligned}$$

一方, $90_x^\circ - \beta_y$ パルス系列に対しては, $90_x^\circ - \beta_y$ パルス系列で積算位相を $-y$ にし

たものと同じなので

$$s^*(t_1, \omega_2 | 90_{-y}^\circ, \beta_x) = \sum_{(kl), mn} \{a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - id_{kl}^{(2)}(\omega_2)\} \\ \times \{L_{kl, mn}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1)\}$$

ここで

$$L_{kl, mn}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ -\frac{i}{2} (-1)^{\Delta_{lm}} (i)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{lm} + \Delta_{nk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{lm} - \Delta_{nk}} [\cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) - i \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)] \\ -\frac{i}{2} (-1)^{\Delta_{ln}} (i)^{\Delta_{ln} + \Delta_{mk}} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{\Delta_{ln} + \Delta_{mk}} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N - \Delta_{ln} - \Delta_{mk}} [\cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) + i \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)]$$

である．各場合について

SIN :

$$L_{kl, mn}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ -\frac{i}{2} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \\ + \frac{1}{2} \cos \beta \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)$$

$$s_{kl, mn}^*(t_1, \omega_2 | 90_{-y}^\circ, \beta_x) = \\ \frac{1}{2} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \{[\cos \beta \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2)] \\ - i[\cos \beta \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2) + \cos(\omega_{mn}^{(1)} t_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2)]\}$$

SpN :

$$L_{kl, mn}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)$$

$$s_{kl, mn}^*(t_1, \omega_2 | 90_{-y}^\circ, \beta_x) = \\ \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \{a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - id_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$$

SrN :

$$L_{kl, mn}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ -\left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)$$

$$s_{kl,mn}^*(t_1, \omega_2 | 90^\circ_{-y}, \beta_x) = -\left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \{a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - id_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$$

$s^*(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, \beta_x)$ の虚数部分と $s^*(t_1, \omega_2 | 90^\circ_{-y}, \beta_x)$ の実数部分を、それぞれ、実数部分

と虚数部分に持つデータを作り、 t_1 について複素フーリエ変換すると

SIN :

$$S_{kl,mn}(\omega_1, \omega_2) = -\frac{1}{2} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S} \{[\cos \beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - d_{mn}^{(1)}(\omega_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2)] + i[\cos \beta d_{mn}^{(1)}(\omega_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2) + a_{mn}^{(1)}(\omega_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2)]\}$$

SpN :

$$S_{kl,mn}(\omega_1, \omega_2) = -\left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} a_{kl}^{(2)}(\omega_2) \{a_{mn}^{(1)}(\omega_1) - id(\omega_1)\}$$

SrN :

$$S_{kl,mn}(\omega_1, \omega_2) = \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} a_{kl}^{(2)}(\omega_2) \{a_{mn}^{(1)}(\omega_1) - id(\omega_1)\}$$

となる。これらの実数部分をとると、交差ピークは正負の吸収になる。これに対して、対角ピークは、 β が 90° のとき、分散になり、 β が 90° でないときには、分散と吸収の混合になる。

(E) AMX3 スピン系

上で述べた取り扱いを、第7章4節で述べた AMX3 スピン系に適用してみよう。表15.7に遷移の連結性を示す。各ピークの純位相モードでの強度を表の下に示した。図15.11は AMX3 スピン系の純位相モード COSY スペクトルを模式的に示したものである。黒丸は正の吸収、白丸は負の吸収、四角は分散と吸収の混合を表す。混合パルスのフリップ角が $\beta=90^\circ$ の時は、すべてのピークは等しい強度を持ち、交差ピークを吸収型に位相を合わせると、対角ピークは分散型になる。

各ピーク強度を表15.7に示してあるが、 $\beta < 90^\circ$ のとき、 \sin の冪の大きい(すなわち、 S の大きな)ピークの強度がより小さくなるので、 $\beta = 45^\circ$ で測定すると図15.12のようになる。 $\omega_1 = \omega_M$ 、 $\omega_2 = \omega_A$ の交差ピークは、2つの受動スピン間の J 結合定数 J_{AM} を延長とし、白丸、黒丸を対角線とする正方形が2つ現れる。それらは、 ω_1 方向に受動スピンの J 結合定数 J_{MX} 、 ω_2 方向に受動スピンの J 結合定数 J_{XA} ずれている(図15.13)。同様に、XAの交差ピークは、大きさ J_{XA} の正方形が2つ、 ω_2 方向に J_{MX} 、 ω_1 方向に J_{AM} ず

表15.7 AMX 3 スピン系のCOSYスペクトルの結合性と純位相モードの強度

	X1	X3	X2	X4	M3	M1	M4	M2	A3	A4	A1	A2
A2	2p3	2r3	3p3	3r3	3p3	3r3	2p3	2p3	3l3	2l3	2l3	1l3
A1	2r3	2p3	3r3	3p3	2p3	2r3	3p3	3r3	2l3	3l3	1l3	2l3
A4	3p3	3r3	2p3	2r3	3r3	3p3	2r3	2p3	2l3	1l3	3l3	2l3
A3	3r3	3p3	2r3	2p3	2r3	2p3	3r3	3p3	1l3	2l3	2l3	3l3
M2	2p3	3p3	2r3	3r3	3l3	2l3	2l3	1l3	3p3	3r3	2p3	2p3
M4	3p3	2p3	3r3	2r3	2l3	3l3	1l3	2l3	2p3	2r3	3p3	3r3
M1	2r3	3r3	2p3	3p3	2l3	1l3	3l3	2l3	3r3	3p3	2r3	2p3
M3	3r3	2r3	3p3	2p3	1l3	2l3	2l3	3l3	2r3	2p3	3r3	3p3
X4	3l3	2l3	2l3	1l3	2p3	3p3	2r3	3r3	2p3	2r3	3p3	3r3
X2	2l3	3l3	1l3	2l3	3p3	2p3	3r3	2r3	2r3	2p3	3r3	3p3
X3	2l3	1l3	3l3	2l3	2r3	3r3	2p3	3p3	3p3	3r3	2p3	2r3
X1	1l3	2l3	2l3	3l3	3r3	2r3	3p3	2p3	3r3	3p3	2r3	2p3

$$1l3: \frac{1}{2}(\cos \frac{\beta}{2})^4 \{d_{mn}^{(1)}(\omega_1)d_{kl}^{(2)}(\omega_2) - \cos \beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$$

$$2l3: \frac{1}{2}(\sin \frac{\beta}{2})^2(\cos \frac{\beta}{2})^2 \{d_{mn}^{(1)}(\omega_1)d_{kl}^{(2)}(\omega_2) - \cos \beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$$

$$3l3: \frac{1}{2}(\sin \frac{\beta}{2})^4 \{d_{mn}^{(1)}(\omega_1)d_{kl}^{(2)}(\omega_2) - \cos \beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$$

$$2r3: \sin^2(\frac{\beta}{2})\cos^4(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$$

$$3r3: \sin^4(\frac{\beta}{2})\cos^2(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$$

$$2p3: -\sin^2(\frac{\beta}{2})\cos^4(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$$

$$3p3: -\sin^4(\frac{\beta}{2})\cos^2(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$$

れて、また、MXの交差ピークは、大きさ J_{MX} の正方形が2つ、 ω_2 方向に J_{XA} 、 ω_1 方向に J_{AM} ずれて現れる。2つの受動スピンの結合定数が同符号の時には、2つの正方形のずれの方向は、 ω_2 方向（高磁場方向を正として）に対して 0° から 90° の範囲内（対線に対して $\pm 45^\circ$ の範囲内）にある。また、異符号の時には、 90° から 180° の範囲内（対角線に対して 45° – 135° の範囲内）にある。このことから、受動スピンの能動スピン間の結合定数の相対的な符号を決めることができる[13]。

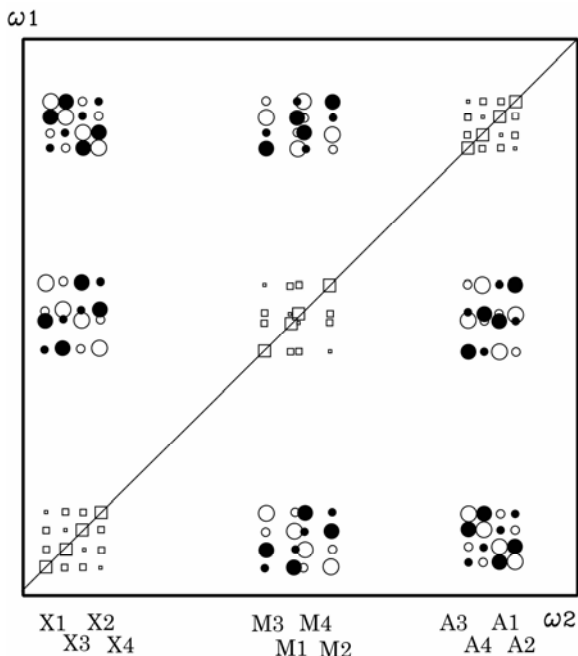


図 15.11 AMX 3 スピン系の純吸収モード COSY ペクトルの模式図．第 2 パルスのフリップ角 β が 90° より小さいときの強度分布．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散と吸収の混合を表す． β が 90° のとき，すべてのピークは等しい強度をもち，対角ピークは純分散になる

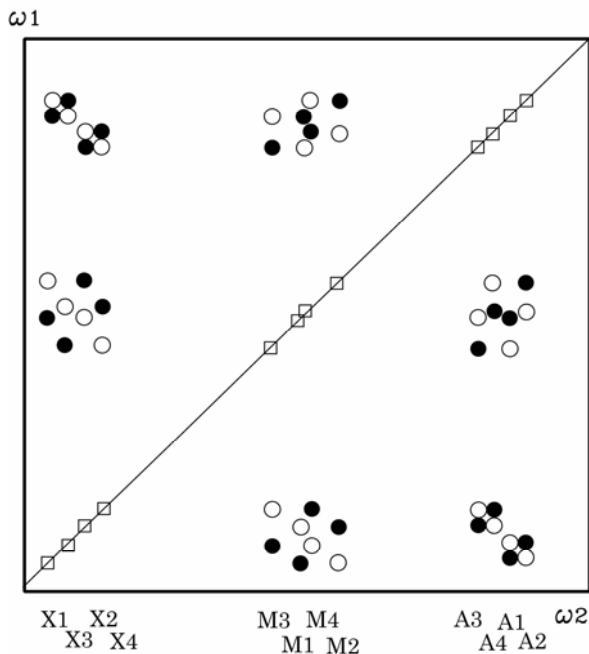


図 15.12 第 2 パルスのフリップ角 α を 45° にして測定した AMX 3 スピン系の純吸収モード COSY スペクトルの模式図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散と吸収の混合を表す

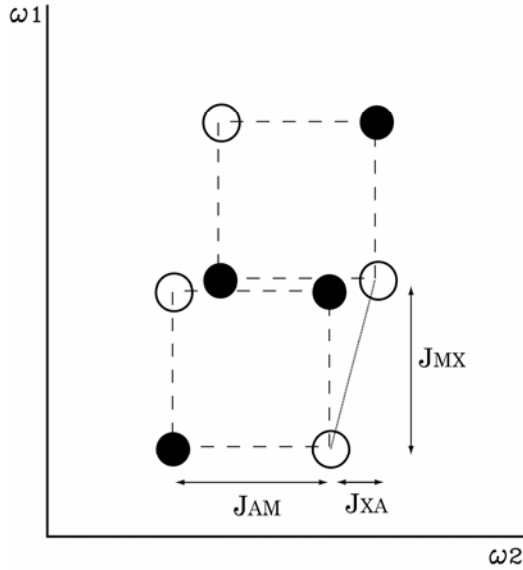


図 15.13 第2パルスのフリップ角 α を 45° にして測定した AMX 3 スピン系の純吸収モード COSY の $\omega_1 = \omega_M, \omega_2 = \omega_A$ の交差ピークの拡大図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収を表す．能動スピンの J 結合定数 J_{AM} を辺の長さとする2つの正方形が，受動スピンの J 結合定数 J_{MX} および J_{XA} だけ，それぞれ， ω_1 および ω_2 方向にずれて現れる

(F) 等価なスピンの場合

等価なスピが存在する場合を A_2X 3 スピン系で考える．ハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_A I_{A1z} + \hbar\omega_A I_{A2z} + \hbar\omega_X I_{Xz} + \hbar J I_{A1z} I_{Xz} + \hbar J I_{A2z} I_{Xz}$$

ここで J はA スピンとX スピン間の結合定数である．固有関数とエネルギー固有値を

表15.8 A_2X 3 スピン系の固有関数とエネルギー固有値

u_n	固有関数	エネルギー固有値
1	$ \alpha\alpha\alpha\rangle$	$(\frac{1}{2})(2\omega_A + \omega_X) + (J/2)$
2	$(\alpha\beta\alpha\rangle + \beta\alpha\alpha\rangle)/\sqrt{2}$	$(\frac{1}{2})\omega_X$
3	$ \beta\beta\alpha\rangle$	$(\frac{1}{2})(-2\omega_A + \omega_X) - J/2$
4	$ \alpha\alpha\beta\rangle$	$(\frac{1}{2})(2\omega_A - \omega_X) - J/2$
5	$(\alpha\beta\beta\rangle + \beta\alpha\beta\rangle)/\sqrt{2}$	$-(\frac{1}{2})\omega_X$
6	$ \beta\beta\beta\rangle$	$-(\frac{1}{2})(2\omega_A + \omega_X) + J/2$
7	$(\alpha\beta\alpha\rangle - \beta\alpha\alpha\rangle)/\sqrt{2}$	$(\frac{1}{2})\omega_X$
8	$(\alpha\beta\beta\rangle - \beta\alpha\beta\rangle)/\sqrt{2}$	$-(\frac{1}{2})\omega_X$

表15.8に示す．エネルギー準位と遷移の周波数を図15.14に示す．

A₂X₃スピンのCOSYスペクトルは，図15.11に示したAMX₃スピン系で， $J_{AX} = J_{XM}$ ， $J_{AM} = 0$ とし，Mスピンの化学シフトを移動させてAスピンのところに重ねあわせることによって得られる．図15.15に混合パルスが90°の時の純位相モードCOSYスペクトルを示す．Xスピンの三重線の中央線は，逆位相の性質のため消える．

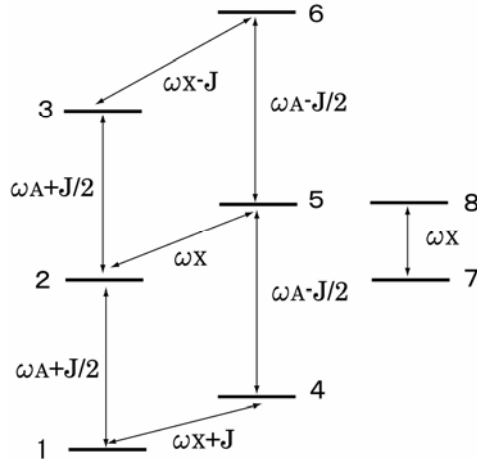


図15.14 A₂X₃スピンのエネルギー準位と遷移の周波数．状態1，2...は表15.8に示されている

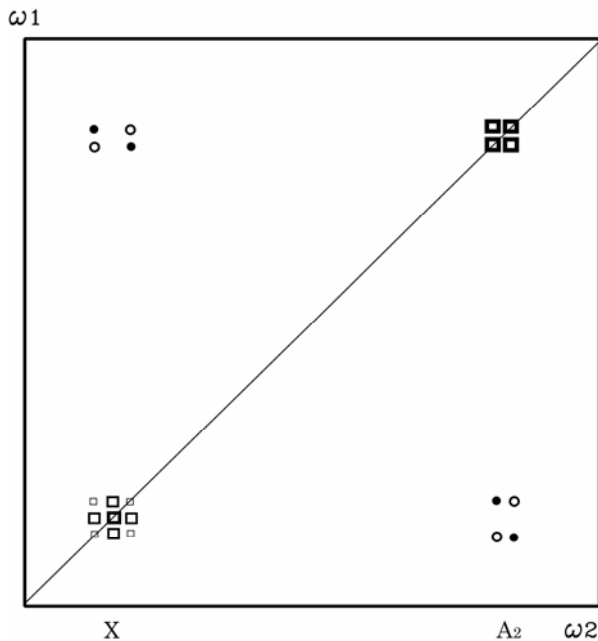


図15.15 第2パルスのフリップ角 α を90°にして測定したA₂X₃スピンの純吸収モードCOSYスペクトルの模式図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散を表す

(G) 強い結合の場合

強い結合の場合にも、 J 結合しているスピン間に交差ピークが現れることについては同じである。この場合、ハミルトニアン固有関数が基本積関数そのものではなく、それらの線形結合であるため、計算が複雑になる。Ernst らの論文には、AB 2 スピン系についての結果が示されている[1,2]。次のような特徴をもつ。(1) 弱い結合の極限でリグレッシブ結合になる交差ピークは結合定数によらず負の吸収型である。(2) 弱い結合の極限でプログレッシブ結合になる交差ピークは正の吸収と正の分散の混合である。(3) 弱い結合の極限でパラレル結合になるピークは分散型になる。(4) 対角ピークは分散と吸収が混合したものになる。

(H) 2QF-COSY

COSY スペクトルでは、水等の溶媒の単一線があると、それが対角線上に大きな分散型のピークとなって現れ、そのすその部分が他の小さなピークを覆い隠してしまう。単一線は COSY の利点がないので、これを消去することができれば、他の小さなピークの S/N が向上する。2量子コヒーレンス - を利用した 2QF (あるいは DQF-COSY(double quantum filtered COSY))は単一線を消去し、かつ、2 スピン系に対しては純位相モードで対角ピークを吸収型にする[14]。

図 15.16 に 2QF-COSY のパルス系列を示す。通常のコシ Y パルス系列の最後に第 3 の 90° パルスを加えたものである。AX 2 スピン系について説明する。COSY の $90^\circ x - 90^\circ x$ 後の密度行列は(15.2.4)で与えられるが、最終行の 2 スピンコヒーレンスを利用するのである。

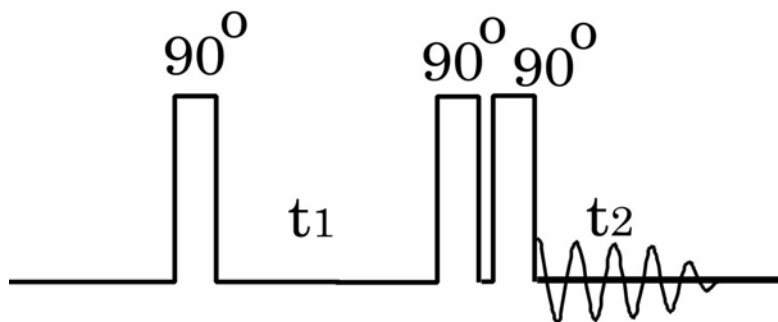


図 15.16 2QF-COSY のパルス系列。第 1 パルス位相 $\phi_1 = x$ 、第 2 パルス位相 $\phi_2 = x$ 、第 3 パルス位相 $\phi_3 = x, y, -x, -y$ 、積算位相 $\Psi = x, -y, -x, y$ と回して積算する。 $\phi_1 = \phi_2 = x, y, -x, -y$ 、 $\phi_3 = -x$ 、積算位相 $\Psi = x, -x, x, -x$ としてもよい。第 2 パルスと第 3 パルスの間隔は、装置の最小の応答時間だけ空ける

表 15.9 に $90^\circ x - 90^\circ x$ 後の密度行列に現れる直積演算子が、第 3 の 90° パルスでどの

表 15.9 AX2 スピン系に加えた 2QF-COSY の第 2 パルス後に現れる直積演算子の第 3 90° パルスによる変換

第 2 90° パルス後の直積演算子	I_{Ax}	I_{Az}	$2I_{Ay}I_{Xz}$	$2I_{Az}I_{Xy}$	$2I_{Ax}I_{Xy}$	$2I_{Ay}I_{Xx}$
第 3 90° パルス						
90°x	I_{Ax}	$-I_{Ay}$	$-2I_{Az}I_{Xy}$	$-2I_{Ay}I_{Xz}$	$2I_{Ax}I_{Xz}$	$2I_{Az}I_{Xx}$
90°y	$-I_{Az}$	I_{Ax}	$2I_{Ay}I_{Xx}$	$2I_{Ax}I_{Xy}$	$-2I_{Az}I_{Xy}$	$-2I_{Ay}I_{Xz}$
90°-x	I_{Ax}	I_{Ay}	$-2I_{Az}I_{Xy}$	$-2I_{Ay}I_{Xz}$	$-2I_{Ax}I_{Xz}$	$-2I_{Az}I_{Xx}$
90°-y	I_{Az}	$-I_{Ax}$	$-2I_{Ay}I_{Xx}$	$-2I_{Ax}I_{Xy}$	$2I_{Az}I_{Xy}$	$2I_{Ay}I_{Xz}$

ように変わるかを示す。2 スピンコヒーレンスは観測可能な逆位相横磁化に変わるが、2 スピンコヒーレンス以外からも観測可能な横磁化が現れる。これらはパルスの位相に依存するので、その位相依存性の違いを利用して、2 スピンコヒーレンスから移動してきた逆位相横磁化のみを観測するようにしたのが、2QF-COSY である。

位相が $x, y, -x, -y$ の第 3 90° パルスによって、密度行列に現れる直積演算子は表 15.9 のように変化する。積算位相を $x, -y, -x, y$ としてデータを取り込むことによって、2 スピンコヒーレンスからの信号のみが残り、他は消去される。2 スピンコヒーレンスから移動してきた逆位相横磁化を積算位相 $x, -y, -x, y$ で取り込んだときの信号を表 15.10 に示す。4 回の積算後の信号は、

$$\begin{aligned}
 s_x(t_1, t_2) = & -\cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \left\{ \exp\left[i\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_2\right] - \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \right. \\
 & + \exp\left[i\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_2\right] - \exp\left[i\left(\omega_X - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \left. \right\} \\
 & - \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \left\{ \exp\left[i\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_2\right] - \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \right. \\
 & + \exp\left[i\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_2\right] - \exp\left[i\left(\omega_X - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \left. \right\}
 \end{aligned}$$

(15.2.22)

となる。

ω_1 の正負を区別するために、第 1 パルスの位相を y に変えた実験を行う。90°y—90°x の後の密度行列は、

表 15.10 AX 2 スピン系の 2QF COSY に現れる逆位相横磁化、積算位相と取り込み信号

逆位相横磁化 [積算位相]		取り込み信号
$2I_{Ax}I_{Xz}$	[x]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[-y]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Az}I_{Xy}$	[-y]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[-x]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Ax}I_{Xz}$	[-x]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[y]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}$
$2I_{Az}I_{Xy}$	[y]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[x]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
$2I_{Az}I_{Xx}$	[x]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[-y]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Ay}I_{Xz}$	[-y]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[-x]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Az}I_{Xx}$	[-x]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[y]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$
$2I_{Ay}I_{Xz}$	[y]	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}$
	[x]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$

$$\begin{aligned}
\sigma(t_1, 0 | 90_y^\circ, 90_x^\circ) &= I_{Ax} \cos(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + I_{Xx} \cos(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
&+ I_{Az} \sin(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + I_{Xz} \sin(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
&- 2I_{Ay} I_{Xz} \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) - 2I_{Az} I_{Xy} \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
&+ 2I_{Ax} I_{Xy} \sin(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + 2I_{Ay} I_{Xx} \sin(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right)
\end{aligned}$$

となるので、第3パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と変え、積算位相を $-y, -x, y, x$ とし取り込んだときの信号を表 15.10 に示す。4回の積算後の信号は、

$$\begin{aligned}
s_y &= i \sin(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \left\{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \right. \\
&+ \exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2] \left. \right\} \\
&+ i \sin(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \left\{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \right. \\
&+ \exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2] \left. \right\}
\end{aligned} \tag{15.2.23}$$

これらを加え合せると

$$\begin{aligned}
s_x + s_y &= \frac{i}{2} \left\{ \exp[-i(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] - \exp[-i(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \exp[-i(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \right. \\
&- \exp[-i(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] \left. \right\} \times \left\{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \right. \\
&+ \exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2] \left. \right\}
\end{aligned}$$

となり、 ω_1 の正負を区別することができる。しかし、分散と吸収の混合したものになるので、絶対値モードで表す。

純吸収型の2QF-COSYスペクトルを得るには、 s_x と s_y の2つを別々のメモリーに積算し、それぞれを t_2 についてフーリエ変換する。

$$\begin{aligned}
s_x(t_1, \omega_2) &= -[\cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_X t_1)] \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \left\{ a[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] \right. \\
&- a[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] + id[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] \\
&+ a[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] \left. \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
s_y(t_1, \omega_2) = & i[\sin(\omega_A t_1) + \sin(\omega_X t_1)] \sin\left(\frac{J t_1}{2}\right) \times \{a[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] \\
& - a[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] + id[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] \\
& + a[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})]\}
\end{aligned}$$

これらから s_x の実数部分を実数部分にもち、 s_y の虚数部分を虚数部分にもつデータを作る。

$$\begin{aligned}
s^*(t_1, \omega_2) = & \text{Re}(s_x(t_1, \omega_2)) + i \text{Im}(s_x(t_1, \omega_2)) \\
= & \frac{i}{2} \{ \exp[-i(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] - \exp[-i(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \exp[-i(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] - \exp[-i(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] \} \\
& \times \{ a[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] + a[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] \}
\end{aligned}$$

となるので、両軸ともに吸収曲線になるように位相を合わせることができ、

$$\begin{aligned}
A(\omega_1, \omega_2) = & \{ a[\omega_1 - (\omega_A - \frac{J}{2})] - a[\omega_1 - (\omega_A + \frac{J}{2})] + a[\omega_1 - (\omega_X - \frac{J}{2})] - a[\omega_1 - (\omega_X + \frac{J}{2})] \} \\
& \times \{ a[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] + a[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] \}
\end{aligned}$$

となる。COSY とは異なって、対角ピークも吸収型になることがわかる。3 スピン以上の系では、対角ピークにわずかに分散成分が混ざる。2QF-COSY の位相回しについては4節で述べる。

(1) TOCSY

J 結合の連鎖を調べるのに TOCSY(total correlation spectroscopy)[15]あるいは HOHAHA(homonuclear Hartmann-Hahn spectroscopy)[16,17]と呼ばれる2次元NMRがある。TOCSYでは、混合期のハミルトニアン $H^{(m)}$ を、ゼーマン相互作用を含まない、等方性の J 結合のみにする。

$$H^{(m)} = J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_X = J \{ (I_A^+ I_X^- + I_A^- I_X^+) / 2 + I_{Az} I_{Xz} \} \quad (15.2.24)$$

この場合のスピン運動を AX 2 スピン系について考えよう。個々のスピンは、独立に歳差運動(単一スピンモード(single spin mode))をするのではなく、互いに連動しながら運動(集団スピンモード(collective spin mode))する。この場合、スピン演算子の和と差を考えると便利である。

$$\Sigma_\alpha = \frac{1}{2} (I_{A\alpha} + I_{X\alpha}) \quad (15.2.25a)$$

$$\Delta_\alpha = \frac{1}{2} (I_{A\alpha} - I_{X\alpha}) \quad (15.2.25b)$$

$$\Sigma_{\alpha\beta} = (I_{A\alpha}I_{X\beta} + I_{A\beta}I_{X\alpha}) \quad (15.2.25c)$$

$$\Delta_{\alpha\beta} = (I_{A\alpha}I_{X\beta} - I_{A\beta}I_{X\alpha}) \quad (15.2.25d)$$

$$\alpha, \beta = x, y, z \quad (15.2.25e)$$

とすると、次の交換関係が成り立つ。

$$[H^{(m)}, \Sigma_{\alpha}] = 0 \quad (15.2.26a)$$

$$[H^{(m)}, \Sigma_{\alpha\beta}] = 0 \quad (15.2.26b)$$

$$[H^{(m)}, \Delta_{\alpha}] = i\Delta_{\beta} \quad (15.2.26c)$$

$$[H^{(m)}, \Delta_{\beta\gamma}] = -i\Delta_{\alpha} \quad (15.2.26d)$$

α, β, γ は x, y, z を循環的に並べ変えたものである。(15.2.26a)および(15.2.26c)より、スピン演算子の和は運動の恒量、すなわち、時間に対して一定であることがわかる。また、(15.2.26b)、(15.2.26d)よりスピン演算子の差は、時間と共に

$$\Delta_{\alpha} \xrightarrow{H^{(m)}\tau_m} \Delta_{\alpha} \cos(J\tau_m) + \Delta_{\beta\gamma} \sin(J\tau_m) \quad (15.2.27a)$$

$$\Delta_{\beta\gamma}(\tau_m) \xrightarrow{H^{(m)}\tau_m} \Delta_{\beta\gamma} \cos(J\tau_m) - \Delta_{\alpha} \sin(J\tau_m) \quad (15.2.27b)$$

と発展する。すなわち、A スピン y 磁化は、

$$I_{Ay} \xrightarrow{H^{(m)}\tau_m} \left(\frac{1}{2}\right)I_{Ay} \{1 + \cos(J\tau_m)\} + \left(\frac{1}{2}\right)I_{Xy} \{1 - \cos(J\tau_m)\} + (I_{Az}I_{Xx} - I_{Ax}I_{Xz})\sin(J\tau_m) \quad (15.2.27c)$$

のように時間発展する。A スピンの順位相 y 磁化は、 $\tau_m = \pi/J$ 秒後に、X スピンの順位相 y 磁化に変わり、 $2\pi/J$ を周期として、A スピンと X スピンの間で磁化の交換が行われる。しかし、 $\tau_m \neq \pi/J$ では逆位相の x 磁化が残る。このような等方性 J 結合を通しての磁化移動を等方性混合 (isotropic mixing) といい、正味の磁化の移動が行われる。これに対して、第 1 4 章で示したように、パルスによる混合では、 π/J 秒で逆位相磁化へ移動し、正味の磁化の移動は起こらない。順位相の磁化を得るためには、さらに π/J 秒待たなければならない。

問題となるのは、いかにして等方性混合を実現するかということである。それには 2 つの方法が考えられる。1 つは、発展期まで試料を高磁場中に保ち、混合期にすばやく試料を高磁場から取り出し、検出期に再び磁場中に戻す方法である。これは、固体にお

けるゼロ磁場 NMR の方法[18]である．しかし，高分解能 NMR でこれを実現することは難しい．もう 1 つの方法は，固体試料の ^{13}C 観測で行った Hartmann-Hahn の方法[19]である．第 1 4 章 4 節で述べたように，強い高周波磁場でスピロックすると， J 交差分極がおこる．これを利用するのである．

AX2 スピン系で考えよう．高周波磁場の周波数で Z 軸の周りに回転する回転座標系でハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_A I_{Az} + \hbar\omega_X I_{Xz} + \hbar J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_X + \hbar\omega_1 (I_{Ay} + I_{Xy}) \quad (15.2.28)$$

ここで大きさ $\omega_1 = -\gamma B_1$ の回転磁場が y 方向にかかっているものとする．

A スピン，X スピンそれぞれの有効磁場を z 軸に取ったチルト座標系でハミルトニアンは

$$H_{\text{tilt}}^* = \hbar\Omega_A I_{Az} + \hbar\Omega_X I_{Xz} + \hbar J [I_{Ax} I_{Xx} + (I_{Ay} I_{Xy} + I_{Az} I_{Xz}) \cos \alpha + (I_{Az} I_{Xy} - I_{Ay} I_{Xz}) \sin \alpha]$$

$$\Omega_A = (\omega_A^2 + \omega_1^2)^{1/2}$$

$$\Omega_X = (\omega_X^2 + \omega_1^2)^{1/2}$$

(15.2.29)

と書くことができる． $\Omega_A, \Omega_X > |J|$ (すなわち， $|\omega_1| > |J|$) のとき， J 結合を摂動と考え，1 次摂動の範囲で有効ハミルトニアンは

$$H_{\text{tilt}}^* = \hbar\Omega_A I_{Az} + \hbar\Omega_X I_{Xz} + \hbar J [I_{Az} I_{Xz} \cos \alpha + \frac{1}{4} (I_A^+ I_X^- + I_A^- I_X^+) (1 + \cos \alpha)] \quad (15.2.30)$$

となる．エネルギー準位は

$$E_1 = \frac{1}{2}(\Omega_A + \Omega_X) + \frac{1}{4}J \cos \alpha \quad (15.2.31a)$$

$$E_2 = -\frac{1}{4}J \cos \alpha + q \quad (15.2.31b)$$

$$E_3 = -\frac{1}{4}J \cos \alpha - q \quad (15.2.31c)$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}(\Omega_A + \Omega_X) + \frac{1}{4}J \cos \alpha \quad (15.2.31d)$$

$$q = \frac{1}{2} [(\Omega_A - \Omega_X)^2 + \{\frac{1}{2}J(1 + \cos \alpha)\}^2]^{1/2} \quad (15.2.31e)$$

となる．これを第 1 4 章 4 節で述べた単一遷移演算子で表すと，

$$H_{\text{eff}}^* = (\Omega_A + \Omega_X)I_z^{(14)} + (\Omega_A - \Omega_X)I_z^{(23)} + \frac{J \cos \alpha}{4}(I_z^{(14)})^2 - \frac{J \cos \alpha}{4}(I_z^{(23)})^2 + \frac{J}{2}(1 + \cos \alpha)I_x^{(23)}$$
(15.2.32)

$|\cos \alpha| \ll 1$ のとき、これは(14.4.16)と同じになり、磁化移動がおこる。

Hartmann-Hahn の条件のミスマッチが無視できるためには

$$|\Omega_A - \Omega_X| \ll \frac{J}{2}(1 + \cos \alpha)$$

である。これは

$$\frac{\omega_A^2 - \omega_X^2}{2\omega_1} \ll \frac{J}{2}(1 + \cos \alpha)$$

と書くことができるので、大きなパワーで照射する必要がある。

Hartmann-Hahn の条件のミスマッチを軽減する 1 つの方法として、スピンロックパルスを $\frac{1}{\tau_m'} < \frac{4(\Delta\omega_A - \Delta\omega_X)}{2\pi}$ の周波数で、位相を交互に反転しながら繰り返す方法が行われた[16]。繰り返しは奇数回行い、回転エコーの効果を取り除く。

さらに広い範囲の化学シフトを消去するのに、¹³C 測定における ¹H デカップリングに用いた MLEV-16 等のパルス系列が有用であることがわかった[17]。¹H - ¹³C の *J* 結合を切って ¹³C の化学シフトを測定するための MLEV-16 のパルス系列が、¹H - ¹H の *J* 結合を残して、¹H の化学シフトを消去するために用いられることは一見奇妙に思われる。しかし、ここで忘れてはならないことは、¹H のみの系を取り扱っていることである。MLEV-16 によって広い周波数範囲の ¹H スピンが、*+z* 方向から *-z* 方向に向き、再び、*+z* 方向に戻ってくる運動を繰り返す。この運動が *J* より速ければ、平均として ¹H スピンの *z* 成分が消え、ゼーマン項がなくなる。しかも、*J* 結合している 2 つの ¹H スピンは、ほとんど同じ運動をするので、*I*₁*I*₂ は一定に保たれ、*J* 結合は消えない。

パルス系列を図 15.17 に示す。混合期の初めと終わりに数ミリ秒の *y* 方向のスピンロックパルスをおく。これは *I*_{*y*} 成分のみを残すためのものである。*B*₁ 磁場の空間的不均一性のために、スピンロック中に、*I*_{*x*}, *I*_{*z*} 成分はすみやかに消えてしまう。最後のスピンロックパルスで、不要な *I*_{*x*} 成分を消去し *I*_{*y*} 成分のみにして、純吸収型の信号が得られるようにしている。広い範囲の磁化をスピンロックするために、前後のスピンロックパルスの間に、*y* 軸の周りに 180° 回転する複合パルス (90°*x*180°*y*90°*x*=A) から作られた MLEV-16 パルス (AABB BAAB BBAA ABBA; B=Ā) を偶数回繰り返し印加する。前

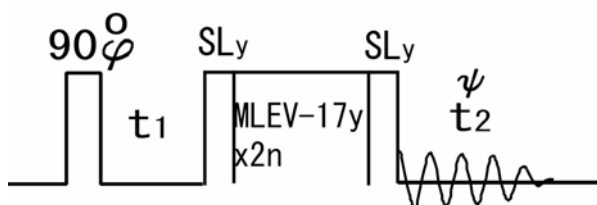


図 15.17 TOCSY のパルス系列．混合パルスは，前後に数ミリ秒の y 方向のスピロックパルス SL にはさまれた偶数個の $MLEV-17$ パルスからなる． $MLEV-17$ は $MLEV-16$ パルス($AABB$ $BAAB$ $BBAA$ $ABBA$; $B=\bar{A}$) の最後に 180°_y パルスをつけたもの．ここで $A=90^\circ_x 180^\circ_y 90^\circ_x$ である．純吸収型のスペクトルを得るために，第 1 の 90° パルスの位相 ϕ を $x, y, -x, -y$ ，積算位相 ψ を $y, y, -y, -y$ として，2 つのメモリー領域に交互に積算する

後のスピロックパルスはトリムパルスとも呼ばれる．

図 15.18 は初め y 方向を向いていた磁化が， $MLEV-16$ の後どのようになるかを示したもので，広い周波数範囲でほとんど元に戻ることがわかる．実際にはパルスの不完全性のために，図に示したようにはならない．パルスの不完全性を補償するために $MLEV-16$ の後に 180°_y パルスを加えた $MLEV-17$ というパルス系列を用いる． $MLEV-16$ の代わりに $WALTZ-16$ 等のパルス系列も用いられる．

混合期間 τ_m の間時間発展すると， J 結合しているスピンの間に分極移動がおこる．混合期間が長ければ，磁化は直接結合している 1H ばかりでなく，その 1H を介して間接的に結合している 1H にも移動するので， J 結合でつながった一連の 1H の間に交差ピークが出現する．同様な J 結合の連鎖の情報は後に述べる $relayed\ COSY$ という方法でも得られるが，絶対値モードのスペクトルしか得られない．

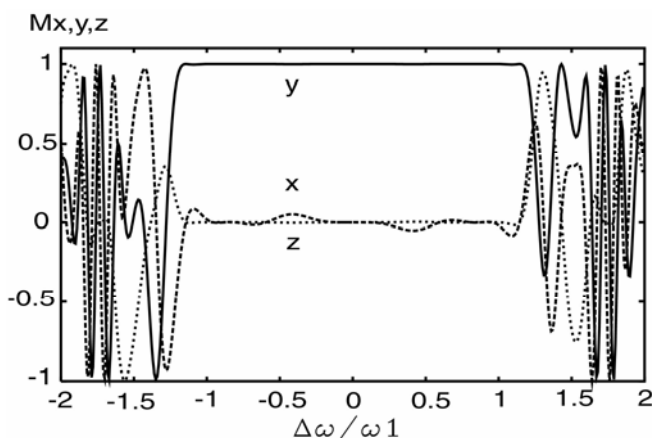


図 15.18 $MLEV-16$ パルスによるスピロックのオフセット依存性．初め磁化が y 方向をむいていた状態から出発して， $MLEV-16$ パルス後の x, y, z 磁化．横軸は高周波磁場の強さに対するオフセット磁場の強さ ($\Delta\omega/\omega_1$)

単純なスピロックパルスの代わりに MLEV-16 パルスを用いる利点は他にもある。磁化をスピロックすると、磁化は時定数 T_1 で減少して行く。たんぱく質などの巨大分子の溶液では、 $T_{1\rho} = T_2 \ll T_1$ の関係にあり、磁化移動する間に磁化が減衰してしまうので、交差ピーク強度が減少する。MLEV-16 パルスでは、磁化は、スピロックの半分の時間、静磁場方向を向くので、減衰の時定数が $\frac{1}{2}(\frac{1}{T_{1\rho}} + \frac{1}{T_1})$ となり、減衰が軽減される。

ところで、測定のパルス系列は後に述べる回転系の NOE を調べる ROESY と同じである。したがって、回転系における交差緩和による交差ピークも出現する可能性がある。しかし、ROESY の交差ピークは負であるが、TOCSY ではすべて正になるので、これらを区別することができる。さらに、巨大分子の溶液では、MLEV-16 を用いると、スピロック状態（回転系）における交差緩和と通常（NOE）の交差緩和の両方が寄与し、それらが互いに打ち消しあうように作用するので、交差緩和による交差ピークは減少する。両交差緩和の違いを積極的に利用して、交差緩和による交差ピークを消去する Clean TOCSY という方法も提案されている[20]。

(J) ω_1 軸広帯域デカップリング-----定時間法

パルス系列を図 15.19 に示す。第 1 パルスと混合パルスの間隔を一定に保ち、その間に 180° パルスを挿入して、図に示すように、その位置を t_1 と共に変える。化学シフトによる時間発展は、混合パルスの直前で、 180° パルス前 $T_d/2 - t_1/2$ 秒の状態が再結像するので、第 1 パルス後 t_1 の間発展状態したことと同じになる。一方、 J 結合は 180° パルスにかかわらず一定時間 T_d の間時間発展する。その結果、 t_1 についてのフーリエ変換は化学シフトのみになる。

AX2 スピン系について、ベクトルモデルで説明しよう。混合パルスの直前における磁化の位相は

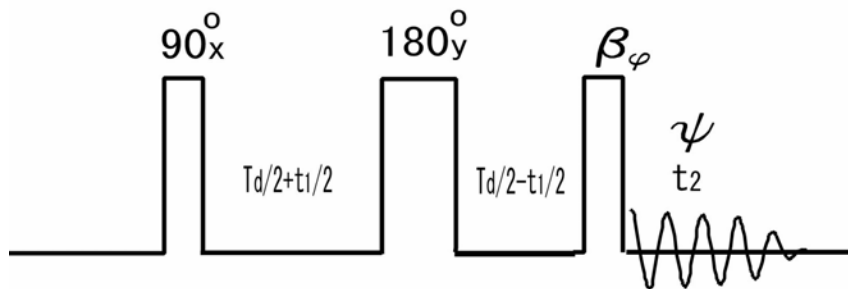


図 15.19 ω_1 軸広帯域デカップリング COSY (定時間間隔実験) のパルス系列。位相 ϕ は $x, y, -x, -y$ 、積算位相 ψ は $x, -x, x, -x$ と回す

$$\phi_{A1} = \frac{3\pi}{2} - (\omega_A + \frac{J}{2})(\frac{T_d}{2} + \frac{t_1}{2}) + (\omega_A - \frac{J}{2})(\frac{T_d}{2} - \frac{t_1}{2}) = \frac{3\pi}{2} - \frac{J}{2}T_d - \omega_A t_1$$

となり, t_1 のフーリエ変換は化学シフトのみになるので, ω_1 軸方向には広帯域デカップルされたスペクトルになる[13].

混合パルス後の密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma(90_x^0, 180_y^0, 90_x^0) = & -\cos(\frac{J T_d}{2}) \sin(\omega_A t_1) I_{Ax} - \cos(\frac{J T_d}{2}) \sin(\omega_X t_1) I_{Xx} \\ & + \sin(\frac{J T_d}{2}) \sin(\omega_A t_1) 2I_{Az} I_{Xy} + \sin(\frac{J T_d}{2}) \sin(\omega_X t_1) 2I_{Ay} I_{Xz} \\ & - \cos(\frac{J T_d}{2}) \cos(\omega_A t_1) I_{Az} - \cos(\frac{J T_d}{2}) \cos(\omega_X t_1) I_{Xz} \\ & - \sin(\frac{J T_d}{2}) \cos(\omega_A t_1) 2I_{Ax} I_{Xy} + \sin(\frac{J T_d}{2}) \cos(\omega_X t_1) 2I_{Ay} I_{Xx} \end{aligned}$$

である. 第1行は対角ピーク, 第2行は逆位相の交差ピークを与える. $T_d = \pi/J$ のとき, 第1行は消え, 交差ピークが最大になる.

(K) リレー-COSY

A-X 間に J 結合がない, 直線状につながった AMX スピン系では, A-X 間に交差ピークが現れない. A から M へ, さらに M から X へと磁化を継承して移動させることによって, A-X 間に交差ピークを出現させることができる. これをリレー-COSY という[21]. パルス系列を図 15.20 に示す. COSY の混合 $90_x - 180_x - 90_x$ で置き換えたものである.

最初の2つの 90° パルス後, 直積演算子で表した密度行列の中に現れる $-\sin(J_{AM} t_1/2) \sin(\omega_A t_1) 2I_{Az} I_{My}$ の項は, A スピンの磁化が J_{AM} によって M スピンに磁化移動した逆位相 y 磁化で, $(\rho_{2,1}) = (\rho_{M,A})$ に交差ピークを生成する. $-180_x - 90_x$ パルス系列によって, M スピン磁化が J_{MX} を通して X スピンへ磁化移動して, $-\sin(J_{AM} \tau_m) \sin(J_{MX} \tau_m) \sin(J_{MX} t_1/2) \sin(\omega_A t_1) 2I_{Mz} I_{Xy}$ となる. この項は $\sin(\omega_A t_1)$ でラベルされている

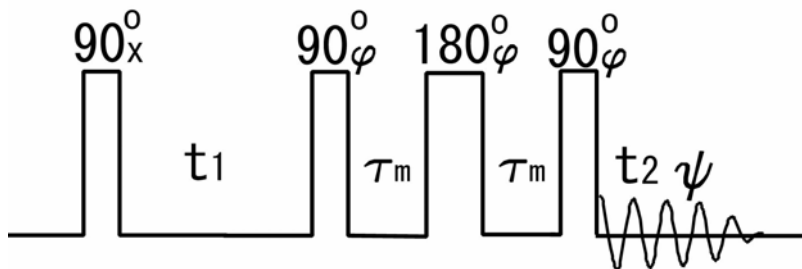


図 15.20 リレー-COSY のパルス系列 .. 位相 ϕ は $x, y, -x, -y$, 積算位相 ψ は $x, -x, x, -x$ と変える

ので、 $(\omega_2, \omega_1) = (\omega_X, \omega_A)$ に交差ピークを生ずる．磁化移動の効率は $\sin(J_{AM}\tau_m)$ $\sin(J_{MX}\tau_m)$ に依存する． $J_{AM}=J_{MX}=J$ とすると、 $\tau_m = \pi/2J$ のとき、最大の磁化移動がおこる．対角ピークやリレー以外の交差ピークは、順位相 x 磁化、逆位相 y 磁化、 z 磁化、2 スピンコヒーレンス等の色々なコヒーレンスからの移動が混ざり合ったものになるので、単純な位相を持たない．したがって、スペクトルを絶対値モードで表示する．

(L) 遅延取り込み

図 15.21 に示すように、第 1 パルスから $t_1/2$ 秒後に第 2 パルスを加え、第 2 パルスからさらに $t_1/2$ 秒後から FID データを取り込む (遅延取り込み (delayed acquisition))．発展期が第 2 パルスをはさんで前後に二分され、前半は通常の COSY の発展期、後半は検出期と同じである．したがって、この測定の ω_1 軸には、通常の COSY の $(\omega_1 - \omega_2)/2$

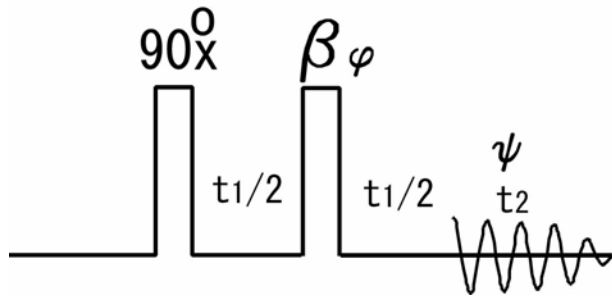


図 15.21 COSY の遅延取り込み (SECSY) のパルス系列

ω_1

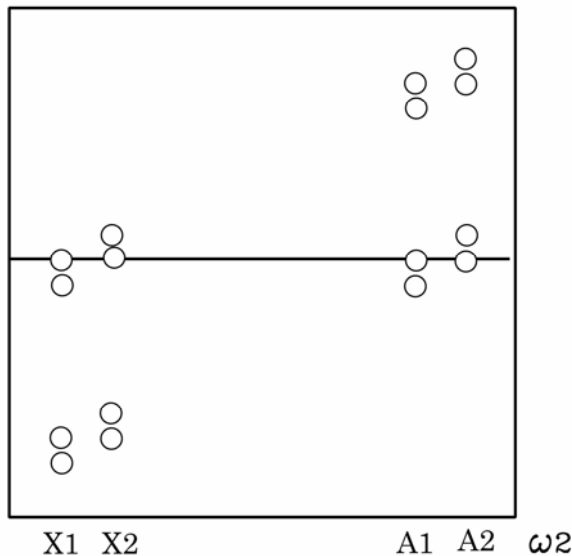


図 15.22 AX 2 スピン系の SECSY スペクトルの模式図

の信号が表示される。積算位相がNタイプで $-$ 、Pタイプで $+$ をとる。特にNタイプのもを SECSY (spin-echo correlation spectroscopy)[8]といい、 ω_1 方向のスペクトル領域を通常の COSY の半分以下にすることができるので、記憶容量の少なかった初期に用いられた。AX2 スピン系の SECSY スペクトルの模式図を図 15.22 に示す。

(M) E.COSY

化学シフトの異なる K 個のスピンの互いに結合しているスピンの1つのスピンは 2^{K-1} 本の多重線を示す。したがって、2つのスピン間の COSY 交差ピーク数は 2^{2K-2} 個になる。このうち、エネルギー準位を共有した遷移(連結遷移)は、 2^{K-1} 本の多重線の各々に2個の遷移があるので、 2^K となる。連結遷移のみの交差ピークが観測できれば、スペクトルが単純化され、 J 結合定数の測定に便利である。連結遷移のみを選択的に観測する方法を E.COSY(exclusive COSY)という[22-24]。

3 スピン系について連結遷移のみを選択するためには、2QF-COSY と 3QF-COSY の両スペクトルを加え合わせるとよい。これを AMX 3 スピン系について説明しよう。2QF-COSY の密度行列の $\omega_1 = \omega_M$ と $\omega_2 = \omega_A$ の交差ピークの部分は、4ステップの位相回し $\varphi_1 = \varphi_2 = x, y, -x, -y$, $\varphi_3 = -x$, 積算位相 $\psi = x, -x, x, -x$ の積算の後、

$$\sigma_{MA} = \left(\frac{1}{2}\right) \left\{ \sin\left(J_{AM} t_1 / 2\right) \cos\left(J_{MX} t_1 / 2\right) \cos(\omega_M t_1) \right\} 2 I_{Ax} I_{Mz}$$

ω_1 軸について能動スピン結合 J_{AM} に対して逆位相、受動スピン結合 J_{MX} に対して順位相になる。また、 ω_2 軸については、能動スピン結合 J_{AM} に対して逆位相、受動スピン結合 J_{MX} に対して順位相になるので、スペクトルは図 15.23a に示すようになる。

一方、3 スピン系の 3QF-COSY では、6ステップの位相回し $\varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$, $\varphi_3 = -x$, 積算位相 $\psi = x, -x, x, -x, x, -x$ の積算の後

$$\begin{aligned} \sigma = & -\left(\frac{1}{4}\right) \left\{ \sin\left(J_{AM} t_1 / 2\right) \sin\left(J_{XA} t_1 / 2\right) \sin(\omega_A t_1) \right. \\ & + \sin\left(J_{AM} t_1 / 2\right) \sin\left(J_{MX} t_1 / 2\right) \sin(\omega_M t_1) \\ & \left. + \sin\left(J_{XA} t_1 / 2\right) \sin\left(J_{MX} t_1 / 2\right) \sin(\omega_X t_1) \right\} 4 I_{Ax} I_{Mz} I_{Xz} \end{aligned}$$

第1項は対角ピーク、第2項、第3項が M-A, X-A の交差ピークを与える。交差ピークは ω_1 軸について能動スピン結合 J_{AM} 、受動スピン結合 J_{MX} の両方に対して逆位相になる。また、 ω_2 軸についても同様に、能動スピン結合 J_{AM} 、受動スピン結合 J_{MX} に対して逆位相になるので、スペクトルは図 15.23b に示すようになる。両スペクトルを加え合わせると、図 15.23c に示したように、連結遷移のみが残る。このようなスペクトルを E.COSY タイプのスペクトルという。これは図 15.13 と同じスペクトルになる。事実、

後に示すように、図 15. 7 のパルス系列で $\varphi = y$ としたときの検出期の密度行列と、図 15. 16 のパルス系列で $\varphi_1 = \varphi_2 = \beta$, $\varphi_3 = -x$ としたときの密度行列は同じになり、2つのパルス系列は等価であることがわかる。

3QF-COSY スペクトルは 2QF-COSY スペクトルに比べて 1/2 の感度であるので、E.COSY スペクトルは

$$\{\text{E.COSY}\} = \{2\text{QF}\} + 2\{3\text{QF}\}$$

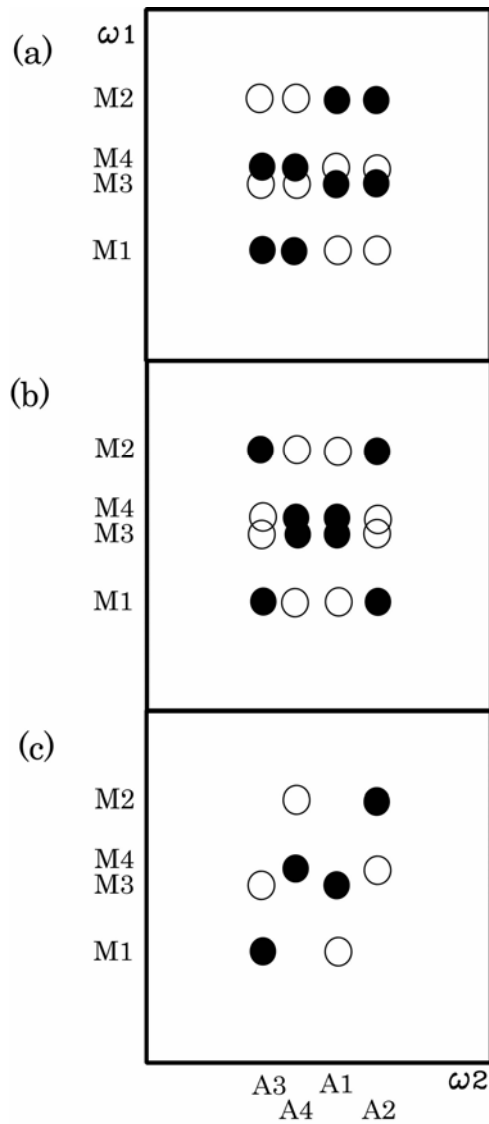


図 15. 23 AMX3 スピン系の E.COSY スペクトルの $\omega_1 = \omega_M$, $\omega_2 = \omega_A$ 交差ピーク。(a) 2QF-COSY (b) 3QF-COSY。(c) 両者の和

一般に, K 個のスピンが互いに結合しているスピン系に対して

$$\{E.COSY\} = \sum_{p=2}^K B_p \{pQF\}$$

となる. 荷重因子 B_p は, p が偶数のとき,

$$B_p = p^2/4,$$

p が奇数のとき,

$$B_p = (p-1)^2/4$$

で与えられる.

第 1, 第 2 90°パルスの位相を β にして, 第 3 パルスの位相を $-x$ にして測定すると, AMX 3 スピン系の密度行列の $\omega_1 = \omega_M$ と $\omega_2 = \omega_A$ の交差ピークの部分は

$$\begin{aligned} \sigma_{cross}^3 = & - \sin^2(\beta) \sin(J_{AM}t_1/2) \cos(J_{MX}t_1/2) \cos(\omega_M t_1) 2I_{Ax} I_{Mz} \\ & + \sin^2(\beta) \cos(\beta) \sin(J_{AM}t_1/2) \sin(J_{MX}t_1/2) \sin(\omega_M t_1) 4 I_{Ax} I_{Mz} I_{Xz} \end{aligned}$$

となる. 第 1 項は 2QF-COSY に対応し, 第 2 項は 3QF-COSY に対応する. いくつかの異なる β について測定して, 適当な因子 W_j に対して

$$-\sum_{j=0}^K W_j \sin^2(\beta_j) = \sum_{j=0}^K W_j \sin^2(\beta_j) \cos(\beta_j) = \text{constant}$$

とすることができれば, E.COSY スペクトルを得ることができる.

$$\beta_j = j\pi/3, \quad j = 0, 1, \dots, 5$$

の β_j について, それぞれ, $W_0 = 4, W_1 = 1, W_2 = 1, W_3 = 0, W_4 = 1, W_5 = 3$ 回, 積算位相 $x, -x, x, -x, x, -x$ として積算すると良い. すなわち,

$$s(E.COSY) = 4s(\beta = 0^\circ) - 3s(60^\circ) + s(120^\circ) + s(240^\circ) - 3s(300^\circ)$$

で, 12 回の積算でスペクトルを得ることができる.

15.3 交差緩和相関 2 次元 NMR

(A) NOESY

双極子-双極子相互作用による 2 つの核間の相関を調べるために, 交差緩和による磁化移動を利用した 2 次元 NMR を, NOESY (NOE correlation spectroscopy) という[25]. COSY, TOCSY が J 結合を通じたコヒーレントな交差分極を利用するのに対して,

NOESY は双極子-双極子相互作用による緩和のインコヒーレントな交差分極を利用する点で異なる。COSY が化学結合を介した距離情報 (through-bond connectivity) を与えるのに対して、NOESY は双極子-双極子相互作用に起因する空間的な距離情報 (through-space connectivity) を与える。

パルス系列を図 15.24 に示す。第 2 の 90°パルスまでは COSY と同じである。第 2 の 90°パルスによって t_1 の間に化学シフトで変調を受けた縦磁化を利用する。第 2 90°パルスと第 3 90°パルス間の混合時間 τ_m の間に交差緩和による磁化移動が起こり、第 3 のパルスで磁化移動によって変調を受けた FID を観測する。

化学シフトの異なる 2 つのスピンの AX を考える。それらの間に J 結合はないと仮定する。第 2 の 90°パルス後の密度行列は

$$\sigma = \sin(\omega_A t_1) I_{Ax} + \sin(\omega_X t_1) I_{Xx} - \cos(\omega_A t_1) I_{Az} - \cos(\omega_X t_1) I_{Xz}$$

NOESY では最後の A スピン縦磁化と X スピン縦磁化の間の交差緩和を考え、横磁化については考えない。横磁化は、たとえば、 z 方向の磁場勾配パルス (ホモスポイルパルス) を第 2 の 90°パルスの後に印加して消去する。あるいは、後に述べるように、位相回しによっても消去できる。

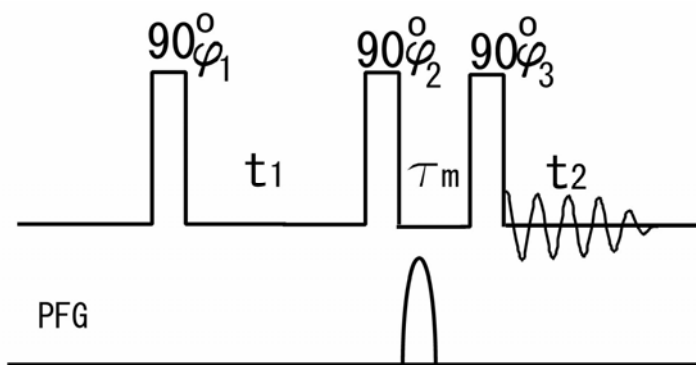


図 15.24 NOESY のパルス系列。 τ_m は混合時間 (mixing time), PFG は z 方向の磁場勾配パルスである。高周波パルスの位相については本文をみよ

それぞれのスピンについて、縦磁化の平衡からのずれを m_A , m_X とすると、

$$m_A = M_{Az} - M_0 \quad (15.3.1a)$$

$$m_X = M_{Xz} - M_0 \quad (15.3.1b)$$

ここで、A, X 両スピンの平衡磁化は等しく、 M_0 と仮定した。第 2 の 90°パルス直後における縦磁化の平衡からのずれは

$$m_A(0) = -[1 + \cos(\omega_A t_1) \exp(-t_1/T_{2A})]M_0 \quad (15.3.2a)$$

$$m_X(0) = -[1 + \cos(\omega_X t_1) \exp(-t_1/T_{2X})]M_0 \quad (15.3.2b)$$

となる．

$$\mathbf{m} = \begin{pmatrix} m_A \\ m_X \end{pmatrix} \quad (15.3.3)$$

とすると、平衡からのずれの時間変化は

$$\frac{d}{dt} \mathbf{m} = -\mathbf{R} \mathbf{m} \quad (15.3.4)$$

で与えられる．ここで、 \mathbf{R} は緩和行列で

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_{AA} & R_{AX} \\ R_{XA} & R_{XX} \end{pmatrix}, \quad R_{XA} = R_{AX} \quad (15.3.5)$$

である．形式的な解は

$$\mathbf{m}(\tau_m) = \exp\{-\mathbf{R}\tau_m\} \mathbf{m}(0)$$

と書くことができる．第 3 の 90° パルス後の A スピンの FID 信号は

$$s_A(t_1, \tau_m, t_2) = i \exp(i\omega_A t_2) \exp(-t_2/T_{2A}) \{ [\exp(-\mathbf{R}\tau_m)]_{AA} \{ 1 + \cos(\omega_A t_1) \exp(-t_1/T_{2A}) \} - 1 \\ + [\exp(-\mathbf{R}\tau_m)]_{AX} \{ 1 + \cos(\omega_X t_1) \exp(-t_1/T_{2A}) \} \} M_0$$

となる．これは 2 つの部分

$$s_A^{\text{cross}}(t_1, \tau_m, t_2) = i \exp(i\omega_A t_2) \exp(-t_2/T_{2A}) \{ [\exp(-\mathbf{R}\tau_m)]_{AA} \cos(\omega_A t_1) \exp(-t_1/T_{2A}) \\ + [\exp(-\mathbf{R}\tau_m)]_{AX} \cos(\omega_X t_1) \exp(-t_1/T_{2A}) \} M_0 \quad (15.3.6a)$$

$$s_A^{\text{axial}}(t_1, \tau_m, t_2) = i \exp(i\omega_A t_2) \exp(-t_2/T_{2A}) \{ [\exp(-\mathbf{R}\tau_m)]_{AA} - 1 + [\exp(-\mathbf{R}\tau_m)]_{AX} \} M_0$$

(15.3.6b)

に分けられる． s_A^{cross} は対角ピークと交差ピークを与え、 s_A^{axial} は $\omega_1 = 0$ に軸性ピークを与える． τ_m が長くなると交差ピークと対角ピークは消えるが、軸性ピークは残る．これは混合時間 τ_m の間に平衡磁化の方向へ戻ってきた縦磁化によるもので、 t_1 には依存しない．

ピークの強度は混合係数 (mixing coefficient) は

$$Q_{ij} = [\exp(-\mathbf{R}\tau_m)]_{ij} M_0 \quad (15.3.7)$$

で与えられる .

$$R_C = [(R_{AA} - R_{XX})^2 + 4R_{AX}R_{XA}]^{1/2} \quad (15.3.8a)$$

$$R_L = \frac{1}{2}(R_{AA} + R_{XX}) - \frac{1}{2}R_C \quad (15.3.8b)$$

とすると , この行列要素は

$$Q_{AA}(\tau_m) = \frac{1}{2}M_0 \exp(-R_L\tau_m) \left[\left(1 - \frac{R_{AA} - R_{XX}}{R_C}\right) + \left(1 + \frac{R_{AA} - R_{XX}}{R_C}\right) \exp(-R_C\tau_m) \right] \quad (15.3.9a)$$

$$Q_{XX}(\tau_m) = \frac{1}{2}M_0 \exp(-R_L\tau_m) \left[\left(1 - \frac{R_{XX} - R_{AA}}{R_C}\right) + \left(1 + \frac{R_{XX} - R_{AA}}{R_C}\right) \exp(-R_C\tau_m) \right] \quad (15.3.9b)$$

$$Q_{AX}(\tau_m) = Q_{XA}(\tau_m) = -M_0 \frac{R_{AX}}{R_C} \exp(-R_L\tau_m) [1 - \exp(-R_C\tau_m)] \quad (15.3.9c)$$

である . 対角ピークの強度は , R_L および R_C の時定数をもって τ_m の増加と共に減少する . 一方 , 交差ピークの強度は , R_L の時定数で減衰する項と R_C の時定数で 0 から 1 へ増加する項の積からなっている . ここで , R_L を漏洩緩和速度 (leakage relaxation rate) , R_C を交差緩和速度 (cross relaxation rate) と呼ぶ .

緩和行列の要素は

$$R_{AA} = (W_0 + 2W_{1A} + W_2) + R_{1A} \quad (15.3.10a)$$

$$R_{XX} = (W_0 + 2W_{1X} + W_2) + R_{1X} \quad (15.3.10b)$$

$$R_{AX} = R_{XA} = (W_2 - W_0) \quad (15.3.10c)$$

R_{1A} および R_{1X} は , AX 2 スピンの双極子-双極子相互作用を除いた他の原因による縦緩和速度である . 分子運動が単純に 1 つの相関時間 τ_c で表される場合には , (9.8.15) で定義した K

$$K = \frac{2}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} I(I+1) \quad (15.3.11a)$$

および , 第 9 章 2 節で導入した規格化したスペクトル密度関数

$$\tilde{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (15.3.11b)$$

を用いると , $\omega_A \approx \omega_X \approx \omega_0$ であるので ,

$$W_0 = \frac{K}{6} \tilde{J}(0), \quad W_{1A} = \frac{K}{4} \tilde{J}(\omega_0), \quad W_{1X} = \frac{K}{4} \tilde{J}(\omega_0), \quad W_2 = K \tilde{J}(2\omega_0) \quad (15.3.12)$$

である . したがって ,

$$R_{AA} = K \left\{ \frac{1}{6} \tilde{J}(0) + \frac{1}{2} \tilde{J}(\omega_0) + \tilde{J}(2\omega_0) \right\} + R_{1A}$$

$$R_{XX} = K \left\{ \frac{1}{6} \tilde{J}(0) + \frac{1}{2} \tilde{J}(\omega_0) + \tilde{J}(2\omega_0) \right\} + R_{1X}$$

$$R_{AX} = R_{XA} = K \left\{ \tilde{J}(2\omega_0) - \frac{1}{6} \tilde{J}(0) \right\}$$

となる． $R_{1A} = R_{1X} = 0$ のときには， $R_{AA} = R_{XX}$ となり，混合係数は

$$Q_{AA}(\tau_m) = Q_{XX}(\tau_m) = \frac{1}{2} M_0 \exp(-R_L \tau_m) [1 + \exp(-R_C \tau_m)] \quad (15.3.13a)$$

$$Q_{AX}(\tau_m) = Q_{XA}(\tau_m) = -M_0 \frac{R_{AX}}{R_C} \exp(-R_L \tau_m) [1 - \exp(-R_C \tau_m)] \quad (15.3.13b)$$

$$R_{AX} = K \left(\frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} - \frac{1}{3} \tau_c \right) \quad (15.3.13c)$$

$$R_C = 2 |R_{AX}| \quad (15.3.13d)$$

$$R_L = K \left\{ \frac{1}{3} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} - \left| \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} - \frac{1}{3} \tau_c \right| \right\} \quad (15.3.13e)$$

である．図 15. 25 に Q_{AA} と Q_{AX} を混合時間 τ_m の関数として示す．測定周波数 $\omega_0/2\pi = 500\text{MHz}$ ，プロトン間距離 $3 \times 10^{-10}\text{m}(3\text{\AA})$ ，3つの相関時間， $\omega_0 \tau_c = 1.118 \times 10$ ， $\omega_0 \tau_c = 1.118$ ， $\omega_0 \tau_c = 1.118 \times 10^{-1}$ で計算した． R_{1A} ， R_{1X} は無視した．

$\omega_0 \tau_c \ll 1$ の極度尖鋭化 (extremely narrowing) のときには，

$$\tilde{J}(\omega_0) = \tilde{J}(0) = \tilde{J}(2\omega_0) = 2\tau_c$$

であるので，

$$R_C = \frac{10}{3} K \tau_c = R_{AX}, \quad R_L = \frac{5}{3} K \tau_c, \quad Q_{AX} < 0$$

この場合，AX 2スピンの双極子 双極子相互作用が漏洩緩和に寄与する．

これに対して， $\omega_0 \tau_c \gg 1$ のスピン拡散律速 (spin diffusion limit) の場合には

$$\tilde{J}(\omega_0) = \tilde{J}(2\omega_0) = 0, \quad \tilde{J}(0) = 2\tau_c$$

$$R_C = \frac{2}{3} q \tau_c = -R_{AX}, \quad R_L = 0, \quad Q_{AX} > 0$$

この場合，AX 2スピンの双極子 双極子相互作用は漏洩緩和に寄与しない．

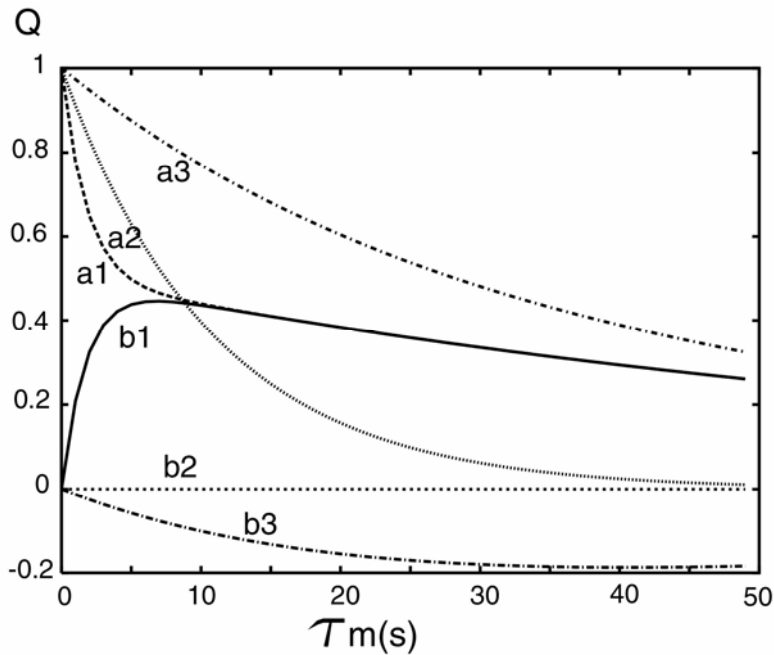


図 15.25 NOESYにおける対角ピーク (a) と交差ピーク (b) の混合時間 (τ_m) 依存性．周波数 500MHz, 2つのプロトン間距離 $r=3 \times 10^{-10}\text{m}$ (3Å), R_{1A}, R_{1X} は無視した．1: $\omega_0\tau_c = 1.118 \times 10$, 2; $\omega_0\tau_c = 1.118$, 3; $\omega_0\tau_c = 1.118 \times 10^{-1}$

ここで注意すべきことは、スピン拡散律速の場合、NOESYの交差ピークが正(対角ピークと同じ符号)で、極度尖鋭化の場合、負(対角ピークと異なる符号)であることである。これは、第9章で述べた1次元NMRのNOEの正負と逆である。すなわち、スピン拡散律速の場合負、極度尖鋭化の場合正である。1次元NOEでは、観測核に近接する核を定常的に飽和させ、磁化を減少させたとき、スピン拡散律速の場合、観測核の磁化は、隣接核と同様減少するが、極度尖鋭化の場合、逆に増加すると考えると、正負の違いは単なる定義の違いに帰結する。

図 15.26 にNOESYの対角ピークと交差ピークの強度をプロトン間距離の関数として示した。測定周波数 500MHz, 混合時間 0.3s, $\tau_c=3.5588 \times 10^{-9}$, $\tau_c=1 \times 10^{-9}$, $\tau_c=3.5588 \times 10^{-8}$ である。プロトン間距離が $5 \times 10^{-10}\text{m}$ (5Å)以上になると急激に交差ピークの強度が減少することがわかる。

先に、NOESYでは第2の 90° パルス後の横磁化は必要ないので、磁場勾配パルスで消去すると述べた。NOESYの交差ピークと共に、J結合がある場合には、横磁化は、不要なJ交差分極による信号を生ずる。したがって、横磁化を消去しなければならない。第1, 第3のパルスの位相を逆転させた次の2つの実験結果を加え合わせることによって

も、 J 交差分極による信号を、部分的に消去することができる。不要な軸性ピークも消去する[26]。

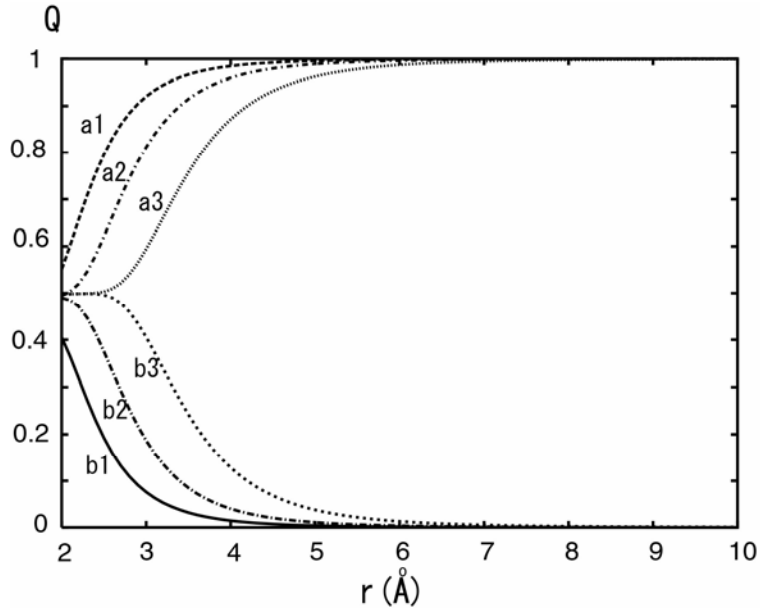


図 15.26 NOESYにおける対角ピーク (a) と交差ピーク (b) のプロトン間距離 (r) 依存性。周波数 500MHz, 混合時間 0.3s。1: $\tau_c = 3.5588 \times 10^{-9}$ s, 2: $\tau_c = 1 \times 10^{-8}$ s, 3: $\tau_c = 3.5588 \times 10^{-8}$ s

実験 1 : $90^\circ_x - 90^\circ_x - 90^\circ_x$

実験 2 : $90^\circ_{-x} - 90^\circ_x - 90^\circ_{-x}$

実験 1 の第 3 の 90°_x パルス直前の密度行列は(15.2.5)で $t_2 = \tau_m$ としたものである。第 3 の 90°_x パルス直後には

$$\begin{aligned}
\sigma_{x,x,x} = & \{ \cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Ax} \\
& + \cos(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) I_{Ay} \\
& + \{ -\cos(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \sin(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xz} \\
& + \{ \cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xz} \\
& + \{ \cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Az} \\
& + \{ \sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xx} \\
& + \cos(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) I_{Xy} \\
& + \{ \sin(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) - \cos(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xx} \\
& + \{ -\sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xy} \\
& + \{ \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xz} \\
& + \{ -\cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xx} \\
& + \{ \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xy} \\
& + \{ \cos(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \sin(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xx} \\
& + \{ -\sin(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) - \cos(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xz}
\end{aligned}$$

となる．ここで第 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 行が FID に寄与する．第 2 と第 7 行が NOESY に寄与するもので，その他の項は不要なものである．

実験 2 の第 3 の 90°x パルス直後の密度行列は

$$\begin{aligned}
\sigma_{-x,x,-x} = & \{ -\cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Ax} \\
& + \cos(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) I_{Ay} \\
& + \{ -\cos(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \sin(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xz} \\
& + \{ -\cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xz} \\
& + \{ \cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Az} \\
& + \{ -\sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xx} \\
& + \cos(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) I_{Xy} \\
& + \{ \sin(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) - \cos(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xx} \\
& + \{ \sin(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J\tau_m/2) \cos(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xy} \\
& + \{ \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xz} \\
& + \{ -\cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_X\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xx} \\
& + \{ \sin(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \cos(Jt_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J\tau_m/2) \sin(\omega_A\tau_m) \sin(Jt_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xy} \\
& + \{ -\cos(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) - \sin(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xx} \\
& + \{ \sin(\omega_A\tau_m) \cos(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_A\tau_m) \sin(\omega_X\tau_m) \sin(Jt_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xz}
\end{aligned}$$

となる．FID に寄与する第 1, 4, 6, 9 行が実験 1 と符号が逆である．これに対して，第 2, 3, 7, 8 行が同符合になる．2 つの FID を加え合わせると，1, 4, 6, 9 の横磁化の効果は消える．しかし，第 3, 8 行が残る．実験 1 と実験 2 で，第 2, 第 3 の 90°パルスの位相関係が逆転しているので，軸性ピークが消える．第 3 行は

$$\begin{aligned} & \{-\cos(\omega_A \tau_m) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \sin(\omega_A \tau_m) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1)\} 2I_{Ax} I_{Xz} \\ & = -(1/2) \sin(J t_1/2) \{ \cos[(\omega_A + \omega_X) \tau_m] [\cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_X t_1)] \\ & + \cos[(\omega_A - \omega_X) \tau_m] [\cos(\omega_A t_1) - \cos(\omega_X t_1)] \} 2I_{Ax} I_{Xz} \end{aligned}$$

と書くことができ、第2の90°パルスで作られた0量子コヒーレンスと2量子コヒーレンスが τ_m の間時間発展して、最後の90°パルスで1量子コヒーレンスに変換されたものである。このうち、2量子コヒーレンスは、位相を変えた、さらに次の2つの実験(実験3, 実験4)を加え合わせることによって消去することができるが、0量子コヒーレンスは消すことができない。

実験3 : 90°-y—90°-y—90°x

実験4 : 90°y—90°-y—90°-x

実験3の第390°パルス後の密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma_{y,-y,x} = & \{ \cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Ax} \\ & + \cos(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) I_{Ay} \\ & + \{ -\sin(\omega_A \tau_m) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_A \tau_m) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xz} \\ & + \{ \cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xz} \\ & + \{ -\cos(J \tau_m/2) \cos(\omega_A \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J \tau_m/2) \cos(\omega_A \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Az} \\ & + \{ \sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xx} \\ & + \cos(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) I_{Xy} \\ & + \{ \cos(\omega_A \tau_m) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) - \sin(\omega_A \tau_m) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xx} \\ & + \{ -\sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xy} \\ & + \{ -\sin(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xz} \\ & + \{ \cos(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xx} \\ & + \{ -\sin(J \tau_m/2) \cos(\omega_A \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \cos(J \tau_m/2) \cos(\omega_A \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xy} \\ & + \{ -\sin(\omega_A \tau_m) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) - \cos(\omega_A \tau_m) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xx} \\ & + \{ \cos(\omega_A \tau_m) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \sin(\omega_A \tau_m) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xz} \end{aligned}$$

となり、実験4では

$$\begin{aligned} \sigma_{y,-y,x} = & \{ -\cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Ax} \\ & + \cos(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) I_{Ay} \\ & + \{ -\sin(\omega_A \tau_m) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_A \tau_m) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Ax} I_{Xz} \\ & + \{ -\cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) + \sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xz} \\ & + \{ -\cos(J \tau_m/2) \cos(\omega_A \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J \tau_m/2) \cos(\omega_A \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Az} \\ & + \{ -\sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xx} \\ & + \cos(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) I_{Xy} \\ & + \{ \cos(\omega_A \tau_m) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_A t_1) - \sin(\omega_A \tau_m) \sin(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \cos(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xx} \\ & + \{ \sin(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J \tau_m/2) \sin(\omega_A \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Az} I_{Xy} \\ & + \{ -\sin(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \cos(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} I_{Xz} \\ & + \{ \cos(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \sin(J t_1/2) \sin(\omega_A t_1) - \sin(J \tau_m/2) \cos(\omega_X \tau_m) \cos(J t_1/2) \sin(\omega_X t_1) \} 2I_{Ay} I_{Xx} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \{-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_A t_1) + \cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} 2I_{Ax} I_{Xy} \\
 &+ \{\sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_X t_1)\} 2I_{Ax} I_{Xx} \\
 &+ \{-\cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_A t_1) - \sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_X t_1)\} 2I_{Az} I_{Xz}
 \end{aligned}$$

となる．実験3, 4の第1, 4, 6, 9行の横磁化の効果は消え, 第2, 3, 6, 8行が残る．このうち第3行は実験1, 2と組み合わせると

$$\begin{aligned}
 &\{-\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_A t_1) + \sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_X t_1)\} 2I_{Ax} I_{Xz} \\
 &+ \{-\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_X t_1)\} 2I_{Ax} I_{Xz} \\
 &= -\{\cos(\omega_A t_1) - \cos(\omega_X t_1)\} \cos\{(\omega_A - \omega_X)\tau_m\} \sin(Jt_1/2) 2I_{Ax} I_{Xz}
 \end{aligned}$$

となり, これは τ_m の間0量子コヒーレンスが時間発展したものである．第8行についても同様である．

0量子コヒーレンスが位相回して消えないのは, 0量子がパルスの位相に依存しないことによる．0量子コヒーレンスを消去するために, NOESYの交差ピークと0量子コ

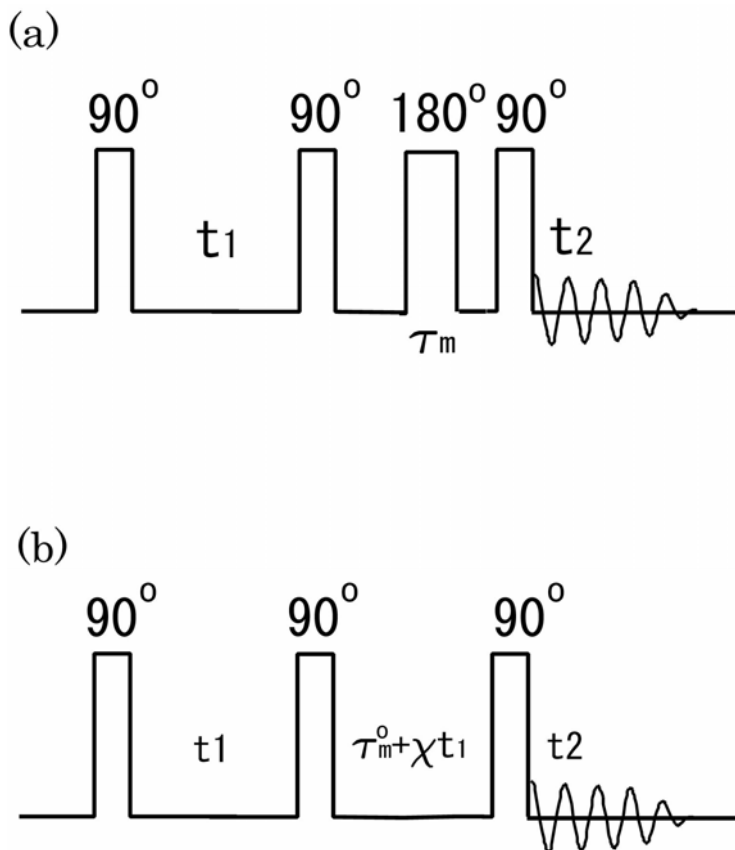


図 15.27 (a) 混合期の中に 180° パルスを挿入．(b) 混合時間を $\tau_m = \tau_m^0 + \chi t_1$ と変化

ヒーレンスの τ_m 依存性の違いを利用する。前者は緩やかな指数関数的であるのに対して、後者は振動的である。 τ_m をある固定した値の周りにランダムに変えた実験を行い、それらの結果を加算平均し、振動的な0量子コヒーレンスを平均化して消去する。この方法は時間がかかるので、 t_1 の増加と共に τ_m ある値の周りにランダムに変える方法もある。また、図15.27aに示すように、混合期の中に縦磁化の交差緩和には関係しない 180° パルス挿入する。FID取り込みごとにランダムな位置に挿入することによって、0量子コヒーレンスの再結像が不完全でランダムにおこり、平均として消える。また、 180° パルスの最適な挿入位置も検討されている[27]。

図15.27bは、混合時間を次式のように、 t_1 の増加と共に増加するようにしたものである。

$$\tau_m = \tau_m^0 + \chi t_1$$

混合期に生成されたコヒーレンスは t_1 と共に時間発展するので、0量子コヒーレンスは ω_1 方向に $\pm(\omega_A - \omega_X)\chi$ ずれたところに現れる。したがって、 J 交差ピークはNOESYスペクトルのような $\omega_1 = \omega_2$ に対する鏡映対称を失う。得られたデータを対称化することによって、0量子コヒーレンスを含む J 交差ピークを消去する[28]。

ω_1 軸についてのQDを行うために、第1、第3の 90° パルスの位相を x, y にした実験を行う。 $90^\circ x \rightarrow 90^\circ x \rightarrow 90^\circ x$ の後のNOESYに必要な密度行列の項は

$$\cos(\omega_A t_1) I_{Ax} + \cos(\omega_X t_1) I_{Xx}$$

$90^\circ y \rightarrow 90^\circ x \rightarrow 90^\circ y$ のときには

$$\sin(\omega_A t_1) I_{Ax} + \sin(\omega_X t_1) I_{Xx}$$

表15.11 NOESYの位相回し

	第1 90° パルス	第2 90° パルス	第3 90° パルス	積算位相
1	x	x	x	x
2	$-x$	x	$-x$	x
3	$-y$	$-y$	x	x
4	y	$-y$	$-x$	x
5	y	x	y	x
6	$-y$	x	$-y$	x
7	x	$-y$	y	x
8	$-x$	$-y$	$-y$	x

となり，加え合わせると，FIDは $\sum_{j,k} G_{jk} \exp(-i\omega_j t_1) \exp(i\omega_k t_2)$ の形になるので， ω_1 軸につ

いてのQDが可能になる．基本的な位相回しを表 15.11 に示す．純吸収型のスペクトルを得るには，第1から第4までの実験と第5から第8までの実験を別のメモリー領域に積算して，Statesの方法でデータ処理を行えばよい．

ところで，基本的な NOESY のパルス系列は，化学交換を行っている系について最初に適用され，有益な情報を与えた[29,30]．特に化学交換を取り扱う場合を，交換2次元NMR (2D exchange spectroscopy (EXSY)あるいは(EXCSY)) という．

混合時間の間に，着目する核がA状態とX状態の間で化学交換すると，A信号とX信号の間で磁化移動が行われる．交換速度を k_{AX} ， k_{XA} とすると，化学交換は

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_{AX}[A] + k_{XA}[X] \\ \frac{d[X]}{dt} &= k_{AX}[A] - k_{XA}[X] \end{aligned} \quad (15.3.14)$$

と表されるので， $R_{AX} = -k_{XA}$ に対応させることができる． R_{AX} は常に負であるので，化学交換による交差ピークは，常に正である．

$$\begin{aligned} R_C &= \{(k_{AX} - k_{XA})^2 + 4k_{XA}k_{AX}\}^{1/2} = (k_{AX} + k_{XA}) \\ R_L &= \frac{1}{2}(k_{AX} + k_{XA}) - \frac{1}{2}(k_{AX} + k_{XA}) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1X}}\right) \end{aligned}$$

であるので，

$$\begin{aligned} Q_{AA} &= \frac{M_0}{2} \frac{k_{XA}}{(k_{AX} + k_{XA})} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1A}}\right)\tau_m\right] \left\{1 - \frac{(k_{AX} - k_{XA})}{(k_{AX} + k_{XA})}\right. \\ &\quad \left.+ \left[1 + \frac{(k_{AX} - k_{XA})}{(k_{AX} + k_{XA})}\right] \exp[-(k_{AX} + k_{XA})\tau_m]\right\} \\ Q_{XX} &= \frac{M_0}{2} \frac{k_{AX}}{(k_{AX} + k_{XA})} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1A}}\right)\tau_m\right] \left\{1 - \frac{(k_{XA} - k_{AX})}{(k_{AX} + k_{XA})}\right. \\ &\quad \left.+ \left[1 + \frac{(k_{XA} - k_{AX})}{(k_{AX} + k_{XA})}\right] \exp[-(k_{AX} + k_{XA})\tau_m]\right\} \\ Q_{AX} &= M_0 \frac{k_{AX}k_{XA}}{(k_{AX} + k_{XA})^2} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1A}}\right)\tau_m\right] \{1 - \exp[-(k_{AX} + k_{XA})\tau_m]\} \end{aligned}$$

と書くことができる． M_0 は着目する核の全磁化である．

A, X 2つの状態が等しい確率で出現する場合には，

$$k_{AX} = k_{XA} = k$$

$$R_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1X}} \right)$$

とにおいて、

$$Q_{AA} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1 \tau_m) \{1 + \exp(-2k \tau_m)\} \quad (15.3.15a)$$

$$Q_{XX} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1 \tau_m) \{1 + \exp(-2k \tau_m)\} \quad (15.3.15b)$$

$$Q_{AX} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1 \tau_m) \{1 - \exp(-2k \tau_m)\} \quad (15.3.15c)$$

$$Q_{XA} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1 \tau_m) \{1 - \exp(-2k \tau_m)\} \quad (15.3.15d)$$

交換速度を求めるには、 τ_m を変えたいいくつかのNOESYスペクトルを測定する必要がある。これは時間のかかる実験なので、Bodenhausenらは時間短縮の方法として、アコーディオン (accordion) と呼ばれる実験法を考案した[31,32]。混合時間 τ_m を t_1 の増加と共に、 $\tau_m = \chi t_1$ のように変える。 t_1 についてのフーリエ変換は τ_m にも及ぶので、混合係数も周波数の関数になる。

$$Q_{AA}(\omega) = \frac{1}{4} M_0 \left\{ \frac{R_1}{R_1^2 + (\chi \omega_1)^2} + \frac{R_1 + 2k}{(R_1 + 2k)^2 + (\chi \omega_1)^2} \right\} \quad (15.3.16a)$$

$$Q_{AX}(\omega) = \frac{1}{4} M_0 \left\{ \frac{R_1}{R_1^2 + (\chi \omega_1)^2} - \frac{R_1 + 2k}{(R_1 + 2k)^2 + (\chi \omega_1)^2} \right\} \quad (15.3.16b)$$

これは2次元スペクトルの各ピークを中心とした ω_1 軸に沿う線形を与えるので、これを解析することによって交換速度がえられる。

(B) ROESY

NOESYでは、相関時間が $\omega \tau_c = \sqrt{5}/2 \approx 1.118$ 近傍のときには(大きさが中程度の分子)、交差ピークがきわめて小さく、観測不可能になる。これを避けるために、回転系での交差緩和を利用した方法が提案された。CAMELSPIN (cross-relaxation appropriate for minimolecules emulated by locked spins)[33]、あるいは、ROESY(rotating-frame Overhauser enhancement spectroscopy) [34,35]と呼ばれるものである。パルス系列を図 15.28 に示す。

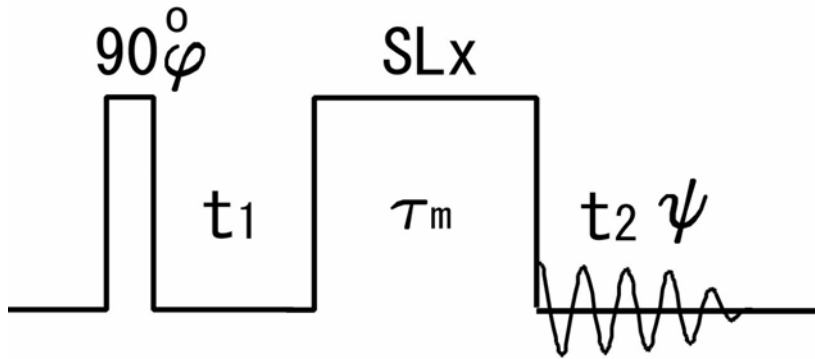


図 15.28 ROESYのパルス系列．SLxはパルス幅 τ_m のx方向のスピロックパルス．第1パルスの位相 ϕ は $x, y, -x, -y$ と変える．積算位相 ψ は $x, x, -x, -x$ で，純吸収型のスペクトルを得るために，交互に別のメモリーに保存する

緩和が双極子-双極子相互作用の揺動によっておこる場合には，前節で述べた緩和行列の要素は(9.8.13)および(9.8.14)で与えられる．

$$R_{AA} = R_{XX} = K \left(\frac{5}{6} \tau_c + \frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right)$$

$$R_{AX} = R_{XA} = K \left(\frac{2}{3} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right)$$

$$K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{2}{5} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r_{AX}^6} I(I+1)$$

これより

$$R_L = K \left(\frac{1}{6} \tau_c + \frac{1}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right)$$

$$R_C = 2K \left(\frac{2}{3} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right)$$

であるので，

$$Q_{AA} = \frac{1}{2} M_0 \exp(-R_L \tau_m) \{1 + \exp(-R_C \tau_m)\} \quad (15.3.17a)$$

$$Q_{AX} = -\frac{1}{2} M_0 \exp(-R_L \tau_m) \{1 - \exp(-R_C \tau_m)\} \quad (15.3.17b)$$

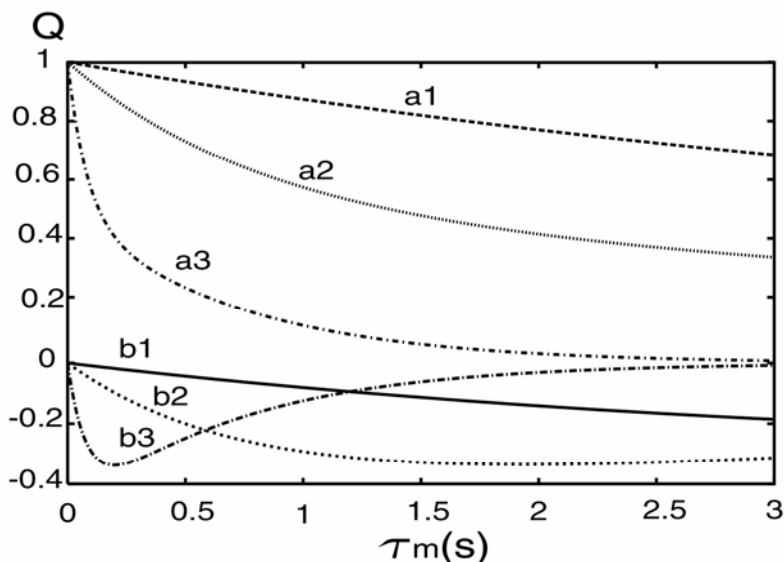


図 15.29 ROESYの対角ピーク(a)と交差ピーク(b)の混合時間(τ_m)依存性.周波数 500MHz , 2つのプロトン間距離 $r=3 \times 10^{-10}$ m . 1 : $\tau_c=3.5588 \times 10^{-10}$ s , 2 : $\tau_c=3.5588 \times 10^{-9}$ s , 3 : $\tau_c=3.5588 \times 10^{-8}$ s

となる．したがって，緩和の原因が双極子-双極子相互作用の場合，交差ピークは常に負になる．図 15.29 に ROESY の対角ピークと交差ピークの混合時間依存性を示す．

化学交換の場合には，NOESY と同様に，交差ピークは正になる．このことを利用すると，交差緩和と化学交換を区別できる[36]．

すでに述べたように，ROESY はスピンロックパルスを用いるので，効率は悪いが TOCSY の交差ピークを生ずる．TOCSY の交差ピークは対角ピークと同符号であるが，ROESY の交差ピークは異符号であるので区別できる．

15.4 コヒーレンス移動経路選択 位相回しと磁場勾配パルス

2次元 NMR 測定の位相回しの設計を体系化するために ,Bain[37] ,Bodenhausen ら[38] はコヒーレンス移動経路 (coherence transfer pathway) の選択という考えを導入した．すでに第 4 章で述べたように，系のハミルトニアン H の異なる 2 つの固有状態 m, n に対する 0 でない密度行列の要素 σ_{mn} のことをコヒーレンスという．このとき，系の状態 は

$$\Psi = c_m |m\rangle + c_n |n\rangle$$

と表すことができるので，異なる 2 つの固有状態の重ね合わせ (superposition , 混ざり合い) とも考えられる．第 3 章 4 節で述べたように，このような状態は遷移状態である．

スピン系のコヒーレンスが，磁気量子数 M_m と M_n を持つ 2 つの固有状態 m と n の間に存

在するとき、 $p = M_m - M_n$ をコヒーレンス σ_{mn} の次数 (coherence orderあるいはcoherence level) という。横磁化は $p = \pm 1$ の次数をもつので、コヒーレンスは横磁化の概念を拡張したものである。次数 p のコヒーレンスを p 量子コヒーレンスともいう。

図 15. 30 に示したような n 個のパルス (あるいは複合パルス) からなるパルス系列を考える。第 1 パルスの直前でスピンは熱平衡にあり、最終パルス後に $F_x + iF_y$ に比例する横磁化を観測する。コヒーレンスは、外部からの高周波磁場による励起によってのみ、異なる次数のコヒーレンスへと移動することができ、外部高周波磁場が存在しない時には、スピンのハミルトニアンのもとで時間発展するが、その次数は不変である。最初、熱平衡状態のコヒーレンスのない状態から出発すると、第 1 の 90° パルスで次数 ± 1 のコヒーレンスが作られる。その後のパルスによって、スピン $1/2$ の L 個のスピンからなる系については、 $-L, -L+1, \dots, L$ の次数のコヒーレンスが

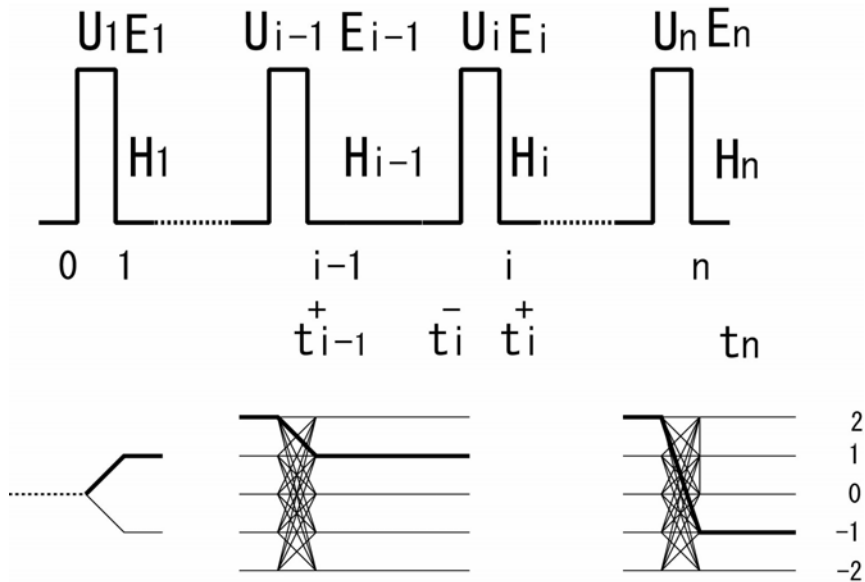


図 15. 30 n 個のパルスからなるパルス系列 (上) とコヒーレンス移動経路 (下). U_i は i 番目のパルスのプロパゲータ. H_i と E_i は i 番目のパルス後のスピンのハミルトニアンとそのプロパゲータ. t_i^- と t_i^+ は、それぞれ、 i 番目のパルスの直前と直後の時刻。コヒーレンス移動経路の右にコヒーレンスの次数を示す。点線はコヒーレンスのない状態、太線は選択する経路を示す

可能で、それらを径由して最後に次数 -1 ($F_x - iF_y$ に比例する横磁化を観測する場合には、次数 $+1$) のコヒーレンスが観測される。このようなコヒーレンスの移動の道順をコヒーレンス移動経路という。色々なコヒーレンス移動経路のうち、ある特定の 1 つの経路を経てきたコヒーレンスのみを選択して観測することをコヒーレンス移動経路の選択という。パルスの位相を変えたいいくつかの測定を行い、それらの結果を加え合わせ

ることによって特定のコヒーレンス移動経路のみを選択することができる。また、磁場勾配パルスによってもコヒーレンス移動経路を選択することができる。はじめに、位相回しによるコヒーレンス移動経路選択について述べる。

(A) 位相回しによるコヒーレンス移動経路選択

密度行列は色々な次数のコヒーレンスに分解して表すことができる。

$$\sigma = \sum_p \sigma^p \quad (15.4.1a)$$

$$\sigma^p = \sum_{ab} \sigma_{ab}^p |a\rangle\langle b| \quad (15.4.1b)$$

ここで、和は $M_a - M_b = p$ を満たす状態 a, b についてとる。 i 番目のパルスのプロパゲータを U_i とすると、パルスの前後で密度行列は

$$\sigma(t_i^+) = U_i \sigma(t_i^-) U_i^{-1} \quad (15.4.2)$$

と変化する。ここで、 t_i^- 、 t_i^+ は、それぞれ、 i 番目のパルスの直前、直後の時刻である。

パルスによって、次数 p のコヒーレンスは次数 p' の色々なコヒーレンスへと分岐していくので、

$$\sigma^p(t_i^-) \xrightarrow{U_i} U_i \sigma^p(t_i^-) U_i^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+) \quad (15.4.3)$$

と表すことができる。

パルスの位相を だけ変えることは、 z 軸の回りに座標系を 回転することと同等であるので、 i 番目のパルスの位相が φ_i の時のプロパゲータは位相 0 のプロパゲータと

$$U_i(\varphi_i) = \exp\{-i\varphi_i F_z\} U_i(0) \exp\{i\varphi_i F_z\} \quad (15.4.4)$$

の関係にあり、位相 φ_i のパルス後の密度行列は、

$$U_i(\varphi_i) \sigma^p(t_i^-, \varphi = 0) U_i(\varphi_i)^{-1} = \exp\{-i\varphi_i F_z\} U_i(0) \exp\{i\varphi_i F_z\} \sigma^p(t_i^-, \varphi = 0) \times \exp\{-i\varphi_i F_z\} U_i(0)^{-1} \exp\{i\varphi_i F_z\}$$

となる。両辺の mn 要素は

$$\begin{aligned} & \{U_i(\varphi_i) \sigma^p(t_i^-, \varphi = 0) U_i(\varphi_i)^{-1}\}_{mn} = \\ & \sum_{k,l} \exp\{-i\varphi_i M_m\} \{U_i(0)\}_{mk} \exp\{i\varphi_i M_k\} \{\sigma^p(t_i^-, \varphi = 0)\}_{kl} \exp\{-i\varphi_i M_l\} \{U_i(0)^{-1}\}_{ln} \times \\ & \times \exp\{i\varphi_i M_n\} \\ & = \sum_{k,l} \exp\{-i\varphi_i (M_m - M_n)\} \exp\{i\varphi_i (M_k - M_l)\} \{U_i(0)\}_{mk} \{\sigma^p(t_i^-, \varphi = 0)\}_{kl} \{U_i(0)^{-1}\}_{ln} \\ & = \sum_{p'} \exp(-i\varphi_i p) \exp(i\varphi_i p') \sigma^{p'}(t_i^+, \varphi = 0) \end{aligned}$$

であるので,

$$U_i(\varphi_i)\sigma^p(t_i^-)U_i(\varphi_i)^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+) \exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\} \quad (15.4.5)$$

と表すことができる. ここで,

$$p = M_m - M_n$$

$$p' = M_k - M_l$$

Δp_i は*i*番目のパルスによるコヒーレンス移動前後の次数変化で

$$\Delta p_i = p'(t_i^+) - p(t_i^-) \quad (15.4.6)$$

である. $i=1$ に対しては, 初期状態でコヒーレンスのない熱平衡状態から出発するので,

$$\Delta p_1 = p'(t_1^+)$$

コヒーレンスのない状態も $p=0$ とすると, (15.4.6)が成り立つ. しかし, コヒーレンスのない状態と, 次数0のコヒーレンス(0量子コヒーレンス)がある状態とは区別して考える必要がある.

最初, コヒーレンスのない状態から出発して, 最後に次数-1のコヒーレンスで終わるものが観測されるので, 観測可能なコヒーレンス移動経路は

$$\sum_i \Delta p_i = -1 \quad (15.4.7)$$

を満たす.

はじめ σ_0 から出発して*n*個のパルスの後, 時刻 t_n における密度行列は

$$\sigma(t_n) = E_n(t_n)U_n E_{n-1}(t_{n-1})U_{n-1} \cdots E_1(t_1)U_1 \sigma_0 U_1^{-1} E_1^{-1}(t_1) \cdots U_n^{-1} E_n^{-1}(t_n) \quad (15.4.8a)$$

ここで, E_k は*k*番目のパルス後のハミルトニアンを H_k とすると,

$$E_k(t_k) = \exp(-i \frac{H_k}{\hbar} t_k) \quad (15.4.8b)$$

で与えられるプロパゲータである. *n*個のパルス後 FID 観測時点で観測可能なコヒーレンスは次数-1のものであるので, FID 信号は

$$s(t_n) = \text{Tr}\{\sigma^{-1}(t_n)(F_x + iF_y)\}$$

と表すことができる. この信号には色々なコヒーレンス移動経路を通ってきた信号が混ざり合っている. その中から特定のコヒーレンス移動経路を通ってきたものを選び出すことを考える.

パルスの次数変化 Δp_i を*n*個時間順に並べたベクトル

$$\Delta p = \{\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_n\} \quad (15.4.9)$$

で指定された1つのコヒーレンス移動経路の密度行列を考える。n個のパルスの位相が

$$\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\} \quad (15.4.10)$$

であるときの密度行列は、すべてのパルスの位相が0の時の密度行列と、

$$\begin{aligned} & \sigma^{-1}(\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_n, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n, t_n) \\ &= \sigma^{-1}(\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_n, \varphi_1 = \varphi_2 = \dots = \varphi_n = 0, t_n) \exp\{-i(\Delta p_1 \varphi_1 + \Delta p_2 \varphi_2 + \dots + \Delta p_n \varphi_n)\} \\ &= \sigma^{-1}(\Delta p, \varphi = \mathbf{0}, t_n) \exp\{-i\Delta p \cdot \varphi\} \end{aligned} \quad (15.4.11)$$

の関係があることがわかる。実際には、色々なコヒーレンス移動経路を通ってきた信号があるので、最終パルス後のFID信号は、

$$\begin{aligned} s(\varphi, t) &= \sum_{\Delta p} \text{Tr}\{\sigma^{-1}(\Delta p, \varphi, t)(F_x + iF_y)\} \\ &= \sum_{\Delta p} \text{Tr}\{\sigma^{-1}(\Delta p, \varphi = \mathbf{0}, t)(F_x + iF_y)\} \exp(-i\Delta p \cdot \varphi) \\ &= \sum_{\Delta p} s(\Delta p, \varphi = \mathbf{0}, t) \exp\{-i\Delta p \cdot \varphi\} \end{aligned} \quad (15.4.12)$$

と表される。これは、パルス位相 $\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}$ のFID信号が色々なコヒーレンス移動経路を通ってきた信号の離散的な多重フーリエ変換の形で表されることを示している。したがって、ある特定のコヒーレンス経路 Δp (どのような経路でもよいが、ここでは最後に次数-1になる経路) をたどってきた信号は、フーリエ逆変換で求められ、

$$s(\Delta p, t) = A \sum_{\varphi} s(\varphi, t) \exp\{i\Delta p \cdot \varphi\} \quad (15.4.13)$$

と表される。Aは規格化因子である。i番目のパルス前後のコヒーレンス次数変化が p_i である信号の寄与は

$$s(\Delta p_i, t) = A_i \sum_{\varphi_i} s(\varphi_i, t) \exp\{i\Delta p_i \cdot \varphi_i\} \quad (15.4.14)$$

と書くことができる。A_iは規格化因子である。パルス前後の可能なコヒーレンス次数変化がN_i個の連続した整数値をとる時、パルス位相を

$$\varphi_i = \frac{k_i 2\pi}{N_i}, \quad k_i = 0, 1, \dots, N_i - 1 \quad (15.4.15)$$

としたN_i個の実験を行うことによって、ある特定のコヒーレンス次数変化の信号を選び出すことができる。

$$s(\Delta p_i, t) = \frac{1}{N_i} \sum_{k_i=0}^{N_i-1} s(\varphi_{k_i}, t) \exp\{i2\pi\Delta p_i \frac{k_i}{N_i}\}$$

全体では

$$s(\Delta \mathbf{p}, t) = \frac{1}{N} \sum_{k_1=0}^{N_1-1} \sum_{k_2=0}^{N_2-1} \cdots \sum_{k_n=0}^{N_n-1} s(\varphi, t) \exp\{i\Delta \mathbf{p} \cdot \varphi\} \quad (15.4.16a)$$

$$N = N_1 N_2 \cdots N_n \quad (15.4.16b)$$

となり、 N 個の異なるパルス位相の組について FID を観測し、それをフーリエ変換することによって、特定のコヒーレンス移動経路を通ってきた信号を求めることができる。ここで実際にフーリエ変換する必要はなく、積算位相を $-\Delta \mathbf{p} \cdot \varphi$ としてデータを取り込むとよい。

上述の議論はコヒーレンス次数の差が $\Delta p_i \pm nN_i$ 、 $n = 0, 1, \dots$ でも成り立つので、コヒーレンス移動経路を一義的に決めることはできない。実際には、スピン $1/2$ の L 個のスピン系では、最大の次数が L なので、 $n = 0$ としてよい。

選択すべき Δp_i が、 N_i 個の連続する整数値の中から 1 つ選ぶ場合には、少なくとも N_i 個の異なるパルス位相で測定する必要がある。たとえば、コヒーレンス次数の変化が -2 、 -1 、 0 の 3 つの経路のうち、 -1 と 0 の経路を消去して、 -2 の経路のみを残す場合には、3 つの中から選ぶので、 $N_i = 3$ で、位相は $\varphi_i = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ である。これを

$$\Delta p_i : -2, (-1), (0)$$

と表し、括弧は消去する経路を示す。

以下に、いくつかの場合について考える。

() COSY

図 15.31 は COSY のコヒーレンス移動経路を示したものである。第 1 パルスの前でスピン系が熱平衡状態にあると、コヒーレンスはない。第 1 パルスによって、次数 $+1, -1$ のコヒーレンスが生成するが、 90° パルスの不完全性を考慮すると、コヒーレンスのない状態も残る。第 2 のパルスによって、色々な次数のコヒーレンスが生成されるが、そのうちで、次数 -1 のものだけが観測される。コヒーレンス移動経路 $0 \ 1 \ -1$ が N タイプで、 $0 \ -1 \ -1$ が P タイプである。 $0 \ 0 \ -1$ は軸性ピークを生成する。第 2 パルス前後のコヒーレンス次数の差が -2 のものを残し、 -1 と 0 のものを消去することで、コヒーレンス移動経路 $0 \ 1 \ -1$ の N タイプが選択される。これは上に例としてあげた $\Delta p_2 : -2, (-1), (0)$ の場合である。第 1 パルスの位相は固定して、第 2 パルスの位相を $\varphi_2 = 0, 2\pi/3, 4\pi/3$ と 3 ステップで変え、それぞれ積算位相を $\psi = 0, 4\pi/3, 2\pi/3$

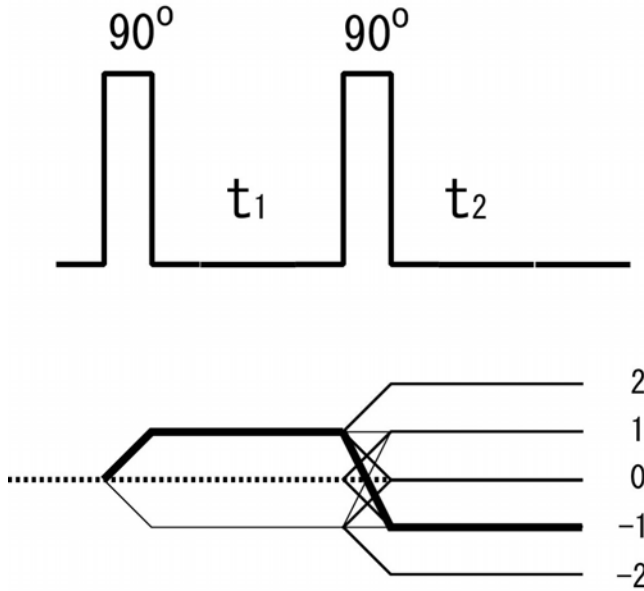


図 15.31 COSY のコヒーレンス移動経路の選択．太線が N タイプ

としてデータを取り込む．

しかし、 $2\pi/3$ (120°) ごとの位相回しは一般的でない．通常の分光計では、 $\pi/2$ (90°) ごとの移相器を備えているのが一般的なので、パルスの位相、積算位相ともに $\pi/2$ の整数倍で変えることは容易である．したがって、実際には $N_2=4$ として、表 15.4 に示すように、第 2 パルスの位相を $0(x)$, $\pi/2(y)$, $\pi(-x)$, $3\pi/2(-y)$ 、積算位相を $0(x)$, $\pi(-x)$, $0(x)$, $\pi(-x)$ と回して、4 回の積算をする．このような位相回しを Exorcycle (39) という．さらに、パルスの不完全性、2 つの受信チャンネルの不均衡を補償するために、全体の位相を $\pi/2$ づつ変え(CYCLOP)、16 回の積算をおこなう．

純吸収型の COSY を得るためには、積算の奇数番目と偶数番目を別々のメモリーに保存し、States の方法で処理する．

$\Delta p_2 : -2, (-1), (0)$ でなく、 $\Delta p_1 : (-1), (0), 1$ としてもよい．なぜなら、 $p_2 = -1$ は FID 検出の際に自動的に決まるからである． $\Delta p_1 = +1$ を選択するためには、第 2 パルスの位相を x に固定し、第 1 パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と回して、積算位相を $x, -y, -x, y$ と回してもよい．

() 2QF-COSY

図 15.32 に 2QF-COSY の場合のコヒーレンス移動経路を示す．N タイプを選択するとすると、経路は $0 +1 +2 -1$ と $0 +1 -2 -1$ の 2 つの場合がある．これを選ぶためには、

$$\Delta p_1 : (-1), (0), 1$$

$$\Delta p_3 : -3, (-2), (-1), (0), 1$$

である。したがって、 $N_1=3$ 、 $N_3=4$ で、計 12 回の位相回しでよいが、上述の理由により $N_1=4$ として、表 15.12 に示す 16 サイクルの位相回しを行う。

表 15.12 2QF-COSY の位相回し

実験番号 k	第 1 パルスの位相 $1k$	第 3 パルスの位相 $3k$	積算位相 $-\sum_i \Delta p_i \varphi_{ik} = -\varphi_{1k} + 3\varphi_{3k}$
1	0(x)	0(x)	0(x)
2	0(x)	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$
3	0(x)	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$
4	0(x)	$3\pi/2(-y)$	$\pi/2(y)$
5	$\pi/2(y)$	0(x)	$3\pi/2(-y)$
6	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$
7	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$
8	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$	0(x)
9	$\pi(-x)$	0(x)	$\pi(-x)$
10	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$
11	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$	0(x)
12	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$
13	$3\pi/2(-y)$	0(x)	$\pi/2(y)$
14	$3\pi/2(-y)$	$\pi/2(y)$	0(x)
15	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-y)$
16	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$

$$\Delta p_1 = 1, \quad \Delta p_3 = -3, \quad \text{第 2 パルスの位相 } \varphi_{2k} = 0(x)$$

() NOESY

図 15.33 に NOESY の場合のコヒーレンス移動経路を示す。N タイプを選択すると、経路は $0 \rightarrow +1 \rightarrow 0 \rightarrow -1$ である。したがって、

$$\Delta p_1 : (-1), (0), 1$$

$$\Delta p_3 : (-p^{\max} - 1), (-p^{\max}), \dots, -1, \dots, (p^{\max} - 1)$$

である。ここで p^{\max} は最大の多量子コヒーレンスの次数である。第 3 パルス前後で

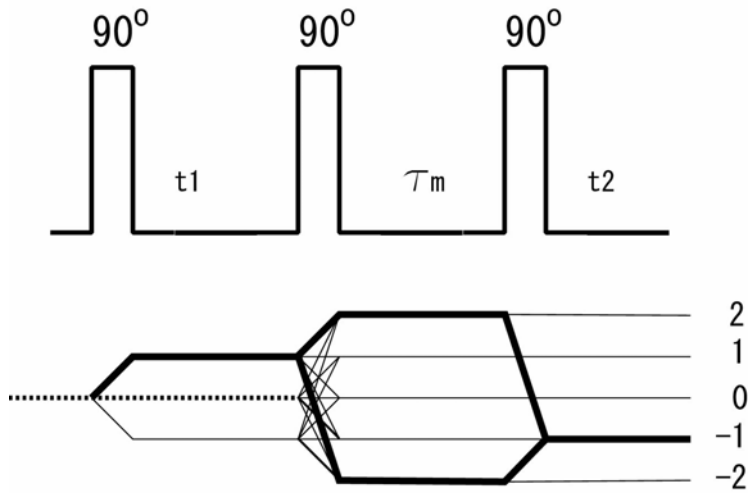


図 15.32 2QF-COSY のコヒーレンス移動経路の選択 . 太線が N タイプ

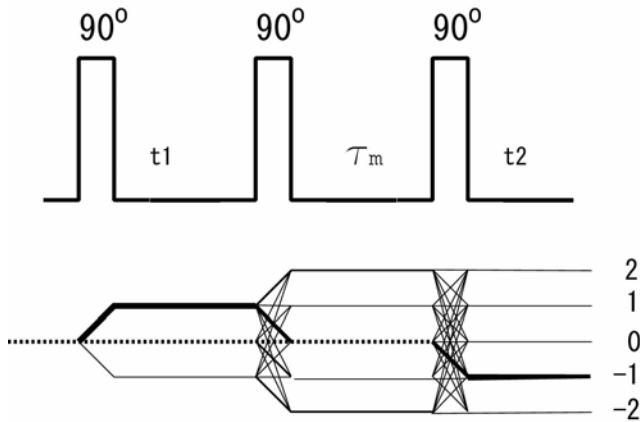


図 15.33 NOESY のコヒーレンス移動経路の選択 . 太線が N タイプ

$\Delta p_3 = -1$ の経路を残し, その他を消去するためには, $N_3 = p^{\max} + 1$ とするとよい . $N_1 = 4, N_3 = 4$ にすると, 3 量子コヒーレンスまでは抑制することができる . 表 15. 13 に位相回しを示す . この表の 1, 1 1, 2, 1 2, 6, 1 6, 7, 1 3 行が表 15. 11 の 1 から 8 行に対応する . その他の行とあわせて 3 量子コヒーレンスまでを消去している . しかし, すでに述べたように, 0 量子コヒーレンスは, コヒーレンスのない状態と同じに扱っているので, 消去されない .

表 15.13 NOESY の位相回し

実験番号 k	第 1 パルスの 位相 Ψ_{1k}	第 3 パルスの 位相 Ψ_{3k}	積算位相 $-\sum_i \Delta p_i \varphi_{ik} = -\varphi_{1k} + \varphi_{3k}$
1	0(x)	0(x)	0(x)
2	0(x)	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$
3	0(x)	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$
4	0(x)	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$
5	$\pi/2(y)$	0(x)	$3\pi/2(-y)$
6	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$	0(x)
7	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$
8	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$
9	$\pi(-x)$	0(x)	$\pi(-x)$
10	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$
11	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$	0(x)
12	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-y)$	$\pi/2(y)$
13	$3\pi/2(-y)$	0(x)	$\pi/2(y)$
14	$3\pi/2(-y)$	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$
15	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-y)$
16	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$	0(x)

$$\Delta p_1 = 1, \quad \Delta p_3 = -1, \quad \text{第 2 パルスの位相 } \varphi_{2k} = 0(x)$$

(B) 磁場勾配パルスによるコヒーレンス移動経路の選択

パルス磁場勾配 (pulsed field gradient, PFG) を利用して特定のコヒーレンスを選択する方法は、すでに 1978 年に提案されている[40,41]。FreemanらはCOSYの位相回しの代わりに磁場勾配パルスを用いた[42]。また、多量子フィルターとしても用いられた。GE InstrumentsのHurdは、磁場勾配パルスを利用した 2QF-COSYを報告した[43]。彼は、GEとgradient enhancedとを掛けて、これにge-2qcosyというアクロニムを付けた。位相回しがないから、試料濃度が充分ならば、積算する必要がなく、短時間で測定できる利点がある。

() COSY

まず、磁場勾配パルスを利用した COSY について説明する。図 15.34 に静磁場方向の磁場勾配パルスを利用した COSY のパルス系列を示す。位置 z に比例した磁場勾配パルスは、渦電流 (eddy current) による磁場の変動を避けるために、時間的に不連続な (急激な) 磁場変化をしない関数として

$$G_1 z = G_1^0 z \cos\left(\frac{\pi t}{\tau}\right), \quad -\frac{\tau}{2} < t < \frac{\tau}{2} \quad (15.4.17)$$

のような半余弦型のものを用いる。あるいは、ガウス関数型でもよい。 τ 秒間磁場勾配パルス G_1 が作用すると、位置 z にある A 核は、

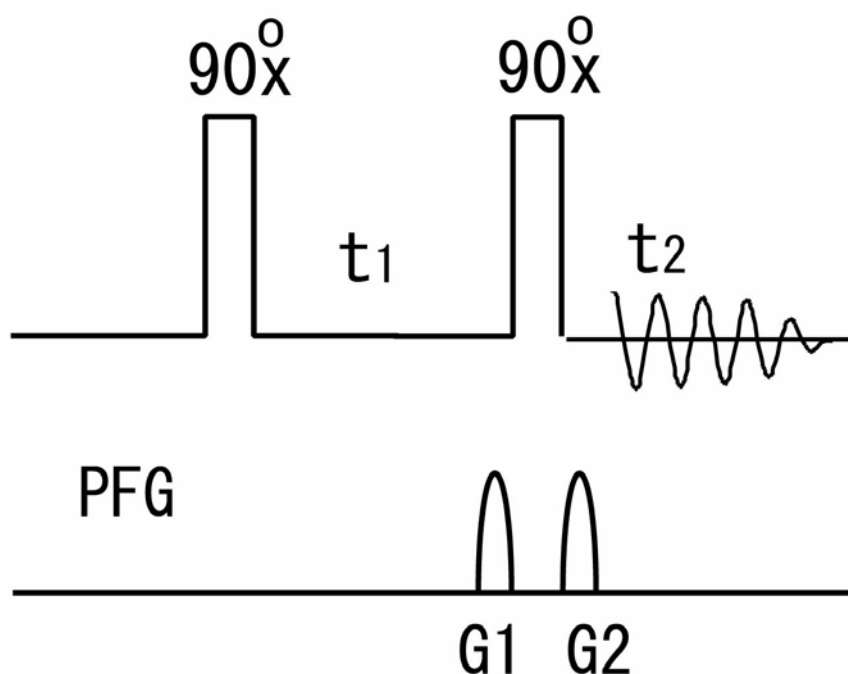


図 15.34 磁場勾配パルスを用いた COSY のパルス系列。 $G_1 : G_2 = 1 : 1$

$$\delta_{A1} = \gamma(1 - \sigma_A)z \int_{-\tau/2}^{\tau/2} G_1(t) dt = \frac{2}{\pi} \gamma(1 - \sigma_A) \tau G_1^0 z \quad (15.4.18)$$

だけ位相が進む。ここで、 σ_A は A 核の遮蔽定数である。第 2 の 90° パルスの前後に、 G_1 、 G_2 の磁場勾配パルスを 秒間加えたときの、位置 z にある A 核からの信号は、分子の拡散が無視できるときには、(15.2.5)より

$$\begin{aligned}
s_A = & \frac{1}{4} \left\{ \sin\left[\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_1 + \delta_{A1}\right] + \sin\left[\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_1 + \delta_{A1}\right] \right\} \\
& \times \left\{ \exp\left[i\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_2 + \delta_{A2}\right] + \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2 + \delta_{A2}\right] \right\} \\
& + \frac{i}{4} \left\{ \cos\left[\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_1 + \delta_{X1}\right] - \cos\left[\left(\omega_X - \frac{J}{2}\right)t_1 + \delta_{X1}\right] \right\} \\
& \times \left\{ \exp\left[i\left(\omega_A + \frac{J}{2}\right)t_2 + \delta_{A2}\right] - \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2 + \delta_{A2}\right] \right\}
\end{aligned}$$

ここで、 δ_{A1} 、 δ_{A2} 、 δ_{X1} は磁場勾配パルス 1, 2 による A 核, X 核の位相の進みを表す。

これらの項は、たとえば、

$$\begin{aligned}
& \left\{ \cos\left[\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_1 + \delta_{X1}\right] \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2 + \delta_{A2}\right] \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \exp\left[i\left(\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_1 + \delta_{X1}\right)\right] \right. \\
& \left. + \exp\left[-i\left(\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_1 + \delta_{X1}\right)\right] \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2 + \delta_{A2}\right] \right\} \\
& = \frac{1}{2} \left\{ \exp\left[i\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_1\right] \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \exp\left[i\left(\delta_{X1} + \delta_{A2}\right)\right] \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \left\{ \exp\left[-i\left(\omega_X + \frac{J}{2}\right)t_1\right] \exp\left[i\left(\omega_A - \frac{J}{2}\right)t_2\right] \right\} \exp\left[-i\left(\delta_{X1} - \delta_{A2}\right)\right] \right\}
\end{aligned}$$

となり、2つの磁場勾配パルスによる位相の進みの和(Pタイプ)と差(Nタイプ)の形になる。磁場勾配の大きさが $G_1^0 = 0.1 \text{ T/m}$ (10 Gauss/cm)、 $\tau = 1 \text{ ms}$ 、試料の長さ $z = 1 \text{ cm}$ とすると、試料の両端で約 $2\pi \times 54$ の位相の差があるので、試料全体の磁化は消える。しかし、 $\delta_{X1} - \delta_{A2} = 0$ のときには、第1項からの寄与は消えるが、第2項については、磁場勾配パルス 1 による位相の進みが磁場勾配パルス 2 によって打ち消されるので、試料全体の磁化が残り、信号を生ずる。これはNタイプの信号である。第1項からの寄与を消去し、第2項からの寄与のみを選択する条件は、遮蔽定数がppmの程度なので

$$\frac{G_1^0}{G_2^0} = \frac{1 - \sigma_A}{1 - \sigma_X} \approx 1$$

すなわち、

$$G_2^0 = G_1^0 \tag{15.4.19}$$

である。一方、 $G_2^0 = -G_1^0$ とすると、Pタイプが選択される。

一般に、 G_1, G_2, \dots, G_n の磁場勾配パルスをそれぞれ $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ 秒間加えたとき、コヒーレンス移動経路 $0 \rightarrow p_1 \rightarrow p_2 \rightarrow \dots \rightarrow p_n$ が選択される条件は、磁場勾配パルスによる p 量子コヒーレンスの位相の進みが 1 量子コヒーレンスの p 倍であることを考えると、

$$\sum_k p_k G_k \tau_k = 0 \tag{15.4.20}$$

となる。

() NOESY

図 15. 35 は磁場勾配パルスを利用したNOESYのパルス系列である．第 1 磁場勾配パルスで与えられた位相情報は，第 2 90°パルスによってz磁化として保存される．これは第 3 90°パルスによって再び横磁化になるが， $G_3^0 = G_1^0$ とすると，COSYと同様に，Nタイプの信号が再結像して残る．混合期に，すべてのコヒーレンスを消去するために，第 1 磁場勾配パルス程度の適当な大きさの磁場勾配パルス G_2^0 を加えて，位相を発散させる．ただし，0量子コヒーレンスが残る（0量子コヒーレンスを消去するには，静磁場と同程度の大きさの磁場勾配パルスを必要とする）．

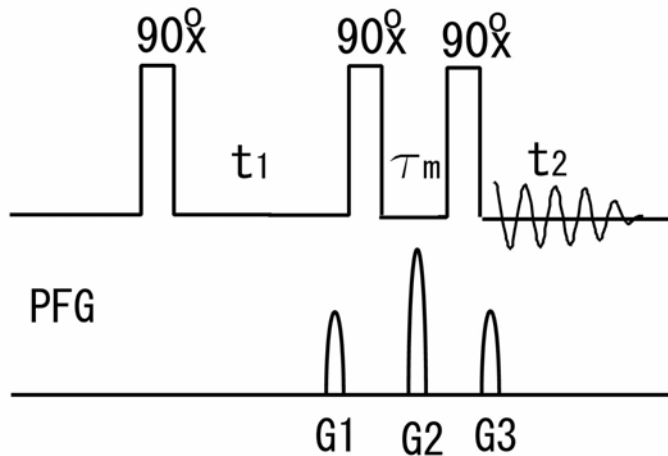


図 15. 35 磁場勾配パルスを用いた NOESY のパルス系列． $G_1 : G_3 = 1 : 1$ ． G_2 は G_1 と同程度の適当な大きさ

() 2QF-COSY

図 15. 36 は 2QF-COSY のパルス系列である． $0 \ 1 \ 2 \ -1$ のコヒーレンス移動経路を選択するためには，

$$(1) \times G_1 + (2) \times G_2 + (-1) \times G_3 = 0$$

である．これを満たす G_1, G_2, G_3 の組は多数存在する．その中で単純なものは $G_1 : G_2 : G_3 = 1 : 1 : 3$ である．しかし，この磁場勾配の組合せは，

$$(-1) \times G_1 + (4) \times G_2 + (-1) \times G_3 = 0$$

も満たす．Pタイプの4量子コヒーレンスを経由するものも許す．別な組み合わせは，第 1，第 2，第 3 磁場勾配パルスの大きさが $2 : 1 : 4$ のものである．これは，

$$-1 \times G_1 + 6 \times G_2 + (-1) \times G_3 = 0$$

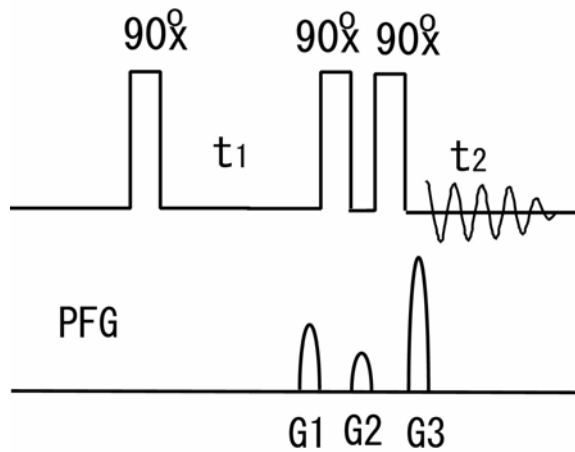


図 15.36 磁場勾配パルスを用いた 2QF-COSY のパルス系列 . $G1 : G2 : G3 = 2 : 1 : 4$

すなわち, P タイプの 6 量子コヒーレンスを経由するものも許す . 高次の多量子コヒーレンスほど減衰が激しいので, $2 : 1 : 4$ で充分である .

磁場勾配パルスの応用については Parella のすぐれた総説がある[44] .

文献

- 1) W. P. Aue, E. Bartholdi, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64**, 2229(1976).
- 2) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 3) W. P. Aue, J. Karhan, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64**, 4226(1976).
- 4) A. Kumar, *J. Magn. Reson.* **30**, 227(1978).
- 5) G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeyer, and D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **26**, 133(1977).
- 6) D. Marion and K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **113**, 967(1983).
- 7) A. Bax, R. Freeman, and G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **42**, 164(1981).
- 8) K. Nagayama, A. Kumar, K. Wüthrich, and Ernst, *J. Magn. Reson.* **40**, 321(1980).
- 9) A. A. Maudsley, A. Wokaun, and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 9(1978).
- 10) D. J. States, R. A. Haberkorn, and D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* **48**, 286(1982).
- 11) D. Marion, M. Ikura, R. Tschudin, and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **85**, 393(1989).
- 12) S. Schäublin, A. Höhener, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **13**, 196(1974).
- 13) A. Bax and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **44**, 542(1981).

- 14) U. Piantini, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6800(1982).
- 15) L. Braunschweiler and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **53**, 521(1983).
- 16) D. G. Davis and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2820(1985).
- 17) A. Bax and D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **65**, 355(1985).
- 18) D. B. Zax, A. Bielecki, K. W. Zilm, A. Pines, and D. P. Weitekamp, *J. Chem. Phys.* **83**, 4877(1985).
- 19) S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042(1962).
- 20) C. Griesinger, G. Otting, K. Wüthrich, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7870(1988).
- 21) G. Eich, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3731(1982).
- 22) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6394(1985).
- 23) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **85**, 6837(1986).
- 24) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **75**, 474(1987).
- 25) S. Macura and R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **41**, 95(1980).
- 26) S. Macura, Y. Huang, D. Suter, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **43**, 259(1981).
- 27) M. Rance, G. Bodenhausen, G. Wagner, K. Wüthrich, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **62**, 497(1985).
- 28) S. Macura, K. Wüthrich, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **46**, 269(1982).
- 29) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **71**, 4546(1979).
- 30) B. H. Meier and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6441(1979).
- 31) G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **45**, 367(1981).
- 32) G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1304(1982).
- 33) A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, Ju-mee Lee, C. D. Warren, and R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 811(1984).
- 34) C. Griesinger and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **75**, 261(1987).
- 35) A. Bax and D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **63**, 207(1985).
- 36) D. G. Davis and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **64**, 533(1985).
- 37) A. D. Bain, *J. Magn. Reson.* **56**, 418(1984).
- 38) G. Bodenhausen, H. Kogler, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **58**, 370(1984).
- 39) G. Bodenhausen, R. Freeman, and D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **27**, 511(1977).
- 40) A. Maudsley, A. Wokaun, and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 9(1978).
- 41) A. Bax, P. G. De Jong, A. F. Mehlkopf, and J. Smidt, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 567(1980).
- 42) P. Barker and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **64**, 334(1985).

- 43) R. E. Hurd, *J. Magn. Reson.* **87**, 422(1990).
44) T. Parella, *Magn. Reson. Chem.* **36**, 467(1998).

第16章 2次元NMR - ^{13}C , ^{15}N

16.1 ^1H - ^{13}C の J - 分解 2次元NMR

^{13}C (^{15}N その他スピン 1/2 の核)においても ^1H と同様な2次元NMRが可能である。しかし、天然存在比の ^{13}C では、 ^{13}C 同士の J 結合の確率が極めて小さいので、特別な場合を除いて、 ^1H のCOSYのような等核の相関NMRは有益ではない。それに対して、多くの場合、 ^1H との J 結合を利用した ^{13}C 、 ^1H 2核の2次元NMRが重要となる。まず、 J 分解 2次元NMRから考えよう。

図 16. 1 に ^1H - ^{13}C J - 分解 2次元NMRの測定パルス系列を示す。図でDECは高出力の広帯域 ^1H デカップリング、SATはNOEが得られる程度の低出力のデカップリングである。(a) は最も単純なパルス系列である。発展期で ^{13}C 横磁化は化学シフトと J_{CH} 結合のもとで時間発展する。検出期では ^1H を広帯域デカップルして、 ^{13}C の化学シフトのみを残す[1]。 $\omega_1 = \omega_2$ の対角線上に、 ω_1 軸方向には J_{CH} による多重線、 ω_2 軸方向には ^1H デカップルされた ^{13}C スペクトルが現れる。

(b) の系列では、 ω_1 軸に含まれる ^{13}C の化学シフトを取り除くために、発展期の中央に ^{13}C 180°パルス挿入する。前半で ^1H をデカップルして ^{13}C 化学シフトのみで時間発展させ、後半で化学シフトと J_{CH} 結合の両方で時間発展させる。 ^{13}C 化学シフトは再結像して、 J_{CH} 結合のみが残り、エコーは t_1 に関して J_{CH} で変調される。検出期には ^1H をデカップルしているので、 ω_2 軸方向には ^1H との J_{CH} による分裂を含まない ^{13}C 化学シフトのみのスペクトル、 ω_1 軸方向には、 ^{13}C と ^1H の J スペクトルが現れる (gated decoupling法) [2]。発展期の ^1H デカップリングを後半に持ってきてもよい。 ^{13}C に2個以上の ^1H が結合しており、かつ ^1H 同士が J_{HH} で結ばれている場合にも、 ω_1 軸方向には、通常の ^{13}C スペクトルの多重線が現れる。(文献2では、検出期に ^1H のデカップルを行っていないので ω_2 軸方向に多重線構造が現れ、また、 ω_1 軸周波数の正負の区別をしていないので $\omega_1 = 0$ に関して折り返したスペクトルになっている。)

(c) の系列では、発展期で ^{13}C と同時に ^1H にも180°パルスを加える (spin flip法) [3]。互いに J_{HH} 結合した2つ以上の ^1H があり、それらのうち少なくとも1つの ^1H と J_{CH} 結合でしている ^{13}C について、この方法でえられる ω_1 軸方向のスペクトルは、 ^1H 同士の結合が弱い場合には、通常のスペクトルの多重線構造と同じになる。しかし、 ^1H 同士の結合が強い場合には、両者は一致しないので注意しよう。これは、固有状態が単純な

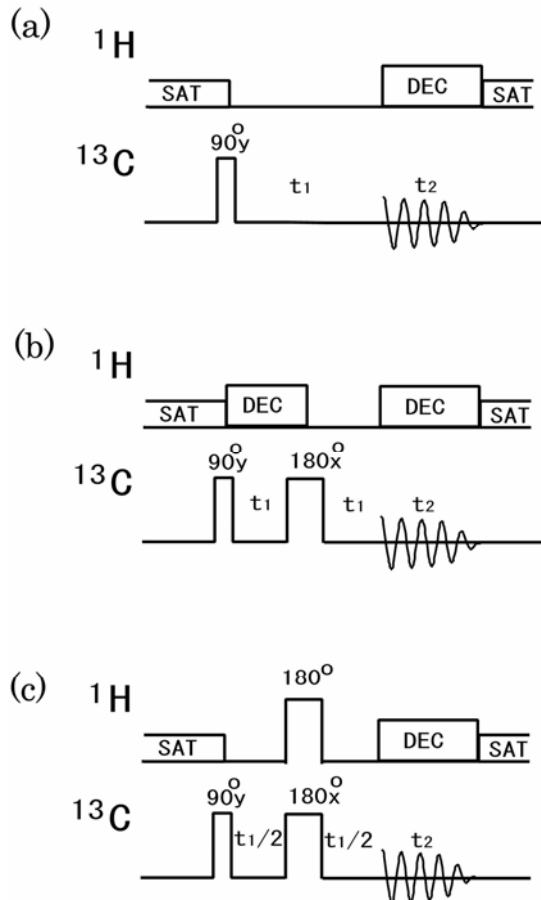


図 16.1 ^1H - ^{13}C J - 分解 2 次元 NMR 測定のパルス系列 . DEC は高出力の広帯域 ^1H デカップリング . SAT は NOE が得られる程度の低出力のデカップリング . (a): 最も単純なパルス系列 . (b): gated decoupling 法 . (c): spin flip 法

基本積関数でなく、それらの線結合で表されるため、 180° パルスによって作られる状態は、固有状態の混合したものになるからである。Bodenhausen は ABX 系について詳しい計算を行った[4]。

第 7 章 5 節に示した ABX 3 スピン系で考えてみよう。A, B を ^1H , X を ^{13}C とすると、2 つの強く結合した AB の ^1H による ^{13}C 多重線は、図 7.6 に示すように 6 本線からなる。このうち共鳴 9 は、表 7.6 の固有状態 8 と 7 の間の遷移である。発展期の中間に挿入した ^1H , ^{13}C 180° パルスによって状態 8 は状態 1 に、状態 7 は状態 2 に変わるので、前半で共鳴 9 の周波数で発展し、後半で共鳴 1 2 の周波数で発展する。これは ω_1 軸上の $-(J_{AX} + J_{BX})/2$ にピークを与える。次に、共鳴 1 0 を考えよう。これは固有状態 5 と 3 の間の遷移である。 180° パルスによって、状態 5 は状態 3 と 4 の混合に、状態 3 は状

態 5 と 6 の混合に変わる。したがって、前半で共鳴 10 の周波数で発展するものは、後半で、状態 6 - 4, 6 - 3, 5 - 4, 5 - 3 間の遷移の周波数で発展する。これらは ω_1 として $(D_+ - D_-)$, $-D_-$, D_+ , 0 にピークを与える。他の遷移についても考えると、spin flip法は、 ω_1 として 0, $\pm(D_+ - D_-)$, $\pm(J_{AX} + J_{BX})$, $\pm(D_+ + D_-)$, $\pm D_-$, $\pm D_+$ にピークを与える。したがって、共鳴 9 と 12 を除いて、他の共鳴については通常の多重線のピーク以外に、通常のスเปクトルの多重線には現れない 0, $\pm D_-$, $\pm D_+$ にもピークが現れることに注意しよう。

16.2 ¹H - ¹³C 化学シフト相関 2 次元 NMR

(A) CH-COSY (J_{CH} で結合している ¹³C と ¹H との化学シフト相関 2 次元 NMR)

¹³C と化学結合 1 つ隔てて J_{CH} で結合している ¹H との化学シフトの相関を決める 2 次元 NMR も有用である [5-9]。これを CH-COSY, H₂C-COSY (H,X-COSY) あるいは HETCOR という。図 16.2 に CH-COSY の測定パルス系列 (a) とコヒーレンス移動経路 (b) を示す。発展期の間 ¹³C 180° パルスをおいて、¹³C と ¹H との J 結合をデカップルする。¹H 化学シフト (ω_H) で時間発展した ¹H 横磁化は、 $\tau_1 = \pi/J_{CH}$ の待ち時間と ¹H および ¹³C の 90° パルスで ¹³C に磁化移動する。 τ_1 の間の J_{CH} 結合による時間発展を残し、¹H 化学シフトによる時間発展を再結像するために、 τ_1 の中間に ¹H, ¹³C 両者に 180° パルスを加える。¹H から ¹³C へ磁化移動した磁化は逆位相横磁化なので、デカップルすると消えてしまう。そこで、さらに τ_2 時間待つて順位相横磁化になってから ¹H をデカップルする。この間の ¹³C の化学シフトによる時間発展を再結像するために、 τ_2 の中間に ¹H, ¹³C 180° パルスを入挿する。¹H が磁化移動した ¹³C (ω_C) を観測するので、感度は $\gamma_H \gamma_C^{3/2}$ に比例する。

CH 2 スピン系について、直積演算子法で考えてみよう。¹H スピンを I, ¹³C スピンを S で表し、熱平衡状態における密度行列を

$$\sigma_0 = \gamma_H I_z + \gamma_C S_z$$

とする。N タイプのスเปクトルを得るために、図 16.2 (b) に示した太線のコヒーレンス移動経路を選択する。2 番目の ¹H 90° パルス前後のコヒーレンス次数差 Δp_{H2} が、-1, 0, +1 のなかから +1 を選ぶ。そのために ¹H 第 2 90° パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と回し、積算位相を $x, -y, -x, y$ と回す。

¹H 第 2 90° パルスの位相が x の時、FID 取り込み直前の密度行列は、

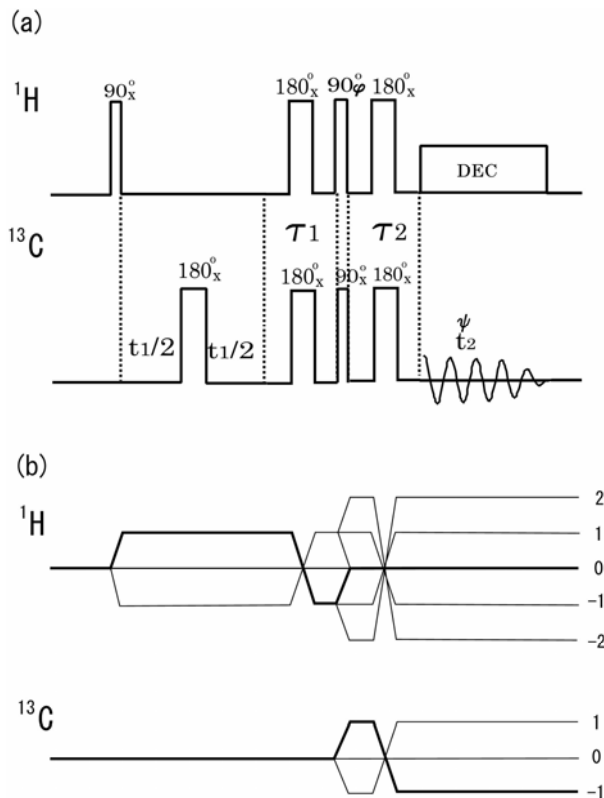


図16.2 (a) CH-COSYのパルス系列．発展期 (ω_1 軸) に ^{13}C と ^1H との結合をデカップルし，検出期 (ω_2 軸) にすべての ^1H を広帯域デカップルしている． $\tau_1 = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ ， $\tau_2 = 0.3\pi/{}^1J_{\text{CH}}$ ．パルス位相 ϕ は x , y , $-x$, $-y$ と回し 積算位相 ψ を x , $-y$, $-x$, y で測定する．(b)コヒーレンス移動経路．太線はNタイプを選択した場合

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= \gamma_{\text{H}} \cos({}^1J_{\text{CH}} \tau_1 / 2) \cos({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) \sin(\omega_{\text{H}} t_1) I_x - \gamma_{\text{H}} \cos({}^1J_{\text{CH}} \tau_1 / 2) \cos(\omega_{\text{H}} t_1) I_z \\
 &+ \gamma_{\text{H}} \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_1 / 2) \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) \sin(\omega_{\text{H}} t_1) S_x - \gamma_{\text{C}} \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) 2 I_z S_x \\
 &+ \gamma_{\text{C}} \cos({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) S_y - \gamma_{\text{H}} \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_1 / 2) \cos(\omega_{\text{H}} t_1) 2 I_x S_y \\
 &- \gamma_{\text{H}} \cos({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_1 / 2) \sin(\omega_{\text{H}} t_1) 2 I_z S_y \\
 &+ \gamma_{\text{H}} \cos({}^1J_{\text{CH}} \tau_1 / 2) \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) \sin(\omega_{\text{H}} t_1) 2 I_y S_z
 \end{aligned}$$

である．積算位相を x にしてデータを取り込むと，信号強度は

$$\begin{aligned}
 S_{xx}(t_1, t_2) &= \gamma_{\text{H}} \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_1 / 2) \sin({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) \sin(\omega_{\text{H}} t_1) \exp(i\omega_{\text{C}} t_2) \\
 &+ i\gamma_{\text{C}} \cos({}^1J_{\text{CH}} \tau_2 / 2) \exp(i\omega_{\text{C}} t_2)
 \end{aligned} \tag{16.2.1}$$

となる．これを t_2 , t_1 について複素フーリエ変換すると， $(\omega_2, \omega_1) = (\omega_{\text{C}}, \pm\omega_{\text{H}})$ と $(\omega_{\text{C}}, 0)$ に信号を示す．前者は磁化移動で強度が増強された ^1H と ^{13}C の化学シフト相関のピークで，

後者は初期状態の¹³C磁化による軸性ピークである。この軸性ピークを消去するために、第2¹H90°パルスの位相を $-x$ に、積算位相を $-x$ にしてデータを取得する。このときの密度行列は、

$$\begin{aligned} \sigma_{-x} = & \gamma_H \cos(^1J_{CH} \tau_1/2) \cos(^1J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_H t_1) I_x + \gamma_H \cos(^1J_{CH} \tau_1/2) \cos(\omega_H t_1) I_z \\ & - \gamma_H \sin(^1J_{CH} \tau_1/2) \sin(^1J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_H t_1) S_x - \gamma_C \sin(^1J_{CH} \tau_2/2) 2 I_z S_x \\ & + \gamma_C \cos(^1J_{CH} \tau_2/2) S_y - \gamma_H \sin(^1J_{CH} \tau_1/2) \cos(\omega_H t_1) 2 I_x S_y \\ & - \gamma_H \cos(^1J_{CH} \tau_2/2) \sin(^1J_{CH} \tau_1/2) \sin(\omega_H t_1) 2 I_z S_y \\ & + \gamma_H \cos(^1J_{CH} \tau_1/2) \sin(^1J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_H t_1) 2 I_y S_z \end{aligned}$$

となる。信号強度は

$$\begin{aligned} S_{-x-x}(t_1, t_2) = & \gamma_H \sin(^1J_{CH} \tau_1/2) \sin(^1J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_H t_1) \exp(i\omega_C t_2) \\ & - i\gamma_C \cos(^1J_{CH} \tau_2/2) \exp(i\omega_C t_2) \end{aligned} \quad (16.2.2)$$

となるので、加え合わせると、

$$S_{xx}(t_1, t_2) + S_{-x-x}(t_1, t_2) = 2\gamma_H \sin(^1J_{CH} \tau_1/2) \sin(^1J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_H t_1) \exp(i\omega_C t_2) \quad (16.2.3)$$

となって、軸性ピークは消える。

ω_1 軸のQDを行うために、第2¹H90°パルスの位相 y 、積算位相 $-y$ の実験と、さらに軸性ピークを消去するために、パルス位相 $-y$ 、積算位相 y の実験を行う。

$$S_{y-y}(t_1, t_2) + S_{-yy}(t_1, t_2) = 2i\gamma_H \sin(^1J_{CH} \tau_1/2) \sin(^1J_{CH} \tau_2/2) \cos(\omega_H t_1) \exp(i\omega_C t_2)$$

したがって、第2¹H90°パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と回し、積算位相を $x, -y, -x, y$ として、これらのデータを積算すると、¹Hからの磁化移動で増強された¹³C信号のみが残り、

$$S(t_1, t_2) = 2i\gamma_H \sin(^1J_{CH} \tau_1/2) \sin(^1J_{CH} \tau_2/2) \exp(-i\omega_H t_1) \exp(i\omega_C t_2) \quad (16.2.4)$$

となる。 t_2, t_1 について複素フーリエ変換して、絶対値モードで表示すると、 $(\omega_2, \omega_1) = (\omega_C, \omega_H)$ に信号を示す。最大の信号強度は $\tau_1 = \pi/{}^1J_{CH}$ 、 $\tau_2 = \pi/{}^1J_{CH}$ のとき得られる。これはCHの場合で、CH、CH₂、CH₃が混在している時には、第14章2節で述べたように、これらの強度をできるだけ等しくするために、 $\tau_2 = 2\pi \times 0.306/{}^1J_{CH}$

とするとよい。純吸収型のスペクトルを得るには、 x および $-x$ の積算データと y および $-y$ の積算データを別々に保存し、States法で処理する。絶対値モードの場合には、待ち時間 τ_1, τ_2 に挿入した¹Hおよび¹³Cの180°パルスを除いてもよい。この場合、Nタイプを選択するためには、第2¹H90°パルスの位相を $x, y, -x, -y$ 、積算位相を $x, y, -x, -y$ とする。信号は

$$s(t_1, t_2) = 2i\gamma_{\text{H}} \sin(J_{\text{CH}}\tau_1/2) \sin(J_{\text{CH}}\tau_2/2) \exp\{-i\omega_{\text{H}}(t_1 + \tau_1)\} \exp\{i\omega_{\text{C}}(t_2 + \tau_2)\}$$

となる。

^{13}C と J_{CH} で結合している ^1H がさらに他の ^1H と J_{HH} で結合している場合, ω_1 軸方向に ^1H 同士の J_{HH} による分裂がおこる。多くの場合, ω_1 軸方向の低いデジタル分解能のために, 広がったスペクトルとなって現れる。

^1H 同士の結合が弱い場合には, この分裂は ^1H スペクトルの ^{13}C 随伴線に現れる多重線と同じであるが, ^1H 同士の結合が強い場合には, 同じにならないことに注意しよう。これは ^{13}C に加えた 180° パルスが, 前節で述べたように, 固有状態の混合をもたらすからである。

(B) COLOC

上述の方法は原理的には J_{CH} の値がどのような場合でも適用できるが, 実際には, 化学結合2個以上隔てた ^{13}C と ^1H の $^n J_{\text{CH}}$ 結合 ($n \geq 2$) を利用したCH-COSYは, S/Nのきわめて悪いスペクトルしかえられない。その理由は, $^n J_{\text{CH}}$ 結合 ($n \geq 2$) が15Hz以下と小さいため, ^1H から ^{13}C への分極移動のための待ち時間 (τ_1) が長く, また, ^{13}C 逆位相横磁化が順位相横磁化になるまでの待ち時間 (τ_2) も長いので, この間に ^1H と ^{13}C の横磁化が減衰するためである。さらに, ^{13}C と結合している ^1H が他の ^1H と結合している場合には, 信号は ^1H 軸方向に分裂するので, 強度がさらに減少する。

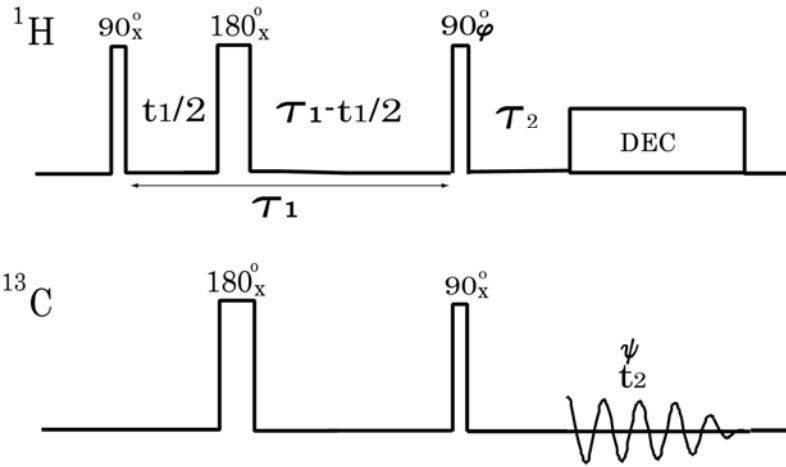
Kesslerらは遠隔結合している ^1H と ^{13}C の化学シフト相関を測定するCOLOC (correlation spectroscopy via long range couplings) というパルス系列を考案し, カルボニル炭素の帰属に利用した[10]。図16.3にCOLOCのパルス系列とコヒーレンス移動経路を示す。定時間法を応用して, 分極移動のための長い一定の待ち時間 (τ_1) の中に発展期をおいた。 ^{13}C (S) は ^1H (I_1) ($\omega_{\text{H}1}$) と $^n J_{\text{CH}}$ で結合し, さらにこの ^1H は J_{HH} でもう1つの ^1H (I_2) と結合する3スピン系を考えよう。 J 結合はいずれも弱いとし, このスピン系のハミルトニアンを

$$H = \hbar(\omega_{\text{C}}S_z + \omega_{\text{H}1}I_{1z} + \omega_{\text{H}2}I_{2z} + {}^n J_{\text{CH}}I_{1z}S_z + J_{\text{HH}}I_{1z}I_{2z}) \quad (16.2.5)$$

と書く。

Nタイプスペクトルを得るために, 図16.3(b)に示した太線のコヒーレンス移動経路を選択する。そのために第2の $^1\text{H}90^\circ$ パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と回し, 積算位相を $x, -y, -x, y$ と回す。第2の $^1\text{H}90^\circ$ パルスの位相を $x, y, -x, -y$ とした時, 密度行列の ^{13}C のFIDに寄与する部分は, それぞれ,

(a)



(b)

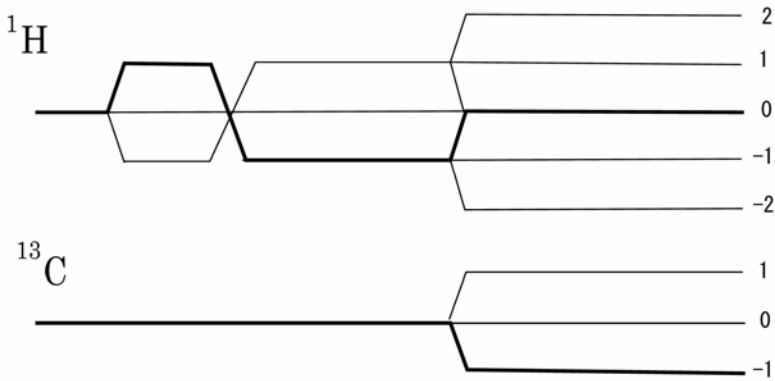


図16.3 (a) COLOCのパルス系列 . $\tau_1 = 25\text{ms}$, $\tau_2 = 35\text{ms}$ 程度に選ぶ . パルス位相 ϕ は $x, y, -x, -y$ と回し , 積算位相 ψ を $x, -y, -x, y$ で測定する . (b) コヒーレンス移動経路

$$\begin{aligned} \sigma_x = & \{-\gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \cos(\omega_C \tau_2) \sin(^n J_{CH} \tau_2/2) \sin(^n J_{CH} \tau_1/2) \sin[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & - \gamma_C \cos(^n J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_C \tau_2)\} S_x \\ & + \{-\gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \sin(\omega_C \tau_2) \sin(^n J_{CH} \tau_2/2) \sin(^n J_{CH} \tau_1/2) \sin[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & + \gamma_C \cos(^n J_{CH} \tau_2/2) \cos(\omega_C \tau_2)\} S_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_y = & \{ \gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \cos(\omega_C \tau_2) \sin({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_1/2) \cos[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & - \gamma_C \cos({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_C \tau_2) \} S_x \\ & + \{ \gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \sin(\omega_C \tau_2) \sin({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_1/2) \cos[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & + \gamma_C \cos({}^n J_{CH} \tau_2/2) \cos(\omega_C \tau_2) \} S_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{-x} = & \{ \gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \cos(\omega_C \tau_2) \sin({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_1/2) \sin[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & - \gamma_C \cos({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_C \tau_2) \} S_x \\ & + \{ \gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \sin(\omega_C \tau_2) \sin({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_1/2) \sin[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & + \gamma_C \cos({}^n J_{CH} \tau_2/2) \cos(\omega_C \tau_2) \} S_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_{-y} = & \{ -\gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \cos(\omega_C \tau_2) \sin({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_1/2) \cos[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & - \gamma_C \cos({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin(\omega_C \tau_2) \} S_x \\ & + \{ -\gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \sin(\omega_C \tau_2) \sin({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_1/2) \cos[\omega_{H1} (\tau_1 - t_1)] \\ & - \gamma_C \cos({}^n J_{CH} \tau_2/2) \cos(\omega_C \tau_2) \} S_y \end{aligned}$$

となる．積算位相 $x, -y, -x, y$ で積算すると，軸性ピークが消えて，信号強度は，

$$S = i2\gamma_H \cos(J_{HH} \tau_1/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_2/2) \sin({}^n J_{CH} \tau_1/2) \exp\{-i\omega_{H1} (t_1 - \tau_1)\} \exp\{i\omega_C (t_2 + \tau_2)\} \quad (16.2.6)$$

となる．最大の信号強度は

$$\tau_1 = \frac{2\pi}{2^n J_{CH}} \quad , \quad \tau_2 = \frac{2\pi}{2^n J_{CH}}$$

で得られる． ^{13}C に結合した ^1H の T_2 緩和による減衰もあり， ${}^n J_{CH}$ が J_{HH} と同程度であることを考慮すると， τ_1 は上式の値より小さく選ぶ． τ_2 は (A) で述べたと同じ理由により，

$$\tau_2 = \frac{2\pi}{3^n J_{CH}}$$

に選ぶ． $\tau_1 = 25\text{ms}$ ， $\tau_2 = 35\text{ms}$ 程度に選ぶとよい．発展期に定時間法を用いているので， ω_1 軸方向に現れる J_{HH} の分裂はデカップルされる．純吸収モードの場合には， τ_2 待ち時間の中間に 180° パルスを挿入する．

(C) ω_1 軸デカップル CH-COSY

(A) で述べた CH-COSY では， J_{HH} によって ω_1 軸方向にスペクトルが広がるので， ^1H の化学シフトが不正確になる．精度を上げるために， ^{13}C との ${}^1J_{CH}$ 結合をデカップルす

るだけでなく, J_{HH} 結合もデカップルしたい. 弱く結合したスピン系に適用されるパルス系列を図 16. 4 に示す [11,12]. 発展期の中に挿入した $90_x(^1\text{H})-(\pi/J_{CH})-180_x(^1\text{H}, ^{13}\text{C})-(\pi/J_{CH})-90_x(^1\text{H})$ のパルス系列は BIRD (bilinear rotation decoupling) パルス [13] と呼ばれるもので, ¹³C に直接結合していない ¹H に対しては

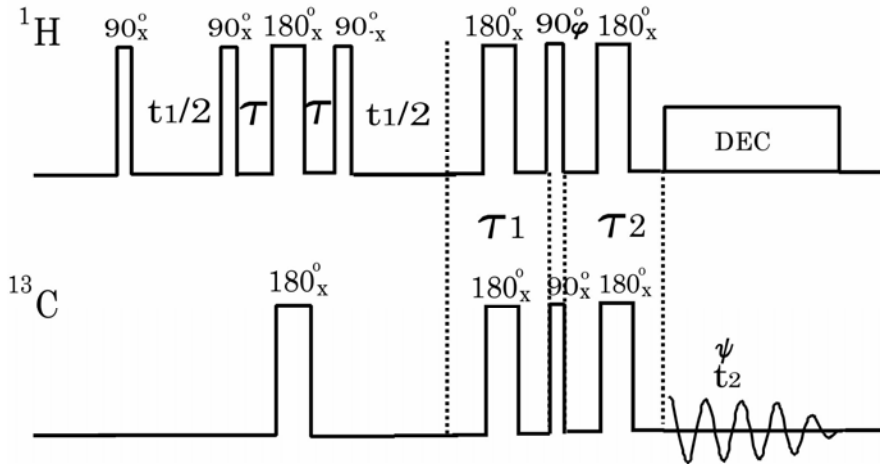


図 16. 4 BIRD パルスによる J_{CH} のデカップリング. 発展期 (ω_1 軸) に ¹³C および ¹³C と直接結合していない ¹H との結合をデカップルし, 検出期 (ω_2 軸) にすべての ¹H を広帯域デカップルしている. $\tau = \pi/J_{CH}$, $\tau_1 = \pi/J_{CH}$, $\tau_2 = 0.3\pi/J_{CH}$. パルス位相 ϕ および積算位相 ψ は図 16. 2 と同じである

180_x パルスのように作用し, ¹³C に J_{CH} 結合している ¹H に対しては, z 軸周りの 180° 回転のように作用する (位相が 180° 進むだけ). ハミルトニアンが

$$H = \hbar(\omega_C S_z + \omega_{H1} I_{1z} + \omega_{H2} I_{2z} + J_{CH} I_{1z} S_z + J_{HH} I_{1z} I_{2z})$$

で表される 3 スピン系を考えよう. パルス系列中の $\tau-180_x(^1\text{H}, ^{13}\text{C})-\tau$ の部分のプロパゲータは

$$U(\tau) = \exp(-i2\tau J_{CH} I_{1z} S_z) \exp(-i2\tau J_{HH} I_{1z} I_{2z}) \exp(-i\pi S_x) \exp\{-i\pi(I_{1x} + I_{2x})\}$$

と書くことができる. したがって, BIRD パルスのプロパゲータは

$$U_{\text{BIRD}}(\tau) = \exp(-i\frac{\pi}{2}(I_{1x} + I_{2x})) \exp(-i2\tau J_{CH} I_{1z} S_z) \exp(-i2\tau J_{HH} I_{1z} I_{2z}) \exp(-i\pi S_x)$$

$$\times \exp\{-i\pi(I_{1x} + I_{2x})\} \exp\{i\frac{\pi}{2}(I_{1x} + I_{2x})\}$$

$$= \exp(-i2\tau J_{CH} I_{1y} S_z) \exp(-i2\tau J_{HH} I_{1y} I_{2y}) \exp(-i\pi(I_{1x} + I_{2x})) \exp(-i\pi S_x)$$

となる. $2J_{CH}\tau = 2\pi$ に選ぶと, $J_{CH} \gg J_{HH}$ なので,

$$U_{\text{BIRD}}(\tau) = \exp(-2\pi i I_{1y} S_z) \exp(-i\pi(I_{1x} + I_{2x})) \exp(-i\pi S_x) \quad (16.2.7)$$

である． $S_z = 1/2$ に対しては

$$\begin{aligned} \exp(-i2\theta I_y S_z) I_x \exp(i2\theta I_y S_z) &= I_x \cos \theta - 2I_z S_z \sin \theta \\ \exp(-i2\theta I_y S_z) I_z \exp(i2\theta I_y S_z) &= I_z \cos \theta + 2I_x S_z \sin \theta \\ \exp(-i2\theta I_y S_z) I_y \exp(i2\theta I_y S_z) &= I_y \\ \exp(-i2\theta I_y S_z) S_x \exp(i2\theta I_y S_z) &= I_x \cos \theta + 2I_y S_y \sin \theta \\ \exp(-i2\theta I_y S_z) S_y \exp(i2\theta I_y S_z) &= I_y \cos \theta - 2I_y S_x \sin \theta \end{aligned}$$

(16.2.8)

である．これらは第4章で用いた方法で容易に証明される．これらの演算子は双1次回転演算子 (bilinear rotation operator) と呼ばれる．このプロパゲータは， I_1 スピンに対して z 軸周りの 180° 回転 (これは単に位相が 180° 変化したことに過ぎない)， I_2 スピンに対して x 軸周りのほぼ 180° 回転，また， S スピンに対して y 軸周りの 180° 回転として作用する．したがって， I_2 スピンと S スピンのみに対して 180° パルスが印加したようになるので， I_1 スピンと I_2 スピンおよび S スピンとの結合がデカップルされる．

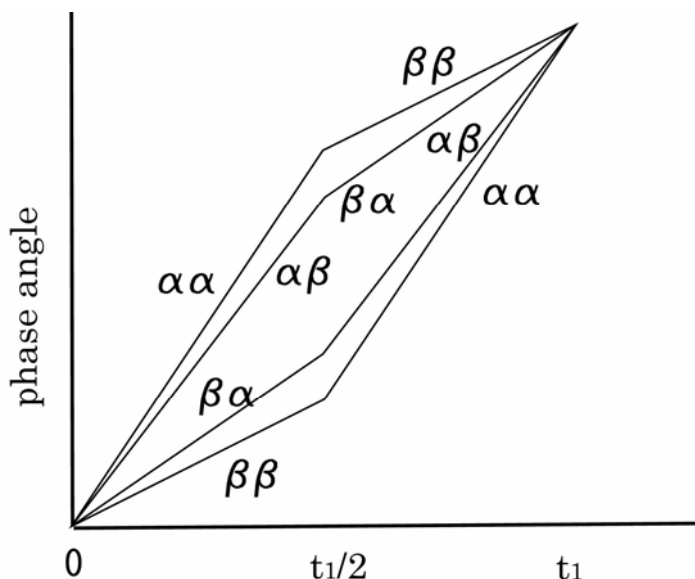


図16.5 図16.4に示したパルス系列の発展期における ^1H 横磁化の位相の時間変化． $\alpha\beta$ 等は前が ^{13}C (S)の状態，後ろが J_{HH} 結合している ^1H (I_2)の状態を表す

図16.5に ^{13}C に直接結合している ^1H (I_1)横磁化の位相の時間発展を示す．発展期の中間点で ^{13}C (S)と ^{13}C に直接結合していない ^1H スピン(I_2)が反転するので，発展期の最後では，各成分が再結像して， J_{HH} 結合も J_{CH} 結合とともにデカップルされる．

Reynolds ら[14]は(B)で述べた定時間法を含むCOLOCのパルス系列を用いた．問題

はCOLOCを J_{CH} に適用すると, τ_1 が短くて十分なデータ取得ができないことである. しかし, 最大強度が

$$\tau_1 = m \times \frac{2\pi}{2J_{\text{CH}}}, \quad m = 1, 3, 5, \dots$$

で得られるので, $m=3$ あるいは5に選んで, $\tau_1=10\text{--}20\text{ms}$ 程度で実験を行っている. Pearson[15]も同様なパルス系列を報告している.

(D) HOESY

^1H - ^1H のNOEによる相関を調べるNOESYと同じく, ^1H - ^{13}C のNOEによる相関を調べる 2 次元NMRがHOESY (heteronuclear 2D NOE spectroscopy) と呼ばれるものである [16-18]. パルス系列およびコヒーレンス移動経路を図16. 6に示す. 最初の $^1\text{H}90^\circ$ パルス

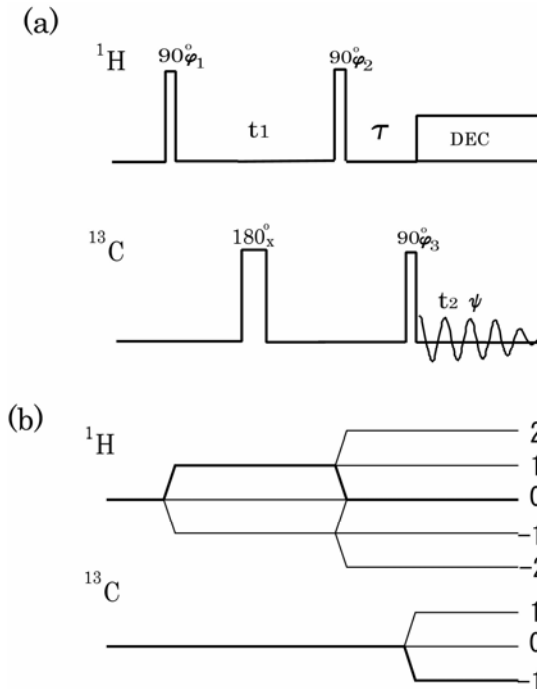


図16.6 (a) HOESYのパルス系列. パルス位相 ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , および, 積算位相 ψ は以下のよう
に回す. τ は混合時間で数100msから数s に選ぶ. $\phi_1 = 4(x)$; $\phi_2 = x, y, -x, -y$; $\phi_3 = 4(x)$; $\psi = x,$
 $y, -x, -y$. (b) Nタイプのコヒーレンス移動経路の選択 (太線)

で作られた横磁化は展開期でラーモア周波数で変調される. 第2の $^1\text{H}90^\circ$ パルスでそれを z 磁化に戻す. 混合期 τ の間に ^1H - ^{13}C 間で交差緩和が起こり, ^{13}C 磁化は ^1H ラーモア周波数で変調される. 太線のコヒーレンス移動経路を選択すると, $\Delta p_{H2} = -1$ である. 第

2 $^1\text{H}90^\circ$ パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と回し, 積算位相を $x, y, -x, -y$ と回す. ^1H と ^{13}C の間に J 結合がある場合には, 磁化移動も起こるので, 混合期に磁場勾配パルスを加えてコヒーレンスを消す.

(E) リレーCH-COSY

^1H の横磁化を時間発展させ, それを他の ^1H に磁化移動した後, その ^1H に直接結合している ^{13}C へ磁化移動して検出するのが, リレーCH-COSYである[19-23]. 図16.7にパルス系列を示す. ^1H - ^1H にはNOEのような非干渉性の磁化移動もあるが, ここでは J_{HH} を利用したコヒーレントな磁化移動を考える.

(a) はパルスによるリレーである[20]. AMX 3 スピン系について説明しよう. ここで, A, M は ^1H , X は ^{13}C で, A と M の間に J_{HM} , M と X との間に J_{MX} があり ($J_{\text{CH}} \gg J_{\text{HH}}$), A と X の間に結合はないとする. A から M へ, M から X へと磁化移動させて観測する.

第1 $^1\text{H}90^\circ$ パルスで作られたAスピン横磁化は時間発展の後, 第2 $^1\text{H}90^\circ$ パルスによって, Aスピンの周波数でラベルされた, Aスピンに対して逆位相のMスピン横磁化に変わる. 発展期の中央に $^{13}\text{C}180^\circ$ パルスを挿入して ^{13}C との結合をデカップルする. Aスピンに対して順位相にするために, $\tau_m = \pi/J_{\text{AM}}$ の待ち時間をおく. この間の ^1H の化学シフトを再結像するために中央に $^1\text{H}180^\circ$ パルスをおく. Xスピンに対して順位相のMスピン横磁化にするために, さらに $\tau_H = \pi/J_{\text{XM}}$ 時間待つ. この間の J_{HM} による時間発展は無視できるので, Mスピン横磁化はAスピンに対して順位相, Xスピンに対して逆位相になる. ここで ^1H および ^{13}C に 90° パルスを加え, Mスピンに対して逆位相のXスピン横磁化にする. さらに $\tau_C = \pi/J_{\text{XM}}$ 時間待って, Xスピンに対して順位相にしてから, ^1H をデカップルしてFIDを取得する.

ω_1 軸にAスピン, ω_2 軸にXスピンの周波数の2次元NMRスペクトルが得られる. 待ち時間は J の値によるが, $\tau_m = 29\text{ms}$, $\tau_H = 2.4 - 3.8\text{ms}$, $\tau_C = 3.6\text{ms}$ 程度である.

(b) は感度を最適化したもの[21]である. (c) はスピンロックによるTOCSYタイプのリレーCH-COSY[23]である.

実際には, ^{13}C に直接結合した ^1H も励起されるので, 通常のCH-COSYスペクトルのピークも現れ, リレーされたピークとの区別は難しい. $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ の J_{CH} は $100 - 200\text{Hz}$ 程度で, $^nJ_{\text{CH}}$ ($n > 1$) は 10Hz 程度であることを利用して, Koglerらは, 大きな J 結合を持つ直接結合した ^1H は励起しないようなローパス J -フィルター (low-pass J -filter) を考案した[24]. 図16.8にそのパルス系列を示す. τ_1, τ_2 等の待ち時間において $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスを連続的に加えたものである. $^1\text{H}90^\circ$ パルスで作られた ^1H 横磁化は τ_1 秒間に一部は ^{13}C に対して順位相の横磁化として残り, 他の一部は ^{13}C に対して逆位相横磁化になる. $^{13}\text{C}90^\circ$

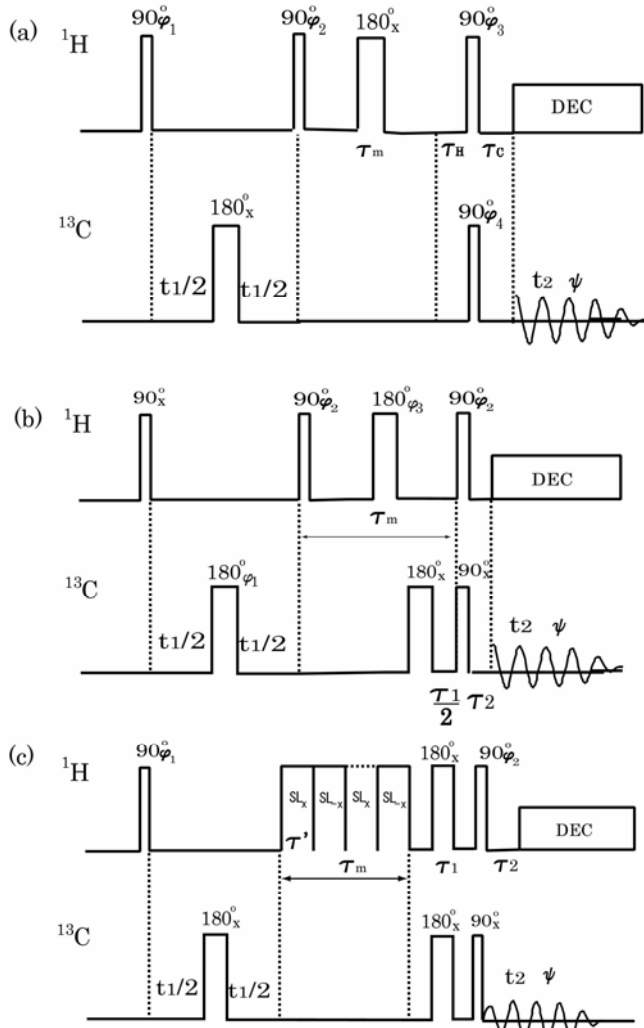


図16.7 リレー-CH-COSYのパルス系列．AMX 3 スピン系で，A，Mは¹H，Xは¹³Cで，AとXの間には結合がないとする． $\tau_m = \pi/J_{AM}$ ， $\tau_H = \pi/J_{XM}$ ， $\tau_C = \pi/J_{XM}$ ．CH，CH₂，CH₃が混在するときには $\tau_C = 0.3 \times \pi/J_{XM}$ ．(a) 90°パルスによるリレー．パルス位相 $\phi_1 = 16(x)$ ； $\phi_2 = 4(x, -x, y, -y)$ ； $\phi_3 = 4(x), 4(-x), 4(y), 4(-y)$ ； $\phi_4 = 4(x), 4(-x), 4(-y), 4(y)$ ；積算位相 $\psi = 16(x)$ ．(b) 最適化したパルス系列．パルス位相 $\phi_1 = 4(x, y, -x, -y)$ ； $\phi_2 = 4(x), 4(y), 4(-x), 4(-y)$ ； $\phi_3 = x, y, -x, -y, y, -x, -y, x, -x, -y, x, y, -y, x, y, -x$ ；積算位相 $\psi = 2(x, -x), 2(y, -y), 2(-x, x), 2(-y, y)$ ．(c) TOCSYタイプのリレー．パルス位相 $\phi_1 = 2(x, y, -x, -y)$ ； $\phi_2 = 4(x), 4(-x)$ ；積算位相 $\psi = 2(x), 4(-x), 2(x)$

パルスにより，順位相横磁化はそのまま残り，逆位相横磁化は2スピニコヒーレンスに変わる．残った順位相横磁化は次の τ_2 秒間に再びその一部が逆位相横磁化になり，続く ¹³C90°パルスにより，2スピニコヒーレンスに変わる．直前の ¹³C90°パルスにより生成された2スピニコヒーレンスの1部が逆位相横磁化に変換されるので，これを消去するために，¹³C90°パルスの位相を正負にする．N回のステップで残存する¹Hの横磁化は

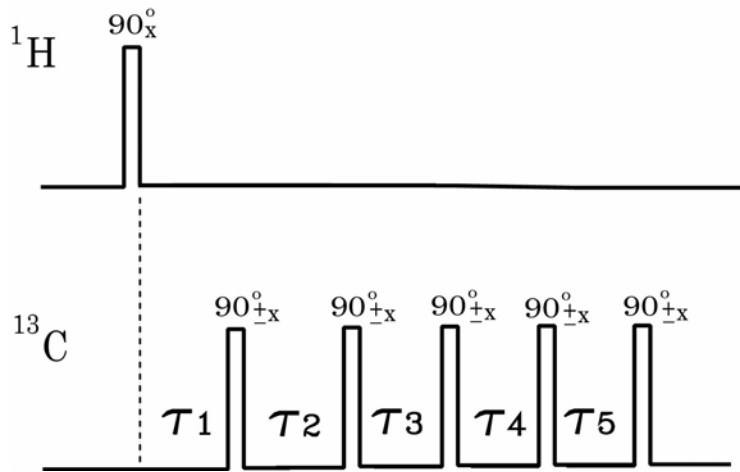


図16.8 ローパス J フィルター (low-pass J -filter) のパルス系列

$$f = \prod_{k=1}^N \cos(J\tau_k/2)$$

と表される． $\tau_1 = 5\text{ms}$, $\tau_2 = 4\text{ms}$, $\tau_3 = 3.5\text{ms}$, $\tau_4 = 3\text{ms}$, $\tau_5 = 2.5\text{ms}$ の5ステップの場合，残存量の J 依存性を図16.9に示す． $J/2\pi$ の値が100Hz以上の ^1H はほとんど励起されないことがわかる．リレーCH-COSYの ^1H 第1 90° パルスの後にこのローパスフィルターを通すことによって，直接結合の ^1H - ^{13}C 交差ピークを抑えることができる．

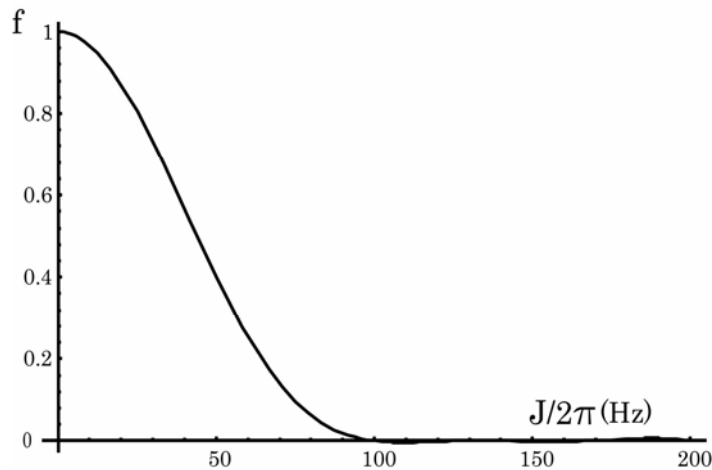


図16.9 5ステップのローパス J フィルター (low-pass J -filter) の残存量の J 依存性． $\tau_1 = 5\text{ms}$, $\tau_2 = 4\text{ms}$, $\tau_3 = 3.5\text{ms}$, $\tau_4 = 3\text{ms}$, $\tau_5 = 2.5\text{ms}$

16.3 ^1H - ^{13}C 化学シフト相関 2 次元 NMR の ^1H 検出

(A) HMQC

上で述べた方法は、 ^1H を時間発展 (t_1) させ、 ^{13}C を観測 (t_2) するものであるが、逆に、 ^{13}C を時間発展させ ^1H を観測することも可能である。リヴァースモード (reverse mode), あるいは、 ^1H 検出ともいわれるこの方法では、直接結合した ^1H からの磁化移動で増強した ^{13}C を時間発展させ、検出期に再び ^1H の周波数で観測するので、検出感度は $\gamma_{\text{H}}^{5/2}$ に比例し、CH-COSYにくらべて約 8 倍よくなる。天然存在比では、圧倒的多数が ^{12}C に結合した ^1H である。 ^{12}C に結合した ^1H からの共鳴 (通常の ^1H 共鳴) を消去して、 ^{13}C に結合した ^1H からの信号 (^{13}C による随伴線) のみを観測しなければならない。そのために ^1H と ^{13}C による 2 スピンコヒーレンスを利用する。この方法をHMQC (^1H -detected heteronuclear multiple-quantum coherence) という[25-28]。

図16.10に測定のパルス系列とNタイプのコヒーレンス移動経路の選択を示す。最

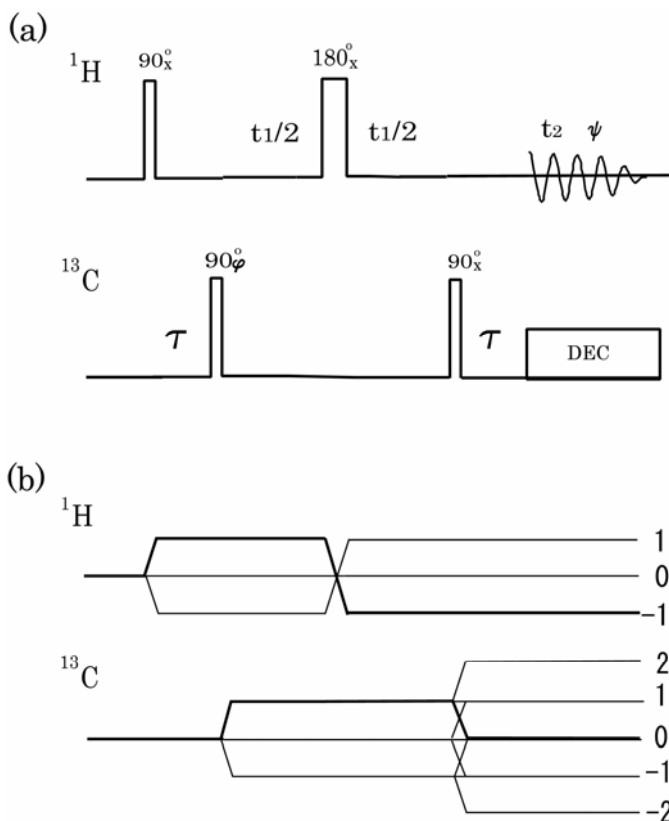


図16.10 (a)HMQCのパルス系列。 $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ 。パルス位相 $\phi = x, y, -x, -y$; 積算位相 $\psi = x, -y, -x, y$ 。(b) Nタイプのコヒーレンス移動経路の選択 (太線)

初の $^1\text{H}90^\circ$ パルスとそれから $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ 秒後の $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスで2スピニコヒーレンスを作る．2スピニコヒーレンスは2量子 $(\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})$ および0量子 $(\omega_{\text{C}} - \omega_{\text{H}})$ コヒーレンスからなっており，それぞれが時間発展するが，発展期の中心に挿入した $^1\text{H}180^\circ$ パルスにより入れ替わる．したがって，発展期の最後で2スピニコヒーレンスは ^{13}C の周波数でラベルされる．これを最後の $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスで ^1H の逆位相磁化に移し，順位相磁化になるまで τ 時間待ってから ^{13}C をデカップルして ^1H を観測する．GARP, WALTZ等の複合パルスによる広帯域デカップルを行う．

図16.10(b)のコヒーレンス移動経路に示したように，検出は ^1H で行われるので，検出時におけるコヒーレンス次数 $p_{\text{H}2} = -1$ が自動的に選択される．このとき，このとき検出時における ^{13}C のコヒーレンス次数は $p_{\text{C}2} = 0$ である．第1 $^{13}\text{C}90^\circ$ パルス後のコヒーレンス次数が $p_{\text{C}1} = +1$ であるためには， $\Delta p_{\text{C}1} = +1$ あるいは $\Delta p_{\text{C}2} = -1$ である．前者の場合，積算位相は $\varphi = -\sum \phi_k$ ，また後者の場合， $\varphi = \sum \phi_k$ である．したがって，第2 $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスの位相を x に固定して，第1 $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と回し，積算位相を $x, -y, -x, y$ と回す．

CH2 スピン系について考えよう． ^1H スピンをI, ^{13}C スピンをSとして，準備期の $90^\circ(^1\text{H}) - \tau - 90^\circ(^{13}\text{C})$ の直後の密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma &= \gamma_{\text{H}} \cos({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \sin(\omega_{\text{H}}\tau) I_x - \gamma_{\text{H}} \cos({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \cos(\omega_{\text{H}}\tau) I_y - \gamma_{\text{C}} S_y \\ &- \gamma_{\text{H}} \sin({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \cos(\omega_{\text{H}}\tau) 2 I_x S_y - \gamma_{\text{H}} \sin({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \sin(\omega_{\text{H}}\tau) 2 I_y S_y \end{aligned}$$

で， $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ とすると， ^1H の1量子コヒーレンスが消えて， ^1H と ^{13}C の2スピニコヒーレンスが残る．発展期でこの2スピニコヒーレンスを発展させる．最初の $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスの位相が $x, y, -x, -y$ の時，密度行列の ^1H の順位相横磁化に関する部分は，FID取得開始直前において，それぞれ，

$$\sigma_x = \gamma_{\text{H}} \{ \cos^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) - \sin^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \cos(\omega_{\text{C}}t_1) \} I_y$$

$$\sigma_y = \gamma_{\text{H}} \{ \cos^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) + \sin^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \sin(\omega_{\text{C}}t_1) \} I_y$$

$$\sigma_{-x} = \gamma_{\text{H}} \{ \cos^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) + \sin^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \cos(\omega_{\text{C}}t_1) \} I_y$$

$$\sigma_{-y} = \gamma_{\text{H}} \{ \cos^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) - \sin^2({}^1J_{\text{CH}}\tau/2) \sin(\omega_{\text{C}}t_1) \} I_y$$

である．

最初の¹³C90°パルスの位相が x のときのデータを積算位相 x で取得すると強度は,

$$S_{xx} = i\{\cos^2(^1J_{CH}\tau/2) - \sin^2(^1J_{CH}\tau/2)\cos(\omega_C t_1)\}\exp(i\omega_H t_2)$$

となる. パルス位相 y , 積算位相 $-y$ では

$$S_{y-y} = -\{\cos^2(^1J_{CH}\tau/2) + \sin^2(^1J_{CH}\tau/2)\sin(\omega_C t_1)\}\exp(i\omega_H t_2)$$

パルス位相 $-x$, 積算位相 $-x$ では

$$S_{-x-x} = i\{-\cos^2(^1J_{CH}\tau/2) - \sin^2(^1J_{CH}\tau/2)\cos(\omega_C t_1)\}\exp(i\omega_H t_2)$$

パルス位相 $-y$, 積算位相 y では

$$S_{-yy} = \{\cos^2(^1J_{CH}\tau/2) - \sin^2(^1J_{CH}\tau/2)\sin(\omega_C t_1)\}\exp(i\omega_H t_2)$$

であるので, これらを加え合わせると,¹H 1量子コヒーレンスの寄与は消去されて, 2量子/0量子コヒーレンスの寄与のみが残り, 強度は

$$S = -2i\sin^2(J_{CH}\tau/2)\exp(-i\omega_C t_1)\exp(i\omega_H t_2) \quad (16.3.1)$$

となる. これを複素フーリエ変換し, 絶対値モードで示すと, (ω_H, ω_C) に信号が現れる. 純吸収モードの場合は, パルス位相 $x, y, -x, -y$, 積算位相 $x, x, -x, -x$ で, 奇数番目の積算と偶数番目の積算を別々のメモリーに保存する. それぞれを t_2 について複素フーリエ変換して, 奇数番目のフーリエ変換の虚数部分を負にしたものを実数部分に, 偶数番目のフーリエ変換の実数部分を虚数部分に持つデータを作り, これを t_1 について複素フーリエ変換すると, その実数部分は ω_1, ω_2 のいずれにも吸収型になる (Statesの方法).

第1の¹³C90°パルスの位相を x に固定し, 第2の¹³C90°パルスの位相を $x, y, -x, -y$ と回した場合には, 積算位相を $x, y, -x, -y$ としてデータを取り込む.

¹³Cに直接結合した¹Hがさらに他の¹H(受動スピン)と J_{HH} で結合している場合(線形の H_1H_2C スピン系)には,¹H軸である ω_2 軸方向に J_{HH} で分裂するのは当然であるが,¹³C軸である ω_1 軸方向にも J_{HH} で分裂する. 発展期中央においた¹H180°パルスは¹H化学シフトは再結像するが,¹H同士の結合は再結像しないことによる. 発展期の前半で $\alpha\alpha\alpha$ $\alpha\beta\beta$ 間の2量子コヒーレンスは $(\omega_C + \omega_{H_2} + J_{HH}/2)$ の周波数で発展し,¹H180°パルス後, $\beta\beta\alpha$ $\beta\alpha\beta$ 間の2量子コヒーレンスになって, $(\omega_C - \omega_{H_2} + J_{HH}/2)$ の周波数で発展するので, ω_1 には $(\omega_C + J_{HH}/2)$ がラベルされる. 実際には, ω_1 軸方向の分解能が低いので信号は分裂して見えることはなく, ω_1 軸方向に広がって現れる. これは後に述べるHSQCと異なる点である.

1量子コヒーレンスの寄与は理想的には積算によって+ - 打ち消し合って消えるが,

天然存在比では、 ^{12}C に結合した ^1H からの寄与は約100倍も大きいので、増幅器のダイナミックレンジ、安定性、ADコンバータのダイナミックレンジ、コンピュータメモリのダイナミックレンジの制限から、完全には打ち消されない。不要な信号は初めから無くしておきたい。Baxら[28]は溶媒や ^{12}C に結合した ^1H からの大きな1量子信号を除くために、図16.11に示すように、HMQCの前にBIRDパルスをおいた。すでに述べたように、BIRDパルスは ^{13}C に直接結合していない ^1H に対しては、 180° パルスのように、また、 ^{13}C に直接結合している ^1H に対しては、なんらの作用ももたらさない。BIRDパルスによって不要な ^1H 磁化を反転させ、緩和で磁化が0まで戻ってくる τ_1 時間待ってから、HMQCの実験を始める。このようにすると、 ^{13}C に結合した ^1H からの信号のみが励起され、 ^{12}C に結合した ^1H からの信号は励起されない。

図16.12は、磁場勾配パルスを用いてコヒーレンス移動経路を選択するパルス系列である[29-32]。G1, G2, G3はz軸方向に勾配を持つz方向の磁場勾配パルスで、継続時間はすべて等しいとする。Nタイプのデータについて、試料位置zにある部分からのFIDは磁場勾配パルスによって

$$(\gamma_{\text{C}} + \gamma_{\text{H}})G_1^0 \tau z + (\gamma_{\text{C}} - \gamma_{\text{H}})G_2^0 \tau z - \gamma_{\text{H}}G_3^0 \tau z$$

だけ位相が進むので、試料全体からのFIDは消えるが、上記の位相が0の時にはFIDが残る。したがって、Nタイプのデータを選択するためには、

$$\gamma_{\text{C}}(G_1^0 + G_2^0) - \gamma_{\text{H}}(-G_1^0 + G_2^0 + G_3^0) = 0$$

これを満たす G_1^0, G_2^0, G_3^0 の比は無数にあるが、簡単には、 $G_1^0 : G_2^0 : G_3^0 = 2 : 2 : 1.006$ で

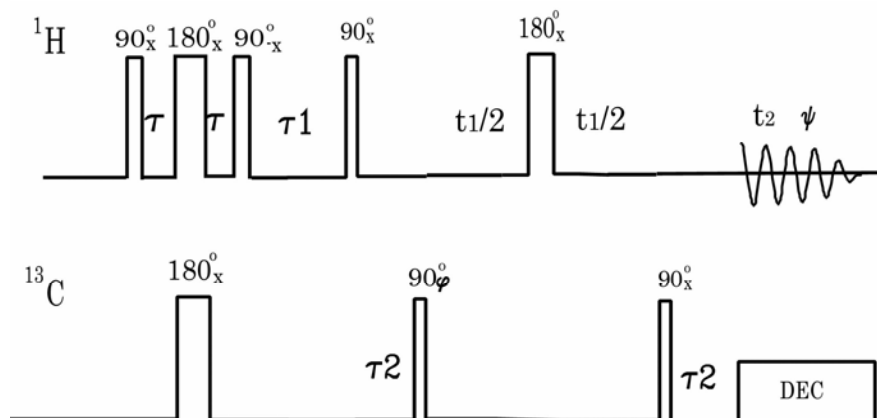


図16.11 BIRDパルスで溶媒ピークを消去するように工夫したHMQCのパルス系列。 τ_1 は不要な1量子信号が消えるように選ぶ。 $\tau_2 = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ 。パルス位相 $=x, y, -x, -y$; 積算位相 $=x, -y, -x, y$

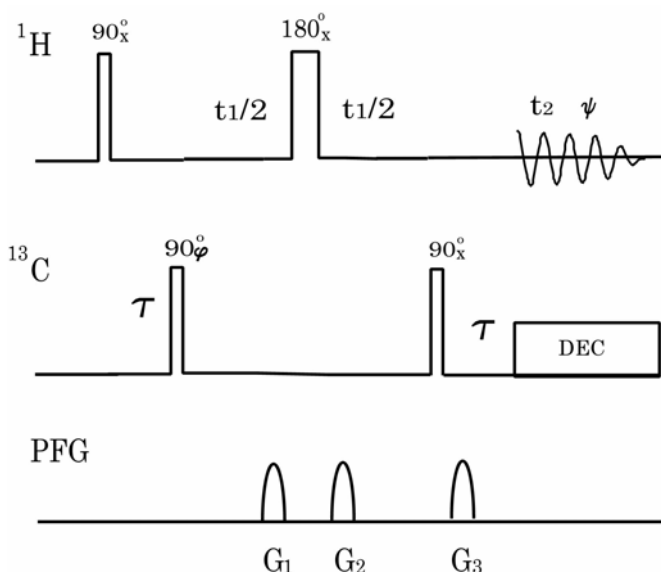


図16.12 磁場勾配パルスを利用したHMQCのパルス系列. $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$. パルス位相 $=x, -x$; 積算位相 $=x, -x$. Nタイプを選択した場合, ^{13}C で $G_1 : G_2 : G_3 = 2 : 2 : 1$, ^{15}N で $G_1 : G_2 : G_3 = 5 : 5 : -1$

ある. あるいは, $G_1^0 : G_2^0 : G_3^0 = 5 : 3 : 4.012$ でもよい. Pタイプの信号を選択するためには

$$-\gamma_{\text{C}}(G_1^0 + G_2^0) - \gamma_{\text{H}}(-G_1^0 + G_2^0 + G_3^0) = 0$$

なので, $G_1^0 : G_2^0 : G_3^0 = 2(5) : 2(3) : -1(0)$ とするとPタイプの信号が選択される.

^{15}N の場合には, $G_1^0 : G_2^0 : G_3^0 = 5 : 5 : -1.014(+1.014)$, (N(P)タイプ), あるいは, $G_1^0 : G_2^0 : G_3^0 = 9 : 11 : -4.028(+4.028)$ (N(P)タイプ)である.

純吸収型のスペクトルを得るには, Nタイプ, Pタイプのデータを別々に取得し, それぞれを t_2 について複素フーリエ変換し, N+Pの実数部分を実数部分に, N-Pの虚数部分を虚数部分にもつデータを作り, それを t_1 でフーリエ変換すると, その実数部分は純吸収型のスペクトルになる.

(B) HMBC

上で述べたHMQCは直接結合した ^{13}C と ^1H の化学シフトの相関を ^1H で検出するものであるが, ${}^nJ_{\text{CH}}$ ($n > 1$) を利用する ^1H 検出のC, H化学シフト相関 2次元NMRが, HMBC (^1H -detected multiple-bond heteronuclear multiple-quantum coherence)と呼ばれるものである[28,33]. HMQCのパルス系列で, $\tau = \pi/2^n J_{\text{CH}}$ とすると, $n (> 1)$ 個の化学結合隔てた ^1H と ^{13}C の交差ピークが現れるが, 同時に直接結合した ^1H と ^{13}C の交差ピークも出現し,

それらの区別が難しい．直接結合した ^1H と ^{13}C の交差ピークの出現を抑え， $^nJ_{\text{CH}}$ で結ばれた ^1H と ^{13}C の交差ピークのみにするために，1ステップのローパスフィルター[24]をHMQCパルス系列の前に付加する．これは小さな J を持つ ^1H のみが ^{13}C との2スピンコヒーレンスを生成するので，直接結合したCHによる交差ピークは消えて， $^nJ_{\text{CH}}$ で結ばれた ^1H と ^{13}C の交差ピークのみのでスペクトルが得られる．この場合，ローパスフィルターはリレーCH-COSYと異なって，小さな J の2スピンコヒーレンスを濾別するのに使われている．パルス系列を図16.13に示す．

$\tau_1 = \pi / J_{\text{CH}}$ とすると， $90^\circ(^1\text{H}) - \tau_1 - 90^\circ(^{13}\text{C})$ によって， ^{13}C とそれに直接結合した ^1H との2スピンコヒーレンスが作られる．一方， $^nJ_{\text{CH}}$ で結ばれた遠隔 ^1H については， $\tau_1 \cdot ^nJ_{\text{CH}} \ll 1$ なので，遠隔 ^1H と ^{13}C との2スピンコヒーレンスはほとんど生成されないで，

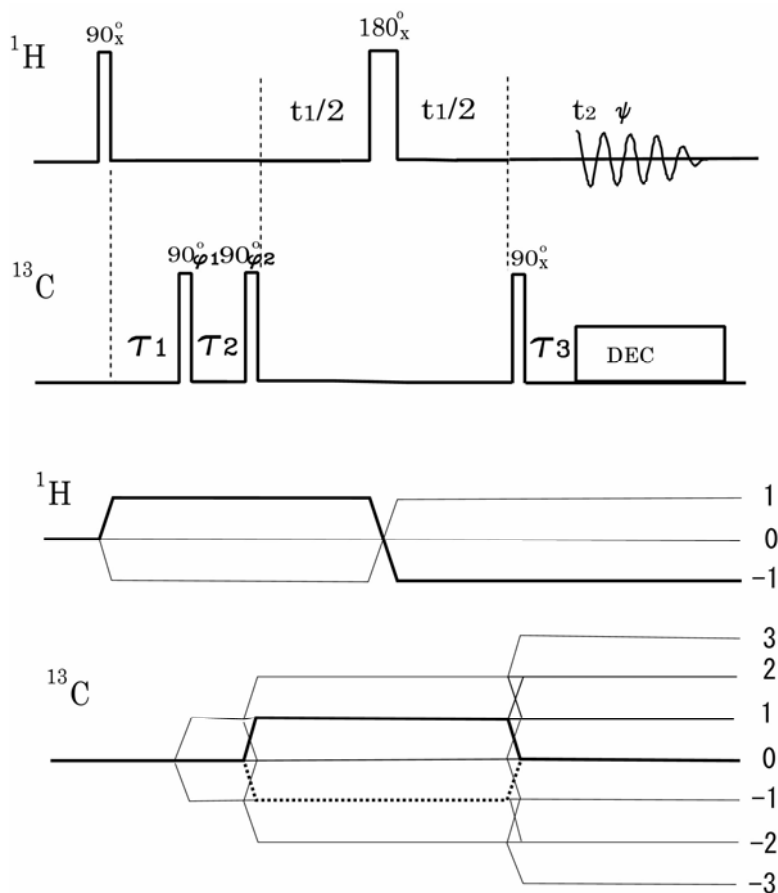


図16.13 (a) HMQCのパルス系列． $\tau_1 = \pi / J_{\text{CH}}$ ， $\tau_2 = \pi / ^nJ_{\text{CH}}$ ， $\tau_3 = \tau_1 + \tau_2$ ．パルス位相 $_1=4(x)$ ；パルス位相 $_2=x, y, -x, -y$ ；積算位相 $=x, -y, -x, y$ ．(b) Nタイプのコヒーレンス移動経路の選択（太線）．点線はPタイプの選択

大部分は1量子コヒーレンスとして残る．第2の $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスで，直接結合した ^1H と ^{13}C の2スピコヒーレンスは， ^{13}C に対して逆位相の ^1H 1量子コヒーレンスになる．一方，遠隔 ^1H の1量子コヒーレンスは，第2の $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスを $\tau_2 = \pi/n J_{\text{CH}}$ に印加すると，遠隔 ^1H - ^{13}C の2スピコヒーレンスが生成される．

図16. 14に $\tau_1 = 3\text{ms}$ ， $\tau_2 = 60\text{ms}$ としたときのHMBCパルス系列におけるCH2スピコヒーレンス生成効率 f の J 依存性を示す． $J/2\pi \approx 10\text{Hz}$ のCH2スピコヒーレンスが励起され， $J/2\pi \approx 150\text{Hz}$ のCH2スピコヒーレンスはほとんど励起されないことがわかる．

最後の $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスのあと， $\tau_3 = \tau_1 + \tau_2$ 待ってから ^{13}C をデカップルすると， ^1H の化学シフトが再結像するので，周波数に比例する位相ずれはなくなる．第2 ^{13}C パルスの位相を x ， y ， $-x$ ， $-y$ と回し，積算位相を x ， $-y$ ， $-x$ ， y と回してFIDを取り込む．発展期における ^1H 1量子コヒーレンスの寄与は位相回しできえる 純吸収型のスペクトルを得るには，奇数番目と偶数番目のFIDを別々のメモリーに取り込み，States法で処理する．

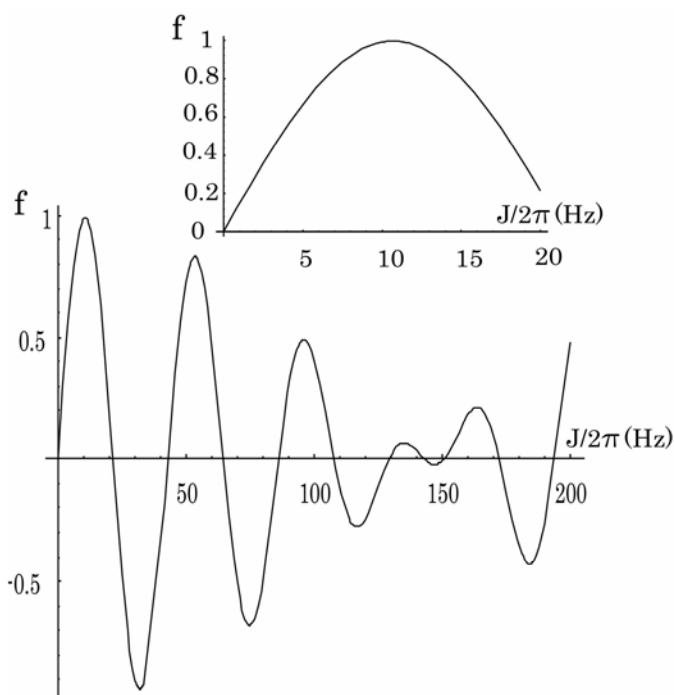


図16. 14 HMBCパルス系列における2スピコヒーレンス生成効率の J 依存性． $\tau_1 = 3\text{ms}$ ， $\tau_2 = 60\text{ms}$ とした

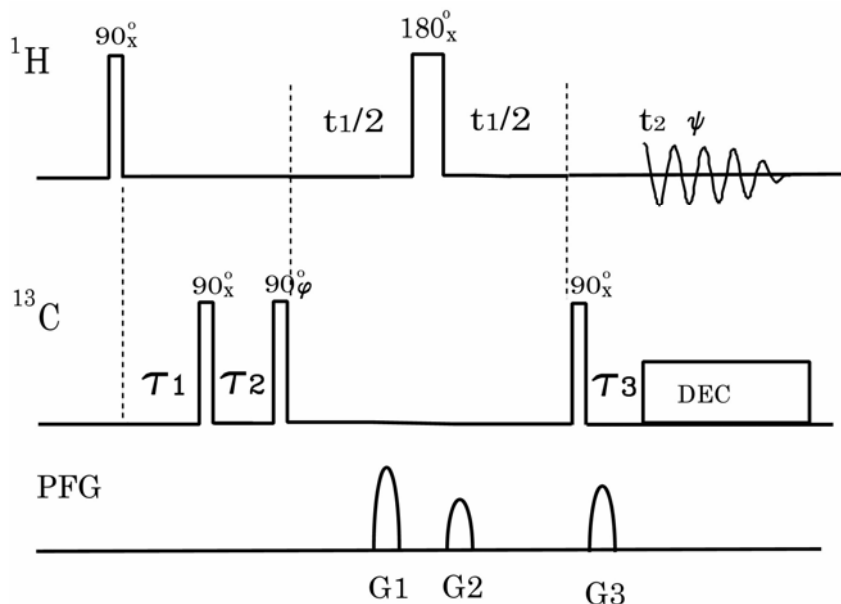


図16.15 磁場勾配パルスを用いたHMBCのパルス系列． $\tau_1 = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ ， $\tau_2 = \pi/{}^nJ_{\text{CH}}$ ， $\tau_3 = \tau_1 + \tau_2$ ．パルス位相 $=x, -x$ ；積算位相 $=x, -x$ ． $G1 : G2 : G3 = 5 : 4 : 3$

^{13}C に結合した ^1H からの信号はHMQCと同様に大きな障害である．BIRDパルスを用いた方法も取れるが，もともと感度が良くないので，その効果は少ない．磁場勾配パルスを用いた方法が有効である[34]．図16.15は磁場勾配パルスを用いた測定パルス系列である．磁場勾配は $G1 : G2 : G3 = 5 : 3 : 4$ としたが，これは $2 : 2 : 1$ でもよい． $G3$ を負にするとPタイプのスペクトルが得られる．NタイプとPタイプを別々のメモリーに取り込み，States法で処理することによって，純吸収型のスペクトルが得られる．

(C) HSQC

発展期で ^{13}C 横磁化を展開し，検出期で ^1H 磁化を観測することは，MaudsleyとErnstが最初に行った[35,36]．準備期で ^1H 磁化を飽和させ，NOEで増強した ^{13}C 横磁化を展開し，混合期で ^{13}C から ^1H へ磁化移動させ， ^1H 横磁化を観測するものである．彼らの方法は， ^{13}C でエンリッチした試料に適用された．しかし，感度が悪く，天然存在比の $^{15}\text{N} - ^1\text{H}$ に適用することは困難である．Bodenhausenらは，HSQC (heteronuclear single-quantum coherence) と現在呼ばれている方法を開発した[37]．INEPTにより ^1H 磁化で増強した ^{15}N (^{13}C)の横磁化を発展期で展開し，混合期で逆INEPTにより ^1H 横磁化に戻して観測する．この方法はOverbodenhausen実験[38]とも呼ばれている．パルス系列とコヒーレンス移動経路を図16.16に示す．

CH2 スピン系について考えよう．図16.16のパルス系列でパルス位相 $\phi_1=x$ ， $\phi_2=x$ の場

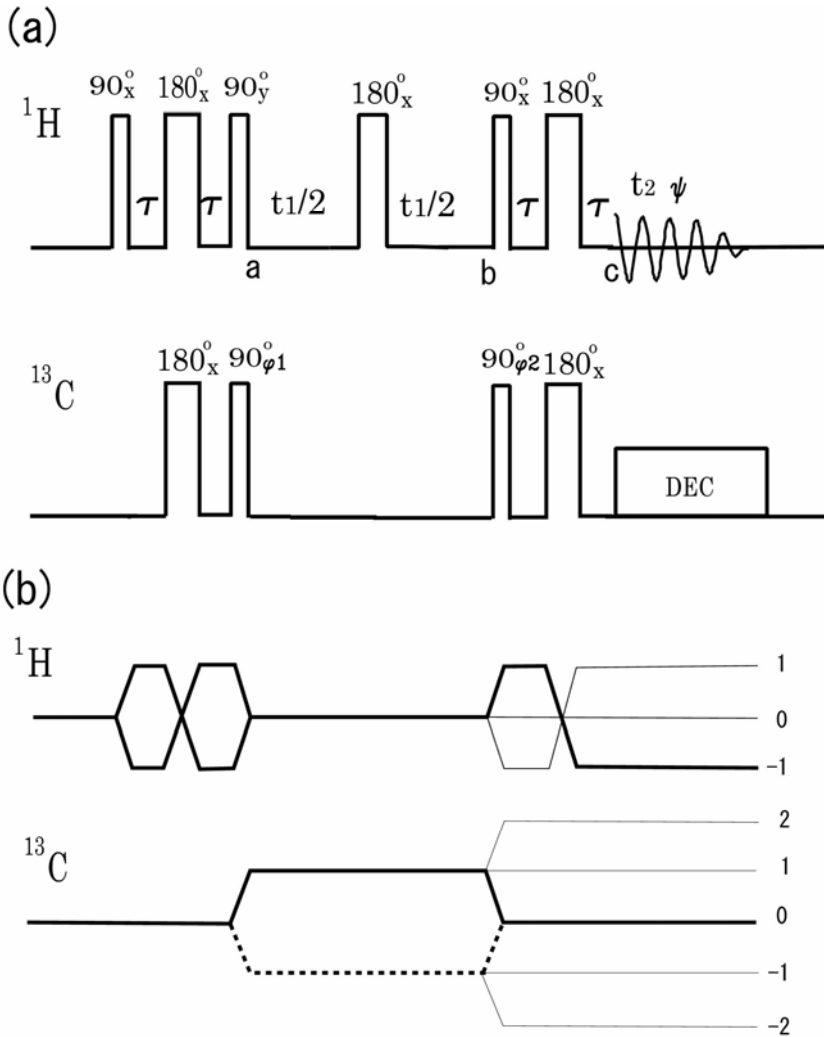


図16.16 (a) HSQCのパルス系列 . $\tau = \pi/2 J_{\text{CH}}$. パルス位相 $\phi_1=2(x), 2(-x); \phi_2 = 2(x, y)$; 積算位相 $\psi = x, y, -x, -y$; 奇数番目の積算と偶数番目の積算を異なるメモリーに保存する . (b) コヒーレンス移動経路選択 . 太線はNタイプ, 点線はPタイプ

合, 熱平衡状態から出発してa時点での密度行列は, ^1H スピンを I , ^{13}C スピンを S で表すと,

$$\sigma(a) = \gamma_{\text{H}} \cos(J_{\text{CH}}\tau)I_y + \gamma_{\text{C}}S_y - \gamma_{\text{H}} \sin(J_{\text{CH}}\tau)2I_zS_y$$

である . 第1項は ^1H 横磁化, 第2項は ^{13}C の熱平衡磁化からの横磁化, 第3項が ^1H 磁化で増強した ^{13}C 横磁化である . t_1 秒間時間発展してb時点の密度行列は

$$\sigma(b) = -\gamma_{\text{H}} \cos(J_{\text{CH}}\tau)I_y - \gamma_{\text{C}} \{ \sin(\omega_{\text{C}}t_1)S_x - \cos(\omega_{\text{C}}t_1)S_y \} - \gamma_{\text{H}} \sin(J_{\text{CH}}\tau) \{ \sin(\omega_{\text{C}}t_1)2I_zS_x - \cos(\omega_{\text{C}}t_1)2I_zS_y \}$$

となる．逆INEPTを経てc時点での密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma(c) = & \gamma_H \cos(J_{CH}\tau) I_z - \gamma_C \cos(J_{CH}\tau) \sin(\omega_C t_1) S_x - \gamma_C \sin(J_{CH}\tau) \sin(\omega_C t_1) 2I_z S_y - \gamma_C \cos(\omega_C t_1) S_z \\ & + \gamma_H \sin^2(J_{CH}\tau) \cos(\omega_C t_1) I_x - \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) \cos(J_{CH}\tau) \cos(\omega_C t_1) 2I_y S_z - \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) \sin(\omega_C t_1) 2I_y S_x \end{aligned}$$

c 時点から ^{13}C をデカップルして，積算位相 $=x$ でFIDを取り込むと，FID強度は

$$S = \gamma_H \sin^2(J_{CH}\tau) \cos(\omega_C t_1) \exp(i\omega_H t_2) \quad (16.3.2)$$

となり， ^{13}C 周波数で振幅変調される．

ω_1 軸についてのQDを行うために，逆INEPTの $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスの位相 ϕ_2 をy 積算位相 ψ をy にした実験を行う．密度行列の必要な部分は

$$\sigma = \gamma_H \sin^2(J_{CH}\tau) \sin(\omega_C t_1) I_y$$

となるので， $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスの位相 $\phi_2 = x$ ，積算位相 $\psi = x$ の実験と加えあわせると，Nタイプの信号が得られ，

$$S_N = \gamma_H \sin^2(J_{CH}\tau) \exp(-i\omega_C t_1) \exp(i\omega_H t_2)$$

となる． ^{13}C に結合していない ^1H は，c 時点で，z 磁化になるので，FIDに寄与しない．しかし， $^1\text{H}90^\circ$ パルスの不完全性から， ^{13}C に結合していない ^1H も横磁化として残る．これは， $\phi_1 = x, \phi_2 = x, \psi = x$ と $\phi_1 = -x, \phi_2 = x, \psi = -x$ ，の2つの実験（および， $\phi_1 = x, \phi_2 = y, \psi = y$ と $\phi_1 = -x, \phi_2 = y, \psi = -y$ ）を行い，加算することによって打ち消すことができる．

しかし，水溶液試料の大きな水の信号を消去することは難しい．HSQCパルス系列の前にDANTEパルスなどで水の信号を飽和させる方法は，水のプロトンと交換するアミドプロトンをもつたんぱく質等の試料では，飽和の移動によってアミドプロトンの信号が消失する．そこで水の信号を飽和させない方法が考えられている[39]．

I' を ^{13}C に結合していない ^1H とすると，INEPTの最後の $^1\text{H}90^\circ_y(I)$ パルスと $^{13}\text{C}90^\circ_x(S)$ パルスの前で密度行列は

$$\sigma = \gamma_H \cos(J_{CH}\tau) I_y - \gamma_C S_z + \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) 2I_z S_z + \gamma_H I'_y$$

となる．この時点で，磁場勾配パルス（ホモスポイルパルス）を加えると， S_z と $I_z S_z$ の項を除いて消えていく．その後 $90^\circ_x(S)$ パルスを加えると

$$\sigma = \gamma_C S_y - \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) 2I_z S_y$$

となり， ^1H の信号は現れない．

Baxらはwater flip-back，WATERGATE（water suppression by gradient-tailored excitation）[40]，および磁場勾配パルスを用いた巧妙な方法を考案した[41]．パルス系列を図16.17に示す．

INEPTの最後の $^1\text{H}90^\circ_y(I)$ パルスの後に水の ^1H に選択的な弱い 90° パルスを加えると，密

度行列は

$$\sigma = \gamma_H \cos(J_{CH}\tau) I_y - \gamma_C S_z + \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) 2I_z S_z + \gamma_H I'_z$$

となり、水の¹H磁化はz方向を向く．ここで磁場勾配パルスG1を加え、すべての横磁化を消散させる．ついで¹³C90°_x(S)パルスを加えると、

$$\sigma = \gamma_C S_y - \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) 2I_z S_y + \gamma_H I'_z$$

となり、以後、発展期の間で、水の¹H磁化は-zを向く．発展期のあと¹³C90°_x(S)パルスを印加すると、

$$\begin{aligned} \sigma = & -\gamma_H \cos(J_{CH}\tau) I_y - \gamma_C \sin(\omega_C t_1) S_x + \gamma_C \cos(\omega_C t_1) S_z \\ & - \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) \sin(\omega_C t_1) 2I_z S_x + \gamma_H \sin(J_{CH}\tau) \cos(\omega_C t_1) 2I_z S_z - \gamma_H I'_z \end{aligned}$$

必要な部分は2スピンオーダーになるので、磁場勾配パルスG2によりその他のコヒーレンスを消散させる．残存する水の横磁化がG1-t₁/2-180°(I)-t₁/2-G2によって再結像しないように、G1、G2の符号を逆にする．混合期で¹Hにはwater flip-back 90°パルスを加える．これは水に選択的な弱い90°_{-x}パルスとそれに続く非選択的な90°_xパルスからなり、水に対しては0°パルス、その他に対しては90°パルスとして働く．逆INEPTの¹H180°パルス

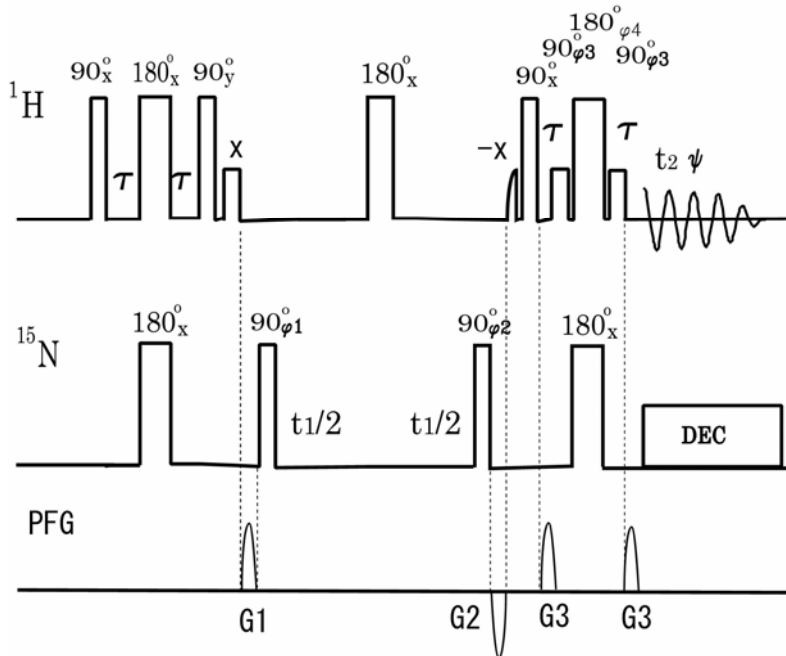


図16.17 水の信号を消去するHSQCパルス系列．小さいパルスは水に選択的な90°パルス．
 $\tau = \pi/2^1 J_{NH}$. パルス位相 $\phi_1 = 2(x), 2(-x)$; $\phi_2 = 2(x, y)$; $\phi_3 = -\phi_4 = 4(x), 4(-x)$; 積算位相 $\psi = -x, -y, x, y$; 奇数番目の積算と偶数番目の積算を異なるメモリーに保存する．文献[33]では、最大強度250mT/mのサインベル型磁場勾配パルス、G1,2,3の継続時間はそれぞれ2.5, 1.0, 0.4ms、G1とG2は互いに符号が逆である．矩形の選択パルス強度 $\omega_1/\gamma_H \approx 250\text{Hz}$ 、半ガウス型の選択90°パルス幅2.1ms

すはWATERGATEパルスにする．これは非選択 180° パルスの両側にそれと逆位相の水に選択的な2つの 90° パルスからなる．これは水に対しては 0° パルス，その他に対しては 180° パルスとして働く．WATERGATEパルスの両側に同位相の磁場勾配パルスG3をおき，水の横磁化に対しては発散，その他の横磁化に対しては収斂して再結像する．パルス位相 $\phi_1 = 2(x)$, $2(-x)$; $\phi_2 = 2(x, y)$; $\phi_3 = -\phi_4 = 4(x)$, $4(-x)$; 積算位相 $\psi = -x, -y, x, y$ でFIDを取得する．磁場勾配パルスはここでは水消しのために用いられ，HSQCのコヒーレンス移動経路選択のために用いられていないことに注意しよう．純位相モードのスペクトルを得るには，奇数番目の積算と偶数番目の積算を異なるメモリーに保存して，States法で処理する．

HSQCはHMQCと同じく， $(\omega_2, \omega_1) = (\omega_{\text{H}}, \omega_{\text{C}})$ にピークをもつ2次元スペクトルをあたえる．HMQCに対するHSQCの利点は，多くの場合， ω_1 軸方向にスペクトルの分離が良いことである．すでに述べたように， ^1H - ^1H の J_{HH} 結合がある場合，HMQCでは ω_1 軸方向に J_{HH} による分裂がおこるが，低いデジタル分解能のため分離しないで幅の広いスペクトルになる．これに対してHSQCでは，発展期で ^{13}C 1量子コヒーレンスが展開するので， J_{HH} の分裂はおこらない．結果として，HSQCはHMQCに比較して分離のよいスペクトルを与え，見かけの線幅が狭いのでS/Nもよい．しかし，HSQCでは多数のパルスを用いるため，パルスの不完全性，パラメータ設定のずれ等によりS/Nが低下する．

磁場勾配パルスでコヒーレンス移動経路の選択を行うHSQCのパルス系列を図16. 18に示す[30,31]．発展期において ^{13}C の横磁化を継続時間 δ の磁場勾配パルスG1で発散させ，逆INEPTで ^1H 横磁化にした後，継続時間 δ の磁場勾配パルスG2で収斂させる． δ 秒間の化学シフトによる発展を再結像するために， 180° パルスの片側に磁場勾配パルス，反対側に δ 秒の待ち時間をおく． 180° パルス後に磁場勾配パルスを置いた場合，NタイプおよびPタイプ信号に対する再結像の条件は

$$(\gamma_{\text{C}}G1 \pm \gamma_{\text{H}}G2)z\delta = 0$$

となるので，

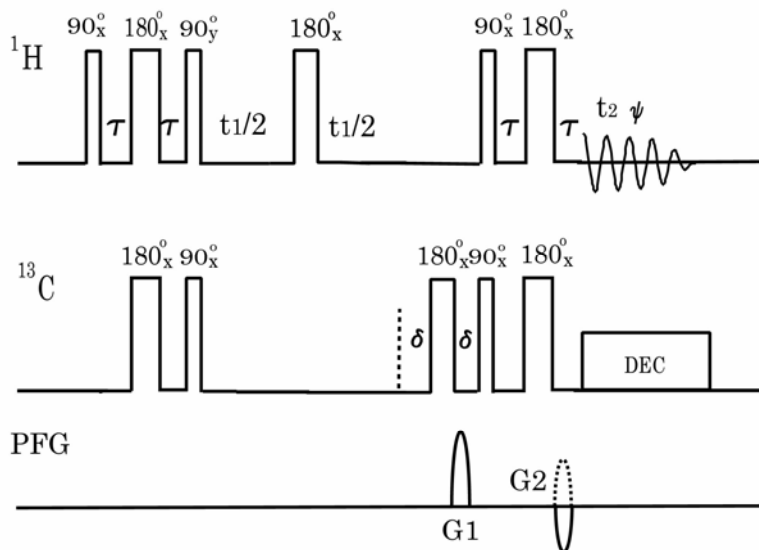
$$G1/G2 = \mp \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}}$$

である．

^{13}C に結合していない ^1H からの寄与は，磁場勾配パルスによって発散し消失するので，溶媒等の大きな単一ピークを除去することができる．

Ranceらはただ1つの ^1H が ^{13}C あるいは ^{15}N に直接結合している場合に感度が増強するHSQCを考案した[42]．これを感度増強モード (sensitivity enhanced mode) あるいはラン

(a)



(b)

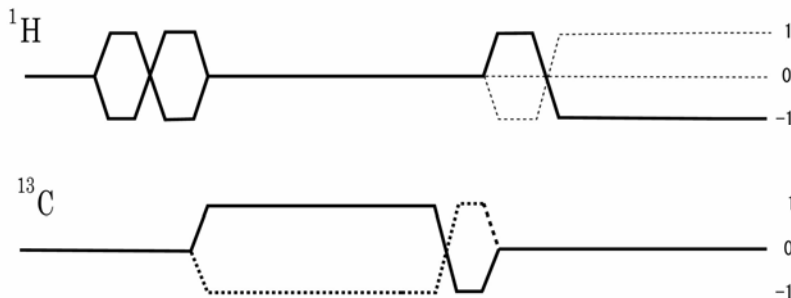


図16.18 (a) 磁場勾配パルスを用いたHSQCのパルス系列． $\tau = \pi/2^1J_{CH}$ ．
 $G_1/G_2 = -\gamma_H/\gamma_C (-3.976)$ (Nタイプ, 実線; Pタイプ, 破線). (b) コヒーレンス移動経路選択．
 太線はNタイプ, 太点線はPタイプ

スモード (Rance mode) のHSQCという．AX2 スピン系で考える (A = I, X = S)．
 $\tau = \pi/(2^1J_{CH})$ のとき, c 時点での密度行列は

$$\sigma = \gamma_H \{ \cos(\omega_C t_1) I_x - \sin(\omega_C t_1) 2I_y S_x \}$$

となり, Iスピン横磁化のほかに2スピンコヒーレンスが現れる．したがって, 発展期で展開された全コヒーレンスの一部しか検出期で観測されない．感度増強モードの

HSQCは2スピンコヒーレンス部分も観測可能にするものである．パルス系列を図16.19に示す．

逆INEPTの後に $90_y^{\circ}(\text{I})$, $90_y^{\circ}(\text{S})$ を印加すると，密度行列は

$$\sigma = \gamma_{\text{H}} \{-\cos(\omega_{\text{C}}t_1)I_z + \sin(\omega_{\text{C}}t_1)2I_yS_z\}$$

となる．1スピン横磁化は z 磁化になり，2スピンコヒーレンスはSスピンに対して逆位相の1スピン横磁化になる． π/J 秒時間発展させると，前者は不変で，後者は順位相横磁化になる．中間に 180° パルスを挿入して化学シフトによる発展を再結像している．この時点の密度行列は

$$\sigma = \gamma_{\text{H}} \{\cos(\omega_{\text{C}}t_1)I_z - \sin(\omega_{\text{C}}t_1)I_x\}$$

となる． $90_x^{\circ}(\text{I})$ パルスによってこれは

$$\sigma = \gamma_{\text{H}} \{-\cos(\omega_{\text{C}}t_1)I_y - \sin(\omega_{\text{C}}t_1)I_x\} \quad (16.3.3)$$

となるので，積算位相を $-y$ にしてFID信号を取り込むと

$$S = \gamma_{\text{H}} \exp(-i\omega_{\text{C}}t_1) \exp(i\omega_{\text{H}}t_2)$$

1回の測定でNタイプのデータが得られるので，感度は $\sqrt{2}$ 倍に増す．このように発展期で直交する2つの成分（ \cos と \sin ）の両方を発展させる方法をPEP（preservation equivalent pathway）[43,44]あるいはCOS（coherence order selective）という[45-47]．

^{13}C に結合していない ^1H に関する密度行列は

$$\sigma = \gamma_{\text{H}} I_x$$

になるので，FID信号を与える．これは，準備期の $^{13}\text{C}90^{\circ}$ パルスの位相 ϕ_1 を $-x$ ，積算位

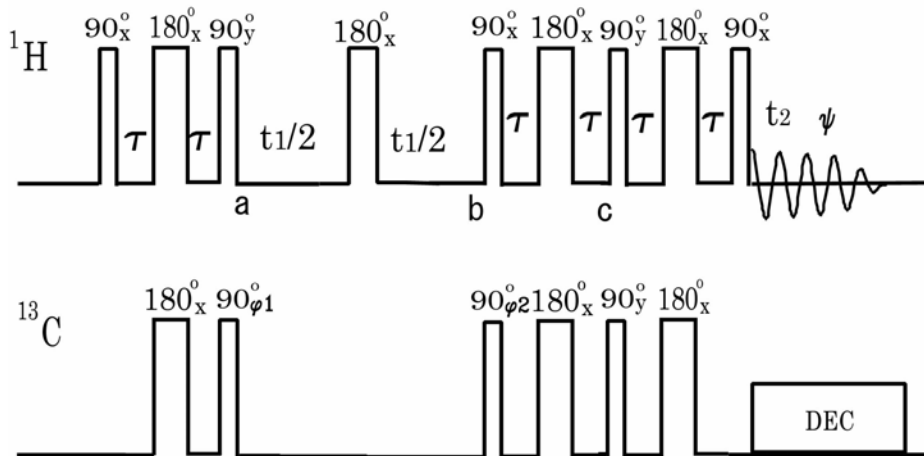


図16.19 感度増強したHSQCのパルス系列． $\tau = \pi/2^1J_{\text{CH}}$ ．Nタイプはパルス位相 $\phi_1 = x, -x$; $\phi_2 = x, x$; 積算位相 $\psi = -y, y$ ．Pタイプはパルス位相 $\phi_1 = x, -x$; $\phi_1 = -x, -x$; 積算位相 $\psi = -y, y$ 相 ϕ_1 を $+y$ にしてデータを取り込み，パルス位相 $\phi_1 = x$ ，積算位相 $\psi = -y$ のデータと加え

合わせることによって消去される。

発展期直後の $^{13}\text{C}90^\circ$ パルス位相 ϕ_2 を $-x$ にすると、検出期初期の密度行列は

$$\sigma = \gamma_{\text{H}} \{-\cos(\omega_{\text{C}}t_1)I_y + \sin(\omega_{\text{C}}t_1)I_x\}$$

となるので、 $\phi_1 = -x, -x$ 、積算位相 $\psi = -y, y$ としてデータを取り込むと信号強度は

$$S = \gamma_{\text{H}} \exp(i\omega_{\text{C}}t_1) \exp(i\omega_{\text{H}}t_2)$$

となり、Pタイプのデータ号が得られる。これら2つのデータを用いて純吸収型のスペクトルを作ることができる[30]。

Nタイプのデータを t_2 について複素フーリエ変換すると

$$S_{\text{N}}(t_1, \omega_2) = \exp(-i\omega_{\text{C}}t_1)[A_2(\omega_2) + iD_2(\omega_2)]$$

となる。 $A_2(\omega_2)$ 、 $D_2(\omega_2)$ はそれぞれ実数部分、虚数部分である。Pタイプのデータについても同様に

$$S_{\text{P}}(t_1, \omega_2) = \exp(+i\omega_{\text{C}}t_1)[A_2(\omega_2) + iD_2(\omega_2)]$$

となる。Nタイプのフーリエ変換の共役複素数とPタイプのデータの平均を作ると

$$S_+(t_1, \omega_2) = \frac{1}{2}(S_{\text{P}} + S_{\text{N}}^*) = \exp(i\omega_{\text{C}}t_1)A_2(\omega_2)$$

これを t_1 について複素フーリエ変換すると

$$S_+(\omega_1, \omega_2) = [A_1(\omega_1) + iD_1(\omega_1)]A_2(\omega_2)$$

となり、この実数部分は純位相のスペクトルを与える。

磁場勾配パルスを用いてコヒーレンス移動経路を選択する感度増強モードのHSQCのパルス系列を図16.20に示す[48]。 $^{15}\text{N} - ^1\text{H}$ について、Nタイプ(Pタイプ)のコヒーレンス移動経路を選択すると、

$$(\mp 1)\gamma_{\text{N}}G_1 + (-1)\gamma_{\text{H}}G_2 = 0$$

なので、

$$G_1/G_2 = \mp \gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{N}} = \pm 9.8621$$

である。

$^{13}\text{C}(^{15}\text{N})$ に2個以上の ^1H が直接結合している場合(NH_2 、 CH_2 、 CH_3)には、感度増強モードでも感度が増強されない。感度増強モードHSQCのパルス系列のFID取得開始時点で、 $I_2\text{S}$ スピン系の密度行列の必要な部分は

$$\begin{aligned} \sigma = & \gamma_{\text{H}} \sin^2(J_{\text{CH}}\tau) \cos(\omega_{\text{C}}t_1) I_{1x} - \gamma_{\text{H}} \cos(J_{\text{CH}}\tau) \sin^2(J_{\text{CH}}\tau) \sin(\omega_{\text{C}}t_1) I_{1y} \\ & + \gamma_{\text{H}} \sin^2(J_{\text{CH}}\tau) \cos(\omega_{\text{C}}t_1) I_{2x} - \gamma_{\text{H}} \cos(J_{\text{CH}}\tau) \sin^2(J_{\text{CH}}\tau) \sin(\omega_{\text{C}}t_1) I_{2y} \end{aligned}$$

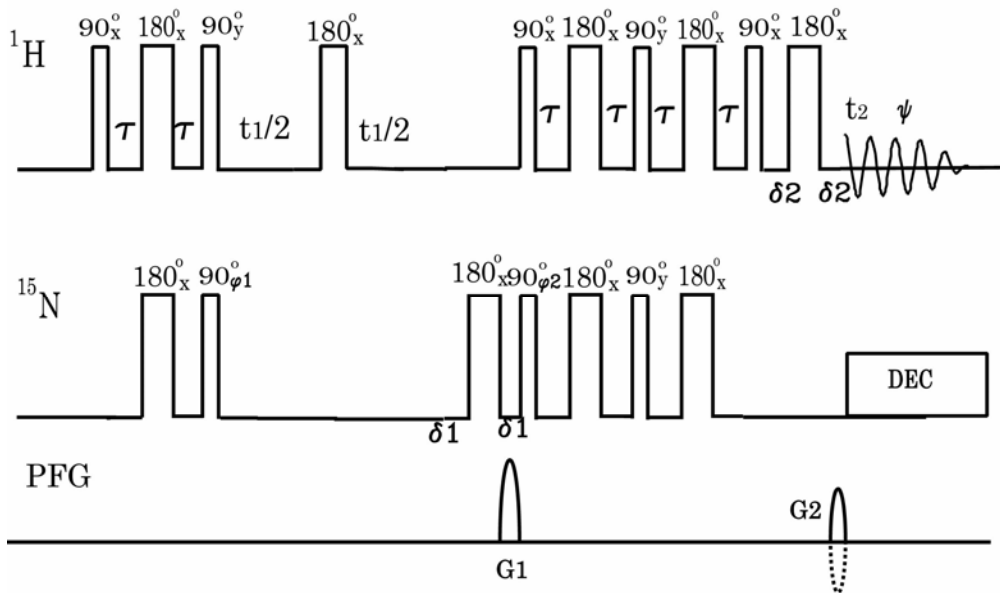


図16. 20 磁場勾配パルスでコヒーレンス移動経路を選択する感度増強モードのHSQCのパルス系列. $\tau = \pi/2^1J_{\text{NH}}$. 磁場勾配パルス強度 $G_1/G_2 = 9.8621$, 実線はNタイプ, 破線はPタイプ. $\delta_1 = \tau = \pi/2^1J_{\text{NH}}$, $\delta_2 \approx 0.5\text{ms}$

である. $\tau = \pi/2J_{\text{CH}}$ とすると, 通常のHSQCと同じになるので, 感度は増強されない.

(D) HMQCリレー, HSQCリレー実験

HMQCあるいはHSQCの最終 ^1H 磁化をCOSY, TOSCY (HOHAHA), あるいはNOESYで他の ^1H にリレーするパルス系列を図16. 21に示す[49-55]. これらの2次元NMRはハイブリッド実験とも呼ばれる. 以下にその二三について述べる.

(i) HMQC-COSY

AMX 3 スピン系について考えよう. A, Mは ^1H , Xは ^{13}C あるいは ^{15}N を表し, A, M間の結合を J_{HH} , A, X間の結合を J_{CH} とし, M, X間には結合がないとする. A, M, Xスピンをそれぞれ, I_1, I_2, S で, また, 溶媒(水)を I' で表す.

図16. 21(a)のパルス系列で, 第1 $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスの位相 $\phi_1=x$, 第2 $^{13}\text{C}90^\circ$ パルスの位相 $\phi_2=x$ とし, 積算位相 $\psi=-y$ としてデータを取り込むと, FID取り込み直前の密度行列の ^1H スピンに関する部分は

$$\begin{aligned} \sigma = & -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{J_{\text{HH}}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \left\{ \cos^2\left(\frac{J_{\text{CH}}\tau}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{J_{\text{CH}}\tau}{2}\right) \cos(\omega_{\text{C}}t_1) \right\} I_{1x} \\ & -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{J_{\text{HH}}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] I_{2x} \\ & +\gamma_{\text{H}} \sin\left[\frac{J_{\text{HH}}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \left\{ \cos^2\left(\frac{J_{\text{CH}}\tau}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{J_{\text{CH}}\tau}{2}\right) \cos(\omega_{\text{C}}t_1) \right\} 2I_{1z}I_{2y} \end{aligned}$$

$$+\gamma_H \sin\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] 2I_{1y}I_{2z} + \gamma_H \cos[\omega'(t_1 + 2\tau)]I'_x$$

となる。 $\tau = \pi / J_{CH}$ からのずれは、 $\omega_1 \approx 0$ の近傍に不要な信号を与える。また、溶媒の単一信号も現れる。これらを消去するために、 $\phi_1 = x, -x$, $\phi_2 = x, x$, 積算位相 $\psi = -y, y$ の 2 つの実験を行い、 2 つのデータを加え合わせると、密度行列の ^1H に関する部分は

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \gamma_H \cos\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \sin^2\left(\frac{J_{CH}\tau}{2}\right) \cos(\omega_C t_1) \{I_{1x} \\ &+ \gamma_H \sin\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \sin^2\left(\frac{J_{CH}\tau}{2}\right) \cos(\omega_C t_1)\} 2I_{1z}I_{2y} \end{aligned}$$

となるので、信号強度は

$$\begin{aligned} S_x(t_1, t_2) &= \frac{1}{2} \gamma_H \sin^2\left(\frac{J_{CH}\tau}{2}\right) \cos(\omega_C t_1) \left\{ \cos\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \times \right. \\ &\times \left\{ \exp[i(\omega_{H1} + \frac{J_{HH}}{2})t_2] + \exp[i(\omega_{H1} - \frac{J_{HH}}{2})t_2] \right\} \\ &+ i \sin\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \left\{ \exp[i(\omega_{H2} + \frac{J_{HH}}{2})t_2] - \exp[i(\omega_{H2} - \frac{J_{HH}}{2})t_2] \right\} \left. \right\} \end{aligned}$$

となる。 ω_1 軸の周波数の正負を区別するために、パルスの位相 $\phi_1 = x, -x$, $\phi_2 = y, y$, 積算位相 $\psi = -x, x$ で実験を行う。密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma_y &= -\gamma_H \cos\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \sin^2\left(\frac{J_{CH}\tau}{2}\right) \sin(\omega_C t_1) \{I_{1y} \\ &- \gamma_H \sin\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \sin^2\left(\frac{J_{CH}\tau}{2}\right) \cos(\omega_C t_1)\} 2I_{1z}I_{2x} \end{aligned}$$

である。信号は

$$\begin{aligned} S_y(t_1, t_2) &= \frac{-i}{2} \gamma_H \sin^2\left(\frac{J_{CH}\tau}{2}\right) \sin(\omega_C t_1) \left\{ \cos\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \times \right. \\ &\times \left\{ \exp[i(\omega_{H1} + \frac{J_{HH}}{2})t_2] + \exp[i(\omega_{H1} - \frac{J_{HH}}{2})t_2] \right\} \\ &- i \sin\left[\frac{J_{HH}(t_1 + 2\tau)}{2}\right] \left\{ \exp[i(\omega_{H2} + \frac{J_{HH}}{2})t_2] - \exp[i(\omega_{H2} - \frac{J_{HH}}{2})t_2] \right\} \left. \right\} \end{aligned}$$

これらを加え合わせると

$$\begin{aligned} S &= S_x + S_y \\ &= \frac{1}{4} \gamma_H \sin^2\left(\frac{J_{CH}\tau}{2}\right) \times \\ &\left\{ \left\{ \exp[-i(\omega_C - \frac{J_{HH}}{2})t_1] + \exp[-i(\omega_C + \frac{J_{HH}}{2})t_1] \right\} \times \right. \\ &\times \left\{ \exp[i(\omega_{H1} + \frac{J_{HH}}{2})t_2] + \exp[i(\omega_{H1} - \frac{J_{HH}}{2})t_2] \right\} \\ &+ \left\{ \exp[-i(\omega_C - \frac{J_{HH}}{2})t_1] - \exp[-i(\omega_C + \frac{J_{HH}}{2})t_1] \right\} \times \\ &\times \left. \left\{ \exp[i(\omega_{H2} + \frac{J_{HH}}{2})t_2] - \exp[i(\omega_{H2} - \frac{J_{HH}}{2})t_2] \right\} \right\} \end{aligned}$$

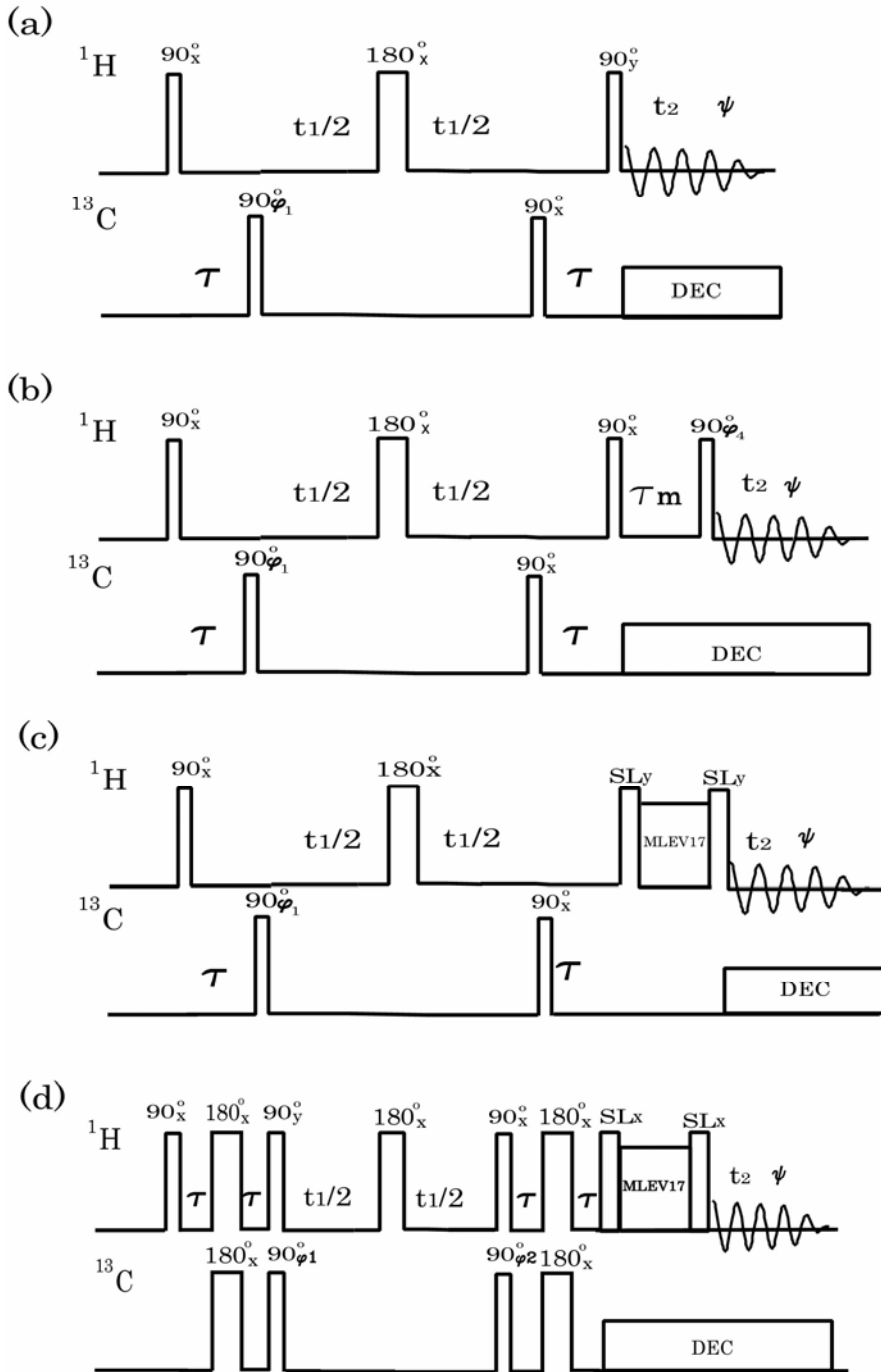


図16.21 HMQCとHSQCのリレー実験。(a)HMQC-COSY, $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$, パルス位相 $\phi_1 = x, y, -x, -y$, 積算位相 $\psi = x, -y, -x, y$ 。(b)HMQC-NOESY, $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ 。(c)HMQC-TOCSY, $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$, パルス位相 $\phi_1 = x, y, -x, -y$, 積算位相 $\psi = x, -y, -x, y$ 。(d)HSQC-TOCSY, $\tau = \pi/2{}^1J_{\text{CH}}$, パルス位相 $\phi_1 = 2(x), 2(-x)$, $\phi_2 = 2(x, y)$, 積算位相 $\psi = x, y, -x, -y$

となるので, t_2, t_1 について複素フーリエ変換をして, 絶対値モードで表すと,

$$(\omega_2, \omega_1) = (\omega_{H1} \pm J_{HH}/2, \omega_C \pm J_{HH}/2) \text{ と } (\omega_2, \omega_1) = (\omega_{H2} \pm J_{HH}/2, \omega_C \pm J_{HH}/2) \text{ にピークを示す.}$$

前者は直接J結合している ^1H とX核の相関を表し, 後者はその ^1H とJ結合している ^1H とX核の相関を表す. たんぱく質のアミノ酸残基内のアミド ^1H とアミド ^{15}N および α プロトンを区別できるので, この方法はスペクトルの帰属に用いられる.

純位相モードのスペクトルを得るには, 図16. 20の位相回しで, 奇数回と偶数回で異なるメモリーに積算し, Statesの方法を用いる. リレーの多重線は正負になる.

(ii) HMQC-NOESY

HMQCの第2 90° パルスの直前で, t_1 時間にX核の周波数でラベルされたIスピンy横磁化に 90°_x パルスを加え, これをz磁化にする(図16. 21(b)). 混合時間 τ_m の間に交差緩和により他のプロトンに磁化移動するので, 次の 90° パルスで読み出す.

(iii) HMQC-TOCSY

これはHMQCの後にMLEV-17などで等方性混合を行い, X核に直接結合した ^1H とJ結合のネットワークを介して間接的に結ばれた ^1H を観測するものである(図16. 21(c)).

(iv) HSQC-TOCSY

HMQC-TOCSYのHMQCに代わってHSQCを用いたものである(図16. 21(d)).

16.4 Xフィルター, X半フィルター 2次元 NMR

同じX核(^{13}C あるいは ^{15}N 等)に直接結合している ^1H 間の交差ピークのみを選別して測定する2次元NMRを, Xフィルター2次元NMR(X filtered 2D NMR)という. どちらか1つの軸,たとえば ω_1 軸のみについてX核に結合した ^1H を選別する2次元NMRを, ω_1 軸X半フィルター(ω_1 X half-filtered 2D NMR)という. ω_1, ω_2 の両軸とも ^1H 周波数なので ^1H の2次元NMRであるが, X核もかかわるのでここで述べる.

(A) Xフィルター(X filter)

図16. 22(a)はXフィルターCOSYの測定法である[56]. COSYの混合パルスの後に, X核に 180° パルスを加えたものと, 0° パルスを加えたものを測定する. 180° パルスは $90^\circ_x(X)90^\circ_x(X)$ の形で, 0° パルスは $90^\circ_x(X)90^\circ_{-x}(X)$ の形で加える. X核に $90^\circ_x(X)90^\circ_{-x}(X)$ を加えた場合には, 発展期と検出期で同じ分極のX核に結合した ^1H が検出される. 一方, 発展期の最後にX核に $90^\circ_x(X)90^\circ_x(X)$ パルスを加えた場合には, X核の分極が発展期と検出期で逆転するので, 観測されるスペクトルは図16. 23に示すようにE.COSYタイプになる. Xスピンと結合していない ^1H スピンは, X核 $180^\circ(X)$ パルスの有無にかかわらず,

通常のCOSYスペクトルを示す．したがって，両者の差スペクトルはXスピンと結合する ^1H のみのスペクトルになる．

この測定法では， ^{13}C に結合している非等価なジェミナル ^1H のみが交差ピークを与える．Wörgötterら[51]はX核として ^{113}Cd をとり， $^{113}\text{Cd}_2\text{+EDTA}$ 錯体に適用した．

(B) X 半フィルター (X half-filter)

図16. 24(a)に ω_1 軸X半フィルターTOCSY (ω_1 X half-filtered TOCSY) のパルス系列を示す[57-59]． ω_1 軸X半フィルターTOCSYを3スピン系について説明する．Sを ^{13}C ， I_1 をSに直接結合 ($^1J_{\text{CH}}$) する ^1H (化学シフト ω_{H1})， I_2 をSと $^nJ_{\text{CH}}$ ($n>1$) で結合し，かつ， I_1 と I_2 結合していないが等方性混合で I_1 から磁化移動が可能な ^1H (化学シフト ω_{H2}) とする． $^1\text{H}90^\circ$ 励起パルスの後の $\tau-90^\circ\phi_2(^{13}\text{C})180^\circ_x(^1\text{H})90^\circ\phi_3(^{13}\text{C})-\tau$ がXフィルターである． $^1\text{H}90^\circ$ 励起パルスの位相が x で， $\tau-90^\circ_x(^{13}\text{C})180^\circ_x(^1\text{H})90^\circ_x(^{13}\text{C})-\tau$ のとき，発展期の t_1 における密度行列は

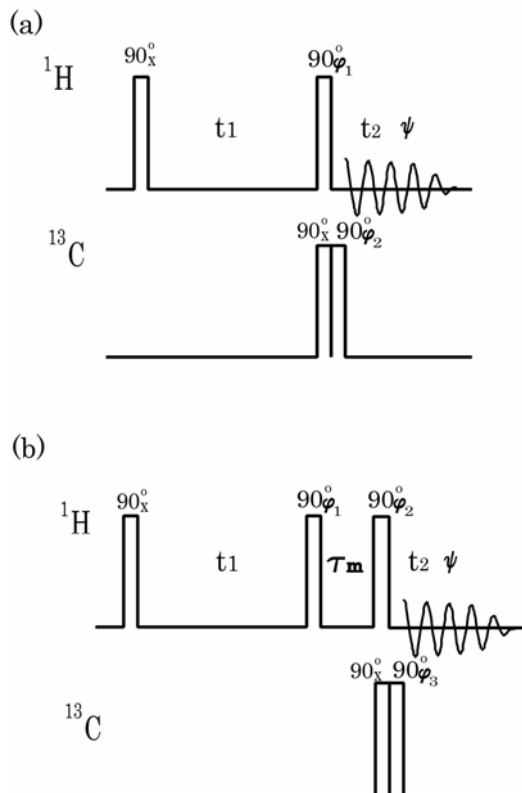


図16. 22 Xフィルター 2次元NMRのパルス系列．(a) ^{13}C フィルター - COSY．通常のCOSYパルス位相 ϕ_1 ，積算位相 ψ の各々に対して， $\phi_2 = x, -x$ ，積算位相を $+ -$ にする．(b) ^{13}C フィルター - NOESY．通常のCOSYパルス位相 ϕ_1 ， ϕ_2 ，積算位相 ψ の各々に対して， $\phi_3 = x, -x$ ，積算位相を $+ -$ にする

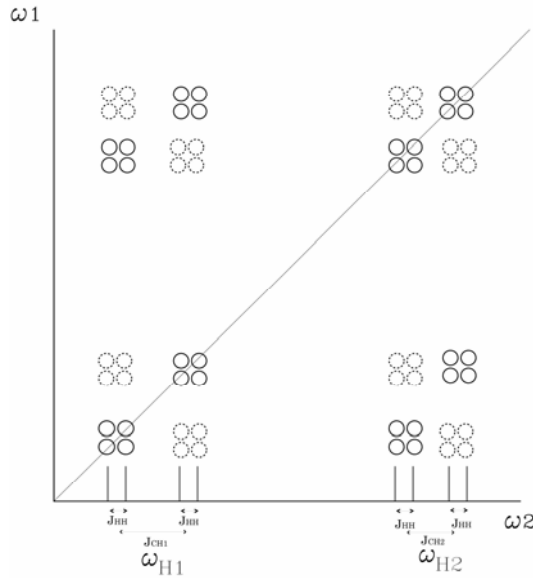


図16. 23 AMX 3 スピン系の X フィルター-COSY スペクトル . A, M は ^1H ($\text{H1}, \text{H2}$), X は ^{13}C で, $J_{\text{AX}} > J_{\text{MX}} \gg J_{\text{HH}}$. 実線は通常の COSY スペクトル, 点線は X 核に 180° パルスを加えたもの

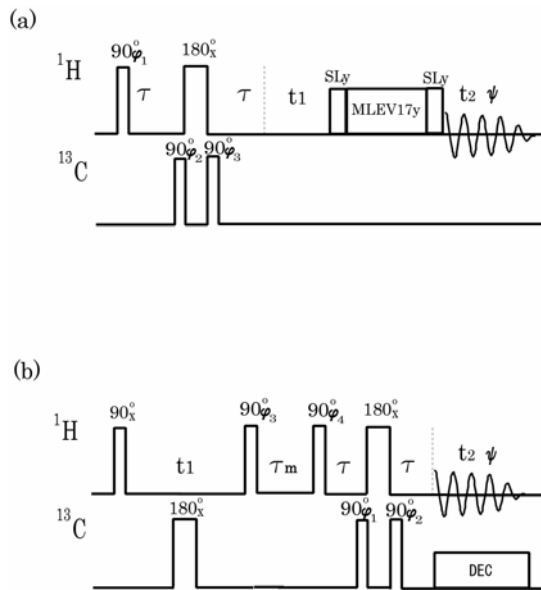


図16. 24 X 半フィルター 2 次元 NMR のパルス系列 . (a) ω_1 ^{13}C 半フィルター TOCSY , $\tau = \pi / J_{\text{CH}}$. TOCSY のパルス位相 $\phi_3 = y, x, -x, -y$, 積算位相 $\psi = 2(y, x)$ の 1 つの実験に対して $\phi_1 = x, \phi_2 = x$ と $\phi_1 = x, \phi_2 = -x$ の実験を行い別々のメモリー領域に積算する . (b) ω_2 ^{13}C 半フィルター NOESY . NOESY のパルス位相 $\phi_3 = 2(x, -x), 2(-y, y)$, $\phi_4 = 2(x, x, y, y)$, 積算位相 $\psi = x, -x, y, -y, -y, y, x, -x$ の 1 つの実験に対して , $\phi_1 = x, \phi_2 = x$ と $\phi_1 = x, \phi_2 = -x$ の実験を行い別々のメモリー領域に積算する

$$\begin{aligned}
\sigma_{180} = & -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{{}^1J_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{\text{H1}} t_1) I_{1x} \\
& +\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{{}^1J_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{\text{H1}} t_1) I_{1y} \\
& -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{\text{H2}} t_1) I_{2x} \\
& +\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{\text{H2}} t_1) I_{2y} - \gamma_{\text{C}} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left[\frac{{}^1J_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{\text{H1}} t_1) 2I_{1x} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left[\frac{{}^1J_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{\text{H1}} t_1) 2I_{1y} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{\text{H2}} t_1) 2I_{2x} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{\text{H2}} t_1) 2I_{2y} S_z
\end{aligned}$$

となる．ここで $\tau = \pi/{}^1J_{\text{CH}}$ とすると，

$$\begin{aligned}
\sigma_{180} = & \gamma_{\text{H}} \cos\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{\text{H1}} t_1) I_{1x} - \gamma_{\text{H}} \cos\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{\text{H1}} t_1) I_{1y} \\
& -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{\text{H2}} t_1) I_{2x} \\
& +\gamma_{\text{H}} \cos\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{\text{H2}} t_1) I_{2y} - \gamma_{\text{C}} S_z \\
& +\gamma_{\text{H}} \sin\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{\text{H1}} t_1) 2I_{1x} S_z \\
& +\gamma_{\text{H}} \sin\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{\text{H1}} t_1) 2I_{1y} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{\text{H2}} t_1) 2I_{2x} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left[\frac{{}^nJ_{\text{CH}}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{\text{H2}} t_1) 2I_{2y} S_z
\end{aligned}$$

一方， $\tau \rightarrow 90^\circ$ -x(^{13}C)180°x(^1H)90°x(^{13}C)— τ の時には

$$\begin{aligned}
\sigma_0 = & -\gamma_{\text{H}} \cos\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{\text{H1}} t_1) I_{1x} + \gamma_{\text{H}} \cos\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{\text{H1}} t_1) I_{1y} \\
& -\gamma_{\text{H}} \cos\left(\frac{{}^nJ_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{\text{H2}} t_1) I_{2x} + \gamma_{\text{H}} \cos\left(\frac{{}^nJ_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{\text{H2}} t_1) I_{2y} + \gamma_{\text{C}} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{\text{H1}} t_1) 2I_{1x} S_z - \gamma_{\text{H}} \sin\left(\frac{{}^1J_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{\text{H1}} t_1) 2I_{1y} S_z \\
& -\gamma_{\text{H}} \sin\left(\frac{{}^nJ_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{\text{H2}} t_1) 2I_{2x} S_z - \gamma_{\text{H}} \sin\left(\frac{{}^nJ_{\text{CH}}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{\text{H2}} t_1) 2I_{2y} S_z
\end{aligned}$$

である．y方向にスピンロックするとy成分のみが残り，

$$\begin{aligned}\sigma_{180} = & -\gamma_H \cos\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H1} t_1) I_{1y} + \gamma_H \cos\left[\frac{{}^nJ_{CH}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{H2} t_1) I_{2y} \\ & + \gamma_H \sin\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H1} t_1) 2I_{1y}S_z - \gamma_H \sin\left[\frac{{}^nJ_{CH}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{H2} t_1) 2I_{2y}S_z\end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned}\sigma_0 = & \gamma_H \cos\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H1} t_1) I_{1y} + \gamma_H \cos\left(\frac{{}^nJ_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H2} t_1) I_{2y} \\ & - \gamma_H \sin\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H1} t_1) 2I_{1y}S_z - \gamma_H \sin\left(\frac{{}^nJ_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H2} t_1) 2I_{2y} S_z\end{aligned}$$

となる．等方性混合のあと

$$\begin{aligned}\sigma_{180}^{mixing} = & -\gamma_H \cos\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H1} t_1) I_{1y} + \gamma_H \sin\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H1} t_1) 2I_{1y}S_z \\ & -\gamma_H \cos\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H1} t_1) I_{2y} + \gamma_H \sin\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H1} t_1) 2I_{2y}S_z \\ & +\gamma_H \cos\left[\frac{{}^nJ_{CH}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{H2} t_1) I_{2y} - \gamma_H \sin\left[\frac{{}^nJ_{CH}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{H2} t_1) 2I_{2y}S_z \\ & +\gamma_H \cos\left[\frac{{}^nJ_{CH}(2\tau+t_1)}{2}\right] \cos(\omega_{H2} t_1) I_{1y} - \gamma_H \sin\left[\frac{{}^nJ_{CH}(2\tau+t_1)}{2}\right] \sin(\omega_{H2} t_1) 2I_{1y}S_z\end{aligned}$$

と書くことができるので，積算位相を y としてFIDを取り込むと

$$\begin{aligned}S_{180}^{mixing} = & \left(\frac{1}{2}\right)\gamma_H \{-\cos[(\omega_{H1} + \frac{{}^1J_{CH}}{2})t_1] + \cos[{}^nJ_{CH}\tau + (\omega_{H2} + \frac{{}^nJ_{CH}}{2})t_1]\} \times \\ & \times \exp[i(\omega_{H1} + \frac{{}^1J_{CH}}{2})t_2] + \left(\frac{1}{2}\right)\{\gamma_H \{-\cos[(\omega_{H1} - \frac{{}^1J_{CH}}{2})t_1] + \\ & \cos[{}^nJ_{CH}\tau + (\omega_{H2} - \frac{{}^nJ_{CH}}{2})t_1]\} \exp[i(\omega_{H1} - \frac{{}^1J_{CH}}{2})t_2] \\ & + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma_H \{-\cos[(\omega_{H1} + \frac{{}^1J_{CH}}{2})t_1] + \cos[{}^nJ_{CH}\tau + (\omega_{H2} + \frac{{}^nJ_{CH}}{2})t_1]\} \times \\ & \times \exp[i(\omega_{H2} + \frac{{}^nJ_{CH}}{2})t_2] + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma_H \{-\cos[(\omega_{H1} - \frac{{}^1J_{CH}}{2})t_1] \\ & + \cos[{}^nJ_{CH}\tau + (\omega_{H2} - \frac{{}^nJ_{CH}}{2})t_1]\} \exp[i(\omega_{H2} - \frac{{}^nJ_{CH}}{2})t_2]\end{aligned}$$

図16.25(a)に2次元スペクトルを模式的に示す．一方，X核 0° パルスの場合には，

$$\begin{aligned}\sigma_0^{mixing} = & \gamma_H \cos\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H1} t_1) I_{1y} - \gamma_H \sin\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H1} t_1) 2I_{1y}S_z \\ & + \gamma_H \cos\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H1} t_1) I_{2y} - \gamma_H \sin\left(\frac{{}^1J_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H1} t_1) 2I_{2y}S_z \\ & + \gamma_H \cos\left(\frac{{}^nJ_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H2} t_1) I_{2y} - \gamma_H \sin\left(\frac{{}^nJ_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H2} t_1) 2I_{2y} S_z \\ & + \gamma_H \cos\left(\frac{{}^nJ_{CH}t_1}{2}\right) \cos(\omega_{H2} t_1) I_{1y} - \gamma_H \sin\left(\frac{{}^nJ_{CH}t_1}{2}\right) \sin(\omega_{H2} t_1) 2I_{1y} S_z\end{aligned}$$

であるので，同様に積算位相 y でFIDを取り込むと

$$\begin{aligned}
S_0^{\text{mixing}} = & \left(\frac{1}{2}\right)\gamma_{\text{H}} \left\{ \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} + \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] + \cos\left[\left(\omega_{\text{H2}} + \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \right\} \times \\
& \times \exp\left[i\left(\omega_{\text{H1}} + \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right] + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma_{\text{H}} \left\{ \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} - \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \right. \\
& + \cos\left[\left(\omega_{\text{H2}} - \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \left. \right\} \exp\left[i\left(\omega_{\text{H1}} - \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right] + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma_{\text{H}} \left\{ \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} + \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \right. \\
& + \cos\left[\left(\omega_{\text{H2}} + \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \left. \right\} \exp\left[i\left(\omega_{\text{H2}} + \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right] + \left(\frac{1}{2}\right)\gamma_{\text{H}} \left\{ \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} - \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \right. \\
& + \cos\left[\left(\omega_{\text{H2}} - \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \left. \right\} \exp\left[i\left(\omega_{\text{H2}} - \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right]
\end{aligned}$$

となる． ${}^nJ_{\text{CH}}\tau$ は小さいので，2つの測定の差をとると，

$$\begin{aligned}
S_{180}^{\text{mixing}} - S_0^{\text{mixing}} = & -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} + \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \exp\left[i\left(\omega_{\text{H1}} + \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right] \\
& -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} - \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \exp\left[i\left(\omega_{\text{H1}} - \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right] \\
& -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} + \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \exp\left[i\left(\omega_{\text{H2}} + \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right] \\
& -\gamma_{\text{H}} \cos\left[\left(\omega_{\text{H1}} - \frac{1}{2}J_{\text{CH}}\right)t_1\right] \exp\left[i\left(\omega_{\text{H2}} - \frac{n}{2}J_{\text{CH}}\right)t_2\right]
\end{aligned}$$

となり， $\omega_1 = \omega_{\text{H1}} \pm \frac{1}{2}J_{\text{CH}}$ のところに ω_2 軸に平行にE.COSYタイプの対角ピーク，交差ピークが現れ， ω_1 軸に関して ^{13}C に直接結合している ^1H (I_1)のみが選択される． ${}^1J_{\text{CH}}$ と ${}^nJ_{\text{CH}}$ の相対符号の正負によって，交差ピークは対角線方向あるいはそれと垂直をなす方向に現れる．図16.25(b)に差スペクトルを模式的に示す．一方，和を作ると， ^{13}C に直接結合した ^1H を除いたすべての ^1H のスペクトルが得られる．

^{13}C に直接結合している ^1H が他の ^1H と J 結合しているのので，さらに J_{HH} で分裂する．また， I_2 もその ^1H あるいは他の ^1H と J 結合しているののでさらに分裂する．

ω_1 軸の周波数の正負を区別するためには，第1パルスの位相を y にして同様な実験を行う．データを別のメモリーに積算し，States法で処理することによって，純位相のスペクトルを得ることができる．

NOESYの ω_2 軸にX半フィルターをつけた ω_2 軸X半フィルターNOESY (ω_2 X half-filtered NOESY) も可能である．図16.24(b)にパルス系列を示す．発展期と検出期でX核をデカップルしているのので， ω_1 軸， ω_2 軸両方向ともX核による分裂は現れない．

ω_2 軸周波数としてX核に直接結合している ^1H のみが選択される．特定のアミノ酸を ^{15}N でラベルしたたんぱく質のNOESYスペクトルから，ラベルしたアミノ酸残基のスペクトルのみを抽出することができる． ω_1 ， ω_2 の両軸にX半フィルターをつけた二重X半フィルター (double X half-filter) 2次元NMRも可能である．

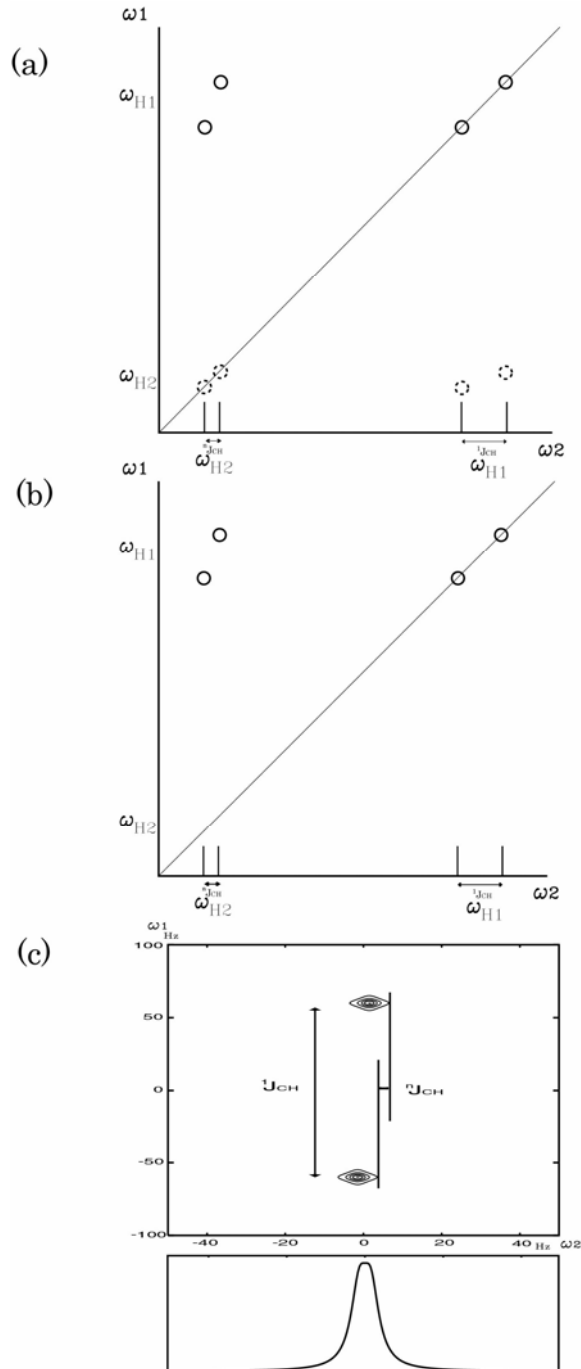


図16.25 ω_1 軸X半フィルター-TOCSY 2次元スペクトルの模式図. ^{13}C に J_{CH} で結合する ^1H (化学シフト ω_{H1}) と $^n J_{\text{CH}}$ ($n > 1$) で結合する ^1H (化学シフト ω_{H2}) からなり, 2つの ^1H は直接結合していないが, J 結合ネットワークを介して間接的に結ばれている. (a) $\pi-90^\circ x(^{13}\text{C})180^\circ x(^1\text{H})90^\circ x(^{13}\text{C})-\tau$ のときのスペクトル. 実線と点線では正負符号が逆転している. (b) 差スペクトル. ω_1 軸周波数に ^{13}C が直接結合した ^1H のみが残る. (c) 交差ピークのシミュレーション. $^1J_{\text{CH}}=120\text{Hz}$, $^n J_{\text{CH}}=3\text{Hz}$, 両軸とも半値幅2.5Hzのローレンツ曲線を仮定した

Kesslerら[57,58]は, ^{12}C に結合した ^1H からの信号を抑制するため, ω_1 X half-filtered TOCSYの前にBIRDパルス[28]を付加した. これはHETLOC (heteronuclear long-range coupling)と呼ばれ, 天然存在比の試料で ^{13}C と ^1H の遠隔 J 結合 $^nJ_{\text{CH}}$ ($n>1$)を測定するのに利用される. 図16. 25(c)に示すように, E.COSYタイプ交差ピークの ω_1 軸方向の大きな $^1J_{\text{CH}}$ 分裂が, 1次元スペクトルでは分離しないような ω_2 軸方向の小さな $^nJ_{\text{CH}}$ の測定を容易にしている.

16.5 ^{13}C - ^{13}C 化学シフト相関2次元NMR INADEQUATE

INADEQUATE(incredible natural abundance double quantum transfer experiment)は, 天然存在比の試料について, 単独 ^{13}C からの信号を消去し, $^1J_{\text{CC}}$ で結合している ^{13}C - ^{13}C のペアからの信号のみを観測する方法である[60-62]. この方法は炭素のつながりを示し, 化学構造決定に有用である. 図16. 26に測定のパルス系列を示す. 最初の $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_x - \tau - 90^\circ_x$ パルスによって2量子コヒーレンスを励起する. t_1 時間の間2量子コヒーレンスを時間発展させ, 最後の 90° パルスで1量子に変換して観測する. NOEによる感度増強のため, ^1H を広帯域デカップルする.

結合定数 $^1J_{\text{CC}}$ で結合したAX2スピン系を考えると, 図16. 26のa 時点での密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma(a) = & \cos(^1J_{\text{CC}}\tau) I_{\text{Az}} + \cos(^1J_{\text{CC}}\tau) I_{\text{Xz}} + \cos(2\phi_1) \sin(^1J_{\text{CC}}\tau) 2I_{\text{Ay}} I_{\text{Xx}} \\ & + \cos(2\phi_1) \sin(^1J_{\text{CC}}\tau) 2I_{\text{Ax}} I_{\text{Xy}} - \sin(2\phi_1) \sin(^1J_{\text{CC}}\tau) 2I_{\text{Ax}} I_{\text{Xx}} \\ & + \sin(2\phi_1) \sin(^1J_{\text{CC}}\tau) 2I_{\text{Ay}} I_{\text{Xy}} \end{aligned}$$

となり, 2量子コヒーレンスの生成は $\sin(^1J_{\text{CC}}\tau)$ に依存する. $\phi_1 = x(0^\circ)$ の時,

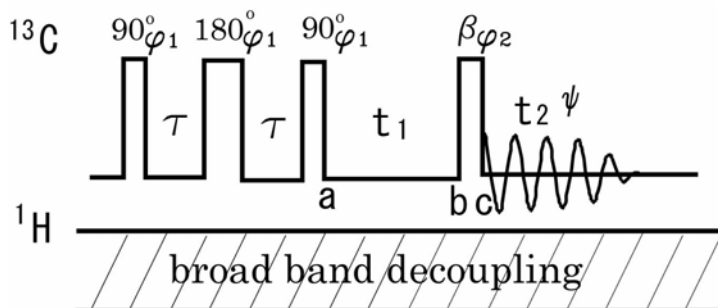


図16. 26 INADEQUATEの測定パルス系列. $\tau = \pi / (2^1J_{\text{CC}})$, $\beta = 120^\circ$. パルス位相 $\phi_1 = 4(x)$, $\phi_2 = x, y, -x, -y$, 積算位相 $\psi = x, -y, -x, y$

$$\sigma_0(\mathbf{a}) = \cos(^1J_{CC}\tau) I_{Az} + \sin(^1J_{CC}\tau) 2 I_{Ay} I_{Xx} + \sin(^1J_{CC}\tau) 2 I_{Ax} I_{Xy} + \cos(^1J_{CC}\tau) I_{Xz}$$

ここで $\tau = \pi/(2 \ ^1J_{CC})$ に選ぶと, $2 I_{Ay} I_{Xx} + 2 I_{Ax} I_{Xy}$ の 2 量子コヒーレンスのみが生成

される. $\tau = \pi/(2 \ ^1J_{CC})$ の条件から外れると磁化の z 成分が残る. 2 量子コヒーレンス

が t_1 時間発展した後の b の時点での密度行列は

$$\sigma_0(\mathbf{b}) = -\sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Ax} I_{Xx} + \cos[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Ay} I_{Xx} + \cos[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Ax} I_{Xy} + \sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Ay} I_{Xy}$$

となる. ここで読み出しのための 90°_x パルス ($\phi_2 = x(0^\circ)$) を加えると,

$$\sigma_{0,x}(\mathbf{c}) = -\sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Ax} I_{Xx} + \cos[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Az} I_{Xx} + \cos[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Ax} I_{Xz} + \sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2 I_{Az} I_{Xz}$$

となる. 第 1 項が 2 量子コヒーレンス, 第 2 項, 第 3 項が逆位相 x 磁化, 第 4 項は 2 スピンオーダーである. 積算位相 x で取り込んだ FID 信号は

$$S_{0,x} = \cos[(\omega_A + \omega_X)t_1] \{ \exp[i(\omega_X + ^1J_{CC}/2)t_2] - \exp[i(\omega_X - ^1J_{CC}/2)t_2] + \exp[i(\omega_A + ^1J_{CC}/2)t_2] - \exp[i(\omega_A - ^1J_{CC}/2)t_2] \}$$

となり, フーリエ変換は $\omega_1 = \pm(\omega_A + \omega_X)$, $\omega_2 = \omega_A \pm ^1J_{CC}/2$, $\omega_X \pm ^1J_{CC}/2$ に信号を

示す. ω_1 軸は A スピンと X スピンの 2 量子周波数で, ω_2 軸は通常の ^{13}C 1 量子周波数で, $^1J_{CC}$ で分裂した正負の二重線が現れる.

読み出しパルスの位相 ϕ_2 を $x, y, -x, -y$ と変えると, 観測可能な磁化は, それぞれ, $x, -y, -x, y$ 方向を向いた逆位相横磁化となるので, 積算位相を $x, -y, -x, y$ と変えて FID を取り込む. 一方, 単独の ^{13}C からの磁化は励起パルスの位相 ϕ_1 によらず a 時点で z 方向を向く. また, $\tau = \pi/(2 \ ^1J_{CC})$ の条件を満たさないとき生ずる磁化の z 成分も位相 ϕ_1 に依存しない. これらの z 磁化は読み出しパルスの位相 ϕ_2 を $x, y, -x, -y$ と変えると, $-y, x, y, -x$ 磁化になる. したがって, 積算位相を $x, -y, -x, y$ として FID を取り込むと, 単独の ^{13}C からの信号は消え, $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ のつながったペアからの信号のみが観測される.

ペアが強い結合をしている場合には, $\tau = \pi/(2 \ ^1J_{CC})$ の条件で生成される 2 量子コヒーレンスは弱いので, 信号を観測することが難しい. この場合, $\tau = 3\pi/(2 \ ^1J_{CC})$ とすると, 2 量子コヒーレンスが最も効率よく生成される[63].

励起パルスの位相 ϕ_1 を $x, y, -x, -y$ と変えても, t_1 についての変化が \cos なので, ω_1 軸の周波数の正負が決められない. ω_1 軸について QD を行うために, $90^\circ\phi_1 \rightarrow \tau \rightarrow 180^\circ\phi_1 \rightarrow \tau \rightarrow 90^\circ\phi_1$ パルスの位相 ϕ_1 を 45° にした実験を行う. a 時点での密度行列は

$$\sigma_{45}(a) = -2 I_{Ax} I_{Xx} + 2 I_{Ay} I_{Xy}$$

である. 時間発展後の b 時点では

$$\sigma_{45}(b) = -\sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2I_{Az} I_{Xx} - \sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] 2I_{Ax} I_{Xz}$$

これを積算位相 $-y$ で取り込むと,

$$S_{45,-y} = -i \sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] \{ \exp[i(\omega_X + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \\ + \exp[i(\omega_A + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \}$$

となるので, 0° 位相の結果と加え合わせると

$$S_{0,x} + S_{45,-y} = \exp[-i(\omega_A + \omega_X)t_1] \{ \exp[i(\omega_X + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \\ - \exp[i(\omega_X - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] + \exp[i(\omega_A + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \\ - \exp[i(\omega_A - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \}$$

となり, ω_1 軸について QD が可能となる.

図16.27は INADEQUATE スペクトルを模式的に示したものである. $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ ペアのそれぞれの ^{13}C 1 量子周波数を ω_i および ω_j とすると, 2 量子周波数 ($\omega_i + \omega_j$) は 2 つの 1 量子周波数の midpoint の 2 倍であるので, いくつかのペアがある場合, それらのペアの midpoint は勾配 2 の直線上にのる.

45° フェーズシフターを備えていないスペクトロメータで ω_1 軸周波数の正負を区別する 3 つの方法がある. 第 1 は磁化を z 軸の周りに 45° 回転させるパルスを使う方法である [62]. 位相 45° の 90° パルスは位相 0° の 90° パルスの後, 磁化を z 軸の周りに 45° 回転することに等しい. 磁化を z 軸の周りに θ 回転することは, x 軸の周りに -90° 回転し, ついで y 軸の周りに $-\theta$ 回転して, 最後に x 軸の周りに $+90^\circ$ 回転することと同じである. これを

$$90^\circ(-x) - \theta(-y) - 90^\circ(+x) \equiv \theta(+z)$$

と書く. この $45^\circ(z)$ 複合パルスを 2 量子励起パルスの最後の $90^\circ(x)$ パルスに続けて加えると

$$90^\circ(+x) - 90^\circ(-x) - 45^\circ(-y) - 90^\circ(+x) = 45^\circ(-y) - 90^\circ(+x)$$

となるので, 最後の $90^\circ(x)$ パルスを $45^\circ(-y) - 90^\circ(+x)$ で置き換え, 積算位相を $-y$ にして FID を取り込む.

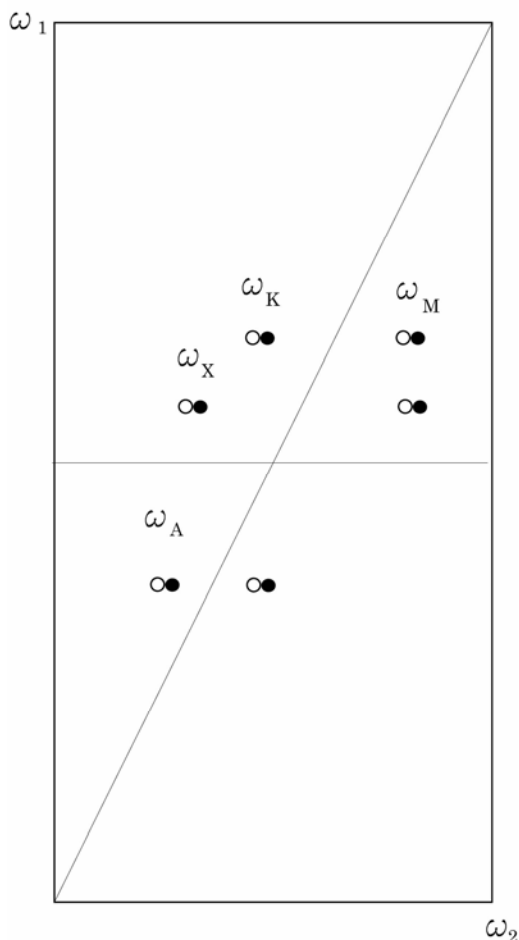


図16.27 INADEQUATEスペクトルの模式図． ω_2 は通常の¹³C 1量子周波数軸， ω_1 は¹³Cペアの2量子周波数軸，AK，KM，MXの3つのいずれも弱く結合したペアの場合を示す．白丸，黒丸は逆位相の二重線を表す

第2の方法はPタイプ，Nタイプ信号が読み出しパルスのフリップ角 β に依存することを利用する[64]．フリップ角 β の読み出しパルス直後の密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma_\beta = & \cos[(\omega_A + \omega_X)t_1] \sin(\beta) (2I_{Az}I_{Xx} + 2I_{Ax}I_{Xz}) \\ & + \sin(\beta) \cos(\beta) \sin[(\omega_A + \omega_X)t_1] (2I_{Az}I_{Xy} + 2I_{Ay}I_{Xz}) \end{aligned}$$

となるので，観測されるFID強度は，積算位相を x として

$$\begin{aligned} S_\beta = & \left(\frac{1}{4}\right) [\sin(\beta) + \sin(\beta)\cos(\beta)] \exp[i(\omega_A + \omega_X)t_1] \times \\ & \times \{ \exp[i(\omega_A + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \\ & + \exp[i(\omega_X + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \left(\frac{1}{4}\right) [\sin(\beta) - \sin(\beta)\cos(\beta)] \exp[-i(\omega_A + \omega_X)t_1] \times \\
 & \times \{ \exp[i(\omega_A + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \\
 & + \exp[i(\omega_X + \frac{1}{2}J_{CC})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{1}{2}J_{CC})t_2] \}
 \end{aligned}$$

第1から3行目はPタイプ、第4から6行目がNタイプで、それぞれの強度は読み出しパルスのフリップ角に依存することがわかる。図16.28にNタイプ、Pタイプ強度のフリップ角依存性を示す。フリップ角が 90° の時、NタイプとPタイプの強度が等しく1になり、真の信号とその折り返しが等しい強度で現れる。Nタイプ信号強度の最大は 120° で得られ、その時、強度は 90° に比べて $3\sqrt{3}/4 = 1.2990$ 倍になるが、PタイプとNタイプの信号の強度比は1:3で、依然としてPタイプ信号が目につく。フリップ角を 135° にするとPタイプ、Nタイプの強度比は1:5.8となって折り返しが目立たなくなり、且つ、 90° に比べてなお20.7%の感度増強が得られる。

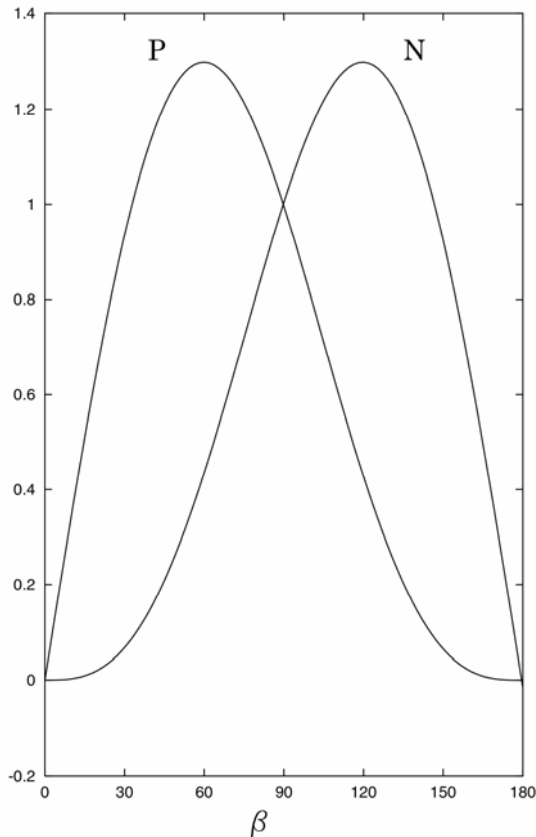


図16.28 NタイプおよびPタイプINADEQUATEスペクトル強度の読み出しパルスフリップ角(β)依存性

第3の方法は磁場勾配パルスを利用する方法である[65]。図16.29に PFG-INADEQUATEのパルス系列(a)と、コヒーレンス移動経路の選択(b)を示す。読み出しパルス幅をNタイプでは 120° 、Pタイプでは 60° にして、 $G1:G2=1:2$ とする。実線はNタイプ、点線はPタイプである。

Sørensenら[66]は、INADEQUATEの前にINEPTのシーケンスをつけて、 ^1H の磁化を ^{13}C に移して感度を増強した(INEPT-INADEQUATE)。 ^1H を広帯域デカップルしてNOEを利用する場合の感度増強3倍に比べて、INEPTでは4倍になる。さらに、INEPTでは ^1H の緩和が実験の繰り返し決めるので、 ^{13}C に比べて ^1H の緩和が速いため一定時間に多くの積算が可能である。この2つの要因で、 ^1H のNOEを利用する場合に比べて感度を2倍から3倍に上げることができる。INEPTの代わりにDEPTを用いたDEPT-INADEQUATEも可能である[67]。

NielsenらはINADEQUATEの ω_2 軸に沿って現れる逆位相の二重線を左側(右側)の共鳴線のみ集中させることによって感度を2倍にした(INADEQUATE CR (composite refocusing))[65]。

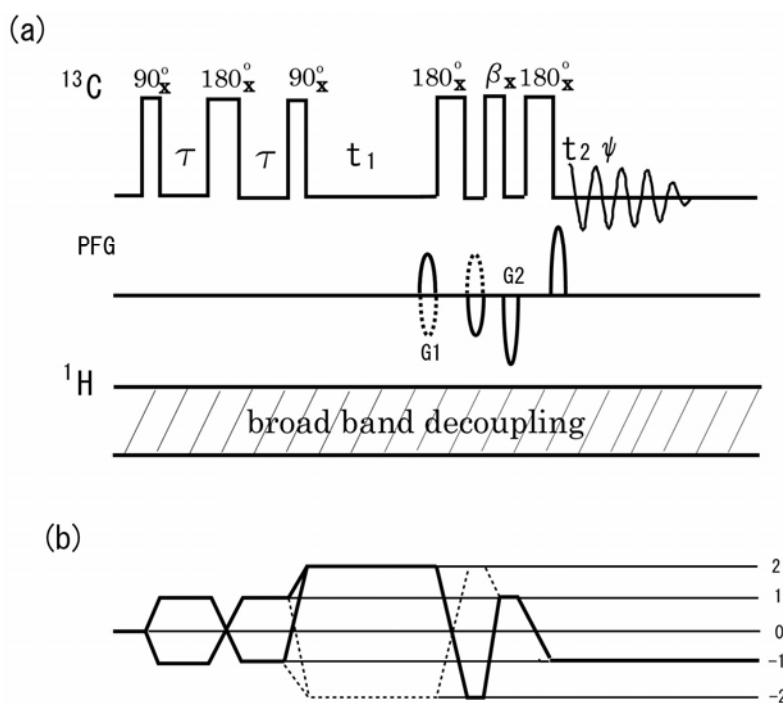


図16.29 (a)磁場勾配パルスを利用したINADEQUATEのパルス系列。 $\tau = \pi/(2^1J_{CC})$ 、 $\beta = 120^\circ$ 、 $G1:G2=1:2$ 、積算位相 $\psi = x$ 。(b)コヒーレンス移動経路選択。実線はNタイプ、破線はPタイプ

INADEQUATEを ^1H で検出する方法も提案されている[68-71]。INEPTを用いて ^1H 磁化で ^{13}C を増強した後、 $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$ の2量子コヒーレンスを生成、発展させる。 90° パルスで ^{13}C 逆位相横磁化に変換したのち、順位相横磁化になるまで待つてから逆INEPTで ^1H 磁化に変換、待ち時間ののち順位相 ^1H 横磁化を検出する。 ^1H 検出の問題点は ^{13}C に比べて化学シフト領域が狭いためスペクトルの分離が悪いことである。これに対して、 ^1H 検出、表示は従来の ^{13}C 表示する方法も提案されている[72,73]。

文献

- 1) L. Müller, A. Kumar, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **63**, 5490(1975).
- 2) G. Bodenhausen, R. Freeman, and D. L. Turner, *J. Chem. Phys.* **65**, 839(1976).
- 3) G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeyer, and D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **24**, 291(1976).
- 4) G. Bodenhausen, R. Freeman, G. A. Morris, and D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **28**, 17(1977).
- 5) G. Bodenhausen and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **28**, 471(1977).
- 6) G. Bodenhausen and R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 320(1978).
- 7) R. Freeman and G. A. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 684(1978).
- 8) G. A. Morris and L. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4703(1981).
- 9) A. Bax and G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **42**, 501(1981).
- 10) H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, and H. R. Loosli, *J. Magn. Reson.* **57**, 331(1984).
- 11) A. Bax, *J. Magn. Reson.* **53**, 517(1983).
- 12) J. A. Wilde and P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.* **59**, 343(1984).
- 13) J. R. Garbow, D. P. Weitekamp, and A. Pines, *Chem. Phys. Lett.* **93**, 504(1982).
- 14) W. F. Reynolds, D. W. Hughes, M. Perpich-Dumont, and R. G. Enriquez, *J. Magn. Reson.* **64**, 304(1985).
- 15) G. A. Pearson, *J. Magn. Reson.* **64**, 487(1985).
- 16) P. L. Rinaldi, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5167(1983).
- 17) C. Yu and G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6994(1983).
- 18) C. Yu and G. C. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6533(1984).
- 19) P. H. Bolton and G. Bodenhausen, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 139(1982).
- 20) P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.* **48**, 336(1982).
- 21) S. K. Sarkar and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **63**, 512(1985).
- 22) P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.* **54**, 333(1983).

- 23) A. Bax, D. G. Davis, and S. K. Sarkar, *J. Magn. Reson.* **63**, 230(1985).
- 24) H. Kogler, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **55**, 157(1983).
- 25) L. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4481(1979).
- 26) A. Bax, R. H. Griffey, and B. L. Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7188(1983).
- 27) A. Bax, R. H. Griffey, and B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **55**, 301(1983).
- 28) M. F. Summers, L. G. Marzilli, and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4285(1986).
- 29) R. E. Hurd and B. K. John, *J. Magn. Reson.* **91**, 648(1991).
- 30) A. L. Davis, J. Keeler, E. D. Laue, and D. Moskau, *J. Magn. Reson.* **98**, 207(1992).
- 31) J. Ruiz-Cabello, G. W. Vuister, C. T. W. Moonen, P. van Gelderen, J. S. Cohen, and P. C. M. van Zijl, *J. Magn. Reson.* **100**, 282(1992).
- 32) W. Willker, D. Leibfritz, R. Kerrsebaum, and W. Bermel, *Magn Reson. Chem.* **31**, 287(1993).
- 33) A. Bax and M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2093(1986).
- 34) P. L. Rinaldi and P. A. Keifer, *J. Magn. Reson. A* **108**, 259(1994).
- 35) A. A. Maudsley and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **50**, 368(1977).
- 36) A. A. Maudsley, L. Müller, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **28**, 463(1977).
- 37) G. Bodenhausen and D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 185(1980).
- 38) A. Bax, M. Ikura, L. E. Key, D. A. Torchia, and R. Tschudin, *J. Magn. Reson.* **86**, 304(1990).
- 39) V. Sklenář, M. Piotto, R. Leppik, and V. Saudek, *J. Magn. Reson. A* **102**, 241(1993).
- 40) M. Piotto, V. Saudek, and V. Sklenář, *J. Biomol. NMR* **2**, 661(1992).
- 41) S. Grzesiek and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 12593(1993).
- 42) A. G. Palmer III, J. Cavanagh, P. E. Wright, and M. Rance, *J. Magn. Reson.* **93**, 151(1991).
- 43) J. Cavanagh and M. Rance, *Ann. Rept. NMR Spectr.* **27**, 1(1993).
- 44) M. Akke, P. A. Carr, and A. G. Palmer III, *J. Magn. Reson. B* **104**, 298(1994).
- 45) J. Schleucher, M. Sattler, and C. Griesinger, *Angew. Chem.* **105**, 1518(1993).
- 46) M. Sattler, P. Schmidt, J. Schleucher, O. Schedletsky, S. J. Glaser, and C. Griesinger, *J. Magn. Reson. B* **108**, 235(1995).
- 47) M. Sattler, M. G. Schwendinger, J. Schleucher, and C. Griesinger, *J. Biomol. NMR* **5**, 11(1995).
- 48) L. E. Kay, P. Keifer, and T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10663(1992).

- 49) P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.* **62**, 143(1985).
- 50) L. Lerner and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **69**, 375(1986).
- 51) D. Brühwiler and G. Wager, *J. Magn. Reson.* **69**, 546(1986).
- 52) G. M. Clore, A. Bax, P. Wingfield, and A. M. Gronenborn, *FEBS Lett.* **238**, 17(1988).
- 53) A. M. Gronenborn, A. Bax, P. Wingfield, and G. M. Clore, *FEBS Lett.* **243**, 93(1989).
- 54) T. J. Norwood, J. Boyd, J. E. Heritage, N. Soffe, and I. D. Campbell, *J. Magn. Reson.* **87**, 488(1990).
- 55) J. Cavanagh, A. G. Palmer III, P. E. Wright, and M. Rance, *J. Magn. Reson.* **91**, 429(1991).
- 56) E. Wörgötter, G. Wagner, and K. Wüthrich, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6162(1986).
- 57) M. Kurz, P. Schmieder, and H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **30**, 1329(1991).
- 58) P. Schmieder and H. Kessler, *Biopolymers* **32**, 435(1992).
- 59) U. Wollborn and D. Leibfritz, *J. Magn. Reson.* **98**, 142 (1992).
- 60) A. Bax, R. Freeman, and S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4849(1980).
- 61) A. Bax, R. Freeman, and T. A. Frenkiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2102(1981).
- 62) A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, and M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* **43**, 478(1981).
- 63) A. Bax and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **41**, 507(1980).
- 64) T. H. Mareci and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **48**, 158(1982).
- 65) N. C. Nielsen, H. Thøgersen, and O. W. Sørensen, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11365(1995).
- 66) O. W. Sørensen, R. Freeman, T. Frenkiel, T. H. Mareci, and R. Schuck, *J. Magn. Reson.* **46**, 180(1982).
- 67) S. W. Sparks and P. D. Ellis, *J. Magn. Reson.* **62**, 1(1985).
- 68) P. J. Keller and K. E. Vogele, *J. Magn. Reson.* **68**, 389(1986).
- 69) T. K. Pratum and B. S. Moore, *J. Magn. Reson. B* **102**, 91(1993).
- 70) J. Weigelt and G. Otting, *J. Magn. Reson. A* **113**, 128(1995).
- 71) A. Meissner, D. Moskau, N. C. Nielsen, and O. W. Sørensen, *J. Magn. Reson.* **124**, 245(1997).
- 72) T. K. Pratum, *J. Magn. Reson. A* **117**, 132(1996).
- 73) T. K. Pratum, *J. Magn. Reson. B* **113**, 76(1996).

第 17 章 3 次元, 4 次元 NMR とその他

17.1 3 次元 NMR

2 次元 NMR からの当然の延長として 3 次元以上の多次元 NMR が考えられる。たんぱく質等の巨大分子の立体構造を NMR により解明しようという要求が多次元 NMR の発展を促した。同時に、コンピュータの高速化、IC メモリ、ハードディスク等の容量の増大、磁場勾配パルスを用いることによる測定時間の短縮等、ハード、ソフト両面での進展が、3 次元、4 次元 NMR を可能にした。初めに、 ^1H 共鳴のみが関与する等核 3 次元 NMR について述べ、ついで、 ^1H と ^{15}N あるいは ^1H と ^{13}C 等異なる 2 つの核が関与する 2 核 3 次元 NMR、さらに、 ^1H 、 ^{15}N 、 ^{13}C の 3 核 3 次元 NMR について述べる。

(A) 等核 3 次元 NMR

2 つの等核 2 次元 NMR を連続的に組み合わせることによって等核 3 次元 NMR になる [1-3]。最初の 2 次元 NMR の混合期以降を、続く第 2 の 2 次元 NMR で置き換えるので、2 つの発展期ができる。それらの時間変数を t_1 、 t_2 、検出期の時間変数を t_3 とし、対応するフーリエ変数を ω_1 、 ω_2 、 ω_3 とすると、スペクトルは $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ 空間の中の強度分布になる。図 17.1 に測定の時間経過を示す。

互いに相関を持つ異なる 3 個のスピンの周波数を ω_A 、 ω_B 、 ω_C とすると、3 次元 NMR には次の異なる 5 種類のピークが現れる。ここで 2 つの混合過程を m1、m2 で示す。

	m1	m2
	ω_1	ω_2 ω_3
交差ピーク	ω_A :	ω_B : ω_C
($\omega_1 = \omega_2$) 交差 対角ピーク	ω_A :	ω_A : ω_B
($\omega_2 = \omega_3$) 交差 対角ピーク	ω_A :	ω_B : ω_B
バックトランスファーピーク	ω_A :	ω_B : ω_A
対角ピーク	ω_A :	ω_A : ω_A

交差 対角ピークは異なる核への磁化移動が 1 つの混合過程でのみ起こることによって現れ、バックトランスファーピークは異なる核への磁化移動が 2 つの混合過程のいずれにおいても起こることによって出現する。 $\omega_1 = \omega_2$ の面は m2 混合過程による 2 次

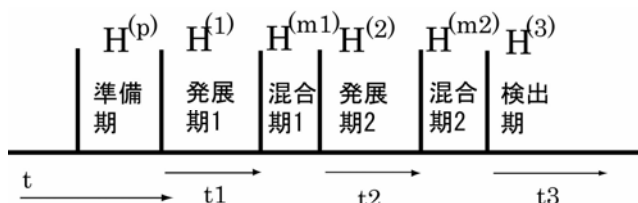


図 17.1 3次元NMR測定の時経過. $H^{(p)}$, $H^{(1)}$, $H^{(m1)}$, $H^{(2)}$, $H^{(m2)}$, および $H^{(3)}$ は, それぞれ, 準備期, 発展期1, 混合期1, 発展期2, 混合期2, および, 検出期におけるハミルトニアンである. t_1 , t_2 , t_3 は, それぞれ, 発展期1, 発展期2, 検出期の時間変数である

元 NMR, $\omega_2 = \omega_3$ の面は m1 混合過程による 2次元 NMR, $\omega_1 = \omega_3$ の面は m1, m2 混合過程によるバックトランスファー面を表す. 2つの混合過程が異なる場合が等核 3次元 NMR で特に重要である.

第1の混合過程m1がNOESYタイプで第2の混合過程m2がTOCSY (HOHAHA)タイプのNOE - TOCSY (HOHAHA) 3次元NMRの場合を考えよう. 図 17.2 にパルス系列を示す. 混合期1の τ_m 間に交差緩和による磁化移動が起こり, 混合期2のMLEV-17でJ結合による等方性混合の磁化移動が起こる. 図 17.3 に示すように, スペ

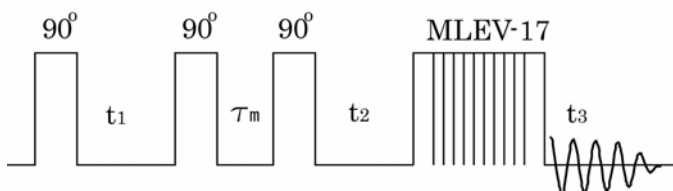


図 17.2 NOE - TOCSY (HOHAHA) 3次元 NMR 測定のパルス系列

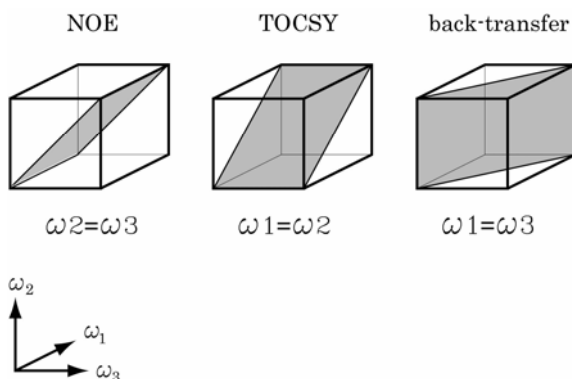


図 17.3 NOE - TOCSY (HOHAHA) 3次元NMRスペクトルの2次元断面. NOE面, $\omega_2 = \omega_3$; TOCSY面, $\omega_1 = \omega_2$; バックトランスファー面, $\omega_1 = \omega_3$

クトルの $\omega_2 = \omega_3$ の面をNOE面といい, ω_1 と $\omega_2 (= \omega_3)$ の交差ピークはNOE相関を表す. この2次元スペクトルは従来のNOESYと同じである. $\omega_1 = \omega_2$ の面をHOHAHA面といい, $\omega_2 (= \omega_1)$ と ω_3 の交差ピークはJ結合による相関を表す. これは従来のTOCSYスペクトルと同じである. $\omega_1 = \omega_3$ の面はパクトランスファー面で, ω_2 と $\omega_3 (= \omega_1)$ の交差ピークは2つの共鳴がNOEでもJ結合でも相関をもつことを示す.

(B) 2核3次元 NMR

^1H と ^{15}N あるいは ^1H と ^{13}C 等の2つの異なる核の共鳴が関与する3次元NMRである. 測定は ^{15}N あるいは ^{13}C でラベルした試料を用いて行われる.

() NOESY - HMQC

NOESYとHMQCを組み合わせたものが, NOESY - HMQC[4-6]と呼ばれる2核3次元NMRである. アミド基が ^{15}N でラベルされたたんぱく質水溶液に適用される. パルス系列を図17.4に示す. 観測帯域をアミド ^1H の共鳴領域にとり, その中心に観測周波数を設定する. 準備期の第1 $^1\text{H}90^\circ$ パルスは磁化の定常状態を作るためのもので, 各 t_1

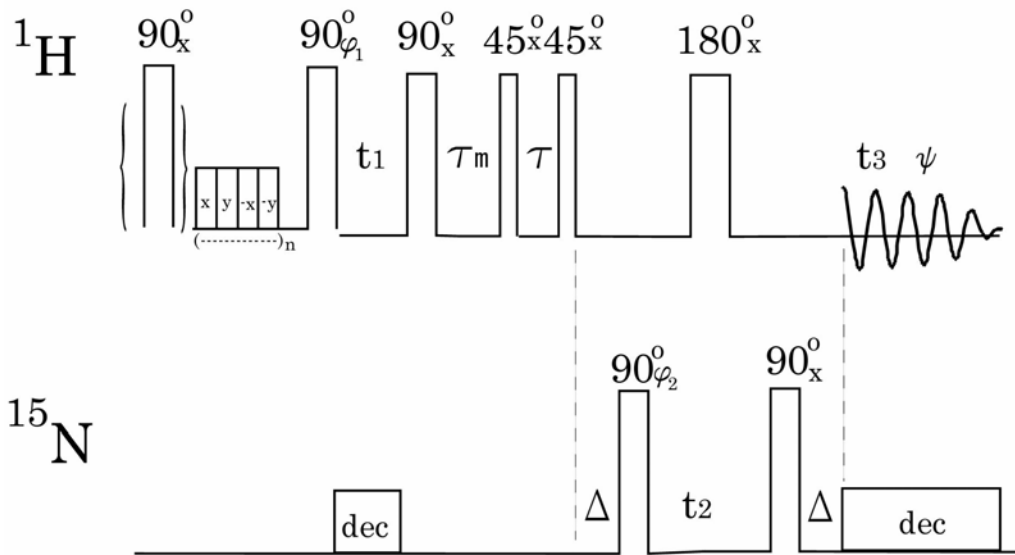


図 17.4 NOESY - HMQCのパルス系列. アミド ^1H 領域を観測周波数帯域とし, 観測周波数をその中心に設定. サイドバンドを利用したオフセット DANTE で水を飽和させる. パルス位相 $\phi_1 = x, y, -x, -y$; $\phi_2 = 4(x), 4(-x)$; 積算 $\phi = 2(x), 4(-x), 2(x)$. データは奇数番目と偶数番目を交互に別々に保存する. ω_2 軸の QD のために ϕ_2 を 90° 増加して繰り返す. 第 1 のパルスは各新しい t_1 の最初のスキャンにのみ適用する. Δ は T_2 緩和を考慮して $2\pi/2^1 J_{\text{NH}}$ より僅かに小さく設定する. $45^\circ - \tau - 45^\circ$ パルスは水の信号を消すための jump-and-return パルス ($\tau \approx 2\pi / (2\delta_{\text{H}_2\text{O}})$). dec は ^{15}N のデカップリングで, WALTZ-16 あるいは GARP が用いられる

の最初にのみ加える。次の弱い $x, y, -x, -y$ パルスはサイドバンドを利用したオフレンジの DANTE パルスで、水の信号を飽和するためのものである。発展期 1 (t_1) で各プロトンの共鳴周波数を記憶する。この間 ^{15}N を WALTZ 等により広帯域デカップルして、 ^{15}N との J 結合による時間発展を除く。発展期 1 直後の $^1\text{H}90^\circ$ パルスで ^1H 縦磁化を作る。混合時間 τ_m 間にこのプロトン ($\omega_1 = \omega_{\text{H}}$) から NH プロトン ($\omega_3 = \omega_{\text{NH}}$) へ NOE による磁化移動を行う。混合時間の中にホモスプイルパルスを加えて、干渉性の磁化移動を阻止する。 $45^\circ - \tau - 45^\circ$ パルスで横磁化を作り、 $\Delta (2\pi/(2J_{\text{NH}}))$ 時間待った後、 $^{15}\text{N}90^\circ$ パルスで NH プロトンからそれに直接結合している ^{15}N へ磁化移動を行う。 $45^\circ - \tau - 45^\circ$ パルス ($\tau \approx 2\pi/(2\delta_{\text{H}_2\text{O}})$, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ は観測周波数から測った水の共鳴周波数) は水の信号を励起しない jump-and-return パルスである。発展期 2 (t_2) で ^{15}N を時間発展させる。発展期 2 の中央に $^1\text{H}180^\circ$ パルスを印加し、 ^1H との J 結合をデカップルする。最後の $^{15}\text{N}90^\circ$ パルスで、 ^{15}N 周波数 ($\omega_2 = \omega_{\text{N}}$) でラベルされた ^{15}N 磁化をそれに直接結合している ^1H (アミドプロトン) の逆位相横磁化に変換する。さらに Δ 時間待って順位相横磁化になってから、 ^{15}N を GARP 等で広帯域デカップルして、アミド ^1H を検出する ($\omega_3 = \omega_{\text{NH}}$)。ピークは ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) = ($\omega_{\text{H}}, \omega_{\text{N}}, \omega_{\text{NH}}$) に現れる。(ω_1, ω_3) 平面への投影は NH プロトンとの間の通常の NOESY ピークと同じであるが、 ω_2 軸としてアミドの ^{15}N の周波数軸 (ω_{N}) を導入することで分離を良くしている。この 3 次元 NMR は ^{15}N で編集された NOESY (3D ^{15}N -edited NOESY) とも言われる。

NOE と HMQC の順序を入れ替えた HMQC - NOESY の実験も可能である [7]。しかし、たんぱく質水溶液試料のアミド ^1H の NOE を調べる場合には、NOESY - HMQC の方が望ましい。なぜならば、HMQC - NOESY ではすべての ^1H を観測するので、水の大きな信号がたんぱく質からの小さな信号を覆い隠すのに対して、NOESY - HMQC ではアミド ^1H のみを観測するので、水の共鳴を観測域外に排除することができるからである。

() TOCSY (HOHAHA) - HMQC

TOCSY (HOHAHA) と HMQC を組み合わせたものが TOCSY (HOHAHA) - HMQC である [4]。パルス系列を図 17.5 に示す。準備期および発展期 1 は NOESY - HMQC と同じである。TOCSY のための混合期 1 は y 方向のトリムパルスで始まる。横磁化を y 成分のみにして直ちに $90^\circ x$ パルスを加えるので磁化は z 方向を向く。8ms 程度の待ち時間において WALTZ-16 で 30ms 程度等方性混合を行う。再び待ち時間において $90^\circ x$ パルスで y 磁化を作る。WALTZ-16 の前後においた待ち時間は回転系の NOE の効果を補償するためである。HMQC 部分以降は NOESY - HMQC と同じである。

前節と同様、 ^{15}N で一様にラベルされたたんぱく質水溶液試料に適用される。 α プロ

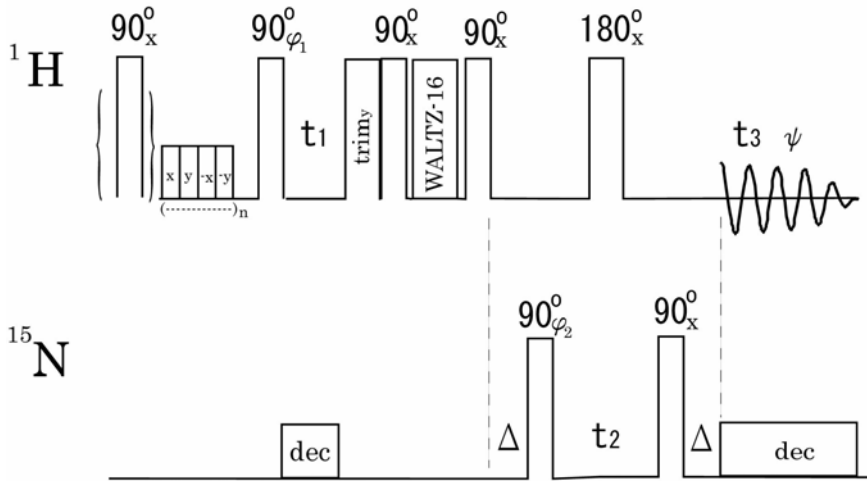


図 17.5 TOCSY (HOHAHA) - HMQCの脉冲系列. ^1H 周波数はアミドプロトン領域の中心に設定. 水をオフセット DANTE で飽和する. 脉冲位相 $\phi_1 = x, y, -x, -y$; $\phi_2 = 4(x), 4(-x)$; 積算 $\varphi = 2(x), 4(-x), 2(x)$. データは奇数番目と偶数番目を交互に別々に保存する. ω_2 軸の QDのために 90° 増加して繰り返す. 第 1 の脉冲は各新しい t_1 の最初のスキャンにのみ適用する. t_1 のあとの 90° パルスの前にトリムパルスをおく. Δ は T_2 緩和を考慮して $2\pi/(2J_{\text{NH}})$ より僅かに小さく設定する. dec は ^{15}N のデカップリング, WALTZ-16 あるいは GARP が用いられる

トンあるいは β プロトンと N 結合のネットワークで結ばれている NHプロトンとの交差ピークをアミド基の ^{15}N 化学シフトで区別するので, 2次元 TOCSY で重なり合っているアミドの交差ピークを分離するのに有効である.

() NOESY - HSQC と TOCSY - HSQC

前節に述べた NOESY - HMQC 脉冲系列の HMQC 部分に HSQC を用いると NOESY - HSQC になる[8,9]. 図 17.6 は NOE と磁場勾配パルスでコヒーレンス移動経路を選択する感度増強 HSQC を組み合わせた PFG - NOESY - HSQC の脉冲系列である[10]. 発展期 1 でラベルした ^1H と NOE で結ばれた NHプロトンの磁化を ^{15}N に移動し, これを発展期 2 で時間発展させ, 感度増強 HSQC で ^1H 磁化にして観測する. t_1 の QD は States-TPPI で行う. 磁場勾配パルス $G1+G2 = \pm(\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}})$ で N タイプ, P タイプを選択する. $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (\omega_{\text{H}}, \omega_{\text{N}}, \omega_{\text{NH}})$ にピークを示す.

() HCCH

^{13}C で一様にラベルされた試料では, $^1J_{\text{CH}}$ と $^1J_{\text{CC}}$ で次々につないで 3 結合離れた ^1H を結びつける HCCH (あるいは HCCH - COSY) と呼ばれる 2 核 3 次元 NMR が可能である[11,12]. これを用いると $^3J_{\text{HH}}$ が 0 の場合でもビシナルプロトンを結びつけることが可

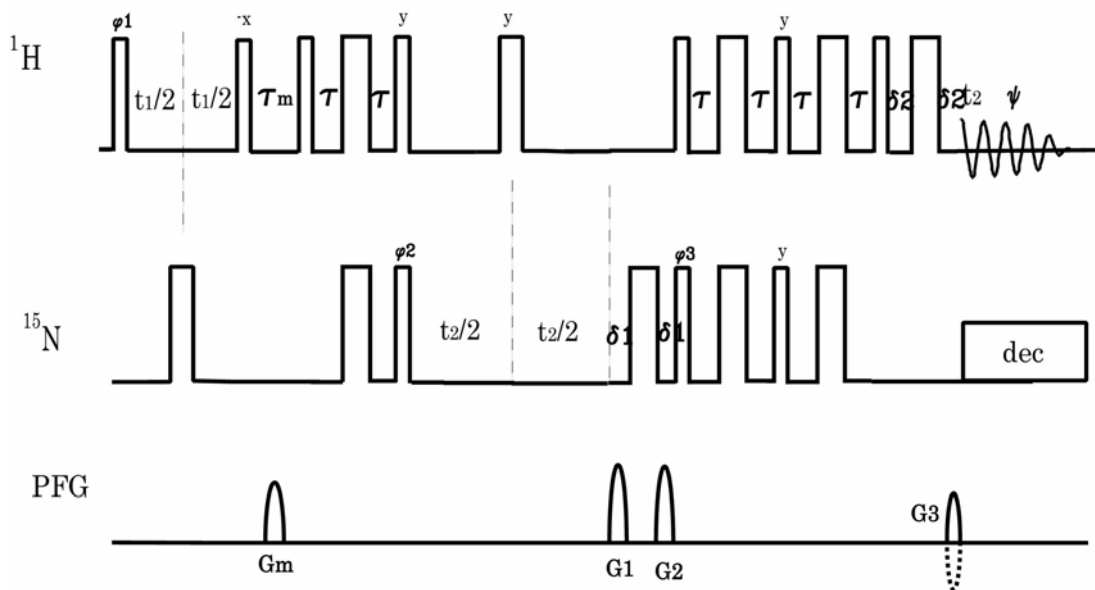


図 17.6 PFG - NOESY - HSQC のパルス系列．感度増強 HSQC を用いている．幅の狭いパルスは 90° パルス，広いパルスは 180° パルス，特に示す以外位相は x である．パルス位相 $\phi_1 = 2(x, y)$; $\phi_2 = 2(y)$, $2(-y)$; 積算 $\phi = y, 2(-y), y$ ． t_1 の QD を States-TPPI で行う．位相 ϕ_1 を t_1 の増加ごとに 180° 変える．磁場勾配パルス $G1 + G2 = \pm(\gamma_H/\gamma_N)G3$ で HSQC 部分の N タイプ，P タイプを選択する．dec は ^{15}N のデカップリング

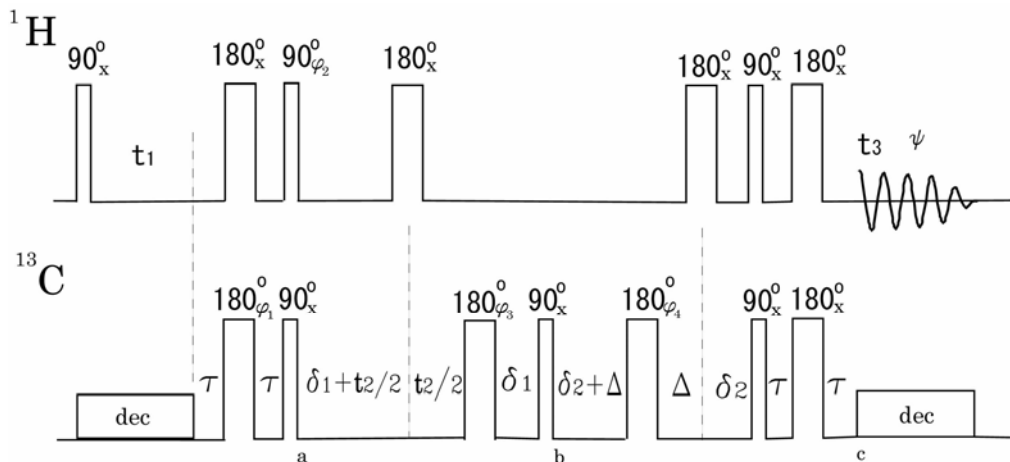


図 17.7 HCCH のパルス系列．待ち時間 $\tau = 2\pi/(4^1J_{\text{CH}})$ ， $\delta_1 = \delta_2 = 2\pi/(4^1J_{\text{CH}})$ ， $\Delta + \delta_2 = 2\pi/(8^1J_{\text{CC}})$ ．パルス位相 $\phi_1 = 16(x), 16(-x)$; $\phi_2 = y, -y$; $\phi_3 = 2(x), 2(y), 2(-x), 2(-y)$; $\phi_4 = 8(x), 8(y)$; 積算 $\phi = 2(x, -x, -x, x), 2(-x, x, x, -x)$ ． t_1 と t_2 の QD を States-TPPI で行う． ^1H および ^{13}C の最初の 90° パルスの位相をそれぞれ x, y と変え， t_1, t_2 の増加ごとにそれらの位相と積算位相を 180° 変える．dec は ^{13}C のデカップリング

能で、かつビシナルプロトンに直接結合している¹³Cも識別できる。パルス系列を図 17.7 に示す。

H₁ - C₁ - C₂ - H₂のスピン系について説明しよう。隣接する核間にもみ J 結合があり、H₁ - C₂とH₂ - C₂間の J 結合は同じで $^1J_{CH}$ 、C₁ - C₂間の J 結合を $^1J_{CC}$ とする。また、¹HスピンをIで、¹³CスピンをSで表す。

発展期 1 (t_1) で¹H横磁化を時間発展させ、共鳴周波数を記憶する。この間、¹³Cの広帯域デカップリングで¹³Cとの結合を取り除く。続いてINEPT ($\tau = 2\pi/(4^1J_{CH})$) で¹H (H₁) 横磁化をそれ (H₁) に直接結合している¹³C (C₁) に磁化移動し、H₁に対して逆位相の¹³C (C₁) 横磁化を作る。図 17.7 のa点での密度行列の必要な部分は

$$-\gamma_H \cos(\omega_{H1} t_1) 2I_{1z}S_{1y} - \gamma_H \cos(\omega_{H2} t_1) 2I_{2z}S_{2y}$$

となる。これは発展期 2 (t_2) で¹³Cの化学シフトおよび $^1J_{CC}$ で時間発展する。¹Hとの結合は $t_2 + 2\delta_1$ ($2\delta_1 = 2\pi/(2^1J_{CH})$) の中央に挿入した¹H180°パルスでデカップルされる。 $t_2 + 2\delta_1$ 後の¹³C180°パルスは 2 t_1 時間間の¹³C化学シフトによる時間発展を再結像する。 $t_2 + 2\delta_1$ 後に加えた¹³C90°パルスにより、 $^1J_{CC}$ で結ばれた隣接¹³Cへ磁化を移す。b点での密度行列の交差ピークに関する部分は

$$\begin{aligned} &-\gamma_H \cos(\omega_{H2} t_1) \cos(\omega_{C2} t_2) \sin[\pi (2 \delta_1 + t_2)^1J_{CC}] 2S_{1y}S_{2z} \\ &-\gamma_H \cos(\omega_{H1} t_1) \cos(\omega_{C1} t_2) \sin[\pi (2 \delta_1 + t_2)^1J_{CC}] 2S_{1z}S_{2y} \end{aligned}$$

となり、逆位相の¹³C横磁化が現れる。待ち時間を $\delta_2 = 2\pi/(4^1J_{CH})$ 、 $\delta_2 + \Delta = 2\pi/(4^1J_{CC})$ と選んで、 $\delta_2 + \Delta - 180^\circ(^{13}C) - \Delta - 180^\circ(^1H) - \delta_2$ で互いの¹³Cに対して順位相、¹Hに対して逆位相の¹³C横磁化にする。最後に、 $90^\circ(^1H, ^{13}C) - \tau - 180^\circ(^1H, ^{13}C) - \tau$ で¹³C横磁化から¹Hへ磁化移動し、¹³Cに対して順位相の¹H横磁化になってから¹³Cを広帯域デカップルして、¹HのFIDを観測する。FID検出時c点での密度行列は

$$\begin{aligned} &\gamma_H \cos(\omega_{H2} t_1) \cos(\omega_{C2} t_2) \sin[\pi (2 \delta_1 + t_2)^1J_{CC}] I_{1x} \\ &+ \gamma_H \cos(\omega_{H1} t_1) \cos(\omega_{C1} t_2) \sin[\pi (2 \delta_1 + t_2)^1J_{CC}] I_{2x} \end{aligned}$$

となる。 $\delta_2 + \Delta$ を $2\pi/(4^1J_{CC})$ としたが、実際にはC₂にさらにCがつながってC₁ - C₂ - C₃ - となっている場合、 $\delta_2 + \Delta$ の最適値は $2\pi/(8^1J_{CC})$ となる。

要約すると、発展期 1 (t_1) で ω_{H1} の周波数でラベルされたH₁スピンのC₁スピンの磁化移動し、これが発展期 2 (t_2) で $\omega_{C1} \pm ^1J_{CC}/2$ の周波数で時間発展したのち、C₂に磁化移動し、さらにH₂に磁化移動して検出期 (t_3) で ω_{H2} の周波数を観測する。

ω_1 軸は¹H軸で、 ω_2 軸はその¹Hに直接結合している¹³Cの軸、そして ω_3 軸はビシナル¹Hの軸である。これはCOSYの2つのプロトン周波数軸にもう1つ¹³C周波数軸を加えたこ

と同じである。 ^1H に直接結合している ^{13}C の周波数で選別することにより, COSYでは重なり合っている交差ピークを分離して観測できる。また, COSYでは2つのプロトンの二面体角が 90° に近いと, $^3J_{\text{HH}}$ が小さいため交差ピークが現れない場合があるが, 1結合の $^1J_{\text{CH}}$ 結合定数はコンホメーションによってほとんど変わらないので, HCCHの ω_1 ω_3 面上の交差ピークは消失することがない。

$t_2+2\delta_1$ 時間後の ^{13}C 混合 180° パルスを等方性混合パルス系列 (DIPSI) で置き換えた HCCH-TOCSYも提案されている[13]。

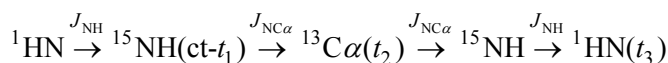
(C) 3核3次元 NMR

全ての窒素と炭素を ^{15}N および ^{13}C でエンリッチしたたんぱく質が得られるようになって, 3つの核 ^1H , ^{15}N , ^{13}C の共鳴が関与する色々な3次元NMRが登場した。伊倉らは HNCO, HNCA, HCA(CO)Nなどと名付けられた3核3次元NMRによるたんぱく質のスペクトル帰属法を示した[14,15]。これらは直接結合している核間の結合, $^1J_{\text{NH}}$, $^1J_{\text{NC}}$, $^1J_{\text{NCO}}$, $^1J_{\text{C-CO}}$, $^1J_{\text{CH}}$, $^1J_{\text{CC}}$, および, 化学結合2結合離れた核間の結合 $^2J_{\text{NC}}$ を利用する。パルス系列の名前は共鳴に関与する核で示す。括弧は直接観測しないが, 磁化移動で中継する核(基)を示す。いくつかの3核3次元NMRについて述べる。

() HNCA

これは同一残基内のアミド水素, アミド窒素と C_α , さらに, 1つ手前の残基の C_α を識別するものである[14,15]。図 17. 8 は t_1 発展に定時間法を用いたHNCAのパルス系列を示したものである[16]。 C_α とCOの共鳴領域は 100ppm以上離れているので, あたかも異なる核種のように2つの異なるチャンネルで励起する。

^1H , $^{13}\text{C}_\alpha$, ^{13}CO , ^{15}N の励起周波数はそれぞれ, 7.5ppm, 48ppm, 175ppm, 116ppm 近傍に設定する。下にコヒーレンスの移動経路を簡単に示す。矢印の上に関与する J 結合を, 括弧の中に発展期の時間変数を示す。ctは発展期が一定時間間隔であることを表す。



INEPTでアミド ^1H の磁化をアミド ^{15}N へ移す。ここで, i 番目の残基のアミド ^1H , アミド ^{15}N , カルボニル ^{13}C , ^1H , ^{13}C 等のスピ演算子を H_i^{N} , N_i , C_i , H_i^α , C_i^α 等で表すと, 図 17. 8 のa 時点での密度行列は

$$\sigma(a) = \gamma_{\text{H}} H_{iy}^{\text{N}} \cos(^1J_{\text{NH}}\tau) - \gamma_{\text{H}} 2H_{iz}^{\text{N}} N_{iy} \sin(^1J_{\text{NH}}\tau) \quad (17.1.1)$$

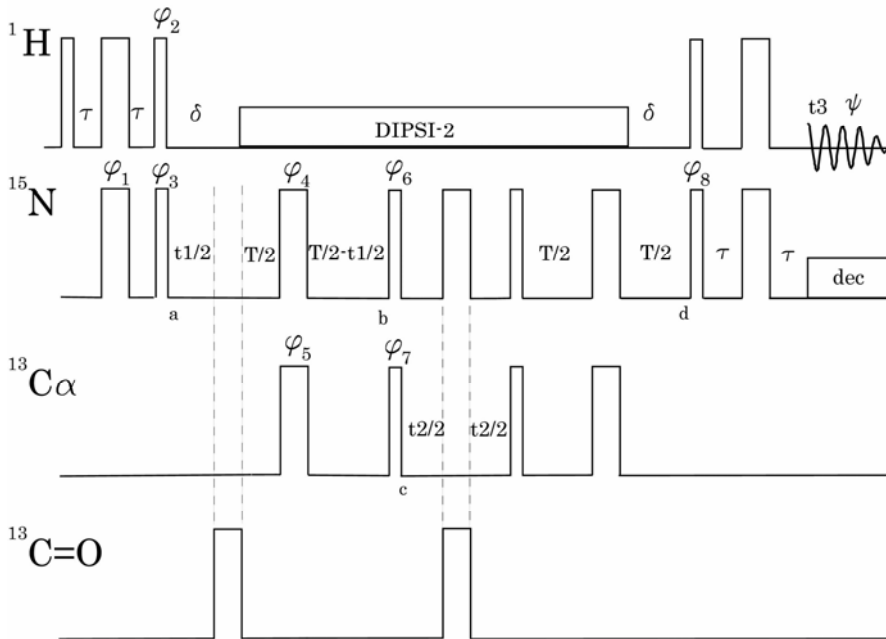


図 17.8 t_1 発展に定時間法を用いたHNCAのパルス系列．幅の狭いパルスは 90° パルス，広いパルスは 180° ，特に示す以外位相は x ． $\tau = 2\pi/(4^1J_{\text{NH}})$ ， 2.25ms ． $\delta = 2\pi/(2^1J_{\text{NH}})$ ， $T = 27\text{ms}$ ．パルス位相 $\phi_1 = x, -x$ ； $\phi_2 = y, -y$ ； $\phi_3 = x$ ； $\phi_4 = 4(x), 4(y), 4(-x), 4(-y)$ ； $\phi_5 = 16(x), 16(-x)$ ； $\phi_6 = 16(y), 16(-y)$ ； $\phi_7 = x, x, -x, -x$ ； $\phi_8 = y$ ，積算位相 $\phi = 2(x), 4(-x), 2(x)$ ． t_1 と t_2 のQDを行うためにそれぞれ位相 ϕ_3 と位相 ϕ_7 ，および積算位相をStates-TPPIに従って変える．decは ^{15}N のデカップリング

$\tau = 2\pi/(4^1J_{\text{NH}})$ に選ぶと（実際には緩和を考慮して理論値よりわずかに小さく設定する）第1項は消え， ^1H に対して逆位相の ^{15}N 横磁化が残る．待ち時間 $\delta = 2\pi/(2^1J_{\text{NH}})$ 後， ^{15}N 横磁化が ^1H に対して順位相になってから ^1H をデカップルする．カルボニル炭素との結合も $\text{CO}180^\circ$ パルスでデカップルする．磁化移動したアミド ^{15}N の横磁化は発展期1で時間発展する． ^1H デカップル中の ^{15}N 横磁化はa時点で x 磁化のように振舞う．簡単のために， $^2J_{\text{NC}}$ を無視すると，b時点において，Cスピンの $1/2$ の ^{15}N 横磁化の位相は

$$\phi_+ = -\omega_{\text{N}}t_1 - ^1J_{\text{NC}\alpha}T/2$$

となり，Cスピンの $-1/2$ の位相は

$$\phi_- = -\omega_{\text{N}}t_1 + ^1J_{\text{NC}\alpha}T/2$$

となるので， ^{15}N の化学シフトのみで時間発展 (t_1) して， $\omega_1 = \omega_{\text{N}}$ が識別される． J 結合による時間発展は時間 T に依存する一定の位相を与える． $T = 2\pi/^1J_{\text{NC}\alpha}$ で再結像がおり， $T = \pi/^1J_{\text{NC}\alpha}$ で逆位相磁化になる．

積演算子法による計算を行うと，b時点における密度行列は

$$\begin{aligned}
\sigma(b) = & N_{ix} \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& + N_{iy} \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1) \\
& - 2N_{ix} C_{iz}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1) \\
& + 2N_{iy} C_{iz}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& - 2N_{ix} C_{i-1z}^\alpha \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1) \\
& + 2N_{iy} C_{i-1z}^\alpha \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& - 4N_{ix} C_{iz}^\alpha C_{i-1z}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& - 4N_{iy} C_{iz}^\alpha C_{i-1z}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1)
\end{aligned}
\tag{17.1.2}$$

となり, ^{15}N 横磁化には同一残基と1つ手前の残基のC に対して逆位相の成分が現れる. ここで $^{15}\text{N}90^\circ_y$ パルスとC 90°_x パルスを加え, これらを ^{15}N に対して逆位相のC 横磁化に変換する. 最適な変換は $\sin(^1J_{NC\alpha}T/2)\cos(^2J_{NC\alpha}T/2)$ および $\cos(^1J_{NC\alpha}T/2)\sin(^2J_{NC\alpha}T/2)$ を最大にする T で起こる. $^1J_{NC} / 2\pi = 11\text{Hz}$, $^2J_{NC} / 2\pi = -7\text{Hz}$ 程度なので, 実際には T を20-30msに選ぶと同一残基のC と同時に1つ手前の残基のC も励起される.

^{15}N の発展期に定時間法を用いた理由は, (1) C に対して逆位相の横磁化を作るための待ち時間 (T) の中に t_1 の時間発展をおくことによって, ^{15}N の横磁化の時間発展が短縮され, 緩和による減衰が軽減し感度が向上する, (2) 定時間法では ^{15}N の横磁化は t_1 とともに減衰しないので, t_1 に対して鏡映線形予測 (mirror image linear prediction) が適用できて, ω_1 軸方向の分解能が向上するためである.

c 時点における密度行列は

$$\begin{aligned}
\sigma(c) = & N_{ix} \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& + N_{iz} \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1) \\
& + 2N_{ix} C_{iy}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1) \\
& - 2N_{iz} C_{iy}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \cos(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& + 2N_{ix} C_{i-1y}^\alpha \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1) \\
& - 2N_{iz} C_{i-1y}^\alpha \cos(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& - 4N_{ix} C_{iy}^\alpha C_{i-1y}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \sin(\omega_N t_1) \\
& - 4N_{iz} C_{iy}^\alpha C_{i-1y}^\alpha \sin(^1J_{NC\alpha}T/2) \sin(^2J_{NC\alpha}T/2) \cos(\omega_N t_1)
\end{aligned}
\tag{17.1.3}$$

となり, 第4項と第6項がそれぞれ同一残基と1つ手前の残基の ^{15}N に対して逆位相のC 横磁化である. 発展期2 (t_2) でこれを時間発展させる. 発展期の中央に ^{15}N とCOに

180°パルスを加えデカップルしているので, C の化学シフトが $\omega_2 = \omega_{C\alpha}$ と識別される. ただし, C との J 結合による分裂が起らないように, t_2 の最大値を $2\pi/(2^1J_{CC})$ 以下に制限する.

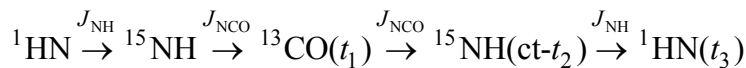
発展期2の後, C と ^{15}N に逆INEPTパルスを加え, d時点でC に対して順位相の ^{15}N 横磁化にする. $\delta = 2\pi/(2^1J_{\text{NH}})$ 時間前に ^1H デカップルを停止するので, ^1H に対して逆位相の ^{15}N 横磁化になる. ついで ^{15}N と ^1H に逆INEPTパルスを加え, ^{15}N に対して順位相の ^1H 横磁化にし, ^{15}N をデカップルして観測する ($\omega_1 = \omega_{\text{H}^1\text{N}}$). t_1 と t_2 のQDを行うためにそれぞれ位相 ϕ_3 と位相 ϕ_7 をStates-TPPI法に従って変える. 不要な水の信号は積算位相を $\varphi=2(x), 4(-x), 2(x)$ と変えることによって消去している.

スペクトルは $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (\omega_{\text{N}}, \omega_{C\alpha}, \omega_{\text{H}^1\text{N}})$ に相関ピークを示す. ω_2 軸に現れる C_α は着目するアミドと同一残基の C_α の他に1つ手前の残基の C_α も含まれる. このパルス系列では, 磁化は最初アミド ^1H から出発してアミド ^{15}N に移り, 続いて C_α に移動した後, 逆転してアミド ^{15}N からアミド ^1H に戻る. これを出戻り型(out-and-back)のパルス系列と言う.

最初に報告されたHNCAのパルス系列はここで述べたパルス系列といくつかの点で異なる. (1) 発展期1が通常的时间発展で, 逆位相の横磁化を作るために別に待ち時間が必要である. そのために磁化の減衰が大きくなる. (2) 発展期2ではアミド ^1H , アミド ^{15}N , および $^{13}\text{C}_\alpha$ の3スピンコヒーレンスが時間発展する. (3) ^1H の広帯域デカップルが行われない.

() HNCO

これは1つの残基のアミド水素, アミド窒素, および, 1つ手前の残基のCOを識別するものである[14-17]. ()で述べたHNCAのパルス系列の C_α とCOを入れ替えることで, HNCOのパルス系列が得られる. ここでは図 17. 9 に示した磁場勾配パルスを利用する感度増強のHNCOのパルス系列について述べる[17]. 下にコヒーレンスの移動経路を示す.



^1H 磁化をINEPTで ^{15}N に移す. さらに $T (= 2\pi/(2^1J_{\text{NCO}}))$, 実際には緩和による減衰を考慮して $= 2\pi/(3^1J_{\text{NCO}})$ 程度)時間待つて ^{15}N 横磁化がCOに対して逆位相にな

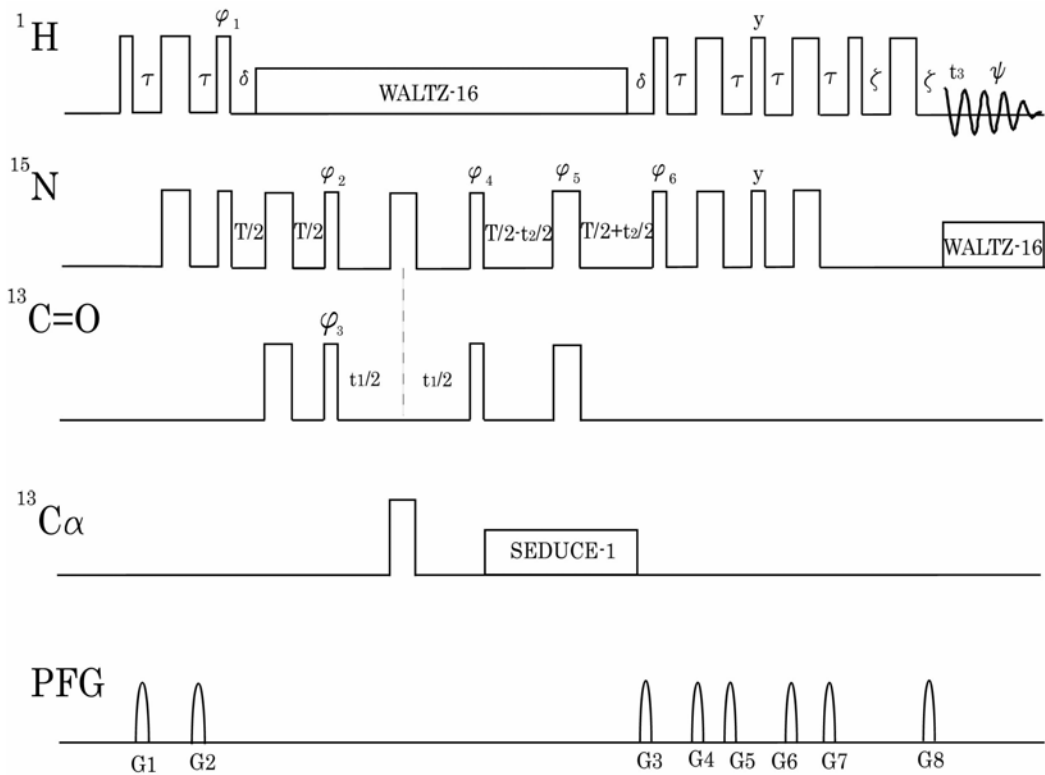


図 17. 9 磁場勾配パルスを用いた感度増強HNCOのパルス系列．幅の狭いパルスは 90° パルス，広いパルスは 180° ，特に示す以外位相は x ． $\tau = 2\pi/(4^1J_{\text{HN}})$ ， 2.25ms ． $\delta = 2\pi/(2^1J_{\text{NH}})$ ， $T = 24.8\text{ms}$ ．パルス位相 $\phi_1 = y, -y$ ； $\phi_2 = x, -x$ ； $\phi_3 = 2(x), 2(-x)$ ； $\phi_4 = x$ ； $\phi_5 = 4(x), 4(y), 4(-x), 4(-y)$ ； $\phi_6 = x, -x$ ；積算位相 $\varphi = 2(x), 4(-x), 2(x)$ ． $G1 = G2 = G4 = G5 = G6 = G7 = 500\mu\text{s}, 0.05\text{T/m}$ ． $G3 = 0.3\text{T/m}, 2.5\text{ms}$ ， $G8 = \pm 0.291\text{T/m}, 0.25\text{ms}$ ． ζ は $G8$ の作動時間程度．各 t_2 に対して $G8$ と ϕ_6 の符号を \pm にしてFIDを取得し，別々のメモリーに保存する． t_2 の増加ごとに ϕ_4 の符号と積算位相を逆転する

ってから， ^{15}N ， CO に 90° パルスを印加して ^{15}N から CO へ磁化を移す．発展期 1 (t_1) で CO 横磁化を時間発展させる ($\omega_1 = \omega_{\text{CO}}$)．発展期 1 の中央に ^{15}N と $\text{C}\alpha$ に 180° パルスを加え，これらとの結合をデカップルしている．発展期 1 の後に ^{15}N と CO に 90° パルスを加えて， CO 磁化を ^{15}N へ戻し，発展期 2 (t_2) で時間発展させる ($\omega_2 = \omega_{\text{N}}$)．発展期 2 は時間間隔 $T (= 2\pi/(2^1J_{\text{NCO}}))$ の定時間で，発展期 2 の最後には ^{15}N 横磁化は CO に対して順位相になる．この間， SEDUCE-1 で $\text{C}\alpha$ 領域のみを選択的にデカップルする． ^1H は WALTZ-16 でデカップルされるが，前述の HNCA と同様，逆 INEPT 前

$\delta = 2\pi/(2^1J_{NH})$ 時間にデカップルを停止するので, 1H に対して逆位相の ^{15}N 横磁化になる. これを 1H および $^{15}N90^\circ$ パルスで 1H 横磁化にする. それ以降は感度増強モードのHSQCと同じである. G1 とG2, G4 とG5, およびG6 とG7 はパルスの不完全性から生ずる不要なコヒーレンスを消去する磁場勾配パルスである. コヒーレンス移動経路の選択はG3 とG8 で行われる. $G3/G8 = \gamma_H/\gamma_N$ とすることで, 必要なコヒーレンスのみが再結像され, 不要な水の信号は再結像されないで消える. 磁場勾配パルスによるコヒーレンス移動経路選択は検出器に大きな水の信号が入らないので, 水の信号消去に極めて有効である. 各 t_2 でG8 および ϕ_6 の符号を+ - にして, NタイプおよびPタイプのデータを取得する. スペクトルは $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (\omega_{CO}, \omega_N, \omega_{HN})$ に相関ピークを示す.

() HCA(CO)N

HCA(CO)Nはたんぱく質の同じ残基の H_α, C_α , および, CO炭素を介してつながる次の残基のアミド窒素を関連づけるものである[14,15,18,19]. 図 17. 10 にHCA(CO)Nのパルス系列を示す[20]. この実験はアミド 1H の共鳴に関係しないので, D_2O 溶液で行われる. 1H の励起周波数を 4.7ppmに設定する. 下にコヒーレンスの移動経路を示す.



INEPTで 1H の磁化をこの 1H と直接結合している ^{13}C に移す ($\tau = 2\pi/(4^1J_{CH})$). この時点では H_α から C_α への磁化移動のほかに, H_β から C_β への磁化移動も起こる. しかし, さらにCOを経てNDへ磁化移動するものを選択するので, H_α から C_α への磁化移動のみを考える. 図 17. 10 のa 時点での密度行列は

$$\sigma(a) = -2H_{iz}^N C_{iy}^\alpha$$

である. 一定時間間隔 T の発展期 1 (t_1) で $^{13}C\alpha$ 横磁化を時間発展させて周波数を識別する ($\omega_1 = \omega_{C\alpha}$). $^{13}C_\alpha$ は $^1H_\alpha, ^{13}C_\beta, ^{13}CO, ^{15}N$ と結合しているが, それぞれに 180° パルスを加え, デカップルする. b 時点での密度行列は

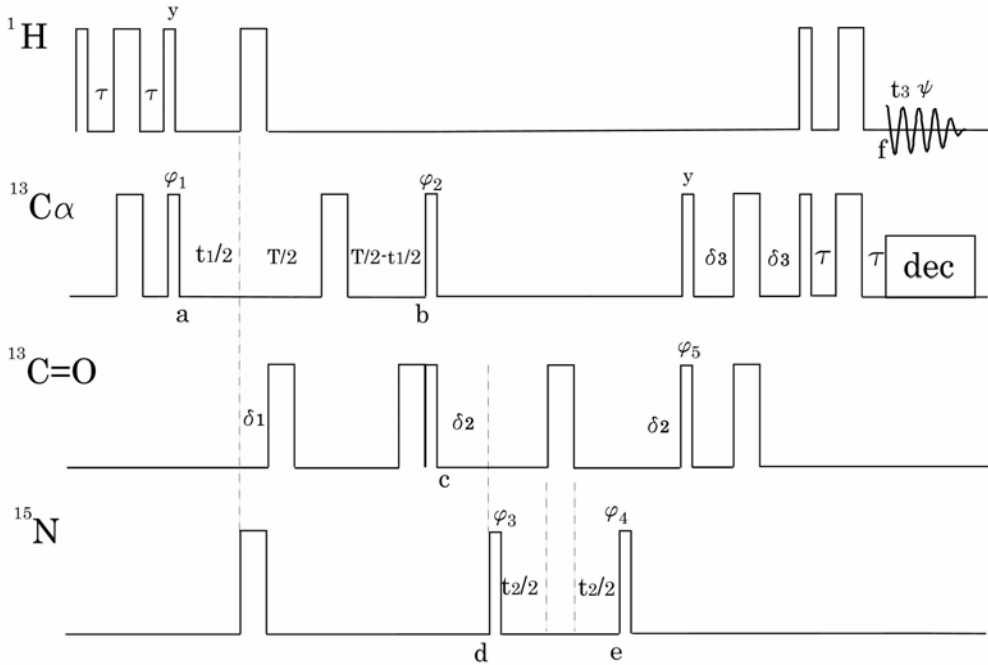


図 17.10 HCA(CO)N のパルス系列. 幅の狭いパルスは 90° パルス, 広いパルスは 180° , 特に示す以外位相は x . $\tau = 2\pi/(4^1J_{CH})$, $\delta_1 = 2\pi/(4^1J_{C\alpha C'})$, $\delta_2 = 2\pi/(3^1J_{NC'})$, $\delta_3 = 2\pi/(3^1J_{C\alpha C'})$, $T = 2\pi/{}^1J_{C\alpha C\beta}$. パルス位相 $\phi_1 = x$; $\phi_2 = 4(y), 4(-y)$; $\phi_3 = x, -x$; $\phi_4 = 8(x), 8(-x)$; $\phi_5 = 2(x), 2(-x)$; 積算位相 $\varphi = x, -x, -x, x, 2(-x, x, x, -x), x, -x, -x, x$. t_1 と t_2 の QD を行うために, 位相 ϕ_1 , ϕ_3 と積算位相を States-TPPI に従って変える

$$\begin{aligned}
 \sigma(b) = & -2H_{iz}^\alpha C_{ix}^\alpha \cos({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \cos({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \sin(\omega_{C\alpha}t_1) \\
 & -2H_{iz}^\alpha C_{iy}^\alpha \cos({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \cos({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \cos(\omega_{C\alpha}t_1) \\
 & +4H_{iz}^\alpha C_{ix}' C_{iz}^\alpha \sin({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \cos({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \cos(\omega_{C\alpha}t_1) \\
 & -4H_{iz}^\alpha C_{iy}' C_{iz}^\alpha \sin({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \cos({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \sin(\omega_{C\alpha}t_1) \\
 & +4H_{iz}^\alpha C_{ix}' C_{iz}^\beta \cos({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \sin({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \cos(\omega_{C\alpha}t_1) \\
 & -4H_{iz}^\alpha C_{iy}' C_{iz}^\beta \cos({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \sin({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \sin(\omega_{C\alpha}t_1) \\
 & +8H_{iz}^\alpha C_{ix}' C_{iz}^\beta \sin({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \sin({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \sin(\omega_{C\alpha}t_1) \\
 & +8H_{iz}^\alpha C_{iy}' C_{iz}^\beta \sin({}^1J_{C\alpha C'}\delta_1) \sin({}^1J_{C\alpha C\beta}T/2) \cos(\omega_{C\alpha}t_1)
 \end{aligned}$$

(17.1.4)

となる. $T = 2\pi/{}^1J_{C\alpha C\beta}$ とすると, ${}^{13}C_\alpha$ 横磁化は C_β に対して順位相になる. また, $\delta_1 = \pi/(2^1J_{C\alpha C'})$ として, ${}^{13}C_\alpha$ 横磁化を CO に対して逆位相にそろえ, CO への磁化移動の

準備をする．したがって，b時点での密度行列は

$$\sigma(b) = -4 H_{iz}^{\alpha} C_{ix}^{\alpha} C'_{iz} \cos(\omega_{C\alpha} t_1) + 4 H_{iz}^{\alpha} C_{iy}^{\alpha} C'_{iz} \sin(\omega_{C\alpha} t_1)$$

となる．

COの共鳴は C_{α} 共鳴から 100ppm程度離れているので，CO180°パルスは， C_{α} を励起しない．しかし，このCO180°パルスは C_{α} 共鳴にプロッホジージェルト効果をもたらし， C_{α} 共鳴の位相のずれとなって現れる．これはCO180°パルスの間， C_{α} 共鳴がわずかなプロッホジージェルトシフトを起こすためである．b時点直前に加えたCO180°パルスはこの位相ずれを補償するものである．

ここで $^{13}C_{\alpha}$ 横磁化を C_{α} およびCOに加えた 90°パルスでCO炭素に移す．c時点での密度行列は

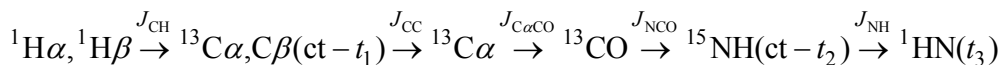
$$\sigma(c) = 4 H_{iz}^{\alpha} C_{iz}^{\alpha} C'_{ix} \cos(\omega_{C\alpha} t_1) - 4 H_{iz}^{\alpha} C_{iy}^{\alpha} C'_{ix} \sin(\omega_{C\alpha} t_1) \quad (17.1.5)$$

となり，第1項が C_{α} に対して逆位相のCO横磁化である．待ち時間 δ_2 待って， ^{15}N に対しても逆位相のCO横磁化を作ってから ^{15}N に 90°パルスを加えて，COと ^{15}N の2スピノヒーレンスをつくり，これを時間発展させる．発展期2 (t_2)の中央にCO180°パルスを加えて，2量子コヒーレンスと0量子コヒーレンスを入れ替える．これはHMQCタイプの時間発展である． $\omega_2 = \omega_N$ がラベルされる．発展期2の直後の ^{15}N 90°パルスでCO横磁化 ($^1H_{\alpha}$ ， $^{13}C_{\alpha}$ ， ^{15}N に対して逆位相)に戻し， δ_2 時間待って， ^{15}N に対して順位相にしてから，COと C_{α} に逆INEPTパルスを加え，さらに， 1H と $^{13}C_{\alpha}$ に逆INEPTパルスを加えて 1H 磁化に戻して観測する

スペクトルは $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (\omega_{C\alpha}, \omega_N, \omega_{H\alpha})$ に相関ピークを示す．多数の H_{α} が1つの周波数近傍に重なっていても， $^{13}C_{\alpha}$ 周波数と隣接残基のアミド ^{15}N 周波数で区別することができる．このパルス系列も出戻り型のパルス系列である．

() CBCA(CO)NH

これはアミドの水素および窒素とその1つ手前の残基のC およびC を結びつけるものである[17,21]．図 17. 11 は磁場勾配パルスを用いたCBCA(CO)NHのパルス系列である[17]．COパルスの中で特にCO領域を選択的に励起する必要がある場合には，sinc関数型のパルスを用いる．コヒーレンスの移動経路を示す．



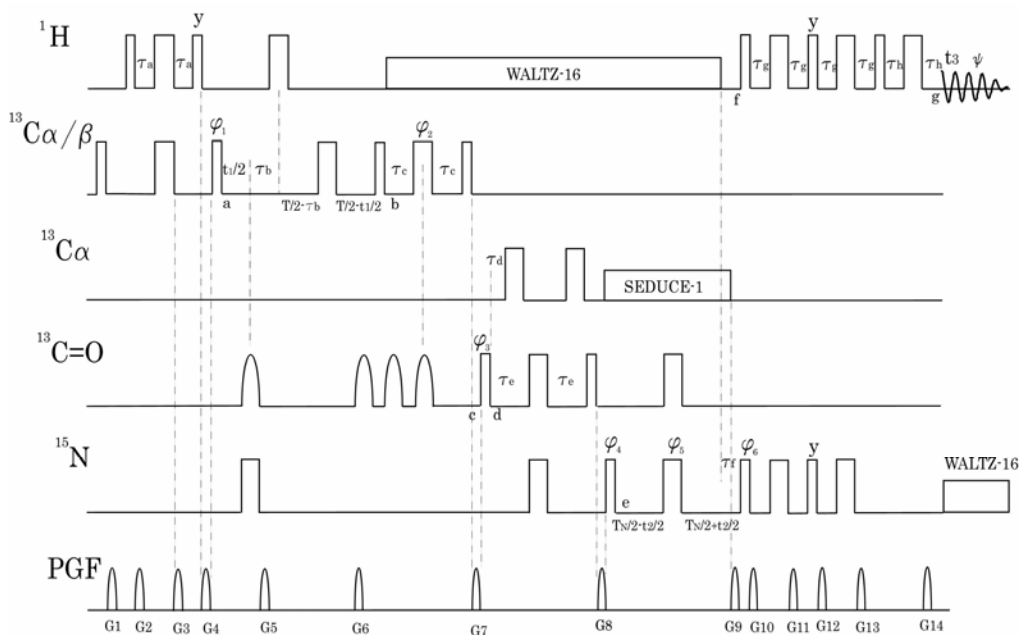


図 17. 11 磁場勾配パルスを用いたCBCA(CO)NHのパルス系列．幅の狭いパルスは 90° パルス，広いパルスは 180° ，特に示す以外位相は x ．COに加える余弦型のパルスは帯域選択的 180° パルス．パルス位相 $\phi_1 = x; \phi_2 = x, -x; \phi_3 = x, -x; \phi_4 = x; \phi_5 = 2(x), 2(-x)$ ；積算位相 $\varphi = x, -x$ ． t_1 の QDは t_1 について States-TPPIで行う．磁場勾配パルスの幅と強度は， $G1 = G2 = G3 = G10 = G11 = G12 = G13 = (500\mu\text{s}, 0.08\text{T/m})$ ； $G4 = (1\text{ms}, 0.2\text{T/m})$ ； $G5 = G6 = (250\mu\text{s}, 0.2\text{T/m})$ ； $G7 = (1\text{ms}, 0.15\text{T/m})$ ； $G8 = (1.5\text{ms}, 0.2\text{T/m})$ ； $G9 = (1.25\text{ms}, 0.3\text{T/m})$ ； $G14 = (125\mu\text{s}, \pm 0.2904\text{T/m})$ である

INEPTで ^1H 磁化を $^{13}\text{C}_{\alpha/\beta}$ に移す前に，1番目の $^{13}\text{C}_{\alpha/\beta} 90^\circ$ パルスと磁場勾配パルスG1で $^{13}\text{C}_{\alpha/\beta}$ の平衡磁化を消去しておく．INEPTでCおよびC炭素に，それぞれ，HおよびHの ^1H 磁化を移す（ $\tau_a = 2\pi/(4^1J_{\text{CH}})$ ，緩和を考慮して1.5msに設定）．ここでCおよびC炭素のみを考えたのは，後にCからCOへ磁化移動するためである．INEPTの ^1H および $^{13}\text{C}_{\alpha/\beta}$ の 180° パルスの両側においた2つの等しい磁場勾配パルスG2,G3でパルスの不完全性から生ずる横磁化（たとえば， 180° パルス前後で I_z から I_x へ変わるもの）を消去する．また，第3の $^1\text{H} 90^\circ_y$ パルスの直後密度行列は $I_z S_z$ の形になるが，残る不必要なコヒーレンスを磁場勾配パルスG4で消去してから $^{13}\text{C}_{\alpha/\beta} 90^\circ$ パルスで ^1H に対して逆位相の $^{13}\text{C}_{\alpha/\beta}$ 横磁化にする．

図 17. 11 の a 時点における密度行列は

$$\sigma(a) = -2H_z^\alpha C_{iy}^\alpha - 2H_z^\beta C_{iy}^\beta$$

である．

発展期 1 (t_1) は定時間間隔 T である。発展期 1 において ^1H , ^{13}CO および ^{15}N との J 結合による時間発展を取り除くために, ^{13}CO と ^{15}N には $t_1/2$ 秒後, ^1H に対してはさらに τ_b 秒遅れて 180° パルスを加える。発展期 1 の最後で CH , CH_2 , CH_3 のすべてを順位相にするすることは不可能であるが, $\tau_b = 2\pi \times 0.3 / (2^1 J_{\text{CH}})$ とすると, これらをほぼ等しい大きさの順位相にすることができる ($^1 J_{\text{CH}}/2\pi = 140\text{Hz}$ とすると, $\tau_b = 1.1\text{ms}$ である)。

b 時点での密度行列の必要な部分は C_α 横磁化であるので, C_β 炭素が 1 個, C_γ が 1 個ある場合,

$$\begin{aligned} \sigma(b) = & C_{ix}^\alpha \cos(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} T/2) \sin(^1 J_{\text{CH}} \tau_b) \cos(\omega_{\text{C}_\alpha} t_1) \\ & - 2C_{iy}^\alpha C_{iz}^\beta \cos(^1 J_{\text{C}_\beta \text{C}_\gamma} T/2) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} T/2) \sin(^1 J_{\text{CH}} \tau_b) \cos(\omega_{\text{C}_\beta} t_1) \end{aligned} \quad (17.1.6)$$

となる。第 1 項は C_α 磁化がそのまま残る割合, 第 2 項は C_β から C_α に磁化移動する割合である。 C_β から C_γ への磁化移動もあるので, C_β 磁化が減少していくことも考慮されている。磁場勾配パルス $G5, G6$ は, 前述の $G2, G3$ 同様 $^{13}\text{C}_\alpha/\beta 180^\circ$ パルスの不完全性から生ずる横磁化を消去する。第 2 $\text{CO} 180^\circ$ パルスは第 1 $\text{CO} 180^\circ$ パルスによって生じた $^{13}\text{C}_\alpha/\beta$ コヒーレンスのプロトホジージェルトシフトによる位相ずれを補正するものである。

次に INEPT でコヒーレンスを $^{13}\text{C}_\alpha$ から CO へ移す。第 3 $\text{CO} 180^\circ$ パルスは第 4 $\text{CO} 180^\circ$ パルスによって生ずるプロトホジージェルトシフトによる位相ずれを補正するものである。 $\text{CO} 90^\circ$ パルス直前 c 時点で, 磁場勾配パルス $G7$ により, 磁場勾配パルス $G4$ と同様すべてのコヒーレンスが消去されて,

$$\begin{aligned} \sigma(c) = & 2 C_{iz}^\alpha C_{iz}^\beta \{ \cos(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} T/2) \sin(^1 J_{\text{CH}} \tau_b) \cos(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} \tau_c) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}'} \tau_c) \cos(\omega_{\text{C}_\alpha} t_1) \\ & + \cos(^1 J_{\text{C}_\beta \text{C}_\gamma} T/2) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} T/2) \sin(^1 J_{\text{CH}} \tau_b) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} \tau_c) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}'} \tau_c) \cos(\omega_{\text{C}_\beta} t_1) \} \end{aligned}$$

が残る。d 時点における密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma(d) = & -2 C_{iz}^\alpha C_{iy}^\beta \{ \cos(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} T/2) \sin(^1 J_{\text{CH}} \tau_b) \cos(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} \tau_c) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}'} \tau_c) \cos(\omega_{\text{C}_\alpha} t_1) \\ & + \cos(^1 J_{\text{C}_\beta \text{C}_\gamma} T/2) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} T/2) \sin(^1 J_{\text{CH}} \tau_b) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} \tau_c) \sin(^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}'} \tau_c) \cos(\omega_{\text{C}_\beta} t_1) \} \end{aligned}$$

となり, $^{13}\text{C}_\alpha$ に対して逆位相の ^{13}CO 横磁化に移動する。最適な T は, $^1 J_{\text{C}_\alpha \text{C}_\beta} =$

$$^1 J_{\text{C}_\beta \text{C}_\gamma} = ^1 J_{\text{CC}} \text{ とすると, } T = 2\pi / (4^1 J_{\text{CC}}) \approx 7.1\text{ms 程度, および } \tau_c = 2\pi / (8^1 J_{\text{CC}}) \approx 3.6\text{ms 程}$$

度である。

続いて ^{13}CO とアミド ^{15}N に対するINEPTで, コヒーレンスを隣の残基のアミド ^{15}N に移す. 磁場勾配パルスG8はG4, G7と同様な働きをする. e時点における密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma(e) = & -2 N_{i+1y} C'_{iz} \sin(^1J_{C\alpha C'} \tau_d) \sin(^1J_{NC'} \tau_e) \\ & \{ \cos(^1J_{C\alpha C\beta} T/2) \sin(^1J_{CH} \tau_b) \cos(^1J_{C\alpha C\beta} \tau_c) \sin(^1J_{C\alpha C'} \tau_c) \cos(\omega_{C\alpha} t_1) \\ & + \cos(^1J_{C\beta C\gamma} T/2) \sin(^1J_{C\alpha C\beta} T/2) \sin(^1J_{CH} \tau_b) \sin(^1J_{C\alpha C\beta} \tau_c) \sin(^1J_{C\alpha C'} \tau_c) \cos(\omega_{C\beta} t_1) \} \end{aligned}$$

待ち時間 τ_d および τ_e は $\tau_d = 2\pi/(4^1J_{C\alpha C'}) \approx 4.4\text{ms}$, $\tau_e = 2\pi/(4^1J_{NC'}) \approx 12.4\text{ms}$ に選ぶ.

これを定時間 T_N の発展期2(t_2)で時間発展させる. 発展期の最後, f時点で ^{15}N 横磁化はCOに対して順位相, ^1H に対して逆位相になるように, T_N および待ち時間 τ_f を選ぶ ($T_N = 2\pi/(2^1J_{NCO}) \approx 33\text{ms}$, $\tau_f = 2\pi/(2^1J_{NH}) \approx 5.5\text{ms}$). f時点での密度行列は

$$\begin{aligned} \sigma(f) = & \{ 2 N_{i+1x} H_{i+1z}^\alpha \cos(\omega_N t_2 + \theta_1) - 2 N_{i+1y} H_{i+1z}^\alpha \sin(\omega_N t_2 + \theta_1) \} \times \\ & \sin(^1J_{NCO} T_N/2) \sin(^1J_{NH} \tau_f/2) \sin(^1J_{C\alpha CO} \tau_d) \sin(^1J_{NCO} \tau_e) \times \\ & \{ \cos(^1J_{C\alpha C\beta} T/2) \sin(^1J_{CH} \tau_b) \cos(^1J_{C\alpha C\beta} \tau_c) \sin(^1J_{C\alpha C'} \tau_c) \cos(\omega_{C\alpha} t_1) \\ & + \cos(^1J_{C\beta C\gamma} T/2) \sin(^1J_{C\alpha C\beta} T/2) \sin(^1J_{CH} \tau_b) \sin(^1J_{C\alpha C\beta} \tau_c) \sin(^1J_{C\alpha C'} \tau_c) \cos(\omega_{C\beta} t_1) \} \end{aligned}$$

となる. ここで, $\theta_1 = \gamma_N B_{z9}(z) \tau_9 z$ は磁場勾配パルスG9による ^{15}N コヒーレンスの位相のずれである. ここで $\omega_2 = \omega_N$ がラベルされる.

^{15}N と ^1H に 90° パルスを加え, コヒーレンスを ^{15}N からアミド ^1H へ移す. 以後は感度増強HSQCタイプでアミド ^1H を観測する ($\omega_3 = \omega_{HN}$). g時点における密度行列は $\phi_6 = \pm x$ にしたがって,

$$\sigma(g) = \sin(^1J_{NH} \tau_g) \{ \cos(\omega_N t_2 + \theta_1 \mp \theta_2) H_{i+1x}^N \mp \sin(\omega_N t_2 + \theta_1 \mp \theta_2) H_{i+1y}^N \} \quad (17.1.7)$$

となる. ここで, $\theta_2 = \gamma_H B_{z14}(z) \tau_{14} z$ は磁場勾配パルスG14による ^1H コヒーレンスの位相のずれである. また,

$$\begin{aligned} \tau_g = & 2\pi/(4^1J_{NH}) \approx 2.3\text{ms} \\ \gamma_N B_{z9}(z) \tau_9 z = & \pm \gamma_H B_{z14}(z) \tau_{14} \end{aligned} \quad (17.1.8)$$

のとき, 再結像して

$$\sigma(g) = \sin(^1J_{NH} \tau_g) \{ \cos(\omega_N t_2) H_{i+1x}^N \mp \sin(\omega_N t_2) H_{i+1y}^N \} \quad (17.1.9)$$

がえられる. すなわち, G9とG14でコヒーレンス移動選択を行う. t_2 ごとに ϕ_6 パルス

の位相の反転と同期してG14の符号を反転したFIDをそれぞれ取得する。それらはNタイプおよびPタイプのデータであるので、別々のメモリーに保存してStatesの方法で処理すると、純吸収型のスペクトルが得られる。 t_1 のQDは ϕ_1 の位相を x, y にしてStates-TPPIの方法で行う。

この実験では最初 $^1\text{H}_\beta$ の磁化から出発して最後に隣の残基のアミド $^1\text{H}_{\beta+1}\text{N}$ で終わるので、始点と終点が異なる。行きっぱなし型 (straight-throughあるいはout-and-stay) の実験と呼ばれることがある。

G10, G11 ペアおよびG12, G13 ペアはG2, G3 ペアと同様な働きをする。不要な水の信号はG9とG14の磁場勾配パルスで消去する。

() 同時測定 ^{15}N , ^{13}C 編集NOESY - HSQC

これは ^{15}N のNOESY - HSQCと ^{13}C のNOESY - HSQCを同時に測定するもので、 ^{15}N ,

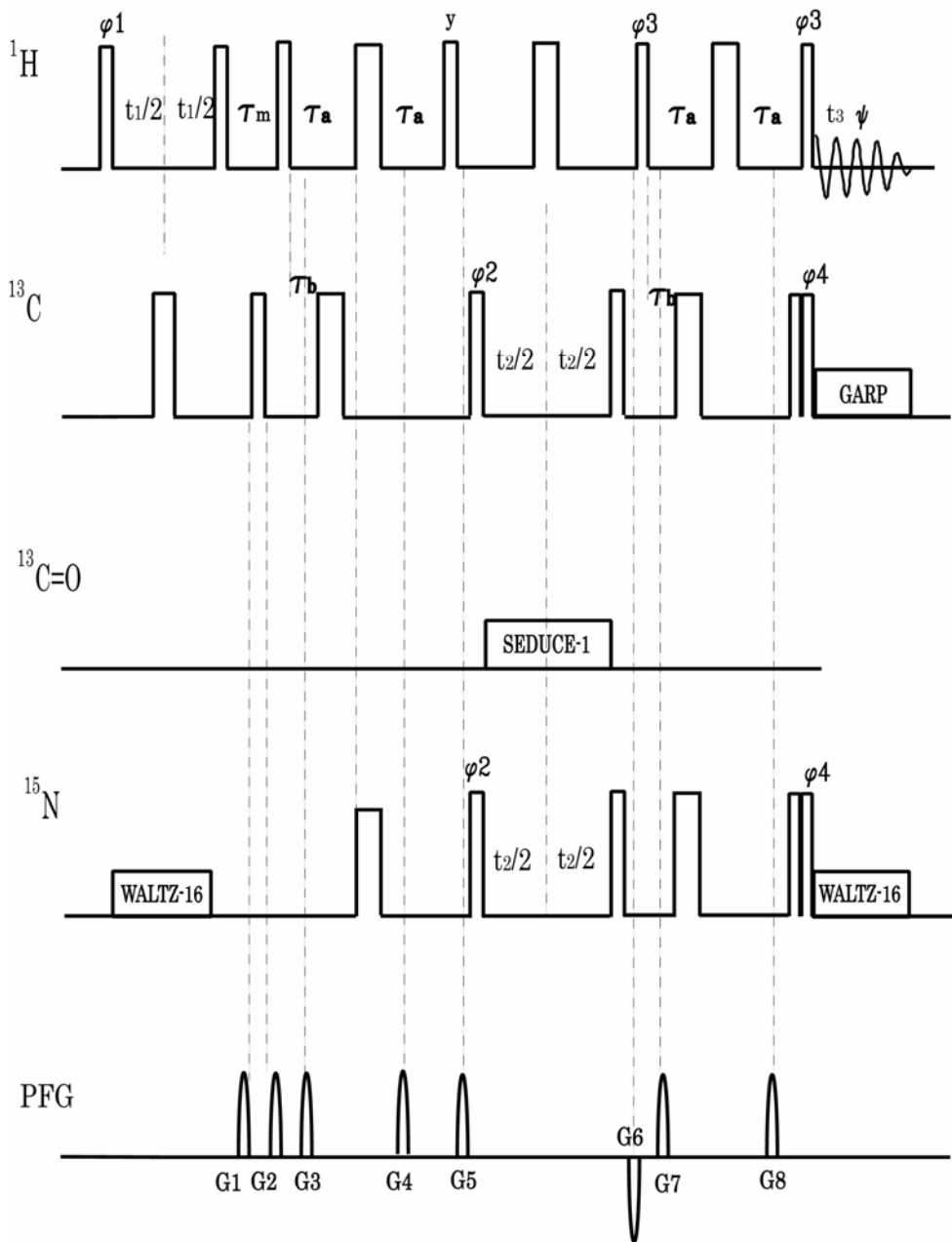
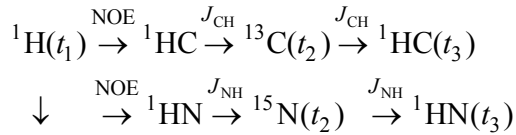


図 17. 12 ^{15}N , ^{13}C 同時編集 NOESY - HSQCのパルス系列. 幅の狭いパルスは 90° パルス, 広いパルスは 180° . 特に示す以外位相は x . パルス位相 $\phi_1=4(x), 4(-x)$; $\phi_2=8(x), 8(-x)$; $\phi_3=(x, y, -x, -y)$; $\phi_4=4(x), 4(-x)$; 積算位相 $\varphi=x, -y, -x, y, 2(-x, -y, x, y), x, -y, -x, y \cdot t_1, t_2$ のQDは ϕ_1, ϕ_2 について States-TPPIで行う. 磁場勾配パルスの幅と強度は, $G_1=(3\text{ms}, 0.15\text{T/m})$; $G_2=(1\text{ms}, 0.2\text{T/m})$; $G_3=G_4=(1\text{ms}, 0.08\text{T/m})$; $G_5=(4\text{ms}, 0.3\text{T/m})$; $G_6=(3\text{ms}, -0.18\text{T/m})$; $G_7=G_8=(1\text{ms}, 0.08\text{T/m})$ である

^{13}C で一様にラベルされたたんぱく質に適用される[22]. 磁場勾配パルスを利用して不要な信号を消去するパルス系列を図 17. 12 に示す. コヒーレンスの移動経路は以下のよう

になる．



最初に ${}^1\text{H}$ を励起し，発展期 1 (t_1) で時間発展させる ($\omega_1 = \omega_{\text{H}}$)．この間， ${}^{13}\text{C}$ との結合は発展期の中央に挿入した 180° パルスで， ${}^{15}\text{N}$ との結合はWALTZ-16 でデカップルする．発展期 1 でラベルされた ${}^1\text{H}$ 磁化が混合時間 τ_m の間にNOEで結ばれた ${}^1\text{H}$ へ磁化移動する． ${}^{13}\text{C}180^\circ$ パルスの不完全性のために混合期に残る 2 スピンオーダ HzCz の影響を取り除くために，G1, G2 の磁場勾配パルスではさまれた ${}^{13}\text{C}90^\circ$ パルスで消去する．

次に， ${}^{15}\text{N}$ あるいは ${}^{13}\text{C}$ と結合している ${}^1\text{H}$ の横磁化をそれぞれに対して逆位相にする． τ_a および τ_b を $\tau_a = 2\pi / (4^1J_{\text{NH}})$ ， $\tau_b = 2\pi / (4^1J_{\text{CH}})$ に選ぶと， ${}^1\text{H}90^\circ$ パルスの直前で磁化は HxNz および HxCz になる．ここで ${}^1\text{H}90^\circ$ パルス， ${}^{13}\text{C}90^\circ$ パルス， ${}^{15}\text{N}90^\circ$ パルスを加えると， ${}^1\text{H}$ に対して逆位相の ${}^{13}\text{C}$ 横磁化 (HzCy)，および， ${}^1\text{H}$ に対して逆位相の ${}^{15}\text{N}$ 横磁化 (HzNy)になる．これを発展期 2 (t_2) で時間発展させる．G3 とG4 は ${}^1\text{H}$ ， ${}^{13}\text{C}$ ， ${}^{15}\text{N}$ の 180° パルスの不完全性によって生ずる不要なコヒーレンスを消去する． ${}^1\text{H}90^\circ$ パルスと ${}^{13}\text{C}90^\circ$ パルスおよび ${}^{15}\text{N}90^\circ$ パルスの間に磁場勾配パルスG5 を挿入して，2 スピンオーダ以外のコヒーレンスを消去する．発展期 2 の中央に ${}^1\text{H}180^\circ$ パルスを印加し， ${}^1\text{H}$ との結合をデカップルする．カルボニル炭素はSEDUCE-1 でデカップルする．

最後に， ${}^{13}\text{C}$ 横磁化および ${}^{15}\text{N}$ 横磁化を ${}^1\text{H}$ 磁化に変換する．G5 と同様，G6 で不要な横磁化を消去する．水の磁化を消去するために，G5 とG6 は互いに逆位相にする．最終 ${}^1\text{H}90^\circ$ パルスは，発展期 2 の最後に僅かに残った水の z 磁化を，検出期に z 磁化にして，FIDに寄与しないようにするものである．しかし，このパルスは ${}^{13}\text{C}$ および ${}^{15}\text{N}$ に結合した ${}^1\text{H}$ の横磁化と同位相であるので，何らの影響も与えない．

不完全な ${}^{13}\text{C}$ および ${}^{15}\text{N}$ デカップリングのために HxCz タイプの磁化が残る場合がある．これはスペクトルに ${}^1\text{H}$ 信号のサイドバンドとして現れる． ${}^{13}\text{C}$ および ${}^{15}\text{N}$ に最後に加える $90^\circ_x - 90^\circ_{\pm x}$ パルスはこれを消去するものである．

ここで用いられている磁場勾配パルスは不要な磁化，水の磁化を消すために用いられている． t_1 ， t_2 のQDは ϕ_1 ， ϕ_2 についてStates-TTPIで行う．

スペクトルは $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (\omega_{\text{H}}, \omega_{\text{CN}}, \omega_{\text{H}})$ に現れる． ω_2 軸は ${}^{13}\text{C}$ ， ${}^{15}\text{N}$ 両方の化学シフト軸になる．

() その他の 3 次元 NMR

a) HCACO

これは 1 つの残基内の C_{α} , H_{α} とペプチド結合の CO 炭素を関連づけるものである [14,23]. 磁場勾配パルスを利用した測定パルス系列を図 17.13 に示す. スペクトルは

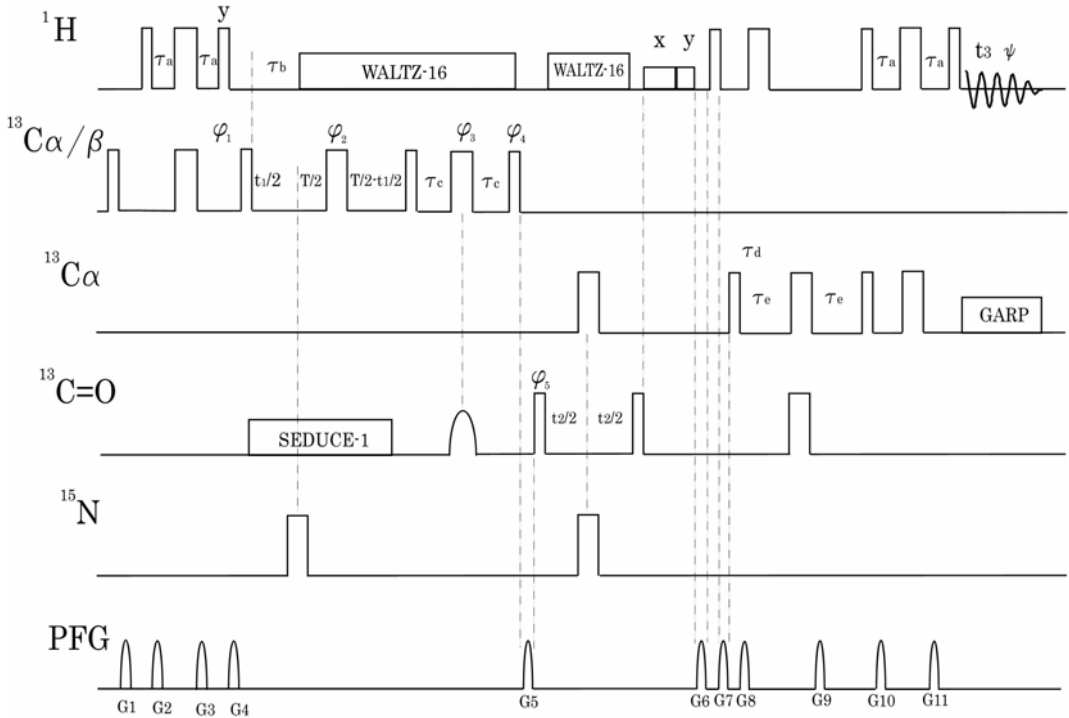
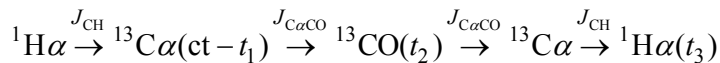


図 17.13 磁場勾配パルスを用いた定時間HCACOのパルス系列. 幅の狭いパルスは 90° パルス, 広いパルスは 180° , 特に示す以外位相は x . パルス位相 $\phi_1=x$; $\phi_2=x, y, -x, -y$; $\phi_3=\phi_4=4(x), 4(-x)$; $\phi_5=8(x), 8(-x)$; 積算位相 $\varphi=2(x, -x), 2(-x, x), 2(-x, x), 2(x, -x)$. t_1, t_2 の QD は ϕ_1, ϕ_5 について States-TPPI で行う

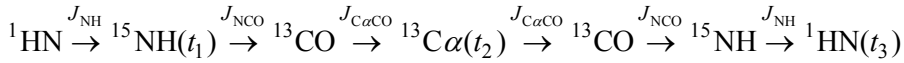
($\omega_1, \omega_2, \omega_3$) = ($\omega_{C_{\alpha}}, \omega_{CO}, \omega_{H_{\alpha}}$) にピークを示す. これは HCA(CO)N に類似しており, コヒーレンス移動を CO までで止めて, CO を発展期 2 で時間発展させたものである. 下にコヒーレンス移動経路を示す.



b) HN(CO)CA

これはアミド 1H (ω_3), アミド ${}^{15}N$ (ω_1), および, 1 つ手前の残基の ${}^{13}Ca$ (ω_2) を関係づけるものである [24]. 図 17.14 に測定パルス系列を示す. コヒーレンスの移動経

路は



である .

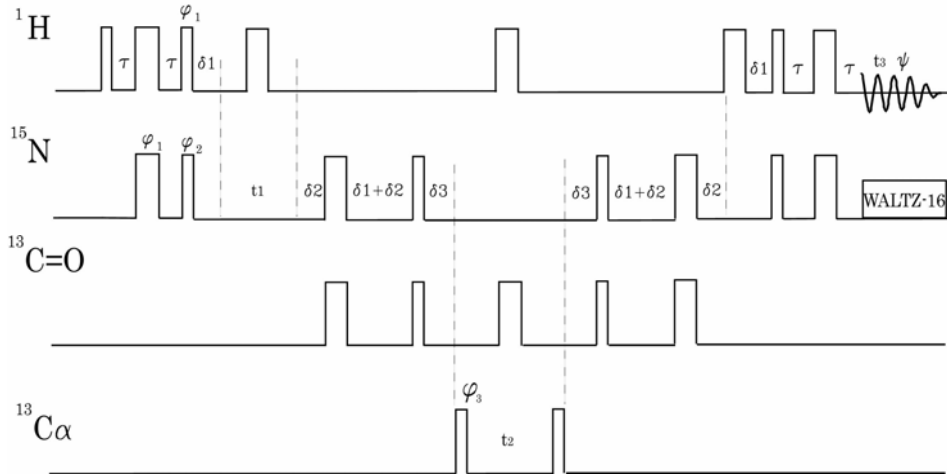
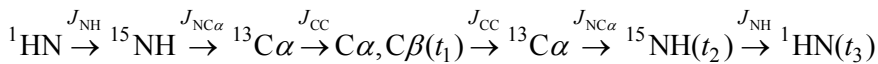


図 17.14 HN(CO)CA のパルス系列 . 幅の狭いパルスは 90° パルス , 広いパルスは 180° , 特に示す以外位相は x . パルス位相 $\phi_1=2(y), 2(-y)$; $\phi_2=x, -x$; $\phi_3=4(x), 4(-x)$; 積算位相 $\varphi=x, 2(-x), x, -x, 2(x), -x$. t_1, t_2 の QDI は ϕ_2, ϕ_3 について States-TPPI で行う . $\tau = 2\pi / (4^1J_{\text{HN}})$, 2.25ms ; $\delta_1 = 2\pi / (4^1J_{\text{NH}})$, 2.75ms ; $\delta_2 = 2\pi / (6^1J_{\text{NCO}}) - \delta_1$, 8ms ; $\delta_3 = 2\pi / (2^1J_{\text{C}\alpha\text{CO}})$, 7ms

c) HNCACB

これは残基内の $\text{C}_\alpha, \text{C}_\beta (\omega_1)$, $\text{NH} (\omega_2)$, $\text{H}^{\text{N}} (\omega_3)$ を関係づけるものである [17] . 図 17.15 に測定パルス系列を示す . 下にコヒーレンスの移動経路を示す .



17.2 4次元 NMR

3次元 NMR にもう 1 つ周波数軸を加えると 4次元 NMR になる [25] . HCA(CO)N で CO の部分も時間発展させると , HCACON という 4次元 NMR になる . スペクトルは残基内の ${}^{13}\text{C}_\alpha(\omega_1)$, ${}^{13}\text{CO}(\omega_2)$, ${}^1\text{H}_\alpha(\omega_4)$, および隣の残基の ${}^{15}\text{N}(\omega_3)$ を関連付ける . コヒーレンス移動経路を示す .

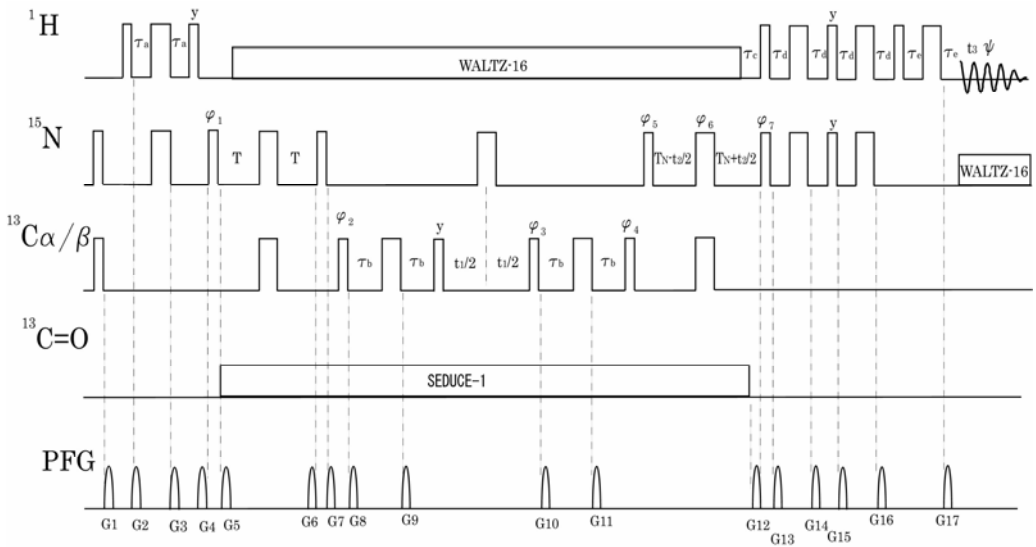
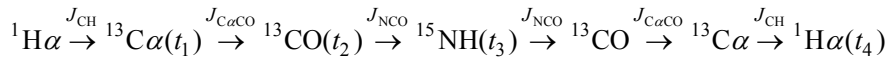
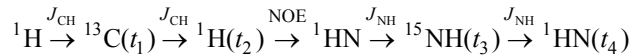


図 17. 15 HNCACB のパルス系列．幅の狭いパルスは 90° パルス，広いパルスは 180° ，特に示す以外位相は x ．パルス位相 $\phi_1 = x, -x; \phi_2 = 2(x), 2(-x); \phi_3 = y; \phi_4 = x; \phi_5 = x; \phi_6 = 4(x), 4(-x); \phi_7 = x$; 積算位相 $\varphi = x, -x, -x, x$



${}^{13}\text{C}$ 編集 HMQC-NOESY 3 次元 NMR と ${}^{15}\text{N}$ 編集 NOESY-HMQC 3 次元 NMR の NOESY 部分で貼り合わせることによって， ${}^{13}\text{C}$ ， ${}^{15}\text{N}$ 編集 HMQC-NOESY- HMQC の 4 次元 NMR になる [26]．このときのコヒーレンス移動経路は



である．スペクトルは， ${}^{13}\text{C}(\omega_1)$ ，その C に J_{CH} 結合している ${}^1\text{HC}(\omega_2)$ ，その ${}^1\text{H}$ と ${}^1\text{H}^{-1}\text{H}$ の NOE を持つ ${}^{15}\text{NH}(\omega_3)$ ，およびその ${}^1\text{HN}(\omega_4)$ を関連付ける．

測定には膨大な時間がかかるので，測定ポイント数を少なくして時間を短縮し，後処理で線形予測を用いて S/N の向上を図る等の工夫がある．

17.3 TROSY

たんぱく質等の巨大分子では多数の共鳴が現れるため，スペクトルが重なりあって分離が悪くなる．さらに，分子量の増大とともに線幅が増大するため，スペクトルの分離が悪くなる．スペクトルをより分散させるためにはより高磁場を必要とするが，現状では 1000MHz 程度が限界である．線幅の原因の大きな部分は ${}^1\text{H}$ との双極子-双極子相互

作用であるので、これを小さくするために、 ^1H を ^2H に置換する試みがなされている。

双極子 双極子相互作用と化学シフト異方性の両方が線幅の原因に寄与する場合、干渉効果が現れることを第9章7節で述べた。 NH の ^{15}N および ^1H の線幅には、直接結合している ^1H あるいは ^{15}N との双極子 双極子相互作用による局所磁場と ^{15}N および ^1H 自身の化学シフト異方性による局所磁場が大きく寄与する。

^{15}N と ^1H の間の J 結合によって、 ^{15}N の共鳴は ^1H の2つの状態(α, β)に対応して2本に分裂する。 ^{15}N 核の位置における ^{15}N の化学シフト異方性による局所磁場は ^1H の状態によらないが、双極子 双極子相互作用による局所磁場は正負に異なる。したがって、全局所磁場は ^1H の状態によって、一方は、加算的、他方は減算的に作用する。しかも、化学シフトの異方性による局所磁場は外部磁場に比例するので、高磁場では双極子 双極子相互作用による局所磁場と同程度にもなり、二重線の一方は鋭くなり、他方は広がる。 ^1H についても同様なことが成り立つので、 ^1H および ^{15}N をデカップルしないでHSQCを測定すると、 NH の交差ピークは4個現れるはずであるが、そのうちの1個は非常に幅広く、他の2個も中間の幅で、結局、 ^1H および ^{15}N の両方の線幅が狭い1個のピークのみ鋭く観測される。

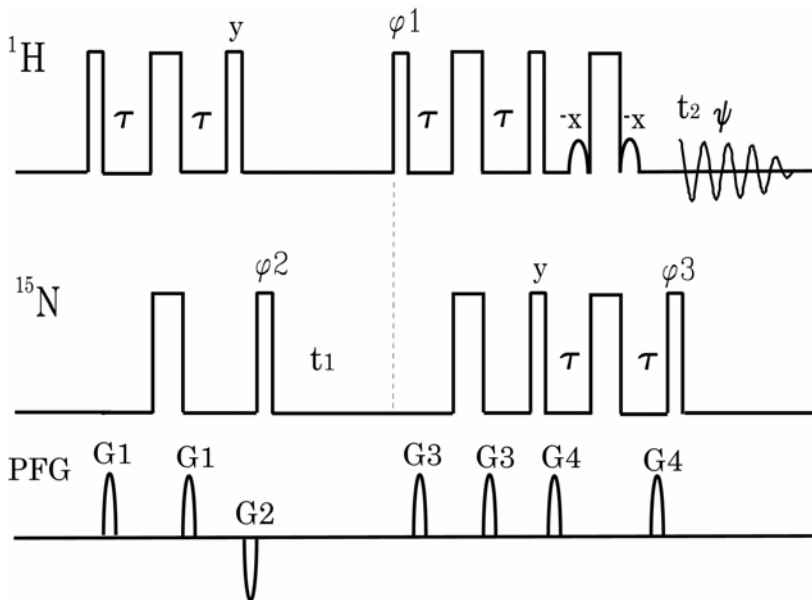


図 17.16 TROSY-HSQC 2次元NMRのパルス系列。幅の狭いパルスは 90° パルス，広いパルスは 180° ，特に示す以外位相は x 。パルス位相 $\phi_1=4(y), 4(-y)$; $\phi_2=2(y, -y, -x, x)$; $\phi_3=4(x), 4(-x)$; 積算位相 $\psi=x, -x, -y, y, x, -x, y, -y$ 。 t_1 のQDは ϕ_2 についてStates-TPPIで行う。 $\tau = 2\pi/(4^1J_{\text{HN}})$

このように線幅が双極子 双極子相互作用と化学シフトの異方性の両方に関わって

いる場合, 高磁場では二重線の片方の線幅が小さくなることを利用して, 巨大分子のスペクトルを観測することができる. この方法を TROSY (transverse relaxation optimized spectroscopy) という[27].

図 17. 16 はTROSY-HSQC 2次元NMRの測定パルス系列である. INEPTで磁化を ^1H から ^{15}N へ移し, 発展期で ^{15}N 磁化を時間発展させ, 逆INEPTで磁化を ^1H に移し, WATERGATEで水を消去する. 多重線を観測するために ^1H および ^{15}N をデカップルしない. 共鳴はデカップルしたスペクトルより結合定数の半分ずれた位置に現れる.

17.4 2次元 NMR の磁場勾配パルスを利用した 1次元版

2次元 NMR は有用ではあるが, 測定に長時間かかるため, 時として非効率的な測定法である. ある特定の共鳴との相関を知りたい場合には, 1次元 NMR の方が効率的である. 例えば, NOE で結ばれた共鳴を調べたい場合には, 特定の共鳴を照射して飽和させた時と, そうでないときの差スペクトルを測定する差 NOE の測定法がある. 2つのスペクトルの差を取るために, 通常のスぺクトルに比べて, S/N が極めて悪くなる. 磁場勾配パルスを利用した 2次元 NMR の 1次元 NMR 版がある.

(A) GOESY

GOESY (gradient enhanced nuclear Overhauser effect spectroscopy) は磁場勾配パルスを利用してコヒーレンス選択をおこなう NOESY の 1次元版である[28].

図 17. 17 にGOESYのパルス系列を示す. (a) は単一線のみのもに適用されるパルス系列である. 第 1 の 90° パルスで注目する共鳴を選択的に励起し, 横磁化を作る. 磁場勾配パルス G_1 で位置に比例した位相をこの横磁化に付与する. 第 2 の 90° パルスでこの横磁化の y 成分を $-z$ 方向に向ける. 混合時間 τ_m の間に交差緩和によって, 近傍の核に NOE が生ずる. 最後の 90° パルスで NOE による磁化を横磁化にする. この磁化は G_1 で付与した位相を持っているので, 磁場勾配パルス G_2 を $G_2 = G_1$ (Nタイプ) として, 位相のずれを解消し再結像する. 180° パルスは G_2 間の化学シフトによる発展を取り除く. τ_2 は G_2 の持続時間である. 磁場勾配パルス G_m は第 2 90° パルス後に存在するすべての横磁化を消去する.

このパルス系列の利点は, 第 1 の磁場勾配パルスで発散した磁化のみが観測される点である. 差スペクトルではないので, 差をとることによる誤差を含まない. しかし, P, N 2つのコヒーレンスの N タイプのみを選択しているため, 感度は差 NOE に比べて $1/2$ になる.

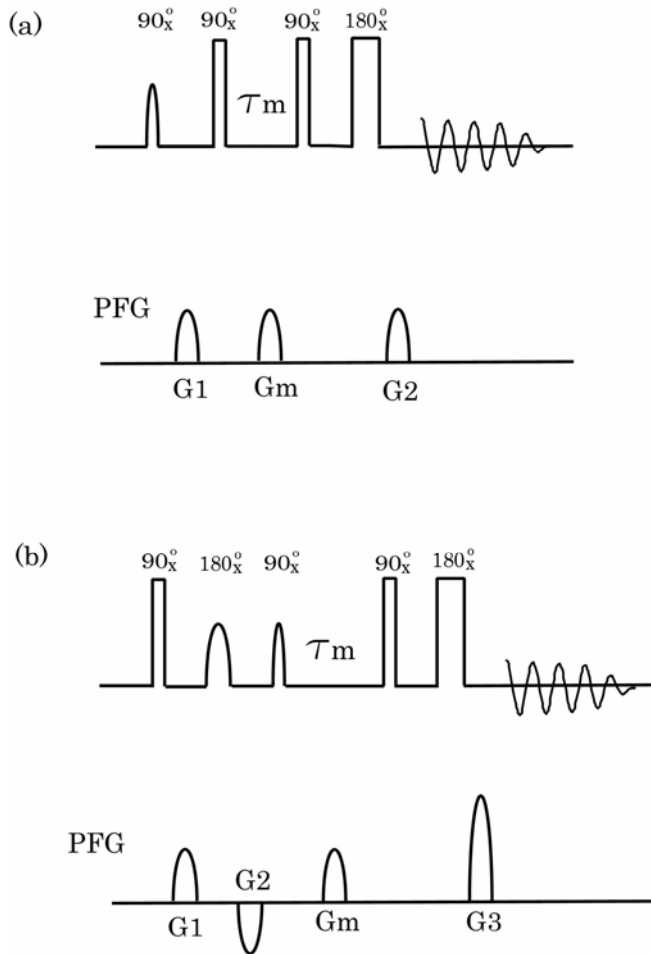


図 17.17 GOESYのpulse系列. 山型のpulseは選択pulse. τ_m はNOEのための混合時間. G_m は横磁化を消去するための磁場勾配pulse. (a) 磁場勾配pulseでコヒーレンスを選択する1次元NOESY. $G_1=G_2$. 第1選択 90° pulseと第2 90° pulseの間隔は, 磁場勾配pulseの時間と装置の応答時間の和. 180° pulseの前後も同様の待ち時間をおく. (b) J 結合をデカップリングした1次元NOESY. G_1, G_2 は大きさ同じで逆符号の磁場勾配pulse. $G_3=2 \times G_1$

J 結合がある場合, (a) では選択的 90° pulseの後 J 結合による時間発展が起こり (J 結合による時間発展は磁場勾配pulseに依存しないことに注意), 第2の 90° pulseによって, 0量子コヒーレンスが生成される. これはスペクトに逆位相の分散型の共鳴を示す. (b) は J 結合による時間発展を取り除くpulse系列である. 着目する共鳴に選択的 180° pulseを印加し, G_1 期間に発展した J 結合による位相の発展を G_2 期間で取り戻す. これを選択的 90° pulseで z 磁化にする. 選択的 90° pulseの直前までに選択的 180°

の不完全性によって生じた逆位相横磁化は、選択的 90° パルスで2スピンオーダになる。これは最終的に観測されない。最後の再結像の条件は $G_3 = G_1 - G_2$ である。

(B) GROESY

磁場勾配パルスを用いたROESYの1次元版GROESY (gradient enhanced ROESY) も可能である[29]。図 17.18 にGROESYのパルス系列を示す。 90° パルスで横磁化を作り、選択的 180° パルスで結合をデカップルする。この間に、磁場勾配パルス G_1 , G_2 で位相をラベルする。ついで、スピロックパルスで回転系の磁化移動を行う。最後の磁場勾配パルス G_3 で位相情報をエンコードする。 180° パルスは磁場勾配パルス中の化学シフトによる発展を再結像する。

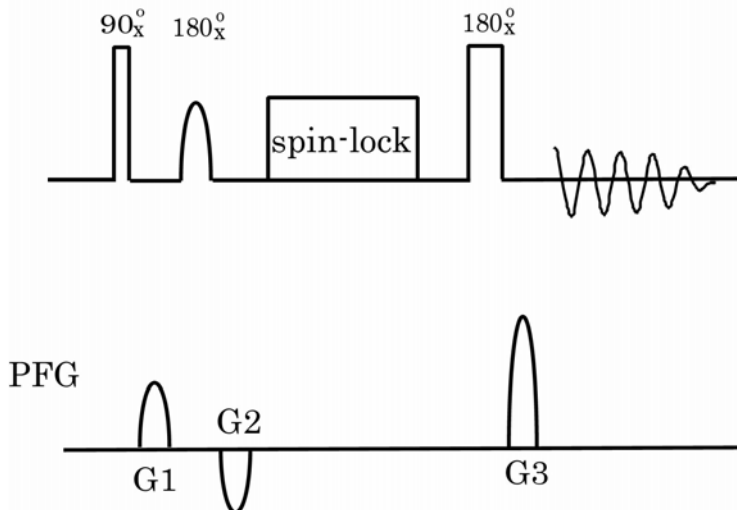


図 17.18 GROESYのパルス系列。山型のパルスは選択パルス。スピロックには $180^\circ_x - 180^\circ_{-x}$ の繰り返しを用いる。 G_1 , G_2 は大きさが同じで逆符号の磁場勾配パルス。 $G_3 = 2 \times G_1$

(C) 1D TOCSY

磁場勾配パルスを用いた1次元 TOCSY (1D TOCSY) も可能である。パルス系列は GROESY と同じである。ただし、スピロックのところに、MLEV-16, あるいは DIPSI を用いる。

(D) DPFGE

励起信号の選択性を向上させるための方法が、DPFGSE (double pulse field gradient spin echo) である[30]。図 17.19 にDPFGSEを利用した1D NOESYの測定パルス系列である。第1の 90° パルスで作られた横磁化は、両側を磁場勾配

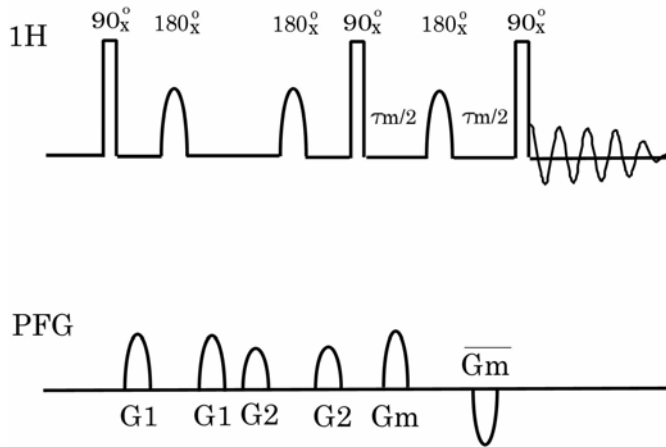


図 17.19 DPFGE を用いた 1D NOESY のパルス系列．山型のパルスは選択パルス

パルスG1 では含まれた選択的 180°パルスで注目する共鳴のみが再結像する．さらに，PFGEを繰り返すことによって，選択性を高めている．第2の90°パルスまでがDPFGEである．この共鳴を90°パルスでz磁化にした後，交差緩和による混合を行う．混合期の不要な横磁化を消去するために選択的180°パルスの両側に符号が異なる2つのGmをおく．最後の90°パルスで観測する．磁場勾配パルスはコヒーレンス選択に用いられていないので，GOESYに比べてS/Nが2倍よい．

17.5 選択励起，選択非励起

(A) 弱く，長いパルス

スペクトルの特定のピークを励起したくない場合がある．たとえば，水溶液中のたんぱく質のスペクトルを観測する場合，巨大な水の信号を消去して，たんぱく質のアミド¹Hのみを観測したい場合である．このようなとき，最も望ましい方法は水の信号を励起しないことである．最も簡単な方法は，弱く，長いパルスを用いることである[31]．

励起周波数を観測したい信号にあわせ，その高周波磁場の強さを B_1 ，水までのオフセット磁場を ΔB とすると，水の¹H磁化は有効磁場のまわりに $\gamma\sqrt{B_1^2 + \Delta B^2}$ の周波数で回転する．水の信号に対して360°パルス，観測する信号に対しては90°パルスになるような長いパルスを用いると，水の信号は励起されない．この条件は

$$\gamma\sqrt{B_1^2 + \Delta B^2}\tau = 2\pi, \quad \gamma B_1\tau = \pi/2$$

となるので, パルス幅 は

$$\tau = \sqrt{15}\pi / (2\gamma\Delta B) = 0.968(2\pi/\Delta\omega)$$

水を励起しないで水から 500Hz 離れたところを観測する場合には, 1.9ms の長いパルスになる. 矩形波パルスのフーリエ変換は sinc 関数になるので, 励起周波数以外の信号も励起されるが, 強度, 位相が一様でない. また, $\Delta\omega = 0.968(2\pi/\tau)$ 近傍の狭い周波数範囲でしかスペクトル強度が 0 にならないので, 水の信号に広がりがある場合には水の裾の部分が励起されてしまう.

(B) 2 1 4 パルス

水の裾の部分が励起されてしまう長いパルスの欠点を矯正する方法である[32]. 長いパルスを 2:1:4:1:2 にわけて 1 の部分の位相を逆転したパルスを作る. 最終的に 0.6 だけ順方向に進む. 図 17. 20 に $\tau = 100\text{ms}$ の 2 1 4 パルス (a) と長いパルス (b) を z 磁化に作用した後の横磁化の大きさを励起周波数からのオフセット周波数の関数として示

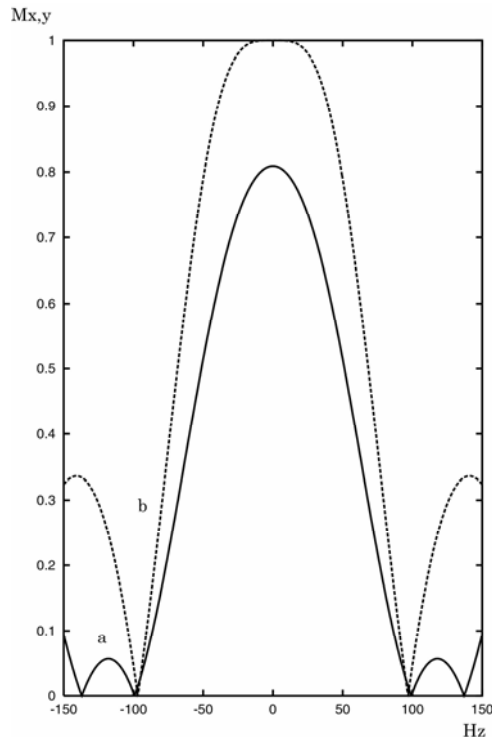


図 17.20 2 1 4 パルス (a) と長いパルス (b) を z 磁化に作用した時の横磁化の大きさのオフセット周波数依存性. $\tau = 100\text{ms}$. 長いパルスがオフセット周波数 0 で 90° パルスになるように高周波磁場強度を調節している

す．長いパルスがオフセット周波数 0 で 90° パルスになるように高周波の強度を調節している． $\omega/2\pi = 100\text{Hz}$ 近傍における強度が単純な矩形波による励起に比べて広い範囲にわたって 0 に近い．

(C) 二項パルス

高周波磁場周波数の近傍にラーモア周波数を持つ共鳴を励起しないようなパルスの周波数特性を $\sin^n(\omega\tau/2)$ と近似する．このフーリエ変換は二項係数を強度分布にもち，交互に符号が反転した時間間隔 τ で等間隔に並んだ $n+1$ 個のデルタ関数である．Hore は $1\bar{1}$ ， $1\bar{2}1$ ， $1\bar{3}3\bar{1}$ 等のパルス系列を考えた (33)．それぞれ， $\beta_x - \tau - \beta_{-x}$ ， $\beta_x - \tau - 2\beta_{-x} - \tau - \beta_x$ ， $\beta_x - \tau - 3\beta_{-x} - \tau - 3\beta_x - \tau - \beta_{-x}$ のパルス系列である． $\omega=0$ の共鳴は，最終的に 0° パルスになるので，励起されない． $\omega = \pi/\tau$ の共鳴は，最終的に 2β ， 4β ， 8β パルスになるので， $1\bar{1}$ では 45° パルス， $1\bar{2}1$ では 22.5° パルス， $1\bar{3}3\bar{1}$ では 11.25° パルスにすると， 90° パルスになる．図 17.21 にそれぞれのパル

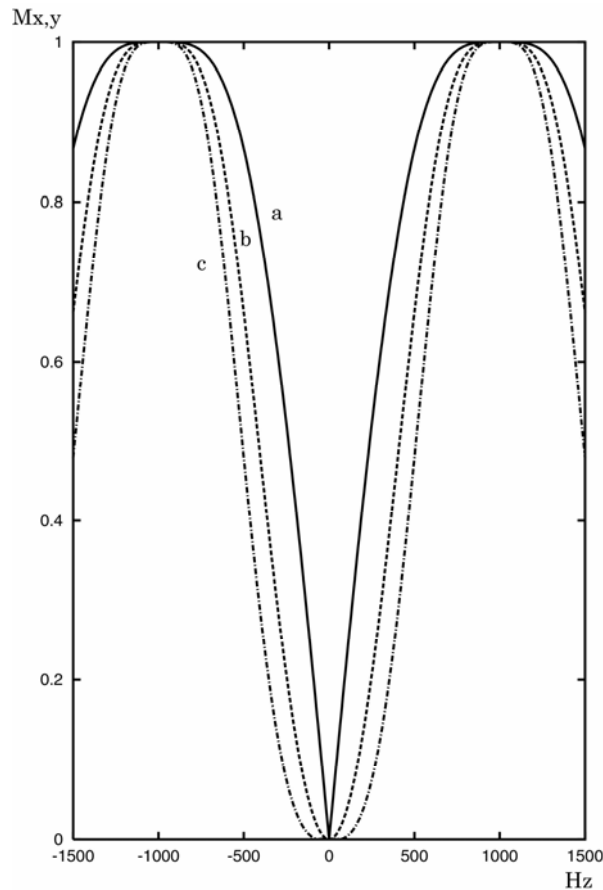


図 17.21 二項パルスで励起された磁化の xy 成分の大きさの周波数依存性． $\tau = 500\mu\text{s}$ ．(a) $1\bar{1}$ ($\beta = 45^\circ$)；(b) $1\bar{2}1$ ($\beta = 22.5^\circ$)；(c) $1\bar{3}3\bar{1}$ ($\beta = 11.25^\circ$)

スによる励起の様子を示す. $\tau = 500\mu\text{s}$ である. $1 \bar{3} \bar{3} \bar{1}$ の方が $1 \bar{1}$ に比べて $\omega=0$ 近傍の励起されない範囲が広い一方, $\omega = \pi/\tau$ 近傍の励起される範囲が狭くなる. 図 17. 22 に示すように, 励起された磁化の位相はほぼ周波数に比例するので, 1 次の位相補正で吸収型にすることができる. しかし, 中心に対して左右で位相が逆転する. $1 \bar{2} \bar{1}$ ではパルスの不完全性が大きく影響するので, $1 \bar{3} \bar{3} \bar{1}$ がよく用いられる. $1 \bar{1}$ と同じようなものに jump-and-return パルスがある[34]. これは $90^\circ_x \ 90^\circ_{-x}$ パルスである.

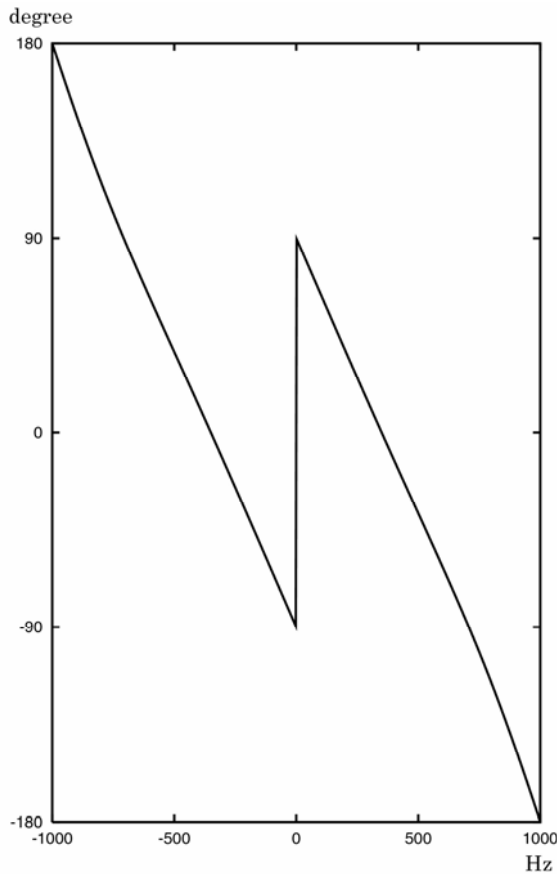


図 17. 22 $1 \bar{3} \bar{3} \bar{1}$ パルスによる励起. $\tau = 500\mu\text{s}$, $\beta = 11.25^\circ$. (a) y 磁化の周波数依存性; (b) y 磁化に対する位相の周波数依存性

(D) ガウスパルス

ガウス関数のフーリエ変換はガウス関数であるので, 矩形パルスに比べて, 中心から離れたところでリップルがなく単調に減衰していく. したがって, 限られた周波数範囲で励起されるが, 励起周波数からはずれると分散成分が増大する[35].

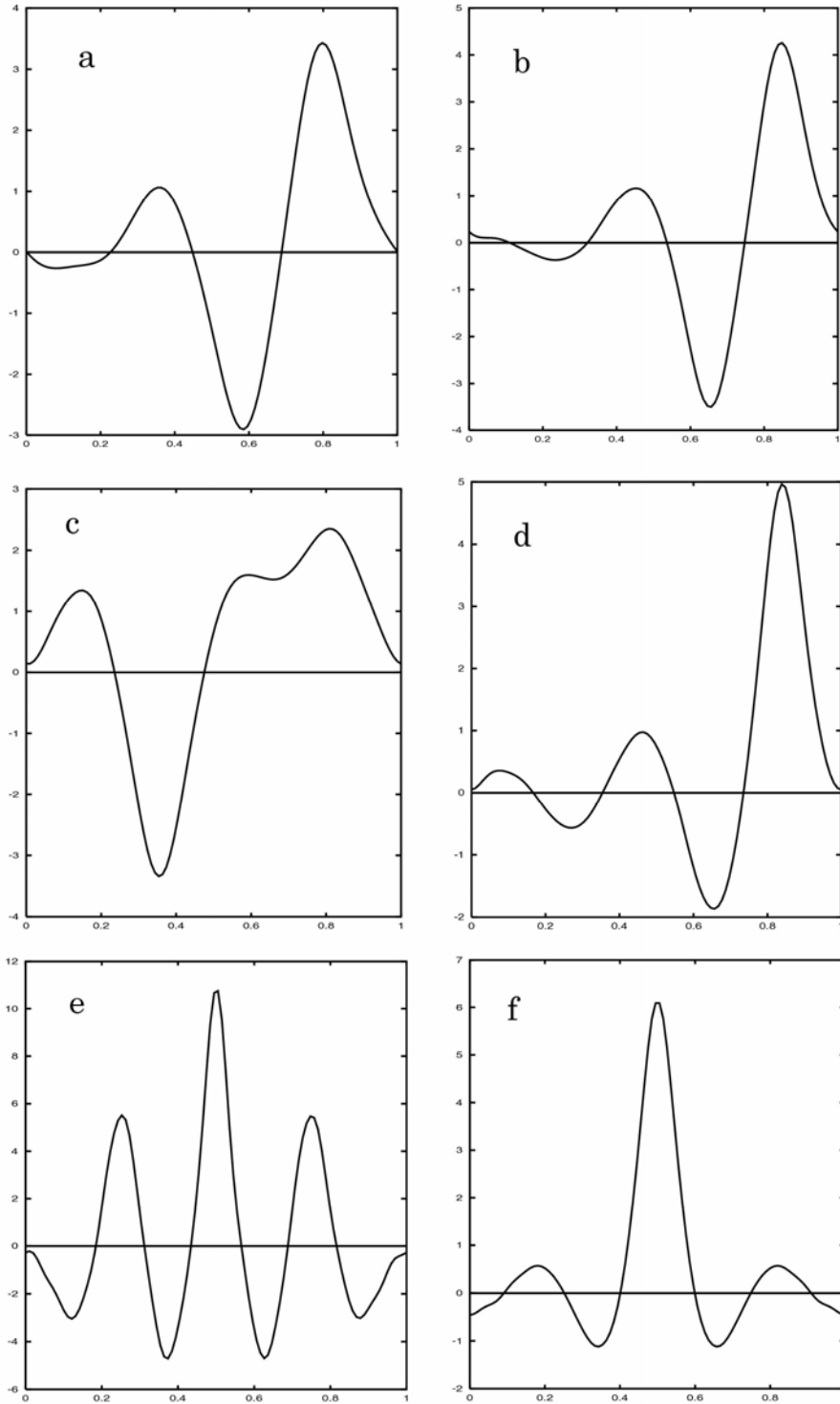


図 17.23 BURP パルス．横軸（時間軸）はパルス持続時間 τ を単位にして示す．
 (a) E-BURP-1 ; (b) E-BURP-2 ; (c) I-BURP-1 ; (d) I-BURP-2 ; (e) U-BURP ; (f) RE-BURP

(E) BURP

ある指定された領域にわたって一定の強度および位相を持った応答を返し,その領域外では応答が0であるパルス BURP (band-selective, uniform response, pure-phase) という. Freemanらはこのような性質をもつ振幅変調パルスを, 最大 20 次 (n_{\max}) までの高調波からなるフーリエ級数で近似し, その係数を最適化することによって作った [36]. 図 17. 23 にいくつかの BURP パルスを示す. 横軸 (時間軸) はパルス持続時間 τ を単位にして示す. このような複雑な形状のパルスをシェープドパルス (shaped pulse) という. 帯域は $4/\tau$ 程度で, $\tau=10\text{ms}$ とすると, 400Hz の帯域である. 図 17. 24 と図 17. 25 にそれぞれ E-BURP パルスと RE-BURP パルスによる励起の様子を示す.

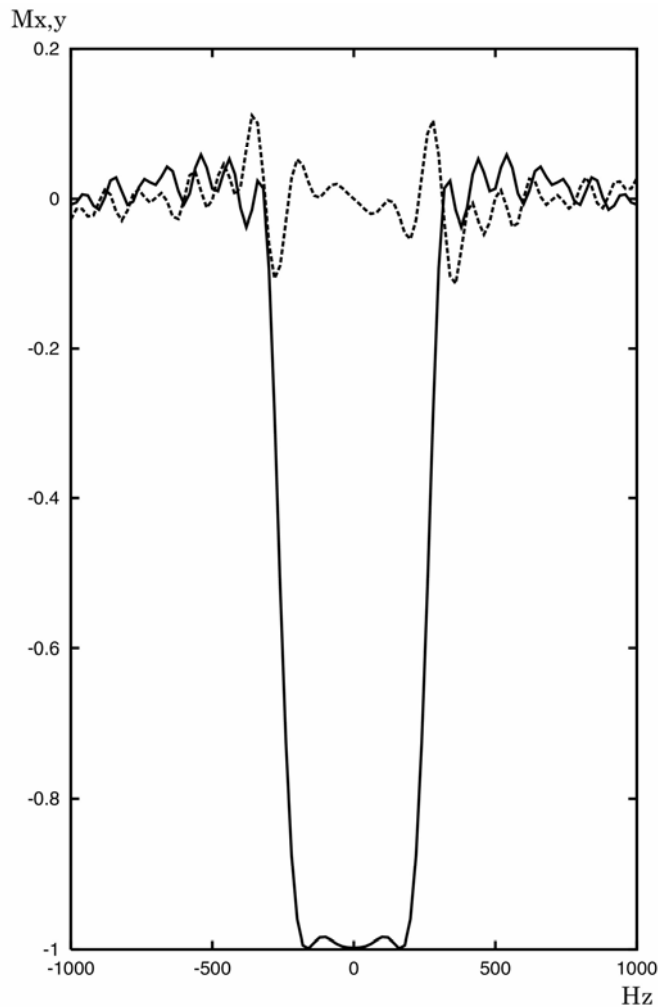


図 17. 24 E-BURP2 パルスを z 磁化に作用させたときの励起特性. パルス持続時間 $\tau=100\text{ms}$. (a) y 磁化; (b) x 磁化

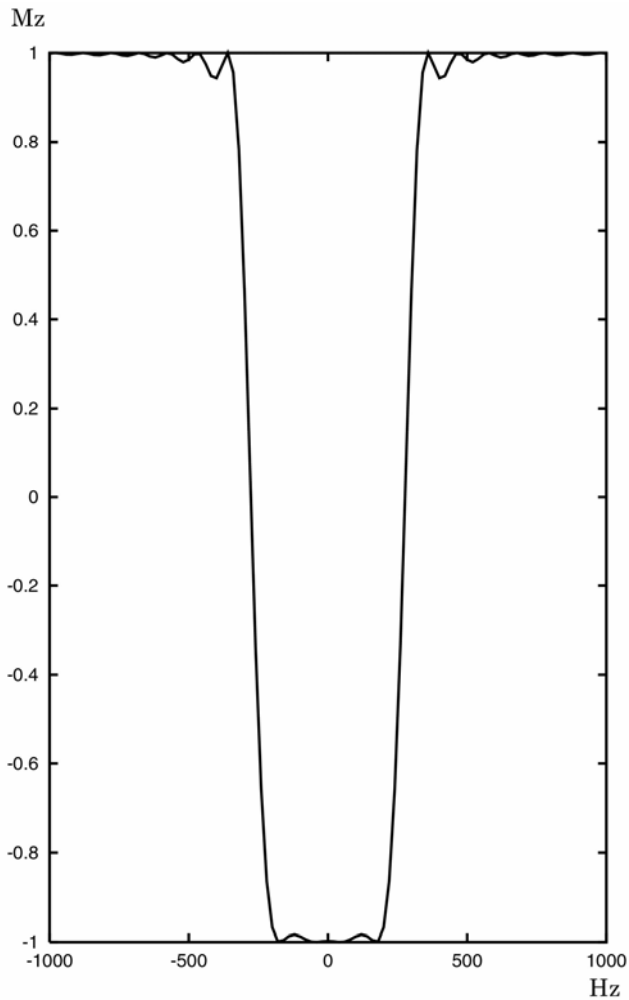


図 17.25 RE-BURP パルスを z 磁化に作用させたときの反転特性．パルス持続時間 $t=100\text{ms}$

() E-BURP (excitation pulse)

z 磁化に作用して横磁化を生成する帯域選択的 90° パルスである．E-BURP-1 ($n_{\text{max}}=8$) (a), E-BURP-2 ($n_{\text{max}}=10$) (b) がある．

() I-BURP (spin-inversion pulse)

z 磁化に作用して反転する帯域選択的 180° パルス．I-BURP-1 ($n_{\text{max}}=9$) (c), I-BURP-2 ($n_{\text{max}}=11$) (d) がある．

() U-BURP (“universal” $\pi/2$ rotation)

任意の磁化に作用して帯域選択的に 90° 回転するパルス ($n_{\text{max}}=20$) (e)．

() RE-BURP (π refocussing pulse)

任意の磁化に作用して帯域選択的に 180°回転するパルス ($n_{\max}=15$)(f). スピンエコーの帯域選択的な再結像のために用いられる .

文献

- 1) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7227(1987).
- 2) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **84**, 14(1989).
- 3) G. W. Vuister, P. de Waard, R. Boelens, J. F. G. Vliegthart, and R. Kaptein, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 772(1989)
- 4) D. Marion, P. C. Driscoll, L. E. Kay, P. T. Wingfield, A. Bax, A. M. Gronenborn, and G. M. Clore, *Biochemistry* **28**, 6150(1989).
- 5) L. E. Key, D. Marion, and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **84**, 72(1989).
- 6) D. Marion, L. E. Kay, S. W. Sparks, D. A. Torchia, and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 1515(1989).
- 7) S. W. Fesik and E. R. P. Zuiderweg, *J. Magn. Reson.* **78**, 588(1988).
- 8) L. E. Kay, P. Keifer, and T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10663(1992).
- 9) D. R. Muhandiram, N. A. Farrow, G-Yi Xu, S. H. Smallcombe, and L. E. Kay, *J. Magn. Reson. B* **102**, 317(1993).
- 10) JEOL—A600 のパルス系列 .
- 11) L. E. Kay, M. Ikura, and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 888(1990).
- 12) A. Bax, G. M. Clore, P. C. Driscoll, A. M. Gronenborn, M. Ikura, and L. E. Kay, *J. Magn. Reson.* **87**, 620(1990).
- 13) A. Bax, G. M. Clore, and A. M. Gronenborn, *J. Magn. Reson.* **88**, 425(1990).
- 14) M. Ikura, L. E. Kay, and A. Bax, *Biochemistry* **29**, 4659(1990).
- 15) L. E. Kay, M. Ikura, R. Tschudin, and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **89**, 496(1990).
- 16) S. Grzesiek and A. Bax, *J. Mag. Reson.* **96**, 432(1992).
- 17) D. R. Muhandiram and Lewis E. Kay, *J. Magn. Reson. B* **103**, 203(1994).
- 18) R. Powers, A. M. Gronenborn, G. M. Clore, and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **94**, 209(1991).
- 19) A. G. Palmer, W. J. Fairbrother, J. Cavanagh, , P. E. Wright, and M. Rance, *J. Biomol. NMR* **2**, 103(1992).
- 20) J.Cavanagh, W. J. Fairbrother, A. G. Palmer III, and N. J. Skelton, “Protein NMR Spectroscopy”, Academic Press, San Diego, 1996, pp504-507.
- 21) S. Gresiek and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6291(1992).

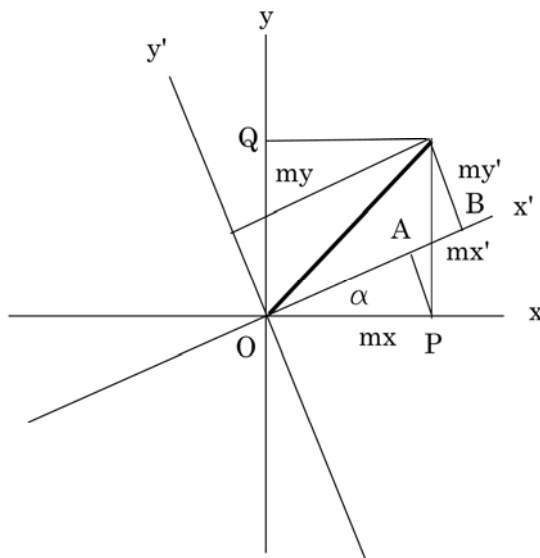
- 22) S. M. Pascal, D. R. Muhandiram, T. Yamazaki, J. D. Forman-Kay, and L. E. Kay, *J. Magn. Reson. B* **103**, 197(1994).
- 23) L. E. Kay, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2055(1993).
- 24) A. Bax and M. Ikura, *J. Biomol. NMR* **1**, 99(1991).
- 25) L. E. Key, M. Ikura, G. Zhu, and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **91**, 422(1991).
- 26) L. E. Kay, G. M. Clore, A. Bax, and A. M. Gronenborn, *Science* **249**, 411(1990).
- 27) K. Pervushin, R. Riek, G. Wider, and K. Wüthrich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 12366(1997).
- 28) J. Stonehouse, P. Adell, J. Keeler, and A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6037(1994).
- 29) P. Adell, T. Parella, F. Sánchez-Ferrando, and A. Virgili, *J. Magn. Reson. B* **108**, 77(1995).
- 30) K. Stott, J. Stonehouse, J. Keeler, T-L. Hwang, and A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4199(1995).
- 31) S. Alexander, *Rev. Sci. Instr.* **32**, 1066(1966).
- 32) A. G. Redfield, S. D. Kunz, and E. K. Ralph, *J. Magn. Reson.* **19**, 114(1975).
- 33) P. J. Hore, *J. Magn. Reson.* **55**, 283(1983).
- 34) P. Plateau and M. Guéron, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7310(1983).
- 35) C. Bauer, R. Freeman, T. Frenkiel, J. Keeler, and A. J. Shaka, *J. Magn. Reson.* **58**, 442(1984).
- 36) H. Geen and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **93**, 93(1991).

付録

A1 座標の回転（座標変換）とベクトルの回転

(A) 座標軸の回転

デカルト座標系 $X(x, y, z)$ で表したベクトル \mathbf{m} の成分を (m_x, m_y, m_z) とする。座標系 X を z 軸のまわりに α 回転した新しい座標系を $X'(x', y', z')$ とする。新しい座標系 X' で表したベクトル \mathbf{m}' の成分を $(m_{x'}, m_{y'}, m_{z'})$ とすると、図A1より



図A1 座標の回転

$$m_{x'} = OB = OP \cos \alpha + RP \sin \alpha = m_x \cos \alpha + m_y \sin \alpha$$

であるので

$$\begin{pmatrix} m_{x'} \\ m_{y'} \\ m_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \tag{A 1.1}$$

となる。変換行列を

$$\mathbf{U}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A1.2})$$

とすると

$$\mathbf{m}' = \mathbf{U}_z(\alpha)\mathbf{m} \quad (\text{A1.3})$$

と書くことができる。 y 軸のまわりの β 回転に対する変換行列は

$$\mathbf{U}_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (\text{A1.4})$$

x 軸のまわりに γ の回転の変換行列は

$$\mathbf{U}_x(\gamma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & \sin \gamma \\ 0 & -\sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \quad (\text{A1.5})$$

となる。

(B) ベクトルの回転

一方、ベクトル \mathbf{m} の回転は座標の回転と逆なので、 \mathbf{m} を x 軸のまわりに γ 回転して \mathbf{M} にする回転行列 \mathbf{R} は

$$\mathbf{R}_x(\gamma) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & -\sin \gamma \\ 0 & \sin \gamma & \cos \gamma \end{pmatrix} \quad (\text{A1.6})$$

で、

$$\mathbf{M} = \mathbf{R}_x(\gamma)\mathbf{m} \quad (\text{A1.7})$$

と書くことができる。

同様に、 y 軸回りにベクトルを β だけ回転する行列は

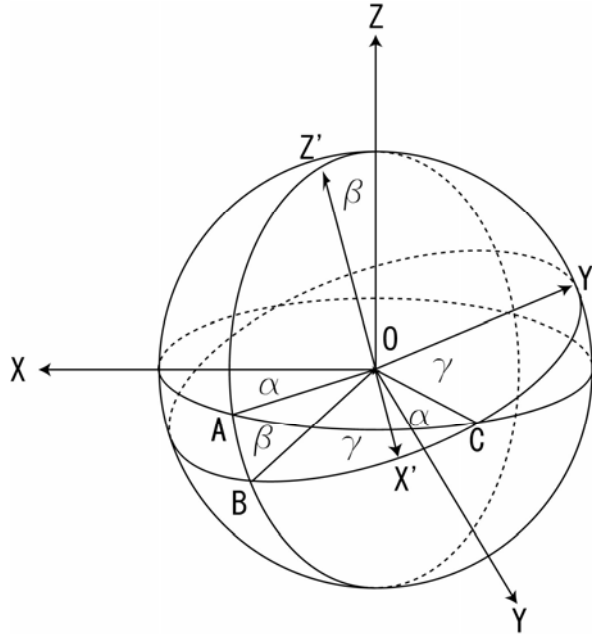
$$\mathbf{R}_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (\text{A1.8})$$

また、 z 軸回りにベクトルを α だけ回転する行列は

$$\mathbf{R}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A1.9})$$

である。

古い座標系 $X(x, y, z)$ と新しい座標系 $X'(x', y', z')$ には次のような回転で関係付けられているとする。旧いもとの座標系の z 軸のまわりに古い座標系を α 回転する。その結果できた新しい y 軸(OC)の周りに β 回転する。最も新しい z' 軸のまわりに γ 回転すると新しい座標系に一致する(図A2)。



図A2 オイラー角

座標回転の行列は

$$\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbf{R}_{z'}(\gamma)\mathbf{R}_{y'}(\beta)\mathbf{R}_z(\alpha) \quad (\text{A 1.10})$$

となるので、

$$\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \beta \cos \gamma \\ -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \beta & \sin \alpha \sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (\text{A 1.11})$$

ここで α, β, γ をEuler角という。Euler角の表示には二通りあり、これはWhittaker式(イギリス式)の表示法である。これに対してヨーロッパ式の表示法では $\phi(=\alpha)$ 、 $\theta(=\beta)$ 、 $\psi(=\gamma)$ で表す。

また、古い座標系についての回転として

$$\mathbf{R}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbf{R}_z(\alpha)\mathbf{R}_y(\beta)\mathbf{R}_z(\gamma) \quad (\text{A 1.12})$$

と表すこともできる。

A2 主な核の定数

核	スピン	天然存在比 (%)	相対感度	磁気角運動量比 γ ($10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$)	核四重極モーメント Q ($e \times 10^{-28} \text{ m}^2$)
^1H	1/2	99.985	1.00	2.67522	
^2H	1	0.015	0.00965	0.41066	0.00282
^6Li	1	7.5	0.0085	0.39371	-0.008
^7Li	3/2	92.5	0.29	1.03976	-0.04
^{13}C	1/2	1.10	0.0159	0.67283	
^{14}N	1	99.634	0.00101	0.19338	0.01
^{15}N	1/2	0.366	0.00103	-0.27126	
^{17}O	5/2	0.038	0.0291	-0.36281	-0.026
^{19}F	1/2	100	0.83	2.51815	
^{23}Na	3/2	100	0.0925	0.70804	0.11
^{27}Al	5/2	100	0.21	0.69763	0.146
^{29}Si	1/2	4.67	0.00784	-0.53191	
^{31}P	1/2	100	0.0663	1.08394	
^{39}K	3/2	93.96	0.0005	0.12991	0.09
^{41}K	3/2	6.73	0.00008	0.06861	0.11
^{111}Cd	1/2	12.8	0.00954	-0.50408	
^{113}Cd	1/2	12.2	0.0109	-0.59609	
^{129}Xe	1/2	26.4	0.0212	-0.74523	
^{133}Cs	7/2	100	0.0474	0.353322	-0.003

一定磁場における ^1H を1としたときの相対感度

索引

1D TOCSY	406		COS	358
2QF-COSY	287	321	CPMG	214
3QF-COSY	299		CW-NMR	94
			CYCLOPS	158
	A		D	
ABX 3 スピン系	84		DEPT	244
AB 2 スピン系	80		DOSY	219
accordion	313		DPFGSE	406
AD 変換器	156	165	DQF-COSY	304
AMX 3 スピン系	84			
	B		E	
BIRD パルス	339		E.COSY	299
BPP 理論	98	110	E-BURP	413
BURP	412		EXCSY	312
			Exorcycle	321
	C		EXSY	312
CAMELSPIN	313			
CBCA(CO)NH	393		F	
CH-COSY	333		FID	46
Clean TOCSY	296			
COLOC	336		G	
combination line	84		geminal coupling constant	76
combination transition		84	GOESY	404
COSY	262		GROESY	406

H		I-BURP	413
H,C-COSY	333	INADEQUATE	370
^1H - ^{13}C 化学シフト相関 2 次元 NMR		INDOR	177
	333	INEPT	239
^1H - ^{13}C <i>J</i> -分解 2 次元 NMR	331	J	
Hartmann-Hahn の条件	190	jump-and-return パルス	410
HCA(CO)N	391	<i>J</i> 結合	74
HCACO	400	$^2J_{\text{HH}}$ 結合定数	76
HCACON	401	$^3J_{\text{HH}}$ 結合定数	76
HCCH	383	<i>J</i> 交差分極	247
HETCOR	370	<i>J</i> スペクトル	211
Hilbert 変換	150	<i>J</i> -分解 2 次元 NMR	254
HETLOC	370	<i>J</i> -変調	211
HMQC	345	K	
HMBC	349	Kramers-Kronig の分散関係	149
HMQC-COSY	360	Kubo-Tomita-Redfield 理論	99
HMQC-NOESY	363	L	
HMQC-TOCSY	363	Liouville-von-Neumann 方程式	42
HMQC リレー	360	M	
HNCA	386	MAS	229
HNCACB	401	MLEV	195
HNCO	389	MLEV-16	195 202
HN(CO)CA	400		
HOESY	341		
HOHAHA	291		
HOHAHA-HMQC	382		
HSQC	352		
HSQC リレー	360		
I			

MLEV-17	295	RE-BURP	413		
		ROESY	296	313	
	N				
		S			
¹⁵ N, ¹³ C 同時編集 NOESY-HSQC	397	SECSY	299		
NOE	117	sinc 関数	155		
NOESY	301	SPT	235		
NOESY-HMQC	381	States-TPPI の方法	274		
NOESY-HSQC	383	States の方法	272		
NOESY-TOCSY	380				
Nyquist 周波数	160	T			
N タイプ	269	T_1	94	100	108 127
	O	T_2	94	109	127
Overbodenhausen 実験	352	T_{1p}	140		
		through-bond connectivity			302
	P	through-space connectivity			302
Pake ダブルレット	57	TOCSY	291		
PEP	358	TOCSY-HMQC	382		
PFG	324	TOCSY-HSQC	383		
PFGSE	217	TPPI	159		
P タイプ	269	TROSY	402		
	Q	U			
QD	155 266	U-BURP	413		
	R	V			
		vicinal coupling constant			76

W	
WALTZ-16	203
WALTZ	202
WALTZ-8	22
water flip-back	354
WATERGATE	354
Wigner の回転行列	125
W 則	76

X	
X 半フィルター	363
X フィルター	363

あ	
アポダイゼーション	167
アンチエコー	269

い	
位相のねじれ	258
位相回し	158 269
位相補正	157
1 量子コヒーレンス	42

う	
ウィンドウ関数	167
運動による尖鋭化	223
運動の相関時間	59
運動量	14

え	
永年部分	57
遠隔結合定数	77

お	
オイラー角	418
オフレゾナンス依存性	154
オフレゾナンスデカップリング	184
ω_1 軸デカップル CH-COSY	338
折り返し	160

か	
回転エコー	213
回転拡散	109
回転系における緩和	139
回転座標系	26
回転磁場	24
ガウス関数	150
ガウスパルス	410
化学交換	232
化学シフト	67
化学シフト異方性による緩和	127
化学シフトの加成性	71
角運動量	14
角運動量の量子数	17
核磁気緩和	94

磁気モーメント	1	19
核磁子	20	
核四重極結合定数	65	
電気四重極モーメント		62
核四重極相互作用	60	
下降演算子	16	
過渡的章動運動	214	
感度	170	
感度増強モードの HSQC	356	
緩和機構の干渉効果	135	

き

軌道角運動量	15	
軌道角運動量の量子数	17	
逆位相横磁化	251	
逆ゲートッドデカップリング		188
吸収	95	
基本積関数	80	
キュリーの法則	45	
鏡映エコー	210	
極度尖鋭化	111	
均一でない広がり	173	
均一な広がり	173	

く

クアドラチュア検出	155	
-----------	-----	--

266

け

ゲートッドデカップリング	188
--------------	-----

検出期	254
-----	-----

こ

交換関係	15
交換 2 次元 NMR	312
交換による尖鋭化	234
交差緩和時間	115
交差緩和相関 2 次元 NMR	301
交差緩和速度	304
交差相関	135
交差ピーク	266
交差分極	235
高周波磁化率	95
高周波複素磁化率	95
広帯域デカップリング	191
固体エコー	212
コヒーレンス移動エコー	269
コヒーレンス移動経路	333
コヒーレンス移動経路の選択	333
コヒーレンス次数	316
混合期	254
混合係数	303
混合時間	302
混合パルス	263
コンボリューション	151

さ

再結像 INEPT 240
 3核3次元 NMR 386
 3次元 NMR 379
 3量子コヒーレンス 49
 サンプリング間隔 160

し

シェーブパルス 421

磁化 20
 磁化移動 235
 磁化率 46
 時間順序演算子 42
 時間発展演算子 42
 磁気角運動量比 20
 磁気双極子 19
 磁氣的に等価 78
 磁気量子数 17
 軸性ピーク 269
 刺激エコー 210
 自己ピーク 266
 四重極エコー 213
 四重極緩和 124
 実時間軸 254
 磁場勾配パルス 217 324
 シフト演算子 16
 遮蔽テンソル 69 71
 集団スピンモード 291
 周波数応答関数 149
 受動的スピン 186 277
 主導方程式 100
 自由減衰誘導 147

純位相モード 268
 純位相モード COSY 272
 順位相横磁化 48 236
 準備期 254
 準備パルス 263
 衝撃応答関数 148
 上昇演算子 16
 試料回転による尖鋭化 227

す

スカラー緩和 130
 スピノール性 37
 スピン 14
 スピンエコー 207
 スピン回転緩和 134
 スピン拡散律速 112
 スピンフリップ数 275
 スピンロック 190 315
 スピン-格子緩和時間 94
 スピン-スピン緩和時間 94
 スペクトル密度 101 107

せ

整合ろ過関数 172
 ゼーマンエネルギー 31
 積算 163
 積算位相 158 269
 絶対値モード 268
 摂動 37
 摂動法 92

ゼロフィル 169
 0 量子コヒーレンス 49
 310
 遷移確率 37
 選択的占拠数移動 235
 選択的占拠数反転 178
 選択非励起 407
 選択励起 407

そ

双 1 次回転演算子 340
 相関 NMR 263
 相関関数 101 109
 双極子-双極子相互作用 55
 双極子エコー 212
 双極子デカップリング 189
 相互作用表示 100
 相互反転項 56

た

第 1 種のスカラー緩和 131
 対角ピーク 265
 第 2 種のスカラー緩和 132
 多重線非対称緩和時間 135
 たたき込み 151
 縦緩和時間 94 219
 単一スピンモード 291
 単一遷移演算子 250
 断熱高速通過 32
 断熱通過 31

断熱低速通過 32

ち

遅延取り込み 298
 力のモーメント 15
 直積演算子法 48

て

定時間法 296
 ティックリング 181
 デカップリング 183 187
 デジタルレゾリューション 160
 電場勾配 61

と

等核 3 次元 NMR 379
 等価なスピン群 89
 等方性混合 292

な

長いパルス 407

に

2 1 4 パルス 408
 二項パルス 409
 2 次元 NMR 254 331
 二重回転座標系 31

- | | | | | |
|---------------|-----|----------|--------------|-----|
| 二重共鳴 | 177 | | 部分緩和スペクトル | 219 |
| 2 スピンオーダー | 49 | | フリップ角 | 164 |
| 2 スピンコヒーレンス | 49 | | フリップフロップ項 | 56 |
| 2 量子コヒーレンス | 49 | | プログレッシブ結合 | 278 |
| 2 核 3 次元 NMR | 381 | | プロッホージゲルトシフト | 25 |
| | | | | 185 |
| | | の | プロッホ方程式 | 94 |
| | | | プロパゲータ | 42 |
| ノイズ変調 | 193 | | 分極 | 20 |
| 能動的スピン | 186 | 277 | 分極移動 | 235 |
| | | | 分散 | 95 |
| | | は | | |
| | | | へ | |
| ハーンエコー | 207 | | 並進拡散 | 112 |
| ハイゼンベルグ表示 | 33 | | ヘテロデカップリング | 188 |
| パウリ行列 | 21 | | | |
| バックトランスファーピーク | | | | |
| | 379 | | ほ | |
| 発展期 | 254 | | 方位量子数 | 20 |
| パラレル結合 | 277 | | 飽和回復法 | 220 |
| 反転回復法 | 219 | | ボア磁子 | 20 |
| | | ひ | ホモデカップリング | 187 |
| | | | | |
| 非対称性パラメータ | 63 | | ま | |
| | | ふ | マジックアングル | 34 |
| | | | | |
| 複合遷移 | 84 | | み | |
| 複合線 | 84 | | 密度行列 | 40 |
| 輻射減衰 | 172 | | | |
| 不動格子 | 59 | | | |

	ゆ		
有効磁場	27	漏洩緩和速度	304
		ローパスフィルター	161
		ローパスノフィルター	342
		ローレンツ曲線	150
	よ		
横緩和時間	94		
4次元 NMR	401		
読み出しパルス	263		
弱い結合	78		
	ら		
ラーモア周波数	24		
ラーモアの歳差運動	24		
ランスモード	356		
	り		
リヴァースモード	345		
リグレッシブ結合	277		
離散的有限フーリエ変換	159		
リレーCH-COSY	343		
リレーCOSY	297		
	れ		
励起パルス	151		
レゾリューションエンハンスメント	169		
	ろ		