

核磁気共鳴 (1 週目)

2022 年 3 月 2 日

1 目的

我々の身の回りのものは原子から構成され, さらに原子はスピンの自由度をもつ原子核と電子から成る. このうち, 原子核のスピンを対象として, スピンのダイナミクスを核磁気共鳴を通して理解する. そのために核磁気共鳴現象のうちの FID 信号を様々な条件を課しながら観測する.

2 原理

2.1 原子核の特性

多くの原子核は核スピン $\hbar \mathbf{I}$ とそれに伴った核磁気モーメント

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_N \hbar \mathbf{I} \quad (\gamma_N : \text{磁気回転比})$$

をもつ. このモーメント $\boldsymbol{\mu}$ を静磁場 $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}_0$ の中におくと, 相互作用ハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\gamma_N \hbar B_0 I_z$$

と与えられる. ここで, I_z は \mathbf{I} の z 成分を表し, 取りうる範囲は $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$ である. ここで, 適当な固有関数を作用させて, 固有値方程式を解くと, エネルギー固有値は

$$\Delta E = \gamma_N \hbar B_0$$

として得る. このことから, エネルギー準位は

$$E = -\gamma_N \hbar B_0 m$$

であることがわかり, エネルギー図を描くと図 1 のようになっており, $B_0 \neq 0$ によって縮退が解け, $\boldsymbol{\mu}$ と \mathbf{B}_0 が平行のときにはエネルギーが下がり, 反平行のときにはエネルギーが上昇することがわかる.(ゼーマン分裂)

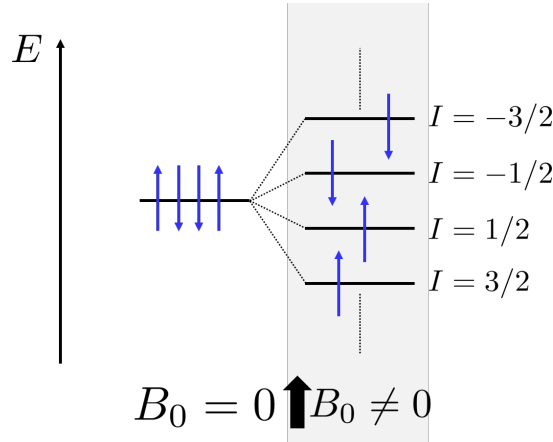


図1 $B_0 = 0, B_0 \neq 0$ に対して $I = 3/2$ の場合のエネルギー図

2.2 核磁気共鳴

図1のように分裂した原子核の集団に対して $\Delta\gamma_N\hbar B_0$ に相当する角振動数 $\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma_N B_0$ の電磁波を照射すると電磁波のエネルギー $\hbar\omega$ が分裂幅と等しいために、共鳴現象が起る。これが核磁気共鳴である。

2.2.1 巨視的磁気モーメントの振る舞い

いま、 z 軸方向を向いた静磁場 \mathbf{B}_0 によって巨視的磁気モーメント \mathbf{M} が生じている状況で、角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ の回転磁場 \mathbf{B}_1 が \mathbf{B}_0 に直行して働いている状況を考える。磁場 \mathbf{B}_0 は磁気モーメント \mathbf{M} に $\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0$ のトルクを及ぼし、磁気モーメント \mathbf{M} は回転する。このモーメント \mathbf{M} を図2(a)のように \mathbf{B}_1 と共に角速度ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ で回転する回転座標系で観測するとその時間変化は

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{M}}{dt} &= \gamma_N (\mathbf{M} \times (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1) - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M})) \\ &= \gamma_N \mathbf{M} \times \left((\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1) + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma_N} \right) \\ \Rightarrow \frac{d\mathbf{M}}{dt} &= \gamma_N \mathbf{M} \times \left(B_1 \mathbf{i} + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma_N} \right) \mathbf{k} \right)\end{aligned}$$

となり、 \mathbf{B}_1 は静止し、見かけの磁場 $\frac{\omega}{\gamma_N}$ が働いてみえるようになる。つまり、磁気モーメントは図2(b)のように有効磁場

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = B_1 \mathbf{i} + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma_N} \right) \mathbf{k}$$

を回転軸として角振動数

$$\omega' = |\gamma \mathbf{B}_{\text{eff}}| = \gamma_N \sqrt{B_1^2 + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma_N} \right)^2}$$

のラーモア歳差運動を行う。

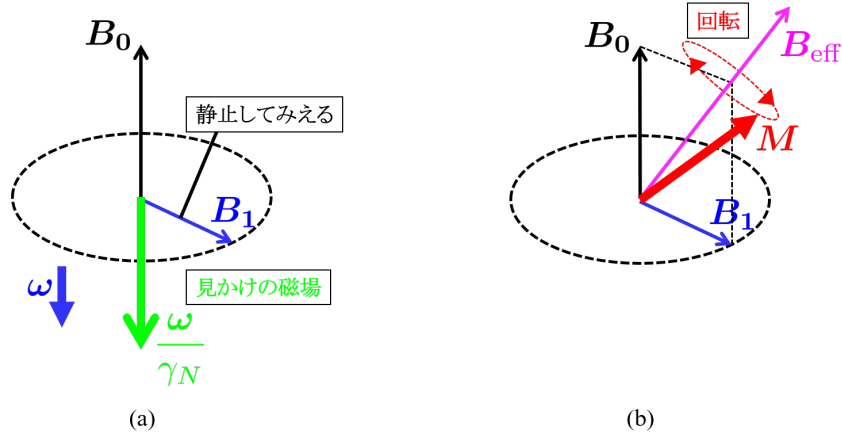


図2 巨視的磁気モーメントの振る舞い

2.2.2 磁気共鳴の巨視的解釈

本実験では単一の原子核のスピンに対してではなく、多数の原子が存在する状況に対しての核磁気共鳴現象を観察する。そのため、巨視的には磁場中のスピン集団がつくる巨視的な磁気モーメント M の歳差運動として古典的現象との対応関係で理解することができる。

実験では $\omega = \gamma_N B_0 \Rightarrow B_0 = \frac{\omega}{\gamma_N}$ (共鳴条件) を満たすような外部磁場 B_0 を与える。これより、図3のように試料に加わる有効磁場は B_1 のみとなり、それに伴って磁気モーメント M は外部磁場 B_0 に直交する B_1 を軸として回転することになる。

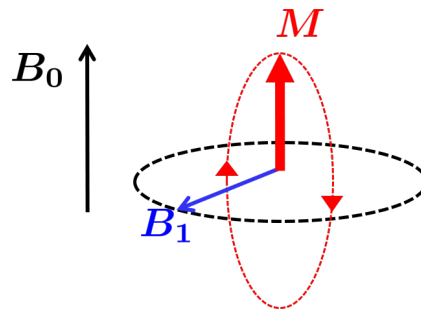


図3 共鳴条件下での巨視的磁気モーメントの振る舞い

これより、共鳴条件 $\omega = \gamma_N B_0$ を満たしていれば B_0 と M が平行な状況と反平行の2つの状況を行き来し、これがまさに磁気共鳴において $\omega = \gamma_N B_0$ の電磁波を吸収して縮退が解け、それぞれのエネルギー準位に遷移 (共鳴) するという描像に対応する。(図4)

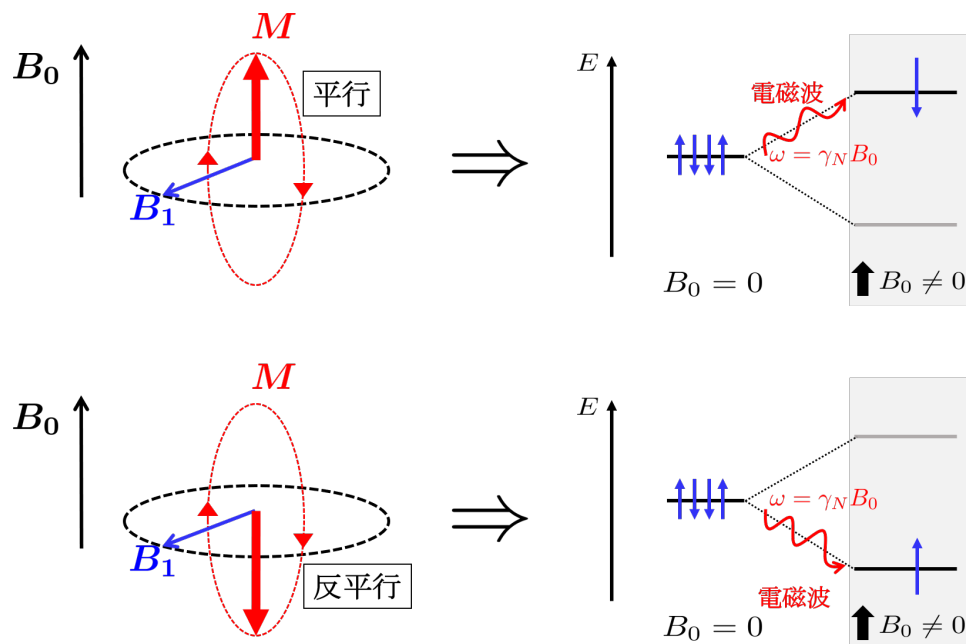


図4 磁気共鳴の巨視的対応関係

2.3 パルス法 NMR と FID 信号

本実験はオンラインで行うため,web 上のシュミレータを用いてデータを取得したが, 実際の実験装置は図5のようになっており, その簡易機構を図6に示す. シミュレーターではこの静磁場および振動磁場の値を調整することができ, オシロスコープの出力を観測することができる.



図5 実際の実験装置

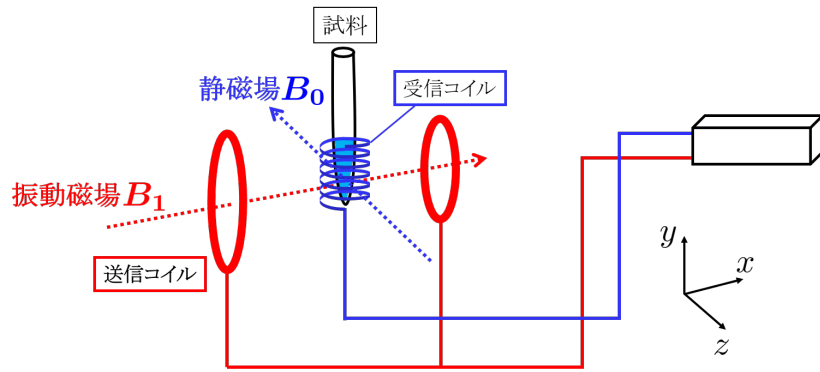


図 6 実験装置の簡易機構

2.3.1 パルス法 NMR

z 方向に対して静磁場 B_0 をかけ, x 方向に送信コイルによって振動磁場 B_1 をかける. ここで, 振動磁場は互いに逆方向に回転する 2 つの回転磁場の和であるため, 歳差運動と同じ方向の成分のみを考えれば回転磁場とみなすことができる. この回転磁場の角速度を 2.2.1 で述べた回転座標系の角速度にすれば同様に巨視的モーメントの振る舞いを発生させることができる.

パルス法 NMR では磁気モーメントは z 方向を向いており, 回転磁場 B_1 を非常に短い時間与えると角速度 $\omega' = \gamma_N B_1$ で y' 方向に回転する. よって, 回転磁場を Δt の間だけ加えれば磁気モーメントは

$$\theta \equiv \omega' \Delta t = \gamma_N B_1 \Delta t \quad (1)$$

の角度 θ だけ図 7 のように z 方向から回転することになる. この巨視的磁気モーメントの回転運動を FID 信号という指標で観測するのが本実験である.

2.3.2 FID 信号

共鳴条件を満たしているとき, 静止座標系では磁気モーメントは周波数 ω_0 で回転しているため, 受信コイルには ω_0 の周波数の誘導電圧が発生し, その電圧の大きさは y' 方向の磁気モーメントの成分に比例する. つまりどの程度磁気モーメントが回転しているかということが電圧値として知ることができる. さらに, 個々の核が感じる磁場は電磁石の作る磁場の空間的不均一性や周囲の核や電子系との相互作用によって有限の広がりをもつ. このことから, 周波数 ω_0 には分布が生じ, 誘導電圧が生じた直後には y' 方向に揃っていた磁気モーメントは次第に位相が乱れ, 消滅していく. つまり, 巨視的磁気モーメントの振る舞いによって図のような誘導電圧による減衰パルスを共鳴条件を満たしていれば観測することができるようになる. このようなコイルに生じる信号電圧を自由誘導減衰 (Free Induction Decay (FID)) 信号といい, 巨視的磁気モーメントの振る舞いを知る指標となっている.

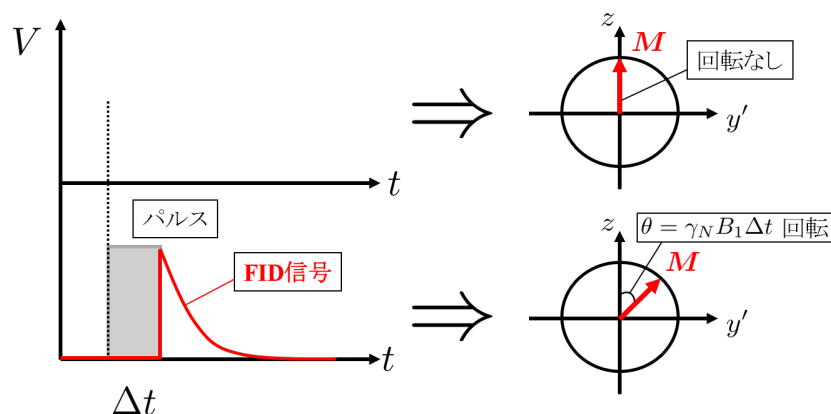


図7 FID 信号

3 実験方法

3.1 NMR シミュレータ

シュミレータは図8のようになっており, 上部で各種設定, 下部にその出力結果が表示されるようになっている. 各種設定は以下のような意味をもつ.

- パルスモード: 何個のパルスを試料に印加するか.
- 外部磁場 [T]: 試料に印加する外部静磁場 B_0 の値.
- Repeat time [ms]: 試料に印加する回転磁場パルスの繰り返し周期
- P1 width [μ s]: 1 つめの回転磁場パルスのパルス幅
- P2 width [μ s]: 2 つめの回転磁場パルスのパルス幅
- P1-P2 interval [μ s]: P1 パルスと P2 パルスの間の時間間隔
- RF power [%]: 試料に印加する回転磁場パルスの大きさ B_1 に比例して, 試料に印加する回転磁場の割合を調整できる.

2020年度 3PHオンライン実験用 NMR simulator

※ 入力は全て半角数字で行うこと。

※ パルスモードについては、P1モード = 1、P1+P2モード = 2を入力する。

※ 波形のグリッド幅は100 mVであり、-300 ~ 300 mVの範囲が表示される。

※ 赤や緑のバーはドラッグして動かすことができ、バー位置の電圧値やそれらの差分がmV単位でページ下部に表示される。ブラウザの倍率などを変化させると0.1 mV以下の表示が現れることがあるが、0.1 mV以下の表示は無視してください。

学籍番号の下3桁	<input type="text" value="1"/>		
パルスモード (1 or 2)	<input type="text" value="1"/>		
外部磁場 (T)	<input type="text" value="0"/>	<input type="button" value="+"/> <input type="button" value="-"/>	<input type="text" value="0.0001"/>
Repeat time (msec)	<input type="text" value="100"/>		
P1 width (μ sec)	<input type="text" value="10"/>	<input type="button" value="+"/> <input type="button" value="-"/>	<input type="text" value="1"/>
P2 width (μ sec)	<input type="text" value="10"/>		
P1-P2 interval (μ sec)	<input type="text" value="100"/>	<input type="button" value="+"/> <input type="button" value="-"/>	<input type="text" value="10"/>
RF Power (%)	<input type="text" value="50"/>		

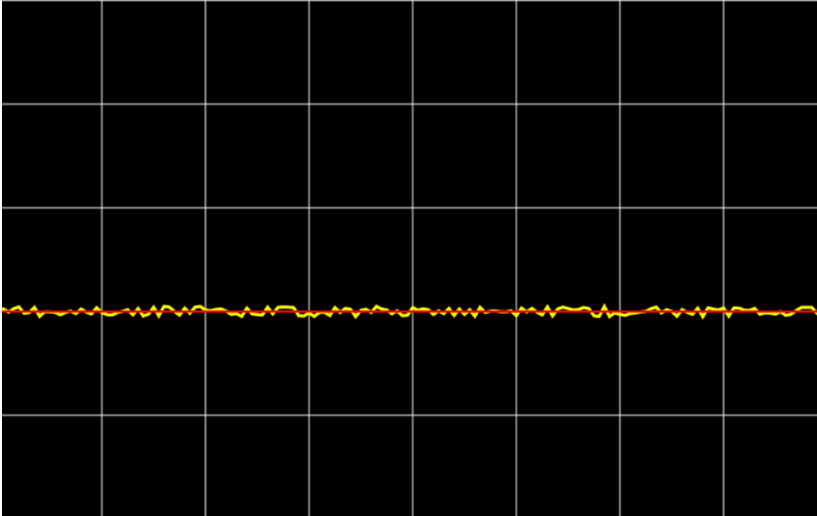
The figure shows the NMR simulator interface. The top section contains input fields for various parameters:学籍番号の下3桁 (Student ID last 3 digits) set to 1, パルスモード (Pulse mode) set to 1, 外部磁場 (External magnetic field) set to 0 T with a step of 0.0001 T, Repeat time set to 100 msec, P1 width set to 10 μsec with a step of 1 μsec, P2 width set to 10 μsec, P1-P2 interval set to 100 μsec with a step of 10 μsec, and RF Power set to 50%. Below the input fields is a large grid area displaying a noisy baseline signal, which is a horizontal line with small fluctuations, centered on the grid.

図 8 NMR シミュレータ設定画面

3.2 実験手順

3.2.1 FID 信号の観測

1. シミュレータの各種設定を以下のように設定した.

パルスモード: 1, Repeat time: 100, P1 width: 10, RF power: 50

2. 外部磁場の値を 0.25 T 付近で 0.0001 T ずつ変更させて FID 信号を発生させた.
3. FID 信号に対してうなりが発生しないような外部磁場 (共鳴磁場) を測定し記録した.

3.2.2 パルス幅を変えたときの FID 信号の観測

1. 共鳴磁場の値を 3.2.1 で定めた 0.24152 T に設定した.(その他の設定は変更していない)
2. P1 width の値を基本的には 5 μ s ずつ変化させて電圧値の増減に変化がなくなるまで,FID 信号の強度電圧を測定した. なお, 電圧の増減の仕方に变化が見られた周辺では 1 μ s ずつ変

化させて細かい時間幅で測定を行った。

3. 縦軸に FID 信号強度, 横軸に P1 width をとってグラフにプロットした。

3.2.3 RF power の影響の観測

- 3.2.2 の手順において RF power が 40, 60 の場合に対して同様の測定を行った。
- RF power が 40, 50, 60 のときの FID 信号強度の P1 width との関係を同一のグラフにプロットし比較した。

4 実験結果

4.1 FID 信号の観測

外部磁場の値を 0.25 T の付近で 0.0001 T ずつ変更させたところ, 図 9 のように, $B_0 = 0.24152$ T でうなりのない FID 信号が観測された。なお, その信号強度は 154 mV であった。

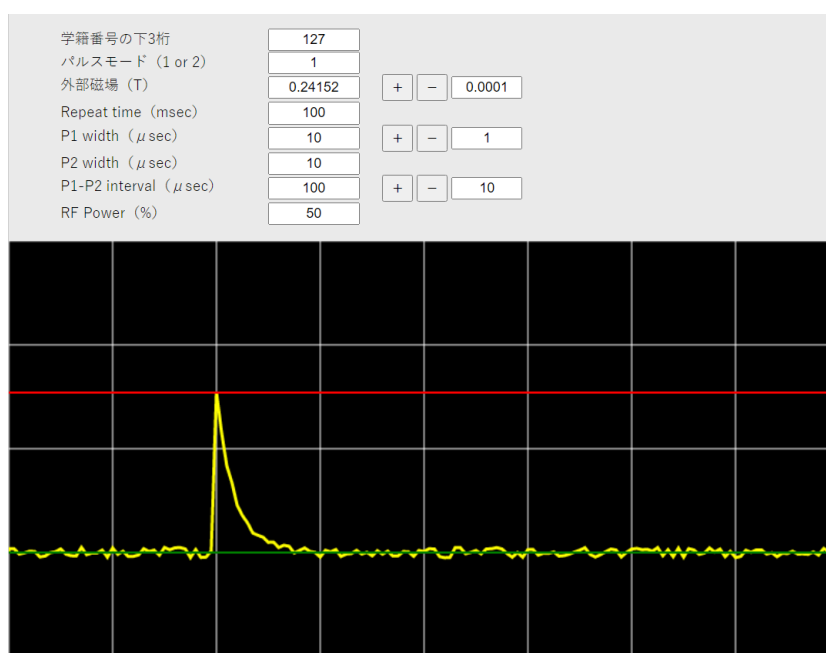


図 9 FID 信号

4.2 パルス幅を変えたときの FID 信号の観測

パルス幅 (P1 width) と FID 信号強度の測定結果の関係をグラフにプロットしたものを図 10 に示した。

この結果から, パルス幅が大きくなるにつれて FID 信号強度は振動しながら 0 に減衰していくと

ということがわかった. これは 2.3.1 で説明した式 (1) を見てもわかるように, パルス幅が大きくなればなるほど, z 方向からの回転角 θ は大きくなることと対応づく. というのもいま, 出力される電圧の大きさは y' 方向の磁気モーメントの成分 ($\propto \sin \theta$) に比例することがわかっているから,

$$\theta = 0 \rightarrow V = 0, \quad \theta = \frac{\pi}{2} \rightarrow V = (\text{最大}), \quad \theta = \pi \rightarrow V = 0, \quad \theta = \frac{3\pi}{2} \rightarrow V = (\text{最小}), \quad \theta = 2\pi \rightarrow V = 0, \dots$$

というように FID 信号の電圧値が「最大値 \rightarrow 0 \rightarrow 最小値」の間で振動することが説明づく. そして減衰については FID 信号は電磁石の作る磁場の空間的不均一性や相互作用によって有限の広がりを持つことによって揃っていた位相が乱れて消失するということから, パルス幅を増やすにつれて, 先に述べたような外的要因による相互作用が大きくなり, y' 方向には位相が徐々に揃わなくなっていく, 最終的には FID 信号が発生しなくなるということで説明づくと考えた.

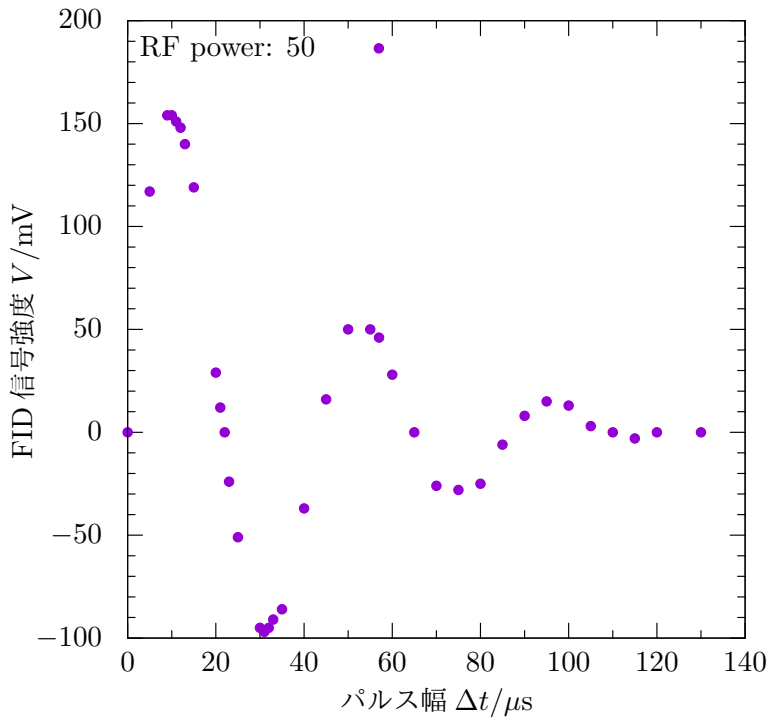


図 10 パルス幅と FID 信号の関係

4.3 RF power の影響の観測

RF power が 40%, 50%, 60% の場合について FID 信号強度のパルス幅 (P1 width) 依存性をグラフにプロットしたものを図 11 に示した.

この結果から RF power の値つまり回転磁場 B_1 を印加するを割合が増えるほど FID 信号強度

は各パルス幅に対して大きくなることがわかった. また, 40% の場合と 60% の場合を比較することで RF power の値が増えることによって FID 信号の値が収束までの振動回数が増えていることも同時にわかった. これは RF power の値を大きくするという事は, 振動磁場 B_1 の大きさを大きくする, つまり回転成分の角速度 ω が大きくなるということである. 角速度 ω が大きくなるということは共鳴条件において静磁場 B_0 の値も大きくするという事であるから, 自動的に磁気モーメントの値も大きくなる. さらには, 回転磁場の回転速度が大きくなると, 式 (1) より短いパルス幅で磁気モーメントが回転できることになるから RF power が大きくなるほど一定時間の間に出力される FID 信号のピーク回数が増えていく.

また, FID 信号が減衰しきることによってゼロになるパルス幅がどの RF power に対しても同じで約 $130 \mu s$ であることがわかった. これはピークに必要なパルス幅が変化しただけであり, 位相を乱す要因である平均的な相互作用はどの場合においても同じであり, 信号強度がゼロになるために必要なパルス幅 Δt はどの場合においても同じであるということに関係していると考えた.

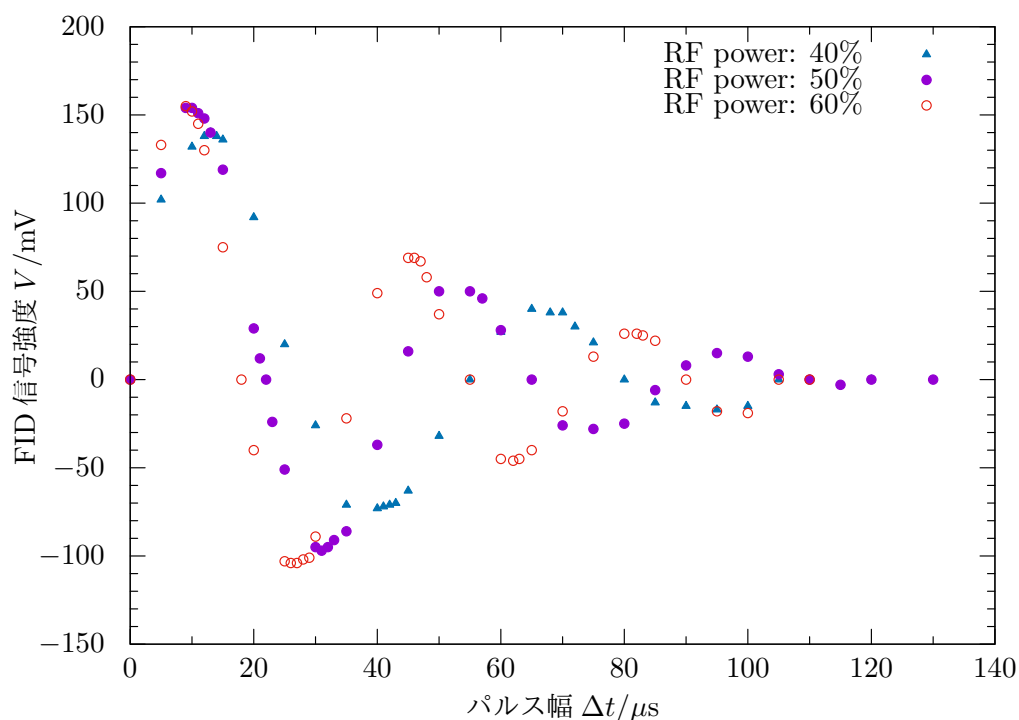


図 11 RF power の影響

5 考察

5.1 FID 信号の振動減衰について

FID 信号の振動減衰については 4.2 でも述べたが,「最大値 $\rightarrow 0 \rightarrow$ 最小値」の間で振動すること,そしてパルス幅の増加によって外的要因の相互作用の増加し,磁気モーメントの位相が揃いにくくなり,減衰することで説明がついた.これはまさに,ある振動に対して抵抗力 (\rightarrow 相互作用) が働く力学的現象において,抵抗が小さい時の減衰振動現象と対応づくと考えられる.確かに,位相の乱れを引き起こす周囲の核や電子系との相互作用は振動磁場 B_1 による磁気モーメントを回転させる作用に比べて小さいとみなせる.つまり,力学的現象の減衰振動と対比して FID 信号強度 V とパルス幅 Δt の間には

$$\frac{d^2}{d(\Delta t)^2}V + 2\gamma\frac{d}{d(\Delta t)}V + \omega_0^2V = 0 \quad (\gamma, \omega_0 : \text{const.})$$

の微分方程式が成り立ち,相互作用が弱いという $\gamma < \omega_0$ の条件の下,この微分方程式の一般解は

$$V = e^{-\gamma\Delta t} (A \cos \Omega\Delta t + B \sin \Omega\Delta t) \\ \left(\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}, A, B : \text{const.} \right)$$

として得る. また,本実験においては初期条件として $\Delta t = 0$ において $V = 0$ であったから, $A = 0$ と定まり,

$$V = e^{-\gamma\Delta t} (B \sin \Omega\Delta t)$$

の関係が導かれる

これより, γ, Ω, B をフィッティングパラメータにして RF power が 50% の実験結果に対して非線形フィッティングをかけると図 12 のようになり,確かに減衰振動の関係式に対して有意な結果が得られた.

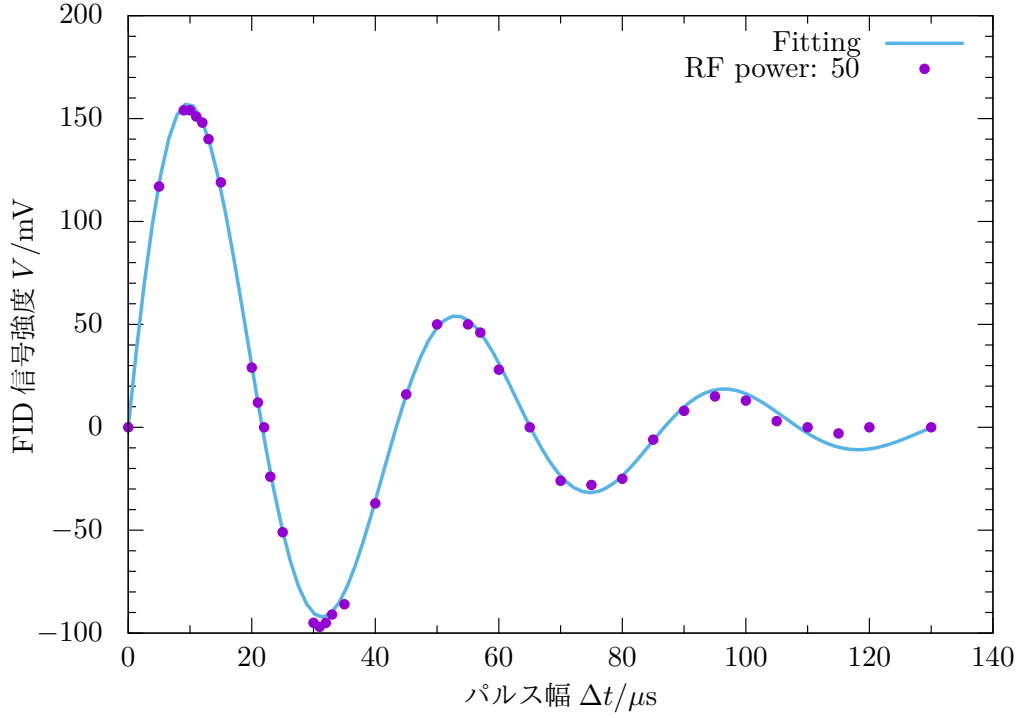


図 12 FID 信号減衰振動フィッティング (RF power: 50)

$$\text{Fitting: } V = e^{-(2.46 \pm 0.05) \times 10^{-2} \Delta t} (2.03 \pm 0.03) \times 10^2 \sin \{ (0.1448 \pm 0.0004) \Delta t \}$$

$$\Rightarrow \gamma = (2.46 \pm 0.05) \times 10^{-2}, \quad B = (2.03 \pm 0.03) \times 10^2, \quad \Omega = (0.1448 \pm 0.0004)$$

また、同様に全ての RF power の値に対して Fitting を課した結果は図 13 のようになり、どの RF power の値に対しても有意な結果となった。

また、このフィッティング結果から各 RF power に対して定量的にどの程度ピークの大きさが異なるのかということについて調べる。(40%, 50%, 60%)_i のように各 RF power について第 *i* ピークの電圧値をまとめると

$$\begin{aligned} (40\%, 50\%, 60\%)_1 &= (140 \text{ mV}, 150 \text{ mV}, 160 \text{ mV}) \\ (40\%, 50\%, 60\%)_2 &= (-76 \text{ mV}, -90 \text{ mV}, -100 \text{ mV}) \\ (40\%, 50\%, 60\%)_3 &= (39 \text{ mV}, 69 \text{ mV}, 70 \text{ mV}) \\ &\vdots \end{aligned}$$

というように、約 10 mV 刻みでピークの値に違いが見られ、確かに RF power の値によって回転磁場の角速度 ω が比例的に変化し、その変化に対して共鳴条件により磁気モーメントの大きさも比例的に大きくなるという描像が定量的にも確かめられた。

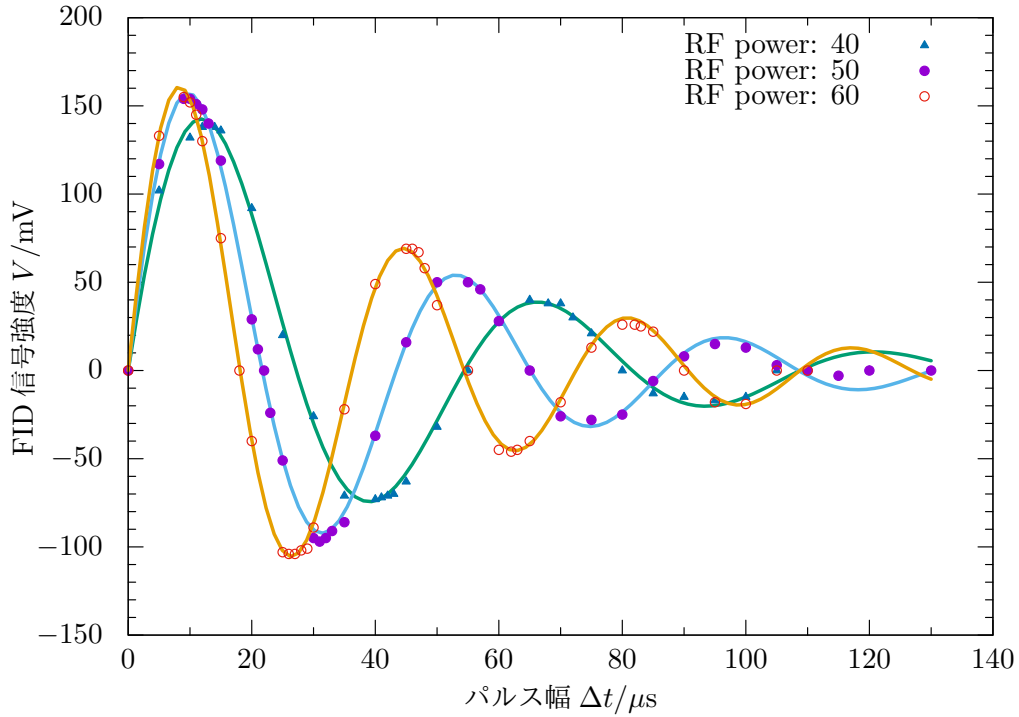


図 13 FID 信号減衰振動フィッティング

$$40\%: \gamma = (2.39 \pm 0.07) \times 10^{-2}, B = (1.93 \pm 0.03) \times 10^2, \Omega = (0.1155 \pm 0.0005)$$

$$50\%: \gamma = (2.46 \pm 0.05) \times 10^{-2}, B = (2.03 \pm 0.03) \times 10^2, \Omega = (0.1448 \pm 0.0004)$$

$$60\%: \gamma = (2.32 \pm 0.04) \times 10^{-2}, B = (1.97 \pm 0.02) \times 10^2, \Omega = (0.1733 \pm 0.0004)$$

6 実験課題回答

課題 1 いま, 4.2 及び 5.1 の議論から θ の値が $\theta = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \dots$ と代わっていくにつれて FID 信号の電圧値が「最大値 $\rightarrow 0 \rightarrow$ 最小値」の間で振動していると説明付けられた. これより, RF power が 50% の場合については図 14 のように各ピークの値に対して各 θ の値が定まることがわかる. このことから, フィッティングで求めた RF power が 50% の FID 信号とパルス幅の関係式から求まる $\theta = \frac{\pi}{2}$ のピークでのパルス幅がまさに実験値から定まる 90° パルスの設定すべき P1 width となる. いま

$$V = e^{-(2.46 \pm 0.05) \times 10^{-2} \Delta t} (2.03 \pm 0.03) \times 10^2 \sin \{ (0.1448 \pm 0.0004) \Delta t \}$$

と実験値から定まっているから,

$$(1.448 \pm 0.004) \times 10^5 \Delta t = \frac{\pi}{2}$$

$$\Rightarrow \Delta t = 10.848 \pm 0.300$$

として 90° を設定するための P1 width の値を得る.

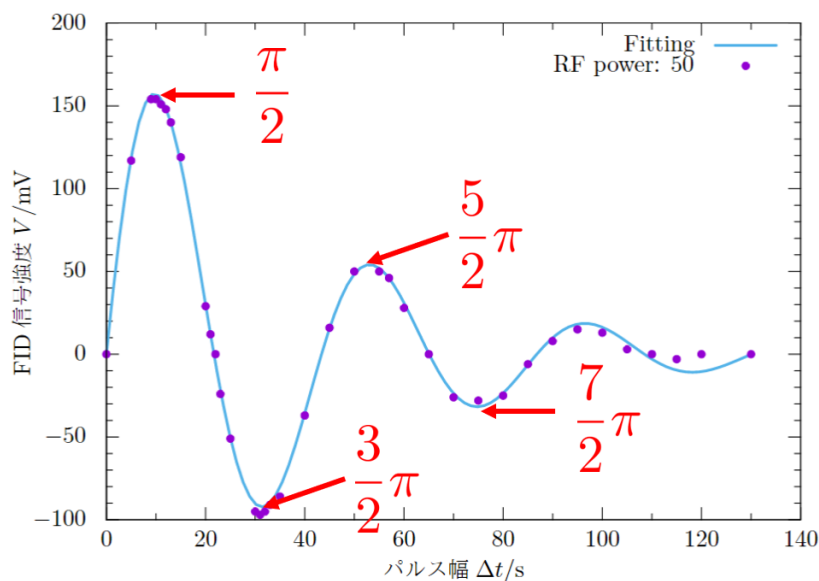


図 14 FID 信号のピーク値と θ の関係

7 結論

各磁気共鳴現象を巨視的な磁気モーメントの運動を介して理解し, オンラインシュミレータを用いて FID 信号を観測することでその特性を検討した.FID 信号の信号強度とパルス幅の関係については古典的な減衰振動との対応の有意性を確かめた. 90° パルスのを設定するためのパルス幅を実験値から定めることができた.

参考文献

- [1] 計測における誤差解析入門,,John.R.Taylor,,林 茂雄,馬場 涼訳,,東京化学同人