

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

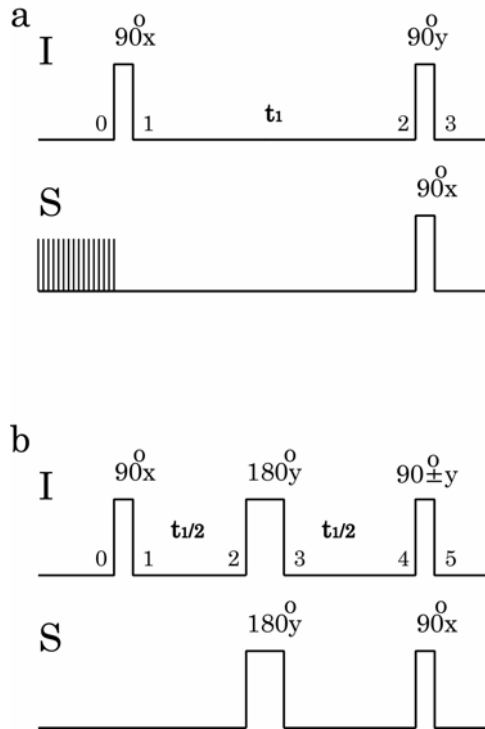


図14.1 磁化移動のためのパルス系列． a : Sスピンは照射によって飽和させておく． b : 化学シフトのオフセットを再結像するため，中間に180°パルスを挿入したもの

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．

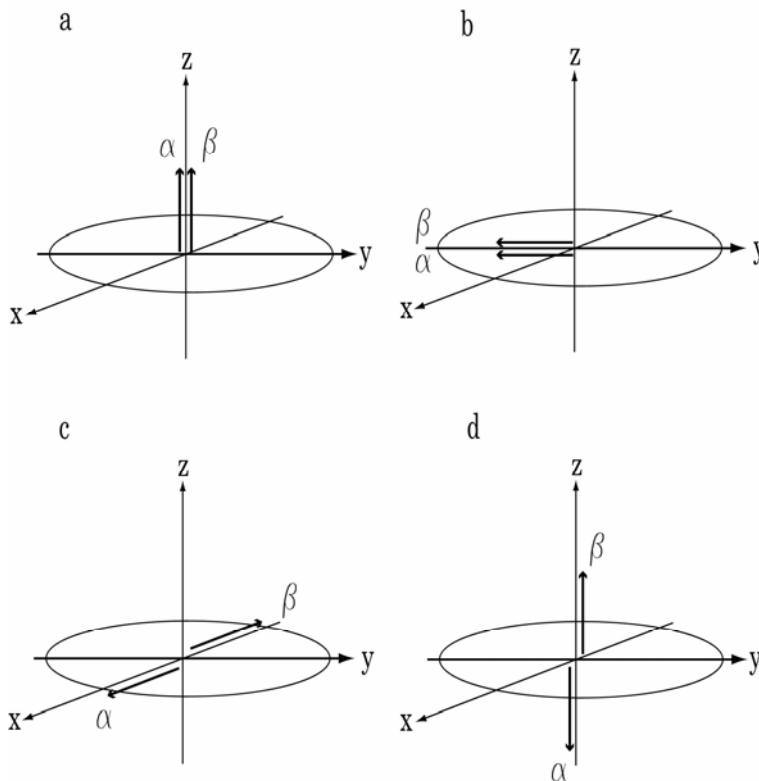


図14.2 磁化移動のベクトルモデル．a：平衡状態におけるIスピンの磁化ベクトル． α ， β はSスピンの状態．b：Iスピン 90°_x パルス後のIスピンの磁化．c： $\tau_2 = \pi/J$ 経過後，Sスピンの α ， β 状態に対応したIスピンの磁化はそれぞれ x ， $-x$ 方向を向く．c：Iスピン 90°_y パルスを加えると，Sスピンの α ， β 状態に対応したIスピンの磁化はそれぞれ $-z$ ， $+z$ 方向を向く

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。

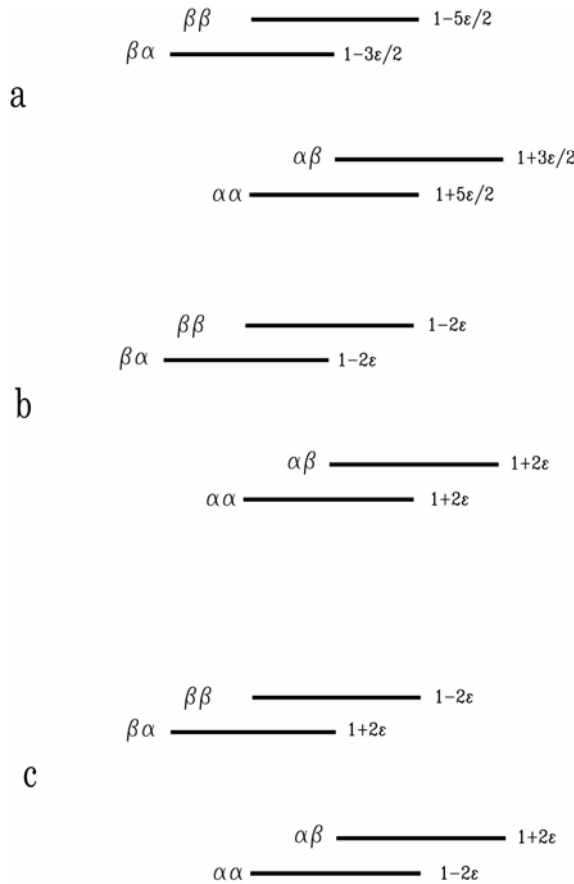


図14.3 ^{13}C と ^1H の2スピン系のエネルギー準位と占拠数分布.エネルギー準位の左側の $\alpha\beta$ 等は前が ^1H ,後ろが ^{13}C の状態を表す.右側の $1+2\varepsilon$ 等($\varepsilon = \hbar\gamma_{\text{C}}B_0/kT$)は占拠数分布を表し,両スピンの γ の比を4と近似している. a:熱平衡状態における占拠数分布. b: ^{13}C を飽和した状態での占拠数分布. c:図14.2dの状態における占拠数分布. ^{13}C が α 状態に対応する ^1H のエネルギー準位の占拠数分布は,bとは逆転している. ^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 γ_I/γ_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 スピンが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 スピンが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

$$\sigma_6 = \sin\left(\frac{J\tau_1}{2}\right)\left\{\sin\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)S_x - \cos\left(\frac{J\tau_2}{2}\right)2I_z S_y\right\} \quad (14.2.1)$$

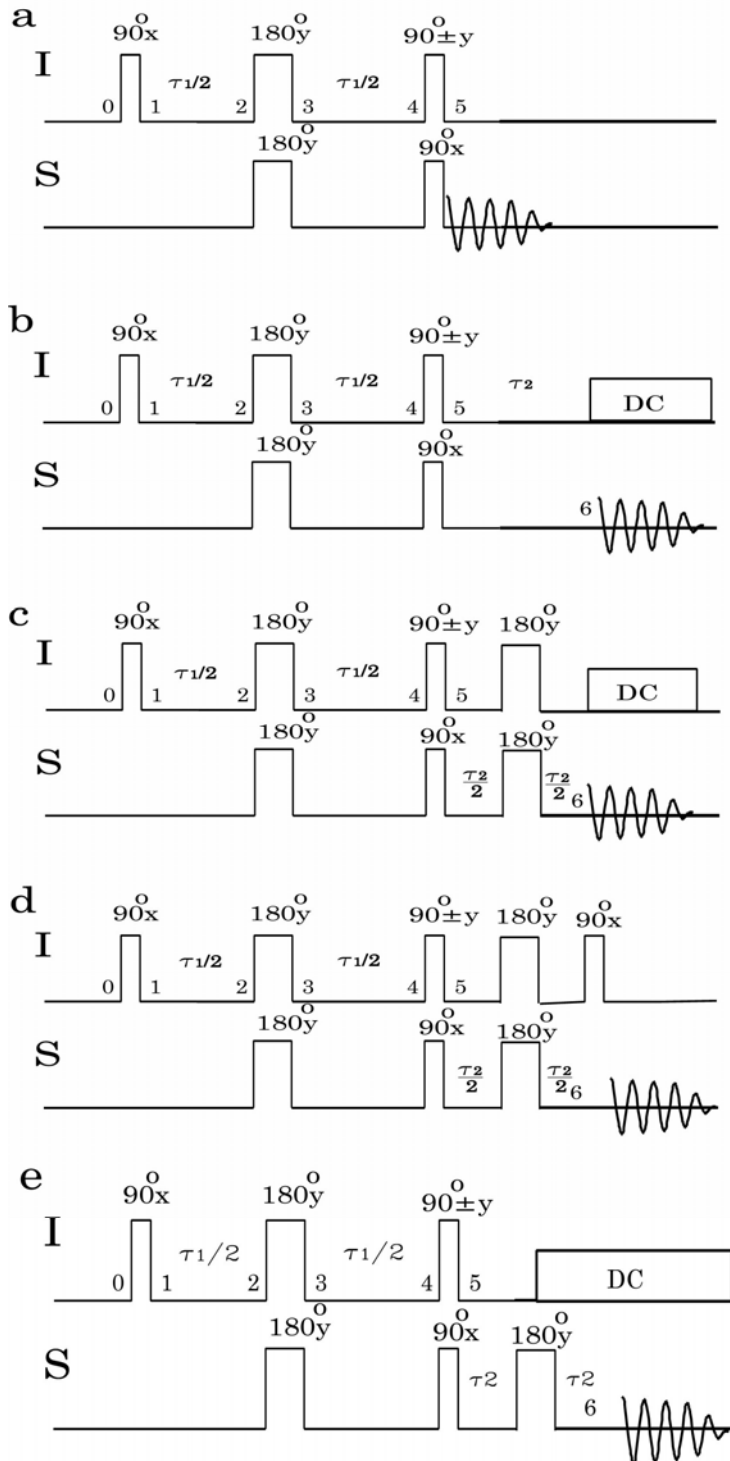


図14.4 INEPTのpulse系列. DC はデカップリングを表す. a: 基本的なINEPT. b: デカップリングを行うために遅延時間 τ_2 を導入したもの. c: 再結像INEPT. デカップルしたスペクトルを得る. d: INEPT⁺. 正しい多重線が得られる. e: デカップルしたスペクトルを得る

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、

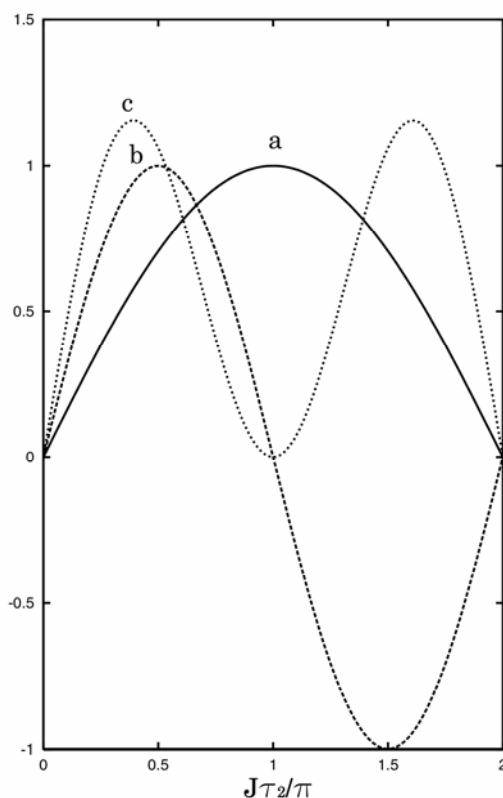


図14.5 CH 、 CH_2 、 CH_3 に対するデカップリングした再結像INEPTの強度の τ_2 依存性。 $J\tau_2/\pi$ の関数として示す。 a : CH ; b : CH_2 ; c : CH_3

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。

$$\text{IS} : \quad 2I_x S_z$$

$$\text{I}_2\text{S} : \quad 2I_{1x} S_z + 2I_{2x} S_z$$

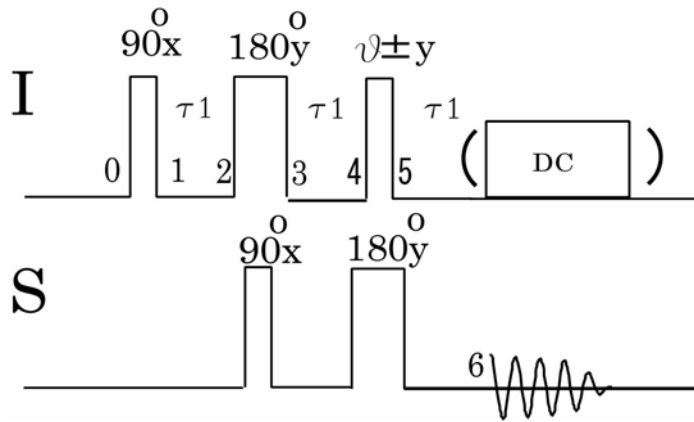


図14.6 DEPTのパルス系列

$$I_3S : 2I_{1x}S_z + 2I_{2x}S_z + 2I_{3x}S_z$$

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スピニコヒーレンス、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スピニコヒーレンス、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スピニコヒーレンスが生成される。

$$\begin{aligned} \text{IS} : & \quad \sin(\theta) \ 2I_z S_y \\ \text{I}_2\text{S} : & \quad \sin(2\theta) \ 4I_{1z}I_{2z}S_x \\ \text{I}_3\text{S} : & \quad 3\sin(\theta)\cos^2(\theta) \ 8I_{1z}I_{2z}I_{3z}S_y \end{aligned}$$

さらに、 $t_1 = \pi/J$ の間、時間発展させ、6の時点で、これらは

$$\text{IS} : \quad -\sin(\theta) \ S_x \quad (14.3.1a)$$

$$\text{I}_2\text{S} : \quad -\sin(2\theta) \ S_x \quad (14.3.1b)$$

$$\text{I}_3\text{S} : \quad -3\sin(\theta)\cos^2(\theta) \ S_x \quad (14.3.1c)$$

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 :

$$\begin{aligned}
& \{\sin^4(\pi Jt_1)\sin(2\theta) + 2\sin^2(\pi Jt_1)\cos^2(\pi Jt_1)\sin(\theta)\}S_x \\
& - \{\sin^2(\pi Jt_1)\cos^2(\pi Jt_1)\sin(2\theta) - 2\sin^2(\pi Jt_1)\cos^2(\pi Jt_1)\sin(\theta)\}4I_zI_{2z}S_x \\
& - \{\sin^3(\pi Jt_1)\cos(\pi Jt_1)\sin(2\theta) + \sin(\pi Jt_1)\cos^3(\pi Jt_1)\sin(\theta) \\
& - \sin^3(\pi Jt_1)\cos(\pi Jt_1)\sin(\theta)\}2(I_z + I_{2z})S_y
\end{aligned}
\tag{14.3.3b}$$

I_3S :

$$\begin{aligned}
& 3\left\{\frac{1}{4}[\sin(3\theta) + \sin(\theta)]\sin^6(\pi Jt_1) + \sin(2\theta)\sin^4(\pi Jt_1)\cos^2(\pi Jt_1)\right. \\
& \left. + \sin(\theta)\sin^2(\pi Jt_1)\cos^4(\pi Jt_1)\right\}S_x \\
& - \left\{\left[\left(\frac{3}{4}\right)\sin(3\theta) + 2\sin(2\theta) + \left(\frac{7}{4}\right)\sin(\theta)\right]\sin^4(\pi Jt_1)\cos^2(\pi Jt_1)\right. \\
& \left. + [\sin(2\theta) - 2\sin(\theta)]\sin^2(\pi Jt_1)\cos^4(\pi Jt_1)\right\}4(I_zI_{2z} + I_zI_{3z} + I_{2z}I_{3z})S_x \\
& + \left\{\left[\left(\frac{3}{4}\right)\sin(3\theta) - \sin(2\theta) + \left(\frac{3}{4}\right)\sin(\theta)\right]\sin^5(\pi Jt_1)\cos(\pi Jt_1)\right. \\
& \left. + 2[\sin(2\theta) - \sin(\theta)]\sin^3(\pi Jt_1)\cos^3(\pi Jt_1)\right. \\
& \left. + \sin(\pi Jt_1)\cos^5(\pi Jt_1)\right\}2(I_z + I_{2z} + I_{3z})S_y \\
& + 3\left\{\left[\left(\frac{1}{4}\right)\sin(3\theta) - \sin(2\theta) + \left(\frac{5}{4}\right)\sin(\theta)\right]\sin^3(\pi Jt_1)\cos^3(\pi Jt_1)\right\}8I_zI_{2z}I_{3z}S_y
\end{aligned}
\tag{14.3.3c}$$

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

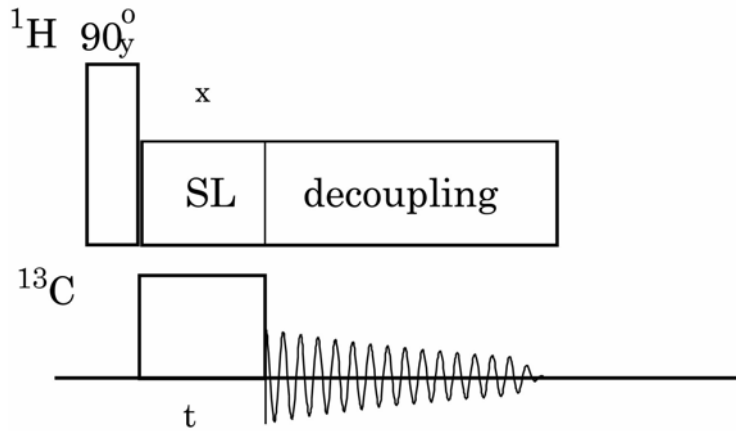


図14.7 J交差分極による磁化移動のパルス系列

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スピンの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スピンの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 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みに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

$$\rho_0 = \frac{1}{\text{Tr}\{\rho_0\}} \left(1 - \frac{\hbar \omega_{01} I_z}{kT} \right)$$

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，

$$\sigma(0) = \frac{1}{\text{Tr}\{\sigma(0)\}} \left(1 - \frac{\hbar \omega_{01} I_x}{kT} \right)$$

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

$$\sigma(0) = \alpha \omega_{01} I_x \tag{14.4.6a}$$

$$\alpha = -\frac{\hbar}{\text{Tr}\{\rho_0\} kT} \tag{14.4.6b}$$

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。

$$\sigma_{\text{tilt}} = R_1 \sigma R_1^{-1}$$

新しい座標系で表したハミルトニアンは H_{tilt}^* は

$$\begin{aligned}
 H_{\text{tilt}}^* &= R_1^{-1} H^* R_1 \\
 &= \hbar \beta_1 I_{z'} + \hbar \beta_S S_{z'} + \hbar J \left\{ \cos \theta_1 \cos \theta_S I_{z'} S_{z'} + \frac{1}{4} \sin \theta_1 \sin \theta_S (I^+ S^- + I^- S^+) \right. \\
 &\quad - \frac{1}{2} \cos \theta_1 \sin \theta_S I_{z'} (S^+ + S^-) - \frac{1}{2} \sin \theta_1 \cos \theta_S (I^+ + I^-) S_{z'} \\
 &\quad \left. + \frac{1}{4} \sin \theta_1 \sin \theta_S (I^+ S^+ + I^- S^-) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{14.4.8}$$

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， $\omega_{11}, \omega_{1S} \gg |J|$ の時には，

$$H_{\text{ilt}}^* = \hbar\beta_1 I_z' + \hbar\beta_S S_z' + \hbar J \left\{ \cos\theta_1 \cos\theta_S I_z' S_z' + \frac{1}{4} \sin\theta_1 \sin\theta_S (I'^+ S'^- + I'^- S'^+) \right\} \quad (14.4.10)$$

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

$$H_{\text{ilt}}^* = \hbar\omega_{11} I_z' + \hbar\omega_{1S} S_z' + \hbar \frac{J}{4} (I'^+ S'^- + I'^- S'^+) \quad (14.4.12)$$

初期状態の密度行列は

$$\sigma_{\text{ilt}}(0) = -\alpha\omega_0 I_z' \quad (14.4.13)$$

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

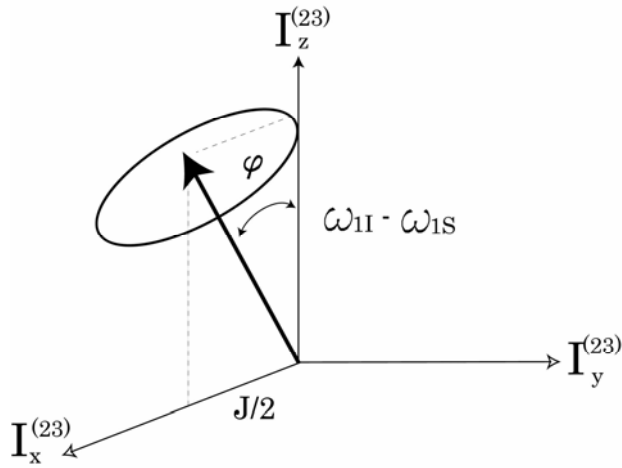


図14.8 0量子遷移に関する単一遷移演算子の有効磁場の周りの歳差運動

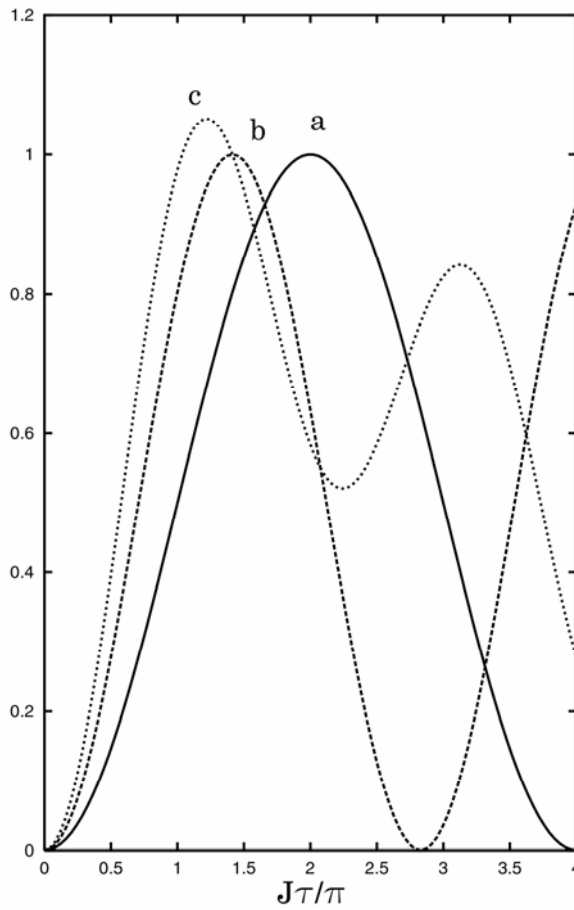


図14.9 J 交差分極による磁化移動の混合時間依存性. $J\tau/\pi$ の関数として示す. a : IS ; b : I_2S ; c : I_3S

$$S = \frac{1}{2}(1 - a_z^{(23)}) = \sin^2 \phi \sin^2 \left(\frac{J\tau}{4} \right) \quad (14.4.20)$$

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).