

直積演算子 (product operator) に基づく多次元 NMR の測定原理

小島正樹*, 田代櫻子**, 神藤平三郎**

1. はじめに

核磁気共鳴 (NMR) 分光法は、有機化学において現在必須の分析技術であり、生命科学においても結晶構造解析と並び、蛋白質、核酸等の生体高分子の立体構造を解明する際の基礎的手法となっている¹⁾。この際、分子量の増大に伴うピークの重なりと緩和時間の減少が個々のシグナル帰属の障害となるため、分子量 1 万以上の蛋白質では NOESY, HSQC, HNCa といった多次元 NMR スペクトルを測定し、解析に供することが多い。ところが、このときに使用される各スペクトルのパルス系列の意味にまでは深く言及されないのが常である。例えば代表的な同種核 2 次元分光法である COSY と NOESY のパルス系列を図 1 に示すが、90 度パルス 1 個の有無により、得られるスペクトルの情報の質になぜ周知のような大きな違いが生じるのかに関しては、一般の物理化学の教科書には殆ど触れられていない。通常教科書においてなされる NMR の測定原理の説明は、Zeeman 分裂によるエネルギーダイアグラムに基づくものか、あるいは古典的な磁化ベクトルのパルスによる回転とその後の緩和のモデルに基づくものである。これらの説明方式は直観的にわかりやすく、また化学シフト、スピン結合、緩和といった NMR の諸概念を理解するには有用であるが、2 次元以上の複雑なパルス系列に応答するスピンを正確に記述するには不十分である。一方、量子統計力学の密度行列の概念を用いれば、核スピンスとそのパルスによる応答を完全に記述し得る²⁾が、直観的理解に乏しい。この融和をはかるため、1980 年代に直積演算子 (product operator) による NMR 現象一般の定式化が行われた³⁾。この product operator により多次元 NMR の測定原理をわかりやすく解説するのが本稿の目的である。線型代数⁴⁾、量子力学⁵⁾に関して最低限必要と思われる事項もあわせて示したが、詳細は文献を参照されたい。また、本稿においては、Larmor の歳差運動や Bloch の方程式等は既知としたが、これらの概念についても詳細は成書^{6),7)}を参照されたい。

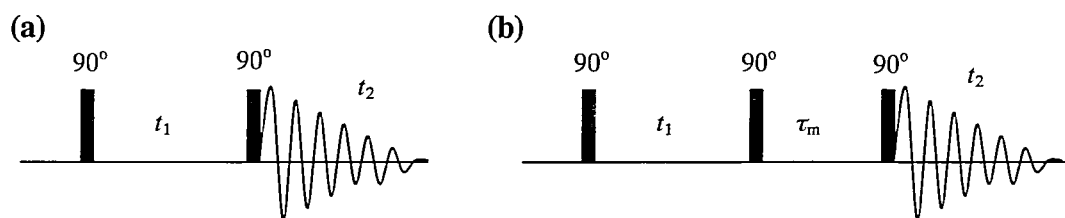


図 1. COSY (a) および NOESY (b) のパルス系列

2. 準備

量子力学においては、観測する系の状態と観測量とが峻別される。これは、不確定性原理により、観測における系の状態の擾乱を無視できないからである。このため、系の状態を状態ベクトル、観測量を演算子で表す。数学的には、前者はケット (縦ベクトル)、後者は行列として表現できる。ケットは $|\alpha\rangle$ 、演算子 (行列) は A

(*分子生化学研究室, **第 1 薬品分析化学研究室)

等で表す。ケットは通常の縦ベクトルと同様に和とスカラー倍が定義できる。いま状態が $|\alpha\rangle$ である系に対して A の観測を行うと、一般に系は $|\alpha\rangle$ とは別の状態になり、これを $A(|\alpha\rangle)=A|\alpha\rangle$ で表す。但し、ある特別な状態 $|\alpha'\rangle$ に対しては、

$$A|\alpha'\rangle = a'|\alpha'\rangle \quad (1)$$

のように、元のケットのスカラー倍となる。このようなケット $|\alpha'\rangle$ を固有ケット、対応する状態を固有状態、スカラー a' を固有値と呼ぶ。

各ケット $|\alpha\rangle$ に対しては、これと双対関係にあるブラ（横ベクトル） $\langle\alpha|$ が対応する。ブラとケットに関しては、以下のような内積および外積が定義される（各式の左辺は右辺の略記法である）。

$$\langle\beta|\alpha\rangle = (\langle\beta|) \cdot (|\alpha\rangle), \quad |\beta\rangle\langle\alpha| = (|\beta\rangle) \cdot (\langle\alpha|) \quad (2)$$

またケット $|\alpha\rangle, |\gamma\rangle$, ブラ $\langle\beta|$, 演算子 A に関して、

$$(|\alpha\rangle\langle\beta|) \cdot |\gamma\rangle = |\alpha\rangle \cdot (\langle\beta|\gamma\rangle), \quad (\langle\beta|) \cdot (A|\alpha\rangle) = (\langle\beta|A) \cdot (|\alpha\rangle) \quad (3)$$

という結合則が成り立つため、これを各々 $|\alpha\rangle\langle\beta|$, $\langle\beta|A|\alpha\rangle$ のように略記する。

ブラとケットの代数に関する他の詳細は文献⁵⁾を参照されたい。

3. スピン1/2の系

以下特に断りのない限り核スピン1/2の系で考える。この系では、固有状態は α と β の2個あり、各々対応する固有ケットを $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ で表す。 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ は規格直交化されているものとする。すなわち、

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1, \quad \langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \quad (4)$$

またスピンの z 成分は観測量であり、これを I_z で表す。いま系が $|\alpha\rangle$ であるとき、 I_z を測定すると必ず $1/2$ という値が得られる（ I_z の単位は $\hbar=h/2\pi$ で表す。但し h はPlanck定数）。また系が $|\beta\rangle$ であるとき I_z は必ず $-1/2$ になる。これらを次のように表す。

$$I_z|\alpha\rangle = (1/2)|\alpha\rangle, \quad I_z|\beta\rangle = (-1/2)|\beta\rangle \quad (5)$$

一方、系の任意の状態は、固有ケット $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ の線形結合で表されるが、この状態において I_z を観測すると、系は $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ いずれかの状態に跳び移り、必ず $1/2$ または $-1/2$ のいずれかを観測値として得ることになる。但し、測定前にどちらの状態に跳び移るかは予め知ることはできず、その確率と観測量の期待値がわかるだけである。

いま例として、

$$|\phi\rangle = (1/\sqrt{2})|\alpha\rangle + (1/\sqrt{2})|\beta\rangle \quad (6)$$

で表される状態 $|\phi\rangle$ にある系を考える。このとき、測定により系が $|\alpha\rangle$ に跳び移る確率は $|\langle\phi|\alpha\rangle|^2$ で、 $|\beta\rangle$ に跳び移る確率は $|\langle\phi|\beta\rangle|^2$ で表される。(6)式よりブラ $\langle\phi|$ は、

$$\langle\phi| = (1/\sqrt{2})\langle\alpha| + (1/\sqrt{2})\langle\beta| \quad (7)$$

となるから、

$$|\langle\phi|\alpha\rangle|^2 = |(1/\sqrt{2})\langle\alpha|\alpha\rangle + (1/\sqrt{2})\langle\beta|\alpha\rangle|^2 = 1/2 \quad (8)$$

となる。ここで式(4)を用いた。同様に $|\langle\phi|\beta\rangle|^2 = 1/2$ 。従って、 I_z の期待値 $\langle I_z \rangle$ は、

$$\langle I_z \rangle = 1/2 \times 1/2 + (-1/2) \times 1/2 = 0 \quad (9)$$

となり、 I_z の値として、 $1/2$ または $-1/2$ が等確率で観測されることになる。一般に期待値 $\langle I_z \rangle$ は、

$$\langle I_z \rangle = \langle\phi| I_z |\phi\rangle \quad (10)$$

により計算できる。なお、上記のように確率的にはどちらの値も等価であるということと、実際に I_z を観測す

れば必ず $1/2$ か $-1/2$ のどちらかになり中間的な値を得ることはないということとは十分区別して理解されたい。

4. 演算子の行列表現

任意のケット $|\phi\rangle$ は、固有ケット $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ を基底として用いることにより、

$$|\phi\rangle = c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle \quad (11)$$

のように線形結合の形で表すことができる (係数 c_1 , c_2 は一般に複素数である)。これを、

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (12)$$

と表す (c_1 , c_2 を $|a\rangle$ の成分という)。

いまケット $|\phi\rangle$ として、基底 $|\alpha\rangle$ 自身を考えると、式(11)は、 $|\alpha\rangle = 1|\alpha\rangle + 0|\beta\rangle$ となり、 $c_1=1$, $c_2=0$ 。
 $|\beta\rangle$ のときも同様に考えて結局、

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

演算子 I_z もケットの場合と同様の考えで基底を用いることにより、

$$I_z = \begin{pmatrix} \langle \alpha | I_z | \alpha \rangle & \langle \alpha | I_z | \beta \rangle \\ \langle \beta | I_z | \alpha \rangle & \langle \beta | I_z | \beta \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

と成分表示することができる。ここで各成分の計算には、例えば

$$\langle \alpha | I_z | \alpha \rangle = 1/2 \langle \alpha | \alpha \rangle = 1/2 \quad (15)$$

の関係 (式(4)より) 等を用いた。

以上のように、状態ケット、演算子は、適当な基底のセットを指定することにより、成分表示することができる。このときの基底のとり方は任意であるが、本稿では、成分表示の際の基底には必ず固有ケットを用いるものとする。

5. 密度行列

次に複数のスピンから成る系について考える。いま例として、3個のスピンから成る系を考え、このうち2個が状態 $|\beta\rangle$ に、残り1個が状態 $|\alpha\rangle$ にあるものとする。このとき、系全体の状態はどのように記述されるだろうか？

まず次式により密度演算子 σ を定義する。

$$\sigma = \sum_k w_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| \quad (16)$$

$|\phi_k\rangle$ は k 番目のアンサンブルの状態ケット (必ずしも固有ケットであるとは限らない)、 w_k はこのアンサンブルの割合である。上述の例の場合には、 $|\phi_1\rangle = |\alpha\rangle$, $|\phi_2\rangle = |\beta\rangle$, $w_1=1/3$, $w_2=2/3$ である。 σ も、 $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ を基底として成分表示することができる。4節と同様に考えて、対応する行列 (密度行列) は、

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{\alpha\alpha} & \sigma_{\alpha\beta} \\ \sigma_{\beta\alpha} & \sigma_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_k w_k \langle \alpha | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \alpha \rangle & \sum_k w_k \langle \alpha | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \beta \rangle \\ \sum_k w_k \langle \beta | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \alpha \rangle & \sum_k w_k \langle \beta | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \beta \rangle \end{pmatrix} \quad (17)$$

今の例について具体的に σ を計算すると、例えば $\sigma_{\alpha\alpha}$ に関しては、

$$\sigma_{\alpha\alpha} = (1/3) \langle \alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle + (2/3) \langle \alpha | \beta \rangle \langle \beta | \alpha \rangle = 1/3 \quad (18)$$

となる。同様にして、 $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha} = 0$, $\sigma_{\beta\beta} = 2/3$ となるから、この場合、密度行列 σ は、結局

$$\sigma = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (19)$$

密度行列を用いると観測量 A の系におけるアンサンブル平均は,

$$[A] = \text{tr}(\sigma A) \quad (20)$$

により求めることができる。右辺は行列 σA の跡 (trace; 対角和) を表す。

いまの例について, A が I_z の場合に関して値を求めると, 式(14), (19)より

$$\sigma I_z = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (21)$$

となるから,

$$[I_z] = \text{tr}(\sigma I_z) = (1-2)/6 = -1/6 \quad (22)$$

となる。一方, 考えている系は, $|\alpha\rangle$ 状態 (固有値 $1/2$) のものが $1/3$, $|\beta\rangle$ 状態 (固有値 $-1/2$) のものが $2/3$ 存在するから, I_z のアンサンブル平均は,

$$1/2 \times 1/3 + (-1/2) \times 2/3 = -1/6 \quad (23)$$

となり, (22)式の値と確かに一致する。密度行列の詳細は, 文献⁵⁾を参照されたい。

6. 密度行列の基底—直積演算子

上述のように, 複数のスピンから成る系の状態は, 密度行列により記述される。次に, これら密度行列を幾つかの基底セットで表すことを考える (ここでいう基底とは, 4節で述べた成分表示の際に用いる基底ケットとは概念上異なるものであることに注意されたい。密度演算子空間における基底であるから, 当然基底自身も密度演算子である)。

まず, スピン同士の相互作用がない系を考える。この場合, 固有ケットは $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ の2個であるから, 前節で見た通り, 密度行列は2行2列となる。従って, 4個の独立な基底を選べば, 任意の密度行列はこれら基底の線形結合で表すことができる。このときの各基底には, できるだけ古典的磁化ベクトルモデルに対応して意味付けられるものを選ぶことにする。このような基底セットのとり方は幾通りかあるが, 1つは,

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, I_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, E = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (24)$$

である。 I_x, I_y, I_z は各々古典的磁化ベクトルが x 軸, y 軸, z 軸上にある状態と対応付けられる (i は虚数単位, E は単位行列である)。また, 他の1つは,

$$I^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, I^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, I_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, I_\beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (25)$$

である。 I^+, I^- は I_x, I_y と

$$I^+ = I_x + i I_y, I^- = I_x - i I_y \quad (26)$$

の関係があり, I_α, I_β は I_z, E と

$$I_\alpha = (E + 2I_z) / 2, I_\beta = (E - 2I_z) / 2 \quad (27)$$

の関係がある。また, 式(13), (25)より,

$$I^+ |\beta\rangle = |\alpha\rangle, I^- |\alpha\rangle = 0 \quad (28)$$

だから, I^+ は系のスピン固有値 (磁気量子数) を, $-1/2$ から $1/2$ へ増す働きがあり, 上昇演算子と呼ばれる。同様に, I^- は下降演算子と呼ばれる (両方あわせて昇降演算子と呼ぶ)。但し, 上昇, 下降はスピン固有値に対

してなされるもので、エネルギーダイアグラム上では上下が逆向きになることに注意されたい。 I_α , I_β は、スピン I が各々 α 状態, β 状態に存在する状態に対応し、分極演算子と呼ばれる。

次に2スピン系 (スピン I と S とが相互作用している系) について考える。この場合、系の固有ケットは、 $|\alpha\alpha\rangle$, $|\alpha\beta\rangle$, $|\beta\alpha\rangle$, $|\beta\beta\rangle$ の4個であり、それに応じて、密度行列は4行4列となる。従って、基底は16個必要となるが、これを先程の(24)式の基底 (0スピンおよび1スピンに対応) から直積 (テンソル積⁴⁾) の演算により作成する (これが直積演算子の名の由来である)。例えば、

$$I_z = I_z E_s = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$2I_y S_z = 2 \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (30)$$

となる。 I_z は1スピン系のときと同様、古典的磁化ベクトルモデルにおいて、 I スピンの磁化が z 軸上にある状態と対応付けられる。 $2I_y S_z$ は反位相 (anti-phase) の演算子と呼ばれ、その古典的イメージは以下の通りである。まず、式(27)より、

$$2I_y S_z = I_y S_\alpha - I_y S_\beta \quad (31)$$

と変形でき、これは α 状態にある S スピンと結合している I スピンが y 方向を向き、 β 状態にある S スピンと結合している I スピンが $-y$ 方向を向いていると考えることができる。他の基底も含めて、16個の基底全てを挙げると、

$$\begin{aligned} & 1/2E, I_x, I_y, I_z, S_x, S_y, S_z, I_z S_z \\ & 2I_x S_z, 2I_y S_z, 2I_x S_x, 2I_y S_y \\ & 2I_x S_x, 2I_y S_y, 2I_x S_y, 2I_y S_x \end{aligned}$$

となる。中段の4個が反位相の演算子であり、下段4個は2量子遷移、零量子遷移に対応する。以上のように、これらの基底は、古典的磁化ベクトルの動きと対応付けることができ、直観的なイメージが得られやすい。これらの基底を直積演算子と呼ぶ。これらの基底を線形結合して初めて、系の任意の密度行列が得られるのであるが、実際には、個々の基底の時間発展のみ考慮すれば事足りることを次節以降で示す。

3スピン系では、固有ケットは8個あり、基底は64個必要となるが、詳述は避ける。

また I_x , I_y , I_z の間には、式(14), (24)より、

$$\begin{aligned} iI_x/2 = I_y I_z = -I_z I_y, \quad iI_z/2 = I_x I_y = -I_y I_x, \quad iI_y/2 = I_z I_x = -I_x I_z \\ E/4 = I_x I_x = I_y I_y = I_z I_z \end{aligned} \quad (32)$$

の関係がある。

7. 密度行列の時間発展

系の密度行列が時間とともにどのように変化するかは、次式の Liouville-von Neumann 方程式により規定される。

$$\dot{\sigma}(t) = -i[H(t), \sigma(t)] \quad (33)$$

但し、 $\sigma(t)$ 、 $H(t)$ は各々、時刻 t における系の密度行列とハミルトニアンで、左辺は $\sigma(t)$ の時間微分を、右辺の $[H(t), \sigma(t)]$ は、交換関係 $H(t)\sigma(t) - \sigma(t)H(t)$ を表す。

これを NMR のスピン系の場合に適用するにあたっては、以下の点が本質的である。

- i) 自由歳差運動におけるハミルトニアン (化学シフトとスピン結合) は時間に依存しないため、式(33)の解は、初期時刻における密度演算子と回転演算子を用いてより簡単に表される^{2),3),5)}。また、強いラジオ波パルスも回転演算子に対応する。従って、本来多次元空間 (2 スピン系ならば 16 次元) の運動である密度演算子の時間発展が、部分空間の 2 次元的回転運動に還元できる。
- ii) 初期状態である熱平衡状態における系の密度演算子は、直積演算子そのものである (すぐ後で示す)。従って、まずは直積演算子に関して、(33)式を用いてその時間発展を解けばよい。
- iii) 弱い結合によるスピン系の場合には、ハミルトニアンの化学シフト項とスピン結合項は交換可能なため、密度行列の展開を考える際には、各項の効果を分けて、順次変換を適用すればよい。言い換えれば、パルス、化学シフト、スピン結合による各直積演算子の変換を一度公式としてまとめておけば、任意のパルス系列に対し、首尾一貫した方法で変換を行うことができる。

以降でさらに詳細な説明と補足を行う。

まず ii) に関して、熱平衡状態における密度行列 $\sigma(0)$ は、非対角成分が 0 で対角成分は各固有状態の割合となる⁵⁾。従って、例えば 2 スピン系の場合、

$$\sigma(0) = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} \exp(-E_{aa}/kT) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-E_{ab}/kT) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-E_{ba}/kT) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-E_{bb}/kT) \end{pmatrix} \quad (34)$$

となる。ここで、 Z は系の分配関数で、

$$Z = \exp(-E_{aa}/kT) + \exp(-E_{ab}/kT) + \exp(-E_{ba}/kT) + \exp(-E_{bb}/kT) \quad (35)$$

であり、 k は Boltzmann 定数、 T は系の温度である。スピン系の場合、各固有状態のエネルギー E は、 kT と比べて非常に小さいので、 $\exp(-E/kT) \approx 1 - E/kT$ により近似し、

$$E_{aa} = -(\omega_I h/2 + \omega_S h/2), \quad E_{ab} = -(\omega_I h/2 - \omega_S h/2) \quad (36)$$

等の関係⁷⁾を用いると (ω_I , ω_S はスピン I , S の Larmor 角周波数 (単位は rad/sec)), $Z \approx 4$ となるから、式 (29) を参照して、

$$\sigma(0) = E/4 + p_I I_z/4 + p_S S_z/4 \quad (37)$$

と表される ($p_I = \omega_I h/kT$, $p_S = \omega_S h/kT$)。ここで、単位行列 E は観測量に寄与せず、通常は係数も除いて

$$\sigma(0) = I_z + S_z \quad (38)$$

と表すことができ、密度演算子は、各スピンの直積演算子そのものとなる。またこれは古典的ベクトルモデルとも対応している (I スピン、 S スピンの磁化とともに、 z 軸方向を向いている状態)。

次に、スピン系のハミルトニアンについて考える。2 スピン系の場合、これは、

$$H = \omega_I I_z + \omega_S S_z + 2\pi J (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) \quad (39)$$

と表せる (J は I と S のスピン結合定数)。右辺の前 2 項は化学シフト項で、残りがスピン結合項である。弱く結合したスピン系の場合、スピン結合項は $2\pi J I_z S_z$ のみとなり、iv) で述べた通り、化学シフト項と交換可能になる。従って、(33)式を解く際、両項を別々に考えればよい。まず化学シフトによる展開であるが、例えば、直積演算子 I_x の場合には、式(33)より、

直積演算子 (product operator) に基づく多次元NMRの測定原理

$$\dot{I}_x = -i[\omega I_z, I_x] \quad (40)$$

となる。右辺は、(32)式より、 $[\omega I_z, I_x] = \omega(I_z I_x - I_x I_z) = \omega I_y$ となるから、結局

$$\dot{I}_x = \omega I_y \quad (41)$$

同様に、

$$\dot{I}_y = -\omega I_x \quad (42)$$

I_x, I_y に関する式(41), (42)の連立微分方程式は、 I_z 軸周りの回転を表す (I_x, I_y を Bloch 方程式における磁化ベクトル成分 M_x, M_y に置き換えてみるとよい)。従って、 I_x, I_y 平面上において、時間 τ の間に、

$$I_x = 1I_x + 0I_y = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \cos \omega\tau \\ \sin \omega\tau \end{pmatrix} = (\cos \omega\tau)I_x + (\sin \omega\tau)I_y \quad (43)$$

と変換される。これを

$$I_x \xrightarrow{\omega I_z} I_x \cos \omega\tau + I_y \sin \omega\tau \quad (44)$$

と表す。このように、直積演算子は変換により、自身ともう1つ別の直積演算子との線型結合になり、必ず前者の係数は cosine に後者の係数は sine になる。

次に、スピン結合による変換を考える。式(33)において、 $\sigma = I_x, H = 2\pi J I_z S_z$ とすると、

$$\dot{I}_x = -i[2\pi J I_z S_z, I_x] \quad (45)$$

右辺は、計算により $2\pi J I_y S_z$ となるから、先程の I_y の代わりに、今度は $2I_y S_z$ (これは6節で述べた反位相演算子である) についてその時間発展を求めてみる。式(33)を用いて、

$$2\dot{I}_y S_z = -i[2\pi J I_z S_z, 2I_y S_z] \quad (46)$$

右辺は $-\pi J I_x$ だから、式(45), (46)は結局

$$\dot{I}_x = \pi J 2I_y S_z, \quad 2\dot{I}_y S_z = -\pi J I_x \quad (47)$$

となり、直積演算子、 $I_x, 2I_y S_z$ のスピン結合による変換は、 $I_x, 2I_y S_z$ 平面内の回転となる。これを化学シフトの場合と同様に、

$$I_x \xrightarrow{2\pi J I_z S_z} I_x \cos \pi J \tau + 2I_y S_z \sin \pi J \tau \quad (48)$$

$$2I_y S_z \xrightarrow{2\pi J I_z S_z} 2I_y S_z \cos \pi J \tau - 2I_x \sin \pi J \tau \quad (49)$$

と表す。スピン結合の場合、横磁化 (I_x または I_y) の変換により、反位相演算子が現れること、また反位相磁化の展開により再び横磁化 (「同位相の横磁化」とも呼ばれる) が現れることが重要である。

通常、 t_1 期、 t_2 期の自由歳差運動では、化学シフトとスピン結合による展開が同時に起こるが、両ハミルトニアンが交換可能なため、上述の iii) により変換は順次別々に行えばよい。例えば、 I_x の場合には、

$$\begin{aligned} I_x &\xrightarrow{\omega I_z} I_x \cos \omega\tau + I_y \sin \omega\tau \\ &\xrightarrow{2\pi J I_z S_z} I_x \cos \omega\tau \cos \pi J \tau + 2I_y S_z \cos \omega\tau \sin \pi J \tau \\ &\quad + I_y \sin \omega\tau \cos \pi J \tau - 2I_x S_z \sin \omega\tau \sin \pi J \tau \end{aligned} \quad (50)$$

最後に、ラジオ波パルスによる変換を考える。パルスの場合は、古典的磁化ベクトルモデルと同様、パルスをかける軸まわりの回転としてとらえればよい (但し、直積演算子の場合、座標系は右手系である)。

$$I_x \xrightarrow{90^\circ} -I_y, \quad I_y \xrightarrow{90^\circ} I_x \quad (51)$$

また $2I_y S_z$ などでは、 I と S を別々に取り扱えばよく、

$$2I_y S_z \xrightarrow{90^\circ(I_x + S_x)} -2I_x S_y \quad (52)$$

これは、 S に関する反位相の磁化成分 I_y が、 I に関する反位相の磁化成分 S_y に変換したことを表し、COSY においてスピン間で磁化情報が移動する際の分極移動の現象の基礎になっている。

他の直積演算子の変換式は、文献^{3), 8), 9)}に載っているもので、そちらを参照されたい。こうして変換式が一旦公式として定まれば、これらを個々のパルス系列に適用することは、機械的な計算となる。COSY, NOESY, HSQCといった具体的なパルス系列の場合に、直積演算子がどのように変換されていくのかについても、同じ文献を参照されたい。

8. 検知シグナルに含まれる情報

通常 NMR の検知器は y 軸成分（または x 軸成分）のみ検知する。変換後最終的に残る I_y 成分（または I_x 成分）が、得られるシグナルの特徴を決定する。

まず 1 次元スペクトル測定の場合について考える。この場合は、平衡状態にある縦磁化に対して、 x 軸に沿って 90° パルスをかけ、倒れた磁化が自由歳差運動する過程を、 y 軸方向にある検知器で検出するから、直積演算子の展開は、

$$I_x \xrightarrow{90^\circ I_x} -I_y \xrightarrow{\omega I_x} \xrightarrow{2\pi J I_x S_z} \\ \cos\pi J t (I_x \sin\omega t - I_y \cos\omega t) + \sin\pi J t (2I_x S_z \cos\omega t + 2I_y S_z \sin\omega t) \quad (53)$$

従って、検知される I_y 成分は、

$$-\cos\omega t \cos\pi J t = -1/2 \{ \cos(\omega_1 + \pi J)t + \cos(\omega_1 - \pi J)t \} \quad (54)$$

となる。フーリエ変換後、右辺第 1 項は周波数 $\omega_1 + \pi J$ の位置に、第 2 項は周波数 $\omega_1 - \pi J$ の位置にともに吸収形のシグナルを与える（ \cos 関数は実フーリエ変換すると吸収形の、 \sin 関数は分散形の曲線を与える）。また、両項は符号が同じであるから、結果的にスペクトルは、同位相（in-phase）の吸収形シグナルとなる。これは 1 次元スペクトルの場合、スピン結合によりシグナルが分裂して観測されることに対応する。

次に、2 次元 COSY スペクトルに関して、検知シグナルの形を見ることにする。COSY の場合、縦磁化 $I_z + S_z$ から出発して最終的には（途中の式の展開は文献^{8,9)}参照）、

$$I_y \cos\pi J t_1 \sin\omega_1 t_1 \cos\pi J t_2 \sin\omega_2 t_2 + I_y \sin\pi J t_1 \sin\omega_1 t_1 \sin\pi J t_2 \sin\omega_2 t_2 \quad (55)$$

が I_y 成分として得られる（ S_y 成分に関しても同様の項が検知される）。第 1 項は t_1 期と t_2 期の周波数が等しいため対角ピークを、第 2 項は異なるため交差ピークを与える。対角ピークの成分は、

$$1/4 \{ \sin(\omega_1 + \pi J)t_1 + \sin(\omega_1 - \pi J)t_1 \} \{ \sin(\omega_1 + \pi J)t_2 + \sin(\omega_1 - \pi J)t_2 \} \quad (56)$$

と変形されるから、これを t_2 , t_1 方向にフーリエ変換すると、両方向とも、 $\omega_1 + \pi J$ および $\omega_1 - \pi J$ の位置にともに分散形のシグナルを与える。またこれらのピークは同符号だから同位相である。一方、交差ピークの成分は、

$$1/4 \{ \cos(\omega_s + \pi J)t_1 - \cos(\omega_s - \pi J)t_1 \} \{ \cos(\omega_1 + \pi J)t_2 - \cos(\omega_1 - \pi J)t_2 \} \quad (57)$$

となるから、 t_1 , t_2 方向とも $\omega + \pi J$ および $\omega - \pi J$ の位置に吸収形のシグナルを与える（ ω は ω_1 または ω_s ）・これらはピークの符号が異なるため、反位相（anti-phase）のシグナルとなる。以上のように、COSY スペクトルの対角ピークは同位相の分散形に、交差ピークは反位相の吸収形になる。上記から明らかなように、一般に検知成分の係数が $\cos\pi J t$ のとき同位相の、 $\sin\pi J t$ のとき反位相のシグナルとなる。

以上のように最終的に観測される直積演算子の成分を調べることにより、得られるピークの位置や形についての情報が得られる。

9. おわりに

以上のように直積演算子の概念を用いれば、種々の多次元 NMR の測定技術の理解が容易となる。本稿では、当初、COSY, NOESY 等への具体的な応用例や、coherence order の概念に関しても述べる予定であったが、紙数

直積演算子 (product operator) に基づく多次元NMRの測定原理

の制限により、原理的な部分の記述に終始し、かつ個々の説明も不十分なものとなってしまった。今回述べられなかった点に関しては、改めて別の機会に触れたいと思う。

参考文献 (できるだけ邦訳, 総説を挙げる)

- 1) K. Wüthrich 著, 京極, 小林訳, 「蛋白質と核酸の NMR—二次元 NMR による構造解析」, 東京化学同人 (1991)
- 2) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun 著, 永山他訳, 「2 次元 NMR—原理と測定法」, 吉岡書店 (1991)
- 3) 永山国明, 分光研究 **35**, 113-141 (1986)
- 4) 佐武一郎著, 「線型代数学」, 裳華房 (1958)
- 5) J. J. Sakurai 著, 「現代の量子力学 (上, 下)」, 吉岡書店 (1989)
- 6) T. C. Farrar, E. D. Becker 著, 赤坂, 井元訳, 「パルスおよびフーリエ変換 NMR」, 吉岡書店 (1976)
- 7) E. D. Becker 著, 齊藤, 神藤訳, 「高分解能 NMR」, 東京化学同人 (1983)
- 8) 稲垣冬彦, 「実験化学講座 5 NMR (日本化学会編)」 pp.296-338 丸善 (1991)
- 9) H. Kessler, M. Gehrke, and C. Griesinger, *Angew. Chem.* **27** 490-536 (1988)