一般に，K 個のスピンが互いに結合しているスピン系に対して

$$\{\mathrm{E.COSY}\} = \sum_{\mathrm{p}=2}^{K} B_p \{p\mathrm{QF}\}$$

となる．荷重因子B_pは，pが偶数のとき，

$$B_p = p^2/4,$$

p が奇数のとき，

$$B_p = (p-1)^2/4$$

で与えられる．

第１，第２90ºパルスの位相をβ にして，第３パルスの位相を$-x$にして測定すると，AMX３スピン系の密度行列の$\omega_1=\omega_{\mathrm{M}}$と$\omega_2=\omega_{\mathrm{A}}$の交差ピークの部分は

$$\sigma^3_{cross} = -\ \sin^2(\beta)\sin(J_{\mathrm{AM}}t_1/2)\cos(J_{\mathrm{MX}}t_1/2)\cos(\omega_{\mathrm{M}}t_1)\,2\mathrm{I}_{\mathrm{Ax}}\mathrm{I}_{\mathrm{Mz}}$$
$$+ \sin^2(\beta)\cos(\beta)\sin(J_{\mathrm{AM}}t_1/2)\sin(J_{\mathrm{MX}}t_1/2)\sin(\omega_{\mathrm{M}}t_1)\,4\,\mathrm{I}_{\mathrm{Ax}}\ \mathrm{I}_{\mathrm{Mz}}\ \mathrm{I}_{\mathrm{Xz}}$$

となる．第１項は 2QF-COSYに対応し，第２項は 3QF-COSYに対応する．いくつかの異なるβ について測定して，適当な因子W_jに対して

$$-\sum_{j=0}^{K} W_j \sin^2(\beta_j) = \sum_{j=0} W_j \sin^2(\beta_j)\cos(\beta_j) = \mathrm{constant}$$

とすることができれば，E.COSY スペクトルを得ることができる．

$$\beta_j = j\pi/3, \qquad j = 0,1,\cdots 5$$

のβ_jについて，それぞれ，$W_0 = 4$，$W_1 = 1$，$W_2 = 1$，$W_3 = 0$，$W_4 = 1$，$W_5 = 3$ 回，積算位相x，$-x$，x，$-x$，x，$-x$として積算すると良い．すなわち，

$$s(\mathrm{E.COSY}) = 4s(\beta = 0°) - 3s(60°) + s(120°) + s(240°) - 3s(300°)$$

で，１２回の積算でスペクトルを得ることができる．

15. 3　交差緩和相関２次元 NMR

（A）NOESY

双極子―双極子相互作用による２つの核間の相関を調べるために，交差緩和による磁化移動を利用した２次元 NMR を，NOESY(NOE correlation spectroscopy)という[25]．COSY，TOCSY が J 結合を通したコヒーレントな交差分極を利用するのに対して，

NOESY は双極子ー双極子相互作用による緩和のインコヒーレントな交差分極を利用する点で異なる．COSY が化学結合を介した距離情報（through-bond connectivity）を与えるのに対して，NOESY は双極子ー双極子相互作用に起因する空間的な距離情報（through-space connectivity）を与える．

パルス系列を図 15. 24 に示す．第２の 90ºパルスまではCOSYと同じである．第２の 90ºパルスによってt_1の間に化学シフトで変調を受けた縦磁化を利用する．第２90ºパルスと第３90ºパルス間の混合時間τ_mの間に交差緩和による磁化移動が起こり，第３のパルスで磁化移動によって変調をうけたFIDを観測する．

化学シフトの異なる２つのスピン AX を考える．それらの間に J 結合はないと仮定する．第２の 90º パルス後の密度行列は

$$\sigma = \sin(\omega_A t_1) I_{Ax} + \sin(\omega_X t_1) I_{Xx} - \cos(\omega_A t_1) I_{Az} - \cos(\omega_X t_1) I_{Xz}$$

NOESY では最後の A スピン縦磁化と X スピン縦磁化の間の交差緩和を考え, 横磁化については考えない．横磁化は，たとえば，z 方向の磁場勾配パルス（ホモスポイルパルス）を第２の 90º パルスの後に印加して消去する．あるいは，後に述べるように，
位相回しによっても消去できる．

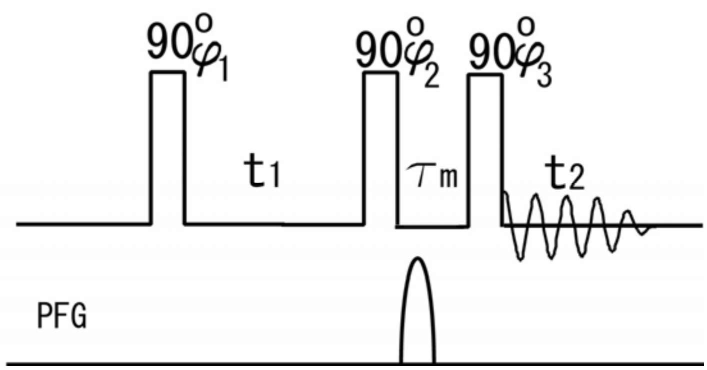

図 15. 24　NOESYのパルス系列．τ_mは混合時間（mixing time），PFGはz方向の磁場勾配パルスである．高周波パルスの位相については本文をみよ

それぞれのスピンについて，縦磁化の平衡からのずれをm_A，m_Xとすると，

$$m_A = M_{Az} - M_0 \tag{15.3.1a}$$

$$m_X = M_{Xz} - M_0 \tag{15.3.1b}$$

ここで，A，X両スピンの平衡磁化は等しく，M_0と仮定した．第２の 90ºパルス直後における縦磁化の平衡からのずれは

$$m_{\mathrm{A}}(0) = -[1 + \cos(\omega_{\mathrm{A}} t_1)\exp(-{t_1}/{T_{2\mathrm{A}}})]M_0 \tag{15.3.2a}$$

$$m_{\mathrm{X}}(0) = -[1 + \cos(\omega_{\mathrm{X}} t_1)\exp(-{t_1}/{T_{2\mathrm{X}}})]M_0 \tag{15.3.2b}$$

となる．

$$\boldsymbol{m} = \begin{pmatrix} m_{\mathrm{A}} \\ m_{\mathrm{X}} \end{pmatrix} \tag{15.3.3}$$

とすると，平衡からのずれの時間変化は

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{m} = -\boldsymbol{R}\boldsymbol{m} \tag{15.3.4}$$

で与えられる．ここで，$\boldsymbol{R}$ は緩和行列で

$$\boldsymbol{R} = \begin{pmatrix} R_{\mathrm{AA}} & R_{\mathrm{AX}} \\ R_{\mathrm{XA}} & R_{\mathrm{XX}} \end{pmatrix}, \qquad R_{\mathrm{XA}} = R_{\mathrm{AX}} \tag{15.3.5}$$

である．形式的な解は

$$\boldsymbol{m}(\tau_m) = \exp\{-\boldsymbol{R}\tau_m\}\boldsymbol{m}(0)$$

と書くことができる．第３の 90°パルス後のAスピンのFID信号は

$$s_{\mathrm{A}}(t_1,\tau_m,t_2) = i\exp(i\omega_{\mathrm{A}} t_2)\exp(-{t_2}/{T_{2\mathrm{A}}})[[\exp(-\boldsymbol{R}\tau_m)]_{\mathrm{AA}}\{1 + \cos(\omega_{\mathrm{A}} t_1)\exp(-{t_1}/{T_{2\mathrm{A}}})\} - 1$$
$$+[\exp(-\boldsymbol{R}\tau_m)]_{\mathrm{AX}}\{1 + \cos(\omega_{\mathrm{X}} t_1)\exp(-{t_1}/{T_{2\mathrm{A}}})\}]M_0$$

となる．これは２つの部分

$$s_{\mathrm{A}}^{\,cross}(t_1,\tau_m,t_2) = i\exp(i\omega_{\mathrm{A}} t_2)\exp(-{t_2}/{T_{2A}})[[\exp(-\boldsymbol{R}\tau_m)]_{\mathrm{AA}}\cos(\omega_{\mathrm{A}} t_1)\exp(-{t_1}/{T_{2\mathrm{A}}})$$
$$+[\exp(-\boldsymbol{R}\tau_m)]_{\mathrm{AX}}\cos(\omega_{\mathrm{X}} t_1)\exp(-{t_1}/{T_{2\mathrm{A}}})]M_0 \tag{15.3.6a}$$

$$s_A^{\,axial}(t_1,\tau_m,t_2) = i\exp(i\omega_{\mathrm{A}} t_2)\exp(-{t_2}/{T_{2\mathrm{A}}})\{[\exp(-\boldsymbol{R}\tau_m)]_{\mathrm{AA}} - 1 + [\exp(-\boldsymbol{R}\tau_m)]_{\mathrm{AX}}\}M_0 \tag{15.3.6b}$$

に分けられる．s_{A}^{cross} は対角ピークと交差ピークを与え，s_{A}^{axial} は $\omega_1 = 0$ に軸性ピークを与える．τ_{m}が長くなると交差ピークと対角ピークは消えるが，軸性ピークは残る．これは混合時間τ_{m}の間に平衡磁化の方向へ戻ってきた縦磁化によるもので，t_1には依存しない．

ピークの強度は混合係数（mixing coefficient）は

$$Q_{ij} = [\exp(-\boldsymbol{R}\tau_m)]_{ij} M_0 \tag{15.3.7}$$

で与えられる．

$$R_C = [(R_{\mathrm{AA}} - R_{\mathrm{XX}})^2 + 4R_{\mathrm{AX}}R_{\mathrm{XA}}]^{1/2} \tag{15.3.8a}$$

$$R_L = \frac{1}{2}(R_{\mathrm{AA}} + R_{\mathrm{XX}}) - \frac{1}{2}R_C \tag{15.3.8b}$$

とすると，この行列要素は

$$Q_{\mathrm{AA}}(\tau_m) = \frac{1}{2}M_0 \exp(-R_L\tau_m)[(1 - \frac{R_{\mathrm{AA}} - R_{\mathrm{XX}}}{R_C}) + (1 + \frac{R_{\mathrm{AA}} - R_{\mathrm{XX}}}{R_C})\exp(-R_C\tau_m)] \tag{15.3.9a}$$

$$Q_{\mathrm{XX}}(\tau_m) = \frac{1}{2}M_0 \exp(-R_L\tau_m)[(1 - \frac{R_{\mathrm{XX}} - R_{\mathrm{AA}}}{R_C}) + (1 + \frac{R_{\mathrm{XX}} - R_{\mathrm{AA}}}{R_C})\exp(-R_C\tau_m)] \tag{15.3.9b}$$

$$Q_{\mathrm{AX}}(\tau_m) = Q_{\mathrm{XA}}(\tau_m) = -M_0 \frac{R_{\mathrm{AX}}}{R_C}\exp(-R_L\tau_m)[1 - \exp(-R_C\tau_m)] \tag{15.3.9c}$$

である．対角ピークの強度は，R_LおよびR_{C}の時定数をもってτ_{m}の増加と共に減少する．一方，交差ピークの強度は，R_Lの時定数で減衰する項とR_Cの時定数で 0 から 1 へ増加する項の積からなっている．ここで，R_Lを漏洩緩和速度（leakage relaxation rate），R_Cを交差緩和速度（cross relaxation rate）と呼ぶ．

緩和行列の要素は

$$R_{\mathrm{AA}} = (W_0 + 2W_{1\mathrm{A}} + W_2) + R_{1\mathrm{A}} \tag{15.3.10a}$$

$$R_{\mathrm{XX}} = (W_0 + 2W_{1\mathrm{X}} + W_2) + R_{1\mathrm{X}} \tag{15.3.10b}$$

$$R_{\mathrm{AX}} = R_{\mathrm{XA}} = (W_2 - W_0) \tag{15.3.10c}$$

$R_{1\mathrm{A}}$および$R_{1\mathrm{X}}$は，AX２スピンの双極子ー双極子相互作用を除いた他の原因による縦緩和速度である．分子運動が単純に１つの相関時間τ_{c}で表される場合には，(9.8.15)で定義したK

$$K = \frac{2}{5}(\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{\hbar^2\gamma^4}{r^6} I(I+1) \tag{15.3.11a}$$

および，第９章２節で導入した規格化したスペクトル密度関数

$$\tilde{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \tag{15.3.11b}$$

を用いると，$\omega_{\mathrm{A}} \approx \omega_{\mathrm{X}} \approx \omega_0$であるので，

$$W_0 = \frac{K}{6}\tilde{J}(0), \quad W_{1A} = \frac{K}{4}\tilde{J}(\omega_0), \quad W_{1X} = \frac{K}{4}\tilde{J}(\omega_0), \quad W_2 = K\tilde{J}(2\omega_0) \tag{15.3.12}$$

である．したがって，

$$R_{AA} = K\{\frac{1}{6}\tilde{J}(0) + \frac{1}{2}\tilde{J}(\omega_0) + \tilde{J}(2\omega_0)\} + R_{1A}$$

$$R_{XX} = K\{\frac{1}{6}\tilde{J}(0) + \frac{1}{2}\tilde{J}(\omega_0) + \tilde{J}(2\omega_0)\} + R_{1X}$$

$$R_{AX} = R_{XA} = K\{\tilde{J}(2\omega_0) - \frac{1}{6}\tilde{J}(0)\}$$

となる．$R_{1A} = R_{1X} = 0$ のときには，$R_{AA} = R_{XX}$ となり，混合係数は

$$Q_{AA}(\tau_m) = Q_{XX}(\tau_m) = \frac{1}{2}M_0 \exp(-R_L\tau_m)[1 + \exp(-R_C\tau_m)] \tag{15.3.13a}$$

$$Q_{AX}(\tau_m) = Q_{XA}(\tau_m) = -M_0 \frac{R_{AX}}{R_C} \exp(-R_L\tau_m)[1 - \exp(-R_C\tau_m)] \tag{15.3.13b}$$

$$R_{AX} = K(\frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c{}^2} - \frac{1}{3}\tau_c) \tag{15.3.13c}$$

$$R_C = 2\,|\,R_{AX}\,| \tag{15.3.13d}$$

$$R_L = K\{\frac{1}{3}\tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2} - |\frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2} - \frac{1}{3}\tau_c\,|\} \tag{15.3.13e}$$

である．図 15. 25 にQ_{AA}とQ_{AX}を混合時間τ_mの関数として示す．測定周波数 $\omega_0/2\pi = 500\text{MHz}$，プロトン間距離 3x10^{-10}m(3A)，３つの相関時間，$\omega_0\tau_c = 1.118\times10$，$\omega_0\tau_c = 1.118$，$\omega_0\tau_c = 1.118\times10^{-1}$で計算した．$R_{1A}$，$R_{1X}$は無視した．

$\omega_0\tau_c \ll 1$ の極度尖鋭化（extremely narrowing）のときには，

$$\tilde{J}(\omega_0) = \tilde{J}(0) = \tilde{J}(2\omega_0) = 2\tau_c$$

であるので，

$$R_C = \frac{10}{3}K\tau_c = R_{AX},\quad R_L = \frac{5}{3}K\tau_c,\quad Q_{AX} < 0$$

この場合，AX２スピンの双極子ー双極子相互作用が漏洩緩和に寄与する．

これに対して，$\omega_0\tau_c \gg 1$ のスピン拡散律速（spin diffusion limit）の場合には

$$\tilde{J}(\omega_0) = \tilde{J}(2\omega_0) = 0,\quad \tilde{J}(0) = 2\tau_c$$

$$R_C = \frac{2}{3}q\tau_c = -R_{AX},\quad R_L = 0,\quad Q_{AX} > 0$$

この場合，AX２スピンの双極子ー双極子相互作用は漏洩緩和に寄与しない．

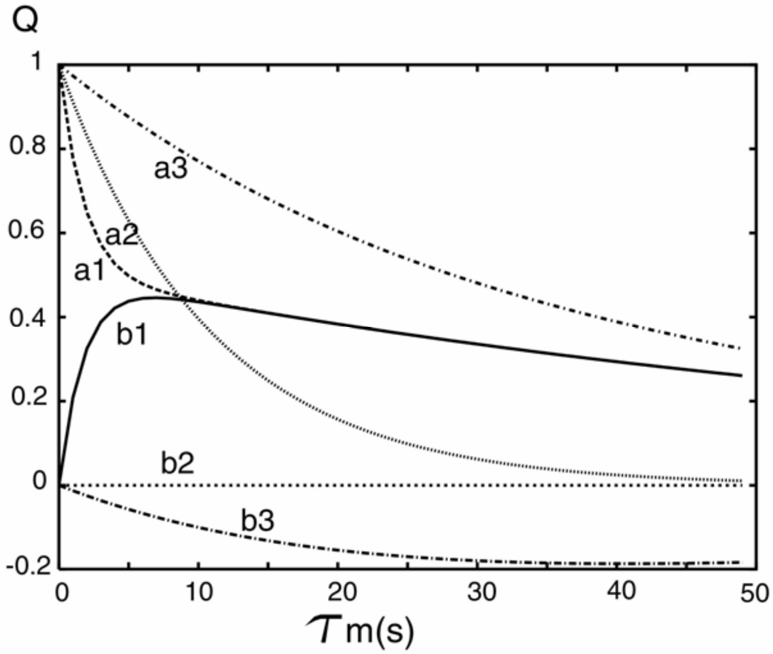

図 15. 25　NOESYにおける対角ピーク（a）と交差ピーク（b）の混合時間（τ_m）依存性．周波数500MHz，２つのプロトン間距離r =3x0^{-10}m(3A)，R_{1A}，R_{1X}は無視した．1：$\omega_0\tau_c = 1.118\times10$，2；$\omega_0\tau_c = 1.118$，3；$\omega_0\tau_c = 1.118\times10^{-1}$

ここで注意すべきことは，スピン拡散律速の場合，NOESY の交差ピークが正（対角ピークと同じ符号）で，極度尖鋭化の場合，負（対角ピークと異なる符号）であることである．これは，第９章で述べた１次元 NMR の NOE の正負と逆である．すなわち，スピン拡散律速の場合負，極度尖鋭化の場合正である．１次元 NOE では，観測核に近接する核を定常的に飽和させ，磁化を減少させたとき，スピン拡散律速の場合，観測核の磁化は，隣接核と同様減少するが，極度尖鋭化の場合，逆に増加すると考えると，正負の違いは単なる定義の違いに帰結する．

図 15. 26 にNOESYの対角ピークと交差ピークの強度をプロトン間距離の関数として示した．測定周波数 500MHz，混合時間 0.3s，τ_c=3.5588x10^{-9}，τ_c=1x10^{-9}，τ_c=3.5588x10^{-8}である．プロトン間距離が 5x10^{-10}m(5A)以上になると急激に交差ピークの強度が減少することがわかる．

先に，NOESYでは第２の 90^{o}パルス後の横磁化は必要ないので，磁場勾配パルスで消去すると述べた．NOESYの交差ピークと共に，J結合がある場合には，横磁化は，不要なJ交差分極による信号を生ずる．したがって，横磁化を消去しなければならない．第１, 第３のパルスの位相を逆転させた次の２つの実験結果を加え合わせることによって

も，J交差分極による信号を，部分的に消去することができる．不要な軸性ピークも消去する[26].

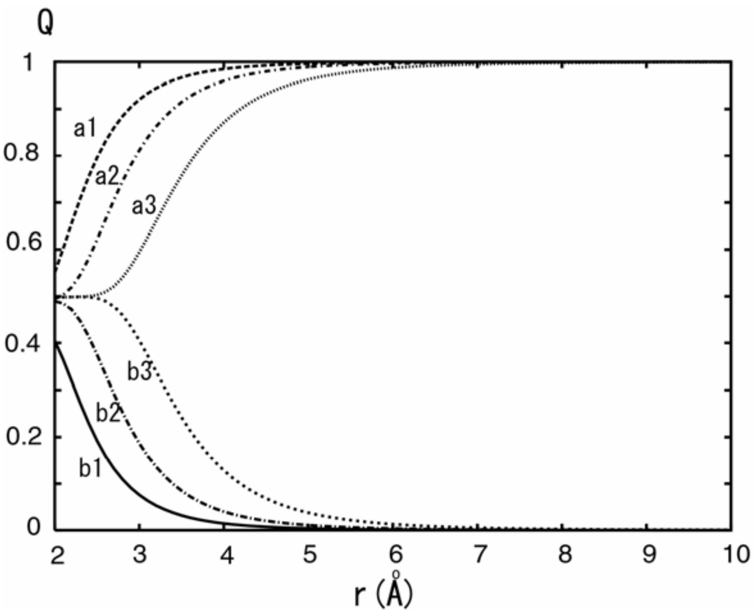

図 15. 26　NOESYにおける対角ピーク（a）と交差ピーク（b）のプロトン間距離（r）依存性.
周波数 500MHz，混合時間 0.3s.　1：τ_c = 3.5588x10^{-9}s，2：τ_c =1x10^{-8}s，3：τ_c =3.5588x10^{-8}s

実験１：90°x—90°x—90°x

実験２：90°-x—90°x—90°-x

実験１の第３の 90°xパルス直前の密度行列は(15.2.5)で $t_2 = \tau_m$ としたものである．第３の 90°xパルス直後には

$\sigma_{x,x,x}$ ={cos($J\tau_m$/2) cos($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2) sin($\omega_A t_1$)+sin($J\tau_m$/2) cos($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2) sin($\omega_X t_1$)} I_{Ax}
+ cos($J\,t_1$/2) cos($\omega_A t_1$) I_{Ay}
+ {- cos($\omega_A\tau_m$) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$)+ sin($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Ax} I_{Xz}
+ {cos($J\tau_m$/2) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2) sin($\omega_A t_1$)- sin($J\tau_m$/2) cos($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$) } 2I_{Ay} I_{Xz}
+ {cos($J\tau_m$/2) sin($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$)+ sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} I_{Az}
+ {sin($J\tau_m$/2) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$)+ cos($J\tau_m$/2)cos($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} I_{Xx}
+cos($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) I_{Xy}
+ {sin($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$)- cos($\omega_A\tau_m$) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Az} I_{Xx}
+ {- sin($J\tau_m$/2)cos($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) + cos($J\tau_m$/2) cos($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} 2I_{Az} I_{Xy}
+ {sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$)+ cos($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} I_{Xz}
+ {- cos($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) + sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} 2I_{Ay} I_{Xx}
+ {sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$)- cos($J\tau_m$/2) sin($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} 2I_{Ax} I_{Xy}
+ { cos($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$) + sin($\omega_A\tau_m$) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Ax} I_{Xx}
+ {- sin($\omega_A\tau_m$)cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$) -cos($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$)sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Az} I_{Xz}

となる．ここで第１，２，３，４，６，７，８，９行が FID に寄与する．第２と第７行が NOESY に寄与するもので，その他の項は不要なものである．

実験２の第３の 90^{o}xパルス直後の密度行列は

$\sigma_{-x,x,-x}$ ={-cos($J\tau_m$/2) cos($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2) sin($\omega_A t_1$) -sin($J\tau_m$/2) cos($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2) sin($\omega_X t_1$)} I_{Ax}
+ cos($J\,t_1$/2) cos($\omega_A t_1$) I_{Ay}
+ {- cos($\omega_A\tau_m$) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$) + sin($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Ax} I_{Xz}
+ {-cos($J\tau_m$/2) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2) sin($\omega_A t_1$) + sin($J\tau_m$/2) cos($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$) } 2I_{Ay} I_{Xz}
+ {cos($J\tau_m$/2) sin($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) + sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} I_{Az}
+ {-sin($J\tau_m$/2) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) - cos($J\tau_m$/2)cos($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} I_{Xx}
+cos($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) I_{Xy}
+ {sin($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$)- cos($\omega_A\tau_m$) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Az} I_{Xx}
+ { sin($J\tau_m$/2)cos($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) - cos($J\tau_m$/2) cos($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} 2I_{Az} I_{Xy}
+ {sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) + cos($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} I_{Xz}
+ {- cos($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) + sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_X\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} 2I_{Ay} I_{Xx}
+ {sin($J\tau_m$/2)sin($\omega_A\tau_m$) cos($J\,t_1$/2)sin($\omega_A t_1$) - cos($J\tau_m$/2) sin($\omega_A\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)sin($\omega_X t_1$)} 2I_{Ax} I_{Xy}
+ {- cos($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$) – sin($\omega_A\tau_m$) cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Ax} I_{Xx}
+ { sin($\omega_A\tau_m$)cos($\omega_X\tau_m$) sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_A t_1$) + cos($\omega_A\tau_m$) sin($\omega_X\tau_m$)sin($J\,t_1$/2)cos($\omega_X t_1$) } 2I_{Az} I_{Xz}

となる．FIDに寄与する第１，４，６，９行が実験１と符号が逆である．これに対して，第２，３，７，８行が同符合になる．２つのFIDを加え合わせると，１，４，６，９の横磁化の効果は消える．しかし，第３，８行が残る．実験１と実験２で，第２，第３の90^{o}パルスの位相関係が逆転しているので，軸性ピークが消える．第３行は

$\{-\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)+\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ax}I_{Xz}$
$=-(1/2)\sin(Jt_1/2)\{\cos[(\omega_A+\omega_X)\tau_m][\cos(\omega_At_1)+\cos(\omega_Xt_1)]$
$+\cos[(\omega_A-\omega_X)\tau_m]\,[\cos(\omega_At_1)-\cos(\omega_Xt_1)]\}\,2I_{Ax}I_{Xz}$

と書くことができ，第２の 90°パルスで作られた０量子コヒーレンスと２量子コヒーレンスがτ_mの間時間発展して，最後の 90°パルスで１量子コヒーレンスに変換されたものである．このうち，２量子コヒーレンスは，位相を変えた，さらに次の２つの実験（実験３，実験４）を加え合わせることによって消去することができるが，０量子コヒーレンスは消すことができない．

実験３：$90°{-y}$—$90°{-y}$—$90°x$

実験４：$90°y$—$90°{-y}$—$90°{-x}$

実験３の第３90°パルス後の密度行列は

$\sigma_{-y,-y,x}=\{\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)+\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Ax}$
$+\cos(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)\,I_{Ay}$
$+\{-\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)+\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ax}I_{Xz}$
$+\{\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ay}I_{Xz}$
$+\{-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Az}$
$+\{\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)+\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Xx}$
$+\cos(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\,I_{Xy}$
$+\{\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)-\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Az}I_{Xx}$
$+\{-\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)+\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Az}I_{Xy}$
$+\{-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Xz}$
$+\{\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ay}I_{Xx}$
$+\{-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)+\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ax}I_{Xy}$
$+\{-\sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)-\cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ax}I_{Xx}$
$+\{\cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)+\sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Az}I_{Xz}$

となり，実験４では

$\sigma_{y,-y,-x}=\{-\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Ax}$
$+\cos(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)\,I_{Ay}$
$+\{-\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)+\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ax}I_{Xz}$
$+\{-\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)+\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ay}I_{Xz}$
$+\{-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Az}$
$+\{-\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Xx}$
$+\cos(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\,I_{Xy}$
$+\{\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_At_1)-\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Az}I_{Xx}$
$+\{\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Az}I_{Xy}$
$+\{-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,I_{Xz}$
$+\{\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\sin(\omega_At_1)-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(Jt_1/2)\sin(\omega_Xt_1)\}\,2I_{Ay}I_{Xx}$

$+ \{-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1) + \cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\}\, 2I_{Ax} I_{Xy}$
$+ \{\sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_X t_1)\}\, 2I_{Ax} I_{Xx}$
$+ \{-\cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_A t_1) - \sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_X t_1)\}\, 2I_{Az} I_{Xz}$

となる．実験３，４の第１，４，６，９行の横磁化の効果は消え，第２，３，６，８行が残る．このうち第３行は実験１，２と組み合わせると

$\{-\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_A t_1) + \sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_X t_1)\}\, 2I_{Ax} I_{Xz}$
$+\{-\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_A t_1) + \cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_X t_1)\}\, 2I_{Ax} I_{Xz}$
$= -\{\cos(\omega_A t_1) - \cos(\omega_X t_1)\}\cos\{(\omega_A - \omega_X)\tau_m\}\sin(Jt_1/2)\, 2I_{Ax} I_{Xz}$

となり，これはτ_mの間０量子コヒーレンスが時間発展したものである．第８行についても同様である．

０量子コヒーレンスが位相回しで消えないのは，０量子がパルスの位相に依存しないことによる．０量子コヒーレンスを消去するために，NOESY の交差ピークと０量子コ

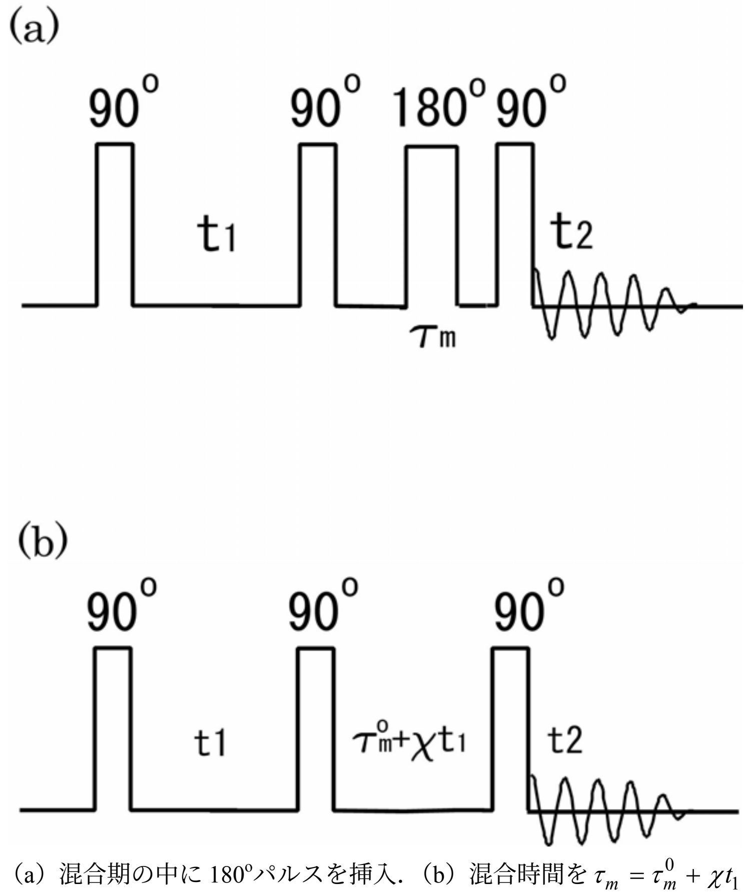

図 15. 27（a）混合期の中に 180°パルスを挿入．（b）混合時間を$\tau_m = \tau_m^0 + \chi t_1$と変化

ヒーレンスのτ_m依存性の違いを利用する．前者は緩やかな指数関数的であるのに対して，後者は振動的である．τ_mをある固定した値の周りにランダムに変えた実験を行い，それらの結果を加算平均し，振動的な０量子コヒーレンスを平均化して消去する．この方法は時間がかかるので，t_1の増加と共にτ_mある値の周りにランダムに変える方法もある．また，図 15. 27aに示すように，混合期の中に縦磁化の交差緩和には関係しない 180°パルスを挿入する．FID取り込みごとにランダムな位置に挿入することによって，０量子コヒーレンスの再結像が不完全でランダムにおこり，平均として消える．また，180°パルスの最適な挿入位置も検討されている[27].

図 15. 27bは，混合時間を次式のように，t_1の増加と共に増加するようにしたものである．

$$\tau_m = \tau_m^0 + \chi t_1$$

混合期に生成されたコヒーレンスはt_1と共に時間発展するので，０量子コヒーレンスはω_1方向に$\pm(\omega_A - \omega_X)\chi$ずれたところに現れる．したがって，$J$交差ピークはNOESYスペクトルのような$\omega_1 = \omega_2$に対する鏡映対称を失う．得られたデータを対称化することによって，０量子コヒーレンスを含むJ交差ピークを消去する[28].

ω_1軸についてのQDを行うために，第１，第３の 90°パルスの位相をx，yにした実験を行う．90°x—90°x—90°xの後のNOESYに必要な密度行列の項は

$$\cos(\omega_A t_1)\, I_{Ax} + \cos(\omega_X t_1)\, I_{Xx}$$

90°y—90°x—90°yのときには

$$\sin(\omega_A t_1)\, I_{Ax} + \sin(\omega_X t_1)\, I_{Xx}$$

表15. 11　NOESYの位相回し

	第１90°パルス	第２90°パルス	第３90°パルス	積算位相
1	x	x	x	x
2	$-x$	x	$-x$	x
3	$-y$	$-y$	x	x
4	y	$-y$	$-x$	x
5	y	x	y	x
6	$-y$	x	$-y$	x
7	x	$-y$	y	x
8	$-x$	$-y$	$-y$	x

となり，加え合わせると，FIDは $\sum_{j,k} G_{jk} \exp(-i\omega_j t_1)\exp(i\omega_k t_2)$ の形になるので，ω_1軸についてのQDが可能になる．基本的な位相回しを表 15. 11 に示す．純吸収型のスペクトルを得るには, 第１から第４までの実験と第５から第８までの実験を別のメモリー領域に積算して，Statesの方法でデータ処理を行えばよい．

ところで，基本的な NOESY のパルス系列は，化学交換を行っている系について最初に適用され，有益な情報を与えた[29,30]．特に化学交換を取り扱う場合を，交換２次元 NMR（2D exchange spectroscopy (EXSY)あるいは(EXCSY)）という．

混合時間の間に，着目する核がA状態とX状態の間で化学交換すると，A信号とX信号の間で磁化移動が行われる．交換速度をk_{AX}，k_{XA}とすると，化学交換は

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_{AX}[A] + k_{XA}[X] \\ \frac{d[X]}{dt} &= k_{AX}[A] - k_{XA}[X] \end{aligned} \tag{15.3.14}$$

と表されるので，R_{AX}=$-k_{XA}$に対応させることができる．R_{AX}は常に負であるので，化学交換による交差ピークは，常に正である．

$$R_C = \{(k_{AX} - k_{XA})^2 + 4k_{XA}k_{AX}\}^{1/2} = (k_{AX} + k_{XA})$$

$$R_L = \frac{1}{2}(k_{AX} + k_{XA}) - \frac{1}{2}(k_{AX} + k_{XA}) + \frac{1}{2}(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1X}})$$

であるので，

$$Q_{AA} = \frac{M_0}{2}\frac{k_{XA}}{(k_{AX} + k_{XA})}\exp[-\frac{1}{2}(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1A}})\tau_m]\{1 - \frac{(k_{AX} - k_{XA})}{(k_{AX} + k_{XA})}$$
$$+[1 + \frac{(k_{AX} - k_{XA})}{(k_{AX} + k_{XA})}]\exp[-(k_{AX} + k_{XA})\tau_m]\}$$

$$Q_{XX} = \frac{M_0}{2}\frac{k_{AX}}{(k_{AX} + k_{XA})}\exp[-\frac{1}{2}(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1A}})\tau_m]\{1 - \frac{(k_{XA} - k_{AX})}{(k_{AX} + k_{XA})}$$
$$+[1 + \frac{(k_{XA} - k_{AX})}{(k_{AX} + k_{XA})}]\exp[-(k_{AX} + k_{XA})\tau_m]\}$$

$$Q_{AX} = M_0\frac{k_{AX}k_{XA}}{(k_{AX} + k_{XA})^2}\exp[-\frac{1}{2}(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1A}})\tau_m]\{1 - \exp[-(k_{AX} + k_{XA})\tau_m]\}$$

と書くことができる．M_0は着目する核の全磁化である．

A，X２つの状態が等しい確率で出現する場合には,

$$k_{AX} = k_{XA} = k$$

$$R_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_{1A}} + \frac{1}{T_{1X}}\right)$$

とおいて,

$$Q_{AA} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1\tau_m)\{1+\exp(-2k\tau_m)\} \tag{15.3.15a}$$

$$Q_{XX} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1\tau_m)\{1+\exp(-2k\tau_m)\} \tag{15.3.15b}$$

$$Q_{AX} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1\tau_m)\{1-\exp(-2k\tau_m)\} \tag{15.3.15c}$$

$$Q_{XA} = \frac{1}{4} M_0 \exp(-R_1\tau_m)\{1-\exp(-2k\tau_m)\} \tag{15.3.15d}$$

交換速度を求めるには，τ_mを変えたいくつかのNOESYスペクトルを測定する必要がある．これは時間のかかる実験なので，Bodenhausenらは時間短縮の方法として，アコーディオン（accordion）と呼ばれる実験法を考案した[31,32]．混合時間τ_mをt_1の増加と共に，$\tau_m = \chi t_1$のように変える．t_1についてのフーリエ変換はτ_mにも及ぶので，混合係数も周波数の関数になる．

$$Q_{AA}(\omega) = \frac{1}{4} M_0 \left\{\frac{R_1}{R_1^2 + (\chi\omega_1)^2} + \frac{R_1+2k}{(R_1+2k)^2 + (\chi\omega_1)^2}\right\} \tag{15.3.16a}$$

$$Q_{AX}(\omega) = \frac{1}{4} M_0 \left\{\frac{R_1}{R_1^2 + (\chi\omega_1)^2} - \frac{R_1+2k}{(R_1+2k)^2 + (\chi\omega_1)^2}\right\} \tag{15.3.16b}$$

これは２次元スペクトルの各ピークを中心としたω_1軸に沿う線形を与えるので, これを解析することによって交換速度がえられる．

（B）ROESY

NOESY では, 相関時間が$\omega\tau_c = \sqrt{5}/2 \approx 1.118$近傍のときには（大きさが中程度の分子), 交差ピークがきわめて小さく，観測不可能になる．これを避けるために，回転系での交差緩和を利用した方法が提案された．CAMELSPIN (cross-relaxation appropriate for minimolecules emulated by locked spins)[33]，あるいは，ROESY(rotating-frame Overhauser enhancement spectroscopy) [34,35]と呼ばれるものである. パルス系列を図 15. 28 に示す.

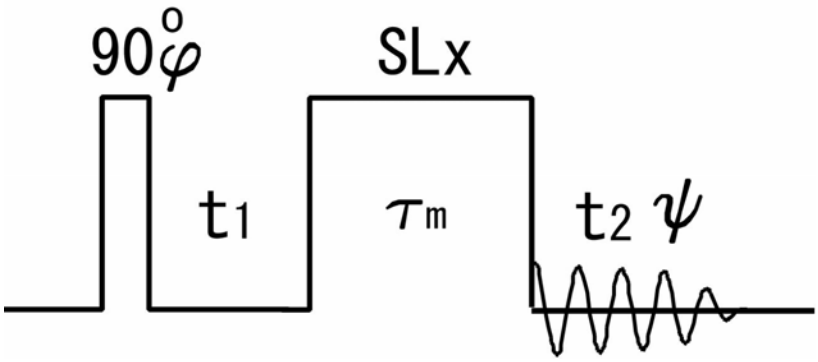

図 15. 28　ROESYのパルス系列．SLxはパルス幅τ_mのx方向のスピンロックパルス．第１パルスの位相ϕはx，y，$-x$，$-y$と変える．積算位相ψはx，x，$-x$，$-x$で，純吸収型のスペクトルを得るために，交互に別のメモリーに保存する

緩和が双極子ー双極子相互作用の揺動によっておこる場合には, 前節で述べた緩和行列の要素は(9.8.13)および(9.8.14)で与えられる.

$$R_{AA} = R_{XX} = K(\frac{5}{6}\tau_c + \frac{3}{2}\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2})$$

$$R_{AX} = R_{XA} = K(\frac{2}{3}\tau_c + \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2})$$

$$K = (\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{2}{5}\frac{\hbar^2\gamma^4}{r_{AX}^6} I(I+1)$$

これより

$$R_L = K(\frac{1}{6}\tau_c + \frac{1}{2}\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2})$$

$$R_C = 2K(\frac{2}{3}\tau_c + \frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2})$$

であるので,

$$Q_{AA} = \frac{1}{2}M_0 \exp(-R_L\tau_m)\{1+\exp(-R_C\tau_m)\} \tag{15.3.17a}$$

$$Q_{AX} = -\frac{1}{2}M_0 \exp(-R_L\tau_m)\{1-\exp(-R_C\tau_m)\} \tag{15.3.17b}$$

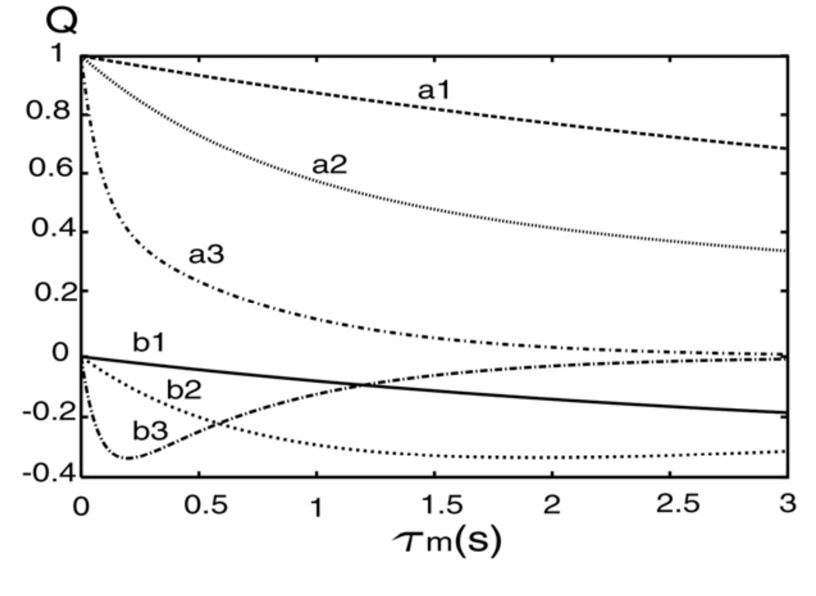

図 15.29　ROESYの対角ピーク（a）と交差ピーク（b）の混合時間（τ_m）依存性. 周波数 500MHz, ２つのプロトン間距離r=3x10^{-10}m.　1：τ_c=3.5588x10^{-10}s，2：τ_c=3.5588x10^{-9}s，3：τ_c=3.5588x10^{-8}s

となる．したがって，緩和の原因が双極子―双極子相互作用の場合，交差ピークは常に負になる．図 15.29 に ROESY の対角ピークと交差ピークの混合時間依存性を示す．

化学交換の場合には，NOESY と同様に，交差ピークは正になる．このことを利用すると，交差緩和と化学交換を区別できる[36].

すでに述べたように，ROESY はスピンロックパルスを用いるので，効率は悪いが TOCSY の交差ピークを生ずる．TOCSY の交差ピークは対角ピークと同符号であるが，ROESY の交差ピークは異符号であるので区別できる．

15.4　コヒーレンス移動経路選択―位相回しと磁場勾配パルス

２次元 NMR 測定の位相回しの設計を体系化するために, Bain[37], Bodenhausen ら[38] はコヒーレンス移動経路（coherence transfer pathway）の選択という考えを導入した．すでに第４章で述べたように，系のハミルトニアンの異なる２つの固有状態 m，n に対する 0 でない密度行列の要素 σ_{mn} のことをコヒーレンスという．このとき，系の状態Ψは

$$\Psi = c_m \mid m > + c_n \mid n >$$

と表すことができるので，異なる２つの固有状態の重ね合わせ（superposition，混ざり合い）とも考えられる. 第３章４節で述べたように, このような状態は遷移状態である．

スピン系のコヒーレンスが，磁気量子数M_mとM_nを持つ２つの固有状態mとnの間に存

在するとき，$p = M_m - M_n$ をコヒーレンス σ_{mn} の次数（coherence orderあるいはcoherence level）という．横磁化はp = ±1 の次数をもつので，コヒーレンスは横磁化の概念を拡張したものである．次数pのコヒーレンスをp量子コヒーレンスともいう．

図 15. 30 に示したようなn個のパルス（あるいは複合パルス）からなるパルス系列を考える．第１パルスの直前でスピン系は熱平衡にあり，最終パルス後に $F_x + iF_y$ に比例する横磁化を観測する．コヒーレンスは，外部からの高周波磁場による励起によってのみ，異なる次数のコヒーレンスへと移動することができ，外部高周波磁場が存在しない時には，スピン系のハミルトニアンのもとで時間発展するが，その次数は不変である．最初，熱平衡状態のコヒーレンスのない状態から出発すると，第１の 90°パルスで次数±1 のコヒーレンスが作られる．その後のパルスによって，スピン 1/2 のL個のスピンからなる系については，$-L$，$-L$+1，…，Lの次数のコヒーレンスが

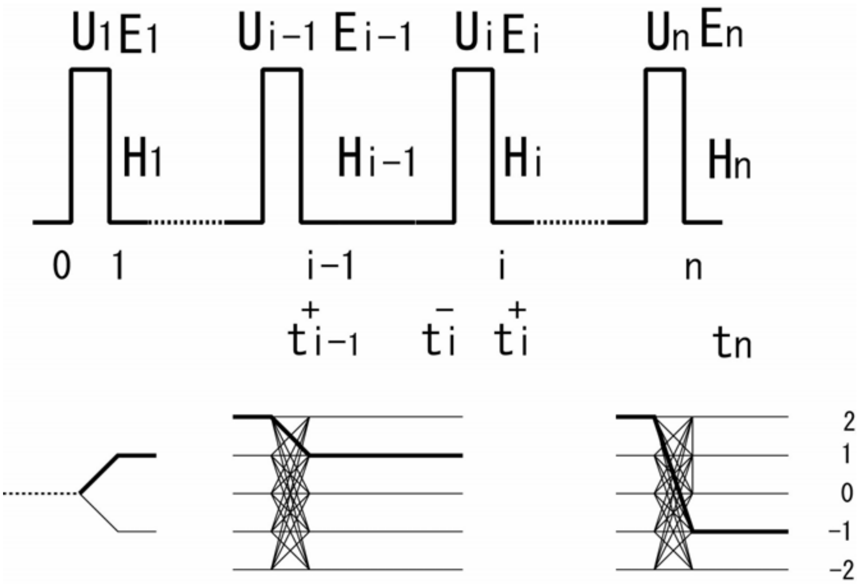

図 15. 30　n個のパルスからなるパルス系列（上）とコヒーレンス移動経路（下）．U_iはi番目のパルスのプロパゲータ．H_iとE_iはi番目のパルス後のスピン系のハミルトニアンとそのプロパゲータ．t_i^- と t_i^+ は，それぞれ，i番目のパルスの直前と直後の時刻．コヒーレンス移動経路の右にコヒーレンスの次数を示す．点線はコヒーレンスのない状態，太線は選択する経路を示す

可能で，それらを径由して最後に次数−1（$F_x - iF_y$ に比例する横磁化を観測する場合には，次数+1）のコヒーレンスが観測される．このようなコヒーレンスの移動の道順をコヒーレンス移動経路という．色々なコヒーレンス移動経路のうち，ある特定の１つの経路を経てきたコヒーレンスのみを選択して観測することをコヒーレンス移動経路の選択という．パルスの位相を変えたいくつかの測定を行い，それらの結果を加え合わせ

ることによって特定のコヒーレンス移動経路のみを選択することができる．また，磁場勾配パルスによってもコヒーレンス移動経路を選択することができる．はじめに，位相回しによるコヒーレンス移動経路選択について述べる．

（A）位相回しによるコヒーレンス移動経路選択

密度行列は色々な次数のコヒーレンスに分解して表すことができる．

$$\sigma = \sum_p \sigma^p \tag{15.4.1a}$$

$$\sigma^p = \sum_{ab}{}' \sigma_{ab} \left|a\right\rangle\left\langle b\right| \tag{15.4.1b}$$

ここで，和は $M_a - M_b = p$ を満たす状態a，bについてとる．i番目のパルスのプロパゲータをU_iとすると，パルスの前後で密度行列は

$$\sigma(t_i^+) = U_i \sigma(t_i^-) U_i^{-1} \tag{15.4.2}$$

と変化する．ここで，t_i^-，t_i^+ は，それぞれ，i 番目のパルスの直前，直後の時刻である．

パルスによって，次数 p のコヒーレンスは次数 p'の色々なコヒーレンスへと分岐していくので，

$$\sigma^p(t_i^-) \xrightarrow{U_i} U_i \sigma^p(t_i^-) U_i^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+) \tag{15.4.3}$$

と表すことができる．

パルスの位相を ψだけ変えることは，z軸の回りに座標系を ψ回転することと同等であるので，i番目のパルスの位相が ψ_iの時のプロパゲータは位相 0 のプロパゲータと

$$U_i(\varphi_i) = \exp\{-i\varphi_i F_z\} U_i(0) \exp\{i\varphi_i F_z\} \tag{15.4.4}$$

の関係にあり，位相 ψ_iのパルス後の密度行列は,

$$U_i(\varphi_i)\sigma^p(t_i^-, \varphi = 0)U_i(\varphi_i)^{-1} = \exp\{-i\varphi_i F_z\}U_i(0)\exp\{i\varphi_i F_z\}\sigma^p(t_i^-, \varphi = 0) \times$$
$$\times \exp\{-i\varphi_i F_z\}U_i(0)^{-1}\exp\{i\varphi_i F_z\}$$

となる．両辺の mn 要素は

$$\{U_i(\varphi_i)\sigma^p(t_i^-, \varphi = 0)U_i(\varphi_i)^{-1}\}_{mn} =$$
$$\sum_{k,l} \exp\{-i\varphi_i M_m\}\{U_i(0)\}_{mk}\exp\{i\varphi_i M_k\}\{\sigma^p(t_i^-, \varphi = 0)\}_{kl}\exp\{-i\varphi_i M_l\}\{U_i(0)^{-1}\}_{\ln} \times$$
$$\times \exp\{i\varphi_i M_n\}$$
$$= \sum_{k,l} \exp\{-i\varphi_i(M_m - M_n)\}\exp\{i\varphi_i(M_k - M_l)\{U_i(0)\}_{mk}\{\sigma^p(t_i^-, \varphi = 0)\}_{kl}\{U_i(0)^{-1}\}_{\ln}$$
$$= \sum_{p'} \exp(-i\varphi_i p)\exp(i\varphi_i p')\sigma^{p'}(t_i^+, \varphi = 0)$$

であるので，

$$U_i(\varphi_i)\sigma^p(t_i^-)U_i(\varphi_i)^{-1} = \sum_{p'} \sigma^{p'}(t_i^+)\exp\{-i\Delta p_i \varphi_i\} \tag{15.4.5}$$

と表すことができる．ここで，

$$p = M_m - M_n$$

$$p' = M_k - M_l$$

Δp_iはi番目のパルスによるコヒーレンス移動前後の次数変化で

$$\Delta p_i = p'(t_i^+) - p(t_i^-) \tag{15.4.6}$$

である. i =1 に対しては, 初期状態でコヒーレンスのない熱平衡状態から出発するので,

$$\Delta p_1 = p'(t_1^+)$$

コヒーレンスのない状態も $p=0$ とすると，(15.4.6)が成り立つ．しかし，コヒーレンスのない状態と，次数 0 のコヒーレンス（０量子コヒーレンス）がある状態とは区別して考える必要がある．

最初，コヒーレンスのない状態から出発して，最後に次数−1 のコヒーレンスで終わるものが観測されるので，観測可能なコヒーレンス移動経路は

$$\sum_i \Delta p_i = -1 \tag{15.4.7}$$

を満たす．

はじめσ_0から出発してn個のパルスの後，時刻t_nにおける密度行列は

$$\sigma(t_n) = E_n(t_n)U_n E_{n-1}(t_{n-1})U_{n-1}\cdots E_1(t_1)U_1\sigma_0 U_1^{-1}E_1^{-1}(t_1)\cdots U_n^{-1}E_n^{-1}(t_n) \tag{15.4.8a}$$

ここで，E_kはk番目のパルス後のハミルトニアンをH_kとすると，

$$E_k(t_k) = \exp(-i\frac{H_k}{\hbar}t_k) \tag{15.4.8b}$$

で与えられるプロパゲータである. n 個のパルス後 FID 観測時点で観測可能なコヒーレンスは次数−1 のものであるので，FID 信号は

$$s(t_n) = Tr\{(\sigma^{-1}(t_n)(F_x + iF_y)\}$$

と表すことができる. この信号には色々なコヒーレンス移動経路を通ってきた信号が混ざり合っている. その中から特定のコヒーレンス移動経路を通ってきたものを選び出すことを考える．

パルスの次数変化Δp_iをn個時間順に並べたベクトル

$$\boldsymbol{\Delta p} = \{\Delta p_1, \Delta p_2, \ldots, \Delta p_n\} \tag{15.4.9}$$

で指定された１つのコヒーレンス移動経路の密度行列を考える．n 個のパルスの位相が

$$\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\} \tag{15.4.10}$$

であるときの密度行列は，すべてのパルスの位相が 0 の時の密度行列と，

$$\begin{aligned}&\sigma^{-1}(\Delta p_1, \Delta p_2, \cdots, \Delta p_n, \varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n, t_n)\\ &= \sigma^{-1}(\Delta p_1, \Delta p_2, \cdots, \Delta p_n, \varphi_1 = \varphi_2 = \cdots = \varphi_n = 0, t_n)\exp\{-i(\Delta p_1\varphi_1 + \Delta p_2\varphi_2 + \ldots + \Delta p_n\varphi_n)\}\\ &= \sigma^{-1}(\boldsymbol{\Delta p}, \varphi = \mathbf{0}, t_n)\exp\{-i\boldsymbol{\Delta p}\cdot\varphi\}\end{aligned} \tag{15.4.11}$$

の関係があることがわかる．実際には，色々なコヒーレンス移動経路を通ってきた信号があるので，最終パルス後の FID 信号は，

$$\begin{aligned}s(\varphi, t) &= \sum_{\Delta\mathbf{p}} Tr\{\sigma^{-1}(\boldsymbol{\Delta p}, \varphi, t)(F_x + iF_y)\}\\ &= \sum_{\Delta\mathbf{p}} Tr\{\sigma^{-1}(\boldsymbol{\Delta p}, \varphi = \mathbf{0}, t)(F_x + iF_y)\}\exp(-i\boldsymbol{\Delta p}\cdot\varphi)\\ &= \sum_{\Delta\mathbf{p}} s(\boldsymbol{\Delta p},\ \varphi = 0, t)\exp\{-i\boldsymbol{\Delta p}\cdot\varphi\}\end{aligned} \tag{15.4.12}$$

と表される．これは，パルス位相 $\varphi = \{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\}$ の FID 信号が色々なコヒーレンス移動経路を通ってきた信号の離散的多重フーリエ変換の形で表されることを示している．したがって，ある特定のコヒーレンス経路$\boldsymbol{\Delta p}$（どのような経路でもよいが，ここでは最後が次数−1 になる経路）をたどってきた信号は，フーリエ逆変換で求められ，

$$s(\boldsymbol{\Delta p}, t) = A\sum_{\varphi} s(\varphi, t)\exp\{i\boldsymbol{\Delta p}\cdot\varphi\} \tag{15.4.13}$$

と表される．Aは規格化因子である．i番目のパルス前後のコヒーレンス次数変化がp_iである信号の寄与は

$$s(\Delta p_i, t) = A_i\sum_{\varphi_i} s(\varphi_i, t)\exp\{i\Delta p_i\cdot\varphi_i\} \tag{15.4.14}$$

と書くことができる．A_iは規格化因子である．パルス前後の可能なコヒーレンス次数変化がN_i個の連続した整数値をとる時，パルス位相を

$$\varphi_i = \frac{k_i 2\pi}{N_i}, \qquad k_i = 0, 1, \ldots N_i - 1 \tag{15.4.15}$$

としたN_i個の実験を行うことによって，ある特定のコヒーレンス次数変化の信号を選び出すことができる．

$$s(\Delta p_i,t)=\frac{1}{N_i}\sum_{k_i=0}^{N_i-1}s(\varphi_{k_i},t)\exp\{i2\pi\Delta p_i\frac{k_i}{N_i}\}$$

全体では

$$s(\boldsymbol{\Delta p},t)=\frac{1}{N}\sum_{k_1=0}^{N_1-1}\sum_{k_2=0}^{N_2-1}\cdots\sum_{k_n}^{N_n-1}s(\varphi,t)\exp\{i\boldsymbol{\Delta p}\cdot\varphi\} \tag{15.4.16a}$$

$$N=N_1N_2\cdots N_n \tag{15.4.16b}$$

となり, N 個の異なるパルス位相の組について FID を観測し, それをフーリエ変換することによって，特定のコヒーレンス移動経路を通ってきた信号を求めることができる．ここで実際にフーリエ変換する必要はなく，積算位相を $-\boldsymbol{\Delta p}\cdot\varphi$ としてデーターを取り込むとよい．

上述の議論はコヒーレンス次数の差が $\Delta p_i\pm nN_i$， $n=0,1,\ldots$ でも成り立つので，コヒーレンス移動経路を一義的に決めることはできない．実際には，スピン 1/2 の L 個のスピン系では，最大の次数が L なので， $n=0$ としてよい．

選択すべきΔp_iが，N_i個の連続する整数値の中から１つ選ぶ場合には，少なくともN_i個の異なるパルス位相で測定する必要がある．たとえば，コヒーレンス次数の変化が−2, −1, 0 の３つの経路のうち，−1 と 0 の経路を消去して，−2 の経路のみを残す場合には，３つの中から選ぶので，$N_i = 3$ で，位相は $\varphi_i=0$，$2\pi/3$，$4\pi/3$ である．これを

Δp_i：−2，(−1)，(0)

と表し，括弧は消去する経路を示す．

以下に，いくつかの場合について考える．

（ｉ）COSY

図 15. 31 はCOSYのコヒーレンス移動経路を示したものである．第１パルスの前でスピン系が熱平衡状態にあると，コヒーレンスはない．第１パルスによって，次数+1,−1 のコヒーレンスが生成するが，90ºパルスの不完全性を考慮すると，コヒーレンスのない状態も残る．第２のパルスによって，色々な次数のコヒーレンスが生成されるが，そのうちで，次数−1 のものだけが観測される．コヒーレンス移動経路 0→1→−1 がNタイプで，0→−1→−1 がPタイプである．0→0→−1 は軸性ピークを生成する．第２パルス前後のコヒーレンス次数の差が−2 のものを残し，−1 と 0 のものを消去することで，コヒーレンス移動経路 0→1→−1 のNタイプが選択される．これは上に例としてあげた $\Delta p_2:-2,(-1),(0)$ の場合である．第１パルスの位相は固定して，第２パルスの位相を $\varphi_2=0$，$2\pi/3$，$4\pi/3$ と３ステップで変え, それぞれ積算位相を $\psi=0$，$4\pi/3$，$2\pi/3$

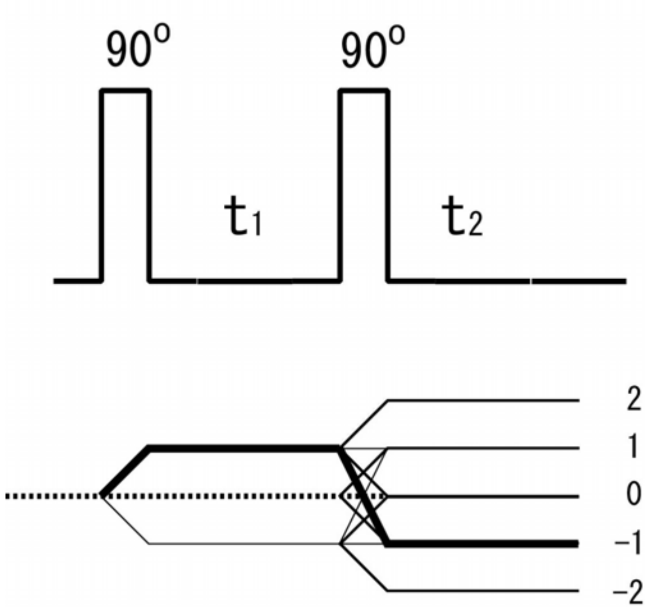

図 15. 31　COSY のコヒーレンス移動経路の選択．太線が N タイプ

としてデータを取り込む.

しかし，2π/3（120°）ごとの位相回しは一般的でない．通常の分光計では，π/2（90°）ごとの移相器を備えているのが一般的なので，パルスの位相，積算位相ともにπ/2 の整数倍で変えることは容易である．したがって，実際にはN_2=4 として，表 15. 4 に示すように，第 2 パルスの位相を $0(x)$, $\pi/2(y)$, $\pi(-x)$, $3\pi/2(-y)$，積算位相を $0(x)$, $\pi(-x)$, $0(x)$, $\pi(-x)$ と回して，４回の積算をする．このような位相回しを Exorcycle（39）という．さらに，パルスの不完全性，２つの受信チャネルの不均衡を補償するために，全体の位相をπ/2 づつ変え(CYCLOP)，16 回の積算をおこなう．

純吸収型の COSY を得るためには，積算の奇数番目と偶数番目を別々のメモリーに保存し，States の方法で処理する．

Δp_2：−2，(−1)，(0) でなく，Δp_1：(−1)，(0)，1 としてもよい．なぜなら，$p_2 = -1$ は FID 検出の際に自動的に決まるからである．$\Delta p_1 = +1$ を選択するためには，第２パルスの位相を x に固定し，第１パルスの位相を x，y，$-x$，$-y$ と回して，積算位相を x，$-y$，$-x$，y と回してもよい.

（ii）2QF-COSY

図 15. 32 に 2QF-COSY の場合のコヒーレンス移動経路を示す．N タイプを選択するとすると，経路は 0→+1→+2→−1 と 0→+1→−2→−1 の２つの場合がある．これを選ぶためには,

$$\Delta p_1 : (-1), (0), 1$$

$$\Delta p_3 : -3, (-2), (-1), (0), 1$$

である．したがって，N_1=3，N_3=4 で，計１２回の位相回しでよいが，上述の理由によりN_1=4 として，表 15. 12 に示す１６サイクルの位相回しを行う．

表 15. 12　2QF-COSY の位相回し

実験番号 k	第１パルスの位相 ψ_{1k}	第３パルスの位相 ψ_{3k}	積算位相 $-\sum_i \Delta p_i \varphi_{ik} = -\varphi_{1k} + 3\varphi_{3k}$
1	0(*x*)	0(*x*)	0(*x*)
2	0(*x*)	π/2(*y*)	3π/2(−*y*)
3	0(*x*)	π(−*x*)	π(−*x*)
4	0(*x*)	3π/2(−*y*)	π/2(*y*)
5	π/2(*y*)	0(*x*)	3π/2(−*y*)
6	π/2(*y*)	π/2(*y*)	π(−*x*)
7	π/2(*y*)	π(−*x*)	π/2(*y*)
8	π/2(*y*)	3π/2(−*y*)	0(*x*)
9	π(−*x*)	0(*x*)	π(−*x*)
10	π(−*x*)	π/2(*y*)	π/2(*y*)
11	π(−*x*)	π(−*x*)	0(*x*)
12	π(−*x*)	3π/2(−*y*)	3π/2(−*y*)
13	3π/2(−*y*)	0(*x*)	π/2(*y*)
14	3π/2(−*y*)	π/2(*y*)	0(*x*)
15	3π/2(−*y*)	π(−*x*)	3π/2(−*y*)
16	3π/2(−*y*)	3π/2(−*y*)	π(−*x*)

$\Delta p_1 = 1$,　　$\Delta p_3 = -3$，第２パルスの位相 $\varphi_{2k} = 0(x)$

（iii）NOESY

図 15. 33 に NOESY の場合のコヒーレンス移動経路を示す．N タイプを選択すると，経路は 0→+1→0→−1 である．したがって，

$$\Delta p_1 : (-1), (0), 1$$

$$\Delta p_3 : (-p^{\max} - 1), (-p^{\max}), \ldots, -1, \ldots, (p^{\max} - 1)$$

である．ここで$p^{\max}$は最大の多量子コヒーレンスの次数である．第３パルス前後で

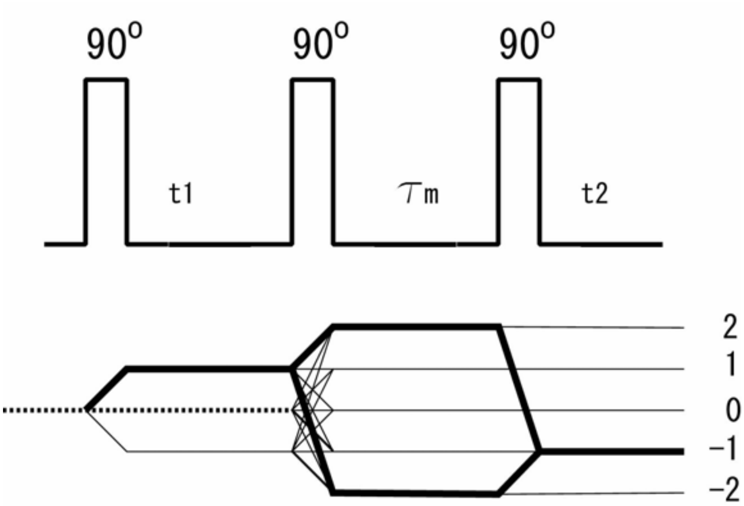

図 15. 32　2QF-COSY のコヒーレンス移動経路の選択．太線が N タイプ

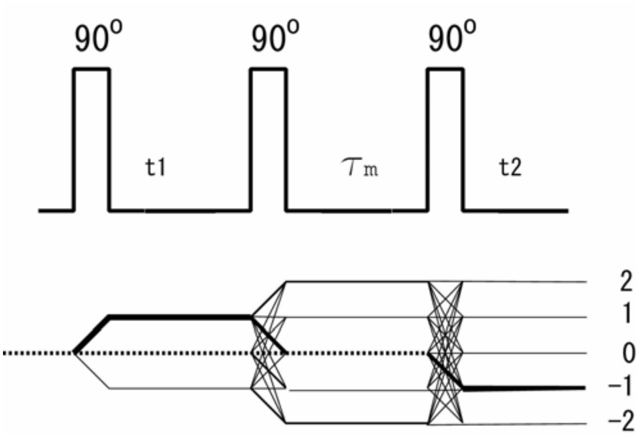

図 15. 33　NOESY のコヒーレンス移動経路の選択．太線が N タイプ

$\Delta p_3 = -1$ の経路を残し，その他を消去するためには，$N_3 = p^{\max} + 1$ とするとよい．$N_1 = 4$，$N_3 = 4$ にすると，３量子コヒーレンスまでは抑制することができる．表 15. 13 に位相回しを示す．この表の１，１１，２，１２，６，１６，７，１３行が表 15. 11 の１から８行に対応する．その他の行とあわせて３量子コヒーレンスまでを消去している．しかし，すでに述べたように，０量子コヒーレンスは，コヒーレンスのない状態と同じに扱っているので，消去されない．

表 15. 13　NOESY の位相回し

実験番号 k	第１パルスの位相 ψ_{1k}	第３パルスの位相 ψ_{3k}	積算位相 $-\sum_i \Delta p_i \varphi_{ik} = -\varphi_{1k} + \varphi_{3k}$
1	$0(x)$	$0(x)$	$0(x)$
2	$0(x)$	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$
3	$0(x)$	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$
4	$0(x)$	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$
5	$\pi/2(y)$	$0(x)$	$3\pi/2(-y)$
6	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$	$0(x)$
7	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$
8	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$
9	$\pi(-x)$	$0(x)$	$\pi(-x)$
10	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$
11	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$	$0(x)$
12	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-\mathrm{y})$	$\pi/2(y)$
13	$3\pi/2(-y)$	$0(x)$	$\pi/2(y)$
14	$3\pi/2(-y)$	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$
15	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-y)$
16	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$	$0(x)$

$\Delta p_1 = 1,\qquad \Delta p_3 = -1$，第２パルスの位相 $\varphi_{2k} = 0(x)$

（B）磁場勾配パルスによるコヒーレンス移動経路の選択

パルス磁場勾配（pulsed field gradient, PFG）を利用して特定のコヒーレンスを選択する方法は，すでに 1978 年に提案されている[40,41]．FreemanらはCOSYの位相回しの代わりに磁場勾配パルスを用いた[42]．また，多量子フィルターとしても用いられた．GE InstrumentsのHurdは，磁場勾配パルスを利用した 2QF-COSYを報告した[43]．彼は，GEとgradient enhancedとをかけて，これにge-2qcosyというアクロニムを付けた．位相回しがないから，試料濃度が充分ならば，積算する必要がなく，短時間で測定できる利点がある．

（ｉ）COSY

まず，磁場勾配パルスを利用した COSY について説明する．図 15. 34 に静磁場方向の磁場勾配パルスを利用した COSY のパルス系列を示す．位置 z に比例した磁場勾配パルスは，渦電流（eddy current）による磁場の変動を避けるために，時間的に不連続な（急激な）磁場変化をしない関数として

$$G1z = G_1^0 z\cos(\frac{\pi t}{\tau}), \qquad -\tau/2 < t < \tau/2 \tag{15.4.17}$$

のような半余弦型のものを用いる．あるいは，ガウス関数型でもよい．τ秒間磁場勾配パルスG_1が作用すると，位置zにあるA核は，

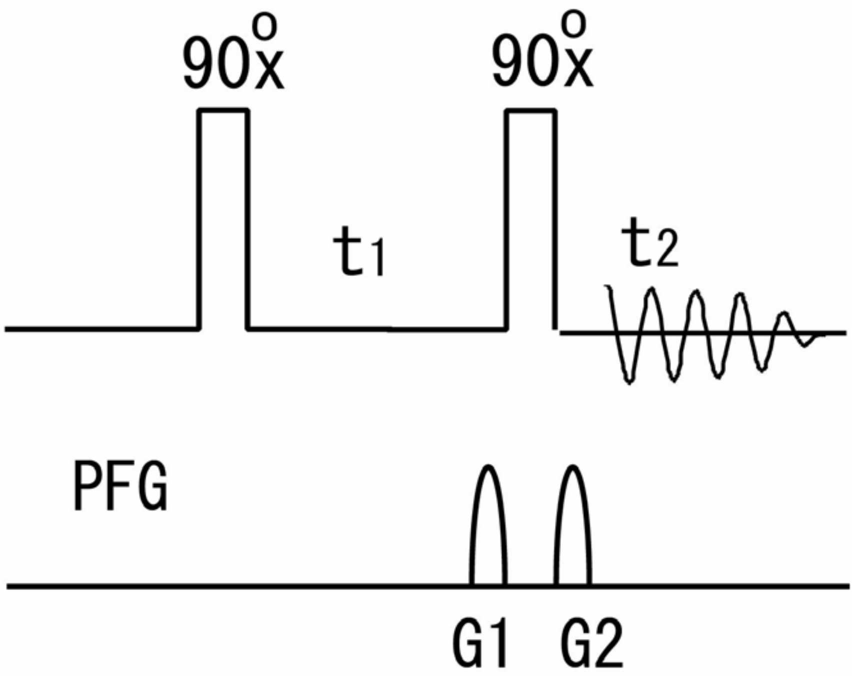

図 15. 34　磁場勾配パルスを用いた COSY のパルス系列．G1 : G2 =1 : 1

$$\delta_{A1} = \gamma(1-\sigma_A)z\int_{-\tau/2}^{\tau/2} G_1(t)dt = \frac{2}{\pi}\gamma(1-\sigma_A)\tau G_1^0 z \tag{15.4.18}$$

だけ位相が進む．ここで，σ_A はA核の遮蔽定数である．第２の 90°パルスの前後に, G1, G2 の磁場勾配パルスを τ 秒間加えたときの，位置zにあるA核からの信号は，分子の拡散が無視できるときには，(15.2.5)より

$$s_A = \frac{1}{4}\{\sin[(\omega_A + \frac{J}{2})t_1 + \delta_{A1}] + \sin[(\omega_A - \frac{J}{2})t_1 + \delta_{A1}]\}$$
$$\times\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2 + \delta_{A2}] + \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2 + \delta_{A2}]\}$$
$$+\frac{i}{4}\{\cos[(\omega_X + \frac{J}{2})t_1 + \delta_{X1}] - \cos[(\omega_X - \frac{J}{2})t_1 + \delta_{X1}]\}$$
$$\times\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2 + \delta_{A2}] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2 + \delta_{A2}]\}$$

ここで，δ_{A1}，δ_{A2}，δ_{X1}は磁場勾配パルス 1, 2 による A 核, X 核の位相の進みを表す．これらの項は，たとえば,

$$\{\cos[(\omega_X + \frac{J}{2})t_1 + \delta_{X1}]\exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2 + \delta_{A2}]\} = \frac{1}{2}\{\exp[i((\omega_X + \frac{J}{2})t_1 + \delta_{X1})]$$
$$+\{\exp[-i((\omega_X + \frac{J}{2})t_1 + \delta_{X1})]\exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2 + \delta_{A2}]\}$$
$$= \frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_1]\exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}\exp[i(\delta_{X1} + \delta_{A2})]$$
$$+\frac{1}{2}\{\exp[-i(\omega_X + \frac{J}{2})t_1]\exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]\}\exp[-i(\delta_{X1} - \delta_{A2})]$$

となり，２つの磁場勾配パルスによる位相の進みの和（Pタイプ）と差（Nタイプ）の形になる．磁場勾配の大きさがG_1^0=0.1T/m（10Gauss/cm），τ= 1ms，試料の長さz=1cmとすると，試料の両端で約 2πx54 の位相の差があるので，試料全体の磁化は消える．しかし，$\delta_{X1} - \delta_{A2} = 0$のときには，第１項からの寄与は消えるが，第２項については，磁場勾配パルス 1 による位相の進みが磁場勾配パルス 2 によって打ち消されるので, 試料全体の磁化が残り，信号を生ずる．これはNタイプの信号である．第１項からの寄与を消去し，第２項からの寄与のみを選択する条件は，遮蔽定数がppmの程度なので

$$\frac{G_1^0}{G_2^0} = \frac{1-\sigma_A}{1-\sigma_X} \approx 1$$

すなわち,

$$G_2^0 = G_1^0 \tag{15.4.19}$$

である．一方，$G_2^0 = -G_1^0$とすると，P タイプが選択される．

一般に，G_1, G_2, ⋯ , G_nの磁場勾配パルスをそれぞれτ_1，τ_2，⋯,τ_n秒間加えたとき, コヒーレンス移動経路 0→p_1→p_2→⋯→p_nが選択される条件は，磁場勾配パルスによるp量子コヒーレンスの位相の進みが 1 量子コヒーレンスのp倍であることを考えると,

$$\sum_k p_k G_k \tau_k = 0 \tag{15.4.20}$$

となる．

（ii）NOESY

図 15. 35 は磁場勾配パルスを利用したNOESYのパルス系列である．第１磁場勾配パルスで与えられた位相情報は，第２90°パルスによってz磁化として保存される．これは第３90°パルスによって再び横磁化になるが，$G_3^0 = G_1^0$ とすると，COSYと同様に，Nタイプの信号が再結像して残る．混合期に，すべてのコヒーレンスを消去するために，第１磁場勾配パルス程度の適当な大きさの磁場勾配パルスG_2^0を加えて，位相を発散させる．ただし，０量子コヒーレンスは残る（０量子コヒーレンスを消去するには，静磁場と同程度の大きさの磁場勾配パルスを必要とする）．

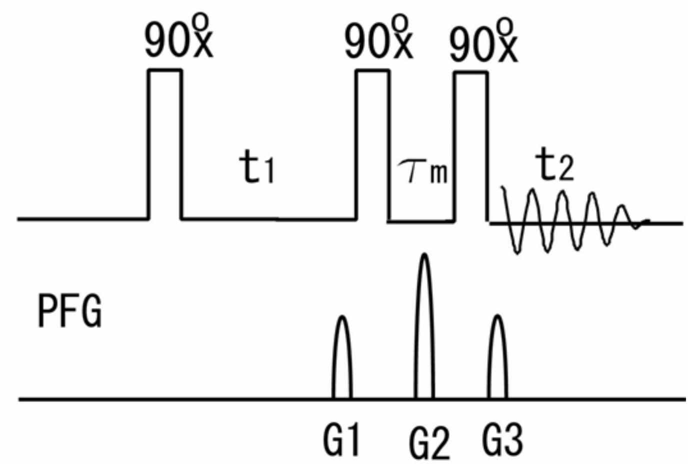

図 15. 35　磁場勾配パルスを用いた NOESY のパルス系列．G1 : G3 = 1 : 1．G2 は G1 と同程度の適当な大きさ

（iii）2QF-COSY

図 15. 36 は 2QF-COSY のパルス系列である．0→1→2→−1 のコヒーレンス移動経路を選択するためには，

$$(1)\times G1 + (2)\times G2 + (-1)\times G3 = 0$$

である．これを満たす $G1, G2, G3$ の組は多数存在する．その中で単純なものは $G1 : G2 : G3 = 1 : 1 : 3$ である．しかし，この磁場勾配の組合せは，

$$(-1)\times G1 + (4)\times G2 + (-1)\times G3 = 0$$

も満たす．P タイプの４量子コヒーレンスを経由するものも許す．別な組み合わせは，第１，第２，第３磁場勾配パルスの大きさが 2 : 1 : 4 のものである．これは，

$$-1\times G1 + 6\times G2 + (-1)\times G3 = 0$$

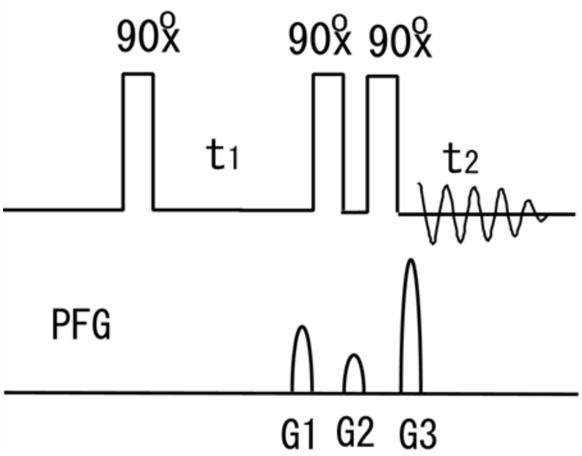

図 15. 36　磁場勾配パルスを用いた 2QF-COSY のパルス系列．G1 : G2 : G3 = 2 : 1 :4

すなわち，P タイプの６量子コヒーレンスを経由するものも許す．高次の多量子コヒーレンスほど減衰が激しいので，2 : 1 : 4 で充分である．

磁場勾配パルスの応用については Parella のすぐれた総説がある[44].

文献

1) W. P. Aue, E. Bartholdi, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64**, 2229(1976).

2) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun, “Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions”, Clarendon Press, Oxford, 1987.

3) W. P. Aue, J. Karhan, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64**, 4226(1976).

4) A. Kumar, *J. Magn. Reson.* **30**, 227(1978).

5) G. Bodenhausen, R. Freeman, R. Niedermeyer, and D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **26**, 133(1977).

6) D. Marion and K. Wüthrich, *Biocehm. Biophys. Res. Commun.* **113**, 967(1983).

7) A. Bax, R. Freeman, and G. A. Morris, *J. Magn Reson.* **42**, 164(1981).

8) K. Nagayama, A. Kumar, K. Wüthrich, and Ernst, *J. Magn. Reson.* **40**, 321(1980).

9) A. A. Maudsley, A. Wokaun, and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 9(1978).

10) D. J. States, R. A. Haberkorn, and D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* **48**, 286(1982).

11) D. Marion, M. Ikura, R. Tschudin, and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **85**, 393(1989).

12) S. Schäublin, A. Höhener, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **13**, 196(1974).

13) A. Bax and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **44**, 542(1981).

14) U. Piantini, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6800(1982).

15) L. Braunschweiler and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **53**, 521(1983).

16) D. G. Davis and A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2820(1985).

17) A. Bax and D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **65**, 355(1985).

18) D. B. Zax, A. Bielecki, K. W. Zilm, A. Pines, and D. P. Weitekamp, *J. Chem. Phys.* **83**, 4877(1985).

19) S. R. Hartmann and E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042(1962).

20) C. Griesinger, G. Otting, K. Wüthrich, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7870(1988).

21) G. Eich, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3731(1982).

22) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6394(1985).

23) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **85**, 6837(1986).

24) C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **75**, 474(1987).

25) S. Macura and R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **41**, 95(1980).

26) S. Macura, Y. Huang, D. Suter, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **43**, 259(1981).

27) M. Rance, G. Bodenhausen, G. Wagner, K. Wüthrich, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **62**, 497(1985).

28) S. Macura, K. Wüthrich, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **46**, 269(1982).

29) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **71**, 4546(1979).

30) B. H. Meier and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6441(1979).

31) G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **45**, 367(1981).

32) G. Bodenhausen and R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1304(1982).

33) A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, Ju-mee Lee, C. D. Warren, and R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 811(1984).

34) C. Griesinger and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **75**, 261(1987).

35) A. Bax and D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **63**, 207(1985).

36) D. G. Davis and A. Bax, *J. Magn. Reson.* **64**, 533(1985).

37) A. D. Bain, *J. Magn. Reson.* **56**, 418(1984).

38) G. Bodenhausen, H. Kogler, and R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **58**, 370(1984).

39) G. Bodenhausen, R. Freeman, and D. L. Turner, *J. Magn. Reson.* **27**, 511(1977).

40) A. Maudsley, A. Wokaun, and R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 9(1978).

41) A. Bax, P. G. De Jong, A. F. Mehlkopf, and J. Smidt, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 567(1980).

42) P. Barker and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **64**, 334(1985).

43) R. E. Hurd, *J. Magn. Reson.* **87**, 422(1990).
44) T. Parella, *Magn. Reson. Chem.* **36**, 467(1998).