

## 1. はじめに

NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴) は化学・物理・生物学・医学等の広い分野で使われている。またフーリエ変換 NMR 法の原理は、他の分光法で時間領域の実験に応用されるようになった。この課題ではフーリエ変換 NMR 法の原理を学ぶとともに、緩和時間と分子運動の関係、試料の磁化率の効果、化学交換のスペクトルに及ぼす影響等について調べる。課題の(1-5)を行うこと。4 節と課題(6,7)で説明する 2 次元 NMR は授業では行わない。後で自習する時に参考にして欲しい。本テキストは数式が多い。だがいずれも高校数学レベルの行列や微分方程式ばかりである。自分の手を動かし実験をしながら、計算問題を解き、自分のデータと比較してみると式の意味がはっきりしてくるであろう。

## 2. フーリエ変換 NMR 法の原理

### 2.1 Bloch 方程式

原子核は素粒子のスピンと軌道運動量に由来する微小な磁気双極子モーメントをもっている。この磁気モーメント  $M$  は磁場  $B$  の中で  $M \times B$  の大きさのトルクを受け回転する。ここで  $a \times b$  はふたつのベクトル  $a$  と  $b$  との外積である。(文献[16]を参照。)  $M$  の時間依存性は次の Bloch 方程式で記述される。

$$\frac{d}{dt} M = M \times (\gamma B) = \gamma \begin{bmatrix} M_y B_z - M_z B_y \\ M_z B_x - M_x B_z \\ M_x B_y - M_y B_x \end{bmatrix} \quad (1)$$

ここで  $\gamma$  は磁気回転比と呼ばれる定数で原子核の種類等で決まっている。(1)式は磁場中で電荷  $q$  の運動方程式

$$\frac{d}{dt} p = qv \times B \quad (2)$$

と、原子核内部の電荷分布が静磁場によって変化しないという仮定から導かれる。(演習問題 3 と文献[1,2]を参照。) 電気双極子がクーロン・ポテンシャルの展開から得られるように、磁気モーメント  $M$  はベクトル・ポテンシャルの展開で定義される。(演習問題 4) その定義から  $M$  と角運動量に比例関係が出てくる。その比例定数  $\gamma$  は原子核物理学では原子核の内部構造に関する重要な量なのである。質量  $M$  の球の中に一様に電荷が分布している場合は  $\gamma = q/2M$  となる。第 2 次大戦前 Rabi は陽子の  $\gamma$  を測定するために原子線を使った磁気共鳴の実験を行った。大戦後、Bloch と Purcell が独立に、液体や固体試料で核磁気共鳴の信号の検出に成功した。これが NMR の研究のはじまりである。

### 2.2 静磁場のもとでの Bloch 方程式の解

z 軸方向から大きさ  $B_0$  の静磁場を加えた場合を考えよう。(1)式に

$B_0 = (0 \ 0 \ B_0)$  を代入し、下の式で定義される複素磁気モーメントを使って運動方程式を書き下し、解いてやる。(演習問題 1(a) )

$$S_+(t) \equiv M_x(t) + iM_y(t) = [M_x(0) + iM_y(0)] \exp(-i\gamma B_0 t) \quad (3)$$

(3)式の解が得られ、実部と虚部を書き下せば、 $M$  が  $\omega_0 = -\gamma B_0$  の角周波数で (Larmor 周波数と呼ぶ。) z 軸まわりに回転することがわかる。原子核は電子に取り囲まれているため、化学的な環境が違くと核磁気モーメントの感じる磁場が微妙に異なる。静磁場のもとで電子は式(2)のローレンツ力で加速されて、磁場に比例した大きさの渦電流を作っている。 価電子の状態によってこの渦電流の大きさや位置が左右されるため、それが核の位置に作る局所磁場の大きさも核によって少しずつ異なる。ある k 番目の核の Larmor 周波数は

$$\omega_0^k = \omega_0 (1 + \delta_k) \quad (4)$$

と表される。ここで  $\delta_k$  は化学シフトと呼ばれる量で ppm =  $10^{-6}$  の単位で表現される。パルス法 NMR では磁気モーメント  $M$  の回転運動を観測する。信号は通常、異なる周波数 (化学シフト) で回転している成分の和となる。それぞれの周波数成分に分けるために信号のフーリエ変換を行っている。 熱平衡状態では  $M$  は静磁場に平行な z 方向を向いて静止しているため、回転運動を観測するにはまず  $M$  を x y 平面に倒さないといけない。これには次の節で説明するように静磁場のほかに  $\omega_{rf} \approx \omega_0$  の周波数で z 軸まわりに回転するラジオ波磁場、

$$B_1 = (B_1 \cos \omega_{rf} t \ B_1 \sin \omega_{rf} t \ 0) \quad (5)$$

をある短い時間加える。

### 2.3 静磁場 $B_0$ および回転磁場 $B_1$ のもとでの Bloch 方程式の解 ( $\omega_{rf} \approx \omega_0$ )

(1)式で座標系を  $\omega_{rf}$  で z 軸まわりに回転する座標系 (XY z) に変換する。回転座標系から見た磁化の成分は次式で与えられる。

$$\begin{bmatrix} M_x(t) \\ M_y(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \omega_{rf} t & \sin \omega_{rf} t \\ -\sin \omega_{rf} t & \cos \omega_{rf} t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_x(t) \\ M_y(t) \end{bmatrix} \quad (6)$$

上の変換を(5)式に適用すると回転磁場は X 方向に静止している。回転系に変換した影響は z 方向の磁場にも現れる。前節で示したように静磁場のもとで、磁化は xyz 系では  $\omega_0$  の角周波数で回転するのであるから、XYZ 系では  $\omega_0 - \omega_{rf}$  の角

周波数で回転しているはずである。したがって回転系では z 方向の磁場の大きさは  $(\omega_0 - \omega_{rf})/\gamma$  となってい

るはずである。これを確かめるには(1)式を(6)式を用いて XYZ 座標系の各成分に変換し、

$$dM^{XYZ}/dt = \gamma M^{XYZ} \times B_{\text{eff}}$$

に変形し、係数  $B_{\text{eff}}$  の値が

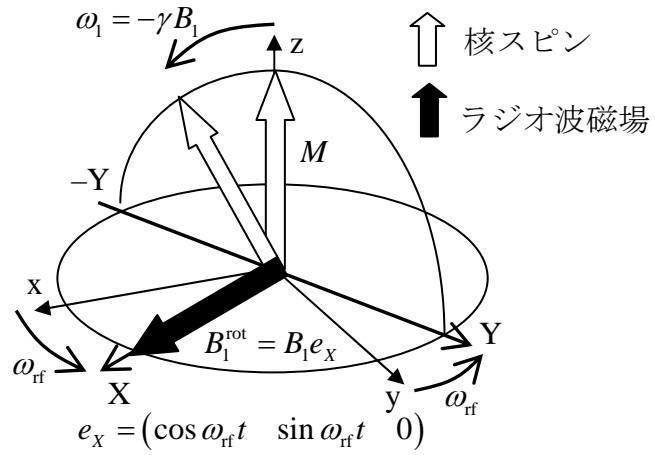


図 1 回転ラジオ波磁場による核スピンの運動

どうなるかを調べればよい。回転系での磁気モーメント  $M^{XYZ} = [M_x, M_y, M_z]$  は

静止した有効磁場  $B_{\text{eff}} = (B_1 \ 0 \ (\omega_0 - \omega_{rf})/\gamma)$  のまわりに回転することになる。

(演習問題 1 (b))  $\omega_{rf} \approx \omega_0$  の条件下では有効磁場の z 成分は X 成分に比べて無視できて、 $M$  は X 軸のまわりに周波数  $\omega_1 = -\gamma B_1$  で回転する。(図 1 参照。)

実際の装置では図 2 の様に単一のコイルに高周波交流電流を流して

$B_1 = (2B_1 \cos \omega_{rf} t \ 0 \ 0)$  の振動磁場を発生させている。振動磁場は  $\omega_{rf}$  と  $-\omega_{rf}$  で回

転する磁場に分けて考えることができ、後者の影響

は無視出来るので  $B_1$  の振

幅を持つ回転磁場を加えたのと同じ結果になる。

$\tau = (\pi/2\omega_1)$  の時間だけラ

ジオ波パルスを照射すると  $M$  は XY 平面内の  $B_1$  に

垂直な方向(-Y 方向)を向

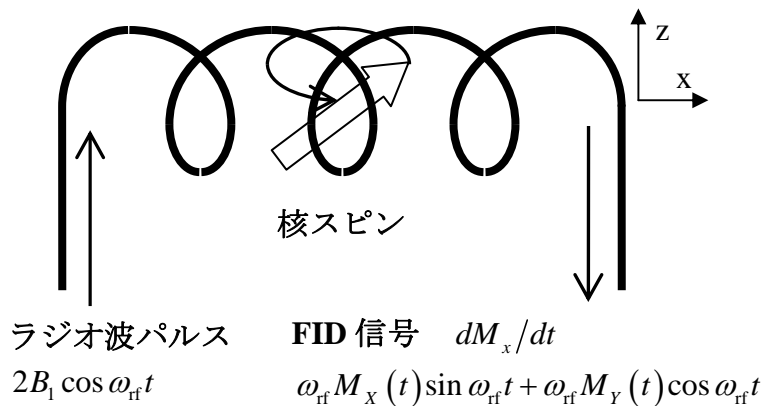


図 2 ラジオ波パルスと FID 信号

く。このような長さのラジオ波パルスを  $90^\circ$  X パルスと呼ぶ。また振動磁場の位相を  $90$  度進めて、 $B_1 = (2B_1 \cos(\omega_{rf}t + \pi/2) \ 0 \ 0)$  としてやると Y 方向の回転磁場を作ることも可能である。(正負の方向に回転する成分に分けて考えよ。) このようにして任意の軸のまわりに磁化を回転させることが可能である。

## 2.4 信号の検出

$90$  度パルスで  $xy$  平面内に倒された磁気モーメント  $M$  は  $z$  軸のまわりに回転運動を行い、ファラデーの誘導法則に基づいてコイルに  $dM_x/dt$  に比例した起電力を生ずる。(演習問題 5) この信号はラジオ波を照射していない状態で核磁気モーメントが自由に (静磁場のトルクのみを受け) 歳差運動することによって由来しているので Free Induction Decay (FID) と呼ばれる。FID 信号には図 2 に示すようにラジオ波パルスと同位相の成分と  $90$  度位相のずれた成分がある。これらは回転座標系で見た磁化の  $XY$  成分に当たる。交流回路で電位と電流の位相関係がエネルギーの吸収の有無に関係しているのを思い出して欲しい。ここでは  $B_x(t)$  と  $M_x(t)$  の位相関係が吸収か分散かを決定している。

磁化の回転の向きについての情報を得るためには磁気モーメントの 2 成分  $M_x$  と  $M_y$  を独立に測定しなければならない。それを行うのが図 3 に示す位相敏感検波の装置である。

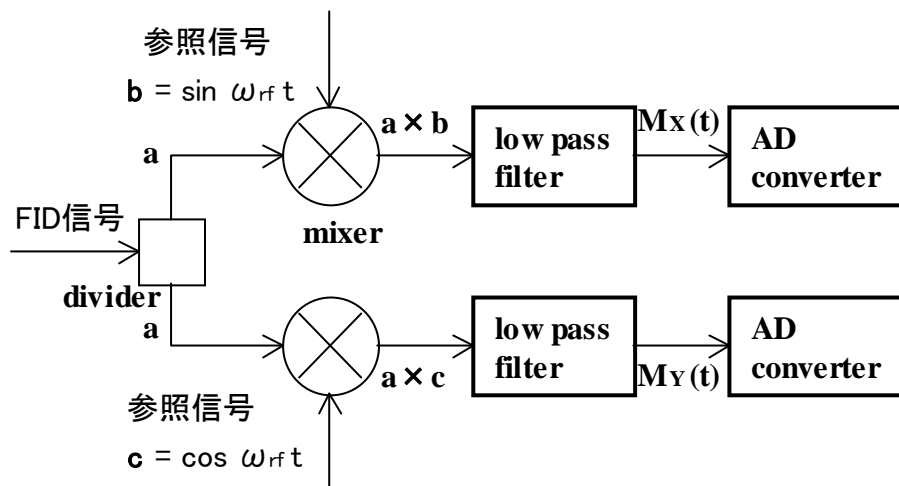


図3 位相敏感検波

まず FID 信号を分配器 (divider) で 2 つに分けミキサ (mixer) でラジオ波パルスと同位相あるいは  $90$  度位相の違った参考信号とかけあわせる。(mixer はダイ

オードなどの非線型素子を用い2つの入力信号を掛け合わせて出力する様になっている。) 低周波フィルターを通すと  $2\omega_{\text{rf}}$  の角周波数で振動する信号は積分されゼロとなり、回転系での磁気モーメントに対応する  $M_x(t)$  および  $M_y(t)$  が得られる。これらをコンピューターで処理するために AD コンバーター (変換器) でデジタル信号に変換している。

## 2.5 フーリエ変換

上の様にして得られた FID 信号を複素数  $M_x + iM_y$  で表現する。通常 FID は時定数  $T_2$  で減衰することを考慮すると(3)式の代わりに

$$S_+(t) = [M_x(0) + iM_y(0)] \exp(i\Delta\omega_0 t - t/T_2) \quad (7)$$

となる。ただし  $\Delta\omega_0 = \omega_0 - \omega_{\text{rf}}$  は回転系での Larmor 周波数である。この FID を時刻 0 から  $\infty$  までフーリエ積分を行い、実部を計算するとスペクトルが得られる。(演習問題 2)

$$I(\omega) = \text{Re} \left\{ \int_0^{\infty} dt S_+(t) e^{-i\omega t} \right\} = \text{Re} [FT \{ S_+(t) \}] = M_x(0) \chi''(\omega) + M_{-y}(0) \chi'(\omega) \quad (8)$$

フーリエ変換の演算を  $FT \{ \}$  で表した。ここで  $\chi'(\omega)$  と  $\chi''(\omega)$  は分散 ( $d$ ) と吸収 ( $a$ ) という量で次式で与えられる。

$$\chi'(\omega) = \frac{(\Delta\omega_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\Delta\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \equiv d(\Delta\omega_0 - \omega) \quad (9a)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{T_2}{1 + (\Delta\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \equiv a(\Delta\omega_0 - \omega) \quad (9b)$$

(8)式から Y 方向の  $90^\circ$  パルスで初期磁化  $M_x(0)$  を作って  $S_+(t) \equiv M_x(t) + iM_y(t)$  を観測すると吸収が得られ、X 方向の  $90^\circ$  パルスで励起した時には分散が観測されることになる。これは複素交流磁化率の定義  $M = \chi H = (\chi' - i\chi'') H_0 e^{i\omega_{\text{rf}} t}$  と一致する。ラジオ波磁場に対し同じ位相を持つ磁化の成分が  $\chi'$  を与え、 $-90^\circ$  の位相を持つ成分が  $\chi''$  を与えている。また図 3 で2つの参照信号の位相を  $\psi$  だけ同時に変えると FID に  $e^{i\psi}$  の因子を掛けたのと同じとなる。

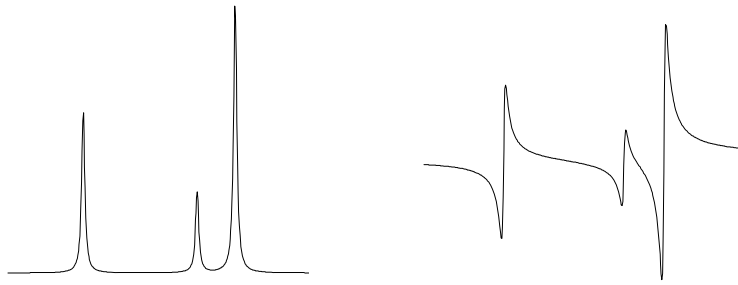


図4 吸収スペクトル  $\chi''(\omega)$  および分散スペクトル  $\chi'(\omega)$

### 3. フーリエ変換NMRの実際

#### 3.1 位相補正

上の説明ではラジオ波パルスと位相敏感検波に使用する参照信号が同位相あるいは90度異なる位相を持つと仮定した。通常は途中の増幅器、配線の長さ等でラジオ波の位相が変わってしまうので、パルスと参照信号の相対位相  $\phi$  は装置に依存した値をとる。このようにして得られた FID 信号は

$$S_+(t) = \sum_k I_k \exp[i(\Delta\omega_0^k t - \phi) - t/T_2^k] \quad (10)$$

となる。ただし  $I_k$  は  $k$  番目の信号の強度、 $\Delta\omega_0^k$  は  $k$  番目の核の Larmor 周波数とラジオ波周波数の差、 $T_2^k$  は  $k$  番目の信号の横緩和時間である。これを(8)式に代入してフーリエ変換すると  $\exp(-i\phi)$  の因子があるため吸収と分散が混ざってくる。そのため NMR 装置ではスペクトルを見ながら(8)式の積分の実部と虚部を足しあわせて吸収スペクトルを取り出している。これが 0 次の位相合わせ である。またラジオ波パルスは実際は有限時間でゼロとなるため、パルスの直後には FID の観測ができない。そこで通常ある程度時間が経ってから観測をはじめると。この時間を **dead time** ( $t_{\text{dead}}$ ) と読んでいる。この影響により(10)式の各項に  $\exp(i\Delta\omega_0^k t_{\text{dead}})$  の位相因子がかかるようになる。これを補正するためにスペクトルを見ながら周波数に線形なある量だけ位相補正をする。これを 1 次の位相補正 という。

#### 3.2 AD 変換に由来するエラー

フーリエ変換をコンピューターで行うためにはアナログ信号をデジタル信号に変える必要がある。この目的で使用されているのが AD 変換器である。AD 変換器ではある時間間隔  $\Delta t$  おきに、入力電圧信号を内部基準電圧と比較し、整数値に変換し、コンピューターに転送する。コンピューターは有限個  $N$  のデータ（時刻  $\Delta t$  から  $N\Delta t$  まで）を取り込み、(10)式の代わりに

$$I(\omega) = \text{Re} \left\{ \sum_{k=1}^N S_+(k\Delta t) \exp(-i\omega k\Delta t) \right\} \quad (11)$$

の離散的フーリエ変換を行う。このために次の3つのエラーが起きる。

①  $1/\Delta t$  の整数倍離れた周波数は区別できない。

図5の左では周波数  $\nu = 1/\Delta t$  で振動する波形を  $\Delta t$  の間隔でサンプリングすると  $\nu = 0$  の信号のように見えてしまうことがわかる。通常フーリエ変換NMR装置では  $-1/2\Delta t < \nu < 1/2\Delta t$  の周波数範囲が表示されている。(MY60FT では ACCUM 画面で FREQU というパラメーターが  $(1/\Delta t)$  の周波数にあたる。) もし信号の一部がこの範囲を出ると  $\nu \pm n/\Delta t$  の位置に偽の信号が現れる。これをスペクトルの折り返しと呼ぶ。折り返しの信号は filter のために通常ゆがんでいる場合が多い。信号の出る領域が不明なサンプルを最初に測るときはスペクトル領域をなるべく大きく取っておく。

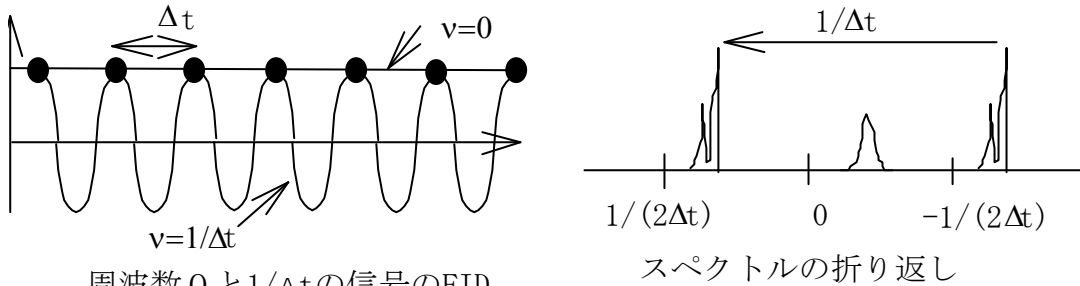


図5 スペクトルの折り返し

②  $N$  が有限であることに由来するエラー。

たとえば指数関数の FID を有限個の  $N$  に対してフーリエ変換すると(11)式の積分の上限の値を無視することができない。

$$\exp(-t/T_2) \xrightarrow{FT} \frac{T_2}{1 + \omega^2 T_2^2} \left\{ [1 - \exp(-N\Delta t/T_2) \cos(\omega N\Delta t)] + \omega T_2 \exp(-N\Delta t/T_2) \sin(\omega N\Delta t) \right\}$$

$N$  が充分大きくなく信号の完全にゼロになる以前にサンプリングが終わっている時 ( $N\Delta t \leq T_2$ )、peak の両側に  $1/N\Delta t$  の周波数で振動する成分が現れる。ウィンドウ関数を掛けるか  $N$  を大きくして  $S_+(N\Delta t) = 0$  となる様にしてやればこの振動は消える。信号に DC オフセットがのっている場合は周波数ゼロにピークがでるがベースライン補正を行うことにより取り除ける。

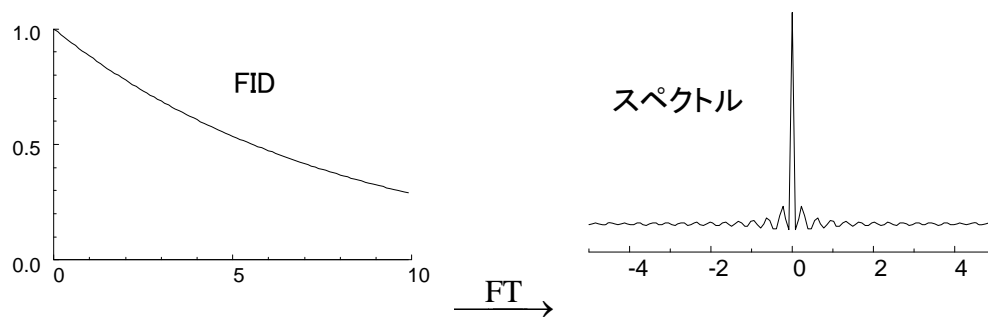


図6 FID データの打ち切りの影響

③ レシーバ・ゲインの設定。

AD 変換器では基準電圧 ( $V_{ref}$ ) を  $2^n$  個に等分し、入力信号の電圧との大小関係を求める。NMR 信号は AD 変換器に入力する前に適当な大きさに増幅する。この増幅率をレシーバ・ゲインと呼ぶ。(MY60FT では ACCUM 画面で RGAIN というパラメーターがこれにあたる。) レシーバ・ゲインが大きすぎると信号が振り切れる。(図7上) 小さすぎると AD 変換の際にビット落ちして信号がなくなってしまう。(図7下) 重水素化溶媒中の溶質の NMR 信号を測定する場合などは溶質の濃度によってレシーバ・ゲインを変える必要がある。

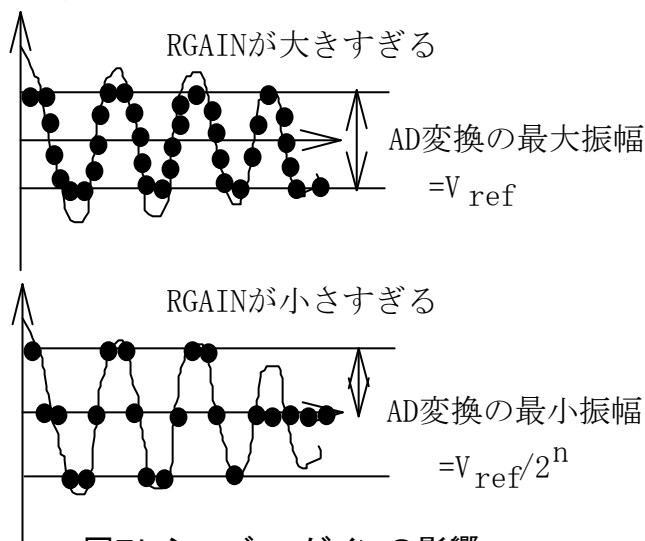


図7レシーバ・ゲインの影響



## 4. 2次元フーリエ変換 NMR の基礎

前の節までは1個のラジオ波パルスを加え、その直後の磁化の時間依存性を測定し、時間領域の信号をフーリエ変換するとスペクトルが得られるということを説明してきた。複数のパルスを加えればパルスの時間間隔が新たなパラメーターとなる。こうして生じた複数の時間パラメーターに対してフーリエ変換したら何が得られるだろうか？この疑問をはじめて公の前で発表したのが Jeener という人でそれを実現したのがノーベル賞学者の Ernst である。現在では2次元以上の多次元 NMR も日常的に測定されようになったが、その基本となったのが2次元 NMR である。2次元 NMR の目的はふたつに分類される。第1は2次元交換 NMR 法で行われている、化学交換等のダイナミクス測定である。

2次元のスペクトルを得るための時間 ( $t_1$  および  $t_2$  時間) の間に交換時間 ( $t_m$ )

と呼ばれる時間を置き、その間に起きるダイナミクスを正確に測定しようというものである。第2は相互作用の分離である。核スピン間には相互作用が働き、1次元のスペクトルを複雑に分裂させる。少し大きな分子では化学シフトとスピン-スピン相互作用が同時に働き、ピークの分離を悪くするとともにピークの帰属を困難にする。2次元 NMR 法を用い、例えば  $t_1$  時間に  $^{13}\text{C}$  核を  $t_2$  時間に  $^1\text{H}$  核を観測する実験を行えば、ピークの分離や帰属が非常に楽になる。展開するとどのスピン間の相互作用が分裂の原因かが判別できる場合がある。また NMR 禁制遷移を、2次元 NMR 法により間接的に測定することも可能である。こうした技術を駆使することにより、1980年代後半にタンパク質等の生体高分子の構造を NMR のみから決定できるようになった。

### 4.1 2次元交換 NMR

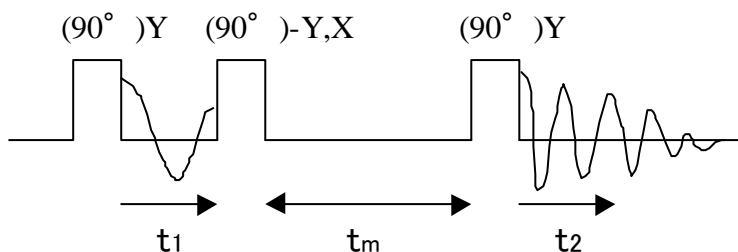


図8 2次元交換NMRのパルス・シーケンス

上の図は2次元交換 NMR に用いられるパルス・シーケンスである。2次元 NMR 法では  $t_1$  時間をゼロから一定時間だけ増加させながら実験を繰り返し、

$t_2$ 時間に通常の1次元のFIDを観測する。そして得られた2次元データを $t_1$ および $t_2$ に対しフーリエ変換する。1次元の実験で磁化の回転の向きを検出するために磁化のXY成分を独立に測定し、それらから複素数のFID信号を作り、フーリエ変換してスペクトルを得た。2次元NMRでも $t_1$ 次元で磁化の回転の向きを決めるには位相の90度異なる二つのデータが必要である。これを得るために2番目のパルスの位相を(回転系で)  $-Y$ あるいは $X$ の方向として、同一の $t_1$ 時間にたいして2回実験を行う。このパルス・シーケンスのもとでの磁化の運動は2で述べたBloch方程式あるいは演習問題10-15で述べる量子力学計算により求めることができる。しかしながら多くのNMR研究者は数式で計算を行なうかわりに紙に磁化ベクトルを矢印で表した図を書き複雑なパルス・プログラムを考えてきた。2で述べた回転系での磁化の運動は図9に要約される。ラジオ波のある場合(a)と、ない場合(b)の磁化の運動である。ここではこれらの図を使って説明する。

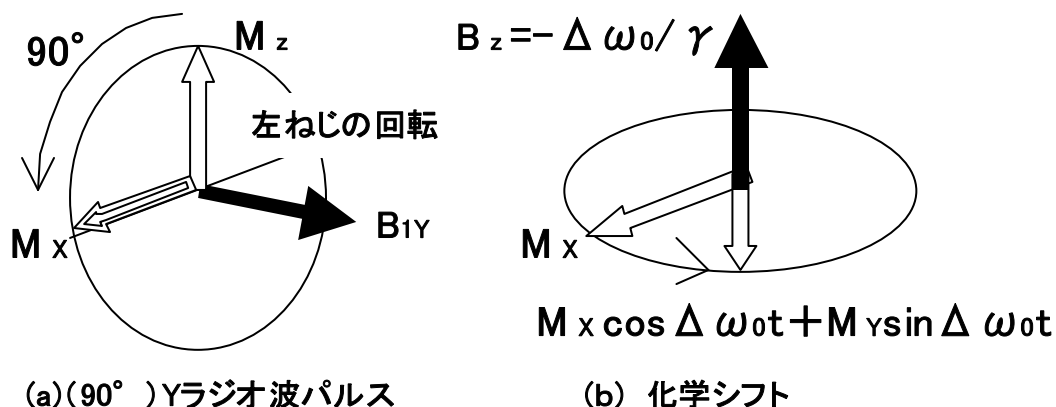


図9 回転系での磁化の運動

図8で最初の90度パルスが加わる以前は、系は熱平衡状態にあり、磁化は静磁場の方向(z軸)に向いている。Y方向の90度パルスよりX方向に磁化は向けられる。図9(a)を見て次の式で表現する。(テキストではスペース節約のため絵を描かない。)

$$M_z \xrightarrow{(90^\circ)_Y} M_x \quad (12)$$

次に来る $t_1$ 時間においてはラジオ波パルスは存在しないから、(b)のように回転系で見た静磁場 $\Delta B_z = -\Delta \omega_0 / \gamma = -(\omega_0 - \omega_H) / \gamma$ によるトルクを受けて歳差運動を行

う。  $t_1$  時間後の磁化は次式で与えられる。

$$M_x \xrightarrow{\text{Chemical Shift}(1)} M_x \cos(\Delta\omega_0^1 t_1) + M_y \sin(\Delta\omega_0^1 t_1) \quad (13)$$

化学シフトの異なる核スピンでは  $\Delta\omega_0$  は異なる。ここでは  $t_1$  時間における化学シフトという意味で  $\Delta\omega_0^1$  と置いた。2 番目のパルスを一 Y 方向から加えた時、磁化は図 9 (a) の逆向きに回転する。

$$\xrightarrow{(90^\circ)_{-Y}} M_z \cos(\Delta\omega_0^1 t_1) + M_y \sin(\Delta\omega_0^1 t_1) \quad (14)$$

混合時間  $t_m$  の間に横磁化  $M_y$  をパルスの位相まわしや磁場勾配パルス等で消し去るようにしてある。例えば図 8 で最初のふたつのパルスの位相を同時に  $180^\circ$  回転させたパルス・シーケンスを用いて別の実験を行う。得られた信号はもとの実験の信号を z 軸まわりに  $90^\circ$  回転させたものになっている。両者を足し合わせると、(14) 式の 2 番目の項が取り除かれる。これが位相まわしの原理である。また混合時間  $t_m$  に磁場勾配パルスを加えれば、試料中で共鳴周波数が分布するため、横磁化は XY 平面上のばらばらの方向をとるようになり、信号が相殺しあってゼロとなる。(測定時間短縮のためには磁場勾配パルスの使用が有効である。)

$$\xrightarrow{t_m} M_z \cos(\Delta\omega_0^1 t_1)$$

z 方向に蓄えられた磁化は  $t_1$  の cosine 関数となっている。最後のパルスで X 方向に倒して歳差運動を観測する。

$$\xrightarrow{(90^\circ)_{-Y}} \cos(\Delta\omega_0^1 t_1) \{ M_x \cos(\Delta\omega_0^2 t_2) + M_y \sin(\Delta\omega_0^2 t_2) \}$$

上の式は  $t_1$  時間と  $t_2$  時間で化学シフトが異なる場合 ( $\Delta\omega_0^1 \neq \Delta\omega_0^2$ ) にも適用できる。  $T_2$  の効果も含めると 2 次元データは

$$S_{\cos}(t_1, t_2) = \cos(\Delta\omega_0^1 t_1) \exp(-t_1/T_2) \exp(i\Delta\omega_0^2 t_2 - t_2/T_2) \quad (15)$$

となる。また 2 番目のパルスを  $(90^\circ)_X$  とすると sine データが得られる。

$$S_{\sin}(t_1, t_2) = \sin(\Delta\omega_0^1 t_1) \exp(-t_1/T_2) \exp(i\Delta\omega_0^2 t_2 - t_2/T_2) \quad (16)$$

(15) および (16) 式を組み合わせて 2 次元フーリエ変換してやると

$(\omega_1, \omega_2) = (\Delta\omega_0^1, \Delta\omega_0^2)$  の位置にピークが現れる。

交換時間  $t_m$  の間に何も変化がない時、 $\Delta\omega_0^1 = \Delta\omega_0^2$  となり 2次元スペクトルは  $\omega_1$  軸および  $\omega_2$  軸の対角線方向にピークを与える。これを対角ピーク (diagonal peak) と呼ぶ。(図 11 参照。) 一方、課題(6)の場合は図 10 で示すように、La と錯体を形成していた EDTA が混合時間  $t_m$  の間に解離して単独の状態に変化する。逆方向の変化も同時に起きている。このような交換反応が起きている時、 $\Delta\omega_0^1 \neq \Delta\omega_0^2$  にピークが現れる。(図 10 の反応に対しては  $(\Delta\omega_0^1, \Delta\omega_0^2) = (\omega_{\text{complex}}, \omega_{\text{free}})$  の位置にピークが現れる。) これをクロス・ピーク (cross-peak) と呼ぶ。クロス・ピークは混合時間  $t_m$  の間に化学シフトの値が変わってしまうことにより生じる。交換 NMR の実験では  $t_1$  時間における核スピンの歳差運動の記憶を z 方向の磁化の値として印を付けておくことにより化学反応 (または分子運動) の経路を検出できる。クロス・ピークの強度はスピン格子緩和が無視できる限り  $t_m$  ともに単調に増大する。この曲線から交換速度を決定できる。

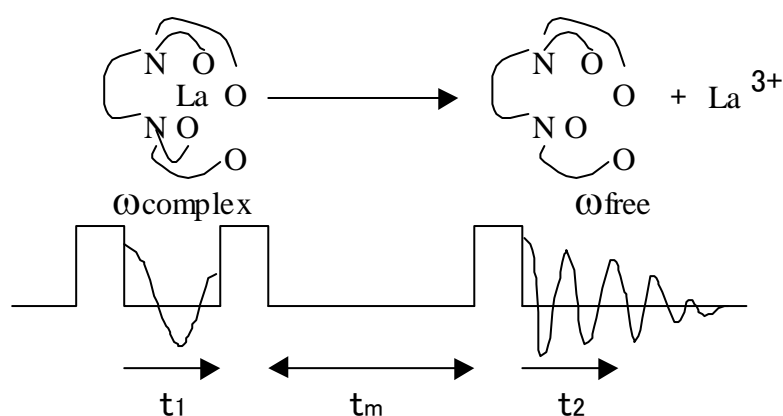


図10  $t_m$ 時間中の化学交換

化学反応とは別の機構で z 方向の磁化が移動する場合もある。核スピン間の磁気双極子相互作用によるスピン拡散や核オーバーハウザー効果 (Nuclear Overhauser Effect: NOE) がこのような磁化の交換を可能にする。前者は分子運動の止まった固体試料でみられる。ふたつのスピンの  $\uparrow\downarrow$  という状態と  $\downarrow\uparrow$  という状態は化学シフトの違いによってわずかなエネルギー差を持っている。ある核スピンは他の核スピンの位置に直接磁氣的相互作用し、微小な磁場を作る。これを磁気双極子相互作用と呼ぶ。固体状態では磁気双極子相互作用の大きさが化学シフトの広がりより通常大きく、ふたつの状態  $\uparrow\downarrow$  と  $\downarrow\uparrow$  の間に遷移 (フ

リップ・フロップ遷移)を引き起こす。このような複数の核スピンの関係した現象を取り扱うには初歩的ではあるが量子力学や電磁気学の知識が必要である。(文献[5, 9-11]参照。)

また NOE は、課題(3)で取り扱うスピン格子緩和と同様に液体状態で見られる。液体状態では分子運動が前述のエネルギー・ミスマッチを埋める熱浴の役割を演じる。液体では、分子のランダムな運動のため磁気双極子相互作用時間変化し平均がゼロとなっている。ふたつの時刻の相関をとるとゼロでない成分が残るのでこれが緩和と呼ばれる現象を引き起こす。前述のリップ・フロップ遷移、あるいは2個のスピンの同時に向きを反転させるフロップ・フロップ遷移が異なる遷移速度で誘起される。このため NOE では分子運動の速さによって異なる符号のクロス・ピークを与える。また NOE の遷移は核間距離の6乗に反比例して起きるため、タンパク質等の比較的硬い構造を持つ高分子の立体構造を決定するのに用いられている。(文献[3] 5章参照。)

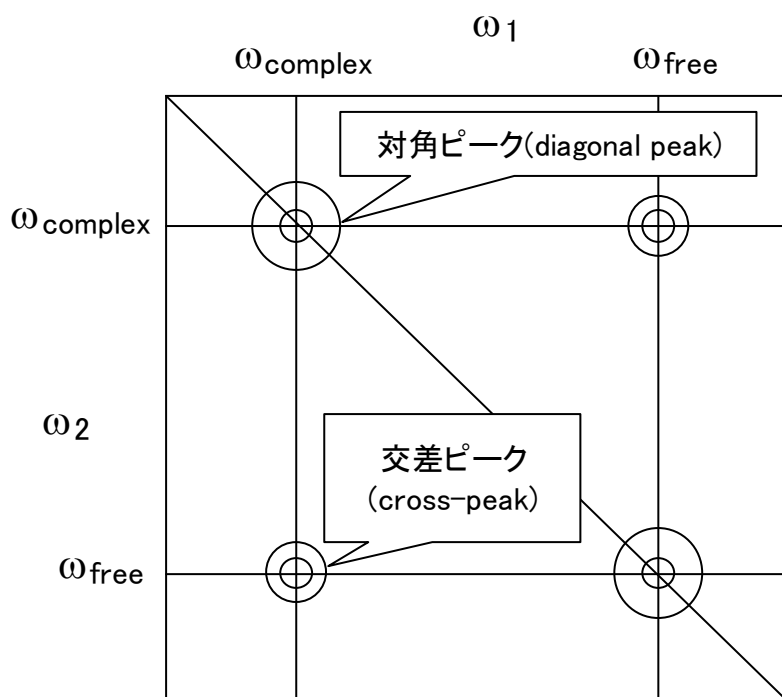


図11 2次元交換NMRスペクトル

#### 4.2 位相敏感 (phase sensitive) モード及び絶対値 (absolute value) モード 2次元スペクトル

位相敏感モードでは(15)式および(16)式のように  $t_1$  時間の関数として cosine 関数および sine 関数で強度が変化するような2つの実験を行う。このよう

にして得た2次元 FID は $t_2$ 時間に関してフーリエ変換し、共通の0次及び1次の位相補正を行うと、すべてのピークの位相を吸収形することができる。得られたスペクトルはピークの強度のみが $t_1$ 時間の関数として変調を受けている。(図12(b)) 虚部のデータ(多くの装置でモニターに表示されているスペクトルは実部のみである。)を消去し、新たに $S_{\cos}(t_1, \omega_2)$ を実部に、 $S_{\sin}(t_1, \omega_2)$ を虚部として $t_1$ に関してフーリエ変換すると2次元の両方向に吸収形を持つスペクトルが得られる。このデータ処理を(8)式の方法で表現すると

$$I_{ps}(\omega_1, \omega_2) = \text{Re} \left[ FT_1 \left\{ \text{Re} \left[ FT_2 \{ S_{\cos}(t_1, t_2) \} \right] + i \text{Re} \left[ FT_2 \{ S_{\sin}(t_1, t_2) \} \right] \right\} \right] \quad (17)$$

$$= a(\Delta\omega_0^1 - \omega_1) a(\Delta\omega_0^2 - \omega_2)$$

となる。ただし

$$FT \left\{ \exp(i\Delta\omega_0^k t - t/T_2) \right\} = a(\Delta\omega_0^k - \omega) + id(\Delta\omega_0^k - \omega) \quad (18)$$

を使った。 $a(\omega)$ と $d(\omega)$ は(9)式の吸収および分散関数である。(17)式で $\text{Re}\{ \}$ の演算が位相合わせを行い実部のみを取り出すという操作に当たる。

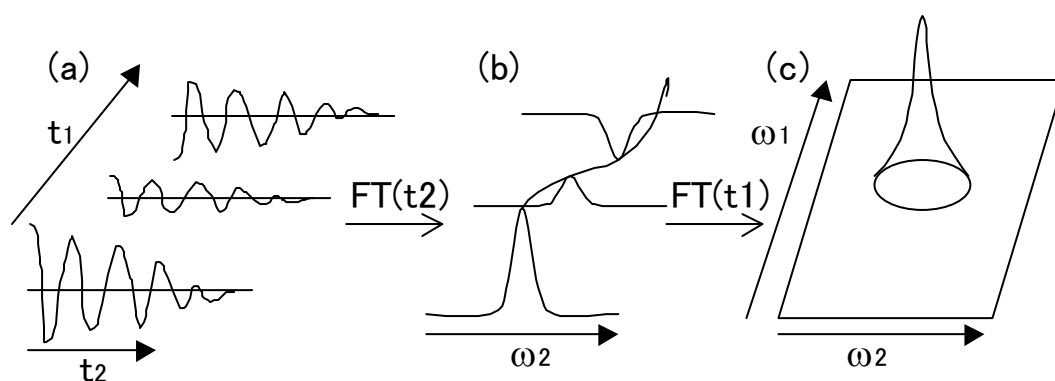


図12 位相敏感モード2次元フーリエ変換

$t_1$ をある有限の値より増加させた場合やパルスの不完全性の効果が無視できない時、 $t_1$ 方向についても位相合わせを行う必要がある。また新しいスペクトロメーターでは2次元 FID の1次元めと2次元めの実部および虚部を区別してメモリーに保存している場合もある。この場合、4倍のメモリーを必要とするが(17)式で最初のフーリエ変換のあと実部を切り捨てる操作は不要で2次元スペクトルを見ながら位相補正ができる。式で書くと

$$\begin{aligned}
I_{ps}(\omega_1, \omega_2) &= \text{Re}_{12} \left[ FT_1 \left\{ FT_2 \left\{ S_{\cos}(t_1, t_2) + i_1 S_{\sin}(t_1, t_2) \right\} \right\} \right] \\
&= \text{Re}_{12} \left[ \left\{ a(\Delta\omega_0^1 - \omega_1) + i_1 d(\Delta\omega_0^1 - \omega_1) \right\} \left\{ a(\Delta\omega_0^2 - \omega_2) + i_2 d(\Delta\omega_0^2 - \omega_2) \right\} \right] \quad (19) \\
&= a(\Delta\omega_0^1 - \omega_1) a(\Delta\omega_0^2 - \omega_2)
\end{aligned}$$

となる。 $\text{Re}_{12}[\ ]$ は1次元目2次元目の両方について実部のデータを取り出すという意味である。

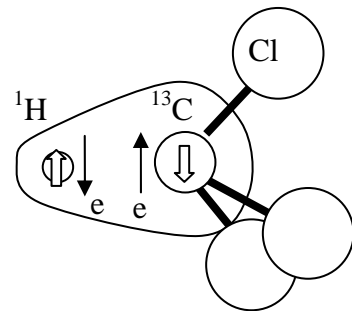
2次元スペクトルの位相合わせが面倒な場合にはあるいは信号の帰属を目的に相関NMRを測定する場合は、絶対値モードの2次元フーリエ変換を行う。絶対値モードでは次式で信号は与えられる。

$$\begin{aligned}
I_{ab}(\omega_1, \omega_2) &= \left| FT_1 \left\{ FT_2 \left\{ S_{\cos}(t_1, t_2) + i S_{\sin}(t_1, t_2) \right\} \right\} \right| \\
&= \left| \left\{ a(\Delta\omega_0^1 - \omega_1) + id(\Delta\omega_0^1 - \omega_1) \right\} \left\{ a(\Delta\omega_0^2 - \omega_2) + id(\Delta\omega_0^2 - \omega_2) \right\} \right| \quad (20) \\
&= \sqrt{\left\{ a(\Delta\omega_0^1 - \omega_1)^2 + d(\Delta\omega_0^1 - \omega_1)^2 \right\} \left\{ a(\Delta\omega_0^2 - \omega_2)^2 + d(\Delta\omega_0^2 - \omega_2)^2 \right\}}
\end{aligned}$$

(20)式では分散スペクトル $d$ が混入しスペクトルが幅広くなる。分散スペクトルは共鳴周波数の両側に正と負の領域があるため、異なるピークが接近している時は複雑に干渉し合ってピーク強度の定量が困難となる。したがって正確にスペクトルを測定したり、分解能を上げたい場合にはこの方法は適さない。分解能や定量性が必要な場合には位相敏感モードを使う。

### 4.3 J結合

溶液中の試料では核スピンの間に電子スピンを介しての相互作用が働いている。(文献[3]の3章、[13]の13章を参照。データは文献[7]等を見るとよい。) 例えば $^{13}\text{C}^1\text{HCl}_3$ という分子では $^1\text{H}$ のスピンの核のまわりの電子スピンをわずかに分極する。C-H結合の軌道を占有している2個の電子はPauliの原理から反平行となることが要求されるので $^{13}\text{C}$ 核の位置では電子は反対方向に分極する。したがって $^{13}\text{C}$ の核スピンは $^1\text{H}$ のス



ピンに対し反平行の向きをとった方がわずかにエネルギーが低くなる。この相互作用をJ結合と呼ぶ。同じ炭素や隣り合う炭素に結合した $^1\text{H}$ 核スピンの間にはそれぞれ2つおよび3つの結合を介したJ結合が働いている。この様な2個の核スピンの間の相互作用があるとき、核磁気モーメントの運動は2節で述べた

ような古典電磁気学に基づく Bloch 方程式では取り扱うことができない。(孤立した 1 個のスピンに対しては Bloch 方程式は正しい。) 演習問題 10-15 で解説しているように量子力学で取り扱わねばならない。しかしながらこの場合も最も労力少なく計算する方法がある。それは次に述べるやり方を理解すれば十分である。

量子力学では観測量をすべて行列 (または演算子) で表す。行列の次元は  $N$  個の  $^1\text{H}$  スピンが存在する系では  $2^N \times 2^N$  である。例えば 1 個の  $^1\text{H}$  スピンのみが存在する時、スピン角運動量  $L$  は、 $L = S$  で与えられる  $2 \times 2$  の行列であらわされる。ここで  $S = (\hat{S}_x \ \hat{S}_y \ \hat{S}_z)$  はスピン・ベクトルで、各成分が  $2 \times 2$  の行列となっている。(演習問題 10 参照) 一方核スピン  $i$  と  $j$  の間の J 結合のハミルトニアン (エネルギーを表す演算子) は次式で与えられる。

$$H_J^{i,j} = 2\pi J_{i,j} (S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy} + S_{iz}S_{jz}) \quad (21)$$

これは  $i$  および  $j$  スピンの状態、例えば  $|\hat{S}_{iz}, \hat{S}_{jz}; \pm, \pm\rangle$  を基底に選べば  $4 \times 4$  の行列となる。(演習問題 13)  $i$  番目と  $j$  番目のスピンの大きさが異なる共鳴周波数を持つとき、静磁場に垂直な成分は互いに異なる周波数で回転するため平均化され、ゼロとなる。(J の値は小さいので化学シフトの異なるスピンに対して、たいていの場合、この条件は成り立つ。) この時 (21) 式は z 軸を静磁場の方向とすると

$$H_J^{i,j} = 2\pi J_{i,j} S_{iz}S_{jz} \quad (22)$$

となる。化学シフト相互作用のハミルトニアンは

$$\hat{H}_{CS}^i = -\gamma \Delta B_0^i \hat{S}_{iz} = \Delta \omega_0^i \hat{S}_{iz} \quad (23)$$

で与えられる。(23) 式のハミルトニアンで系を時間発展させると 2 節の Bloch 方程式あるいは (13) 式と同じ結果が得られる。(演習問題 12 参照。)

$$\hat{S}_{ix} \rightarrow \hat{S}_{ix} \cos(\Delta \omega_0^i t) + \hat{S}_{iy} \sin(\Delta \omega_0^i t) \quad (24)$$

一方 (22) 式と (23) 式の比較から  $i$  番目スピン  $S_{iz}$  の回転周波数 ( $\omega_0$ ) は  $S_{jz} = \frac{1}{2}$  のときは  $\pi J_{i,j}$ 、 $S_{jz} = -\frac{1}{2}$  のときは  $-\pi J_{i,j}$  となる。i スピンの xy 成分は  $S_{jz}$  の値に依存して  $\pm \pi J_{i,j}$  の角速度で反対向きに回転することになる。[4] これを次のように表現



できる。

$$\begin{aligned}\hat{S}_{ix} &\rightarrow \hat{S}_{ix} \cos(2\pi J_{i,j} \hat{S}_{jz} t) + \hat{S}_{iy}^i \sin(2\pi J_{i,j} \hat{S}_{jz}^j t) \\ &= \hat{S}_{ix} \cos(\pi J_{i,j} t) + 2\hat{S}_{iy} \hat{S}_{jz} \sin(\pi J_{i,j} t)\end{aligned}\quad (25)$$

(25)式では  $S_{ix}$  は  $S_{iy}$  ではなく  $2S_{iy}S_{jz}$  に向かって回転する。(24)式と(25)式を組み合わせると次の式となる。

$$\begin{aligned}\hat{S}_{ix} &\rightarrow \hat{S}_{ix} \cos(\pi J_{i,j} t) \cos(\Delta\omega_0^i t) + \hat{S}_{iy} \cos(\pi J_{i,j} t) \sin(\Delta\omega_0^i t) \\ &\quad + 2\hat{S}_{iy} \hat{S}_{jz} \sin(\pi J_{i,j} t) \cos(\Delta\omega_0^i t) - 2\hat{S}_{ix} \hat{S}_{jz} \sin(\pi J_{i,j} t) \sin(\Delta\omega_0^i t)\end{aligned}\quad (26)$$

上の式のアナロジで初期状態が  $\hat{S}_{iy}$  や  $2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jz}$  の場合の磁化の時間依存性も計算できる。

スペクトルを計算するにはもうひとつの原理が必要である。2節では(3)式および(8)式からスペクトルを計算した。量子力学では観測量  $M_x(t) + iM_y(t)$  を演習問題 10-15 で説明しているように演算子  $\sum_i (\hat{S}_{ix} + i\hat{S}_{iy})$  の期待値で置き換える。

結果だけ述べると期待値  $\langle \hat{S}_{ix} \rangle$  及び  $\langle \hat{S}_{iy} \rangle$  は(26)式の  $\hat{S}_{ix}$  および  $\hat{S}_{iy}$  の係数に等しい。

(演習問題 11 参照。) また  $2\hat{S}_{iy}\hat{S}_{jz}$  のような項はコイルに直接、起電力を誘起しないので観測されない。(26)式の係数に着目すると、FID 信号は次式のように計算される。

$$\langle \hat{S}_{ix} + i\hat{S}_{iy} \rangle \propto \cos(\pi J_{i,j} t) \exp(i\Delta\omega_0^i t) \quad (27)$$

FID が有限の時間で減衰する効果を含めるために上の関数に  $\exp(-t/T_2)$  を掛けてフーリエ変換すると図 13(a)のスペクトルが得られる。これが初期状態が  $\hat{S}_{ix}$  の時のスペクトルである。図 13 には他の初期状態について計算したスペクトルも示してある。

これらのスペクトルを理解するには次の様にすればよい。演算子  $2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jz}$

は  $S_{jz} = \pm \frac{1}{2}$  の時  $\pm \hat{S}_{ix}$  となる。  $S_{jz} = \pm \frac{1}{2}$  の状態への射影演算子  $\hat{S}_{j\alpha}$  と  $\hat{S}_{j\beta}$  を使えば

$$2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jz} = \hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\alpha} - \hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\beta} \quad (28)$$

とできる。また同様に

$$\hat{S}_{ix} = \hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\alpha} + \hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\beta} \quad (29)$$

である。ここに現れた  $\hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\alpha}$  を化学シフト相互作用および J 結合で時間発展させると次式のようになる。

$$\hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\alpha} \rightarrow \hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\alpha} \cos\{(\Delta\omega_0^i + \pi J_{i,j})t\} + \hat{S}_{iy}\hat{S}_{j\alpha} \sin\{(\Delta\omega_0^i + \pi J_{i,j})t\} \quad (30)$$

このオペレーターに対する FID 信号は  $\exp\{i(\Delta\omega_0^i + \pi J_{i,j})t\}$  の形となり、周波数  $\Delta\omega_0^i + \pi J_{i,j}$  に単一の吸収信号を示す。(図 13(e)参照。) これを基にして考えれば

$2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jz}$  は  $\Delta\omega_0^i \pm \pi J_{i,j}$  のふたつの周波数の位置にちょうど逆位相の吸収ピークを示すことになる。(図 13(b)) y 方向の成分は吸収ピークを分散ピークに置き換えただけである。

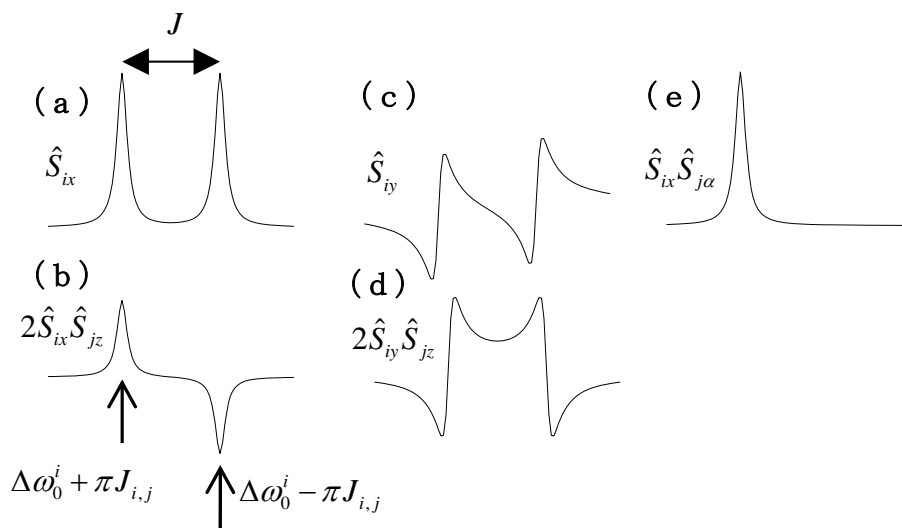


図 13 J 結合により変調されたスペクトル

#### 4.4 COSY (2次元相関 NMR)

COSY 法 (CORrelation Spectroscopy) では図 14 のパルス・シーケンスを

用いる。

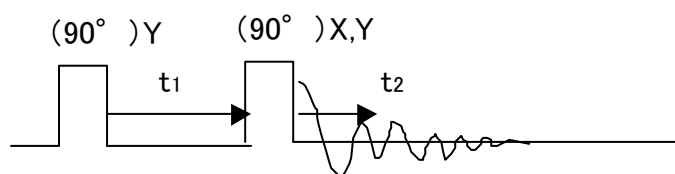


図14 COSYのパルス・シーケンス

上で説明した方法でまず2個目のパルスの前の状態を計算してみると(26)式の $t$ を $t_1$ で置き換えた結果となる。2番目の $90^\circ$ パルスがx方向から加えられた時、 $(x, y, z) \rightarrow (x, z, -y)$ と磁化の成分が回転するから、(26)式の4つの項はそれぞれ $\hat{S}_{ix}$ 、 $\hat{S}_{iz}$ 、 $-2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jy}$ および $-2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{iy}$ という状態に変化する。このうち第2項の $\hat{S}_{iz}$ と第4項の $-2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jy}$ は化学シフト及びJ結合で時間発展させても観測可能な $\hat{S}_{ix}$ や $\hat{S}_{iy}$ に変化しない。したがって第1項と第3項のみが $t_2$ 時間においてFID信号として観測される。

$t_2$ 時間の時間発展により第1項の振幅は次式のようにになる。

$$\cos(\pi J_{i,j}t_1)\cos(\Delta\omega_0^i t_1)\cos(\pi J_{i,j}t_2)\exp(i\Delta\omega_0^i t_2)$$

この項は $t_1$ および $t_2$ 時間ともに同じ $\Delta\omega_0^i$ の化学シフトを持つため、対角ピークを与える。他方、第3項の演算子 $-2\hat{S}_{ix}\hat{S}_{jy}$ はjスピンの横磁化となっていることに注意する。振幅は次式で与えられる。

$$\sin(\pi J_{i,j}t_1)\cos(\Delta\omega_0^i t_1)\sin(\pi J_{i,j}t_2)\exp(i\Delta\omega_0^i t_2)$$

この項は $(\omega_1, \omega_2) = (\Delta\omega_0^i, \Delta\omega_0^j)$ にクロス・ピークを与える。J結合が働いている場合は2次元COSYスペクトルのクロス・ピークが現れるので、どの核が近くにあるかを簡単に判別できる。

位相敏感モードの測定では2番目の $90^\circ$ パルスをx(y)から加えたパ

ルス・シーケンスで cosine(sine)信号を測定する。対角ピークの成分 ( $\hat{S}_{ix}$ ) とクロス・ピークの成分 ( $2\hat{S}_{iz}\hat{S}_{jy}$ ) を  $t_2$  についてフーリエ変換すると、これらはそれぞれ x 方向と y 方向の横磁化であるため、吸収形および分散形となり同時に位相をあわせることはできない。通常対角ピークには興味がないのでクロス・ピークが二次元方向に吸収形となるように位相を合わせる。クロス・ピークは正と負の振幅を持つパターンとなりピークの間隔から J 結合の値が決定できる。

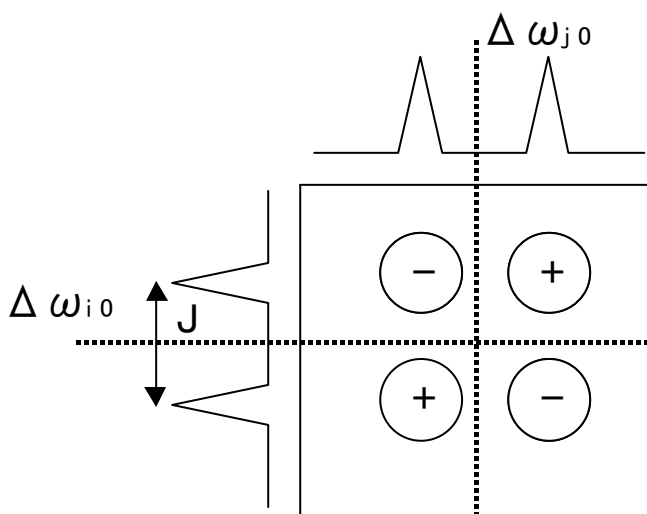


図15 位相敏感モードCOSYSpektrルのクロス・ピーク

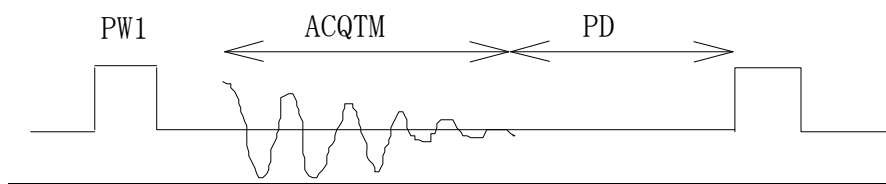
別のパルス・プログラムを用いた方法、DQF (2量子フィルター) COSY あるいはその変形の E.COSY を使えば対角ピーク、クロス・ピークともに吸収形に合わせることが可能となる。多数のスピンの相互作用している時は直接クロス・ピークを与えているのは別の核スピン間にも J 結合が働き、(間接結合と呼ぶ。) このためクロス・ピークが多数に分裂する。このような場合、通常の DQF COSY ではピークが重なり合いが激しく小さな J 結合を測定することが困難である。しかしながら E.COSY ではクロス・ピークのパターンが単純化され、ピークの分離が良いので、小さな J 結合の精密測定が可能である。[6] 3 結合を介した J 結合の値は 2 面角 (例えば H-C-C-H の C-C 軸まわりの回転角) に依存する。J 結合の値を丹念に測定することにより RNA のコンフォメーションが調べられている。[24]

## 5. 課題

### 課題（1）装置に慣れるために

MY60FT では2種類のパルスプログラムが使用できる。そのひとつが単一パルス・モード SIGNON である。下の図のタイミングでパルスがコイルに加わり FID 信号が観測される。

EXMOD=SIGNON



ACQUS パターンに表示されているうちの次のパラメーターがこのパルス・シーケンスに関係している。

PW1：ラジオ波パルスの長さ。

ACQTM：FID の観測時間。FREQU の逆数の時間おきに FID 信号を AD 変換し合計 SAMPO だけデータを取り込んでいる。

AQTM=SAMPO/FREQU の関係がある。

PD：待ち時間。一度 FID を観測すると z 方向の磁化は減少するのでこれが平衡状態に回復するまである程度まって測定をしないと信号が小さくなる。

OBFRQ + OBSET + OBFIN：この和の値がラジオ波パルスの周波数となっている。

TIMES：積算回数。

RGAIN：レシーバー・アンプのゲイン（増幅率）。

FILTER：フィルターの周波数。FREQU を設定すると自動的に決まる。

ここでは装置に慣れるために標準試料を用いて次の実験をして見よう。

1. SAMPO を小さくして測定せよ。（通常 8192 を例えば 128 にする。測定後もとの値に戻す。）
2. FREQU を変えてみる。（通常 2kHz を 10 kHz および 0.5 kHz にする。）
3. OBSET を 0.5 kHz くらいずつ変化させる。（FREQU は 2kHz に戻す。）
4. RGAIN を変える。（例えば 1 と 60。ただし ACMFT で測定する。AGAFT は自動的に RGAIN を設定する。）

以上測定が終わったら、PARAM パターンに移って MENUF をクリック、my60.par というパラメーターの格納されたファイルを RDMNU をクリックして呼び出せ

ばもとのパラメーターに戻すことができる。その他、装置の操作で不明の点は HELP ファイルを参照せよ。(HELP→Index を使うとわかりやすい。)

また NMR ではデータ処理のため色々なウィンドウ関数を FID に掛けてから Fourier 変換する。1次元測定では exponential と Gaussian がよく使われる。PROCESS パターンで色々なウィンドウ関数をかけて FID を Fourier 変換してみよう。

### 課題 (2) 90°パルス幅の決定

標準試料で PW1 を 1 ~ 40  $\mu\text{s}$  ぐらいの範囲で 2、3  $\mu\text{s}$  おきに変化させ信号を ACMFT で測定し PROCESS パターンの SPOT でどれか適当なピークの強度を読み取り記録しグラフをつくれ。(一番下の欄の値がピーク強度になっている。) 積算回数 TIMES は 1 回でよい。PROCESS 画面の位相 P0 および P1 は最初の測定で決定し記録しておく。以降の測定ではこの値を変えない様に注意する。磁場が測定中に変動するときは指数関数のウィンドウ関数等 (BF=0.1~5) を掛けてフーリエ変換し線幅が一定になるようにする。本来測定したいのは面積強度であるが、線幅が変動しなければピーク強度を測定してもよい。信号強度はパルス幅の sine 関数になっているはず。信号強度が最大となる点およびゼロになる点から 90 度パルス幅および 180 度パルス幅を求めよ。

注 1 : 試料の量は 4cm ぐらいの長さのものを用いる。試料の量が多いとコイルからはみ出し、その部分ではラジオ波磁場が弱くなるのでパルス幅を測定しづらい。逆にあまり少ないと課題 (4) の体積磁化率効果のために分解能が低下する。注 2 : ピークの高さは 180 度パルスの条件の近くでは読みづらくなる。ピーク全体の形を見て、面積強度に比例するようにピーク値を読み取ればよい。

### 課題 (3) 緩和時間 $T_1$ の測定

パルスをかけ z 方向磁化を非平衡値にもってくる。そのあと磁化はある時定数で平衡値にもどっていく。通常、z 磁化の時間依存性は次の方程式で与えられる。

$$dM_z(\tau)/dt = -[M_z(\tau) - M_z(\infty)]/T_1 \quad (31)$$

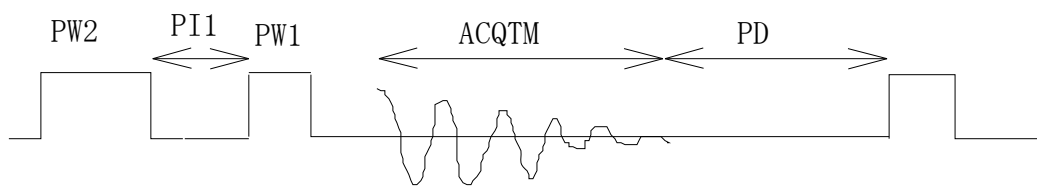
または(31)式を積分して

$$M_z(t) = M_z(\infty) + [M_z(0) - M_z(\infty)]\exp(-t/T_1) \quad (32)$$

となる。ここで  $M_z(0)$  と  $M_z(\infty)$  z 磁化の初期値と平衡値、 $T_1$  は縦緩和時間である。

緩和時間  $T_1$  の測定は次の図に示す 2 パルス・シーケンス(DBNON)を使用しておこなう。

EXMOD=DBNON



PW2 を 180 度、PW1 を 90 度パルスにそれぞれ設定する。まず PI1 を長め (20 秒以上) にとって  $M_z(\infty)$  の値を測定する。積算回数は 1 回でよい。次に PI1 を変えながら測定しピーク値を読み取り記録せよ。この場合も位相 P0, P1 は最初の測定で決めあとは一定にしておく。グラフに  $\ln|M_z(t) - M_z(\infty)|$  の値を PI1 の関数としてプロットしてデーターを結ぶ直線を引き、その傾きから  $T_1$  を決定せよ。あるいは片対数グラフを用いれば  $|M_z(t) - M_z(\infty)| = |M_z(0) - M_z(\infty)|/e$  となる時間  $t$  をグラフから読み取り  $T_1$  とすることができる。あるいは適当なソフトを用いてコンピューターで(32)式をフィットさせてもよい。信号の大きさの変化が大きい  $0 < \text{PI1} < 3T_1$  の範囲で PI1 を変化させ、データーをとる。メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、グリセリンについて各プロトンの  $T_1$  を測定せよ。化学便覧よりこれら液体の粘性 ( $\eta$ ) を調べ、 $T_1$  と液体の粘性との相関を検討せよ。演習問題 6,7 と文献[5]の 11 章を参照せよ。

#### 課題 (4) Evans 法による磁化率の測定 [17]

##### 目的

試料管の表面では体積磁化率が一般に不連続に変化し、試料表面の形に依存した反磁場の分布をもたらす。反磁場の影響は NMR スペクトルにも現れる。NMR の試料管に内径の 10 倍近く試料を入れないと分解能が悪くなる理由は反磁場の分布が管の端の方で大きいためである。特に磁化率の大きな常磁性イオンを含む試料ではこの影響は大きい。無限に長い試料管を使用し、長軸に垂直方向から静磁場を加え、常磁性イオンを加える前と加えた後の NMR スペクトルを測定するとピークの位置は

$$\Delta\nu/\nu = (\nu_s - \nu_0)/\nu_0 = \Delta B/B = -\frac{1}{6}(\chi_s - \chi_0) \quad (33)$$

だけシフトする。(演習問題 8 と文献[2,17]参照。超伝導磁石の溶液 NMR 装置では静磁場が試料管の長軸に平行になっている。(33)式の  $-\frac{1}{6}$  を  $\frac{1}{3}$  に置き換える必要がある。) ここで  $\chi_0$  および  $\chi_s$  は常磁性イオンを加える前と加えた後の体積磁化

率である。 $\chi_s$ は金属化合物を溶かした時の体積変化を無視すれば

$$\chi_s = \chi_0 + \chi_s^{\text{molar}} C_M \quad (34)$$

で与えられる。 $C_M$ は溶液に溶かした常磁性試料のモル濃度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )、 $\chi_s^{\text{molar}}$ はモル磁化率である。これらの関係を使って観測されたシフトから $\chi_s^{\text{molar}}$ を求めることができる。

### 試料の調整

- i) t-butanol 6 g を 200ml の蒸留水に溶解 (3% t-butanol 水溶液) する。この溶液を用い次にあげる化合物の水溶液をつくる。(4 つ以上選べ。25ml メスフラスコを使用して調整する。)
- ii)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.015M) M.W.=404.0 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- iii)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (0.06M) M.W.=329.3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- iv)  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.02M) M.W.=278.0 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- v)  $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.02M) M.W.=281.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- vi)  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.08M) M.W.=262.9 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- vii)  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.08M) M.W.=170.5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 必要な器具

25ml メスフラスコ 3 個。30ml サンプル瓶 6 個。200ml メスシリンダー 1 個。ピペット。Dioxane を封入したキャピラリー。洗浄瓶 (アルコールおよび水。)

### 実験操作

3% t-butanol 水溶液または金属イオン溶液を NMR 試料管に 4 cm くらい入れその中に dioxane の入ったキャピラリーをいれ NMR スペクトルを測定する。ピーク位置を正確に測定できる様にウインドウ関数をかけない。(BF=0 とする。) 3% t-butanol 水溶液のメチルプロトンの信号を 0 ppm とし dioxane の信号の化学シフトを求める。金属イオン溶液のスペクトルで dioxane の信号を同じ化学シフトに設定すれば 3% t-butanol 水溶液のメチルプロトンの信号からのシフトを求めることができる。分解能が悪い時には標準試料で分解能調整を行う。スピニング・サイドバンドが現れるので注意する。スピニングのエアを減らすとサイドバンドは位置が変化するはず。スペクトルはディスクの所定のディレクトリーに保存せよ。またメタノールの信号の分裂 (Hz 単位) を測定しプローブ温度のキャリブレーションを行え。[18,19] 60 MHz の装置では 175 K ~ 330 K の間でメタノールの  $\text{CH}_3$  および  $\text{OH}$  プロトンの化学シフトの差に次の関係が成立する。



$$(T/K) = 403.0 - 0.491|\Delta\nu/\text{Hz}| - 66.2(10^{-2}\Delta\nu/\text{Hz})^2 \quad (34)$$

## 解析

$\chi_S^{\text{molar}}$  は反磁性の寄与と常磁性の寄与とに分けられる。

$$\chi_S^{\text{molar}} = \chi_S^{\text{molar}}(\text{para}) + \chi_S^{\text{molar}}(\text{dia})$$

反磁性の磁化は外磁場中におかれた分子や原子を流れる渦電流によっている。このような電流が大きくなる例は超伝導体やベンゼン等の芳香族である。特に前者では電流の作る磁場は完全に外磁場を打ち消す大きさとなり、磁気浮上等の現象の原因となる。通常物質ではこの寄与は電子スピンの寄与に比べ小さい。反磁性磁化率は参考文献[17]に従って計算する。一方常磁性の磁化率から

$$\chi_S^{\text{molar}}(\text{para}) = N_A \mu_0 \mu^2 / 3k_B T \quad (35)$$

の式を使って、3d 遷移金属元素による常磁性磁気モーメント  $\mu$  が求まる。ここで  $N_A$  はアボガドロ数、 $k_B$  はボルツマン定数、 $\mu_0$  は真空の透磁率である。軌道角運動量の寄与を無視すると磁気モーメント  $\mu$  をボーア磁子  $\mu_e = (e/2m_e)$   $= 9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$  で割り 3d 軌道上の不対電子の数  $n$  を求めることができる。

$$\mu/\mu_e = \sqrt{n(n+2)} \quad (36)$$

(36) を使って  $n$  を求めよ。

iii) の溶液はこちらで用意した所定の容器に集める。(  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  は、酸と反応するとシアンガスを発生するので注意。) あとは廃棄物指針 D-1 に従って処理する。

## 課題 (5) 化学交換のある時のスペクトル[20,21]

### 目的

NMR スペクトルからは遅い化学反応が直接検出できる。ここでは EDTA と金属の EDTA 錯体の混合溶液の NMR スペクトルを観測する。金属 (La) に配位した EDTA と配位していない EDTA の間には交換反応が起きている。この交換反応が遅い時は EDTA のメチレンおよびアセチルプロトンのピークは 2 本ずつに分裂している。一方交換反応が速くなると 1 本ずつのピークのみが観測できる。Y 錯体で La 錯体とは異なるスペクトルが得られる。その原因について考えよ。

## 試料の調整

i) 1M KOH/D<sub>2</sub>O 溶液 20ml。

ii) 0.05M K<sub>2</sub>EDTA/D<sub>2</sub>O 溶液 5ml。

5mmol KCl および 0.25mmol K<sub>2</sub>EDTA を重水 5ml にとかす。これに i) の溶液を滴下し pH を 7 ぐらいにあわせ、スペクトルを測定せよ。pH は試験紙ではかればよい。

iii) 0.05M LaEDTA/D<sub>2</sub>O 溶液 5ml。

5mmol KCl、0.25mmol K<sub>2</sub>EDTA および 0.25mmol LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O を重水 5ml にとかす。これに i) の溶液を滴下し pH を 7 ぐらいにあわせ、スペクトルを測定せよ。

iv) 0.05M LaEDTA + EDTA(1:1) /D<sub>2</sub>O 溶液 10ml。10mmol KCl、1.0mmol K<sub>2</sub>EDTA および 0.5mmol LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O を重水 10ml にとかす。この溶液に i) の溶液を数滴ずつ加えて pH を徐々にあげ、pH が 6 から 9 までの範囲で 4~5 個のスペクトルを測定せよ。この試料については pH メーターで正確に pH を測る。

v) 0.05M YEDTA/D<sub>2</sub>O 溶液 5ml。

0.25mmol K<sub>2</sub>EDTA および 0.25mmol Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O を重水 5ml に溶解し、i) の溶液を加えて pH を 7 にあわせ、スペクトルを測定せよ。この試料については 400MHz でもスペクトルを測定するとよい。

M.W.は KCl 74.56 gmol<sup>-1</sup>、KOH 56.11 gmol<sup>-1</sup>、

K<sub>2</sub>EDTA(=K<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COO)CH<sub>2</sub>COOH]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 404.46 gmol<sup>-1</sup>、

LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O 371.37 gmol<sup>-1</sup>、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 383.03 gmol<sup>-1</sup>。

D<sub>2</sub>O は 1 グループに対し 45ml 必要。課題 (6) の試料も準備しておく。

## 使用する器具

pH メーター。pH 試験紙。はさみ。30ml サンプル瓶 5 個。

ピペット。TMS を封入したキャピラリー。20ml メスシリンダー。

## 実験操作

試料管に TMS の入ったキャピラリーを入れておく。SAWTH パターンで分解能をあわせる。(付録参照。) S/N をあげるために周波数領域積算を行え。操作は次の通り。

①FYDAC パターンをクリック。(このモードでは TIMES 回積算後の FID を FT し、スペクトルのピークの位置を合わせるようにして積算する。測定中に磁場のドリフトが置きピークが何本も現れるのを防ぐためである。)

②ACCUM をクリック。TIMES 回だけ積算した結果が表示される。(TIMES = 1 であれば磁場のドリフトの影響を受けないスペクトルが得られる。) phase 合わせをおこなう。ウィンドウ関数の線幅 BF も設定しておく。正確な線形を測定したいので BF は信号が歪まない程度に 0 からだんだん大きくしていく。S/N は

BF が大きいほうが良くなる。

- ③TGSET をクリック、カーソルをドラッグして TRNG1、TRNG2 を選択する。  
(一番大きなピークの両側に持ってくる。) この範囲でピークを探すので磁場のドリフトがあってもピークが範囲の外にでないように注意する。
- ④FACUM をクリックして TIMES×FTIME の回数積算を行う。S/Nは積算回数の平方根に比例してよくなる。(FTIME=16-64程度)
- ⑤PROCESS をクリックして PROCESS パターンに移り通常と同じ様に phase 合わせを行う。(ただし、位相が完全にきれいに合わない場合がある。)

文献[20,21]、文献[3]の4章、[5]の12章および演習問題9を参考にしてスペクトルの解析を行え。

重金属錯体廃液は廃棄物指針D-3に従って処理する。

## 課題(6) 2次元交換 NMR の測定

### 目的

LaEDTA : EDTA = 1 : 1 溶液で 2 次元交換 NMR を測定し、配位子交換反応が起きていることを確かめる。

### 試料

課題(5)のiv)の溶液で pH を 7~7.5 付近に設定したものを試料として用いる。

### 実験操作

400MHz の装置を用いる。(鉄でできた製品たとえば椅子、ドライバー等は磁場が相当強力なので、マグネットの方に吸い寄せられる。くれぐれも鉄製品をマグネットに近づけないこと。) まず 1 次元のスペクトルを測定する。

- ① 試料をスピナーに差込み、超伝導磁石の上にセットする。SAMPL パターンで SLVNT を選び、(D<sub>2</sub>O) Auto set をクリックし 3 分程度待つ。画面の 1 番下のバーに進行状況が現れ点滅がきえたら完了。スピニングが不安定な時は試料管がローターに円柱対称に挿入されていないことが原因である場合が多い。1 度 Eject し、ローターの繋ぎ目、試料管と O-リングの接触部等を回転しやるとバランスがとれうまく回転することが多い。
- ② MENUF→Filename : h1non.par→RDMNU でパルス・プログラムを読み込む。
- ③ AGCUM で測定する。1D Pro.パターンでフーリエ変換する。
- ④ 1D Pro.パターンでフーリエ変換処理をする。

次に 2 次元交換スペクトルの測定を行う。

- ①MENUF の vphnoeh.par を RDMNU し ACCUM で 1 次元スペクトルを測定する。OBSET を適当に変え、全信号が観測できる最小の FREQU の値を選ぶ。今の場合、水の信号は必要ないので信号のない領域に折り返していてもかまわない。例えば FREQU=1000Hz。

- ②POINT (FID 観測時のデータ数) を変えてスペクトルを測定し POINT が充分かを確認する。分解能を必要とする場合には POINT を多くする。(例えば 64、128、256、512 と変えて測定する。) ただしそれだけディスク領域を必要とするのであまり大きすぎると処理に時間がかかったり、コンピュータが落ちたりする。通常 512 くらい。
- ③PI3 (混合時間、図 8 の  $t_m$ ) は NOE を観測するなら緩和時間程度に化学交換を観測するなら交換時間程度 (例えば 50ms) に設定する。
- ④CLFREQ=FREQU=1000Hz。TODAT=256 に設定する。CLFREQ は  $t_1$  次元の帯域幅。
- ⑤PD は  $T_1$  の 3 倍程度に設定する。(磁化の 95% が回復する。LaEDTA では  $T_1$  は 0.22~0.36 s。PD=1s とすればよい。) PD が  $T_1$  の 3 倍より小さい時は DUMMY = 2 ぐらいにする。これはラジオ波照射のみ行うダミーの実験で、測定の前にはあらかじめ縦磁化の値を  $t_1$  と関係しない一定の値にしておくためである。
- ⑥積算回数 TIMES は 8 の倍数回に設定する。これはラジオ波パルスの位相を変えて行った FID を足し合わせ不要な信号の成分を取り除いているためである。(最新の装置は磁場勾配パルスを用いることにより不要な信号を除去する方式を用いており 1 回の実験の積算回数を大幅に減らすことが可能となった。そのため全測定時間が短縮された。)
- ⑦全測定時間は ACCUM2 で積算開始すると表示されるので 1 度開始して CONAQ で止めてもよい。おおざっぱに (PD+PI3+AQTM) ×(TIMES+DUMMY)×TODAT で計算できる。
- ⑧積算開始。終了後、データを MO に保存する。File→Save。
- ⑨2D Pro. パターンに移る。ウインドウ関数を決める。位相敏感モードでは Gaussian を掛ける。次式の関数が FID に掛けられる。GF がガウス関数の幅。画面に表示されていないならば BF をクリックすると表示される。BF=0 で WS は極大の位置を決める。WS を 5-10% で変化させピークがきれいに見えるようにする。
- $$f(t) = \exp\left\{-\pi \times BF \times (t - WS) - \pi \times GF^2 \times (t - WS)^2\right\}$$
- 絶対値モードでは sine Bell を掛ける。(Help ファイルを参照せよ。) F2 方向の位相合わせも行う。
- ⑩また F1 方向のウインドウ関数も決める。F1→Zfil→Gaussian。ただしデータ数 (TODAT) が 2 の n 乗でない時や数が少ない時に Zfil でゼロのデータを足してからフーリエ変換する。TODAT が 256 の時、Zfil を 1 回クリックすると F1 方向の POINT は 512 となる。位相が合っていない時は合わせる。画面下の OK をクリックするとフーリエ変換する。
- ⑪2 次元スペクトル F1 軸に沿ってピークのある位置にノイズが縦に走る場合が

ある。この原因としては TODAT が少なすぎるために課題（１）で SAMPO を減らした時と同様のことが起きる場合、あるいは装置の特性例えばラジオ波の強度、受信機の増幅度等が長時間の実験中に変化する場合 ( $t_1$  ノイズ) が考えられる。後者は最新の装置では改善されているようである。

## 課題（７）２次元相関 NMR の基礎

### a. １スピン系の時間推進

この実験では、緩和時間の測定でもちいた 2 個のパルス照射するパルス・シーケンス(DBNON)を用いる。まずふたつのパルスの幅を 90 度パルスに設定したときのスペクトルを調べてみよう。ただしふたつのパルスの間隔 PI1 は固定する。

#### 実験

- ① なるべく多くのピークの出る試料を選ぶ。単一パルスのパルス・プログラム (SGNON) 信号をとり位相あわせを行い。PH0 および PH1 を記録する。(DBNON で PI1 を緩和時間  $T_1$  より充分長く、例えば 20 s に設定しても同じ結果が得られる。積算回数は TIMES=1 と設定すること。)
- ② DBNON で PI1 を 1 m s に設定する。ふたつのパルスの幅 PW1 および PW2 は 90 度パルスとなるように設定する。TIME=1 で測定すればふたつのパルスの位相は同じになっているようである。1. で得られた位相パラメーターを用い位相あわせを行い、得られたスペクトルを印刷せよ。PH0 を 1. で得られた値 + 90 度に設定したらスペクトルはどのようになるか？印刷して比較せよ。
- ③ OBSET ( $\omega_{rf}$ ; 中心周波数) を変えて  $i$  番目のピークの強度が  $\Delta\omega_0^i = \omega_0^i - \omega_{rf}$  の関数としてどのように変化するか調べよ。1. のスペクトルのピーク強度を測定しそれを使って DBNON で得られたピーク強度を規格化すればすべてのピークの強度は  $\Delta\omega_0$  のみの関数となるはずである。(14)式を使ってこの実験の信号強度を計算し、実験と比較せよ。ふたつの 90 度パルスの位相は Y であると仮定する。

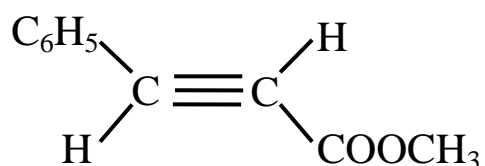
### b. J 結合がある時の時間推進。

全問と同じパルス・プログラムを用いる。ただし全問では PI1 が  $\pi J_{i,j} t_1 \approx 0$  を満足する条件であった。今回は  $\pi J_{i,j} t_1 \approx \pi/2$  になるように設定する。

#### 実験

- ① 桂皮酸メチル 30 m g を、5  $\phi$  NMR 試料管に入る量の重クロロホルムに溶かし、試料溶液とする。

## 桂皮酸



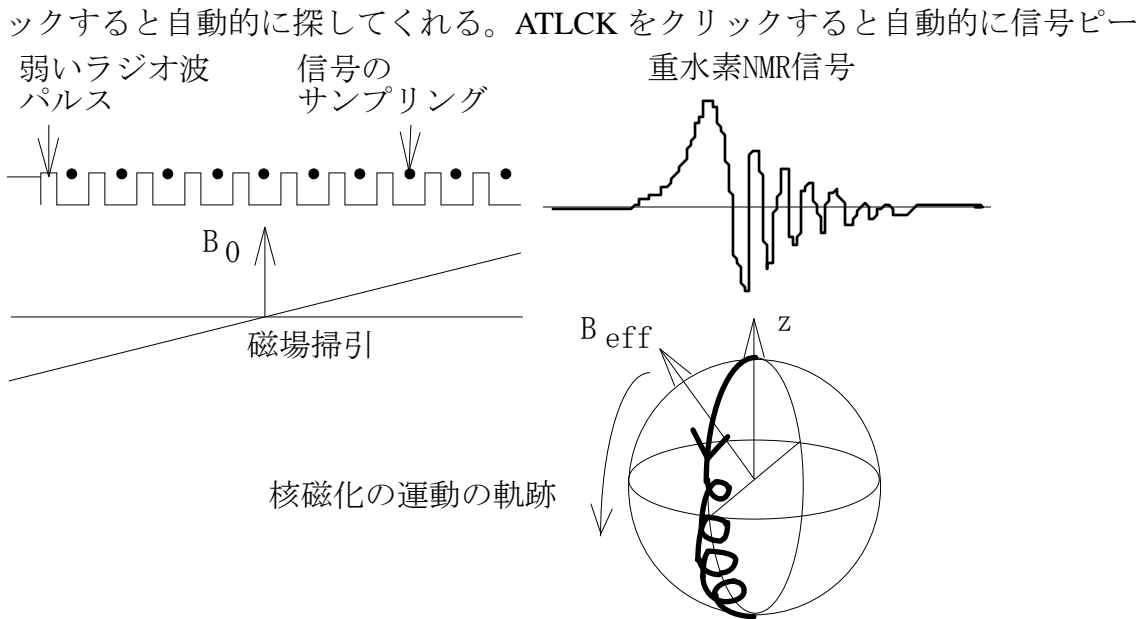
2重結合のトランス位のプロトン間に大きなJ結合が存在する。

- ② 前の実験同様に DBNON のプログラムを用いる。ふたつのパルスは90度の条件に設定する。PI1 = 20 s でスペクトルを測定し、PH0 および PH1 のパラメーターを決定してノートに記録せよ。またスペクトルからJ結合による分裂を読み取れ。
- ③ PI1 = (1/2J) と設定したときのスペクトルを測定せよ。②で決めた位相、あるいはPH0を90度だけずらした値に設定し、スペクトルを印刷せよ。(26)式で計算したスペクトルと実験で得たスペクトルは一致したか？

### (付録) 分解能の調整について

NMR の試料にかかる磁場は非常に均一でないといけない。磁石によって発生している磁場は均一性が不足しているので、通常試料部の外側に shim コイルと呼ばれるコイルを巻き、ここに流す電流を制御して、磁石の不均一磁場を補正するような磁場勾配を発生させている。MY60FT では SAWTH パターンが shim コイルの電流設定に関係している。SAWTH=ON ではプロトンの信号を（通常の装置では溶媒中の重水素の信号を用いる。）磁場を掃引しながら弱いパルスを使って測定している。(SAW はのこぎり、SAWTH はのこぎりの波のようにくり返し磁場を掃引することからきている。) LKGAIN を下げると信号の正確な形がわかる。

磁場掃引中の磁化の運動を図に示した。プロトンの核磁化は有効磁場について回転し（速い断熱通過[23]）x y 平面を横切るため下の図のような信号が得られる。磁場掃引が断熱条件より速いため核磁化は掃引の後半で有効磁場のまわりを回転しはじめ、振動するシグナル（ウイグルと呼ぶ。）が現れる。磁場の均一性が良いと信号は鋭くなり、ウイグルも強く現れる。（吸収の面積は一定なので磁場が均一になればなるほどピークの高さは高くなる。）溶媒を変えると誘電率が異なるため信号の位相が変化する場合がある。その場合には LKPHS を合わせて信号が吸収形になり分散形が混ざらないようにする。FILDC の値を変えると磁場掃引の中心位置が変えられる。信号が見えない時は SEARCH をクリ



ク強度 (LKSIG) が最大になるように磁場を合わせ、その時のレシーバー・ゲイン、LKGAIN を決定している。SHMON で磁場の均一性をあげるために磁石の両側に巻かれたシムコイルの電流を調節し分解能をあげている。SEARCH がうまく働けば SEARCH、ATLCK、SHMON を 2 回ぐらい繰り返せば分解能をあげることができるようになっている。

### 参考文献

電磁気学の本には磁気モーメント、ベクトル・ポテンシャル、Bloch 方程式等の基本的な事柄が書かれている。[2]は演習問題の答えも書かれているので入門書としては最適であろう。

[1] J.D.Jackson, *Classical Electrodynamics, 3rd Ed.* (John Wiley 1998) Chap. 5.

[2] 小林, 土佐訳, オルソン・バーガー「電磁気学」倍風館 7 章。

NMR の教科書としては[3,4,5]はいずれも学部生向けの本で、[3]は化学シフト、J 結合、緩和時間、化学交換等を数式を使わずに説明した化学的な入門書、[4]はパルス・プログラムを初歩の量子力学で説明している。両者ともに 1500 円くらいである。[5]は古いが緩和時間の簡単な説明や、ESR についての説明が簡潔で大変に良い。1 1 章がスピン格子緩和で 1 2 章が化学交換を取り扱っている。

[3] P. J. Hore, "Nuclear Magnetic Resonance", Oxford Chemistry Primers 32, Oxford, 1994.

[4] P.J.Hore, J.A. Jones and S.Wimperis, "NMR: The Toolkit", Oxford Chemistry Primers 92, Oxford, 2000.

[5] A. Carrington and A.D. McLachlan, 山本, 早水訳「化学者のための磁気共鳴」倍風館 (1970)。

実用的な本としては[6,7]がある。[6]は実際測定に用いるパルス・プログラム、試薬（シフト試薬等）が引用論文つきで解説されている。

[6] S.Braun, H.-O.Kalinowski, S.Berger, 150 and More Basic NMR Experiments: A Practical Course, (Wiley-VCH 1998).

[7] A. Rahman, 通、廣田訳「最新 NMR」シュプリンガー・フェアラーク東京、2章。

また数式が出てくる本は読みたくないという人には次の本がある。イントロとしておおざっぱな点を短時間で把握するにはよいかももしれない。ただし論文を読みこなすにはある程度の数式は必要であろう。

[8] 安藤喬志、宗宮創「これならわかる NMR」化学同人(1997)。

次にあげる本は固体[9,10]および液体[11]NMR の本格的な教科書である。J.J.Sakurai や L.I.Schiff の量子力学と併読するとよい。

[9] C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", 3<sup>rd</sup> edition, Springer-Verlag, (1990).

[10] K. Schmidt-Rohr and H. W. Spiess, „Multidimensional Solid-State NMR and Polymers”, Academic Press (1994).

[11] M. Goldman, "Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids", Oxford (1988).

次の本には 2002 年まで NMR の発展の推移が記されている。歴史的なことを知りたいのであれば最適である。付属図書館の 1F に置かれている。

[12] Editors-in-chief, David M. Grant, Robin K. Harris, "Encyclopedia of nuclear magnetic resonance", John Wiley : New York, 1996-2002.

化学シフト、J 結合等の NMR パラメーターの量子化学計算に関しては次の本がある。[13]には反磁性磁化率の説明もある。標準的な量子化学パッケージには化学シフトの出力の機能がたいてい備わっており授業でソフトを使うところもあるようだ。

[13] P.W. Atkins and R.S.Friedman, "Molecular Quantum Mechanics", 3<sup>rd</sup> edition, Oxford, (1997), Chap. 13.

[14] I. Ando, and G.A. Webb, "Theory of NMR parameters", Academic Press: London; New York, (1983).

[15] 米沢ら ” 量子化学入門” 化学同人 (1983) 12 章。

フーリエ変換や行列、微分方程式などの物理数学は次の本にわかりやすく書いてある。こういう本は手元に置いておき辞書のようにして使うとよい。

[16] George Arfken, "Mathematical Methods for Physicsts", 5th edition, Academic Press.

課題 (4) は次の本をもとにしている。

[17] D.P.Shoemaker et al., *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed. (McGraw-Hill,



New York, 1989) p.430-439.

NMR 信号を用いた温度測定については次の原著論文を参考にした。

[18] A. L. Van Greet, *Anal. Chem.* 42 679 (1970).

[19] D. S. Raiford, C. L. Fisk, and E. D. Becker, *Anal. Chem.* 51 2050 (1979).

課題（５）の化学交換の実験は以下の原著論文をもとにした。

[20] R. J. Day and C. N. Reilley, *Anal. Chem.* 36, 1073 (1964).

[21] T. Ryle, *Acta Chem. Scand.* 26, 4001 (1972).

遷移金属錯体の配位子場理論や配位子交換反応については[22]がよいだろう。

[22] D.F.Shriver and P.W.Atkins, “*Inorganic Chemistry*”, 3<sup>rd</sup> edition, Oxford (1999).

断熱通過について数値シミュレーションを行った論文をあげておく。

[23] J. Baum, R. Tycko and A. Pines, *Phys. Rev. A*32, 3435 (1985).

RNA の構造を NMR から決めた論文をあげておく。

[24] J. P. Marino, H. Schwalbe, and C. Griesinger, *Acc. Chem. Res.* 32, 614 (1999).

## 演習問題

### 1. Bloch 方程式

緩和のない時の Bloch 方程式は

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_x(t) \\ M_y(t) \\ M_z(t) \end{bmatrix} = M \times \gamma B = \gamma \begin{bmatrix} 0 & B_z & -B_y \\ -B_z & 0 & B_x \\ B_y & -B_x & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_x(t) \\ M_y(t) \\ M_z(t) \end{bmatrix} \quad (37)$$

と書ける。行列やベクトルやその微分が判りづらければ各成分にわけて考えるとよい。例えば(37)式の x 成分は  $dM_x/dt = \gamma(M_y B_z - M_z B_y)$  である。行列をあえて使用するのとは式をなるべく見やすくするためである。また、量子力学ではすべての観測量が行列で表されるので慣れておく必要がある。掛け算の順序にだけ注意すれば行列はスカラー量と同じように扱える。行列の計算を忘れていたようであれば文献[16]で復習しておくとうい。

(a) 静磁場  $B_0$  が z 方向から加わっている時、式(37)を解け。ヒント： $M_+(t) \equiv M_x(t) + iM_y(t)$  について微分方程式を書き下せ。

(b) 角速度  $\omega$  で回転している大きさ  $B_1$  の磁場が静磁場  $B_0$  とともに加わっている時、(すなわち  $B = [B_1 \cos \omega_{rf} t \quad B_1 \sin \omega_{rf} t \quad B_0]$  の場合について) 式(37)を解け。ヒント：(6)式を使って z 軸まわりに角速度  $\omega$  で回転する座標系に変換する。(37)と比較することにより回転系での磁場の方向を求めよ。(回転系ではラジオ波磁場は時間依存性がなくなり静磁場として振る舞う。)

(c) ラジオ波がスピン系と共鳴する条件  $\omega_{rf} = \omega_0 \equiv -\gamma B_0$  では磁化が最初に z 方向を向いていたとすると ( $M_z(0) = M_z^{eq}, M_x(0) = M_y(0) = 0$ )  $t$  時間後どのように時間変化するか?

(d) また  $90^\circ$  位相の異なる回転磁場 ( $B = [-B_1 \sin \omega_{rf} t \quad B_1 \cos \omega_{rf} t \quad B_0]$ ) を加えた時、磁化はどのような運動をするか?

### 2. フーリエ変換

(7)式をフーリエ変換し(8,9)式を導出せよ。また  $\chi'(\omega)$  と  $\chi''(\omega)$  を  $\omega$  の関数としてプロットせよ。

### 3. Bloch 方程式の導出

原子核を一様に帯電した球と考える。この球が角速度  $\omega$  で回転しているとき、球の中心から  $r$  の位置での速度は次式で与えられる。

$$v(r) = \omega \times r \quad (38)$$

(a) 磁気モーメントを次式で計算せよ。ただし積分は半径  $R$  の球について行う。球内の電荷の和を  $q$  とする。

$$M = \frac{1}{2} \int dV \{ r \times J(r) \} \quad (39)$$

(b) 角運動量を  $L = \int dV \{ r \times p(r) \}$  で計算せよ。ただし運動量密度は  $p(r) = 3mv(r)/4\pi R^3$  で与えられる。 $m$  は球の全質量である。磁気モーメントと角運動量はどのような関係にあるか?

(c) 均一な磁場  $B$  のもとでこの球に働くローレンツ力は  $F(r) = (3q/4\pi R^3)v(r) \times B$  である。球に働く全トルクを  $N = \int dV \{r \times F(r)\}$  を使って計算せよ。Newton の運動方程式は  $dL/dt = N$  で与えられる。この両辺を  $M$  で表せば Bloch 方程式  $dM/dt = \gamma M \times B$  が得られる。定数  $\gamma$  はどの様になるか?

(d) プロトン ( ${}^1\text{H}$ ) は質量  $1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$  電荷  $1.60 \times 10^{-19} \text{ As}$  を持っている。これらの値を使って  $\gamma$  を計算せよ。実測値  $\gamma({}^1\text{H}) = 26.75 \times 10^7 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$  と比較せよ。ただし T (テスラ) は磁場の単位で  $\text{kgs}^{-2}\text{A}^{-1}$  である。この比較から  ${}^1\text{H}$  核を一様に帯電した球と仮定したことの妥当性を議論せよ。

#### 4. 磁気モーメント

電磁気学では電荷や電流は基本的存在でそれぞれスカラー・ポテンシャル及びベクトル・ポテンシャルの源泉となっている。異なる符号の電荷が非常に小さな体積中に存在するとき、遠方のスカラー・ポテンシャルは電気双極子モーメントによる場で表わされる。それと同様に定常電流のループが小さな体積中に局在している時、遠方のベクトル・ポテンシャルは磁気双極子による場で近似できる。

(a) 次式の積分の中の  $R^{-1} = |r - r'|^{-1}$  を  $r'$  についてテーラー展開し第 1 項を求めよ。

$$A(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_V dV' \frac{J(r')}{R} \quad (40)$$

(b) 問題 3 の一様に帯電した球のモデルを使い  $r'$  についての積分を行い、次式が成り立つことを示せ。

$$A(r) = \frac{\mu_0 M \times r}{4\pi r^3} = -\frac{\mu_0}{4\pi} M \times \nabla \left( \frac{1}{r} \right) \quad (41)$$

(c) 磁気双極子による磁場は上の式を  $r$  について微分し  $B = \nabla \times A$  に代入することにより得られる。  $r \neq 0$  の場合を考え、磁場を求めよ。また  $M$  が  $z$  方向を向いていると仮定する。  $r$  ベクトルと  $z$  軸のなす角を  $\theta$  としたとき、双極子磁場の  $z$  成分を  $r$  および  $\theta$  を使ってあらわせ。

(d) 電子は大きさの無い素粒子とされている。(Web で「電子の大きさ」を検索してみればよい。) 上の式で電子スピンの作る磁場を計算する場合には  $r = 0$  での微分値を求めなければならない。ところが関数  $1/r$  は原点で発散するのでそう簡単には微分できない。電磁気学でなじみの深い次式を思いおこせば  $\nabla$  と式 (41) の外積で与えられる磁場もデルタ関数  $\delta(r)$  に比例する項を含んでいることが予想できる。

$$\nabla^2 (1/r) = -4\pi \delta(r) \quad (42)$$

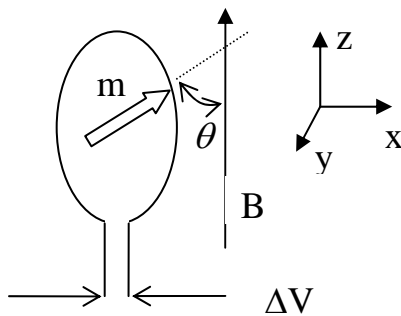
問題はデルタ関数の何倍になっているかであるが、これを求めるうまい方法が

実はある。 $r$  を  $r_\epsilon = \sqrt{r^2 + \epsilon^2}$  に置き換え微分を計算し最後に  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0}$  を計算するのである。この方法で  $\nabla^2(1/r_\epsilon)$  及び  $B(r=0) = (\nabla \times A)(r=0)$  を計算してみよ。電子が核の上に有限の存在確率を持つために生じる核スピンと電子スピンの相互作用を超微細結合と呼ぶ。ヒント： $\epsilon \rightarrow 0$  とした時、 $-\nabla^2(1/r_\epsilon)$  が  $r=0$  で  $+\infty$  に発散すること。また全空間で積分すると  $4\pi$  となることを示す。同じ方法で  $\partial^2/\partial x^2(1/r_\epsilon)$  や  $\partial^2/\partial x \partial y(1/r_\epsilon)$  も計算できる。

### 5. 磁気モーメントの歳差運動がコイルに引き起こす起電力

図のような円形の一巻きのコイルの中心に  $z$  方向の静磁場のまわりを歳差運動している磁化  $m(t) = m_0(\sin \theta \cos \omega_0 t \quad \sin \theta \sin \omega_0 t \quad \cos \theta)$  があるとする。コイルに誘起される起電力は  $\Delta V = -\int E \cdot dl = -\int (\partial A / \partial t) \cdot dl$  で計算できる。ここで磁気モーメントによるベクトルポテンシャルは  $A = (\mu_0 / 4\pi r^3) m \times r$  で与えられる。

(a) 1個のプロトンの磁気モーメントが 9 T の磁場に置かれているとき、半径 5 mm のコイルに誘起される起電力を計算せよ。 $(\theta = 90^\circ)$  の場合を計算せよ。) プロトンでは磁化の大きさは  $m_0 = (\sqrt{3}/2) \gamma(^1\text{H})$  となっている。



(b) いま 1 g (約 1 ml) の水が前問のコイルの真ん中に置かれているとする。この時、磁化の大きさは

$$m_0 = \gamma(^1\text{H}) \frac{1}{2} (N_+ - N_-) \quad (43)$$

で与えられる。ただし  $N_\pm$  はそれぞれ磁場に平行な方向に  $\pm \frac{1}{2}$  のスピンを持つプロトン核の総数である。これら状態のエネルギーは  $E_\pm = \frac{1}{2} \gamma B$  で与えられる。平衡状態で核スピンはこれらふたつの状態を Boltzmann 分布にしたがって占有している。平衡磁化の大きさを計算せよ。またコイルに誘起される起電力はどのような値になるか？ただし、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ 、 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  を使え。

### 6. 溶媒の粘性と分子の回転相関時間の関係

溶媒の粘性が  $\eta$  の時、半径  $a$  の分子の回転相関時間  $\tau_c$  は Debye が提案した次の式

で見積もることが可能である。

$$\tau_c = 4\pi\eta a^3 / k_B T \quad (44)$$

メタノール（半径 0.15nm）および t-ブタノール（0.25nm）について室温（300K）の  $\tau_c$  を求めよ。また水溶液中の半径 5nm のタンパク分子ではどのような値になるか。

$$\eta(\text{methanol}) = 0.5 \times 10^{-3} \text{ Nsm}^{-2}$$

$$\eta(\text{t-butanol}) = 3.0 \times 10^{-3} \text{ Nsm}^{-2}$$

$$\eta(\text{water}) = 0.8 \times 10^{-3} \text{ Nsm}^{-2}$$

## 7. メチル基のプロトンの緩和時間

(a) 原点にある z 軸方向を向いた磁気モーメントが極座標  $(r, \theta)$  の位置につくる磁場の z 方向成分（静磁場方向成分）は

$$B_z^{dipole}(r, \theta) = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left( \frac{m_0}{r^3} \right) (3\cos^2\theta - 1) = B_z^{dipole}(r) (3\cos^2\theta - 1) \quad (45)$$

今、原点にある磁気モーメントがメチル基のプロトンのひとつであるとする。他のプロトンの位置での双極子磁場の大きさ  $B_z^{dipole}(r)$  を計算せよ。メチル基の C-H 結合距離は 0.1nm、H-C-H の結合角は 109度としてプロトン間距離を算出する。またプロトンの磁気モーメントは  $m_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma$  とする。  $\gamma = 26.75 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.06 \times 10^{-34} \text{ Js}$   $\mu_0 = 4\pi \times 10^7 \text{ JA}^{-2} \text{ m}^{-1}$   $\text{T} = \text{JA}^{-1} \text{ m}^{-2}$  を用いよ。

(b) 溶液中では分子があらゆる方向をランダムに向いている。極座標  $\theta$  は球面状の平均をとる必要がある。  $\langle B_z^{dipole}(r, \theta) \rangle$  および  $\langle B_z^{dipole}(r, \theta)^2 \rangle$  を計算せよ。

(c) ランダムに変調する磁場による緩和時間は

$$1/T_1 = \gamma(^1\text{H})^2 \left\{ \langle (B_x^{random})^2 \rangle + \langle (B_y^{random})^2 \rangle \right\} \left\{ \tau_c / (1 + \tau_c^2 \omega_0^2) \right\} \quad (46)$$

で与えられる。（Slichter, p.212 または Carrington & McLachlan, p.210）ここで

$$\langle (B_x^{random})^2 \rangle = \langle (B_y^{random})^2 \rangle = 2 \langle (B_z^{dipole})^2 \rangle \quad (47)$$

として前問の  $\tau_c$  をつかってブタノールとメタノールについて緩和時間を求めよ。ここで 2 を掛けたのはメチル基内に自分とは異なる 2 個のプロトンがあるためである。またプロトンの共鳴周波数は  $\omega_0/2\pi = 60\text{MHz}$  である。

## 8. Evans 法の原理

磁力線は無遠慮まで続いているか閉じたループになっている。これはいかえれば閉局面を横切る磁束  $B$  の和はゼロ、または  $B$  の発散がゼロということになる。

$$\nabla \cdot B = \mu_0 \nabla \cdot (H + M) = 0 \quad (48)$$

均一に磁化された試料では試料表面で磁化  $M(r)$  は不連続に変化する。(48)から

$B(r)$ は連続に変化することが判るので、これを補うように座標 $r$ の位置では反磁場 $H_{\text{demag}}(r)$ ができる。この式と $\nabla \times H = J + \partial D / \partial t = 0$ を使うと $H_{\text{demag}}(r)$ は次式で与えられる。

$$H_{\text{demag}}(r) = -\nabla \phi_M \quad (49)$$

ただし

$$\phi_M = (1/4\pi) \int_S |r_S - r|^{-1} M \cdot da(r_S) \quad (50)$$

ここで $r_S$ は試料の表面の位置ベクトル、 $da(r_S)$ は $r_S$ における微小表面ベクトルで試料表面に垂直に試料から外向きにとる。 $M$ は試料の磁化で常磁性や反磁性の物質では充分高温で磁場が低ければ静磁場 $H_0$ の大きさに比例する。

$$M = \chi H_0 \quad (51)$$

$\chi$ は試料の磁化率である。 $H_{\text{demag}}(r)$ の静磁場 $H_0$ に平行な成分のみを考えると次式が得られる。

$$H_{\text{demag}}(r) = -(1/4\pi)\chi H_0 \int_S da_z(r_S) \left[ (z_S - z) / |r_S - r|^3 \right] \quad (52)$$

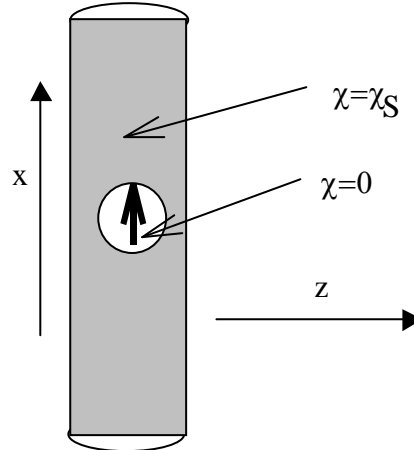
(a) 球形の試料について中心の位置での反磁場を計算せよ。

(b)  $x$ 方向に無限に伸びた半径 $R$ の円筒状の試料管について円筒の中心の位置の反磁場を計算せよ。ただし

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt / (\sqrt{a^2 + t^2})^3 = 2a^{-2} \quad (53)$$

を使え。(53)式は $t = a \tan \theta$ と積分変数を変えると導くことが可能である。

(c) 右図の円筒状の試料管にいた試料の体積磁化率によるシフトを考える。常磁性の電子は化学結合を生成しない限り核の位置には存在しない。あるいはもし存在してもそれを Fermi の contact シフト (または超微細結合) というものに含めてしまう。そのため、次の図のように小さな球を観測している原子核のまわりにおきその中では $\chi = 0$ を仮定する。観測核の感じる反磁場は試料管の表面と小球の表面のつくる反磁場の和である。ただし後者では磁化率の変化の方向は前者の反対である。試料管の長さは充分長いとして中心の位置での反磁場の値を求めよ。



注：(50)式で $M \cdot da(r_S)$ は微小面積に誘起された磁極の大きさである。電気双極子が正負の電荷の対によって引き起こされるように、正負の磁極が存在し磁気双極子を作っていると解釈しても式の上では問題はない。そう考えられていた時期もあった。磁気単極子は見つかっておらず電流のループによって磁気双極子が生じているという考え方が現在では支配的である。

## 9. 化学交換のある時のスペクトル。

A 成分の横磁化 (FID)は

$$dM_A^+(t)/dt = i\omega_A M_A^+(t) \quad (54)$$

に従う。ただし $\omega_A$ はAの核スピンのLarmor周波数。AとBの化学種が交換により入れ代わるとすると各々の確率 $P_A$ および $P_B$ は

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} P_A(t) \\ P_B(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -W & W \\ W & -W \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_A(t) \\ P_B(t) \end{bmatrix} \quad (55)$$

にしたがって時間変化する。ただし、 $W$ はAとBの間の交換速度。また(55)では左辺をゼロと置いてやると平衡状態のAとBの確率がもとまる。これらは等しい： $P_A^{\text{eq}} = P_B^{\text{eq}} = \frac{1}{2}$ 。核磁化の大きさは各化学種の存在確率に比例するので(54)式と(55)式を組み合わせると

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} M_A^+(t) \\ M_B^+(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} i\omega_A - W & W \\ W & i\omega_B - W \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_A^+(t) \\ M_B^+(t) \end{bmatrix} \quad (56)$$

をえる。テキスト(8)式のようにスペクトルはFIDをFTしたものの実部で与えられる。すなわち

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \text{Re} \{ I_A^+(\omega) + I_B^+(\omega) \} \\ &= \text{Re} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dt [M_A^+(t) + M_B^+(t)] e^{-i\omega t} \right\} \end{aligned} \quad (57)$$

となる。(56)の両辺に $e^{-i\omega t}$ をかけて積分し $I_A^+(\omega)$ と $I_B^+(\omega)$ を与える式を導出せよ。そして(57)式を使ってスペクトルを計算せよ。ただし時間の長いところで横磁化がゼロに減衰する条件： $M_A^+(\infty) = M_B^+(\infty) = 0$ および横磁化の初期値が $M_A^+(0) = P_A^{\text{eq}} = M_B^+(0) = P_B^{\text{eq}} = \frac{1}{2}$ で与えられるという条件を用いる。

## 10. 量子力学によるスピン ( $S=1/2$ ) の記述。

スピン角運動量演算子 (プランク定数を単位として測る。) の3つの成分は $S_z = \pm \frac{1}{2}$ の状態 $|S_z; \pm\rangle$ を基底関数にとると次式で与えられる。

$$\begin{aligned} S_z &= \begin{bmatrix} \langle S_z; + | S_z | S_z; + \rangle & \langle S_z; + | S_z | S_z; - \rangle \\ \langle S_z; - | S_z | S_z; + \rangle & \langle S_z; - | S_z | S_z; - \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}, \\ S_x &= \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix}, \\ S_y &= \begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (58)$$

スピンの任意の状態は $|S_z; \pm\rangle$ の線形結合で表される。

$$|\Psi\rangle = c_z^+ |S_z; +\rangle + c_z^- |S_z; -\rangle \quad (59)$$

ここで $c_z^\pm$ は複素数で $|c_z^+|^2 + |c_z^-|^2 = 1$ を満足する。 $S_\alpha, \alpha = x, y, z$ の期待値は $\langle \Psi | S_\alpha | \Psi \rangle$ で与えられる。ただし $\langle \Psi | = \langle S_z; + | (c_z^+)^* + \langle S_z; - | (c_z^-)^*$ で係数 $(c_z^\pm)^*$ は $c_z^\pm$ の複素共役である。 $c_z^+ = \cos \theta$ および $c_z^- = \sin \theta e^{i\phi}$ と置いた時、 $S_\alpha, \alpha = x, y, z$ の期待値を計算せよ。波動関数の係数とスピン・ベクトルの期待値の方向はどのような関係にあるか？

## 1 1. 密度行列

密度行列を

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \begin{bmatrix} c_z^+(c_z^+)^* & c_z^+(c_z^-)^* \\ c_z^-(c_z^+)^* & c_z^-(c_z^-)^* \end{bmatrix} \quad (60)$$

で定義する。

(a)  $S_\alpha, \alpha = x, y, z$  の期待値は

$$\langle\Psi|S_\alpha|\Psi\rangle = \text{Tr}\{S_\alpha\rho\} \quad (61)$$

で与えられることを示せ。ただし  $\text{Tr}\{A\} = \sum_n A_{nn}$  は行列の対角成分の和を意味する。

(b) 一般に二つの行列に対して  $\text{Tr}\{A^+B\} = 0$  となる時、これらの行列は直行しているという。ただし  $A^+$  は行列  $A$  のエルミート共役で複素共役をとり転置行列にするという意味である。 ( $A^+_{nm} = (A_{mn})^*$ ) 単位行列  $E$  と  $S_\alpha, \alpha = x, y, z$  が互いに直行することを示せ。

(c)  $c_z^+ = \cos\theta$  および  $c_z^- = \sin\theta e^{i\phi}$  と置いた時の密度行列を

$$\rho = C_0 E + C_x S_x + C_y S_y + C_z S_z \quad (62)$$

のように4つの直行行列の重ね合わせで表し係数を求めよ。密度行列で記述すると磁化がどの方向を向いているのかが直感でわかるので有利である。

## 1 2. 系の時間発展

波動の時間依存性は一般に  $\varphi \approx \exp(-i\omega t)\varphi_0$  のように表される。Planck-Einstein の関係 ( $E = \hbar\omega$ ;  $E$  は波動関数のエネルギー) 使うと  $\omega = E/\hbar$  である。量子力学ではエネルギーをハミルトニアンと呼ばれる行列 (またはオペレーター)  $H$  で表す。ただしここでは  $\hat{H}$  を NMR の理論でよくやるように  $E/\hbar = \omega$  の単位で示す。波動関数の時間発展は

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\{-iHt\}|\Psi(0)\rangle \quad (63)$$

あるいは

$$\partial|\Psi(t)\rangle/\partial t = -iH|\Psi(t)\rangle \quad (64)$$

で与えられる。  $U(t) = \exp\{-iHt\}$  を時間発展演算子という。ここに現れた行列の指数関数とはスカラー量と同様に

$$U(t) = \exp\{-iHt\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \{-iHt\}^n \quad (65)$$

で与えられる。行列の計算でスカラー量と異なる点は積の交換が成立しない点 ( $AB \neq BA$ ) である。

(a) 化学シフト相互作用のハミルトニアンは  $H_{CS} = \Delta\omega_0 S_z$ 、回転系でみた X 方向のラジオ波とスピンの相互作用ハミルトニアンは  $H_{X-rf} = \omega_1 S_x$  で与えられる。  $U_{CS}(t) = \exp\{-iH_{CS}t\}$  と  $U_{X-rf}(t) = \exp\{-iH_{X-rf}t\}$  の行列を求めよ。ヒント：次の関係



をもちい、奇数次の項と偶数次の項を別々にまとめよ。

$$\hat{S}_\alpha^2 = \frac{1}{4} \hat{E} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & \frac{1}{4} \end{bmatrix}, \quad \alpha = x, y, z \quad (66)$$

(b) 密度行列の時間発展は

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| = U|\Psi(0)\rangle\langle\Psi(0)|U^{-1} = U\rho(0)U^{-1} \quad (67)$$

で与えられる。系の初期状態が  $\rho(0) = S_x$  の時、化学シフトにより時間推進させると

$$U_{CS}(t)\rho(0)U_{CS}(t)^{-1} = S_x \cos(\Delta\omega_0 t) + S_y \sin(\Delta\omega_0 t) \quad (68)$$

となることを示せ。また  $\rho(0) = S_z$  に対し  $U_{x-rt}(t)$  による時間推進を計算せよ。

### 1 3. スピン-スピン結合

スピン-スピン結合のハミルトニアンは

$$H_J = 2\pi J S_{1z} S_{2z} \quad (69)$$

で与えられる。ここで  $S_{kz}$  は  $k$  番目のスピンの  $z$  成分である。

(a)  $|S_{1z}, S_{2z}; \pm, \pm\rangle$  を基底にとり  $H_J$  を  $4 \times 4$  の行列で書き表せ。同じ基底を用いて  $S_{1x}$  の行列を書き表せ。

(b)  $U_J(t)S_{1x}U_J(t)^{-1} = S_{1x} \cos(\pi J t) + 2S_{1y}S_{2z} \sin(\pi J t)$  が成立することを示せ。[4,9-11]

### 1 4. J 結合のある時の 1 次元スペクトルの計算。



上の図の実験の F I D は

$$S_+(t) = \text{Tr}\left\{ (S_{1x} + S_{2x} + iS_{1y} + iS_{2y}) U(t) (S_{1x} + S_{2x}) U(t)^{-1} \right\} \quad (70)$$

で与えられる。位相敏感検波を行っているので観測量は  $S_{1x} + S_{2x} + i(S_{1y} + S_{2y})$  であり、また  $90$  度  $y$  パルスの直後を初期状態と考えれば  $\rho(0) = S_{1x} + S_{2x}$  である。3つのハミルトニアン  $H_J$ 、 $H_{CS}^1 = \Delta\omega_0^1 S_{1z}$ 、 $H_{CS}^2 = \Delta\omega_0^2 S_{2z}$  が互いに可換であることを考慮すると、全ハミルトニアン  $\hat{H} = \hat{H}_J + \hat{H}_{CS}^1 + \hat{H}_{CS}^2$  に対する時間発展演算子は  $U(t) = U_J(t)U_{CS}^1(t)U_{CS}^2(t)$  のように書け、それぞれのハミルトニアンに対応する時間発展演算子を別々に掛けていけば良いことがわかる。

(a) 問題 1 2、1 3 の結果を利用して(70)式を計算せよ。

(b) (70) 式の右辺に横緩和の効果を取り入れるために  $\exp(-t/T_2)$  を掛けてフーリエ変換せよ。

(c) 初期状態が  $\rho(0) = 2S_{1y}S_{2z}$  ならばどのような信号が得られるか。また次式の射影演算子を用いると

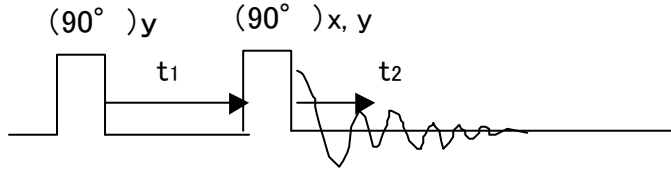
$$\hat{S}_{2\alpha} = \frac{1}{2}\hat{E} + \hat{S}_{2z} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{S}_{2\beta} = \frac{1}{2}\hat{E} - \hat{S}_{2z} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (71a,b)$$

$i$  スピンの横磁化を表す項は

$$\hat{S}_{ix} = \hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\alpha} + \hat{S}_{ix}\hat{S}_{j\beta} \quad 2\hat{S}_{iy}\hat{S}_{jz} = \hat{S}_{iy}\hat{S}_{j\alpha} - \hat{S}_{iy}\hat{S}_{j\beta} \quad (72a,b)$$

のように書ける。初期状態  $\hat{\rho}(0) = \hat{S}_{1x}\hat{S}_{2\alpha}$  に対する信号を計算せよ。

### 1 5. COSY (2次元相関 NMR) の実験。



2次元 NMR の実験では上の図のようにパルスの間隔  $t_1$  を変化させつつ 1次元の FID を  $t_2$  の関数として測定する。上のパルス・シーケンスに対応する信号は、2番目のパルスが  $(90^\circ)_x$  の時は

$$S_{y,x}(t_1, t_2) = Tr \left\{ (S_{1x} + S_{2x} + iS_{1y} + iS_{2y}) \right. \\ \left. \times U(t_2) P_x (90^\circ) U(t_1) (S_{1x} + S_{2x}) U(t_1)^{-1} P_x (90^\circ)^{-1} U(t_2)^{-1} \right\} \quad (73)$$

となる。上の2種類の実験でえた信号を組み合わせると

$$S_{\text{COSY}}(t_1, t_2) = S_{y,x}(t_1, t_2) + S_{y,y}(t_1, t_2) \quad (74)$$

を計算し、 $S_{\text{COSY}}(t_1, t_2)$  を  $t_1$  及び  $t_2$  軸に関してフーリエ変換する。(74)の信号を計算せよ。