

物理化学特論

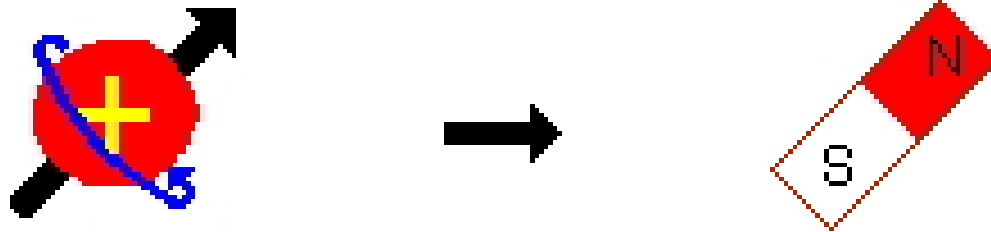
2. 核磁気共鳴

Nuclear Magnetic Resonance

福井大学工学部生物応用化学科
前田史郎

NMRの原理

原子核の中には、水素原子核(陽子)のように**小さな磁石としての性質(磁気モーメント)**を持っている原子核があります。このような原子核は、コマのように軸を中心に自転する性質(**スピン**)を持っています。



質量数 A , 原子番号 Z と核スピン I の関係および代表的な核種

質量数 A	原子番号 Z	核スピン I	核種の例
A が奇数		$I = (2n+1)/2^*$	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}$
	Z が奇数	$I = n + 1$	$^2\text{H(D)}, ^{14}\text{N}$
A が偶数			
	Z が偶数	$I = 0$	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

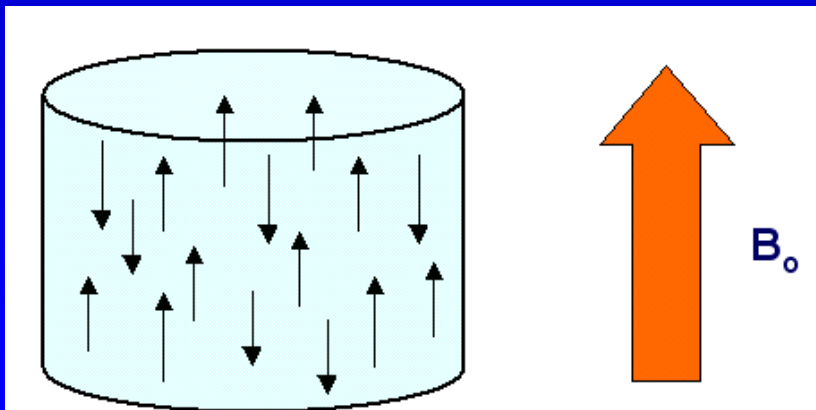
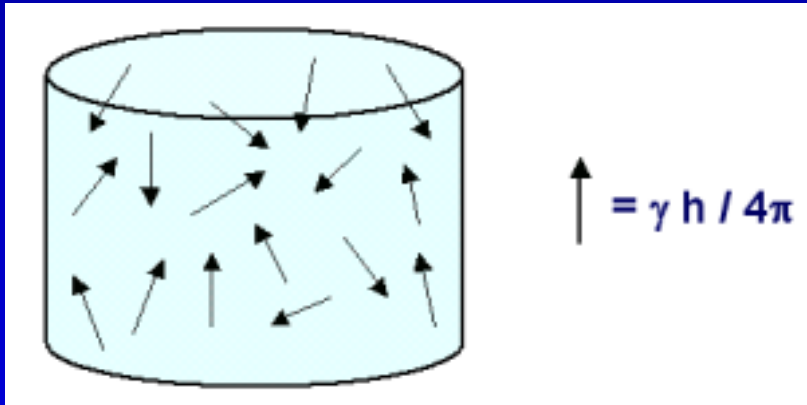
*n=0,1,2,...

I=0 の核種はNMR現象を起こさないのでNMR信号を観測することができない。

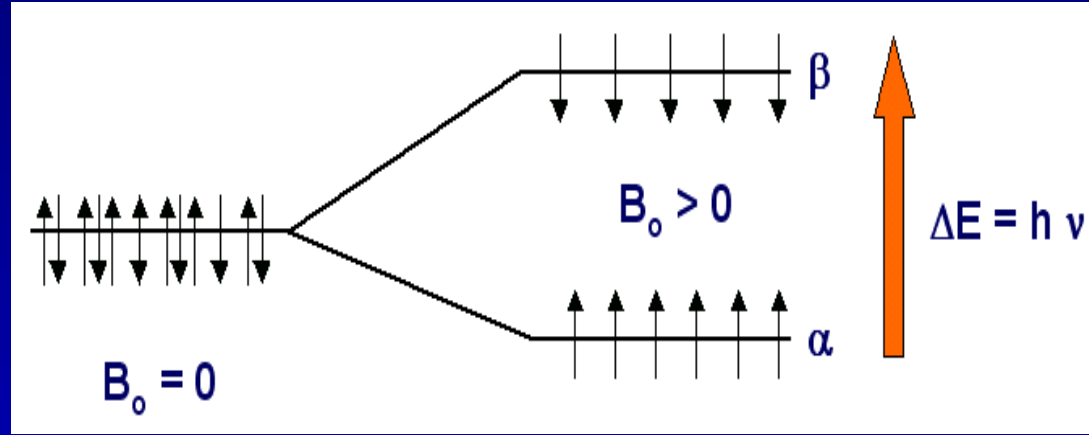
核磁気共鳴

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。

核スピン $I = 1/2$ の場合



ゼーマン分裂



核磁気モーメントは核スピンの比例

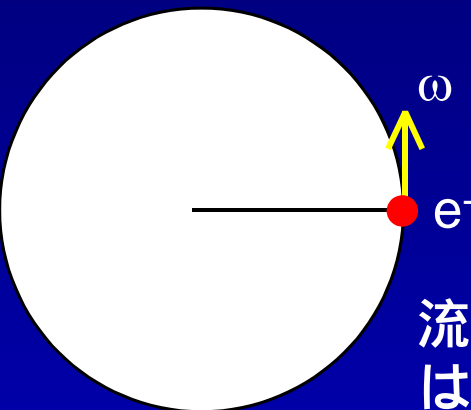
$$\vec{\mu} = \frac{\gamma h}{2\pi} \mathbf{I}$$

$$\overline{E} = -\overline{\mu} \cdot \overline{B_0} = -\frac{\gamma h}{2\pi} B_0 I_z$$

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

γ は磁気回転比 (gyromagnetic ratio)

磁気モーメント



モーメントは
電流 × 面積

流れる電流の大きさは、
単位時間あたりの電荷量

$$\mu = i\pi r^2 = \frac{e}{2\pi r / r\omega} \pi r^2 = \frac{1}{2} er^2 \omega$$

また、角運動量(J)は

$$J = r \times P = r \times mv = mr^2 \omega$$

となるから

$$\mu = \frac{e}{2m} J = \frac{e}{2m} \hbar I \quad (J = \hbar I)$$

$e/2\mu$ を磁気回転比 γ と定義する。

核スピン I $\mu = \gamma \hbar I$

原子スペクトルの静磁場による分裂は電子の3つの量子数、全、方位、磁気量子数では説明できなかった。

Zeeman効果を説明する、第4の量子数 電子スピン



↑
single particle

原子、分子スペクトルの微細構造 → 核スピン

中性子もスピンをもち、原子核とは方向が違う



実験から求まる

原子番号	質量数	核スピン	
偶	偶	0	^{12}C , ^{16}O
偶か奇	奇	半整数	^1H , ^{13}C , ^{15}N
奇	偶	整数	^2H , ^6Li , ^{10}B , ^{14}N

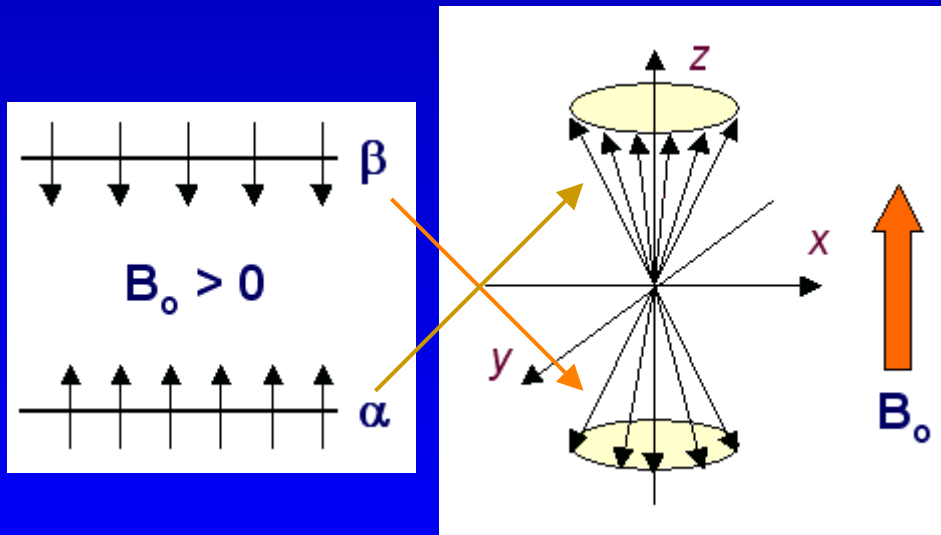
共鳴

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

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、

$$\begin{aligned} \frac{N_\alpha}{N_\beta} &\approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \\ &= 1 + \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 500 \times 10^6}{1.381 \times 10^{-23} \times 300} \\ &= 1 + \frac{3.313 \times 10^{-25}}{4.143 \times 10^{-21}} = 1 + 8 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

10万個に8個しか
aが多く存在しない！

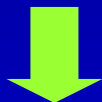
核種による感度の違い

例えば、 ^{13}C と ^1H の感度の違いは？

感度は、

- (1)磁気モーメント μ の大きさ、
- (2)平衡状態のスピン分布の差 ($N_a - N_b$)、
- (3)コイルの感受性

に依存



ほぼ γ の3乗に比例する

$$\gamma_{1\text{H}} = 2.675 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

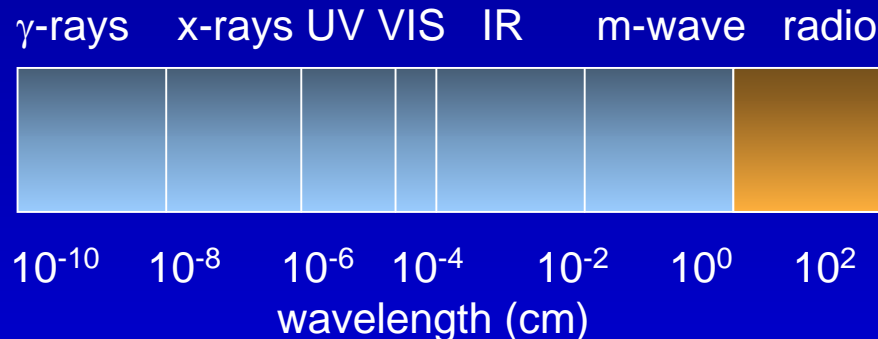
$$\gamma_{13\text{C}} = 0.673 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

- (1) ^{13}C は ^1H に比べて約64倍感度が低い。
 - (2)さらに、 ^{13}C の天然存在比は、1.1%である。
- したがって、実際には ^1H より6400倍感度が悪い

NMRの共鳴周波数とエネルギー

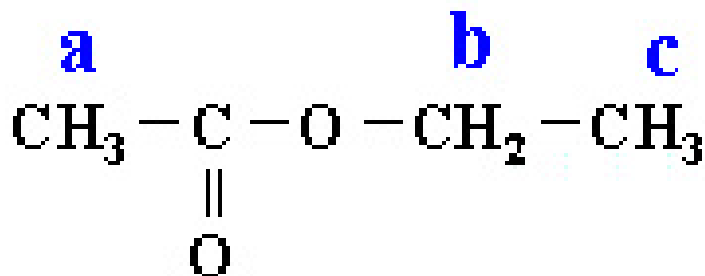
$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{2.675 \times 10^8 \times 11.7}{2\pi}$$

$$\approx 500 \text{ MHz} \equiv \lambda = 60 \text{ cm} \leftarrow \frac{c}{\nu}$$



通常分光計に比較して4 - 10桁ほど低エネルギー

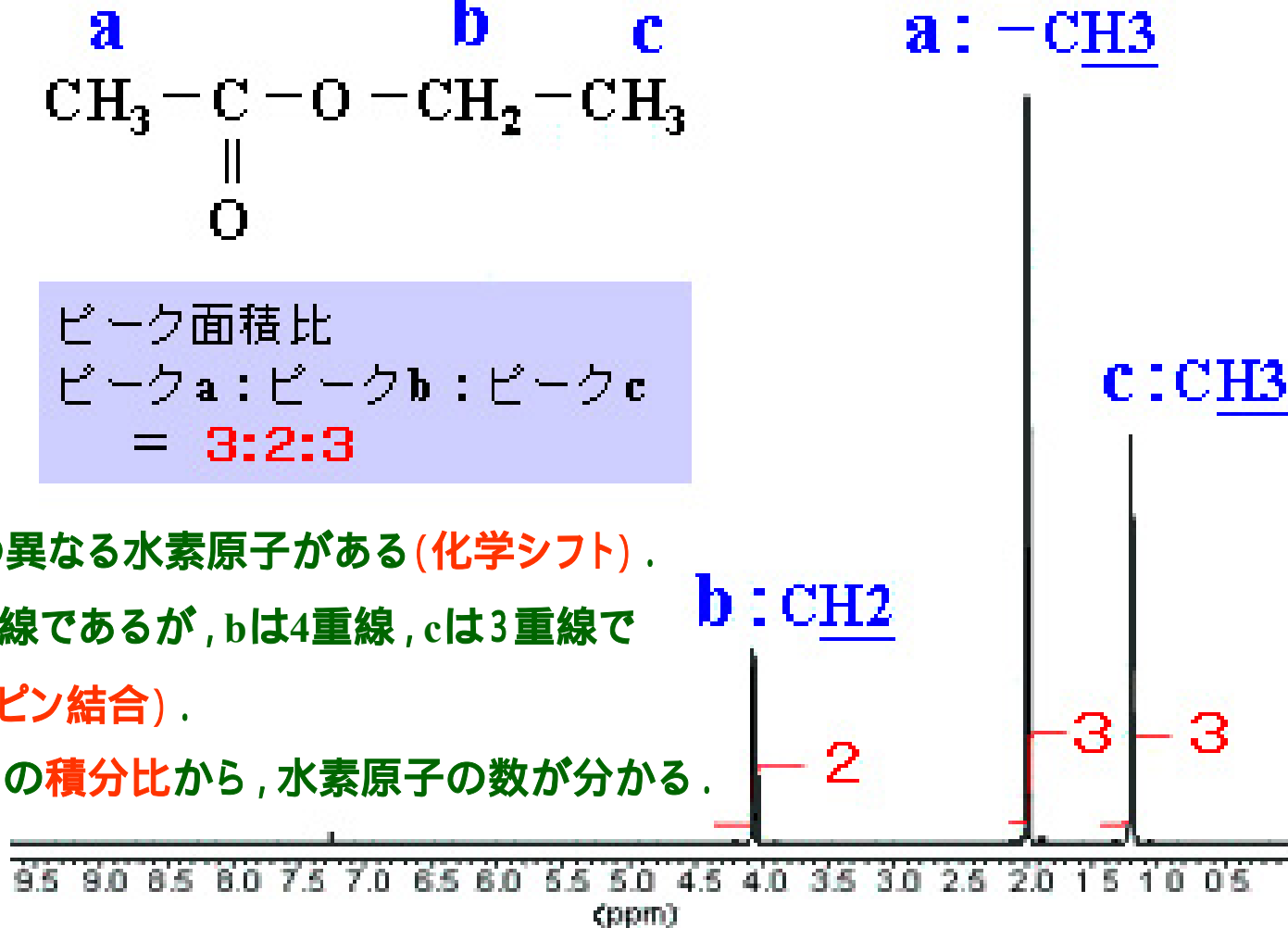
NMRスペクトルとは, どんなものか(1)



ピーク面積比
ピークa : ピークb : ピークc
= **3:2:3**

- (1) 3種類の異なる水素原子がある (化学シフト).
- (2) aは単一線であるが, bは4重線, cは3重線である (スピン結合).

- (3) 各ピークの積分比から, 水素原子の数が分かる.



酢酸エチルの¹H NMRスペクトル

液体 NMR スペクトルから得られる情報

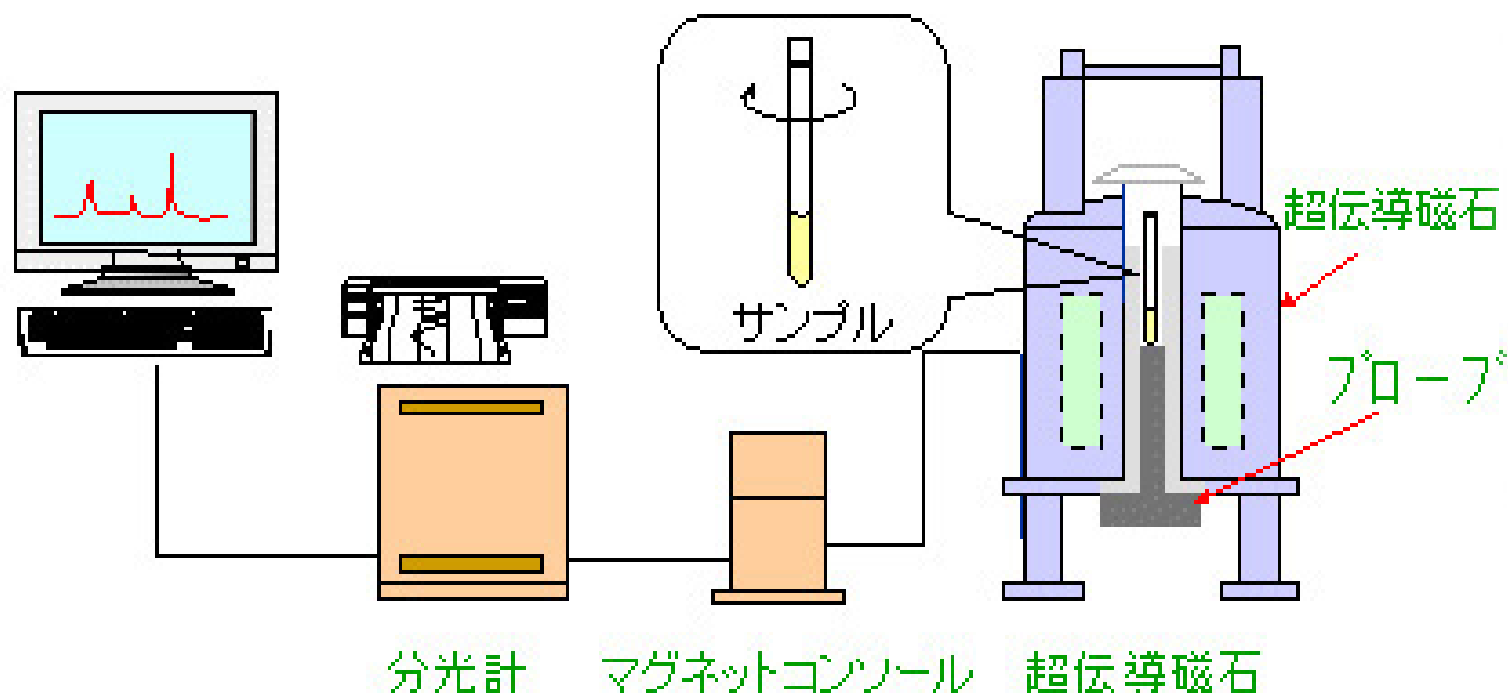
(1)化学シフト ……官能基, 原子団等は特徴的な異なる位置で信号を与える
本来はテンソル量であるが, 液体ではスカラー量である等方平均シフトが測定される. 基準物質の共鳴位置からの相対位置で示す. 通常はテトラメチルシラン(Me_4Si)が基準として用いられる. 化学シフトは静磁場の大きさに比例する.

$$\text{化学シフト } \delta = \frac{V_{\text{sample}} - V_{\text{Me}_4\text{Si}}}{V_{\text{Me}_4\text{Si}}} \times 10^6$$

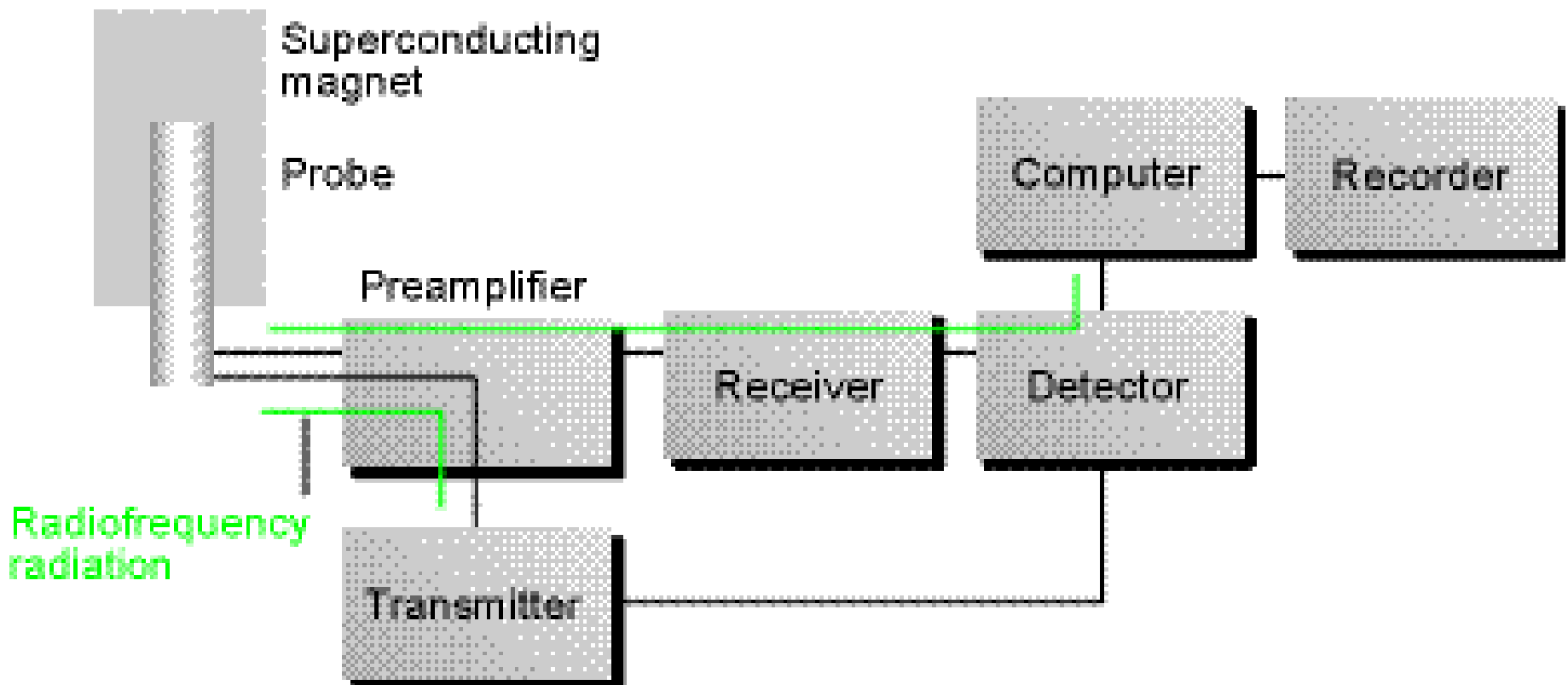
(2)間接スピン - スピン結合 J ……化学結合を通じたスピン - スピン相互作用のために, 隣の炭素に結合している ^1H の数を n とすると, 吸収線は $n+1$ 本に
- 例えば, エチル基の CH_3 は 3 本に分裂する. J は静磁場に関係しない.

(3)積分強度比 …… ^1H の場合は, ^1H の数の相対比を与える.

NMR分光計とは, どんなものか

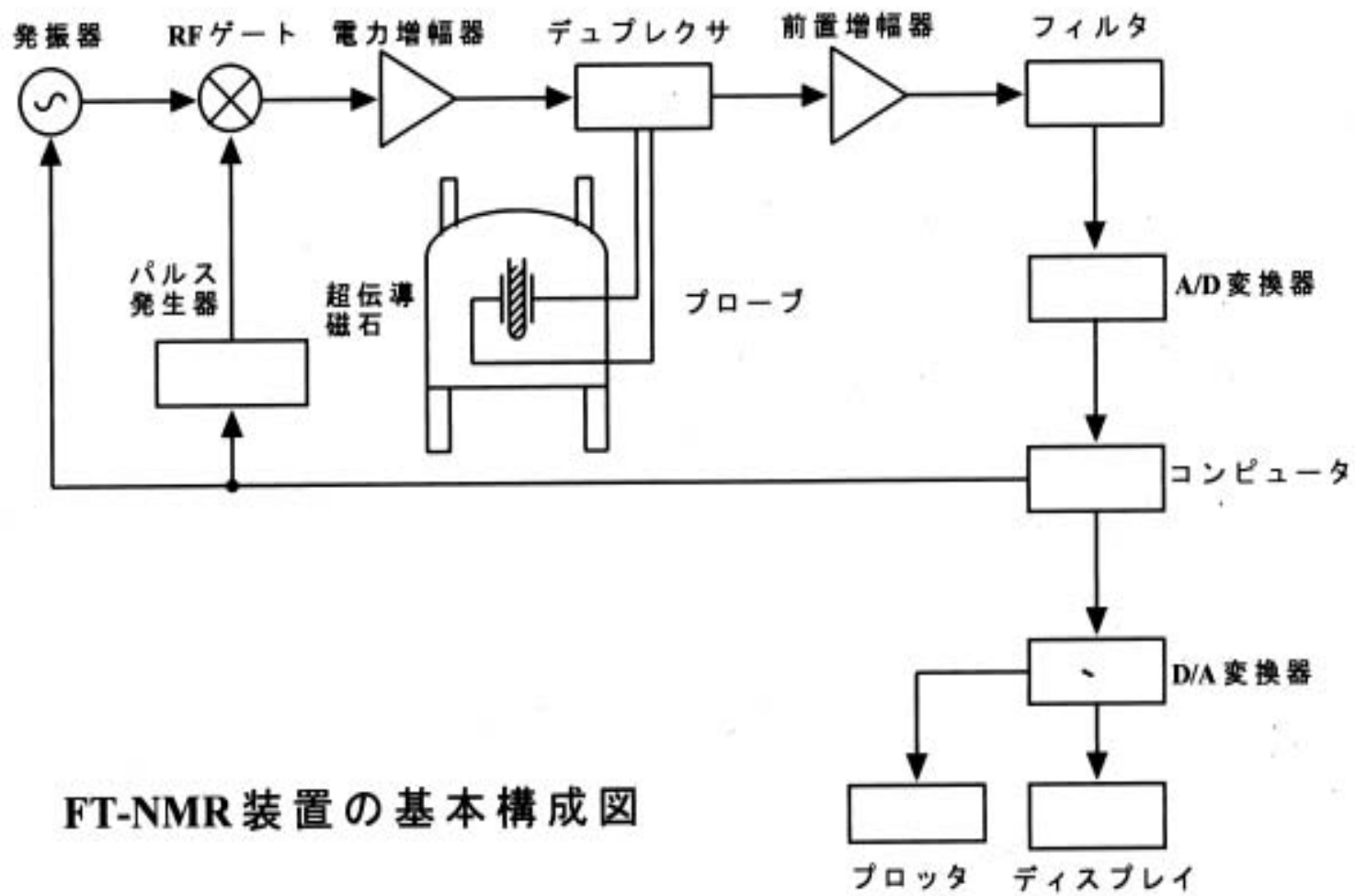


機種 : 日本電子 LA-500
観測核 : ^1H (共鳴周波数 500MHz)
 ^{13}C (共鳴周波数 125MHz)
磁場強度 : 11.7 テスラ



18.2

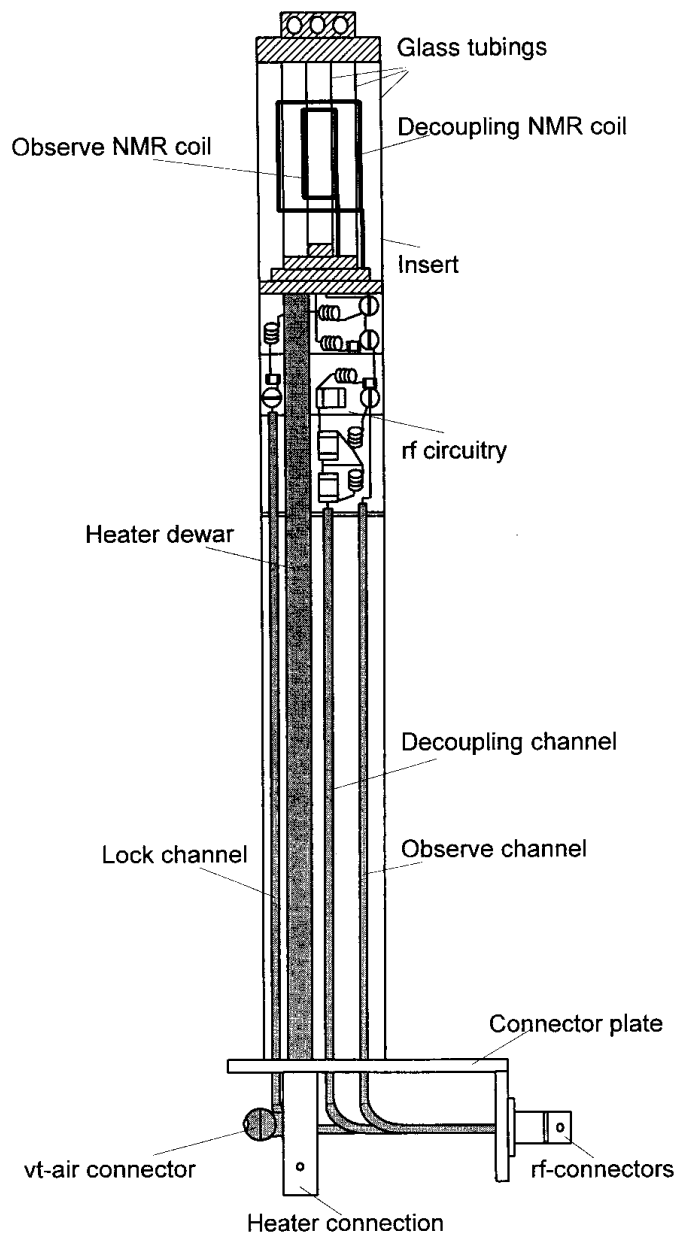
The layout of a typical NMR spectrometer. The link from the transmitter to the detector indicates that the high frequency of the transmitter is subtracted from the high-frequency received signal to give a low-frequency signal for processing.

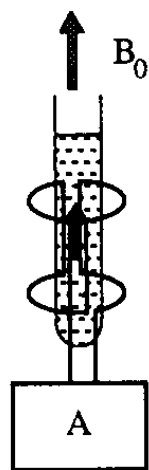


FT-NMR装置の基本構成図

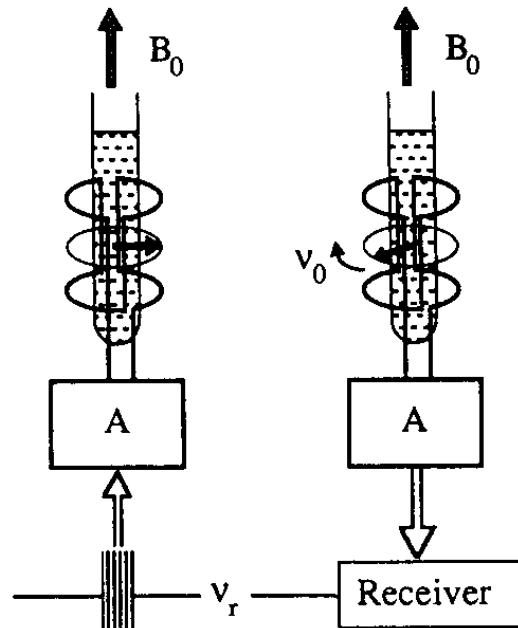


NMR プローブ(検出器)

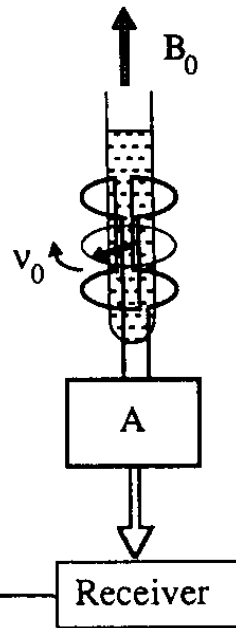




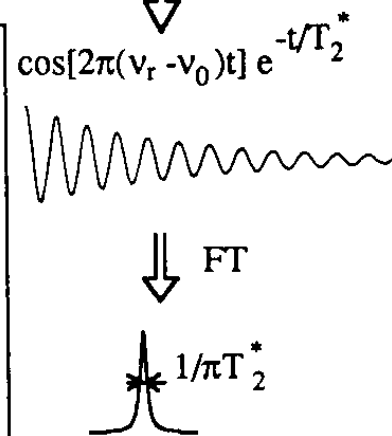
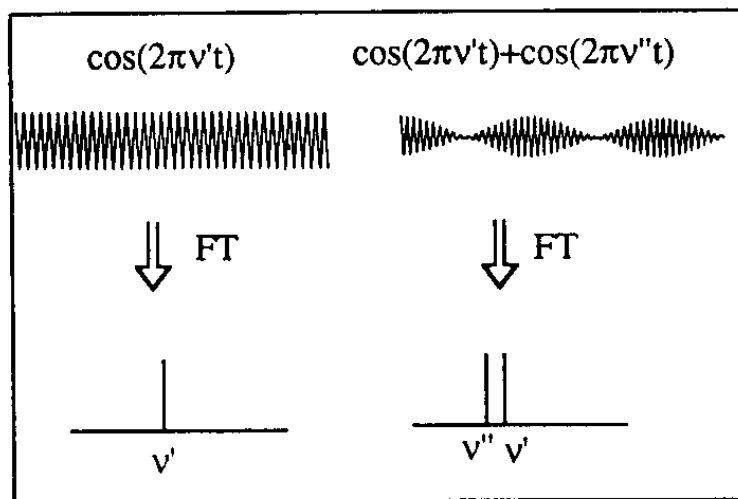
(a)



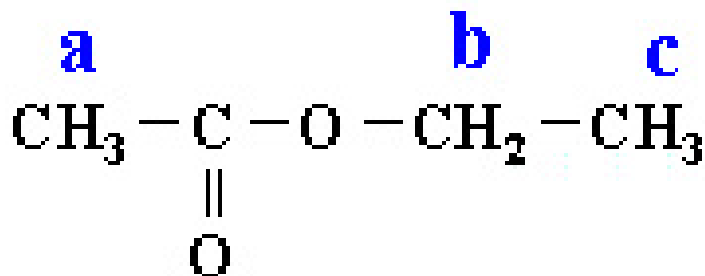
(b)



(c)



NMRスペクトルとは, どんなものか(1)



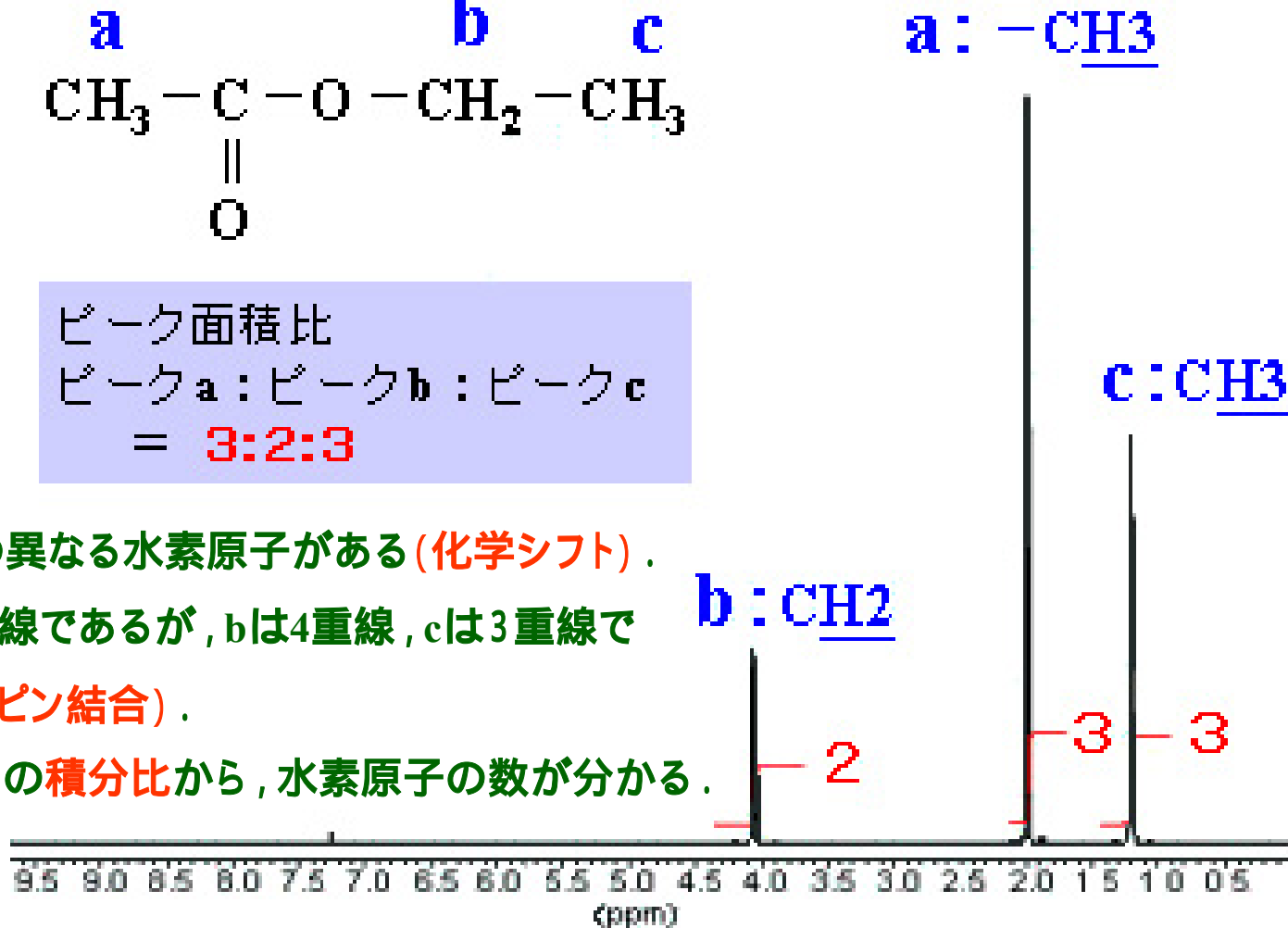
ピーク面積比
ピークa : ピークb : ピークc
= **3:2:3**

(1) 3種類の異なる水素原子がある (化学シフト).

(2) aは単一線であるが, bは4重線, cは3重線で

ある (スピン結合).

(3) 各ピークの積分比から, 水素原子の数が分かる.



酢酸エチルの¹H NMRスペクトル

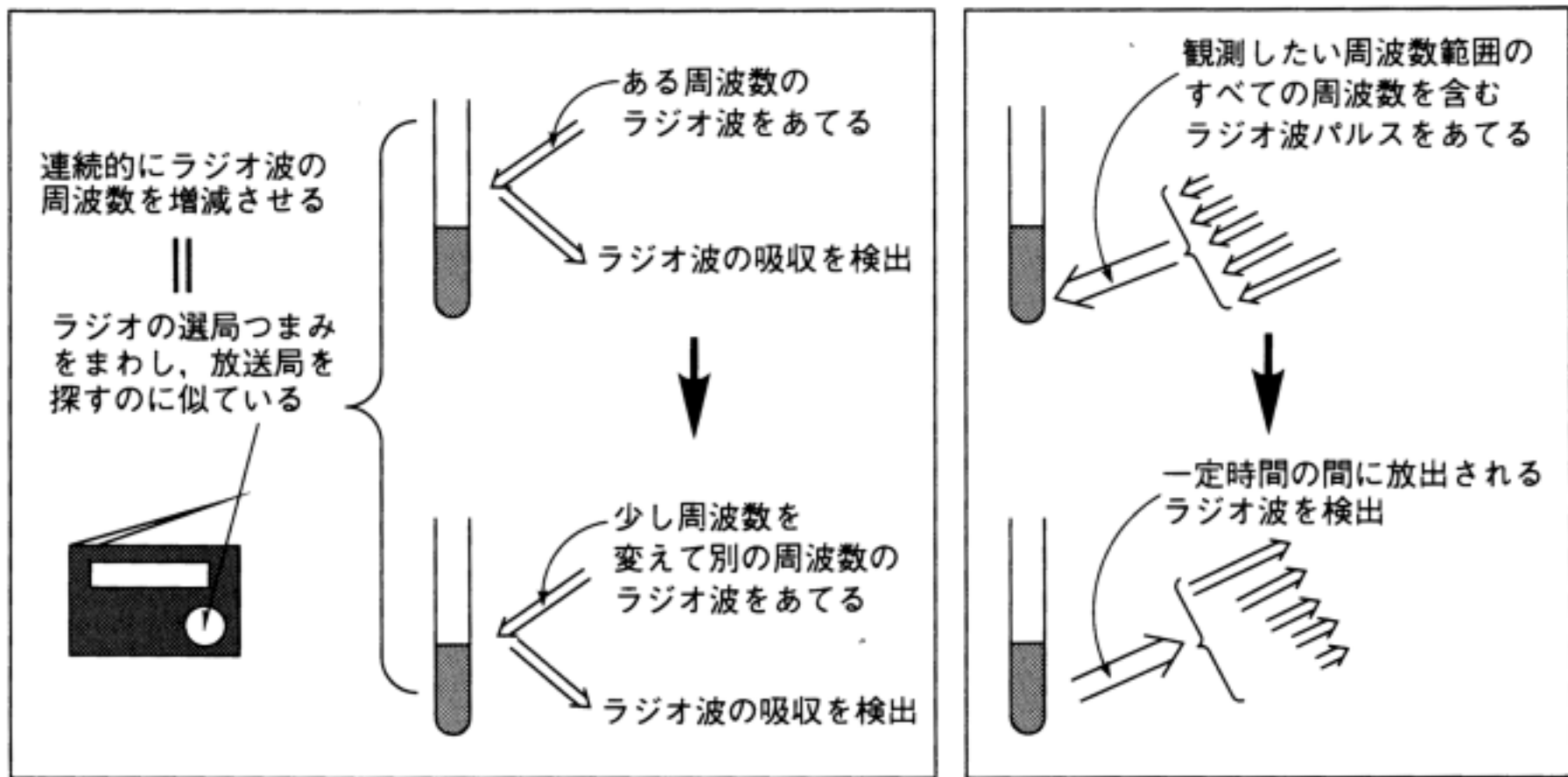
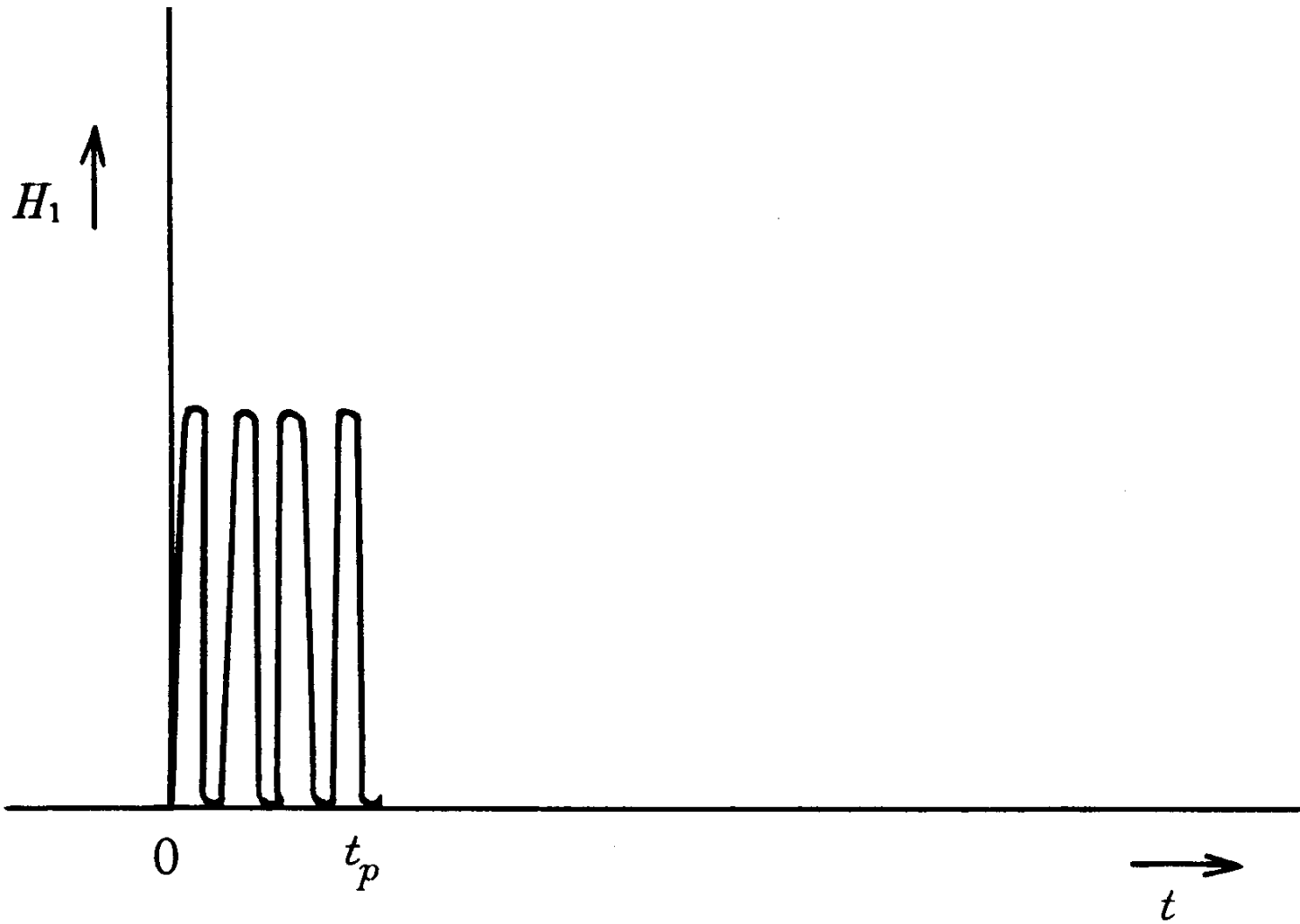
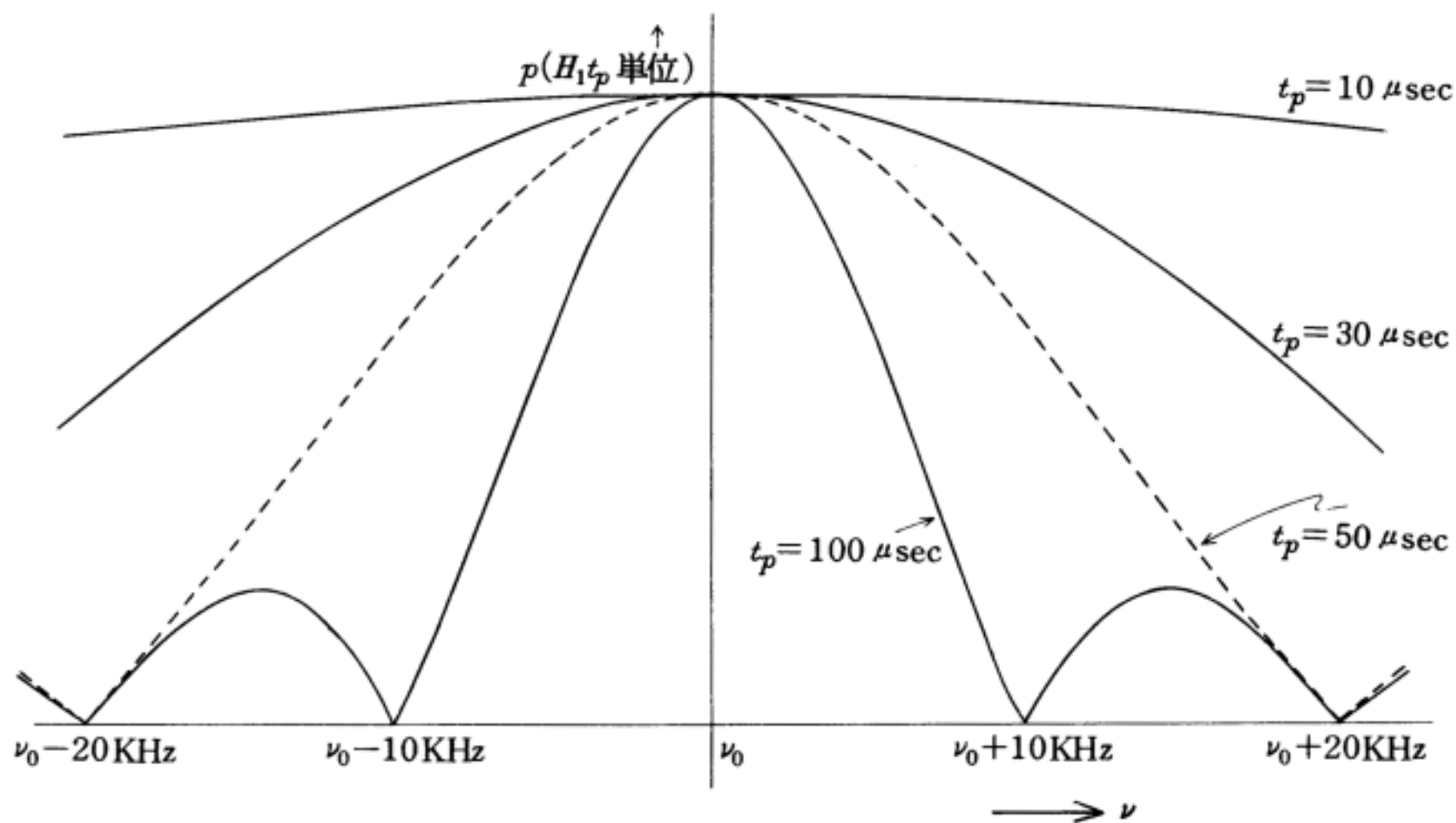


図 3-1 昔の CW-NMR 装置のしくみ(左)と現在の FT-NMR 装置のしくみ(右)



図A1・2 周波数 ω_0 をもった rf パルス



図A1・3 周波数 ν_0 をもつ rfパルスの周波数分布



プローブ先端部分



試料管をセットしたところ

チューナブル
(TH5)プローブ

外側は
1H用コイル

内側は
13C用コ



試料管とコイルポピンの
間に隙間はほとんどない

試料管は圧縮空気
で少し浮いて回転
する



NMR用超電導磁石

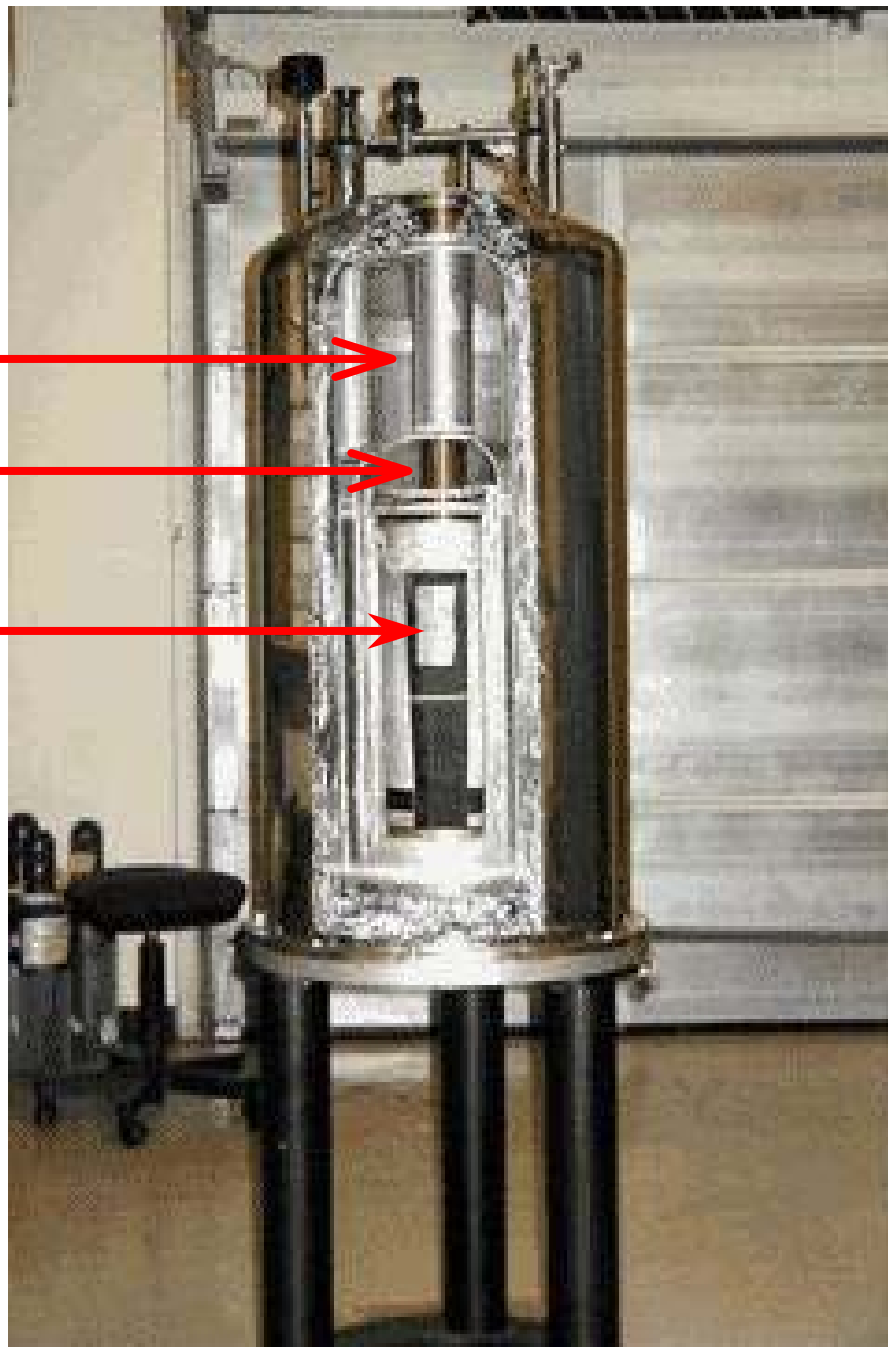
液体窒素デューワー

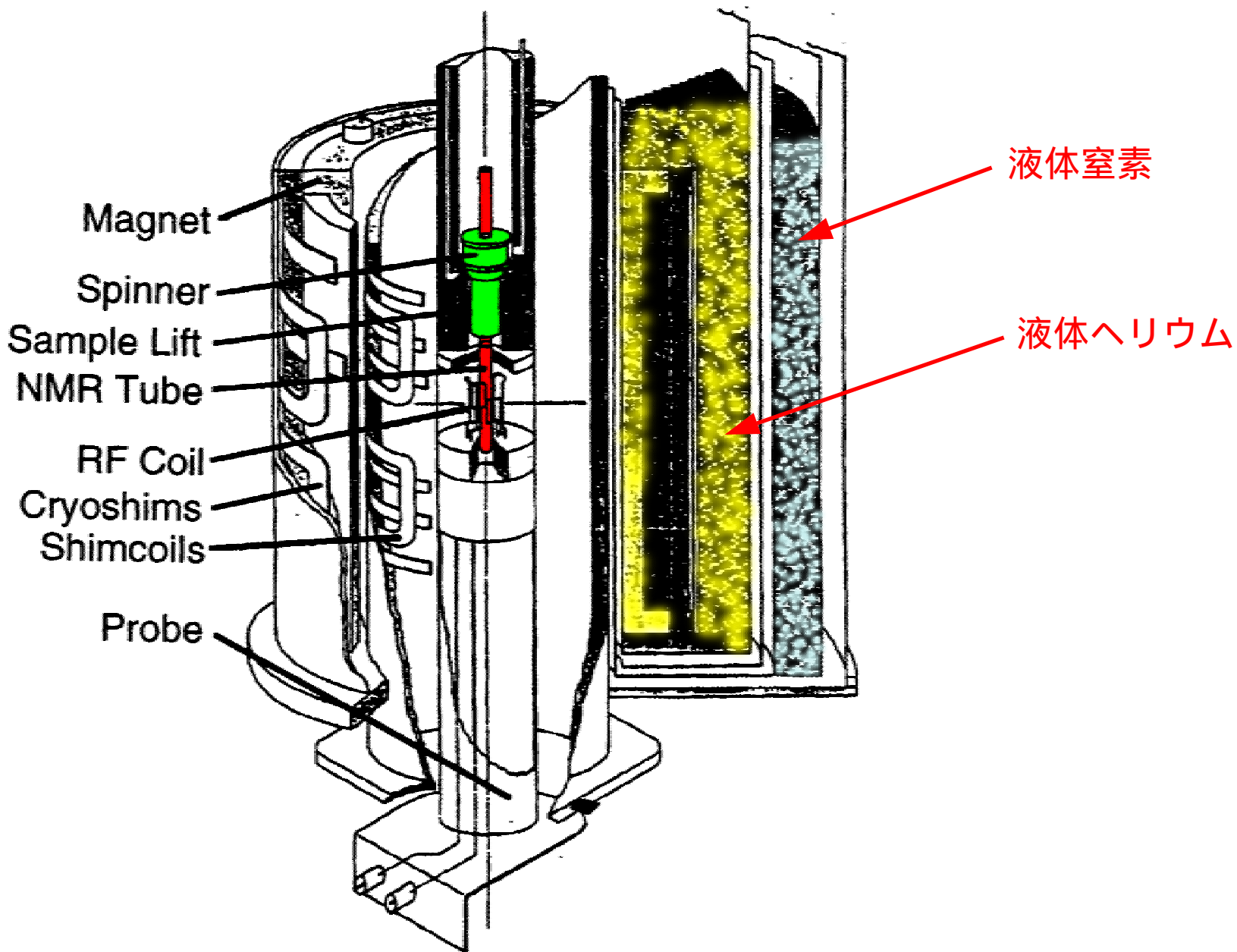


液体ヘリウムデューワー



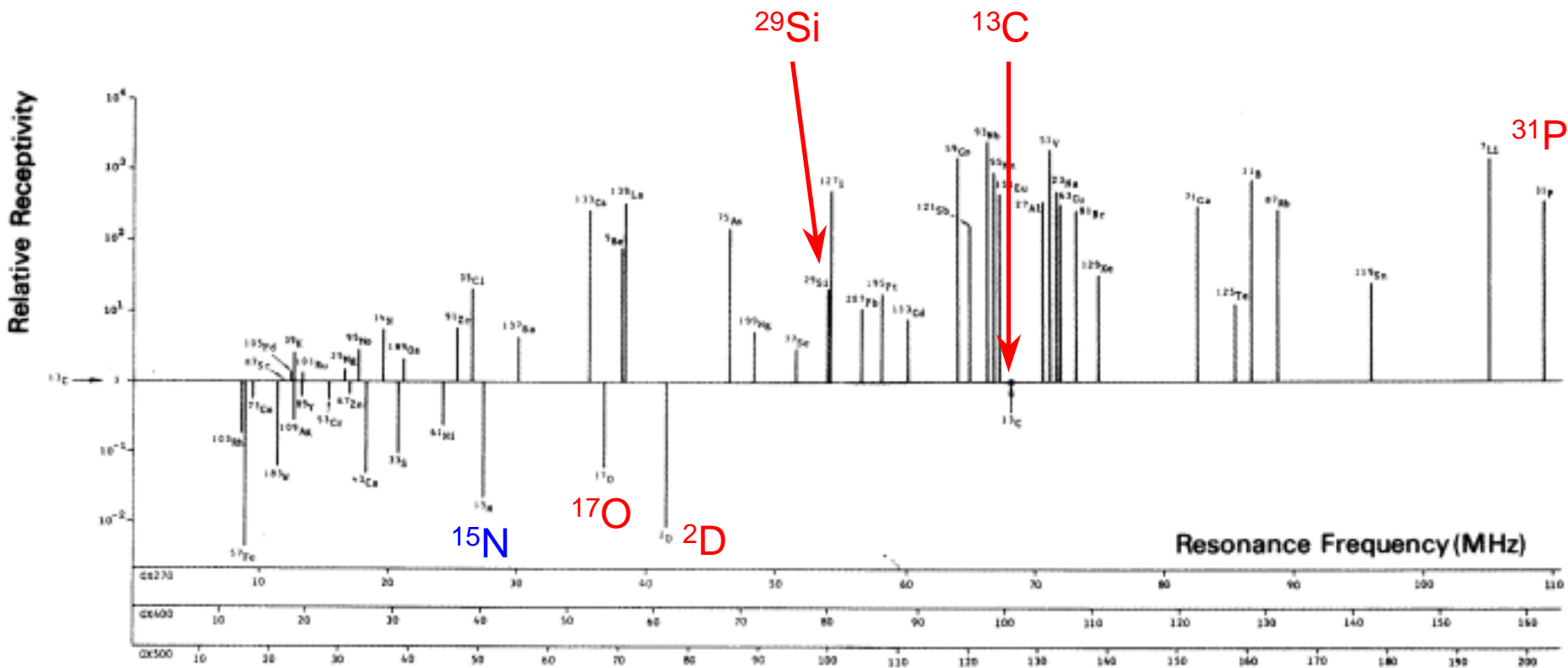
超電導コイル





代表的な核の性質

核種	自然存在比 /%	核スピン I	NMR 周波数 /MHz	磁気回転比 / $10^7 \text{radT}^{-1} \text{s}^{-1}$	核四極子モーメント Q / 10^{-30}m^2
^1H	99.985	1/2	500.000	26.7510	-
^2H	0.015	1	76.755	4.1065	0.277
^{13}C	1.108	1/2	125.725	6.7283	-
^{14}N	99.63	1	36.13	1.9331	0.16
^{15}N	0.37	1/2	50.685	-2.7116	-
^{17}O	0.037	5/2	67.78	-3.6264	-0.26
^{19}F	100	1/2	470.47	25.181	-
^{31}P	100	1/2	202.405	10.8289	-



主要な多核種の共鳴周波数; ^{31}P , ^{13}C , ^{29}Si , ^2D , ^{17}O , ^{15}N

NMRの歴史

NMRは元来、原子核の性質(核磁気モーメントなど)を精密に測定するために試みられた。しかし、化学シフトやスピン - スピン結合の発見により、分子構造解析、分子運動の研究(緩和時間測定)など、化学、生化学などの分野で発展してきた。また、*in vivo* 測定、イメージング(MRI)など医学分野でも利用されている。

1- i) NMRの歴史(1)

- 1936年 **Negative result of an Attempt to Detect Nuclear Magnetic Spins**, *Physica*, III, p.995
Cornelius J. Gorter (オランダ)の失敗,
1.4Tの磁場, 20MHz, 熱測定, ^1H (ミョウバン), ^7LiF , 長い緩和時間
- 1942年 **Negative result of an Attempt to Observe Nuclear Magnetic Resonance in Solids**, *Physica IX*, p.591, **Gorter and Broer** (オランダ)の失敗
凝縮系のNMR, $^7\text{LiCl}$, K^{19}F , 低温, 長い緩和時間

1938年 分子線の磁気モーメント測定



Columbia University
New York, NY, USA
1898 - 1988

Isidor Isaac Rabi

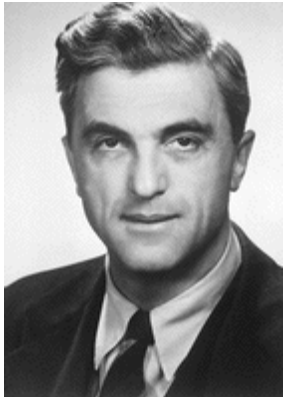


The Nobel Prize in Physics 1944

"for his resonance method for recording the magnetic properties of atomic nuclei"

1- i) NMRの歴史(2)

1946年 硝酸第二鉄水溶液(Bloch)やパラフィン(Purcell)において
水素核(^1H)磁気共鳴の検出に成功



Felix Bloch

Stanford University
Stanford, CA, USA
1905 - 1983



Edward Mills Purcell

Harvard University
Cambridge, MA, USA
1912 - 1997



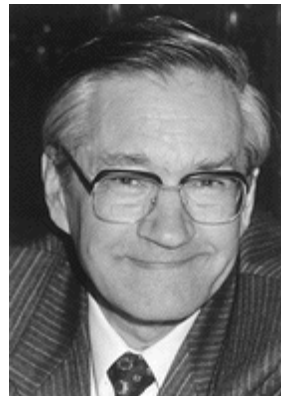
The Nobel Prize in Physics 1952

"for their development of new methods for
nuclear magnetic precision measurements and
discoveries in connection therewith"

1966-76年

フーリエ変換NMR法・2次元
NMR法の開発と確立

Eidgenossische Technische
Hochschule
(Federal Institute of Technology)
Zurich, Switzerland 1933 -



Richard R. Ernst



The Nobel Prize in Chemistry 1991

"for his contributions to the development of
the methodology of high resolution nuclear
magnetic resonance (NMR) spectroscopy"

1- i) NMRの歴史(3)

2002年度ノーベル化学賞



Kurt Wüthrich
Eidgenössische
Technische
Hochschule (Swiss
Federal Institute of
Technology)
Zürich, Switzerland
1938 -

• 1986年

タンパク質の構造決定



The Nobel Prize in Chemistry 2002

「生体高分子の同定および構造解析のための手法の開発」

"for the development of methods for identification and structure analyses of biological macromolecules"

「溶液中の生体高分子の立体構造決定のためのNMRの開発」

"for his development of nuclear magnetic resonance spectroscopy for determining the three-dimensional structure of biological macromolecules in solution"

受賞理由はNMRではないが、、、



**Nicolaas
Bloembergen**

Harvard University
Cambridge, MA,
USA 1920 -



The Nobel Prize in Physics 1981

"for their contribution to the
development of laser
spectroscopy"



**Norman F.
Ramsey**

Harvard University
Cambridge, MA,
USA 1915 -



The Nobel Prize in Physics 1989

"for the invention of the separated
oscillatory fields method and its use
in the hydrogen maser and other
atomic clocks"

NMRの分野での活躍は

緩和の理論

BPP理論

(N. Bloembergen, E. M. Purcell
and R. V. Pound,
Phys. Rev. 73, 679, 1948).

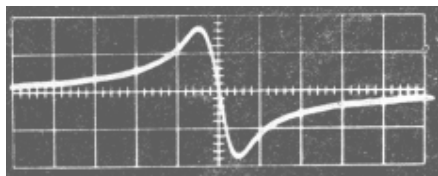
化学シフトの理論

1950年代中期

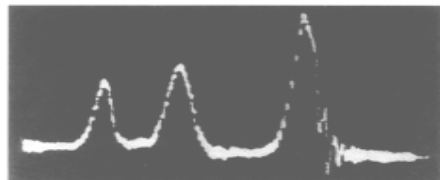
NMR装置の変遷

1961年、世界最初の市販装置 : Varian A-60

初期の頃のシグナル



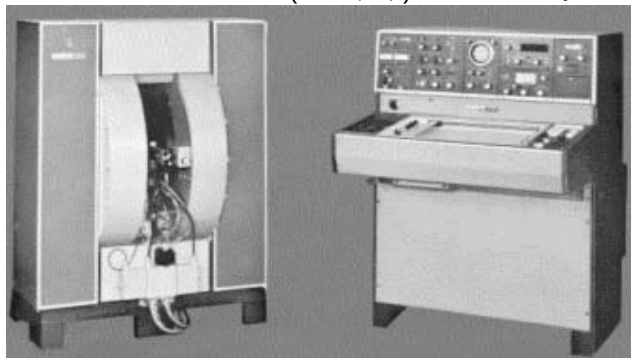
微分形のシグナル



最初の化学シフトの発見



JEOL FX100 (FT法) : 1971年



Bruker WP60 (CW法) : 1984年



Bruker DRX300 : 1993年

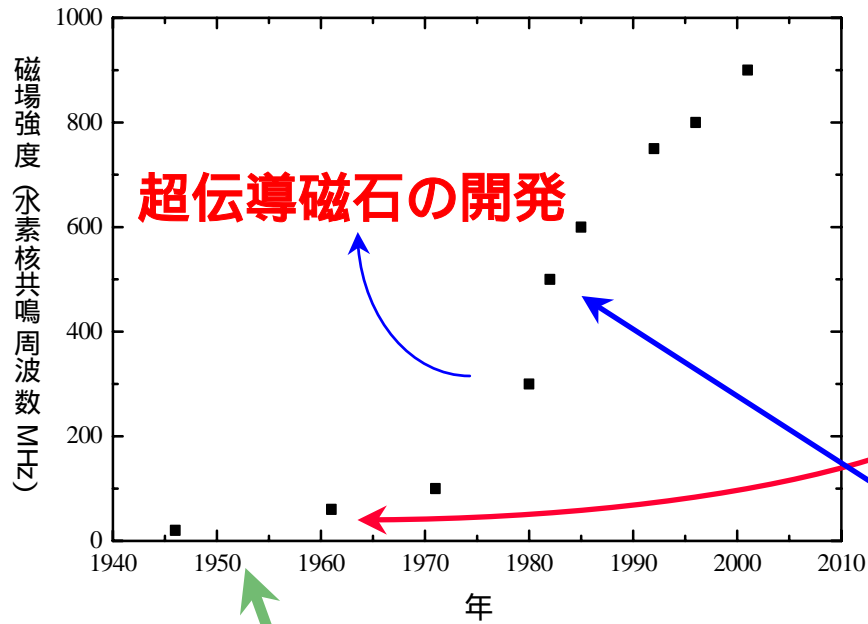


Varian Inova 900 : 2001年

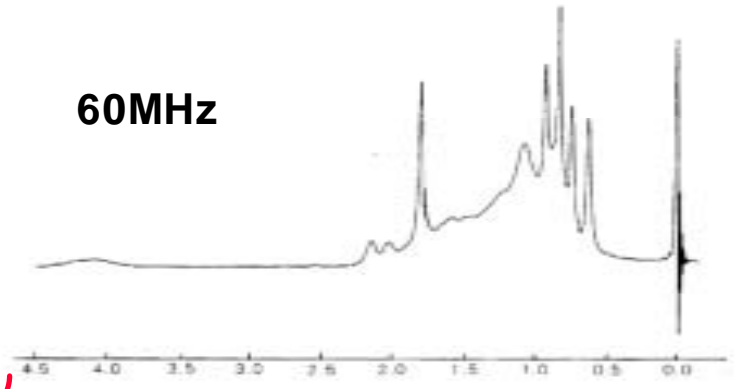


磁場の強さの変遷

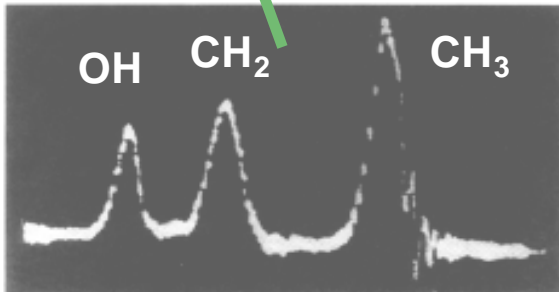
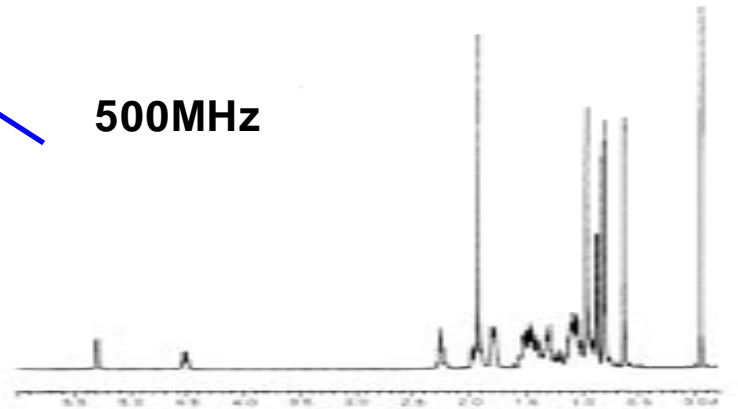
酢酸コレステリルの ^1H NMRスペクトル



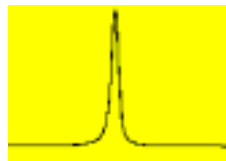
60MHz



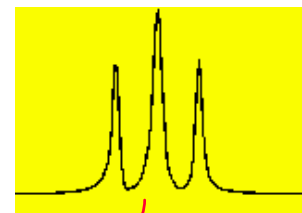
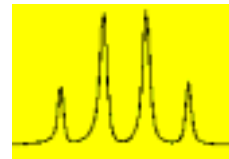
500MHz



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ のシグナル



500MHz



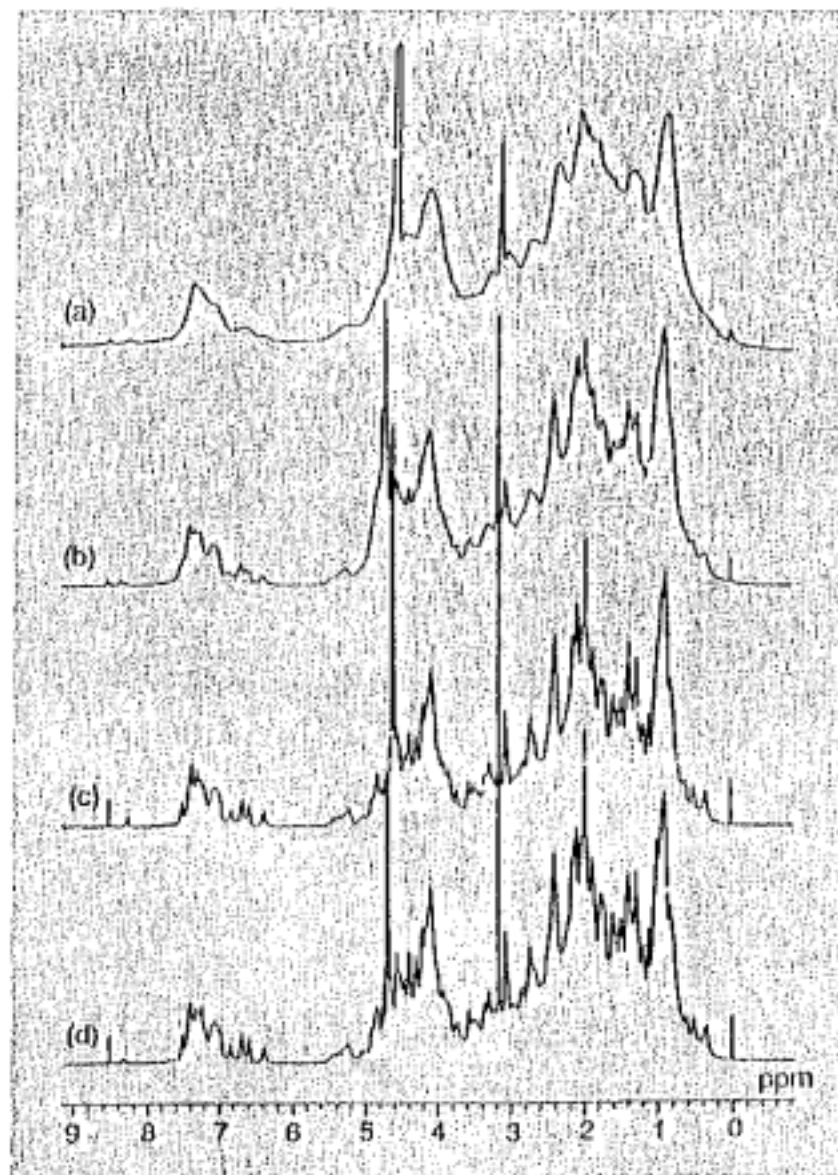
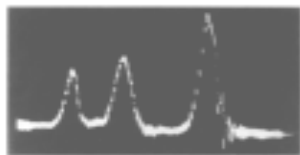


図1 カルモジュリン(Ca^{2+} 結合型)の 1D ^1H NMR
スペクトル
(a) 100 MHz, (b) 270 MHz, (c) 400 MHz, (d) 500
MHz.

化学への応用として見たNMR法の発展(1)

• 1951年

化学シフトの発見



ProctorとYu (アメリカ)

NH_4NO_3 水溶液の ^{14}N スペクトルが2本に分裂した。 ^{14}N の核磁気モーメントの正確な測定という当初の目的には失敗したが、化学シフトを発見することとなった。

• 1951年

スピン結合(J結合)の発見

Gutowsky(アメリカ), 雑賀(日本)ら

• 1953年

核オーバーハウザー効果(NOE)の発見

Overhauser (アメリカ)

強い電磁波によって電子スピン共鳴を飽和すると、核スピンのスピン分極が著しく増大することを理論的に示した。

Wüthrichによる「タンパク質の構造決定」に応用されている。

2002年ノーベル化学賞

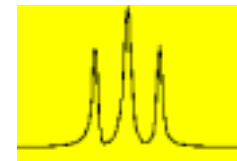
• 1960年代 スペクトルの計算

• 1969年

常磁性シフト試薬の発見

• 1950年代後半～60年代前半
多量の試料の利用ならびに、
コンピュータによるシグナルの
積算(CWなのでCAT)

• 1964年 プロトン(^1H)完全
デカップリング法の開発
炭素核(^{13}C)の測定



化学への応用として見たNMR法の発展(2)

- 1969年 パルス、
フーリエ変換法の開発
- 1970年代後半
マルチパルス法の開発
- 高磁場装置の導入(超伝導磁石)
- 2次元NMR法の開発



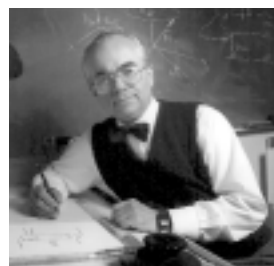
Richard R. Ernst

固体高分解能

- 1970年代後半
マジック角回転法の
開発(CP/MAS法)



E.R. Andrew



E.O. Stejskal
J.Schaefer



E.L. Hahn



A. Pines

MRI

- 1972年
ズーマトグラフィの提案



R.V.
Damadian



P.C.
Lauterbur

生体系

- 1986年
タンパク質の構造決定



Kurt Wüthrich

1- ii) NMRで何が見える？

何をみるのか？

原子核(核スピンの0でないもの)

^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{29}Si など、ほぼ全ての原子核(ただし、同位体も含む)

でも、同位体だから、信号強度は天然存在比に依存

例： ^1H は**100%**、 ^{13}C は**1.1%**で ^{12}C が**98.9%**

どういう分子が得意？

- 有機物質、CやHやNなどで構成されている。低分子有機化合物、高分子、タンパク質など。
- 無機物質、ただし核スピンの1/2のものが好ましい。それ以外でも測定は可能だが、高分解能が得られない場合もある。天然存在比が高いものが良い。

核を見て、何がわかるの？

- 分子の種類がわかる
- 分子の運動性がわかる
- 分子の相互作用状態がわかる
- 分子の立体構造がわかる

不得意な物質は？

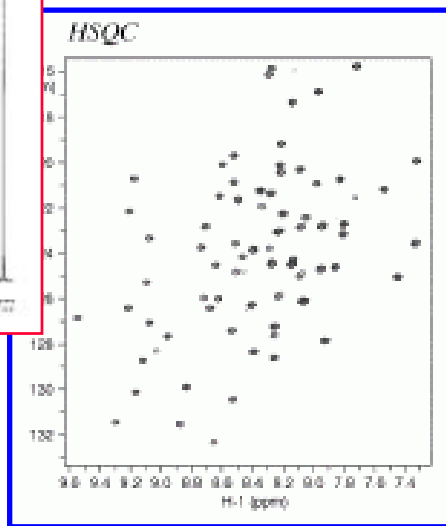
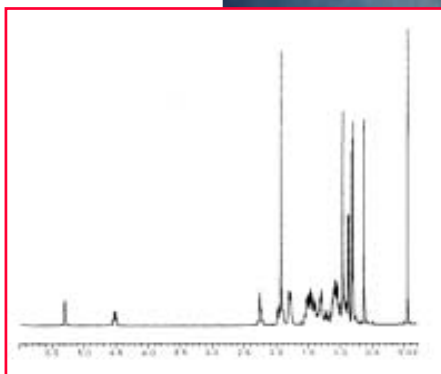
- ラジカルや常磁性(Fe^{3+} など)物質を多量に含むもの。つまり、石炭、導電率の良い材料、金属、磁石にくっつくものなど。

試料の実際と測定例 (溶液)

低分子化合物 (有機、無機)

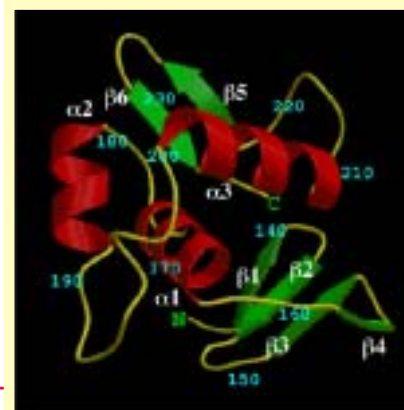


溶液

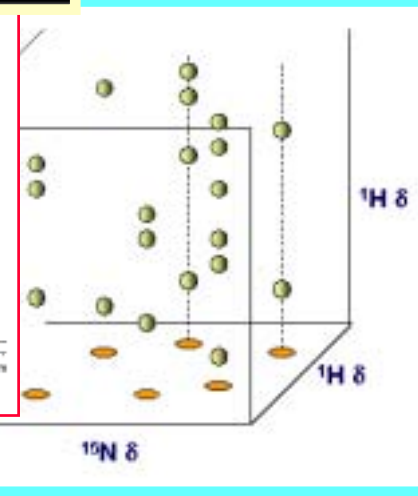
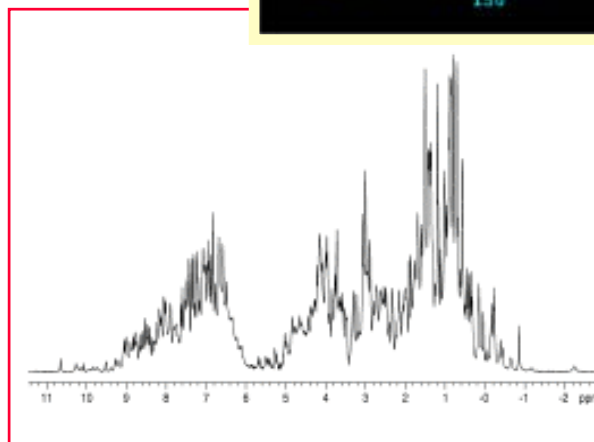


- 化学シフト値や積分値
- NOEやJ結合、2次元法
- 緩和時間から運動性

生体系、タンパク質など



水に溶けると

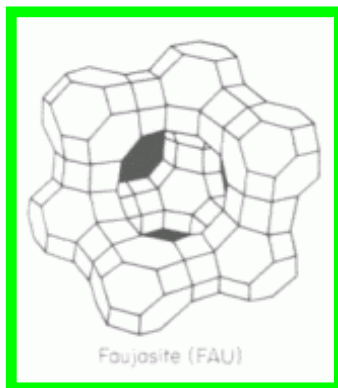


- 化学シフト値、同位体ラベル
- NOEやJ結合、多次元NMR法
- 分子構造計算、モデリング

試料の実際と測定例 (固体、MRI)

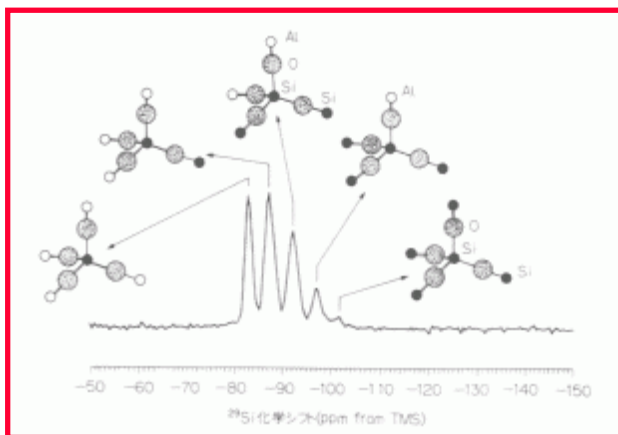
固体材料(有機、無機)

粉末
結晶

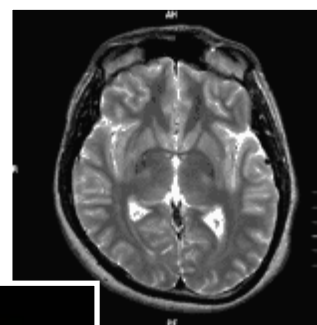


樹脂

生物個体(主に医学)



- CP/MAS法、DD/MAS法
- 化学シフトテンソル値
- スピン拡散、緩和曲線解析
- 同位体ラベル、2次元法



傾斜磁場 (架台内組み込み)



RFコイル



- 磁場勾配
- 水素核(水)の観測
- 緩和時間の違い
- 画像処理

液体 NMR スペクトルから得られる情報

(1)化学シフト ……官能基, 原子団等は特徴的な異なる位置で信号を与える
本来はテンソル量であるが, 液体ではスカラー量である等方平均シフトが測定される. 基準物質の共鳴位置からの相対位置で示す. 通常はテトラメチルシラン(Me_4Si)が基準として用いられる. 化学シフトは静磁場の大きさに比例する.

$$\text{化学シフト } \delta = \frac{V_{\text{sample}} - V_{\text{Me}_4\text{Si}}}{V_{\text{Me}_4\text{Si}}} \times 10^6$$

(2)間接スピン - スピン結合 J ……化学結合を通じたスピン - スピン相互作用のために, 隣の炭素に結合している ^1H の数を n とすると, 吸収線は $n+1$ 本に
- 例えば, エチル基の CH_3 は 3 本に分裂する. J は静磁場に関係しない.

(3)積分強度比 …… ^1H の場合は, ^1H の数の相対比を与える.

NMRで何が分かるか

(1)分子構造に関する情報

液体NMRの場合

分子に含まれる官能基の種類, 数, 連結様式(化学シフト)・・・1次構造
立体配置, 立体配座(スピン結合),

距離相関(核オーバーハウザー効果)・・・高次構造

固体 NMR の場合

分子に含まれる官能基の種類, 数, 連結様式(化学シフト)・・・1次構造
立体配置, 立体配座,

原子核間の距離および二面角(磁気双極子相互作用)・・・高次構造

(2)分子運動に関する情報

核磁気緩和時間の温度依存性測定などから分子運動様式や運動の相関時間を知ることができる。

NMRの特徴

(1)感度が低い

低分子量物質で数 mg , 高分子量物質で数十 mg の試料が望ましい。
質量分析やガスクロマトグラフィーに比べて 2 ~ 3 桁感度が低い。

(2)緩和時間が長い

他の分光法に比べて緩和時間が長いので繰り返し測定(積算)に時間がかかる。

(1), (2)のために, 寿命の短い反応中間体や, 不安定な化合物の測定は難しい。

(3)周波数が低いので, コヒーレントな多重パルス実験が容易に実現できる。

種々の相互作用を測定する, さまざまなパルス系列が考案されている

例: 液体 NMR における, たんぱく質の高次構造解析... 多核種多次元 NMR

固体 NMR における, 磁気双極子相互作用消去... マルチパルス NMR

シュテルン - ゲルラッハの実験

磁場の中で原子の角運動量の方向量子化が起こることを示した実験(1922). 装置全体を真空中におき, 炉に入れた銀の小片を電流で熱して銀原子を蒸発させ, スリットを通して原子線を作る. これに対して, 垂直な方向 (z 方向とする) に強さの不均一な磁場 H をかけると, 原子にはその全角運動量 J の z 成分 M_J の値に応じて z 方向に $g' \mu_B M_J \frac{\partial H}{\partial z}$ の力が働くので, M_J の異なる原子は分離される.

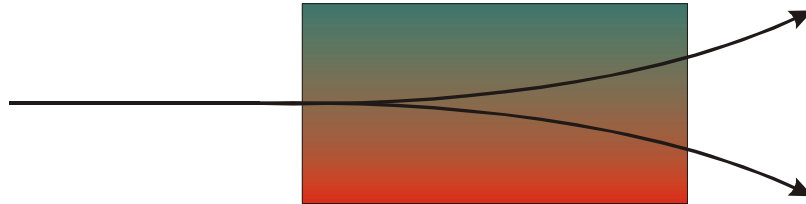
Stern-Gerlach Experiment

Any particle
with spin



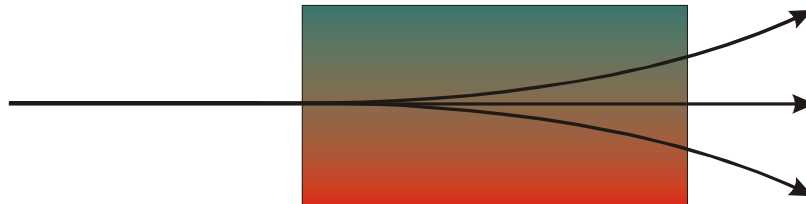
$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} = 0$$

Spin $\frac{1}{2}$ particle
(e.g. ^{107}Ag or ^1H)



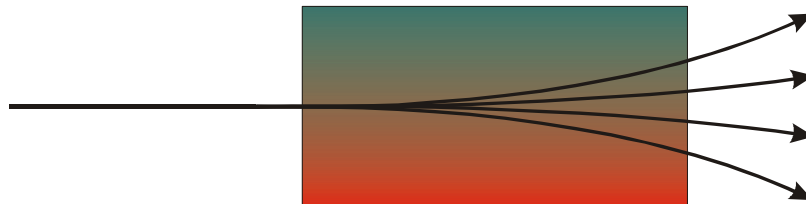
$$\uparrow \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} \neq 0$$

Spin 1 particle
(e.g. ^2H)



$$\uparrow \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} \neq 0$$

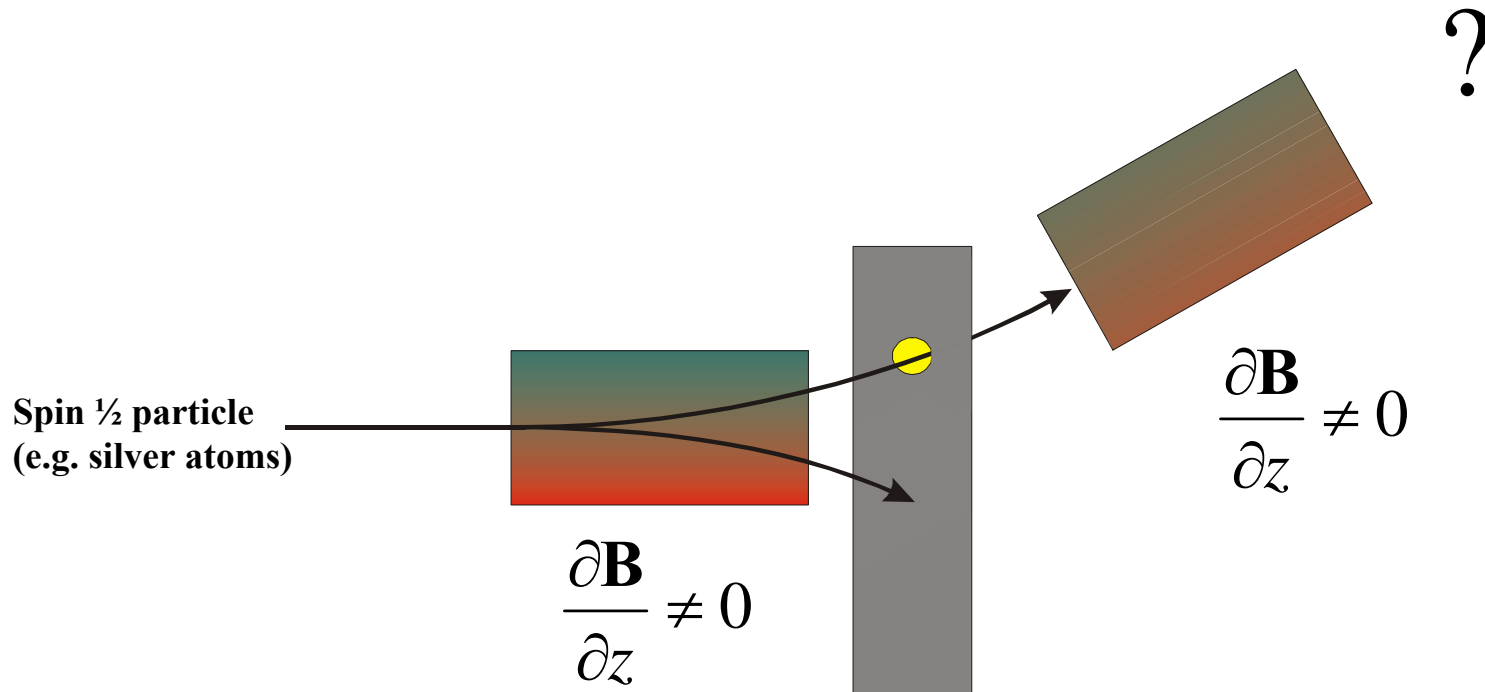
Spin $\frac{3}{2}$ particle
(e.g. ^7Li)



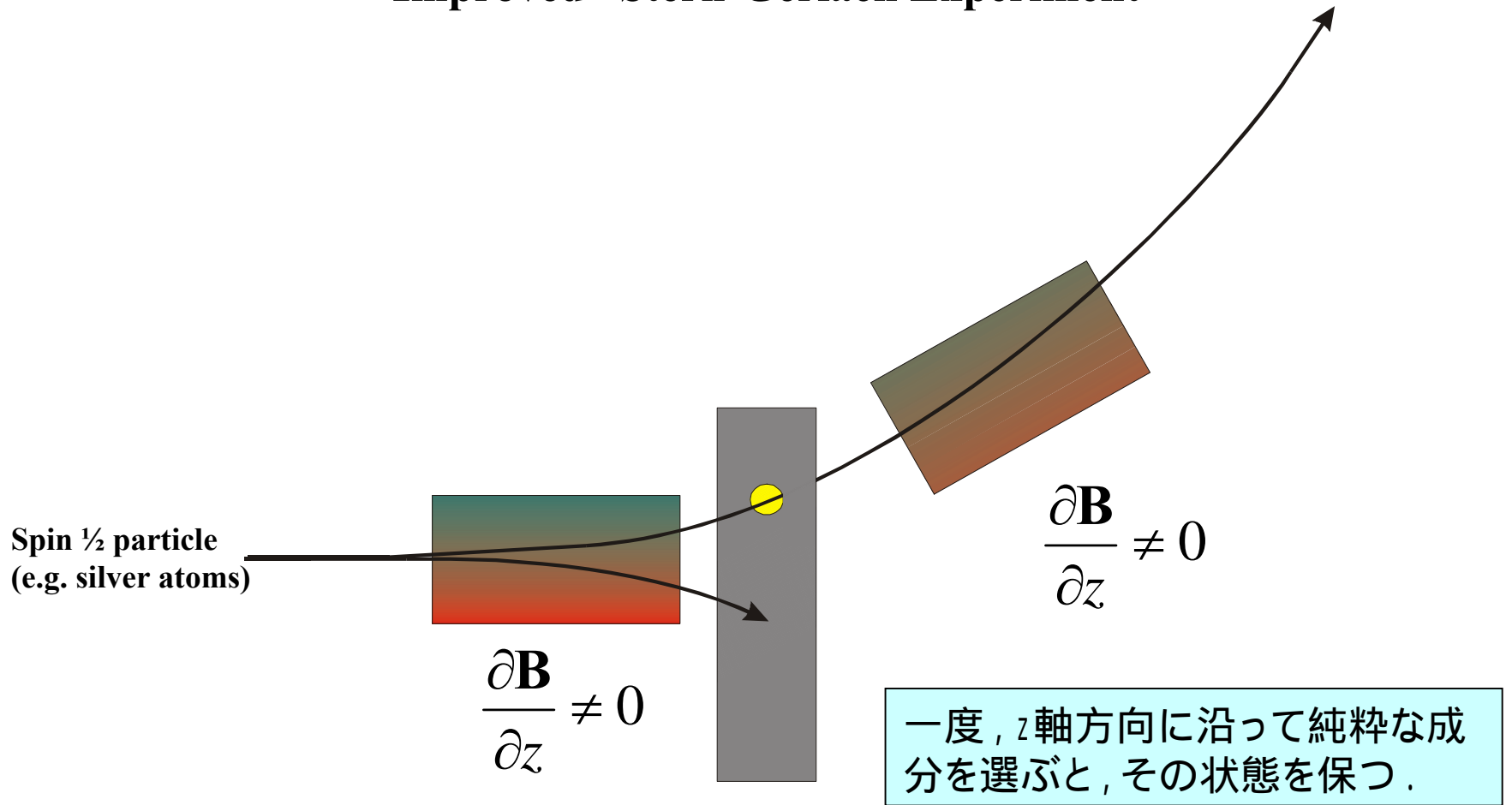
$$\uparrow \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial z} \neq 0$$

$2I+1$ Energy Levels

“Improved” Stern-Gerlach Experiment



“Improved” Stern-Gerlach Experiment



スピンとは何か?

スピンは、多くの素粒子または、それらが組み合わさった粒子の量子力学的な性質である。それは角運動量の種類であるからスピンと呼ばれ、角運動量を取り扱う方程式によって記述される。

角運動量はベクトルである。理想的には、そのようなベクトルの3次元の成分(x , y , z 成分)と長さを決定して、ベクトルを一義的に定義したいところである。しかし、量子力学によると、そのようなことは不可能である(不確定性原理)。

私たちは、1つの方向(z 方向とする)の成分(l_z)と大きさ(l)を同時に知ることができるが、他の方向については全く分からない。同じことを別の言い方をすると、「 z 成分(l_z)と大きさの自乗(l^2)は、同時に同じ固有値方程式を満足する」と言うことができる。

スピンとは?

$$I_z \phi = m \hbar \phi$$

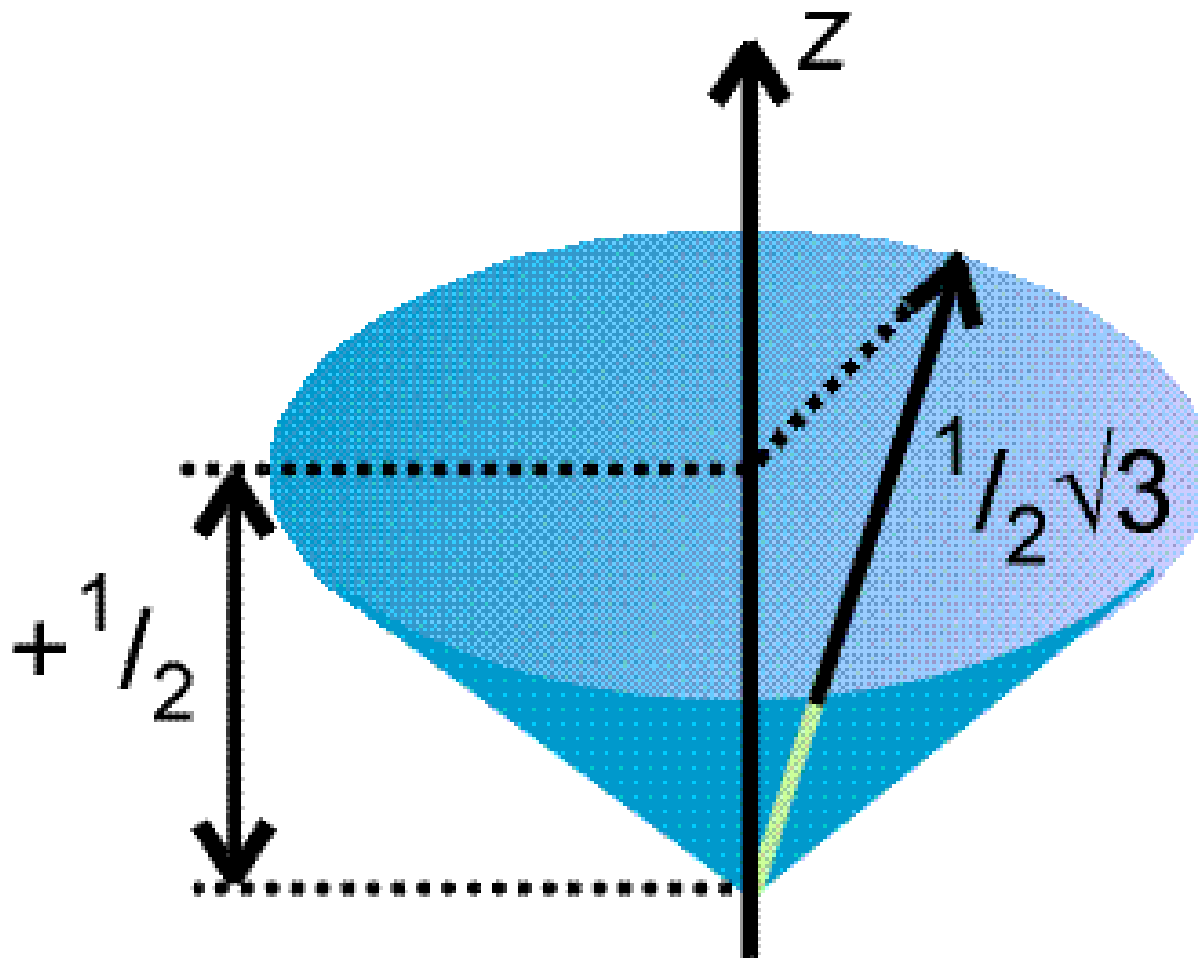
スピンが状態 ϕ にあるとき、スピン角運動量演算子を用いて、その z 成分を知ることができる。

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{I} \phi = \hbar^2 [I(I + 1)] \phi$$

また、同時にその大きさも知ることができる。

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

m と I は量子数である。スピン量子数 I (e.g. $\frac{1}{2}$) に対して、 m は $-I$ から $+I$ までの値をとることができる。したがって、 $2I+1$ 個の状態をとることができる。

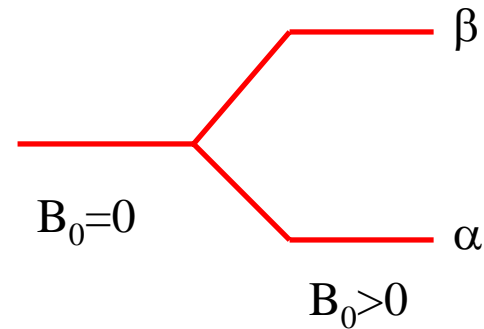


18.26

The vector model of angular momentum for a single spin-1/2 nucleus. The angle around the z-axis is indeterminate.

もっと具体的に...

スピン $\frac{1}{2}$ の核は 2 つの状態を持ち, “up” または “down” スピンと呼ばれることもあるが, 通常は “ α ” または “ β ” スピンと呼ばれる. これらの状態は磁場 (B_0) の中ではエネルギーが異なるが, 磁場がない状態では縮重している.



$$I_z \alpha = -\frac{1}{2} \hbar \alpha$$

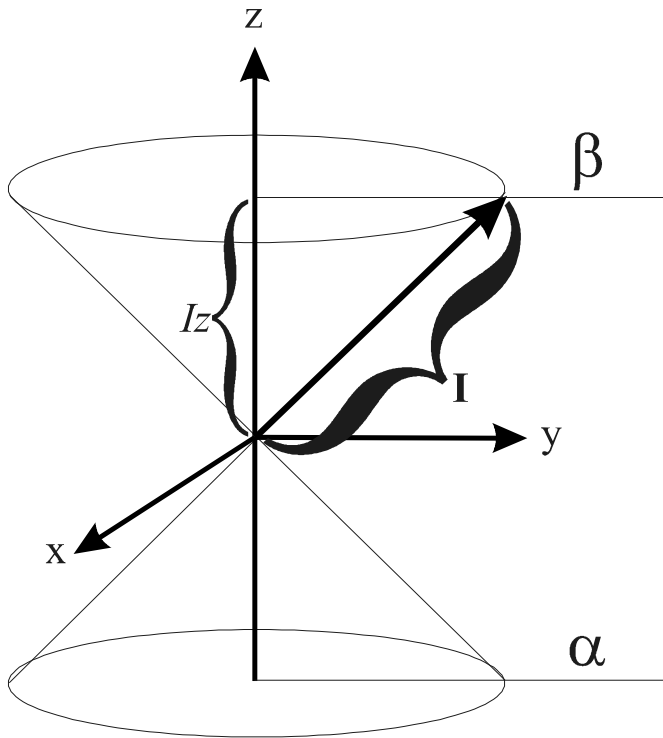
$$I_z \beta = \frac{1}{2} \hbar \beta$$

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{I} \alpha = \hbar^2 [I(I+1)] \alpha$$

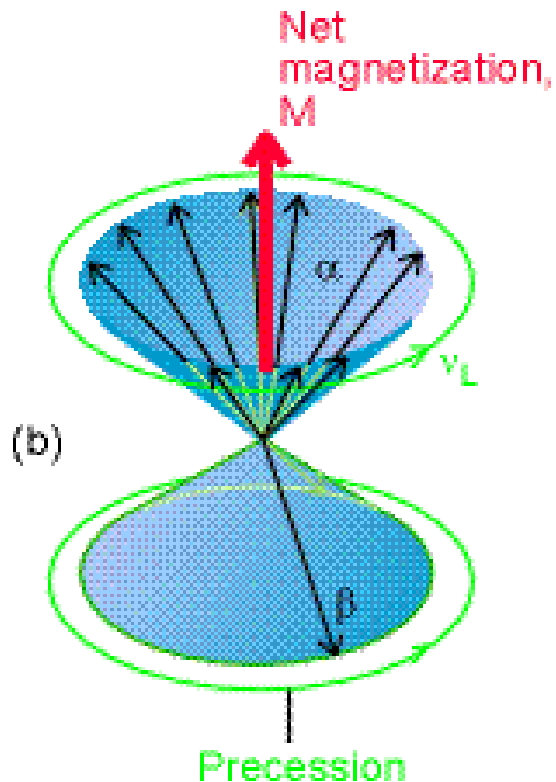
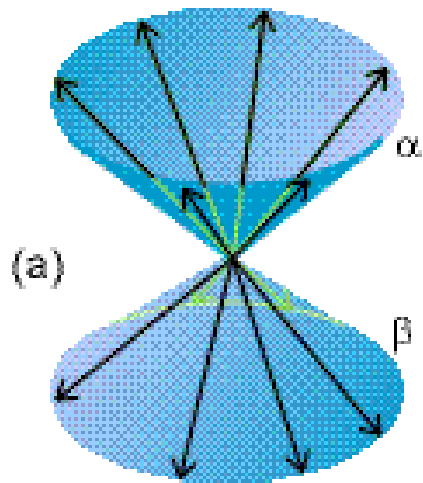
$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{I} \beta = \hbar^2 [I(I+1)] \beta$$

スピンと スピンはエネルギーは異なるが, 角運動量の大きさは等しい.

グラフィックスで示すと...



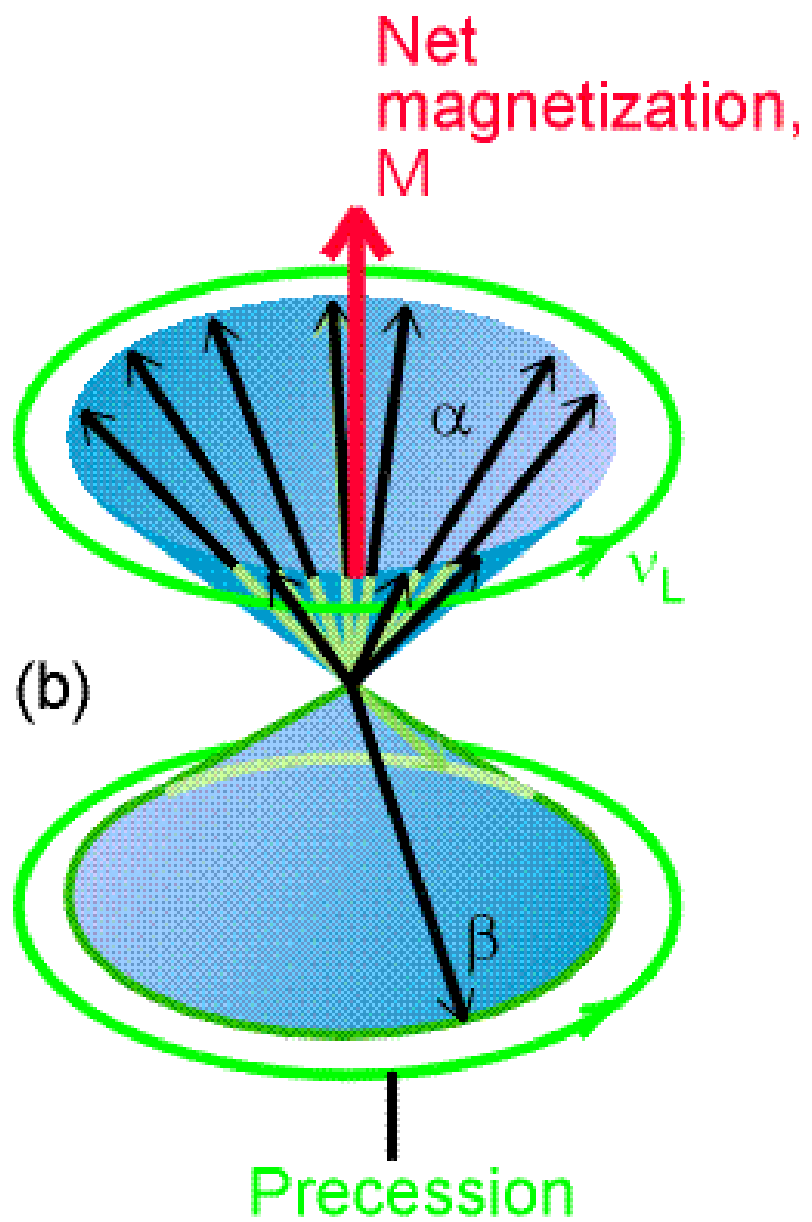
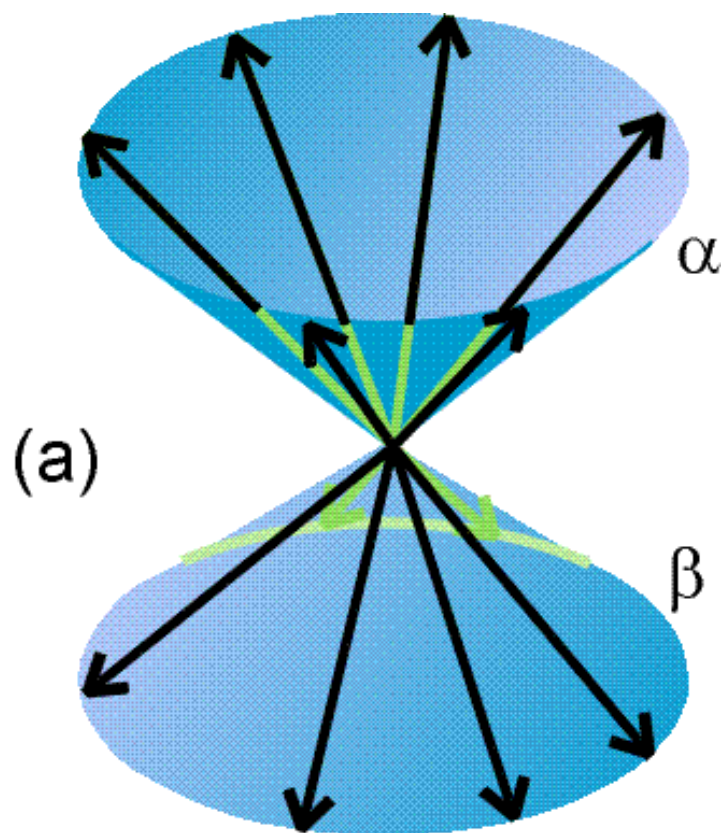
量子力学によると、角運動量の1つの方向への成分(I_z)と、その大きさ(I)を同時に知ることができるが、他の成分については全く分からない(不確定性原理)。



18.27

The magnetization of a sample of spin-1/2 nuclei is the resultant of all their magnetic moments.

- (a) In the absence of an externally applied field, there are equal numbers of α and β spins at random angles around the z-axis (the field direction) and the magnetization is zero.
- (b) In the presence of a field, the spins precess around their cones (that is, there is an energy difference between the α and β states) and there are slightly more α spins than β spins. As a result, there is a net magnetization along the z-axis.



まとめ

$$I_z = \hbar m$$

角運動量のz成分の大きさ

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

取りうる可能な数: $2I+1$

$$I = \hbar \sqrt{I(I + 1)}$$

角運動量の大きさ

磁気モーメントの大きさはスピン角運動量に比例する

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$$

磁気モーメント (μ) はスピン角運動量に平行なベクトルである。磁気回転比 (γ) は核種に固有な定数である。

したがって、 μ のz成分の値は次の値をとる。

$$\mu_z = \gamma I_z = \gamma \hbar m$$

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

磁場中での磁気モーメントのエネルギーは

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

磁場 (\mathbf{B}) もベクトルである。しかし、2つのベクトルの内積 (例えば、 $\boldsymbol{\mu}$ と \mathbf{B} の内積) であるエネルギー E はスカラーである。

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma I_z B_0$$

NMRでは、非常に大きな静磁場 \mathbf{B} の z 軸方向の成分として定義される B_0 から出発する。したがって、内積の中で生き残る項は、 $\boldsymbol{\mu}$ の z 軸方向の成分 (μ_z) だけである。

$$E_m = -m\hbar\gamma B_0$$

E_m は量子数 m のときのエネルギーである。

シュテルン - ゲルラッハの実験は次のように理解できる

$$E = -\mu \cdot B$$

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = \mu \cos \theta \frac{\partial B}{\partial z}$$

磁場の中で、磁気モーメントを持つ粒子に働く力は、磁場の導関数(勾配)に比例する。磁場勾配がなければ、力は働かない。

エネルギーが求めれば, Boltzmann 方程式から
各状態の占拠数を知ることができる.

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{\frac{E_{\beta} - E_{\alpha}}{k_B T}}$$

γ は周波数 ω と磁場の大きさ B を結びつける

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

プランクの式

$$E = \frac{1}{2}\hbar\gamma B_0 - \left(-\frac{1}{2}\right)\hbar\gamma B_0 = \hbar\gamma B_0$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

周波数 ω を磁場の大きさ B と結びつける重要な関係式

巨視的磁化

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{I}$$

磁気モーメント (μ) はスピン角運動量に平行なベクトルである。磁気回転比 (γ) は核種に固有な定数である。

残念ながら、大多数の磁気モーメントは互いに相殺する。 α 状態にある、僅かの“Boltzmann excess”だけが足し合わさって巨視的な角運動量したがって、巨視的磁化を作る。

$$\mathbf{J} = \sum \mathbf{I}$$

$$\mathbf{M} = \sum \boldsymbol{\mu}$$

ジャイロスコープ

古典力学によると、磁場の中の磁石は次の式にしたがって運動する。

$$\frac{d\mathbf{J}(t)}{dt} = \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t)$$

これは、重力場の中のジャイロスコープあるいは「こま」の運動と類似している。

$$\frac{d\mathbf{L}(t)}{dt} = \mathbf{r} \times m\mathbf{g}$$


$\mathbf{L}(t)$ はジャイロスコープの角運動量, r はその回転の固定点からの半径, m はその質量, そして g は重力加速度である。

Bloch 方程式

両辺に γ をかけることにより, 簡単に Bloch 方程式を得ることができる.

$$\frac{d\mathbf{J}(t)}{dt} = \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t)$$

γ をかける



$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \mathbf{M}(t) \times \gamma \mathbf{B}(t)$$

($\mu = \gamma I$ であることに注意)

Bloch 方程式

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \mathbf{M}(t) \times \gamma \mathbf{B}(t)$$

この方程式は何を意味しているのか？

$\mathbf{B}=(0,0,B_0)$ というように磁場 \mathbf{B} を適当に選ぶことにより,この方程式は核磁化が周波数 $\omega_0=\gamma B_0$ で永久に歳差運動し続けることを示している.この式の中には磁化を熱平衡状態へ緩和させる項は含まれていない.しかしながら,現実にはNMR実験は緩和する.

Bloch 方程式

そこで, Felix Bloch は基礎方程式に次のような修正を加えた.

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \mathbf{M}(t) \times \gamma \mathbf{B}(t) - \mathbf{R}(\mathbf{M}(t) - M_0)$$

熱平衡状態の磁化, M_0 と異なる磁化に対して“緩和行列” \mathbf{R} が作用するように経験的な修正を加えた.

Bloch 方程式

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \mathbf{M}(t) \times \gamma \mathbf{B}(t) - \mathbf{R}(\mathbf{M}(t) - M_0)$$

この方程式は、容易に行列の成分に分けることができる。

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \gamma[M_x(t)B_y(t) - M_y(t)B_x(t)] - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1}$$

z-軸方向の成分

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \gamma[M_y(t)B_z(t) - M_z(t)B_y(t)] - \frac{M_x(t)}{T_2}$$

x-軸方向の成分

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = \gamma[M_z(t)B_x(t) - M_x(t)B_z(t)] - \frac{M_y(t)}{T_2}$$

y-軸方向の成分