

核磁気共鳴 (2 週目)

2022 年 3 月 2 日

1 目的

- 核磁気共鳴現象のうち, スピンエコー信号の観測を通してその特性を理解し, 精度良いパルスの印加方法について検討する.
- スピンエコー信号の観測から各時期緩和時間を測定する.

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)

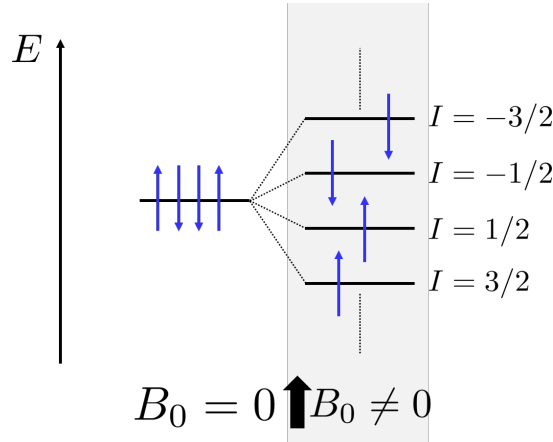


図1 $B_0 = 0, B_0 \neq 0$ に対して $I = 3/2$ の場合のエネルギー図

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、共鳴現象が起こる。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。

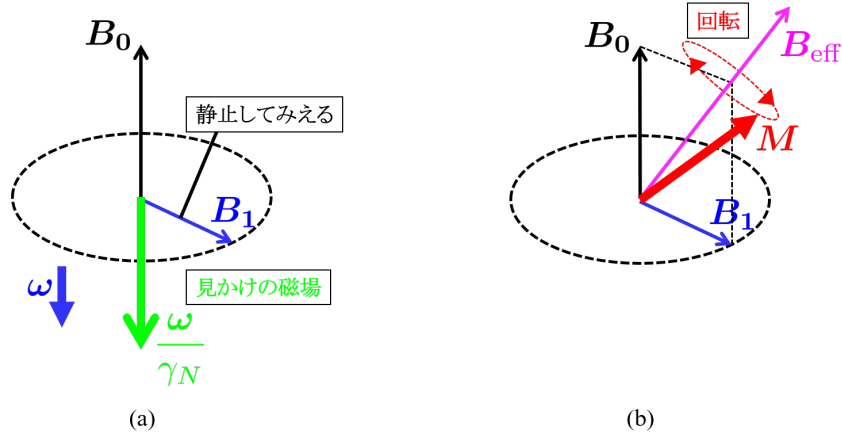


図2 巨視的磁気モーメントの振る舞い

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。

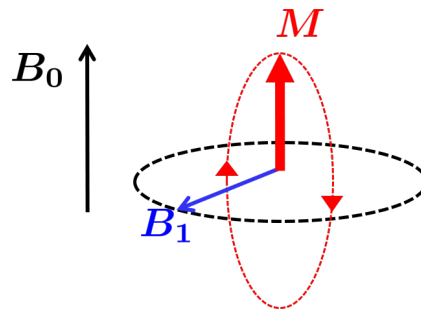


図3 共鳴条件下での巨視的磁気モーメントの振る舞い

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)

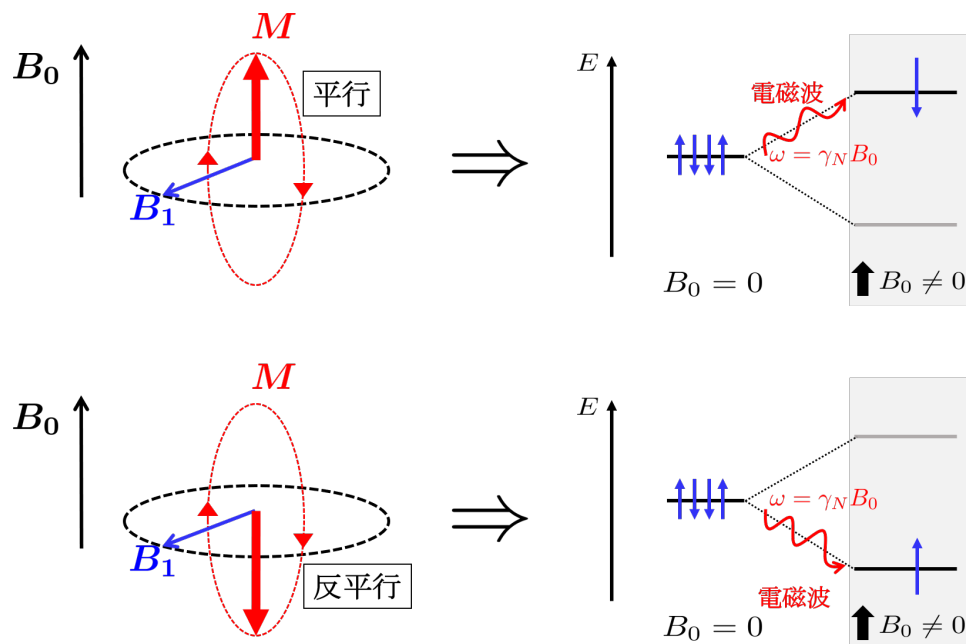


図4 磁気共鳴の巨視的対応関係

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

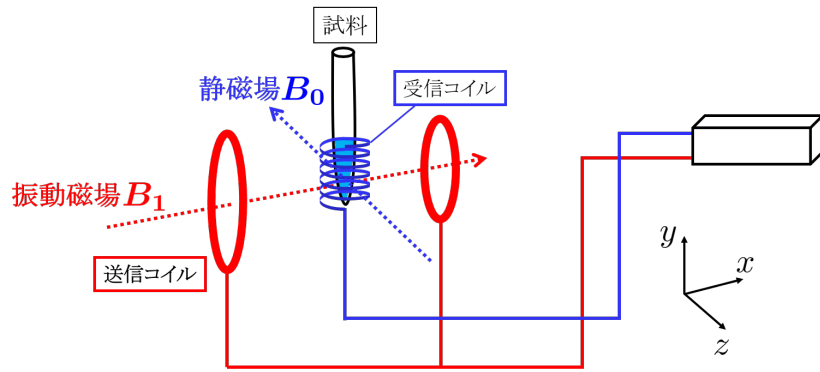


図 6 実験装置の簡易機構

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.

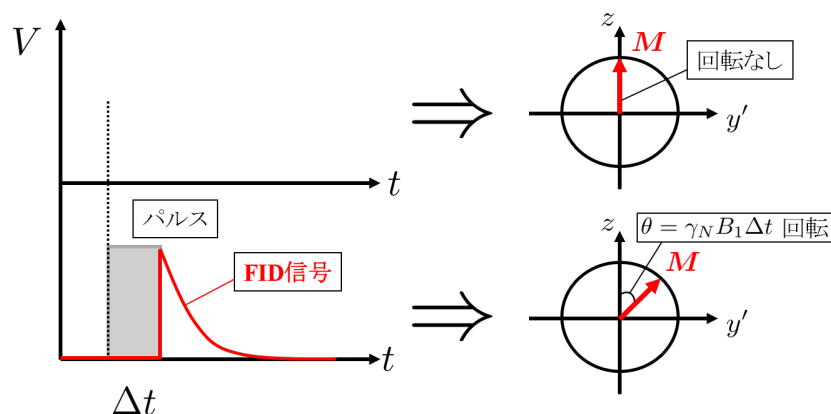


図7 FID 信号

2.4 スピンエコー信号

FID 信号が減衰消滅した後もう一度パルスをかけるとある時間のあとに再び FID 信号が観測される場合があり, この信号をスピンエコー信号と呼ぶ.

図8のようにまず 90° パルスを印加することによって1つ目の FID 信号が誘起される. その後2.3.1で述べたように1つ目の FID 信号は原子核や電子系との相互作用によって y' 揃っていた位相が $x'y'$ 平面に乱れて減衰する. いま, 1つ目のパルスが発生してから減衰するまでの τ 秒後, 90° パルスの2倍の時間幅のパルスである 180° パルスを印加すると, 位相の乱れた各々の磁気モーメントが x' 方向を軸として 180° 回転する. ここで, 磁気モーメントのラーモア周波数は変わらないため, 磁気モーメントが再び y' 方向に揃おうとする. この動作によって生じる FID 信号がスピンエコー信号である. なお, 磁化の動きについては図9に示した.

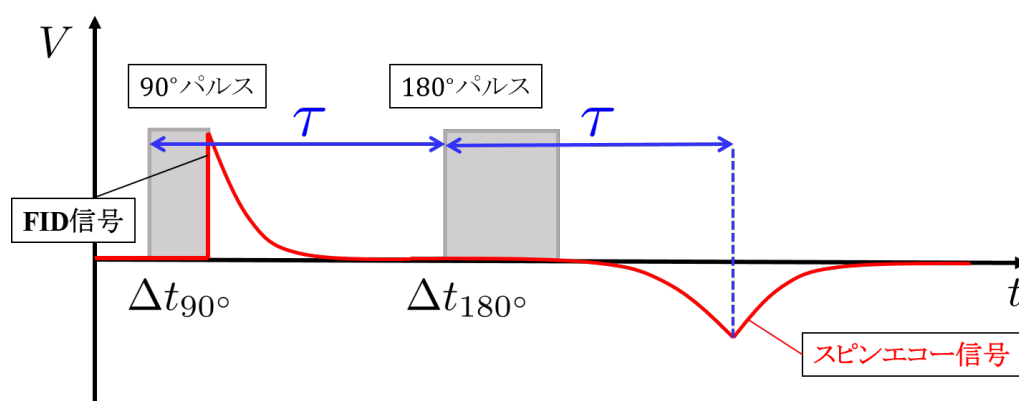


図8 スピンエコー信号

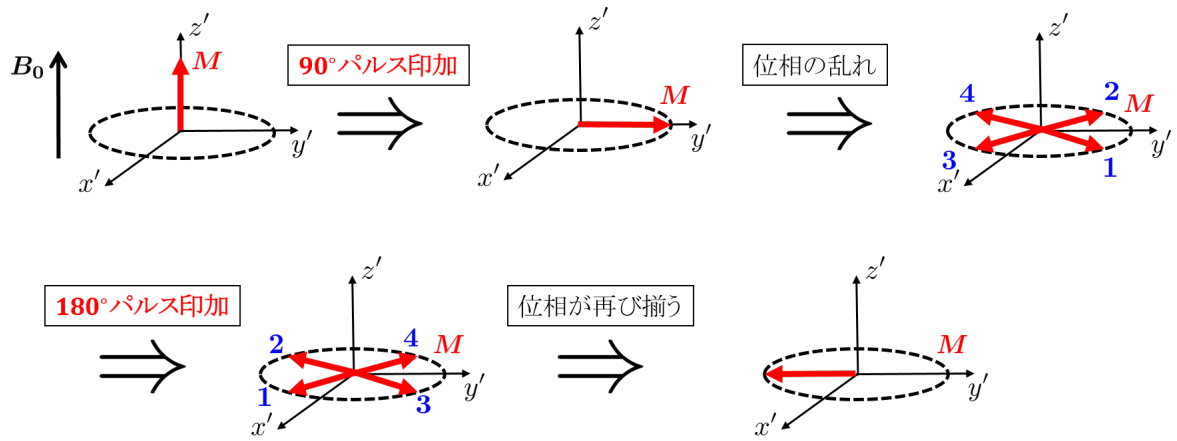


図9 磁気モーメントの動き

2.4.1 1週目実験を踏まえた 90° パルスおよび 180° パルスのパルス幅

1週目の実験において、

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

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いた。また、その振動している信号の値が減衰したことについては、原子核や電子系等の外的な相互作用が Δt を大きくするのに伴って大きくなり、 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。そしてこの仮説については実際に減衰振動の微分方程式に各種パラメータを当てはめ、導かれた関係式

$$V = e^{-\gamma \Delta t} (B \sin \Omega \Delta t) \quad (2)$$

$$\left(\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}, \gamma, \omega_0, B : \text{const.} \right)$$

に図 10 のようにフィッティングをすることでその有意性が確かめられた。

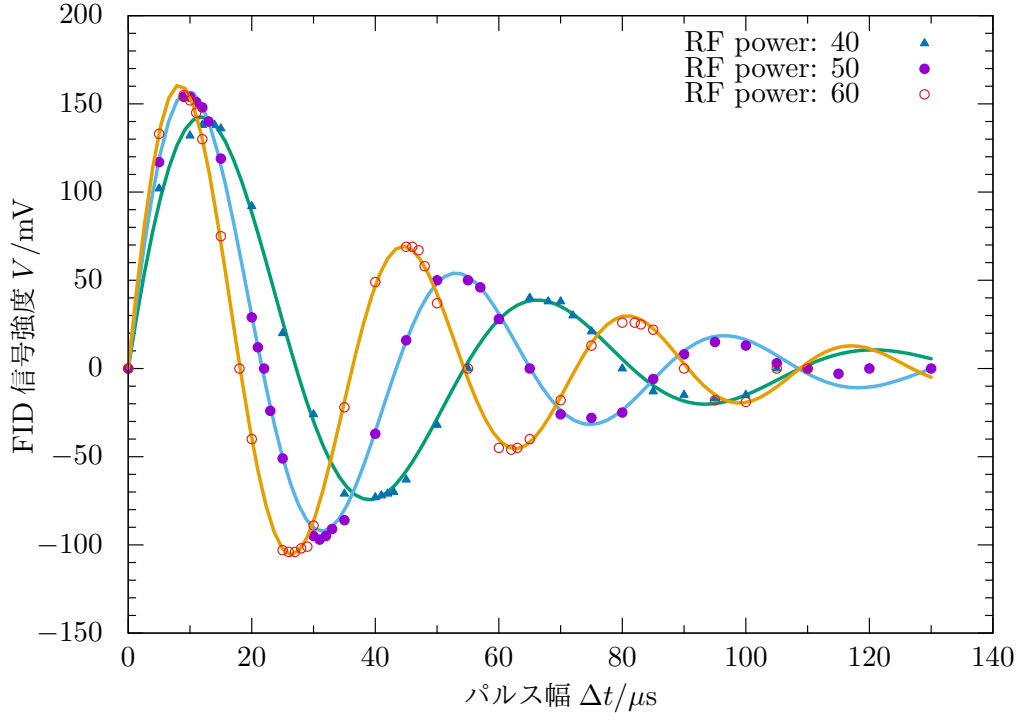


図 10 FID 信号の減衰振動関係式フィッティング

$$40\%: \gamma = (2.39 \pm 0.07) \times 10^{-2}, B = (1.93 \pm 0.03) \times 10^{-4}, \Omega = (0.1155 \pm 0.0005)$$

$$50\%: \gamma = (2.46 \pm 0.05) \times 10^{-2}, B = (2.03 \pm 0.03) \times 10^{-4}, \Omega = (0.1448 \pm 0.0004)$$

$$60\%: \gamma = (2.32 \pm 0.04) \times 10^{-2}, B = (1.97 \pm 0.02) \times 10^{-4}, \Omega = (0.1733 \pm 0.0004)$$

特に RF power が 50% のときに着目すれば図 11 のような FID 信号の値と θ の関係を得るから極値と $V = 0$ に初めになる Δt がそれぞれ 90° パルス, 180° パルスのパルス幅に対応する.

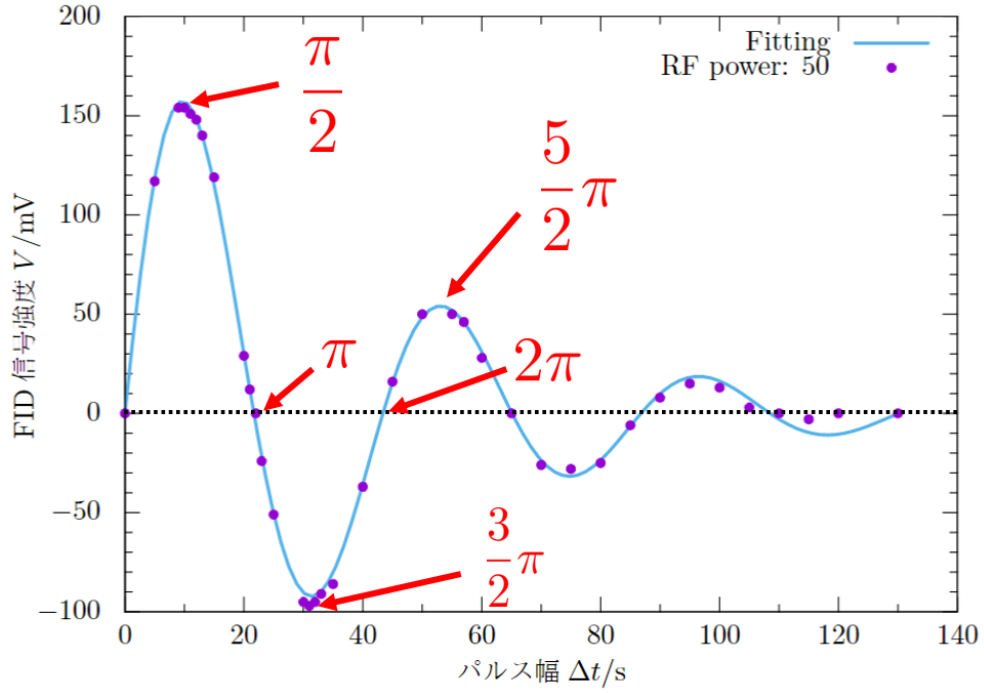


図 11 FID 信号の値と θ の関係

- 90° パルス幅

減衰振動の関係式 (2) を Δt で微分して極値を求めると

$$\begin{aligned} \frac{dV}{d(\Delta t)} &= 0 \\ \Rightarrow B e^{-\gamma \Delta t} \{ \Omega \cos(\Omega \Delta t) - \gamma \sin(\Omega \Delta t) \} &= 0 \\ \Rightarrow \Delta t &= \frac{1}{\Omega} \arctan \left(\frac{\Omega}{\gamma} \right) \end{aligned}$$

と定まるから, RF power が 50% についてのフィッティング結果 $\gamma = (2.46 \pm 0.05) \times 10^{-2}$, $B = (2.03 \pm 0.03) \times 10^{-4}$, $\Omega = (0.1448 \pm 0.0004)$ を代入して考えれば 90° パルス幅は

$$\Delta t_{90^\circ} = 9.69 \pm 0.24 \mu\text{s} \quad (3)$$

と定まる.

- 180° パルス幅

2.4.1 から, 180° パルス幅は 90° パルス幅の 2 倍の時間幅であればよいから,

$$\Delta t_{180^\circ} = 2 \times \Delta t_{90^\circ} = 1.94 \pm 0.48 \mu\text{s} \quad (4)$$

と定まる.

2.5 核磁気緩和時間

静磁場の方向を z 軸方向とすると, 磁化は単に静磁場の方向のみに生じるから, 熱平衡状態での磁化の成分は $M_z = M_0, M_x = M_y = 0$ となる. ここで, 2.4.1 で説明したように FID 信号の観測においては 90° パルスの印加によって有限の大きさの M_y が一時的に生じる描像を見ることになる. しかし, M_y の熱平衡値は 0 であるから 90° パルスの後に M_y は

$$\begin{aligned}\frac{M_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \\ \Rightarrow M_{y0} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) &\quad (M_{y0} = M_y(t=0) : \text{const.})\end{aligned}$$

に従ってゼロへ減衰していき, この時の T_2 を横緩和時間と呼ぶ.

なお, 受信コイルに発生する誘導電圧は y' 方向への磁化の大きさに比例したから

$$V(t) = V_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$

となる. スピンエコー信号はこれに従って変化するが, 図 9 に示したように 90° パルスからスピンエコー信号発生までの時間は 2τ あるので, スピンエコー信号強度は

$$V_s = V_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (5)$$

従って変化する.

3 実験方法

3.1 NMR シミュレータ

シミュレータは図 12 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"/>		

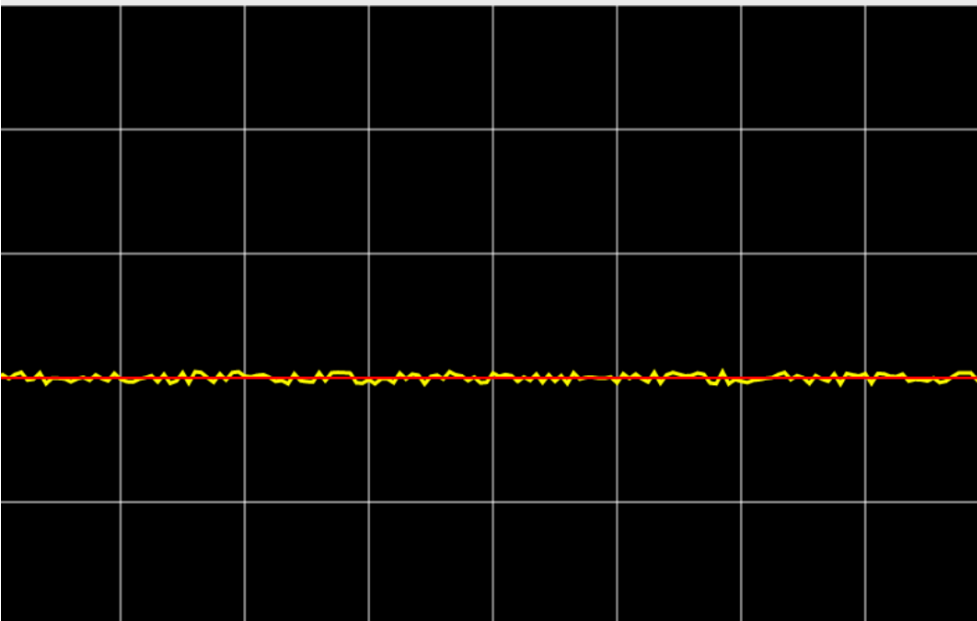
A screenshot of the NMR simulator interface. The top section contains a form with input fields and buttons for various parameters. Below the form is a large black rectangular area representing the waveform display. A horizontal line with a yellow and red oscillating signal is visible across the middle of the display area.

図 12 NMR シミュレータ設定画面

3.2 実験手順

3.2.1 スピンエコー信号の観測

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: 2, Repeat time: 100, RF power: 50, P1-P2 interval: 100

2. 外部磁場の値を共鳴磁場の値である 0.24152 T に設定し、FID 信号を発生させた。
3. 試料に印加する 1 つ目のパルス (P1 パルス) を 90° に設定するために 2.4.1 で述べた Δ_{90° の値を P1 width に入力した。
4. 試料に印加する 2 つ目のパルス (P2 パルス) を 1800° に設定するために 2.4.1 で述べた

Δ_{180° の値を P2 width に入力した.

5. スピンエコー信号を観測し, その様子をスクリーンショットした.

3.2.2 横緩和時間の測定

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: 2, Repeat time: 100, RF power: 50

2. P1-P2 interval の値 2τ をスピンエコー信号が観測し始める $\tau = 30 \mu\text{s}$ から $\tau = 300 \mu\text{s}$ まで $10 \mu\text{s}$ ずつ変化させながら, スピンエコー信号強度 V_s を測定した.
3. 横軸に 90° パルス発生からスピンエコー信号発生までの時間である P1-P2 interval の値 2τ を, 縦軸にスピンエコー信号強度 V_s をとって測定結果をグラフにプロットした.
4. 作成したグラフ上のデータ点に対して 2.5 で述べた式 (5) をフィッティングし, 横緩和時間 T_2 を求めた.

4 実験結果

4.1 スピンエコー信号の観測

スピンエコー信号を観測したときのオシロスコープ波形のスクリーンショットを図 13 に示す. これより, 左から順に 90° の FID 信号, 180° の FID 信号, スピンエコー信号というように確かにスピンエコー信号が観測されていることがわかる.

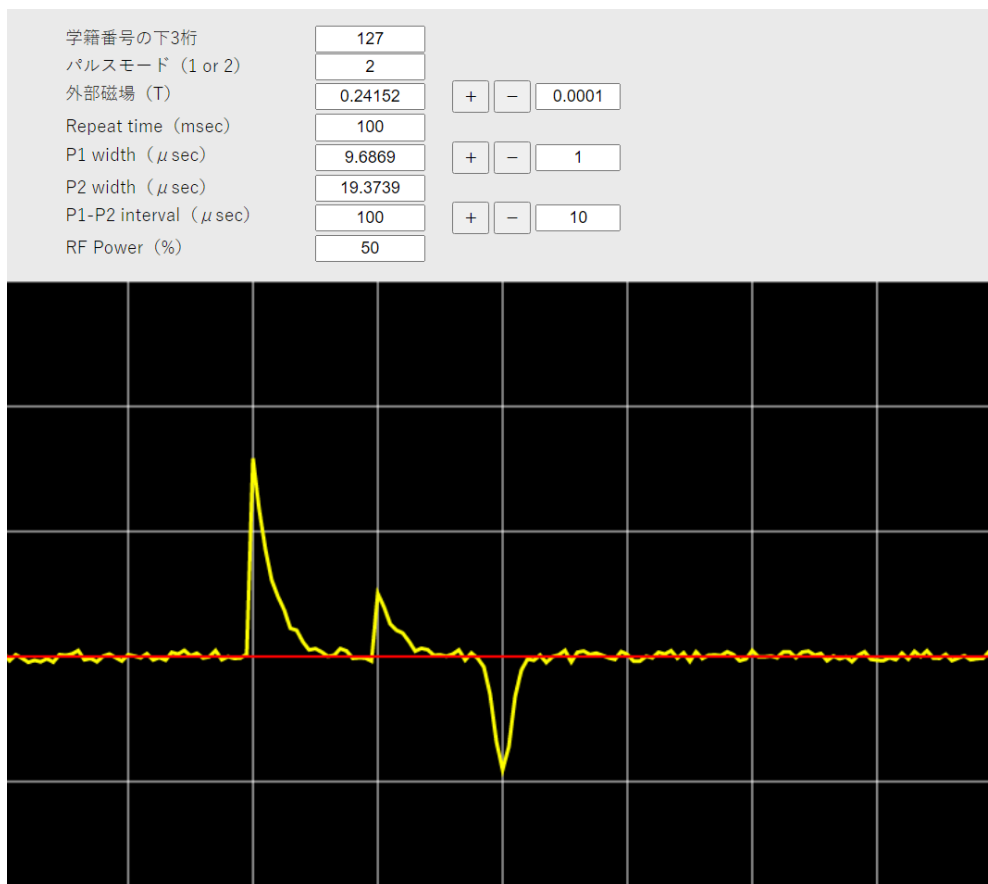


図 13 スピンエコー信号

4.2 横緩和時間の測定

図 14 に横緩和時間を測定するために 2 つのパルス間の時間間隔 τ を $10 \mu\text{s}$ ずつ変化させながらスピンエコー信号強度を測定した結果を示す. なお, 本グラフはスピンエコー信号強度の関係式 (5) に対して V_0, T_2 をフィッティングパラメータにして測定結果にフィッティングした式も同時にプロットしている.

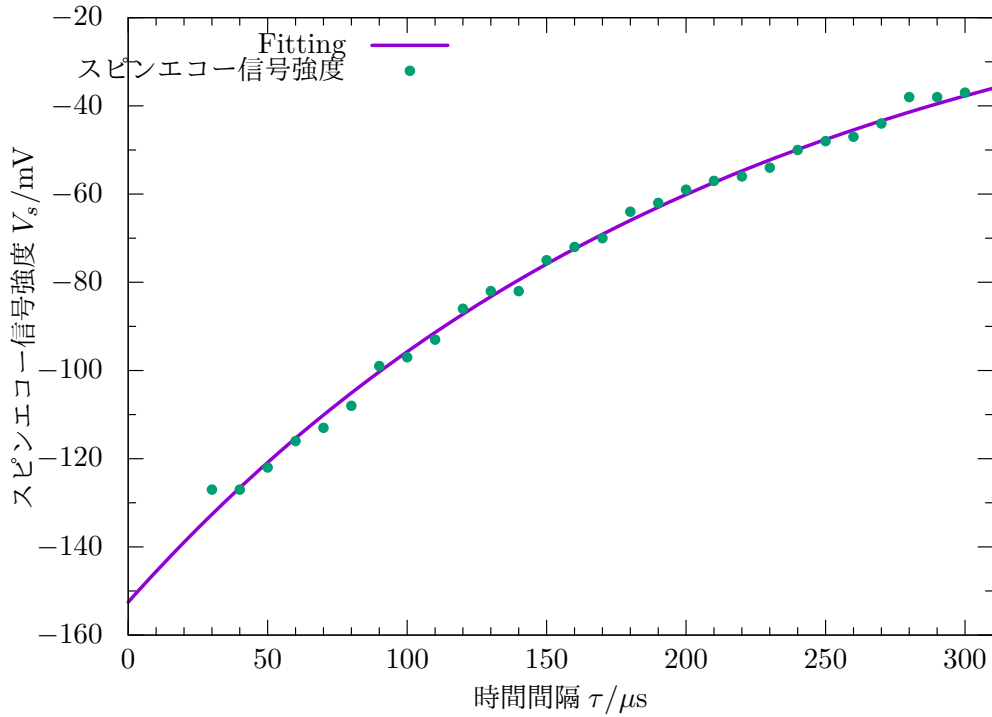


図 14 2つのパルス間の時間間隔 2τ とスピンエコー信号強度の関係
Fitting: $V_s = -(152.5 \pm 1.3) \exp\left(-\frac{2\tau}{429.6 \pm 6.0}\right)$

この結果から、確かにスピンエコー信号強度の関係式 (5) に対しての測定結果の有意性があるように仮定できる。

そこでこのモデルの有意性を確かめるためにカイ二乗検定を行ったところ、自由度 26 に対して $\chi^2 = 96.28$ であった。このことから明らかにモデルを棄却せず、有意性が確認できた。

さらにこのことから、横緩和時間 T_2 はフィッティングから求めることができ

$$T_2 = 429.6 \pm 6.0 \mu s$$

と定まることがわかる。

5 考察

5.1 90° パルスと 180° パルスのパルス幅の決定について

本実験では 2.4.1 において 90° パルスと 180° パルスのパルス幅を定めるにあたって 90° パルスに関してはフィッティングから求めたが、 180° パルスについては 90° パルスのパルス幅の 2 倍という形で定めた。しかしながら本来は図 11 のように FID 信号強度の値と θ の関係が定まっていることから 180° パルスについてもフィッティングから定めることができると考えられる。

そこで 180° パルスについても FID 信号の θ 依存性からそのパルス幅を決定することを試みる。
減衰振動の関係式 (2) において $V = 0$ になる Δt の値が $(n\pi)$ パルスであることから考えれば

$$V = 0 \quad (6)$$

$$\Rightarrow e^{-\gamma\Delta t}(B \sin \Omega\Delta t) = 0 \quad (7)$$

$$\Rightarrow \Delta t = \frac{n}{\Omega}\pi \quad (8)$$

となり, RF power が 50% についてのフィッティング結果を代入して 180° パルス幅は

$$\Delta t_{180^\circ} = 21.70 \pm 0.75 \mu s$$

と定まる。

ここで, 90° パルス, 180° パルスのパルス幅をどちらも実験値のフィッティングから定めた値 ($\Delta t_{90^\circ} = 9.69$, $\Delta t_{180^\circ} = 21.70$) を使用してスピンエコー信号の観測を試みると図 15 のようになり, スピンエコー信号を観測することはできなかった。

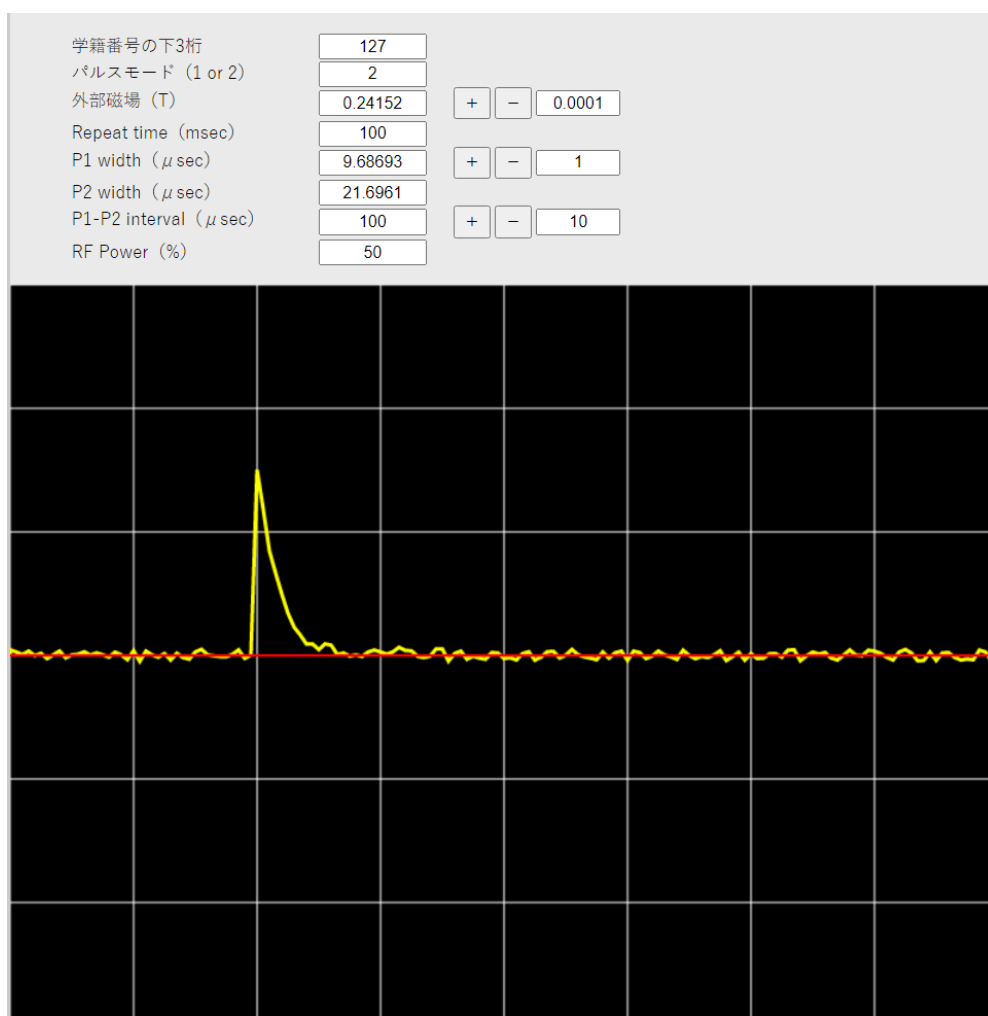


図 15 実験値のフィッティングから定めた Δt_{90° , Δt_{180° を用いた場合のスピンエコー信号の観測結果

5.1.1 実験値から正しい 180° パルス幅が得られなかった理由について

先の図 15 において実験値のフィッティングから定めた 180° パルス幅ではスピンエコー信号の観測がなされなかった. 以下でこの理由について考察をする.

2.3.2, 2.4.1 で述べた FID 信号の特性を考えれば本来 180° パルスが印加されているときには磁化 M は y' に対して垂直な方向となり, FID 信号は観測されないはずである. その描像は実験値から定めた Δt_{90° , Δt_{180° での観測 (図 15) において確かに 90° パルスである P1 パルスの FID 信号のみが現れており, 180° パルスである P2 パルスには現れておらず, 正しいパルス幅が印加できていることがわかる. しかしながらスピンエコー信号は観測されていない.

一方で 90° の 2 倍を 180° パルスのパルス幅とすることでスピンエコー信号が観測された図 13 をみると, 90° パルスだけでなくもう一つのパルス幅に対しても FID 信号のようなものが観測されているように見える. このことから, スピンエコー信号を観測するためには単に 180° パルスを印加するのではなく, 信号に加わる何らかの外的要因をも考慮したパルス幅を加えなければならないということが考えられる.

観測信号には状況によって様々なノイズが含まれているというのが原因であると考察した. 確かに実際のオンラインシュミレータでの観測においても信号の観察の際にノイズが多く観測されていた. そのようなノイズが含んだ上でのフィッティングから求めるパルス幅は不確かさを考慮しても影響が大きくなる. というのも, スピンエコー信号を発生させるには, 位相が乱れるまでにかかった時間と, 180° 回転して位相が再び揃うまでの時間が"完全に一致"するような 180° パルスを印加する必要があるからである. このことから, ほんの少しでも時間間隔がずれてしまうとスピンエコー信号を観測することができず, ノイズによる不確かさを多く含んだフィッティングから 180° パルスを決定するという方法では精度が悪くなるということ, そして正確に 90° パルスの二倍の時間幅とした場合には精度良い観測ができるということが説明づく.

6 結論

90° パルス, 180° パルスを印加することでスピンエコー信号を観測し, その横緩和時間を実験値から定めた. また, スピンエコー信号を発生させるためのパルス幅の特性を考え, 精度良いパルス幅の決定方法を考察した.

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