## 福島県立医科大学学術成果リポジトリ



# NMR概論

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 福島県立医科大学総合科学教育研究センター
	公開日: 2022-12-21
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 開, 康一
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://fmu.repo.nii.ac.jp/records/2000715

## NMR 概論

開康一 自然科学領域\*

## 概 要

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR) とは磁気共鳴画像診断 (Magnetic Resonance Imaging: MRI) の基となる技術である。本稿では NMR の基本的な概念と、筆者の専門である固体電子物性研究での NMR の応用例を紹介する。

Received 12 October 2022, Revised 14 November 2022, Accepted 15 November 2022

## 1 基礎理論

#### 1.1 NMR の観測対象

本題に入る前に物質の成り立ちについて基本的なことを確認する。

NMR で観測の対象とする物質は、医学では生体、物 理学や化学の分野ではさまざまな化合物など、すべて は分子の集合である。分子は原子の集合である。原子 は原子核と電子から成り立っている。中性原子は、電 気素量を e、原子番号を Z とすると、+Ze の電気量 を持つ原子核と Z 個の電子から成り立っている。原子 核の構成要素は陽子と中性子であり、陽子の数は原子 番号と同じである。同じ元素でも中性子の数が異なる 原子核が天然には存在し、これを同位元素という。例 えば、原子番号1の水素には質量数が1、2、3の水素 が存在することが知られている。この場合「水素には 3 種類の同位体が存在することが知られている」とい う<sup>1</sup>。質量数が異なっても電子の数は変わらないので、 化学的な性質は同じである。NMR では質量数の違い は非常に重要なのでどの質量数を持つ原子核か、を明 確にする表記法が求められる。質量数が1の場合は<sup>1</sup>H と、質量数を元素記号の左肩に書く習慣がある<sup>2</sup>。本稿 もこの習慣に従う。

原子核は正の電荷を持つことは上述した通りである が、同時にスピン角運動量  $\vec{J}$ を持つものもある<sup>3</sup>。ス ピン角運動量とは聞きなれない言葉かもしれない。粒 子の自転に相当する回転運動との説明がなされること が多い。実際に自転しているわけではないが、電荷を 帯びた粒子が自転に相当する角運動量を持つので、そ の粒子は一つの微小な磁石として振舞う。この微小磁 石を「核磁気モーメント」と呼び、 $\mu$ で表す<sup>4</sup>。核磁気 モーメントはスピン角運動量に比例するので比例定数 を  $\gamma$  とし、 $\mu = \gamma \vec{J}$ である。

NMR で観測の対象となるのは、分子を形成する原 子の中の原子核が持つ「核磁気モーメント *µ*」である。

#### 1.2 磁気モーメントの磁場中での運動

NMR を理解するためには核磁気モーメントの磁場 中での振舞いを理解する必要がある。特に NMR には 二種類の磁場が必要である。それぞれの違いを明確に 理解する必要がある。二つのうちの一つは時間的に変 化せず強い磁場、もう一つは時間的に振動する磁場で ある。それぞれ  $\vec{B}_0$  および  $\vec{B}_1$  と呼ぶことにする。 $\vec{B}_1$ は時間変化するのでそのことをあらわに表現するため に  $\vec{B}_1(t)$  と書くこともある。 $\vec{B}_1$  については後ほど詳 しく説明するのでひとまず  $\vec{B}_0$  のみ考えることにする。 時間的に変化しない磁場 (静磁場) 中の磁気モーメント はどのような運動をするだろうか。

電磁気学によれば、 $\vec{B}_0$  は  $\vec{\mu}$  に対し て  $\vec{N} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$ のトルクを及ぼす。磁気モーメントに対する運動方程 式を求めるには、トルクが角運動量  $\vec{J}$  の時間変化に等 しいとおけばよい。

$$\frac{d}{dt}\vec{J} = \vec{N} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 \tag{1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>質量数が1および2の水素は安定である。すなわち(核反応を 起こさない限り)未来永劫質量数が変化することはない。一方、質 量数が3の水素(三重水素/トリチウムとも呼ばれる)は12年の半 減期で $\beta$ 崩壊し、安定同位体である質量数が3のヘリウムになる。 三重水素のように時間経過により崩壊し、異なる元素になる同位体 を放射性同位体という。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>原子番号を右下に書く<sup>1</sup>Hのような表記もあるが、原子番号と 元素記号は直接対応しているので原子番号は省略されることが多い。

 $<sup>^{3}</sup>$ すべての原子核がスピン角運動量を持つ訳ではない。原子核中の陽子の数と中性子の数がともに偶数の場合、例えば $^{12}_{6}$ C は核スピン角運動量を持たない。

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>電子も電荷とスピン角運動量を持つ粒子である。通常ただ単に 「磁気モーメント」と言えば電子が持つ磁気モーメントをさすことが 多いのであるが、NMR の観測対象は電子ではなく「原子核」であ るので、混同を避けるため、本稿では「核」の文字を付す。

ここで磁気モーメントは角運動量に比例しているので  $(\vec{\mu} = \gamma \ \vec{J})$ これを利用すると上の式は

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \gamma\vec{\mu}\times\vec{B}_0 \tag{2}$$

である。静磁場の方向を z 軸にとる習慣に従い、 $\vec{B}_0 = (0,0,B_0)$  とし、 $\mu(0) = (0,\mu\sin\theta,\mu\cos\theta)$  という初期 条件を与えるとこの運動方程式の解は

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu \sin \theta \sin(\gamma B_0) t \\ \mu \sin \theta \cos(\gamma B_0) t \\ \mu \cos \theta \end{pmatrix}$$
(3)

であり、これはz軸と磁気モーメントのなす角 $\theta$ を保 ちつつ  $\omega_0 \equiv \gamma B_0$  の角速度で回転運動をするものであ る (図 1a))。このような運動を歳差運動という。特にス ピン磁気モーメントの歳差運動のことをラーモアの歳 差運動 (Larmor precession) と呼び、その周波数 ( $\omega_0$ ) は Larmor 周波数と呼ばれる。Larmor 周波数は(「原 子」ではなく) 「原子核」固有の定数 γ (磁気回転比と 呼ぶ)と磁場強度 B<sub>0</sub>のみによって決まる。水素の原子 核で質量数が1の天然の99%以上を占める<sup>1</sup>Hの磁 気回転比は  $1\gamma = 2\pi \times 42.5759$  MHz/T である。これ は 1.0 T の磁場強度の下では <sup>1</sup>H の核磁気モーメント は1秒間に 42.5759×10<sup>6</sup> 回、歳差運動を繰り返すと いう意味である。質量数が2である重水素の原子核の 磁気回転比は  $^{2}\gamma = 2\pi \times 6.5359$  MHz/T である。同じ 元素でも同位体によって γ は異なる。原子核の γ の正 負と大小は原子核を構成する陽子と中性子の結合の具 合によって変わる。γの値は覚える必要はない。原子核 の種類によって異なるのは γの値だけではなく、核ス ピン数<sup>5</sup>も異なる。電子の場合、スピン数は 1/2 であ るので S = 1/2 と表現されることが多い。原子核の場 合は電子スピンと混同しないようにスピン数を表す記 号として S ではなく I を使う習慣がある。陽子の場合 はI = 1/2、重水素の原子核の場合、I = 1である<sup>6</sup>。 スピン数のことは本稿ではこれ以上立ち入らないこと にする。

医療用 MRI の場合、対象とする原子核は多くの場合 <sup>1</sup>H であるので、<sup>1</sup>H の磁気回転比  $\gamma = 2\pi \times 42.5759$ MHz/T であることを把握しておけばよい。

以上の議論はただ一つの原子核の核磁気モーメント の運動に関するものであるが、多くの核磁気モーメン トの集合である巨視的な磁化  $^{7}m = \sum_{i} \mu_{i}$  (*i* は個々の



図 1: a) 核磁化  $\mu$  の時間変化。 $\vec{B}_0$  との角度  $\theta$  を保ち、 円錐を描く運動をする。このような運動を歳差運動と いい、特に磁気モーメントの歳差運動のことをラーモ アの歳差運動 (Larmor precession) という。b) 回転座 標系。回転座標系では歳差運動している核磁化は止まっ て見える。c) 振動磁場  $\vec{B}_1$  により、初期状態で z 方向 を向いていた核磁化が y' 方向に倒れる ( $\vec{B}_1$  の回りに 歳差運動する) 様子。

核磁気モーメントについて:原子核磁気モーメントの 磁化なので「核磁化」と呼ぶ)としても同じ議論が成り 立つ。この節で述べた重要なことを以下の通り箇条書 きに記す。

- 核磁気モーメントは磁場中でその原子核の種類と 磁場強度によって決まる周波数で Larmor 歳差運 動をする。
- Larmor 歳差運動の周波数は共鳴条件と呼ばれる  $\omega = \gamma B$ で表される。
- Larmor 歳差運動の周波数を知ることは、すなわち原子核が感じている磁場の強さを知ることを意味する。

これが NMR の基本原理であり、このことを理解する だけで NMR のデータのほとんどを議論することがで きる

#### 1.3 回転座標系での運動

前節で、核磁気モーメントの集合である核磁化は静磁場下では歳差運動をすること、その歳差運動の周波数は原子核が感じている静磁場の強さに比例していること、を述べた。しかし、現実には、 $\vec{B}_0$ の磁場を印加するだけでは歳差運動は起きない。平衡状態では核磁化はただ磁場の方向を向くだけである。NMRの測定を行うためには、平衡状態で $\vec{m}||\vec{B}_0$ の状態にある核磁化を何らかの方法で傾ける必要がある。そのためには外部磁場とは別の $\vec{B}_1$ という磁場が必要である。以下に核磁化を傾ける方法を、回転座標系とともに述べる。

回転座標系とは文字通り座標軸が時間とともに回転 する座標系である。NMRの回転座標系は図1b)のよ

 $<sup>^5</sup>$ 原子核を構成する核子の数と状態によって決まる固有の量。0または 1/2の整数倍の値を持つ。

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>質量数が奇数の場合は核スピン数は 1/2 の奇数倍、陽子数と中 性子数の両方が奇数の場合の核スピン数は整数、陽子数と中性子数 の両方が偶数の場合は核スピン数は 0

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>磁化は、単位体積あたり、単位質量あたり、1 mol あたり、な どで定義されることもあるが、本稿での議論は「試料全体」あるい は着目している領域あたりの磁化を考える。

うに x 軸と y 軸が z 軸の周りにある角速度で回転す る座標系をいう。z 軸は共通であるが回転座標系の x および y 軸はそれぞれ x' 軸、y' 軸と名付ける。図 1a) の実験室系でみた静磁場 B<sub>0</sub>の下での核磁化 mの運 動を回転座標系で考える。メリーゴーランドのターン テーブルと同じ角速度で走ると木馬は止まって見える はずであることを想像すれば、ω0 で回転する座標系で はこの核磁化の回転は止まって見えることが理解でき るだろう。さて、観測者が回転座標系に乗ったことに よる変化は x-y 面内の相対回転数だけではない。z 方 向にも実験室系と回転座標系の違いがある。それは回 転座標系ではあたかも外部磁場 B<sub>0</sub> は存在していない ように見えることである。磁場が存在すると核磁化は  $\omega_0 = \gamma B_0$ の角速度で回転するはずなのだから、核磁 化が回転していないということはその座標系では静磁 場は存在していないことになる。

次に、 前|| B0 の核磁化を傾ける仕組みを述べる。 核磁 化に  $\vec{B_1} = (B_1 \cos \omega_0 t, -B_1 \sin \omega_0 t, 0)$  という時間変化 する磁場を印加することを考える。試料に x 軸に沿っ てコイルを巻き<sup>8</sup>、そのコイルにω0の周波数の交流 電流を流すことによって  $\vec{B}_1$ を生じさせる。実験室系 では交流磁場であるが、 $\omega_0$ の回転座標系では $\vec{B}_1$ は  $(B_1,0,0)$ の「静磁場」と見える。回転座標系では $\vec{B}_0$ は存在していないのだからこの世界では試料に印加さ れている磁場は (B1,0,0) のみである。静磁場中では 核磁化は歳差運動するという前節の記述を思い出すと、  $ec{B_1}$ の回りに、つまり x'軸の回りに歳差運動すること に気づく。核磁化は  $\vec{B}_0$  によって z 方向を向いている 状態が初期状態だとすると、 $\vec{B}_1$ の印加によって核磁化 は z-y' 面内で歳差運動をする。この  $\vec{B}_1$  の回りの歳差 運動の角速度は  $\omega_1 = \gamma B_1$  である。もちろんこれは回 転座標系での話なので実験室系では核磁化は z 軸から 傾きながら x-y 面内を回転するという複雑な運動をす る。 $\vec{B}_1$ を長時間印加すれば核磁化は z-y' 面内を回転 し続けるのであるが、NMR 実験では  $\vec{B}_1$  の印加はご く短時間である。実際には  $\vec{m}||z$  から  $\vec{m}||y'$  まで、核 磁化が  $\pi/2$  rad 回転したところで  $\vec{B}_1$  の印加を止める (図1c))。これで核磁化が静磁場に対して傾いたので核 磁化は歳差運動を始める<sup>9</sup>。π/2 パルスの印加時間は 概ね 10<sup>-7</sup>~10<sup>-6</sup> 秒程度である。NMR の測定のタイ ムスケールが  $10^1$  秒の程度であるので  $\vec{B}_1$  を印加して いる時間  $(t_{\pi/2})$  は非常に短い。 $B_1$  は ~  $10^{-2}$  T の程 度であるので、仮に  $B_1 = 0.01 \text{ T}$  と仮定すると <sup>1</sup>H 核 の場合、 $\omega_1 t_{\pi/2} = \gamma B_1 t_{\pi/2} = \pi/2$ なので  $\gamma = 42.5759$ MHz/T を使うと  $t_{\pi/2} = 1.7 \mu s$  となる。このように、

ある限られた時間 (数 s に対して上の場合だと 1.7 $\mu$ s) のみ交流磁場を加えるので核磁化を  $\pi/2$  rad 倒すため の  $\vec{B}_1$  の印加を RF パルスと呼ぶ <sup>10</sup>。 RF とは Radio Frequency の略で高周波を意味する。特に上述の  $\pi/2$ rad 倒すための RF パルスを  $\pi/2$  パルスと呼ぶ。

π/2 rad 倒れた後の核磁化は回転座標系では静止して いる。実験室系では共鳴条件に従う角速度で回転する。

*x-y* 面内で磁化が回転するのであるから試料が挿入 されているコイルには核磁化の歳差運動と同じ周波数 の誘導起電力が生じる。*B*<sub>1</sub> を発生させたコイルは *B*<sub>1</sub> 発生直後からこの誘導起電力を検出するためのコイル となる。このコイルに発生した誘導起電力をオシロス コープで記録し、周波数解析をすれば核磁化の歳差運 動の周波数を知ることができる。歳差運動の周波数は 原子核が感じている磁場の強さに直接対応しているこ とは前述の通りである。

#### 1.4 緩和現象とNMR 信号

本節ではNMR現象を理解する上で重要な「緩和」の 概念を述べる。緩和現象を考えるのは非常に重要であ る。歳差運動の周波数を知ることに加え、緩和時間を 測定する事によりより多くの情報を得ることができる からである<sup>11</sup>。

ー般に「緩和」とは平衡状態を外的要因によって乱 し、その外的要因がなくなってからもとの平衡状態に 戻る様を言う。核磁化の平衡状態とは $m_{x,y} = 0, m_z = \chi B_0 \equiv m_0$ である。ここで $\chi$ は核スピン系の磁化率で あり、アボガドロ数 $N_A$ とボルツマン定数 $k_B$ を用い て $\chi = N_A \gamma^2 \hbar^2 I (I+1)/3k_B$ と考えてよい( $\hbar$ はプラ ンク定数)。 $\pi/2$ パルスなどのRFパルスは平衡状態を 乱す外的要因に相当する。 $\pi/2$ パルスで $\vec{m} || \vec{B}_0$ の状態 から $\vec{m} = (0, |\vec{m}|, 0)$ と熱平衡状態とは異なる状態にさ れた核磁化はRFパルスの印加が終わって後、1.4.1 お よび 1.4.2 に述べる二つの緩和過程を経て元の熱平衡 状態( $\vec{m} || \vec{B}_0$ )に戻る。

#### 1.4.1 横緩和と FID 信号

xy 面内の核磁化の時間変化を考える。

 $\pi/2$ パルスによって y' 方向に倒れた核磁化は、当然 の事であるが、パルス直後には y' 方向を向いており、 その大きさは  $m_0$  である。この核磁化は多くの核磁気 モーメントの集合であることを思い出す。個々の核磁 気モーメントは、一般には異なる環境にある。つまり、 原子核が感じている磁場  $\vec{B}$  は  $\vec{B} = \vec{B}_0 + \delta \vec{B}$  と書くこ

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>実際にはあらかじめ試料にコイルを巻いた状態で $\vec{B}_0$ を印加する。

 $<sup>^{9}「</sup>回転座標系の<math>x'$ 軸に $\vec{B}_1$ を印加すると核磁化はy'方向に倒れる」ことに注意

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>パルス RF とも言う

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>そもそも緩和現象がなければ NMR 信号の観測はできない



図 2: 回転座標系での核磁化  $\mu$  の  $\pi/2$  パルス後の時間 変化。a)  $\pi/2$  パルス直後はパルス直前に z 方向に向 いていたその大きさで y' 方向に倒れる。b)  $\delta B_z$  の分 布/時間変化により  $\omega_0$  より速い/遅い核磁気モーメン トが  $\omega_0$  とは異なる周波数で歳差運動し、結果として  $m_{y'}$  が小さくなる。c)  $T_2$  に比して十分長い時間経過に より核磁気モーメントが x'-y' 面内に等方的に分布す ると  $m_{y'}$  は 0 となる。

とができ、様々な値の  $\delta \vec{B}$  が試料内に分布していると 考えることができる。個々の核磁気モーメントの歳差 運動の周波数  $\omega$  は  $\omega = \omega_0 + \delta \omega = \gamma (B_0 + \delta B_z)$  であ る<sup>12</sup>。 $\delta B_z$ は電子スピンの向きや結合の様子などで正 負どちらの値も取りうる。 $\delta B_z$ の値が正の場合、 $\omega_0$ よ り速く回転し、負の場合、遅く回転する。回転座標系 で考えると、δB<sub>z</sub>が正の環境にある核磁気モーメント は時刻とともに y' 方向から x' 方向に向かい、回転す る。一方、 $\delta B_z$ の値が負の場合、y'から -x'方向に回 転する。 $\delta B_z$ の値が0を中心に正規分布していると仮 定すると π/2 パルス直後に皆で仲良く揃って y' 方向 を向いていた核磁気モーメント達は時刻とともに次第 に「ばらけ」、結果としてベクトル和としては時刻とと もに小さくなる (図 2b))。長い時間経過の後、核磁気 モーメント達は x'-y' 面内に等方的に分布するように なる。この場合巨視的な核磁化は存在しない。つまり  $m_{u':t\to\infty} = 0$ となる (図 2c))。

この様子を実験室系で観測したとすると、 $\pi/2$  パル スで xy 面内に倒れた核磁化は重心周波数は  $\omega_0$  で回 転しつつ時刻とともにその核磁化の大きさが短くなり、 長い時間経過後、核磁化が 0 になる。

コイル内の核磁化の時間変化が図 2a) であるとき、コ イルにはどのような誘導起電力が生じるだろうか? コ イルは実験室系に固定されており核磁化は重心周波数  $\omega_0$ を持ち、時間経過に従って減衰するのであるから図 3に示されるような電圧が期待でき、実際このような信 号が得られる。この減衰する誘導起電力信号を「FID」 (Free Induction Decay: 自由誘導減衰) と呼び、減衰の 時定数を「横緩和時間」と呼び、 $T_2$ と表す<sup>13</sup>。



<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>振動しながら減衰する FID 信号を検波することにより包絡線



図 3: コイルに発生した誘導起電力の RF パルス直後 からの時間変化。この誘導起電力は x-y 面内の核磁化 の大きさに比例している。太い実線は  $\omega_0$  で検波した ものであり、回転座標系での核磁化の y' 成分に対応し ている。この図では振動しながら減衰する様子がわか るように書いてあるが、現実には  $\omega_0$  は 10<sup>2</sup> MHz の程 度であり、 $T_2$  は 10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>1</sup> ms 程度であるので正直 に描くとただ真っ黒に塗りつぶされるように描かれる。

#### 1.4.2 縦緩和と核磁化の回復



図 4: 核磁化横緩和後の時間変化。a) 核磁化の z 成分 は 0。b) ~  $T_1$  の時間で  $(1 - \exp(-1)) \sim 66\%$  に回復 する。c)  $T_1$  に比して十分長い時間経過後  $m_z = \chi B_0$ にまで回復 (緩和) する。

RF パルス直後、x-y 面内の磁化成分が0に戻るの が横緩和であることに対し、 $\vec{m} = 0$ からz 成分が $m_0$ に戻るまでの緩和を縦緩和と呼ぶ。何らかの方法<sup>14</sup> で 方向を乱された各核磁気モーメント達 ( $\vec{m} = 0$ を実現) は様々な相互作用によって「徐々に」磁場方向に並ぼ うとする。つまり、徐々にz方向に核磁化が成長する (図4)。この核磁化の成長を縦緩和と呼び、その成長の 時定数が縦緩和時間 $T_1$ である。

<sup>(</sup>図の太い実線)を得ることができるが、この包絡線を FID と呼ぶ ことが多い。  $^{14}\pi/2$ パルスを適当な間隔で複数回照射することにより  $m_{\pi} = 0$ 

 $<sup>{}^{14}\</sup>pi/2$  バルスを適当な間隔で複数回照射することにより  $m_z = 0$ を実現する。

 $m_z$ の時間変化は現象論的には Bloch 方程式と呼ばれる

$$\frac{dm_z(t)}{dt} = \frac{m_0 - m_z(t)}{T_1}$$
(4)

に従う。この方程式は $m_z(0) = 0$ および $m_z(\infty) = m_0$ という条件で

$$m_z(t) = m_0(1 - \exp(-t/T_1))$$
 (5)

という解を得る。 $T_1$ の測定のためには、 $m_z = 0$ の状態を作り、その後の $m_z$ の時間経過を測定し<sup>15</sup>、図5のような回復曲線を作り、求める。

#### 1.4.3 緩和現象と NMR 信号のまとめ

NMR 信号は次の過程で得られる。

- RF パルスにより核磁化の熱平衡状態を壊し (π/2 パルスにより核磁化を x-y 面内に倒し)
- T<sub>2</sub>の時定数で横緩和が起き (RF パルス直前の核 磁化の z 成分に比例した強度の FID 信号の観測)
- 3. T<sub>1</sub>の時定数で縦緩和が起こり、核磁化の z 成分が 成長する

分子運動が活性で原子核の運動が激しい場合などは  $T_1 \sim T_2$ が実現することあるが、一般には $T_1 > T_2$ である。 $T_1 や T_2$ は「原子核がどのような環境に存在 するのか」という「周囲」に関する情報が含まれてい る。例えば、内部磁場  $\delta B$ の分布が大きければ $T_2$ が 短くなる。結晶構造や $T_2$ の具体的な値を検討するこ とにより、定量的に $\delta B$ の分布を決めることができる。 また、 $T_1$ は内部磁場の時間変化に敏感である。このこ とから、 $T_1$ を測定する事により分子運動の度合を知る 事ができる。

#### 1.5 NMR スペクトル

多くの場合、FID 信号は図3のような単純な指数関数的減衰ではなく、 $\delta \vec{B}$ の空間分布/時間揺らぎを反映して複雑な時間変化をする。そのため、NMRのデータとして目にするのは図3のようなFID 信号ではなく、横軸が周波数のスペクトルの形にFourier 変換という数学的処理によって変換されたモノである。周波数スペクトルにすることで、より直接的に共鳴周波数とその分布を見ることができる。得られた周波数スペクトルはNMR スペクトルと呼ばれる。時刻の関数である



図 5: 核磁化の時間変化。 $m_z/m_0 = 1 - \exp(-t/T_1)$ の計算値。

FID 信号を f(t)、周波数の関数である NMR スペクト ルを  $F(\omega)$  と表記すると、測定された FID 信号は

$$F(\omega) = \int_0^\infty dt f(t) \exp(i\omega t) \tag{6}$$

の式に従って Fourier 変換され、NMR スペクトルとなる<sup>16</sup>。図6に図3の FID 信号を Fourier 変換し、その実部である NMR スペクトルを示す。 $\omega_0$ の重心周波数と幅 ~  $2/T_2$ に周波数成分が分布している様子が一目瞭然である。



図 6: 図 3 の FID 信号を Fourier 変換することで得ら れた NMR(周波数) スペクトル。減衰時間が  $T_2$  の場 合、NMR スペクトルの幅は  $2/T_2$  となる。

### 2 NMR から何がわかるか

#### 2.1 NMR 分光

裸の原子核とは異なり、物質中の原子核は、外部磁場  $\vec{B}_0$  に加えてその周囲の電子や原子核などが作る磁場  $\delta \vec{B}$  を感じることにより、共鳴周波数は  $\omega_0 + \delta \omega$  と

 $<sup>{}^{15}</sup>m_z(t)$ の大きさは FID の信号強度に比例しているので「 $m_z = 0$ の実現後経過時間 t後の FID 信号の強度」がすなわち  $m_z(t)$ とする。

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>実際には測定データは離散的なデジタルデータなので、積分で はなく、有限範囲の和をとることで各 *F*(ω) の値を計算する。

なることは既に述べた。NMR は  $\delta \omega$  の解析により原 子核の周囲の、多くの場合、電子の状況を知る測定手 段である。

化学の分野では、観測核の原子の化学結合状態など によってわずかながらも周波数が変化することを利用 して物質の分析、同定の手段として用いている。たと えば反応が不完全で、目的とは異なる化合物が混入し ていた場合、期待とは異なる周波数にもピークが観測 される。そのピークの周波数から不純物の同定、強度 から濃度などを知ることができる。

ここで紹介したのはほんの一端である。近年、物理 学や化学、薬学の研究にさまざまな方法で利用され、 NMR は欠かせない機器となっている。

#### 2.1.1 NMR による物性物理学研究

物性物理学の分野では、NMR が原子核の位置での 内部磁場の時間的揺らぎ/空間分布を微視的に観測でき るという特徴を生かして、電子の持つスピン状態や分 子運動の解析に使われる。すなわち、 $\delta \omega$  の解析から電 子の状況、特に電子スピンの状況を高精度に知ること に利用されている。NMR による電子スピンの観測が 他の測定手段に比して格段に優れている点は、NMR は 目的の原子核の周囲の電子スピンの寄与のみを選択的 に検出することができるという点である。NMR は微 視的な測定手段といわれる所以である。

例えば、単位胞中の異なるサイトにおける局所的な 振舞いを観測し、それぞれの関連を明らかにするには、 微視的な測定手段である NMR が有効である。この章 では物性物理学研究に NMR を用いた例を紹介する。

#### 長距離 Coulomb カによる電荷の再配列

(DI-DCNQI)<sub>2</sub>Ag と名付けられた分子性伝導体は DI-DCNQI と略称される平面分子が一次元的に積層する 構造を持つ。その構造を反映して電気バンドも一次元 的である。この物質の電子物性を NMR で詳細に調べ ることを目的にまず分子のある特定のサイトを <sup>13</sup>C に 同位体濃縮した試料を作成した。化学的には煩雑な同 位体濃縮試料をわざわざ作成したのは次の事情による。 まず、分子内に含まれる (現実的な) NMR 活性元素は <sup>1</sup>H と <sup>13</sup>C のみである <sup>17</sup>。H は電子との結合が小さい ので電子状態の変化を敏感に検出することができない。 結晶学的に独立な C は 8 つあるのでそのままではスペ クトルが複雑になってしまう。天然存在比が 99 % の <sup>12</sup>C は核磁気モーメントを持たないので NMR silent である。一方、天然存在比が 1% の <sup>13</sup>C は NMR 活性



図 7:  $(DI-DCNQI)_2$ Ag の <sup>13</sup>C-NMR のスペクトル と DI-DCNQI 分子中の電荷分布の概念図。横軸は基準周 波数  $(f_0)$  で規格化した相対周波数  $((f - f_0)/f_0)$  を 百 万分率 (ppm) で表してある。

である。特定の炭素サイトを<sup>13</sup>Cに同位体濃縮した試 料での<sup>13</sup>C-NMR 実験ではその特定のサイトのみがス ペクトルに寄与するので解析の精度が向上する。その ように DI-DCNQI のある特定の炭素サイトを<sup>13</sup>C に 同位体濃縮した試料での<sup>13</sup>C-NMR スペクトル室温か らヘリウム温度まで測定して得られたスペクトルを図 7に示す。室温付近では単一の吸収ピークが観測されて いるが温度降下に従ってピークの線幅は非対称に広が り、180 K ~ 30 K 程度の温度域では明確に二つの吸収 ピークに分裂している。より低温では再び吸収ピーク は単一になるが高温域のそれと比べると幅が広がって いる。高温域で吸収ピークが単一なのは同位体濃縮し た<sup>13</sup>C 位置が結晶学的に等価であるためである。等価 であるはずの<sup>13</sup>C 吸収ピークが2本に分裂したの<sup>13</sup>C の環境が等価でなくなったためである。一次元電子系 では格子周期が歪み、結晶構造の対称性が低下するこ とにより実効的に電荷分布が不均一になることがしば しば起きる (図7a))。しかしこの研究では、吸収ピー クの位置を読み取り解析した結果、電子間のクーロン 反発力が長距離にまで及ぶために電子雲の濃淡が一次 元軸に沿って発生した電荷秩序のため (図7b)) と明 らかになった。このような電子間のクーロン反発によ る電荷秩序は半導体表面など電子密度が低いある特殊 な環境でしか起きないとされていた。(DI-DCNQI)2Ag のような結晶固体でこのような現象が起きる最初の例

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>重水素 (<sup>2</sup>H) も含まれているが天然存在比が小さいため十分な 信号強度が得られない。

である <sup>18</sup>。

#### 分子の二量体化の前駆現象の検出

もう一つ、NMR の研究例を紹介する。 (BETS)<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>TCNQ) は BETS と Br<sub>2</sub>TCNQ と 略称される平面分子からなる電荷移動錯体である。 BETS が1分子当たり0.5 個の電子を供与することに より Br<sub>2</sub>TCNQ 分子あたり1 個の電子が局在する。 DI-DCNQI の研究で行ったようにここでも Br<sub>2</sub>TCNQ 分子の特定の箇所を NMR 活性の<sup>13</sup>C に同位体濃縮 した試料を作成し、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルおよび $T_1$ 、  $T_2$ の温度依存を測定した。

NMR スペクトルは大まかに分類すると、高温部の比 較的幅の狭いもの、200 K から 60 K 程度の幅が広いも の、低温の非対称のもの、の3種類に分類される。低 温部のスペクトル位置(周波数)と形状は、Br<sub>2</sub>TCNQ に電子スピンが存在しないことを示している。x線構 造解析から、低温では格子周期が2倍になることを考 えると、60 K 付近で Br<sub>2</sub>TCNQ 分子が二量体を形成 し、電子の合成スピンが0になるスピンパイエルス転 移をすることを明らかにした。1/T<sub>1</sub>は高温から温度降 下とともに緩やかに減少し、200 K 付近から指数関数 的急速に減少している。指数関数的減少は電子スピン の励起にギャップがあることを示している。一方、1/T2 はスピンギャップが開く温度では異常を示さない。し かし、150 K 程度にピークを持つ異常が観測された。 これは NMR 線幅、ここでは  $10^1 \sim 10^2$  kHz 程度の 揺らぎがこの温度に存在することを示している。分子 の二量体化に起因するギャップ形成は NMR 周波数程 度 (10<sup>2</sup> MHz 程度) で T<sub>1</sub> の測定で検出できるのに対 しT<sub>2</sub>で検出する揺らぎのタイムスケールはもっと遅 い。スピンパイエルスの前駆現象を T2 の測定で検出 したものと結論付けた。電子系の揺らぎの周波数とし ては非常に遅いタイムスケールを検出できた稀有な例 である。この物質の Br<sub>2</sub>TCNQ サイトで起きているス ピンのダイナミクスの検出は、微視的な測定手段であ る NMR でこそ可能であった。この物質は BETS 分子 の積層は電気伝導や磁気的性質にも寄与しているので 電気抵抗や磁化率測定などの巨視的な測定手段では両 者の寄与を分離することが難しい。微視的な測定手段 である NMR の特徴を生かした研究と言える<sup>19</sup>。



図 8: (BETS)<sub>2</sub>(Br<sub>2</sub>TCNQ) の <sup>13</sup>C-NMR の実験のま とめ (スペクトル、1/T<sub>1</sub>、および 1/T<sub>2</sub>)。

#### 2.2 NMR の医学への応用: MRI

物理学や化学の分野では、目的の化合物に含まれる NMR 活性元素に注目し、NMR 測定を行う。又、可能 な限り均一な静磁場の下に試料を設置することが求め られる。Larmor 周波数の「シフト」や「分布」が原 子核周囲の電子スピンや化学結合に起因するものとし、 NMR 信号の解析からその Larmor 周波数の「シフト」 や「分布」の元となる電子スピンや化学結合の詳細を 知ることを目的とするからである。一方、医学の分野で は、測定の対象となるのは人体/生体である。その構成 要素はほとんどの分子に水素原子を含むことから、観 測原子核は多くの場合<sup>1</sup>H 核である。更に特徴的な事 は、MRI では  $\vec{B}_0$  に空間勾配をつけることである。す なわち、B0の値は場所に依存するという状況を作る。 このことにより、NMR 信号の周波数がそのまま場所 (部位) についての情報となる。原子核はその「周囲」 の環境に依存して緩和時間が異なる事は前述した通り である。人体を構成する様々な要素(血液、脂肪、骨、 内臓、筋肉、等) ではそれぞれ<sup>1</sup>H の存在密度や緩和時 間が異なる。一般に固体中よりも液体中の方が緩和時 間が短い傾向にある、骨や歯の単位体積に含まれる<sup>1</sup>H 数は血液中に比して少ない、など密度や緩和時間の違 いが画像情報に現れる。

さまざまなパルス系列によって人体に (外部磁場と 垂直方向に) RF パルスを照射し、NMR 信号 <sup>20</sup>、を 測定し、Fourier 変換し NMR スペクトルを得る。パ ルス系列によっては  $T_1$  や  $T_2$  の回復が十分な場合/不 十分な場合がありうる。それをらの情報を含めて画像

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>詳細は K. Hiraki and K. Kanoda, Phys. Rev. Lett. **80** 4737 (1998) (doi: 10.1103/PhysRevLett.80.4737) を参照のこと。 <sup>19</sup>詳細は K. Hiraki *et al.*, Phys. Rev. **B66** 035104 (2002)

<sup>10</sup>計冊は K. Hiraki *et al.*, Phys. Rev. **B00** 035104 (2002) (doi: 10.1103/PhysRevB.66.035104) を参照のこと。

 $<sup>^{20}</sup>$ 本稿では紹介しなかった spin echo というパルス系列を用いる。 spin echo 信号の詳細は参考文献として挙げられている教科書を参 考のこと。

情報に変換するにはデータ処理のための計算機に高い 能力が求められる。物理学や化学の分野での NMR は 原理的には人間の手作業と手計算で可能<sup>21</sup> であること を考えると MRI は技術的にも NMR に比して格段に 難易度が高いといえる。

MRI が人体内部の可視化するための技術として優れ ている特徴の一つに、RF パルスのエネルギーが非常に 低く、人体 (や試料)を無侵襲で測定できる点である、 という点が挙げられる。診断による人体への悪影響がほ とんどないという点が CT (Computed Tomography) や *x* 線撮影と比して、医学の分野で NMR (MRI) 技 術に大きな需要がある理由 (の一つ) となっている。

## 3 最後に

NMR についてその原理と応用、および物性物理学 研究での研究例について簡単に述べた。スピンエコー や NMR 線幅の概念などは非常に重要な事項ではある が記述を割愛した。また、スピンデカップリングなど 信号増強のための技術にも触れなかった。本稿で紹介 しなかったこれらの事項、量子力学を用いた詳細な説 明などは適切な文献を参照していただきたい。

本稿で紹介した NMR による電子物性研究は高橋利 宏 (学習院大理)、鹿野田一司 (東大工)、近藤隆祐 (東 大総合、現岡山大理)、長谷川達生 (産総研、現東大工)、 鹿児島誠一 (東大総合) 各氏との共同研究である。

## 参考文献

本稿執筆のために参考にした文献とそれぞれの文献 について筆者の個人的感想を以下に列挙する。必要に 応じて参照するとよい。以下は筆者の個人的好みで挙 げるものである。これら以外にも NMR および MRI の よい文献は多数存在することを念のため申し述べる。

- 「Principles of Magnetic Resonance」C. P. Slichter 著 Springer 1996: NMR のバイブルと 呼ばれる優秀な教科書。邦訳本がシュプリンガー ファーラーク東京から出版されている。
- 「電波物性」 伊達宗行編 共立出版 1980: NMR に限らず電子スピン共鳴など磁気共鳴や高 周波技術に関する教科書。残念ながら絶版だが、古 書の入手は可能。
- 「Spin dynamics」M. H. Levitt 著 Willy 2008: 化
  学分析用 NMR と MRI 画像の教科書。独特な論理
  と懇切丁寧な説明、図が多用されていること、等の理由でわかりやすい。
- 「Pulse and Fourier transform NMR」T. C. Farrar and D. Becker 著 Academic Press 1971: 通常の教科書では割愛されている、NMR 装置やFourier変換による NMR スペクトル生成の詳細な説明がなされている。邦訳本が吉岡書店から出版されている。
- 「Comprendre l'IRM」B. Kastler and D. Vetter
  著 Diagnostic 2011: MRIの教科書。NMR に関 する説明から MRIの原理と詳細まで、図を多用 し、わかりやすく説明されている。記述はフラン ス語。

<sup>21</sup>実際には手作業や手計算では測定を行わないが。