

演習問題 第13章

1) F_1 側に ^1H を, F_2 側に ^{13}C を測定する異種核相関測定と, 同じ試料で, F_1 側に ^{13}C を, F_2 側に ^1H を測定する相関測定では, どちらの方が長い測定時間を必要とするか考えよ. ただし, ^1H の観測帯域は $0 \sim 10$ ppm, ^{13}C は $0 \sim 200$ ppm とし, 線幅や緩和時間は同じとする.

解答例)

測定時間は $pd \times na \times 2 \times p_1$ であり, 緩和時間が同じなのでどちらを F_1 にしても pd は同じで s する. 積算回数 na は同じとすると, t_1 での測定ポイント数 p_1 の比較になる. 線幅つまり T_2^* が同じなので, カバーしなければならないスペクトル帯域 $1/\Delta$ が狭い方が少ないポイント数 $p_1 \propto T_2^*/\Delta$ で良い. 与えられた条件からスペクトル帯域は ^1H で 4000 Hz, ^{13}C で 20000 Hz である. 従って, ^1H を t_1 側にした方が有利になる.

コメント)

ただし観測の効率が ^{13}C より ^1H が有利なので, 観測時に ^1H に戻す inverse detection するのが流行してるのかな?

2) 3つの90度パルスを用いた2D交換法の実験で, パルスの位相がすべて X の場合と, 2番目だけ Y にした場合の式(13.4)に対応する式を求めよ.

解答例)

X の時は最終的に

$$\begin{aligned} FID(t_2) &\sim -c \cos(\omega_A t_1) \times FID_I(t_2) \\ &\quad - (1 - c') \cos(\omega_B t_1) \times FID_I(t_2) \\ &\quad - (1 - c) \cos(\omega_A t_1) \times FID_S(t_2) \\ &\quad - c' \cos(\omega_B t_1) \times FID_S(t_2) \end{aligned}$$

と \cos が観測される. 2番目だけ Y にしたときは, (13.4) と同じ.

3) 式 (13.6) にさらに J 相互作用による t_2 の時間推進を加えた式を導け .

解答例)

結果として

$$S_1 \sin \pi J t_1 \cos \omega_S t_2 (S_x \sin \pi J t - 2I_z S_y \cos \pi J t) + S_1 \sin \pi J t_1 \sin \omega_S t_2 (S_y \sin \pi J t + 2I_z S_x \cos \pi J t)$$

4) 式 (??) の導出で関係式 $[I_x S_y, I_z S_z] = 0$ を用いた . 実は , スピン 1/2 の 2 スピン系で

$$[I_a S_a, I_b S_b] = 0 \quad (a, b = x \text{ or } y \text{ or } z \text{ and } a \neq b)$$

が成り立つ . 証明せよ .

解答例)

a, b を x, y として計算してみる .

$$\begin{aligned} [I_x S_x, I_y S_y] &= I_x I_y S_x S_y - I_y I_x S_y S_x \\ &= I_x I_y (S_x S_y - S_y S_x) + I_x I_y S_y S_x - (I_y I_x - I_x I_y) S_y S_x - I_x I_y S_y S_x \\ &= i\hbar (I_x I_y S_z + I_z S_y S_x) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &= i\hbar (I_x I_y - I_y I_x) S_z + i\hbar I_y I_x S_z + i\hbar I_z (S_y S_x - S_x S_y) + i\hbar I_z S_x S_y \\ &= (i\hbar)^2 I_z S_z + i\hbar I_y I_x S_z - (i\hbar)^2 I_z S_z + i\hbar I_z S_x S_y \\ &= i\hbar (I_y I_x S_z + I_z S_x S_y) \end{aligned} \quad (2)$$

式 (1) と (2) から

$$[I_x S_x - x, I_y S_y] = i\hbar (\{I_x, I_y\} S_z + I_z \{S_x, S_y\}) = 0$$

ここで , $\{A, B\}$ は反交換子で , スピン 1/2 に対しては $\{J_i, J_j\} = \frac{\hbar}{2} \delta_{i,j}$ である .

5) スピン 1/2 の 2 スピン系で , $[I_+ S_-, I_- S_+]$ と $[I_+ S_+, I_- S_-]$ を求めよ .

解答例)

$$[I_+ S_-, I_- S_+] = \dots = I_z - S_z \quad [I_+ S_+, I_- S_-] = \dots = I_z + S_z$$

コメント)

$S_\alpha^2 = \frac{\hbar^2}{4}$ とかを用いて計算したら簡単にできるはず .

6) HMQC で得られる初期磁化 $-2I_x S_y$ が S の化学シフト相互作用 $\omega_S S_z$ でどのように時間推進するか計算せよ .

解答例)

$$-2I_x S_y = -2I_x (S_y \cos \omega_S t - S_x \sin \omega_S t)$$

コメント)

直接には観測出来ないですね .