

## 演習問題 第12章

1) J相互作用の大きさが 10 Hz であったとして、式(12.1)を用いて、X磁化( $I_{1x}$ )が全部1量子コヒーレンス  $2I_{1y}I_{2z}$  に移るのに必要な時間を計算せよ。

解答例)

$$\pi Jt = \frac{\pi}{2} \text{ から } t = \frac{1}{2J} = 50\text{ms} .$$

コメント)

だから  $T_2$  が 50 ms 以上じゃないと磁化を移す時間的な余裕がないんだよねえ。つまり、J分裂がスペクトル上で見えていないと高効率では移せない。

2)  $2I_{1x}I_{2z}$  を2スピン系を考えた  $4 \times 4$  の行列表記で表せ。また、3スピン系ではどうなるか計算せよ。

解答例)

$$\begin{aligned} 2I_{1x}I_{2z} &= 2 \times I_x \otimes I_z \\ &= 2 \times \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

3スピン系の  $2I_{1x}I_{2z}$  は

$$\begin{aligned} 2I_{1x}I_{2z} &= 2 \times I_x \otimes I_z \otimes \frac{1}{2} \mathbf{E} \\ &= 2 \times \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

コメント)

次の問のコメントにあるように、3スピン系では $2I_{1x}I_{2z}$ ではなくて $4I_{1x}I_{2z}$ にしなければいけません。

3) 2節で $2I_{1x}I_{2z}$ の係数2は規格化の為であるとしている。問2の行列表現を用いて、実際に規格化されているか計算して確かめよ。

解答例というかコメント)

規格化因子はスピン系のサイズに依存して、3スピン系の場合の因子は4です。脚注に「 $N$ スピン系の場合の規格化因子は $2^{N-1}$ で与えられる。」を加えないといけませんね。また、各成分の行列式の値は $(\frac{1}{2})^{2^N}$ となりますが、それを示したからと言って本書の読者には有益でないので、この問題はより有用な問題と差し替えたいと思います。

4) INEPTで(f)から観測する時に $I$ をデカップルしたらどうなるのか考えよ。

解答例)

$\rho_f = -2I_z S_x$ をデカップルするために $\langle I_z \rangle \rightarrow 0$ となって磁化が消えてしまい、ノイズしか観測されなくなる。

5) BIRDパルスを用いてJ結合のない $I_2$ のみを残すパルスの位相を考えよ。

解答例)

最後の90度パルスの位相を $+X$ にしたらいい。

6) 式 (12.4) を証明せよ .

解答例)

式 (12.3) に式 (12.1) を用いて ,  $\tau = 1/2J$  を代入すると出来る .

コメント)

p187 の最後の行の  $(1/2)J$  は  $(1/2J)$  の誤りでした . 次元で判るよね ?

7) 強衝突領域の NOE 増幅率の式 (12.7) を導け .

解答例)

スペクトル密度関数

$$J(\omega) = \frac{2\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

は強衝突条件  $\omega\tau \ll 1$  では

$$J(\omega) = \frac{2}{\omega^2\tau}$$

となる . 式 (12.5) に  $J(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2\tau}$  を代入し ,  $\omega_{X0} \propto \gamma_X$  として計算する .

8) キュリー則の式 (12.12) を導け .

解答例)

テーラー展開を用いて

$$\exp(-i\mathcal{H}^{\text{Lab}}/kT_0) \sim 1 - \frac{\mathcal{H}^{\text{Lab}}}{kT_0}$$

と 1 次で切り ,  $\mathcal{H}^{\text{Lab}} = -\gamma_I \hbar B_0 I_Z$  を用いて

$$\begin{aligned} M_0^I &= \text{Tr}\left\{\hbar\gamma_I I_Z N\left(1 + \frac{\gamma_I \hbar B_0 I_Z}{kT_0}\right)\right\} \\ &= \text{Tr}\left(N \frac{\gamma_I^2 \hbar^2 B_0}{kT_0} I_Z^2\right) \\ &= \frac{\gamma_I^2 \hbar^2 B_0}{kT_0} \frac{1}{3} I(I+1) \end{aligned}$$

$\text{Tr}$  の計算には , 付録 7 の式を用いた .

コメント)

式 (12.12) いろいろ間違っていました .

$M_{I0} = \text{Tr}\{\rho_{\text{Lab}} \cdot \hbar\gamma_I I_Z\} = \frac{C_I H_{I0}}{T_0}$  ,  $C_I = \frac{N\gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k}$  (12.12) ですね .

9) 図 12.11 で示される CP 過程を記述する磁化の連立微分方程式を書け .

解答例)

$$\begin{aligned}\frac{dM^I}{dt} &= -\frac{1}{T_{1\rho}^I}M^I - \frac{1}{T_{IS}}(M^I - M^S) \\ \frac{dM^S}{dt} &= -\frac{1}{T_{1\rho}^S}M^S - \frac{1}{T_{IS}}(M^S - M^I)\end{aligned}$$

コメント)

ミソは平衡時の磁化  $M^X(t = \infty) = 0$  ということです .

10) 図 10.8 の 339K では線幅が最大になっているが , 信号・雑音比も極端に悪い . なぜだろうかと考えてみよ ( ヒント 1 ) このスペクトルは CP を用いて測定されている ( ヒント 2 ) 図 12.11 ( ヒント 3 ) 式 ( 10.2 ) と ( 11.18 )

解答例)

線幅がデカップリング ( r f 強度  $\omega_1$  ) と運動の干渉によるものだとすると , 運動の相関時間は  $\omega_1\tau_c \sim 1$  の式を満たす . この条件は  $T_{1\rho}$  が極小になる条件であるので , CP の効率が悪くなって信号が小さくなったのだと考えられる . ここで , CP とデカップルの r f 強度は同じと考えた .