



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	二重共鳴NMRスペクトルの計算プログラムについて
Author(s)	福井, 洋之; 相馬, 純吉
Citation	北海道大學工學部研究報告, 72, 103-110
Issue Date	1974-09-14
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41230
Type	departmental bulletin paper
File Information	72_103-110.pdf



二重共鳴 NMR スペクトルの計算 プログラムについて

福井 洋之* 相馬 純吉**

(昭和49年1月10日受理)

Computer Programmes for Calculation of the Nuclear Magnetic Double Resonance Spectra

Hiroyuki FUKUI* Junkichi SOHMA**

(Received January 10, 1974)

Abstract

A theory of nuclear magnetic double resonance was developed in the present paper with the time-dependent Schrödinger equation in a form convenient for digital computation. It was shown that the two signals can arise by transition between the two states.

A computer programme "NMDR" based on the theory was written. The flow chart of this programme is given in Fig. 1 in the text. The programme NMDR is available for double resonance spectra of the all types of spin systems up to six spins having $I=1/2$. This programme was applied to the calculation of the double resonance spectrum of 3-methyl-pyrrole and shown to be of high utility. The observed and calculated spectra of the N-H proton of 3-methyl-pyrrole are given in Fig. 2, in which the ^{14}N nucleus and methyl protons were decoupled and the 5th proton was perturbed. The theoretical spectrum (b) is in good agreement with the observed spectrum (a).

1. 緒 言

二重共鳴 NMR スペクトルは通常の一重共鳴の NMR スペクトル (以下、一重共鳴 NMR スペクトル: nuclear magnetic single-resonance spectrum: とよぶ) と比較して次の三つの効果を生じる^{1)~3)}。すなわち, (1) 照射ラジオ波磁場 H_2 による時間を含む摂動効果, (2) H_2 によるスピン系の各エネルギー準位における占拠数 (population) の変化, (3) H_2 による各エネルギー準位の平均寿命 (mean lifetime) の変化である。(1) は, H_2 による時間を含む摂動項が加わることによって, エネルギー準位間の混成 (mixing) が起こり, 一重共鳴では現われなかった禁制遷移が現われたり, 周波数, 強度の変化が起こったりする効果である。 H_2 が十分強い場合には核スピンのデカップリング (decoupling) が起こる。(2) は, H_2 の存在によって, 定常状態における各エネルギー準位の占拠数が Boltzmann 分布からはずれ, その結果, 共鳴線の強度が変化する効果である。いわゆる Overhauser 効果である。(3) は H_2 によってスピン系の各エネルギー準位の

* 北見工業大学 工業化学科

** 合成化学工学科

* Department of Chemical Engineering, Kitami Institute of Technology, 165 Koencho, Kitami 090.

** Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060.

平均寿命が変化し、その結果、吸収線の線幅が広がったり (broadening), 尖鋭化 (narrowing) したりする効果である。この効果は、 $\mathbf{H}_2$ が加わったために、密度行列の運動方程式における緩和項が変化することによる^{1),3)}。すなわち、座標系を実験室系から回転系に変換するユニタリ変換に対して、密度行列の緩和項は不変 (invariant) ではないからである。

二重共鳴の実験においては、上に述べた三つの効果が組合さっておこるわけであるが、しかし、現在のところこれらの効果がすべて組合さっておこった場合に、完全な理論スペクトルを与えるような理論はまだ存在していない。上述の三つの効果を同時に考慮した理論を考えることは極めて難しく、Bloch や Baldeschwieler 等によってスピン 1/2 の単一核の場合^{1),3)} と弱く結合した 2 スピン系 (AX 系) の場合^{1),4)} について解かれているに過ぎない。最近、第二量子化の手法によって電磁場を量子化して、二重共鳴の一般理論を組立てようとする試み⁵⁾ がなされているのは注目に値する。しかし、現在のところ単一スピンの場合しか解かれていない。そこで通常の理論では、上述の三つの効果を同時に考慮することは諦めて、エネルギー準位間の混成 ((1) の効果) か、各エネルギー準位における占拠数の変化 ((2) の効果) かのどちらか一つに着目する。すなわち、INDOR (internuclear double resonance) スペクトルの解釈では占拠数の変化のみが考慮され⁶⁾、それ以外の場合ではエネルギー準位の混成のみが考慮されるのである⁷⁾。本論文ではエネルギー準位の混成のみを考慮した二重共鳴 NMR スペクトルの計算プログラムについて述べる。

2. 理 論

二重共鳴の実験では、静磁場: $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}$, 弱い観測用ラジオ波磁場: $\mathbf{H}_1 = H_1 \cos \omega_1 t \mathbf{i} - H_1 \sin \omega_1 t \mathbf{j}$, 強い照射用ラジオ波磁場: $\mathbf{H}_2 = H_2 \cos \omega_2 t \mathbf{i} - H_2 \sin \omega_2 t \mathbf{j}$ の三つの磁場がスピン系に加わっているから、スピン系のハミルトニアン $\hbar \mathcal{H}(t)$ は周波数単位で次式のように書ける²⁾。

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) + \mathcal{H}_2(t) \quad (1)$$

ここで

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_i v_{0i} I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j) \\ \mathcal{H}_1(t) &= \frac{1}{2} \sum_i v_{1i} [I_+(i) e^{i\omega_1 t} + I_-(i) e^{-i\omega_1 t}] \\ \mathcal{H}_2(t) &= \frac{1}{2} \sum_i v_{2i} [I_+(i) e^{i\omega_2 t} + I_-(i) e^{-i\omega_2 t}] \\ v_{0i} &= -\gamma_i H_0 / 2\pi \\ v_{1i} &= -\gamma_i H_1 / 2\pi \\ v_{2i} &= -\gamma_i H_2 / 2\pi \end{aligned}$$

である。 γ_i は核スピン i の磁気回転比で化学シフトもその中に含めることにする。 J_{ij} は核スピン i と j の間のスピン結合定数であり、周波数 (Hz) で表わされるものとする。(1) 式のハミルトニアンにおいて緩和機構を与える無秩序な摂動ハミルトニアンは考えないことにする。実験室系における Schrödinger 方程式は、

$$i(\partial \bar{\psi} / \partial t) = 2\pi \mathcal{H}(t) \bar{\psi} \quad (2)$$

である。照射ラジオ波磁場の強度 H_2 は観測ラジオ波磁場の強度 H_1 よりも大きいから、照射ラジオ波磁場と同じように回転する座標系に移すことによって、 H_2 によるハミルトニアンの時間依存性を除くことにする。実験室系から回転座標系への変換はユニタリ演算子

$$U = \exp(i\omega_2 F_Z t) \quad (3)$$

を用いて行うことができる。ここで

$$F_Z = \sum_i I_z(i) \quad (4)$$

である。

$$\bar{\psi} = U\psi_R \quad (5)$$

と置いて、(15) 式を (2) 式に代入して、左から U^{-1} をかけると

$$i(\partial\bar{\psi}_R/\partial t) = 2\pi[U^{-1}\mathcal{H}U + (\omega_2/2\pi)F_Z]\bar{\psi}_R \quad (6)$$

となる。角運動量演算子の交換関係から

$$\left. \begin{aligned} e^{-i\omega_2 I_z t} I_z e^{i\omega_2 I_z t} &= I_z \\ e^{-i\omega_2 I_z t} I_+ e^{i\omega_2 I_z t} &= I_+ e^{-i\omega_2 t} \\ e^{-i\omega_2 I_z t} I_- e^{i\omega_2 I_z t} &= I_- e^{i\omega_2 t} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

の関係が成立するから (6) 式を

$$i(\partial\bar{\psi}_R/\partial t) = 2\pi\mathcal{H}_R(t)\bar{\psi}_R \quad (8)$$

と書くことにすれば、

$$\mathcal{H}_R(t) = \mathcal{H}_R^0 + \mathcal{H}'_R(t) \quad (9)$$

$$\mathcal{H}_R^0 = \sum_i A_i I_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}(i) \cdot \mathbf{I}(j) + \sum_i v_{2i} I_x(i) \quad (10)$$

$$\mathcal{H}'_R(t) = \frac{1}{2} \sum_i v_{1i} [I_+(i) e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + I_-(i) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}] \quad (11)$$

$$A_i = v_{0i} + (\omega_2/2\pi) \quad (12)$$

となる。時間を含むハミルトニアン $h\mathcal{H}'_R(t)$ は、 H_1 が小さいので $h\mathcal{H}_R^0$ に比較して十分小さい。それ故、(8) 式は一次摂動論によって解くことができる。無摂動ハミルトニアン $h\mathcal{H}_R^0$ の定常状態は、時間を含まない Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}_R^0 \psi_{Rm} = E_{Rm} \psi_{Rm} \quad (13)$$

を解いて得られる。ここで E_{Rm} は周波数単位で表わした系のエネルギーである。

時間を含む摂動論⁸⁾によれば、単位時間当りの二つの状態、 ψ_{Rm} と ψ_{Rk} の間の遷移確率 W_{mk} は

$$W_{mk} = \frac{4\pi^2}{t} \left| \int_0^t \langle m | \mathcal{H}'_R(t') | k \rangle e^{2\pi i(E_{Rm} - E_{Rk})t'} dt' \right|^2 \quad (14)$$

で与えられる。ここで W_{mk} を計算するために新しい変数、

$$D_{\pm mk} = \left(m \left| \frac{1}{2} \sum_i v_{1i} I_{\pm}(i) \right| k \right) \quad (15)$$

$$\omega_{\pm} = \pm(\omega_1 - \omega_2) + 2\pi(E_{Rm} - E_{Rk}) \quad (16)$$

を定義する。 W_{mk} は、 D_{+mk} と D_{-mk} が共に実数であることを用いて

$$\begin{aligned} W_{mk} = \frac{4\pi^2}{t} & \left[D_{+mk}^2 \frac{4 \sin^2(\omega_+ t/2)}{\omega_+^2} + D_{-mk}^2 \frac{4 \sin^2(\omega_- t/2)}{\omega_-^2} \right. \\ & \left. + \frac{2D_{+mk}D_{-mk}}{\omega_+ \omega_-} (1 + \cos(\omega_+ - \omega_-)t - \cos \omega_+ t - \cos \omega_- t) \right] \end{aligned} \quad (17)$$

となる。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha)$$

の関係を用いれば, (17) 式は t が大きいとき第3項目が無視できて,

$$W_{mk} = (2\pi)^3 [D_{+mk}^2 \delta(\omega_+) + D_{-mk}^2 \delta(\omega_-)] \quad (18)$$

となる。(18) 式では, $\delta(ax) = \delta(x)/a$ の関係を用いた。(18) 式は, $\omega_+ = 0$ と $\omega_- = 0$ を満たす ϕ_{Rm} と ϕ_{Rk} の間で δ 函数的な遷移がおこることを示している。この結果は (1) 式において, 緩和機構を与える無秩序な摂動ハミルトニアンを無視したことによる。実際には, δ 関数を緩和機構によってきまる適当な線形函数 (line shape function) によって置きかえなければならない。 ω_0 を中心とする規格化された線形函数を $g(\omega - \omega_0)$ と書くことにすれば, (18) 式は,

$$W_{mk} = W_{mk}^{(1)} + W_{mk}^{(2)} \quad (19)$$

$$W_{mk}^{(1)} = (2\pi)^3 D_{+mk}^2 g(\omega_1 - [\omega_2 + 2\pi(E_{Rk} - E_{Rm})]) \quad (20)$$

$$W_{mk}^{(2)} = (2\pi)^3 D_{-mk}^2 g(\omega_1 - [\omega_2 + 2\pi(E_{Rm} - E_{Rk})]) \quad (21)$$

となる。(19)~(21) 式は ϕ_{Rm} と ϕ_{Rk} の間の遷移に対応して,

$$\omega_1 = \omega_2 \pm 2\pi(E_{Rk} - E_{Rm}) \quad (22)$$

に2本の共鳴線が生ずることを示している。次に共鳴線の強度を計算する。実験室系において観測される共鳴線の強度は, 回転系における単位時間当りの遷移エネルギーを光量子のエネルギーで割ったものに比例すると仮定する⁹⁾。共鳴線の強度 I_{mk} は

$$I_{mk} = \frac{dE/dt}{h(\omega_1 - \omega_2)/2\pi} = I_{mk}^{(1)} + I_{mk}^{(2)} \quad (23)$$

$$I_{mk}^{(1)} = \frac{h(E_{Rm} - E_{Rk}) W_{mk}^{(1)} (N_k - N_m)}{h(E_{Rk} - E_{Rm})} = W_{mk}^{(1)} (N_m - N_k) \quad (24)$$

$$I_{mk}^{(2)} = \frac{h(E_{Rm} - E_{Rk}) W_{mk}^{(2)} (N_k - N_m)}{h(E_{Rm} - E_{Rk})} = W_{mk}^{(2)} (N_k - N_m) \quad (25)$$

となる。ここで N_k と N_m はそれぞれ状態 ϕ_{Rk} と ϕ_{Rm} にあるスピンの数 (占拠数) であり, $W_{mk}^{(1)} (N_k - N_m)$ は $W_{mk}^{(1)}$ による状態 ϕ_{Rk} から状態 ϕ_{Rm} への正味の遷移確率, $h(E_{Rm} - E_{Rk}) W_{mk}^{(1)} (N_k - N_m)$ はそれに伴う単位時間当りの遷移エネルギー, 分母の $h(E_{Rk} - E_{Rm})$ は $h(\omega_1 - \omega_2)/2\pi$ に等しい。(25) 式についても同様である。(24) 式と (25) 式の $(N_k - N_m)$ の項の符号は逆であるから, $W_{mk}^{(1)}$ によるシグナルの位相は, $W_{mk}^{(2)}$ によるシグナルのそれと逆である。また, その強度比は, (20) と (21) 式より D_{+mk}^2 と D_{-mk}^2 の比に等しいことがわかる。シグナルの正負 (吸収か放出か) は状態 ϕ_{Rk} と ϕ_{Rm} におけるスピンの占拠数の差で決まることがわかる。占拠数は一般にエネルギーの低い準位程大きいから, $E_{Rm} > E_{Rk}$ ならば $N_k > N_m$ となる。本論文では, 静磁場の方向をZ方向にとっているから, 磁気回転比 γ を正として, $\langle m|F_Z|m\rangle < \langle k|F_Z|k\rangle$ ならば, $E_{Rm} > E_{Rk}$ であり, $N_k - N_m > 0$ である。このとき明らかに $D_{-mk}^2 > D_{+mk}^2$ であり, $|I_{mk}^{(1)}| < |I_{mk}^{(2)}|$ で, $I_{mk}^{(1)} < 0$, $I_{mk}^{(2)} > 0$ の符号をもつ。このとき, (24), (25) 式は

$$I_{mk}^{(1)} = -(2\pi)^3 D_{+mk}^2 g(\omega_1 - [\omega_2 + 2\pi(E_{Rk} - E_{Rm})]) (N_k - N_m) \quad (26)$$

$$I_{mk}^{(2)} = (2\pi)^3 D_{-mk}^2 g(\omega_1 - [\omega_2 - 2\pi(E_{Rk} - E_{Rm})]) (N_k - N_m) \quad (27)$$

となる。なお, $\langle m|F_Z|m\rangle > \langle k|F_Z|k\rangle$ ならば, $I_{mk}^{(1)}$ と $I_{mk}^{(2)}$ のシグナルの正負及び大小は逆転する。

3. プログラム

前節で, 緩和を無視した二重共鳴の理論によって, 共鳴線の周波数は (22) 式, その強度は (26), (27) 式で与えられることを述べた。したがって, 二重共鳴の理論スペクトルを計算するためには, ハミルトニアン $\mathcal{H}_R^0$ を対角化して, その固有値と固有函数を求めればよい。二重共鳴の

ハミルトニアンが一重共鳴のそれと異なるのは、(10) 式の第 3 項が付け加わっただけであるから、ハミルトニアン行列を計算する場合に、第 1 項と第 2 項からの寄与に関しては一重共鳴の計算プログラム¹⁰⁾ がそのまま使用できる。二重共鳴において、通常計算を必要とするのは、同種核 (通常プロトン) からなる系の場合である。 $\mathcal{H}_R^0$ の式の中で v_{2i} の大きさの違いは、同種核間では化学シフトの差だけによるから、プロトンの場合で 10^{-5} 程度の違いがあるだけである。したがって、 $\mathcal{H}_R^0$ の第 3 項の v_{2i} は等しく v_2 と置いて和の外に出すことができる。演算子 $\sum_i I_x(i)$ ((4) 式にちなんで F_x と定義する) の計算は、一重共鳴の計算プログラムで相対強度の計算に関連して行われているから、その部分のプログラムがそのまま使用できる。プログラム作製においてもっとも難しい部分はハミルトニアン行列の計算であるが、二重共鳴のハミルトニアン行列の計算においては、積スピン函数を基底函数に選ぶ限り、一重共鳴のスペクトル解析に使われた計算以上のものは何ら必要としない。

一重共鳴の場合には、演算子 F_Z はハミルトニアンと交換可能 (commutable) であり、 F_Z の値によってハミルトニアン行列は小行列に因子分解 (factorise) される。しかし、二重共鳴においては、 F_Z と $\mathcal{H}_R^0$ は交換しないので、ハミルトニアン行列を F_Z の値によって因子分解することはできない。スピン量子数を $1/2$ として、スピン数が n のとき、固有値と固有函数を計算するためには、 $2^n \times 2^n$ のハミルトニアン行列を対角化しなければならない。この対角化はサブプログラム “HDIAG”¹⁰⁾ で行われる。積スピン函数表示でのハミルトニアン行列を H 、 H を対角化する直行列を U 、対角化されたエネルギー行列を A とすれば、

$$U^T H U = A \quad (28)$$

と表わされる。ここで添字 T は対称行列を意味する。

共鳴線の周波数および相対強度は、行列 A および U を用いて、

$$\omega_{mk}/2\pi = \omega_2/2\pi \pm (A_{kk} - A_{mm}) \quad (29)$$

$$I_{\pm k}^{\pm} = \mp |(m|F_{\pm}|k)|^2 = \mp |(U^T F_{\pm} U)_{mk}|^2 \quad (30)$$

$$\text{ただし} \quad (U^T F_Z U)_{mm} - (U^T F_Z U)_{kk} < 0 \quad (31)$$

で計算される。(30) 式で $F_{\pm}$ は、 $\sum_i I_{\pm}(i)$ の演算子またはそれらの演算子を積スピン函数表示で計算したときの行列に等しい。(31) 式の F_Z も同様に演算子 F_Z の積スピン函数表示での行列である。なお、(30) 式ではかなり粗い近似であるが、あらゆる m と k の組合せに対して占拠数差 $(N_k - N_m)$ をすべて等しいと置いた。(31) 式の条件は煩わしいので、

$$K_{mk} = \frac{(F'_Z)_{mm} - (F'_Z)_{kk}}{|(F'_Z)_{mm} - (F'_Z)_{kk}|}, \quad F'_Z = U^T F_Z U \quad (32)$$

によって K_{mk} を定義して、(29)、(30) 式を

$$\omega_{mk}/2\pi = \omega_2/2\pi + A_{kk} - A_{mm} \quad (33)$$

$$I_{mk} = K_{mk} |(U^T F_+ U)_{mk}|^2, \quad m \neq k \quad (34)$$

のように表わすことにする。(33) 式で与えられる共鳴線のうち、Forsén 等の二重共鳴のプログラム¹¹⁾ では正のシグナルしか考慮していない。共鳴線の数、(33) 式に従えば、最大 $2^n \times (2^n - 1)$ 本である。しかし、多くの場合、負のシグナルの強度は極めて小さい¹²⁾。

高分解能 NMR の線幅は多くの場合、緩和時間よりも静磁場の不均一性で決まっている。このとき、一重共鳴のスペクトルでは、すべての共鳴線は等しい線幅をもつ。しかし、二重共鳴では、個々の共鳴線の線幅は異なり、線形が対称になるという保障さえもない¹²⁾。この静磁場の不

均一性から生ずる二重共鳴の線形を厳密に計算することは極めて難しく、AX 系についてのみ計算されているに過ぎない¹²⁾。Whiffen 等のプログラム¹³⁾では、線幅は遷移に伴う F_Z の変化量の大きさに比例していると仮定している。すなわち、 $m \rightarrow k$ の遷移による共鳴線の相対的な線幅は $|F'_{Zmm} - F'_{Zkk}|$ で与えられるとしている。しかし、線幅が単純に F_Z の変化量の大きさに比例しているかどうかは確かではない。そこで著者のプログラムでは、すべての線幅を等しく置いている。そのような近似を行っても、実験結果を十分よく再現できることがわかったからである。

著者が作製した二重共鳴の FORTRAN プログラム “NMDR” のフローチャートを Fig. 1 に示す。本プログラムによって、スピン量子数 1/2, 6 スピン系までの任意の系の二重共鳴スペクトルが計算できる。線幅はすべての共鳴線に対して一様とし、ガウス型関数とローレンツ型関数のいずれかを線形関数として指定することができる。フローチャートの中で A の記号は線幅を意味するものとする。

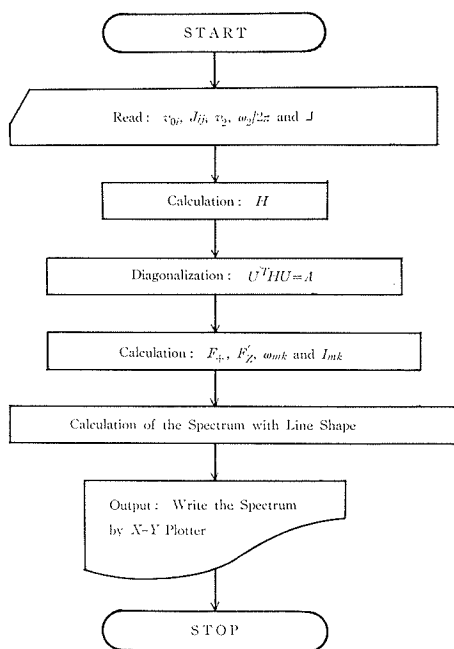


Fig. 1. Flow chart of the programme NMDR.

4. 計算例 3-メチルピロール

本プログラムによって計算した一つの例として、3-メチルピロールの二重共鳴スペクトルを示す。

スペクトルは JEOL C-60HL (60 MHz) を用いて、 $(24 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ の温度で測定された。測定はすべて周波数掃引、インターナルロックで行われた。試料は Lancaster 等の方法¹⁴⁾で合成し、279 mg/0.5 ml の濃度で重アセトンに溶解して用いた。内部標準及びロックシグナルとして TMS を用いた。

3-メチルピロールの N-H プロトン (1H プロトン) は、 ^{14}N 核が四重極緩和のために短い緩和時間をもつこと、および ^{14}N 核と N-H プロトンの間に大きなスピン結合があることのために極めて線幅の大きなシグナルとなる¹⁵⁾。したがって、N-H プロトンのシグナルはほとんど現われない。また、同じ理由によって、窒素原子に近い 2H, 5H のシグナルの線幅も幾分大きくなる。これらの ^{14}N 核の影響は、 ^{14}N 核の共鳴周波数をもった強いラジオ波磁場によって、プロトンと ^{14}N 核の間のスピン結合を断ち切ることで (デカップリング, decoupling) により取除くことができた¹⁶⁾。3-メチルピロールはメチル基のプロトンが環プロトンとスピン結合した 7-スピン系であり、かなり複雑なスペクトルを与える¹⁷⁾。そこでスペクトルを簡単化するために、 ^{14}N 核に加えてメチル基をデカップルして 4 スピン系にしてから二重共鳴 (厳密には四重共鳴) の実験を行った。Fig. 2 (a) は、5H の化学シフト (TMS から 393.05 Hz) から 1.05 Hz 高磁場側 (392.0 Hz を 0.2 m gauss ($\nu_2 = 0.85$ Hz) のラジオ波磁場で照射しながら N-H プロトン (化学シフトは 542.34 Hz) を観測したものである。同図の (b), (c), (d), (e) はスピン結合定数 J_{12} と J_{14} の 2, 4, 5 H 間のスピン結合定数 (正と仮定する) に対する相対符号を変えて計算した理論スペクトルである。(b) が (a) の実測スペクトルによく合っているから、 J_{12} と J_{14} の符号は正である。

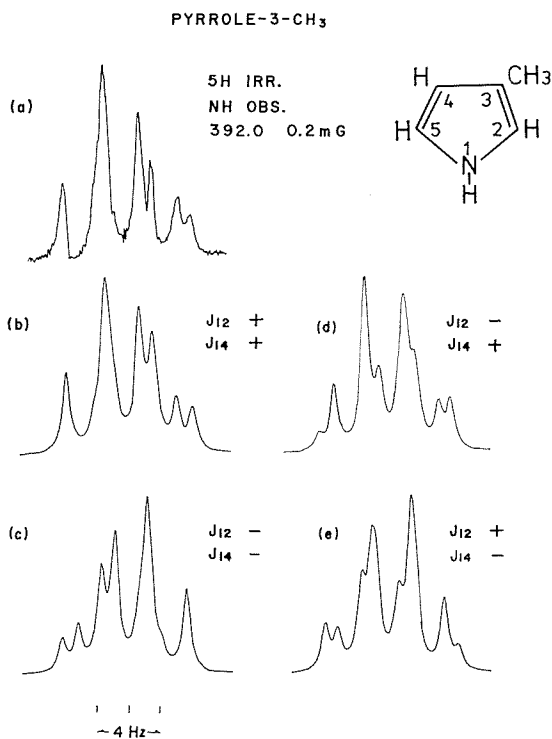


Fig 2. 3-methyl-pyrrole spectra of the N-H proton in which the ^{14}N nucleus and methyl protons were decoupled and the 5 proton was perturbed. The observed spectrum is (a). The frequency ($\omega_2/2\pi$) and the power (ν_2) of the rf field perturbing the 5 proton were 392.0 Hz and 0.85 Hz (0.2 mG), respectively. Calculated spectra are given as (b), (c), (d) and (e) for the four different combinations for the signs of J_{12} and J_{14} relative to the coupling constants among the 2, 4 and 5 protons (assumed to be +).

謝 辞

本研究の数値計算は東大および北大の大型計算機センターで行われた。北大工学部の小沢保知教授と成田正邦助教授には FACOM 270-20/30 付属の X-Y プロッターを使用させていただいた。

参 考 文 献

- 1) F. Bloch: Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
- 2) J. D. Baldeschwieler and E. W. Randall: Chem. Rev., **63**, 81 (1963).
- 3) J. D. Baldeschwieler: J. Chem. Phys., **40**, 459 (1964).
- 4) M. Barfield and J. D. Baldeschwieler: J. Chem. Phys., **41**, 2633 (1964).
- 5) P. Bucci, M. Martinelli and S. Santucci: J. Chem. Phys., **53**, 4524 (1970).
- 6) P. Kaiser: J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963).
- 7) 例えば, (a) W. A. Anderson and R. Freeman: J. Chem. Phys., **37**, 85 (1962). (b) R. Freeman and W. A. Anderson: J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962).
- 8) L. I. Schiff: Quantum Mechanics, 3rd rd., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1968, p. 285.
- 9) J. D. Baldeschwieler and E. W. Randall: 文献2)の p. 83.

- 10) 福井洋之, 相馬純吉: 北大工学部研究報告, **63**, 135 (1972).
- 11) S. Forsén and T. Alm: J. Mol. Spectroscopy, **17**, 13 (1965).
- 12) R. Freeman and W. A. Anderson: 文献 7)(b) の Sec. 2, 3.
- 13) G. Govil and D. H. Whiffen: Mol. Phys., **12**, 449 (1967).
- 14) R. E. Lancaster, Jr. and C. A. Van der Werf: J. Org. Chem., **23**, 1208 (1958).
- 15) J. A. Pople: Mol. Phys., **1**, 168 (1958).
- 16) 下川繁三: 北大工学部研究報告, **40**, 163 (1966).
- 17) H. Fukui, S. Shimokawa, J. Sohma, T. Iwadare and N. Esumi: J. Mol. Spectroscopy, **39**, 521 (1971).