

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

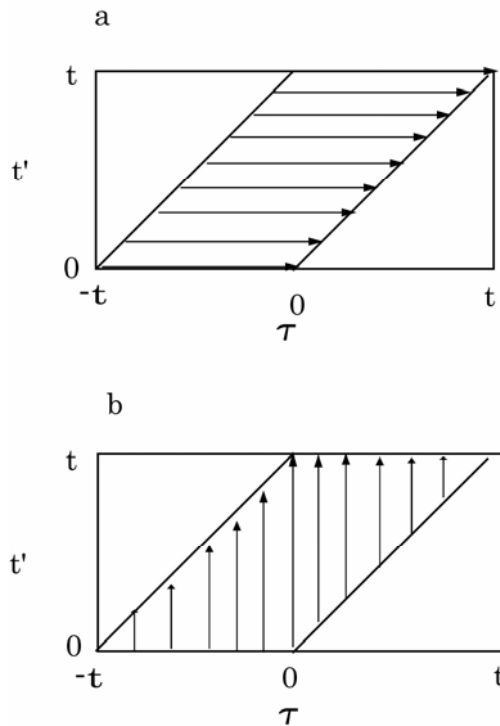


図13.1 (13.1.4)の積分範囲

$$\int_{-t}^0 (t+\tau) \langle \omega(t') \omega(t'-\tau) \rangle d\tau + \int_0^t (t-\tau) \langle \omega(t') \omega(t'-\tau) \rangle d\tau$$

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

$$F(t) = \exp\{-\langle\omega^2\rangle\tau_c^2[\exp(-|t|/\tau_c) - 1 + |t|/\tau_c]\} \quad (13.1.7)$$

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．

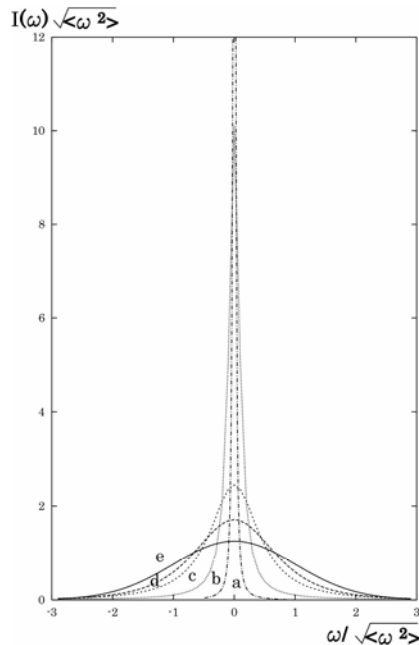


図13.2 いくつかの $\langle\omega^2\rangle^{1/2}\tau_c$ について計算した共鳴線．縦軸は $I(\omega)\sqrt{\langle\omega^2\rangle}$ ，横軸は $\omega/\sqrt{\langle\omega^2\rangle}$ で示す．a, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 0.01$; b, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 0.1$; c, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 0.5$; d, $\sqrt{\langle\omega^2\rangle}\tau_c = 1$; 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

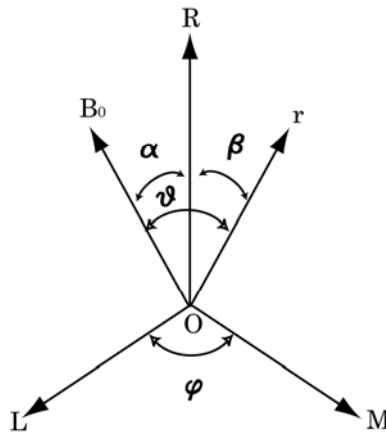


図13.3 静磁場 B_0 ，回転軸 R ，スピン対ベクトル r の関係

$$\phi = \omega_r t$$

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4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。

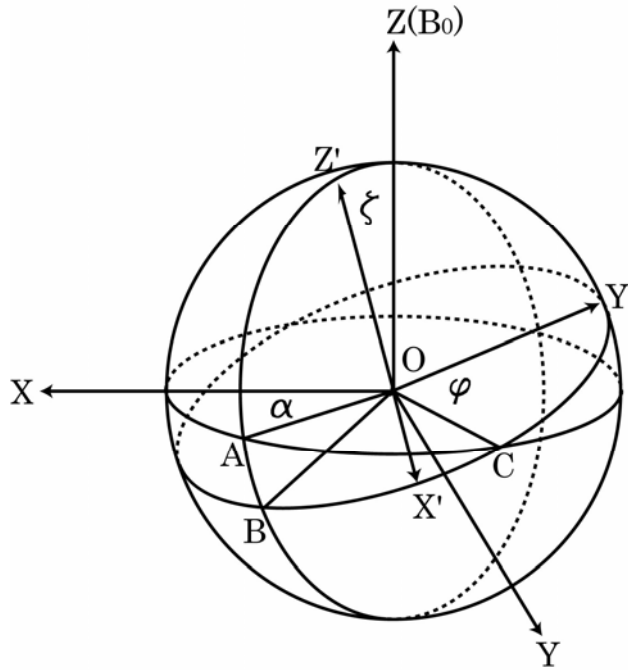


図13.4 実験系 (XYZ , 静磁場 B_0 の方向を Z 軸) と回転軸を Z' 軸として, 回転する試料に固定した座標系 (X', Y', Z') との関係

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \chi \cos \phi - \sin \alpha \sin \phi & \cos \alpha \cos \chi \sin \phi + \sin \alpha \cos \phi & -\cos \alpha \sin \chi \\ -\sin \alpha \cos \chi \cos \phi - \cos \alpha \sin \phi & -\sin \alpha \cos \chi \sin \phi + \cos \alpha \cos \phi & \sin \alpha \sin \chi \\ \sin \chi \cos \phi & \sin \chi \sin \phi & \cos \chi \end{pmatrix} \quad (13.2.7)$$

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

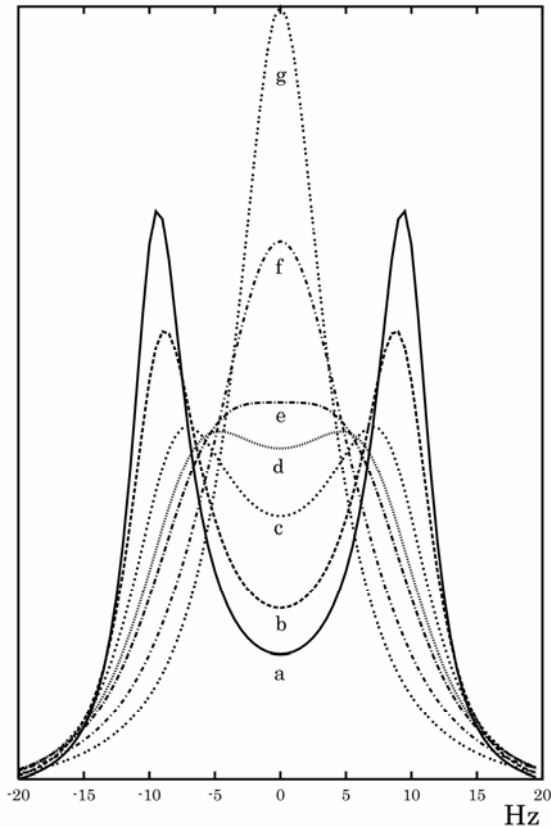


図13. 5 化学交換による線形の変化 $T_{2A} = T_{2B} = 5\text{sec}$, $\omega_A/2\pi = -10\text{Hz}$, $\omega_B/2\pi = 10\text{Hz}$,
 $p_A = p_B = 0.5$, $\tau_A = \tau_B = 2\tau$ として計算した .a , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 4$; b , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 3$;
c , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 2$; d , $\tau(\omega_A - \omega_B)/2\pi = 1.6$; 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見てきたが、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).