

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。 X_2 遷移を飽和すると、 X_2 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

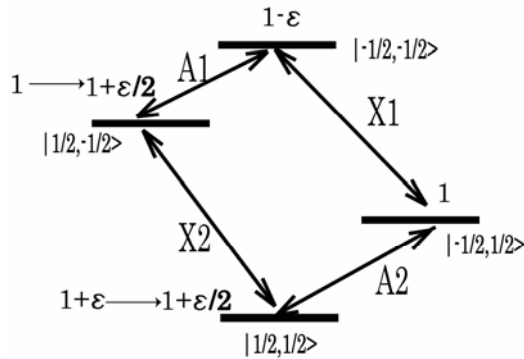


図 11.1 特定の遷移の飽和による占拠数の変化． $1+\square$ 等は相対的な占拠数である

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

$$\cos \theta(m_A) = \frac{(\gamma_X B_0 - J m_A + \omega')}{a(m_A)} \quad (11.1.2a)$$

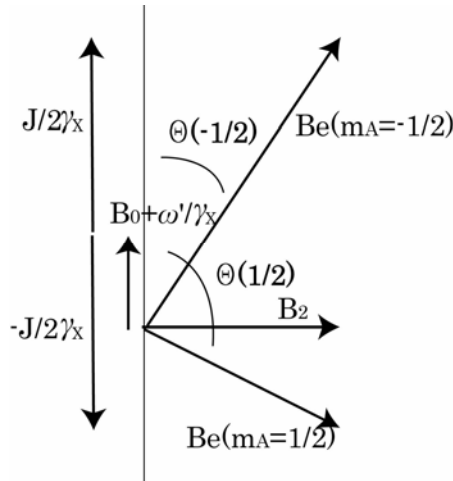


図 11.2 回転座標系における X スピンに作用する有効磁場

$$\sin \Theta(m_A) = \frac{\gamma_X B_2}{a(m_A)} \tag{11.1.2b}$$

$$a(m_A) = \{(\gamma_X B_0 - Jm_A + \omega')^2 + \gamma_X^2 B_2^2\}^{1/2} \tag{11.1.2c}$$

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

$$\Psi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \alpha_A \alpha_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) + \alpha_A \beta_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) \tag{11.1.3a}$$

$$\Psi\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = -\alpha_A \alpha_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) + \alpha_A \beta_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{2}\right)\right) \tag{11.1.3b}$$

$$\Psi\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \beta_A \alpha_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) + \beta_A \beta_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) \tag{11.1.3c}$$

$$\Psi\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = -\beta_A \alpha_X \sin\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) + \beta_A \beta_X \cos\left(\frac{1}{2}\Theta\left(-\frac{1}{2}\right)\right) \quad (11.1.3d)$$

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

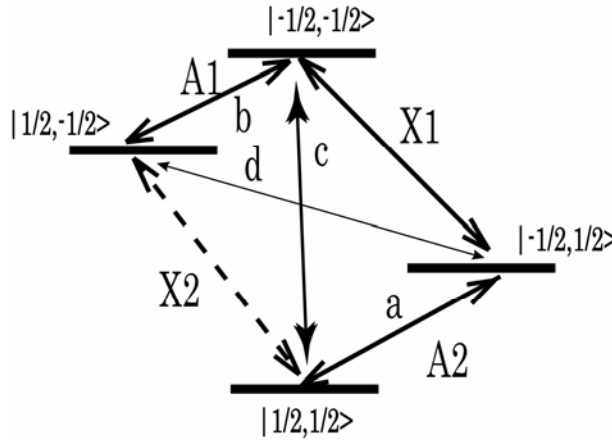


図 11.3 X2 遷移を励起した時の A スピンの遷移

$$\frac{\Delta E_a}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \omega' \quad (11.1.5a)$$

$$= \gamma_A B_0 - \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2} + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2}$$

$$\frac{\Delta E_b}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \omega' \quad (11.1.5b)$$

$$= \gamma_A B_0 + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2} - \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2}$$

$$\frac{\Delta E_c}{\hbar} = \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \omega' \quad (11.1.5c)$$

$$= \gamma_A B_0 + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2} + \frac{1}{2} \{(\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2\}^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_d}{\hbar} &= \frac{1}{\hbar} E\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{\hbar} E\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) - \omega' \\ &= \gamma_A B_0 - \frac{1}{2} \left\{ (\gamma_X B_0 + \omega' + \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2 \right\}^{1/2} - \frac{1}{2} \left\{ (\gamma_X B_0 + \omega' - \frac{1}{2} J)^2 + (\gamma_X B_2)^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (11.1.5d)$$

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，リグレッシブ結合した

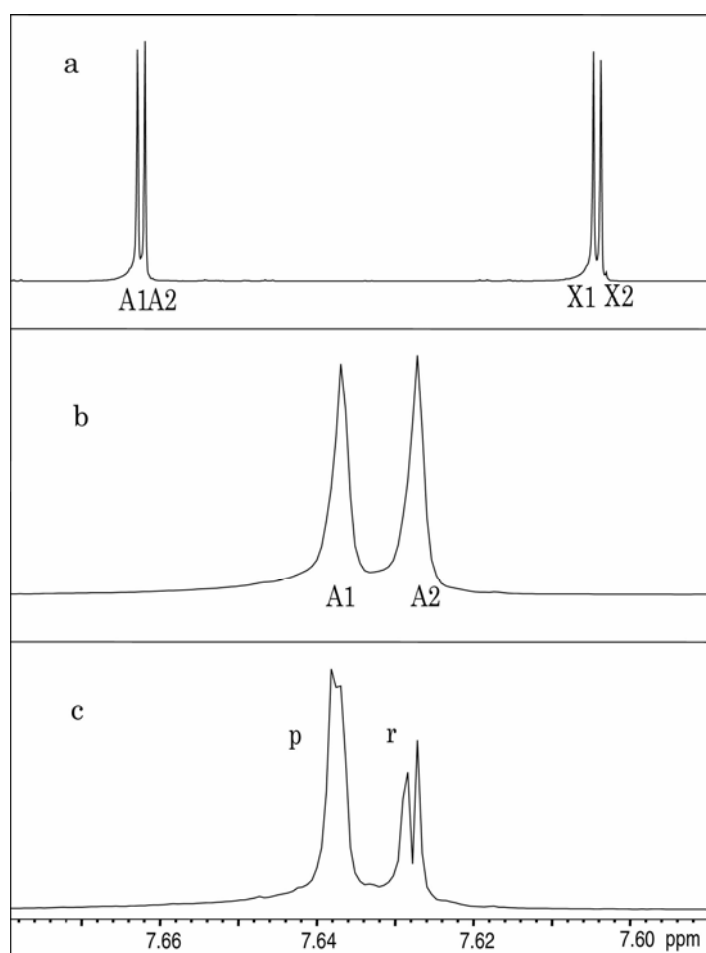


図 11.4 2,3-ジブromチオフェンのティックリング：a，通常の全スペクトル；b，通常の A1，A2 スペクトル；c，高磁場側に現れる二重線の高磁場側のピーク (X2) を照射したときの A1，A2 スペクトル．*p* はプログレッシブ結合，*r* はリグレッシブ結合を表す

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

$$E(m_A, m_X) = -\hbar \{ m_A (\gamma_A B_0 + \omega') + m_X [(m_A J)^2 + (\gamma_X B_0)^2]^{1/2} \}$$

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

$$J' = (J^2 + 4\gamma_X^2 B_0^2)^{1/2} \quad (11.1.8)$$

である。

遷移確率は、

$$P_a = P_b = \cos^2 \frac{\xi}{2} = \frac{4\gamma_X^2 B_0^2}{(J')^2}$$

$$P_c = P_d = \sin^2 \frac{\xi}{2} = \frac{J^2}{(J')^2} \quad (11.1.9)$$

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．

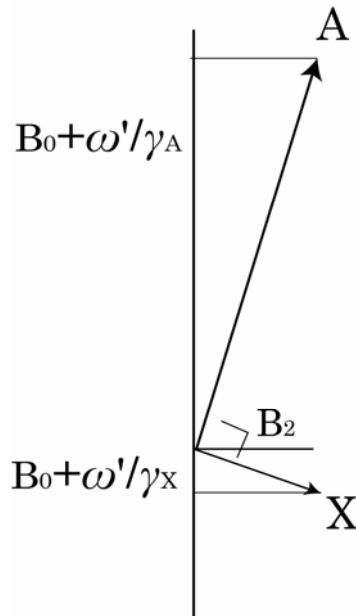


図 11. 5 ホモデカップリングにおける A スピンと X スピンの量子化軸

() 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

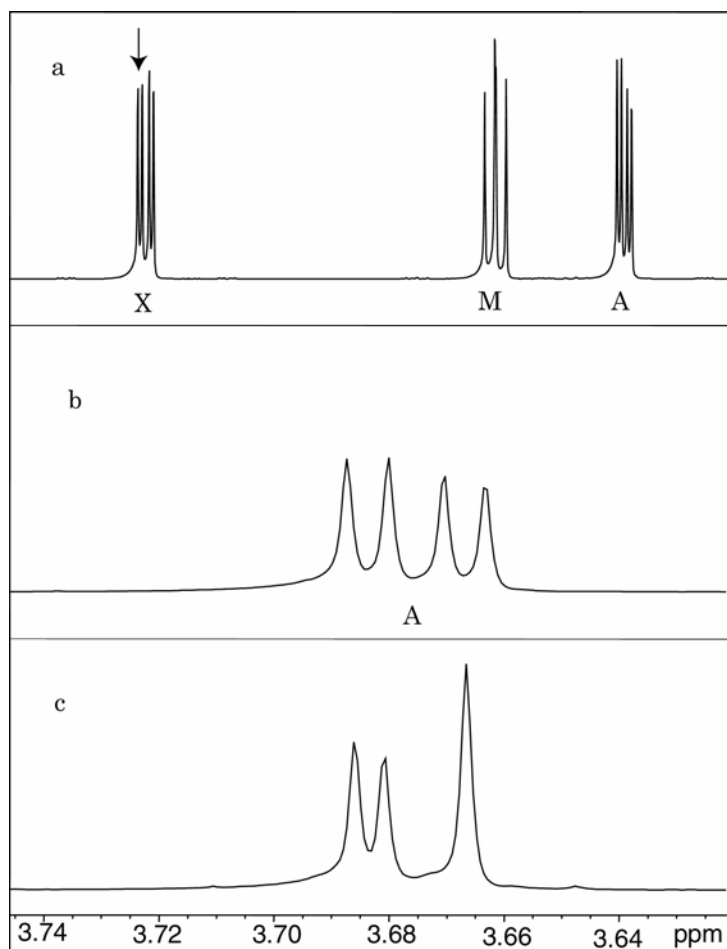


図 11.6 2,3-ジブロモプロピオン酸の低磁場側の双二重線 (X) の低磁場側の二重線の中心をデカップルしたときの高磁場側双二重線 (A) の様子

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。

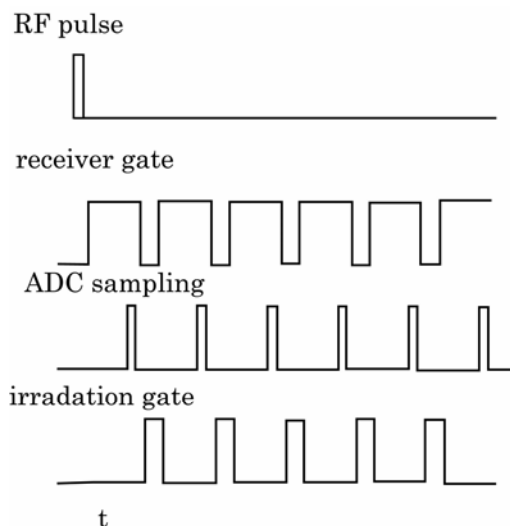


図 11.7 ホモデカップリングのタイムチャート

(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。

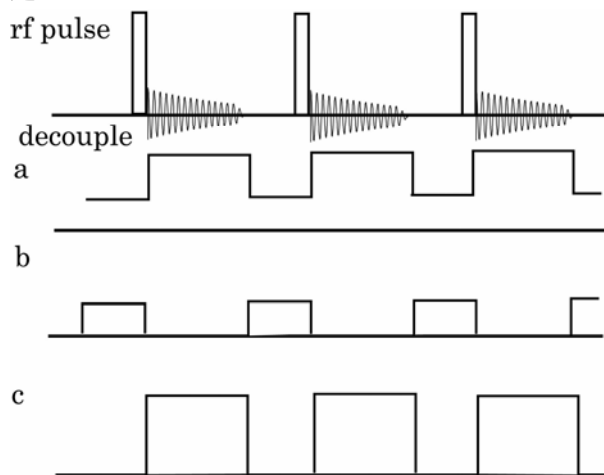


図 11. 8 ヘテロデカップリングのタイムチャート：a，完全デカップリング；b，ゲーテッドデカップリング。NOEを有効にして J 結合は残す；c，逆ゲーテッドデカップリング。NOEを無効にして J 結合を切る

(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 同士の間での双極子-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。

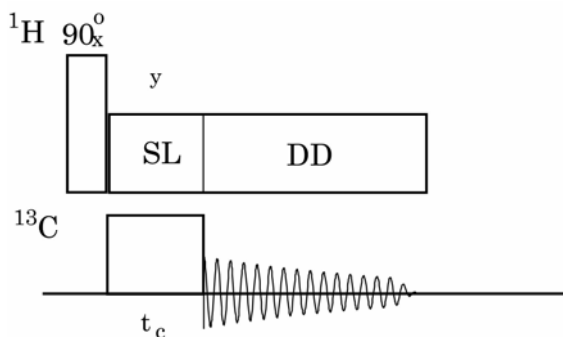


図 11.9 固体NMRにおける交差分極：SL、 ^1H のスピロック；DD、 ^1H - ^{13}C 双極子-双極子相互作用のデカップリング； t_c 、接触時間

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。

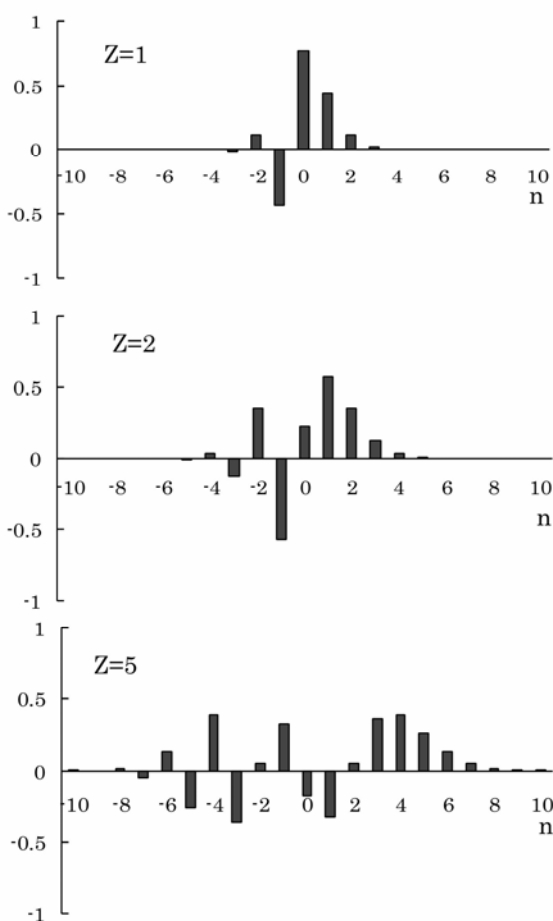


図 11.10 正弦波による周波数変調の周波数分布

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．

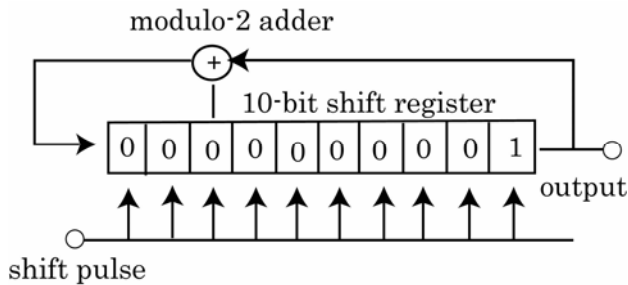


図 11. 11 擬ランダムノイズ発生器．10 ビットのシフトレジスター

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、

$$I(\omega) = \frac{B_1^2}{\pi f_s} \left\{ \text{sinc}\left(\frac{\omega}{2f_s}\right) \right\}^2 \quad (11.4.4)$$

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

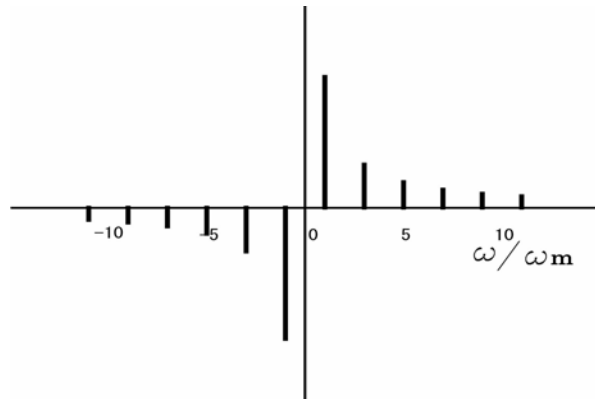


図 11.12 50%デューティサイクルの矩形波による位相変調の周波数分布

である．周波数は

$$\omega(t) = \omega_{2H} + 2\pi r t, \quad -\frac{t_c}{2} \leq t \leq \frac{t_c}{2} \quad (11.4.6)$$

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

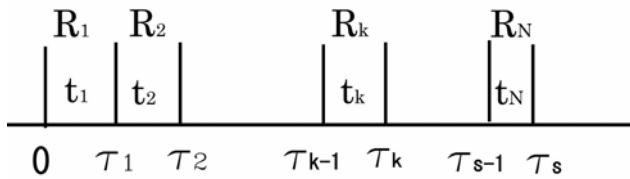


図 11.13 照射の時系列

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．

$$H_1(t) = -\hbar\omega_e(t)\mathbf{n}(t) \cdot \mathbf{I}, \quad H_J = \hbar J I_z S_z \quad (11.5.3a)$$

$$H(t) = -\hbar\Delta\omega_S S_z + H_1(t) + H_J \quad (11.5.3b)$$

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

$$\bar{H}_J^{(0)} = \hbar JS_z \sum_{k=1}^N \mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{m}}_k \frac{t_k}{\tau_S} = \hbar JS_z \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{m}} \quad (11.5.29)$$

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

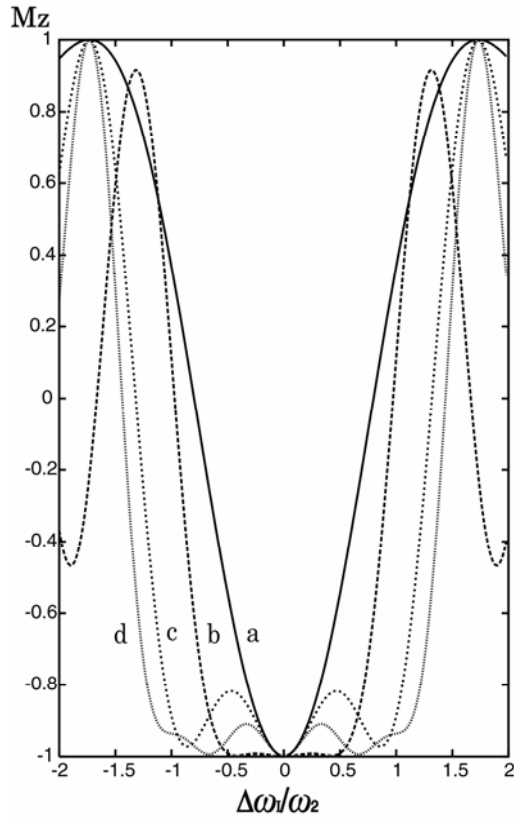


図 11.14 1 スピン反転パルスのオフセット依存性. 縦磁化 M_z を, 共鳴周波数からのオフセットと照射磁場の大きさの比 $\Delta\omega_1/\omega_2$ の関数として示す: a, 180°_x パルス; b, $90^\circ_x-240^\circ_y-90^\circ_x$ パルス; c, $90^\circ_x-180^\circ_y-90^\circ_x$ パルス; d, $90^\circ_x-180^\circ_x-270^\circ_x$ パルス

$$\hat{H}_2 = R_1^{-1} H_{J2} R_1 = JS_z(I_x \bar{m}_x - I_y \bar{m}_y - I_z \bar{m}_z)$$

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ことを示している。

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

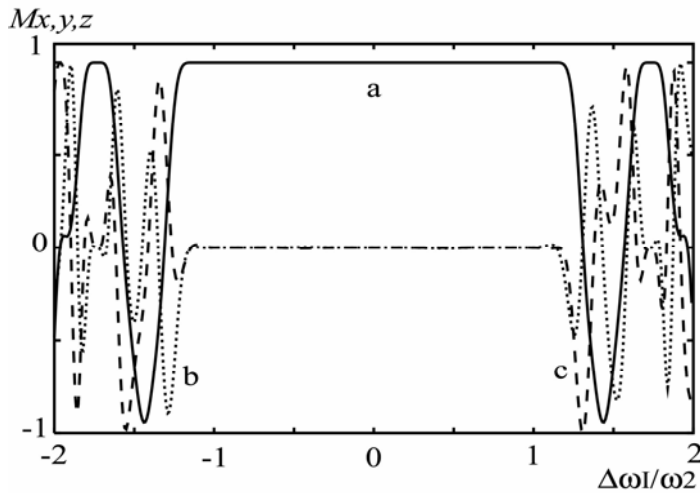


図 11. 15 I スピン縦磁化に対する MLEV-16 シーケンスの効果 . 磁化の x, y, z 成分を共鳴周波数からのオフセットと照射磁場の大きさの比 $\Delta\omega_1/\omega_2$ の関数として示す : a , z 成分 ; b , y 成分 ; c , x 成分

$$KK'K'K = \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \quad \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \quad \bar{2}4\bar{2}3\bar{1} \quad \bar{2}4\bar{2}3\bar{1}$$

になる . 最後の 90° パルス を最初にもってきて , 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).