

第 54 回 NMR 討論会

チュートリアルコース

NMR 教科書のここがよく分からない

**平成 27 年 11 月 5 日
13:00~14:30**

**千葉工業大学 津田沼キャンパス
4号館 4 3 1 講義室**

(横浜市立大学) 池上貴久

ご静聴をどうもありがとうございました。これが当日の講演で使わせていただきましたスライドです。どうぞよろしくお願いいたします。

フーリエ変換とは？ 初学者は講義や教科書を通して NMR を学んでいきますが、そこに書かれた何気ない記述でつまづいてしまうことが多いです。例えば「溶液 NMR では、分子の回転拡散によりこのような dipolar 相互作用が平均化されて、ピークがシャープになる」などの記述です。「拡散がなぜ回転するの？ 平均化とは？ なぜシャープになるの？ product-operator のプロダクト（直積）って何？」このような疑問が学習の進行をそこで妨げているかもしれません。一方、熟練者の中にも、分からないままに放置して長い時を経てしまい、ある時に逆に初心者から尋ねられてドキッとする方がいるかもしれません。あるいは、「 $(3 \cdot \cos^2(\theta) - 1)$ を積分したら 0 になるでしょ」のような説明で済ましてしまっているかもしれません。今回はこのようなよく分からない教科書の記述を何点か採り上げ、これらをいつものように**図で理解すること**を目指したいと思います。

（前略）分子の熱運動が大きければ当然核間の双極子双極子相互作用は平均化され、線幅の減少をもたらすことになる。

**「核磁気共鳴の基礎と原理」（北丸竜三著）
『共立出版』 p. 135**

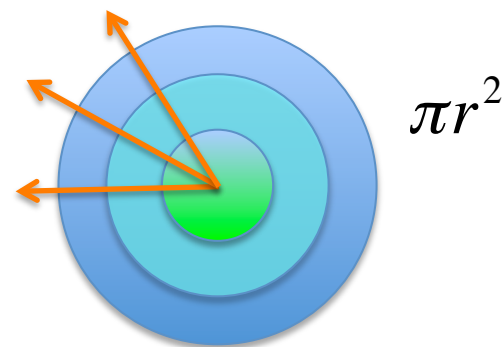
重力（万有引力の法則）：距離の逆2乗

$$F = G \frac{M \cdot m}{r^2}$$



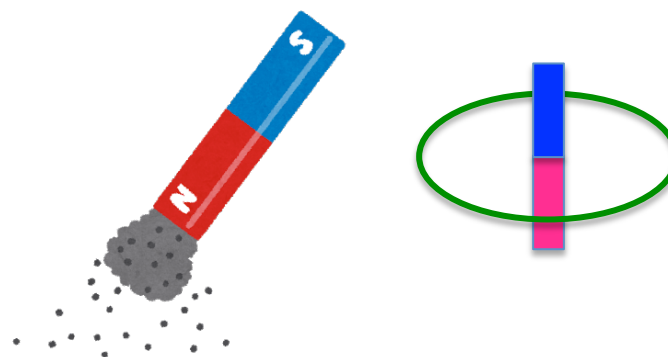
静電気力に関するクーロンの法則：距離の逆2乗

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$



磁気双極子間相互作用：距離の逆3乗

$$F = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{Q_m \cdot q_m}{r^2}$$



もし、モノポール（単極子）があれば

双極子双極子相互作用のハミルトニアン

$$H_d = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F)$$

$$A = I_Z S_Z (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$B = -\frac{1}{4} (I^+ S^- + I^- S^+) (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$C = -\frac{3}{2} (I^+ S_Z + I_Z S^+) \sin \theta \cos \theta \exp(-i\varphi)$$

$$D = -\frac{3}{2} (I^- S_Z + I_Z S^-) \sin \theta \cos \theta \exp(+i\varphi)$$

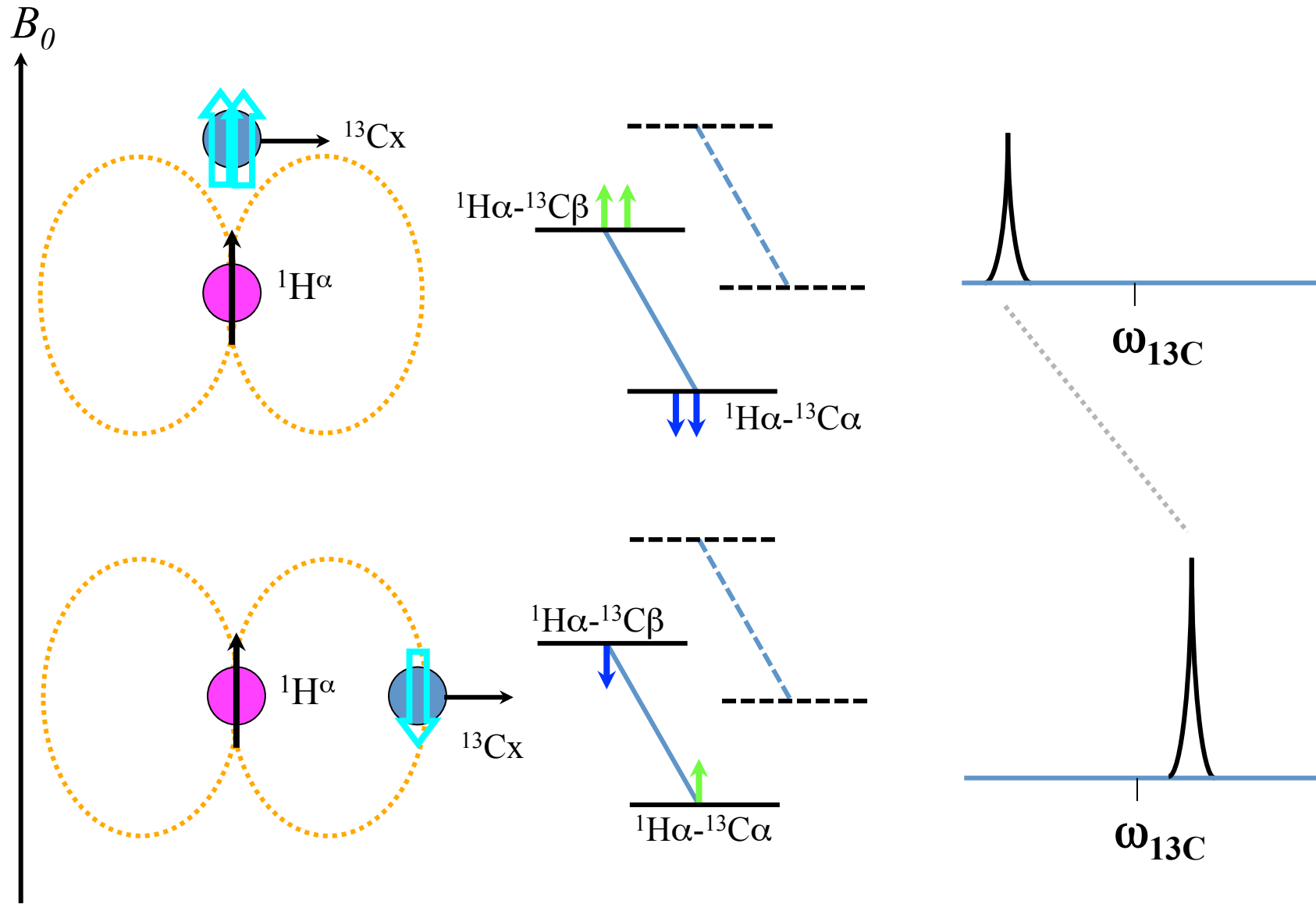
$$E = -\frac{3}{4} I^+ S^+ \sin^2 \theta \exp(-2i\varphi)$$

$$F = -\frac{3}{4} I^- S^- \sin^2 \theta \exp(+2i\varphi)$$

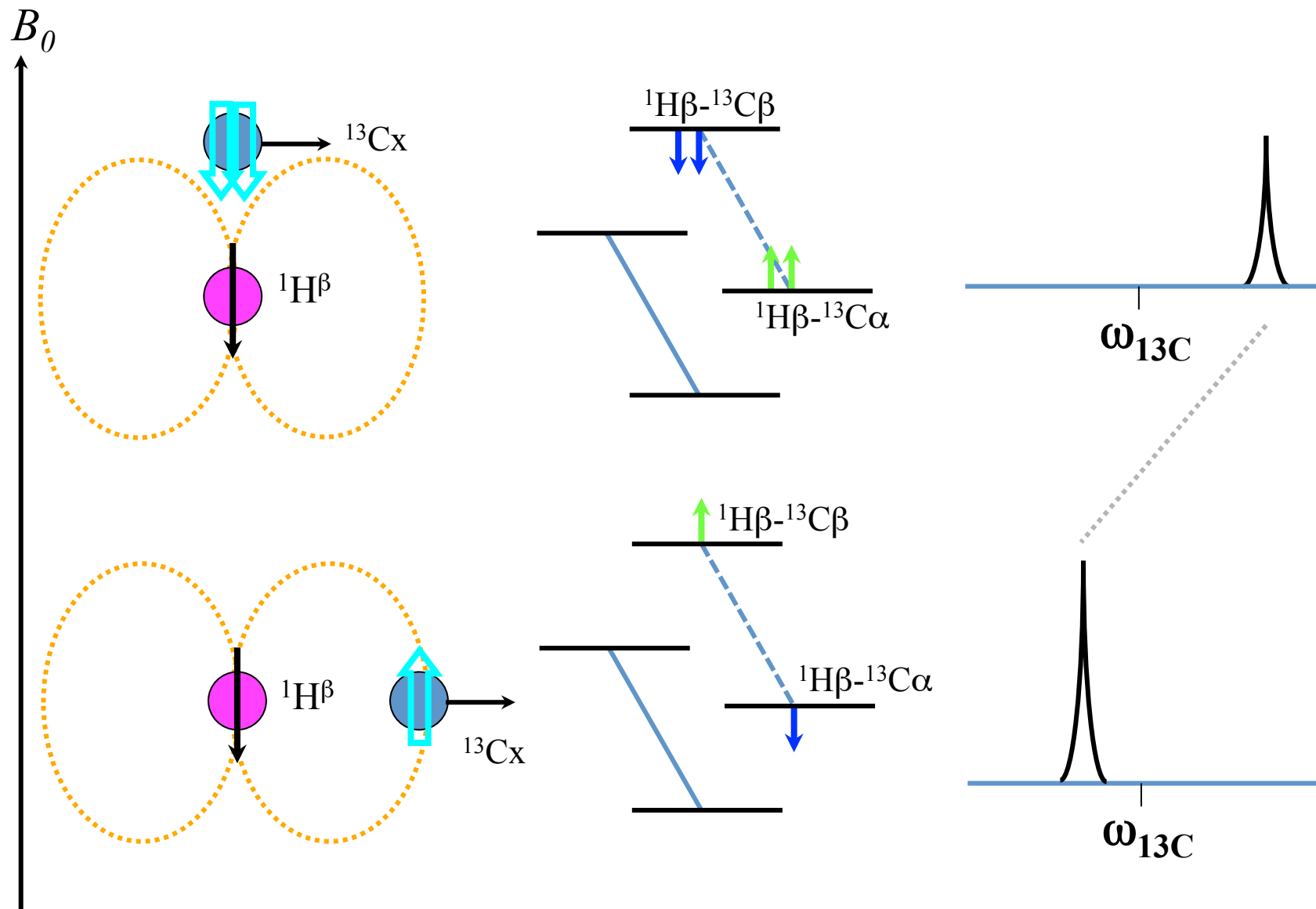
$$H_d = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} \left[\vec{I} \cdot \vec{S} - 3 (\vec{I} \cdot \vec{e}_r) (\vec{S} \cdot \vec{e}_r) \right]$$

磁気双極子間相互作用：距離の逆3乗に比例

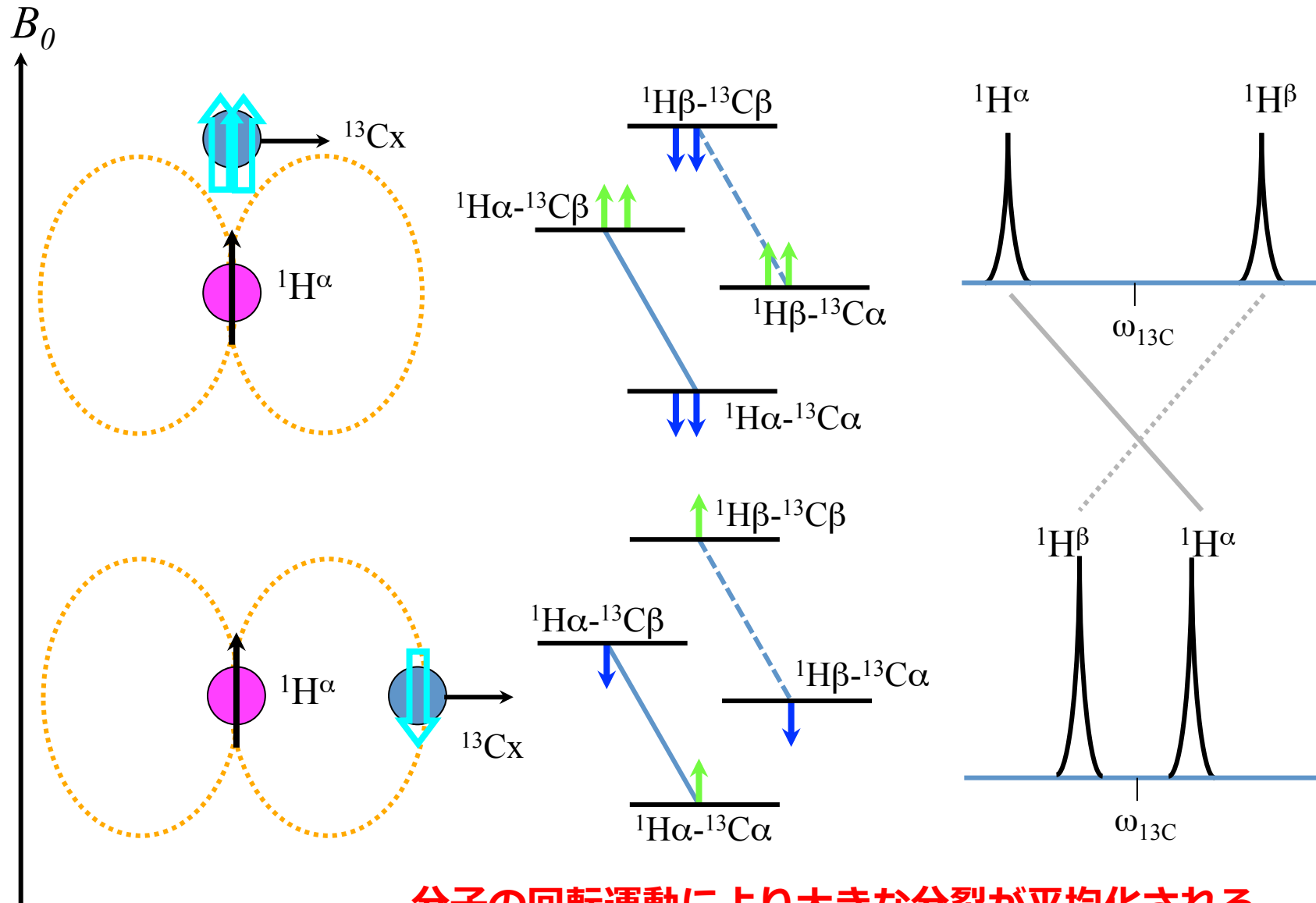
^1H スピンが α 状態のときの ^{13}C スペクトル



^1H スピンが β 状態のときの ^{13}C スペクトル

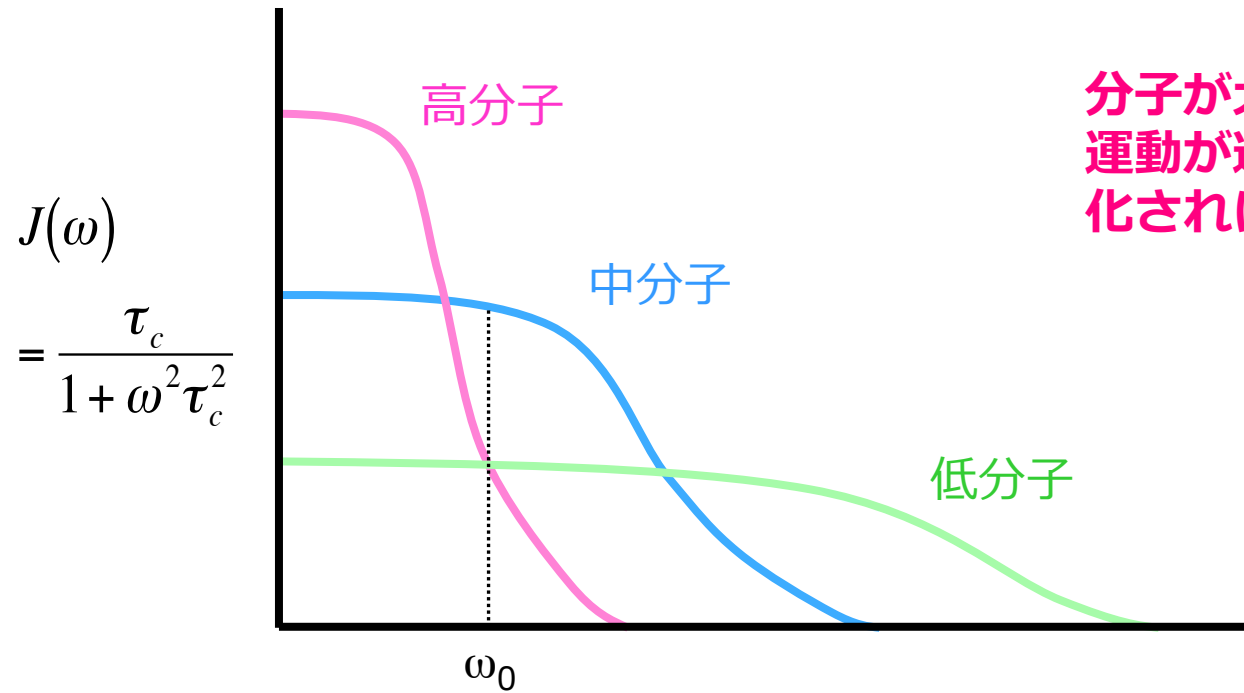


双極子双極子相互作用 Dipole-dipole coupling



分子の回転運動により大きな分裂が平均化される。

分子の回転運動の速さの分布



分子が大きくなるほど回転運動が遅くなり分裂が平均化されにくくなる。

	遅い回転	横緩和	ω_0 で回転	縦緩和
低分子	↓	↓ 遅い	↓	↓ 遅い
高分子	↑	↑ 速い	↓	↓ 遅い

「核磁気共鳴の基礎と原理」 (北丸竜三著)
『共立出版』 p. 135

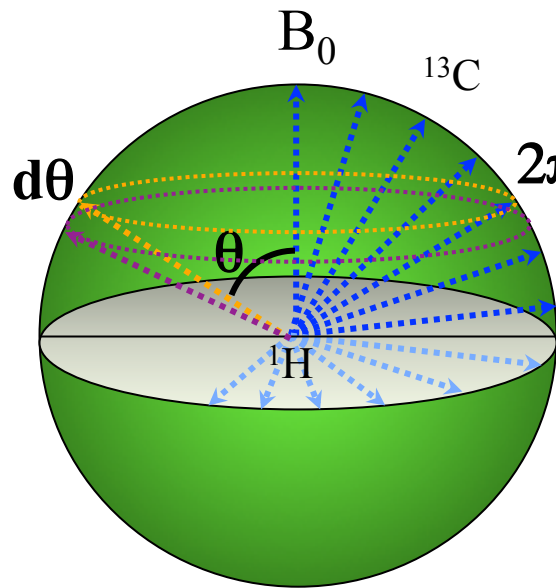
(前略) 分子の熱運動が大きければ当然核間の
双極子双極子相互作用は平均化され、線幅の減
少をもたらすことになる。

では、うまく「平均化」できなかった場合にはどうなるの
かな? 「残余双極子間相互作用」という単語は、いかにも
双極子間相互作用が平均化されきれず、ちょっと消え残っ
たかのように聞こえる。

"These motions are, however, **not completely free** as in a normal isotropic liquid, but **restricted by the surrounding structure of the liquid crystal**. The degree of ordering that results for the solute is relatively low, but it is sufficient to **induce dipole-dipole coupling** between protons when the n.m.r. spectrum of a compound is measured in such an anisotropic environment. Intermolecular interactions, on the other hand, are precluded as before because of the diffusion of the solute molecules through the solvent. They are encountered only in true solids. **The dipolar interaction between the nuclear spins leads now to an additional line splitting in the spectrum.**" (残余双極子相互作用)

原著 *Kernresonanz-Spektroskopie von paramagnetischen Stoffen in NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen und Kohlenstoff-13 Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie.* by Harald Günther (Georg Thieme Verlag Stuttgart 1992 & Wiley 1995)

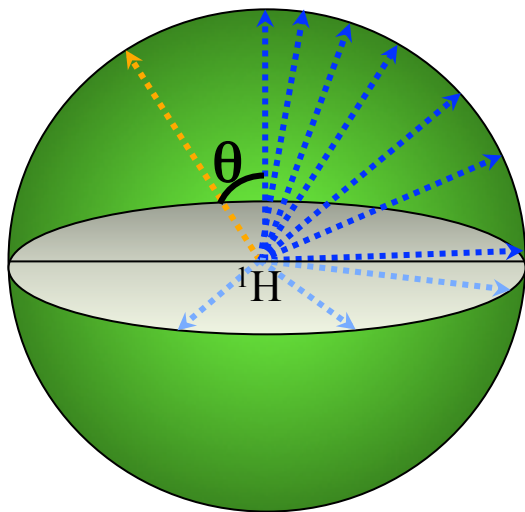
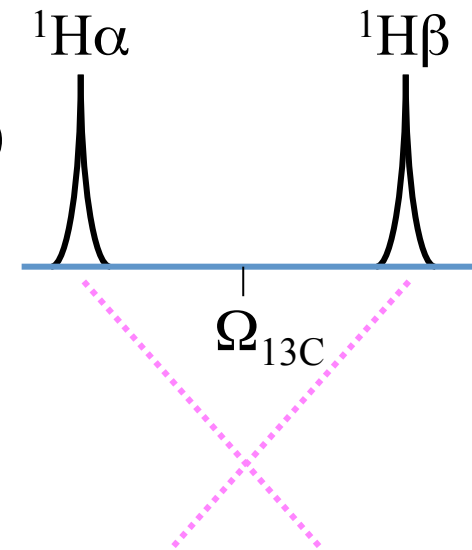
ほんのちょっとだけ残る dipolar coupling



分子が配向していない時

$$\int (3 \cos^2 \theta - 1) (\sin \theta) d\theta = 0$$

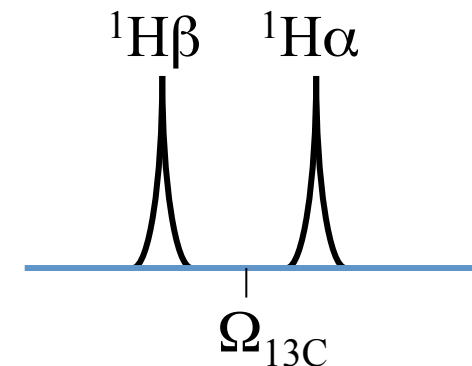
積分値が0となり
RDCは観えない。



分子が配向している時

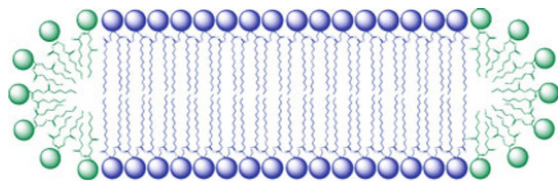
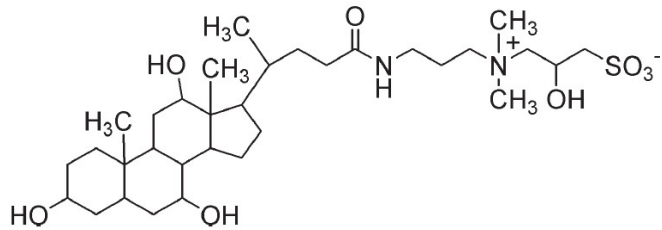
$$\int (3 \cos^2 \theta - 1) (\sin \theta) d\theta \neq 0$$

積分値が0とはならず
RDCが観える。

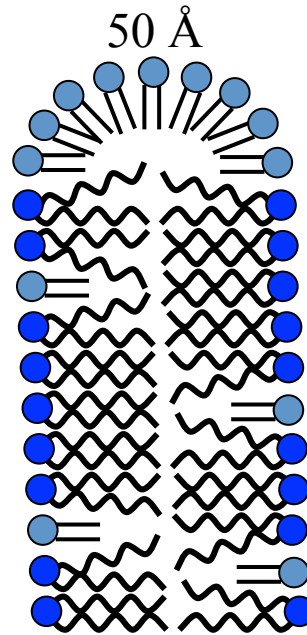


静磁場中での液晶の配向

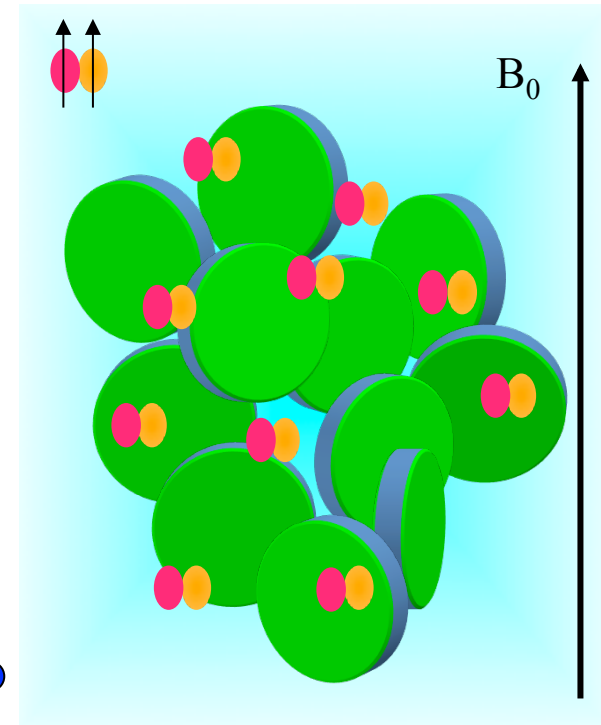
CHAPSO



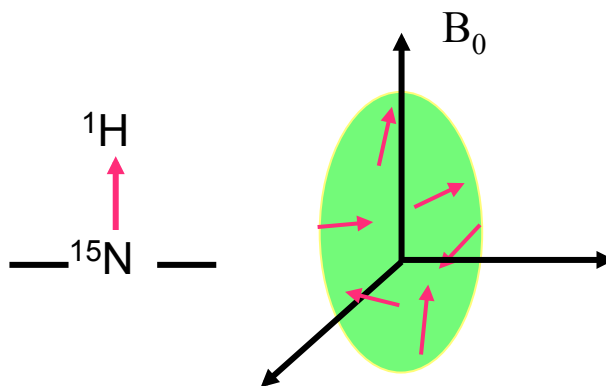
<p>DMPC</p>	<chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OCCOP(=O)(O)CCN(C)C</chem>
<p>DHPC</p>	<chem>CCCC(=O)OCCOP(=O)(O)CCN(C)C</chem>



bicelle

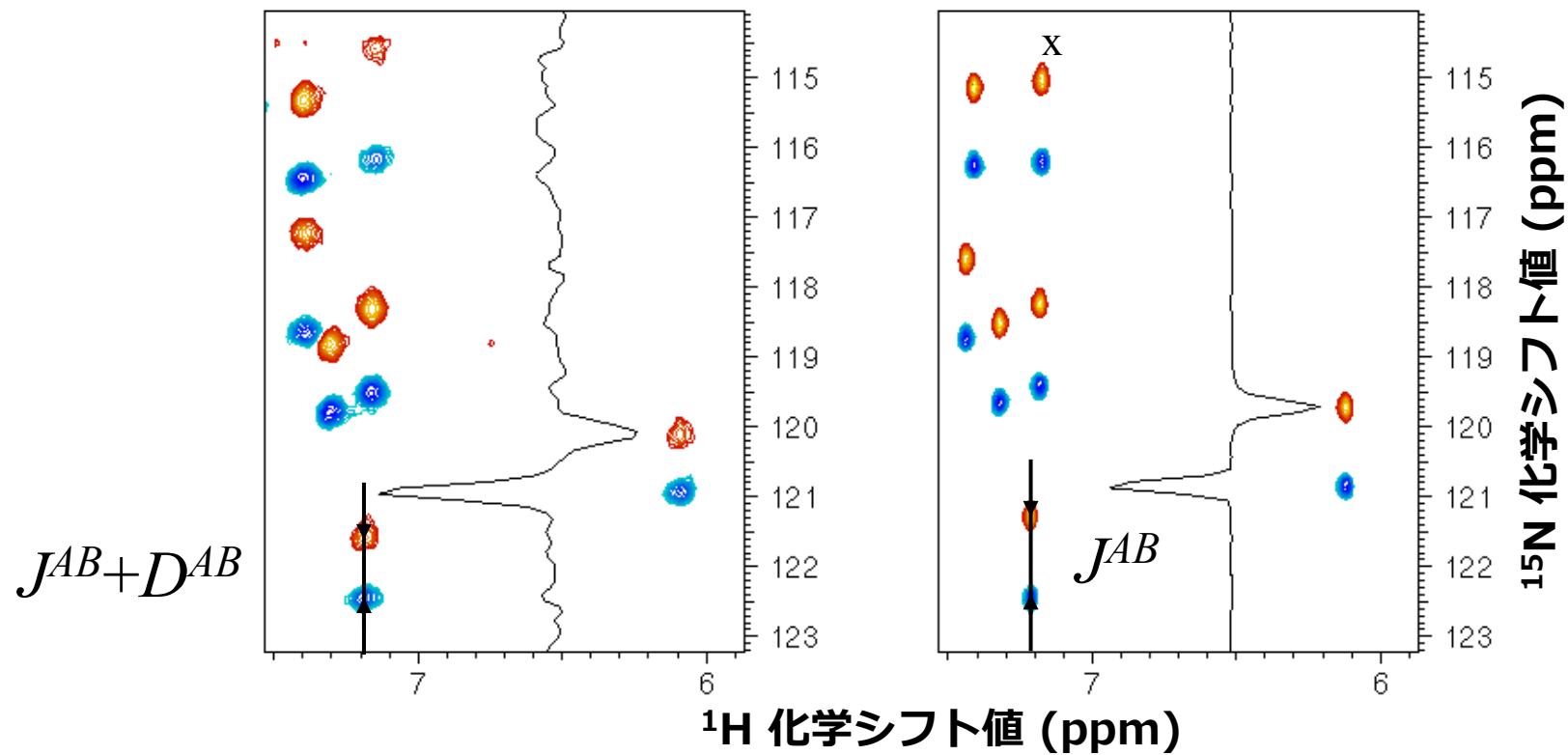


双極子双極子相互作用



異方的溶媒 (配向)

等方的溶媒



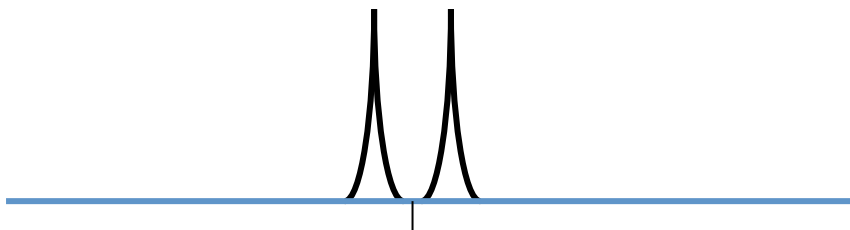
{ 99.95% 溶液 + 0.05% 固体 } NMR



分子が止まっている時。

100% 配向

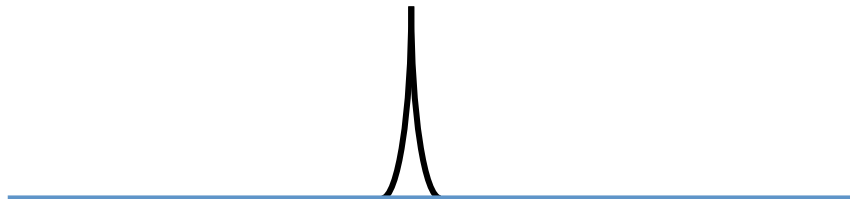
例 : ^1H - ^{13}C 46,000 Hz



分子が静磁場方向に対してほんの少しだけ配向している時。

0.05% 配向

例 : ^1H - ^{13}C 23 Hz



分子が静磁場方向とは無関係に均等に回っている時。

0% 配向

例 : ^1H - ^{13}C 0 Hz

双原子双原子相互作用のハミルトニアン

$$H_d = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad \text{同種核の split} = 1.5 * \text{異種核の split}$$

$$A = I_Z S_Z (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad \text{異種核} \quad \text{同種核}$$

$$B = -\frac{1}{4} (I^+ S^- + I^- S^+) (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad \text{同種核}$$

$$C = -\frac{3}{2} (I^+ S_Z + I_Z S^+) \sin \theta \cos \theta \exp(-i\varphi)$$

$$D = -\frac{3}{2} (I^- S_Z + I_Z S^-) \sin \theta \cos \theta \exp(+i\varphi)$$

$$E = -\frac{3}{4} I^+ S^+ \sin^2 \theta \exp(-2i\varphi)$$

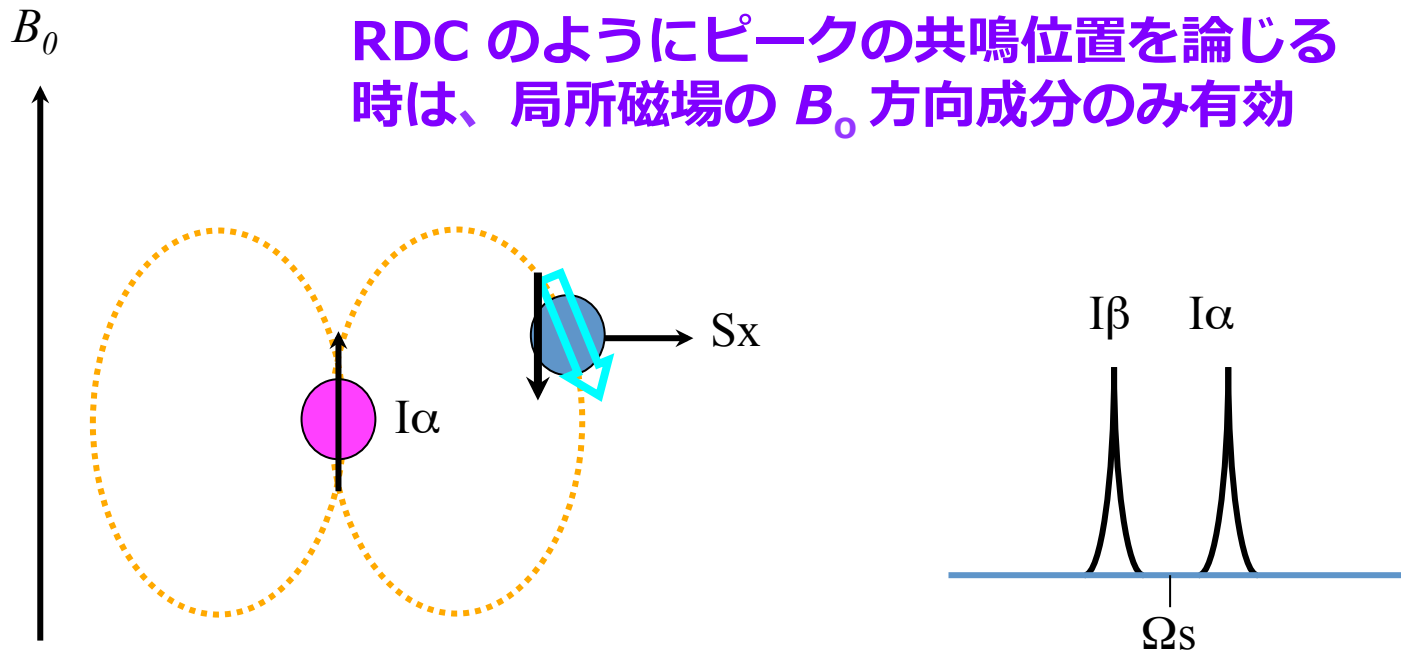
$$F = -\frac{3}{4} I^- S^- \sin^2 \theta \exp(+2i\varphi)$$

RDC : ピーク位置

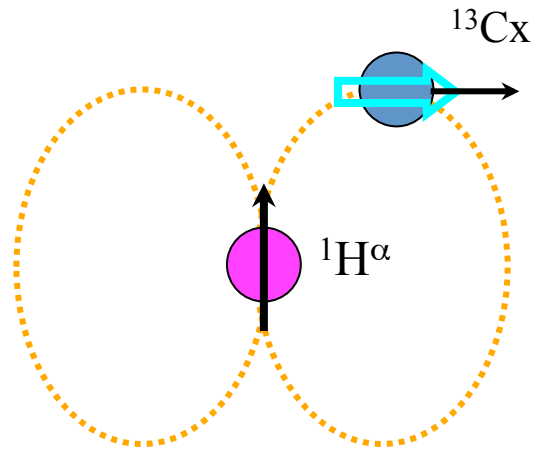
横緩和 : ピークの線幅

I の z 成分が S の (位置での) z 成分におよぼす項
I の z 成分が S の (位置での) x,y 成分におよぼす項
I の x,y 成分が S の (位置での) z 成分におよぼす項
I の x,y 成分が S の (位置での) x,y 成分におよぼす項

p. 157 磁気共鳴 - NMR -核スピンの分光学- (竹腰清乃理 著)

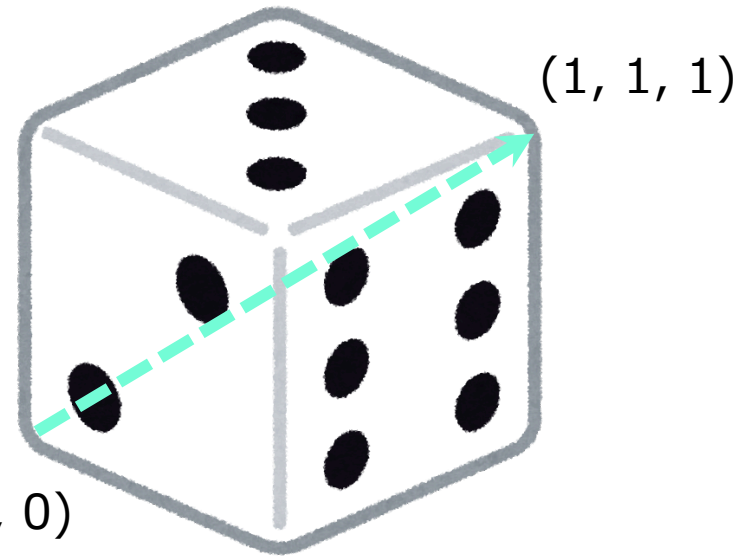


相互作用の主軸が magic-角に固定されている時



$$3\cos^2(54.7356) - 1 = 0$$

(0, 0, 0)



相互作用の主軸が 360 度まんべんなく動いている時

$$\int (3\cos^2\theta - 1)(\sin\theta)d\theta = 0$$

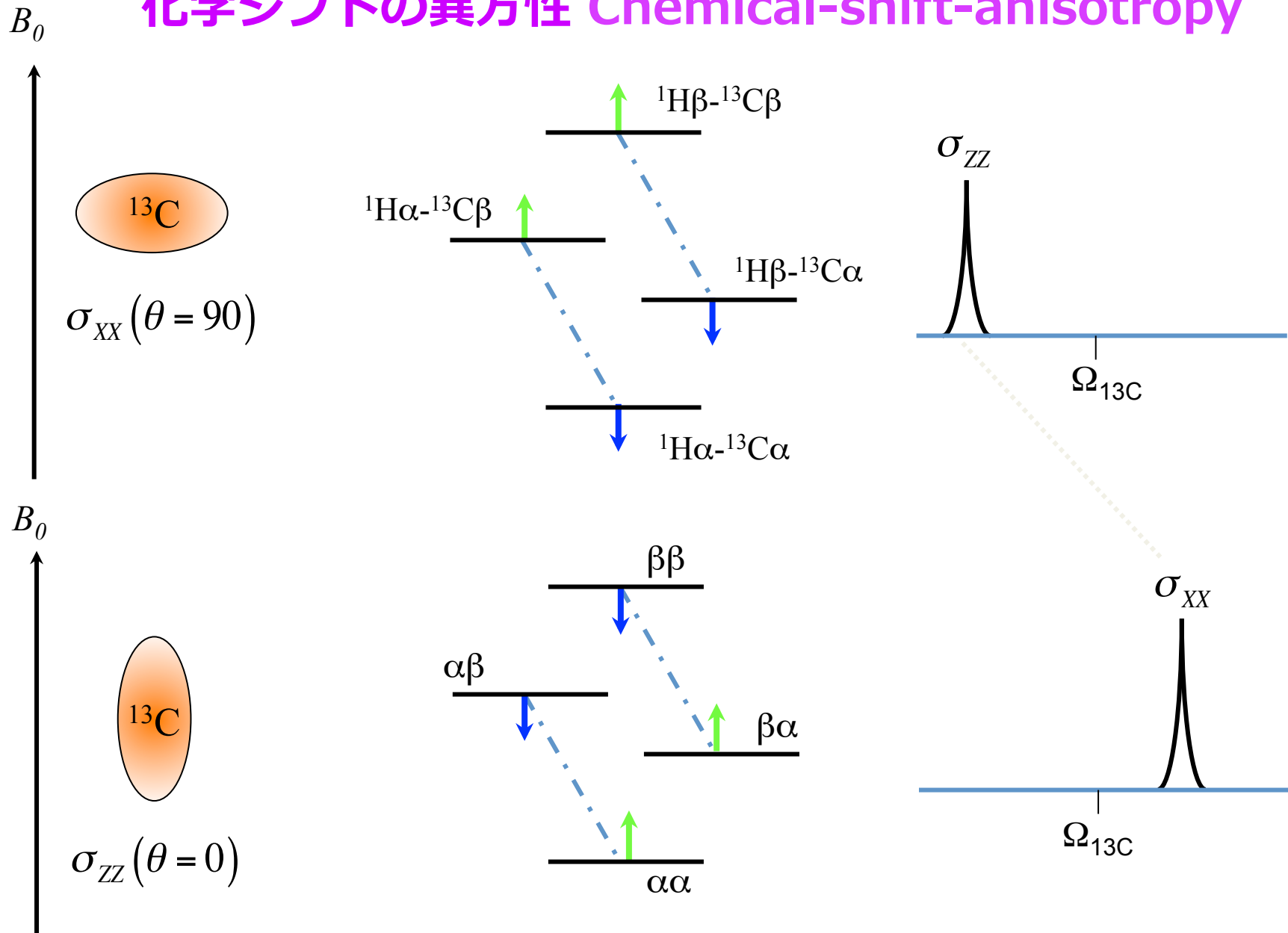
相互作用の主軸を magic-角を軸に回した時

溶液 NMR の緩和機構でもう一つ教科書によく出てくるのが「化学シフトの異方性」...

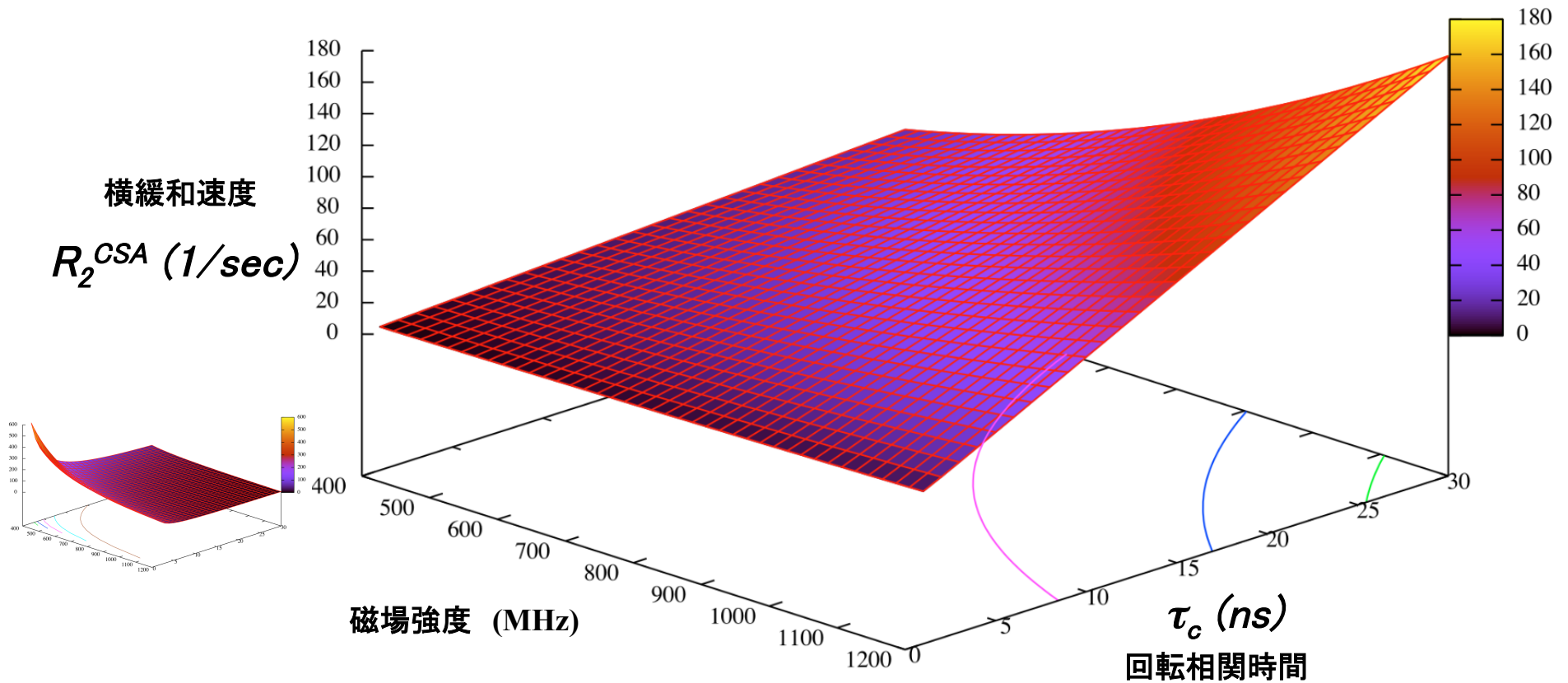
そういえば「残余化学シフト異方性 RCSA」というのもあったような。

これも $(3\cos^2\theta - 1)$ に取り憑かれていたかも。

化学シフトの異方性 Chemical-shift-anisotropy



CSA による横緩和は 静磁場の二乗で速くなる



$$R_2^{CSA} = \frac{(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \gamma_I^2 B_0^2}{18} \{4J(0) + 3J(\omega_I)\}$$

$$J(\omega) = \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

Trosy 効果、方向情報など
 positive な面を逆に利用する。

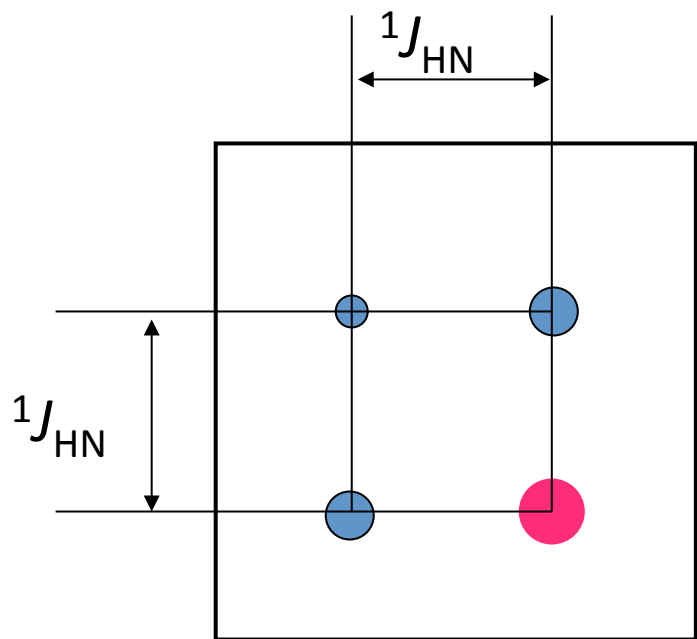
$^{13}\text{C}_\alpha$ 化学シフトの異方性のみ考慮

$$\delta_{xx} = -115.6 \text{ ppm}, \delta_{yy} = -48.6 \text{ ppm}, \delta_{zz} = 40.6 \text{ ppm}$$

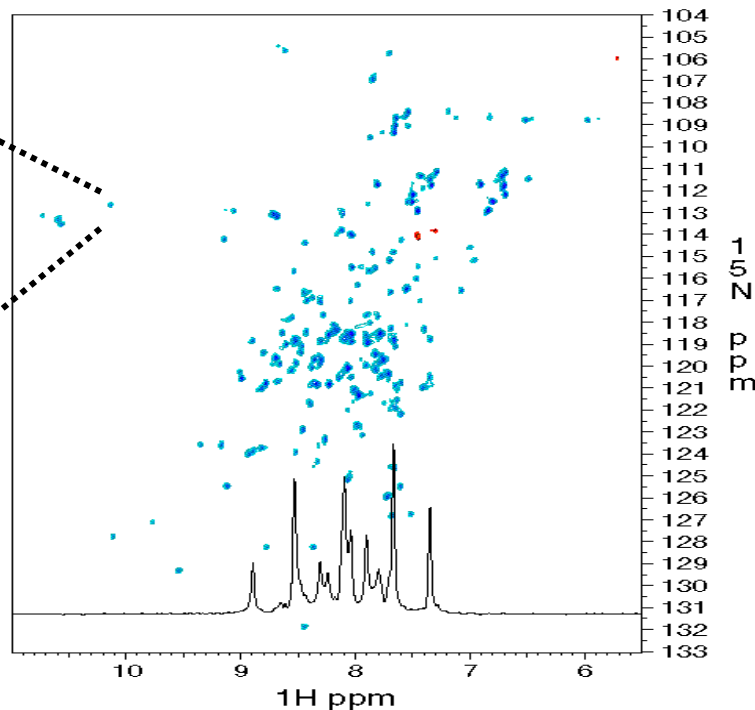
「化学シフトの異方性」
と
「双極子間相互作用」

の二つが出揃ってしまったら、
もうこれを出さないわけにはいかない。

TROSY パルス系列による高分子量への挑戦



二次元 ^1H - ^{15}N 相関スペクトル

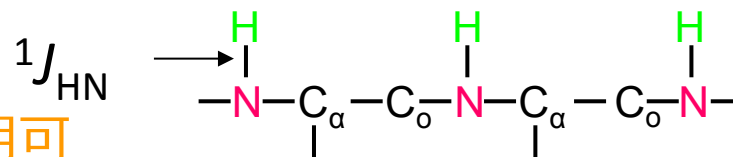


^{15}N 化学シフト値 (ppm)

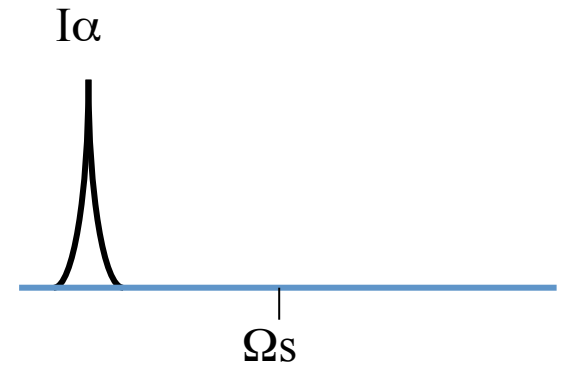
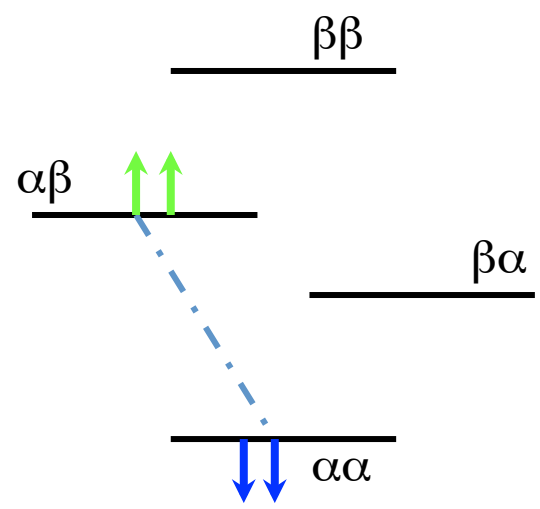
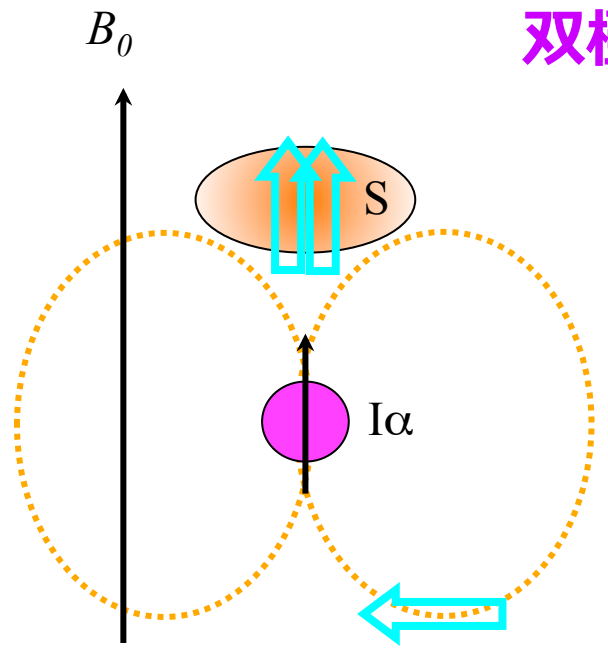
800 kDa 高分子量でも観測可
1 GHz NMR が理想的

^1H 化学シフト値 (ppm)

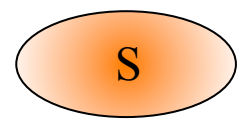
アミド基、メチル基、芳香環に適用可



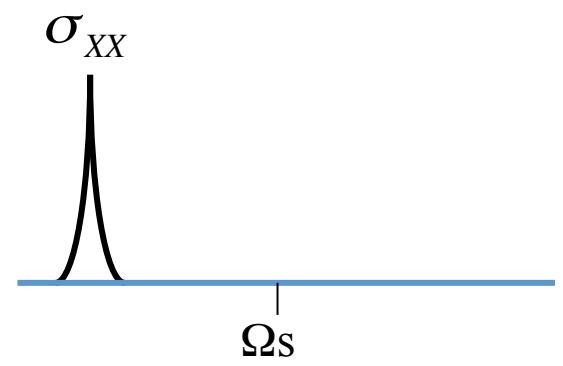
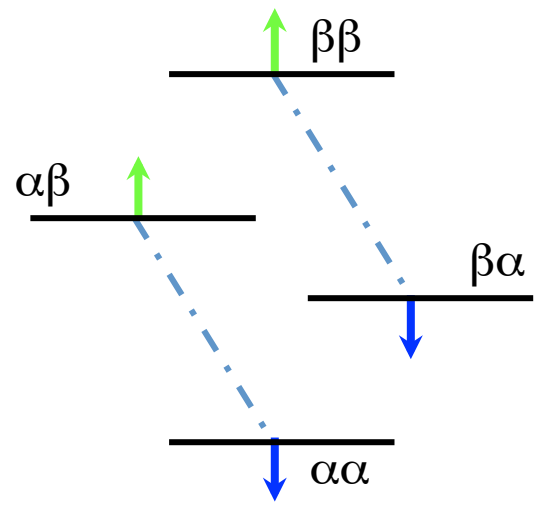
双極子間相互作用 & 化学シフトの異方性



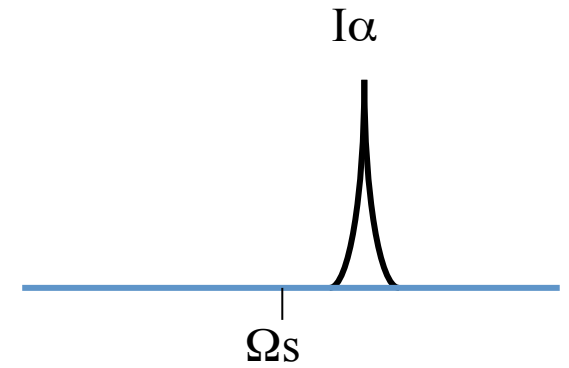
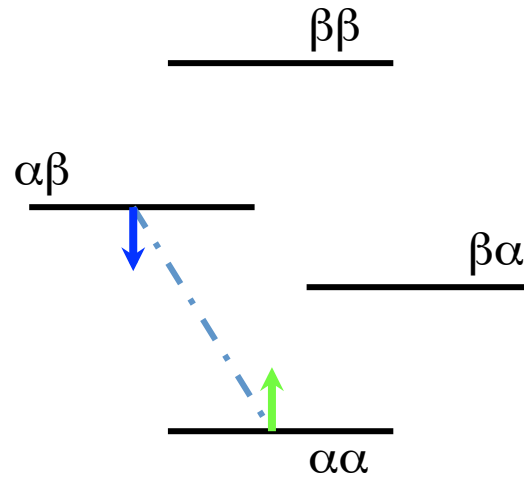
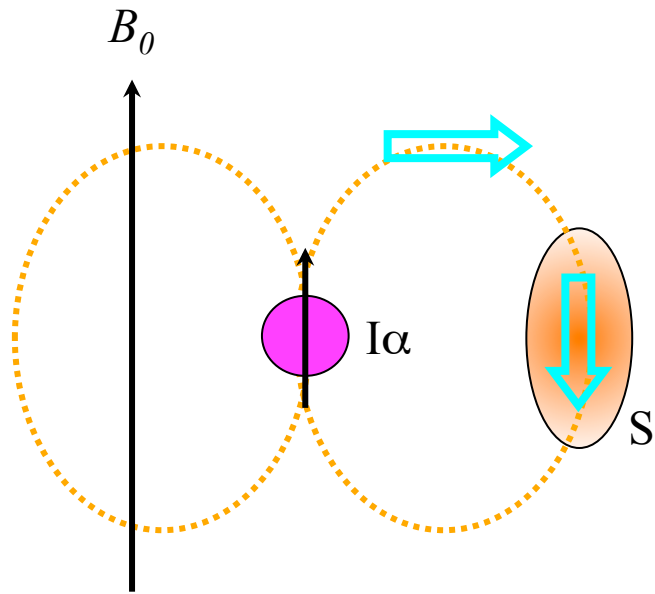
遮蔽が小さい



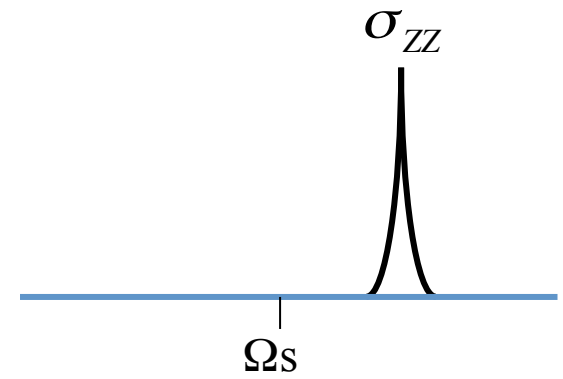
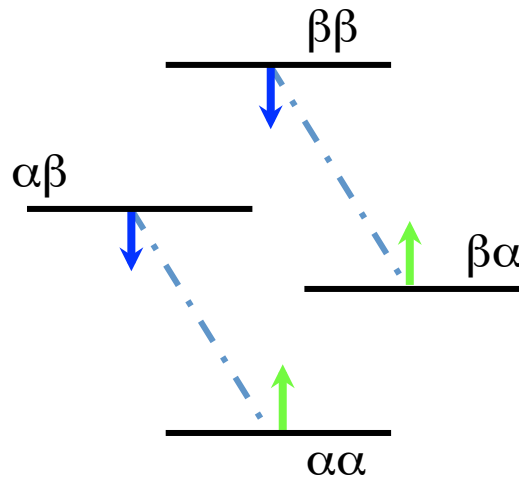
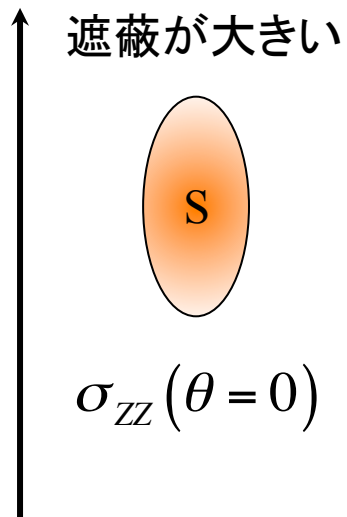
$\sigma_{XX} (\theta = 90^\circ)$



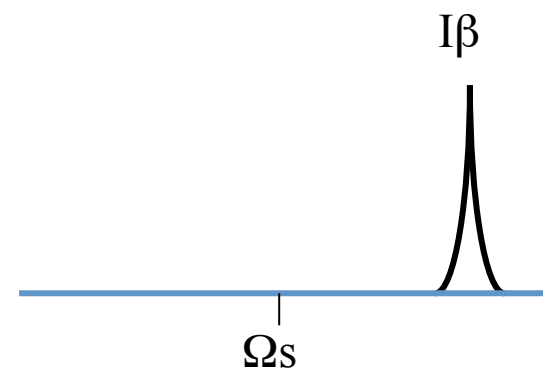
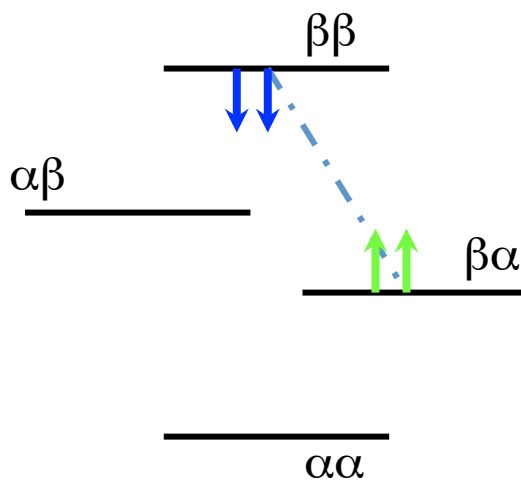
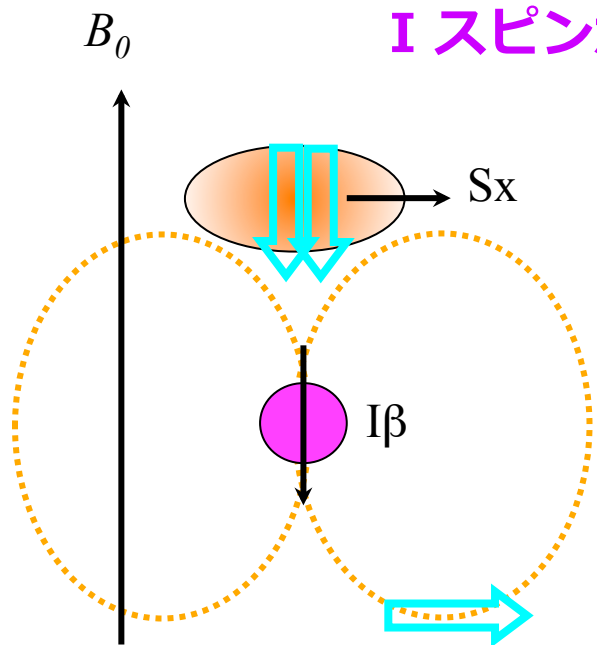
分子が 90°回転して I-S 結合が横を向くと ...



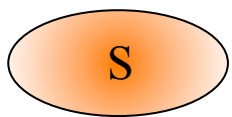
J ではなく dd



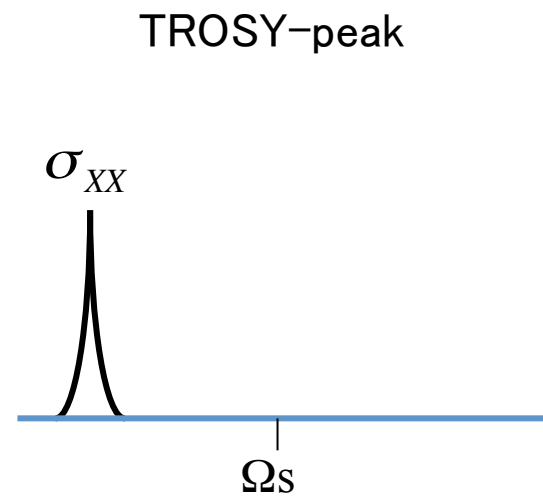
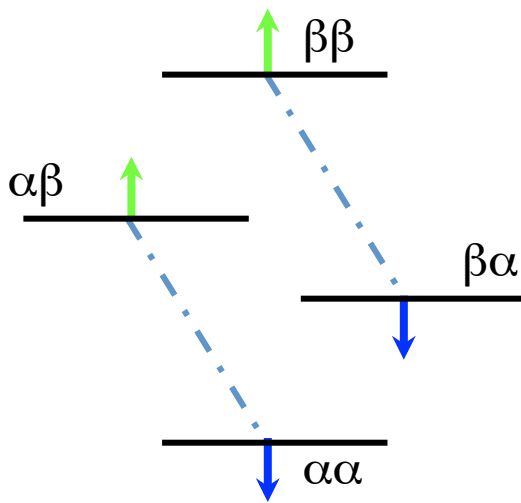
I スピンが β 状態にあると ...



遮蔽が小さい

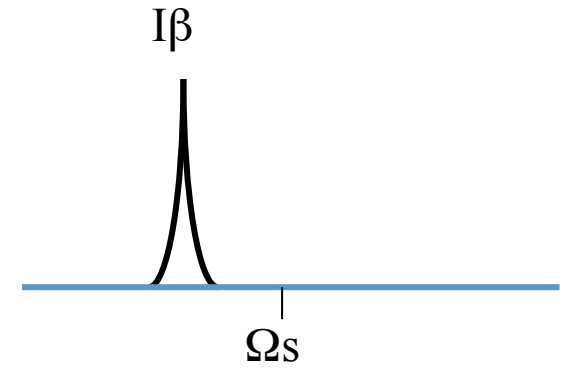
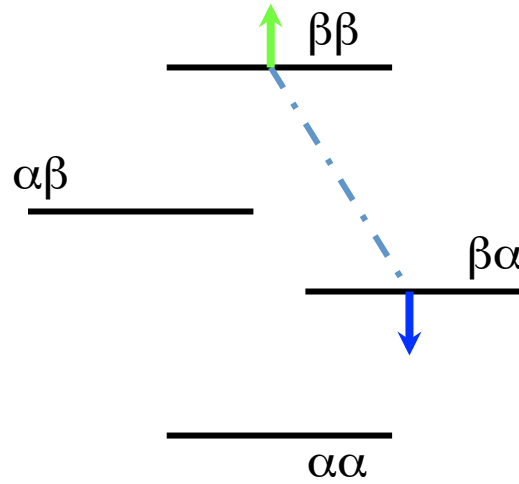
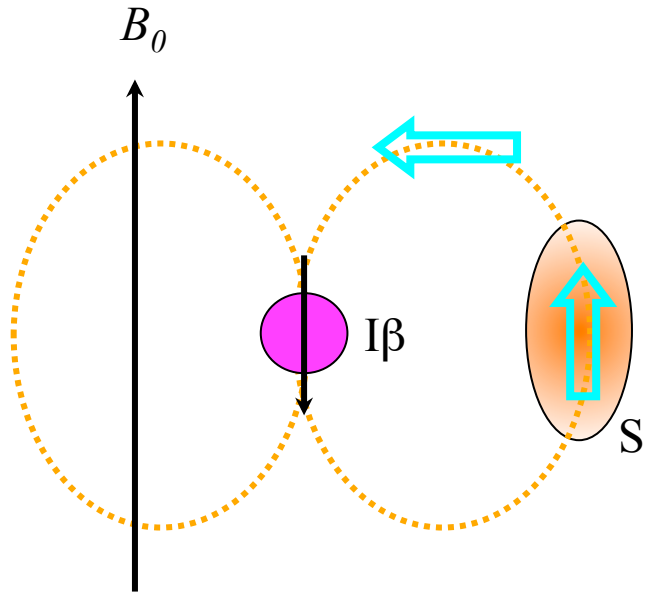


$\sigma_{XX} (\theta = 90^\circ)$

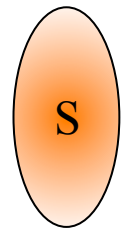


S スピンの CSA は I スピンが α 状態にあるか β 状態にあるかに依らない。

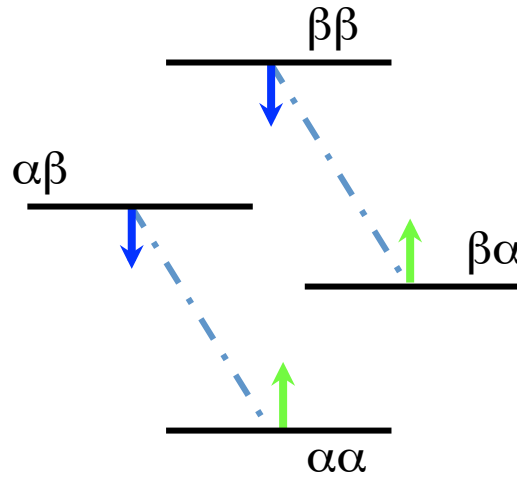
分子が 90° 回転して I-S 結合が横を向くと …



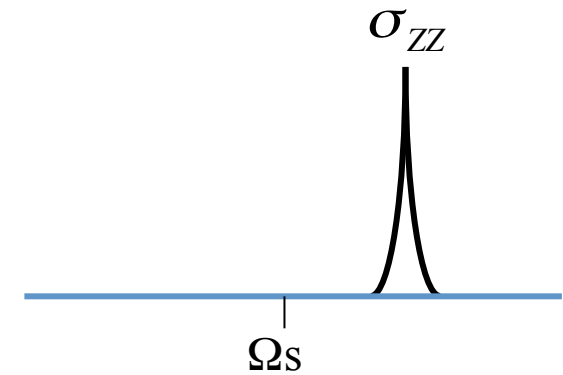
遮蔽が大きい



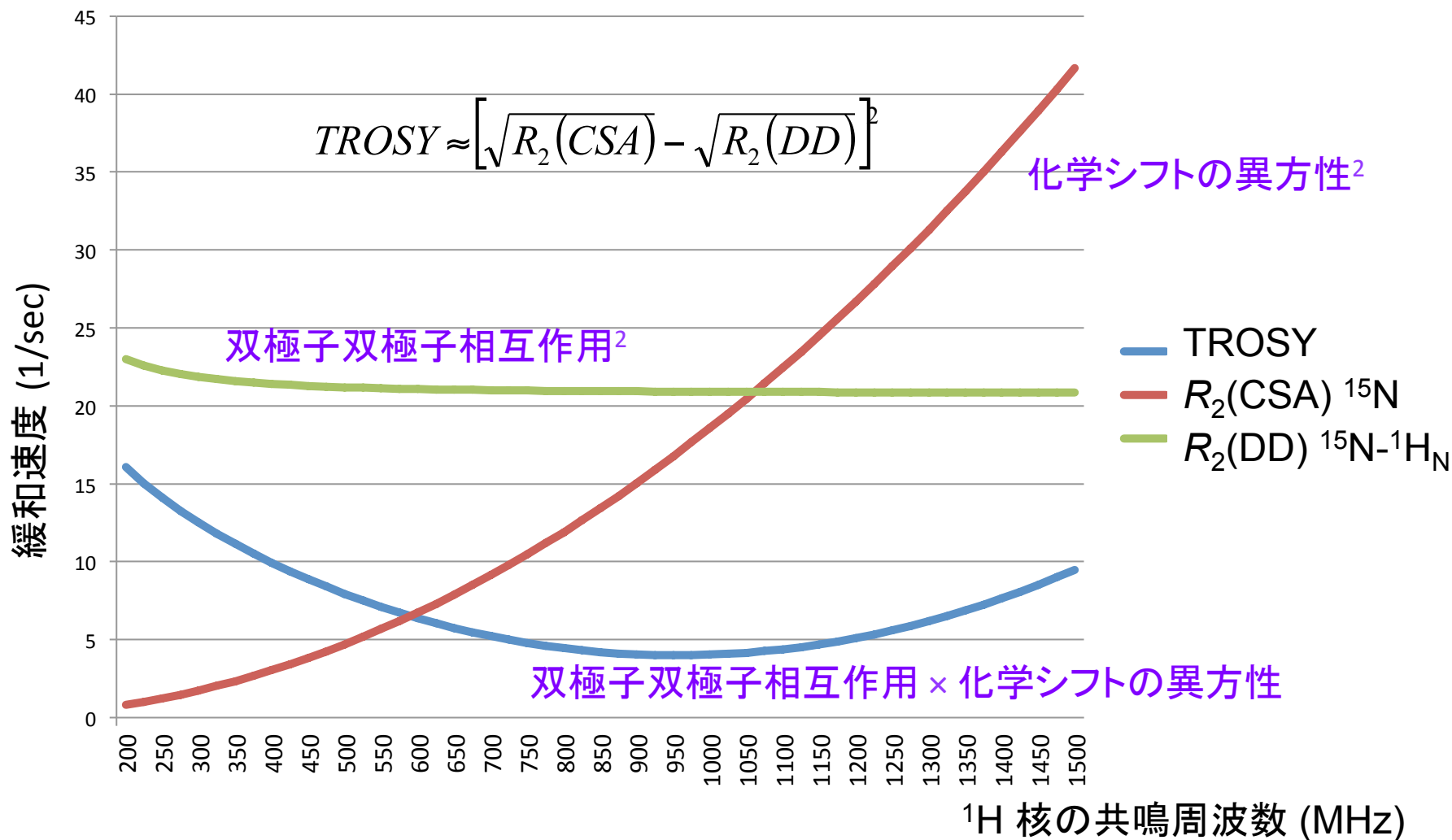
$\sigma_{ZZ}(\theta = 0)$



TROSY-peak



$^{15}\text{N}-^1\text{H}$ の DD/CSA TROSY 効果は静磁場強度 B_0 に依存する



$\tau_r = 20 \text{ ns}$ ($\sim 50 \text{ kDa}$), $\theta_{\text{csa-dd}} = 15^\circ$

$$TROSY \approx \left[\sqrt{R_2(CSA)} \pm \sqrt{R_2(DD)} \right]^2$$

$$= (\sqrt{R_2(CSA)})^2 + (\sqrt{R_2(DD)})^2 \pm 2\sqrt{R_2(CSA)} \cdot \sqrt{R_2(DD)}$$

化学シフトの異方性²

自己相関 自己緩和

静磁場の2乗に比例する。

双極子双極子相互作用²

自己相関 自己緩和

距離の6乗に反比例する。

(注) NOE は I_z と S_z の間の
自己相関 交差緩和

双極子双極子相互作用 × 化学シフトの異方性

交差相関 自己緩和

静磁場の1乗に比例する。

(注) CRIPT は I_x と I_xS_z の間の
交差相関 交差緩和

距離の3乗に反比例する。

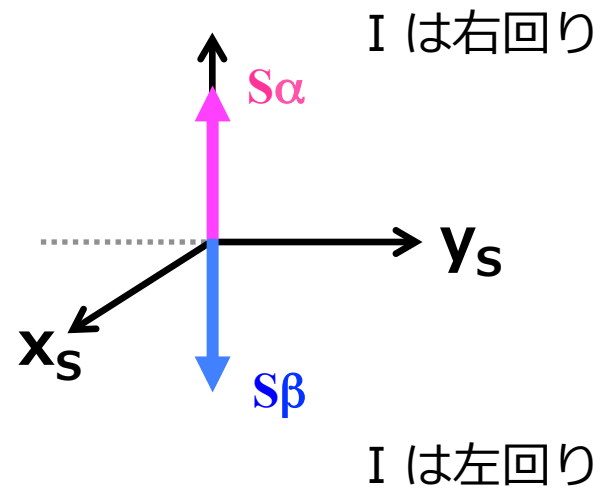
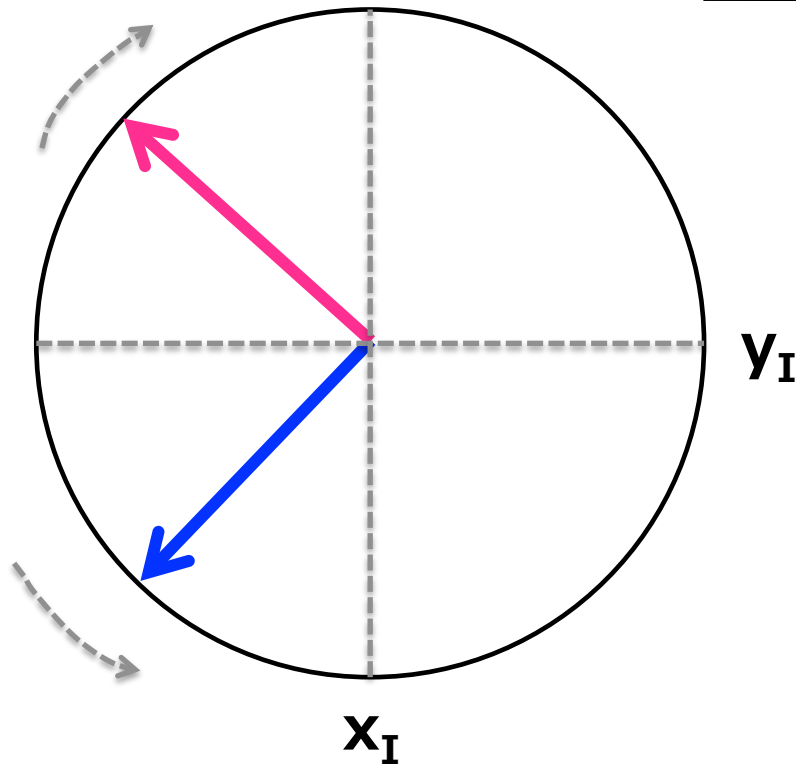
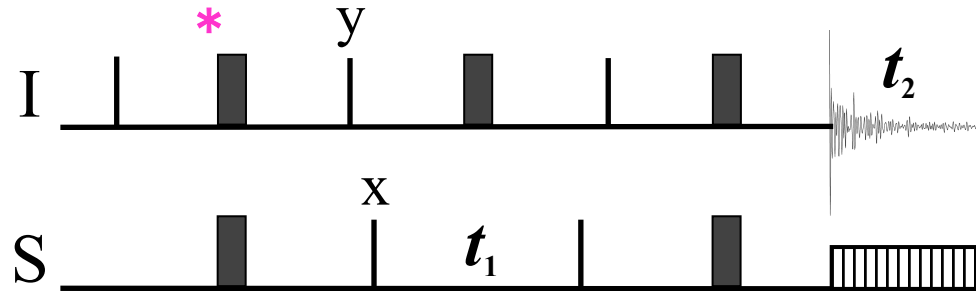
双極子双極子相互作用 (RDC など)

距離の3乗に反比例する。

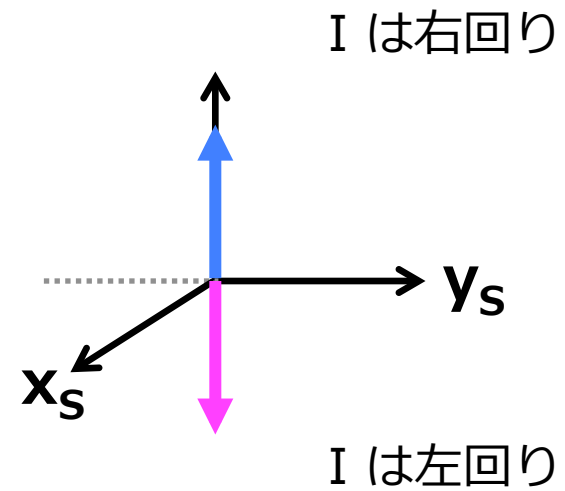
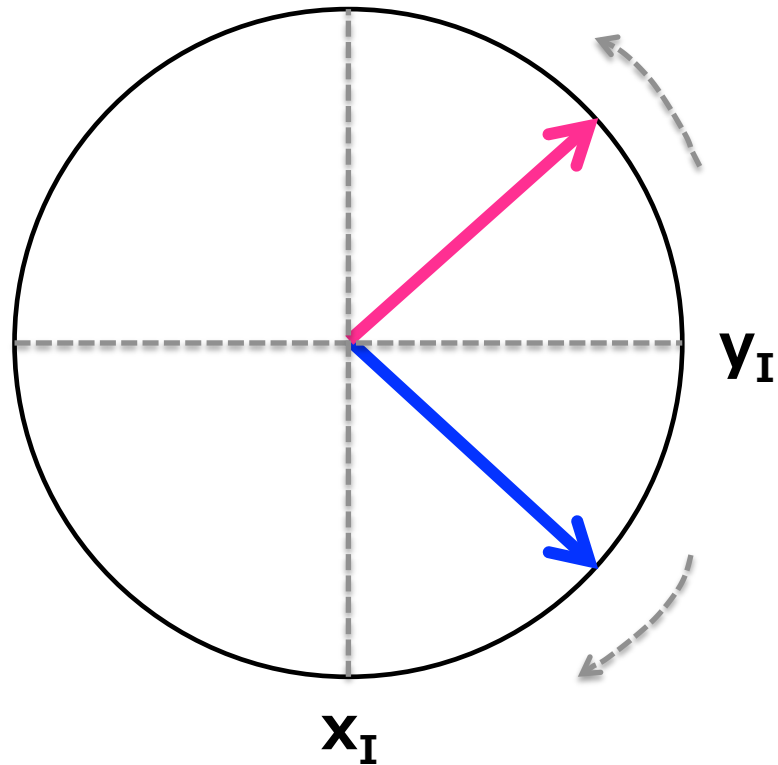
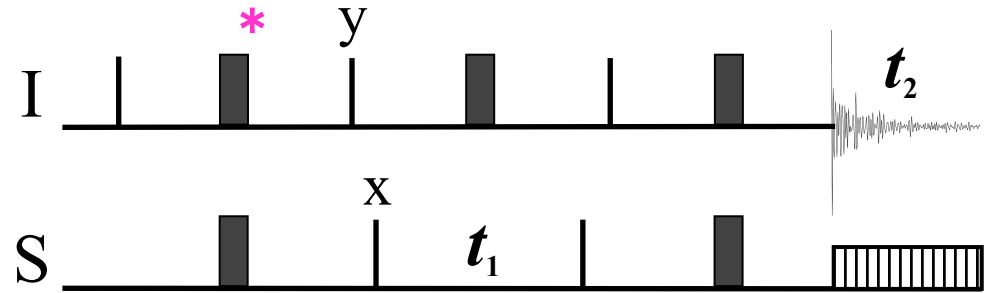
TROSY の原理が交差相関緩和であることは分かったけれど、あのパルスプログラム ... product-operator で追いかけていくとスパゲッティになるんですよね。

J-カップリングによる展開 (1/(4J))

化学シフトによる展開
を無視するとする。

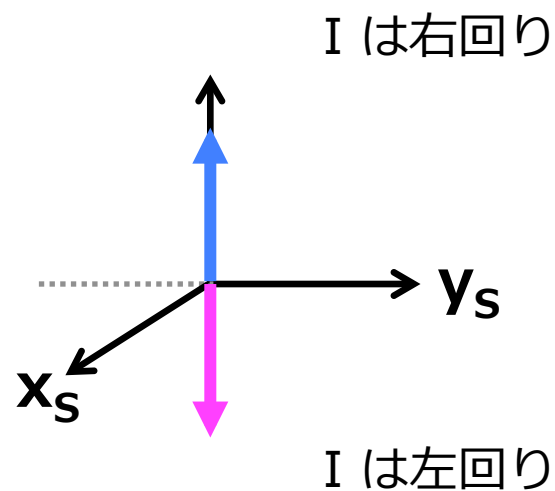
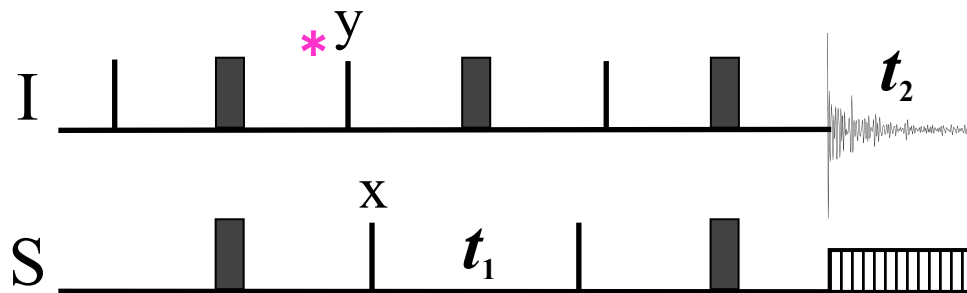
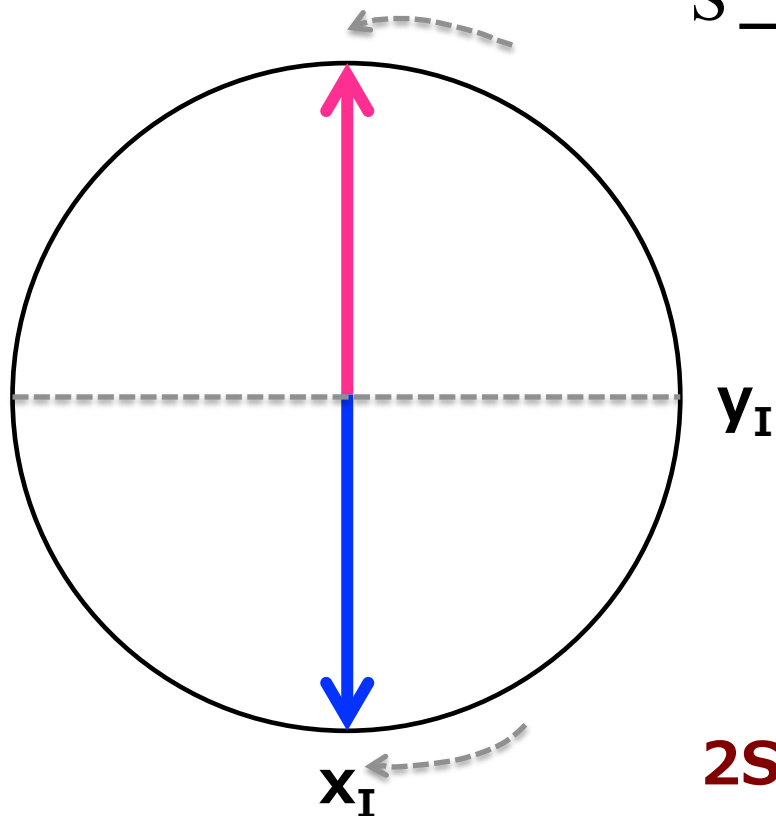


I と S の同時反転



J-カップリングによるさらなる展開 (1/(4J))

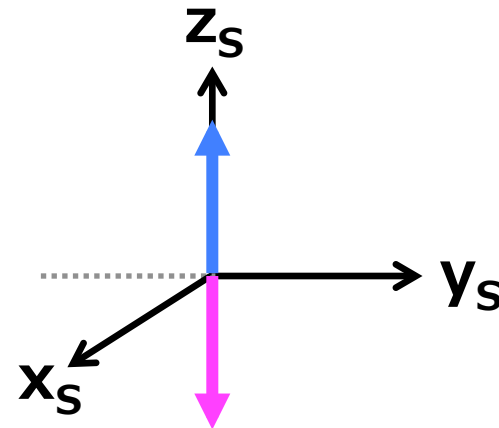
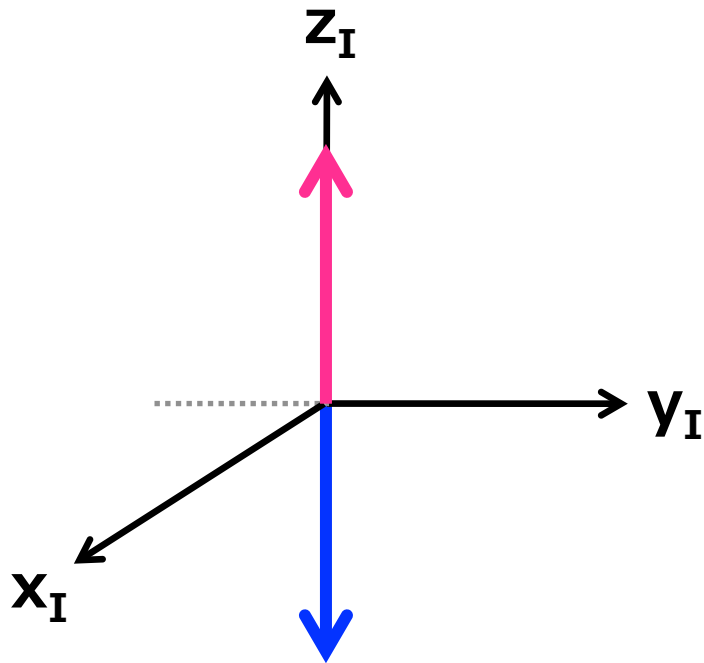
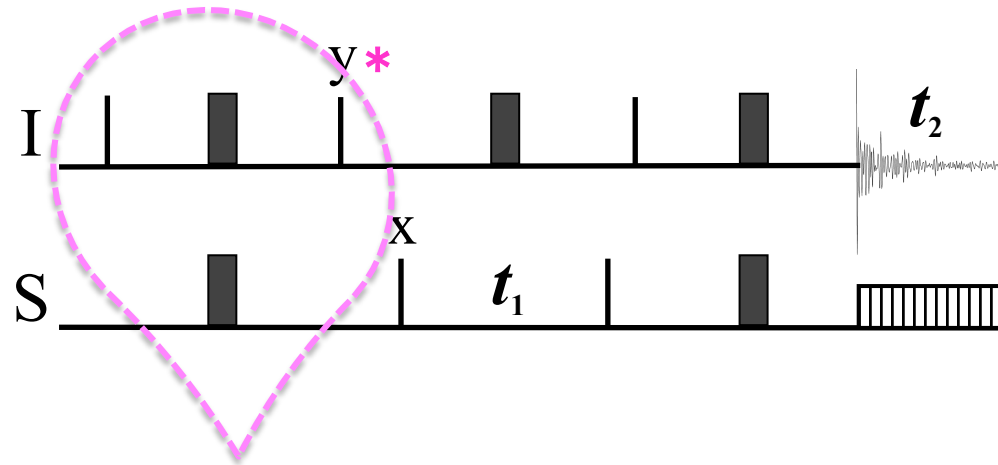
$2I_x S_z$
anti-phase



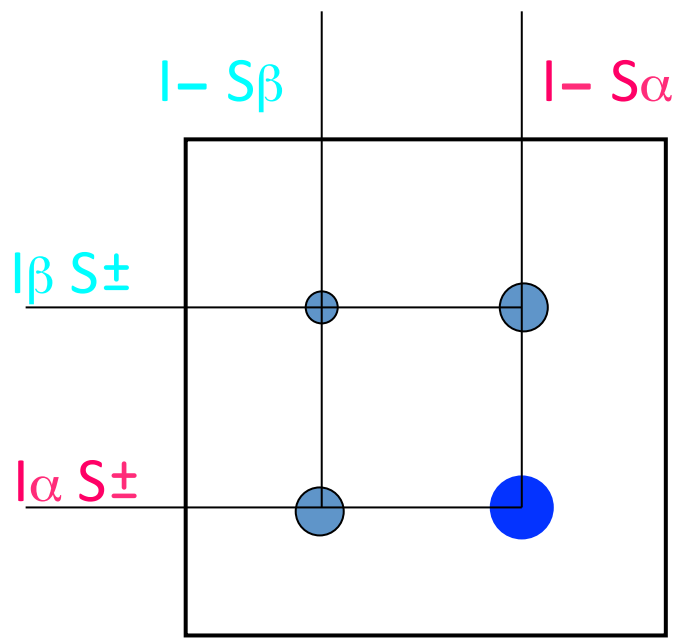
$$2S_z = (S_\alpha - S_\beta)$$

磁化移動のど真ん中

$2IzSz$
two-spin order

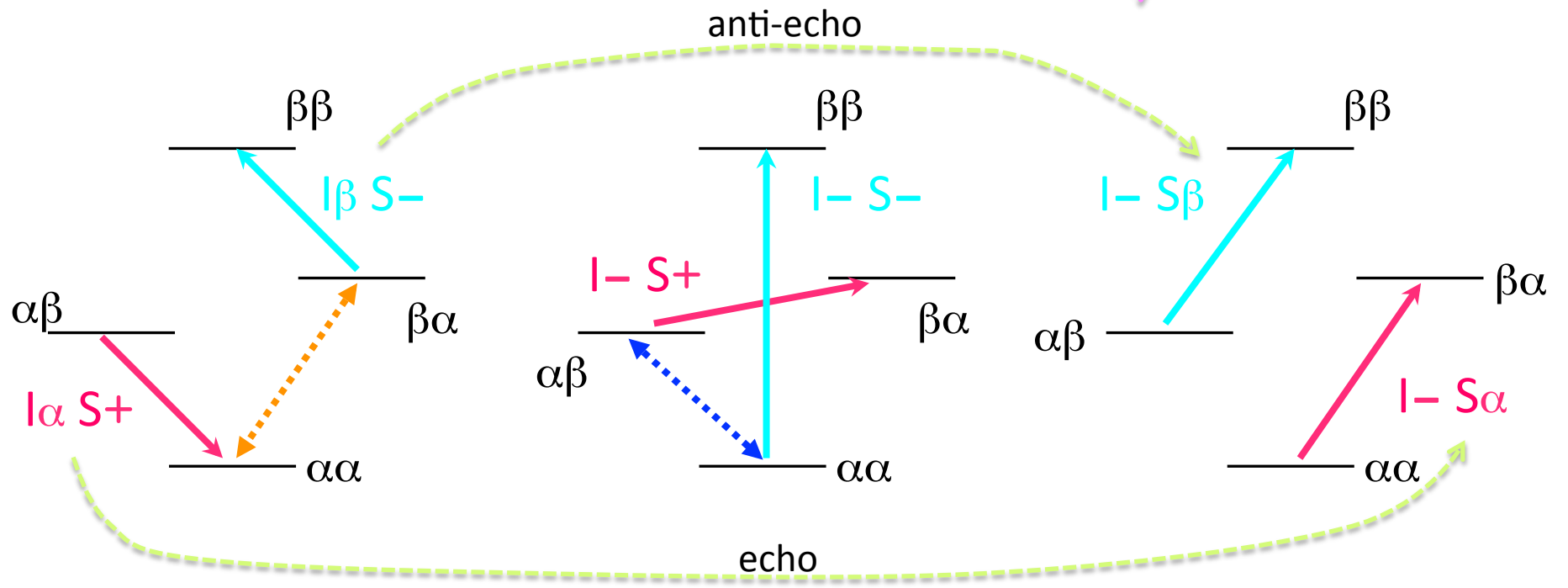
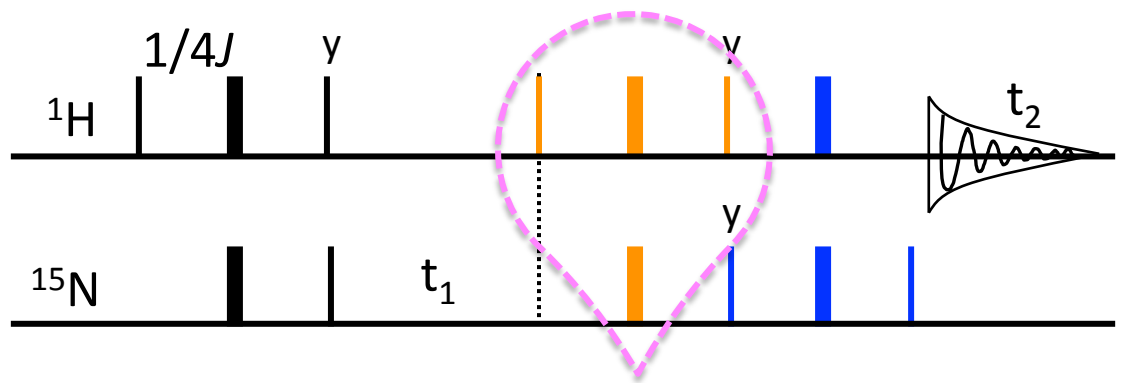


I の二重線のうち一方だけを反転させたのに等しい
S のスピン状態に選択的に I を反転 Spin-State-Selective inversion



TROSY パルス系列における スピン状態選択的磁化移動

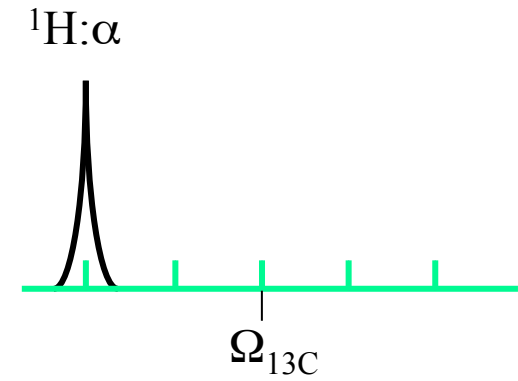
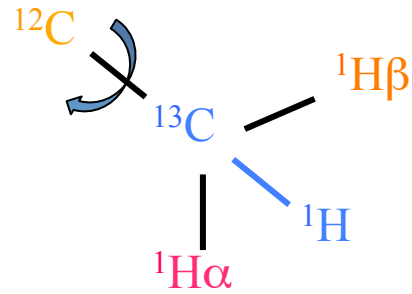
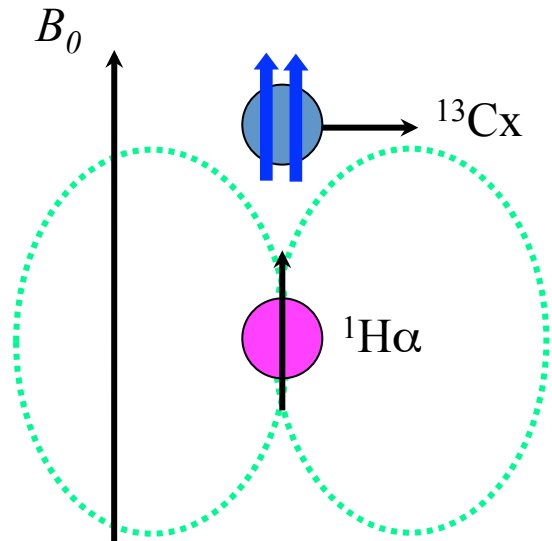
グループとして特殊な π -パルス



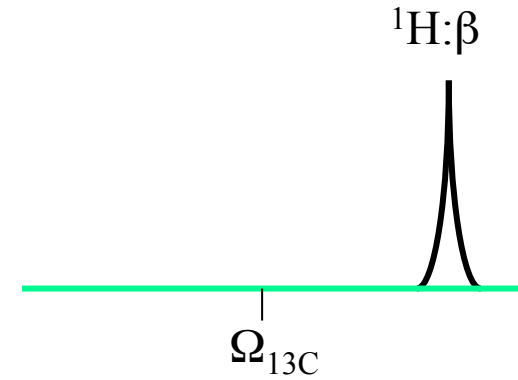
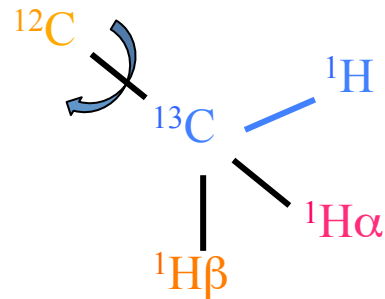
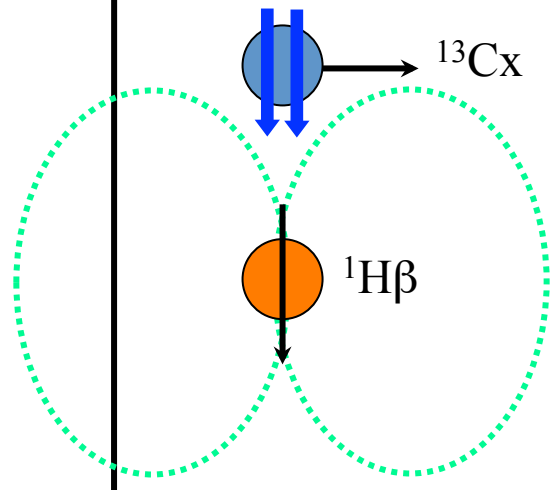
昔は ^1H - ^{15}N TROSY が隆盛を誇っていたけれど、最近はなにやら「メチル TROSY」というのも出てきたね。

これも同じ原理（交差相関緩和）でいいのかな？

Cross correlation in MQ $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ (1)

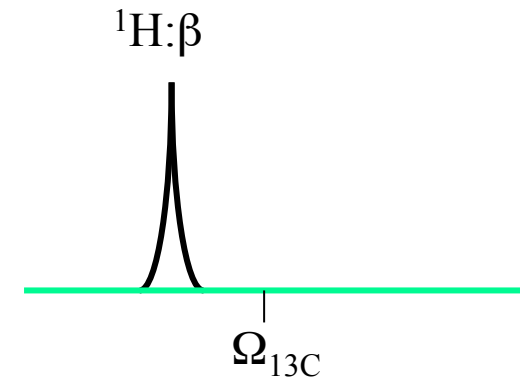
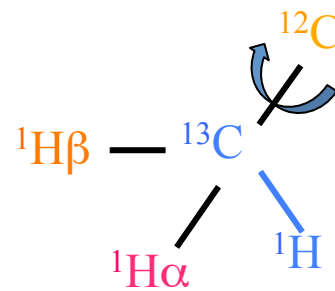
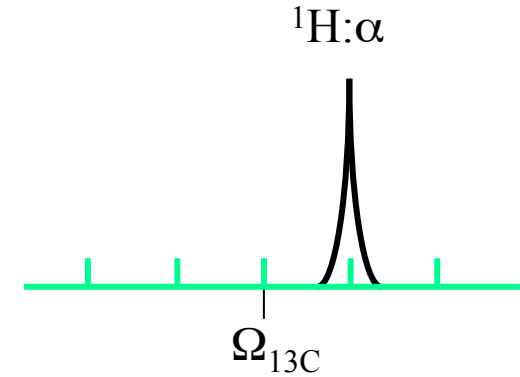
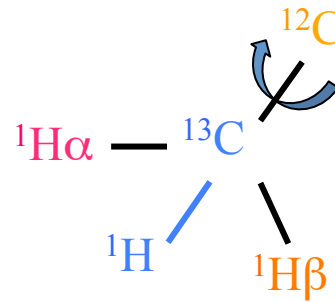
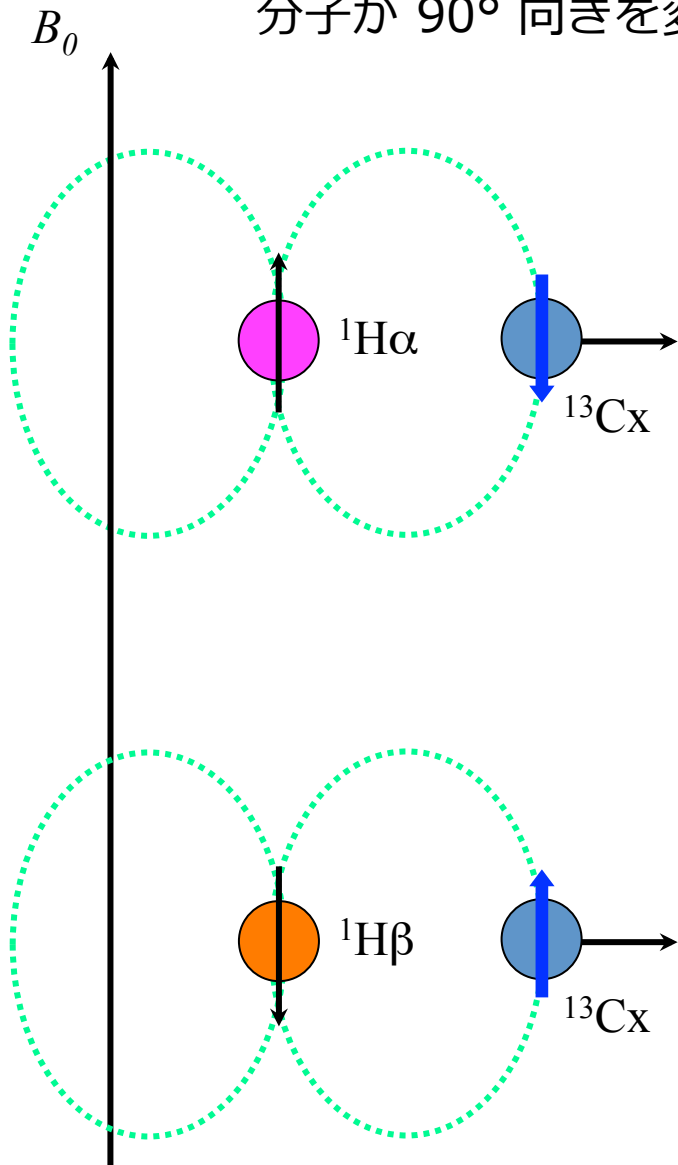


メチル基が高速回転すると ^1H はあたかも同じ位置にある様



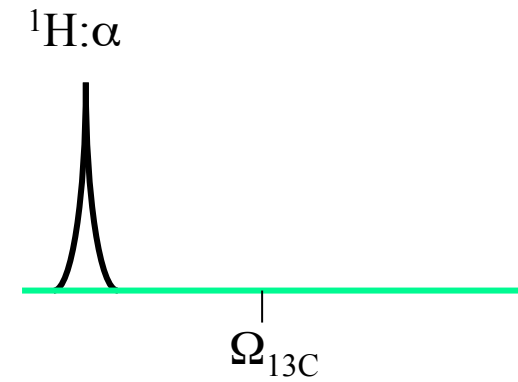
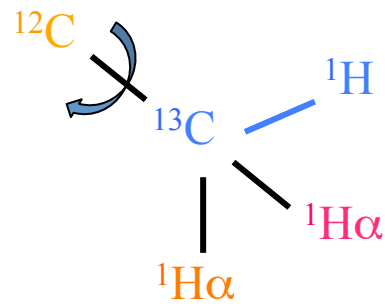
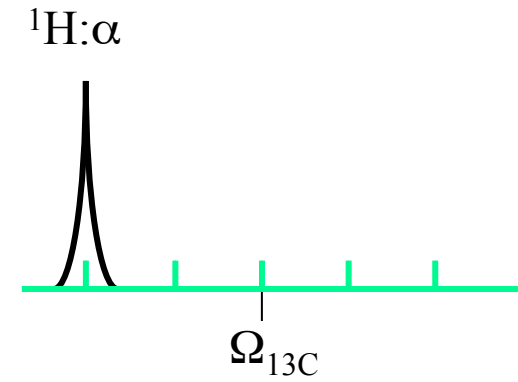
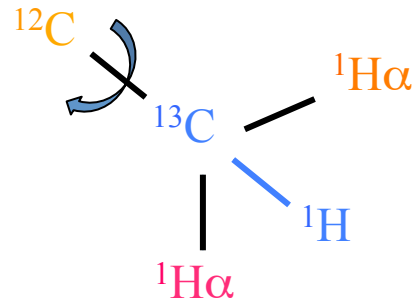
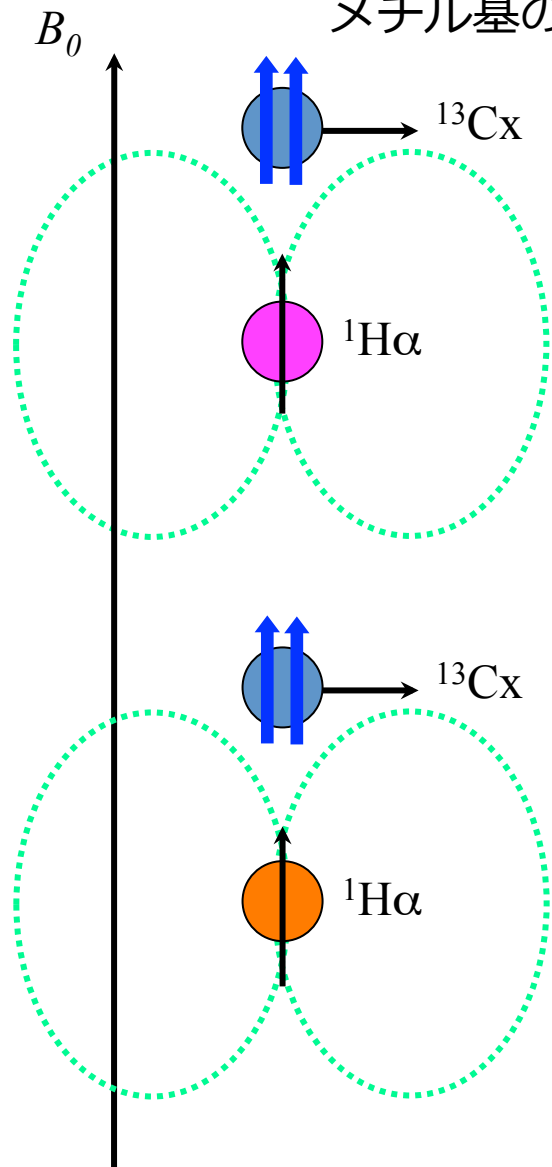
Cross correlation in MQ $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ (2)

分子が 90° 向きを変えた場合でも二つの局所磁場は常に打ち消し合う



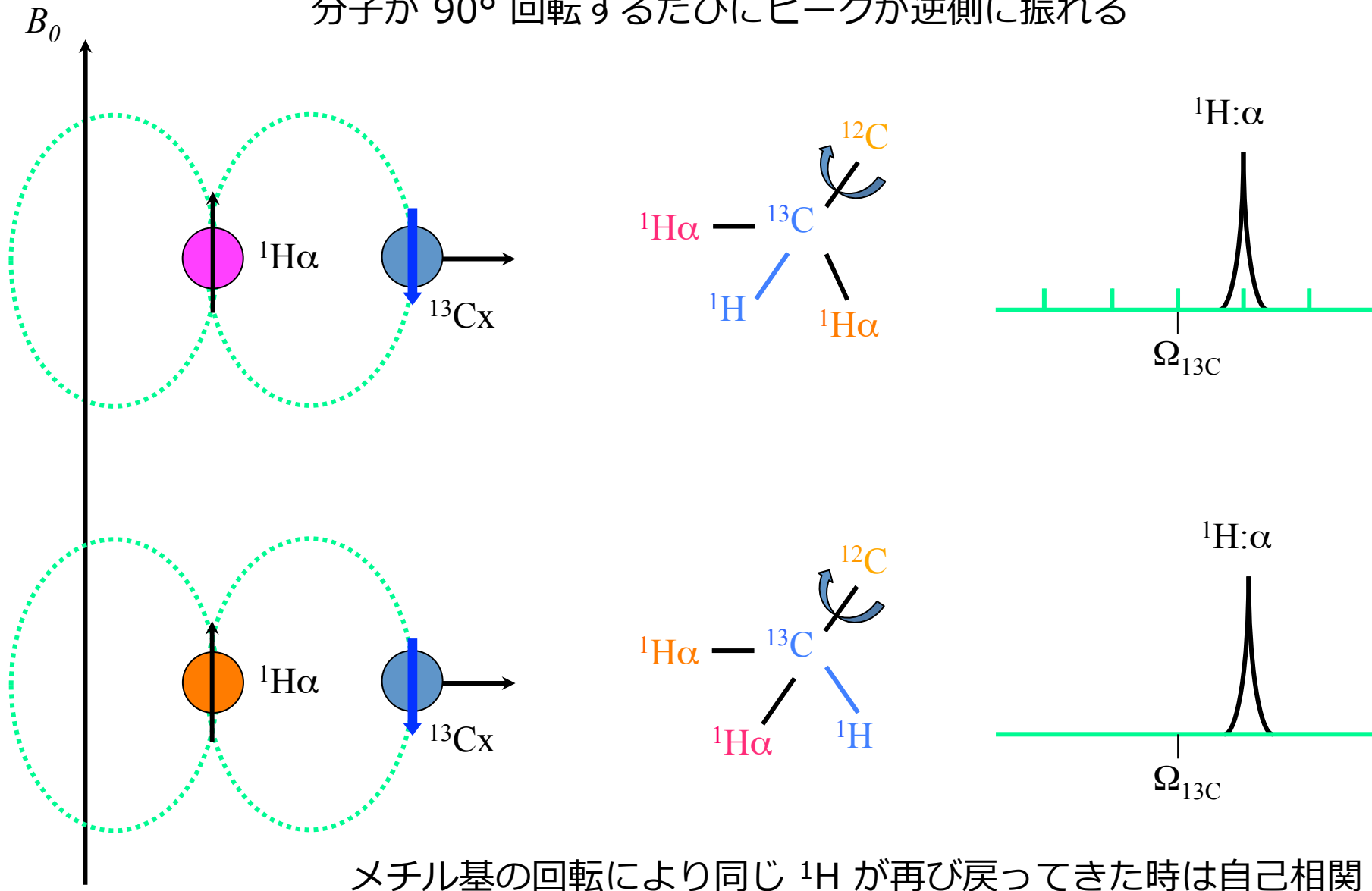
Cross correlation in MQ $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ (3)

メチル基の残る二つの ^1H が同じスピン状態だと打ち消し合わない

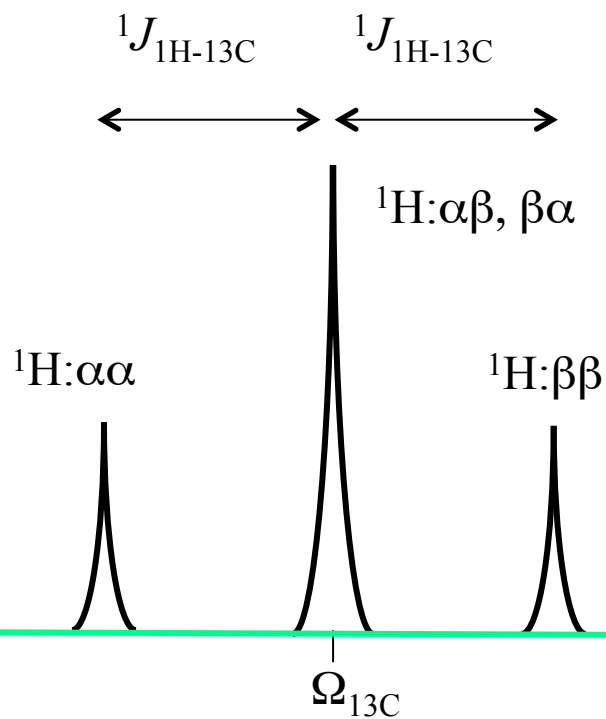
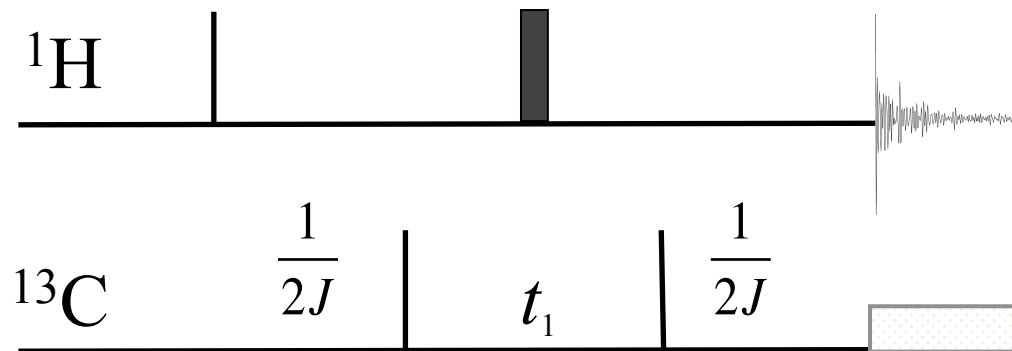


Cross correlation in MQ $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$ (4)

分子が 90° 回転するたびにピークが逆側に振れる



メチル基の回転により同じ ^1H が再び戻ってきた時は自己相関



^1H π パルスによって
スピン状態が替わる

$\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$

$\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta$

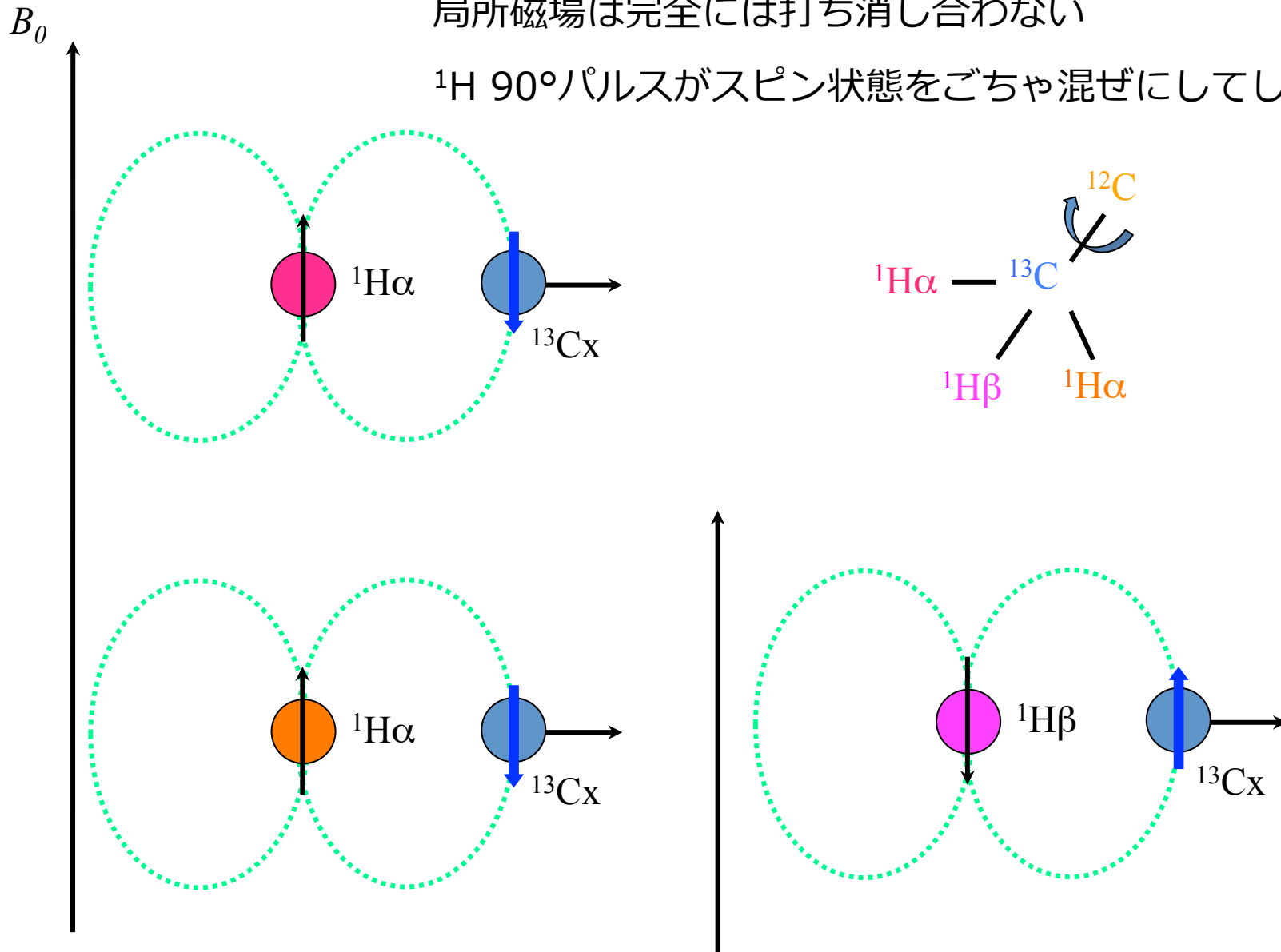
$\alpha\alpha \rightarrow \beta\beta$

$\beta\beta \rightarrow \alpha\alpha$

Cross correlation in SQ $\{^{13}\text{C}\}$

局所磁場は完全には打ち消し合わない

^1H 90° パルスがスピン状態をごちゃ混ぜにしてしまう



$$\begin{aligned}
TROS Y &\approx \left[\sqrt{R_2(DD_1)} \pm \sqrt{R_2(DD_2)} \right]^2 \\
&= (\sqrt{R_2(DD_1)})^2 + (\sqrt{R_2(DD_2)})^2 \pm 2\sqrt{R_2(DD_1)} \cdot \sqrt{R_2(DD_2)}
\end{aligned}$$

双極子双極子相互作用²

自己相関 自己緩和

双極子双極子相互作用₁ × 双極子双極子相互作用₂

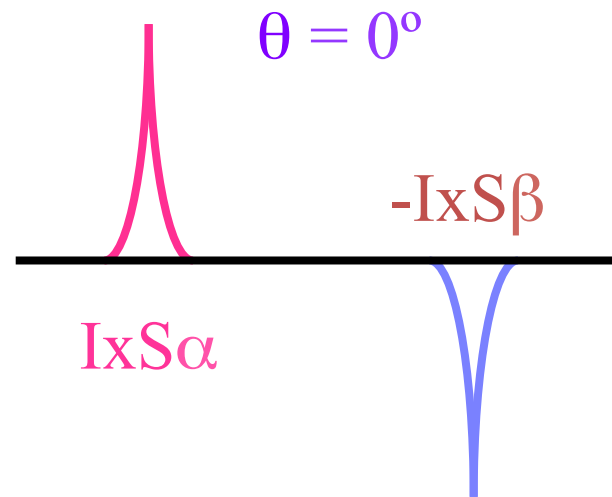
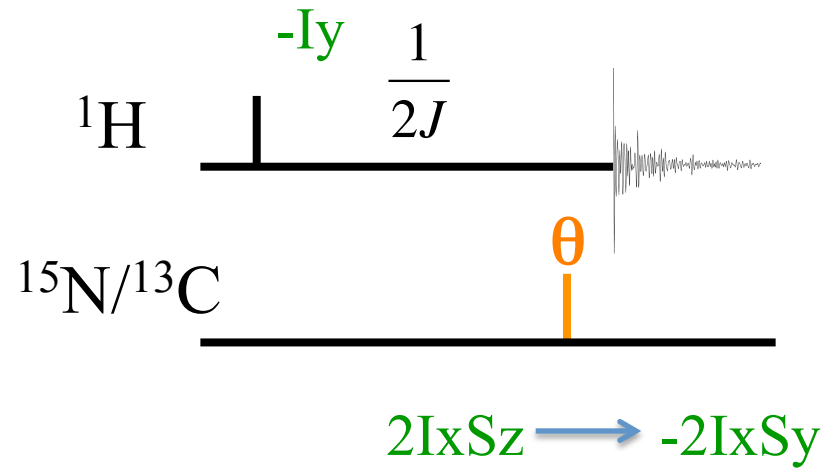
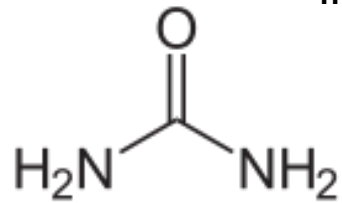
交差相関 自己緩和

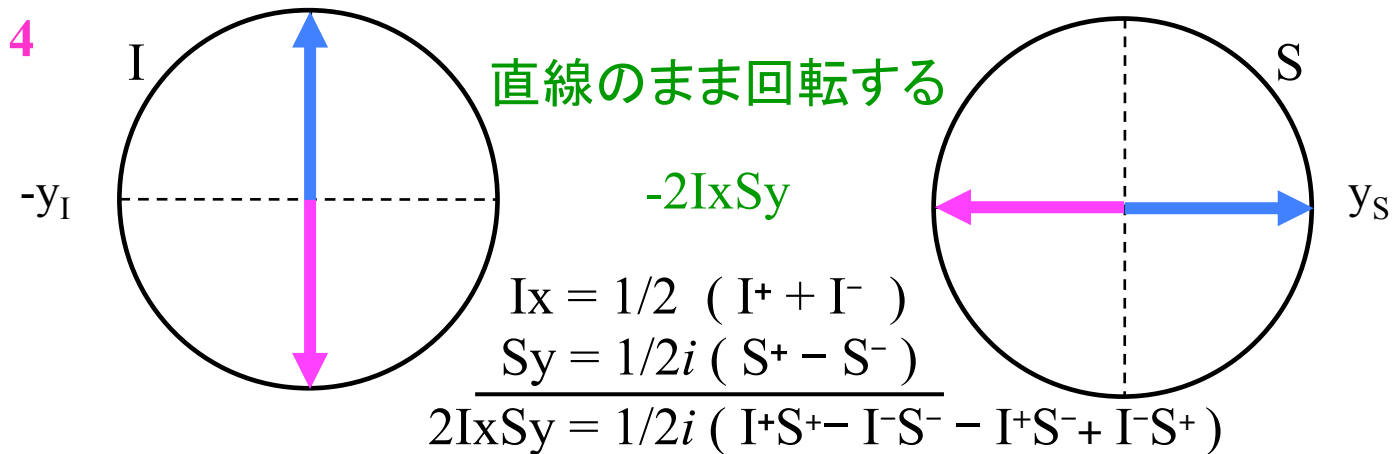
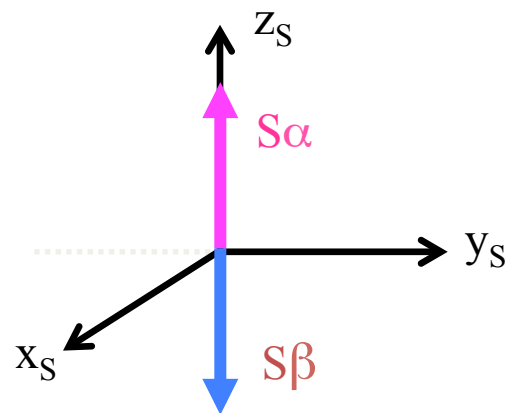
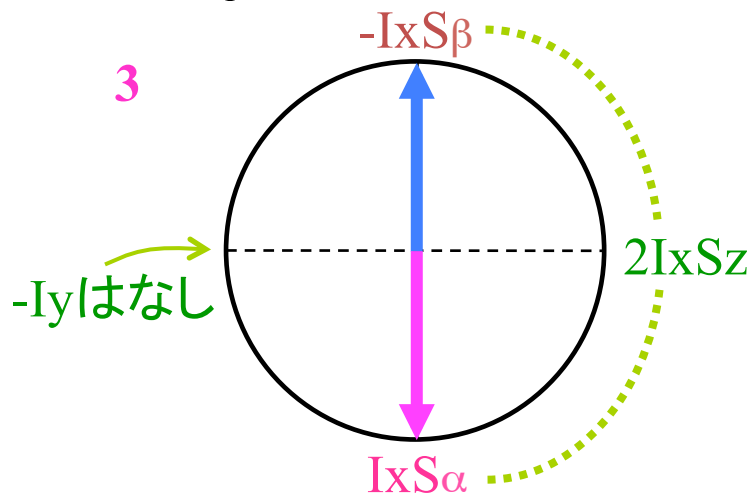
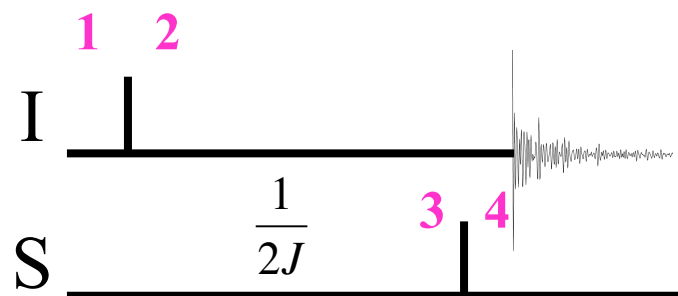
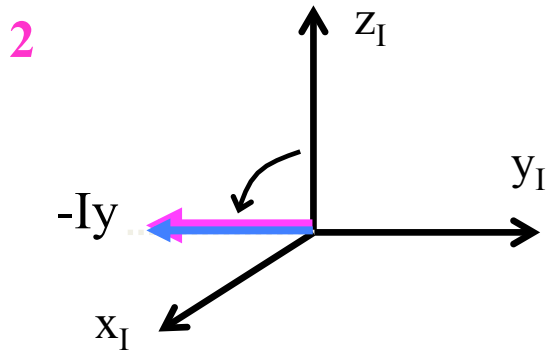
(注) I_x と $I_x I_z I_z$ の間の交差相関 交差緩和を
利用したダイナミクス検出法もある。

メチル HMQC-TROSY はすこぶるややこし
かったけれど、そもそもどうして多量子コ
ヒーレンスは直接観測できないのだろうか？

$^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^2\text{H}$ 90° パルス幅の決定

^{13}C - $^1\text{H}_3$ -OH メタノール
 ^{15}N -尿素
in *d*-DMSO



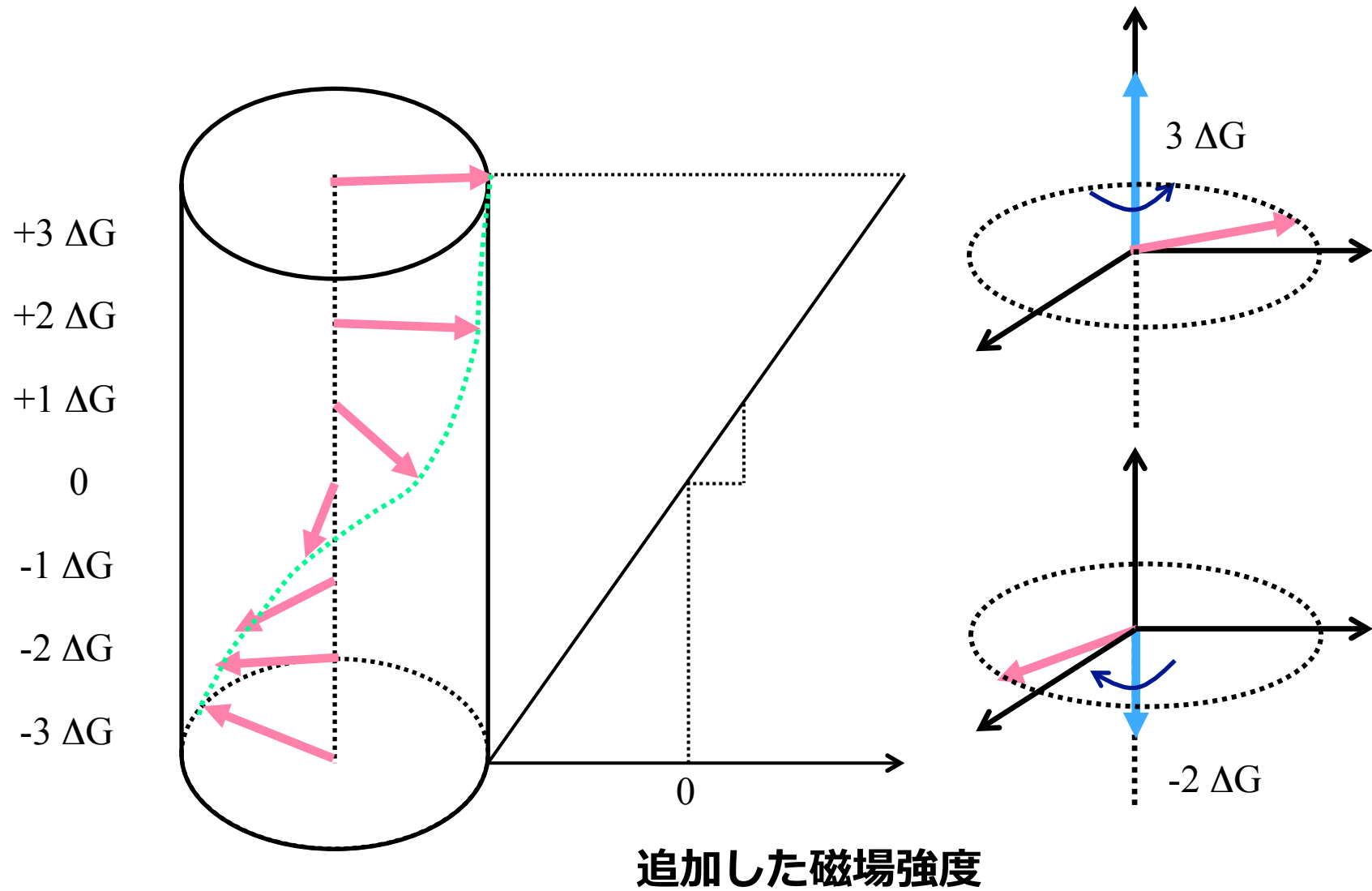


HMQC はパルス数が少なく簡単そうに見えるのだけれど、どうも水が消えない。それに ^{13}C -natural abundance だとどうしても gradient-echo を入れないといけない。しかし、あの gradient の大きさはどうやって計算するのかな？

傾斜磁場勾配パルス --- pulsed field gradient ---

$$\phi(t) = \gamma B_0 t + \gamma \int_0^t G(\tau) z(\tau) d\tau$$

Z 方向沿いのパルス - gradient -



(例) 傾斜磁場勾配 (gradient) パルスをかける

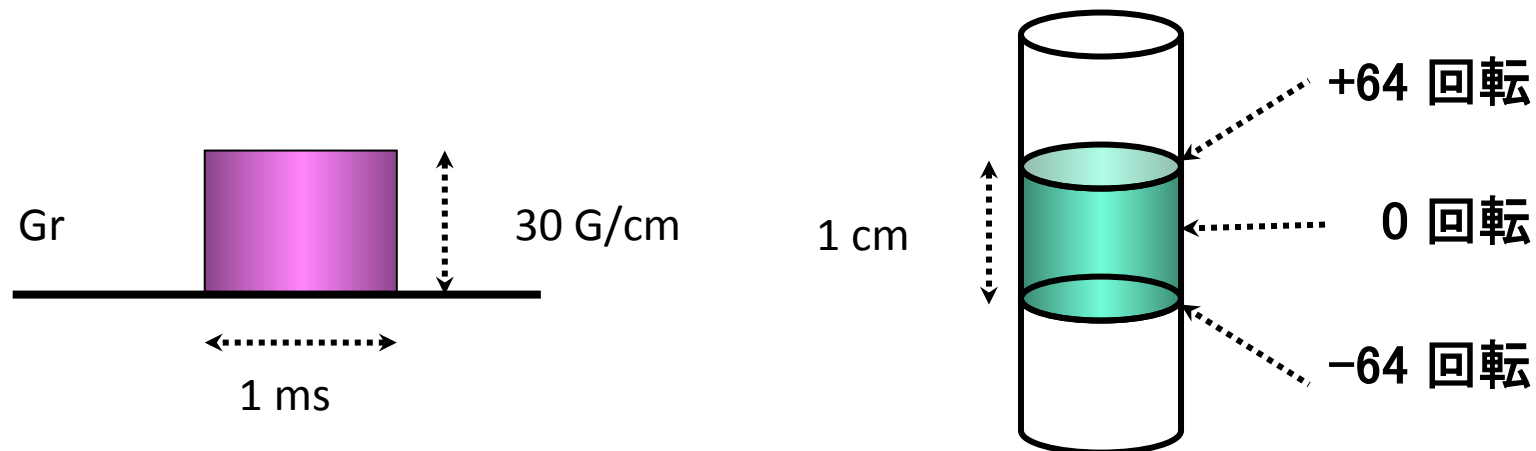
30 G/cm for 1 ms (矩形波パルス)

30 G = 0.003 T

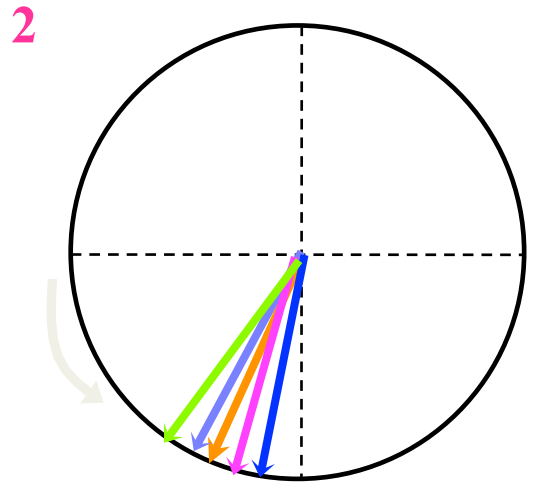
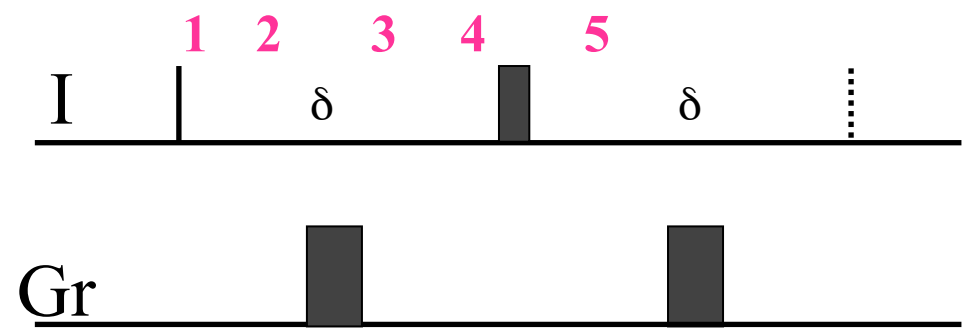
$0.003 \text{ T} * (100 \text{ MHz} / 2.34866 \text{ T}) = 0.1277 \text{ MHz } (^1\text{H})$

$0.1277 \text{ MHz} * 1 \text{ ms} = 128 \text{ 回転 } (/cm)$

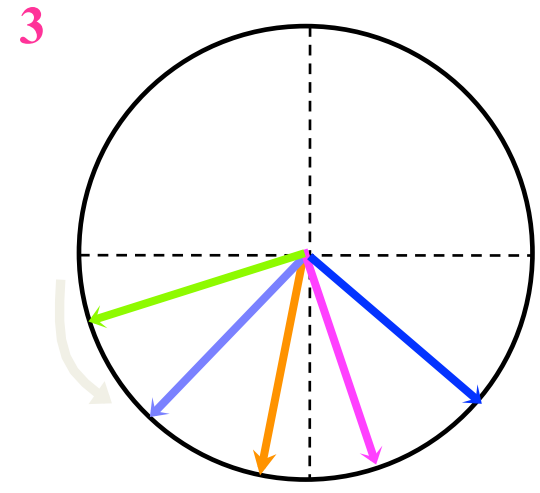
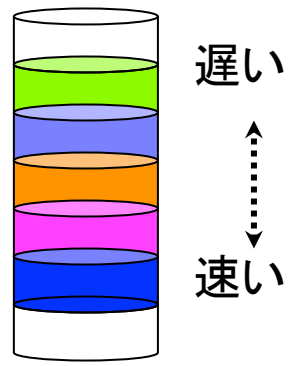
1 ミリ秒後には、試料管の上下 1cm の間で、
128 回転の差が出来ている。



Gradient-echo (1)

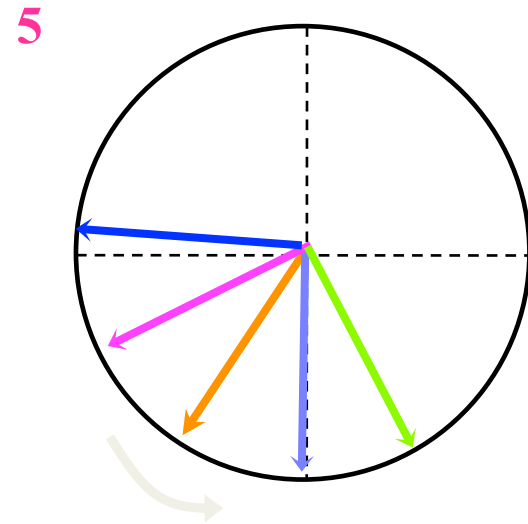
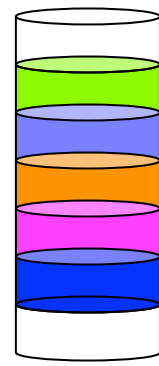
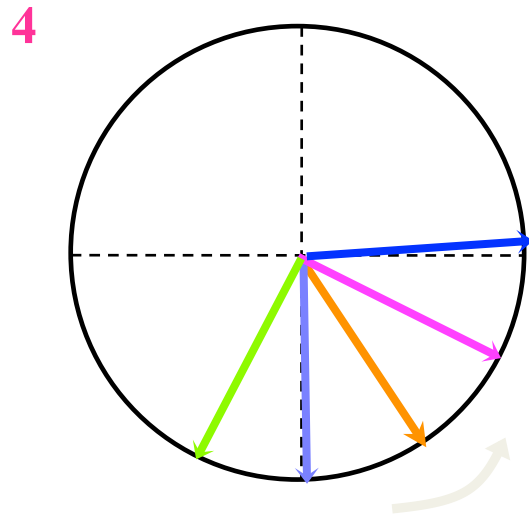
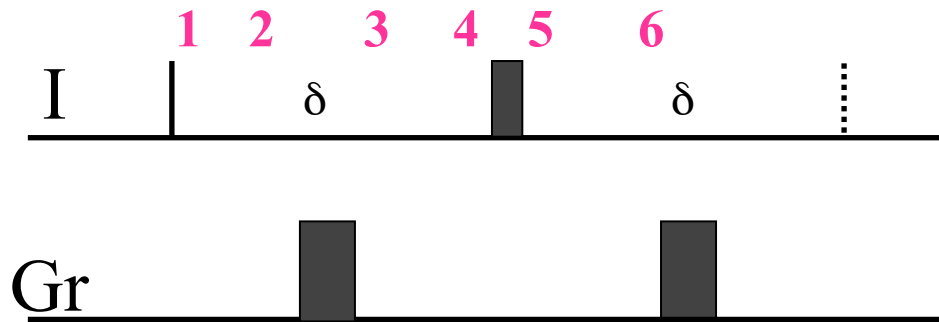


実際は揃っているとする



試料管を縦に通してみると、同じ共鳴の磁化でも扇のように広がって見える。

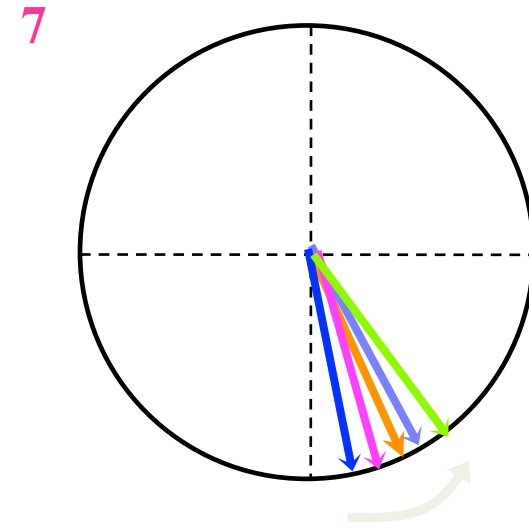
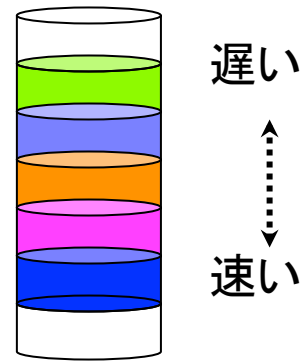
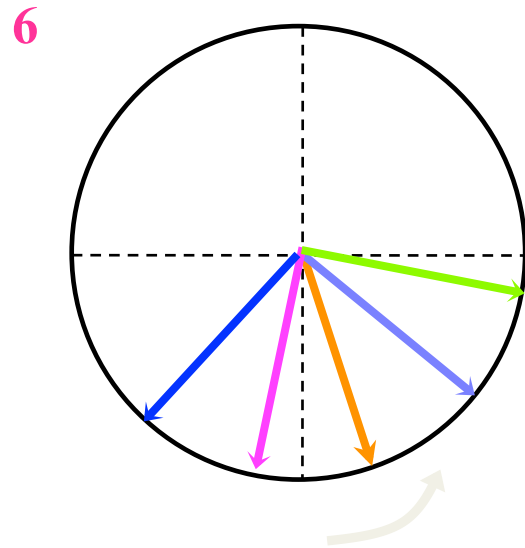
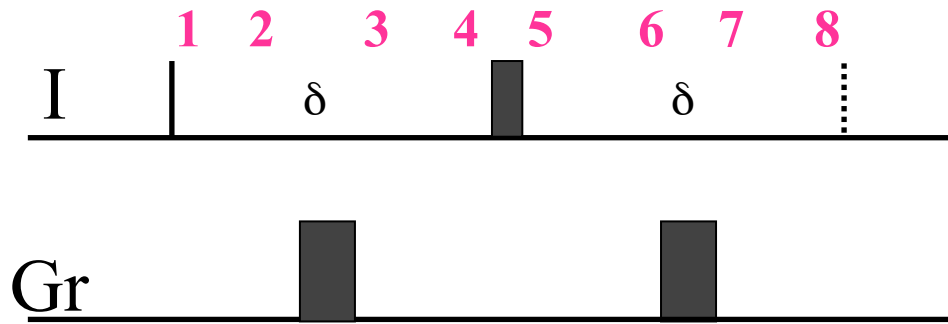
Gradient-echo (2)



扇の広がり度合いは固定したまま
化学シフトで展開する。

反転する。

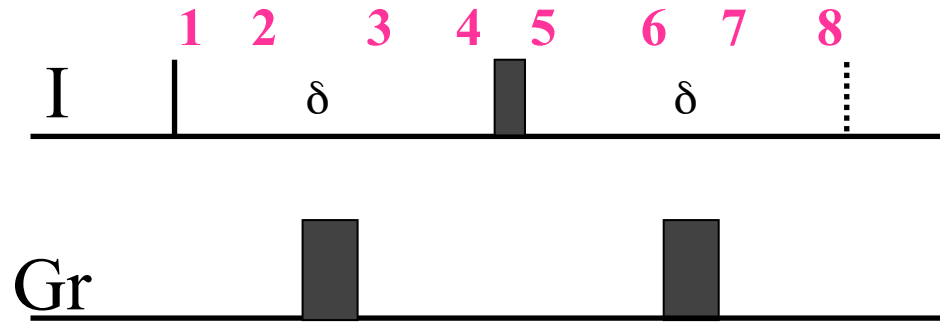
Gradient-echo (3)



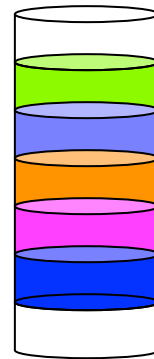
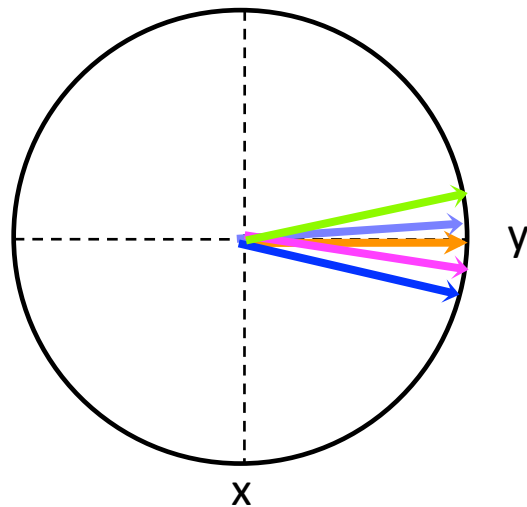
扇の広がり程度は固定したまま
化学シフトで展開する。

扇の広がりが閉じる。

Gradient-echo (4)



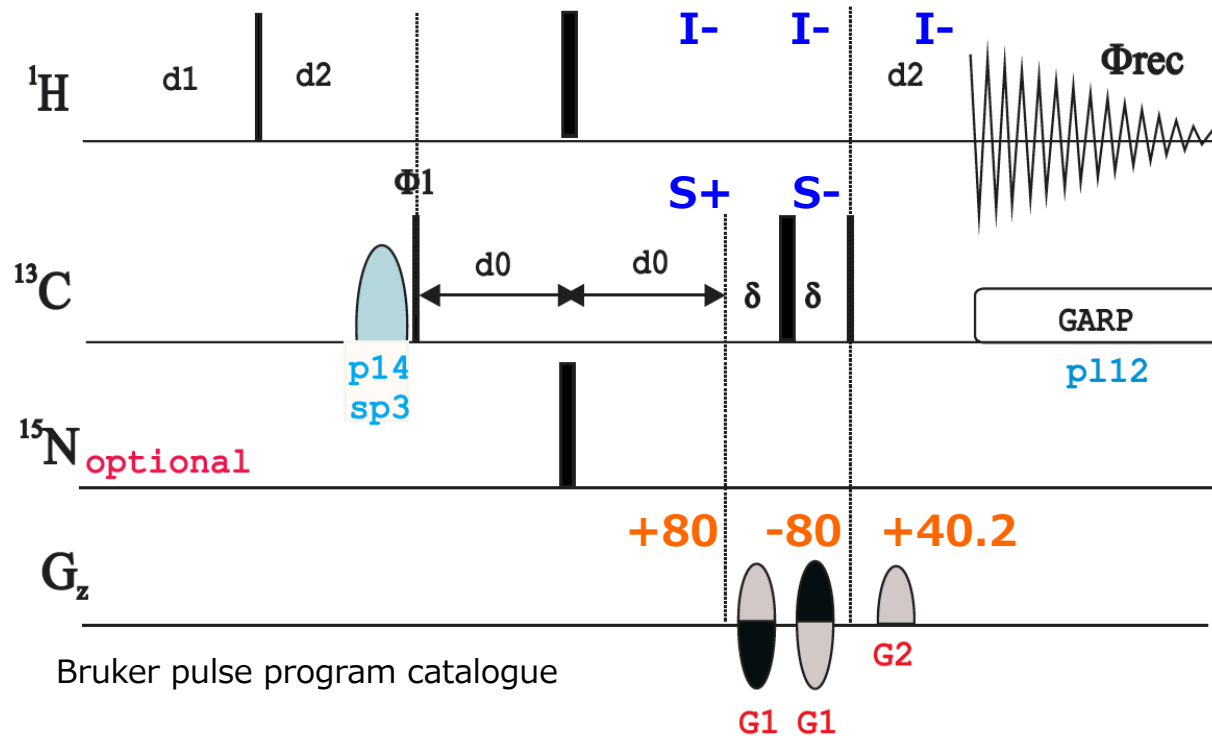
8



δ の中のどの時間に Gr を打ってもよい。

磁化が揃ったまま +y 方向に行き着く。

Echo/anti-echo gradient selection in HMQC



^1H : 42.577 MHz/T (1.0)

^{13}C : 10.705 MHz/T (0.2514)

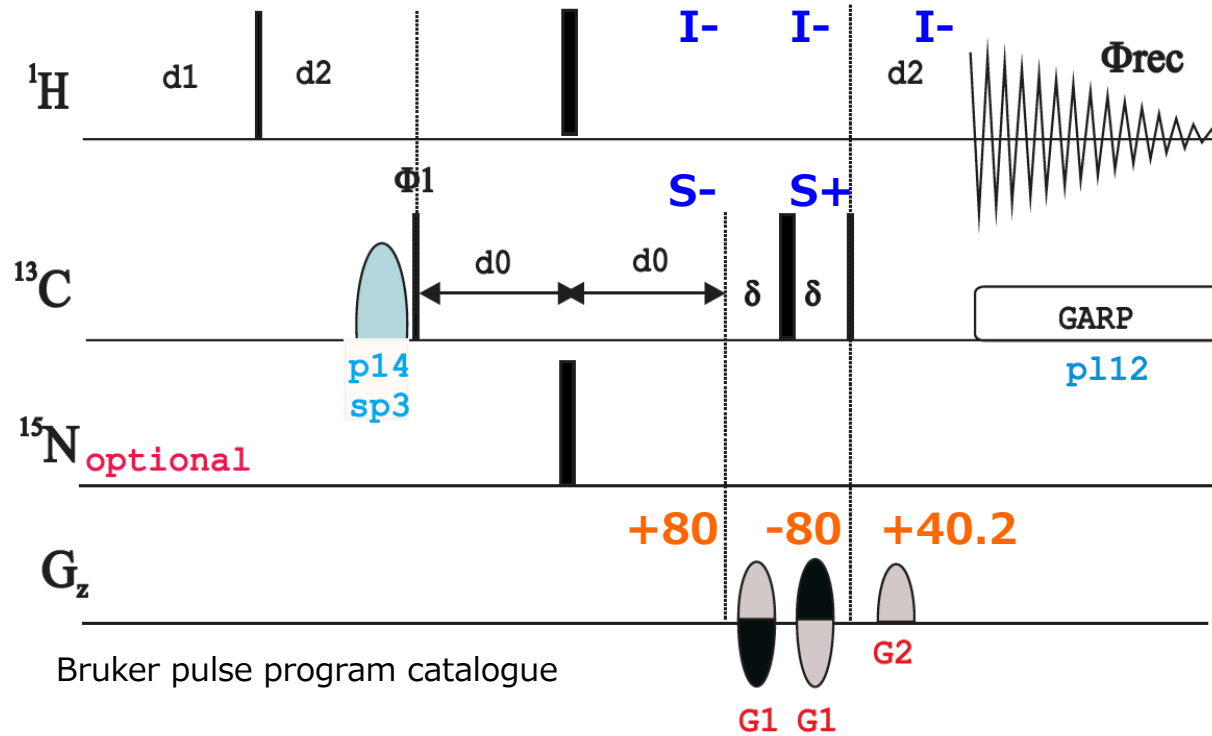
$$+80 * (-1 + 0.2514)$$

$$-80 * (-1 - 0.2514)$$

$$+40.2 * (-1)$$

$$= 0$$

Echo/anti-echo gradient selection in HMQC



$$\begin{aligned}
 &+80 * (-1 - 0.2514) \\
 &-80 * (-1 + 0.2514) \\
 &+40.2 * (-1) \\
 &= -80.4
 \end{aligned}$$

黒のグラジエントに
逆転させると



$$\begin{aligned}
 &-80 * (-1 - 0.2514) \\
 &+80 * (-1 + 0.2514) \\
 &+40.2 * (-1) \\
 &= 0.0
 \end{aligned}$$

そういえば、測定後のプロセスの仕方については今日は何も出てこなかったなあ～。

フーリエ変換

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \exp(-i\omega t) dt$$

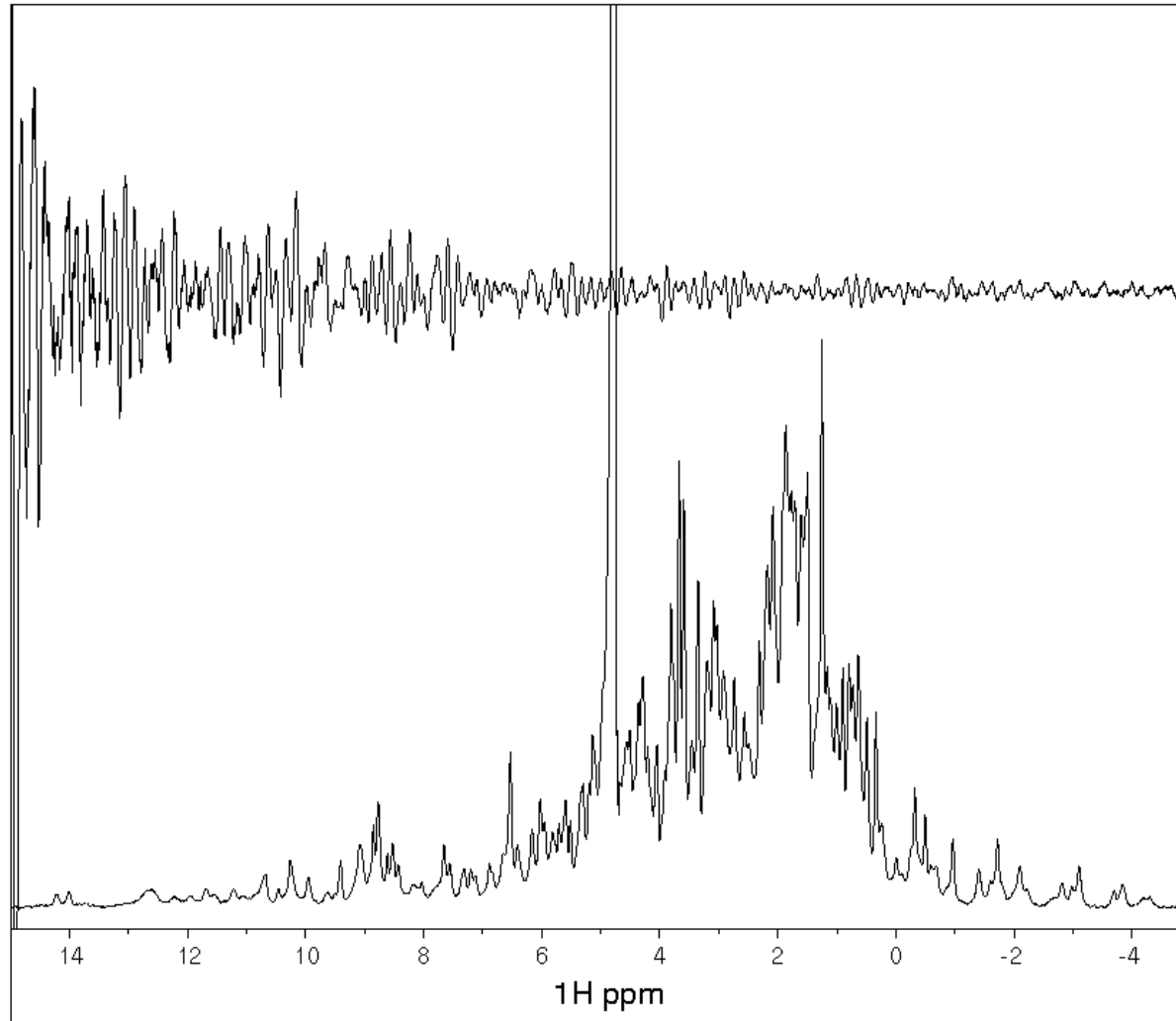


1768-1830 フランスの数学、物理学者

1789年 フランス革命に遭遇

ナポレオンに随行してエジプトに遠征
ロゼッタ・ストーンを発見

FID をフーリエ変換すると NMR スペクトルになる

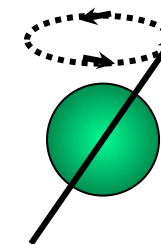


^1H スピンの回転速度を表す

FID
(時間軸データ)

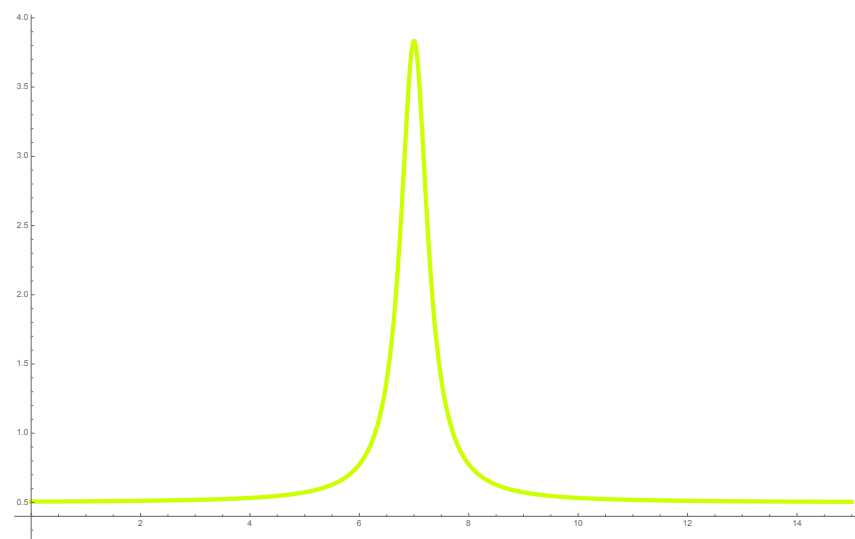
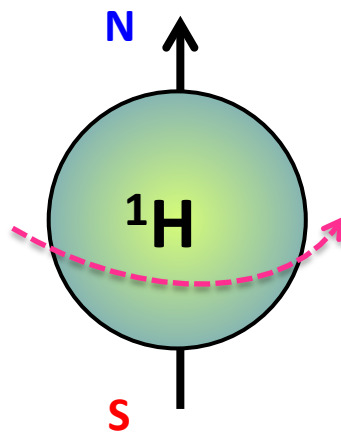
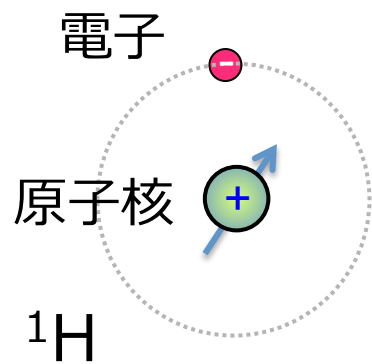
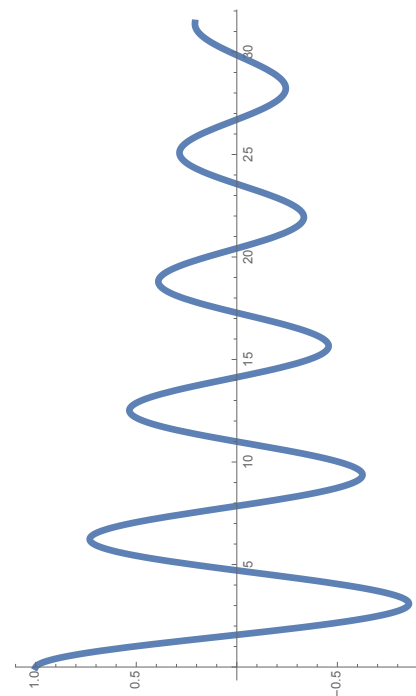
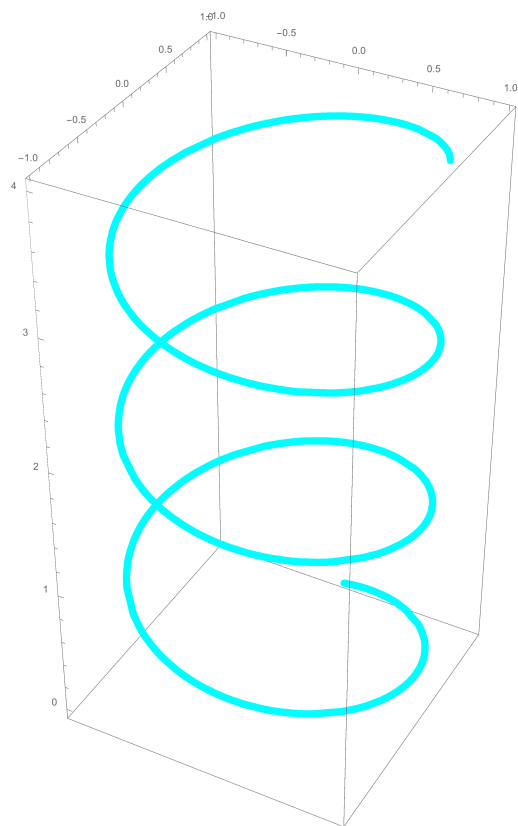
フーリエ変換後

スペクトル
(周波数軸データ)

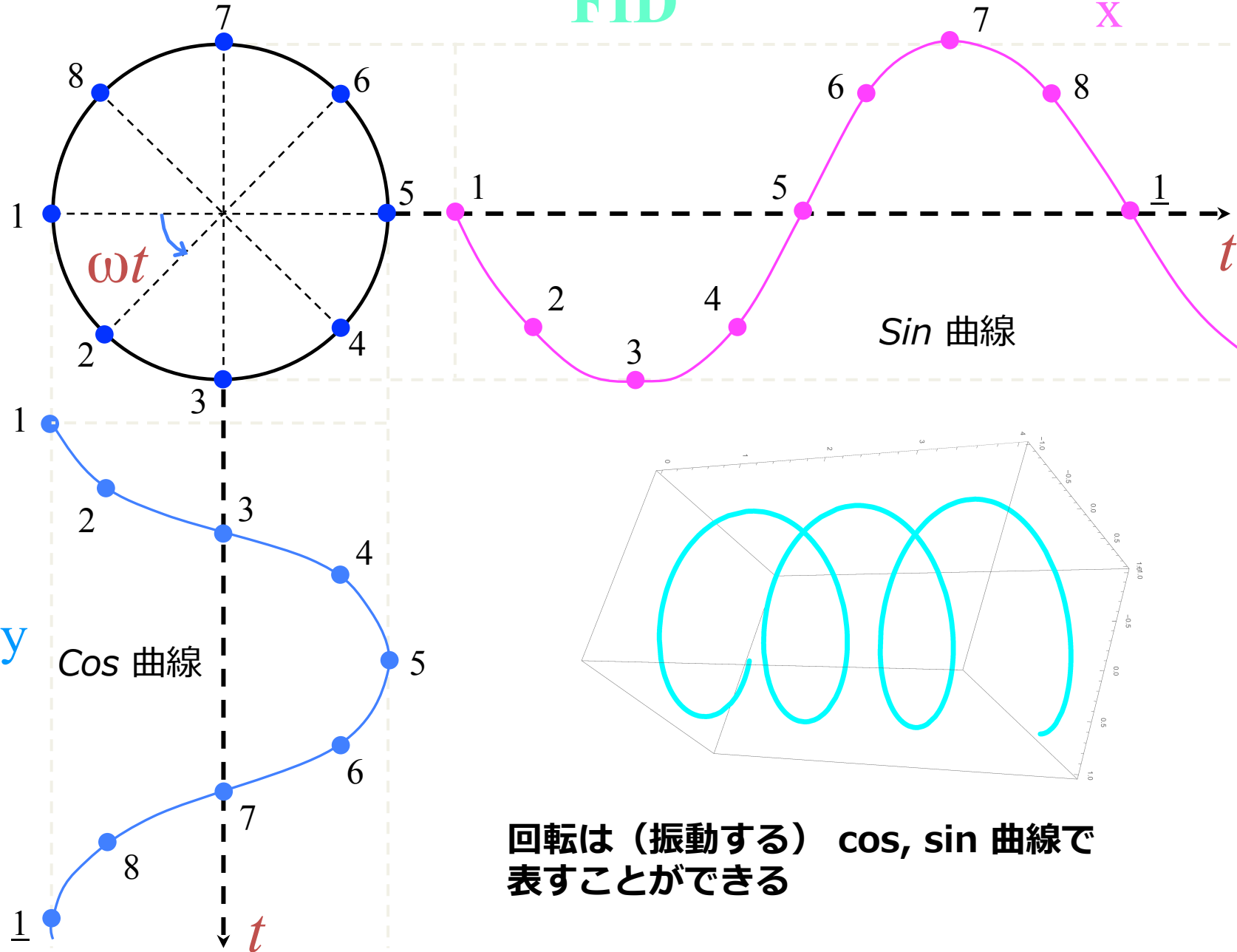


スピン

500MHz NMR
毎秒5億回転

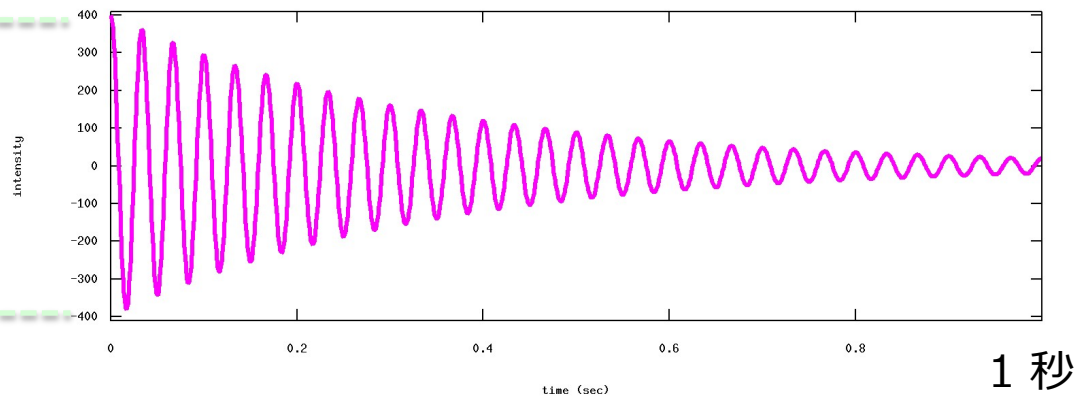
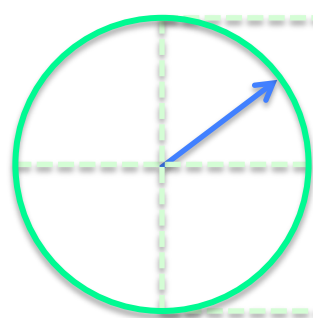


FID

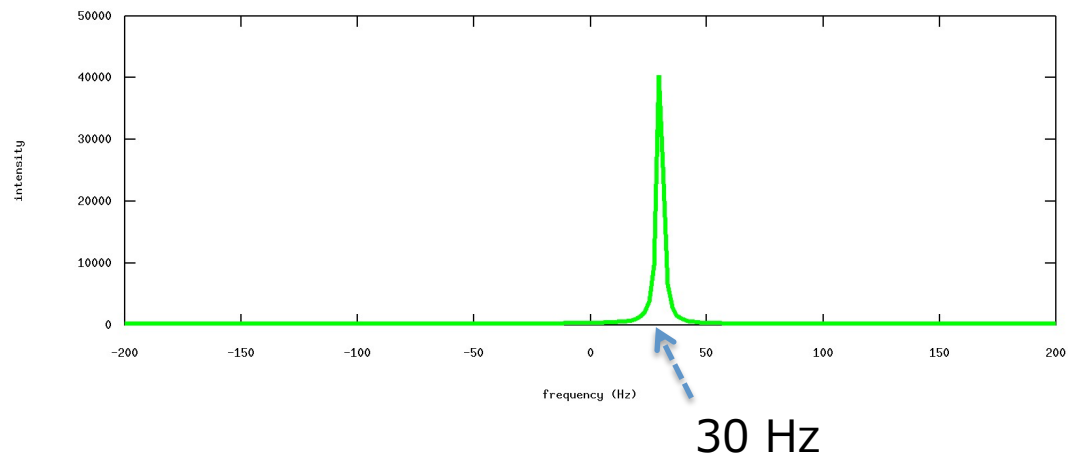


回転は（振動する）cos, sin 曲線で表すことができる

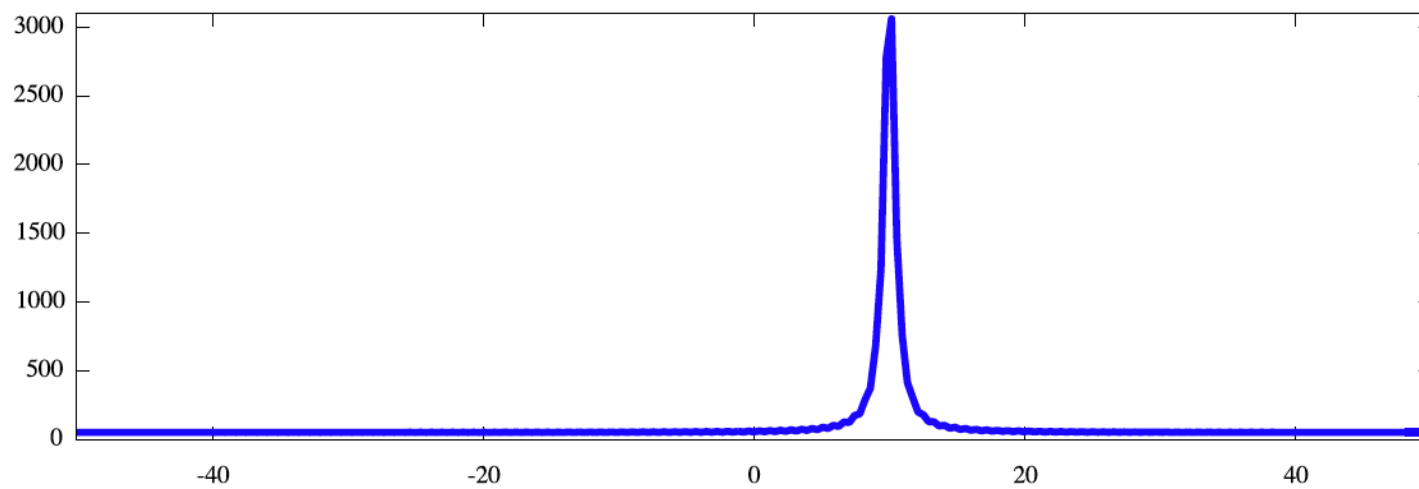
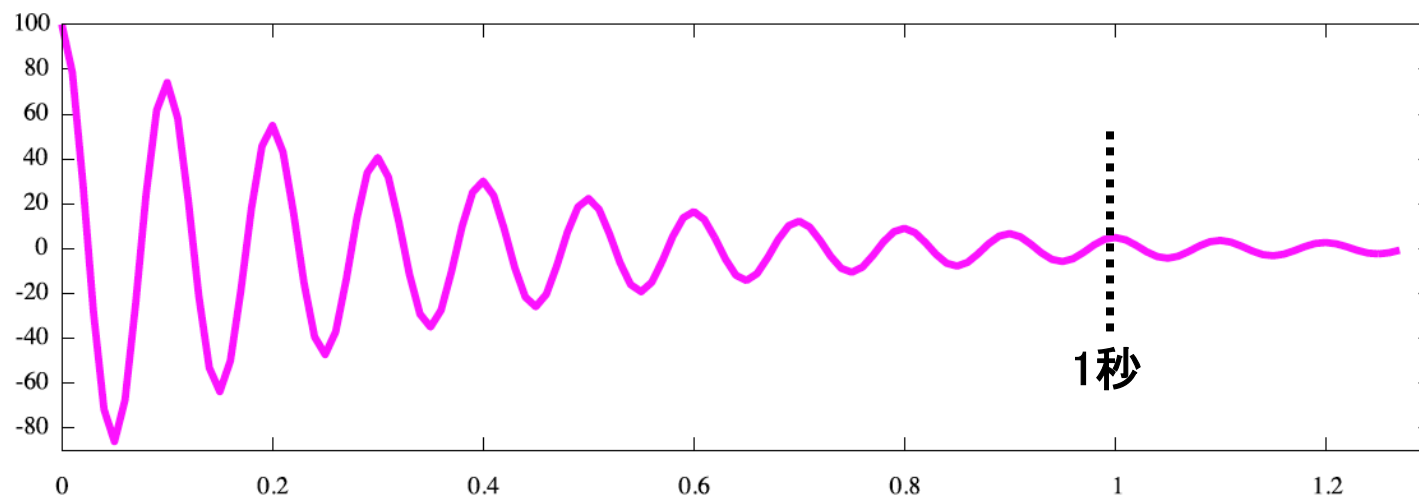
1秒間に30周回転したとすると



フーリエ変換

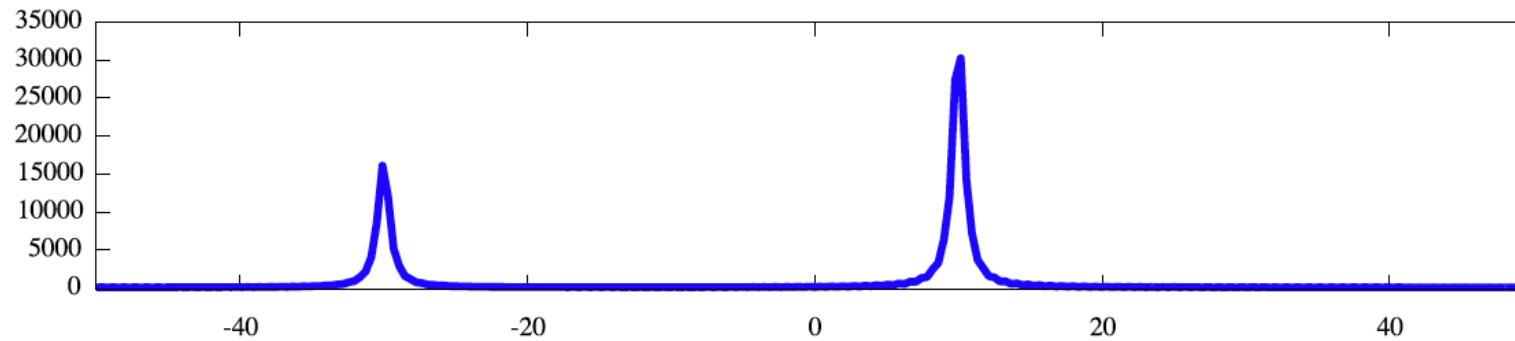
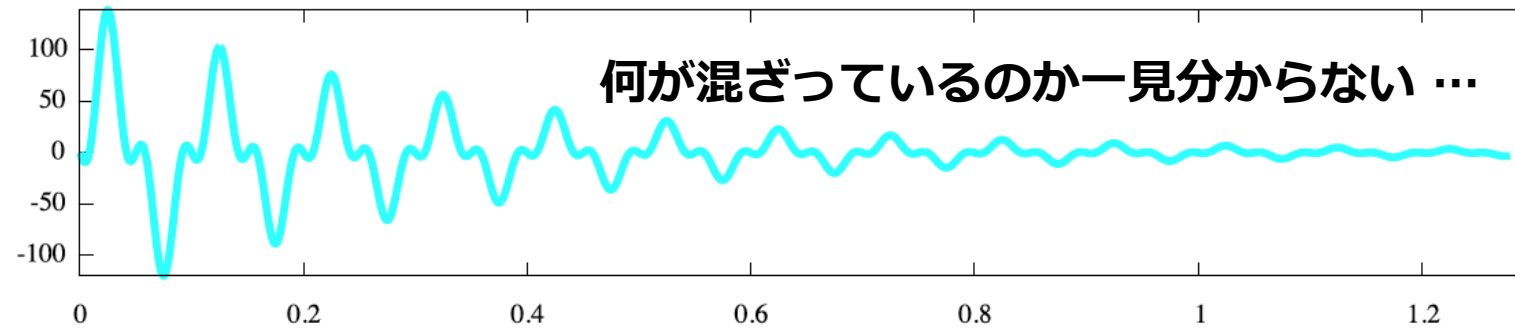
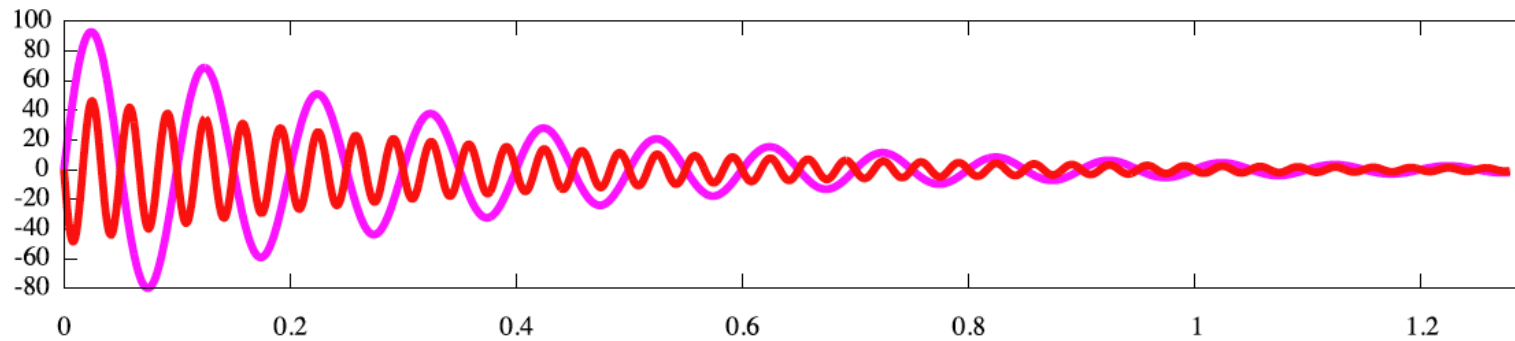


1秒間に 10 回転していたら ….



10 Hz の位置にピークが出た。

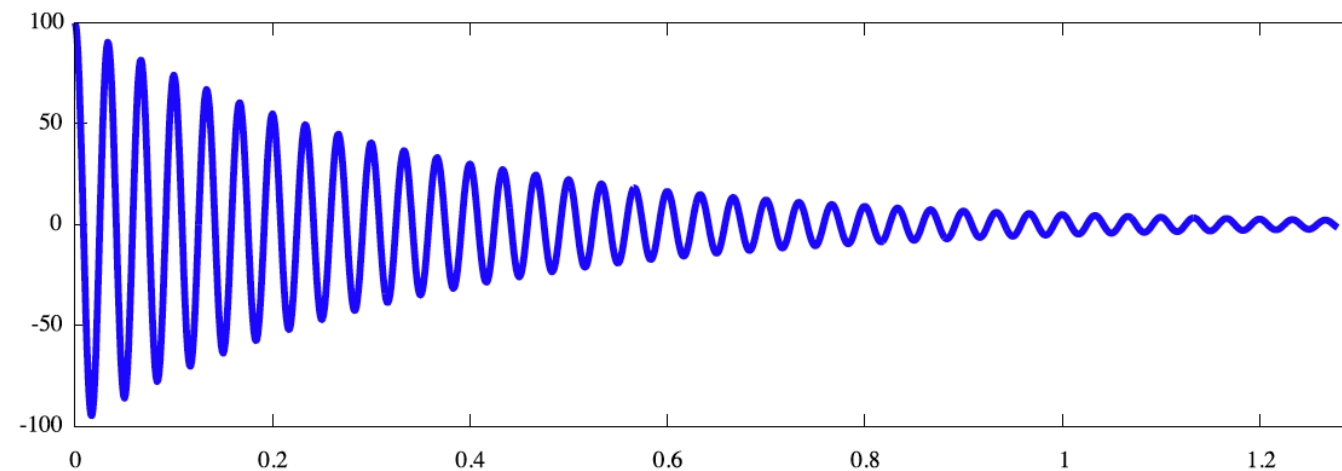
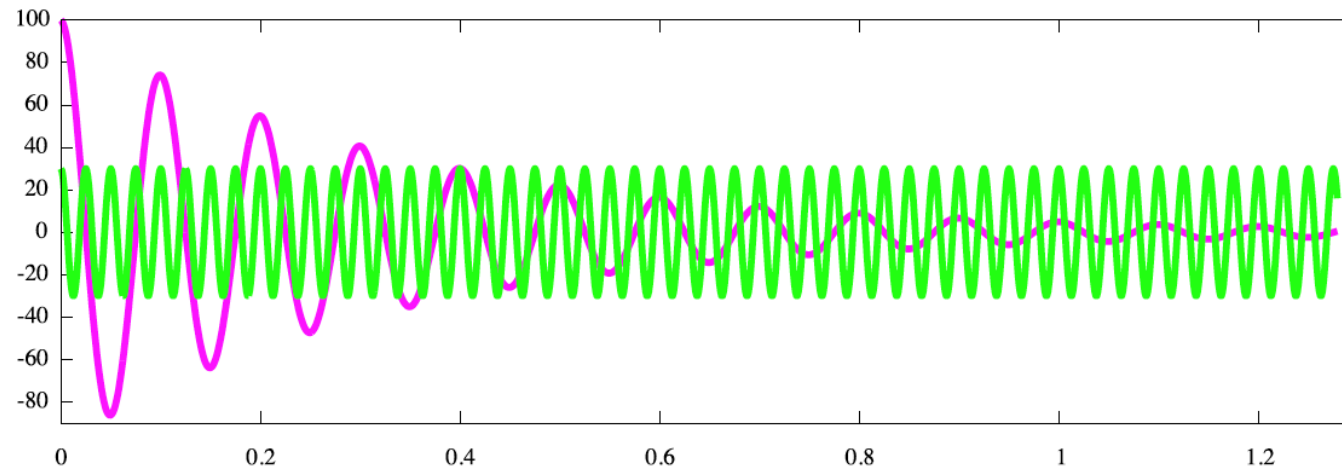
もう一つ、1秒間に30回、しかも、逆向きに回転していたら ….



**10 Hz と -30Hz の位置にピークが出た。
周波数だけでなく、大きさまで、きちりと分けれた！**

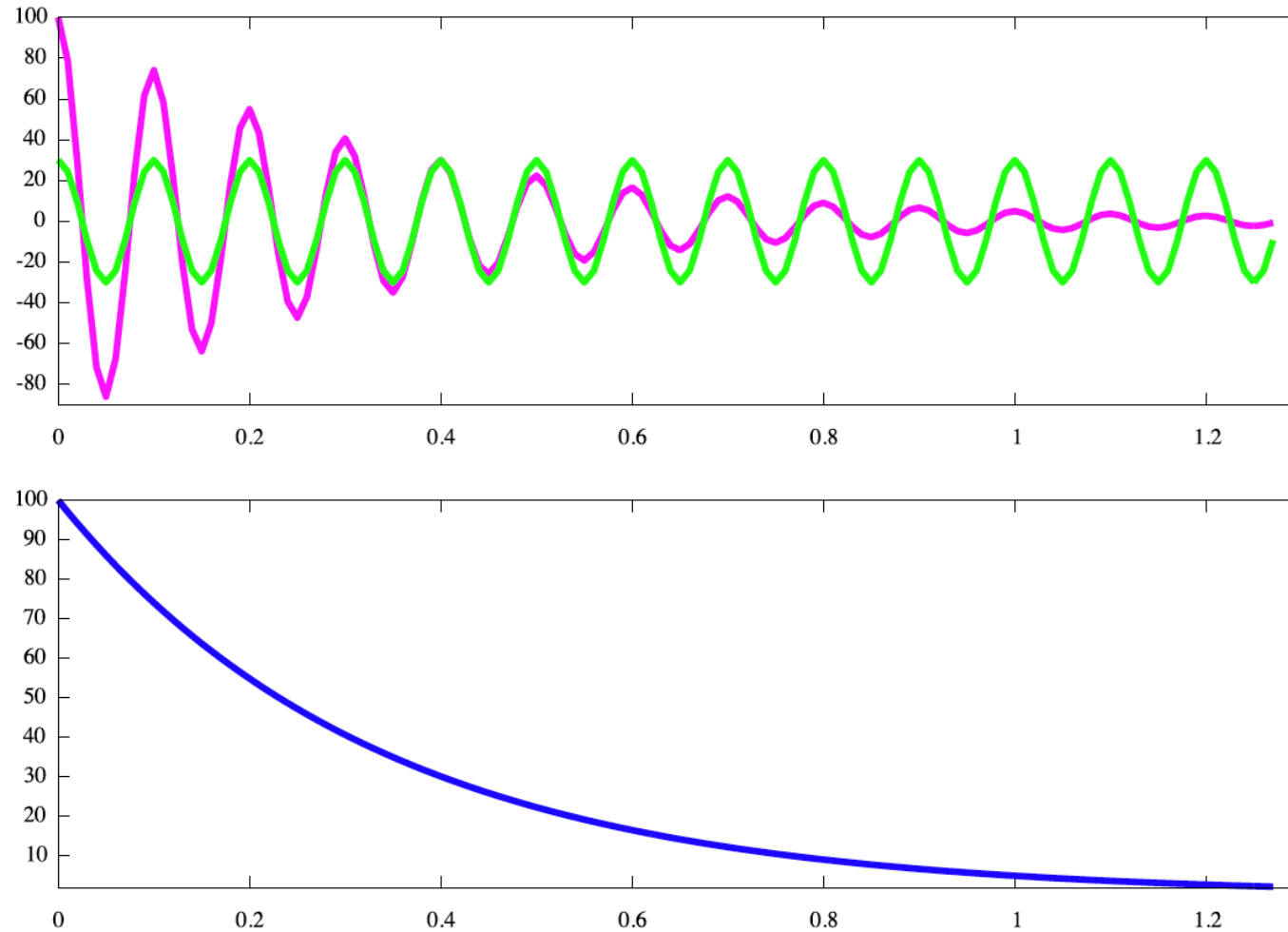
$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \exp(-i\omega t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \{ \cos(\omega t) - i \sin(\omega t) \} dt$$

では、試しに $\cos(40 * t)$ を掛けてみよう。



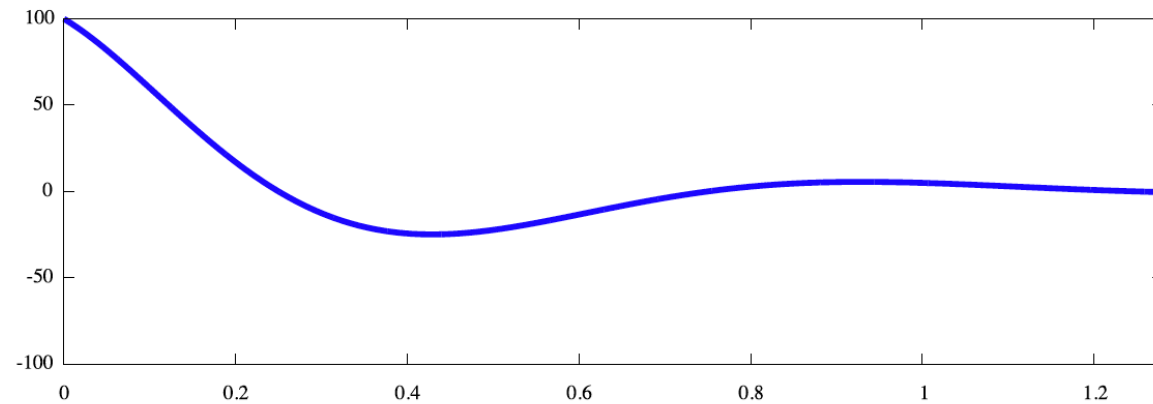
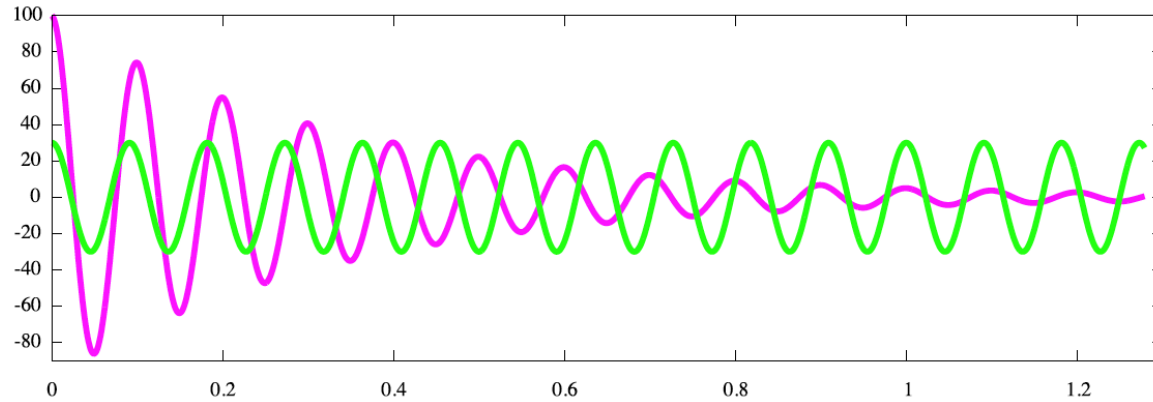
端から端まで足し合わせると0になるから、40 Hz は間違いのようだ。

今度は、もう少し実際の振動に近そうな $\cos(10 * t)$ を掛けてみよう。

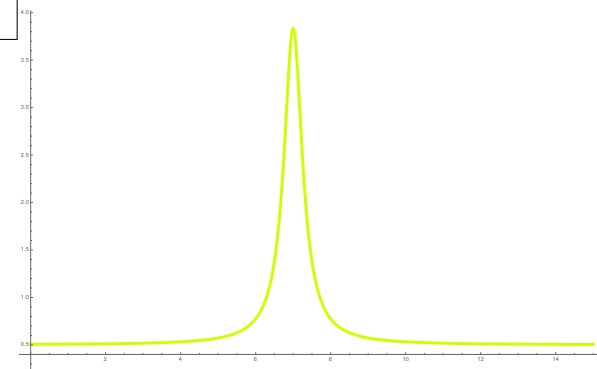


端から端まで足し合わせても0ではないから、10 Hz が正しいようだ。

では、 $\cos(11 * t)$ を掛けたら、どうなるのだろう？

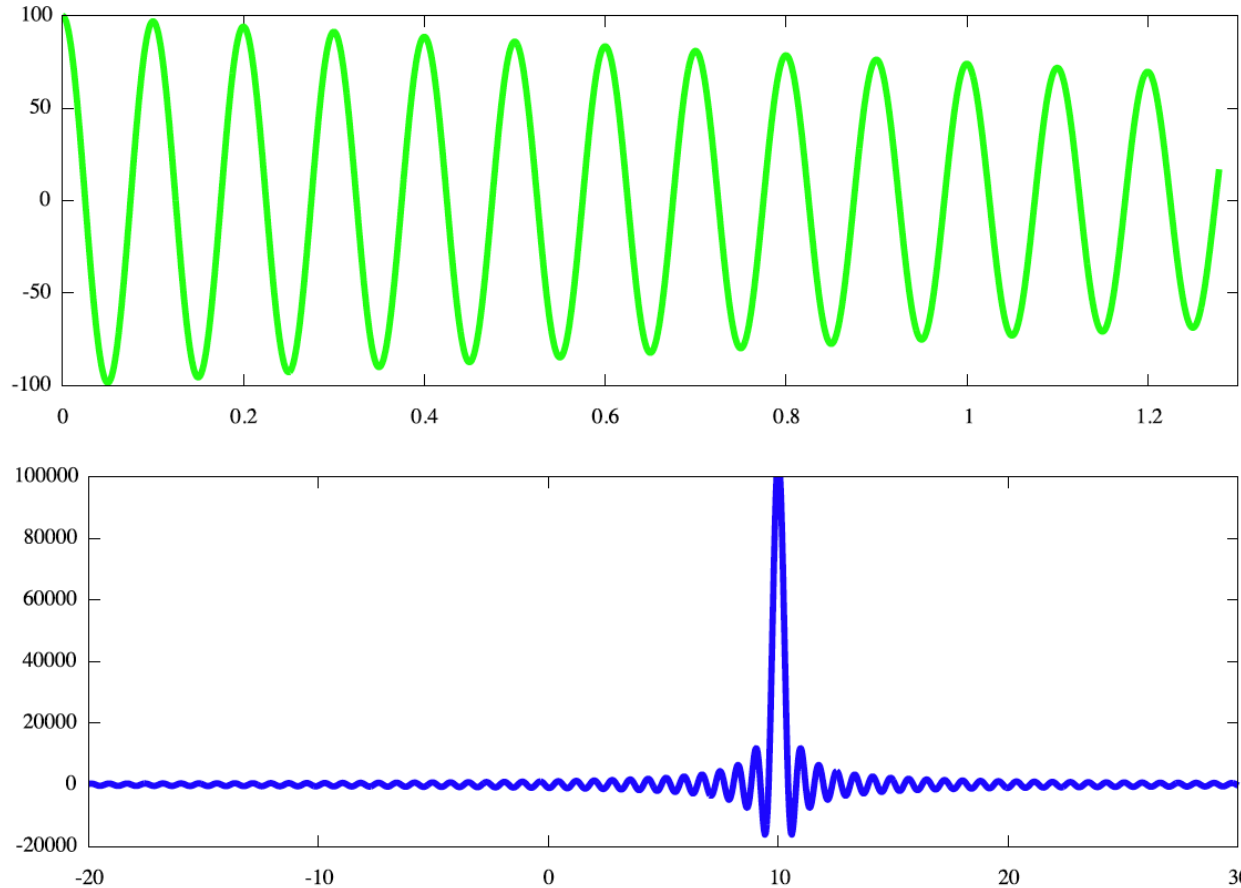


微妙 … 完全には0にならないようだ。



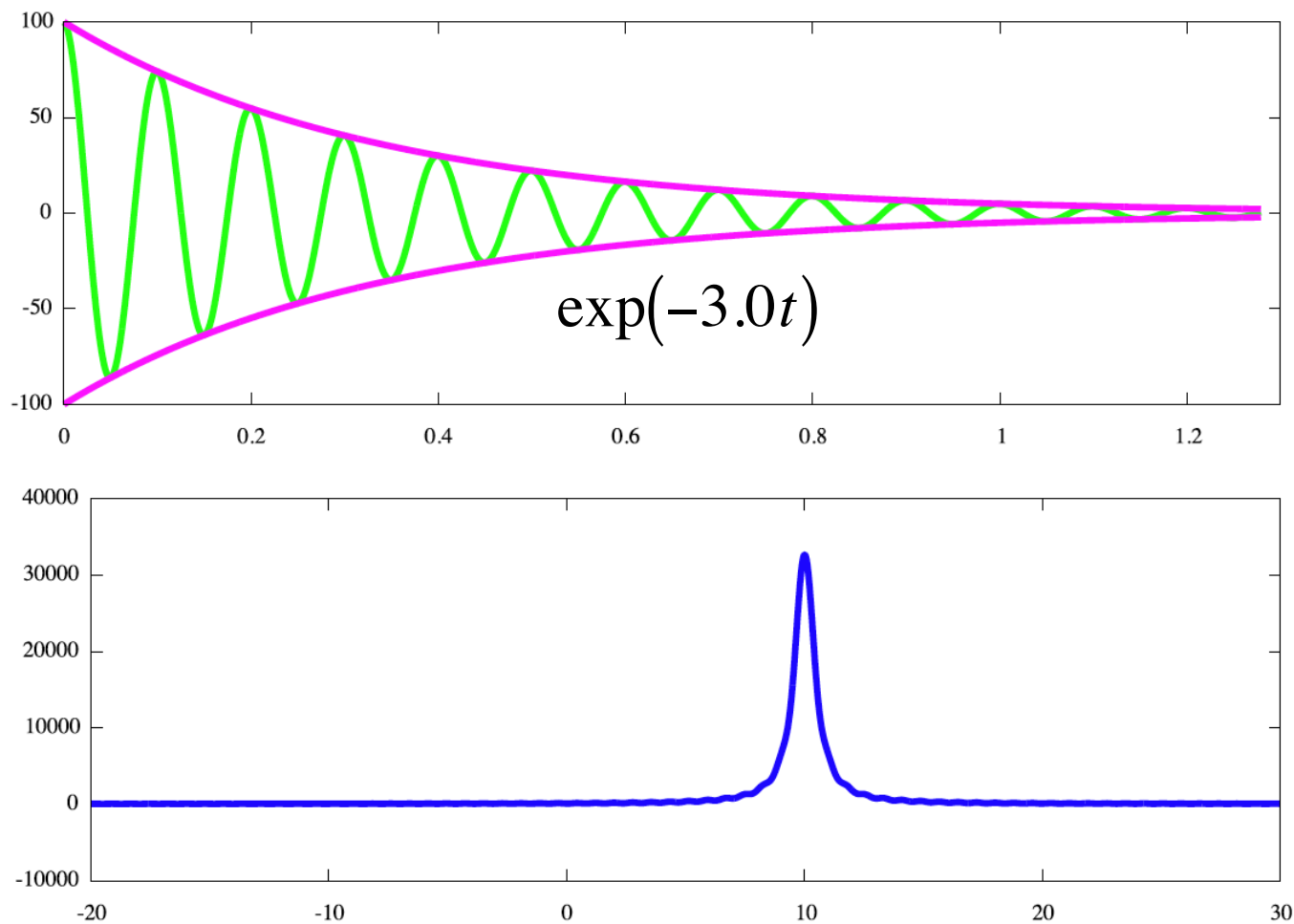
Window 関数の適用

FID の右端に値が残っていると ...



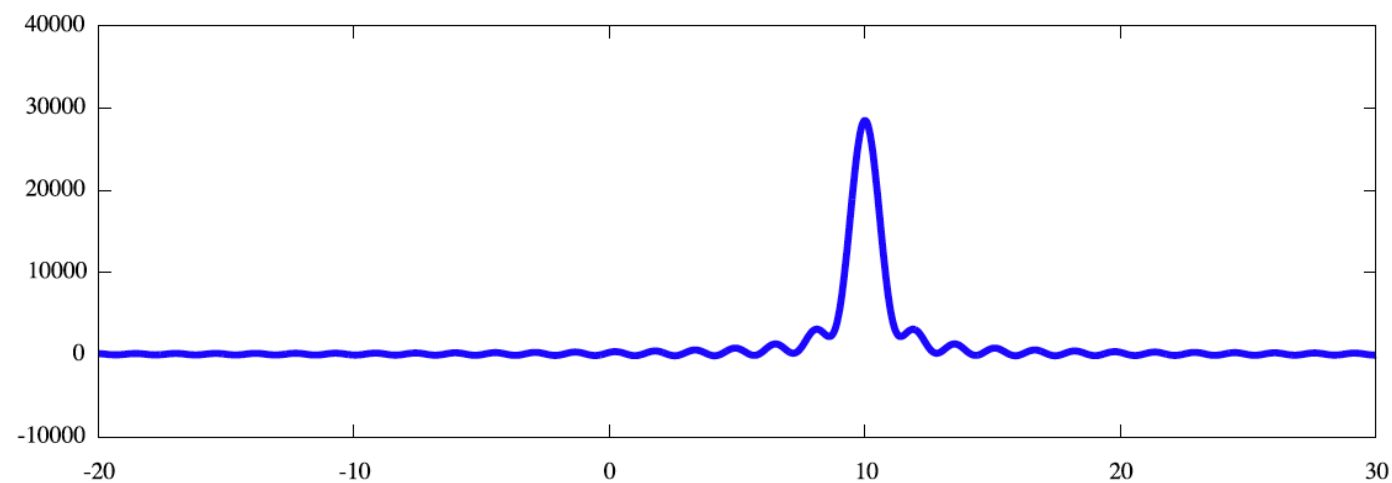
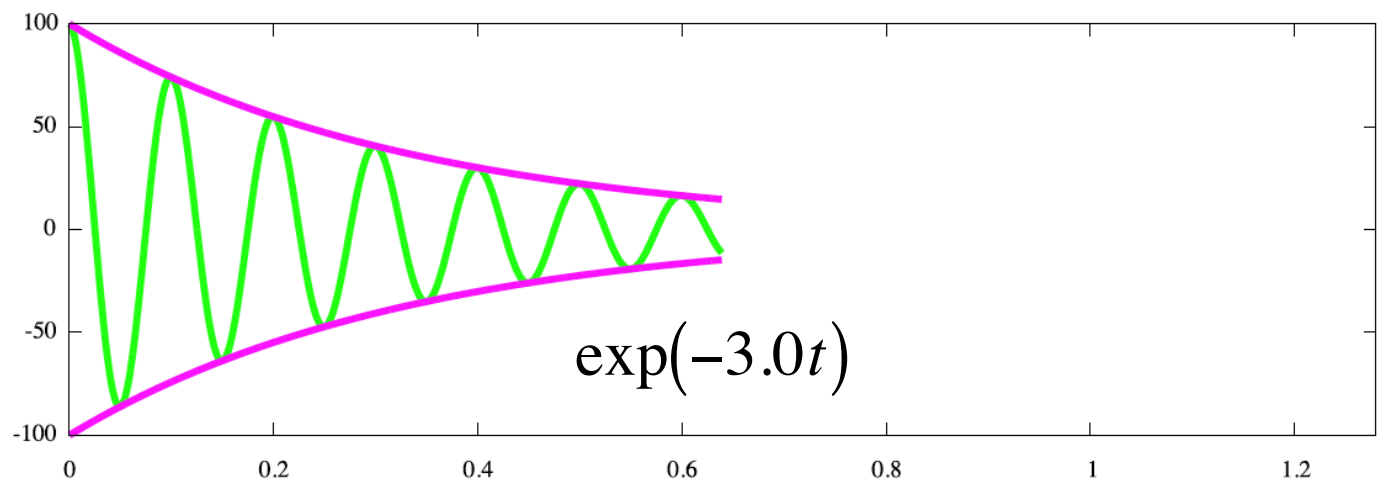
フーリエ変換後に wiggle (波) が出てしまう。

FID の右端が0になるように整形すると ...






フーリエ変換後に wiggle (波) は消える。

FID の長さを半分にして、同じ window をかけると ...



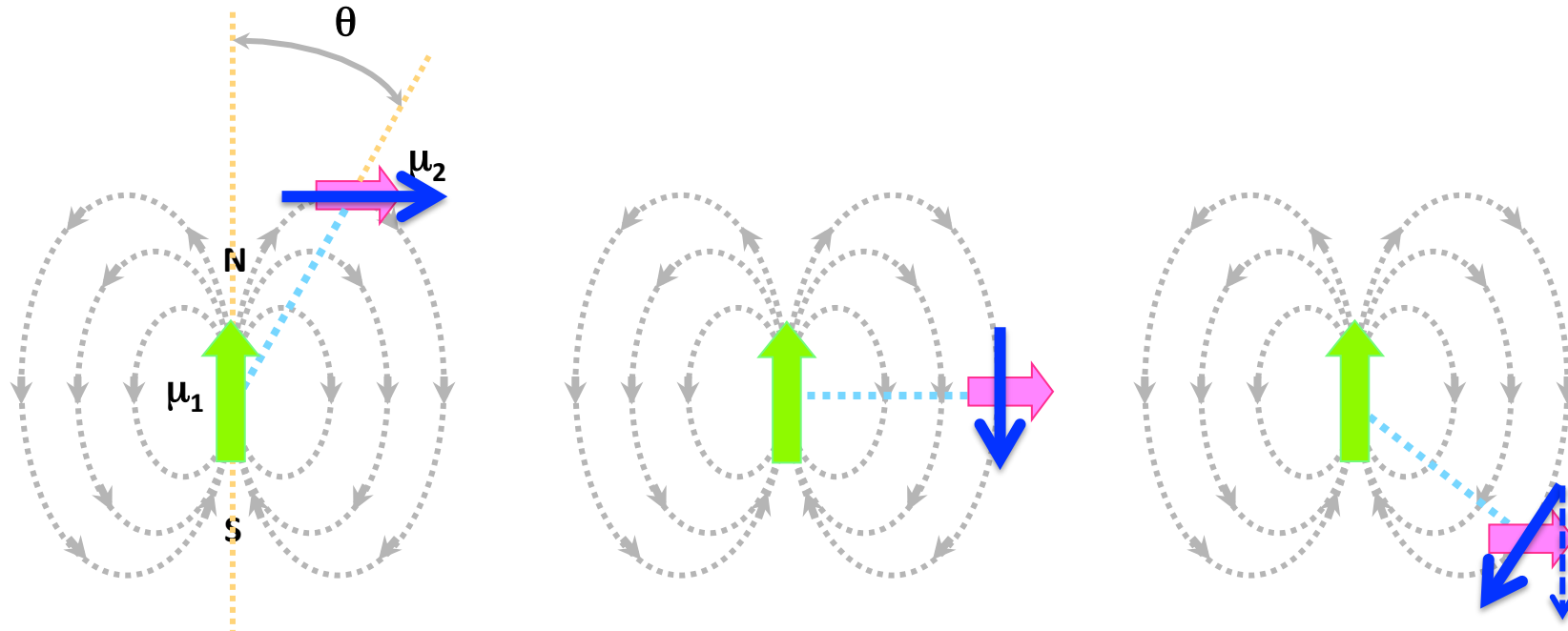
再び wiggle (波) が出てしまう。

最後は、やはりこの図で締めくくり。

電子スピン μ_1  により生じた双極子磁場  により
核スピン μ_2  が影響を受ける。

核スピンの横緩和にもっとも
影響を与える双極子磁場

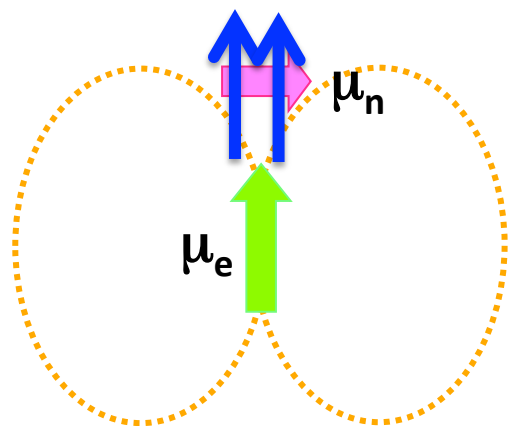
$$\propto \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$



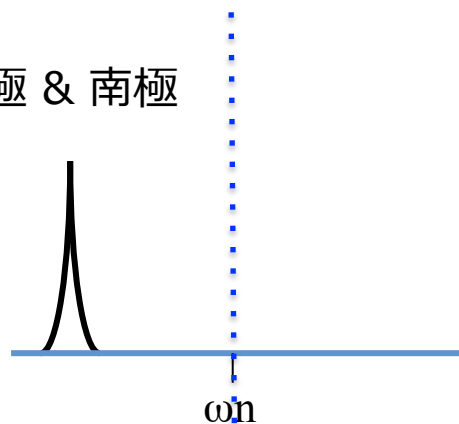
分子の回転により、双極子磁場の向きと大きさが変化する。

遷移金属などによる常磁性緩和

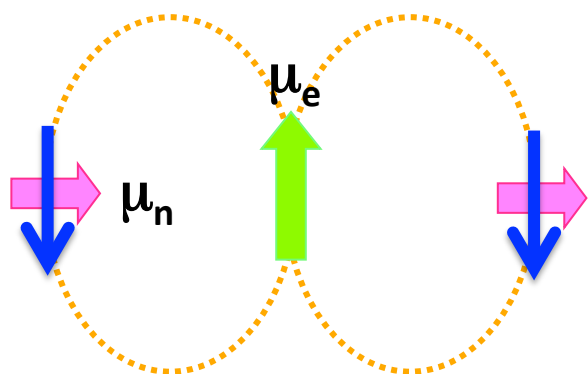
B_0



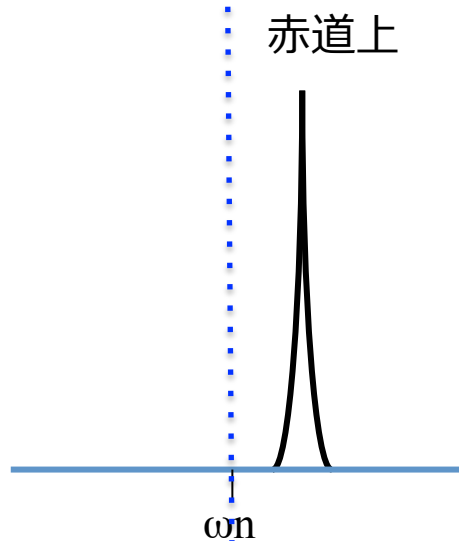
北極 & 南極



核スピンの位置に作られる双極子磁場を全て合計すると 0



赤道上

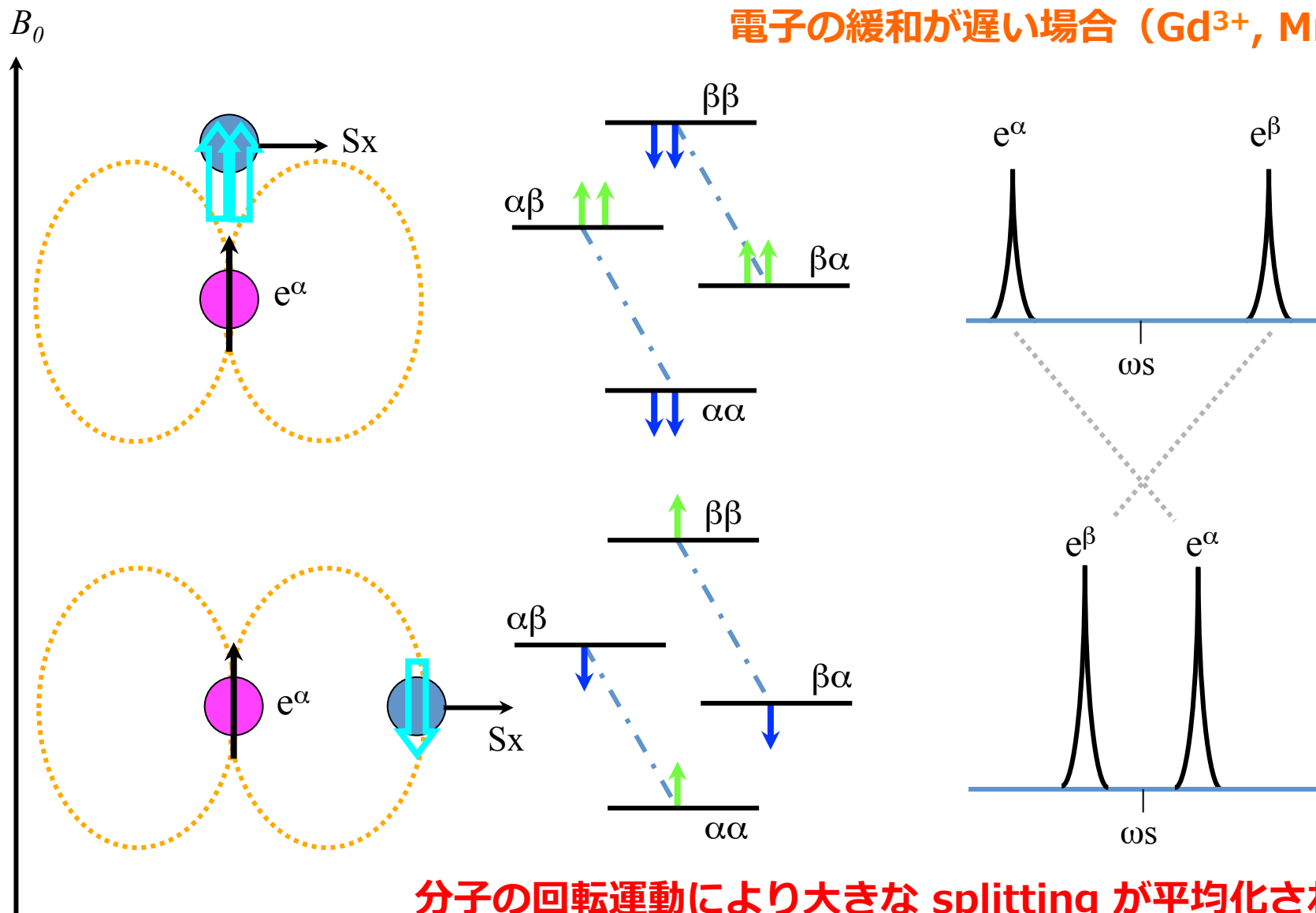


分子の回転によって PRE 緩和は起こるが、核の化学シフトの平均値は影響を受けない。

分子が回転しても電子スピンの磁化 μ_e の大きさが同じ場合

双極子双極子相互作用 Dipole-dipole coupling

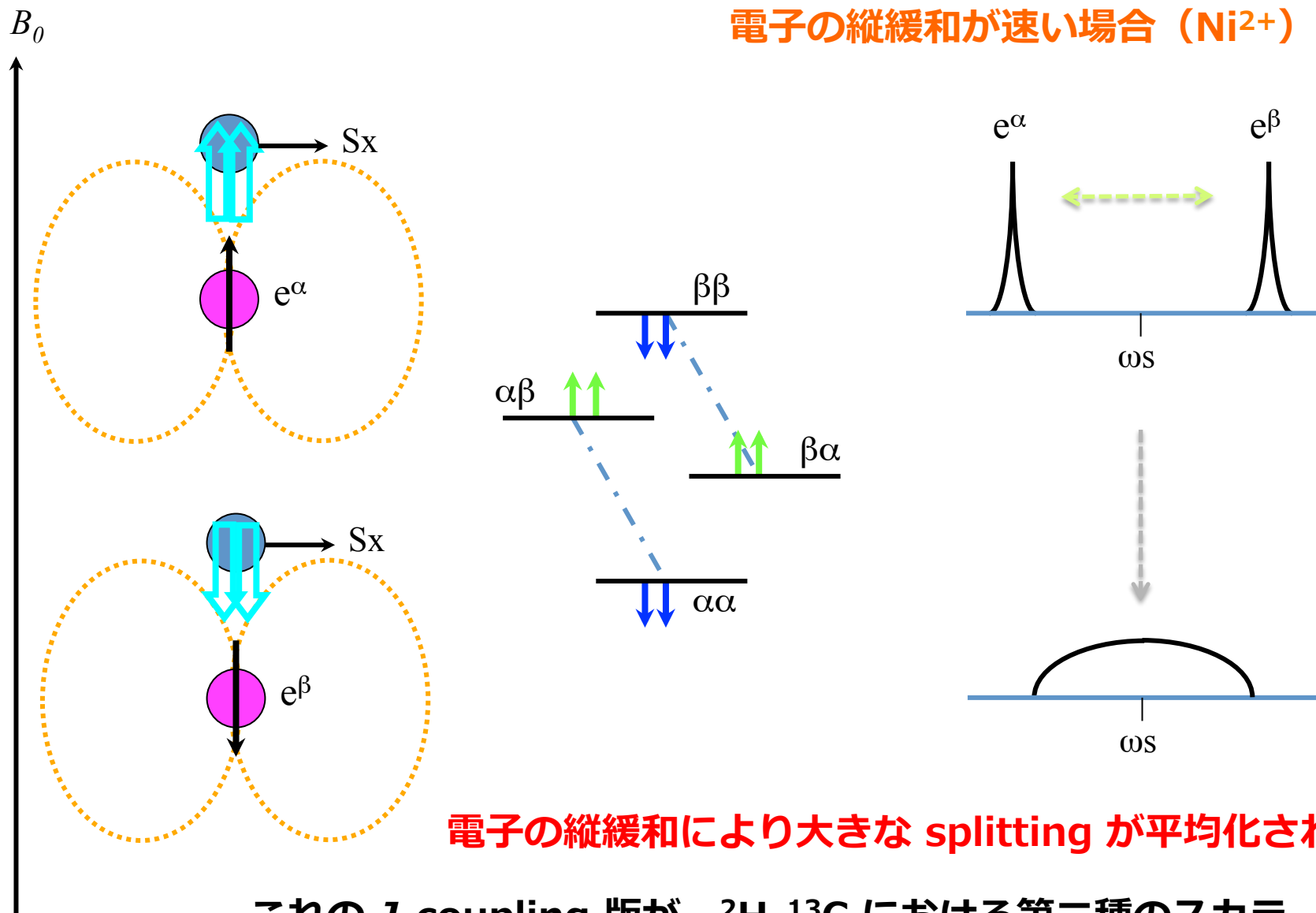
電子の緩和が遅い場合 (Gd^{3+} , Mn^{2+})



分子の回転運動により大きな splitting が平均化される。

双極子双極子相互作用 Dipole-dipole coupling

電子の縦緩和が速い場合 (Ni^{2+})

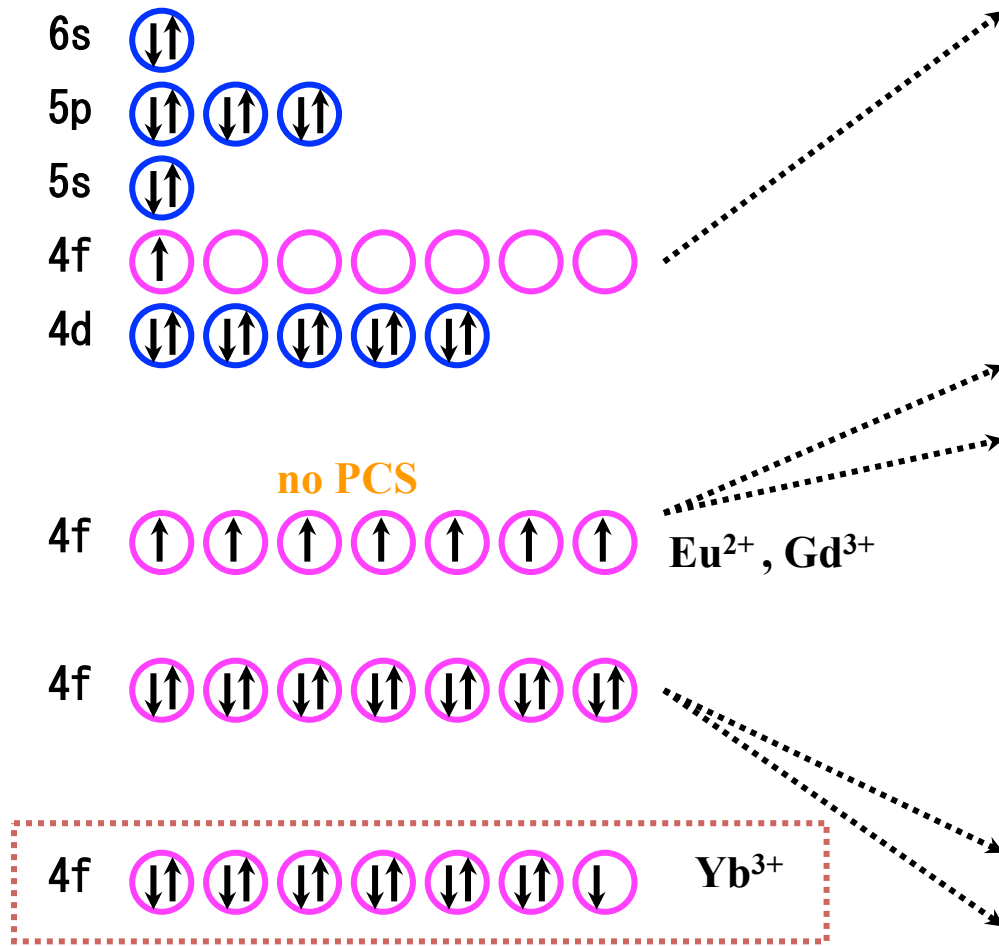


電子の縦緩和により大きな splitting が平均化される。

この J -coupling 版が、 ^2H - ^{13}C における第二種のスカラー緩和

Lanthanide ions ランタノイド金属

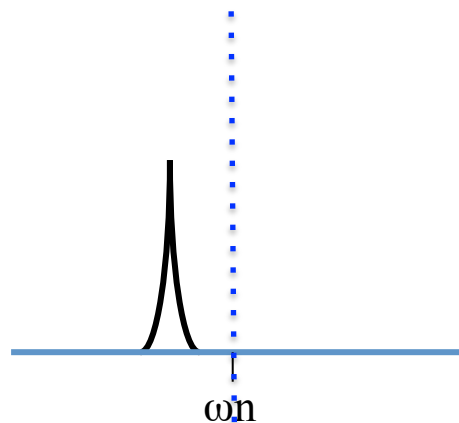
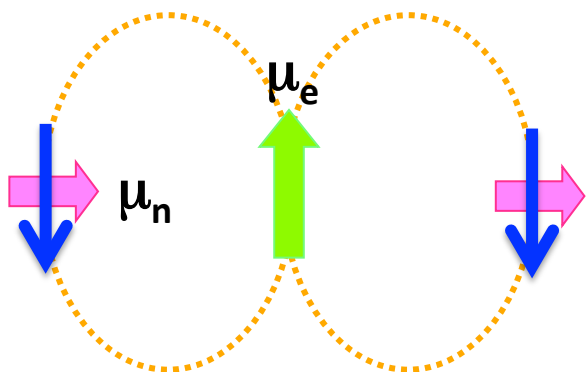
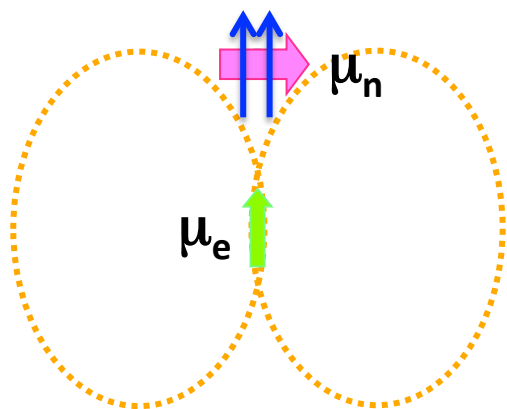
f-block transition elements



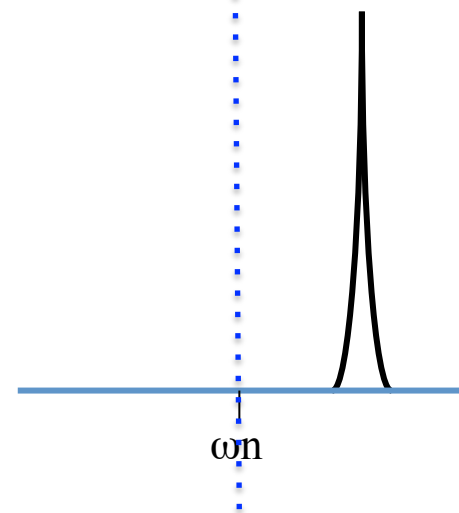
	4f	5d	6s
57 La	0	1	2
58 Ce	1	1	2
59 Pr	3	0	2
60 Nd	4	0	2
61 Pm	5	0	2
62 Sm	6	0	2
63 Eu	7	0	2
64 Gd	7	1	2
65 Tb	9	0	2
66 Dy	10	0	2
67 Ho	11	0	2
68 Er	12	0	2
69 Tm	13	0	2
70 Yb	14	0	2
71 Lu	14	1	2

分子の回転に伴って電子スピンの磁化 μ_e の大きさが変わる場合

B_0

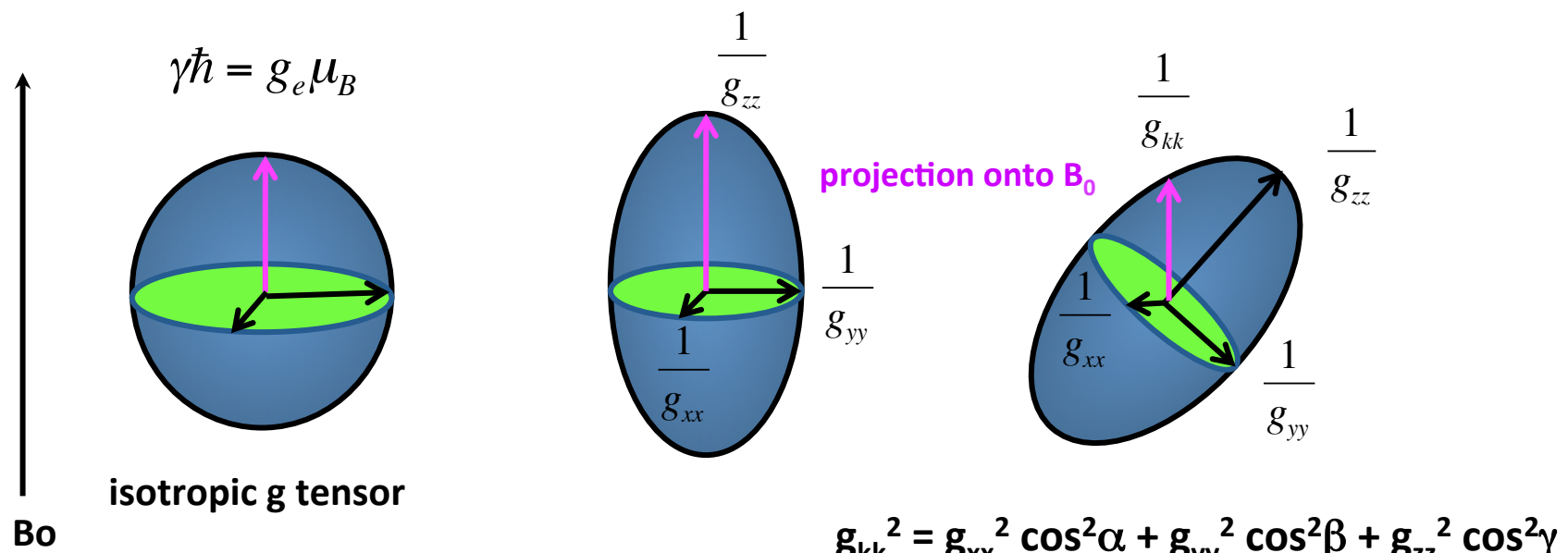
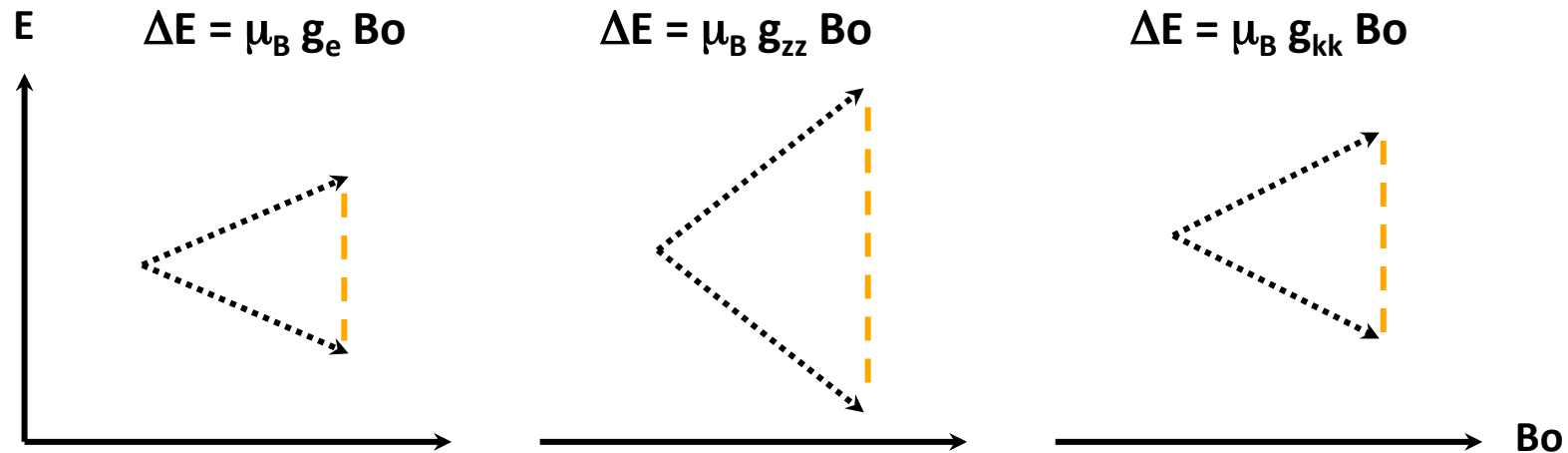


双極子双極子相互作用
が核スピンの位置に作る
双極子磁場を全て合計しても 0 にならない。



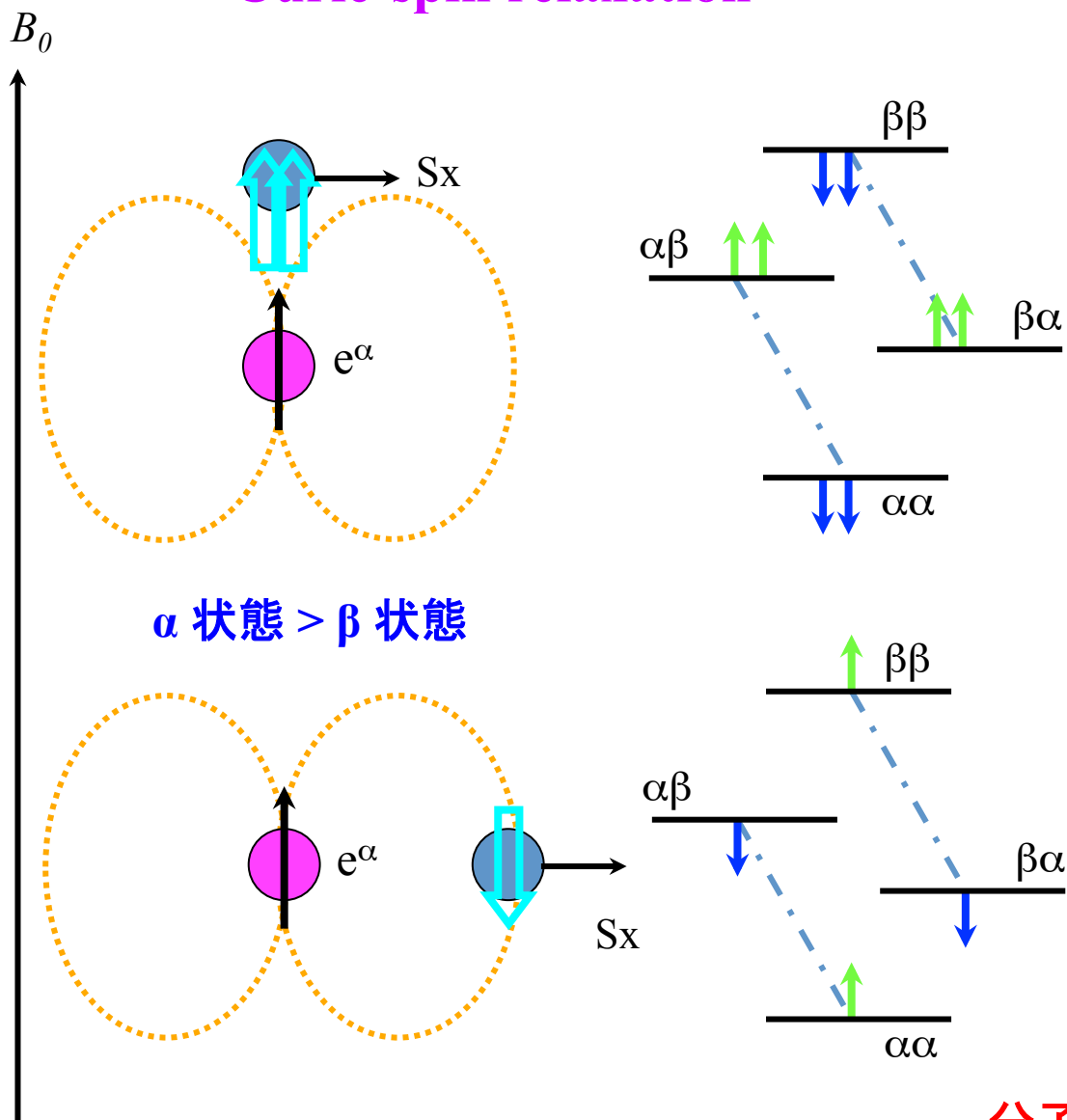
(距離) の3乗に反比例して、核の共鳴値の
平均値が変わる。

静磁場中での分子の方向によってエネルギーの大きさが変わる

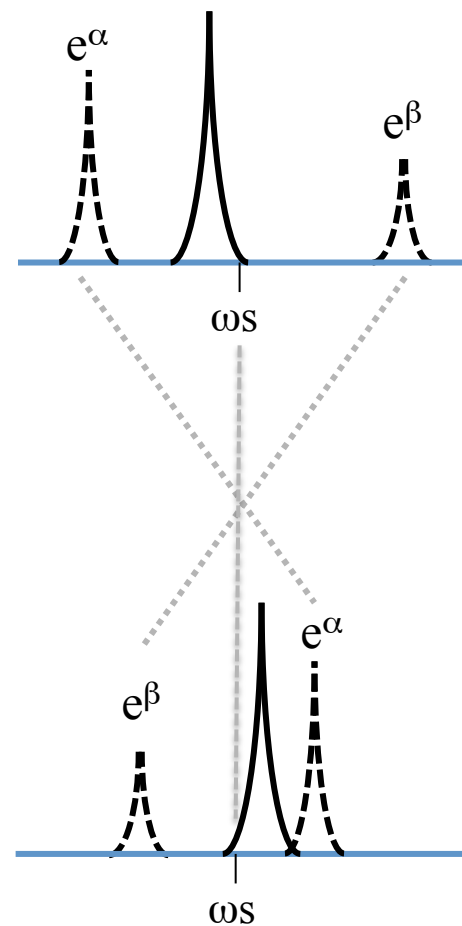


$$H_d = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} \left[\vec{I} \cdot \vec{S} - 3(\vec{I} \cdot \vec{e}_r)(\vec{S} \cdot \vec{e}_r) \right]$$

Curie-spin relaxation

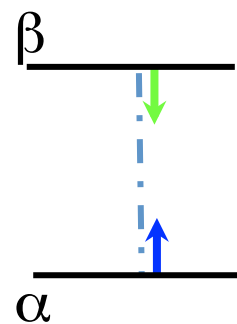
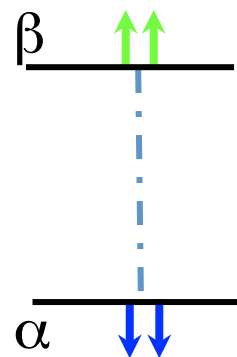
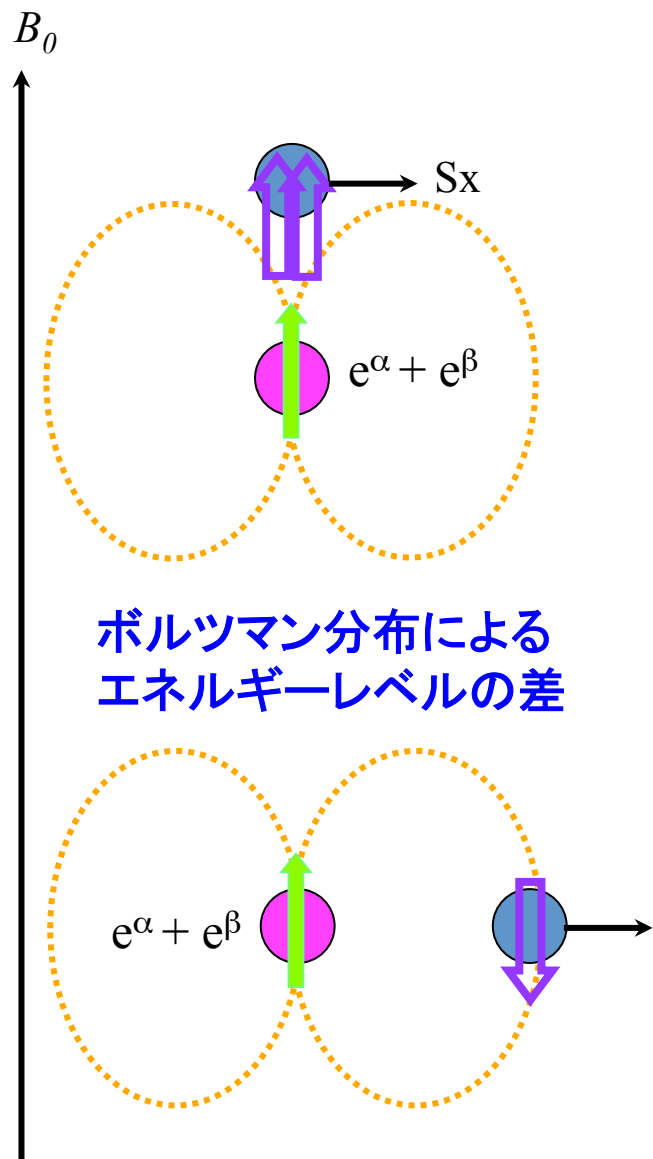


電子の緩和が速い場合

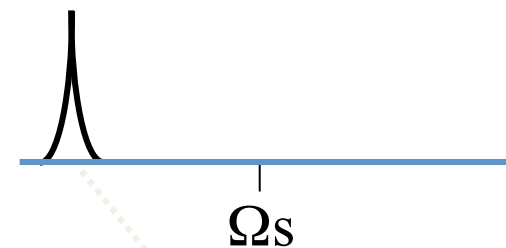


分子の回転によって平均化される。

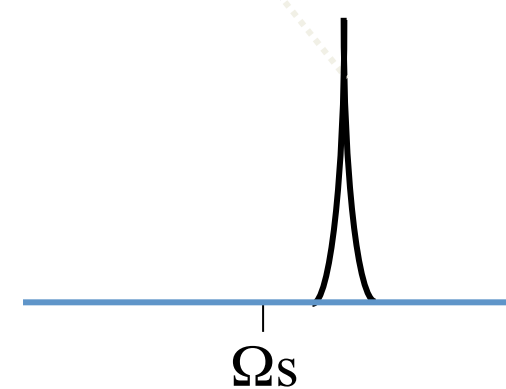
キュリースピン緩和 Curie-spin relaxation



北極 & 南極



赤道上



分子の回転によって平均化される。