第１５章　２次元NMR－Ｉ　^{1}H

15. 1　*J*ー分解２次元 NMR

通常の NMR（１次元 NMR）スペクトルは，横軸に周波数をとり，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次元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 測定の時間経過を，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．

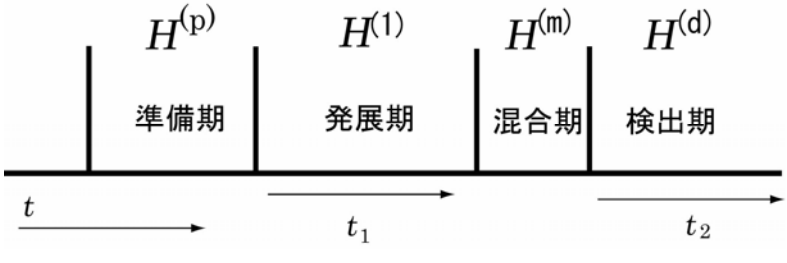

図 15. 1　２次元 NMR 測定の時間経過．$H^{(p)}$，$H^{(1)}$，$H^{(m)}$，および $H^{(2)}$は，それぞれ，準備期，発展期，混合期，および，検出期におけるハミルトニアンである．t_1，t_2 は，それぞれ，発展期，検出期の時間変数である

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含まれ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次元的に分離，分解するものである．

J－分解２次元 NMR は第１２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 90º 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 180ºx 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．

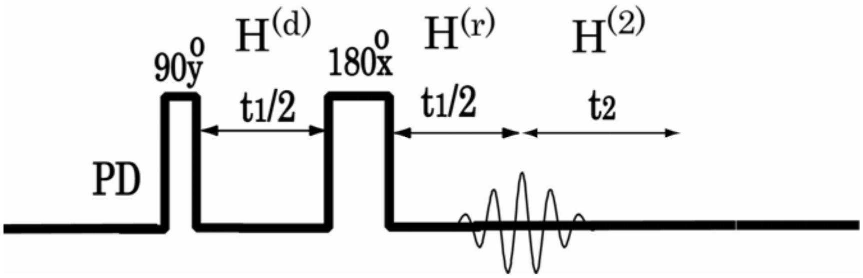

図 15. 2　同種核 J－分解２次元 NMR 測定の基本パルス系列．PD は待ち時間，$H^{(d)}$，$H^{(r)}$，および $H^{(2)}$は，それぞれ，発展期（発散），発展期（収斂），および検出期におけるハミルトニアンである．90º パルスと 180º パルスの間の時間間隔を $t_1/2$，180º パルスとデータ取得までの時間間隔を $t_1/2$，データ取得の時間を t_2 とする

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]．90ºy 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 180ºx 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

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

と書くことができる．ここで

$$F_x=\sum_j I_{jx},\qquad F_y=\sum_j I_{jy}$$

は全スピンの x および y 成分である．すべてのスピンが 1/2 の場合には

$$\exp(i\pi I_{kx})=2iI_{kx}$$

であるので

$$\exp(i\pi F_x)=\prod_{k=1}^{N}(2iI_{kx})=i^N P_x \tag{15.1.2}$$

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，

$$s^*(t_1,t_2)=Tr\{\exp(\frac{iH^{(r)}}{\hbar}\frac{t_1}{2})\exp(\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})(F_x+iF_y)\exp(-\frac{iH^{(2)}t_2}{\hbar})$$
$$\exp(-\frac{iH^{(r)}}{\hbar}\frac{t_1}{2})P_x\exp(-\frac{iH^{(d)}}{\hbar}\frac{t_1}{2})F_x\exp(\frac{iH^{(d)}}{\hbar}\frac{t_1}{2})P_x\} \tag{15.1.3}$$

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．^{1}H の Jー分解 NMR の場合

$$H^{(d)}=H^{(r)}=H^{(2)}=\hbar(\sum_i\omega_i I_{iz}+\sum_{i<j}J_{ij}\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j) \tag{15.1.4}$$

であるので，k, l, m, n で上のハミルトニアンの固有状態を指定すると，

$$s^*(t_1,t_2)=\sum_{kl,mn}\{(F_x+iF_y)_{kl}(P_x)_{lm}(F_x)_{mn}(P_x)_{nk}\exp[\frac{i}{\hbar}(E_k^{(2)}-E_l^{(2)})t_2]$$
$$\times\exp[\frac{i}{\hbar}(E_k^{(r)}-E_l^{(r)})t_1/2]\exp[\frac{i}{\hbar}(E_n^{(r)}-E_m^{(r)})t_1/2]\} \tag{15.1.5a}$$
$$=\sum_{kl,mn}s^*_{kl,mn}(t_1,t_2)$$

と書くことができる．ここで

$$s^{*}_{kl,mn}(t_1,t_2)=Z_{kl,mn}\exp(i\omega^{(2)}_{kl}t_2)\exp[i(\omega^{(r)}_{kl}-\omega^{(d)}_{mn})t_1/2] \tag{15.1.5b}$$

$$Z_{kl,mn}=(F_x+iF_y)_{kl}(F_x)_{mn}(P_x)_{lm}(P_x)_{nk} \tag{15.1.5c}$$

$$\omega^{(2)}_{kl}=\frac{1}{\hbar}(E^{(2)}_k-E^{(2)}_l) \tag{15.1.5d}$$

$$\omega^{(r)}_{kl}=\frac{1}{\hbar}(E^{(r)}_k-E^{(r)}_l) \tag{15.1.5e}$$

$$\omega^{(d)}_{mn}=\frac{1}{\hbar}(E^{(d)}_m-E^{(d)}_n) \tag{15.1.5f}$$

緩和の効果を考慮すると

$$\begin{aligned}s^{*}_{kl,mn}(t_1,t_2)&=Z_{kl,mn}\exp[(i\omega^{(2)}_{kl}-1/T^{(2)}_{2kl})t_2]\exp[(i\omega^{(r)}_{kl}-1/T^{(r)}_{2kl})t_1/2]\\&\times\exp[-(i\omega^{(d)}_{mn}+1/T^{(d)}_{2mn})t_1/2]\end{aligned} \tag{15.1.6}$$

となる．

フーリエ変換 $S^{*}_{kl,mn}(\omega_1,\omega_2)=\int_0^\infty\int_0^\infty s^{*}_{kl,mn}(t_1,t_2)\exp(-i\omega_1t_1)\exp(-i\omega_2t_2)dt_1dt_2$ は

$$S^{*}_{kl,mn}(\omega_1,\omega_2)=Z_{kl,mn}[a^{(2)}_{kl}(\omega_2)-id^{(2)}_{kl}(\omega_2)][a^{(rd)}_{kl,mn}(\omega_1)-id^{(rd)}_{kl,mn}(\omega_1)] \tag{15.1.7}$$

と表すことができる．ここで

$$a^{(2)}_{kl}(\omega_2)=\frac{1/T^{(2)}_{2kl}}{(\omega_2-\omega^{(2)}_{kl})^2+1/(T^{(2)}_{2kl})^2} \tag{15.1.8a}$$

$$d^{(2)}_{kl}(\omega_2)=\frac{(\omega_2-\omega^{(2)}_{kl})}{(\omega_2-\omega^{(2)}_{kl})^2+1/(T^{(2)}_{2kl})^2} \tag{15.1.8b}$$

$$a^{(rd)}_{kl,mn}(\omega_1)=\frac{1/T^{(1)}_{2kl,mn}}{(\omega_1-\omega^{(1)}_{kl,mn})^2+1/(T^{(1)}_{2kl,mn})^2} \tag{15.1.8c}$$

$$d^{(rd)}_{kl,mn}(\omega_1)=\frac{(\omega_1-\omega^{(1)}_{kl,mn})}{(\omega_1-\omega^{(1)}_{kl,mn})^2+1/(T^{(1)}_{2kl,mn})^2} \tag{15.1.8d}$$

$$\omega_{kl,mn}^{(1)} = (\omega_{kl}^{(r)} - \omega_{mn}^{(d)})/2 \tag{15.1.8e}$$

$$1\Big/T_{2kl,mn}^{(1)} = \frac{1}{2}\left[1\Big/T_{2kl}^{(r)} + 1\Big/T_{2mn}^{(d)}\right] \tag{15.1.8f}$$

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 $\omega_2 = \omega_{kl}^{(2)}$，

$\omega_1 = \omega_{kl,mn}^{(1)} = (\omega_{kl}^{(r)} - \omega_{mn}^{(d)})\Big/2$ 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 $\mathrm{Re}\{S_{kl,mn}^{*}(\omega_1,\omega_2)\} = Z_{kl,mn}[a_{kl}^{(2)}(\omega_2)a_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1) - d_{kl}^{(2)}(\omega_2)d_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1)]$ 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

$$|S_{kl,mn}^{*}(\omega_1,\omega_2)| = |Z_{kl,mn}|\{[a_{kl}^{(2)}(\omega_2)]^2 + [d_{kl}^{(2)}(\omega_2)]^2\}^{1/2}\{[a_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1)]^2 + [d_{kl,mn}^{(rd)}(\omega_1)]^2\}^{1/2} \tag{15.1.9}$$

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．

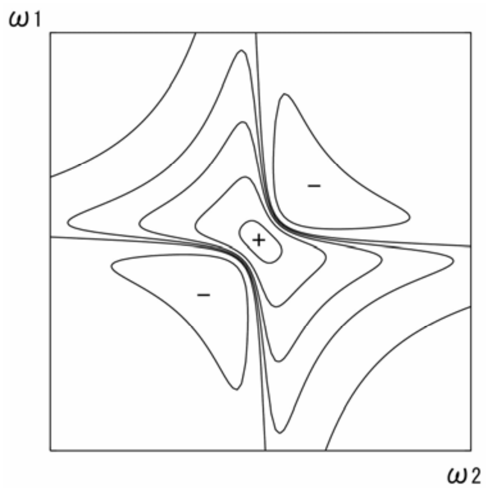

図 15. 3　２次元ＮＭＲスペクトルの位相のねじれ

（A）弱い結合の場合

化学シフトω_A，ω_X，結合定数J の AX２ピン系について適用しよう．

$$H^{(d)} = H^{(r)} = H^{(2)} = \hbar\{(\omega_A I_{Az} + \omega_X I_{Xz}) + JI_{Az}I_{Xz}\} \tag{15.1.10}$$

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 AX２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．

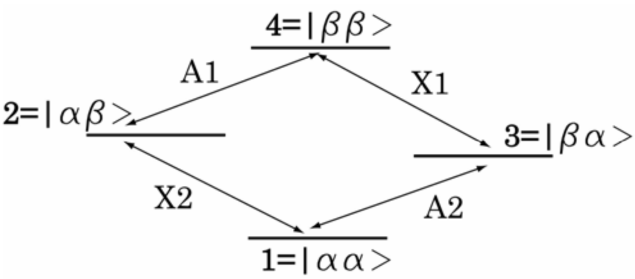

図 15.4　AX２スピン系のエネルギー準位と遷移

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

上に述べ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，90ºy 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．180ºx

表15.1　AX２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	$\|\alpha\alpha>$	$(1/2)(\omega_A + \omega_X) + (J/4)$
2	$\|\alpha\beta>$	$(1/2)(\omega_A - \omega_X) - (J/4)$
3	$\|\beta\alpha>$	$(1/2)(-\omega_A + \omega_X) - (J/4)$
4	$\|\beta\beta>$	$-(1/2)(\omega_A + \omega_X) + (J/4)$

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

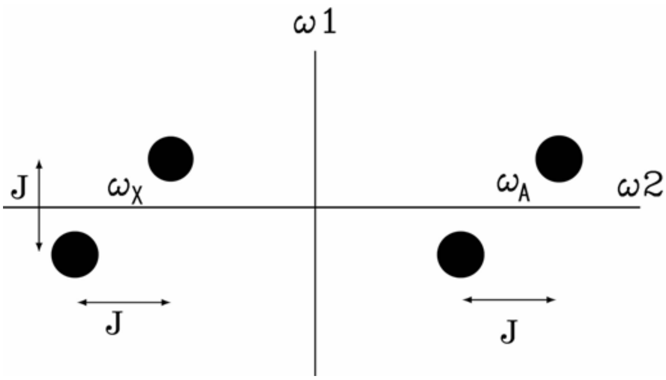

図 15. 5　AX２スピン系の J－分解２次元スペクトルの模式図．ω_1 軸は J の軸，ω_2 軸は化学シフト＋J の軸

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，

$$\phi(\mathrm{A}_1) = (\omega_\mathrm{A} - J/2)t_1/2,$$
$$\phi(\mathrm{A}_2) = (\omega_\mathrm{A} + J/2)t_1/2,$$
$$\phi(\mathrm{X}_1) = (\omega_\mathrm{X} - J/2)t_1/2,$$
$$\phi(\mathrm{X}_2) = (\omega_\mathrm{X} + J/2)t_1/2$$

のところにくる．180ºx パルスによって磁化は x 軸の回りに 180º 回転する．同時に２つのスピンの状態も逆転するので，$(\omega_\mathrm{A} + J/2)$ の周波数で回転していたものは，以後，$(\omega_\mathrm{A} - J/2)$ の周波数で回転する．180º 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，

$$M^*(\mathrm{A1}) = (1/2)\exp\{i[-Jt_1/2 + (\omega_\mathrm{A} - J/2)t_2]\},$$
$$M^*(\mathrm{A2}) = (1/2)\exp\{i[Jt_1/2 + (\omega_\mathrm{A} + J/2)t_2]\},$$
$$M^*(\mathrm{X1}) = (1/2)\exp\{i[-Jt_1/2 + (\omega_\mathrm{X} - J/2)t_2]\},$$

$$M^*(\mathrm{X}2) = (1/2)\exp\{i[Jt_1/2 + (\omega_{\mathrm{X}} + J/2)t_2]\}$$

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，$(\omega_1, \omega_2) = (J/2,\ \omega_{\mathrm{A}} + J/2)$，$(-J/2,\ \omega_{\mathrm{A}} - J/2)$，$(J/2,\ \omega_{\mathrm{X}} + J/2)$，$(-J/2,\ \omega_{\mathrm{X}} - J/2)$ 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 45º 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，180º 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 $(F_x+\mathrm{i}F_y)_{kl}$，$(F_x)_{mn}$ 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，$(P_{\mathrm{x}})_{2m}$，$(P_{\mathrm{x}})_{n1}$ 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，

$$\begin{aligned}&\langle 1|(I_{\mathrm{A}x}+I_{\mathrm{B}x})+i(I_{\mathrm{A}y}+I_{\mathrm{B}y})|2\rangle = \langle \alpha\alpha|I_{\mathrm{A}x}+I_{\mathrm{B}x}|\cos\theta(\alpha\beta)+\sin\theta(\beta\alpha)\rangle \\ &+i\langle \alpha\alpha|I_{\mathrm{A}y}+I_{\mathrm{B}y}|\cos\theta(\alpha\beta)+\sin\theta(\beta\alpha)\rangle = (\cos\theta+\sin\theta)\end{aligned}$$

$$\langle 2|I_{\mathrm{A}x}+I_{\mathrm{B}x}|4\rangle = \frac{1}{2}(\cos\theta+\sin\theta)$$

$$\begin{aligned}\langle 2|P_x|2\rangle &= \langle \cos\theta(\alpha\beta)+\sin\theta(\beta\alpha)|(2I_{\mathrm{A}x})(2I_{\mathrm{B}x})|\cos\theta(\alpha\beta) \\ &\quad +\sin\theta(\beta\alpha)\rangle = \sin 2\theta\end{aligned}$$

$$\langle 4|P_x|1\rangle = 1$$

であるので，

$$Z_{12,24} = \frac{1}{2}(1+\sin 2\theta)\sin 2\theta \tag{15.1.11}$$

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 45º 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，45º 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	$-J/2$	$(1/2)\cos^2 2\theta$

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

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

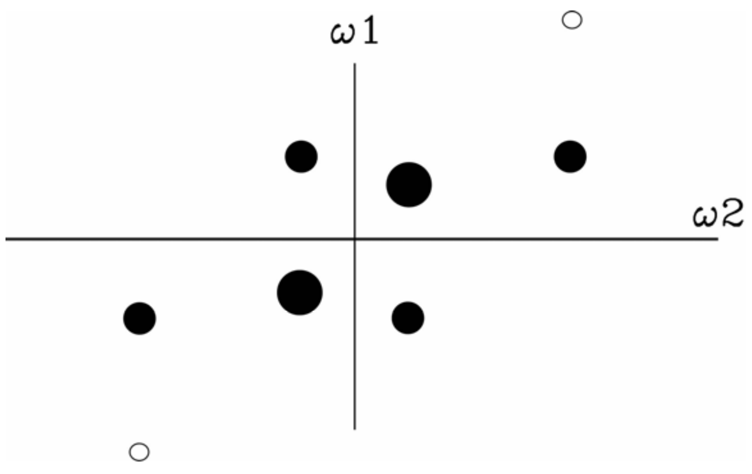

図 15. 6　AB２スピン系の J－分解２次元スペクトルの模式図．$\omega_A/2\pi=-\omega_B/2\pi=2\text{Hz}$，$J/2\pi=3\text{Hz}$ とした．小黒丸，強度 $(1/2)\cos^2 2\theta=0.32$ ；大黒丸，強度 $(1/2)(1+\sin 2\theta)\sin 2\theta=0.48$ ；小白丸，強度 $-(1/2)(1-\sin 2\theta)\sin 2\theta=-0.12$

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 に測定の基本的なパルス系列を示す．第１の 90º 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．

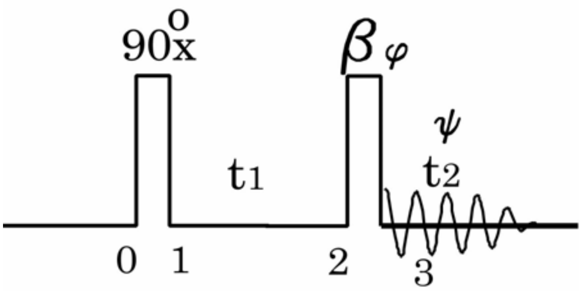

図 15. 7　同種核相関２次元 NMR，COSY の基本パルス系列．第１パルスと第２パルスの時間間隔を t_1，データ取得の時間を t_2 とする．β は第２パルスのパルス幅，ϕ はその位相．t_1 についてQD を行うためにϕを x，y，$-x$，$-y$，積算位相ψを x，$-x$，x，$-x$ と変えて積算する．0，1，2，3 は各時点を示す

（A）AX２スピン系

簡単のため，AX２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

$$\sigma_0 = I_{\mathrm{A}z} + I_{\mathrm{X}z} \tag{15.2.1}$$

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．90ºx パルス直後，密度行列は

$$\sigma_1 = -I_{\mathrm{A}y} - I_{\mathrm{X}y} \tag{15.2.2}$$

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

$$\begin{aligned}
\sigma_2(t_1) &= I_{\mathrm{A}x}\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) - I_{\mathrm{A}y}\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) + I_{\mathrm{X}x}\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) \\
&-I_{\mathrm{X}y}\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) + 2I_{\mathrm{A}z}I_{\mathrm{X}x}\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) + 2I_{\mathrm{A}z}I_{\mathrm{X}y}\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) \\
&+2I_{\mathrm{A}x}I_{\mathrm{X}z}\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) + 2I_{\mathrm{A}y}I_{\mathrm{X}z}\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})
\end{aligned}$$

となる．第２パルス，すなわち，混合パルスをβx パルスとすると，その直後の密度行列は

$$\sigma_3(t_1,0\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = -\ [\cos(\omega_A t_1)\, I_{Az} + \cos(\omega_X t_1)\, I_{Xz}]\cos(\frac{Jt_1}{2})\sin\beta$$
$$+[\sin(\omega_A t_1)\, I_{Ax} + \sin(\omega_X t_1)\, I_{Xx}]\cos(\frac{Jt_1}{2})$$
$$-\ [\cos(\omega_A t_1)\, I_{Ay} + \cos(\omega_X t_1)\, I_{Xy}]\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos\beta$$
$$-\ [\cos(\omega_A t_1)\, 2I_{Ax}I_{Xy} + \cos(\omega_X t_1)\, 2I_{Ay}I_{Xx}]\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin\beta$$
$$+[\cos(\omega_A t_1)\ 2I_{Ax}I_{Xz} + \cos(\omega_X t_1)\ 2I_{Az}I_{Xx}]\sin(\frac{Jt_1}{2})\cos\beta$$
$$-\ [\sin(\omega_A t_1) + \sin(\omega_X t_1)]\, 2I_{Ay}I_{Xy}\ \sin(\frac{Jt_1}{2})\cos\beta\sin\beta$$
$$-\ [\sin(\omega_A t_1)\, 2\, I_{Az}I_{Xy} + \sin(\omega_X t_1)\ 2I_{Ay}I_{Xz}]\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin^2\beta$$
$$+[\sin(\omega_A t_1)\, 2I_{Ay}I_{Xz} + \sin(\omega_X t_1)\, 2\, I_{Az}I_{Xy}]\ \sin(\frac{Jt_1}{2})\cos^2\beta$$
$$+\ [\sin(\omega_A t_1) + \sin(\omega_X t_1)]\, 2I_{Az}I_{Xz}\sin(\frac{Jt_1}{2})\cos\beta\sin\beta$$

(15.2.3)

である．β=90º の時には

$$\sigma_3(t_1,0\,|\,90^\circ_x,90^\circ_x) = I_{Ax}\sin(\omega_A t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) + I_{Xx}\sin(\omega_X t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2})$$
$$-I_{Az}\cos(\omega_A t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) - I_{Xz}\cos(\omega_X t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2})$$
$$-2I_{Ay}I_{Xz}\sin(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) - 2I_{Az}I_{Xy}\sin(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})$$
$$-2I_{Ax}I_{Xy}\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) - 2I_{Ay}I_{Xx}\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})$$

(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 90ºx パルスとして，その後 t_2 秒後の密度行列は

$$\sigma_3(t_1,t_2|90^\circ_{\mathrm{x}},90^\circ_{\mathrm{x}})=\{\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)+\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\cos(\omega_A t_2)I_{\mathrm{A}x}$$

$$+\{\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)+\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_2)I_{\mathrm{A}y}$$

$$-\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_1)I_{\mathrm{A}z}$$

$$+\{\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)+\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\cos(\omega_X t_2)I_{\mathrm{X}x}$$

$$+\{\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)+\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_2)I_{\mathrm{Xy}}$$

$$-\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_1)I_{\mathrm{X}z}$$

$$+\{-\cos(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)+\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_2)2I_{\mathrm{A}x}I_{\mathrm{X}z}$$

$$+\{\cos(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)-\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_2)2I_{\mathrm{A}y}I_{\mathrm{X}z}$$

$$+\{\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)-\cos(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\sin(\omega_X t_2)2I_{Az}I_{Xx}$$

$$+\{-\cos(\frac{Jt_2}{2})\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_1)+\cos(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\}\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_2)2I_{Az}I_{Xy}$$

$$+\{-\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_2)\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_2)+\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_2)\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_2)\}\sin(\frac{Jt_1}{2})2I_{\mathrm{A}x}I_{\mathrm{X}y}$$

$$+\{-\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_2)\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_2)+\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_2)\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_2)\}\sin(\frac{Jt_1}{2})2I_{\mathrm{A}y}I_{\mathrm{X}x}$$

$$+\{\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_2)\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_2)+\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_2)\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_2)\}\sin(\frac{Jt_1}{2})2I_{\mathrm{A}x}I_{\mathrm{X}x}$$

$$+\{-\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_1)\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_2)\sin(\omega_{\mathrm{A}}t_2)-\cos(\omega_{\mathrm{A}}t_2)\cos(\omega_{\mathrm{X}}t_1)\sin(\omega_{\mathrm{X}}t_2)\}\sin(\frac{Jt_1}{2})2I_{\mathrm{A}y}I_{\mathrm{X}y}$$

となるので，緩和を無視すると，A 核の信号強度は，

$$\begin{aligned}
s_{\mathrm{A}}(t_1,t_2\,|\,90^\circ_x,90^\circ_x) &= Tr\{\sigma_{3x}(t_1,t_2)(I_{\mathrm{Ax}}+iI_{\mathrm{Ay}})\}\\
&=\frac{1}{4}\{\sin[(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_1]+\sin[(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_1]\}\{\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_2]\\
&+\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2]\}+\frac{i}{4}\{\cos[(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1]-\cos[(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2})t_1]\}\\
&\times\{\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2]\}
\end{aligned}\tag{15.2.5}$$

となる．これを，t_1, t_2 ともに複素フーリエ変換すると，$\omega_1=\pm(\omega_{\mathrm{A}}\pm J/2)$，$\pm(\omega_{\mathrm{X}}\pm J/2)$，$\omega_2=\omega_{\mathrm{A}}\pm J/2$，$\omega_{\mathrm{X}}\pm J/2$ のところに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）半分にのみ現れ，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，時間領域測定の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 90º 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 90ºy パルスにして FID を取り込み，これを 90ºx パルスの時の FID から引く．密度行列は

$$
\begin{aligned}
&\sigma_3(t_1,t_2|90^\circ_x,90^\circ_y)=\{\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_A t_1)\\
&+\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\}\sin(\omega_A t_2)I_{Ax}+\{-\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_A t_1)\\
&-\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\}\cos(\omega_A t_2)\ I_{Ay}-\cos(\frac{Jt_1}{2})\sin(\omega_A t_1)I_{Az}\\
&+\{\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_X t_1)+\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\}\sin(\omega_X t_2)I_{Xx}\\
&-\{\cos(\omega_X t_2)\ \sin(\omega_A t_1)\sin(\omega_A t_2)+\cos(\omega_A t_2)\ \sin(\omega_X t_1)\sin(\omega_X t_2)\}\sin(\frac{Jt_1}{2})2I_{Ax}I_{Xx}\\
&+\{\cos(\omega_A t_2)\cos(\omega_X t_2)\sin(\omega_A t_1)-\sin(\omega_A t_2)\sin(\omega_X t_1)\sin(\omega_X t_2)\}\ \sin(\frac{Jt_1}{2})2I_{Ay}I_{Xx}\\
&+\{-\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})+\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\omega_X t_1)\ \sin(\omega_A t_1)\}\cos(\omega_X t_2)2I_{Az}I_{Xx}\\
&-\{\cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_X t_1)+\cos(\omega_A t_1)\ \sin(\frac{Jt_1}{2})\sin(\frac{Jt_2}{2})\}\cos(\omega_X t_2)I_{Xy}
\end{aligned}
$$

$$+ \{\cos(\omega_A t_2)\cos(\omega_X t_2)\ \sin(\omega_X t_1) - \sin(\omega_A t_1)\sin(\omega_A t_2)\sin(\omega_X t_2)\}\ \sin(\frac{Jt_1}{2})2I_{Ax}I_{Xy}$$

$$+ \{\ \cos(\omega_X t_2)\sin(\omega_A t_2)\sin(\omega_X t_1) + \cos(\omega_A t_2)\ \sin(\omega_A t_1)\sin(\omega_X t_2)\}\sin(\frac{Jt_1}{2})\ 2I_{Ay}I_{Xy}$$

$$+ \{-\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) + \cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_2}{2})\ \}\ \sin(\omega_X t_2)\ 2I_{Az}I_{Xy}$$

$$-\ \cos(\frac{Jt_1}{2})\sin(\omega_X t_1)\ I_{Xz}$$

$$+ \{-\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) + \cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_2}{2})\}\ \cos(\omega_A t_2)2I_{Ax}I_{Xz}$$

$$+ \{-\cos(\frac{Jt_2}{2})\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) + \cos(\frac{Jt_1}{2})\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_2}{2})\}\sin(\omega_A t_2)2\ I_{Ay}I_{Xz}$$

(15.2.6)

であるので，

$$s_A(t_1,t_2\mid 90^\circ_x,90^0_y) = Tr\{\sigma_3(t_1,t_2|90^\circ_x,90^\circ_y)(I_{Ax}+iI_{Ay})\}$$
$$= -i\frac{1}{4}\ \{\cos[(\omega_A+\frac{J}{2})t_1]+\cos[(\omega_A-\frac{J}{2})t_1]\}\{\exp[(i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]+\exp[(i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$$
$$-\frac{1}{4}\ \{\sin[(\omega_X+\frac{J}{2})t_1]-\sin[(\omega_X-\frac{J}{2})t_1]\}\ \{\exp[(i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[(i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$$

(15.2.7)

となる．混合パルスが 90ºx パルスの FID から，90ºy パルスの FID を引くと

$$s^*_A(t_1,t_2) = s_A(t_1,t_2\mid 90^\circ_x,90^\circ_x) - s_A(t_1,t_2\mid 90^\circ_x,90^\circ_y)$$
$$= \frac{i}{4}\{\exp[-i(\omega_A+\frac{J}{2})t_1]+\exp[-i(\omega_A-\frac{J}{2})t_1]\}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]+\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$$
$$+\frac{i}{4}\{\exp[-i(\omega_X+\frac{J}{2})t_1]-\exp[-i(\omega_X-\frac{J}{2})t_1]\}\{\exp[\mathrm{i}(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$$

(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

$$\int_0^\infty s^*_A(t_1,t_2)\exp(-i\omega_1 t_1)\exp(-i\omega_2 t_2)dt_1 dt_2 = S^*_A(\omega_1,\omega_2)$$
$$= \frac{i}{4}\{a(\omega_1+(\omega_A+\frac{J}{2}))-id(\omega_1+(\omega_A+\frac{J}{2}))+a(\omega_1+(\omega_A-\frac{J}{2}))-id(\omega_1+(\omega_A-\frac{J}{2}))\}$$
$$\times\{a(\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2}))-id(\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2}))+a(\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2}))-id(\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2}))\}$$

$$+\frac{i}{4}\{a(\omega_1+(\omega_X+\frac{J}{2}))-id(\omega_1+(\omega_X+\frac{J}{2}))-a(\omega_1+(\omega_X-\frac{J}{2}))+id(\omega_1+(\omega_X-\frac{J}{2}))\}$$
$$\times\{a(\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2}))-id(\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2}))-a(\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2}))+id(\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2}))\} \tag{15.2.9a}$$

$$a(\omega)=\frac{{}^1\!/\!{}_{T_2}}{\omega^2+({}^1\!/\!{}_{T_2})^2},\qquad d(\omega)=\frac{\omega}{\omega^2+({}^1\!/\!{}_{T_2})^2} \tag{15.2.9b}$$

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．

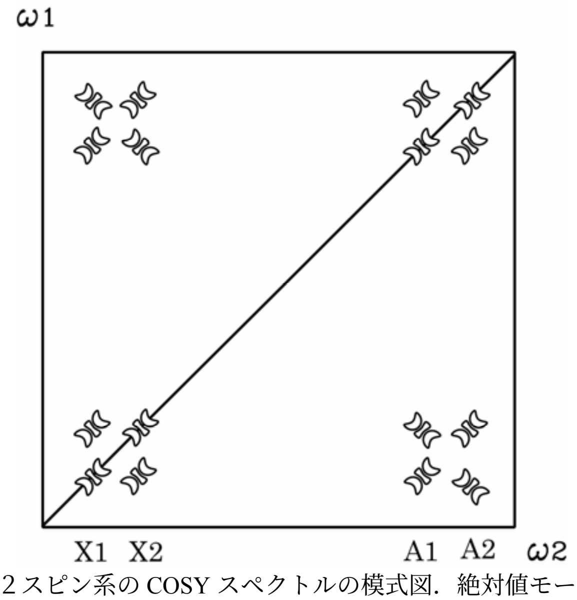

図 15. 8　AX２スピン系の COSY スペクトルの模式図．絶対値モードでプロット

上では，混合 90º パルスの位相を 90º ずらし，90ºy パルスにした FID を，90ºx パルスの時の FID から引いたが，足し合わせると

$$\frac{i}{4}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_1]+\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_1]\}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]+\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$$
$$+\frac{i}{4}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_1-i\frac{\pi}{2}]+\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_1+i\frac{\pi}{2}]\}\times$$
$$\times\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2-i\frac{\pi}{2}]+\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2+i\frac{\pi}{2}]\}$$

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 時間の間に縦緩和で戻ってきた縦磁化，あるいは準備期で用いる 90º パルスの不完全性のために残る縦磁化が，混合期の 90º 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 90º 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 βx 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 90º 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

$$\phi(\mathrm{A1}) = -\pi/2 + (\omega_{\mathrm{A}} - J/2)t_1,$$
$$\phi(\mathrm{A2}) = -\pi/2 + (\omega_{\mathrm{A}} + J/2)t_1,$$
$$\phi(\mathrm{X1}) = -\pi/2 + (\omega_{\mathrm{X}} - J/2)t_1,$$
$$\phi(\mathrm{X2}) = -\pi/2 + (\omega_{\mathrm{X}} + J/2)t_1$$

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

$$M_x(\mathrm{A1}) = (1/2)\sin\{(\omega_{\mathrm{A}} - J/2)t_1\},$$
$$M_x(\mathrm{A2}) = (1/2)\sin\{(\omega_{\mathrm{A}} + J/2)t_1\}$$
$$M_x(\mathrm{X1}) = (1/2)\sin\{(\omega_{\mathrm{X}} - J/2)t_1\},$$
$$M_x(\mathrm{X2}) = (1/2)\sin\{(\omega_{\mathrm{X}} + J/2)t_1\}$$

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．$(\omega_{\mathrm{A}} + J/2)$ の周波数で歳差運動する A2 磁化を考えると, 混合 90º 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,

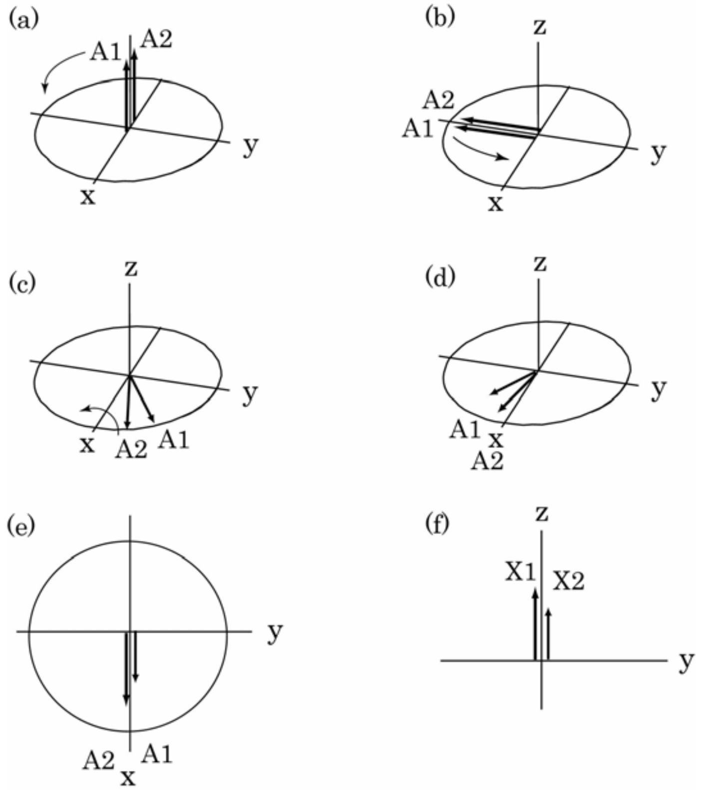

図 15. 9　ベクトルモデルによる説明図.（ａ）熱平衡状態での A1，A2 縦磁化,（ｂ）第１の $90°x$ パルス印加直後の状態,（ｃ）第２の $90°x$ パルス印加直前の状態,（ｄ）第２の 90º パルス印加直後の状態,（ｅ）（ｄ）の状態を xy 平面へ投影,（ｆ）（ｄ）の状態を yz 平面へ投影

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 90º*x* パルス t_2 秒後の A スピンの *x* 磁化は

$$(1/4)\{\sin[(\omega_A + J/2)t_1] + \sin[(\omega_A - J/2)t_1]\}\{\cos[(\omega_A + J/2)t_2] + \cos[(\omega_A - J/2)t_2]\}$$

さらに，X スピンからの磁化移動もある．混合 90º*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 90º*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，

$$M_z(\mathrm{X1}) \propto -(1/2)\cos\{(\omega_X - J/2)t_1\} = d1,$$
$$M_z(\mathrm{X2}) \propto -(1/2)\cos\{(\omega_X + J/2)t_1\} = d2$$

である．第１の 90º*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 90º*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 90º*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

$$(1/4)\cos[(\omega_X + J/2)t_1] - (1/4)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]$$

また，準位$\alpha\alpha$と準位$\beta\alpha$間の占拠数差は

$$-(1/4)\cos[(\omega_X + J/2)t_1] + (1/4)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]$$

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

$$\{(1/4)\cos[(\omega_X + J/2)t_1] - (1/4)\cos[(\omega_X - J/2)t_1]\} \times \{\sin[(\omega_A - J/2)t_2] - \sin[(\omega_A + J/2)t_2]\}$$

したがって，混合 90º パルス後の A スピン磁化 *x* 成分 M_x の時間依存性は，２つの部分を合わせて

$$\begin{aligned}M_x(\mathrm{A}) = &(1/4)\{\sin[(\omega_A + J/2)t_1] + \sin[(\omega_A - J/2)t_1]\}\times\\ &\times\{\cos[(\omega_A + J/2)t_2] + \cos[(\omega_A - J/2)t_2]\}\\ &+(1/4)\{\cos[(\omega_X - J/2)t_1] - \cos[(\omega_X + J/2)t_1]\}\times\\ &\times\{\sin[(\omega_A + J/2)t_2] - \sin[(\omega_A - J/2)t_2]\}\end{aligned}$$

となる．これは，(15.2.5)と同じものである．

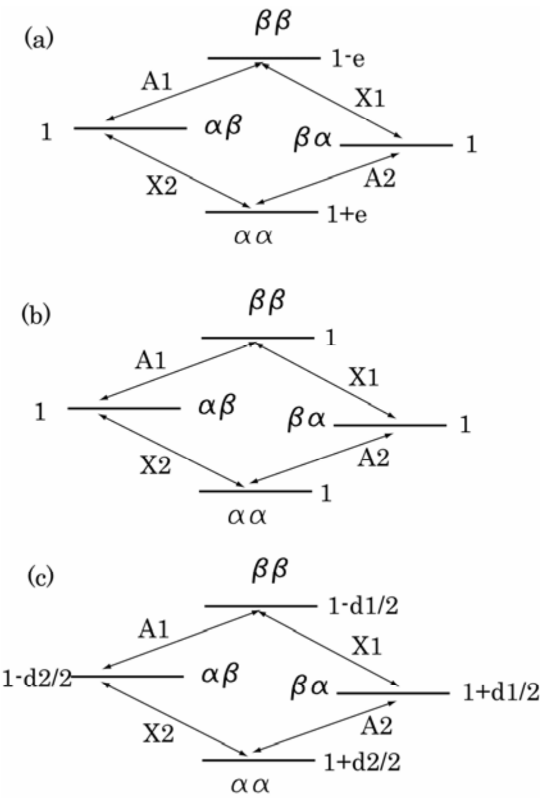

図 15. 10　占拠数分布の変化.（ａ）平衡状態における占拠数分布，$e = |\hbar\gamma B_0|/kT$，（ｂ）第１の 90ºx パルス印加後の占拠数分布，（ｃ）第１の 90ºx パルス印加後 t_1 秒後にＸスピンに選択的な 90ºx パルスを印加した直後の占拠数分布，$d1 = -(1/4)\cos[(\omega_{\mathrm{X}} - J/2)t_1]$，$d2 = -(1/4)\cos[(\omega_{\mathrm{X}} + J/2)t_1]$

（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，AX２スピン系を例にして述べる．準備期の 90º パルスの位相は常に x とする．混合 90º パルスが 90ºx の FID(15.2.5)と 90ºy 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 90º 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

$$s_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \,|\, 90^\circ_x, 90^\circ_x) = R_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \,|\, 90^\circ_x, 90^\circ_x) + iI_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \,|\, 90^\circ_x, 90^\circ_x) \qquad (15.2.10a)$$

$$s_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \,|\, 90^\circ_x, 90^\circ_y) = R_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \,|\, 90^\circ_x, 90^\circ_y) + iI_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \,|\, 90^\circ_x, 90^\circ_y) \qquad (15.2.10b)$$

である．緩和を考慮すると

$$R_{\mathrm{A}}(t_1,\omega_2\,|\,90^\circ_x,90^\circ_x)=\frac{1}{4}\{\sin[(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_1]+\sin[(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\ \{a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))\ +a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$
$$+\frac{1}{4}\{\cos[(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1]-\cos(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2})t_1\}$$
$$\times\{d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))-d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$

(15.2.10c)

$$I_{\mathrm{A}}(t_1,\omega_2\,|\,90^\circ_x,90^\circ_x)=-\frac{1}{4}\{\sin[(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_1]+\sin[(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\ \{d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))\ +d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$
$$+\frac{1}{4}\{\cos[(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1]-\cos[(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\{\ a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))-a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$

(15.2.10d)

$$R_{\mathrm{A}}(t_1,\omega_2|90^\circ_{\mathrm{x}},90^\circ_{\mathrm{y}})=-\frac{1}{4}\ \{\cos[(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_1]+\cos[(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\{d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))+d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$
$$-\frac{1}{4}\ \{\sin[(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1]-\sin[(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\ \{a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))-a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$

(15.2.10e)

$$I_{\mathrm{A}}(t_1,\omega_2|90^\circ_{\mathrm{x}},90^\circ_{\mathrm{y}})=-\frac{1}{4}\ \{\cos[(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_1]+\cos[(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\{a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))+a(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$
$$-\frac{1}{4}\ \{\sin[(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1]-\sin[(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\ \{\text{-}d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))+d(\omega_2\text{-}(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}$$

(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 90ºx のデータの虚数部，虚数部分に，第２パルスが 90ºy のデータの実数部を持つ新しい人工的なデータを作る．

$$S = I_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \mid 90^\circ_x, 90^\circ_x) + iR_{\mathrm{A}}(t_1, \omega_2 \mid 90^\circ_x, 90^\circ_y) \tag{15.2.11}$$

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

$$\begin{aligned}
S_{\mathrm{A}}(\omega_1,\omega_2) &= \frac{1}{4}\{a(\omega_1-(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2}))-id(\omega_1-(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2}))-a(\omega_1-(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2}))\\
&+id(\omega_1-(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2}))\}\times\ \{a(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))-a(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}\\
&-\frac{i}{4}\{a(\omega_1-(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))\text{-}id(\omega_1-(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))+a(\omega_1-(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\text{-}id(\omega_1-(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}\\
&\times\{d(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))+d(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}
\end{aligned} \tag{15.2.12}$$

となる．この実数部分は

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Re}\{S_{\mathrm{A}}(\omega_1,\omega_2)\}\\
&=\frac{1}{4}\{a(\omega_1-(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2}))-a(\omega_1-(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2}))\}\ \{a(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))-a(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}\\
&-\frac{1}{4}\{d(\omega_1-(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))+d(\omega_1-(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}\{d(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2}))+d(\omega_2-(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2}))\}
\end{aligned}$$

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 90º 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，0º 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．

充分な感度が得られる時には，混合 90º 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，ω_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 90º 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

$$H^{(1)} = H^{(2)} = H = \hbar\sum_i \omega_i I_{iz} + \hbar\sum_{i<j} J_{ij} I_{iz} I_{jz} \tag{15.2.13}$$

とおく．90ºx－βx パルス後の磁化の x 成分は

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

と表される．弱く結合した N スピン系のハミルトニアンの固有状態は，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

$$s_x(t_1,t_2\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = -\sum_{kl,mn}(F_x)_{kl}\{\exp(-\frac{i}{\hbar}Ht_2)\}_{ll}\{\exp(-i\beta F_x)\}_{lm}\times$$
$$\times\{\exp(-\frac{i}{\hbar}Ht_1)\}_{mm}(F_y)_{mn}\{\exp(\frac{i}{\hbar}Ht_1)\}_{nn}\{\exp(i\beta F_x)\}_{nk}\{\exp(\frac{i}{\hbar}Ht_2)\}_{kk}$$

と書くことができる．これは

$$s_x(t_1,t_2\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = -\sum_{kl,mn}(F_x)_{kl}\exp[-\frac{i}{\hbar}(E_l-E_k)t_2]\{\exp(-i\beta F_x)\}_{lm}\times$$
$$\exp[-\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)t_1](F_y)_{mn}\{\exp(i\beta F_x)\}_{nk}$$

と表される．ここで

$$\omega^{(2)}_{kl} = \frac{1}{\hbar}(E_k-E_l)\,,\qquad \omega^{(1)}_{mn} = \frac{1}{\hbar}(E_m-E_n)$$

とおくと，

$$s_x(t_1,t_2\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = \sum_{kl,mn}Z_{kl,mn}(x\,|\,90^\circ_x,\beta_x)\exp(i\omega^{(2)}_{kl}t_2)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1) \qquad (15.2.14)$$

と書くことができる．磁化の x 成分の複素振幅は

$$Z_{kl,mn}(x\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = -(F_x)_{kl}\{\exp(-i\beta F_x)\}_{lm}(F_y)_{mn}\{\exp(i\beta F_x)\}_{nk} \qquad (15.2.15)$$

である．また，

$$R = \exp(-i\beta F_x) = \prod_{k=1}^{N}\exp(-i\beta I_{kx}) = \prod\{\cos(\frac{\beta}{2})\mathbf{1}_k - i\sin(\frac{\beta}{2})\sigma_{kx}\} \qquad (15.2.16)$$

$\mathbf{1}_k$ 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

$$R_{lm} = (-i\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}}(\cos\frac{\beta}{2})^{N-\Delta_{lm}} \qquad (15.2.17)$$

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，スピンフリップ数（spin flip number）である[1,12]．したがって，$90^\circ x$—βx 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

$$Z_{kl,mn}(x\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = -(-1)^{\Delta_{lm}}(i)^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{lm}-\Delta_{nk}}(F_y)_{mn}(F_x)_{kl} \quad (15.2.18)$$

また，y 成分は

$$s_y(t_1,t_2\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = \sum_{kl,mn} Z_{kl,mn}(y\,|\,90^\circ_x,\beta_x)\exp(i\omega^{(2)}_{kl}t_2)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1)$$

$$Z_{kl,mn}(y\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = -(-1)^{\Delta_{lm}}(i)^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{lm}-\Delta_{nk}}(F_y)_{mn}(F_y)_{kl}$$

である．これらより

$$s^*(t_1,t_2\,|\,90^\circ_x,\beta_x) = \sum_{kl,mn} L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(i\omega^{(2)}_{kl}t_2)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1)$$

$$\begin{aligned} L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x) &= Z_{kl,mn}(x\,|\,90^\circ_x,\beta_x) + iZ_{kl,mn}(y\,|\,90^\circ_x,\beta_x) \\ &= -(-1)^{\Delta_{lm}}(i)^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{lm}-\Delta_{nk}}(F_y)_{mn}(F_x+iF_y)_{kl} \end{aligned} \quad (15.2.19)$$

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．

$$Y_{kl,mn} = L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x) - L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_y) = y_{kl,mn}\{(F_x+iF_y)_{mn}(F_x+iF_y)_{kl}\} \quad (15.2.20a)$$

$$y_{kl,mn} = i(-1)^{\Delta_{lm}}(i)^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{lm}-\Delta_{nk}} \quad (15.2.20b)$$

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

$$s^*_{QD}(t_1,t_2) = \sum_{(kl),(nm)} y_{kl,mn}\exp(i\omega^{(2)}_{kl}t_2)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1)$$

となる．(kl)，(mn)は $M_k - M_l = +1$ および $M_n - M_m = +1$ 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，

$$s^*_{QD}(\omega_1,\omega_2) = \sum_{(kl),(nm)} y_{kl,mn}\{a^{(1)}_{nm}(\omega_1) - id^{(1)}_{nm}(\omega_1)\}\{a^{(2)}_{kl}(\omega_2) - id^{(2)}_{kl}(\omega_2)\} \quad (15.2.21)$$

となる．ここで，

$$a_{mn}^{(1)}(\omega_1)=\frac{\frac{1}{T_{2mn}}}{(\omega_1+\omega_{mn}^{(1)})^2+(\frac{1}{T_{2mn}})^2},\qquad d_{mn}^{(1)}(\omega_1)=\frac{(\omega_1+\omega_{mn}^{(1)})}{(\omega_1+\omega_{mn}^{(1)})^2+(\frac{1}{T_{2mn}})^2}$$

$$a_{kl}^{(2)}(\omega_2)=\frac{\frac{1}{T_{2kl}}}{(\omega_2-\omega_{kl}^{(2)})^2+(\frac{1}{T_{2kl}})^2},\qquad d_{mn}^{(2)}(\omega_2)=\frac{(\omega_2-\omega_{kl}^{(2)})}{(\omega_2-\omega_{kl}^{(2)})^2+(\frac{1}{T_{2kl}})^2}$$

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

$$|\,y_{kl,mn}\,|\{\frac{1}{(\omega_1+\omega_{mn}^{(1)})^2+(\frac{1}{T_{2mn}})^2}\}^{1/2}\{\frac{1}{(\omega_2-\omega_{kl}^{(2)})^2+(\frac{1}{T_{2kl}})^2}\}^{1/2}$$

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個の非等価なスピン，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１１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で起こる場合．

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，SlN と表す．たとえば,

$[A(B_+C_+D_-), A(B_-C_+D_+)]$　→　$3l4$

$[A(B_+C_+D_-), B(A_+C_-D_+)]$　→　$4r4$

$[A(B_+C_+D_-), B(A_-C_-D_-)]$　→　$3p4$

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}
SlN	S	S	$S-1$	S-1
（パラレル）				
SrN	$S-1$	$S-1$	S	$S-2$
(リグレッシブ)			あるいは$S-2$	S
SpN	S	$S-2$	$S-1$	$S-1$
（プログレッシブ）	あるいは$S-2$	S		

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 $\omega_X - J/2$ $\beta\alpha \to \beta\beta$	X2 $\omega_X + J/2$ $\alpha\alpha \to \alpha\beta$	A1 $\omega_A - J/2$ $\alpha\beta \to \beta\beta$	A2 $\omega_A + J/2$ $\alpha\alpha \to \beta\alpha$
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 90º 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，90ºx—βx パルス系列で取得した FID と, 90$^\circ x$—βy 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$^\circ x$—βx 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

$$s^*(t_1,\omega_2 \mid 90^\circ_x,\beta_x) = \sum_{(kl),mn} L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1)\{a^{(2)}_{kl}(\omega_2) - id^{(2)}_{kl}(\omega_2)\}$$

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

$$s^*(t_1,\omega_2 \mid 90^\circ_x,\beta_x) = \sum_{(kl),(mn)} s^*_{kl,mn}(t_1,\omega_2 \mid 90^\circ_x,\beta_x)$$

$$= \sum_{(kl),(mn)} \{a^{(2)}_{kl}(\omega_2) - i d^{(2)}_{kl}(\omega_2)\} \times \{L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1)$$

$$+L_{kl,nm}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(+i\omega^{(1)}_{mn}t_1)\}$$

ここで

$$L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1) + L_{kl,nm}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(+i\omega^{(1)}_{mn}t_1) =$$

$$-(-1)^{\Delta_{lm}}(i)^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{lm}-\Delta_{nk}}[\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1) - i\sin(\omega^{(1)}_{mn}t_1)](-\frac{i}{2})$$

$$-(-1)^{\Delta_{\ln}}(i)^{\Delta_{\ln}+\Delta_{mk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{\ln}+\Delta_{nk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{\ln}-\Delta_{mk}}[\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1) + i\sin(\omega^{(1)}_{mn}t_1)](\frac{i}{2})$$

である．*SlN*，*SpN*，*SrN* の各場合について

SlN：

$$L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1) + L_{kl,nm}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(+i\omega^{(1)}_{mn}t_1) =$$

$$-\frac{i}{2}\cos\beta(\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S}\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1) + \frac{1}{2}(\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S}\sin(\omega^{(1)}_{mn}t_1)$$

$$s^*_{kl,mn}(t_1,\omega_2 \mid 90^\circ_x,\beta_x) = \frac{1}{2}(\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S}\{[-\cos\beta\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1)d^{(2)}_{kl}(\omega_2)$$

$$+\sin(\omega^{(1)}_{mn}t_1)a^{(2)}_{kl}(\omega_2)] - i[\cos\beta\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1)a^{(2)}_{kl}(\omega_2) + \sin(\omega^{(1)}_{mn}t_1)d^{(2)}_{kl}(\omega_2)]\}$$

SpN：

$$L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1) + L_{kl,nm}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(+i\omega^{(1)}_{mn}t_1) =$$

$$-i(\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S+2}\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1)$$

$$s^*_{kl,mn}(t_1,\omega_2 \mid 90^\circ_x,\beta_x) = -(\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S+2}\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1)\{d^{(2)}_{kl}(\omega_2) + ia^{(2)}_{kl}(\omega_2)\}$$

SrN：

$$L_{kl,mn}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(-i\omega^{(1)}_{mn}t_1) + L_{kl,nm}(90^\circ_x,\beta_x)\exp(+i\omega^{(1)}_{mn}t_1) =$$

$$i(\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S+2}\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1)$$

$$s^*_{kl,mn}(t_1,\omega_2 \mid 90^\circ_x,\beta_x) = (\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S+2}\cos(\omega^{(1)}_{mn}t_1)\{d^{(2)}_{kl}(\omega_2) + ia^{(2)}_{kl}(\omega_2)\}$$

　一方，$90^\circ x$—βy パルス系列に対しては，90°–y—βy パルス系列で積算位相を–y にし

たものと同じなので

$$s^*(t_1,\omega_2\,|\,90^\circ_{-y},\beta_x)=\sum_{(kl),mn}\{a_{kl}^{(2)}(\omega_2)-id_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}\}$$
$$\times\{L_{kl,mn}(90^\circ_{-y},\beta_x)\exp(-i\omega_{mn}^{(1)}t_1)+L_{kl,nm}(90^\circ_{-y},\beta_x)\exp(+i\omega_{mn}^{(1)}t_1)\}$$

ここで

$$L_{kl,mn}(90^\circ_{-y},\beta_x)\exp(-i\omega_{mn}^{(1)}t_1)+L_{kl,nm}(90^\circ_{-y},\beta_x)\exp(+i\omega_{mn}^{(1)}t_1)=$$
$$-\frac{i}{2}(-1)^{\Delta_{lm}}(i)^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{lm}+\Delta_{nk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{lm}-\Delta_{nk}}[\cos(\omega_{mn}^{(1)}t_1)-i\sin(\omega_{mn}^{(1)}t_1)]$$
$$-\frac{i}{2}(-1)^{\Delta_{\ln}}(i)^{\Delta_{\ln}+\Delta_{mk}}(\sin\frac{\beta}{2})^{\Delta_{\ln}+\Delta_{mk}}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-\Delta_{\ln}-\Delta_{mk}}[\cos(\omega_{mn}^{(1)}t_1)+i\sin(\omega_{mn}^{(1)}t_1)]$$

である．各場合について

SlN：

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

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

SpN：

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

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

SrN：

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

$$s^*_{kl,mn}(t_1,\omega_2\,|\,90^\circ_{-y},\beta_x)=$$
$$-(\sin\frac{\beta}{2})^{2S-2}(\cos\frac{\beta}{2})^{2N-2S+2}\sin(\omega^{(1)}_{mn}t_1)\{a^{(2)}_{kl}(\omega_2)-id^{(2)}_{kl}(\omega_2)\}$$

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

SlN：

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

SpN：

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

SrN：

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

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 90º のとき，分散になり，βが 90º 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β=90º 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, β ＜90º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，β＝45º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}を辺長とし，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　AMX３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	2*p*3	2*r*3	3*p*3	3*r*3	3*p*3	3*r*3	2*p*3	2*p*3	3*l*3	2*l*3	2*l*3	1*l*3
A1	2*r*3	2*p*3	3*r*3	3*p*3	2*p*3	2*r*3	3*p*3	3*r*3	2*l*3	3*l*3	1*l*3	2*l*3
A4	3*p*3	3*r*3	2*p*3	2*r*3	3*r*3	3*p*3	2*r*3	2*p*3	2*l*3	1*l*3	3*l*3	2*l*3
A3	3*r*3	3*p*3	2*r*3	2*p*3	2*r*3	2*p*3	3*r*3	3*p*3	1*l*3	2*l*3	2*l*3	3*l*3
M2	2*p*3	3*p*3	2*r*3	3*r*3	3*l*3	2*l*3	2*l*3	1*l*3	3*p*3	3*r*3	2*p*3	2*p*3
M4	3*p*3	2*p*3	3*r*3	2*r*3	2*l*3	3*l*3	1*l*3	2*l*3	2*p*3	2*r*3	3*p*3	3*r*3
M1	2*r*3	3*r*3	2*p*3	3*p*3	2*l*3	1*l*3	3*l*3	2*l*3	3*r*3	3*p*3	2*r*3	2*p*3
M3	3*r*3	2*r*3	3*p*3	2*p*3	1*l*3	2*l*3	2*l*3	3*l*3	2*r*3	2*p*3	3*r*3	3*p*3
X4	3*l*3	2*l*3	2*l*3	1*l*3	2*p*3	3*p*3	2*r*3	3*r*3	2*p*3	2*r*3	3*p*3	3*r*3
X2	2*l*3	3*l*3	1*l*3	2*l*3	3*p*3	2*p*3	3*r*3	2*r*3	2*r*3	2*p*3	3*r*3	3*p*3
X3	2*l*3	1*l*3	3*l*3	2*l*3	2*r*3	3*r*3	2*p*3	3*p*3	3*p*3	3*r*3	2*p*3	2*r*3
X1	1*l*3	2*l*3	2*l*3	3*l*3	3*r*3	2*r*3	3*p*3	2*p*3	3*r*3	3*p*3	2*r*3	2*p*3

$1l3$: $\frac{1}{2}(\cos\frac{\beta}{2})^4\{d_{mn}^{(1)}(\omega_1)d_{kl}^{(2)}(\omega_2)-\cos\beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$

$2l3$: $\frac{1}{2}(\sin\frac{\beta}{2})^2(\cos\frac{\beta}{2})^2\{d_{mn}^{(1)}(\omega_1)d_{kl}^{(2)}(\omega_2)-\cos\beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$

$3l3$: $\frac{1}{2}(\sin\frac{\beta}{2})^4\{d_{mn}^{(1)}(\omega_1)d_{kl}^{(2)}(\omega_2)-\cos\beta a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)\}$

$2r3$: $\sin^2(\frac{\beta}{2})\cos^4(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$

$3r3$: $\sin^4(\frac{\beta}{2})\cos^2(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$

$2p3$: $-\sin^2(\frac{\beta}{2})\cos^4(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$

$3p3$: $-\sin^4(\frac{\beta}{2})\cos^2(\frac{\beta}{2})a_{mn}^{(1)}(\omega_1)a_{kl}^{(2)}(\omega_2)$

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 0º から 90º の範囲内（対線に対して±45º の範囲内）にある．また，異符号の時には，90º から 180º の範囲内（対角線に対して 45º–135° の範囲内）にある．このことから，受動スピンと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].

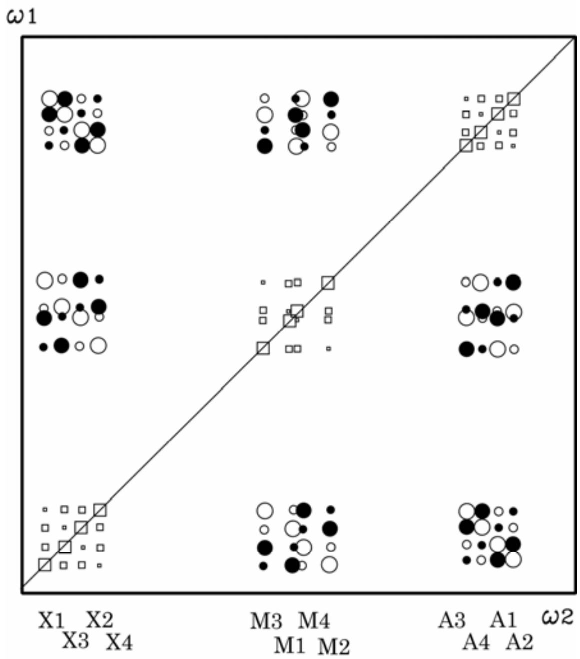

図 15. 11　AMX３スピン系の純吸収モード COSY ペクトルの模式図．第２パルスのフリップ角βが 90º より小さいときの強度分布．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散と吸収の混合を表す．βが 90º のとき，すべてのピークは等しい強度をもち，対角ピークは純分散になる

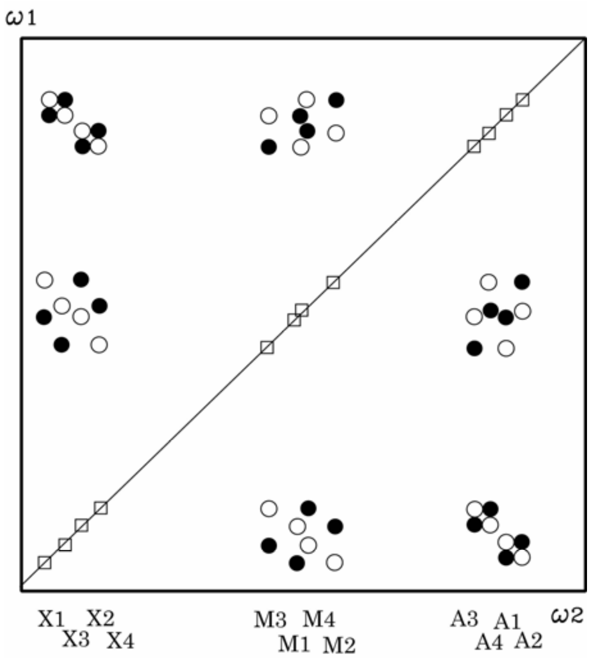

図 15. 12　第２パルスのフリップ角αを 45º にして測定した AMX３スピン系の純吸収モード COSY スペクトルの模式図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散と吸収の混合を表す

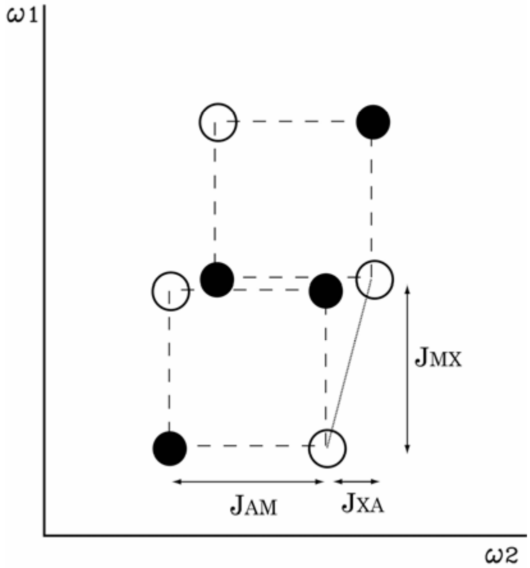

図 15. 13　第２パルスのフリップ角αを 45º にして測定した AMX３スピン系の純吸収モード COSY の$\omega_1 = \omega_M$，$\omega_2 = \omega_A$ の交差ピークの拡大図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収を表す．能動スピンの J 結合定数 J_{AM} を辺の長さとする２つの正方形が，受動スピンとの J 結合定数，J_{MX} および J_{XA} だけ，それぞれ，ω_1 およびω_2 方向にずれて現れる

（F）　等価なスピンの場合

等価なスピンが存在する場合を A_2X３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_2X３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	$\lvert\alpha\alpha\alpha>$	$(1/2)(2\omega_A + \omega_X) + (J/2)$
2	$(\lvert\alpha\beta\alpha> + \lvert\beta\alpha\alpha>)/\sqrt{2}$	$(1/2)\omega_X$
3	$\lvert\beta\beta\alpha>$	$(1/2)(-2\omega_A + \omega_X) - J/2$
4	$\lvert\alpha\alpha\beta>$	$(1/2)(2\omega_A - \omega_X) - J/2$
5	$(\lvert\alpha\beta\beta> + \lvert\beta\alpha\beta>)/\sqrt{2}$	$-(1/2)\omega_X$
6	$\lvert\beta\beta\beta>$	$-(1/2)(2\omega_A + \omega_X) + J/2$
7	$(\lvert\alpha\beta\alpha> - \lvert\beta\alpha\alpha>)/\sqrt{2}$	$(1/2)\omega_X$
8	$(\lvert\alpha\beta\beta> - \lvert\beta\alpha\beta>)/\sqrt{2}$	$-(1/2)\omega_X$

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．

A_2X３スピン系の 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 90º 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．

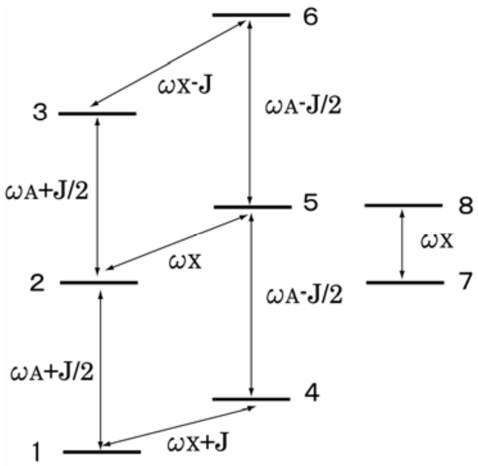

図 15. 14　A_2X３スピン系のエネルギー準位と遷移の周波数．状態１，２…は表 15. 8 に示されている

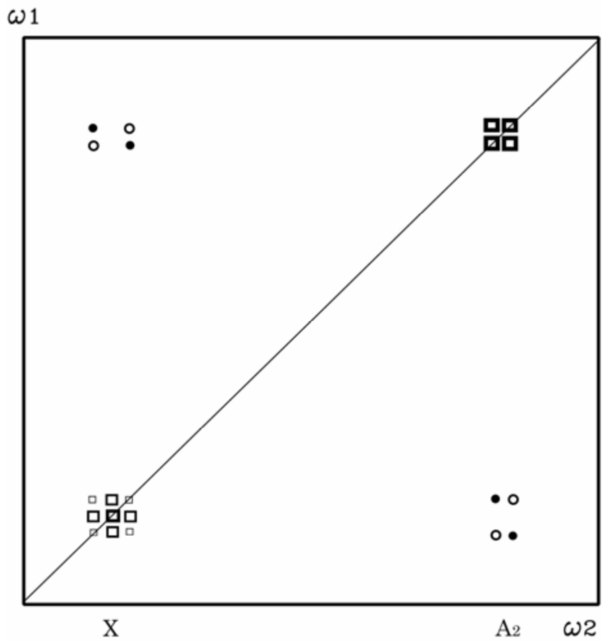

図 15. 15　第２パルスのフリップ角αを 90º にして測定した A_2X３スピン系の純吸収モード COSY スペクトルの模式図．黒丸は正の吸収，白丸は負の吸収，四角は分散を表す

（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，ハミルトニアンの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，AB２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）弱い結合の極限でパラレル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量子コヒーレンスーを利用した 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 COSY パルス系列の最後に第３の 90º パルスを加えたものである．AX２スピン系について説明する．COSY の 90ºx—90ºx 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．

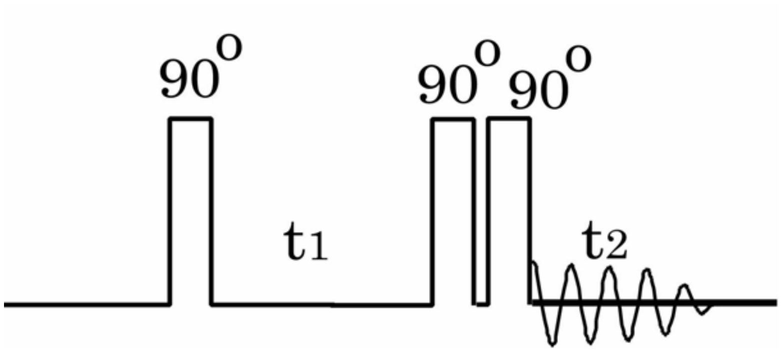

図 15. 16　2QF-COSY のパルス系列．第１パルス位相$\phi_1 = x$，第２パルス位相$\phi_2 = x$，第３パルス位相$\phi_3 = x, y, -x, -y$，積算位相$\Psi = x, -y, -x, y$ と回して積算する．$\phi_1 = \phi_2 = x, y, -x, -y$，$\phi_3 = -x$，積算位相$\Psi = x, -x, x, -x$ としてもよい．第２パルスと第３パルスの間隔は，装置の最小の応答時間だけ空ける

表 15. 9 に 90ºx—90ºx 後の密度行列に現れる直積演算子が，第３の 90º 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３90º パルスによる変換

第２90º パルス後の直積演算子 / 第３90º パルス	I_{Ax}	I_{Az}	$2I_{Ay}I_{Xz}$	$2I_{Az}I_{Xy}$	$2I_{Ax}I_{Xy}$	$2I_{Ay}I_{Xx}$
90ºx	I_{Ax}	$-I_{Ay}$	$-2I_{Az}I_{Xy}$	$-2I_{Ay}I_{Xz}$	$2I_{Ax}I_{Xz}$	$2I_{Az}I_{Xx}$
90ºy	$-I_{Az}$	I_{Ax}	$2I_{Ay}I_{Xx}$	$2I_{Ax}I_{Xy}$	$-2I_{Az}I_{Xy}$	$-2I_{Ay}I_{Xz}$
90º-x	I_{Ax}	I_{Ay}	$-2I_{Az}I_{Xy}$	$-2I_{Ay}I_{Xz}$	$-2I_{Ax}I_{Xz}$	$-2I_{Az}I_{Xx}$
90º-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３90º 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，

$$
\begin{aligned}
s_x(t_1,t_2) &= -\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2] \\
&+\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\} \\
&-\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2] \\
&+\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}
\end{aligned}
\tag{15.2.22}
$$

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．90ºy—90ºx 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
$2I_{Ax}I_{Xz}$	$[x]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[-y]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Az}I_{Xy}$	$[-y]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[-x]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Ax}I_{Xz}$	$[-x]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[y]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$
$2I_{Az}I_{Xy}$	$[y]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[x]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
$2I_{Az}I_{Xx}$	$[x]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[-y]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Ay}I_{Xz}$	$[-y]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[-x]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
$-2I_{Az}I_{Xx}$	$[-x]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[y]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$
$2I_{Ay}I_{Xz}$	$[y]$	$\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_A+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_A-\frac{J}{2})t_2]\}$
	$[x]$	$\frac{i}{2}\{\exp[i(\omega_X+\frac{J}{2})t_2]-\exp[i(\omega_X-\frac{J}{2})t_2]\}$

$$\sigma(t_1,0\,|\,90^\circ_y,90^\circ_x) = I_{Ax}\cos(\omega_A t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) + I_{Xx}\cos(\omega_X t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2})$$
$$+I_{Az}\sin(\omega_A t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2}) + I_{Xz}\sin(\omega_X t_1)\cos(\frac{Jt_1}{2})$$
$$-2I_{Ay}I_{Xz}\cos(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) - 2I_{Az}I_{Xy}\cos(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})$$
$$+2I_{Ax}I_{Xy}\sin(\omega_A \mathrm{t}_1)\sin(\frac{Jt_1}{2}) + 2I_{Ay}I_{Xx}\sin(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})$$

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 として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,

$$s_y = i\sin(\omega_A t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]$$
$$+\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$$
$$+i\sin(\omega_X t_1)\sin(\frac{Jt_1}{2})\{\exp[i(\omega_A + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_A - \frac{J}{2})t_2]$$
$$+\exp[i(\omega_X + \frac{J}{2})t_2] - \exp[i(\omega_X - \frac{J}{2})t_2]\}$$

(15.2.23)

これらを加え合せると

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

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.

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

$$s_y(t_1,\omega_2)=i[\sin(\omega_A t_1)+\sin(\omega_X t_1)]\sin(\frac{Jt_1}{2})\times\{a[\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2})]-id[\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2})]$$
$$-a[\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2})]+id[\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2})]$$
$$+a[\omega_2-(\omega_X+\frac{J}{2})]-id[\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2})]-a[\omega_2-(\omega_X-\frac{J}{2})]-id[\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2})]\}$$

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．

$$s^*(t_1,\omega_2)=\mathrm{Re}(s_x(t_1,\omega_2))+i\,\mathrm{Im}(s_x(t_1,\omega_2))$$
$$=\frac{i}{2}\{\exp[-i(\omega_A-\frac{J}{2})t_1]-\exp[-i(\omega_A+\frac{J}{2})t_1]+\exp[-i(\omega_A-\frac{J}{2})t_1]-\exp[-i(\omega_A+\frac{J}{2})t_1]\}$$
$$\times\{a[\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2})]-a[\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2})]+a[\omega_2-(\omega_X+\frac{J}{2})]-a[\omega_2-(\omega_X-\frac{J}{2})]\}$$

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，

$$A(\omega_1,\omega_2)=\{a[\omega_1-(\omega_A-\frac{J}{2})]-a[\omega_1-(\omega_A+\frac{J}{2})]+a[\omega_1-(\omega_X-\frac{J}{2})]-a[\omega_1-(\omega_X+\frac{J}{2})]\}$$
$$\times\{a[\omega_2-(\omega_A+\frac{J}{2})]-a[\omega_2-(\omega_A-\frac{J}{2})]+a[\omega_2-(\omega_X+\frac{J}{2})]-a[\omega_2-(\omega_X-\frac{J}{2})]\}$$

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．

（I）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．

$$H^{(m)}=J\boldsymbol{I}_A\cdot\boldsymbol{I}_X=J\{(I_A^+I_X^-+I_A^-I_X^+)/2+I_{Az}I_{Xz}\} \tag{15.2.24}$$

この場合のスピンの運動を AX２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．

$$\Sigma_\alpha=\tfrac{1}{2}(I_{A\alpha}+I_{X\alpha}) \tag{15.2.25a}$$

$$\Delta_\alpha=\tfrac{1}{2}(I_{A\alpha}-I_{X\alpha}) \tag{15.2.25b}$$

$$\Sigma_{\alpha\beta} = (I_{\mathrm{A}\alpha} I_{\mathrm{X}\beta} + I_{\mathrm{A}\beta} I_{\mathrm{X}\alpha}) \tag{15.2.25c}$$

$$\Delta_{\alpha\beta} = (I_{\mathrm{A}\alpha} I_{\mathrm{X}\beta} - I_{\mathrm{A}\beta} I_{\mathrm{X}\alpha}) \tag{15.2.25d}$$

$$\alpha, \beta = x, y, z \tag{15.2.25e}$$

とすると，次の交換関係が成り立つ．

$$[H^{(m)}, \Sigma_\alpha] = 0 \tag{15.2.26a}$$

$$[H^{(m)}, \Sigma_{\alpha\beta}] = 0 \tag{15.2.26b}$$

$$[H^{(m)}, \Delta_\alpha] = i\Delta_\beta \tag{15.2.26c}$$

$$[H^{(m)}, \Delta_{\beta\gamma}] = -i\Delta_\alpha \tag{15.2.26d}$$

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

$$\Delta_\alpha \xrightarrow{H^{(m)}\tau_m} \Delta_\alpha \cos(J\tau_m) + \Delta_{\beta\gamma} \sin(J\tau_m) \tag{15.2.27a}$$

$$\Delta_{\beta\gamma}(\tau_m) \xrightarrow{H^{(m)}\tau_m} \Delta_{\beta\gamma} \cos(J\tau_m) - \Delta_\alpha \sin(J\tau_m) \tag{15.2.27b}$$

と発展する．すなわち，A スピン y 磁化は，

$$I_{\mathrm{A}y} \xrightarrow{H^{(m)}\tau_m} (1/2) I_{\mathrm{A}y} \{1 + \cos(J\tau_m)\} + (1/2) I_{\mathrm{X}y} \{1 - \cos(J\tau_m)\} + (I_{\mathrm{A}z} I_{\mathrm{X}x} - I_{\mathrm{A}x} I_{\mathrm{X}z}) \sin(J\tau_m) \tag{15.2.27c}$$

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ンロックすると，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

$$H = \hbar\omega_{\mathrm{A}} I_{\mathrm{A}z} + \hbar\omega_{\mathrm{X}} I_{\mathrm{X}z} + \hbar J \boldsymbol{I}_{\mathrm{A}} \cdot \boldsymbol{I}_{\mathrm{X}} + \hbar\omega_1 (I_{\mathrm{A}y} + I_{\mathrm{X}y}) \tag{15.2.28}$$

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

$$H^*_{tilt} = \hbar\Omega_{\mathrm{A}} I_{\mathrm{A}z} + \hbar\Omega_{\mathrm{X}} I_{\mathrm{X}z} + \hbar J[I_{\mathrm{A}x} I_{\mathrm{X}x} + (I_{\mathrm{A}y} I_{\mathrm{X}y} + I_{\mathrm{A}z} I_{\mathrm{X}z})\cos\alpha + (I_{\mathrm{A}z} I_{\mathrm{X}y} - I_{\mathrm{A}y} I_{\mathrm{X}z})\sin\alpha]$$

$$\Omega_{\mathrm{A}} = ({\omega_{\mathrm{A}}}^2 + \omega_1^2)^{1/2}$$
$$\Omega_{\mathrm{X}} = ({\omega_{\mathrm{X}}}^2 + \omega_1^2)^{1/2}$$

(15.2.29)

と書くことができる．Ω_{A}，$\Omega_{\mathrm{X}} > |J|$（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

$$H^*_{tilt} = \hbar\Omega_{\mathrm{A}} I_{\mathrm{A}z} + \hbar\Omega_{\mathrm{X}} I_{\mathrm{X}z} + \hbar J[I_{\mathrm{A}z} I_{\mathrm{X}z}\cos\alpha + \frac{1}{4}(I^+_{\mathrm{A}} I^-_{\mathrm{X}} + I^-_{\mathrm{A}} I^+_{\mathrm{X}})(1+\cos\alpha)] \tag{15.2.30}$$

となる．エネルギー準位は

$$E_1 = \frac{1}{2}(\Omega_{\mathrm{A}} + \Omega_{\mathrm{X}}) + \frac{1}{4} J\cos\alpha \tag{15.2.31a}$$

$$E_2 = -\frac{1}{4} J\cos\alpha + q \tag{15.2.31b}$$

$$E_3 = -\frac{1}{4} J\cos\alpha - q \tag{15.2.31c}$$

$$E_4 = -\frac{1}{2}(\Omega_{\mathrm{A}} + \Omega_{\mathrm{X}}) + \frac{1}{4} J\cos\alpha \tag{15.2.31d}$$

$$q = \frac{1}{2}[(\Omega_{\mathrm{A}} - \Omega_{\mathrm{X}})^2 + \{\frac{1}{2} J(1+\cos\alpha)\}^2]^{1/2} \tag{15.2.31e}$$

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，

$$H^*_{tilt} = (\Omega_A + \Omega_X) I_z^{(14)} + (\Omega_A - \Omega_X) I_z^{(23)} + \frac{J\cos\alpha}{4}(I_z^{(14)})^2 - \frac{J\cos\alpha}{4}(I_z^{(23)})^2 + \frac{J}{2}(1+\cos\alpha) I_x^{(23)} \tag{15.2.32}$$

$|\cos\alpha| \ll 1$ 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

$$|\Omega_A - \Omega_X| \ll \left|\frac{J}{2}(1+\cos\alpha)\right.$$

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 $1/\tau'_m < 4(\Delta\omega_A - \Delta\omega_X)/2\pi$ 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，^{13}C 測定における ^{1}H 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]．^{1}H－^{13}C の J 結合を切って ^{13}C の化学シフトを測定するための MLEV-16 のパルス系列が，^{1}H－^{1}H の J 結合を残して，^{1}H 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，^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H 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 ^{1}H スピンは，ほとんど同じ運動をするので，$\boldsymbol{I}_1\cdot\boldsymbol{I}_2$ 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．$\boldsymbol{B}_1$ 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，不必要な 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 180º 回転する複合パルス（90ºx180ºy90ºx=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

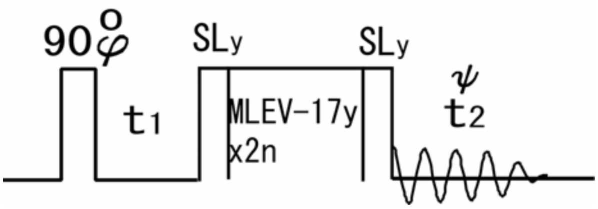

図 15. 17　TOCSY のパルス系列．混合パルスは，前後に数ミリ秒の y 方向のスピンロックパルス SL にはさまれた偶数個の MLEV-17 パルスからなる．MLEV-17 は MLEV-16 パルス（AABB BAAB BBAA ABBA; B=Ā）の最後に 180ºy パルスをつけたもの．ここで A=90ºx180ºy90ºx である．純吸収型のスペクトルを得るために，第１の 90º パルスの位相φを $x, y, -x, -y$, 積算位相ψを $y, y, -y, -y$ として，２つのメモリー領域に交互に積算する

後のスピン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 180ºy 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 ^{1}H ばかりでなく，その ^{1}H を介して間接的に結合している ^{1}H にも移動するので，J 結合でつながった一連の ^{1}H 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．

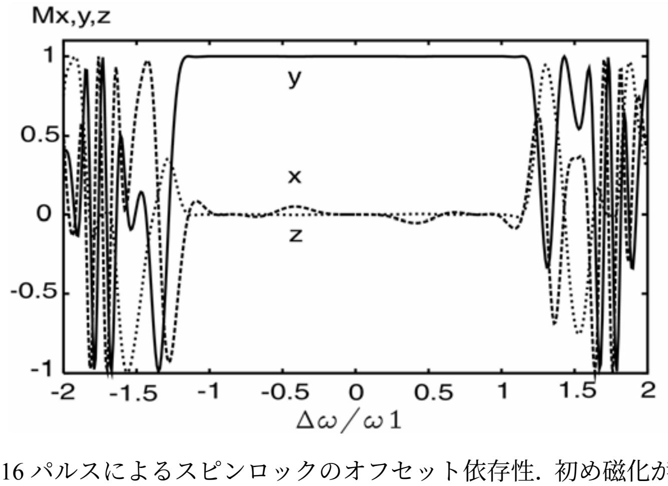

図 15. 18　MLEV-16 パルスによるスピンロックのオフセット依存性．初め磁化が y 方向をむいていた状態から出発して，MLEV-16 パルス後の x, y, z 磁化．横軸は高周波磁場の強さに対するオフセット磁場の強さ（$\Delta\omega/\omega_1$）

単純なスピン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．磁化をスピンロックすると，磁化は時定数 $T_{1\rho}$ 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，スピン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，スピンロック状態（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 180º 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，180º 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 180º 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

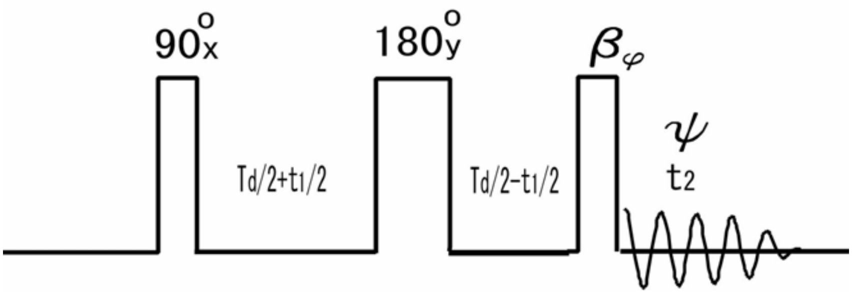

図 15. 19　ω_1 軸広帯域デカップリング COSY（定時間間隔実験）のパルス系列．位相ϕは $x, y, -x, -y$，積算位相ψ は $x, -x, x, -x$ と回す

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

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

$$\begin{aligned}
\sigma(90_x^0, 180_y^0, 90_x^0) &= -\cos(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}} t_1)\, I_{\mathrm{Ax}} - \cos(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}} t_1)\, I_{\mathrm{Xx}} \\
&+ \sin(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\sin(\omega_{\mathrm{A}} t_1)\, 2I_{\mathrm{Az}}\, I_{\mathrm{Xy}} + \sin(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\sin(\omega_{\mathrm{X}} t_1) 2\, I_{\mathrm{Ay}}\, I_{\mathrm{Xz}} \\
&- \cos(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\cos(\omega_{\mathrm{A}} t_1)\, I_{\mathrm{Az}} - \cos(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\cos(\omega_{\mathrm{X}} t_1)\, I_{\mathrm{Xz}} \\
&- \sin(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\cos(\omega_{\mathrm{A}} t_1)\, 2I_{\mathrm{Ax}}\, I_{\mathrm{Xy}} + \sin(\frac{J\,T_{\mathrm{d}}}{2})\cos(\omega_{\mathrm{X}} t_1)\, 2I_{\mathrm{Ay}}\, I_{\mathrm{Xx}}
\end{aligned}$$

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 90º パルスを 90ºx—180ºx—90ºx で置き換えたものである．

最初の２つの 90º パルス後，直積演算子で表した密度行列の中に現れる$-\sin(J_{\mathrm{AM}}\, t_1/2)$ $\sin(\omega_{\mathrm{A}}\, t_1)\, 2I_{\mathrm{Az}}\, I_{\mathrm{My}}$ 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，（ω_2, ω_1）＝（ω_{M}，ω_{A}）に交差ピークを生成する．−180ºx-–90ºx 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，$-\sin(J_{\mathrm{AM}}\tau_{\mathrm{m}})$ $\sin(J_{\mathrm{MX}}\tau_{\mathrm{m}})\sin(J_{\mathrm{MX}} t_1/2)\sin(\omega_{\mathrm{A}}\, t_1)\, 2I_{\mathrm{Mz}}\, I_{\mathrm{Xy}}$ となる．この項は $\sin(\omega_{\mathrm{A}}\, t_1)$でラベルされている

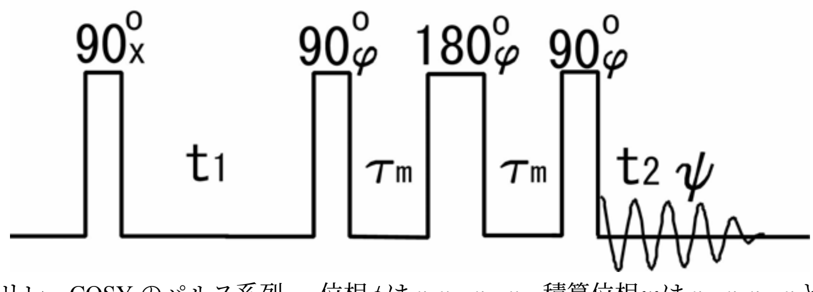

図 15. 20　リレーCOSY のパルス系列.．位相ϕは $x, y, -x, -y$，積算位相ψは $x, -x, x, -x$ と変える

ので，（ω_2，ω_1）＝（ω_X，ω_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$(\omega_1 \mp \omega_2)/2$

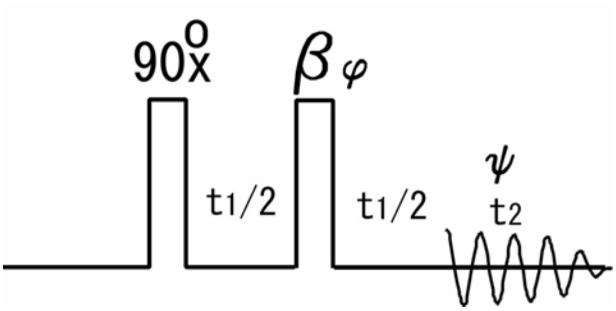

図 15. 21　COSY の遅延取り込み（SECSY）のパルス系列

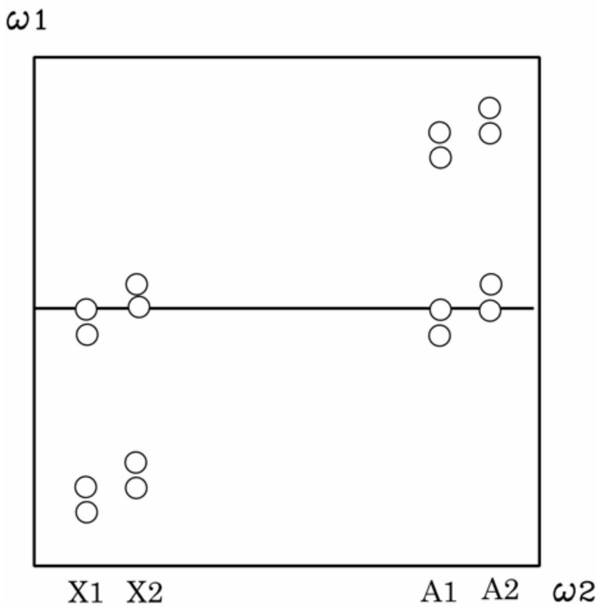

図 15. 22　AX２スピン系の SECSY スペクトルの模式図

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．AX２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 個のスピンが互いに結合しているスピン系の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 AMX３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，

$$\sigma_{MA} = (1/2)\{\sin(J_{AM}\, t_1/2)\cos(J_{MX}\, t_1/2)\cos(\omega_M\, t_1)\}\, 2\, I_{Ax}\, I_{Mz}$$

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

$$\begin{aligned}\sigma = & -(1/4)\{\sin(J_{AM}\, t_1/2)\ \sin(J_{XA}\, t_1/2)\sin(\omega_A\, t_1) \\ & + \sin(J_{AM}\, t_1/2)\sin(J_{MX}\, t_1/2)\sin(\omega_M\, t_1) \\ & + \sin(J_{XA}\, t_1/2)\sin(J_{MX}\, t_1/2)\sin(\omega_X\, t_1)\}\, 4\, I_{Ax}\, I_{Mz}\, I_{Xz}\end{aligned}$$

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

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

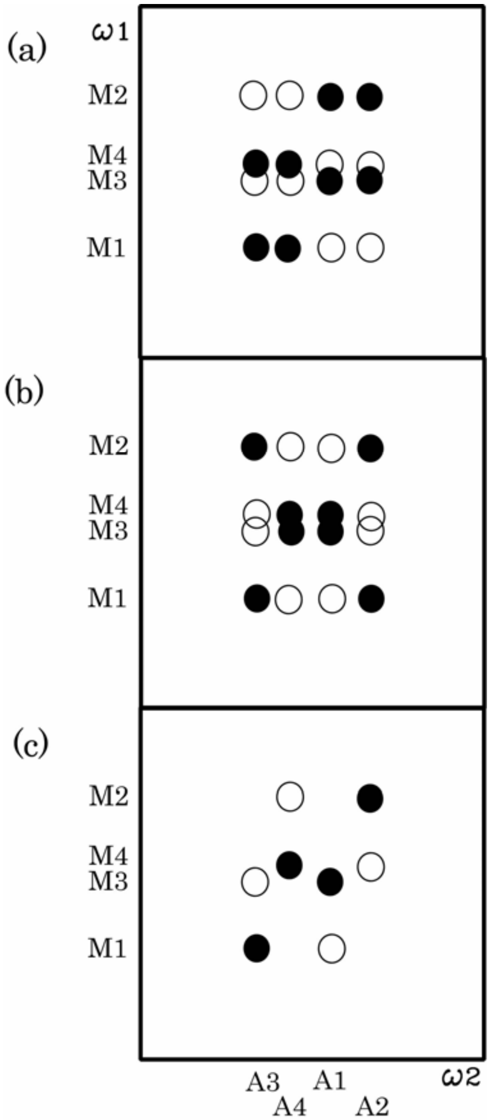

図 15. 23　AMX３スピン系の E.COSY スペクトルの$\omega_1=\omega_M$，$\omega_2=\omega_A$ 交差ピーク．（ａ）2QF-COSY（ｂ）3QF-COSY．（ｃ）両者の和

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ω_1=ω_Mとω_2=ω_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

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

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，$W_0 = 4,\quad W_1 = 1,\quad W_2 = 1,\quad W_3 = 0,\quad W_4 = 1,\quad W_5 = 3$ 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.

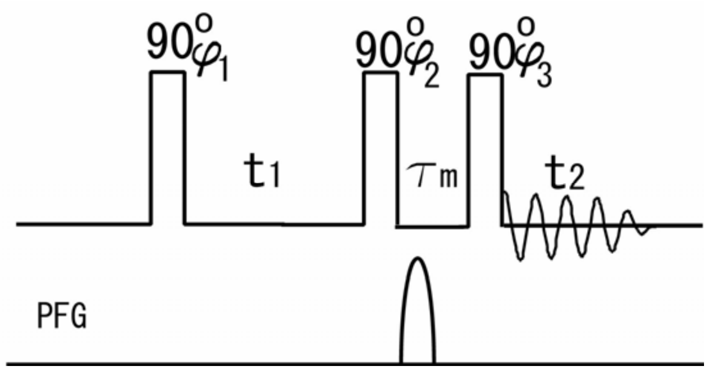

図 15. 24　NOESYのパルス系列．τ_mは混合時間（mixing time），PFGはz方向の磁場勾配パルスである．高周波パルスの位相については本文をみよ

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

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

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，

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

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

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

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

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

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

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

$$R_C = 2\,|\,R_{\mathrm{AX}}\,| \quad (15.3.13d)$$

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

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 $\omega_0/2\pi = 500\mathrm{MHz}$，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．$R_{1\mathrm{A}}$，$R_{1\mathrm{X}}$ 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，

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

この場合，AX２スピンの双極子―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

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

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

この場合，AX２スピンの双極子―双極子相互作用は漏洩緩和に寄与しない．

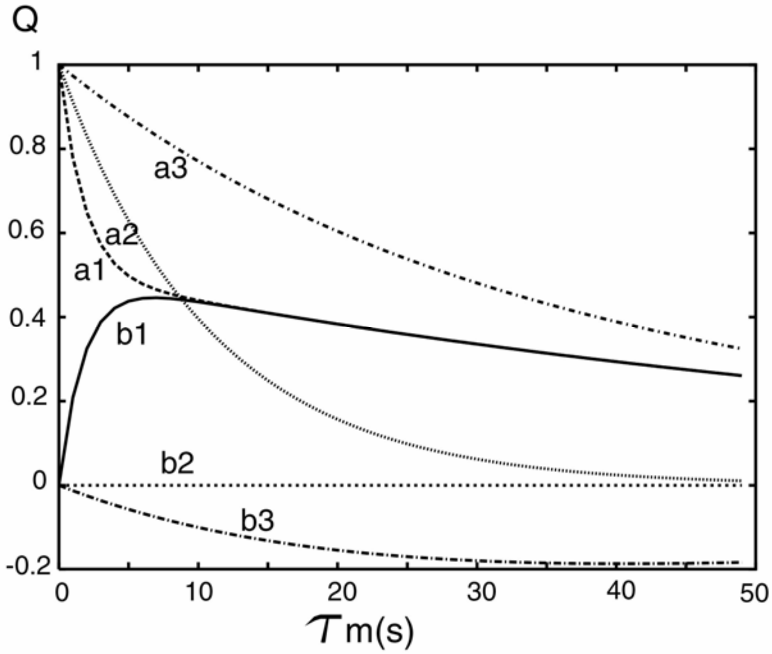

図 15. 25　NOESYにおける対角ピーク（a）と交差ピーク（b）の混合時間（τ_m）依存性．周波数 500MHz，２つのプロトン間距離r =3x0^{-10}m(3A)，R_{1A}，R_{1X}は無視した．1：$\omega_0\tau_c = 1.118\times10$，2；$\omega_0\tau_c = 1.118$，3；$\omega_0\tau_c = 1.118\times10^{-1}$

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].

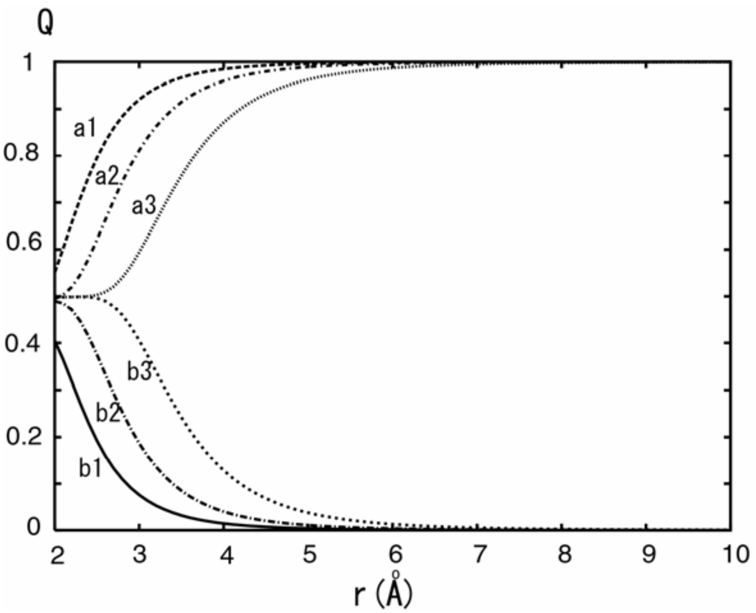

図 15. 26　NOESYにおける対角ピーク（a）と交差ピーク（b）のプロトン間距離（*r*）依存性. 周波数 500MHz，混合時間 0.3s.　1：τ_c = 3.5588x10^{-9}s，2：τ_c =1x10^{-8}s，3：τ_c =3.5588x10^{-8}s

実験１：90º*x*—90º*x*—90º*x*

実験２：90º-*x*—90º*x*—90º-*x*

実験１の第３の 90º*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 90º*x*パルス直後には

$\sigma_{x,x,x} = \{\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Ax}$

$+ \cos(J t_1/2)\cos(\omega_A t_1) I_{Ay}$

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

$+ \{\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} 2I_{Ay} I_{Xz}$

$+ \{\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Az}$

$+ \{\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Xx}$

$+\cos(J t_1/2)\cos(\omega_X t_1) I_{Xy}$

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

$+ \{-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} 2I_{Az} \mathrm{I}_{Xy}$

$+ \{\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Xz}$

$+ \{-\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} 2I_{Ay} I_{Xx}$

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

$+ \{\cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_A t_1)+\sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_X t_1)\} 2I_{Ax} I_{Xx}$

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

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°xパルス直後の密度行列は

$\sigma_{-x,x,-x} = \{-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Ax}$

$+ \cos(J t_1/2)\cos(\omega_A t_1) I_{Ay}$

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

$+ \{-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} 2I_{Ay} I_{Xz}$

$+ \{\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_A\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Az}$

$+ \{-\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Xx}$

$+\cos(J t_1/2)\cos(\omega_X t_1) I_{Xy}$

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

$+ \{\sin(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)-\cos(J\tau_m/2)\cos(\omega_A\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} 2I_{Az} \mathrm{I}_{Xy}$

$+ \{\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} I_{Xz}$

$+ \{-\cos(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\sin(\omega_A t_1)+\sin(J\tau_m/2)\sin(\omega_X\tau_m)\cos(J t_1/2)\sin(\omega_X t_1)\} 2I_{Ay} I_{Xx}$

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

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

$+ \{\sin(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_A t_1)+\cos(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(J t_1/2)\cos(\omega_X t_1)\} 2I_{Az} I_{Xz}$

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°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

$$\{-\cos(\omega_A\tau_m)\cos(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_A t_1)+\sin(\omega_A\tau_m)\sin(\omega_X\tau_m)\sin(Jt_1/2)\cos(\omega_X t_1)\}\,2I_{Ax}I_{Xz}$$
$$=-(1/2)\sin(Jt_1/2)\{\cos[(\omega_A+\omega_X)\tau_m][\cos(\omega_A t_1)+\cos(\omega_X t_1)]$$
$$+\cos[(\omega_A-\omega_X)\tau_m]\,[\cos(\omega_A t_1)-\cos(\omega_X t_1)]\}\,2I_{Ax}I_{Xz}$$

と書くことができ，第２の 90^o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^o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^o-y―90^o-y―$90^o x$

実験４：$90^o y$―90^o-y―90^o-x

実験３の第３ 90^oパルス後の密度行列は

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

となり，実験４では

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

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

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

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

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

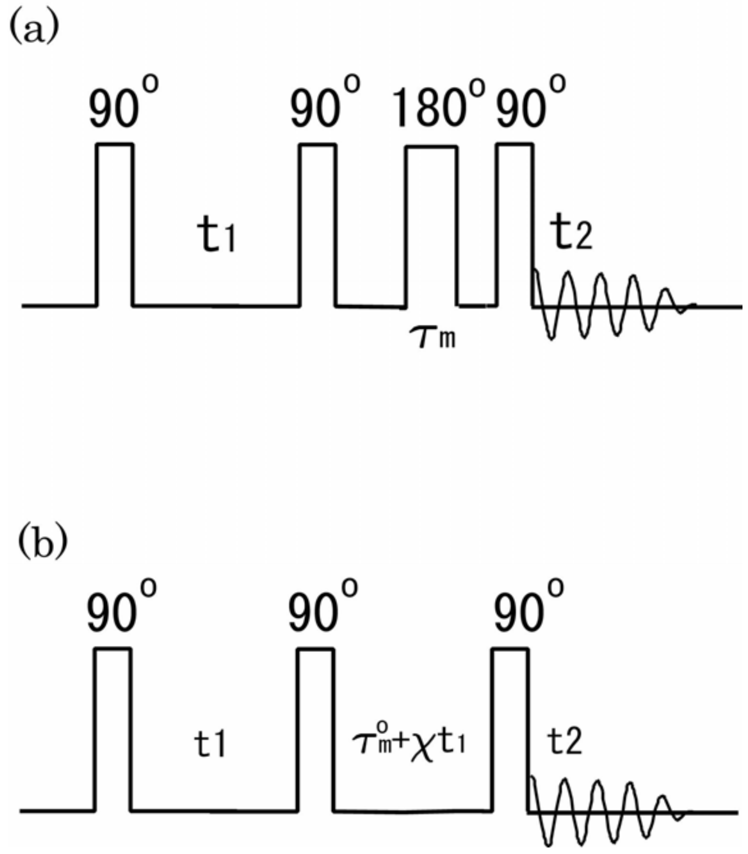

図 15. 27（a）混合期の中に 180°パルスを挿入.（b）混合時間を $\tau_m=\tau_m^0+\chi t_1$ と変化

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,

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

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

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．

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

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

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.

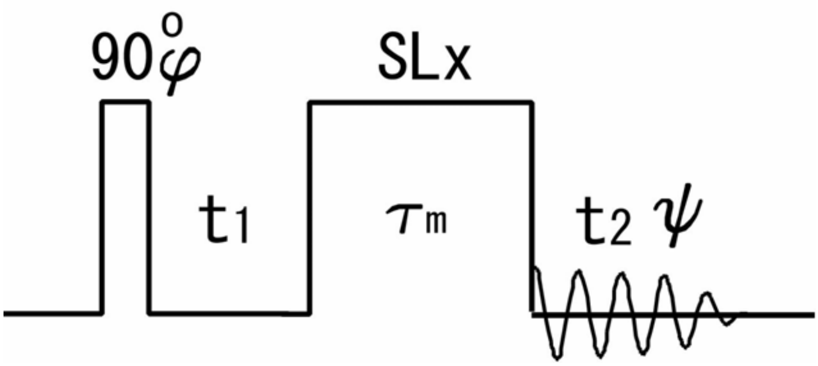

図 15. 28　ROESYのパルス系列．SLxはパルス幅τ_mのx方向のスピンロックパルス．第１パルスの位相ϕはx，y，$-x$，$-y$と変える．積算位相ψはx，x，$-x$，$-x$で，純吸収型のスペクトルを得るために，交互に別のメモリーに保存する

緩和が双極子－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,

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

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

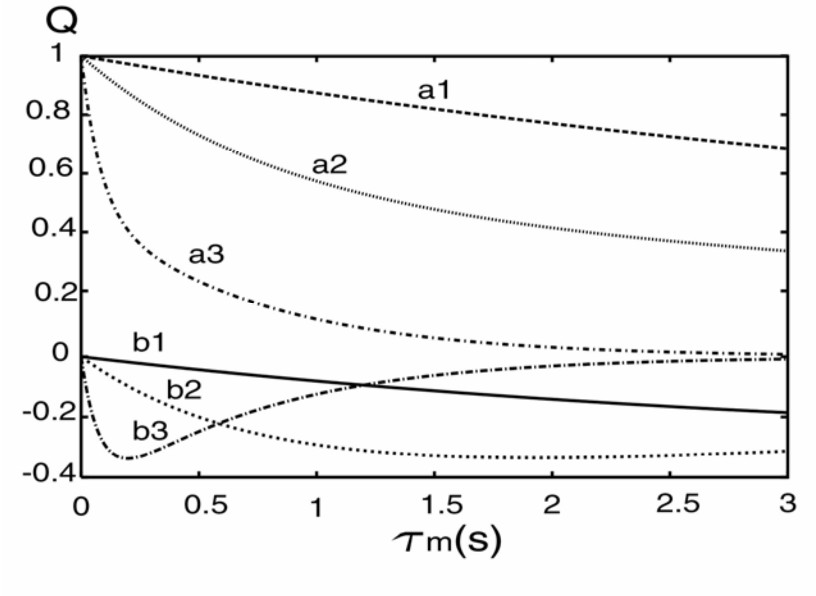

図 15. 29　ROESYの対角ピーク (a) と交差ピーク (b) の混合時間 (τ_m) 依存性. 周波数 500MHz, ２つのプロトン間距離r=3x10^{-10}m.　1：τ_c=3.5588x10^{-10}s,　2：τ_c=3.5588x10^{-9}s,　3：τ_c=3.5588x10^{-8}s

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

$$\Psi = c_m \,|m> + c_n \,|n>$$

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$p =\ \pm1$ 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

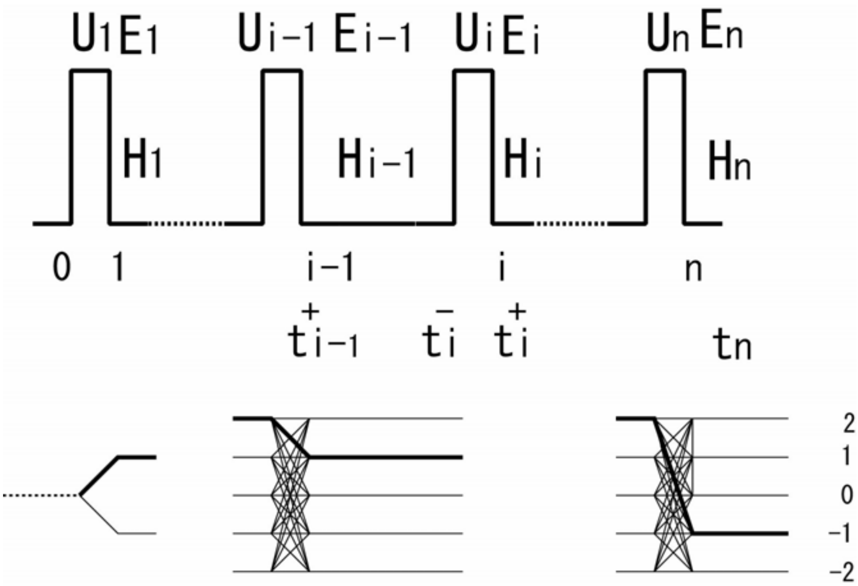

図 15. 30　n個のパルスからなるパルス系列（上）とコヒーレンス移動経路（下）．U_iはi番目のパルスのプロパゲータ．H_iとE_iはi番目のパルス後のスピン系のハミルトニアンとそのプロパゲータ．t_i^- と t_i^+ は，それぞれ，i番目のパルスの直前と直後の時刻．コヒーレンス移動経路の右にコヒーレンスの次数を示す．点線はコヒーレンスのない状態，太線は選択する経路を示す

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

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

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

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

$$N = N_1 N_2 \cdots N_n \tag{15.4.16b}$$

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，90^{o}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 $\psi = 0$， $4\pi/3$， $2\pi/3$

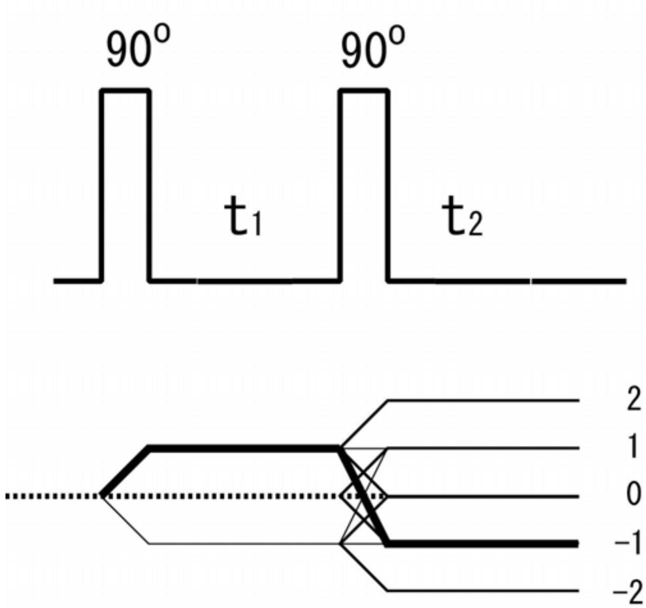

図 15. 31　COSY のコヒーレンス移動経路の選択．太線が N タイプ

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	$0(x)$	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$
3	$0(x)$	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$
4	$0(x)$	$3\pi/2(-y)$	$\pi/2(y)$
5	$\pi/2(y)$	$0(x)$	$3\pi/2(-y)$
6	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$
7	$\pi/2(y)$	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$
8	$\pi/2(y)$	$3\pi/2(-y)$	$0(x)$
9	$\pi(-x)$	$0(x)$	$\pi(-x)$
10	$\pi(-x)$	$\pi/2(y)$	$\pi/2(y)$
11	$\pi(-x)$	$\pi(-x)$	$0(x)$
12	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$
13	$3\pi/2(-y)$	$0(x)$	$\pi/2(y)$
14	$3\pi/2(-y)$	$\pi/2(y)$	$0(x)$
15	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$	$3\pi/2(-y)$
16	$3\pi/2(-y)$	$3\pi/2(-y)$	$\pi(-x)$

$\Delta p_1 = 1,\qquad \Delta p_3 = -3$，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

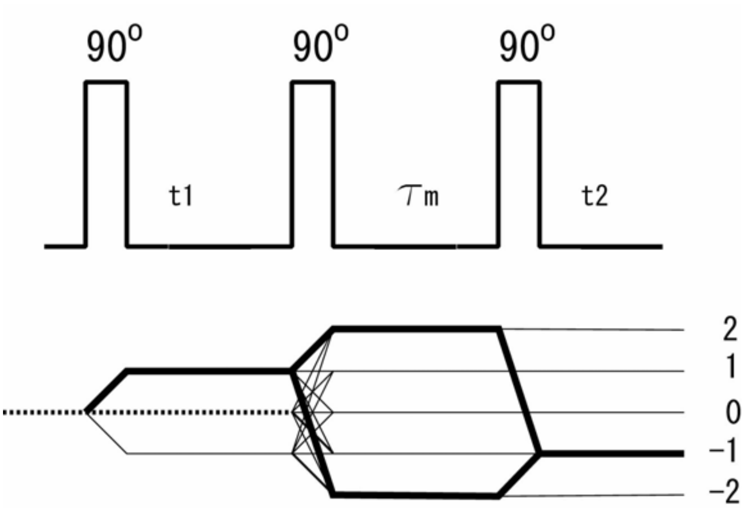

図 15. 32　2QF-COSY のコヒーレンス移動経路の選択．太線が N タイプ

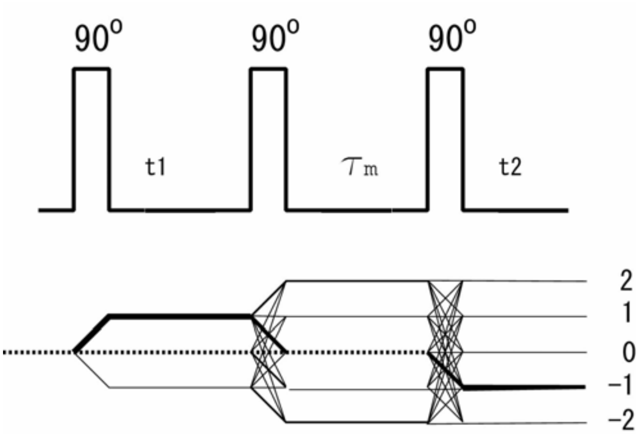

図 15. 33　NOESY のコヒーレンス移動経路の選択．太線が N タイプ

$\Delta p_3 = -1$ 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)	π/2(y)	π/2(y)
3	0(x)	π(−x)	π(−x)
4	0(x)	3π/2(−y)	3π/2(−y)
5	π/2(y)	0(x)	3π/2(−y)
6	π/2(y)	π/2(y)	0(x)
7	π/2(y)	π(−x)	π/2(y)
8	π/2(y)	3π/2(−y)	π(−x)
9	π(−x)	0(x)	π(−x)
10	π(−x)	π/2(y)	3π/2(−y)
11	π(−x)	π(−x)	0(x)
12	π(−x)	3π/2(−y)	π/2(y)
13	3π/2(−y)	0(x)	π/2(y)
14	3π/2(−y)	π/2(y)	π(−x)
15	3π/2(−y)	π(−x)	3π/2(−y)
16	3π/2(−y)	3π/2(−y)	0(x)

$\Delta p_1 = 1,$　　$\Delta p_3 = -1$，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，

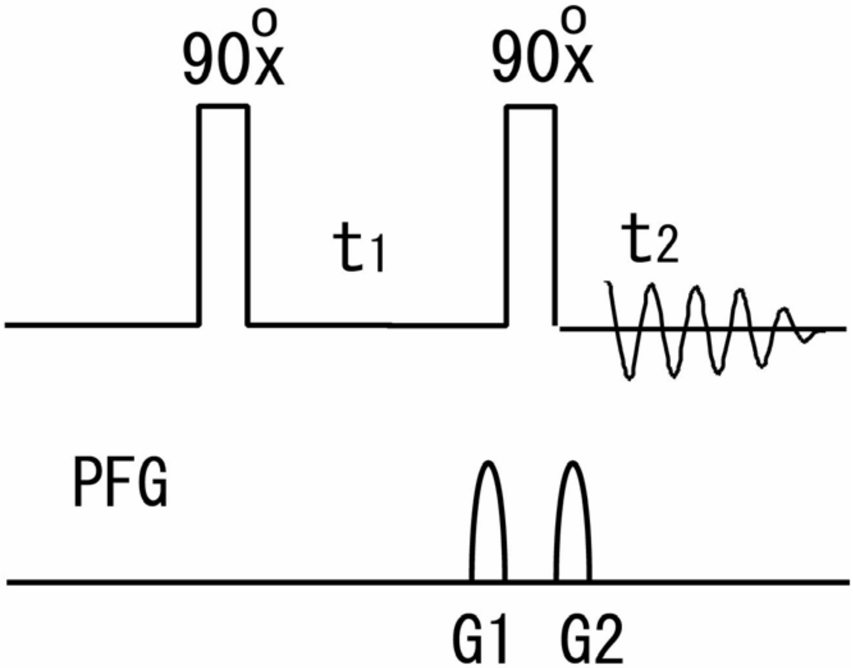

図 15. 34　磁場勾配パルスを用いた COSY のパルス系列．G1 : G2 =1 : 1

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

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

$$
\begin{aligned}
s_{\mathrm{A}} &= \frac{1}{4}\{\sin[(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_1+\delta_{\mathrm{A1}}]+\sin[(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_1+\delta_{\mathrm{A1}}]\} \\
&\times\{\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_2+\delta_{\mathrm{A2}}]+\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2+\delta_{\mathrm{A2}}]\} \\
&+\frac{i}{4}\{\cos[(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1+\delta_{\mathrm{X1}}]-\cos[(\omega_{\mathrm{X}}-\frac{J}{2})t_1+\delta_{\mathrm{X1}}]\} \\
&\times\{\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}+\frac{J}{2})t_2+\delta_{\mathrm{A2}}]-\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2+\delta_{\mathrm{A2}}]\}
\end{aligned}
$$

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,

$$
\begin{aligned}
&\{\cos[(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1+\delta_{\mathrm{X1}}]\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2+\delta_{\mathrm{A2}}]\}=\frac{1}{2}\{\exp[i((\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1+\delta_{\mathrm{X1}})] \\
&+\{\exp[-i((\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1+\delta_{\mathrm{X1}})]\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2+\delta_{\mathrm{A2}}]\} \\
&=\frac{1}{2}\{\exp[i(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1]\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2]\}\exp[i(\delta_{\mathrm{X1}}+\delta_{\mathrm{A2}})] \\
&+\frac{1}{2}\{\exp[-i(\omega_{\mathrm{X}}+\frac{J}{2})t_1]\exp[i(\omega_{\mathrm{A}}-\frac{J}{2})t_2]\}\exp[-i(\delta_{\mathrm{X1}}-\delta_{\mathrm{A2}})]
\end{aligned}
$$

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，$\delta_{\mathrm{X1}}-\delta_{\mathrm{A2}}=0$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

$$
\frac{G_1^0}{G_2^0}=\frac{1-\sigma_{\mathrm{A}}}{1-\sigma_{\mathrm{X}}}\approx 1
$$

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）．

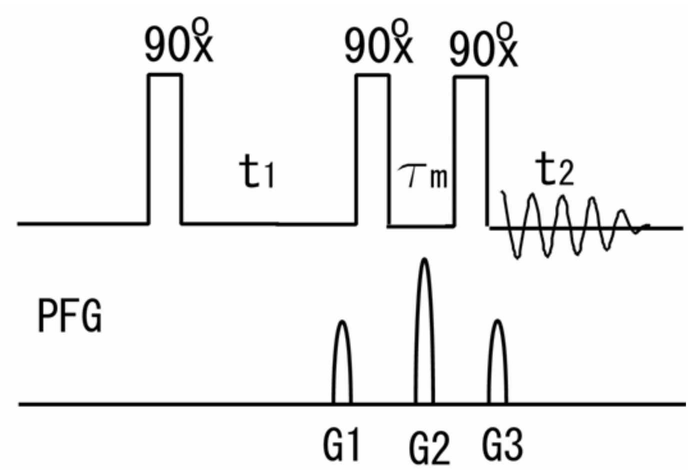

図 15. 35　磁場勾配パルスを用いた NOESY のパルス系列．G1 : G3 = 1 : 1．G2 は G1 と同程度の適当な大きさ

（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，

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

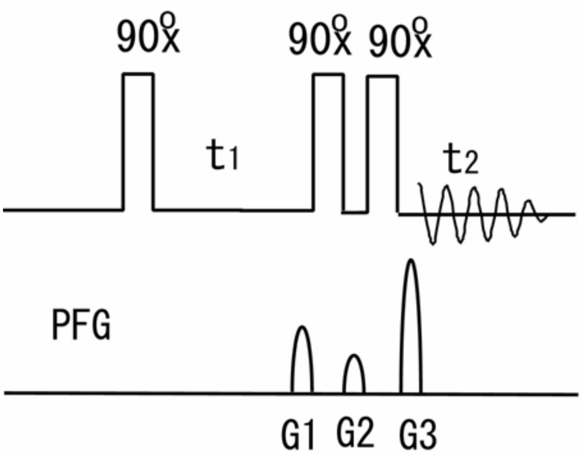

図 15. 36　磁場勾配パルスを用いた 2QF-COSY のパルス系列．G1 : G2 : G3 = 2 : 1 :4

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).