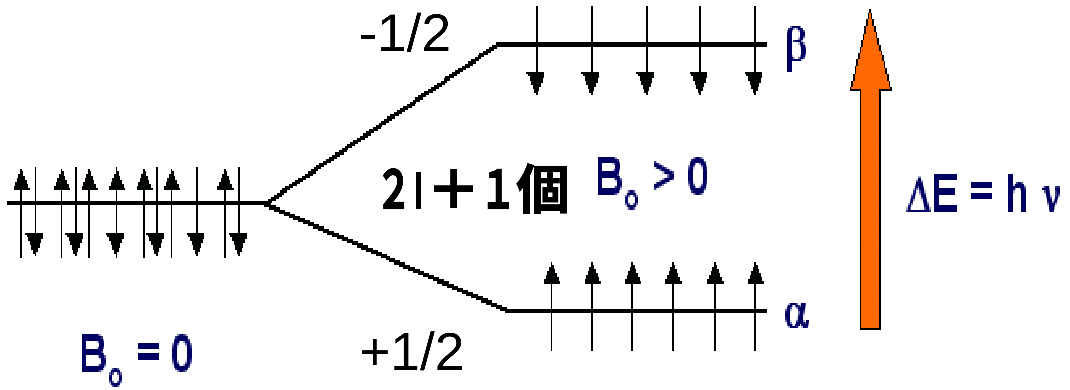
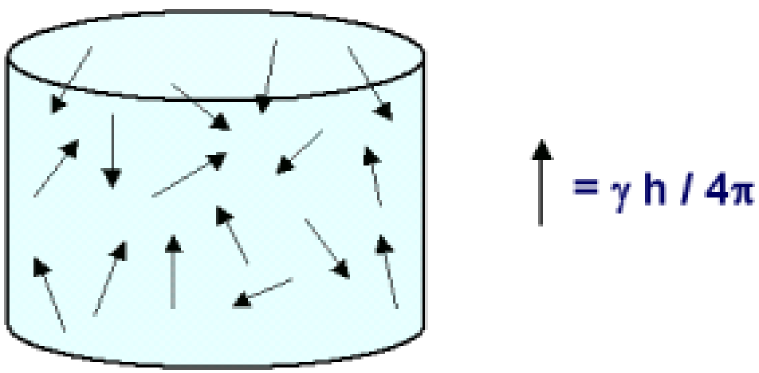
# 核磁気共鳴

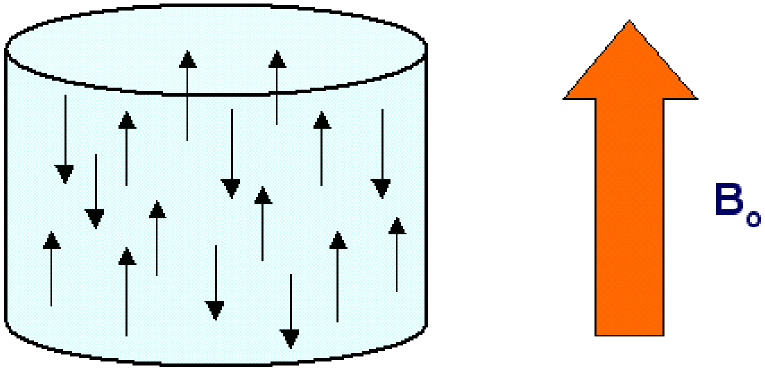
核磁気モーメント m をもつ核が磁場中にあると、そのモーメントは固有のエネルギー準位に分裂する。

## ゼーマン分裂




核スピン I＝1／2の場合




核磁気モーメントは核スピンに比例

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma h}{2\pi}\mathbf{I}$$

$$\overline{E} = -\overline{\mu} \bullet \overline{B_0} = -\frac{\gamma h}{2\pi} B_0 \mathbf{I}_z$$

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = \frac{\mu}{\mathbf{I}} B_0 = h\nu$$

γは磁気回転比(gyromagnetic ratio)

## 共鳴

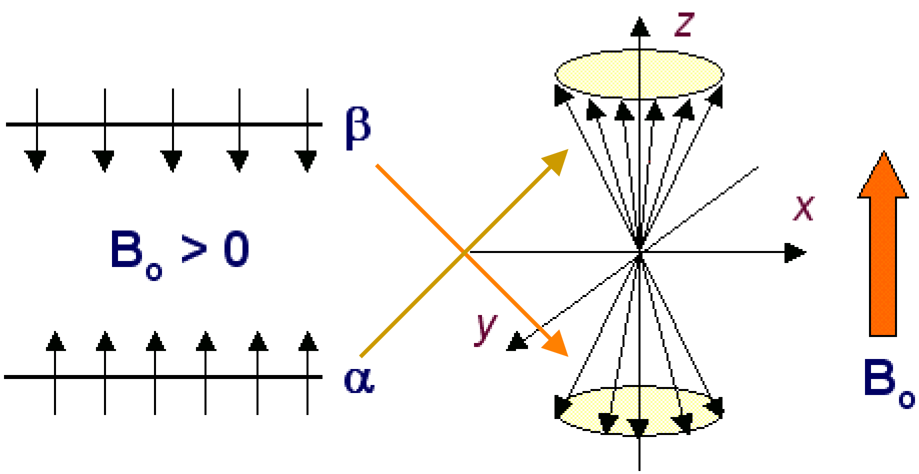
$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = h\nu_0$$

**の関係から**

NMR**の共鳴条件は、**

$$2\pi\nu_0 = \omega_0 = \gamma B_0$$

γ **は核種に依るので、共鳴周波数は核によって違う。**




## 感度は？

a と b **スピンの数の比が感度になる。**

**スピンは**Boltzman**分布に従うので、それぞれの数を**$N_a$、$N_b$**とすると**

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)$$

**上式をテイラー展開すると、**

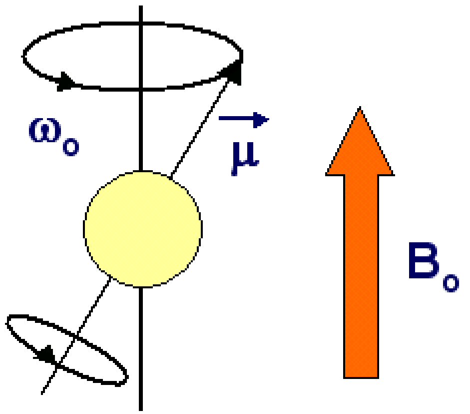
$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

$$= 1 + \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 500 \times 10^{6}}{1.381 \times 10^{-23} \times 300}$$

$$= 1 + \frac{3.313 \times 10^{-25}}{4.143 \times 10^{-21}} = 1 + 8 \times 10^{-5}$$

**10万個に8個しか aが多く存在しない！**

# スピンの運動方程式 (Bloch方程式)




静磁場 $B_0$中におかれた磁気モーメント$\mu$の核は、

$B_0$と相互作用する。

この相互作用による運動は角運動量Jの時間変化と考えて、

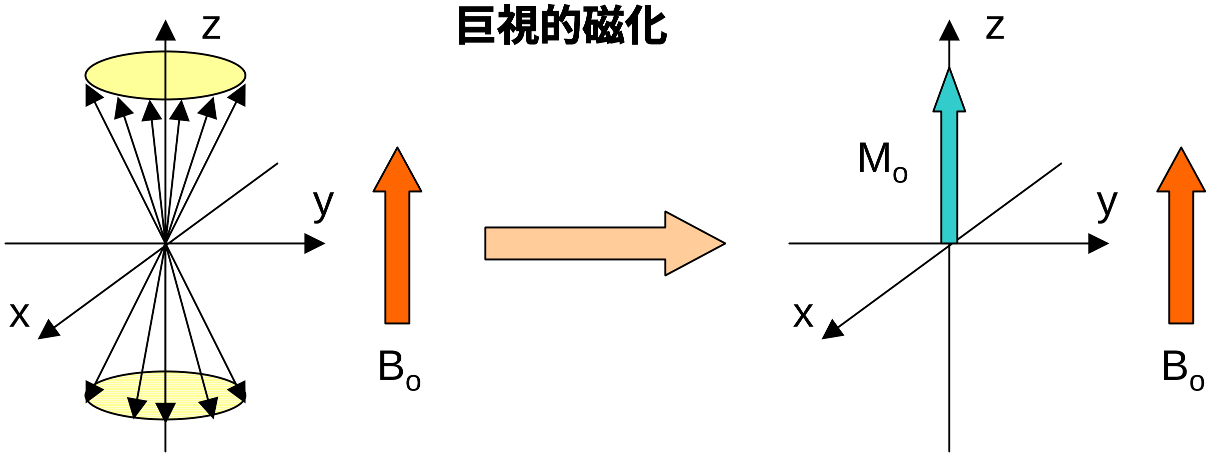
$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B_0}$$ と表される。

角運動量の時間変化はトルクに等しい。トルクとは、回転運動における回転軸まわりのモーメントであり、回転力を表す。

$\mu = \gamma J$ だから、

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B_0}$$

ここで $\sum \vec{\mu}$ を考えてみる。



# 巨視的磁化（スピンの集合）の運動方程式（Bloch方程式）

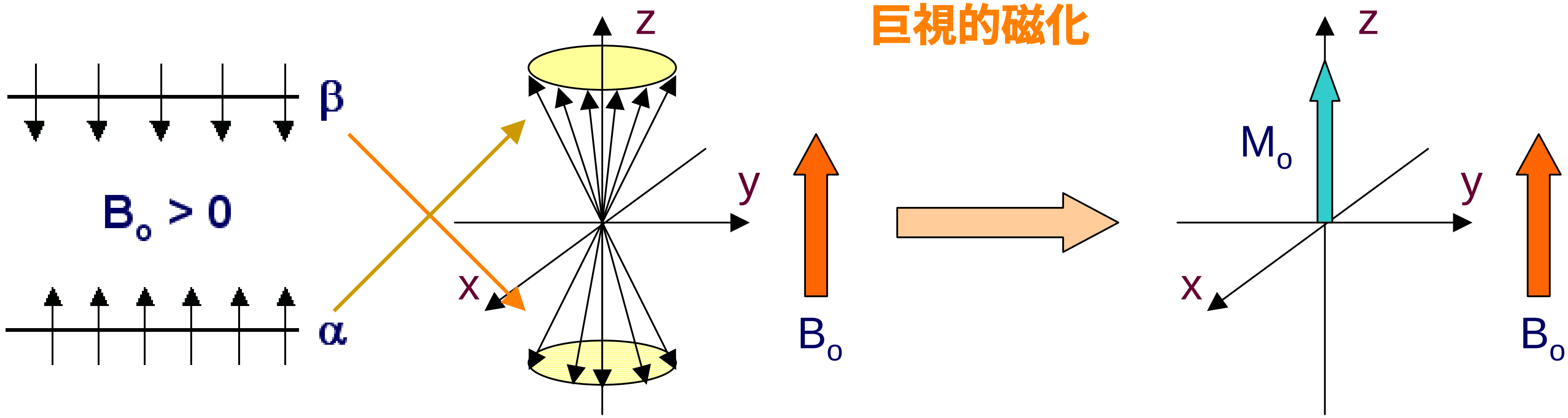
$$\sum \overline{\mu} = \mathbf{M}_0$$ と考えて、 $$\frac{d\,\overrightarrow{\mu}}{\mathrm{dt}} = \gamma\,\overrightarrow{\mu} \times \overrightarrow{B_0}$$ をM$_0$で表す。

ゆえに、

$$\frac{d\mathbf{M}_0}{\mathrm{dt}} = \gamma \mathbf{M}_0 \times \mathbf{B}_0$$

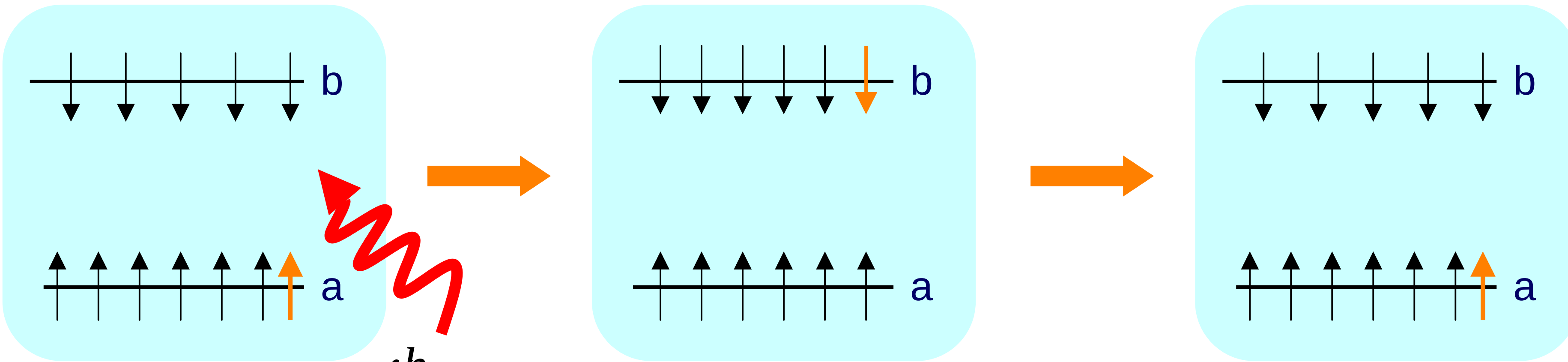
ここで、太字はベクトルを表す。

## スピン分布と巨視的磁化との対応（共鳴現象の視覚化）

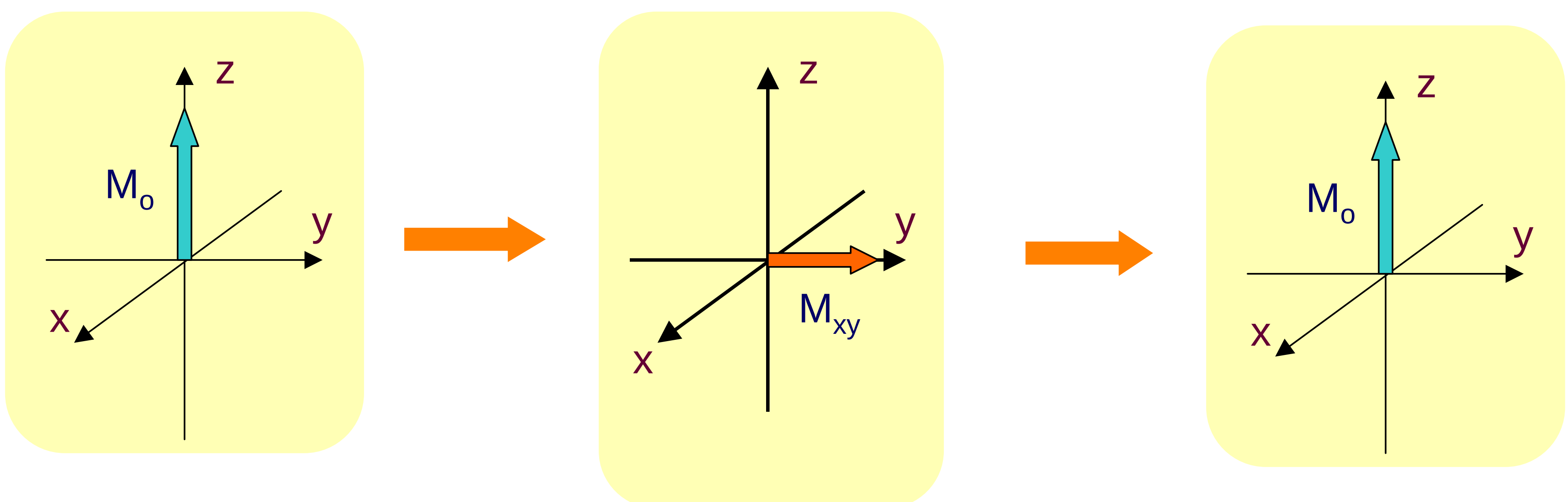


# スピン分布と巨視的磁化との対応（共鳴現象の視覚化）

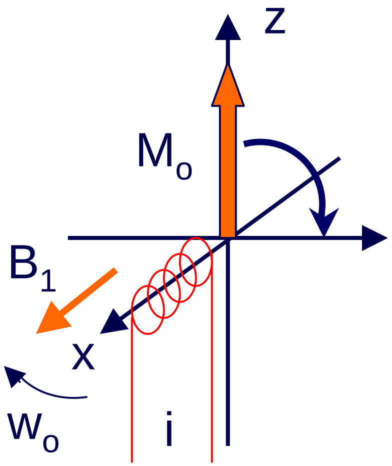
**共鳴現象**　　　　**熱平衡に戻る**




$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0 = h\nu_0 = \hbar\omega_0$$



# rf磁場下の巨視的磁化の運動方程式、Bloch方程式を解く




$$\frac{d\mathbf{M}_0}{dt} = \gamma \mathbf{M}_0 \times \mathbf{B}$$

磁化$M_0$を倒すために z軸に対して垂直方向にかけた振動磁場 $B_1$ とする。

全体の磁場 B は、

$$\mathbf{B}_x = B_1 \cos \omega t$$

$$\mathbf{B}_y = -B_1 \sin \omega t$$

$$\mathbf{B}_z = B_0$$

ωはω$_0$の時もあるし、一致しない時もある。

$$\mathbf{M}_0 \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} M_x & B_x & \mathbf{i} \\ M_y & B_y & \mathbf{j} \\ M_z & B_z & \mathbf{k} \end{vmatrix} = \begin{matrix} (M_y B_z - M_z B_y)\mathbf{i} + \\ (M_z B_x - M_x B_z)\mathbf{j} + \\ (M_x B_y - M_y B_x)\mathbf{k} \end{matrix}$$

$M_y$、$M_z$も同様。

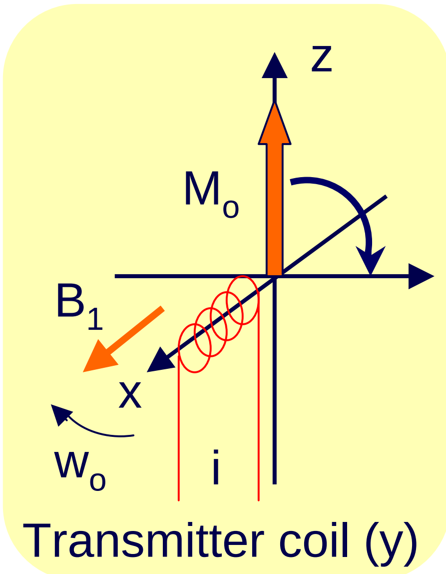
$$\therefore \quad \frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y B_0 + M_z B_1 \sin \omega t)$$

回転角θはωtの関係だから

$$\theta = \omega_1 t = \gamma B_1 t$$

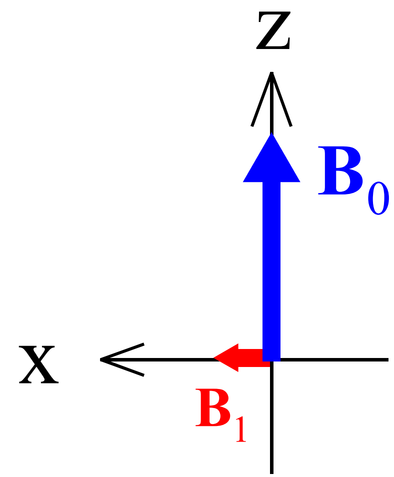
$B_1$の強さ（あるいはかけている時間）をコントロールすることで、磁化の回転を制御できる。

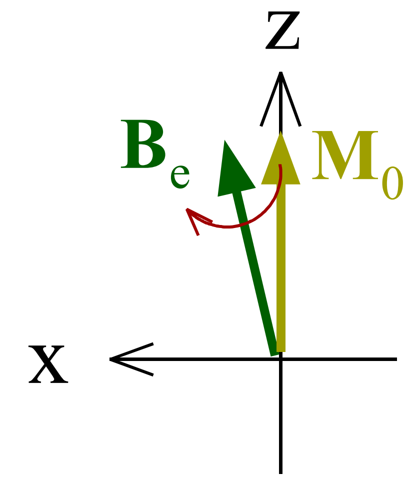
# 有効磁場 $B_e$ についての考察 - 1




**実際の磁場は**

$$B_0 >> B_1$$




**これではy軸に磁化は倒れない？！**

**回転座標系**

$$\mathbf{M}_0 = \mathrm{M}_x\mathbf{i} + \mathrm{M}_y\mathbf{j} + \mathrm{M}_z\mathbf{k}$$ **とおいて**

$M_0$**の全微分を求める。**

$$\frac{d\mathbf{M}_0}{dt} = \left(\frac{\partial \mathrm{M}_x}{\partial t}\mathbf{i} + \frac{\partial \mathrm{M}_y}{\partial t}\mathbf{j} + \frac{\partial \mathrm{M}_z}{\partial t}\mathbf{k}\right) + \left(\mathrm{M}_x\frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} + \mathrm{M}_y\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} + \mathrm{M}_z\frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t}\right)$$

**ここで、単位ベクトルの時間微分は、回転を表すのみだから、ベクトル積を用いて、**

$$\frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{i},\quad \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{j},\quad \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{k}$$

$$\therefore\quad \frac{d\mathbf{M}_0}{dt} = \frac{\partial \mathbf{M}_0}{\partial t} + \boldsymbol{\omega}\times\mathbf{M}_0$$

# 有効磁場 $B_e$ についての考察 - 2

$$\frac{d\mathbf{M}_0}{dt}=\frac{\partial\mathbf{M}_0}{\partial t}+\boldsymbol{\omega}\times\mathbf{M}_0$$

$\frac{d\mathbf{M}_0}{dt}$: 実験室系から見た$M_0$の全体の運動

$\frac{\partial\mathbf{M}_0}{\partial t}$: 回転系における$M_0$の実際の運動

したがって、回転系での$M_0$の運動は、上式から

$$\frac{\partial\mathbf{M}_0}{\partial t}=\frac{d\mathbf{M}_0}{dt}-\boldsymbol{\omega}\times\mathbf{M}_0=\gamma\mathbf{M}_0\times\mathbf{B}-\boldsymbol{\omega}\times\mathbf{M}_0$$

$$=\gamma\mathbf{M}_0\times(\mathbf{B}+\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma})=\gamma\mathbf{M}_0\times\mathbf{B}_e$$

$\mathbf{B}_e=\mathbf{B}+\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}$ を有効磁場という。

今、x軸からωの周波数を持つ振動磁場$B_1$をかけたとする。

$$\mathbf{B}_e=\mathbf{B}+\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}=\mathbf{B}_0+\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}+\mathbf{B}_1$$

$$=[(\omega-\omega_0)/\gamma]\cdot\mathbf{k}+B_1\mathbf{i}$$

ただし $-\omega_0=\gamma B_0$ であり "ー" は磁化の回転が反時計まわりなので、z軸の負方向を示す。

rf磁場が$\omega_0$の周波数成分の時、有効磁場は $B_1$のみになり、磁化は yz平面を $\omega_1$ で回転する。

# スペクトルの形 - 1

実際には磁化は熱平衡状態に緩和するので、緩和の項を考慮して回転系の磁化の運動方程式を書くと、

$$\left(\frac{d\mathbf{M}_0}{dt}\right)_{\mathrm{rot}} = \gamma \cdot \mathbf{M}_0 \times (\mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}) - \frac{\mathrm{M}_{x'}\mathbf{i} + \mathrm{M}_{y'}\mathbf{j}}{T_2} - \frac{(\mathrm{M}_{z'} - \mathrm{M}_0)}{T_1}\mathbf{k}$$

上式を、回転系であることを考えて、$\gamma B_{x'} = \gamma B_1 = \omega_1$、$B_{y'} = 0$、$\gamma B_z = \gamma B_0 = \omega_0$、$\omega_{x'} = 0$、$\omega_{y'} = 0$、$\omega_{z'} = -\omega$ として解くと、

$$\frac{d\mathrm{M}_{x'}}{dt} = -(\omega - \omega_0)\mathrm{M}_{y'} - \frac{\mathrm{M}_{x'}}{T_2} \qquad \frac{d\mathrm{M}_{y'}}{dt} = (\omega - \omega_0)\mathrm{M}_{x'} + \omega_1\mathrm{M}_{z'} - \frac{\mathrm{M}_{y'}}{T_2}$$

$$\frac{d\mathrm{M}_{z'}}{dt} = -\omega_1\mathrm{M}_{y'} - \frac{(\mathrm{M}_{z'} - \mathrm{M}_0)}{T_1}$$

定常状態、$\frac{d\mathrm{M}_{x'}}{dt} = \frac{d\mathrm{M}_{y'}}{dt} = \frac{d\mathrm{M}_{z'}}{dt} = 0$

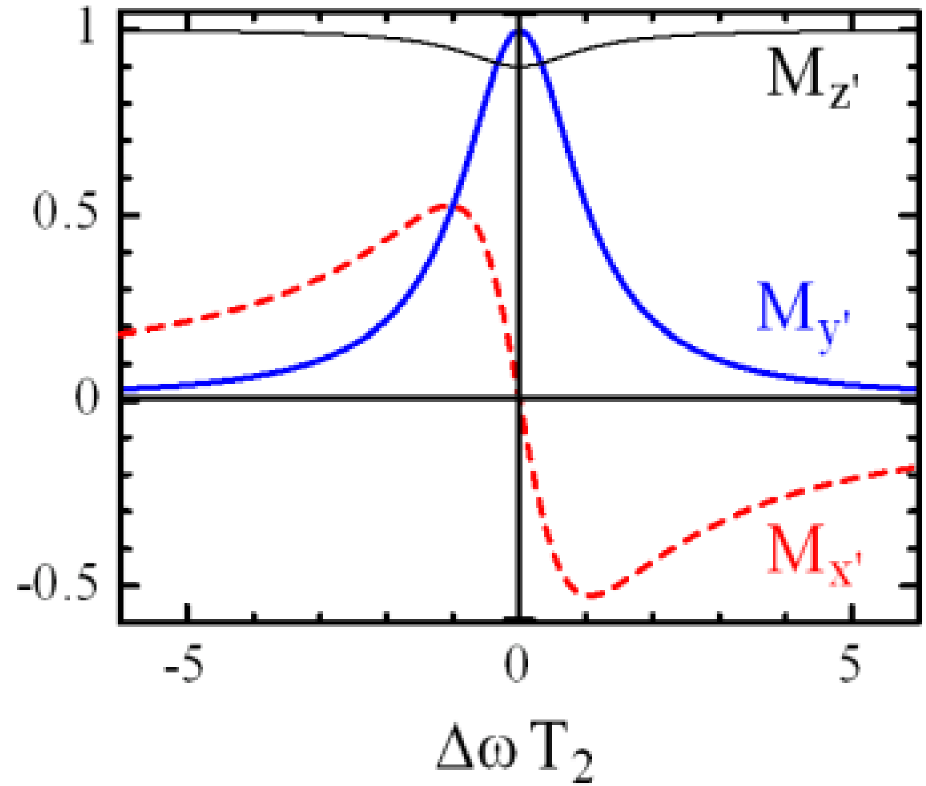
の時の回転系の磁化の値は

# スペクトルの形 - 2

$$M_{x'} = \frac{-\Delta\omega\gamma B_1 T_2^2}{1+(\Delta\omega T_2)^2+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0$$

$$M_{y'} = \frac{\gamma B_1 T_2}{1+(\Delta\omega T_2)^2+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0$$

$$M_{z'} = \frac{1+(\Delta\omega T_2)^2}{1+(\Delta\omega T_2)^2+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0$$




**$\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$の時には、**
**$M_{y'}$ の関数は、**

$$M_{y'} = \frac{\gamma B_1 M_0 / T_2}{(\Delta\omega)^2 + (1/T_2)^2}$$

**となって、rf磁場$B_1$ に比例する。**

**逆に、$\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$の時は、**
**磁化が0になる。**

**飽和 という現象**