

NMR の原理と用途

林 大輝、西田 翔、山本 敬祐、山根 寛、吉井 正浩

原理

・電子スピンと核スピン

電子はスピン量子数 $I=1/2$ を持つ。原子核一般は核種による。経験的に陽子数と中性子数ともに偶数であれば $I=0$ 、陽子数と中性子数の合計が奇数ならば $I=$ 半整数 ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$)、陽子数、中性子数がともに奇数であれば $I=$ 整数 ($1, 2, 3, \dots$) となる。

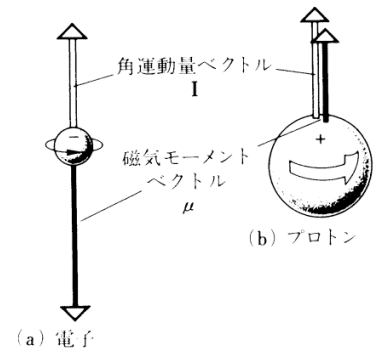
・原子核の磁気量子数

原子核も電子と同様に磁気量子数 (m) を持つ。

電子 ($I=1/2$) の場合、 $m = +1/2, -1/2$

スピン量子数 I の原子核の場合、

$m = +I, +(I-1), +(I-2), \dots, -(I-1), -I$



原子核は固有の核スピン量子数をもっており、その値がゼロでない核は核スピンをもつ。このような核は軸周りに回転して小さい

磁石の性質を持っており、磁場の中におくとスピン状態によっていくつかのエネルギー準位に分裂する。(上記の m に対応) この事を Zeeman 効果という。そして、電子のスピンを無視したときの Zeeman 効果は正常 Zeeman 効果 (normal Zeeman effect)、電子のスピンも考慮したときの Zeeman 効果は異常 Zeeman 効果 (abnormal Zeeman effect) と呼ばれる。

水素原子 ($I=1/2$) の場合を考える。

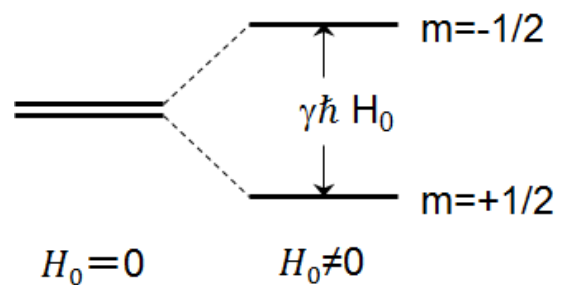
水素原子が一樣磁場中に置かれると、球対称性が破れて (電子のスピンを無視する範囲で)、軌道角運動量 l を持つ各々の準位は $(2l+1)$ 本の等間隔な順位に分裂する。この準位の分裂の間隔 ΔE は

$\Delta E = h \omega_L = H \mu_B$ で与えられ、 l に依存しない。

(正常ゼーマン効果)

ここで ω_L はラーモア振動数 (Larmor frequency)、 μ_B はボーア磁子 (Bohr magneton) と呼ばれる。

実験的には、磁場中の水素原子のエネルギー準位は偶数本の準位に分裂するのが観測されており、上の正常ゼーマン効果ではこの事が説明できない。これは電子のスピンを無視したためであり、これを取り入れた異常ゼーマン効果は実験をうまく説明することが知られている。(軌道角運動量と電子のスピン $1/2$ の合成で得られる全角運動量 J は半整数になるため、 $2J+1$ は偶数となる)



これは水素の話であったが、一般的に、各磁気量子数に対応したエネルギー順位が磁場をか

けると出現する。

$I=1/2$ の場合は、2 個に分裂

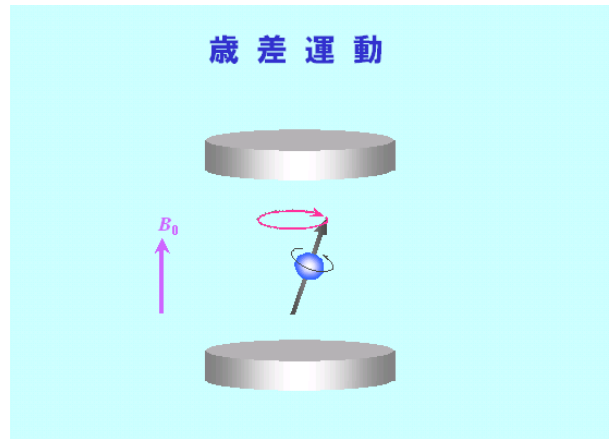
$I=1$ の場合は、3 個に分裂 ($-1, 0, +1$)

$I=3/2$ の場合は、4 個に分裂

すなわち $I=n/2$ の場合は、 $n+1$ に分裂する。

・歳差運動

電子や原子核はスピンと呼ばれる自転運動をしている。電子も原子核も電荷をもっており、電荷が動くと電流が流れ磁場が生じる。つまり、電子や原子核は磁石のようなものだと考えられる。その電子や原子核を静磁場中に置くと静磁場の方向に向きを揃え、重力の影響を受けたコマのように首振り運動（歳差運動）をする。これはラーモア運動と呼ばれ、その周期は静磁場の大きさに比例する。

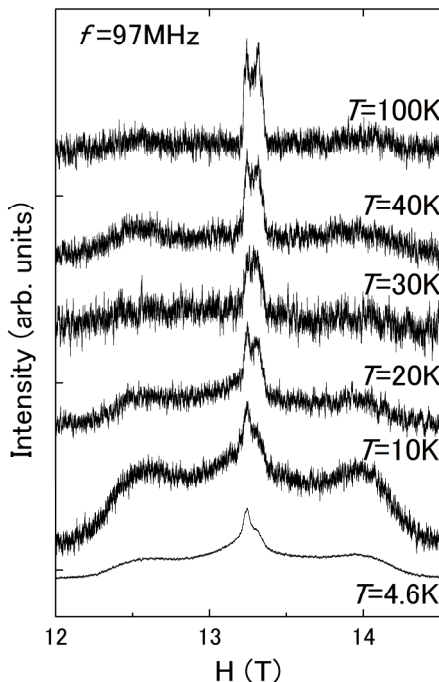


ラーモア運動と同じ周期の電磁場を当てると共鳴（スピン磁気共鳴）をおこし、回転の振幅が増大する。

電子の場合には電子スピン共鳴、原子核の場合には核磁気共鳴（NMR）と呼ばれる。そして、共鳴状態から元の状態に戻る際には微小なシグナルを発信する。これを捉えるのが核磁気共鳴装置である。

発信されるシグナルをなるべく大きくするには大きな静磁場が必要となる。そのため、核磁気共鳴装置には超伝導磁石やネオジウム永久磁石のようなテスラ級の大きな磁場を持つ磁石が開発され、用いられている。

物理的用法



・共鳴スペクトル

磁気回転比 γ は物質固有の値。 $\omega = \gamma \times H$ で共鳴周波数が見積もられる。

これはAsのNMRスペクトルの実験結果。Asの磁気回転比 ≈ 7.29 。 $7.29 \times 13.3 = 96.957$ 。計算式とよく一致する結果が得られていることがわかる。

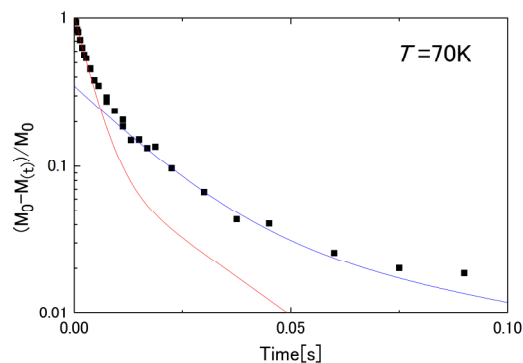
ピークがスプリットしているのは電気四重極相互作用によるもの。 $I=1$ 以上の物質では電気四重極相互作用が発生し、その大きさは、対称性のない物質(=物質内の電場勾配が大きい)では他の相互作用よりも圧倒的に大きい。そのため四重極モーメントを持つ核では、その緩和はほとんど核四重極相互作用に支配される。スペクトルの形や、その温度依存性を調べることで、物質の電子状態の変化を知ることができる。

また、核スピンと電子との間の磁氣的超微細相互作用によって、共鳴線はシフトを生じる。このシフトはナイトシフトと呼ばれ、このシフトは電子が持つ核スピンによる内部磁場の影響によるもので、これを知ることで物質の電子状態の情報を得る。

・縦緩和時間 T_1 。

縦緩和はスピン - 格子緩和とも呼ばれる。電磁波を照射することでエネルギーの高い準位に励起されたスピンの、格子にエネルギーを放出しながらエネルギーの低い準位に戻る機構で起こる。この緩和時間の温度依存性から、様々な情報を得ることができる。この核磁化の緩和は右図のように表される。

常磁性状態の $1/T_1$ の温度依存性からは、磁気揺らぎの有無を確認することができ、超伝導状態の $1/T_1$ では、超伝導転移温度付近でコヒーレンスピークがみられるか、また転移温度以下での傾きのべきを調べることにより、超伝導ギャップの形や、超伝導発現機構の種類を知ることができる。

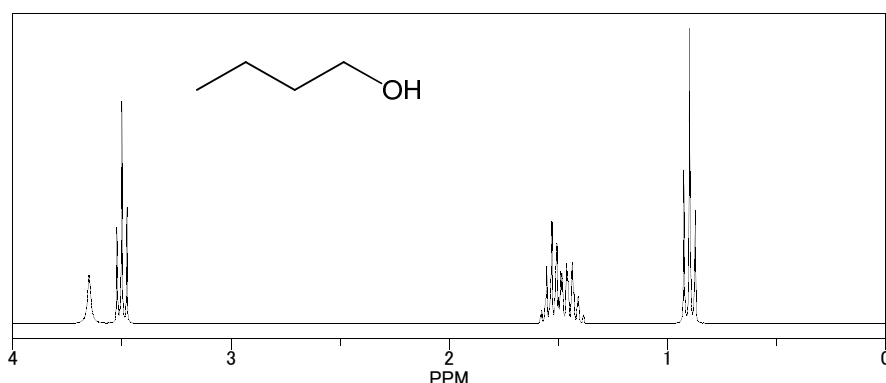


化学的用法

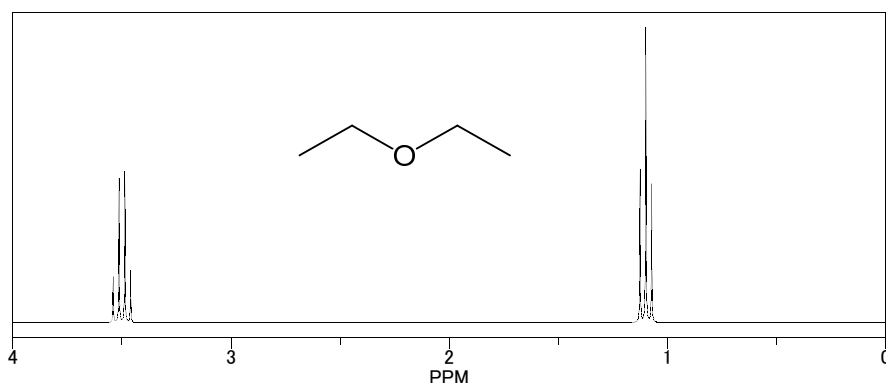
有機化学では主に ^1H と ^{13}C (他に ^{15}N 、 ^{19}F など) の NMR の測定が、化合物の構造決定のための重要なツールとなっている。簡単な例として、下に二つの化合物 (A: buthanol、B: diethylether) を挙げる。

A と B は同じ分子式だが、構造が異なる。しかし、 ^1H NMR スペクトルからそれぞれの九増を予測することが可能となる。

A: buthanol



B:



diethylether

また、有機化学における NMR では TMS (TetraMethylSilane) を基準物質 (δ 0.0) として使用する。TMS が使用される理由としては ^1H 、 ^{13}C NMR で鋭い一本のシグナルが観測される、試料のスペクトルに対する影響が少ない、安定で高い揮発性を持つため、測定後の除去が容易ということが挙げられる。

複雑な化合物では ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルでも構造を読み取ることは難しく、そのため ^1H と ^1H 、 ^1H と ^{13}C 同士の相関を測定した多次元 NMR を使用することもある。

・解析

化合物の解析には2つの情報を基にして行われる

化学シフト

原子核まわりの電子に外部磁場 H_0 が働いたとき、電子は加えた外部磁場に対して垂直な平面内で循環して反対方向の有効磁場 H' を生じる。よって、原子核にかかる実際の磁場 H は

$$H = H_0 - H'$$

である (反磁性遮蔽効果)。これは、電流の環内の電子密度や電子が自由に回転できるときに大きくなる。

H' の大きさは H_0 の値に比例していることから、

$$H' = \sigma H_0 \quad \rightarrow \quad \sigma = H' / H_0$$

となる。この比例定数 σ を遮蔽定数といい、電子が原子核を遮蔽する度合いを表しているため、これを測定することが分子構造を知る手掛かりとなる。TMS との差を ppm で表す。(100 MHz の電磁波をかけた時は、1 ppm = 100 Hz)

スピン結合定数

ある核種 H と化学的に非等価で接近した核種 H が存在するとき、両者は互いに影響し合っただけに分かれたシグナルとして観測される。この複数に分かれた吸収線の間隔をスピン結合定数 J (Hz) といい、たがいに相互作用した核種のスピン結合定数は等しい。ある核種 H に対して相互作用する核種 H の数が n 個であるとき、吸収線の本数は $(n+1)$ 個になり、強度比は $(x+1)^n$ の展開式の係数比になる

医学的用法

MRI とは、核磁気共鳴現象を利用して生体内の内部の情報を画像にする方法である。

断層画像という点では X 線 CT と一見よく似た画像が得られるが、CT とは全く異なる物質の物理的性質に着目した撮影法であるゆえに、CT で得られない三次元的な情報等 (最近の CT でも得られるようになってきている) が多く得られる。また、2003 年には MRI の医学におけるその重要性と応用性が認められ、"核磁気共鳴画像法に関する発見" に対して、ポール・ラウターバーとピーター・マンズフィールドにノーベル生理学・医学賞が与えられた。

電子とともに原子を構成する原子核の中には、その原子核スピンにより磁石の性質を持つものが多く存

在する。しかし、それぞれの核スピンの向きはばらばらであり全体でキャンセルされる結果、磁化を発生しない。ここに外部から強い静磁場を作用させると、核スピンの持つ磁化は磁場をかけた向きにわずかにそろろう。これにより、全体として磁場をかけた向きに巨視的磁化ができる。

この核磁化を、特定の周波数のラジオ波を照射することにより、静磁場方向から傾けると、核磁化は、静磁場方向を軸として歳差運動を行う。歳差運動とは、コマの首振り運動と同様な運動である。その運動の周波数はラーモア周波数と言われ、各原子核に固有の周波数であり、かけた磁場の強さに比例する。通常のMR撮像では、 $10 \sim 60\text{MHz}$ ほどである。これは電磁波で言えばラジオ波の範囲にあたる。

さて、そのパルスの照射をやめれば徐々に元の状態に戻る。重要なのは、このパルスをやめて定常状態に戻るまでの過程（緩和現象）で、それぞれの組織によって戻る速さが異なる。核磁気共鳴画像法では、各組織における戻りかたの違いをパルスシーケンスのパラメータを工夫することにより画像化する。

しかしこのままでは、どこがどのような核磁気共鳴信号を発しているのかという位置情報に欠ける。そこで静磁場とは別に、距離に比例した強度を持つ磁場（勾配磁場）をかける。一般的に、勾配磁場を印可するコイルのことは勾配磁場コイルと呼ばれている。勾配磁場によって原子核（通常は 1H ）の位相や周波数が変化する。実際に観測するのは個々の信号の合成されたものであるから、得られた信号を解析する際に二次元ないし三次元のフーリエ変換を行うことで個々の位置の信号（各位置における核磁化に比例）に分解し、画像を描き出す。

医療用MRIでは、ほとんどすべての場合、水素原子 1H の信号を見ている。ところが、上記のMRIの原理を満たす原子核（核スピンの0以外）であれば、全て画像にすることが可能であり、そのような原子核は 1H 以外にもたくさんある。しかし、それらは 1H と比べれば極微量であり、画像にするには少なすぎる。これに対し、 1H は水を構成する原子核であるが、人間の体の $2/3$ は水であることを考慮すると、人間の体は 1H だらけであるといえる。 1H は水以外の人体を構成する物質（たとえば脂肪）の中にも含まれている。故に、 1H を画像化することは、人体（の中身）を画像にすることに近い。 1H 以外の原子核（炭素(^{13}C)、リン(^{31}P)、ナトリウム(^{23}Na)など）に関しては、研究レベルでは画像化が行われているが、臨床診断にはあまり用いられていない。

