ISSN 2187-3321

福島県立医科大学
総合科学教育研究センター 紀要

Volume 11　December 2022

公立大学法人 福島県立医科大学
総合科学教育研究センター

Vol. 11, 2022

目 次

論文

(総合論文) NMR 概論

開　康一　1

総合科学研究会報告

2022 年 1 月以降に開催した総合科学研究会プログラム　10

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 [1]。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 ^{1}H と、質量数を元素記号の左肩に書く習慣がある [2]。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 [3]。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、$\vec{\mu}$ で表す [4]。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 γ とし、$\vec{\mu} = \gamma\vec{J}$ 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 $\vec{\mu}$」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。

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

[1] 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 β 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。

[2] 原子番号を右下に書く $^{1}_{1}$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。

[3] 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。

[4] 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

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

であり、これは z 軸と磁気モーメントのなす角 θ 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 (ω_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_0 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 ^{1}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 ^{1}H の核磁気モーメントは 1 秒間に 42.5759 $\times 10^6$ 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[5] 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[6]。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 ^{1}H であるので、^{1}H　の磁気回転比 $^1\gamma = 2\pi\times$ 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] $\vec{m} = \sum_i \mu_i$ (i は個々の

[5]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。

[6]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

[7]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。

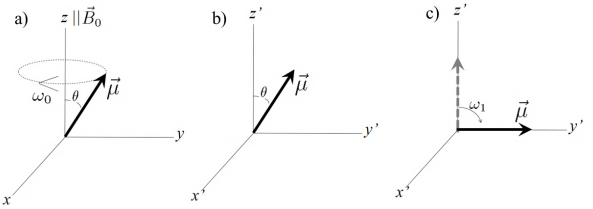

図 1: a) 核磁化 $\vec{\mu}$ の時間変化。$\vec{B}_0$ との角度 θ を保ち、円錐を描く運動をする。このような運動を歳差運動といい、特に磁気モーメントの歳差運動のことをラーモアの歳差運動 (Larmor precession) という。b) 回転座標系。回転座標系では歳差運動している核磁化は止まって見える。c) 振動磁場 $\vec{B}_1$ により、初期状態で z 方向を向いていた核磁化が y' 方向に倒れる ($\vec{B}_1$ の回りに歳差運動する) 様子。

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

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 $\vec{B}_0$ の下での核磁化 $\vec{m}$ 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、ω_0 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_0 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、$\vec{m}||\vec{B}_0$ 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 [8]、そのコイルに ω_0 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、ω_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 $(B_1, 0, 0)$ 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、$\vec{B_1}$ 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 [9]。$\pi/2$ パルスの印加時間は概ね $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 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 $\sim 10^{-2}$ T の程度であるので、仮に $B_1 = 0.01$ T と仮定すると ^{1}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 1.7μs) 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 [10]。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。

$\pi/2$ 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_1 を発生させたコイルは B_1 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 [11]。

一般に「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 χ 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 $\chi = N_\mathrm{A}\gamma^2\hbar^2 I(I+1)/3k_\mathrm{B}$ 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

[8] 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。

[9] 「回転座標系の 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

[10] パルス RF とも言う

[11] そもそも緩和現象がなければ NMR 信号の観測はできない

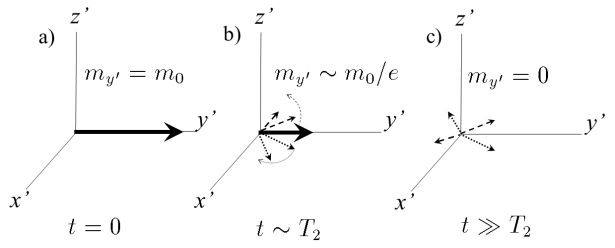

図 2: 回転座標系での核磁化 $\vec{\mu}$ の $\pi/2$ パルス後の時間変化。a) $\pi/2$ パルス直後はパルス直前に z 方向に向いていたその大きさで y' 方向に倒れる。b) δB_z の分布/時間変化により ω_0 より速い/遅い核磁気モーメントが ω_0 とは異なる周波数で歳差運動し、結果として $m_{y'}$ が小さくなる。c) T_2 に比して十分長い時間経過により核磁気モーメントが x'-y' 面内に等方的に分布すると $m_{y'}$ は 0 となる。

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 ω は $\omega = \omega_0 + \delta\omega = \gamma(B_0 + \delta B_z)$ である [12]。δB_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。δB_z の値が正の場合、ω_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_z 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、δB_z の値が負の場合、y' から $-x'$ 方向に回転する。δB_z の値が 0 を中心に正規分布していると仮定すると $\pi/2$ 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 $m_{y':t\to\infty} = 0$ 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 ω_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 ω_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 [13]。

[12] δB_z は $\delta\vec{B}$ の z 成分 ($\vec{B}_0$ との平行成分) である。

[13] 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

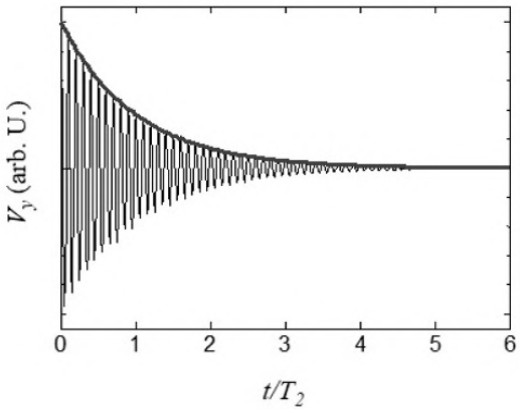

図 3: コイルに発生した誘導起電力の RF パルス直後からの時間変化。この誘導起電力は x-y 面内の核磁化の大きさに比例している。太い実線は ω_0 で検波したものであり、回転座標系での核磁化の y' 成分に対応している。この図では振動しながら減衰する様子がわかるように書いてあるが、現実には ω_0 は 10^2 MHz の程度であり、T_2 は $10^{-1} \sim 10^1$ ms 程度であるので正直に描くとただ真っ黒に塗りつぶされるように描かれる。

1.4.2 縦緩和と核磁化の回復

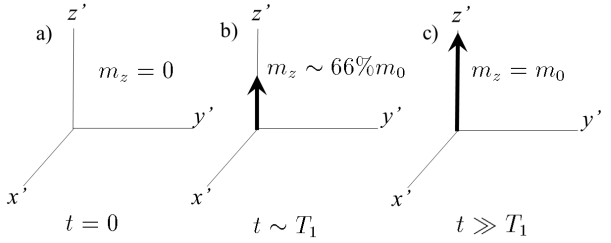

図 4: 核磁化横緩和後の時間変化。a) 核磁化の z 成分は 0。b) $\sim T_1$ の時間で $(1 - \exp(-1)) \sim 66\%$ に回復する。c) T_1 に比して十分長い時間経過後 $m_z = \chi B_0$ にまで回復 (緩和) する。

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 [14] 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。

(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 $m_z = 0$ 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

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

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

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

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 [15]、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。

1. RF パルスにより核磁化の熱平衡状態を壊し ($\pi/2$ パルスにより核磁化を x-y 面内に倒し)
2. T_2 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_1 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 δB 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 δB 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

[15] $m_z(t)$ 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。

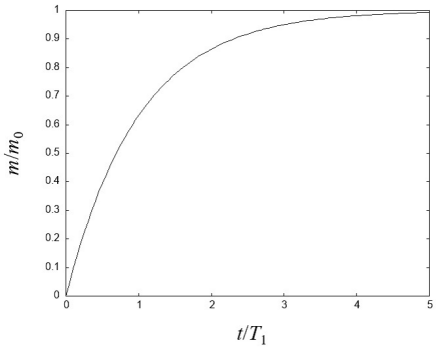

図 5: 核磁化の時間変化。$m_z/m_0 = 1 - \exp(-t/T_1)$ の計算値。

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 [16]。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。ω_0 の重心周波数と幅 $\sim 2/T_2$ に周波数成分が分布している様子が一目瞭然である。

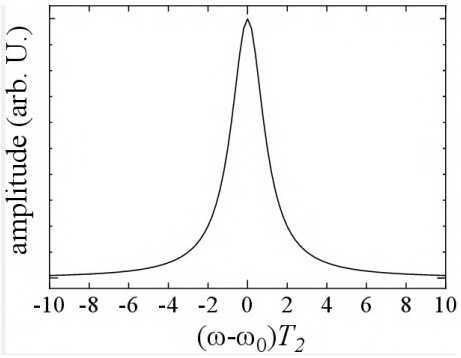

図 6: 図 3 の FID 信号を Fourier 変換することで得られた NMR(周波数) スペクトル。減衰時間が T_2 の場合、NMR スペクトルの幅は $2/T_2$ となる。

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

[16] 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 $F(\omega)$ 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 力による電荷の再配列

$(DI\text{-}DCNQI)_2Ag$ 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 ^{13}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 ^{1}H と ^{13}C のみである[17]。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 ^{12}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 ^{13}C は NMR 活性

[17] 重水素 (^{2}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。

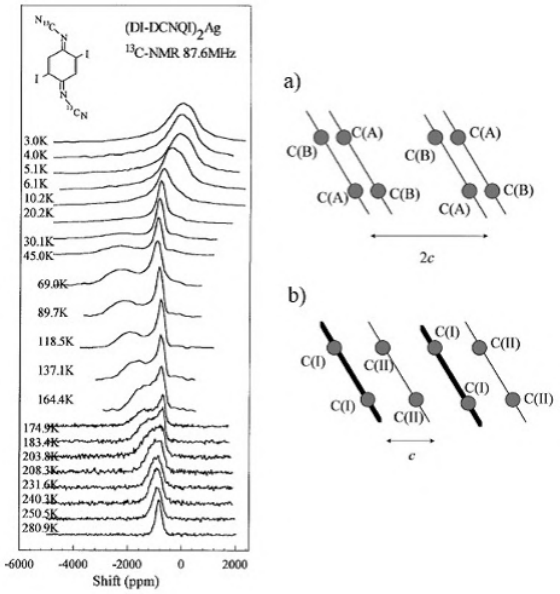

図 7: $(DI\text{-}DCNQI)_2Ag$ の ^{13}C-NMR のスペクトル と DI-DCNQI 分子中の電荷分布の概念図。横軸は基準周波数 (f_0) で規格化した相対周波数 ($(f-f_0)/f_0$) を 百万分率 (ppm) で表してある。

である。特定の炭素サイトを ^{13}C に同位体濃縮した試料での ^{13}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 ^{13}C に同位体濃縮した試料での ^{13}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 ^{13}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 ^{13}C 吸収ピークが 2 本に分裂したの ^{13}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 7 a))。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 7 b)) 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。$(DI\text{-}DCNQI)_2Ag$ のような結晶固体でこのような現象が起きる最初の例

である[18]。

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。$(BETS)_2(Br_2TCNQ)$ は BETS と Br_2TCNQ 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_2TCNQ 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_2TCNQ 分子の特定の箇所を NMR 活性の ^{13}C に同位体濃縮した試料を作成し、^{13}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_2TCNQ 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_2TCNQ 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。$1/T_1$ 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、$1/T_2$ 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 (10^2 MHz 程度) で T_1 の測定で検出できるのに対し T_2 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 T_2 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_2TCNQ 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[19]。

[18]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。

[19]詳細は K. Hiraki *et al.*, Phys. Rev. **B66** 035104 (2002) (doi: 10.1103/PhysRevB.66.035104) を参照のこと。

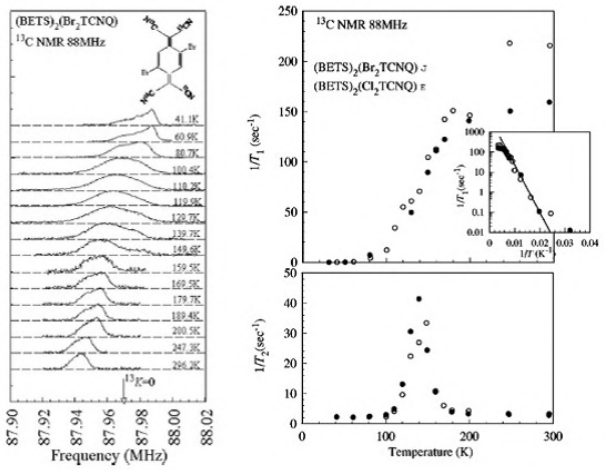

図 8: $(BETS)_2(Br_2TCNQ)$ の ^{13}C-NMR の実験のまとめ (スペクトル、$1/T_1$、および $1/T_2$)。

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 ^1H 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、B_0 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 ^1H 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 ^1H 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[20]、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

[20]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[21] 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。

[21] 実際には手作業や手計算では測定を行わないが。

総合科学研究会報告

2022 年 1 月以降に開催した総合科学研究会プログラム 10

これまでに開催した総合科学研究会プログラム

(1) 名称　第 56 回総合科学研究会・復興に関する公開講座
演題　飯舘村 バーチャル視察
講師　千葉　訓道　先生，米澤　一造　先生（飯舘電力株式会社）
日時　2022 年 1 月 18 日（火）午後 4 時 30 分～午後 6 時 00 分
場所　Zoom によるオンライン開催

福島県立医科大学総合科学教育研究センター紀要投稿規定

2012.2.29　提示
2012.10.31 承認
2014.10.16 一部改訂

１．方針・趣旨

本紀要では、センターメンバーの研究活動、および、センターの活動を紹介することを主な目的とする。また、その内容は、本学の理念およびポリシーに則ったものを掲載する。

２．名称及び発行

福島県立医科大学総合科学教育研究センター紀要
英文名称：The Bulletin of the Center for Integrated Sciences and Humanities
年１回、１１月に発行する。

３．投稿資格

[1]　本紀要へ投稿できる者は、本学教職員および非常勤教職員であることを原則とする。
[2]　本学教職員以外の者との共同研究については、本学教職員が共同執筆者である場合に限り、投稿を認める。
[3]　本学の大学院学生及び大学院研究生で、編集委員会において適当と認めた者については、投稿を認める。
[4]　依頼論文の場合は、この限りではない。

４．投稿記事とその種類

記事の種類は次のとおりとする。なお、他誌との完全な二重投稿は認めない。
ただし、総合論文等（これまでの研究論文をまとめたもの）の場合はこの限りではない。
○原著論文
○総説（総合論文を含む）
○資料
○総合科学研究会報告
○センター活動報告詳細記事
○書評
○企画
○その他（編集委員会が適当と認めたもの）

５．倫理規定

人、および動物が対象である研究は、倫理的に配慮され、その旨が本文中に記載されていること。

６．原稿に関すること

[1]　使用言語：和文または欧文とする。大きさはＡ４判とし、電子媒体とする。
[2]　原稿の制限：本文、図・表等を含めた刷り上がり総ページが、欧文、和文おおむね10 ページ以内とする。
[3]　原稿の作成：原稿には別に表紙（別紙）をつけ、論文（記事）の種類の別、論文題目、氏名、所属、電子メールアドレスを記す。なお、別に示すテンプレートを参考にし作成する。
[4]　原稿の提出：各年度の原稿提出の区切りは、8月31日とする。

７．論文等の査読及び採否の決定

[1]　論文については、編集委員会は１名以上の査読者に審査を学内教職員に依頼する。審査の結果、必要ならば、編集委員会は原稿の修正等を求めることができる。
[2]　投稿論文等の採否の最終的な決定は編集委員会が行う。
[3]　依頼論文の場合は、[1][2]の限りではない。

8．校正

[1]　校正は、著者の責任において期限内に行い、再校までで校了するように努力する。
[2]　校正は、誤字、脱字等の訂正を原則とする。
[3]　冊子、表紙、標題、著者名、号巻数などに関する部分は、編集委員会の責任において調整する。

9．掲載の経費及び別刷りについて

[1]　掲載に要する経費は、原則として無料とする。
[2]　別刷りは、発行しない。

１０．出版権の許諾

論文を投稿する者は、総合科学教育研究センターに対し、当該論文に関する出版権の利用につき許諾するものとする。掲載が決定した論文等は、原則として電子化し、総合科学教育研究センターのホームページを通じて公開する。また、福島県立医科大学学術成果リポジトリへの参加を行う。

11．投稿規定の施行

本投稿規定は、2012年4月1日に遡る。

福島県立医科大学総合科学教育研究センター紀要

The Bulletin of the Center for Integrated Sciences and Humanities

2022 年12 月 15 日発行
発行機関　公立大学法人　福島県立医科大学　総合科学教育研究センター
〒960-1295　福島市光が丘 1
E-mail:icsh@fmu.ac.jp
Home Page: http://www.fmu.ac.jp/home/icsh/?x=cat:1

福島県立医科大学総合科学教育研究センター紀要 Vol.11
2022 年 12月15 日発行