

# Keeler Chapter 3

## Energy levels and NMR spectra

1<sup>st</sup> draft 2023.9.18  
last update 2023.9.20  
H. Kumeta

## Chapter 3 sections

- 3.0 introduction
- 3.1 エネルギー準位を用いるときの注意事項
- 3.2 量子力学の導入
- 3.3 1スピンのスペクトル
- 3.4 周波数単位でのハミルトニアンの表記
- 3.5 カップリング2スピンにおけるエネルギー準位
- 3.6 カップリング2スピンによるスペクトル
- 3.7 3つのスピン
- 3.8 まとめ

# Introduction

「エネルギー準位」を用いたスペクトルの説明

分子が一方のエネルギー状態にあって、もう一方に移動（遷移）するとき、スペクトル上にピークが生じる。

$$\Delta E = E_{\text{upper}} - E_{\text{lower}}$$

エネルギー差に一致したときのみ光子を吸収する。

$$h\nu = \Delta E.$$

光子の周波数（ $\nu$ ）の位置に信号が検出される。

この説明は簡便であるが、NMRにおいては完全に適したものではない。

その理由と限界について前半で解説する。

後半では、エネルギー準位を見つける方法から、スペクトルの予測までを行う。

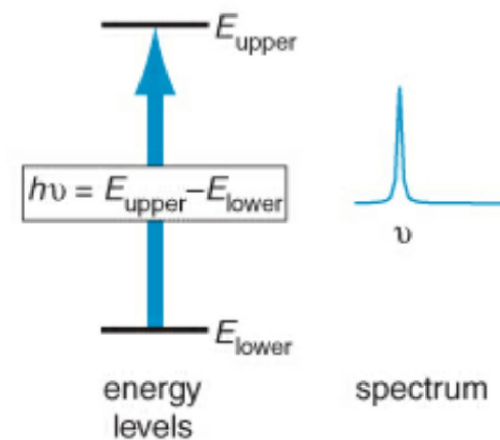


Fig. 3.1 エネルギー準位とスペクトルの基本的考え方

### 3.1 エネルギー準位を用いるときの注意事項

#### 勘違いしやすい部分

分子が特定のエネルギー準位に留まっている  
というのはNMRにおいて間違い。

量子化されている分子は複雑なエネルギー状態にある。(図3.2)

そもそも量子力学において、「観測したときに状態が変化する」  
ため、分子のエネルギーは、観測をしたときにエネルギー準位が  
与えられる。

本質的に測定しているのは、

「エネルギー準位の差分」

「エネルギー準位」そのものは決定する必要がない。

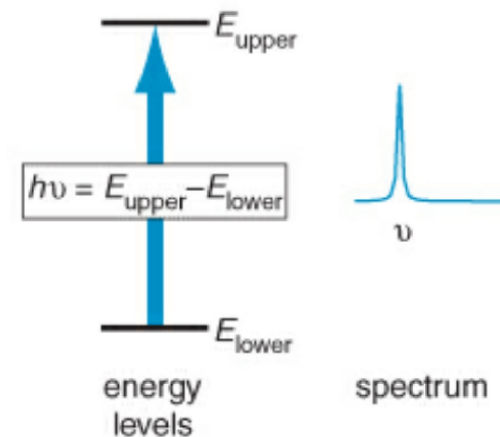


Fig. 3.1 エネルギー準位とスペクトルの基本的考え方

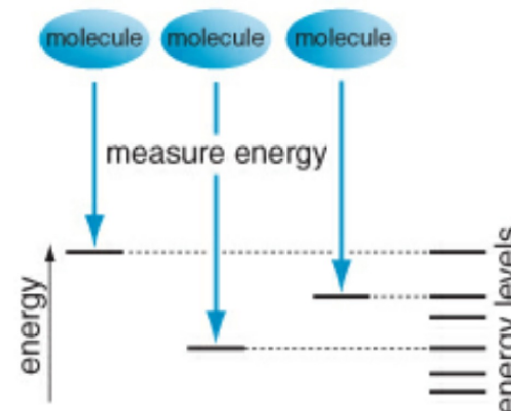
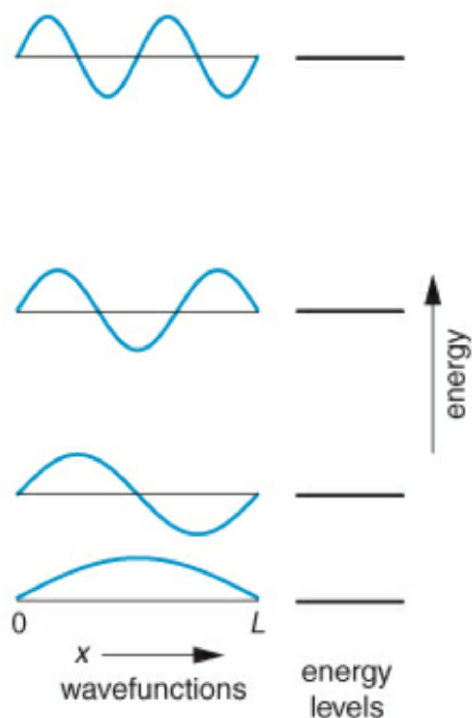


Fig. 3.2 量子力学におけるエネルギーの観測

### 3.1.1 波動関数と混合状態



#### 「波動関数 (wavefunction)」

エネルギー準位のそれぞれに対応する。

分子の特性を計算するために必要な情報がすべて入っている。

分子は特定の波動関数に位置するのではなく、  
波動関数の混ぜ物の状態である。

これを「混合状態 (mixed state)」という。

NMRにおける「混合状態」とは核スピンを見ている。  
これは測定に使用するRFパルスではほぼ変化を生じず、  
常にあり続ける。

この「混合状態」を操作し、  
エネルギー準位の遷移だけを抜き出してスペクトルにする。

Fig. 3.3 波動関数とエネルギー準位の相関イメージ

## 3.1.2 NMRにおけるエネルギー準位

「混合状態」にある核スピンの時間変化を決定するためにエネルギー準位を用いる。

NMRにおいては、FIDを取得する時に時間の関数を用いている。

また、パルスシーケンスの待ち時間によって核スピンの挙動を操作している。

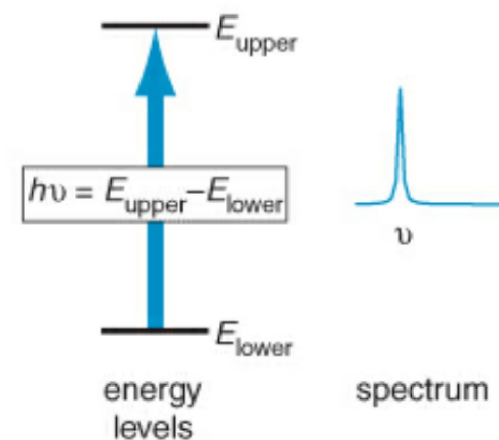


Fig. 3.1 エネルギー準位とスペクトルの基本的考え方

## 3.1.3 この後の進め方について

エネルギー準位とスペクトルの解説を進めるために量子力学の初歩について解説する。

スピン  $1/2$  の系に限定し、エネルギー準位と関連する波動関数について解説する。

## 3.2 量子力学の導入

### 3.2.1 波動関数

分子の特性を計算するために必要な情報がすべて入っている。

例) 水素原子における電子を表す波動関数の一例

$$\psi(r) = \exp(-ar).$$

$\psi$  (プサイ) が波動関数。 $r$ は原子核と電子の距離。 $a$ は定数。  
この関数を図3.4に示した。

この波動関数から必要な情報のみを抜き出す。  
「**演算子 (operator)**」を用いる。

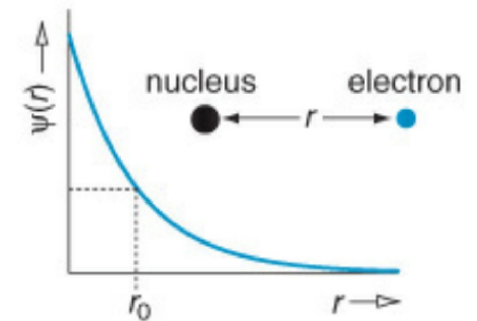


Fig. 3.4 水素原子のとりうる波動関数例

## 3.2.2 演算子

- 関数に作用して新しい関数を生み出すもの

例)  $x$ について微分を行う演算子  $d/dx$

$$\overbrace{\frac{d}{dx}}^{\text{operator}} \underbrace{\sin x}_{\text{function}} = \underbrace{\cos x}_{\text{new function}}$$

古い関数  $\sin x$  に作用して、新しい関数  $\cos x$  を生み出した。

- 演算子には順番がある

$$\frac{d}{dx} \sin x \neq \sin x \frac{d}{dx}, \quad \text{演算子と関数の順番を入れ替えると同じにならない}$$

演算子と演算子の順番を入れ替えても同じにならない

$$\underbrace{x}_{\text{2nd operator}} \underbrace{\frac{d}{dx}}_{\text{1st operator}} \overbrace{\sin x}^{\text{function}} = \underbrace{x}_{\text{second operator}} \cos x = \underline{x \cos x.}$$

$$\overleftrightarrow{\hspace{10em}}$$

$$\overbrace{\frac{d}{dx}}_{\text{2nd operator}} \underbrace{x}_{\text{1st operator}} \overbrace{\sin x}^{\text{function}} = \underbrace{\frac{d}{dx}}_{\text{2nd operator}} x \sin x = \underline{\sin x + x \cos x.}$$

関数のすぐ左にある演算子から作用する



### 3.2.3 演算子の固有関数と固有値

演算子を作用させたときに、古い関数と新しい関数がほぼ同じ場合がある

例)  $d/dx$ を関数 $\exp(Ax)$ に作用させたとき

$$\overbrace{\frac{d}{dx}}^{\text{operator}} \underbrace{\exp(Ax)}_{\text{function}} = \overbrace{A}^{\text{constant}} \times \underbrace{\exp(Ax)}_{\text{same function}} \quad (3.1)$$

このような演算子により変化しない関数のことを**固有関数 (eigenfunction)** という。  
取り出される定数のことを**固有値 (eigenvalue)** という。

$$(\text{operator}) \text{ acting on } (\text{eigenfunction}) = (\text{eigenvalue}) \times (\text{eigenfunction}).$$

この関係式が成り立つ。これを**固有値方程式 (eigenvalue equation)** という。

## 3.2.4 観測

3.1にて分子のエネルギーについて観測を行うと、必ず、いずれかのエネルギー準位に対応する値が得られる。と仮定した。一般的には、以下のようなになる。

ある観測量の値を測定すると、その結果は常に、この観測量を表す特定の演算子に対する固有値のいずれかになる。

*(operator) acting on (eigenfunction) = (eigenvalue) × (eigenfunction).*

量子の振る舞いをするNMRではこの固有値こそが、「エネルギー準位」であり、この「エネルギー準位」に関連した固有関数が「波動関数」である。

それらを求めるためには、エネルギー準位を与えるための演算子「**ハミルトニアン演算子 (Hamiltonian)**」の選定が必要不可欠である。

## 3.2.5 ハミルトニアンと角運動量

波動関数からエネルギー量を導くための演算子 = 「ハミルトニアン演算子」

z軸方向に  $B_0$  の磁場強度を供された 1 つの核スピンのためのハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{one spin}} = -\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (3.2)$$

$\gamma$  は核磁気回転比

$\hat{I}_z$  は核スピンの角運動量のうちの z 成分の演算子

核スピンの角運動量の注意として、名前から勘違いされるが、原子核が自転し、その質量による運動量のことではない。あくまで原子核に内在する「核スピン」の「角運動量」である。

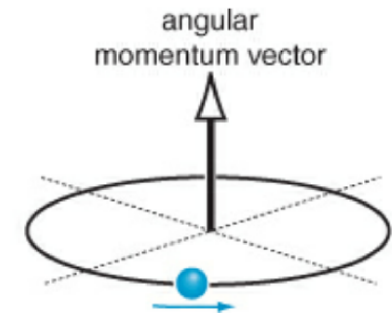


Fig. 3.5 古典物理学での角運動量

### 3.2.6 $I_z$ の固有関数と固有値

$I_z$ が持つ固有値の数は、スピン量子数  $l$  に依存する。

スピン量子数  $1/2$  の原子核である場合 ( $^1\text{H}$  や  $^{13}\text{C}$  や  $^{15}\text{N}$  などの場合)  
固有値の数は、 **$2l+1=2$ 個**。

固有関数も同じ個数であり、量子数  $m$  によって定義される。

$m$  は、ステップが整数で、 $-l$  から  $l$  の範囲。

今回の場合、 **$m$  は  $-1/2$  と  $+1/2$** 。

それぞれの固有関数を  $\psi_{-1/2}$  と  $\psi_{+1/2}$  とする。

これに演算子  $I_z$  をそれぞれ作用させた、以下の等式に従う。

$$\hat{I}_z \psi_{+1/2} = +\frac{1}{2} \hbar \psi_{+1/2} \quad \hat{I}_z \psi_{-1/2} = -\frac{1}{2} \hbar \psi_{-1/2} \quad (3.3)$$

固有値はそれぞれ、 $+1/2 \hbar$  と、 $-1/2 \hbar$  である。

(3.3) をコンパクトにした式

$$\hat{I}_z \psi_m = m \hbar \psi_m, \\ m = \pm 1/2$$

### 3.2.7 1スピンハミルトニアン固有値

$$\hat{I}_z \psi_{+1/2} = +\frac{1}{2} \hbar \psi_{+1/2} \quad \hat{I}_z \psi_{-1/2} = -\frac{1}{2} \hbar \psi_{-1/2}. \quad (3.3)$$

(3.3 = 固有値方程式)から、 $\psi_{+1/2}$ も $\psi_{-1/2}$ も $I_z$ の固有関数であることがわかる。

1スピンのハミルトニアン、

$$\hat{H}_{\text{one spin}} = -\gamma B_0 \hat{I}_z.$$

これも $I_z$ に係数である $-\gamma B_0$ が乗算されているだけなので、 $\psi_{+1/2}$ も $\psi_{-1/2}$ も1スピンのハミルトニアンの固有関数である。このときの固有値を求める。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{one spin}} \psi_{+1/2} &= -\gamma B_0 [\hat{I}_z \psi_{+1/2}] && [ ] \text{で括っただけ。} \\ &= -\gamma B_0 \left[ \frac{1}{2} \hbar \psi_{+1/2} \right] && \leftarrow (3.3) \text{を代入} \\ &= -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \psi_{+1/2}. \end{aligned}$$

$\psi_{+1/2}$  is an eigenfunction of  $\hat{H}_{\text{one spin}}$  with eigenvalue  $-\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0$ .

## 3.2.8 ここまでのまとめ

- ・演算子は観測可能な量を導く。特にハミルトニアン演算子はエネルギー量を導く。
- ・ハミルトニアンの固有値は、系におけるエネルギー準位であり、固有関数はそれぞれに関連する波動関数である。
- ・スピン  $1/2$  において、角運動量のz成分を意味する演算子  $I_z$  は、量子数  $m = \pm 1/2$  によりラベルされた2つの固有関数を持っている。

$$\hat{I}_z \psi_m = m\hbar \psi_m.$$

- ・磁場中における1スピンのハミルトニアンは以下のように表される。

$$\hat{H}_{\text{one spin}} = -\gamma B_0 \hat{I}_z.$$

- ・  $I_z$  の固有関数は、同時に1スピンハミルトニアンの固有関数でもあり、その固有値  $E_m$  は以下の式になる。

$$E_m = -m\hbar\gamma B_0.$$

つまり、磁場中における1つのスピン  $1/2$  は、2つのエネルギー準位が存在している。

## 3.3 1スピンのスペクトル

### 3.3.1 エネルギー準位

スピン 1 / 2 でのエネルギー準位は以下の通り

$$E_m = -m\hbar\gamma B_0 \quad m = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}. \quad (3.4)$$

**$m=+1/2$ のときを  $\alpha$  状態、 $m=-1/2$ のときを  $\beta$  状態とする。**

$$E_\alpha = -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_0 \quad E_\beta = +\frac{1}{2} \hbar\gamma B_0.$$

単位について考える。  $B_0$  は磁場強度で T (Tesla)

$\gamma$  は核磁気回転比で  $\text{rad s}^{-1} \text{T}^{-1}$

プランク定数をかけて ( $\hbar$ ) エネルギー単位は J (ジュール) である。

量子力学で許容される遷移は  $\Delta m$  が  $\pm 1$  のとき。  $\alpha$  から  $\beta$  の遷移は許容である ( $\beta$  から  $\alpha$  も)。そのときのエネルギー変化量は、

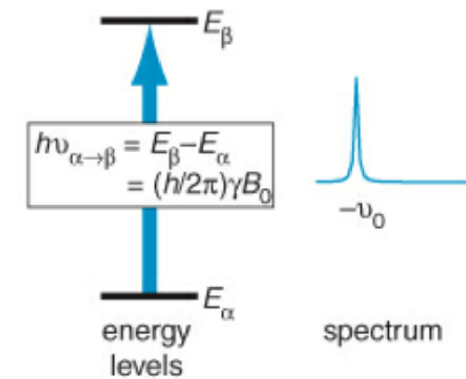


Fig. 3.6 正の核磁気回転比をもつスピン 1 / 2 核におけるエネルギー準位とそのスペクトル

## 3.3 1スピンのスペクトル

$$E_{\alpha} = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \quad E_{\beta} = +\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0.$$

### 3.3.1 エネルギー準位

量子力学で許容される遷移は  $\Delta m$  が  $\pm 1$  のとき。  $\alpha$  から  $\beta$  の遷移は許容である ( $\beta$  から  $\alpha$  も)。  
そのときのエネルギー変化量は、

$$\begin{aligned} \Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} &= E_{\beta} - E_{\alpha} \\ &= \frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 - \left( -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \right) \\ &= \hbar \gamma B_0 \\ &= (h/2\pi) \gamma B_0. \end{aligned}$$

Chap.2より

$$E = h\nu,$$

光子のエネルギーは、 $h\nu$  である。

周波数 (Hz) でエネルギー変化量を記述する場合、単純にプランク定数  $h$  で割る。

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha \rightarrow \beta} &= \Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} / h \\ &= \gamma B_0 / 2\pi. \end{aligned} \quad (3.6)$$



### 3.3.2 ラーモア周波数

スピンのラーモア周波数を  $\omega_0$  (rad s<sup>-1</sup>単位)、または  $\nu_0$  (Hz単位) とすると

$$\text{definition of Larmor frequency: } \omega_0 = -\gamma B_0 \text{ in rad s}^{-1}. \quad (3.7)$$

$$\text{definition of Larmor frequency: } \nu_0 = -\gamma B_0 / 2\pi \text{ in Hz.} \quad (3.8)$$

式3.8を3.6に代入する。

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha \rightarrow \beta} &= \Delta E_{\alpha \rightarrow \beta} / h \\ &= \gamma B_0 / 2\pi. \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\nu_{\alpha \rightarrow \beta} = -\nu_0.$$

とても単純な式になった。

エネルギーについて、ジュールで考えるよりも、周波数で考えた方が計算がしやすい。

### 3.3.3 周波数単位でのエネルギー表記

$$E_m = -m\hbar\gamma B_0 \quad m = +\frac{1}{2} \text{ or } -\frac{1}{2}. \quad (3.4)$$

最初から、つまり式3.4から周波数単位で書いてみる。

ジュールからHz単位へ変換するときにはプランク定数 $h$ で割る。 $\hbar = h/2\pi$  rad s<sup>-1</sup>単位の場合は $\hbar$ で割る。

$$\begin{aligned} \text{in Hz: } E_m &= -m\gamma B_0/2\pi \\ \text{in rad s}^{-1}: E_m &= -m\gamma B_0. \end{aligned}$$

ラーモア周波数、 $\nu_0$  (Hz単位) や $\omega_0$  (rad s<sup>-1</sup>単位) では、

$$\text{definition of Larmor frequency: } \omega_0 = -\gamma B_0 \quad \text{in rad s}^{-1}. \quad (3.7)$$

$$\text{definition of Larmor frequency: } \nu_0 = -\gamma B_0/2\pi \quad \text{in Hz.} \quad (3.8) \quad \text{を代入して}$$

$$\begin{aligned} \text{in Hz: } E_m &= m\nu_0 \\ \text{in rad s}^{-1}: E_m &= m\omega_0. \end{aligned}$$

### 3.3.3 周波数単位でのエネルギー表記

$$\begin{aligned} \text{in Hz: } E_m &= m\nu_0 \\ \text{in rad s}^{-1}: E_m &= m\omega_0. \end{aligned}$$

$\alpha$  状態 ( $m=+1/2$ )、 $\beta$  状態 ( $m=-1/2$ ) のときの周波数単位 (Hz) でのエネルギー値は、

$$E_\alpha = \frac{1}{2} \nu_0 \quad E_\beta = -\frac{1}{2} \nu_0,$$

周波数単位 (Hz) での  $\alpha$  から  $\beta$  への遷移エネルギーは、

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha \rightarrow \beta} &= E_\beta - E_\alpha \\ &= -\frac{1}{2} \nu_0 - \left(\frac{1}{2} \nu_0\right) \\ &= -\nu_0. \end{aligned}$$

先ほどと同じ解が得られたが、過程がとても単純で直接的。

### 3.4 周波数単位でのハミルトニアンを表記

$$\hat{I}_z \psi_{+1/2} = +\frac{1}{2} \hbar \psi_{+1/2} \quad \hat{I}_z \psi_{-1/2} = -\frac{1}{2} \hbar \psi_{-1/2}. \quad (3.3)$$

これも周波数単位にする。rad s<sup>-1</sup>にするには、 $\hbar$ で割る。

$$\hat{I}_z \psi_{+1/2} = +\frac{1}{2} \psi_{+1/2} \quad \hat{I}_z \psi_{-1/2} = -\frac{1}{2} \psi_{-1/2}. \quad (3.9)$$

演算子  $I_z$  を作用させたときの固有値が、+1/2および-1/2になった。

1スピンのハミルトニアンも同様に、

$$\hat{H}_{\text{one spin}} = -\gamma B_0 \hat{I}_z. \quad (3.7)$$

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad \text{in rad s}^{-1}.$$

式3.9、式3.7を代入していく。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{one spin}} \psi_{+1/2} &= -\gamma B_0 \hat{I}_z \psi_{+1/2} \\ &= -\frac{1}{2} \gamma B_0 \psi_{+1/2} && \leftarrow \text{式3.9} \\ &= +\frac{1}{2} \omega_0 \psi_{+1/2}. && \leftarrow \text{式3.7} \end{aligned}$$

次のページに続く 20

### 3.4 周波数単位でのハミルトニアンを表記

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{one spin}}\psi_{+\frac{1}{2}} &= -\gamma B_0 \hat{I}_z \psi_{+\frac{1}{2}} \\ &= -\frac{1}{2}\gamma B_0 \psi_{+\frac{1}{2}} \\ &= +\frac{1}{2}\omega_0 \psi_{+\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

固有値は、ラーモア周波数を用いて  $+\frac{1}{2}\omega_0$

1 スピンのハミルトニアンの式に、直接ラーモア周波数の式（式3.7や式3.8）を用いると

$$\hat{H}_{\text{one spin}} = \omega_0 \hat{I}_z \quad \text{in rad s}^{-1}. \quad (3.10)$$

$$\hat{H}_{\text{one spin}} = \nu_0 \hat{I}_z \quad \text{in Hz,}$$

これらを表にまとめる。

$m$	wavefunction	eigenvalues		
		in energy units	in frequency units (rad s <sup>-1</sup> )	in frequency units (Hz)
$+\frac{1}{2}$	$\psi_{+\frac{1}{2}}$ or $\psi_\alpha$	$-\frac{1}{2}\hbar\gamma B_0$	$\frac{1}{2}\omega_0$	$\frac{1}{2}\nu_0$
$-\frac{1}{2}$	$\psi_{-\frac{1}{2}}$ or $\psi_\beta$	$\frac{1}{2}\hbar\gamma B_0$	$-\frac{1}{2}\omega_0$	$-\frac{1}{2}\nu_0$

### 3.5 カップリング 2 スピンにおけるエネルギー準位

まず、カップリングしていない 2 スピンへ、ハミルトニアンを拡張する。

$$\hat{H}_{\text{two spins, no coupl.}} = \underbrace{v_{0,1}\hat{I}_{1z}}_{\text{spin 1}} + \underbrace{v_{0,2}\hat{I}_{2z}}_{\text{spin 2}}. \quad (\text{添え字、1、2 が付いている})$$

この固有関数を求める。スピン 1 単独の固有関数／固有値については、

$$\hat{I}_{1z}\psi_{\alpha,1} = +\frac{1}{2}\psi_{\alpha,1} \quad \hat{I}_{1z}\psi_{\beta,1} = -\frac{1}{2}\psi_{\beta,1}. \quad (3.11)$$

スピン 2 についても同様に、

$$\hat{I}_{2z}\psi_{\alpha,2} = +\frac{1}{2}\psi_{\alpha,2} \quad \hat{I}_{2z}\psi_{\beta,2} = -\frac{1}{2}\psi_{\beta,2}. \quad (3.12)$$

固有関数の積、 $\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2}$  が  $H_{\text{two spin, no couple}}$  の固有関数であることを示す。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{two spins, no coupl.}}\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2} &= (v_{0,1}\hat{I}_{1z} + v_{0,2}\hat{I}_{2z})\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2} \\ &= v_{0,1}\hat{I}_{1z}\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2} + v_{0,2}\underbrace{\hat{I}_{2z}\psi_{\alpha,1}}_{\text{swap order}}\psi_{\beta,2} \\ &= v_{0,1}[\hat{I}_{1z}\psi_{\alpha,1}]\psi_{\beta,2} + v_{0,2}\psi_{\alpha,1}[\hat{I}_{2z}\psi_{\beta,2}]. \end{aligned}$$

次のページに続く 22

### 3.5 カップリング 2 スピンにおけるエネルギー準位

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{two spins, no coupl.}} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} &= (\nu_{0,1} \hat{I}_{1z} + \nu_{0,2} \hat{I}_{2z}) \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} \\
 &= \nu_{0,1} \hat{I}_{1z} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} + \nu_{0,2} \underbrace{\hat{I}_{2z} \psi_{\alpha,1}}_{\text{swap order}} \psi_{\beta,2} \\
 &= \nu_{0,1} [\hat{I}_{1z} \psi_{\alpha,1}] \psi_{\beta,2} + \nu_{0,2} \psi_{\alpha,1} [\hat{I}_{2z} \psi_{\beta,2}].
 \end{aligned}$$

1 行目から 2 行目 単純に展開

2 行目から 3 行目 **2 項について一部をswapをしている。**

これは演算子 ( $I_{2z}$ ) とかかっている関数 ( $\psi_{\alpha,1}$ ) が相互作用しないため swap が可能。

3 行目は、角括弧で括っただけである。式 3.11、3.12 を代入する。

$$\hat{I}_{1z} \psi_{\alpha,1} = +\frac{1}{2} \psi_{\alpha,1} \quad \hat{I}_{1z} \psi_{\beta,1} = -\frac{1}{2} \psi_{\beta,1}. \quad (3.11)$$

$$\hat{I}_{2z} \psi_{\alpha,2} = +\frac{1}{2} \psi_{\alpha,2} \quad \hat{I}_{2z} \psi_{\beta,2} = -\frac{1}{2} \psi_{\beta,2}. \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{two spins, no coupl.}} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} &= \nu_{0,1} [\hat{I}_{1z} \psi_{\alpha,1}] \psi_{\beta,2} + \nu_{0,2} \psi_{\alpha,1} [\hat{I}_{2z} \psi_{\beta,2}] \\
 &= \frac{1}{2} \nu_{0,1} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} - \frac{1}{2} \nu_{0,2} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} \quad \leftarrow (3.11), (3.12) \text{ を代入} \\
 &= \underbrace{\left[ \frac{1}{2} \nu_{0,1} - \frac{1}{2} \nu_{0,2} \right]}_{\text{eigenvalue}} \underbrace{\psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2}}_{\text{eigenfunction}} \quad \leftarrow \text{括り直し}
 \end{aligned}$$

次のページに続く 23

### 3.5 カップリング 2 スピンにおけるエネルギー準位

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{two spins, no coupl.}} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} &= \nu_{0,1} [\hat{I}_{1z} \psi_{\alpha,1}] \psi_{\beta,2} + \nu_{0,2} \psi_{\alpha,1} [\hat{I}_{2z} \psi_{\beta,2}] \\
 &= \frac{1}{2} \nu_{0,1} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} - \frac{1}{2} \nu_{0,2} \psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2} \\
 &= \underbrace{\left[ \frac{1}{2} \nu_{0,1} - \frac{1}{2} \nu_{0,2} \right]}_{\text{eigenvalue}} \underbrace{\psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2}}_{\text{eigenfunction}}
 \end{aligned}$$

最終行は固有値方程式になっており、固有値が求められた。  
 他の3種の組み合わせについても同様に計算し、表にまとめた (表3.1)。

$m_1$	$m_2$	spin states	eigenfunction	eigenvalue (energy)
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha\alpha$	$\psi_{\alpha,1} \psi_{\alpha,2}$	$+\frac{1}{2} \nu_{0,1} + \frac{1}{2} \nu_{0,2}$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\alpha\beta$	$\psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,2}$	$+\frac{1}{2} \nu_{0,1} - \frac{1}{2} \nu_{0,2}$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\beta\alpha$	$\psi_{\beta,1} \psi_{\alpha,2}$	$-\frac{1}{2} \nu_{0,1} + \frac{1}{2} \nu_{0,2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\beta\beta$	$\psi_{\beta,1} \psi_{\beta,2}$	$-\frac{1}{2} \nu_{0,1} - \frac{1}{2} \nu_{0,2}$

固有値の一般式

$$E_{m_1, m_2} = m_1 \nu_{0,1} + m_2 \nu_{0,2} \quad \text{in Hz.}$$

Table 3.1 カップリングしない 2 スピン系における固有関数と関連する固有値

表には、量子数  $m$ 、スピン状態についても併記した。  
 $\alpha$  状態は  $m=+1/2$  のとき、 $\beta$  状態は  $m=-1/2$  のとき。



### 3.5.1 カップリングの導入

カップリングをハミルトニアンに追加する。

$$\hat{H}_{\text{two spins}} = v_{0,1}\hat{I}_{1z} + v_{0,2}\hat{I}_{2z} + \underbrace{J_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}}_{\text{coupling term}}$$

$J_{12}$ はスカラーカップリング (Hz)

$$\hat{I}_{1z}\psi_{\alpha,1} = +\frac{1}{2}\psi_{\alpha,1} \quad \hat{I}_{1z}\psi_{\beta,1} = -\frac{1}{2}\psi_{\beta,1} \quad (3.11)$$

$$\hat{I}_{2z}\psi_{\alpha,2} = +\frac{1}{2}\psi_{\alpha,2} \quad \hat{I}_{2z}\psi_{\beta,2} = -\frac{1}{2}\psi_{\beta,2} \quad (3.12)$$

表3.1の4つの波動関数（関数積）が、このハミルトニアンでも固有関数であることを示していく。まず初めに、スピン状態  $\alpha \beta$  に対する関数積が、カップリング項の固有関数であることを示す。

$$\begin{aligned} J_{12}\hat{I}_{1z}\underbrace{\hat{I}_{2z}\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2}}_{\text{reorder}} &= J_{12}[\hat{I}_{1z}\psi_{\alpha,1}][\hat{I}_{2z}\psi_{\beta,2}] \\ &= J_{12}\left[\frac{1}{2}\psi_{\alpha,1}\right]\left[-\frac{1}{2}\psi_{\beta,2}\right] \\ &= -\frac{1}{4}J_{12}\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2}. \end{aligned}$$

最初の行で、 $\hat{I}_{2z}$ と $\psi_{\alpha,1}$ を入れ替えている。これは相関しないので交換可能。2行目では、式3.11と3.12を代入している。3行目でそれをまとめている。

これは固有値方程式であり、固有値は $-1/4 J_{12}$

### 3.5.1 カップリングの導入

ハミルトニアン全体では？

$$\hat{H}_{\text{two spins}} = \nu_{0,1}\hat{I}_{1z} + \nu_{0,2}\hat{I}_{2z} + \underbrace{J_{12}\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}}_{\text{coupling term}} \quad J_{12} \text{はスカラーカップリング (Hz)}$$

すべての項それぞれについて関数積 ( $\psi_{\alpha,1} \psi_{\beta,1}$  など) は固有関数であり、全体はその和なので、ハミルトニアン全体でもこれらは固有関数である。固有値は項の固有値の和である。 ( $+1/2 \nu_{0,1} - 1/2 \nu_{0,2} - 1/4 J_{12}$  など)

$$\hat{I}_{1z} \psi_{\alpha,1} = +\frac{1}{2} \psi_{\alpha,1} \quad \hat{I}_{1z} \psi_{\beta,1} = -\frac{1}{2} \psi_{\beta,1} \quad (3.11)$$

$$\hat{I}_{2z} \psi_{\alpha,2} = +\frac{1}{2} \psi_{\alpha,2} \quad \hat{I}_{2z} \psi_{\beta,2} = -\frac{1}{2} \psi_{\beta,2} \quad (3.12)$$

number	$m_1$	$m_2$	spin states	eigenfunction	eigenvalue (energy)	
1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha\alpha$	$\psi_{\alpha,1}\psi_{\alpha,2}$	$+\frac{1}{2}\nu_{0,1} + \frac{1}{2}\nu_{0,2} + \frac{1}{4}J_{12}$	
2	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\alpha\beta$	$\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2}$	$+\frac{1}{2}\nu_{0,1} - \frac{1}{2}\nu_{0,2} - \frac{1}{4}J_{12}$	
3	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\beta\alpha$	$\psi_{\beta,1}\psi_{\alpha,2}$	$-\frac{1}{2}\nu_{0,1} + \frac{1}{2}\nu_{0,2} - \frac{1}{4}J_{12}$	固有値の一般式
4	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\beta\beta$	$\psi_{\beta,1}\psi_{\beta,2}$	$-\frac{1}{2}\nu_{0,1} - \frac{1}{2}\nu_{0,2} + \frac{1}{4}J_{12}$	$E_{m_1,m_2} = m_1\nu_{0,1} + m_2\nu_{0,2} + m_1m_2J_{12}$ in Hz.

Table 3.2 カップリングする2スピン系における固有関数と関連する固有値

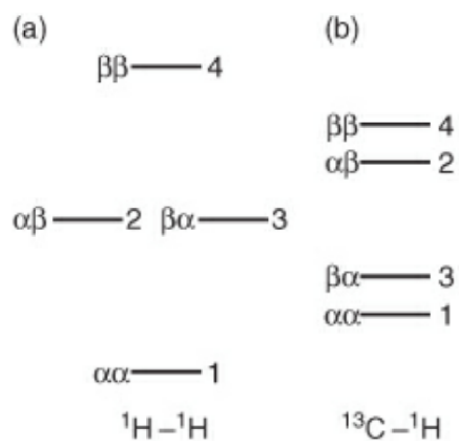
量子数  $m$ 、スピン状態だけでなく、次に使いやすいようにナンバリングも加えた (1~4)

次のページに続く 26

### 3.5.1 カップリングの導入

number	$m_1$	$m_2$	spin states	eigenfunction	eigenvalue (energy)
1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha\alpha$	$\psi_{\alpha,1}\psi_{\alpha,2}$	$+\frac{1}{2}v_{0,1} + \frac{1}{2}v_{0,2} + \frac{1}{4}J_{12}$
2	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\alpha\beta$	$\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2}$	$+\frac{1}{2}v_{0,1} - \frac{1}{2}v_{0,2} - \frac{1}{4}J_{12}$
3	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\beta\alpha$	$\psi_{\beta,1}\psi_{\alpha,2}$	$-\frac{1}{2}v_{0,1} + \frac{1}{2}v_{0,2} - \frac{1}{4}J_{12}$
4	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\beta\beta$	$\psi_{\beta,1}\psi_{\beta,2}$	$-\frac{1}{2}v_{0,1} - \frac{1}{2}v_{0,2} + \frac{1}{4}J_{12}$

Table 3.2 カップリングする2スピン系における固有関数と関連する固有値



カップリングが同じ核種間であるとき、 $v_{0,1}$ と $v_{0,2}$ はほぼ同じ。2と3がほぼ同じになるため、エネルギー準位のイメージでいうと横並びの高さになる（図3.7の左）。

違う核種であれば、 $v_{0,1}$ と $v_{0,2}$ が大きく異なるため。1、2、3、4でそれぞれ別の位置になる（同、右）

Fig .3.7 カップリングする系におけるエネルギー準位のイメージ図

### 3.6 カップリング 2 スピンによるスペクトル

2 スピン系スペクトルにおいて、許容される遷移は  
 変化する量子数の合計値 ( $\Delta M = \Delta m_1 + \Delta m_2$ ) が  $\pm 1$  のとき。  
 すなわち、1 - 2、1 - 3、2 - 4、3 - 4 だけが許容される。

(p.40のtable。先出し)

transition	spin states	frequency
1 → 2	$\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$	$-\nu_{0,2} - \frac{1}{2}J_{12}$
3 → 4	$\beta\alpha \rightarrow \beta\beta$	$-\nu_{0,2} + \frac{1}{2}J_{12}$
1 → 3	$\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$	$-\nu_{0,1} - \frac{1}{2}J_{12}$
2 → 4	$\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$	$-\nu_{0,1} + \frac{1}{2}J_{12}$

number	spin states	M
1	$\alpha\alpha$	+1
2	$\alpha\beta$	0
3	$\beta\alpha$	0
4	$\beta\beta$	-1

エネルギー変化量については、1 から 2 への遷移を例にすると以下の通り求められる。

$$\begin{aligned}
 \nu_{12} &= E_2 - E_1 \\
 &= +\frac{1}{2}\nu_{0,1} - \frac{1}{2}\nu_{0,2} - \frac{1}{4}J_{12} - \left(\frac{1}{2}\nu_{0,1} + \frac{1}{2}\nu_{0,2} + \frac{1}{4}J_{12}\right) \\
 &= -\nu_{0,2} - \frac{1}{2}J_{12}. \quad \leftarrow \text{これを上の表に入れている}
 \end{aligned}$$

次のページに続く 28

### 3.6 カップリング 2 スピンによるスペクトル

transition	spin states	frequency
1 → 2	$\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$	$-\nu_{0,2} - \frac{1}{2}J_{12}$
3 → 4	$\beta\alpha \rightarrow \beta\beta$	$-\nu_{0,2} + \frac{1}{2}J_{12}$
1 → 3	$\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$	$-\nu_{0,1} - \frac{1}{2}J_{12}$
2 → 4	$\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$	$-\nu_{0,1} + \frac{1}{2}J_{12}$

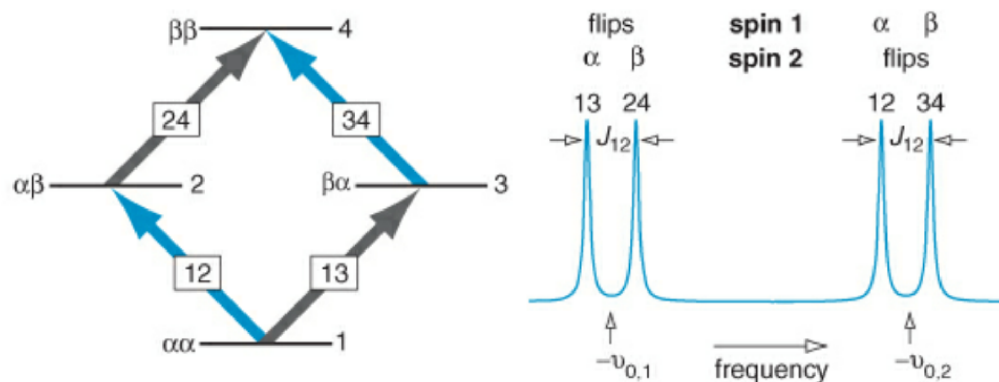


Fig .3.8 カップリングする 2 スピン系における許容される遷移とスペクトルのイメージ図

左のテーブルでの遷移をエネルギー準位イメージにて矢印で示した (図3.8の左)  
 周波数の位置に応じて、スペクトル上では 4 つの線が観測される (図3.8の右)

$-\nu_{0,1}$  と  $-\nu_{0,2}$  を中心としてのダブルットが 2 つ。  
 ダブルット間は  $J_{12}$  ( $1/2J_{12} - (-1/2J_{12}) = J_{12}$ ) Hz

許容される遷移において、片方のみが反転し、もう一方は固定されている。  
 反転する側を active、固定されている側を passive という。

次のページに続く 29

### 3.6 カップリング 2 スピンによるスペクトル

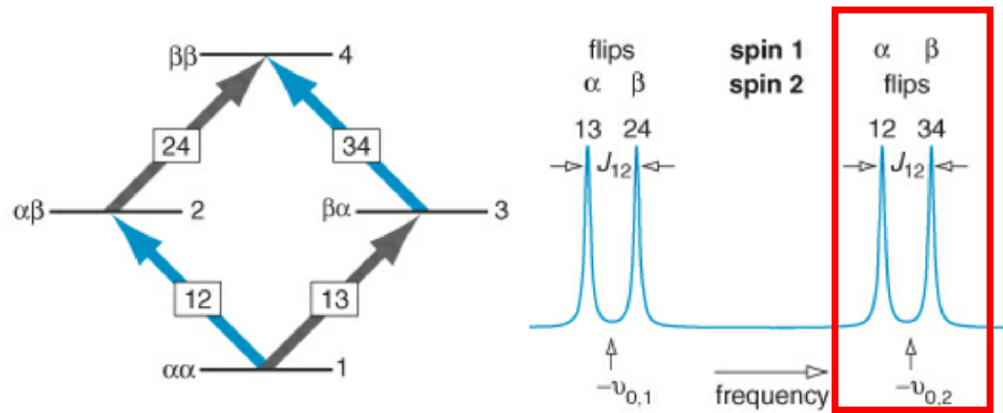


Fig .3.8 カップリングする 2 スピン系における許容される遷移とスペクトルのイメージ図

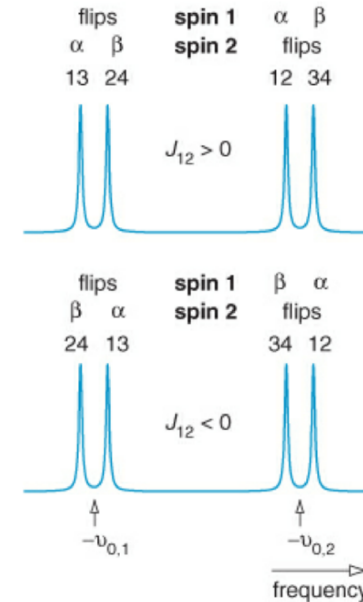


Fig .3.9 カップリング定数が正のときと負のときのスピン状態のラベルを伴ったスペクトルイメージ

ダブルットのそれぞれは、カップリング相手の状態に依存。

1 から 2 への遷移では、スピン 1 が  $\alpha$  のまま (passive スピン) でスピン 2 が反転 (active スピン)

3 から 4 への遷移では、スピン 1 が  $\beta$  のまま (passive スピン) でスピン 2 が反転 (active スピン)

ダブルットの中心は active スピンの周波数 (スピン 2)

ダブルットにおいて passive スピンの状態は、左が  $\alpha$ 、右が  $\beta$

スカラーカップリングが負であるとき、由来する passive スピンの状態は左右反転する (図 3.9)

ただしスペクトルの見た目は変わらない。

### 3.6.1 多量子遷移

number	spin states	$M$
1	$\alpha\alpha$	+1
2	$\alpha\beta$	0
3	$\beta\alpha$	0
4	$\beta\beta$	-1

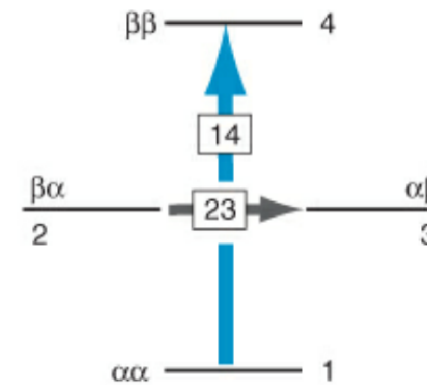


Fig .3.10 2スピン系で許容されない遷移

$\Delta M$ が $\pm 1$ ではないとき、遷移は許容されない。(禁制遷移)

禁制遷移はスペクトルに観測されない。

1 - 4 は  $\Delta M = \pm 2$ 、2 - 3 は  $\Delta M = 0$

1 - 4 を二量子遷移、2 - 3 をゼロ量子遷移という。

( $\Delta M = \pm 1$  は、一量子遷移)

### 3.6.1 多量子遷移

number	$m_1$	$m_2$	spin states	eigenfunction	eigenvalue (energy)
1	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\alpha\alpha$	$\psi_{\alpha,1}\psi_{\alpha,2}$	$+\frac{1}{2}u_{0,1} + \frac{1}{2}u_{0,2} + \frac{1}{4}J_{12}$
2	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\alpha\beta$	$\psi_{\alpha,1}\psi_{\beta,2}$	$+\frac{1}{2}u_{0,1} - \frac{1}{2}u_{0,2} - \frac{1}{4}J_{12}$
3	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\beta\alpha$	$\psi_{\beta,1}\psi_{\alpha,2}$	$-\frac{1}{2}u_{0,1} + \frac{1}{2}u_{0,2} - \frac{1}{4}J_{12}$
4	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\beta\beta$	$\psi_{\beta,1}\psi_{\beta,2}$	$-\frac{1}{2}u_{0,1} - \frac{1}{2}u_{0,2} + \frac{1}{4}J_{12}$

Table 3.2 カップリングする2スピン系における固有関数と関連する固有値

1 → 4 遷移のエネルギーは、 $-V_{0,1} - V_{0,2}$

2 → 3 遷移のエネルギーは、 $-V_{0,1} + V_{0,2}$

どちらもスカラーカップリングの周波数は消える。



## 3.7 3つのスピン

### 3.7.1 ハミルトニアンとエネルギー準位

カップリング3スピンのハミルトニアン

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{three spins}} &= \nu_{0,1} \hat{I}_{1z} + \nu_{0,2} \hat{I}_{2z} + \nu_{0,3} \hat{I}_{3z} \\ &+ \underbrace{J_{12} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}}_{1-2 \text{ coupling}} + \underbrace{J_{13} \hat{I}_{1z} \hat{I}_{3z}}_{1-3 \text{ coupling}} + \underbrace{J_{23} \hat{I}_{2z} \hat{I}_{3z}}_{2-3 \text{ coupling}}. \end{aligned}$$

カップリング項は2スピン間の3つ

波動関数の積、 $\psi_{\alpha,1} \psi_{\alpha,2} \psi_{\alpha,3}$  や  $\psi_{\alpha,1} \psi_{\alpha,2} \psi_{\beta,3}$  などは、8種類。  
(それぞれ固有関数であることの証明は省略)

固有値 (エネルギー) の一般式は以下の通り

$$E_{m_1 m_2 m_3} = m_1 \nu_{0,1} + m_2 \nu_{0,2} + m_3 \nu_{0,3} + m_1 m_2 J_{12} + m_1 m_3 J_{13} + m_2 m_3 J_{23}.$$

### 3.7.1 ハミルトニアンとエネルギー準位

number	spin states	$M$	energy
1	$\alpha\alpha\alpha$	$\frac{3}{2}$	$+\frac{1}{2}v_{0,1} + \frac{1}{2}v_{0,2} + \frac{1}{2}v_{0,3} + \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$
2	$\alpha\beta\alpha$	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}v_{0,1} - \frac{1}{2}v_{0,2} + \frac{1}{2}v_{0,3} - \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
3	$\beta\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}v_{0,1} + \frac{1}{2}v_{0,2} + \frac{1}{2}v_{0,3} - \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$
4	$\beta\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}v_{0,1} - \frac{1}{2}v_{0,2} + \frac{1}{2}v_{0,3} + \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
5	$\alpha\alpha\beta$	$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}v_{0,1} + \frac{1}{2}v_{0,2} - \frac{1}{2}v_{0,3} + \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
6	$\alpha\beta\beta$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}v_{0,1} - \frac{1}{2}v_{0,2} - \frac{1}{2}v_{0,3} - \frac{1}{4}J_{12} - \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$
7	$\beta\alpha\beta$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}v_{0,1} + \frac{1}{2}v_{0,2} - \frac{1}{2}v_{0,3} - \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} - \frac{1}{4}J_{23}$
8	$\beta\beta\beta$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}v_{0,1} - \frac{1}{2}v_{0,2} - \frac{1}{2}v_{0,3} + \frac{1}{4}J_{12} + \frac{1}{4}J_{13} + \frac{1}{4}J_{23}$

Table 3.3 カップリングする3スピン系における固有関数、固有値(エネルギー)および量子数 $M$

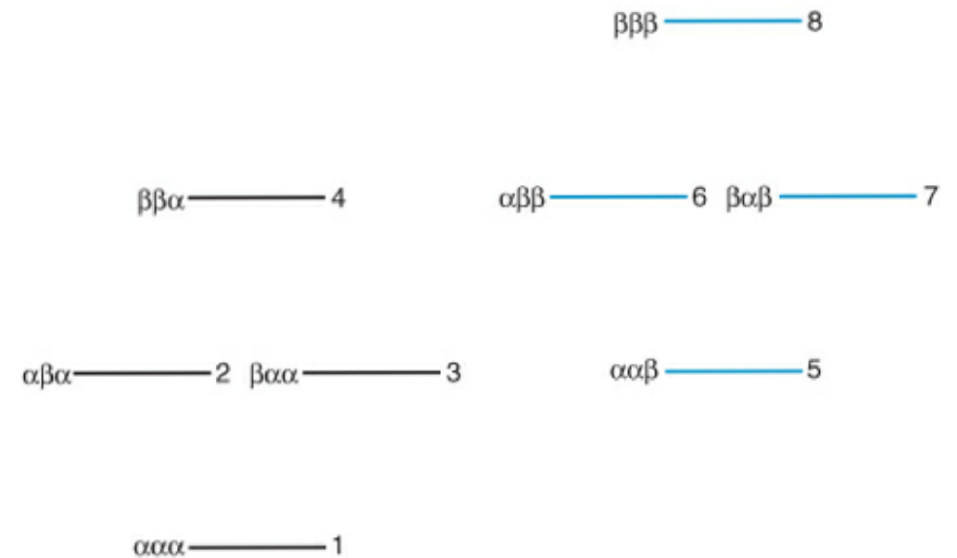


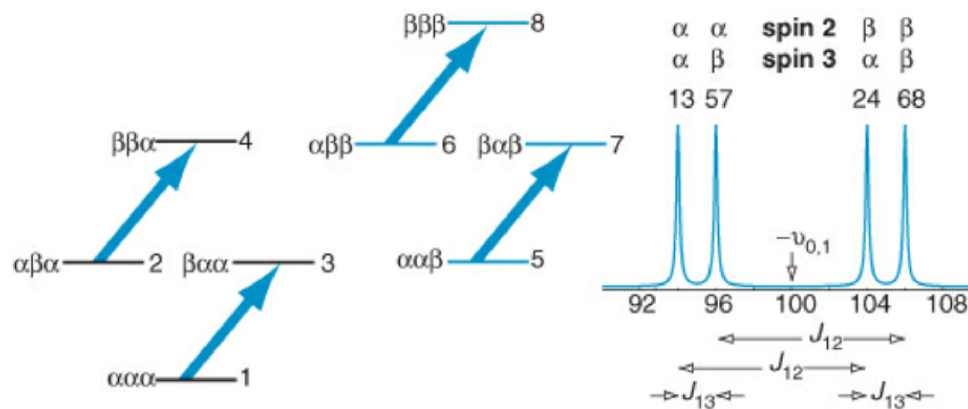
Fig .3.11 同種核3スピン系でのエネルギー準位のイメージ図

スピン3の状態が $\alpha$ なのか $\beta$ なのかで2グループに分けた。  
 = 図3.11の黒い線と青い線。

### 3.7.2 一量子遷移のスペクトル

スピン 1 のみが反転する ( $\Delta M = \pm 1$ ) のは以下の 4 つ。

transition	state of spin two	state of spin three	frequency
1-3	$\alpha$	$\alpha$	$-\nu_{0,1} - \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{13}$
2-4	$\beta$	$\alpha$	$-\nu_{0,1} + \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{13}$
5-7	$\alpha$	$\beta$	$-\nu_{0,1} - \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{13}$
6-8	$\beta$	$\beta$	$-\nu_{0,1} + \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{13}$



スピン 1 のラーモア周波数を中心に  
ダブルットのダブルットを形成する。

passiveスピンの状態により 4 つの線ができる。

スピン 2 が反転する 4 つ、  
スピン 3 が反転する 4 つ、  
あわせて 12 通りの線が観測される。

Fig .3.12 スピン 1 が反転するときの許容遷移とスペクトルイメージ

### 3.7.3 多量子遷移の場合

2量子遷移は6つ。

transition	initial state	final state	frequency
1-4	$\alpha\alpha\alpha$	$\beta\beta\alpha$	$-\nu_{0,1} - \nu_{0,2} - \frac{1}{2}J_{13} - \frac{1}{2}J_{23}$
5-8	$\alpha\alpha\beta$	$\beta\beta\beta$	$-\nu_{0,1} - \nu_{0,2} + \frac{1}{2}J_{13} + \frac{1}{2}J_{23}$
1-7	$\alpha\alpha\alpha$	$\beta\alpha\beta$	$-\nu_{0,1} - \nu_{0,3} - \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{23}$
2-8	$\alpha\beta\alpha$	$\beta\beta\beta$	$-\nu_{0,1} - \nu_{0,3} + \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{23}$
1-6	$\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\beta\beta$	$-\nu_{0,2} - \nu_{0,3} - \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{13}$
3-8	$\beta\alpha\alpha$	$\beta\beta\beta$	$-\nu_{0,2} - \nu_{0,3} + \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{13}$

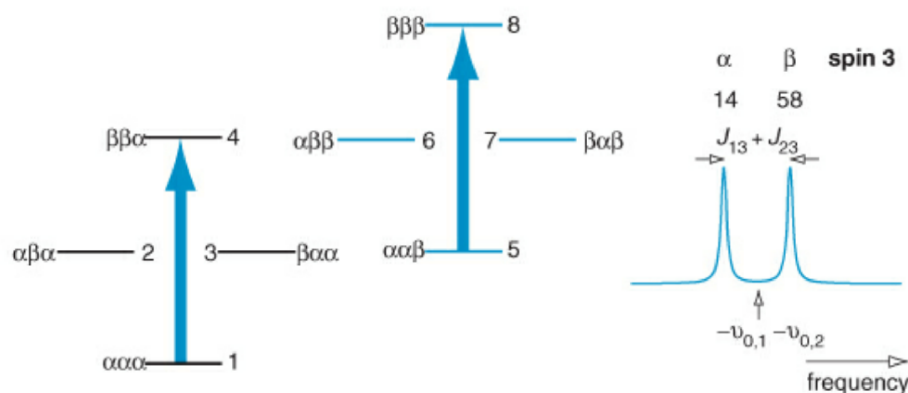


Fig .3.13 スピン1と2が反転する二量子遷移とスペクトルイメージ図

スピン3の状態により3グループに分類  
 スピン1、2がactive、スピン3はpassive

二量子ダブレットとして存在  
 (ただし観測されない)

ダブレットの中心はラーモア周波数の和  
 $(-\nu_{0,1} - \nu_{0,2})$

ダブレットの分裂幅は、  
 passiveスピンとのJの和 ( $J_{13} + J_{23}$ )  
 active間の $J_{12}$ は影響しない。

### 3.7.3 多量子遷移の場合

ゼロ量子遷移も6つ。(例えば2→3と6→7)

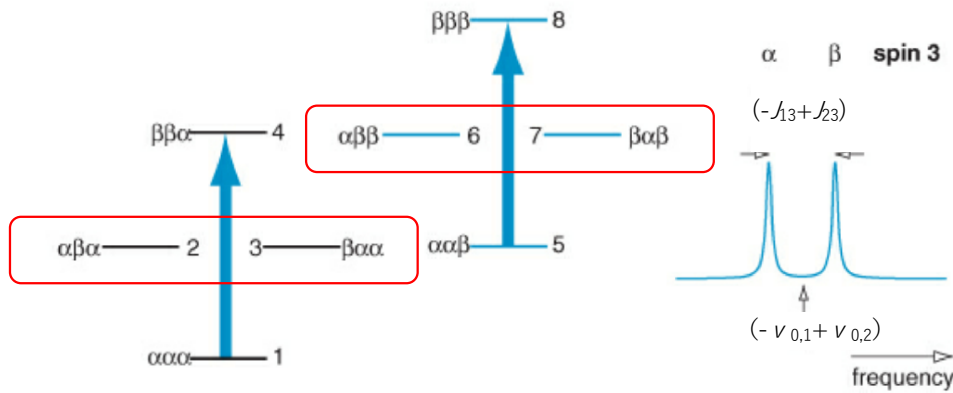


Fig .3.13 スピン1と2が反転する二量子遷移とスペクトルイメージ図

number	spin states	M	energy
1	ααα	3/2	+1/2 ν <sub>0,1</sub> + 1/2 ν <sub>0,2</sub> + 1/2 ν <sub>0,3</sub> + 1/4 J <sub>12</sub> + 1/4 J <sub>13</sub> + 1/4 J <sub>23</sub>
2	αβα	1/2	+1/2 ν <sub>0,1</sub> - 1/2 ν <sub>0,2</sub> + 1/2 ν <sub>0,3</sub> - 1/4 J <sub>12</sub> + 1/4 J <sub>13</sub> - 1/4 J <sub>23</sub>
3	βαα	1/2	-1/2 ν <sub>0,1</sub> + 1/2 ν <sub>0,2</sub> + 1/2 ν <sub>0,3</sub> - 1/4 J <sub>12</sub> - 1/4 J <sub>13</sub> + 1/4 J <sub>23</sub>
4	ββα	-1/2	-1/2 ν <sub>0,1</sub> - 1/2 ν <sub>0,2</sub> + 1/2 ν <sub>0,3</sub> + 1/4 J <sub>12</sub> - 1/4 J <sub>13</sub> - 1/4 J <sub>23</sub>
5	ααβ	1/2	+1/2 ν <sub>0,1</sub> + 1/2 ν <sub>0,2</sub> - 1/2 ν <sub>0,3</sub> + 1/4 J <sub>12</sub> - 1/4 J <sub>13</sub> - 1/4 J <sub>23</sub>
6	αββ	-1/2	+1/2 ν <sub>0,1</sub> - 1/2 ν <sub>0,2</sub> - 1/2 ν <sub>0,3</sub> - 1/4 J <sub>12</sub> - 1/4 J <sub>13</sub> + 1/4 J <sub>23</sub>
7	βαβ	-1/2	-1/2 ν <sub>0,1</sub> + 1/2 ν <sub>0,2</sub> - 1/2 ν <sub>0,3</sub> - 1/4 J <sub>12</sub> + 1/4 J <sub>13</sub> - 1/4 J <sub>23</sub>
8	βββ	-3/2	-1/2 ν <sub>0,1</sub> - 1/2 ν <sub>0,2</sub> - 1/2 ν <sub>0,3</sub> + 1/4 J <sub>12</sub> + 1/4 J <sub>13</sub> + 1/4 J <sub>23</sub>

Table 3.3 カップリングする3スピン系における固有関数、固有値(エネルギー)および量子数M

スピン1、2がactive、スピン3はpassive  
 ただし  
 スピン1が α → β  
 スピン2が β → α

二量子のときと同じくダブレットとして存在  
 (ただし観測されない)

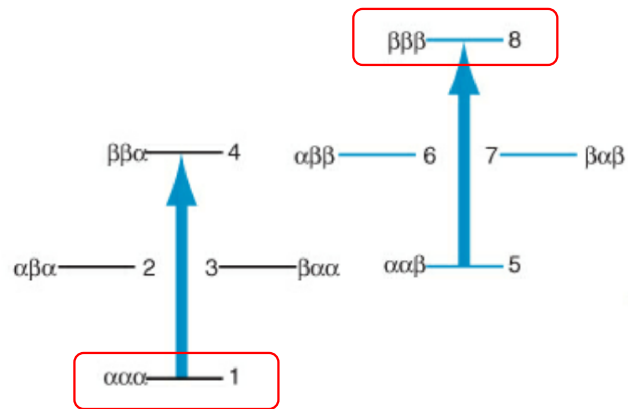
ダブレットの中心はラーモア周波数の差  
 (-ν<sub>0,1</sub> + ν<sub>0,2</sub>)

ダブレットの分裂幅は、  
 passiveスピンとのJの差 ±(-J<sub>13</sub> + J<sub>23</sub>)  
 active間のJ<sub>12</sub>は影響しない。

次のページに続く 37

### 3.7.3 多量子遷移の場合

三量子遷移は1つ。1 → 8



スピン 1、2、3 が反転  
中心はラーモア周波数の和  
( $-V_{0,1} - V_{0,2} - V_{0,3}$ )

スカラーカップリングは影響しない。

Fig .3.13 スピン 1 と 2 が反転する二量子遷移とスペクトルイメージ図

- 一量子は、3つの「ダブレットのダブレット」
- 二量子は、3つの「ダブレット」
- 三量子は、1つの「シングレット」
- 多量子の次数があがるにつれて、スペクトルが単純になっている。

### 3.7.4 複合遷移の場合

すべてのスピンの反転が、 $\Delta M = \pm 1$ のもの。

transition	initial state	final state	frequency
2-7	$\alpha\beta\alpha$	$\beta\alpha\beta$	$-\nu_{0,1} + \nu_{0,2} - \nu_{0,3}$
3-6	$\beta\alpha\alpha$	$\alpha\beta\beta$	$+\nu_{0,1} - \nu_{0,2} - \nu_{0,3}$
4-5	$\beta\beta\alpha$	$\alpha\alpha\beta$	$+\nu_{0,1} + \nu_{0,2} - \nu_{0,3}$

これらも観測はできない。

ただし、二次元スペクトルによって間接的に観測することは可能。

前述の多量子遷移についても同様。

## 3.8 まとめ

「エネルギー準位」の意味および重要性  
ハミルトニアン固有値が「エネルギー準位」  
ハミルトニアンの記述方法および固有値の求め方

「エネルギー準位」と「許容遷移」からスペクトルを予想  
カップリングしているときのスペクトル

「禁制遷移」を含め観測不能な状態が存在していること。  
これらは間接的な手法により（のちの章で解説）、観測可能であること。