

## 第7章 スペクトル解析

### 7.1 記号

液体あるいは溶液では速い分子運動のために、双極子-双極子相互作用、四重極相互作用は平均化されて消え、化学シフト、 $J$ 結合は等方性の部分のみが残る。観測されるスペクトルはいわゆる高分解能スペクトルと呼ばれ、分子構造の研究に広く用いられている。スペクトルの各ピークを分子中の各原子に対応させることをスペクトルの帰属 (assignment) という。

互いに $J$ 結合で結ばれたスピンの集団を高分解能NMRにおけるスピン系という。スピン系を構成する核をアルファベットで区別する。スピン系の中で化学シフトが同じで、かつ、他のすべての核との $J$ 結合が同じである核を、磁氣的に等価な核と言い、同じ記号で表す。たとえば、水の2つのプロトンは $A_2$ 、メチル基の3個のプロトンは $A_3$ と表す。周波数で表した化学シフトの差が $J$ と同じ程度（この場合を強い結合という）の核がいくつか集まって1つのグループを作っているとき、このグループの核をA, B, C, D等で表す。A, B, C, D等で表されたグループの核との化学シフトの差が $J$ より大きい（この場合を弱い結合という）別の核がある場合、その核をXで表す。更にグループ分けが必要な場合には、L, M, N等を用いる。弱い結合か強い結合かは観測する周波数の大きさに依存する。2,3-ジブロモチオフェンの2つのプロトンは30MHzではAB

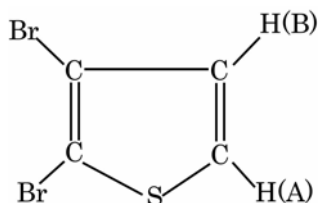
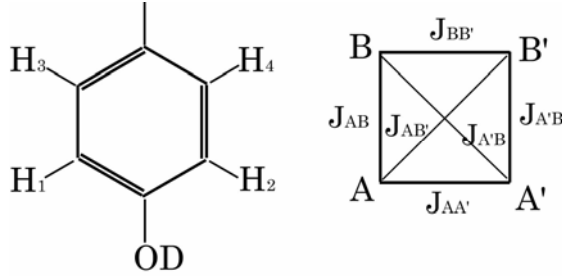


図 7.1 2,3-ジブロモチオフェンの化学構造

スピン系であるが、600MHzではAXスピン系である。化学的に等価であるが磁氣的に等価でない2つ以上の核は、同じ記号にプライムを付けて区別する。D<sub>2</sub>O中のチロシンの環プロトンH<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>はAA'BB'で表される。なぜなら、H<sub>1</sub>とH<sub>2</sub>は同じ化学シフトをもつが、H<sub>3</sub>との $J$ の値が異なるので区別しなければならないからである。

図 7.2 D<sub>2</sub>O中でのクロシン残基の環プロトンと結合の様子

等価な核という場合, Pople-Schneider-Bernstein[1]の教科書では単に化学シフトの同じ核を等価な核としている. しかし, Emsley-Feeney-Sutcliffe[2]の教科書では磁氣的に等価な核を指す. 前者の場合, 等価な核でも  $J$  結合が同じであるとは限らないので注意が必要である. しかし, 分子がいくつかの回轉異性体の中で速く移動し平衡にあるような場合, 両者の区別は明確でなくなる[3].

## 7.2 基本的な事柄

液体あるいは溶液では, 静磁場  $B_0$  の中に置かれたスピン系のハミルトニアンは

$$H = -\hbar \sum_i \gamma_i (1 - \sigma_i) B_0 I_{iz} + \hbar \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \quad (7.2.1)$$

で表される. このハミルトニアンの固有値および固有関数がエネルギー準位と固有状態である.  $u_n$  状態と  $u_m$  状態のエネルギー差が  $u_n \rightarrow u_m$  遷移の周波数で, その強度は

$$|\langle u_m | \sum_i I_{ix} | u_n \rangle|^2 \quad (7.2.2)$$

に比例するので, 与えられたハミルトニアンからスペクトルを知るには, ハミルトニアンの固有値, 固有関数を求める必要がある. そのためには, 適当な正規直交関数系  $\phi_n$  を選び,  $\phi_n$  から作られるハミルトニアンの行列  $H_{mn}$  を対角化することである. エネルギーの固有値は, 行列  $H_{mn}$  に関する永年方程式

$$|H_{mn} - \lambda \delta_{mn}| = 0 \quad (7.2.3)$$

の解であり, 固有関数は正規直交関数  $\phi_n$  の線形結合で, 標準の方法で得られる. 以下, スピン 1/2 の系について考える. スピンは  $I_z$  の固有値が 1/2 か -1/2 のいずれかをとるので, その状態をそれぞれ  $\alpha$ ,  $\beta$  で表す.  $N$  個のスピンからなるスピン系の正規直交関数系として, 1 スピン状態関数の積

$$\phi_n = \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\cdots\beta(N) \quad (7.2.4)$$

を初めに選ぶ. 簡単のために  $1, 2, 3, \dots$  の番号を省いて  $\alpha\beta\alpha \cdots \beta$  とし,  $k$  番目が  $k$  番目のスピンの状態を表す.  $N$  個のスピンからなるスピン系では  $2^N$  個の積関数が得られ, すべて直交している. これらの積関数を基本積関数という. 基本積関数を用いてハミルトニアン<sup>(1)</sup>の行列要素を求めるのに, 次の規則を用いると便利である.

(1) 全スピン角運動量量子数の  $z$  成分を

$$F_z = \sum_i I_{iz} \quad (7.2.5)$$

とすると,  $F_z$  の異なる状態間の行列要素は 0 である.

(2) ハミルトニアンの対角成分に対する(7.2.1)の第2項からの寄与は

$$\langle \phi_m | \sum J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j | \phi_m \rangle = \frac{1}{4} \sum_{k < l} J_{kl} T_{kl} \quad (7.2.6)$$

ここで  $T_{kl}$  は, 基本積関数の中の  $k$  スピンと  $l$  スピンが同じ状態のとき 1 で, 互いに逆の状態のとき  $-1$  である.

(3) ハミルトニアンの非対角成分に対する(7.2.1)の第2項からの寄与は

$$\langle \phi_m | \sum J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j | \phi_n \rangle = \frac{1}{2} U J_{kl} \quad (7.2.7)$$

ここで  $U$  は,  $k$  番目と  $l$  番目のスピンの状態が逆平行で,  $\phi_m$  と  $\phi_n$  ではそれが入れ替わっているとき 1 で, 他は 0 である.

さらに, 遷移の選択則は

$$\Delta F_z = \pm 1 \quad (7.2.8)$$

である. スペクトル解析の詳細は参考書[1,2,3]を見られたい.

### 7.3 AB2 スピン系

結合定数  $J (>0)$  のスピン  $1/2$  の2スピン系 (AB) を考える. この系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= -\hbar\gamma B_0 \{(1-\delta_A)I_{Az} + (1-\delta_B)I_{Bz}\} + \hbar J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B \\ &= \hbar(\omega_A I_{Az} + \omega_B I_{Bz} + J \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B) \end{aligned} \quad (7.3.1a)$$

$$\omega_A = -\gamma B_0(1-\delta_A) \quad \omega_B = -\gamma B_0(1-\delta_B) \quad (7.3.1b)$$

と書くことができる. プロトンの場合,  $\gamma$  が正なので  $\omega = -\gamma B_0$  は負になる. スピン系を記述するために次の基本積関数

$$|\alpha\alpha\rangle = |1\rangle, \quad |\alpha\beta\rangle = |2\rangle, \quad |\beta\alpha\rangle = |3\rangle, \quad |\beta\beta\rangle = |4\rangle \quad (7.3.2)$$

を採用する. この時のハミルトニアンの行列要素は  $\hbar$  を単位として

$$\begin{pmatrix} (\omega_A + \omega_B)/2 + J/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (\omega_A - \omega_B)/2 - J/4 & J/2 & 0 \\ 0 & J/2 & (-\omega_A + \omega_B)/2 - J/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4 \end{pmatrix}$$

(7.3.3)

上の行列から  $|\alpha\alpha\rangle$  および  $|\beta\beta\rangle$  の 2 つの状態はいずれも純粋状態で、 $|\alpha\beta\rangle$  と  $|\beta\alpha\rangle$  の状態は混合した状態であることがわかる。  $|\alpha\beta\rangle$  状態と  $|\beta\alpha\rangle$  状態に関する部分について

$$a = (\omega_A - \omega_B)/2, \quad b = J/4$$

とおくと、永年方程式は

$$\begin{vmatrix} a - b - \lambda & 2b \\ 2b & -a - b - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

これを解くと、固有値

$$\lambda = -J/4 \pm \sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2}$$

が得られる。エネルギーは角周波数で表して

$$E_1 = (\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$$

$$E_2 = \sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - J/4$$

$$E_3 = -\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - J/4$$

$$E_4 = -(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$$

(7.3.4)

である。図 7.3 にエネルギー準位を示す。

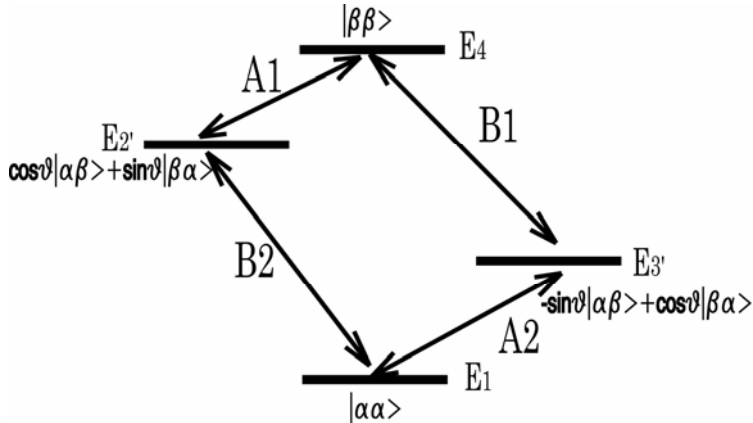


図 7.3 AB2 スピン系のエネルギー準位、固有関数と遷移

固有関数  $|2'\rangle$  と  $|3'\rangle$  は

$$\begin{aligned} |2'\rangle &= \cos\theta |\alpha\beta\rangle + \sin\theta |\beta\alpha\rangle \\ |3'\rangle &= -\sin\theta |\alpha\beta\rangle + \cos\theta |\beta\alpha\rangle \\ \langle 2'|H|3'\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (7.3.5)$$

からきめる。ここで

$$\begin{aligned} \cos 2\theta &= \frac{(\omega_A - \omega_B)}{\sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2}}, & \sin 2\theta &= \frac{J}{\sqrt{(\omega_A - \omega_B)^2 + J^2}}, \\ \tan 2\theta &= \frac{J}{(\omega_A - \omega_B)} \end{aligned} \quad (7.3.6)$$

である。表 7.1 に固有関数とエネルギーを示す。

$|1\rangle$  と  $|2'\rangle$  間の遷移( $B_2$ )のラーモア周波数は

$$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} + J/2 + (\omega_A + \omega_B)/2 \quad (7.3.7)$$

となる。 $u_n$ 状態から $u_m$ 状態への遷移の確率は

$$|\langle u_m | \sum_i I_{ix} | u_n \rangle|^2$$

に比例するので、 $|1\rangle$  と  $|2'\rangle$  間の遷移の強度は

$$|\langle \cos\theta(\alpha\beta) + \sin\theta(\beta\alpha) | I_{Ax} + I_{Bx} | \alpha\alpha \rangle|^2 = \frac{1}{4}(\cos\theta + \sin\theta)^2 = \frac{1}{4}(1 + \sin 2\theta) \quad (7.3.8)$$

に比例する。表 7.2 に各遷移の周波数と相対強度を示す。 $|\omega_A - \omega_B| \gg |J|$ , つまり弱い結合の時には、 $\theta \approx 0$  であるので、 $|2'\rangle \approx |\alpha\beta\rangle$ ,  $|3'\rangle \approx |\beta\alpha\rangle$  となり、固有状態は純粋状態に近くなる。 $|1\rangle$  から  $|2'\rangle$  への遷移は B 核の遷移ということが出来る。 $|\omega_A - \omega_B| \ll |J|$  の強く結合した場合には単純ではない。

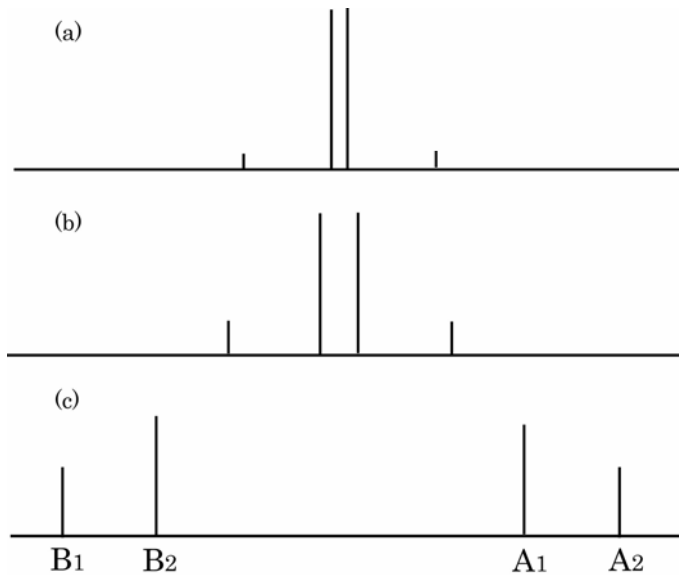
表 7.1 AB 2 スピン系の固有関数とエネルギー

$u_n$	固有関数	エネルギー $E_i$ (角周波数単位)
1	$ \alpha\alpha\rangle$	$(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$
2'	$\cos\theta  \alpha\beta\rangle + \sin\theta  \beta\alpha\rangle$	$\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/4)$
3'	$-\sin\theta  \alpha\beta\rangle + \cos\theta  \beta\alpha\rangle$	$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/4)$
4	$ \beta\beta\rangle$	$-(\omega_A + \omega_B)/2 + J/4$

表 7.2 AB2 スピン系の遷移のラーモア周波数と相対強度

遷移	周波数	相対強度
$1 \leftrightarrow 2' (B_2)$	$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} + (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 + \sin 2\theta)$
$3' \leftrightarrow 4 (B_1)$	$-\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 - \sin 2\theta)$
$1 \leftrightarrow 3' (A_2)$	$\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} + (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 - \sin 2\theta)$
$2 \leftrightarrow 4 (A_1)$	$\sqrt{\{(\omega_A - \omega_B)/2\}^2 + (J/2)^2} - (J/2) + (\omega_A + \omega_B)/2$	$(1 + \sin 2\theta)$

図 7.4 は  $J > 0$  一定で  $J/(\omega_A - \omega_B)$  が 1.5, 0.75, 0.3 のときのスペクトルを示したものである. この比が小さくなると AX スペクトルに近づく. AX スペクトルは (7.3.3) の行列の対角成分でエネルギーが与えられるので, 1 次 (近似) のスペクトルという.  $\omega_A - \omega_B$  が小さくなって,  $J$  との比が大きくなると, スペクトルはほとんど 1 本線になり, その極限として  $\omega_A - \omega_B = 0$  の時には,  $\theta = \pi/4$  となり, スピン系は  $A_2$  になる. このとき 2 つの A の間に  $J$  相互作用があっても, スペクトルには現れない.

図 7.4 AB2 スピン系のスペクトル. 帰属は  $0 > \omega_A > \omega_B$ ,  $J > 0$  の場合.(a)  $|J/(\omega_A - \omega_B)| = 1.5$ , (b) 0.75, (c) 0.3

$A_2$  スピン系では全スピン量子数が 1 の三重項状態と 0 の一重項状態に分類でき, 三重

項状態は全スピンのz成分が 1, 0, -1 に対応する  $|1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$ ,  $|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$ ,

$|4\rangle = |\beta\beta\rangle$  の状態, 一重項状態は全スピンのz成分が 0 に対応する

$|3'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$  の状態からなる.  $|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$  と

$|3'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$  の2つの状態は, いずれも  $|\alpha\beta\rangle$  状態と  $|\beta\alpha\rangle$  状態が等しい

割合で混ざり合う.  $\theta = \pi/4$  なので一重項状態の  $|3'\rangle$  と三重項状態間の遷移確率は 0 となる. これは全スピン量子数の異なる状態間 (波動関数の対称性が異なる状態間) の遷移は許されないという形で一般化される.

#### 7.4 AMX 3 スピン系

同種核スピン 1/2 の 3 スピン系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= -\hbar\gamma B_0 \{ (1-\delta_A)I_{Az} + (1-\delta_M)I_{Mz} + (1-\delta_X)I_{Xz} \} \\ &+ \hbar \{ J_{AM} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_M + J_{MX} \mathbf{I}_M \cdot \mathbf{I}_X + J_{XA} \mathbf{I}_X \cdot \mathbf{I}_A \} \\ &= \hbar(\omega_A I_{Az} + \omega_M I_{Mz} + \omega_X I_{Xz} + J_{AM} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_M + J_{MX} \mathbf{I}_M \cdot \mathbf{I}_X + J_{XA} \mathbf{I}_X \cdot \mathbf{I}_A) \end{aligned} \quad (7.4.1a)$$

ここで,

$$\omega_A = -\gamma B_0(1-\delta_A), \quad \omega_M = -\gamma B_0(1-\delta_M), \quad \omega_X = -\gamma B_0(1-\delta_X) \quad (7.4.1b)$$

である.

スピン系が弱く結合した AMX 系の場合には, 8 個の基本積関数が固有関数となり, エネルギーの固有値はハミルトニアンの行列の対角要素である. 各状態のエネルギーを表 7.3 に示す. 表 7.4 には遷移のエネルギーを示す. 12 本の共鳴線が観測される. 図 7.5 にエネルギー準位と遷移を示す. 図 7.6 は 600MHz で測定した 2,3 ジブプロプロピオン酸のスペクトルである. 図 7.7 は分裂の様子を模式的に示したものである.

強く結合した ABC 系では AMX の 12 本より多い 15 本の共鳴線が期待される. これらの中に 3 つのスピンすべてが関与する  $\alpha\beta\alpha \leftrightarrow \beta\alpha\beta$  等の遷移が含まれる. このような遷移を複合遷移 (combination transition), その共鳴線を複合線 (combination line) と呼ぶ.

## 7.5 ABX 3スピン系

ABC 3スピン系のスペクトルを、数式として閉じた形に表すことは難しいので、逐次近似法により、コンピュータで解析する。ここでは特別な場合として、ABX 3スピ

表 7.3 AMX 系の固有関数，全量子数とエネルギー

固有関数	全量子数の z 成分	エネルギー (角周波数を単位)
$\alpha\alpha\alpha$	3/2	$(\omega_A + \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} + J_{MX} + J_{XA})$
$\alpha\alpha\beta$	1/2	$(\omega_A + \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} - J_{MX} - J_{XA})$
$\alpha\beta\alpha$	1/2	$(\omega_A - \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} - J_{MX} + J_{XA})$
$\beta\alpha\alpha$	1/2	$(-\omega_A + \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} + J_{MX} - J_{XA})$
$\alpha\beta\beta$	-1/2	$(\omega_A - \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} + J_{MX} - J_{XA})$
$\beta\alpha\beta$	-1/2	$(-\omega_A + \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(-J_{AM} - J_{MX} + J_{XA})$
$\beta\beta\alpha$	-1/2	$(-\omega_A - \omega_M + \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} - J_{MX} - J_{XA})$
$\beta\beta\beta$	-3/2	$(-\omega_A - \omega_M - \omega_X)/2 + (1/4)(J_{AM} + J_{MX} + J_{XA})$

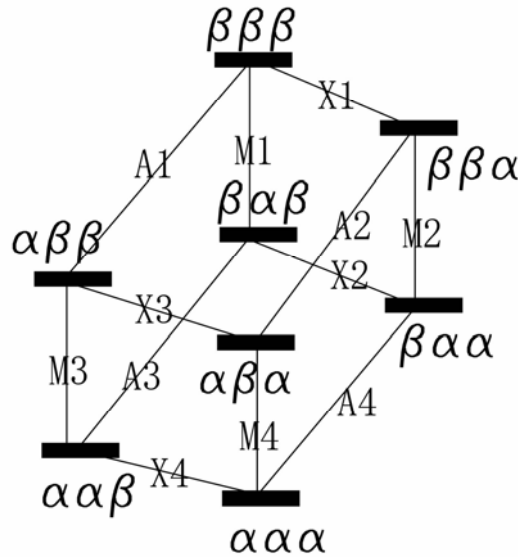


図 7.5 AMX 3スピン系のエネルギー準位，固有関数と遷移





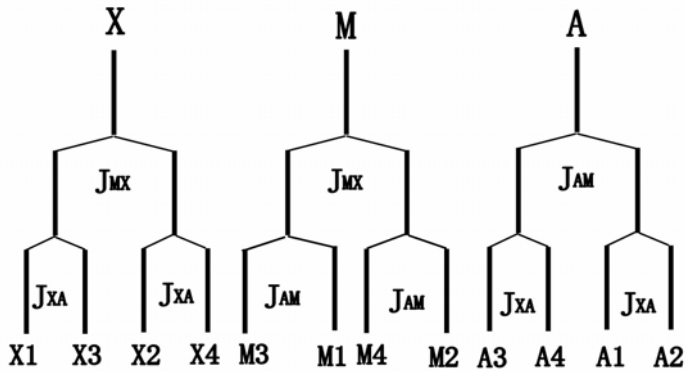


図 7.7 弱く結合したAMX 3 スピン系スペクトルの分裂の様子.  $|J_{MX}|, |J_{AM}| > |J_{XA}|$  で,  $J_{XA}, J_{MX}$  が正,  $J_{AM}$  が負の場合を示す

表 7.5 ABX 3 スピン系の固有関数、全量子数のz成分 ( $I_z$ ) とエネルギー

No	固有関数	$I_z$	エネルギー (角周波数を単位)
1	$\alpha\alpha\alpha$	3/2	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B + \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$
2	$\alpha\alpha\beta$	1/2	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B - \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
3	$\cos \phi_+ (\alpha\beta\alpha) + \sin \phi_+ (\beta\alpha\alpha)$	1/2	$\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} + D_+$
4	$\cos \phi_+ (\beta\alpha\alpha) - \sin \phi_+ (\alpha\beta\alpha)$	1/2	$\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} - D_+$
5	$\cos \phi_- (\alpha\beta\beta) + \sin \phi_- (\beta\alpha\beta)$	-1/2	$-\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} + D_-$
6	$\cos \phi_- (\beta\alpha\beta) - \sin \phi_- (\alpha\beta\beta)$	-1/2	$-\frac{1}{2}\omega_X - \frac{J_{AB}}{4} - D_-$
7	$\beta\beta\alpha$	-1/2	$\frac{1}{2}(-\omega_A - \omega_B + \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
8	$\beta\beta\beta$	-3/2	$\frac{1}{2}(-\omega_A - \omega_B - \omega_X) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$

$$D_{\pm} \cos 2\phi_{\pm} = \frac{1}{2}\Delta\omega \pm \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}) \quad , \quad D_{\pm} \sin 2\phi_{\pm} = \frac{1}{2}J_{AB} \quad , \quad D_{\pm} \geq 0, \quad 0 < \phi_{\pm} < \pi \quad ,$$

$$\Delta\omega = \omega_A - \omega_B$$

表 7.6 ABX 3 スピン系の遷移の周波数と相対強度

番号	遷移	核	遷移周波数	相対強度
1	8 ↔ 6	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_-$	$1 - \sin 2\phi_-$
2	7 ↔ 4	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_+$	$1 - \sin 2\phi_+$
3	5 ↔ 2	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 + \sin 2\phi_-$
4	3 ↔ 1	B	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$1 + \sin 2\phi_+$
5	8 ↔ 5	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_-$	$1 + \sin 2\phi_-$
6	7 ↔ 3	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_+$	$1 + \sin 2\phi_+$
7	6 ↔ 2	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$1 - \sin 2\phi_-$
8	4 ↔ 1	A	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$1 - \sin 2\phi_+$
9	8 ↔ 7	X	$\omega_X - \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
10	5 ↔ 3	X	$\omega_X + D_+ - D_-$	$\cos^2(\phi_+ - \phi_-)$
11	6 ↔ 4	X	$\omega_X - D_+ + D_-$	$\cos^2(\phi_+ - \phi_-)$
12	2 ↔ 1	X	$\omega_X + \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
13	7 ↔ 2	c.	$\omega_A + \omega_B - \omega_X$	0
14	5 ↔ 4	c.	$\omega_X - D_+ - D_-$	$\sin^2(\phi_+ - \phi_-)$
15	6 ↔ 3	c.	$\omega_X + D_+ + D_-$	$\sin^2(\phi_+ - \phi_-)$

c.は複合遷移を表す，他の記号は表 7.5 と同じ

ン系を考える．この場合， $\left| \frac{J_{AB}}{\omega_A - \omega_B} \right| \approx 1$ ，および， $\left| \frac{J_{AX}}{\omega_A - \omega_X} \right| \leq 0.1$  かつ

$\left| \frac{J_{BX}}{\omega_B - \omega_X} \right| \leq 0.1$  である．強い結合で結ばれた 2 つの  $^1\text{H}$  と，それらに結合する  $^{13}\text{C}$  からなる 3 スピン系が相当する．

表 7.5 に ABX 系の固有関数とエネルギーを示す．AB 2 つのスピン間で状態の混合が起こる．表 7.6 には ABX 3 スピン系の遷移の周波数と相対強度を示す．遷移核の欄には，極限として AB 2 スピンが弱い結合になった場合に遷移する核を示す．3 本の複合線のうち 1 本が強度 0 で，共鳴線は 14 本になる．2 本の複合線は X 共鳴の周りに出

現する. 図 7.8 に ABX 3 スピン系スペクトルの模式図を示す. 上はスペクトルの AB 核共鳴部分, 下は X 核共鳴部分である. AB 部分は 1, 3, 5, 7 の双二重線と 2, 4, 6, 8 の双二重線が重なって現れる. X 部分の 14, 15 は複合線である.

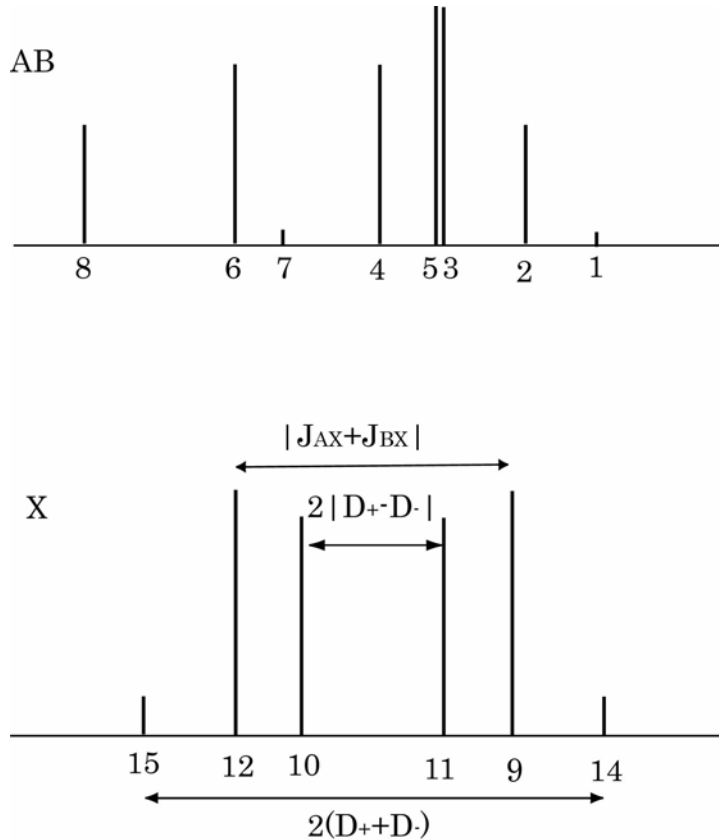


図 7.8 ABX 3 スピン系スペクトルの模式図. 上はスペクトルの AB 部分, 下は X 部分. 表 7.5 の記号を用いた.  $\Delta\omega/2\pi = 5\text{Hz}$ ,  $J_{AB}/2\pi = 5\text{Hz}$ ,  $J_{AX}/2\pi = 8\text{Hz}$ ,  $J_{BX}/2\pi = 1\text{Hz}$  として計算した

## 7.6 等価なスピン群

同じ化学シフトを持つ  $n_A$  個のスピン集団 A を考える. 集団内の個々のスピン間に  $J$  結合があっても, このスピン群はただ 1 本の共鳴線を与え,  $J$  には無関係であることを示そう. ハミルトニアン

$$H = H_0 + H_1 = \omega \sum_{i=1}^p I_{iz} + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j \quad (7.6.1)$$

の固有関数を  $\phi_n$  とし, 固有値を

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \quad (7.6.2)$$

とする.  $\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$  と  $\sum_k I_{kx}$  の積の行列要素は

$$\langle \phi_n | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle = \langle \phi_n | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) | \phi_n \rangle \langle \phi_n | (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle$$

$\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$  と  $\sum_k I_{kx}$  は交換するので

$$\langle \phi_n | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle = \langle \phi_n | (\sum_k I_{kx}) | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | (\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) | \phi_{n'} \rangle$$

状態  $n$  と  $n'$  の間の遷移確率が 0 でないとする、

$$E_n^{(1)} = E_{n'}^{(1)} \quad (7.6.3)$$

となるので、2つのエネルギー準位の差は  $J$  相互作用に依存しない。

次に、スピン群 A の固有関数を考える。全スピン角運動量は

$$\mathbf{I}_A = \sum_i \mathbf{I}_i$$

その  $z$  成分を

$$I_{Az} = \sum_i I_{iz}$$

とする。  $\mathbf{I}_A^2$  は  $I_{Az}$  ととも、また、  $\sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$  ととも交換するので、固有関数として  $\mathbf{I}_A^2$  およ

び  $I_{Az}$  の両方を対角化するものを選ぶ。

例としてスピン 1/2 の  $A_2$  2 スピン系をとると、基本積関数  $|\alpha\alpha\rangle$  および  $|\beta\beta\rangle$  は

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 |\alpha\alpha\rangle = 1(1+1) |\alpha\alpha\rangle$$

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 |\beta\beta\rangle = 1(1+1) |\beta\beta\rangle$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) |\alpha\alpha\rangle = 1 |\alpha\alpha\rangle$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) |\beta\beta\rangle = -1 |\beta\beta\rangle$$

であるから、ともに全スピン量子数 1 の  $(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2$  および  $(I_{1z} + I_{2z})$  の固有関数である。

しかし、  $|\alpha\beta\rangle$  および  $|\beta\alpha\rangle$  は  $(I_{1z} + I_{2z})$  の固有関数ではあるが、  $(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2$  の固有関数にならない。両者の固有関数は 7.3 で述べた

$$|2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$$

$$|3'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$$

で,

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) = 2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$$

$$(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) = 0 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle) = 0 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$$

$$(I_{1z} + I_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle) = 0 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$$

であるから,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$  は全スピンの 1 の, また,  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$  は全スピンの 0 の,  $\mathbf{I}_A^2$  および  $I_{Az}$  の固有関数である.

スピン 1/2 の 3 個の等価なスピンからなる系については, 2 スピン系の全スピンの 1 と 0 があるので, スピン 1 に 1/2 を加えると, 3 スピンの全スピンとして 3/2 と 1/2 がえられ, スピン 0 にスピン 1/2 を加えると, 3 スピン系の全スピンとして 1/2 がえられる. したがって, 3 スピン系の場合, 全スピンの 3/2 の状態が 1 つと, 全スピンの 1/2 の状態が 2 つ出現する.

スピン 1/2 の  $n_A$  個の等価なスピンからなるスピン群について, 全スピン角運動量  $\mathbf{I}_A$  は, 角運動量の合成より,  $n_A$  が偶数のとき

$$I_A = \frac{n_A}{2}, \frac{n_A}{2} - 1, \dots, 0 \quad (7.6.4a)$$

あるいは,  $n_A$  が奇数のとき

$$I_A = \frac{n_A}{2}, \frac{n_A}{2} - 1, \dots, \frac{1}{2} \quad (7.6.4b)$$

の値をとる.  $\mathbf{I}_A^2$  の固有値は  $I_A(I_A+1)$  で, その固有状態の個数は

$$g_{IT} = \frac{n_A!(2I_A+1)}{(\frac{n_A}{2}+I_A+1)!(\frac{n_A}{2}-I_A)!} \quad (7.6.5)$$

であることが示される.

## 7.7 摂動法

それぞれ等価な2つのスピン群AとBを考える.  $I_A, I_B$ をそれぞれA群, B群の全スピントとするとゼーマンハミルトニアンは

$$H_0 = \hbar(\omega_A I_{Az} + \omega_B I_{Bz}) \quad (7.7.1)$$

である. 等価なスピン群内のJ結合はスペクトルに現れないので0とし, A, Bスピン群間の結合定数を $J_{AB}$ で表すと, 相互作用は

$$H' = J_{AB} \{I_{Az} I_{Bz} + \frac{1}{2}(I_A^+ I_B + I_A^- I_B^+)\} \quad (7.7.2)$$

と表すことができる. この相互作用を小さな摂動として, 通常の摂動法を適用する.

0次の波動関数として

$$\psi_0 = |I_A, m_A, I_B, m_B\rangle \quad (7.7.3)$$

をとる. この状態の0次のエネルギーは

$$E^{(0)}(I_A, m_A, I_B, m_B) = \hbar(\omega_A m_A + \omega_B m_B)$$

である. 1次のエネルギー補正は

$$E^{(1)} = \hbar J_{AB} m_A m_B$$

また, 2次のエネルギー補正は

$$E^{(2)} = \frac{\hbar}{2} \frac{J_{AB}^2}{\omega_A - \omega_B} \{m_A [I_B(I_B + 1) - m_B^2] - m_B [I_A(I_A + 1) - m_A^2]\}$$

となり, 2次摂動までの近似でエネルギーは

$$E = \hbar(\omega_A m_A + \omega_B m_B + J_{AB} m_A m_B + \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\omega_A - \omega_B} \{m_A [I_B(I_B + 1) - m_B^2] - m_A [I_B(I_B + 1) - m_B^2]\}) \quad (7.7.4)$$

となる. 遷移は $I_A, I_B$ が不変な状態間でのみ許され,  $E(I_A, m_A, I_B, m_B)$ と $E(I_A, m_A - 1, I_B, m_B)$ の間の遷移は

$$\omega = \omega_A + J_{AB} m_B + \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\omega_A - \omega_B} \{F_B(F_B + 1) - m_B(m_B + 1) + 2m_A m_B\} \quad (7.7.5)$$

である. その遷移の相対強度は

$$(I_A - m_A + 1)(I_A + m_A) \left(1 - 2 \frac{J_{AB} m_B}{\omega_A - \omega_B}\right) \quad (7.7.6)$$

となる.

$|J_{AB}| \ll |\omega_A - \omega_B|$  の場合には, (7.7.5) の第 3 項は無視でき, 1 次摂動で充分である. A 共鳴は  $2I_B+1$  本に分裂し, その強度は 2 項分布に従う.

## 文献

- 1) J. A. Pople, W. G. Schneider, and H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill, New York, 1959.
- 2) J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- 3) R. J. Abraham, "The Analysis of High Resolution NMR Spectra", Elsevier, Amsterdam, 1971.