

NMR の基礎：原理と実験

Y. Kondo

2018 年 6 月 27 日

0.1 Introduction

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) は、医療分野における MRI (Magnetic Resonance Imaging) の基礎技術であり、また創薬における精密な化学分析にも使われている。しかしながら、NMR の原理を理解した上で、MRI 装置から出力された患者の断層写真を読む医師や、精密化学分析用の NMR 装置から出力されたスペクトルを読む化学者は少ないのではないだろうか？原理を理解していない者の判断は信頼できるのだろうか？そこで、筆者は一人に一台の NMR 装置を割り当てて「学生実験」を行うことができる装置の開発を行ってきた。原理を理解するためには、机上だけでなく、実際に手を動かして実験を行うことが有用であると考えからである。幸い、THAMWAY 社と協力して、大学のいわゆる「学生実験」で使用することが可能な「安価で小型」な NMR 装置を開発することができた [1, 2]。

本稿では、その小型 NMR 装置を使って、最も基本的な NMR 実験である T_1, T_2 測定を行う方法について詳述する。将来的には量子アルゴリズム [3] の実験を行うことができるようにソフトとハード両面で様々な改良を行なっていく予定である。

目次

0.1	Introduction	2
第 1 章	オシロスコープの使い方	5
1.1	発信機	5
1.2	オシロスコープ	6
第 2 章	NMR の原理	7
2.1	磁化	7
2.2	歳差運動	8
2.3	回転磁場	9
2.4	ブロッホ方程式	11
2.5	磁場の不均一性のための信号の減少	11
2.6	スピンエコー	12
第 3 章	NMR 測定原理	15
3.1	NMR 装置の概略	15
3.2	自由誘導減衰信号検出	16
3.3	横緩和時間 (T_2) の測定	18
3.4	縦緩和時間 (T_1) の測定	18
第 4 章	NMR 実験	21
4.1	装置	21
4.2	ソフトの立ち上げ	22
4.3	試料	24
4.4	FID 信号	24
4.5	T_2 測定	25
4.6	T_1 測定	27
第 5 章	地球磁場による核磁気共鳴	29
5.1	測定原理	29
5.2	実際の装置と測定例	29
5.3	信号強度の推定	30
参考文献		35

第 1 章

オシロスコープの使い方

物理実験を行う際に、時間変動する電圧を測定するためにオシロスコープを使用することが多々ある。また、基準となる信号を発生する発信機を用いることも多い。ここでは、オシロスコープと発信機の基本的な使い方を

- オシロスコープ : TBS 1052B-EDU (Tektronix)
- 発信機 : FG-274 (TEXIO)

を用いて学ぶ。

1.1 発信機

発信機は時間変動する電圧を発生する装置である。以下のような前面パネルから出力される信号を制御する。



図 1.1 発信器の前面パネル。

- 波形 :
中央の「WAVE」ボタンを押すと、正弦波、方形波、三角波の順番に波形を選ぶことができる。
- 振幅 : 信号の強さ
中央の AMPL つまみを回すことによって調整する。本実験では、「SHIFT」と「8(青字の -20 dB)」を同時に押すことによって、出力の小さなモードに設定して使用する。

- 周波数

周波数はテンキーを用いて数字を入力した後、灰色の「MHz」、「kHz」、「Hz」のいずれかのボタンを押して設定する。例えば、10 kHz ならば、「10」と入力した後に灰色の「kHz」ボタンを押す。

その他の機能は使用しないので、説明は省略する。ただし、丁寧に扱えば壊れるものではないので、是非いろいろなボタンを操作してどのように応答するかを試すこと。

1.2 オシロスコープ

オシロスコープは時間変動する電圧をグラフ化する装置である。オシロスコープを使う際には、測定対象となる電圧の大きさと時間スケールの程度を常に把握しておく必要がある。

1.2.1 オシロスコープの動作確認

発信機の MAIN 出力とオシロスコープのチャンネル 1 を BNC ケーブルで接続する*1
オシロスコープの操作法、各つまみの説明。

- オシロスコープの動作確認

発信機の周波数を 1 kHz に設定して

*1 BNC ケーブルを外す時には、少し押し込んで左向きに 90 度回すと外すことができる。取り付ける時には少し押し込んで右に 90 度回転すると接続することができる。

第 2 章

NMR の原理

ここでは孤立したスピンを持った原子の核磁気共鳴 (NMR) の原理を議論する。いわゆるベクトル・モデルによる NMR の直感的な理解を試みよう。NMR の原理についての詳細については Levitt の教科書 [4] を参考にすること。また、NMR 量子コンピュータに関する点については、以下の本の第 1 章 [3] を参照のこと。

2.1 磁化

静磁場 \vec{H}_0 (磁束密度 \vec{B}_0 に対応) 内に置かれた試料には巨視的な磁化 $\vec{M}_0 \parallel \vec{H}_0$ が生じる*1。通常、磁場の方向を z' 軸に取って考える。またここでは線形な応答を示す等方的な物質を考える。従って、定義より $\vec{H}_0 = (0, 0, H_0)$ となる。 x' - と y' -軸は任意に空間に固定する。このような座標系を実験室系と呼ぶ。

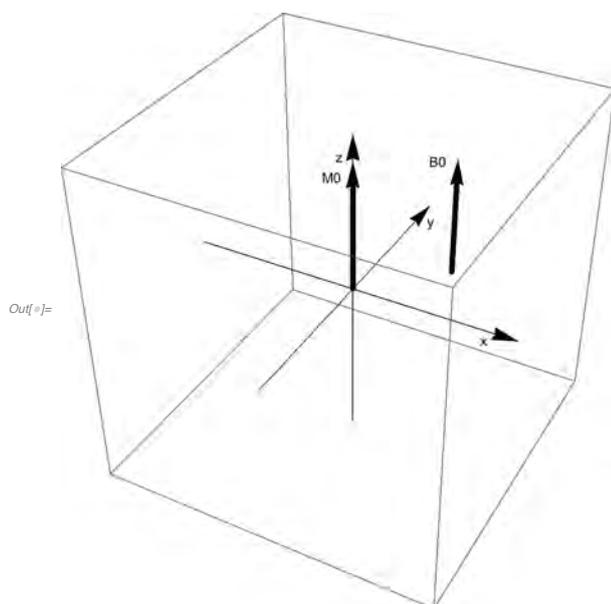


図 2.1 静磁場 \vec{H}_0 と誘起された磁化 \vec{M}_0

磁束密度 \vec{B} に対応した磁場 \vec{H} という表現を本来すべきであるが、簡略して磁場 \vec{B} と

*1 ここでは磁化の発生する機構は議論しない。

呼ぶことがあるので注意すること。

2.2 歳差運動

\vec{B}_0 中の \vec{M} のダイナミクスは

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0, \quad (2.1)$$

によって決まる。ここで、 γ は磁気回転比と呼ばれる物質に固有な量である。以後、図を描くためにここでは、 $\gamma > 0$ と仮定しよう。もしも、 \vec{M} が何らかの方法で \vec{B}_0 の向きから外れたならば、 \vec{M} は式 2.1 に従って z' 軸の回りに歳差（回転）運動を始める*2。回転角速度 $\omega_0 = \gamma B_0$ となりラーモア周波数と呼ばれる*3。水素（プロトン）と炭素（質量数 13 の炭素の原子核、自然存在比は約 1%）のラーモア周波数はそれぞれ 42.59 MHz/T、10.71 MHz/T である*4。NMR では、有機化合物を調べることが多いので、これらの核種の NMR を行うことが多い。 z' 軸の回りにラーモア周波数の角速度で回転する座標軸（回転座標系）を基準に観測すれば、この磁化 \vec{M} は静止しているように見える。従って、回転座標系において \vec{M} に作用している実効的な磁場はゼロと考えることができる。回転座標系の z 軸は z' 軸（静磁場の向き）と同じであり、 x, y 軸は磁化の回転に伴い回転する。

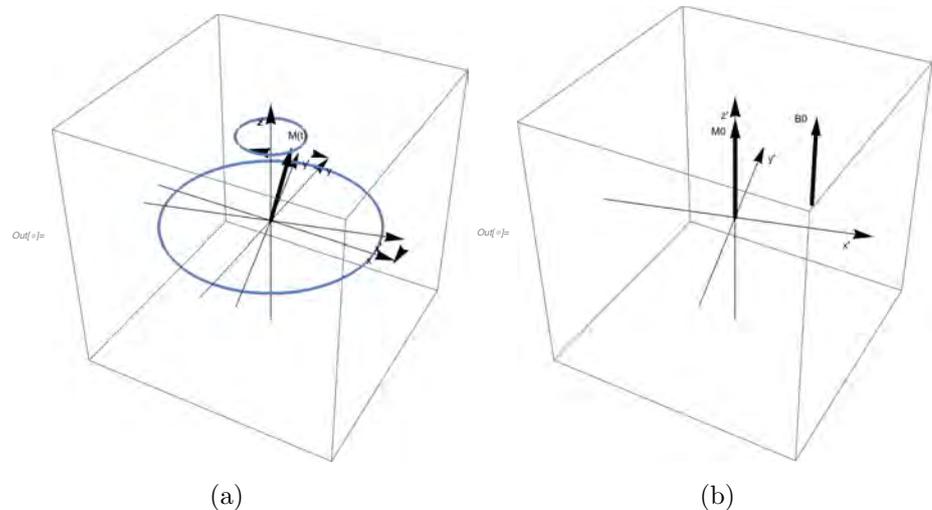


図 2.2 回転座標系。(a) 実験室系から見た場合。回転座標系と磁化 \vec{M} はラーモア周波数 $\omega_0 = \gamma B_0$ で時計回りに回転している。(b) 回転座標系から見た場合。磁化 \vec{M} は静止しており、実効的な磁場はゼロと考えることができる。

一般に角速度 ω で時計回りに回転する座標系において磁化 \vec{M} は $\omega_0 - \omega$ で回転し、実効的な磁場に対応した磁束密度は $(0, 0, B_0 - \omega/\gamma)$ となる。

ここで、簡単な場合 ($\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$) について式 (2.1) を解こう。ベクトル方程式を

*2 重力下のコマの運動とよく似ている。コマの運動は解析力学の講義で議論するだろう。

*3 ラーモア周波数はしばしば回転の向きを含めて、 $-\gamma B_0$ と提議されることがある。しかしながら、ここでは時計回り、あるいは反時計回りという言葉を使って、回転の向きを表わし、常に $\omega_0 > 0$ とする。

*4 1 T の磁束密度に対応した磁場内でのラーモア周波数がそれぞれ、れ 42.59 MHz、10.71 MHz という意味である。

x, y, z 成分に関する連立方程式と考えると、

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma B_0 M_y, \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\gamma B_0 M_x, \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0\end{aligned}$$

となる。まず、第3式より、磁化の z 成分 M_z は一定であることがわかる。一方、 M_x と M_y は

$$\begin{aligned}\frac{d^2 M_x}{dt^2} &= \frac{d}{dt} \gamma B_0 M_y = -(\gamma B_0)^2 M_x \\ \frac{d^2 M_y}{dt^2} &= -\frac{d}{dt} \gamma B_0 M_x = -(\gamma B_0)^2 M_y\end{aligned}$$

となることより、 $(M_x, M_y, 0)$ は回転運動を行うことがわかる。初期条件として、 $\vec{M} = (M_0, 0, 0)$ 適用すると、

$$\vec{M} = M_0(\cos \omega_0 t, \sin \omega_0 t, 0)$$

である。ただし、 $\omega_0 = \gamma B_0$ である。

2.3 回転磁場

静磁場（磁束密度 $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$ ）に加え、回転磁場を与えよう。回転する磁場の磁束密度は

$$\vec{B}'_1 = -B_1 (\cos(\omega_{\text{rf}} t - \phi), -\sin(\omega_{\text{rf}} t - \phi), 0) \quad (2.2)$$

とする。“'” は実験室系で見ていることを表わしている。実験室系における \vec{B}_0 と \vec{B}'_1 の和は早い運動をしており、式 2.1 を解くことは困難である。しかしながら、角周波数 ω_{rf} で回転する回転座標系で系を見れば、系のダイナミクスは簡単になる。すなわち、磁場は静止して見え、対応した磁束密度は $\vec{B}_1 = (-B_1 \cos \phi, -B_1 \sin \phi, B_0 - \omega_{\text{rf}}/\gamma)$ となる。 \vec{M} はこの実効的な磁場の回りに回転し、そのラーモア周波数は $\gamma \sqrt{B_1^2 + (B_0 - \omega_{\text{rf}}/\gamma)^2}$ となる。

ラーモア周波数と同じ角速度を持つ回転磁場 $\omega_{\text{rf}} (= \omega_0)$ が与えられたとしよう。角速度 ω_{rf} の回転座標系では \vec{M} は $(-\cos \phi, \sin \phi, 0)$ を回転の軸として角速度 $\omega_1 = \gamma B_1$ で回転する。仮に、 t_p 後に回転磁場がなくなったとしよう。最初 $(0, 0, M)$ にあった \vec{M} は角度 $\beta = \omega_1 t_p$ だけ傾くことになる。 $\beta = \pi/2$ な場合、このような回転磁場は $\pi/2$ -パルス（ 90° -パルス）と呼ばれ、 $(0, 0, M)$ は回転座標系の x - y 面内の $(M \sin \phi, -M \cos \phi, 0)$ になる。従って、このようなパルスはしばしば、 90° と書かれる。特に 90°_0 、 $90^\circ_{\pi/2}$ 、 90°_π 、 $90^\circ_{3\pi/2}$ は、それぞれ 90°_x 、 90°_y 、 90°_{-x} 、 90°_{-y} と書かれる。また、 $\beta = \pi$ の場合は π -パルス（すなわち、 180° -パルス）と呼ばれ、 \vec{M} を $-\vec{M}$ に変換する。

次のような振動する磁場

$$-2B_1 (\cos(\omega_{\text{rf}} t - \phi), 0, 0)$$

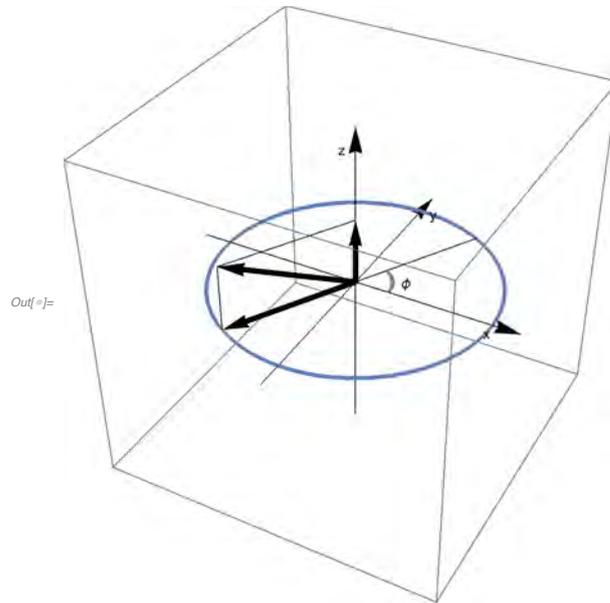


図 2.3 回転座標系から見た回転磁場。対応した磁束密度を表わす式は $\vec{B}_1 = (-B_1 \cos \phi, -B_1 \sin \phi, B_0 - \omega_{rf}/\gamma)$ である。

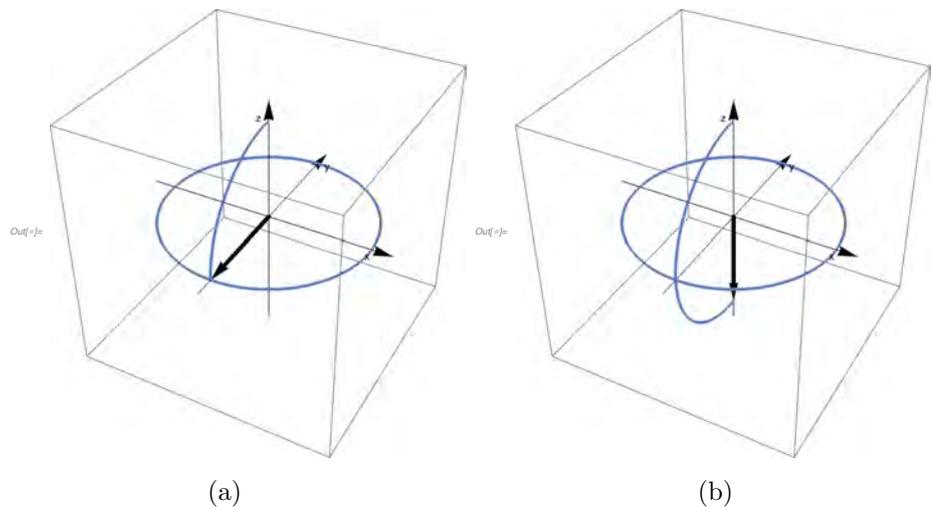


図 2.4 回転座標系でみた高周波パルスの効果。(a) 90_x° -パルスが y 軸方向の磁化に変換する。(b) 180_x° -パルスが磁化の向きを変える。

が回転磁場の代わりに使われることが多い。^{*5} 振動する磁場は角速度 ω_{rf} で時計回りと反時計回りに回転する二つの磁場の重ね合わせと考えることができる。 ω_{rf} 時計回りに回転する磁場は回転座標系において静止しているように見えるが、反時計回りに回転する磁場

*5 以下の恒等式が成り立つので、

$$\begin{aligned} & -2B_1 (\cos(\omega_{rf}t - \phi), 0, 0) \\ &= -B_1 (\cos(\omega_{rf}t - \phi), \sin(\omega_{rf}t - \phi), 0) \\ & \quad - B_1 (\cos(\omega_{rf}t - \phi), -\sin(\omega_{rf}t - \phi), 0), \end{aligned}$$

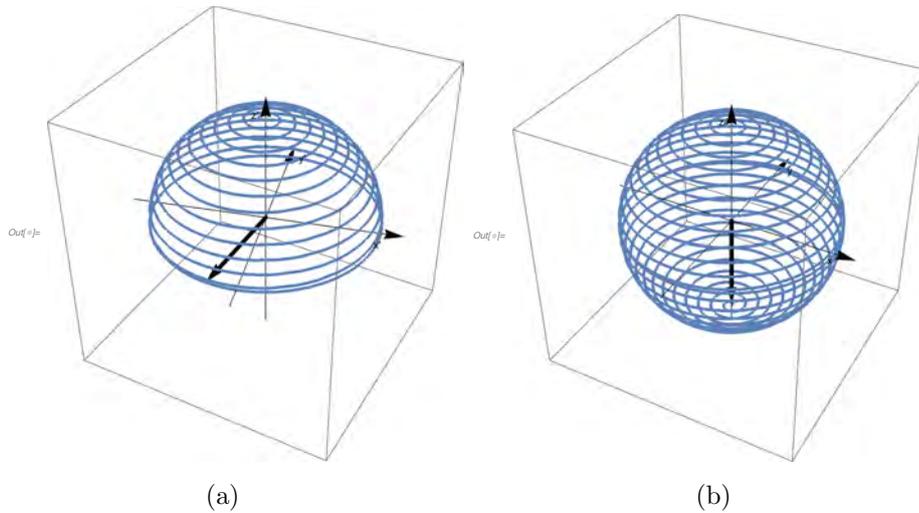


図 2.5 実験系でみた高周波パルスの効果。(a) 90° -パルスが y 軸方向の磁化に変換する。(b) 180° -パルスが磁化の向きを変える。

は $2\omega_{rf}$ の角速度で回転しているように見える。反時計回りに回転する磁場の効果は、通常の NMR 実験の条件では $t_p \sim 1/(\gamma B_1) \gg 1/(\gamma B_0) \sim 1/\omega_{rf}$ なので、平均されてなくなる。従って、回転磁場の代わりに振動磁場を用いることができる。

2.4 ブロツホ方程式

熱平衡状態における磁化は $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$ であり、緩和現象を考慮しなければならない。ここで、現象論的なブロツホ方程式

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0 - \Gamma(\vec{M} - \vec{M}_0), \quad (2.3)$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/T_1 \end{pmatrix}$$

を導入しよう。ここで、 T_1 と T_2 は縦（スピン-格子）および横（スピン-スピン）緩和時間と呼ばれる。

T_2 が関わった緩和では、 M_x と M_y がゼロになっていく。一方、 T_1 が関わった緩和では、 M_z が M_0 になっていく。すなわち、右辺の第 2 項 $-\Gamma(\vec{M} - \vec{M}_0)$ は熱平衡状態に戻っていく原因になる。

2.5 磁場の不均一性のための信号の減少

T_1 と T_2 に加え、環境の不均一性に起因する T_2^* も実験的には重要である。ここでは、静磁場が不均一な簡単な場合について考えよう。すなわち、ラーモア周波数が場所毎に少しずつ異なっているとしよう。最初 $t = 0$ に x 軸方向に揃っていた \vec{M} はラーモア周波数が場所毎に異なっているので、図 2.6 に示すように xy 面内で広がることになる。コイルを貫く全磁束しか測定できないので、 \vec{M} が xy 面内に分布してしまうと信号を得ることはできなくなる。

2.6 スピンエコー

もっとも重要な NMR 現象であるスピンエコーもベクトルモデルによって理解することができる。ラーモア周波数 ω_0^i が少しずつ異なる磁化 \vec{M}_i があるとしよう*⁶。 B_1 に比べて $B_0 - \omega_{rf}/\gamma$ が無視できるような強力な 90_x° -パルスによって近似的にすべての磁化 \vec{M}_i は y 軸方向に倒すことができる。

ラーモア周波数が場所毎に異なっているので、時間 τ の間の自由な歳差運動によって、 \vec{M}_i は xy 面内に分布することになる。次に、強力な 180_y° パルスが y 軸に対称な位置に \vec{M}_i を移す。もう一度、自由に歳差運動を同じ時間 τ だけ行わせると、すべての磁化 \vec{M}_i が場所毎に異なるラーモア周波数に依らずに $-y$ 軸に収束する。この 180° -パルスは \vec{M}_i を再収束させ、リフォーカシング・パルスと呼ばれる。

*⁶ このようなラーモア周波数の分布は様々な理由で起こり得る。例えば、静磁場の不均一性などである。

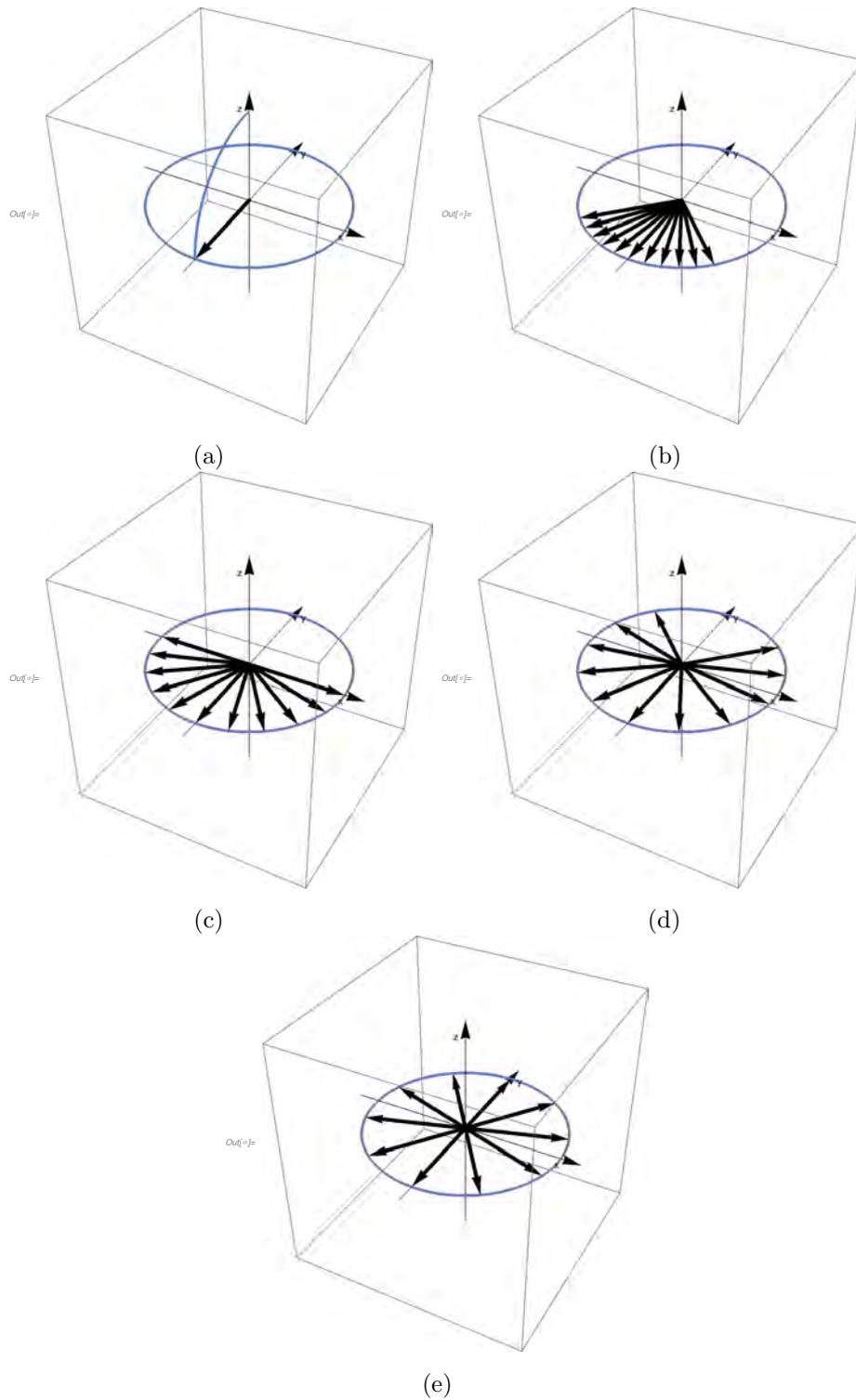


図 2.6 T_2^* 緩和。(a) 時刻 $t=0$ では \vec{M} は x 軸に揃っている。(b から e) \vec{M} は xy 面内でラーモア周波数の違いにより次第に広がっていく。コイルを貫く全磁束しか測定できないので、(e) のようになると信号は得られない。

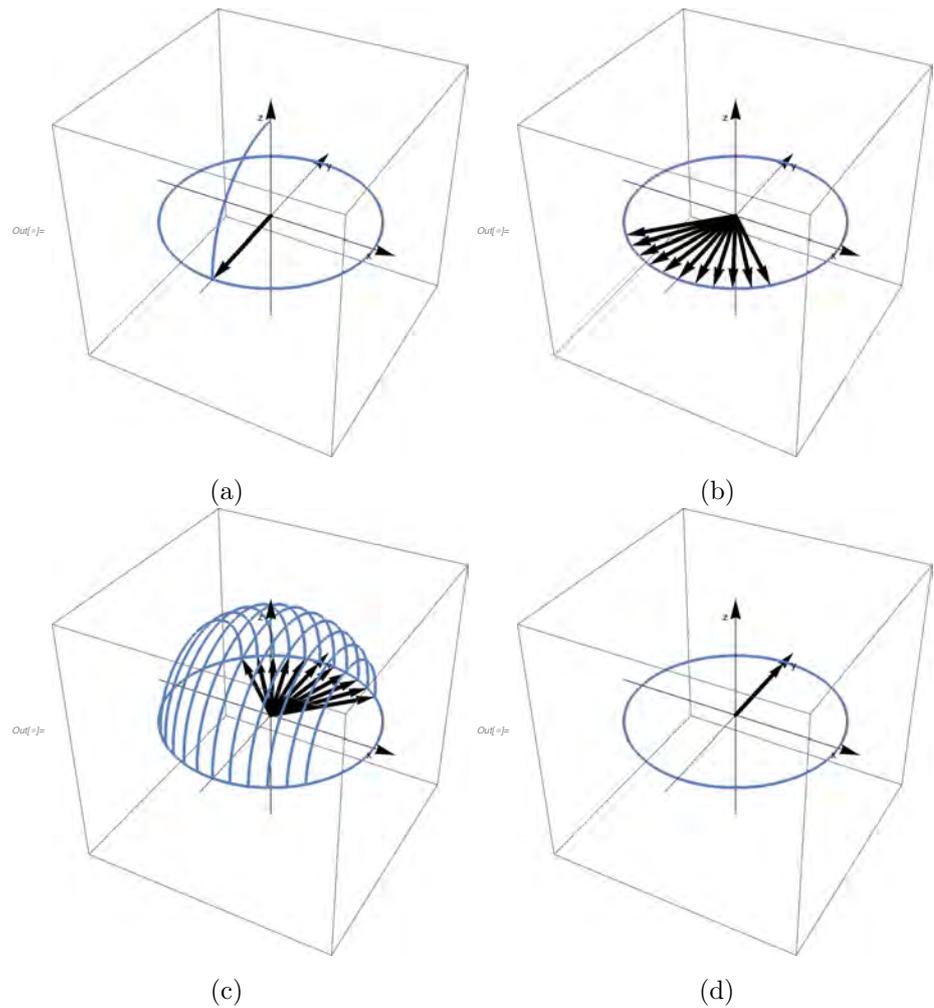


図 2.7 スピンエコーの原理。(a) すべての \vec{M}_i が 90_x° -パルスによって $-y$ -axis に倒される。(b) τ 後には、ラーモア周波数の違いにより \vec{M}_i は xy 面内で分布する。(c) 180_x° パルスが \vec{M}_i を x 軸に関して鏡像対称な位置に移動させる。(d) さらに、 τ だけ歳差運動を行わせるとすべての \vec{M}_i は y 軸に収束する。

第 3 章

NMR 測定原理

自由誘導減衰信号 (Free Induction Decay Signal)、縦磁化緩和時間 (T_1)、横磁化緩和時間 (T_2) の測定原理と具体的な操作方法について詳述する。

3.1 NMR 装置の概略

NMR 装置の概念図を図 3.1 に示す。高周波はパルス発生器の出力に応じて成形され、高周波パルスになる。これらの高周波パルスは、増幅され同調回路に導入される。そして、振動磁場 (既に議論したように回転磁場と等価) がコイルに生成され、試験管内の試料の磁化を制御する。試料の磁化によって同調回路に誘導機電力が誘起される。この信号は増幅された後に検出される。同調回路を用いるのは、強い振動磁場と大きな信号を得るためである。

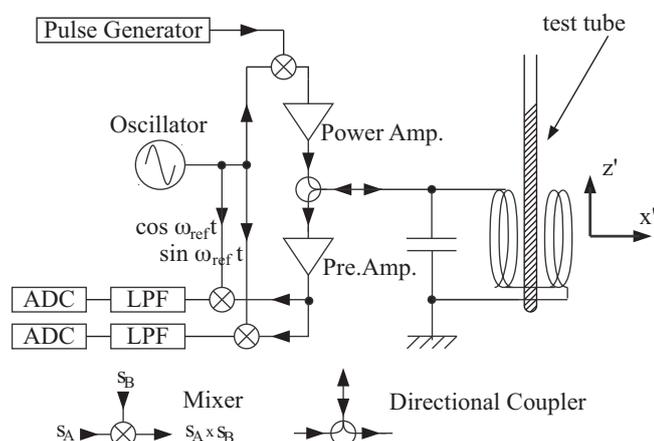


図 3.1 NMR 装置の概略。発振器 (Oscillator) とパルス発生器 (Pulse Generator) によって高周波パルスが生成される。高周波パルスは同調回路に導入され、コイルに振動磁場が生成され、試験管 (test tube) 内の試料の磁化を制御する。試料の磁化の運動はコイルに誘導起電力を誘起する。この信号は増幅され、検出される。LPF と ADC はそれぞれローパスフィルターとアナログ-デジタル変換器を意味している。方向性結合器 (Directional Coupler) が図で示すように、信号の流れを制御する。混合機 (mixer) は二つの入力の掛算を行なう。

3.2 自由誘導減衰信号検出

信号の検出方法について議論しよう。仮に、磁化は測定しようとしている核スピンのラーモア周波数 ω_0 で回転している回転座標系 xy 面内にあるものと仮定する。もしも緩和が存在しないのならば、 xy 面内の $\vec{M} = (M_x, M_y, 0) = M(\cos \chi, \sin \chi, 0)$ は一定である。ここでは、磁場の不均一性のために T_2^* という時定数で信号が減衰するものとする。すなわち、

$$\vec{M}(t) = M(\cos \chi, \sin \chi, 0) \exp(-t/T_2^*),$$

のように減少する。ただし、 $T_2^* \ll T_2 \sim T_1$ を仮定し、 T_1 や T_2 による信号の減衰は無視している*1。実験室系で磁化をみると、

$$\vec{M}'(t) = M(\cos(\omega_0 t - \chi), -\sin(\omega_0 t - \chi), 0) \exp(-t/T_2^*).$$

となる。 ω_0 はラーモア周波数で、回転は時計回りである。実験室系における磁化の x 成分 $M \cos(\omega_0 t - \chi) \exp(-t/T_2^*)$ が測定できると仮定しよう*2。この信号のことを自由誘導減衰 (*Free Induction Decay* = FID) 信号と呼ぶ。

この FID 信号に $\cos \omega_{\text{ref}} t$ を掛算すると、

$$\begin{aligned} & M \cos(\omega_0 t - \chi) \exp(-t/T_2^*) \cos \omega_{\text{ref}} t \\ &= \frac{1}{2} M (\cos(\Delta\omega t - \chi) + \cos((\Delta\omega + 2\omega_{\text{ref}})t - \chi)) \exp(-t/T_2^*), \end{aligned}$$

が得られる。ただし、 $\omega_{\text{ref}} > 0$ で、 $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{\text{ref}}$ とする。高い周波数 ($\Delta\omega + 2\omega_{\text{ref}}$) の成分を落とすと

$$\frac{1}{2} M \cos(\Delta\omega t - \chi) \exp(-t/T_2^*).$$

が得られる。この操作はカットオフ周波数が $2\omega_{\text{ref}}$ より十分低いローパスフィルターに信号を通すことによって行なわれる。同様に、FID 信号に $\sin \omega_{\text{ref}} t$ を掛算することによって、

$$\frac{1}{2} M \sin(\Delta\omega t - \chi) \exp(-t/T_2^*),$$

が得られる。周波数の大きさの程度は $\omega_{\text{ref}} \sim \omega_0 \sim 1 \text{ MHz}$, $\Delta\omega \sim 10 \text{ kHz}$, そして $1/T_2^* \sim 100 \text{ Hz}$ となっているものとする。次に複素数の関数

$$\begin{aligned} s(t) &= M (\cos(\Delta\omega t - \chi) + i \sin(\Delta\omega t - \chi)) \exp(-t/T_2^*) \\ &= M \exp(-i\chi) \exp(i\Delta\omega t) \exp(-t/T_2^*) \end{aligned}$$

1 $T_2^ \ll T_2 \sim T_1$ はしばしば起こることに注意。

*2 コイルに発生する信号は誘導起電力に依る。従って、軸が x 軸に平行な円筒形のコイルに発生する信号は

$$\frac{dM'_x}{dt} = -M\omega_0 \sin(\omega_0 t - \chi) \exp(-t/T_2^*),$$

に比例する。ただし、 $\omega_0 \gg 1/T_2^*$ なので $\exp(-t/T_2^*)$ の時間微分に起因する信号は無視している。 ω_0 は分かっているので、時間原点をずらすことによって、 x 軸方向の信号 $M \cos(\omega_0 t - \chi) \exp(-t/T_2^*)$ を得ることができる。

を定義しよう。ただし、 $t < 0$ では、 $s(t) = 0$ とする。フーリエ変換によって $s(t)$ を周波数空間の関数（スペクトル）に変換すると、

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} s(t) \exp(-i\omega t) dt \\ &= M \exp(-i\chi) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Delta\omega t) \exp(-t/T_2^*) \exp(-i\omega t) dt \\ &= M \exp(-i\chi) \frac{1/T_2^* - i(\omega - \Delta\omega)}{(1/T_2^*)^2 + (\omega - \Delta\omega)^2}. \end{aligned}$$

となる。

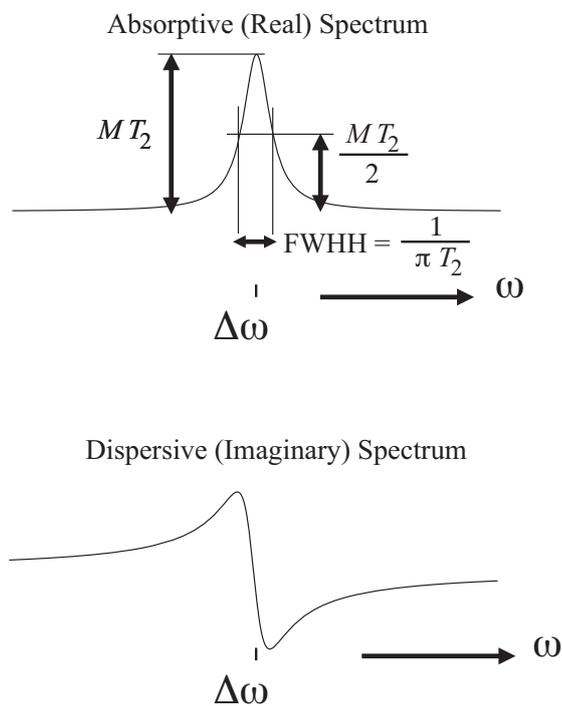


図 3.2 吸収および分散スペクトル。吸収曲線の極大を与える周波数から $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_{\text{ref}}$ がわかり、 M と T_2 は極大の高さと半値全幅 (FWHH) から求まる。

もしも、 $\chi = 0$ ならば、 $S(\omega)$ の実数部分は中心を $\Delta\omega$ とする吸収（ローレンツ）曲線

$$\Re(S(\omega)) = \frac{M/T_2^*}{(1/T_2^*)^2 + (\omega - \Delta\omega)^2}.$$

になる。 $\omega = \Delta\omega$ における高さが MT_2^* を与え、 $\Re(S(\omega)) > MT_2^*/2$ となる領域（半値全幅、FWHH と呼ぶ）が $1/\pi T_2^*$ を与える。このようにして、 T_2^* と M をスペクトルから求めることができる。一方、 $S(\omega)$ の虚数部分は分散（ローレンツ）曲線

$$\Im(S(\omega)) = -\frac{M(\omega - \Delta\omega)}{(1/T_2^*)^2 + (\omega - \Delta\omega)^2}.$$

を与える。 $\chi \neq 0$ の場合には、スペクトルの実数部分、虚数部分は吸収曲線と分散曲線の線形結合になる。

3.3 横緩和時間 (T_2) の測定

静磁場に垂直な面内で磁化が緩和していく（なくなっていく）過程を横緩和と言い、その時定数を T_2 とする。磁場の不均一性が大きいと T_2^* が短くなり、試料固有の時定数である T_2 を測定できないことは明らかであろう。磁場の不均一性がある中でも精度良く T_2 を測定する方法が開発された。§ 2.6 で議論されたスピン・エコーを用いた測定方法である。

90° パルスを出した後、時間 τ だけ待って 180° パルスをだすと、さらに τ だけ後にスピン・エコーが生じる。図 3.3 参照。ただし、最初の 90° パルスが出されてから、スピン・エコーが得られる間に T_2 に起因した信号の減少が起こるはずである。したがって、 τ を変化させてスピン・エコーを測定すると、 T_2 に起因した信号の減少が観測できる。まとめると、図 3.4 のように信号が減少していくことが測定でき、その振る舞いから T_2 を求めることができる。

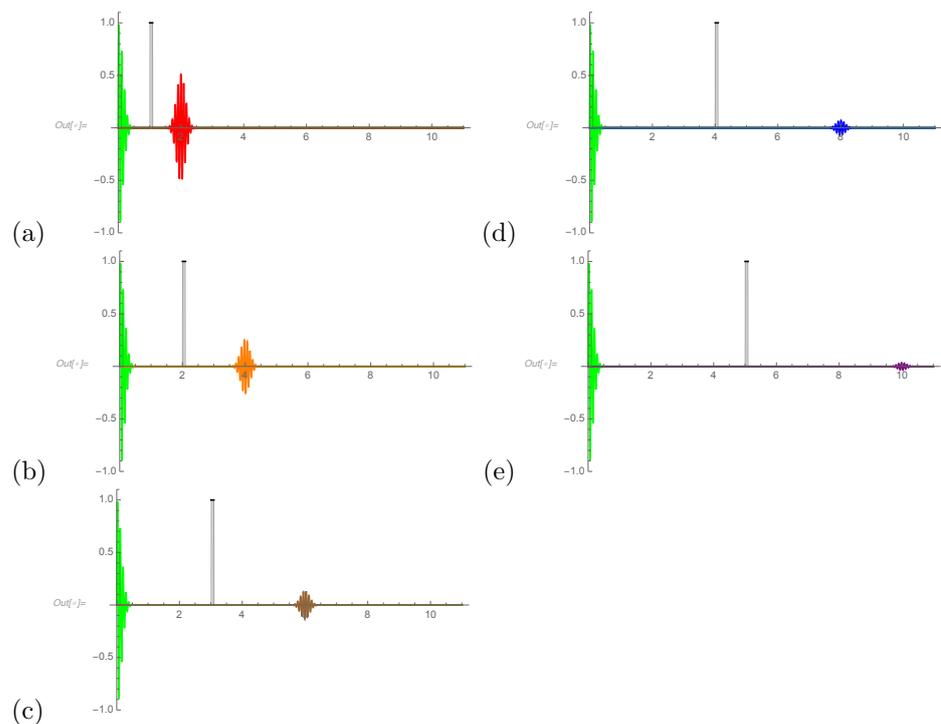


図 3.3 スピン・エコー法 ($90^\circ - \tau - 180^\circ$ のパルス列) による T_2 測定の概略。長方形は 180° パルスを表す。 τ を変化させることによって、エコーの出る時刻と信号強度が変化する。

3.4 縦緩和時間 (T_1) の測定

横緩和に対して、静磁場の向きに磁化が熱平衡状態に緩和していく（戻っていく）過程が縦緩和で、その時定数を T_1 とする。ブロッホ方程式を参照のこと。

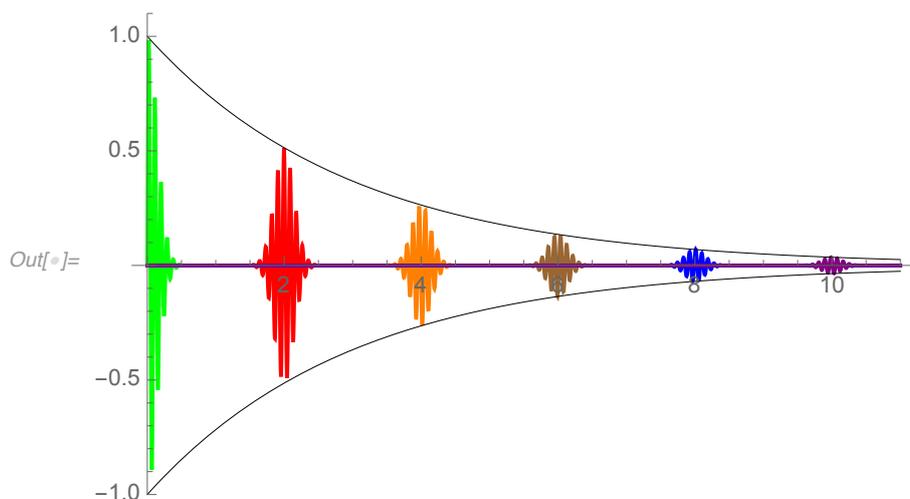


図 3.4 スピン・エコーの信号強度は時定数 T_2 の指数関数で減少する。

反転回復法と呼ばれる、 180° パルスを出してから時間 τ だけ待ち、その後に 90° パルスを出す方法について考える。最初の 180° パルスによって、磁化は z 軸の負の向きになる。それが磁化ゼロを経て、徐々に z 軸の正の向きの熱平衡状態に回復する。その時定数は T_1 なのである時刻 τ の磁化の z 軸方向の成分を $M(\tau)$ と書くことにすると、

$$M(\tau) = M_0(1 - 2e^{-\tau/T_1}) \quad (3.1)$$

となる。この $M(\tau)$ は次の 90° パルスによって xy 面内に倒され、FID 信号として観測することができる*3。 τ を変化させて、 $M(\tau)$ をプロットして、式 3.1 でフィットすれば、 T_1 を求めることができる。簡易的には信号がゼロになる時刻 τ_0 を測定から求め、

$$e^{-\tau_0/T_1} = \frac{1}{2}$$

より、 $T_1 = \tau_0 / \ln 2$ と求めることも多い。

*3 90° パルスがないと観測できないことに注意。

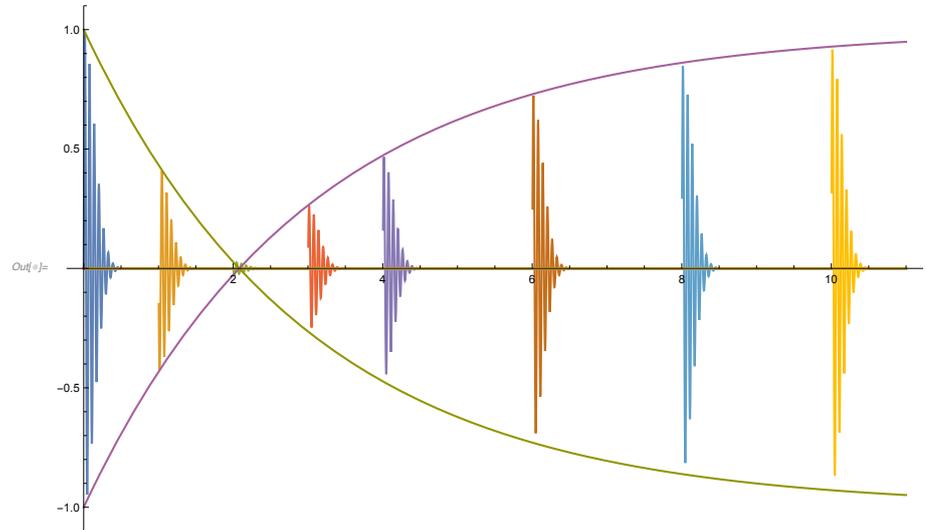


図 3.5 反転回復法 ($180^\circ - \tau - 90^\circ$) による T_1 測定の概略。信号強度は $1 - 2e^{-t/T_1}$ に従って変化する。

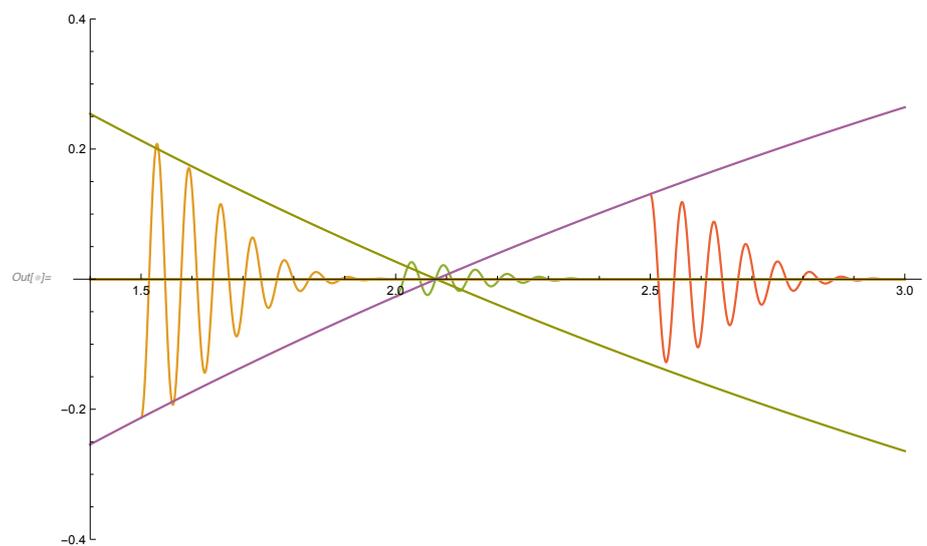


図 3.6 反転回復法において、ゼロクロスの前で信号の位相が逆転する。これは、ゼロクロス前の磁化は z 軸の負の向きであるが、後では z 軸の正の向きであるためである。

第 4 章

NMR 実験

サムウェイ社製の小型 NMR 装置を使った NMR 実験について詳述する。ここでは、近畿大学の物理学コースで実施中の学生実験を念頭に説明する。NMR 装置とのインターフェイスを行う MAGSIGHT Ver. 2 とテクトロニクス社のオシロスコープからデータを PC に転送するプログラム（テクトロニクス社の OpenChoiceDesktop）は導入済みである。これらのソフトのインストール方法については付録に述べる。

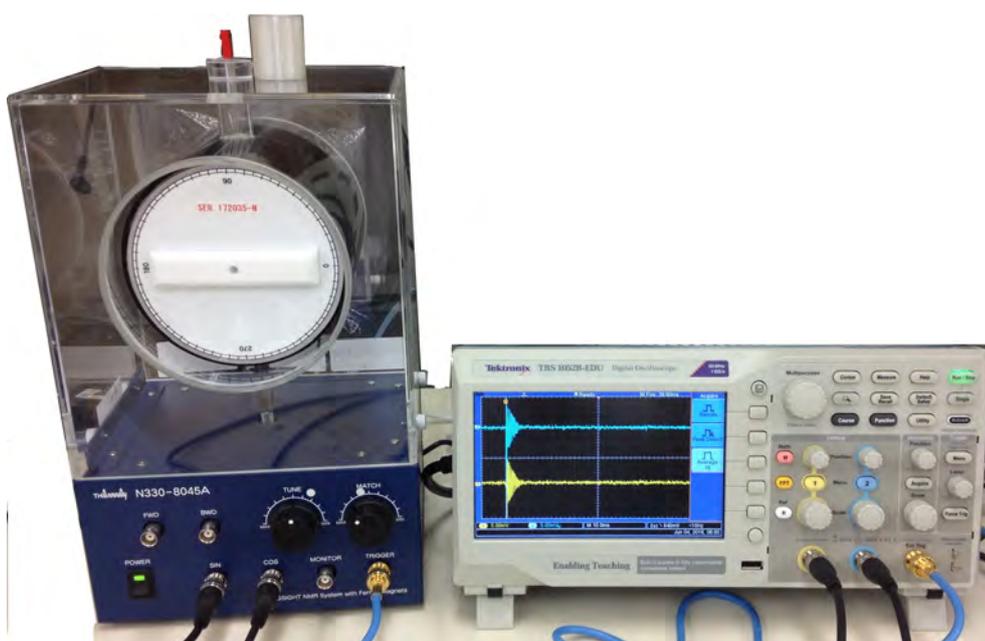


図 4.1 NMR 装置のセットアップ。ここでは、オシロスコープとしてテクトロニクス社の TDS 1052B-EDU を使用している。

4.1 装置

図 4.1 のように、PC とオシロスコープ、PC と NMR 装置を USB ケーブルで接続する*1。NMR 装置の「SIN」と「COS」をそれぞれオシロスコープの「CH1」と「CH2」に

*1 通常は接続されているが、確認すること。

BNC ケーブルで接続する。また、「TRIGGER」出力とオシロスコープの「トリガ入力」に接続する。「TUNE」と「MATCH」のつまみは白い丸でマークされている位置に合わせる。これらを調整する必要は通常ない。

試料として磁性不純物を混入して T_1 を 30 ms 程度に調整した水を外径が 3 m の NMR 用試験管に封入したものを用いる。 T_1 を短くした試料を用いるのは、測定の繰り返し頻度を高くしても信号が飽和しないようにするためである。この試験管も通常はセットされている。

4.2 ソフトの立ち上げ

MAGSIGHT Ver. 2 と OpenChoiceDesktop をデスクトップ上のアイコンをダブルクリックすることにより、起動する。詳細は以下の通りである。まず、OpenChoiceDesktop を起動する。図 4.3 のような画面が表示される。



図 4.2 MAGSIGHT Ver. 2 (左) と OpenChoiceDesktop (右) のアイコン。



図 4.3 OpenChoiceDesktop の起動画面。

「機器の選択」をダブル・クリックすると、近畿大学のセットアップでは図 4.4 のような画面が表示される。ここで「USB.....」を選択して、「OK」をクリックすることによって、OpenChoiceDesktop はテクトロにクス社のオシロスコープに接続される。

ここで、オシロスコープの現在の画面が PC に転送できることを「ディスプレイの取得」をクリックして確認しておこう。図 4.4 のような、そのときのオシロスコープの画面が PC に転送される。これで、オシロスコープと PC との接続は完了である。

次に、MAGSIGHT Ver. 2 のアイコンをダブル・クリックして NMR 装置とのインターフェイス・プログラムを立ち上げよう。場合によっては、「System Not Found」というエラーメッセージが出ることもある。その場合は、プログラムをシャットダウンした後、NMR 装置と PC を接続する USB ケーブルを抜き差しして再度ソフトを立ち上げる。正

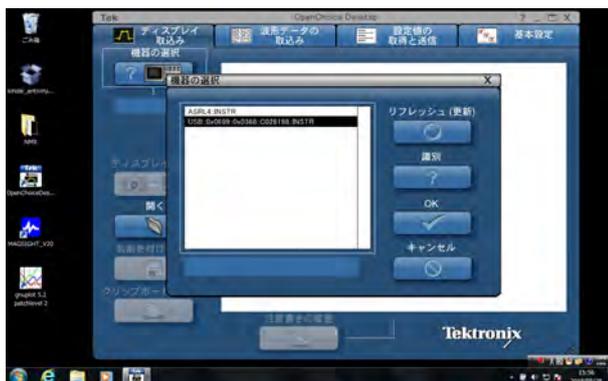


図 4.4 OpenChoiceDesktop が接続する機器の設定。ここでは、USB.... と表示されている機器が使用しているオシロスコープに対応する。

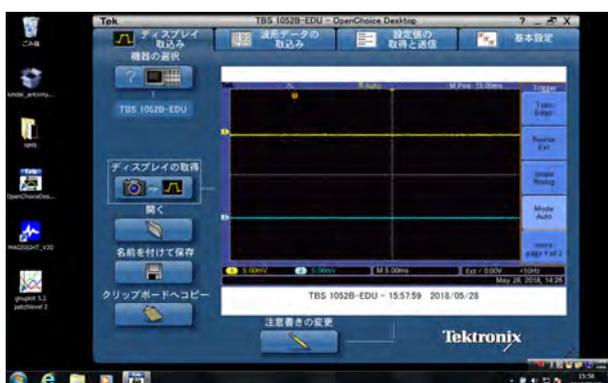


図 4.5 OpenChoiceDesktop (右) の起動画面。

常に立ち上がると、図 4.6 のように NMR 装置制御用の画面が現れる。



図 4.6 MAGSIGHT Ver. 2 の起動画面。

NMR 装置との接続が正しく行われているか確認するために、中央上部の「TX ON/OFF」をクリックしよう。正常に接続されている場合は、コイルの支柱の根本が 1 秒毎に点滅するはずである。(明るい部屋では見にくい場合もある。) もしも、この点滅が起こらなければ、NMR 装置と PC との接続が正しく行われていない。その場合は、

USB ケーブルの抜き差しを再度行ってから、MAGSIGHT Ver. 2 を立ち上げることを再トライする。

4.3 試料

装置の使い方の練習を行うための試料は、純水に磁性不純物 (CuSO_4) を混入して $T_1 \sim 30$ ms にしたものである。 T_1 を短くしているのは、パルスを頻繁に出しても信号が飽和しないようにするためである。試料は外径 3~mm の NMR 用の試験管に封入されている。

4.4 FID 信号

PC と NMR 装置の設定を以下のように行う。

- オシロスコープ
 1. 電圧の感度: 5 mV/div
 2. 時間スケール: 1 ms/div
 3. トリガー: Normal、SOURCE は EXTERNAL、レベルは 1 V
 4. 平均: 16 回
- NMR 装置
 1. TRX: Frequency 2500 kHz, RX Bandwidth: 3500 kHz
 2. Tuner: Tune 0 pF, Match 0 pF
 3. Pulse Generator: Single Pulse Mode, Time 30 μ S, 0 deg., Wait 0.2 s
 4. TX Gain: -10 dB
 5. RX Gain: -20 dB
 6. RX Phase: 0 deg.
 7. Detector: LPF 10 kHz
 8. Triger Out: TX TRIG

設定が完了したら、中央上部の「TX ON/OFF」をクリックするとパルスが 0.2 s 毎に出される。また、同時にコイル支持棒の LED が点灯する。Frequency 設定のダウンボタンを数秒に一回押して、パルスの周波数をゆっくりと下げていく。最初はパルス直後に乱れが見られるだけであるが、水素の共鳴周波数とパルスの周波数が合致すると、図 4.8 のように FID 信号が見られる。信号が確認できたならば、周波数を細かく調整して観測される信号の周波数が 1 kHz 程度になるようにする。このためには、周波数を 1 kHz 単位で調整しなければいけないことに注意。この NMR 装置では磁場はフェライト磁石によって作られている。そのため、室温の変化に応じて高周波の周波数を調整する必要がある。

次に、パルス時間を調整して信号が最大になるようにする。この時のパルス時間を t_{90} とする。コイルによって作られる高周波磁場の不均一性のために誤差は大きいですが、この条件が 90 度パルスを与える。

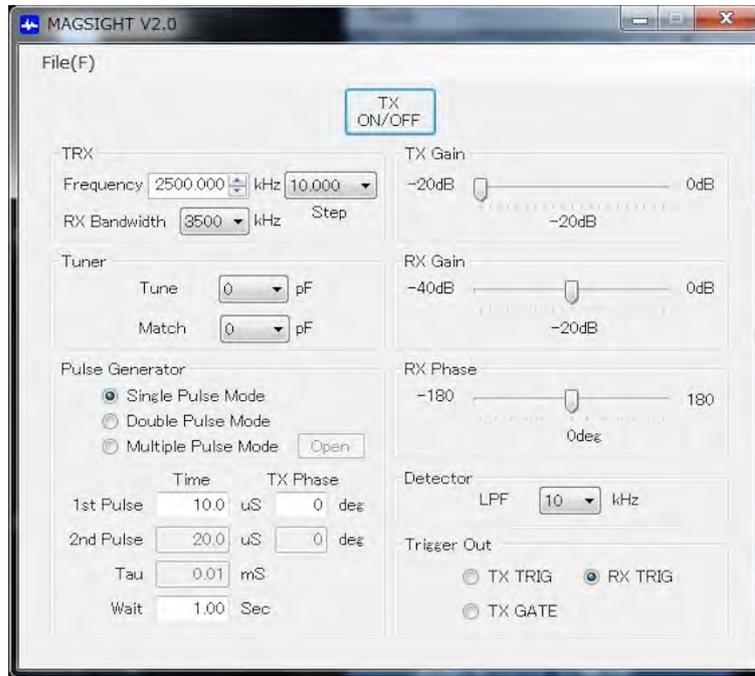
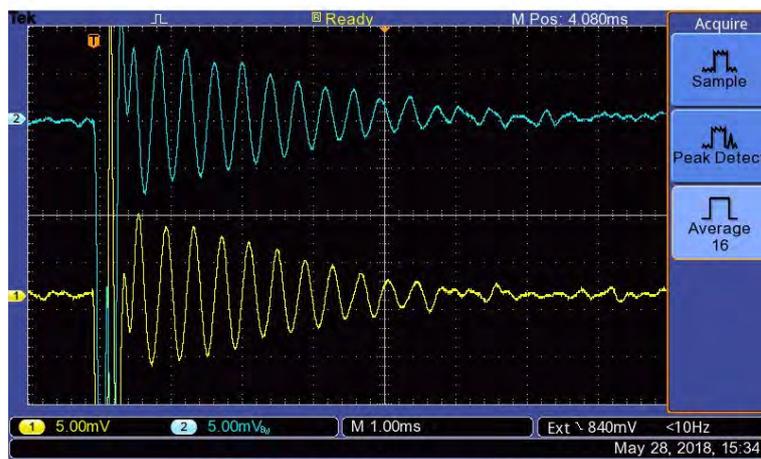


図 4.7 MAGSIGHT Ver. 2 の制御画面。各パラメータはメーカー設定の初期値を示している。かならずしも、同じ値が設定されているとは限らない点に注意。



TBS 1052B-EDU - 17:00:01 2018/05/28

図 4.8 FID 信号。

4.5 T_2 測定

スピン・エコー法による T_2 測定を行う。MAGSIGHT Ver. 2 のコンソール画面で

Pulse Generator: Double Pulse Mode, 1st Pulse t_{90} us, 2nd Pulse $2t_{90}$ us,

$$\tau = 5 \text{ ms}$$

とする。図 4.9(a) のような信号が得られる。ここで τ を変化させて、スピン・エコー実験を行うと τ に依存して、(b, c, d, e, f) に示すようにスピン・エコーが小さくなることが見られる。2 番目のパルス後に信号が見られるのはパルスの不完全さのためである。

スピン・エコーの大きさを縦軸に、最初のパルスからスピン・エコーまでの時間を横軸にして、プロットすることにより、 T_2 を求めることができる。

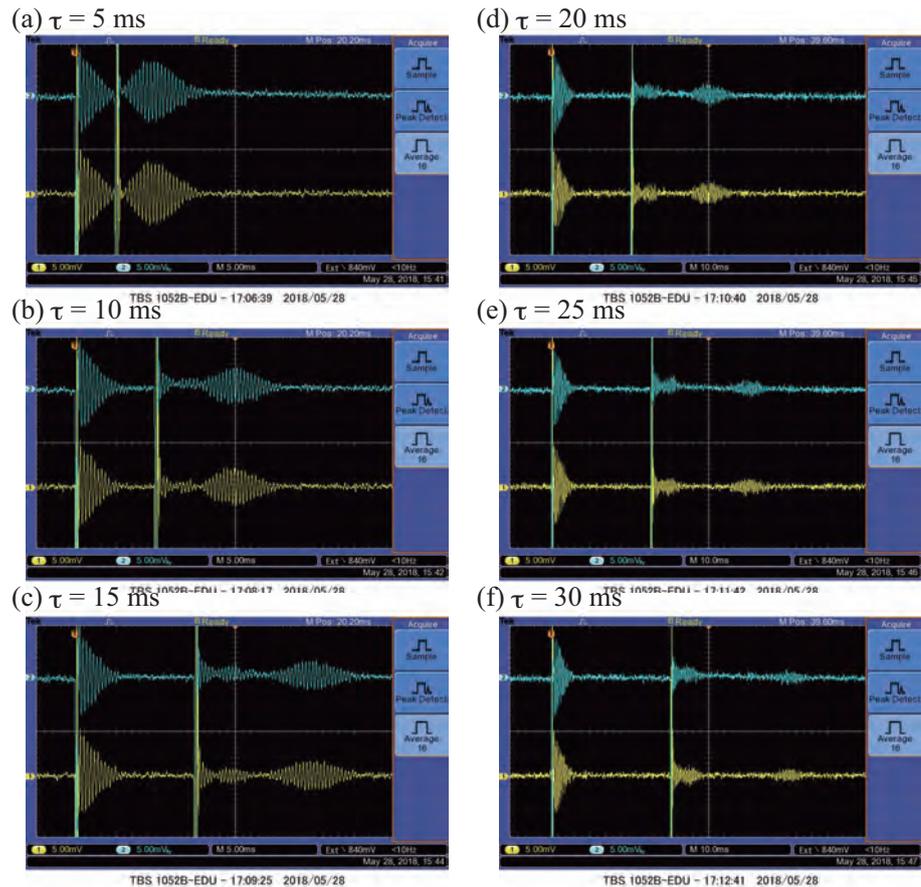


図 4.9 T_2 測定。左側は 5 ms/div で右側は 10 ms/div である。スピン・エコーが見られ、 τ に依存してスピン・エコーが小さくなることが見られる。2 番目のパルスの後に信号が見られるのはパルスの不完全さのためである。

4.6 T_1 測定

反転回復法による T_1 測定を行う。MAGSIGHT Ver. 2 のコンソール画面で

Pulse Generator: Double Pulse Mode, 1st Pulse $2t_{90}$ us, 2nd Pulse t_{90} us,
 $\tau = 10$ ms

とする。図 4.10(a) のような信号が得られる。ここで τ を変化させて、測定を行うと τ に依存して、(b, c, d, e, f, g) に示すように、信号が一旦小さくなった後、再び大きくなることが見られる。

ゼロ・クロス時間より T_1 を求めることができる。

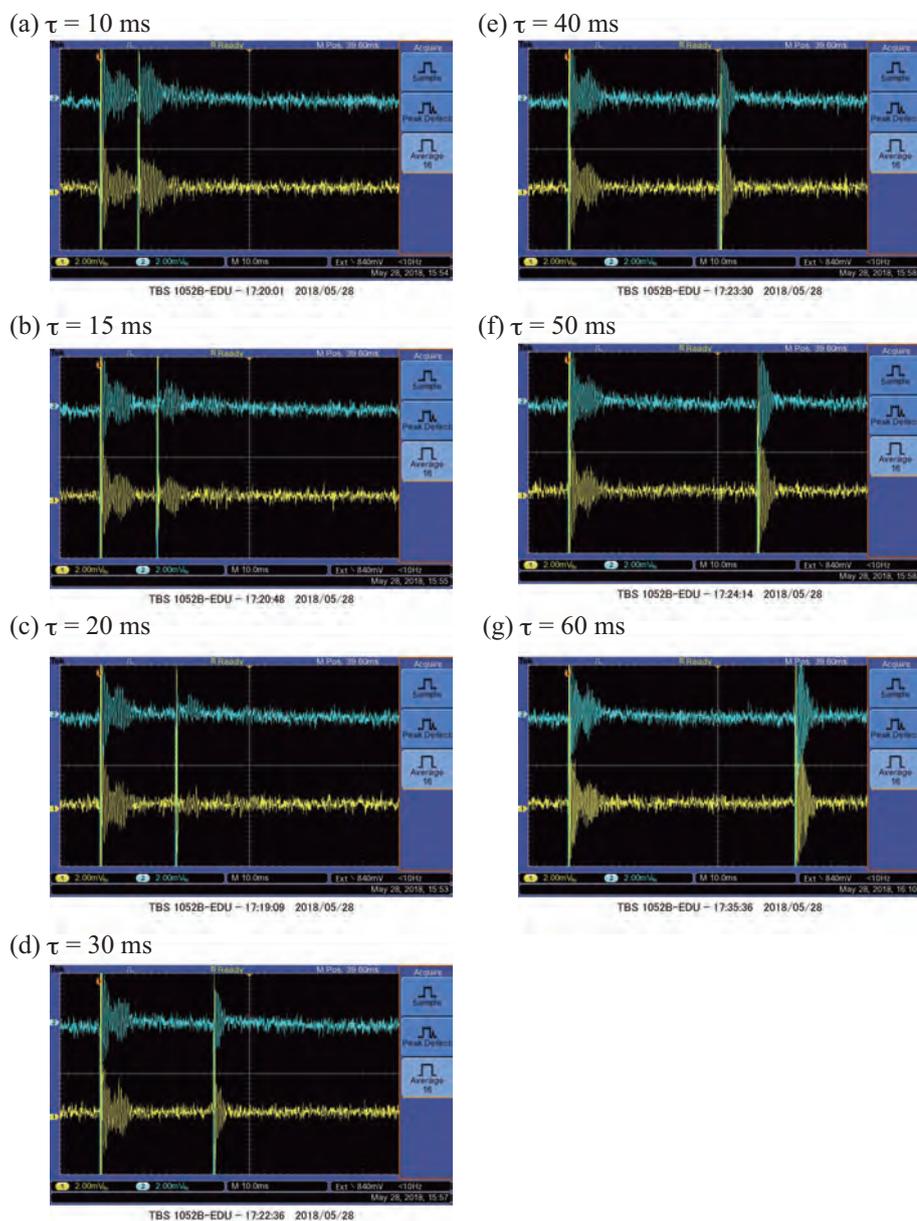


図 4.10 T_1 測定。すべて 10 ms/div である。2 番目のパルスの後の信号の強度が 1 番目のパルスと 2 番目のパルスの時間間隔 τ に依存している。 $\tau = 10$ ms のときと $\tau = 15$ ms のときを比較すると、 $\tau = 15$ ms のときの方が信号強度は小さい。そして、 $\tau = 20$ ms のときに、一度信号はほぼゼロになる。その後、さらに τ を大きくしていくと信号はまた大きくなっていく。

第 5 章

地球磁場による核磁気共鳴

第 4 章では、小型の NMR 装置を用いた測定について議論した。ここでは、核磁気共鳴の理解を深めるために、地球磁場を静磁場とした核磁気共鳴について考えよう。地球磁場の大きさは、日本では約 0.05 mT である。したがって、共鳴周波数は 2 kHz 程度となり、交流（高周波）磁場を使わなくても、スピン制御が可能である。言い換えると、実験室系での議論だけで核磁気共鳴を理解することができる。

5.1 測定原理

測定原理は非常に簡単である。地球磁場のおおきさ B_0 に対して十分大きな磁場 \vec{B}_1 を直交するように試料にかける。試料の磁化は合成された磁場の向きになり、そのおおきさは合成された磁場に比例する。図 5.1 参照。

ここで、 \vec{B}_1 を地球磁場によるラーモア周波数の逆数よりも十分短い時間でゼロにする。磁化 \vec{M} は地球磁場を軸として歳差運動を行う。

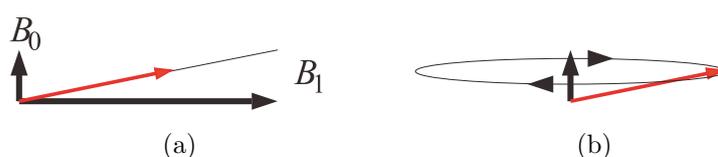


図 5.1 地球磁場 NMR の原理。(a) 地球磁場に加えて、それに直交する大きな磁場 \vec{B}_1 を加える。(b) \vec{B}_1 を地球磁場によるラーモア周波数の逆数よりも十分短い時間でゼロにする。磁化 \vec{M} は地球磁場を軸として歳差運動を行う。

このような実験は図 5.2 のような回路によって実現できる。地球磁場に直交する磁場はコイルに大きな電流を流すことによって、実現する。信号の検出の際には、このコイルを検出コイルとして用いる。ただし、ノイズを低減する工夫と高速にスイッチ動作を行うための工夫が必要である。

5.2 実際の装置と測定例

図 5.3 に実際の測定例と装置の外見を示す。FID 信号だけでなくスピン・エコー信号も測定することができる。

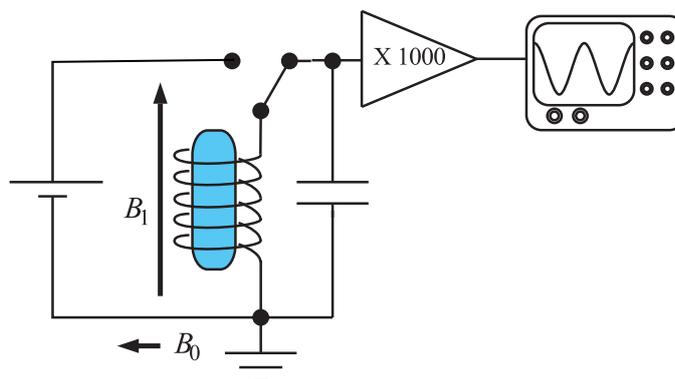


図 5.2 地球磁場 NMR 測定を行うための装置の原理図。この図は図 5.1 の (b) のときの配線を示す。(a) の時には、電池からの電流がコイルに流れるようにする。

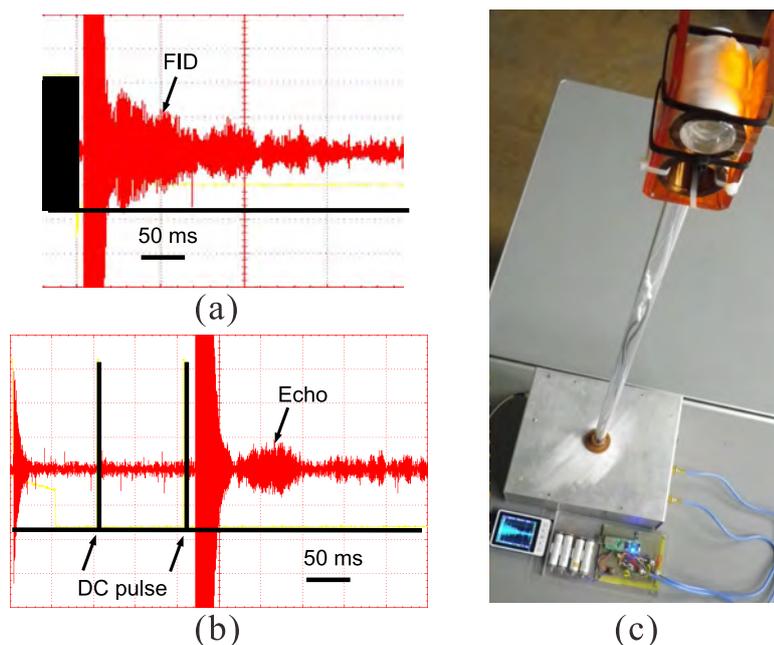


図 5.3 地球磁場 NMR による (a) FID の例と (b) スピン・エコーの例。(c) 装置の外見。電流を変化させた直後の大きな出力は擾乱である。

5.3 信号強度の推定

ここでは、地球磁場 NMR で得られる信号強度の推定を行う。

5.3.1 物理定数

実際に数値計算を行なう場合、以下の物理定数が必要である。

プランク定数	$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ Js}$
ボルツマン定数	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
真空の透磁率	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$
水素の磁気回転比	$\gamma_H = 2\pi \cdot 42.58 \times 10^6 \text{ s}^{-1}\text{T}$
アボガドロ数	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
銅の抵抗率	$\rho_{Cu} = 1.7 \times 10^{-8} \text{ }\Omega\text{m}$

表 5.1 重要な物理定数。

また、地球磁場による磁束密度は $47 \text{ }\mu\text{T}$ で、そのときのプロトンのラーモア周波数 $\omega_H = 2\pi \cdot 2 \times 10^3 \text{ rad s}^{-1}$ *1である。

また、物理量はすべて SI 単位系の下に記述する。

5.3.2 磁化と誘導起電力

コイルの直径 sd と長さ sl のコイルを考える。コイルの体積 sv は

$$sv = \pi sd^2 sl / 4$$

である。水の質量は 1 モル当たり $18 \times 10^{-3} \text{ kg}$ であり、 1 m^3 の水は 1000 kg 、また水 1 分子中に 2 個の水素原子が存在するから、水素原子のモル密度

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18 \times 10^{-3}} = 2 = 1.11 \times 10^5 \text{ mol m}^{-3}$$

となる。従って、考えているコイルの中に水を入れた場合、コイルの中に存在する水素原子のモル数 sa は

$$sa = sv \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

となる。

まず、温度 T で、 B_0 の磁束密度に対応した地球磁場よりも十分強い磁場の下で水の水素原子を磁化する。この強い磁場を急に切ると、この磁化は地球磁場の下での歳差運動を行う。このときに得られる信号の大きさを推定する。

強い磁場の下での水素原子 1 個が持つ磁気モーメント μ_H は

$$\mu_H = \frac{(\hbar\gamma_H)^2 B_0}{4k_B T}$$

となる。これはボルツマン分布を仮定して計算している。水素原子に由来する試料の全磁化 M_H は

$$M_H = sa \mu_H N_A$$

となる。試料の断面を貫く磁束 Φ_H は

$$\Phi_H = \mu_0 \frac{M_H}{sv} (\pi sd^2 / 4) = \mu_0 M_H / sl$$

*1 約 2 kHz である。建物内では鉄筋コンクリートや周囲の磁性体（主として鉄）による磁気シールドのためか、多少小さくなる。

となる。磁化は歳差運動を行うので、試料の周囲に巻かれた1巻きコイルに電圧 V_H が誘起される。その値は、

$$V_H = \frac{d\Phi_H}{dt} = \omega_H \Phi_H$$

となる。

5.3.3 同調回路による信号の増強

コイルは太さ ϕ の銅線で、 N_L 層巻くことにする。コイルの全巻き数 $N_t = (sl/\phi)N_L$ で与えられる。コイルのインダクタンス L は

$$L = A_n \mu_0 \frac{\pi(sd/2)^2}{sl} N_t^2$$

となる。ただし、 A_n は長岡係数である。一方、コイルの抵抗 R は

$$R = \rho_{Cu} \frac{\pi sd}{\pi(\phi/2)^2} N_t$$

となる。以上により、コイルの Q は

$$Q = \frac{\omega_H L}{R}$$

となり、期待される信号の大きさは

$$V_H N_t Q$$

となる。

また、 ω_H で共鳴するために必要なコンデンサーの容量 C は

$$C = \frac{1}{\omega_H^2 L}$$

である。

5.3.4 信号強度と磁場のエネルギー

試料に蓄えられている磁場のエネルギーは

$$\frac{(M_H/sv)^2}{2\mu_0} sv$$

である。一方、1周期の間に消費される電力は

$$\frac{(V_H N_t Q)^2}{R} \frac{2\pi}{\omega_H}$$

となる。准定常状態と考えて良いかは具体的な数値を与えた場合に考察する。

5.3.5 必要なアンプの増幅率

オシロスコープは最大感度において、1 mV 程度の信号を識別できる。従って、得られた信号を 1 mV 程度まで増幅するアンプが必要である。

5.3.6 励起用電流の評価

無限に長いコイルの内部に発生する磁場 H は、アンペールの法則により

$$H = nI$$

である。ただし、 n は単位長さ当たりの巻き数である。今考えているコイルの場合には $n = N_L/\phi$ になる。従って、

$$B_0 = \mu_0 \frac{N_L}{\phi} I$$

となる。

5.3.7 具体的なパラメータでの信号強度の推定

コイルの直径 sd と長さ sl がそれぞれ

$$sd = 25.0 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$sl = 45.0 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\phi = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$N_L = 10$$

のコイルを考える。そして、温度 $T = 300 \text{ K}$ 、 $B_0 = 30 \text{ mT}$ の磁束密度に対応した磁場を急に切った後の磁化の地球磁場の下での歳差運動を考える。

1. コイルの体積 sv は

$$sv = \pi sd^2 sl / 4 = 2.209 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

である。コイルの中に存在する水素原子のモル数 sa は

$$sa = sv \rho_{\text{H}_2\text{O}} = sv \cdot 1.11 \times 10^5 \text{ mol m}^{-3} = 2.452 \text{ mol}$$

となる。

温度 $T = 300 \text{ K}$ 、 $B_0 = 30 \text{ mT}$ の磁束密度に対応した磁場の下での水素原子 1 個が持つ磁気モーメント μ_H は

$$\mu_H = \frac{(\hbar\gamma_H)^2 B_0}{4k_B T} = 1.44 \times 10^{-33} \text{ A m}^2$$

となる。水素原子に由来する試料の全磁化 M_H は

$$M_H = sa \mu_H N_A = 2.13 \times 10^{-9} \text{ A m}^2$$

となる。試料の断面を貫く磁束 Φ_H は

$$\Phi_H = \mu_0 \frac{M_H}{sv} (\pi sd^2 / 4) = \mu_0 M_H / sl = 5.95 \times 10^{-14} \text{ Wb}$$

となる。試料の周囲に巻かれた 1 巻きコイルに誘起される電圧 V_H は

$$V_H = \frac{d\Phi_H}{dt} = \omega_H \Phi_H = 7.48 \times 10^{-10} \text{ V}$$

となる。

2. コイルの全巻き数 $N_t = (sl/\phi)N_L$ で与えられる。コイルのインダクタンス L は

$$L = A_n \mu_0 \frac{\pi(sd/2)^2}{sl} N_t^2 = 7.64 \times 10^{-3} \text{ H}$$

となる。ただし、 A_n は長岡係数で考えているコイルの形状の場合 $A_n = 0.688$ が表より与えられている。一方、コイルの抵抗 R は

$$R = \rho_{Cu} \frac{\pi sd}{\pi(\phi/2)^2} N_t = 6.12 \text{ } \Omega$$

となる。以上により、コイルの Q は

$$Q = \frac{\omega_H L}{R} = 15.7$$

となり、期待される信号の大きさは

$$V_H N_t Q = 1.1 \times 10^{-5} \text{ V}$$

となる。すなわち、約 $100 \text{ } \mu\text{V}$ となる。

また、 ω_H で共鳴するために必要なコンデンサーの容量 C は

$$C = \frac{1}{\omega_H^2 L} = 8.29 \times 10^{-7} \text{ F}$$

である。

3. 試料に蓄えられている磁場のエネルギーは

$$\frac{(M_H/sv)^2}{2\mu_0} sv = 8 \times 10^{-8} \text{ J}$$

である。一方、1周期の間に消費される電力は

$$\frac{(V_H N_t Q)^2}{R} \frac{2\pi}{\omega_H} = 9.1 \times 10^{-15} \text{ J}$$

となる。従って、准定常状態と考えて良いであろう。

4. オシロスコープは最大感度において、 1 mV 程度の信号を識別できる。従って、現在期待される信号が $10 \text{ } \mu\text{V}$ 程度なので、コイルから得られる信号を 100 倍すれば、オシロスコープで観察できる計算になる。

実際には得られる信号はこのような理想的な条件で計算した値より小さいことが多く、また 2 kHz のような低い周波数では 1000 倍の増幅率を持ったアンプを作るとは容易なので、 1000 倍のプリアンプを導入すれば良いだろうと考えられる。

5. 無限に長いコイルの内部に発生する磁場 H は、アンペールの法則により

$$H = nI$$

である。ただし、 n は単位長さ当たりの巻き数である。今考えているコイルの場合には $n = N_L/\phi$ になる。従って、

$$B_0 = \mu_0 \frac{N_L}{\phi} I$$

より、 30 mT の磁束密度を持つ磁場を作るために必要な電流 $I = 1.2 \text{ A}$ を得る。

参考文献

- [1] *A simple and low-cost permanent magnet system for NMR*, K. Chonlathep, T. Sakamoto, K. Sugahara, and Y. Kondo, *J. Mag. Res.* **275** (2017) 114-119.
- [2] *Simple and low-cost tabletop NMR system for chemical-shift-resolution spectra measurements*, Y. Hibino, K. Sugahara, Y. Muro, H. Tanaka, T. Sato, and Y. Kondo, submitted to *JMR*.
- [3] *Liquid-state NMR quantum computer: Working principle and some examples*, in *Molecular Realizations of Quantum Computing 2007*, Y. Kondo, eds. M. Nakahara, Y. Ota, R. Rahimi, Y. Kondo and M. Tada-Umezaki, Kinki University Series on Quantum Computing, Vol. 2 (World Scientific, Japan, 2009).
- [4] *Spin dynamics : basics of nuclear magnetic resonance*, M. H. Levitt, John Wiley & Sons, Ltd, 2008.