

NMRの基礎

(群馬大学大学院工学研究科応用化学・生物化学専攻) 浅川 直紀*

I. はじめに

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance; NMR) はその発見以来目覚ましい発展を遂げ、物理学、化学、生物学、医学などの様々な分野においてその地位を確立しているといえる。しかし、NMR 分光計が比較的高価であるばかりでなく、その実験法や実験結果の解析法は複雑・多岐に渡ることや NMR そのものが難解であることから、実験者の多く、特に初学者は NMR に関して何らかの問題や悩みを抱えていると思われる。本メモはそのような方々が自力で NMR の専門書や論文を理解しようとする契機となれば幸いである。

NMR に関する解説書は、次のような流れで話しを進めていくものが多い。すなわち、ひとつの核スピンと磁場との相互作用 (ゼーマン相互作用) の話しから始まり、続いてスピンの集合体 (スピン系) に対する Bloch 方程式とベクトルモデルの話しへ進むように書かれている。さらに、シングルパルス法、反転回復法、スピンエコー法といった基本的なパルス法をベクトルモデルで説明し、縦緩和 (T_1) と横緩和 (T_2) の話しへとつなげる——ベクトルモデルによる理解は初学者にとっては馴染みやすいばかりでなく、実際に、ラジオ波 (RF) パルスの印加による磁化の振舞を知るには非常に役に立つことが多く、重要である。しかし、座学を進めていくと、溶液 NMR で登場する二次元相関法のうち最も単純な方法である COSY 法 (correlation spectroscopy の略) ですらベクトルモデルではよく理解できないことに気づく。自分の行っている実験をしっかりと理解するためには、ベクトルモデルだけでなく、量子統計力学に基づいた理解を避けることはできない。是非この機会に量子統計力学によって、NMR の理解を深めてみては如何だろうか？

A. 量子統計力学による理解

- (i) スピン系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ の構築する。スピン系のハミルトニアンに現れるスピン相互作用は、まとめると Table I のようになる。スピン系の全

TABLE I 溶液 NMR に現れるスピン相互作用

スピン相互作用	ハミルトニアン
ゼーマン相互作用+	$-\omega_0 I_z$
化学シフト相互作用	
スピン結合	$JI_z S_z$
双極子結合	平均化されて zero
核四重極子結合	平均化されて zero

ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\omega_0 I_z - \omega_0 S_z + JI_z S_z \quad (1)$$

と書ける。

- (ii) 次の (2) 式を用いて回転座標系への変換し、リュービル・フォンノイマン方程式を簡略化する。

$$\rho_R(t) = e^{-i\omega I_z t} \rho_L(t) e^{i\omega I_z t} \quad (2)$$

- (iii) パルスシーケンスにしたがって時間発展オペレータ $u(t)$ (例えば $u(t) = e^{-i\mathcal{H}t}$ などと書ける) を構築し、密度行列の時間発展 $\rho(t)$ を次の (3) 式にしたがって初期条件 $\rho(0)$ を使って計算

$$\begin{aligned} \rho_R(t) &= u(t) \rho_R(0) u^*(t) \\ &= e^{-i\mathcal{H}t} \rho_R(0) e^{i\mathcal{H}t} \end{aligned} \quad (3)$$

- (iv) 求めたいオブザーバブルの期待値を $\langle M_x \rangle = \gamma \hbar \langle I_x \rangle = \gamma \hbar \text{Tr}\{\rho_R(t) I_x\}$ などを使って計算

1. スピンオペレータ

古典力学に倣った角運動量の量子力学的表記は、

$$l_x = -i(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}) \quad (4)$$

$$l_y = -i(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}) \quad (5)$$

$$l_z = -i(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \quad (6)$$

となるが、このままでは用いる際に計算が煩雑となるため、パウリのスピン行列が使われることが多い。

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, I_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7)$$

パウリのスピン行列は、角運動量演算子と同様な以下の性質をもつ。

$$[I_x, I_y] = iI_z \quad (8)$$

$$[I_y, I_z] = iI_x \quad (9)$$

$$[I_z, I_x] = iI_y \quad (10)$$

$$[I_p, I_p] = 0 \quad \because p = x, y, z \quad (11)$$

2. 密度行列の時間発展

多数のスピンからなるスピン系の振舞いは、量子統計力学のリュービル・フォンノイマン方程式を用いて計算する。詳細は省略するが、この方程式は、時間依存のシュレーディンガー方程式 $\frac{d\psi(t)}{dt} = -i\mathcal{H}\psi(t)$ から導かれる (ただし、 $\hbar = 1$ とする)。ここでは、簡略化のため、緩和の効果は無視する。

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[\rho, \mathcal{H}] \quad \because \rho = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (12)$$

この方程式の解は、

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t} \rho(0) e^{i\mathcal{H}t} \quad (13)$$

*〒 376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1, TEL:0277-30-1496, FAX:0277-30-1409; Electronic address: asakawa@gunma-u.ac.jp

となり、初期条件 $\rho(0)$ と指数オペレータ $e^{-i\mathcal{H}t}$ より密度行列の時間発展を計算することができる。ただし、

$$u(t) = \exp(-i\mathcal{H}t) \quad (14)$$

$$= 1 - i\mathcal{H}t + i^2\mathcal{H}^2t^2 + \dots \quad (15)$$

である。また、多くの場合、初期条件として熱平衡条件を用いることが多く、例えば、スピン $\frac{1}{2}$ の場合には、時間 $t = 0$ の密度行列 $\rho(0)$ は、次のように求められる。ただし、 $N_{\pm 1/2}$ は各準位のスピン数、 ΔE は $\pm 1/2$ 間のエネルギー差、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 γ は核の磁気回転比、 H_0 は磁場強度である。

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{-\Delta E/kT} \quad (16)$$

$$= 1 - \frac{\Delta E}{kT} \text{ (高温近似)} \quad (17)$$

$$= 1 - \frac{\gamma\hbar H_0}{kT} \quad (18)$$

$$= 1 - 2\epsilon \quad \because \epsilon = \frac{\gamma\hbar H_0}{2kT} \quad (19)$$

$$\rho(0) = \rho_{\text{eq}} = \begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 \\ 0 & 1-\epsilon \end{pmatrix} \quad (20)$$

3. オブザーバブルの期待値

密度行列の時間発展を計算することができたら、あとは、 I_x, I_y などの求めたいオブザーバブルの期待値を

$$\langle M_x \rangle = \gamma\hbar \langle I_x \rangle \quad (21)$$

$$= \gamma\hbar \text{Tr}\{\rho(0)I_x\} \quad (22)$$

に従って計算すればよい。例えば、熱平衡時の M_x, M_y, M_z を求めると、

$$\langle M_z \rangle = \gamma\hbar \langle I_z \rangle \quad (23)$$

$$= \gamma\hbar \text{Tr}\{\rho(0)I_z\} \quad (24)$$

$$= \frac{\gamma\hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 \\ 0 & 1-\epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (25)$$

$$= \frac{\gamma\hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 \\ 0 & -1+\epsilon \end{pmatrix} \quad (26)$$

$$= \gamma\hbar\epsilon \quad (27)$$

$$= \gamma\hbar \left(\frac{\gamma\hbar H_0}{2kT} \right) \quad (28)$$

$$\langle M_x \rangle = \gamma\hbar \langle I_x \rangle \quad (29)$$

$$= \frac{\gamma\hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 \\ 0 & 1-\epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$= 0 \quad (31)$$

$$\text{同様に、} \quad (32)$$

$$\langle M_y \rangle = 0 \quad (33)$$

となり、静磁場中で熱平衡時には、磁場方向である z 方向のみに巨視的磁化が存在し、 x, y 方向には磁化が無いことがわかる。

4. 相互作用表示: 回転系への変換

時間依存のシュレーディンガー方程式

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = -i\mathcal{H}\psi(t) \quad (34)$$

では、オブザーバブル A の期待値の時間変化 $A(t)$ は

$$A(t) = \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \quad (35)$$

と表せる。これは、シュレーディンガー表示と呼ばれ、 $|\psi\rangle$ が時間変化し、オブザーバブルの演算子 A は時間変化しない。一方同じ内容を、 $|\psi\rangle$ は時間変化しないでオブザーバブルの演算子 A が時間変化するという考え方がある。

$$A(t) = \langle \psi(0) | \underbrace{u^*(t) A u(t)} | \psi(0) \rangle \quad (36)$$

これがハイゼンベルグ表示と呼ばれる考え方である。これら両者が同等であることはよく知られていて、問題に応じて選択すればよい。ところで、NMR の場合、回転座標系での取り扱いのように、摂動論的な取り扱いをする必要が生じる問題には、これら両者の中間的な立場で整理された別の形式を用いると都合がよい。これを相互作用表示とって、 $|\psi(t)\rangle$ とオブザーバブルの演算子の両方が時間依存となる。

具体的な例を考えてみる。核の共鳴周波数 (ω_0) と回転座標系の周波数 (ω) が等しい場合を on-resonance 条件と呼び、異なる場合を off-resonance 条件と呼ぶ。回転系における RF パルス後の磁化の振舞い (Fig.1 参照) を調べてみよう。RF パルスを考慮したスピン系の実験室座標系 (L) でのハミルトニアンは、

$$\mathcal{H}_L = -\omega_0 I_z - 2\omega_1 \cos(\omega t) I_x \quad (37)$$

$$\text{ただし、}\hbar = 1 \text{ とする。} \quad (38)$$

このハミルトニアンに対するリュービル・フォンノイマン方程式は、

$$\frac{d\rho_L}{dt} = i[\rho_L, \mathcal{H}_L] \quad (39)$$

と書ける。ここで、回転座標系へ移るため、相互作用表示に変換する。そのために、 $\rho_L(t)$ の両側から、 $e^{i\omega I_z t}$ とその複素共役とで挟むと、回転座標系での密度行列 $\rho_R(t)$ は

$$\rho_R(t) = e^{-i\omega I_z t} \rho_L(t) e^{i\omega I_z t} \quad (40)$$

となる。実験室座標系のリュービル・フォンノイマン方程式

$$\frac{d\rho_L}{dt} = i[\rho_L, \mathcal{H}_L] \quad (41)$$

の両辺に、左側から $e^{-i\omega I_z t}$ を、右側から $e^{i\omega I_z t}$ を乗ずると、

$$\begin{aligned} \underbrace{e^{-i\omega I_z t} \frac{d\rho_L}{dt} e^{i\omega I_z t}} &= i e^{-i\omega I_z t} [\rho_L, \mathcal{H}_L] e^{i\omega I_z t} \\ &= i [\rho_R, e^{-i\omega I_z t} \rho_L e^{i\omega I_z t}] \end{aligned} \quad (42)$$

が得られる。一方、(40) 式の両辺を時間微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_R(t)}{dt} &= e^{-i\omega I_z t} \frac{d\rho_L}{dt} e^{i\omega I_z t} + i [e^{-i\omega I_z t} \rho_L e^{i\omega I_z t}, \omega I_z] \\ &= \underbrace{e^{-i\omega I_z t} \frac{d\rho_L}{dt} e^{i\omega I_z t}} + i [\rho_R, \omega I_z] \end{aligned} \quad (43)$$

となり、(42) 式の波線部分を (43) 式に代入すると、

$$\frac{d\rho_R}{dt} = i[\rho_R, \mathcal{H}_R] \quad (44)$$

$$\text{ただし、}\mathcal{H}_R = \omega I_z + e^{-i\omega I_z t} \mathcal{H}_L e^{i\omega I_z t} \quad (45)$$

となる。一方回転系でのハミルトニアンは、実験室系のハミルトニアンと比べると、指数オペレータで $\mathcal{H}_L$ を挟むだけでなく、新たに ωI_z なる項が付け加わっていることに注意したい。実際に、実験室系のハミルトニアン ((37) 式) を用いて、 $\mathcal{H}_R$ を計算してみよう。

$$\begin{aligned} \omega I_z + e^{-i\omega I_z t} \mathcal{H}_L e^{i\omega I_z t} \\ = \omega I_z + e^{-i\omega I_z t} (-\omega_0 I_z - 2\omega_1 \cos(\omega t) I_x) e^{i\omega I_z t} \\ = \omega I_z - \omega_0 e^{-i\omega I_z t} I_z e^{i\omega I_z t} \\ - 2\omega_1 \cos(\omega t) e^{-i\omega I_z t} I_x e^{i\omega I_z t} \end{aligned} \quad (46)$$

(46) 式の右辺の第二項は、付録を参照すると、指数オペレータとその間に挟まれているオペレータがすべて I_z に関するものであるので、 $-\omega_0 I_z$ となる。(46) 式の右辺の第三項は、同様に付録を参照すると、 $-2\omega_1 \cos(\omega t)(\cos(\omega t) I_x + \sin(\omega t) I_y)$

$$= -\omega_1 I_x - \omega_1 \cos(2\omega t) I_x - \omega_1 \sin(2\omega t) I_y \quad (47)$$

となるので、結局、回転系でのハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R = \omega I_z - \omega_0 I_z - \omega_1 I_x \\ - \omega_1 \cos(2\omega t) I_x - \omega_1 \sin(2\omega t) I_y \end{aligned} \quad (48)$$

となる。さらに、(48) 式の右辺の第 4,5 項は Bloch-Siegert 実験では重要になってくるが、多くの場合には無視して構わない。その結果、

$$\mathcal{H}_R = (\omega - \omega_0) I_z - \omega_1 I_x \quad (49)$$

となる。核の共鳴周波数 (ω_0) と回転座標系の周波数 (ω) が等しい場合を on-resonance 条件と呼び、異なる場合を off-resonance 条件と呼ぶ。on-resonance 条件では、 $\Delta\omega = \omega - \omega_0 = 0$ であるから、(49) 式は、更に簡略化され、

$$\mathcal{H}_R = -\omega_1 I_x \quad (50)$$

となり、回転系において、on-resonance 条件では、静磁場の効果が露わには出てこないことを示している。以上の変換により、リュービル・フォンノイマン方程式を簡略化することができ、磁化の振舞を理解しやすくなる。これが回転座標系への変換のご利益である。

5. 回転座標系における on-resonance 条件下での RF パルスによる磁化の振舞

Fig.1 にシングルパルス NMR 実験のパルスを示す。この実験の各時間での磁化の振舞いを回転座標系で調べてみる。

TABLE II $\pi/2$ パルスを印加した場合の回転系での密度行列の時間発展

時間	回転系での相互作用	回転系での密度行列
a	Zero	$\rho_a(0)$
a ⁺	$-\omega_1 I_x$	$\rho_a(t)$
b	Zero	ρ_b
$t > b$	Zero	$\rho_b(t)$

$$\rho_{eq} = \rho(0) = \mathbf{1} + 2\epsilon I_z \quad (51)$$

$$\rho_a = \rho_a = \mathbf{1} + 2\epsilon I_z \quad (52)$$

$$\rho_a(t) = e^{i\omega_1 I_x t} \rho_a e^{-i\omega_1 I_x t} \quad (53)$$

$$= \mathbf{1} + 2\epsilon e^{i\omega_1 I_x t} I_z e^{-i\omega_1 I_x t} \quad (54)$$

$$= \mathbf{1} + 2\epsilon \cos(\omega_1 t) I_z + 2\epsilon \sin(\omega_1 t) I_y \quad (55)$$

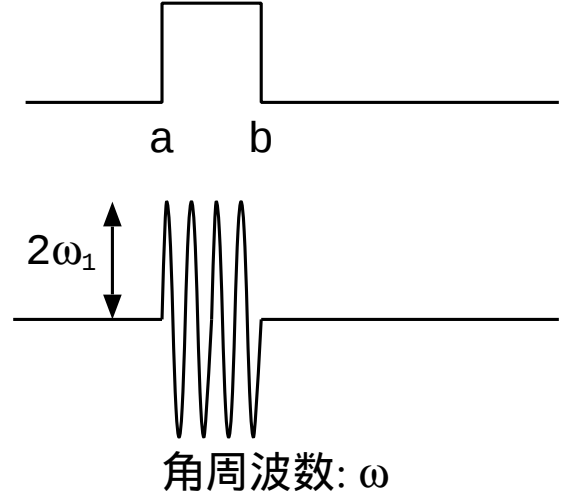


FIG. 1 RF パルスの模式図。x パルスと y パルスの違いは、sin 波の位相の違いである。

RF パルスとして、 $\pi/2$ パルスを印加したとすると、 $\omega_1 t = \pi/2$ であるから、

$$\rho_b = \mathbf{1} + 2\epsilon I_y \quad (56)$$

$$\rho_b(t) = \mathbf{1} + 2\epsilon I_y \quad (57)$$

$$\langle I_x \rangle = 0 \quad (58)$$

$$\langle I_z \rangle = 0 \quad (59)$$

$$\langle I_y \rangle = \text{Tr}\{\rho_b(t) I_y\} \quad (60)$$

$$= \epsilon \quad (61)$$

$$\langle M_y \rangle = \gamma \hbar \epsilon \quad (62)$$

したがって、回転系では、 $(90)_x$ パルスを印加すると、巨視的磁化は回転系での y 軸に倒れ、一定値となる。勿論実際には、緩和のために、 $\langle M_y \rangle$ は減衰することになる。これは、自由誘導減衰と呼ばれている。

問題

off-resonance ($\Delta\omega \neq 0$) の場合について同様に計算せよ。

解)

$\Delta\omega < 0$ の場合、

$$\begin{aligned} \rho_b(t) &= \mathbf{1} + 2\epsilon e^{-\Delta\omega I_z t} I_y e^{\Delta\omega I_z t} \\ &= \mathbf{1} + 2\epsilon (\cos(\Delta\omega t) I_y - \sin(\Delta\omega t) I_x) \end{aligned}$$

と計算され、

$$\langle M_y \rangle = \gamma \hbar \epsilon \cos(\Delta\omega t)$$

$$\langle M_x \rangle = -\gamma \hbar \epsilon \sin(\Delta\omega t)$$

となり、 $\Delta\omega$ で振動する。

実際には、緩和があるので、振動しながら減衰することになる。

6. スピンエコー

次にもう少し複雑なパルスシーケンスについて調べてみよう。off-resonance 条件下でのスピン系の時間発展を計算する。 $\Delta\omega > 0$, $\omega_1 \gg \Delta\omega$, $\mathcal{H}_1 = -\omega_1 I_x$ とす

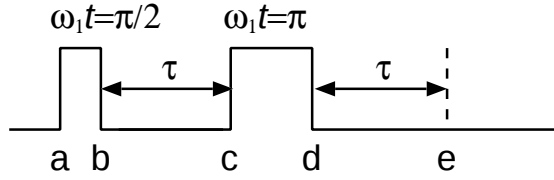


FIG. 2 スピンエコー法のパルスシーケンス. τ はエコー時間.

ると、

$$\begin{aligned}
 \rho_a &= \mathbf{1} + 2\epsilon I_z \\
 \rho_b &= \mathbf{1} + 2\epsilon I_y \\
 \rho_c &= \mathbf{1} + 2\epsilon \cos(\Delta\omega\tau) I_y - 2\epsilon \sin(\Delta\omega\tau) I_x \\
 \rho_d &= \mathbf{1} - 2\epsilon \cos(\Delta\omega\tau) I_y - 2\epsilon \sin(\Delta\omega\tau) I_x \\
 \rho_e &= \mathbf{1} - 2\epsilon \cos(\Delta\omega\tau) \cos(\Delta\omega\tau) I_y \\
 &\quad + 2\epsilon \cos(\Delta\omega\tau) \sin(\Delta\omega\tau) I_x \\
 &\quad - 2\epsilon \sin(\Delta\omega\tau) \cos(\Delta\omega\tau) I_x \\
 &\quad - 2\epsilon \sin(\Delta\omega\tau) \sin(\Delta\omega\tau) I_y \\
 &= \mathbf{1} - 2\epsilon I_y
 \end{aligned} \tag{63}$$

各時間での密度行列をパウリのスピン行列 ((7) 式) を使って具体的に表すと、

$$\begin{aligned}
 \rho_a &= \begin{pmatrix} 1+\epsilon & 0 \\ 0 & 1-\epsilon \end{pmatrix} \text{ゼーマン秩序} \\
 \rho_b &= \begin{pmatrix} 1 & -i\epsilon \\ i\epsilon & 1 \end{pmatrix} \text{位相コヒーレンス} \\
 \rho_c &= \begin{pmatrix} 1 & -i\epsilon \cos(\Delta\omega\tau) \\ i\epsilon \cos(\Delta\omega\tau) & -\epsilon \sin(\Delta\omega\tau) \end{pmatrix} \\
 \rho_e &= \begin{pmatrix} 1 & i\epsilon \\ -i\epsilon & 1 \end{pmatrix} \text{エコー}
 \end{aligned} \tag{64}$$

となる。横磁化あるいはエコー信号は、ほぼ位相コヒーレンスと同義語であることがわかる。

7. スピン結合した spin-1/2 のペア

次に、スピン結合した spin-1/2 のペアを例に挙げ、2次元 NMR の基礎的な実験である COSY (Correlation Spectroscopy) 法によって、密度行列がどのように時間発展するのかを考える。Fig.3 に COSY 法のパルスシーケンスを示す。多くの NMR 書籍では x パルスを用い

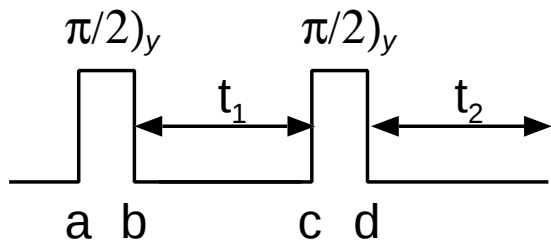


FIG. 3 COSY 法のパルスシーケンス

て説明しているケースが多いので、ここでは、 y パルスを用いて説明する。スピン系のハミルトニアンは次の

ように書ける。

$$\mathcal{H} = \Delta\omega_I I_z + \Delta\omega_S S_z + \omega_J I_z S_z \tag{65}$$

$$\text{ただし、} \tag{66}$$

$$\Delta\omega_I = \omega - \omega_{0,I} \tag{67}$$

$$\Delta\omega_S = \omega - \omega_{0,S} \tag{68}$$

$$\omega_I > \omega_S \gg \omega_J \tag{69}$$

以下、 a, b, c, d の各時間でのスピン系の密度行列を計算する。

$$\rho_a = \mathbf{1} + 2\epsilon(I_z + S_z) \tag{70}$$

$$\rho_a(t) = e^{i\omega_1(I_y + S_y)t_p} \rho_a e^{-i\omega_1(I_y + S_y)t_p} \tag{71}$$

$$\begin{aligned}
 &= \mathbf{1} + 2\epsilon e^{i\omega_1 S_y t_p} (I_z \cos(\omega_1 t_p) - I_x \sin(\omega_1 t_p)) e^{-i\omega_1 S_y t_p} \\
 &\quad + 2\epsilon e^{i\omega_1 I_y t_p} (S_z \cos(\omega_1 t_p) - S_x \sin(\omega_1 t_p)) e^{-i\omega_1 I_y t_p}
 \end{aligned} \tag{72}$$

$\omega_1 t_p = \frac{\pi}{2}$ (90 度パルス) を印加すると

$$\begin{aligned}
 \rho_b &= \mathbf{1} - 2\epsilon e^{i\omega_1 S_y t_p} I_x e^{-i\omega_1 S_y t_p} \\
 &\quad + 2\epsilon e^{i\omega_1 I_y t_p} S_x e^{-i\omega_1 I_y t_p}
 \end{aligned} \tag{73}$$

$$= \mathbf{1} - 2\epsilon(I_x + S_x) \tag{74}$$

$$\rho_b(t_1) = e^{-i\mathcal{H}t_1} \rho_b e^{i\mathcal{H}t_1} \tag{75}$$

$$\begin{aligned}
 &= e^{-i(\Delta\omega_I I_z + \Delta\omega_S S_z + \omega_J I_z S_z)t_1} \rho_b \\
 &\quad \times e^{i(\Delta\omega_I I_z + \Delta\omega_S S_z + \omega_J I_z S_z)t_1}
 \end{aligned} \tag{76}$$

$$\begin{aligned}
 &= \mathbf{1} - 2\epsilon e^{-i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{-i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{-i\omega_J I_z S_z t_1} (I_x + S_x) \\
 &\quad \times e^{i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{i\omega_J I_z S_z t_1}
 \end{aligned} \tag{77}$$

$$\begin{aligned}
 &= \mathbf{1} - 2\epsilon e^{-i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{-i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{-i\omega_J I_z S_z t_1} I_x \\
 &\quad \times e^{i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{i\omega_J I_z S_z t_1}
 \end{aligned} \tag{78}$$

$$\begin{aligned}
 &- 2\epsilon e^{-i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{-i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{-i\omega_J I_z S_z t_1} S_x \\
 &\quad \times e^{i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{i\omega_J I_z S_z t_1}
 \end{aligned} \tag{79}$$

$$\begin{aligned}
 &= \mathbf{1} - 2\epsilon e^{-i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{-i\omega_J I_z S_z t_1} I_x e^{i\Delta\omega_I I_z t_1} e^{i\omega_J I_z S_z t_1} \\
 &\quad - 2\epsilon e^{-i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{-i\omega_J I_z S_z t_1} S_x e^{i\Delta\omega_S S_z t_1} e^{i\omega_J I_z S_z t_1}
 \end{aligned} \tag{80}$$

$$\begin{aligned}
 &= \mathbf{1} - 2\epsilon e^{-i\omega_J I_z S_z t_1} (I_x \cos(\Delta\omega_I t_1) + I_y \sin(\omega_I t_1)) \\
 &\quad \times e^{i\omega_J I_z S_z t_1} \\
 &\quad - 2\epsilon e^{-i\omega_J I_z S_z t_1} (S_x \cos(\Delta\omega_S t_1) + S_y \sin(\Delta\omega_S t_1)) \\
 &\quad \times e^{i\omega_J I_z S_z t_1}
 \end{aligned} \tag{81}$$

以後は、簡略化のため、(81) 式の第二項に対してのみ計算を進めることにする。

ここで、 $I_z S_z$ などの bilinear 項を含む式の計算を行うために便利な直積演算子法を用いる。直積演算子法については付録を参照されたい。

$$\begin{aligned}
 \rho_c &= \mathbf{1} - 2\epsilon \{ \cos(\omega_I t_1/2) \cos(\omega_J t_1) I_x \\
 &\quad + 2 \cos(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1/2) I_y S_z \\
 &\quad + \sin(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1/2) I_y \\
 &\quad - 2 \sin(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1/2) \underline{\underline{I_x S_z}} \}
 \end{aligned} \tag{82}$$

次に2つ目のパルス直後の密度行列を計算する。

$$\rho_d = e^{i\omega_1(I_y+S_y)t_p} \rho_c e^{-i\omega_1(I_y+S_y)t_p} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} &= 1 - 2\epsilon[e^{i\omega_1 S_y t_p} \{\cos(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) \\ &\quad \times e^{i\omega_1 I_y t_p} I_x e^{-i\omega_1 I_y t_p} \\ &\quad + 2\cos(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) e^{i\omega_1 I_y t_p} I_y S_z e^{-i\omega_1 I_y t_p} \\ &\quad + \sin(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) e^{i\omega_1 I_y t_p} I_y e^{-i\omega_1 I_y t_p} \\ &\quad - 2\sin(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) e^{i\omega_1 I_y t_p} I_x S_z e^{-i\omega_1 I_y t_p}\} \\ &\quad \times e^{-i\omega_1 S_y t_p}] \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} &= 1 - 2\epsilon[e^{i\omega_1 S_y t_p} \{\cos(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) I_z \\ &\quad + 2\cos(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) I_y S_z \\ &\quad + \sin(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) I_y \\ &\quad - 2\sin(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) I_z S_z\} e^{-i\omega_1 S_y t_p}] \end{aligned} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} &= 1 - 2\epsilon[\cos(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) I_z \\ &\quad + 2\cos(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) I_y e^{i\omega_1 S_y t_p} S_z e^{-i\omega_1 S_y t_p} \\ &\quad + \sin(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) I_y \\ &\quad - 2\sin(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) I_z e^{i\omega_1 S_y t_p} S_z e^{-i\omega_1 S_y t_p}] \end{aligned} \quad (86)$$

$$\begin{aligned} &= 1 - 2\epsilon[\cos(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) I_z \\ &\quad + 2\cos(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) I_y S_x \\ &\quad + \sin(\omega_I t_1) \cos(\omega_J t_1) I_y \\ &\quad - 2\sin(\omega_I t_1) \sin(\omega_J t_1) \underline{\underline{I_z S_x}}] \end{aligned} \quad (87)$$

$\cos(\cdot)\cos(\cdot)$ などの項に注目してほしい。三角関数の加法定理より、 $\cos(A)$ と $\cos(B)$ の積は、 $\cos(A \pm B)$ の和になることを思い出すと、NMRスペクトル中に、 $\omega_I \pm \omega_J/2$ にダブルレットの信号として現れることがわかる。Sスピンに対しても同様に計算でき、 $\omega_S \pm \omega_J/2$ にNMR吸収線が現れることが示されるが、計算過程の詳細は、紙面の都合上割愛する。

(82)式と(87)式の最後の波線部分に注目してほしい。2つ目のパルスによって、 $I_x S_z \rightarrow I_z S_x$ と変化しており、IスピンからSスピンへコヒーレンス移動していることがわかる。この項がCOSYスペクトルにクロスピークを生じさせる要因である。

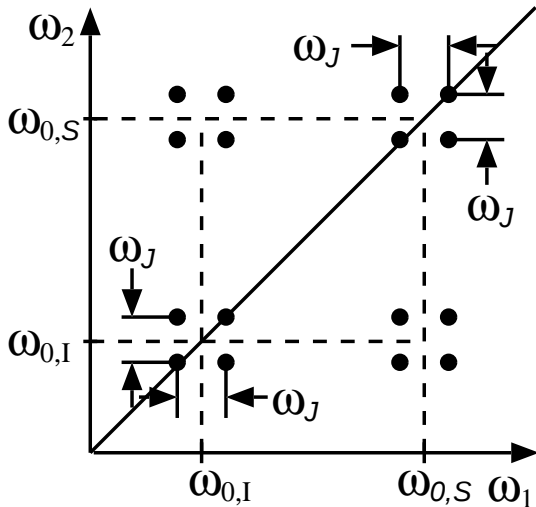


FIG. 4 COSY スペクトルの模式図

以上のように、パルス NMR 法の基礎事項は、様々な NMR の教科書で始めの方に書かれているベクトルモデルによる理解だけでなく、密度行列を使ったリユー

ビル・フォンノイマン方程式を解くことによっても理解することができる。量子統計力学による理解は、一見するとベクトルモデルよりも理解するのが難しく、かなり遠回りをしていると感じる方も多いかもしれない。しかし、COSY 法を始めとして溶液 NMR 法の様々な手法を理解し、さらに正確に操るためにはベクトルモデルによる理解のみでは困難であろう。逆に、今回述べた方法を用いれば、どのような複雑なパルスシーケンスであってもある意味「機械的」に磁化の振舞いを追跡することができるため、便利なツールとして使っていただければ幸いである。

II. 付録

A. 指数演算子の計算 Tips

$$e^{-\square} \Delta e^{\square} = \Delta \cos(\alpha t) \pm \bigcirc \sin(\alpha t) \quad (88)$$

規則:

i) $\square, \Delta, \bigcirc$ が cyclic(x,y,z) か。

ii) Δ の左側の指数演算子の符号がマイナス (-) か。

以上の二つの規則を満たしているか、二つとも違反している場合は、(88)式の右辺の符号はプラス (+)。いずれかの規則一つを違反している場合は、符号はマイナス (-) にする。

B. 直積演算子法

スピン- $\frac{1}{2}$ 系の場合、スピン状態は $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ の2状態のみであったため、これまで、2x2のパウリのスピン行列を用いてきた。しかし、スピン結合が存在する場合には、 $|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle$ の4状態を考慮する必要がある。このような系を取り扱うには、各スピン演算子を拡張し、

$$\tilde{A} = A \otimes B = \begin{pmatrix} A_{11}B & A_{12}B \\ A_{21}B & A_{22}B \end{pmatrix} \quad (89)$$

例えば、 I_x は

$$\tilde{I}_i = I_i \otimes \mathbf{1} \quad \because i = x, y, z \quad (90)$$

$$\text{より、}\tilde{I}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (91)$$

$$2\tilde{I}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (92)$$

となる。その他の演算子については、付録を参照されたい。ここでは例として、 $A = e^{-i\omega_J I_z S_z t} I_x e^{i\omega_J I_z S_z t}$ の計算を行ってみよう。 $e^{i\omega_J I_z S_z t}$ の直積演算子は、付録より、

$$\tilde{u}_J^{\text{IS}} = \begin{pmatrix} e & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e \end{pmatrix} \quad (93)$$

ただし、 $e = e^{i\omega_J t/4}$ とする。以上より、計算すべき式は、

$$A = \tilde{u}_J^{\text{IS}} I_x (\tilde{u}_J^{\text{IS}})^* \quad (94)$$

$$= \begin{pmatrix} e^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (95)$$

$$\times \begin{pmatrix} e & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e \end{pmatrix} \quad (96)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & e^{-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^2 \\ e^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (97)$$

$$(98)$$

ここで、 $e^2 = e^{2i\omega_J t/4} = \cos(\omega_J t/2) + i \sin(\omega_J t/2)$ であるから、

$$A = \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cos(\omega_J t/2) - \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -j & 0 & 0 \end{pmatrix} \sin(\omega_J t/2) \right] \quad (99)$$

$$= I_x \cos(\omega_J t/2) + 2I_y S_z \sin(\omega_J t/2) \quad (100)$$

と計算される。

C. 直積演算子の例

1. linear

$$2\tilde{I}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (101)$$

$$2\tilde{I}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (102)$$

2. counter-linear

$$2\tilde{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (103)$$

$$2\tilde{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad (104)$$

3. diagonal-linear

$$2\tilde{I}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (105)$$

$$2\tilde{S}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (106)$$

4. bilinear off-diagonal

$$4I_x \tilde{S}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (107)$$

$$4I_y \tilde{S}_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (108)$$

5. bilinear off-diagonal

$$4I_z \tilde{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (109)$$

$$4I_z \tilde{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \end{pmatrix} \quad (110)$$

6. bilinear counter-diagonal

$$4I_x \tilde{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (111)$$

$$4I_x \tilde{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (112)$$

7. bilinear counter-diagonal

$$4I_y \tilde{S}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (113)$$

$$4I_y \tilde{S}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (114)$$

$$4I_z \tilde{S}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (115)$$

$$\tilde{u}_{\Delta\omega}^I = \begin{pmatrix} e & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-1} \end{pmatrix} \quad (122)$$

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (116)$$

ただし、 $e = e^{i\Delta\omega_1 t/2}$ とする。

D. 回転行列と発展行列

1. パルスによる回転

$$\tilde{u}_{\phi x}^I = \begin{pmatrix} c & 0 & is & 0 \\ 0 & c & 0 & is \\ is & 0 & c & 0 \\ 0 & is & 0 & c \end{pmatrix} \quad (117)$$

$$\tilde{u}_{\phi y}^I = \begin{pmatrix} c & 0 & s & 0 \\ 0 & c & 0 & s \\ -s & 0 & c & 0 \\ 0 & -s & 0 & c \end{pmatrix} \quad (118)$$

$$(119)$$

ただし、 $e = e^{i\Delta\omega_S t/2}$ とする。

3. スピン結合による時間発展

ただし、 c, s は $\cos, \sin$ 関数である。

$$\tilde{u}_{\phi x}^S = \begin{pmatrix} c & is & 0 & 0 \\ is & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & is \\ 0 & 0 & is & c \end{pmatrix} \quad (120)$$

$$\tilde{u}_{\phi y}^S = \begin{pmatrix} c & s & 0 & 0 \\ -s & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & s \\ 0 & 0 & -s & c \end{pmatrix} \quad (121)$$

ただし、 $e = e^{i\omega_J t/4}$ とする。

$$\tilde{u}_J^{IS} = \begin{pmatrix} e & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e \end{pmatrix} \quad (124)$$