

第6章 相互作用

6.1 核と電子の磁気的な相互作用

第5章で核の磁気双極子間の双極子-双極子相互作用および核の電荷と電子の作る電場の静電相互作用を考えた。そのほかの相互作用として、核の磁気モーメントが作る磁場と電子との相互作用がある。この相互作用から化学シフトとスピン-スピン相互作用（スピン結合）が生ずる。これらは通常極めて小さいので、双極子-双極子相互作用や四重極相互作用が消える液体状態でないと観測されない。

外部磁場 B_0 の中におかれた A 個の核子と N 個の電子からなる分子のハミルトニアンを考える。原子核は静止しているとする。ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}_i^0 + e \sum_{k=1}^A \mathbf{A}_i^k)^2 + 2\beta \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^0 + 2\beta \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^A \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^k + V \\ &+ H_Z + H_D + H_Q + H_{em} \\ &= V + T + D + Z_L + O_1 + O_2 + O_3 + Z_S + S_1 + S_2 + H_Z + H_D + H_Q + H_{em} \end{aligned} \quad (6.1.1)$$

と書くことができる。ここで、 V はスカラーポテンシャル、 H_Z は核の磁気モーメントと外部磁場とのゼーマン相互作用、 H_D は核間の双極子-双極子相互作用、 H_Q は核と電子の静電相互作用、 H_{em} は電子間の磁気相互作用である。 m 、 e は電子の質量、電荷、 β はボーア磁子、 \mathbf{p}_i と \mathbf{s}_i は i 番目の電子の運動量とスピン、 $\mathbf{A}_i^0 = \frac{1}{2} [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i]$ は位置 \mathbf{r}_i にある i 番

目の電子に作用する外部磁場のベクトルポテンシャル、 $\mathbf{A}_i^k = \frac{\mu_0}{4\pi} [\boldsymbol{\mu}_k \times \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3}]$ は k 番目の核の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_k$ が i 番目の電子の位置 \mathbf{r}_{ki} に作るベクトルポテンシャルである。

上式の2乗の部分を展開して、

$$T = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (6.1.2)$$

は電子の運動エネルギー、

$$D = \frac{e^2}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{A}_i^0)^2 \quad (6.1.3)$$

は電子の反磁性エネルギーである。第1項と第2項の交差項

$$Z_L = \frac{e}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_i^0 + \mathbf{A}_i^0 \cdot \mathbf{p}_i) = \beta \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{L} \quad (6.1.4)$$

は電子の全軌道角運動量 $\mathbf{L} = \sum_i [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i] / \hbar$ による磁気モーメント $\beta \mathbf{L}$ から生ずるゼーマンエネルギーである．第1項と第3項の交差項

$$O_1 = \frac{e}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i \cdot \sum_{k=1}^A \mathbf{A}_i^k + \sum_{k=1}^A \mathbf{A}_i^k \cdot \mathbf{p}_i) = \frac{e}{m} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \sum_k \frac{\mu_k \cdot [\mathbf{r}_{ki} \times \mathbf{p}_i]}{r_{ki}^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \sum_i \sum_k \frac{\mu_k \cdot \mathbf{l}_{ki}}{r_{ki}^3} \quad (6.1.5)$$

は電子の軌道角運動量 $\mathbf{l}_{ki} = \sum_i [\mathbf{r}_{ki} \times \mathbf{p}_i] / \hbar$ が作る磁気モーメントと核の磁気モーメント

との相互作用である．第2項と第3項の交差項は

$$O_2 = \frac{e^2}{2m} \sum_i (\mathbf{A}_i^0 \cdot \sum_k \mathbf{A}_i^k + \sum_k \mathbf{A}_i^k \cdot \mathbf{A}_i^0) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_k \sum_i [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i] \cdot [\mu_k \times \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3}] \quad (6.1.6)$$

となり，外部磁場 \mathbf{B}_0 と核の磁気モーメント μ_k の双方に対して1次式になっている．第

3項の2乗は

$$O_3 = \frac{e^2}{2m} \sum_i \sum_k \sum_{k'} \mathbf{A}_i^k \cdot \mathbf{A}_i^{k'} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2m} \sum_i \sum_k \sum_{k'} \frac{\mu_k \times \mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3} \cdot \frac{\mu_{k'} \times \mathbf{r}_{k'i}}{r_{k'i}^3} \quad (6.1.7)$$

で，2つの核の磁気モーメント μ_k と $\mu_{k'}$ の双方に対して1次式である．(6.1.1)の第2項

$$Z_S = 2\beta \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^0 = 2\beta (\sum_i \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{B}_0 \quad (6.1.8)$$

は全電子スピンと静磁場のゼーマン相互作用で，通常 NMR で扱う反磁性物質では消える．最後の項は

$$S_1 = 2\beta \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^A \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^k = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) 2\beta \sum_i \sum_k \mathbf{s}_i \cdot \left\{ -\frac{\mu_k}{r_{ki}^3} + \frac{3(\mu_k \cdot \mathbf{r}_{ki}) \mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^5} \right\} \quad (6.1.9)$$

となり，電子スピンと核の磁気モーメントの双極子-双極子相互作用である．核の位置で0でない存在確率をもつ s 電子を考慮して

$$S_2 = 2\beta \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^A \mathbf{s}_i \cdot \text{curl} \mathbf{A}_i^k = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \left(\frac{8\pi}{3}\right) 2\beta \sum_i \sum_k (\mathbf{s}_i \cdot \mu_k) \delta(\mathbf{r}_{ki}) \quad (6.1.10)$$

が付け加わる．

6.2 化学シフト

化学シフトは(6.1.1)のハミルトニアンで μ_k と \mathbf{B}_0 の積の形になった項から得られる[1]．

(6.1.1)で μ_k と B_0 に関する項は $H_Z, Z_L, O_1, O_2, O_3, S_1, S_2$ であるが, H_Z はすでに考えたので取り上げない. T, V の部分を非摂動ハミルトニアンとし, $Z_L, O_1, O_2, O_3, S_1, S_2$ を1次摂動の範囲で考える. 非摂動ハミルトニアンは電子の軌道運動に関するもので, その固有関数は電子軌道を表す波動関数である. Z_L, O_1, S_1, S_2 は電子による磁気モーメントを持たない反磁性物質では消える. O_2 は μ_k と B_0 の積の形になっている. O_2 の k 番目の核についての部分を O_{2k} と書くと

$$O_{2k} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_i [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i] \cdot [\boldsymbol{\mu}_k \times \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3}] \quad (6.2.1)$$

電磁気学のゲージ不変性により原点をどこに選んでも同じ結果が得られるので, k 番目の核に原点を選ぶ. そうすると r_{ki} は r_i と書いてもよいので

$$O_{2k} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_i [\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}_i] \cdot [\boldsymbol{\mu}_k \times \frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3}] = \frac{e^2}{2m} \sum_i \{ (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{r}_i) - (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_i) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{B}_0) \} \quad (6.2.2)$$

である.

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{r}_i) - (\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_i) (\frac{\mathbf{r}_i}{r_i^3} \cdot \mathbf{B}_0) &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} (\mu_{k\alpha} B_{0\beta}) \frac{1}{r_i} \delta_{\alpha\beta} - \mu_{k\alpha} x_{i\alpha} \frac{x_{i\beta}}{r_i^3} B_{0\beta} \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \mu_{k\alpha} (\frac{1}{r_i} \delta_{\alpha\beta} - \frac{x_{i\alpha} x_{i\beta}}{r_i^3}) B_{0\beta} \end{aligned} \quad (6.2.3)$$

の関係を用いることにより ($\alpha, \beta = x, y, z$), 1次摂動に必要な O_{2k} の対角成分は

$$\begin{aligned} \langle 0 | O_{2k} | 0 \rangle &= \boldsymbol{\mu}_k \cdot \langle 0 | \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{2m} \sum_i \begin{pmatrix} \frac{1}{r_i} - \frac{x_i^2}{r_i^3} & \frac{-x_i y_i}{r_i^3} & \frac{-x_i z_i}{r_i^3} \\ \frac{-y_i x_i}{r_i^3} & \frac{1}{r_i} - \frac{y_i^2}{r_i^3} & \frac{-y_i z_i}{r_i^3} \\ \frac{-z_i x_i}{r_i^3} & \frac{-z_i y_i}{r_i^3} & \frac{1}{r_i} - \frac{z_i^2}{r_i^3} \end{pmatrix} | 0 \rangle \cdot \mathbf{B}_0 \\ &= \boldsymbol{\mu}_k \cdot \Sigma_k^{dia} \cdot \mathbf{B}_0 \end{aligned} \quad (6.2.4)$$

となる. ここで, $|0\rangle$ は電子についての基底状態の波動関数で, 核の μ_k には無関係である. Σ_k^{dia} を遮蔽テンソルの反磁性項と呼ぶ.

液体など速い等方性の運動を行っている場合には, 上式は色々な方向について平均化されて, テンソル Σ_k^{dia} はスカラー σ_k^{dia} になる. 平均は対角和の1/3で与えられるので,

$$\sigma_k^{dia} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{3m} \sum_i \langle 0 | \frac{1}{r_i} | 0 \rangle \quad (6.2.5)$$

となる。 σ_k^{dia} は遮蔽定数の反磁性項と呼ばれる。これは外部磁場を減少させる方向に働く。

2次摂動まで考えると、 μ_k と B_0 の積の形は Z_L と O_L の部分からも生じる。分子の励起状態を $|n\rangle$ 、そのエネルギーを E_n として、

$$\begin{aligned} & \sum_{n>0} \frac{\langle 0 | Z_{Lk} | n \rangle \langle n | O_{Lk} | 0 \rangle + \langle 0 | O_{Lk} | n \rangle \langle n | Z_{Lk} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta^2 \sum_n \sum_i \frac{\langle 0 | \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{L} | n \rangle \langle n | \frac{\mu_k \cdot \mathbf{l}_i}{r_i^3} | 0 \rangle + \langle 0 | \frac{\mu_k \cdot \mathbf{l}_i}{r_i^3} | n \rangle \langle n | \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{L} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= \mu_k \cdot \Sigma_k^{para} \cdot \mathbf{B}_0 \end{aligned} \quad (6.2.6)$$

Σ_k^{para} の $\alpha\beta$ 要素は

$$(\Sigma_k^{para})_{\alpha\beta} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta^2 \sum_i \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | \frac{l_{i\alpha}}{r_i^3} | n \rangle \langle n | L_\beta | 0 \rangle}{E_0 - E_n} + \frac{\langle 0 | L_\alpha | n \rangle \langle n | \frac{l_{i\beta}}{r_i^3} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \right\}$$

である。

$$\Sigma_k = \Sigma_k^{dia} + \Sigma_k^{para} \quad (6.2.8)$$

を遮蔽テンソルという。 Σ_k^{para} のスカラー部分は

$$\sigma_k^{para} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{3} \beta^2 \sum_i \sum_n \frac{\sum_\gamma \{ \langle 0 | \frac{l_{i\gamma}}{r_i^3} | n \rangle \langle n | L_\gamma | 0 \rangle + \langle 0 | L_\gamma | n \rangle \langle n | \frac{l_{i\gamma}}{r_i^3} | 0 \rangle \}}{E_0 - E_n} \quad (6.2.9)$$

上の和の $\sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{E_0 - E_n}$ を単純に $-\frac{1}{\Delta E}$ で置き換える近似(平均エネルギー近似)をおこな

うと

$$\sigma_k^{para} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4}{3\Delta E} \beta^2 \sum_i \langle 0 | \mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{l}_i}{r_i^3} | 0 \rangle \quad (6.2.10)$$

(6.2.5)と(6.2.9)を合わせて

$$\sigma = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{3m} \sum_i \langle 0 | \frac{1}{r_i} | 0 \rangle - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4}{3\Delta E} \beta^2 \sum_i \langle 0 | \mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{I}_i}{r_i^3} | 0 \rangle \quad (6.2.11)$$

これを遮蔽定数という。第2項は常磁性項と呼ばれる。遮蔽定数はゲージ不変であるが、その反磁性項、常磁性項それぞれはゲージに依存する。

(6.1.1)のハミルトニアン H_Σ の Z_L , O_1 , O_2 は、分子の基底状態において、

$$H_\Sigma = \sum_k \boldsymbol{\mu}_k \cdot \boldsymbol{\Sigma}_k \cdot \mathbf{B}_0 \quad (6.2.12)$$

のように書くことができる。等方的な場合には、

$$H_\Sigma = \sum_k \sigma_k \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0$$

で、ゼーマンハミルトニアンと一緒にすると

$$H = -\sum_k (1 - \sigma_k) \boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}_0 \quad (6.2.13)$$

となる。

化学シフトの理論的に計算値するには、詳しい励起状態の知識と、精度の高い分子軌道を必要とする。しかも、反磁性項と常磁性項の差となっているので、それぞれが大きな値の場合には大きな誤差を生ずる。そこでこれまでに得られた膨大なデータから抽出された経験則と近似計算による半経験的な法則が提案されている。

一般的に言って、プロトンの周りの電子密度が高いほど電子による遮蔽効果が大きく高磁場に現れ、周囲の電気陰性度が大きいほどプロトンの電子密度が減少し低磁場にシフトする。メチル基などの疎水基は 1ppm 近傍の高磁場に、カルボン酸のプロトンは 10-12ppm の低磁場に現れる。芳香環のプロトンは 7-8ppm 近傍の低磁場に現れる。これらの経験則をモデルによって説明しようと試みられている。たとえば芳香環プロトンの低磁場シフトは分子の磁気異方性(環電流効果は磁気異方性効果に含まれる)から説明される。プロトンの化学シフトのデータは色々な参考書[3,4,5]に示されている。

化学シフトは物質の熱力学的状態(温度, 圧力, 溶媒, 濃度等)によって変ることを忘れてはならない。

タンパク質の主鎖 CH プロトンの化学シフトは主鎖骨格のコンホメーションを反映することが知られている。主鎖が特定のコンホメーションをとらないで揺らいでいるランダム構造の時の値に比べて、アルファヘリックスとベータ構造の時には、それぞれ 0.38ppm ほど高磁場および低磁場方向へシフトする。これを化学シフト指数(CSI)と

いう[6,7] .

^{13}C の化学シフトの範囲はプロトンよりも広く約 250ppmにもわたる . これは炭素原子の電子数がプロトン多いため、たとえばスピン 1/2 の ^{195}Pt では、その化学シフトの範囲は 1 万ppm以上にも及ぶ . ^{13}C の化学シフトのデータも前掲の参考書に示されている .

GrantとPaul[8]は色々なアルカン分子の ^{13}C 化学シフトを調べ、炭素 k の化学シフトに対して次の経験的な加成則を提案した .

$$\delta_C(k) = B + \sum_l n_{kl} A_l + \sum_q S_{kq} \quad (6.2.14)$$

ここで B は定数、 n_{kl} は炭素 k から l 個の結合はなれた位置にある炭素の数、 A_l は l 結合はなれた位置にある炭素からの影響を示す定数、 S_{kq} は着目する炭素が1級(1°)、2級(2°)、3級(3°)、4級(4°)によって異なる補正項である . 表 6. 1 にCarmanら[9]がまとめた定数を示す . LindemanとAdams[10]も同様な加成則を提案している .

表 6. 1 分岐を持つアルカン分子の ^{13}C 化学シフトの加成性

$B = -2.35$	A_l	着目核 k	隣接核 q			
			(1°)	(2°)	(3°)	(4°)
α	8.85					
β	9.51					
γ	-2.34	1°	0	0	-0.96	-3.61
δ	0.28	2°	0	0	-2.11	-7.14
ε	0.03	3°	0	-3.04	-9.05	
		4°	-1.27	-8.24		

共鳴周波数が外部磁場に比例するのは2次摂動の範囲であって、もっと高次の項を考えると化学シフトは定数でない . 実際、化学シフトの磁場依存性が観測されている例がある .

固体試料の場合には、遮蔽テンソルは一般に異方性を示す . この場合のスペクトルを考える . 静磁場が Z 方向にかかっているとき、 σ_{ij} を遮蔽 (化学シフト) テンソルの成分とすると、ハミルトニアン H_S の異方性の遮蔽テンソルによる部分は

$$H_S = \gamma \hbar B_0 (\sigma_{xz} I_x + \sigma_{yz} I_y + \sigma_{zz} I_z) \quad (6.2.15)$$

と書くことができる . 静磁場が強い場合を考え、永年項を与える第3項のみをとる . 化学シフトテンソル (以後遮蔽テンソルを化学シフトテンソルと呼ぶ) の主軸系と実験室系がオイラー角 (α, β, γ) で結ばれているとき (付録参照)、主値を $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ とする

と

$$\sigma_{ZZ} = \sigma_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{33} \cos^2 \beta \quad (6.2.16)$$

である．全ハミルトニアンは

$$H = \hbar(\omega_0 - \omega_S)I_Z, \quad \omega_0 = -\gamma B_0$$

と書くことができる．周波数 ω_S はゼーマン周波数からのずれを表し

$$\omega_S = \omega_{11} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \omega_{22} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \omega_{33} \cos^2 \beta \quad (6.2.17)$$

である．化学シフトテンソルが δ_{33} 軸の周りに軸対称の時には， $\delta_{11} = \delta_{22}$ ， $\omega_{11} = \omega_{22}$ で

$$\omega_S = \omega_{11} \sin^2 \beta + \omega_{33} \cos^2 \beta = \omega_{11} + (\omega_{33} - \omega_{11}) \cos^2 \beta \quad (6.2.18)$$

となる． ω と $\omega + d\omega$ の間の共鳴強度を $I(\omega)d\omega$ とし，この周波数範囲に共鳴を与える核の化学シフトテンソルの主軸が立体角 Ω と $\Omega + d\Omega$ に見出す確率を $P(\Omega)d\Omega$ とすると

$$I(\omega)d\omega = (\Omega)d\Omega \quad (6.2.19)$$

粉末試料の場合，主軸はあらゆる方向に均一に分布していると考えると， $P(\Omega) = 1/4\pi$ であるので，

$$I(\omega)d\omega = P(\Omega)d\Omega$$

$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{d\Omega}{d\omega}$$

$$d\Omega = \sin \beta d\beta d\alpha$$

から，

$$I(\omega)d\omega = \frac{1}{4\pi} \sin \beta d\beta d\alpha$$

軸対称の場合， β が決まれば ω が定まる．強度は単位周波数当たりの半径 1 の球面上の環の面積の変化に比例するので

$$I(\omega)d\omega = \frac{1}{2} \sin \beta d\beta \quad (6.2.20)$$

となる．

$$\sin \beta = \pm \left(\frac{\omega_{33} - \omega}{\omega_{33} - \omega_{11}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

から

$$I(\omega) = \frac{1}{4} [(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{11})]^{-\frac{1}{2}} \quad (6.2.21)$$

を得る．

図 6. 1 に軸対称化学シフトテンソルをもつ粉末試料のスペクトルを示す．破線は

(6.2.21)の理論曲線で，実線はガウス分布でたたみ込みしたものである．

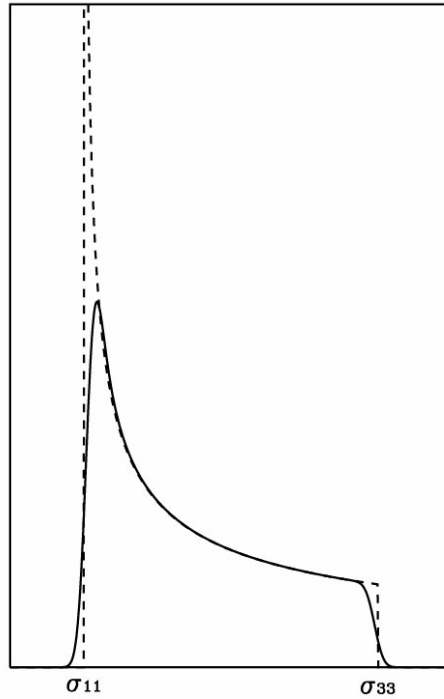


図 6.1 軸対称の化学シフトテンソルを持つ粉末試料のスペクトル 破線は(6.2.21)による共鳴線．実線は個々の共鳴線がガウス型の曲線としてたたみ込みをしたもの

軸対称でない場合には， ω は α と β の関数になる．

$$I(\omega, \beta) d\beta = \frac{1}{4\pi} \sin \beta d\beta d\alpha$$

$$I(\omega) = \int I(\omega, \beta) d\beta = \int \frac{1}{4\pi} \sin \beta \frac{d\alpha}{d\beta} d\beta$$

$$\cos \alpha = \pm \left[\frac{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22}) \cos^2 \beta}{(\omega_{22} - \omega_{11}) \sin^2 \beta} \right]^{1/2}$$

$$\sin \alpha = \pm \left[\frac{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11}) \cos^2 \beta}{(\omega_{22} - \omega_{11}) \sin^2 \beta} \right]^{1/2}$$

2つの場合に分けて考える． $\omega_{11} < \omega < \omega_{22} < \omega_{33}$ のとき

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} [(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)]^{-1/2} K(k)$$

$$k^2 = \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})}{(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)}$$

$K(k)$ は第1種の楕円積分である． $\omega_{11} < \omega_{22} < \omega < \omega_{33}$ のとき

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} [(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})]^{-\frac{1}{2}} K(k)$$

$$k^2 = \frac{(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)}{(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})} \quad (6.2.22)$$

である．

図6.2に異方性化学シフトによる粉末試料のスペクトルを示す．破線は(6.2.22)による理論曲線で，実線はガウス関数でコンボリューションしたものである．

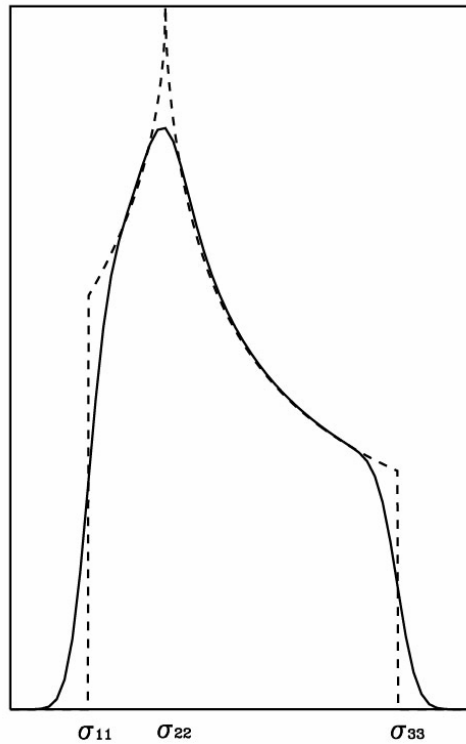


図6.2 異方性の化学シフトテンソルを持つ粉末試料のスペクトル 破線は(6.2.22)による共鳴線．実線は個々の共鳴線がガウス型の曲線としてたたみ込みをしたもの

6.3 J結合

(6.1.1)のハミルトニアンの子の基底状態についての期待値を求めると，核スピンの
 関して

$$H_J = \hbar \sum_{k > k'} \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{J}_{kk'} \cdot \mathbf{I}_{k'} \quad (6.3.1)$$

のように書くことができる部分が現れる[2]．これをJ結合，あるいは，スピン結合，スピンスピン相互作用，間接相互作用などと呼ばれる．ここで $J_{kk'}$ は k, k' 間の結合の強さを表すもので，一般にテンソルである．液体では平均化されて等方的になるので，スカラーになり

$$H_J = \hbar \sum_{k > k'} J_{kk'} \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{I}_{k'} \quad (6.3.2)$$

と書くことができる． $J_{kk'}$ を（等方性の）J結合定数という．

1次摂動で $\hbar \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{I}_{k'}$ のような形で残るものには O_3 がある． k と k' 核の部分は

$$\langle 0 | O_{3kk'} | 0 \rangle = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{2m} \sum_i \langle 0 | \frac{\gamma_k \hbar \mathbf{I}_k \times \mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^3} \cdot \frac{\gamma_{k'} \hbar \mathbf{I}_{k'} \times \mathbf{r}_{k'i}}{r_{k'i}^3} | 0 \rangle = \sum_{\alpha \beta} \hbar I_{k\alpha} J_{\alpha\beta}^{(1a)}(kk') I_{k'\beta} \quad (6.3.3)$$

$$J_{\alpha\beta}^{(1a)}(kk') = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{2m} \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \sum_i \langle 0 | \frac{\mathbf{r}_{ki} \cdot \mathbf{r}_{k'i} \delta_{\alpha\beta} - x_{k'i\alpha} x_{ki\beta}}{r_{ki}^3 r_{k'i}^3} | 0 \rangle \quad (6.3.4)$$

等方性のJ結合は対角和の1/3で， kk' と $k'k$ を区別しなければ2倍になるので

$$J_{kk'}^{(1a)} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{2m} \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \frac{4}{3} \sum_i \langle 0 | \frac{\mathbf{r}_{ki} \cdot \mathbf{r}_{k'i}}{r_{ki}^3 r_{k'i}^3} | 0 \rangle \quad (6.3.5)$$

と書くことができる．この項は k と k' 核の磁気モーメントが1つの i 電子を介して相互作用するものである．この項は極めて小さい．なぜなら， i 電子が k 核の近くにある時には， k' 核から遠いからである．

2次摂動は O_1, S_1, S_2 の組み合わせから生ずる．このうち $(O_1:S_1), (O_1:S_2), (S_1:S_2)$ の項は消える．なぜなら，分子の基底状態ではスピンの固有値は0であるからである．

$(O_1:O_1)$ の部分は

$$\begin{aligned} \langle 0 | O_{1k} : O_{1k'} | 0 \rangle &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \right)^2 \hbar^2 \gamma_k \gamma_{k'} \sum_{ij} \sum_n \frac{\langle 0 | \mathbf{I}_k \cdot \frac{\mathbf{I}_{ki}}{r_{ki}^3} | n \rangle \cdot \langle n | \mathbf{I}_{k'} \cdot \frac{\mathbf{I}_{k'j}}{r_{k'j}^3} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \\ &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \right)^2 \hbar^2 \gamma_k \gamma_{k'} \sum_{\alpha \beta} \sum_{ij} \sum_n \frac{I_{k\alpha} \langle 0 | \frac{\mathbf{I}_{ki\alpha}}{r_{ki}^3} | n \rangle \cdot \langle n | \frac{\mathbf{I}_{k'j\beta}}{r_{k'j}^3} | 0 \rangle I_{k'\beta}}{E_0 - E_n} \\ &= \hbar \sum_{\alpha} \sum_{\beta} I_{k\alpha} J_{\alpha\beta}^{(1b)}(kk') I_{k'\beta} \end{aligned} \quad (6.3.6)$$

したがって、この部分からの等方性の J 結合は

$$J_{kk'}^{(1b)} = \frac{8}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \beta \right)^2 \hbar \gamma_k \gamma_{k'} \sum_{i,j} \sum_n \frac{\langle 0 | \frac{\mathbf{l}_{ki}}{r_{ki}^3} | n \rangle \cdot \langle n | \frac{\mathbf{l}_{k'j}}{r_{k'j}^3} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (6.3.7)$$

となる。この項は k と k' 核の磁気モーメントが i 電子と j 電子の軌道の励起状態を介して相互作用するものである。

($S_1: S_1$) からは

$$(0 | S_{1k} : S_{1k'} | 0) = \langle 0 | \left[-\frac{\mathbf{s}_i}{r_{ki}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ki})\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^5} \right] | n \rangle \cdot \langle n | \left[-\frac{\mathbf{s}_j}{r_{k'j}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{k'j})\mathbf{r}_{k'j}}{r_{k'j}^5} \right] | 0 \rangle \cdot \frac{(\frac{\mu_0}{4\pi})^2 (2\beta)^2 \gamma_k \gamma_{k'} \hbar^2 \sum_n \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{I}_{k'}}{E_0 - E_n} \quad (6.3.8)$$

この部分の等方性の J 結合は

$$J_{kk'}^{(2)} = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 (2\beta)^2 \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \sum_{i,j,n} \frac{\langle 0 | \left[-\frac{\mathbf{s}_i}{r_{ki}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ki})\mathbf{r}_{ki}}{r_{ki}^5} \right] | n \rangle \cdot \langle n | \left[-\frac{\mathbf{s}_j}{r_{k'j}^3} + \frac{3(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{k'j})\mathbf{r}_{k'j}}{r_{k'j}^5} \right] | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (6.3.9)$$

である。この項は k と k' 磁気モーメントが i 電子と j 電子のスピンの双極子-双極子相互作用を介して相互作用するものである。

($S_2: S_2$) からは

$$(0 | S_{2k} : S_{2k'} | 0) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i,j,n} I_{k\alpha} \cdot \frac{(0 | s_{i\alpha} \delta(\mathbf{r}_{ki}) | n) (n | s_{j\beta} \delta(\mathbf{r}_{k'j}) | 0)}{E_0 - E_n} I_{k'\beta} \quad (6.3.10)$$

したがって、等方性の J 結合は

$$J_{kk'}^{(3)} = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 (2\beta)^2 \gamma_k \gamma_{k'} \hbar \sum_{i,j,n} \frac{\langle 0 | s_i \delta(\mathbf{r}_{ki}) | n \rangle \cdot \langle n | s_j \delta(\mathbf{r}_{k'j}) | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad (6.3.11)$$

と表される。2つの核スピン間の相互作用がフェルミの接触相互作用をする電子スピンを介して行われる。この項が J 結合定数に対して最も大きな寄与をする。

化学シフトの理論的計算と同様に J 結合定数の正確な理論的計算も困難であるが、実験的には多くのデータが得られている。 n 個の化学結合隔てた核種 A と核種 B の間の J 結合を ${}^n J_{AB}$ と書く。

sp^3 で結合した CH_2 の ${}^2 J_{\text{HH}}$ 結合定数 (geminal coupling constant) は約 -11 から -15 Hz 程

度である．結合状態が sp^2 になると， $^2J_{HH}$ の値は0の方向に増え，符号が+になる場合もある．また， sp^3 の $^1HC - C^1H$ における $^3J_{HH}$ 結合定数（vicinal coupling constant）は2面角に依存するKarplus方程式[11,12]

$$^3J_{HH} = .5\cos^2\theta - 0.28, \quad 0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$$

$$^3J_{HH} = .5\cos^2\theta - 0.28, \quad 90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$$

で与えられる．4個以上の化学結合で隔てられた核間の結合定数は遠隔結合定数（long range coupling constant）と呼ばれる．H-C-C-C-H結合が平面W字型になっているとき， $^4J_{HH}$ は大きな値をとる（W則）．通常は小さく（数Hz以下），無視できる場合が多い． $^{13}C - ^1H$ の $^1J_{CH}$ については，結合が sp^3 ， sp^2 ， sp によって125Hz，160Hz，250Hz程度の値になることが知られている．

NMRで普通出発点として考えるハミルトニアン(6.2.13)，(6.3.2)は核の磁気モーメントと電子との相互作用のハミルトニアン(6.1.1)から摂動計算によって求めたものであることを注意しておこう．外部静磁場が大きい場合，ゼーマン相互作用 > 四重極相互作用 ~ > 双極子相互作用 > 磁気遮蔽（化学シフト）~ > スピン-スピン相互作用の順で小さくなり，四重極相互作用と双極子相互作用は分子が等方性の激しい運動を行う液体気体では消える．

文献

- 1) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699(1950).
- 2) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **91**, 303(1953).
- 3) R. J. Abraham, J. Fisher, and P. Loftus, "Introduction to NMR Spectroscopy", John Wiley & sons, Chichester, England, 1988, 竹内敬人訳, " 1H および ^{13}C NMR概説", 化学同人, 1993.
- 4) W. Kemp, "NMR in Chemistry— A Multinuclear Introduction", Macmillan Publishers, London, 1986, 山崎 昶訳, "やさしい最新のNMR入門", 培風館, 1988.
- 5) 中川直哉, "NMR スペクトルの解釈", 共立出版, 1967.
- 6) D. S. Wishart, B. D. Sykes, and F. M. Richards, *Biochemistry* **31**, 1647(1992).
- 7) D. S. Wishart and B. D. Sykes, in "Methods in Enzymology" **239**, 363(1994).
- 8) D. M. Grant and E. G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2984(1964).
- 9) C. J. Carman, A. R. Tarpley, Jr., and J. H. Goldstein, *Macromolecules* **6**, 719(1973).
- 10) L. P. Lindeman and J. Q. Adams, *Anal. Chem.* **43**, 1245(1971).
- 11) M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11(1959).
- 12) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2870(1963).

