

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。

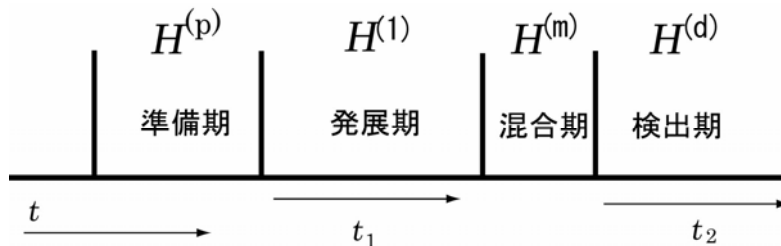


図 15. 1 2 次元 NMR 測定的时间経過。 $H^{(p)}$, $H^{(1)}$, $H^{(m)}$, および $H^{(d)}$ は、それぞれ、準備期、発展期、混合期、および、検出期におけるハミルトニアンである。 t_1, t_2 は、それぞれ、発展期、検出期の時間変数である

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。

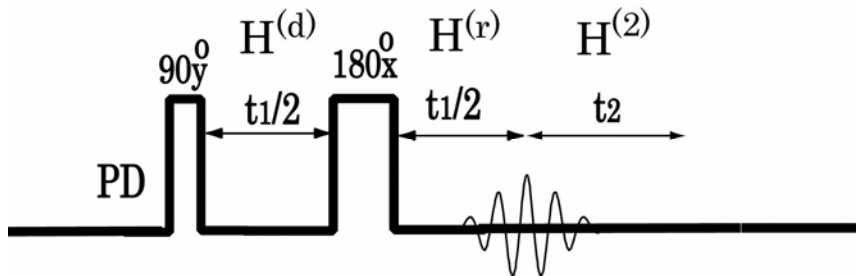


図 15.2 同種核 J -分解 2 次元 NMR 測定の基本パルス系列。PD は待ち時間、 $H^{(d)}$ 、 $H^{(r)}$ 、および $H^{(2)}$ は、それぞれ、発展期 (発散)、発展期 (収斂)、および検出期におけるハミルトニアンである。 90° パルスと 180° パルスの間の時間間隔を $t_1/2$ 、 180° パルスとデータ取得までの時間間隔を $t_1/2$ 、データ取得の時間を t_2 とする

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

$$\begin{aligned}
s^*(t_1, t_2) &= \text{Tr}\{(F_x + iF_y)\sigma(t_1, t_2)\} \\
&= \text{Tr}\{(F_x + iF_y)\exp(-\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})\exp(-\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})\exp(-i\pi F_x)\exp(-\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})F_x \\
&\quad \exp(\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})\exp(i\pi F_x)\exp(\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})\exp(\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})\} \quad (15.1.1)
\end{aligned}$$

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、

$$\begin{aligned}
s^*(t_1, t_2) &= \text{Tr}\{\exp(\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})\exp(\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})(F_x + iF_y)\exp(-\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar}) \\
&\quad \exp(-\frac{iH^{(r)}t_1}{\hbar})P_x \exp(-\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})F_x \exp(\frac{iH^{(d)}t_1}{\hbar})P_x\} \quad (15.1.3)
\end{aligned}$$

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。

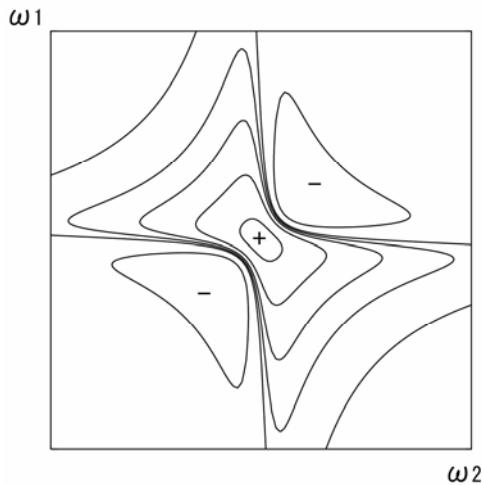


図 15.3 2次元NMRスペクトルの位相のねじれ

(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.

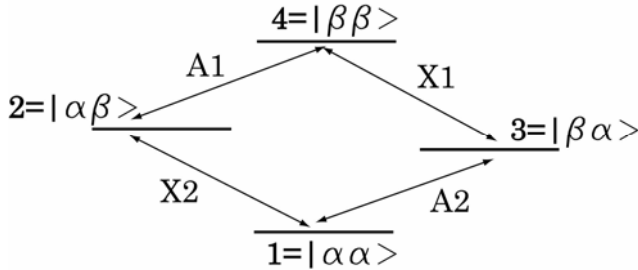


図 15.4 AX 2 スピン系のエネルギー準位と遷移

$Z_{kl,mn}$ 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 $H = \hbar J_{Az} I_{Xz}$ が作用しているのと同じになる.

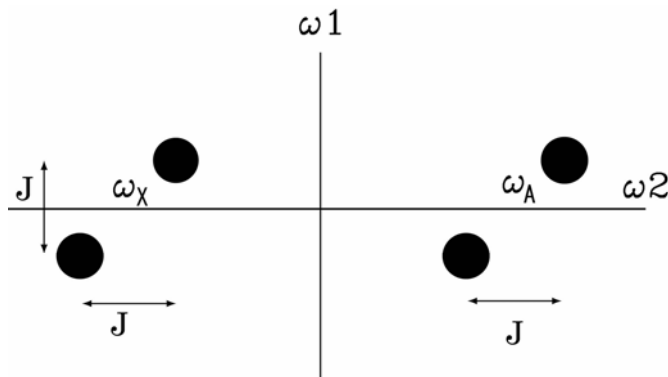
上に述べたことをベクトルモデルで考えてみよう. 回転座標系において, $90^\circ y$ パルスによって x 軸上に倒れた A スピンの二重線 A1, A2, および, X スピンの二重線 X1, X2 の 4 種類の横磁化は, その後, それぞれの共鳴周波数で xy 平面内を回転する. $180^\circ x$

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 A1, A2, X1, X2 の横磁化 $M^* = M_x + iM_y$ は，プロトンの平衡磁化を 1 として，

$$M^*(A1) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[-Jt_1/2 + (\omega_A - J/2)t_2]\},$$

$$M^*(A2) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[Jt_1/2 + (\omega_A + J/2)t_2]\},$$

$$M^*(X1) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[-Jt_1/2 + (\omega_X - J/2)t_2]\},$$

$$M^*(X_2) = \left(\frac{1}{2}\right) \exp\{i[Jt_1/2 + (\omega_x + J/2)t_2]\}$$

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。AB2 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 AB2 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	$-J/2$	$(1/2) \cos^2 2\theta$

$$D = \sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2}, \quad \cos 2\theta = (\omega_A - \omega_B) / \sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2},$$

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

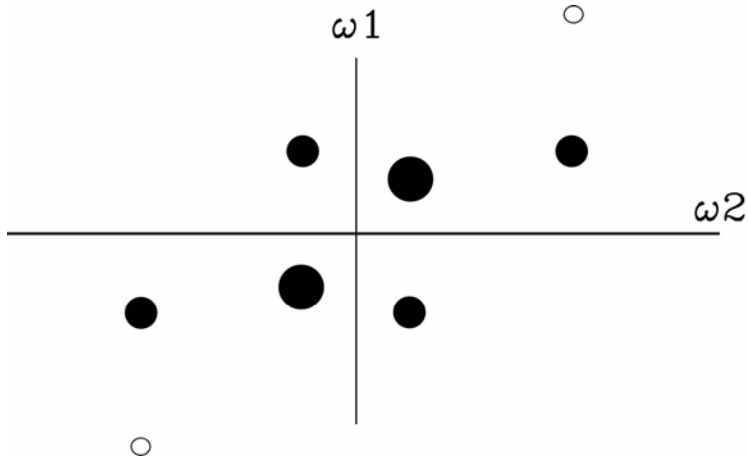


図 15.6 AB2スピン系のJ-分解2次元スペクトルの模式図。 $\omega_A/2\pi = -\omega_B/2\pi = 2\text{Hz}$ ， $J/2\pi = 3\text{Hz}$ とした。小黑丸，強度 $(1/2)\cos^2 2\theta = 0.32$ ；大黒丸，強度 $(1/2)(1 + \sin 2\theta) \sin 2\theta = 0.48$ ；小白丸，強度 $(-1/2)(1 - \sin 2\theta) \sin 2\theta = -0.12$

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。

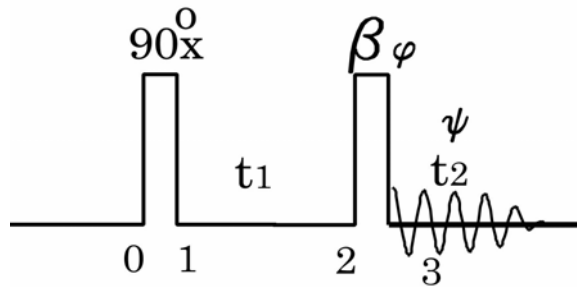


図 15.7 同種核相関 2 次元 NMR, COSY の基本パルス系列。第 1 パルスと第 2 パルスの時間間隔を t_1 、データ取得の時間を t_2 とする。 β は第 2 パルスのパルス幅、 ϕ はその位相。 t_1 について QD を行うために ϕ を $x, y, -x, -y$ 、積算位相 ψ を $x, -x, x, -x$ と変えて積算する。0, 1, 2, 3 は各時点を示す

(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、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．

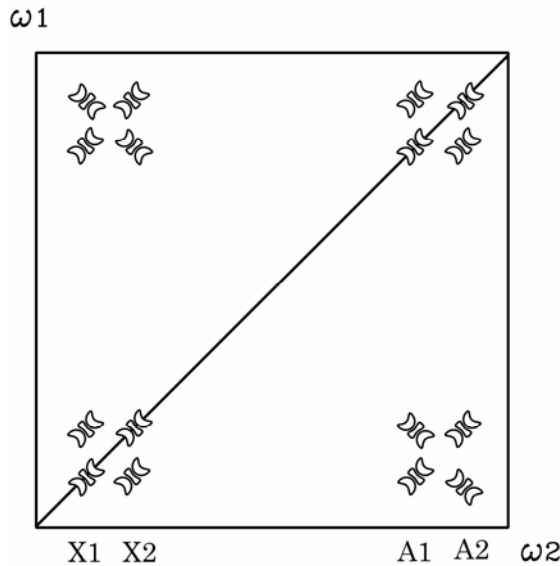


図 15. 8 AX2 スピン系の COSY スペクトルの模式図．絶対値モードでプロット

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,

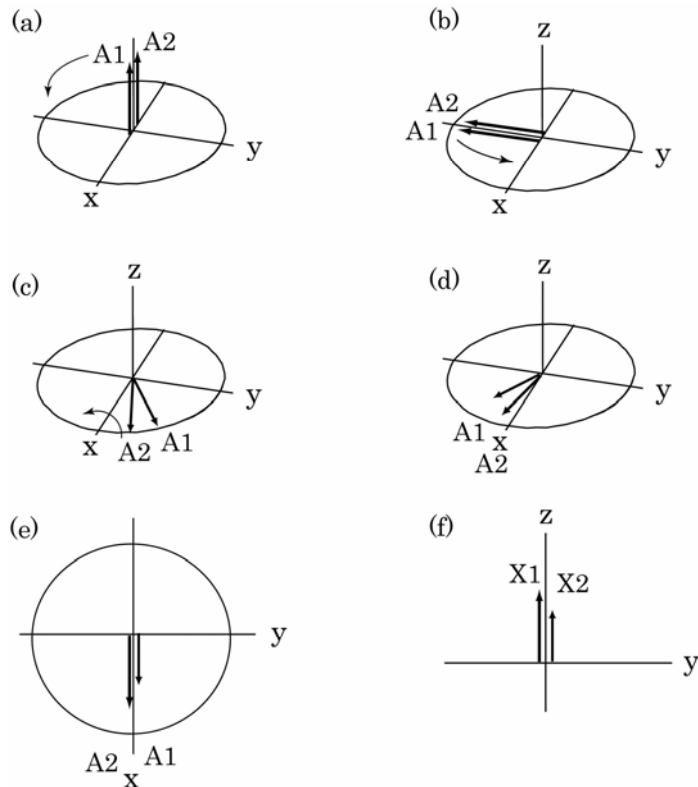


図 15.9 ベクトルモデルによる説明図. (a) 熱平衡状態での $A1, A2$ 縦磁化, (b) 第1の 90°_x パルス印加直後の状態, (c) 第2の 90°_x パルス印加直前の状態, (d) 第2の 90° パルス印加直後の状態, (e) (d) の状態を xy 平面へ投影, (f) (d) の状態を yz 平面へ投影

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，

$$M_z(X1) \propto -(1/2)\cos\{(\omega_X - J/2)t_1\} = d1,$$

$$M_z(X2) \propto -(1/2)\cos\{(\omega_X + J/2)t_1\} = d2$$

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

$$M_x(A) = \left(\frac{1}{4}\right)\{\sin[(\omega_A + J/2)t_1] + \sin[(\omega_A - J/2)t_1]\} \times$$

$$\times \{\cos[(\omega_A + J/2)t_2] + \cos[(\omega_A - J/2)t_2]\}$$

$$+ \left(\frac{1}{4}\right)\{\cos[(\omega_X - J/2)t_1] - \cos[(\omega_X + J/2)t_1]\} \times$$

$$\times \{\sin[(\omega_A + J/2)t_2] - \sin[(\omega_A - J/2)t_2]\}$$

となる．これは，(15.2.5)と同じものである．

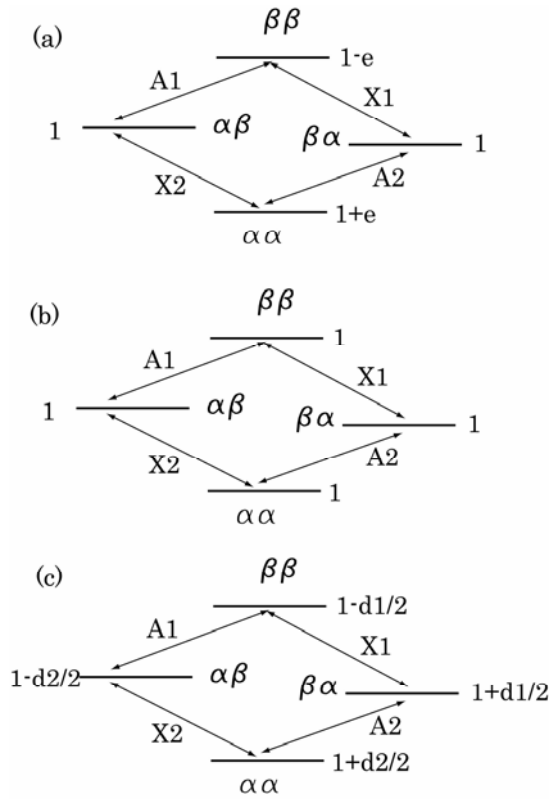


図 15.10 占拠数分布の変化。(a) 平衡状態における占拠数分布, $e = |\hbar\gamma B_0|/kT$, (b) 第 1 の 90°_x パルス印加後の占拠数分布, (c) 第 1 の 90°_x パルス印加後 t_1 秒後に X スピンに選択的な 90°_x パルスを印加した直後の占拠数分布, $d1 = -(1/4)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]$, $d2 = -(1/4)\cos[(\omega_X + J/2)t_1]$

(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

$$s_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_x) = R_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_x) + iI_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_x) \tag{15.2.10a}$$

$$s_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_y) = R_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_y) + iI_A(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, 90^\circ_y) \tag{15.2.10b}$$

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

$$s_x(t_1, t_2 | 90_x^\circ, \beta_x) = -\text{Tr}\{F_x \exp(-\frac{i}{\hbar} H^{(2)} t_2) \exp(-i\beta F_x) \exp(-\frac{i}{\hbar} H^{(1)} t_1) F_y \\ \times \exp(\frac{i}{\hbar} H^{(1)} t_1) \exp(i\beta F_x) \exp(\frac{i}{\hbar} H^{(2)} t_2)\}$$

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，スピントップ数 (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個の非同位なスピン，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 :

$$L_{kl, mn}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(-i\omega_{mn}^{(1)} t_1) + L_{kl, nm}(90_{-y}^\circ, \beta_x) \exp(+i\omega_{mn}^{(1)} t_1) = \\ -\left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2S-2} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2N-2S+2} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1)$$

$$s_{kl,mn}^*(t_1, \omega_2 | 90^\circ_{-y}, \beta_x) = -(\sin \frac{\beta}{2})^{2S-2} (\cos \frac{\beta}{2})^{2N-2S+2} \sin(\omega_{mn}^{(1)} t_1) \{a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - id_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$$

$s^*(t_1, \omega_2 | 90^\circ_x, \beta_x)$ 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 :

$$S_{kl,mn}(\omega_1, \omega_2) = -\frac{1}{2} (\sin \frac{\beta}{2})^{2S-2} (\cos \frac{\beta}{2})^{2N-2S} \{[\cos \beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2) - d_{mn}^{(1)}(\omega_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2)] + i[\cos \beta d_{mn}^{(1)}(\omega_1) a_{kl}^{(2)}(\omega_2) + a_{mn}^{(1)}(\omega_1) d_{kl}^{(2)}(\omega_2)]\}$$

SpN :

$$S_{kl,mn}(\omega_1, \omega_2) = -(\sin \frac{\beta}{2})^{2S-2} (\cos \frac{\beta}{2})^{2N-2S+2} a_{kl}^{(2)}(\omega_2) \{a_{mn}^{(1)}(\omega_1) - id(\omega_1)\}$$

SrN :

$$S_{kl,mn}(\omega_1, \omega_2) = (\sin \frac{\beta}{2})^{2S-2} (\cos \frac{\beta}{2})^{2N-2S+2} a_{kl}^{(2)}(\omega_2) \{a_{mn}^{(1)}(\omega_1) - id(\omega_1)\}$$

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]。

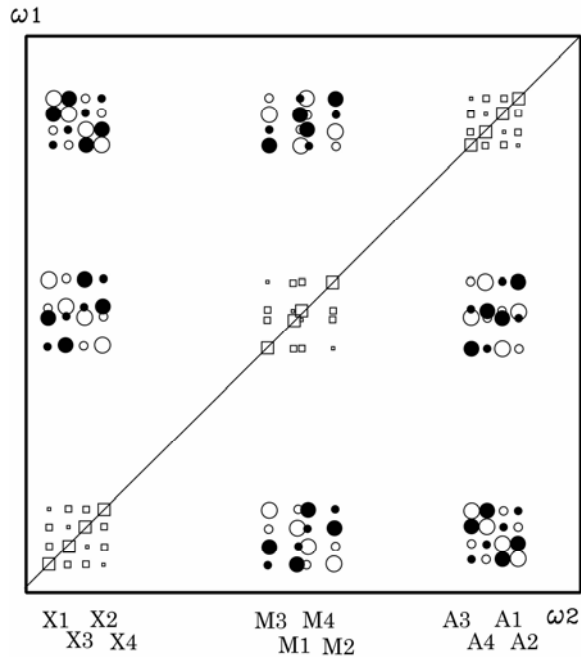


図 15.11 AMX 3 スピン系の純吸収モード COSY ペクトルの模式図．第 2 パルスのフリップ角 β が 90° より小さいときの強度分布．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散と吸収の混合を表す． β が 90° のとき，すべてのピークは等しい強度をもち，対角ピークは純分散になる

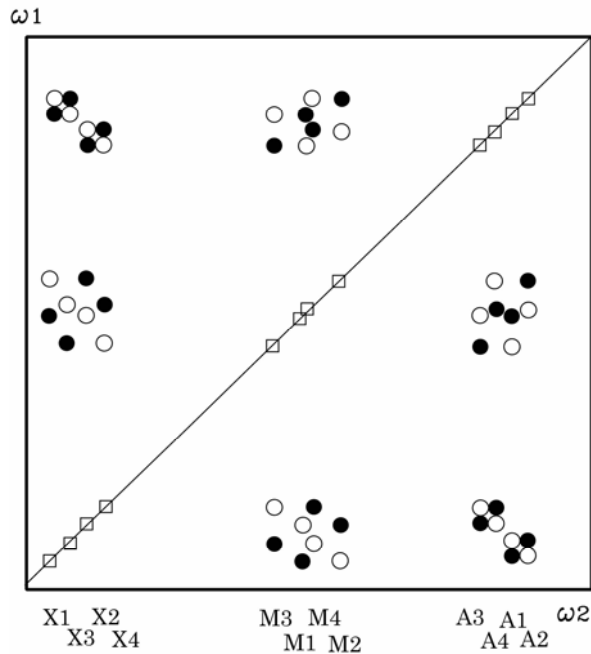


図 15.12 第 2 パルスのフリップ角 α を 45° にして測定した AMX 3 スピン系の純吸収モード COSY スペクトルの模式図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散と吸収の混合を表す

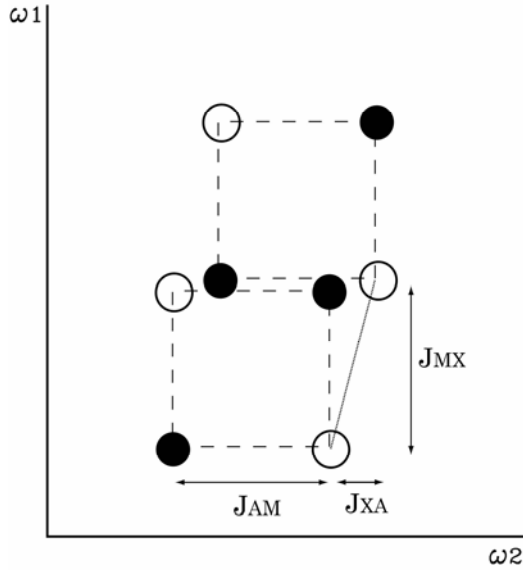


図 15.13 第2パルスのフリップ角 α を 45° にして測定した AMX 3 スピン系の純吸収モード COSY の $\omega_1 = \omega_M$, $\omega_2 = \omega_A$ の交差ピークの拡大図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収を表す．能動スピンの J 結合定数 J_{AM} を辺の長さとする2つの正方形が，受動スピンの J 結合定数， J_{MX} および J_{XA} だけ，それぞれ， ω_1 および ω_2 方向にずれて現れる

(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．

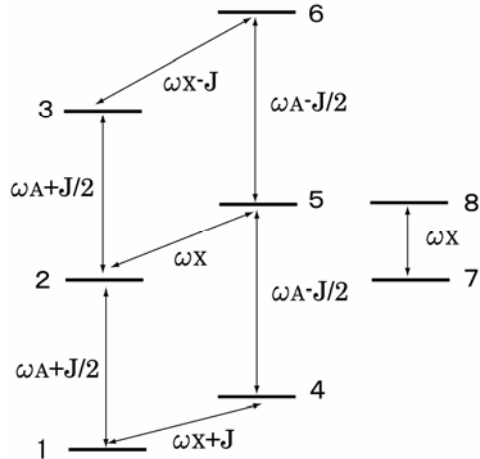


図15.14 A₂X₃スピンのエネルギー準位と遷移の周波数．状態1，2...は表15.8に示されている

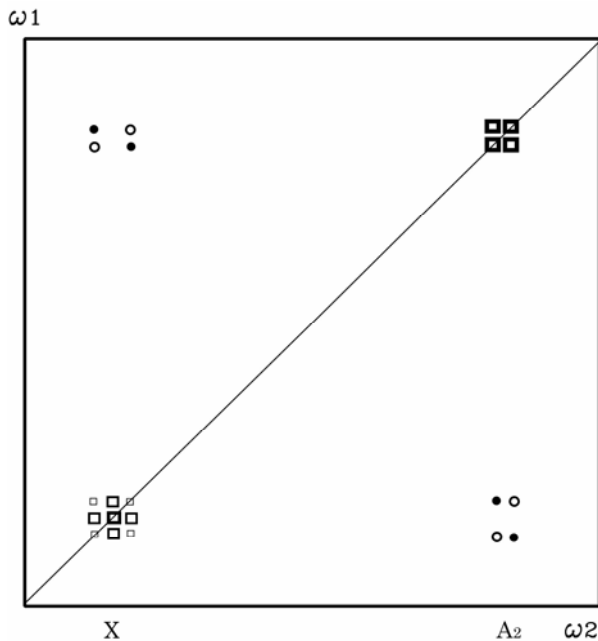


図15.15 第2パルスのフリップ角 α を90°にして測定したA₂X₃スピンの純吸収モードCOSYスペクトルの模式図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散を表す

(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) 弱い結合の極限で平行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。

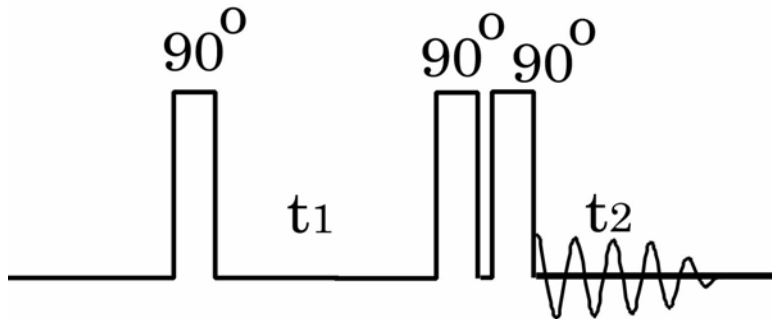


図 15.16 2QF-COSY のパルス系列。第 1 パルス位相 $\phi_1 = x$ 、第 2 パルス位相 $\phi_2 = x$ 、第 3 パルス位相 $\phi_3 = x, y, -x, -y$ 、積算位相 $\Psi = x, -y, -x, y$ と回して積算する。 $\phi_1 = \phi_2 = x, y, -x, -y$ 、 $\phi_3 = -x$ 、積算位相 $\Psi = x, -x, x, -x$ としてもよい。第 2 パルスと第 3 パルスの間隔は、装置の最小の応答時間だけ空ける

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]	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$

$$\begin{aligned}
\sigma(t_1, 0 | 90_y, 90_x) &= I_{Ax} \cos(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + I_{Xx} \cos(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
&+ I_{Az} \sin(\omega_A t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + I_{Xz} \sin(\omega_X t_1) \cos\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
&- 2I_{Ay} I_{Xz} \cos(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) - 2I_{Az} I_{Xy} \cos(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \\
&+ 2I_{Ax} I_{Xy} \sin(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) + 2I_{Ay} I_{Xx} \sin(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right)
\end{aligned}$$

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、

$$\begin{aligned}
s_y &= i \sin(\omega_A t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \\
&+ \exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2] \} \\
&+ i \sin(\omega_X t_1) \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \\
&+ \exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2] \}
\end{aligned} \tag{15.2.23}$$

これらを加えさせると

$$\begin{aligned}
s_x + s_y &= \frac{i}{2} \{ \exp[-i(\omega_A - \frac{J}{2})t_1] - \exp[-i(\omega_A + \frac{J}{2})t_1] + \exp[-i(\omega_X - \frac{J}{2})t_1] \\
&- \exp[-i(\omega_X + \frac{J}{2})t_1] \} \times \{ \exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2] \\
&+ \exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2] \}
\end{aligned}$$

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。

$$\begin{aligned}
s_x(t_1, \omega_2) &= -[\cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_X t_1)] \sin\left(\frac{Jt_1}{2}\right) \{ a[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] \\
&- a[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] + id[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] \\
&+ a[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] \}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
s_y(t_1, \omega_2) = & i[\sin(\omega_A t_1) + \sin(\omega_X t_1)] \sin\left(\frac{J t_1}{2}\right) \times \{a[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] \\
& - a[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] + id[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})] \\
& + a[\omega_2 - (\omega_X + \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A + \frac{J}{2})] - a[\omega_2 - (\omega_X - \frac{J}{2})] - id[\omega_2 - (\omega_A - \frac{J}{2})]\}
\end{aligned}$$

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14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14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14章4節で述べた単一遷移演算子で表すと,

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}}^* &= (\Omega_A + \Omega_X)I_z^{(14)} + (\Omega_A - \Omega_X)I_z^{(23)} + \frac{J \cos \alpha}{4}(I_z^{(14)})^2 - \frac{J \cos \alpha}{4}(I_z^{(23)})^2 \\
 &+ \frac{J}{2}(1 + \cos \alpha)I_x^{(23)}
 \end{aligned}
 \tag{15.2.32}$$

$|\cos \alpha| \ll 1$ 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

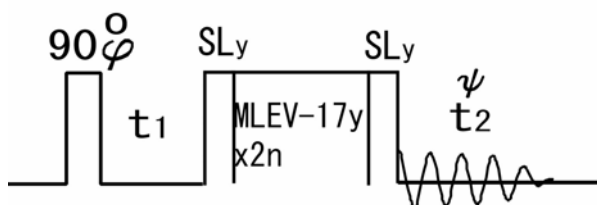


図 15.17 TOCSY のパルス系列．混合パルスは，前後に数ミリ秒の y 方向のスピロックパルス SL にはさまれた偶数個の MLEV-17 パルスからなる．MLEV-17 は MLEV-16 パルス (AABB BAAB BBAA ABBA; $B=\bar{A}$) の最後に 180°_y パルスをつけたもの．ここで $A=90^\circ_x 180^\circ_y 90^\circ_x$ である．純吸収型のスペクトルを得るために，第 1 の 90° パルスの位相 ϕ を $x, y, -x, -y$ ，積算位相 ψ を $y, y, -y, -y$ として，2 つのメモリー領域に交互に積算する

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．

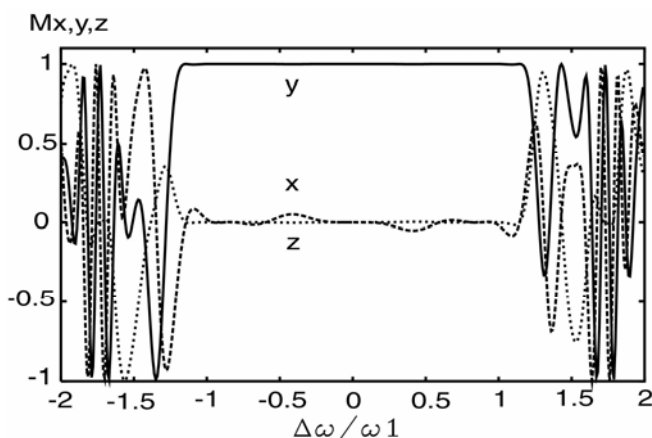


図 15.18 MLEV-16 パルスによるスピロックのオフセット依存性．初め磁化が y 方向をむいていた状態から出発して，MLEV-16 パルス後の x, y, z 磁化．横軸は高周波磁場の強さに対するオフセット磁場の強さ ($\Delta\omega/\omega_1$)

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

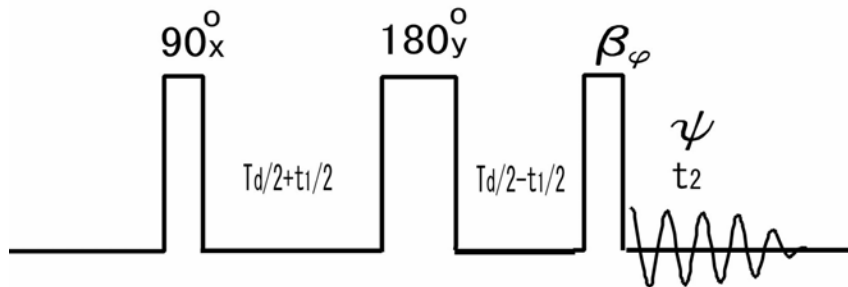


図 15.19 ω_1 軸広帯域デカップリング COSY (定時間間隔実験) のパルス系列。位相 ϕ は $x, y, -x, -y$ 、積算位相 ψ は $x, -x, x, -x$ と回す

$$\phi_{A1} = \frac{3\pi}{2} - (\omega_A + \frac{J}{2})(\frac{T_d}{2} + \frac{t_1}{2}) + (\omega_A - \frac{J}{2})(\frac{T_d}{2} - \frac{t_1}{2}) = \frac{3\pi}{2} - \frac{J}{2}T_d - \omega_A t_1$$

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 $90^\circ_x-180^\circ_x-90^\circ_x$ 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 , $(\begin{smallmatrix} 2, & 1 \end{smallmatrix}) = (\begin{smallmatrix} M, & A \end{smallmatrix})$ に交差ピークを生成する . $-180^\circ_x-90^\circ_x$ 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

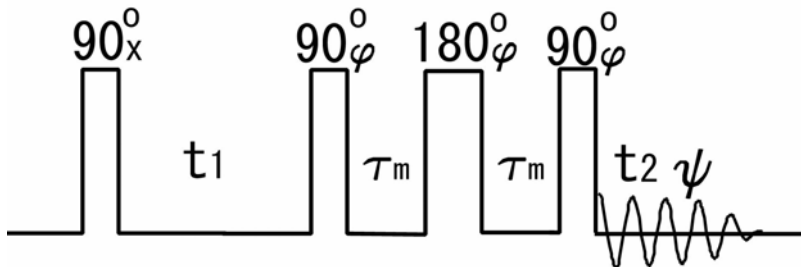


図 15.20 リレー-COSY のパルス系列 . . 位相 ϕ は $x, y, -x, -y$, 積算位相 ψ は $x, -x, x, -x$ と変える

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 $(\omega_1 - \omega_2)/2$

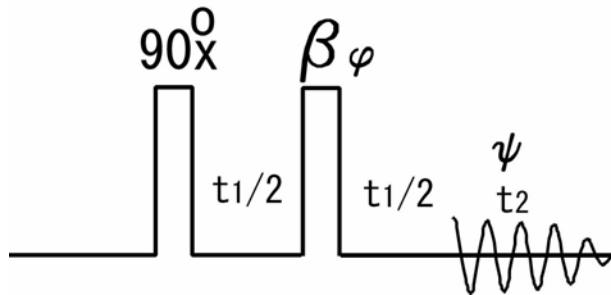


図 15.21 COSY の遅延取り込み (SECSY) のパルス系列

ω_1

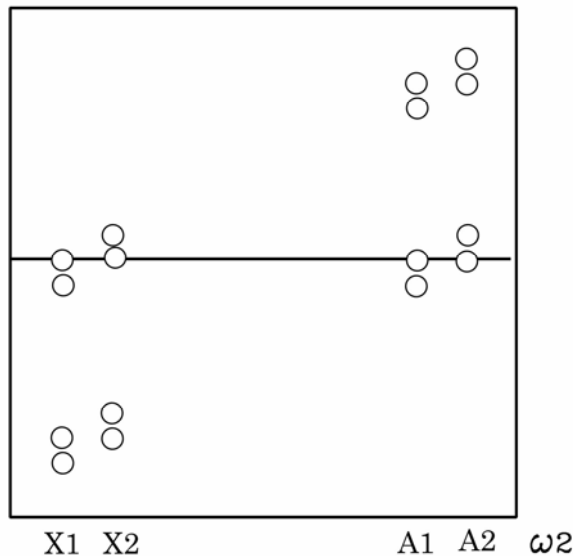


図 15.22 AX 2 スピン系の SECSY スペクトルの模式図

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 タイプのものを 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．AX 2 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 つのスピンの間の 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

$$\{\text{E.COSY}\} = \{2\text{QF}\} + 2\{3\text{QF}\}$$

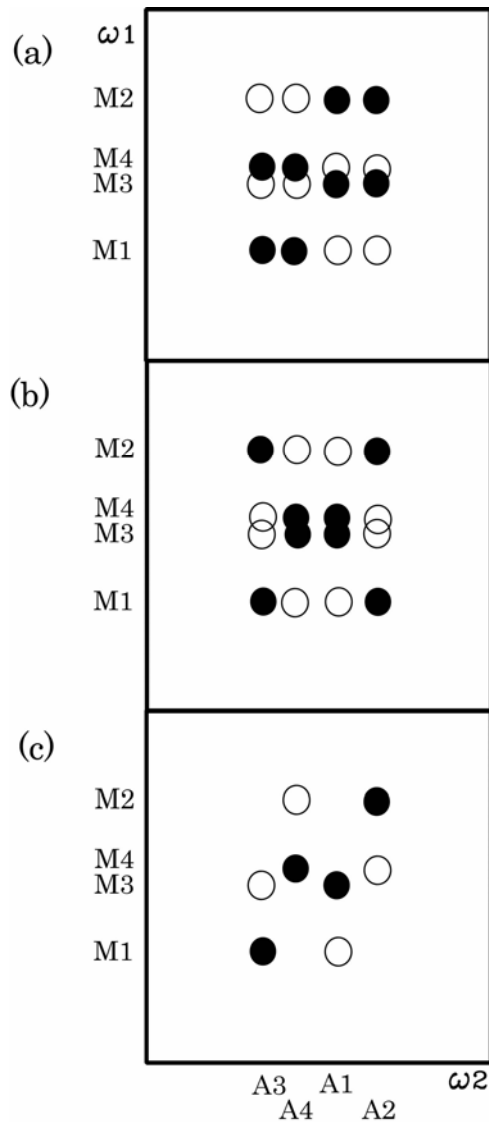


図 15. 23 AMX 3 スピン系の E.COSY スペクトルの $\omega_1 = \omega_M$, $\omega_2 = \omega_A$ 交差ピーク。(a) 2QF-COSY (b) 3QF-COSY。(c) 両者の和