

よろしく
おねがい
します



ナノ物質創製概説

核磁気共鳴法の原理と応用

— NMR, MRI, NQR —

本多 尚



MRI (Magnetic
Resonance Imaging
磁気共鳴画像法)



NMR (Nuclear
Magnetic
Resonance
核磁気共鳴法)



NQR (Nuclear
Quadrupole
Resonance
磁四極子共鳴法)

講義の内容

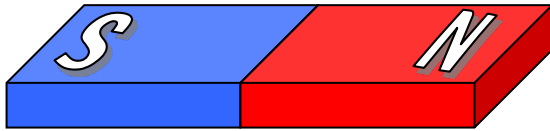
1. 磁石
 2. NMRの基礎
 3. MRIの基礎
 4. NMRの緩和時間
 5. MRI 画像
 6. NMRスペクトル①
 7. NQR
 8. 核磁気共鳴法の応用
- ・まとめ・参考文献





理学系

磁石の性質



違いは何？
なんで引きつけられるんだろう？
磁石って何？

物質

強磁性・常磁性

磁石に引き寄せられる物質

鉄など

反磁性

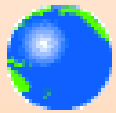
磁石に引き寄せられない物質

銅
水など

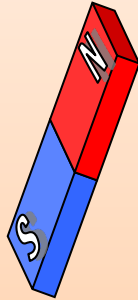
スピン

電子

電気が流れると磁場
ができる



=



電子には **スピン** がある

↓
磁気モーメントをもつ
世界最小の磁石

電子は上向きスピンと下向きスピンのどちらかしかとれない



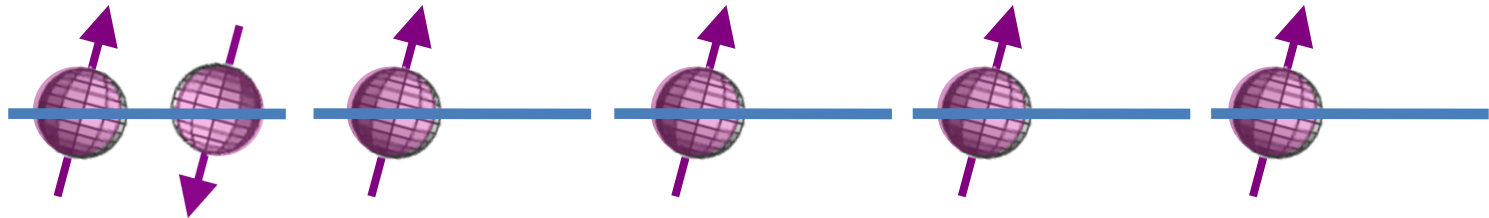
$$S = \frac{1}{2}$$

共有結合
スピンの対をつくる

↓
ほとんどの有機物は反磁性

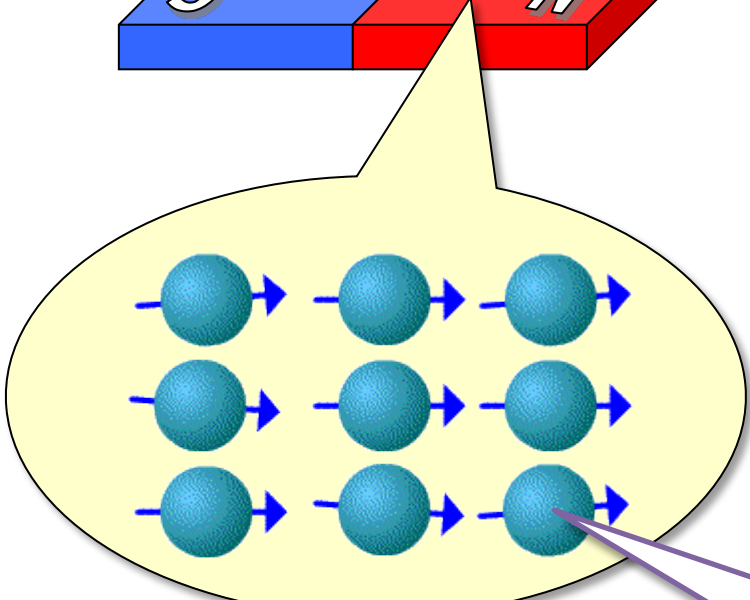
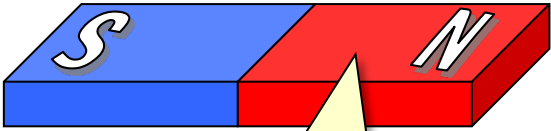
強磁性体 — 鉄 —

鉄原子の電子は26個。 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$)
3d軌道は、5つある。4個の電子スピンの対をなさない！

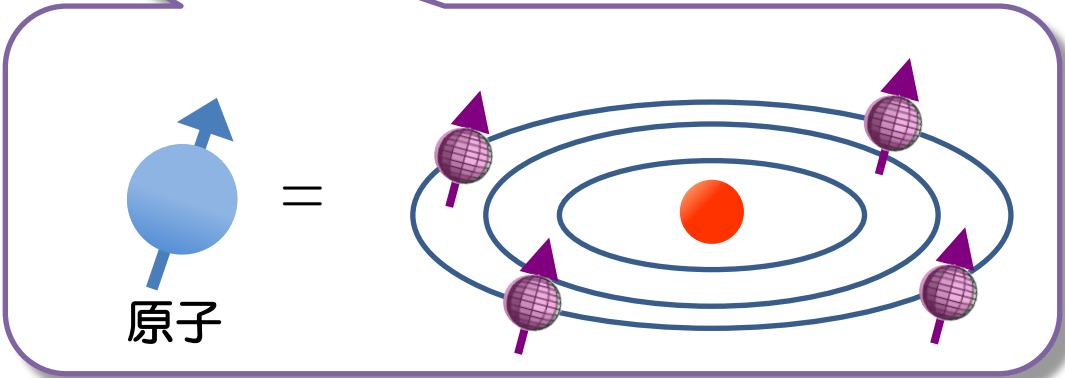
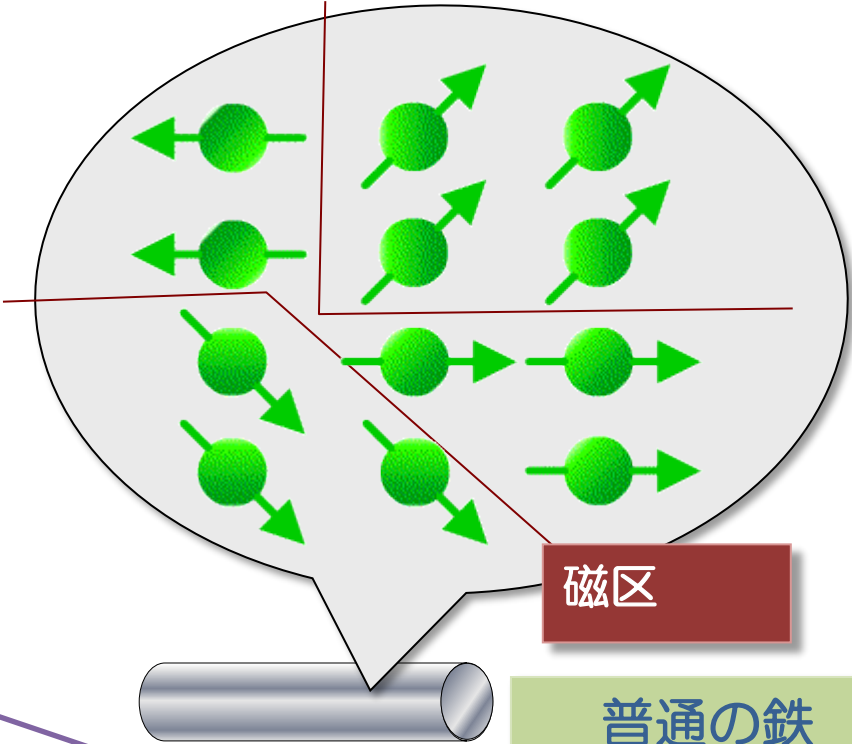


鉄は磁石？

磁石と鉄のちがい

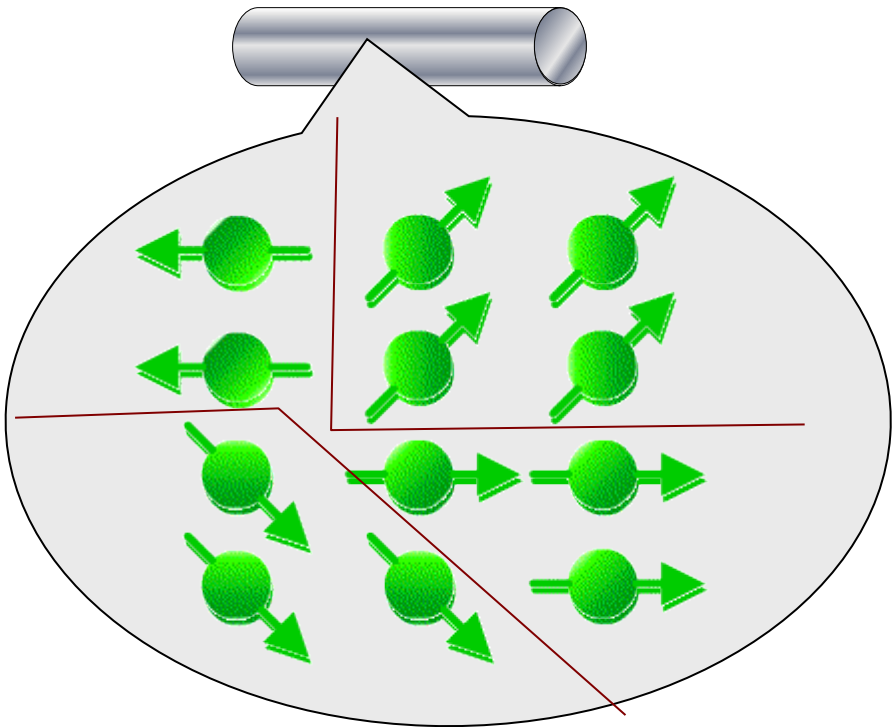
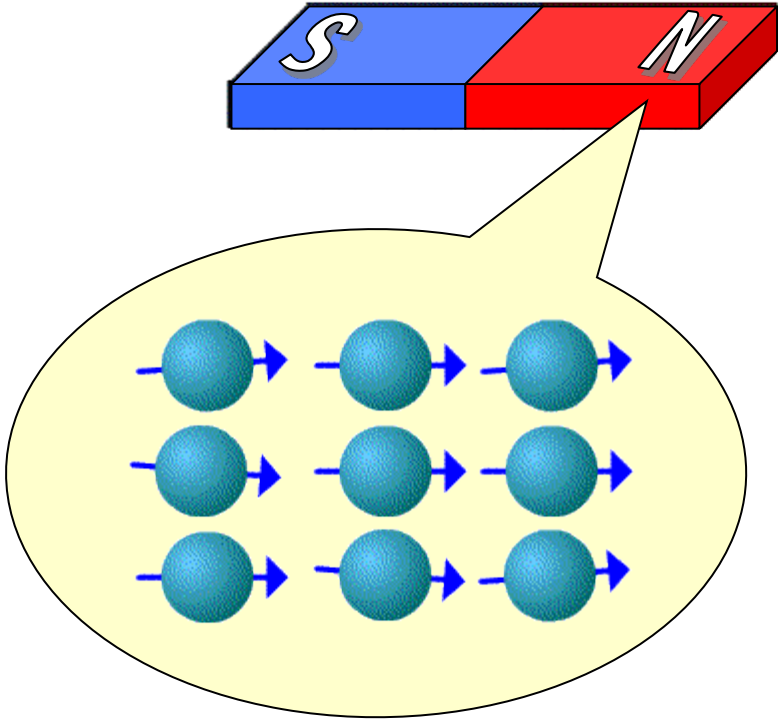


磁石の中では鉄原子の磁荷がそろっている

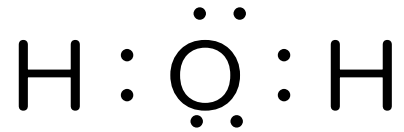


磁石と鉄のちがい

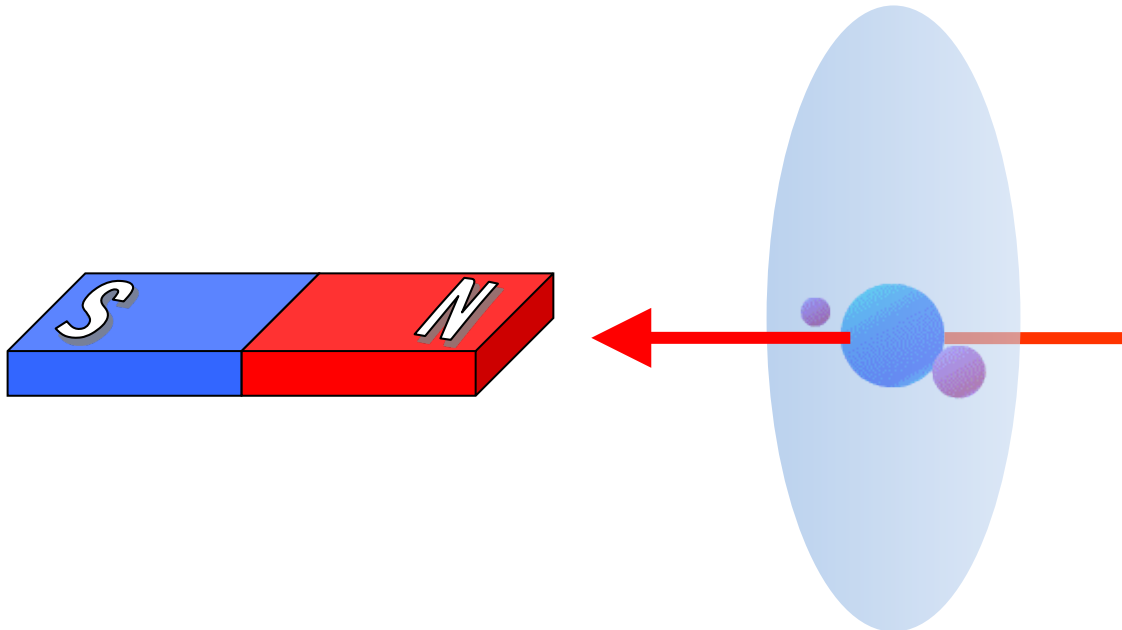
磁石が近づくと、磁荷がそろろう。
→ 鉄は磁石に引き寄せられる



反磁性体



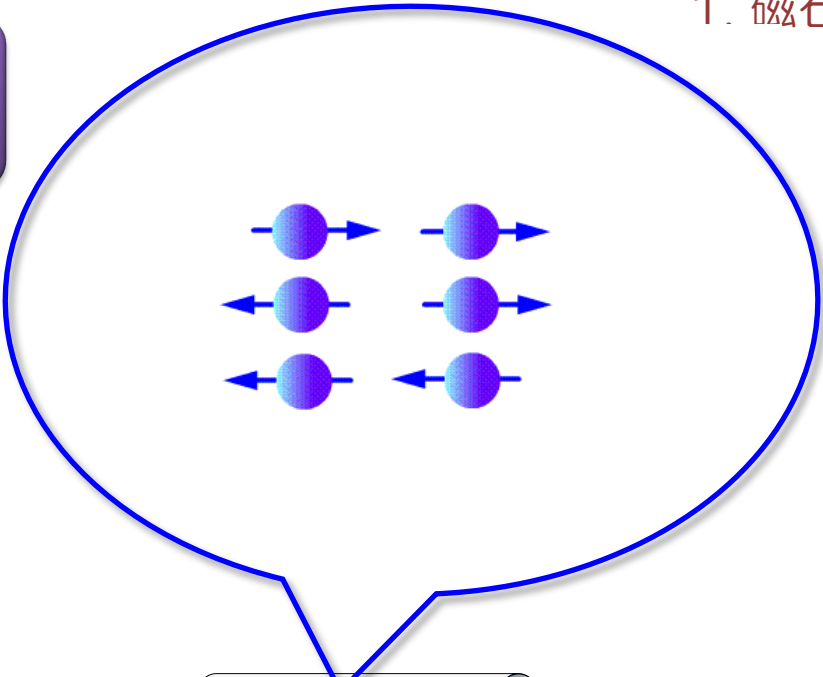
磁性の元
電子スピン >> 電子軌道 >> 核スピン



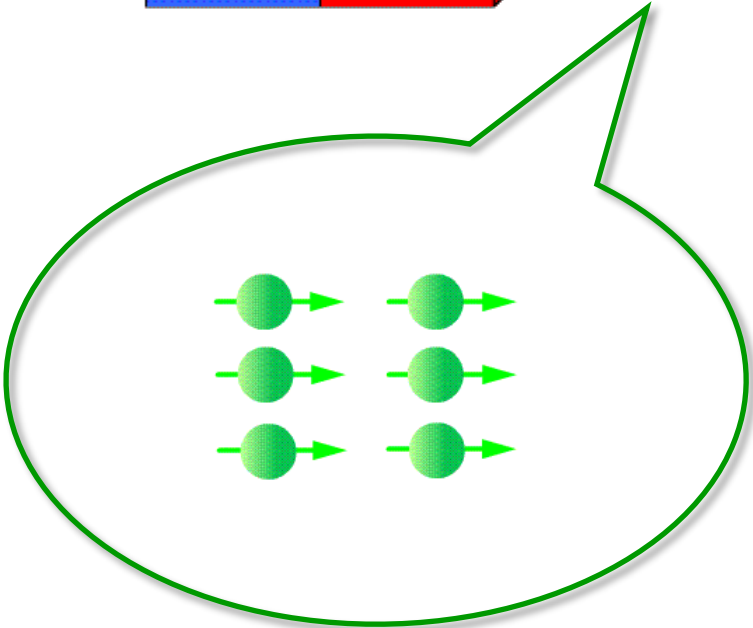
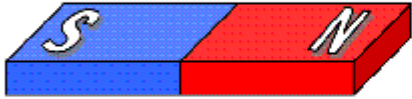
磁場を打ち消す方向
に誘起磁場をつくる

常磁性体と反磁性体のちがい

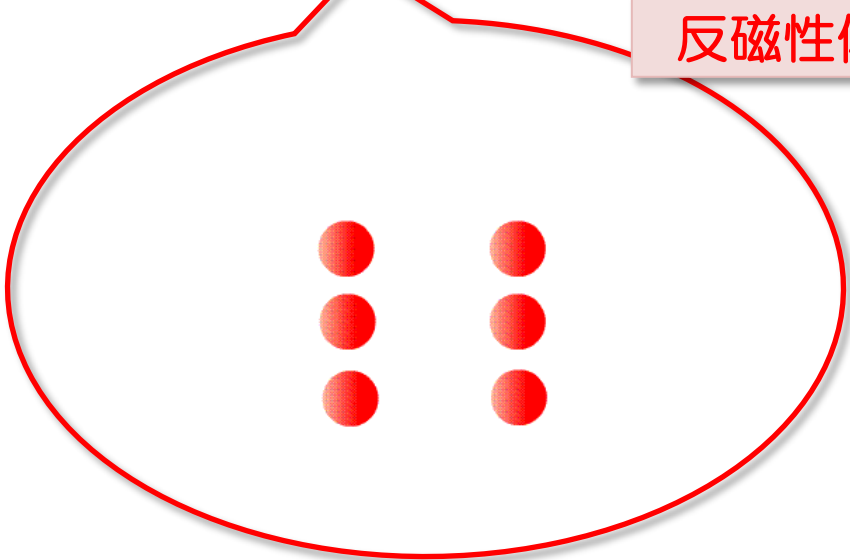
強磁性体



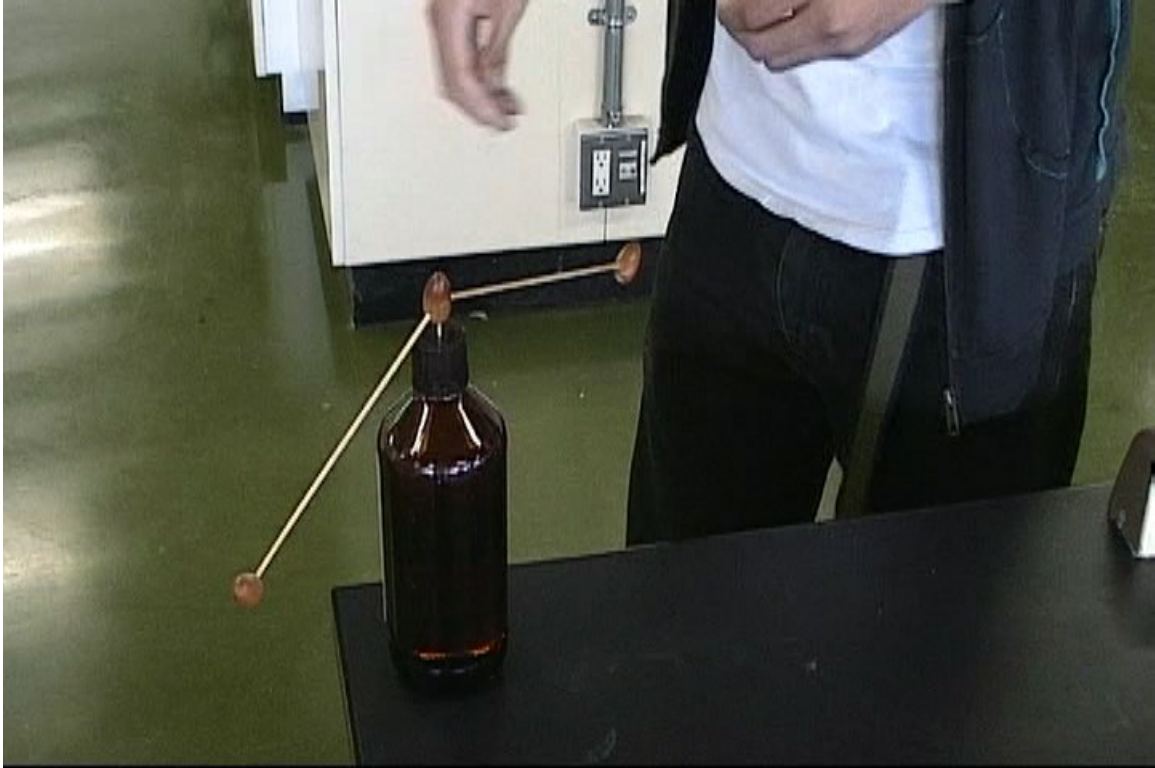
磁場がないとき、強磁性体も反磁性体も正味の磁化は持っていない



反磁性体

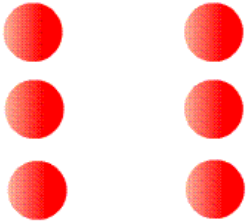
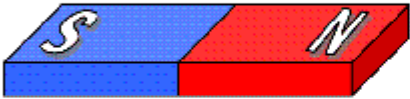


反磁性の実験



ほとんどの物質は磁石
に引き寄せられない

ほとんどの物質は磁石
に反発する
↓
反磁性物質

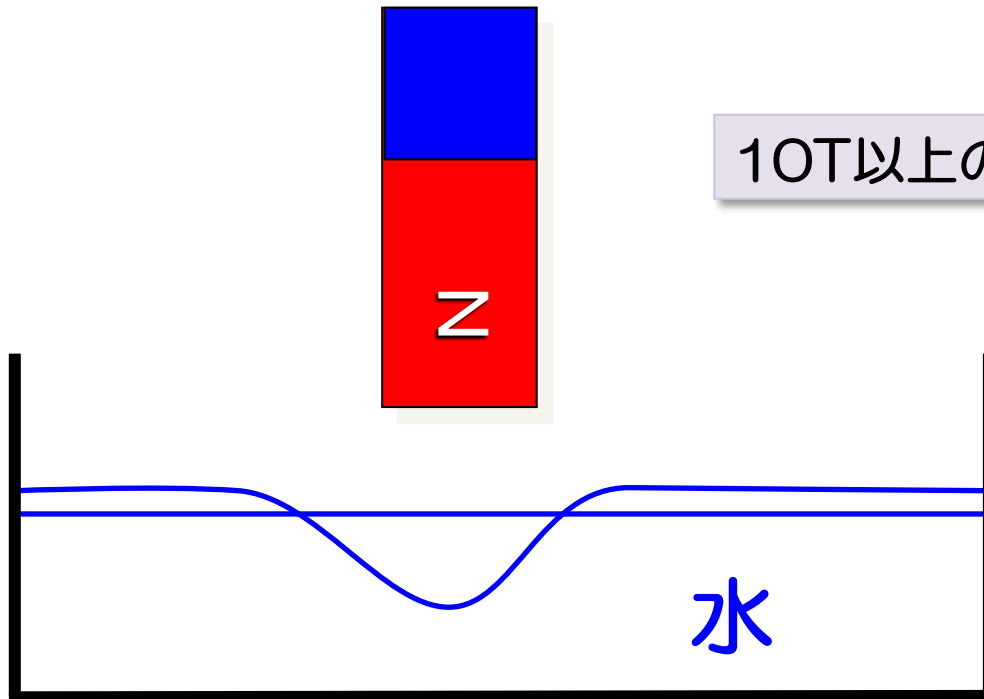


この実験を再現するには、強力な磁石が必要

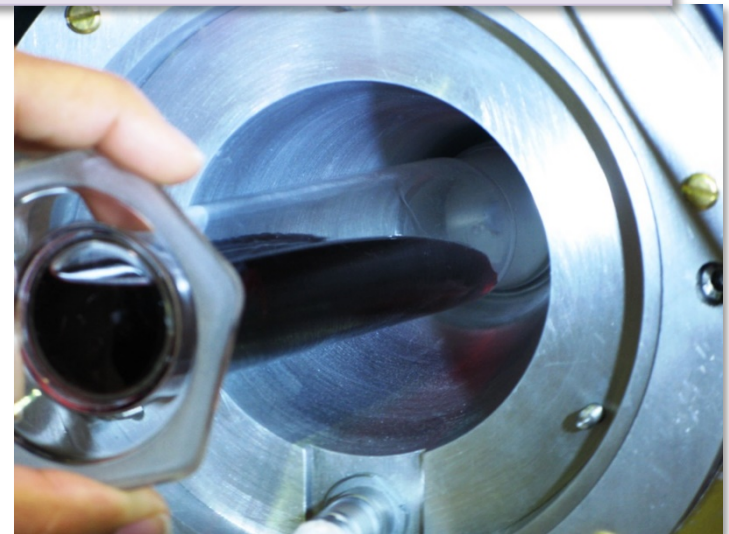
モーゼ効果

旧約聖書の出エジプト記　モーゼは、紅海を分けてイスラエルの民を渡らせた

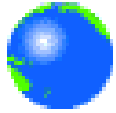
水：反磁性　→　磁場を打ち消そうとする
空気(酸素)：常磁性　→　磁石に弱く引き寄せられる



10T以上の強磁場でないと見られない



磁石あれこれ

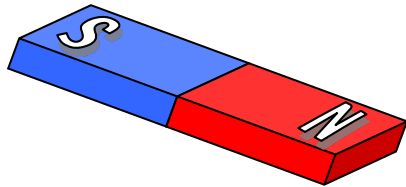


地磁気 $4.5 \times 10^{-5} \text{ T}$

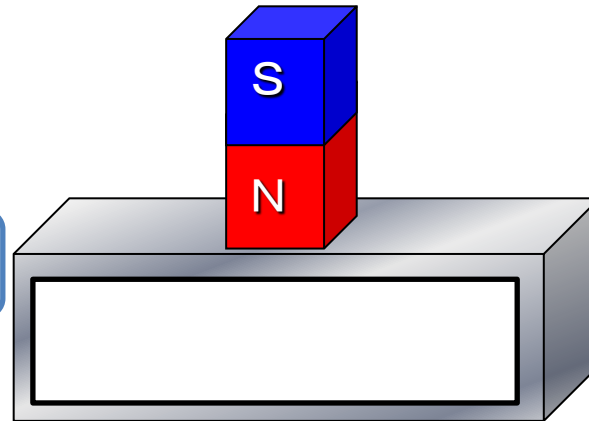
Tは磁束密度の単位
底面が $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$
1 Tの磁石
何kg持ち上げられる？



エレキバン 0.19 T



ネオジウム磁石 約 0.5 T

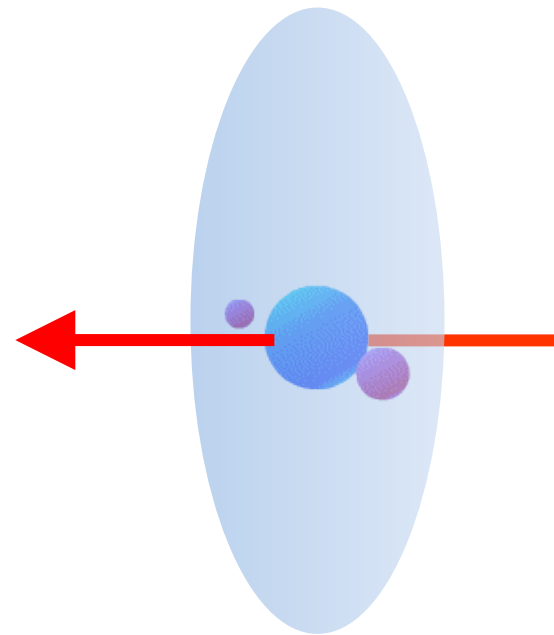
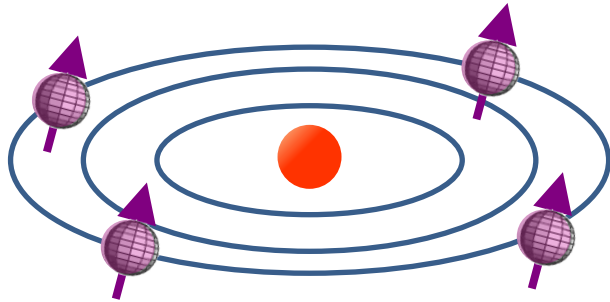


MRI 1.5 T
横浜市大病院



NMR 23 T
鶴見キャンパス

磁石のまとめ



強磁性・常磁性

磁石に引き寄せられる物質

鉄など

不対電子対

反磁性

磁石に反発する物質

銅
水など

誘起磁場

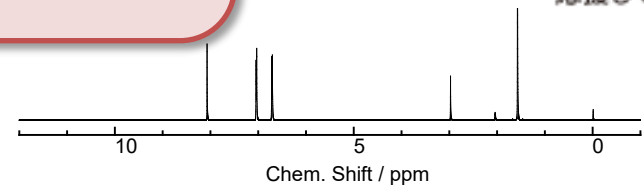
NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

核磁気共鳴法

1. 磁石 磁石の性質 スピン
2. NMR ① 磁場中の核スピン 電子のはたらき
3. MRI ① ラジオ波の性質
4. NMR ② 緩和
5. MRI ② 画像
6. NMR ③ スペクトル①
7. NQR 周波数
8. 核磁気共鳴法の応用

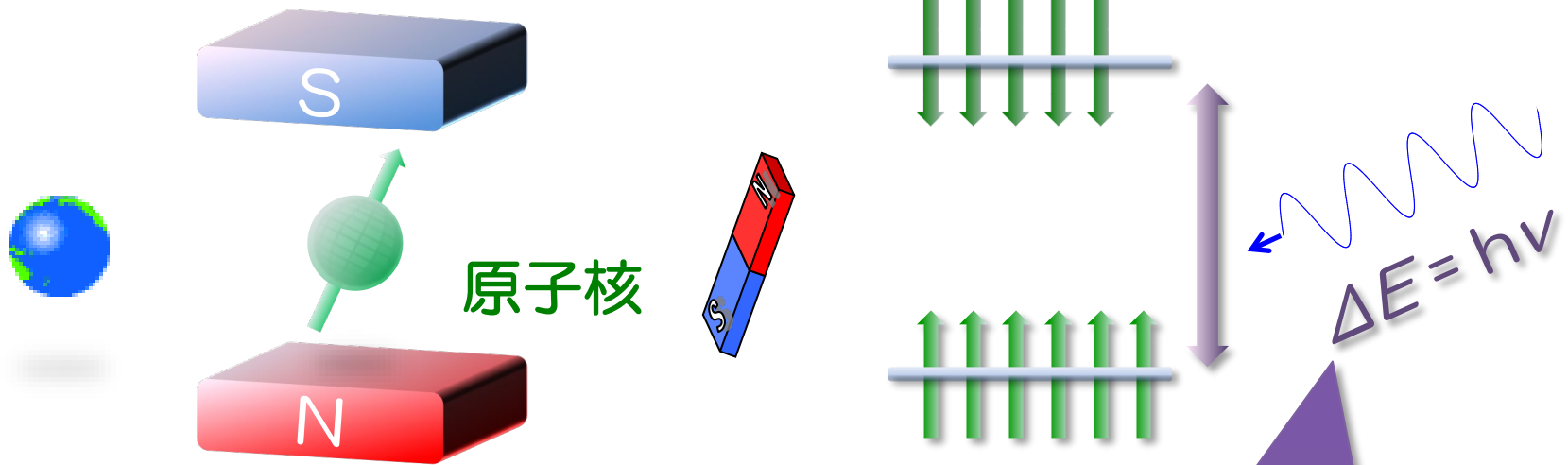


応援している

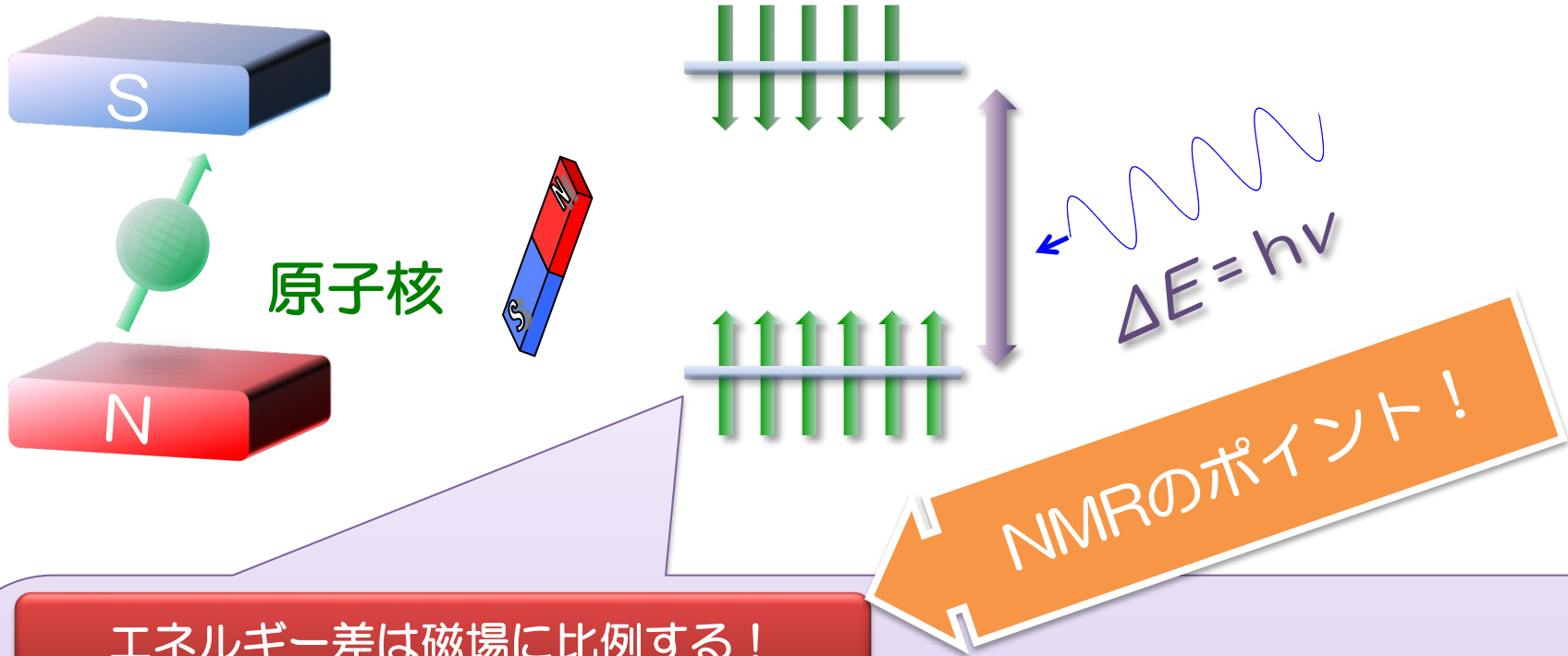


磁場中のスピン

核スピン $I = \frac{1}{2}$ の場合 ^1H , ^{13}C など



このエネルギー差を周波数で観測するのがNMR



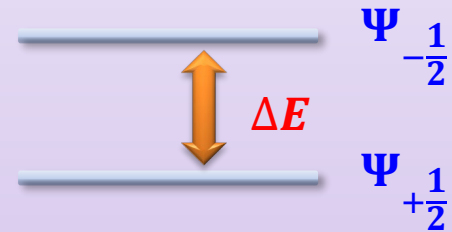
NMRのポイント!

エネルギー差は磁場に比例する!

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -|\boldsymbol{\mu}||\boldsymbol{B}| \cos \theta$$

磁場方向を z 軸 $(0, 0, B_0)$ とすると、
 $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \boldsymbol{I} = \gamma \hbar (I_x, I_y, I_z)$ なので、

$$\mathcal{H}_z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad \rightarrow \quad \Delta E = -\gamma \hbar B_0 \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = \gamma \hbar B_0$$

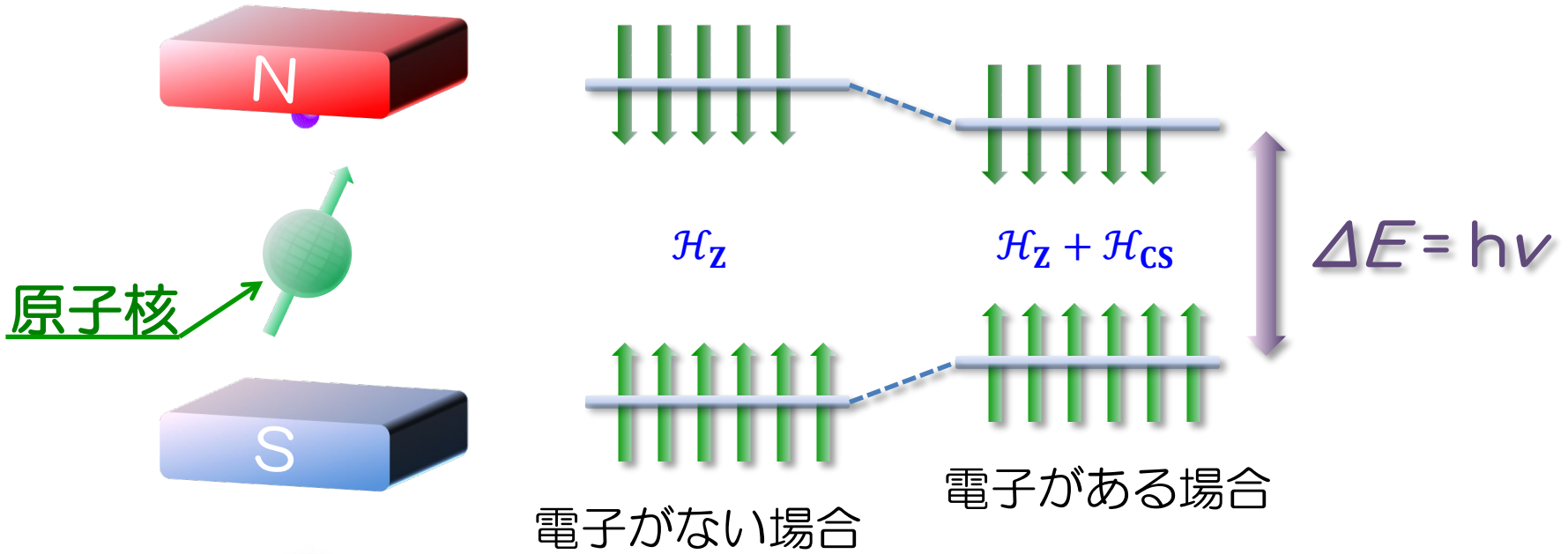


I : 核スピン演算子

$$I_z \Psi_{\pm \frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2} \Psi_{\pm \frac{1}{2}}$$

磁場 B_0 が2倍になれば、
周波数も2倍

電子のはたらき（化学シフト）



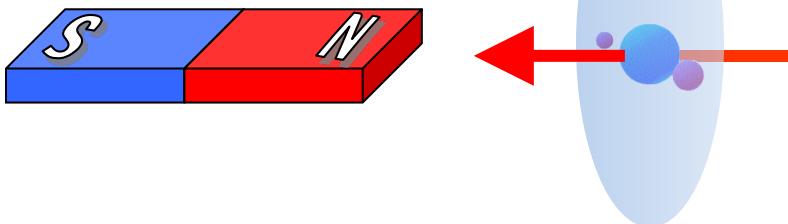
● 電子

NMRのポイント2!

電子は磁場を遮蔽する

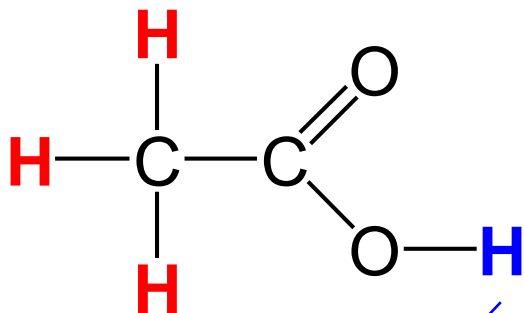


電子密度に依存した
スペクトルが得られる
↓
化学シフト \mathcal{H}_{CS}

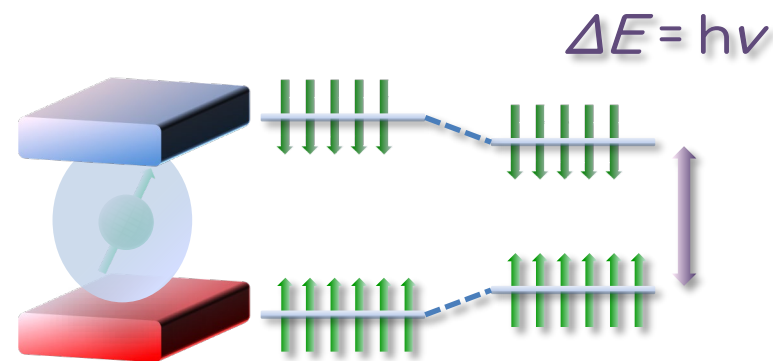
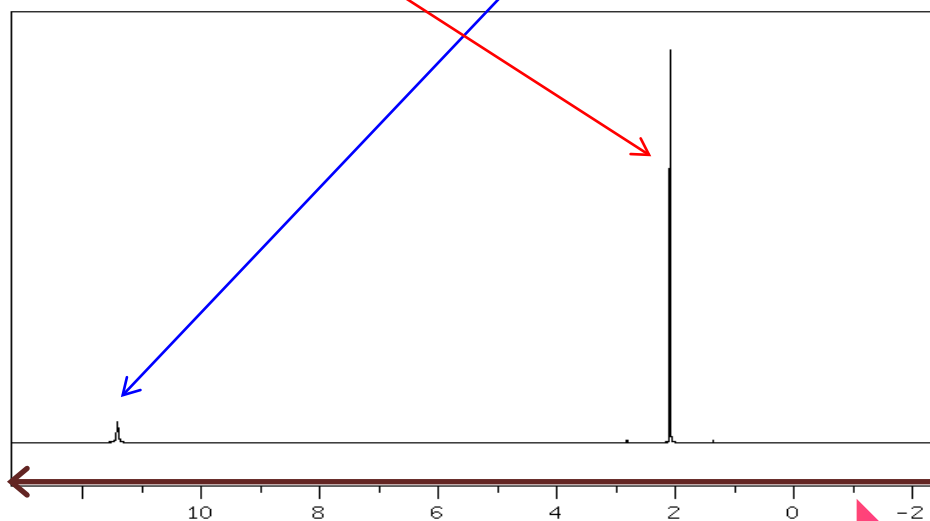


NMRスペクトル

酢酸



CよりもOの方が、電子を強く引きつける(電気陰性度が大きい)ので、同じH原子でも、その電子密度は異なる(正確な描写は6章で)

周波数
(ν)

電子密度大

3 MRI (Magnetic Resonance Imaging) (核)磁気共鳴画像法



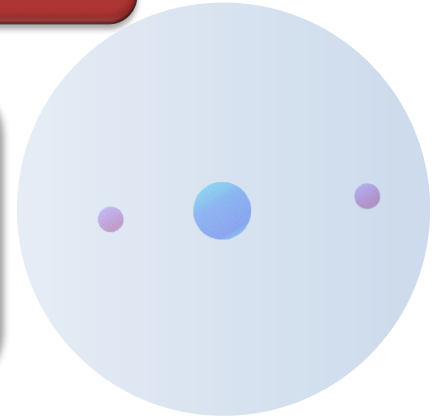
応援している

1. 磁石 磁石の性質 スピン
2. NMR① 磁場中の核スピン 電子の働き
3. MRI ① ラジオ波の性質
4. NMR ② 緩和
5. MRI ② 画像
6. NMR ③ スペクトル①
7. NQR 周波数
8. 核磁気共鳴法の応用



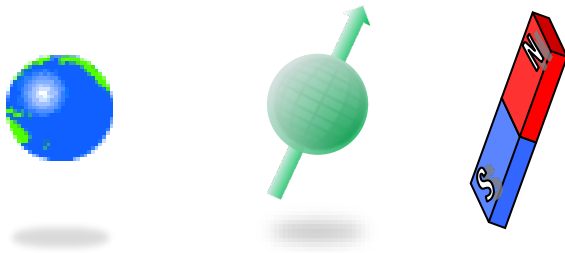
核スピン

磁性の元
 電子スピン >> 電子軌道 >> 核スピン



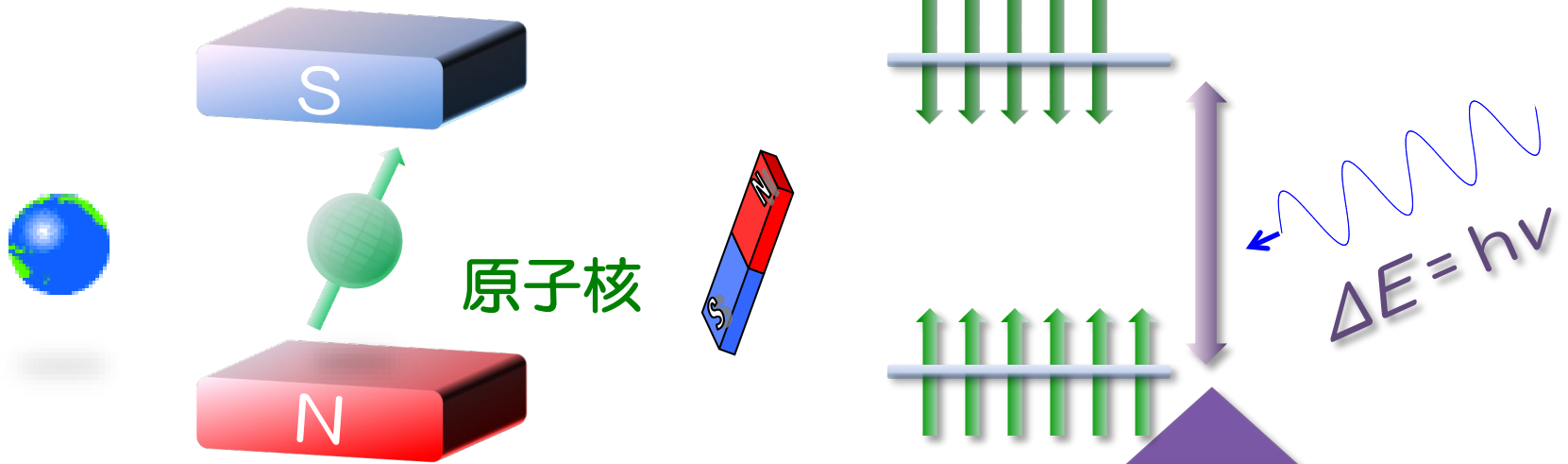
人間の体の約60%は、水！ (子供は約70%)
 水は反磁性 → 核スピンを使う

^1H や ^{31}P などの原子核も磁石



電子に比べると弱い磁石
 → 磁石に引き寄せられることはない

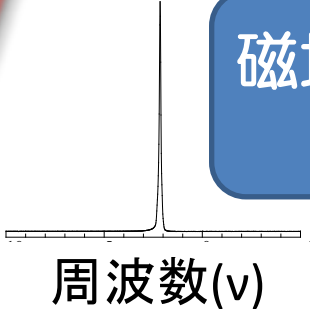
磁場中のスピン



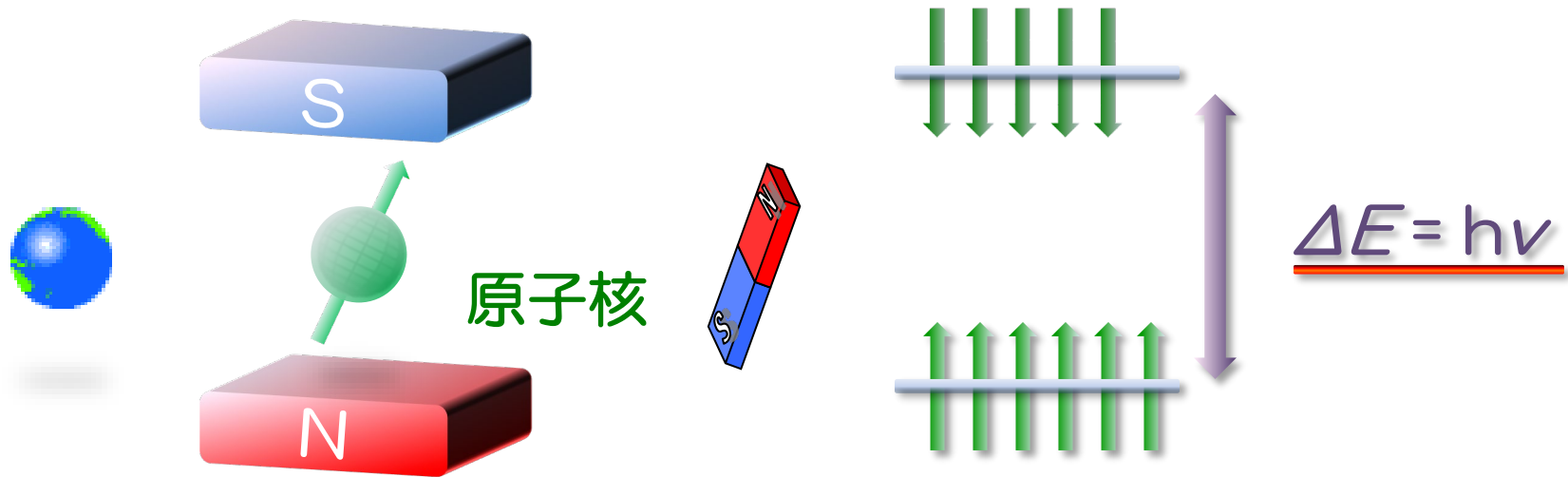
このエネルギー差は磁場に比例する

MRIのポイント!

磁場が2倍になれば、周波数も2倍



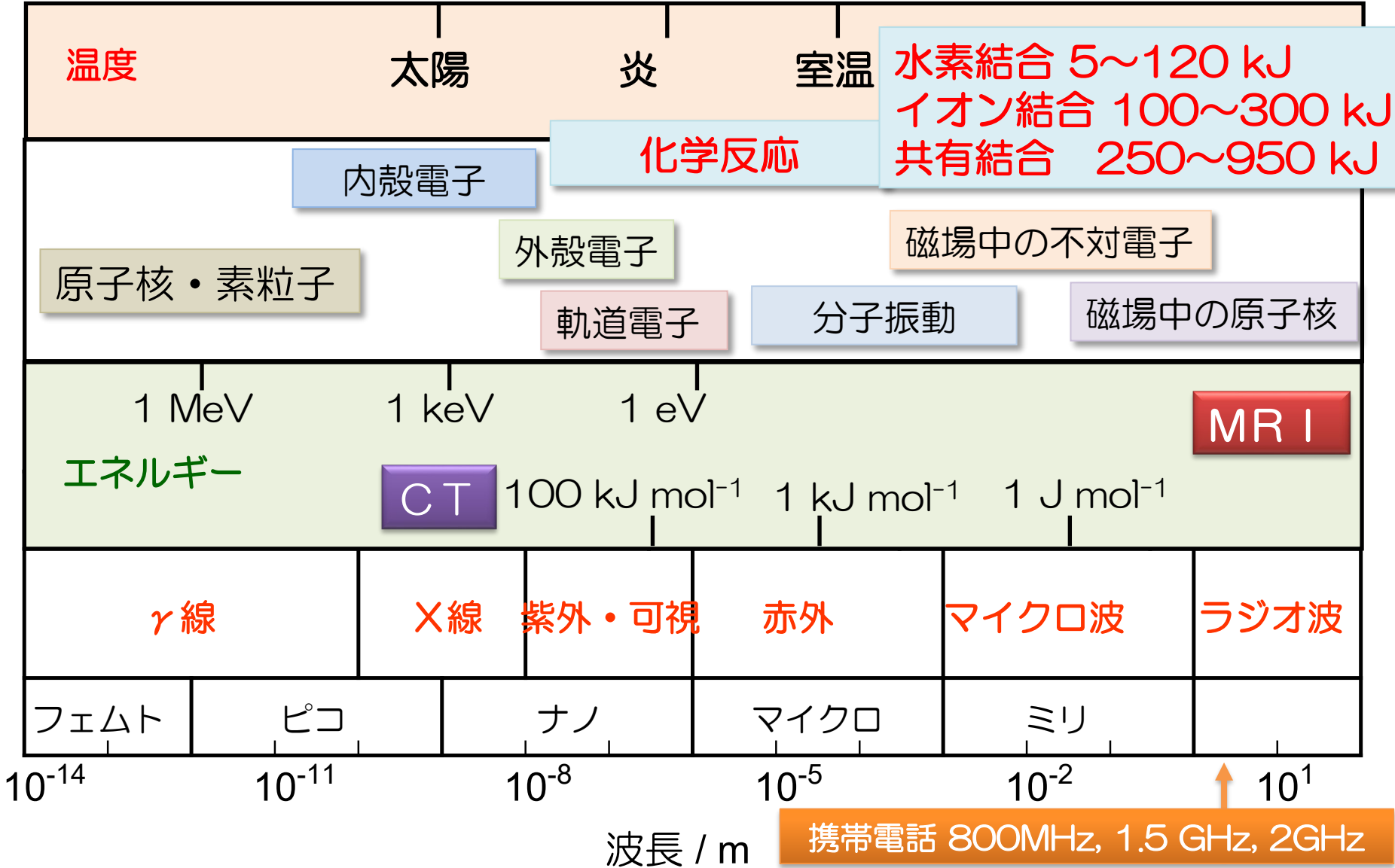
MRIの共鳴周波数



MRIは、 ^1H 原子核を測定する
その周波数は1.4 Tの磁場で、
約60 MHz
FM横浜は84.7 MHz

ラジオ波の性質

ラジオ波は、体を通過する

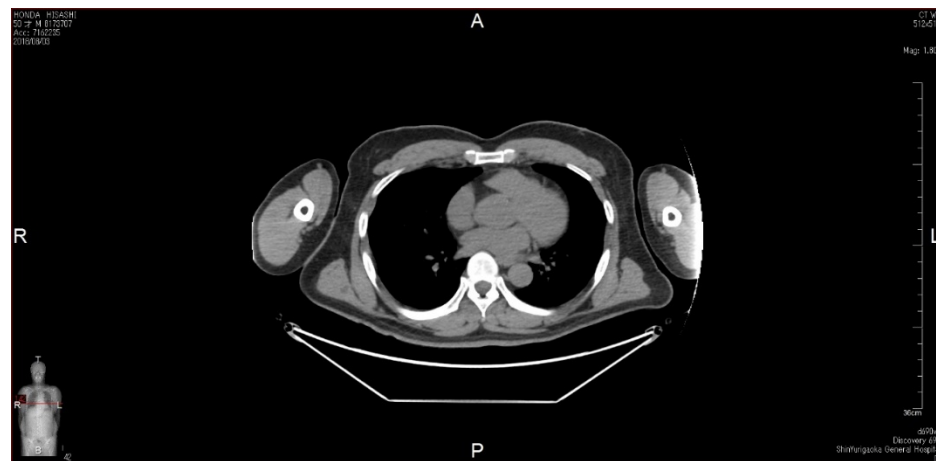


CT (Computed Tomography コンピュータ断層撮影)

主にX線を用いた断層撮影



CT

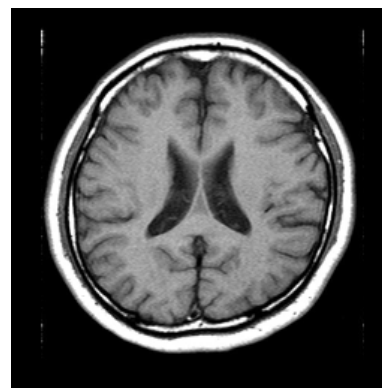


CT画像の例

本多の心臓上部と肺 (2018年8月)



MRI

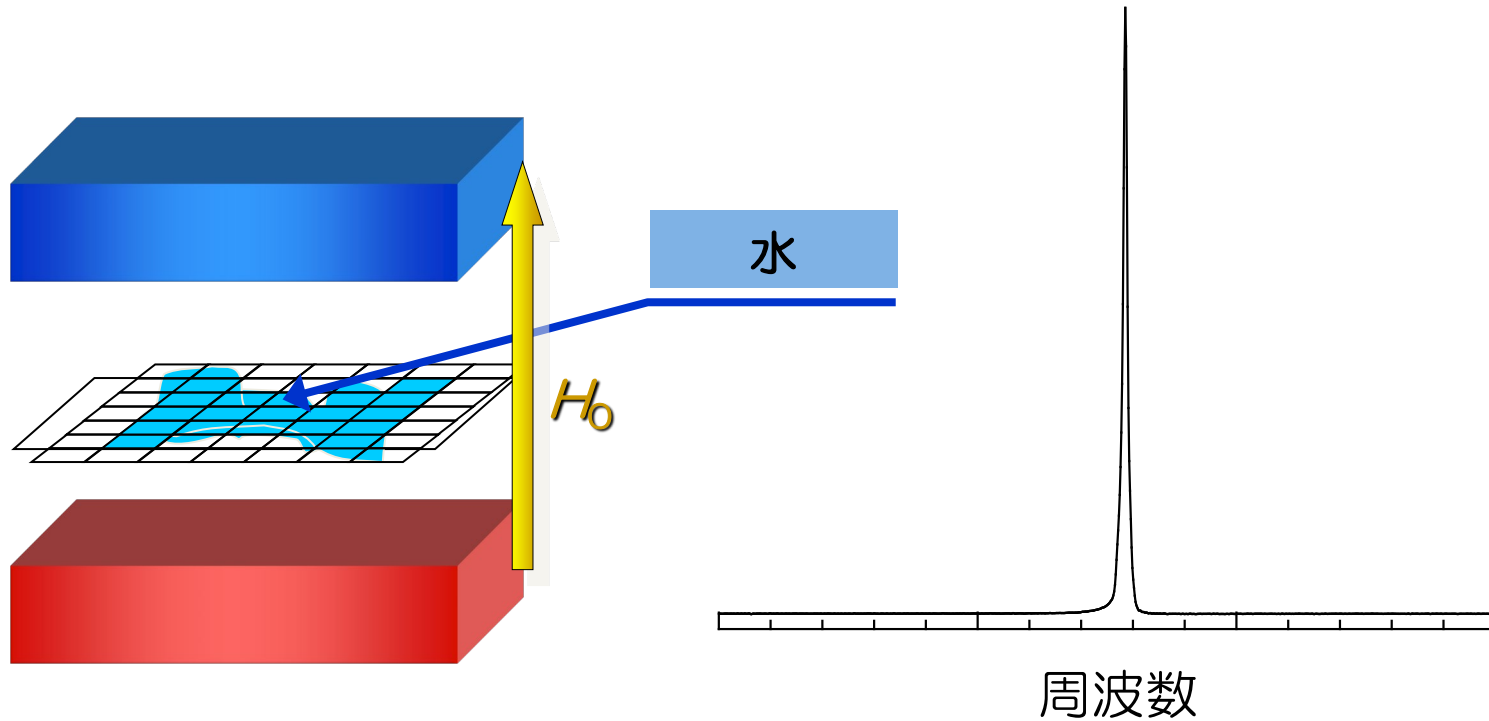


MRI画像の例

本多の脳 (2008年)

均一な磁場中の核

MRI では体内の ^1H の信号を観測している

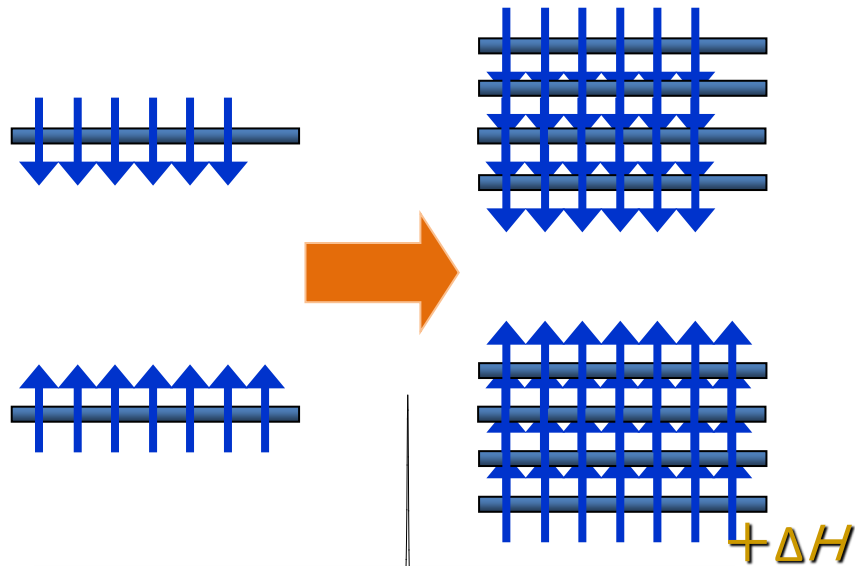
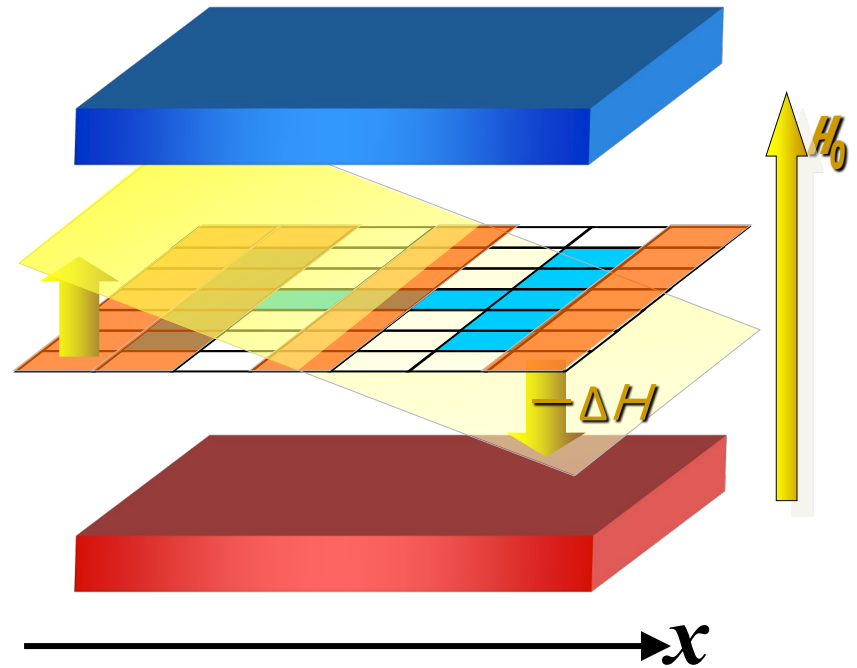


均一な磁場の下では、水の形に関係なく、同じ周波数に信号が観測される

MRIの原理

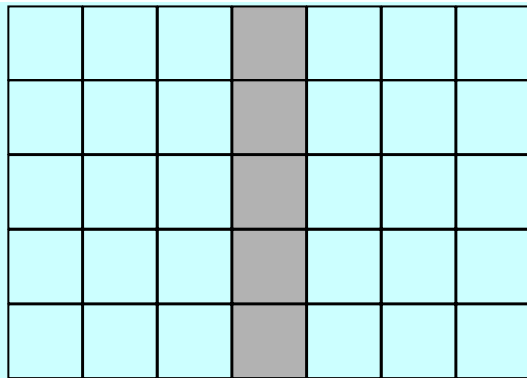
磁場が大きい $\rightarrow E$ 大

磁場勾配を加える



$$E = E_0 + \Delta E(x)$$

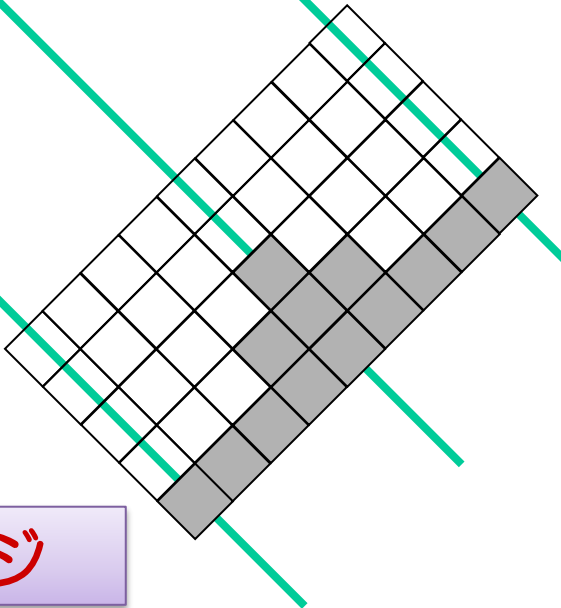
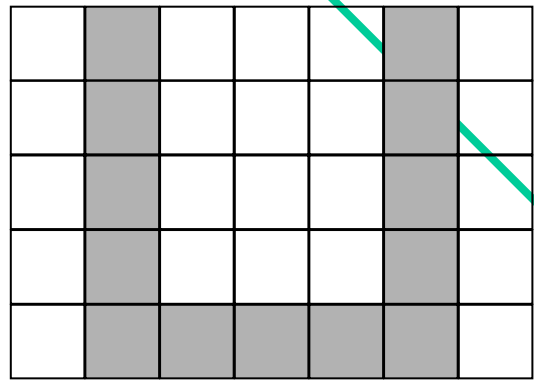
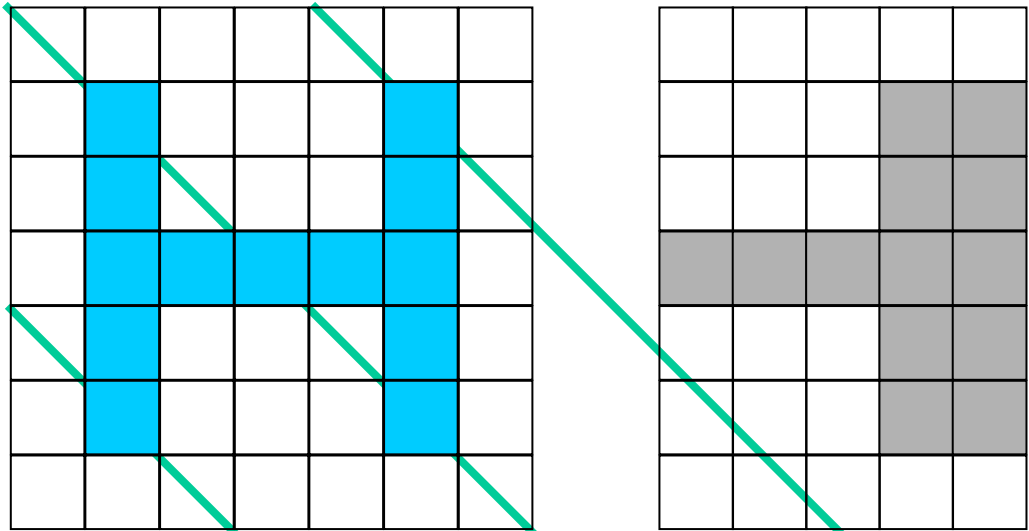
Chemical Shift / ppm



周波数 (エネルギー)

位置の情報が得られる

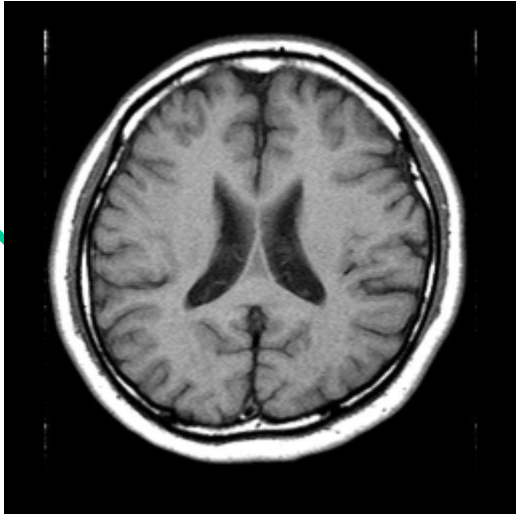
磁場勾配をいろいろな角度からかける



コンピュータ



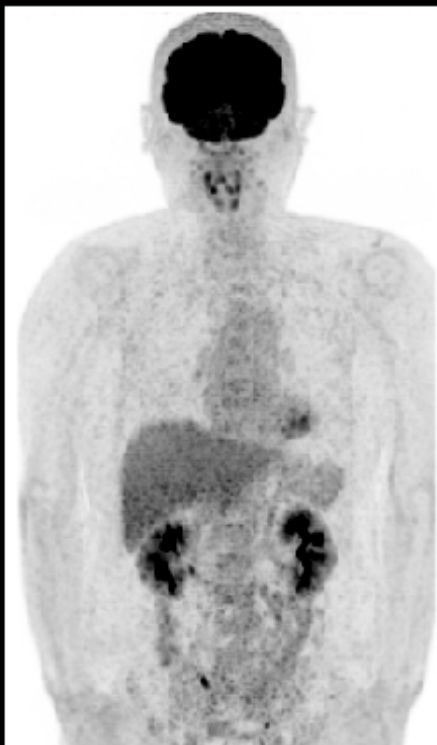
3Dイメージング



MR I の原理のイメージ

CT (Computed Tomography コンピュータ断層撮影)

HONDA HISASHI
50 才 M 8173707
Acc: 7162235
2018/08/03



MIP
256x512
PT

Mag: 0.88x

CT画像の例
(2018年8月)

コンピュータ



3Dイメージング

MRI診断の流れ

診察



金属を外す



ヘッドホンをつける



風景の写真

これを被る

コイル

ヘッドホン

市大病院



オペレーター室

MRI (1.5 T)

CTも同じ部屋構成



MRI診断の流れ

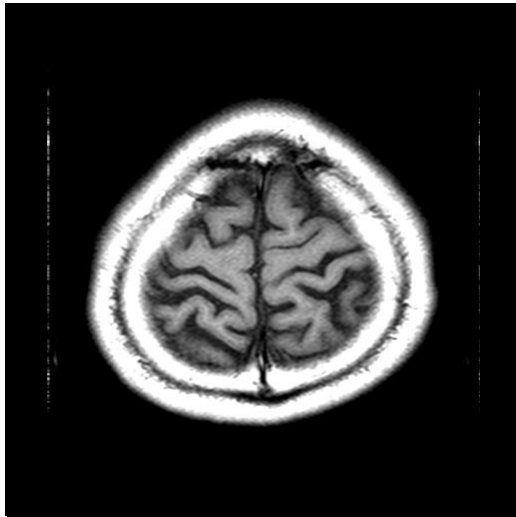
診察

金属を外す

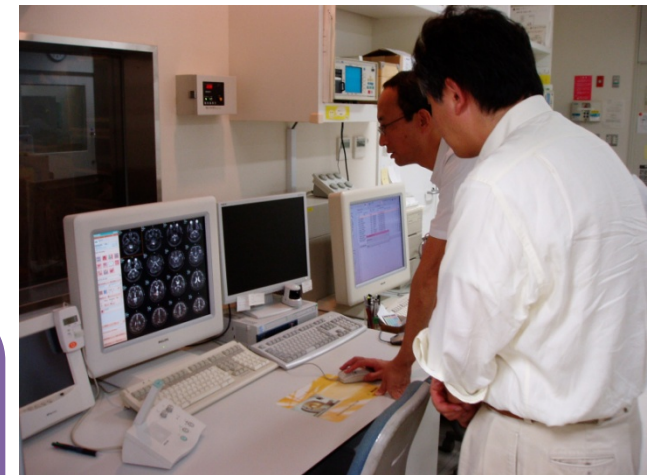
ヘッドホンをつける

20~30分

本多の頭の中



MRI (1.5 T)



オペレーター室

MRI撮影協力(2008年)

横浜市立大学医学部 岡 卓志 先生

横浜市立大学付属病院 比佐 雄久 先生

MRIとCT

MRIの原理

ラジオ波は、体を通過する → 体の中の磁気モーメントを変化できる
人体の約60%は水 → ^1H 核の信号を観測している
磁場勾配で、位置情報を得ている

MRIの利点

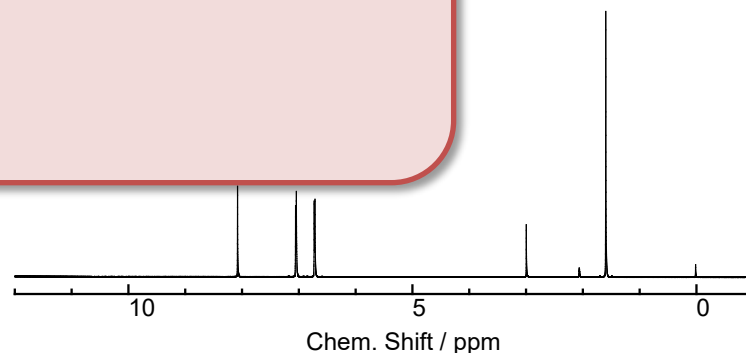
CT(Computed Tomography)よりエネルギーが小さいので、何度も撮影できる
骨の影響が小さい

MRIの問題点

測定に時間がかかる (うるさい・温度が上がる・孤独)
金属があると正確な画像が得られない

NMR の原理 緩和(Relaxation)

1. 磁石 磁石の性質 スピン
2. NMR① 磁場中の核スピン 電子の働き
3. MRI ① ラジオ波の性質
4. NMR ② 緩和
5. MRI ② 画像
6. NMR ③ スペクトル①
7. NQR 周波数
8. 核磁気共鳴法の応用



ドーナツを食べている

ベクトルモデル

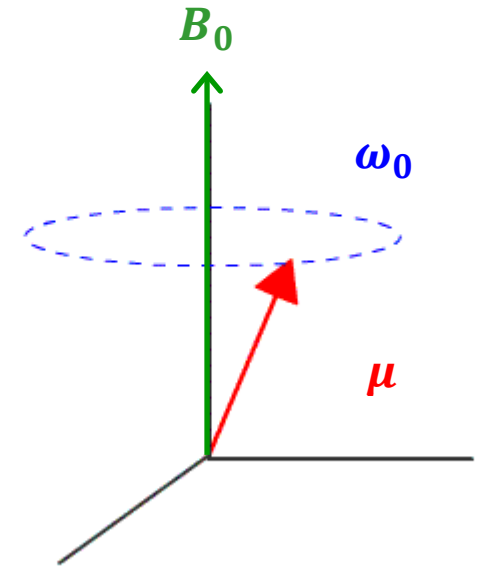
磁気モーメントを μ 、静磁場を B_0 とすると、磁気モーメントにトルクが働き、磁場の周りを歳差運動する

$$\frac{d}{dt}\mu = \gamma\mu \times B_0 = \mu \times \omega_0$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

γ : 磁気回転比 核種固有の値

歳差運動



核種	磁気回転比 γ $\times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$	天然存在比 (%)	共鳴周波数 (14.01 T)
^1H	267.522	99.98	600 MHz
^2H	41.066	0.02	92 MHz
^{12}C	0	98.9	0
^{13}C	67.283	1.1	150 MHz

回転座標系

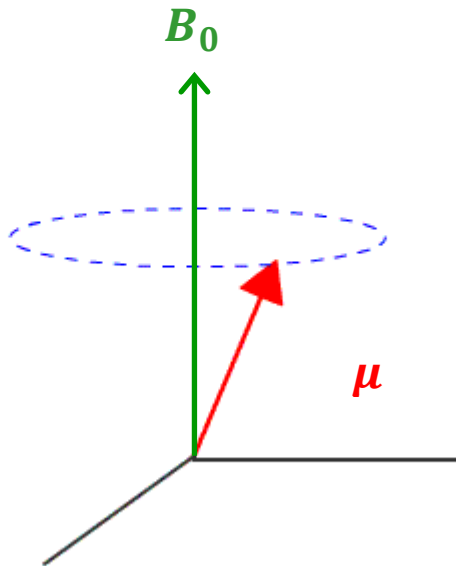
静止座標系：磁気モーメント μ は歳差運動する

ω_0 で回転する座標系にのると、 μ は止まる。

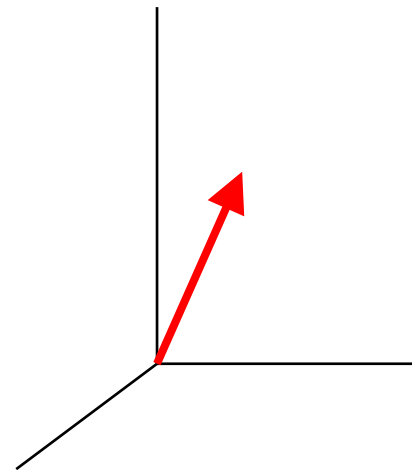
→ 静磁場が消える！

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

静止座標系



回転座標系



巨視磁化

実際の測定では、磁気モーメント1個を測定することはない。

数mg～数百mgの試料を扱う。→ 10^{16} 個程度は扱う

↓

磁気モーメントを足したものを扱う $M = \sum_i \mu_i$

↓

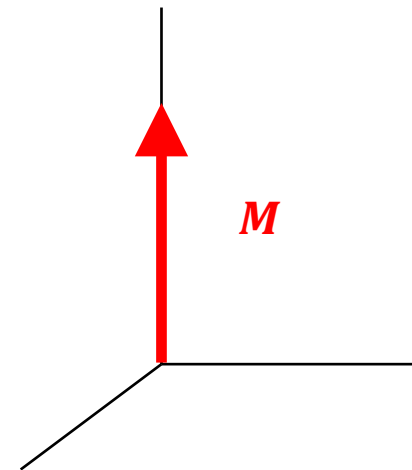
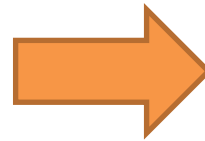
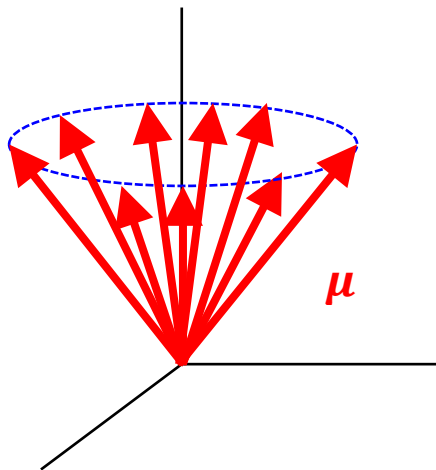
位相が様々

↓

$$M_x = \sum_i \mu_{ix} = 0$$

$$M_y = \sum_i \mu_{iy} = 0$$

$$M_z = \sum_i \mu_{iz} \neq 0$$



パルス

回転座標系： **静磁場が消える**

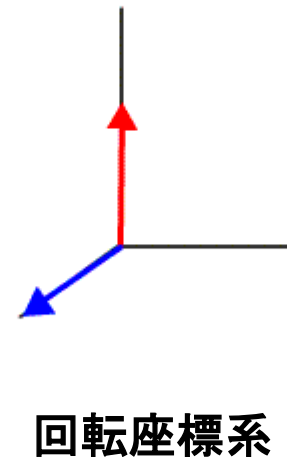
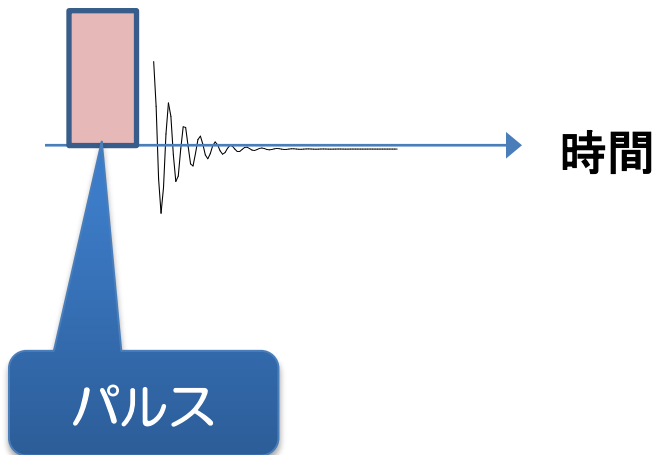
x 軸方向から磁場 B_1 を印加すると、磁化が x 軸を中心に回る

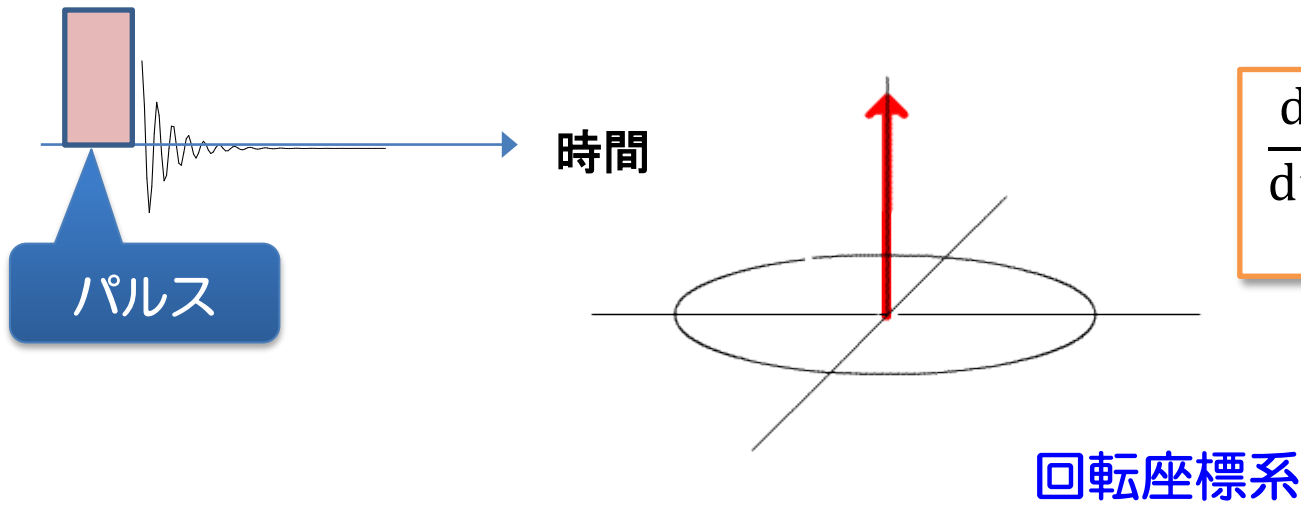
$$\frac{d}{dt} \mathbf{M} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_1 = \mathbf{M} \times \boldsymbol{\omega}_1 \quad \boldsymbol{\omega}_1 = \gamma \mathbf{B}_1$$

パルスの印加時間で、 90° パルス、 180° パルス などを調整する。

$$\theta \propto \omega_1 t$$

x, y 平面の磁化を観測するので、 90° パルスを組み込む必要がある。





90° パルス → 磁化が xy 平面に倒れる

その後

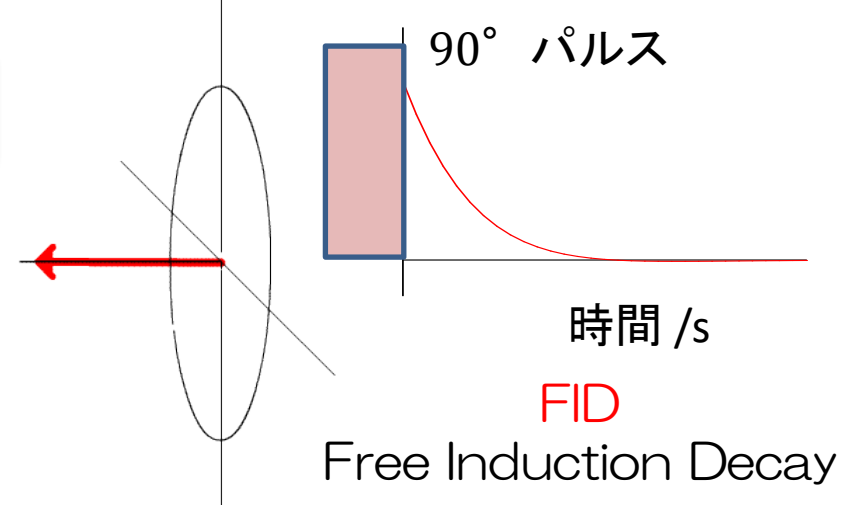
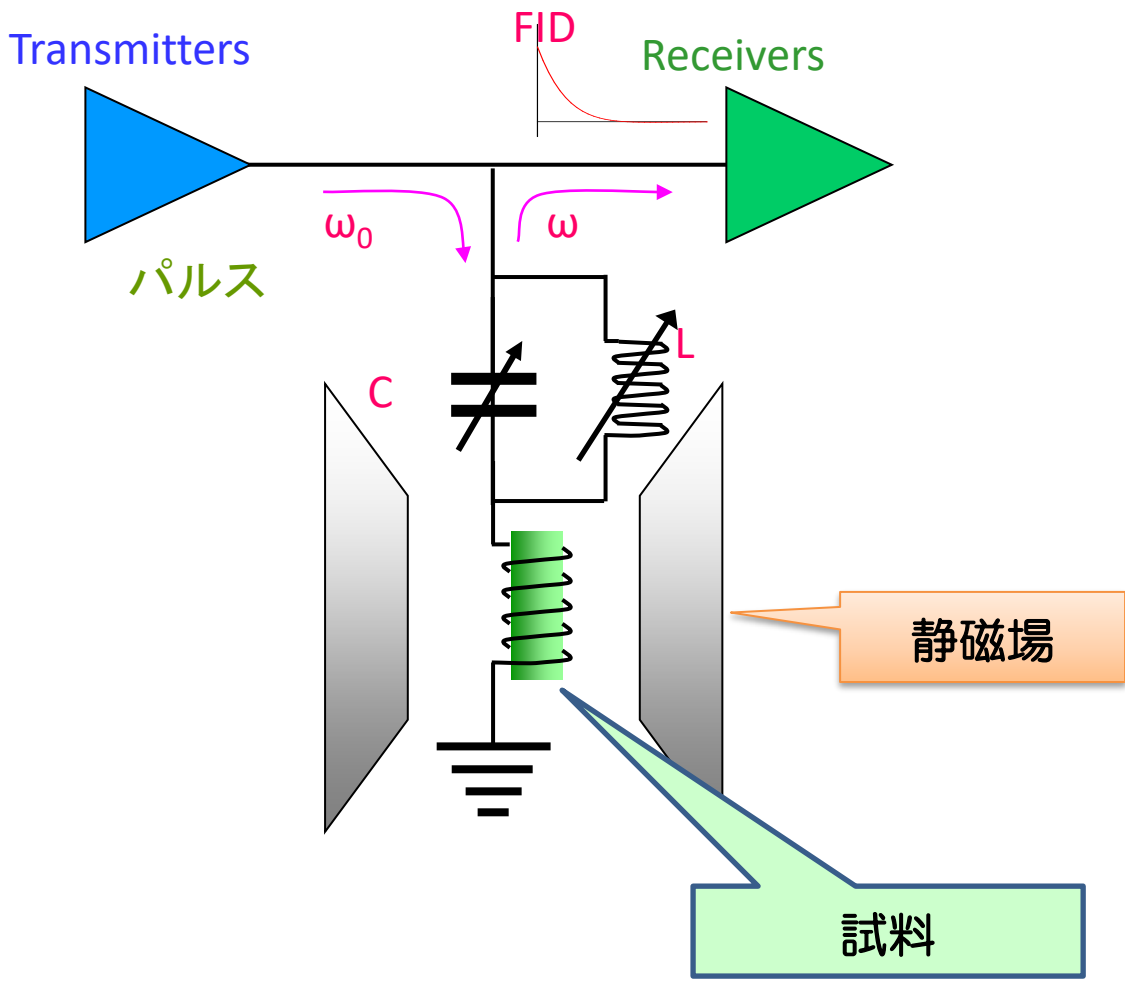
- 回転座標系の角速度 ω_0 より**速い場合** ($\Delta B > 0$)
手前に $\Delta\omega$ の速度で μ_i が進む
- 回転座標系の角速度 ω_0 より**遅い場合** ($\Delta B < 0$)
奥に $\Delta\omega$ の速度で μ_i が進む

ΔB の起源

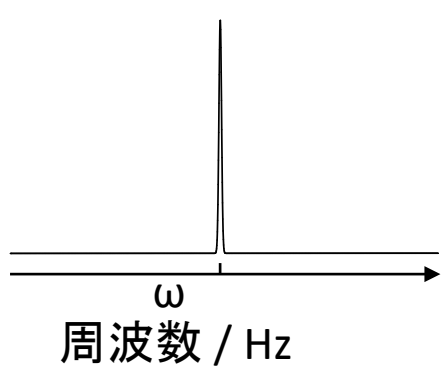
- 磁場の不均一：試料管の中で感じる磁場の大きさが異なる
- 化学シフト：共鳴する周波数が異なる CH_3COOH

など

NMRやMRI の測定原理



フーリエ変換



NMRやMRI の測定原理

静磁場は超伝導材料で作られる → 高磁場を作り出せる
液体ヘリウムや液体窒素が欠かせない

測定用のコイル： MRIはかぶる NMRは磁石の中

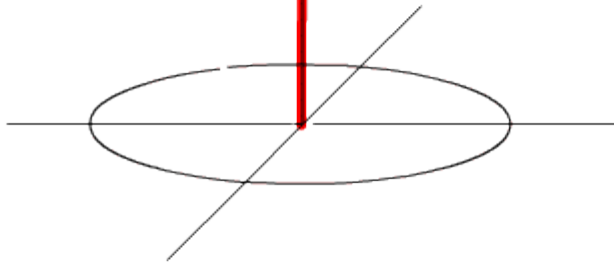


緩和時間 T_1 と T_2

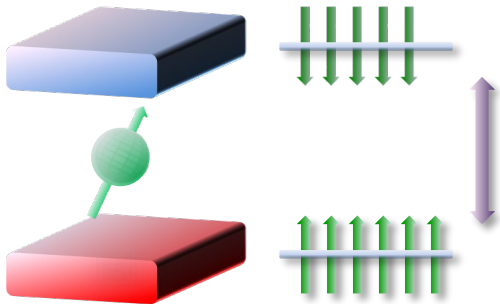
$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -\mu_z B_0$$

90° パルスで磁化を xy 平面に倒す

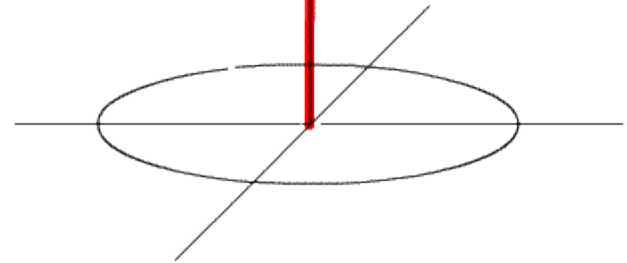
T_1
z方向の緩和



縦緩和時間
スピナー格子緩和時間



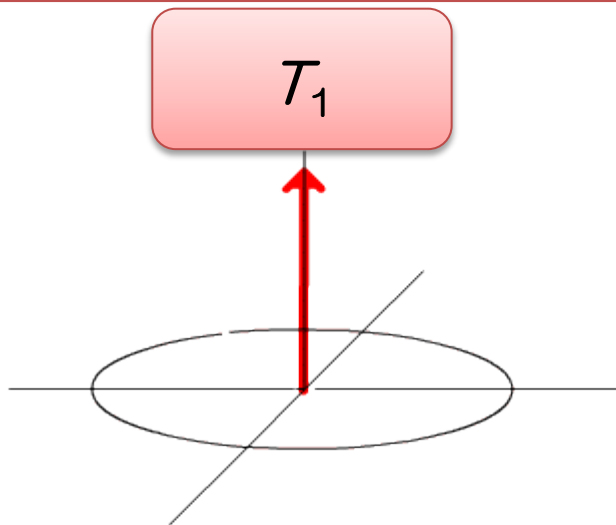
T_2
 xy 平面の緩和



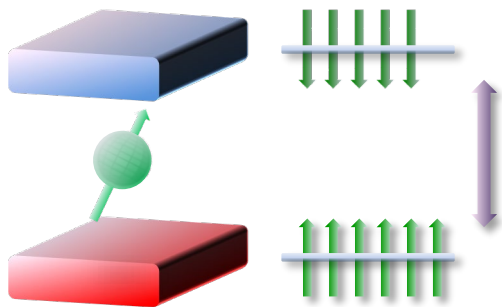
横緩和時間
スピンスピン緩和時間

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \boldsymbol{\mu}_i &= \gamma \boldsymbol{\mu}_i \times [\boldsymbol{B}_0 + \Delta \boldsymbol{B}_0] \\ &= \boldsymbol{\mu}_i \times [\omega_0 + \Delta \omega_0] \end{aligned}$$

エネルギーの授受なし

T_1 と T_2 

縦緩和時間
スピン-格子緩和時間



1 kHz
~900 MHz

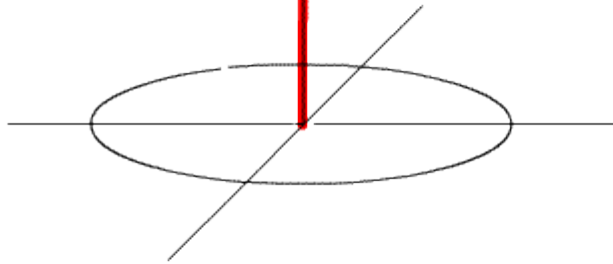
分子の再配向転運動
分子の回転運動などを観測

核の位置の磁場を変調する

$$E_i = -\mu_i \cdot B = -\mu_i \cdot [B_0 + B_{loc}(t)]$$

T_1 と T_2

T_2



横緩和時間
スピンスピン緩和時間

エネルギーの授受なし

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\boldsymbol{\mu}_i &= \gamma\boldsymbol{\mu}_i \times [\mathbf{B}_0 + \Delta\mathbf{B}_0] \\ &= \boldsymbol{\mu}_i \times [\boldsymbol{\omega}_0 + \Delta\boldsymbol{\omega}_0]\end{aligned}$$



拡散運動など遅い運動を検出

位置が変わる

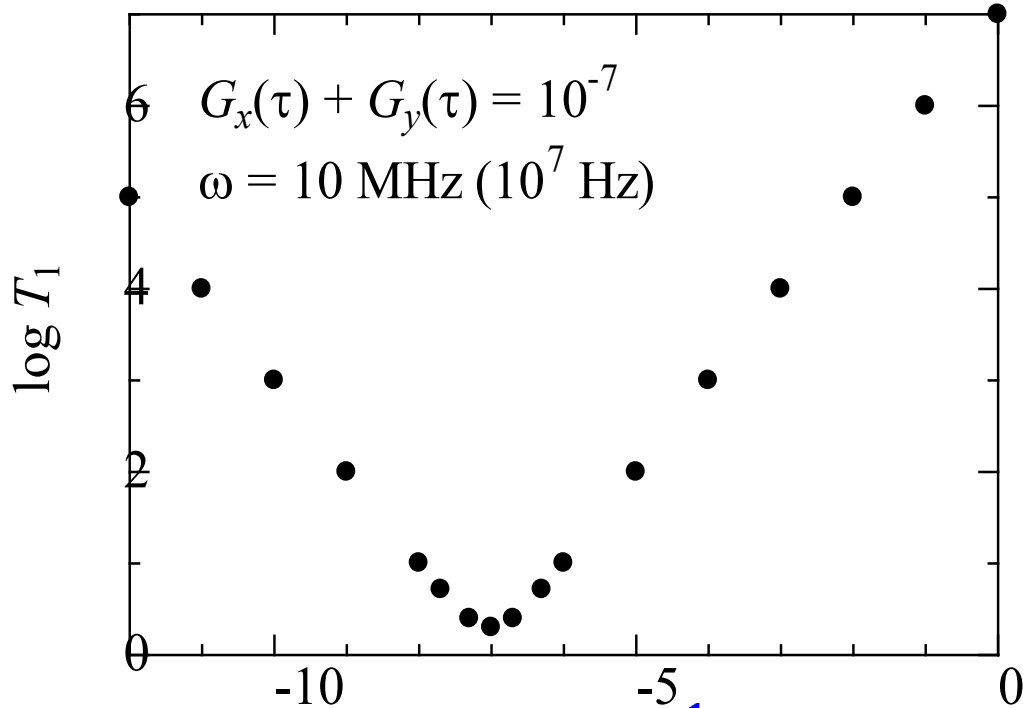


磁場が B_0 からずれる



磁化が回転する

緩和時間 T_1 の温度変化



$$\frac{1}{T_1} = C \frac{\tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2}$$

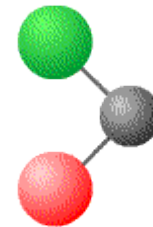
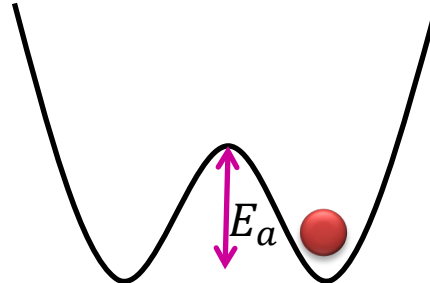
C : 定数 (運動により決まる)
 τ : 相関時間

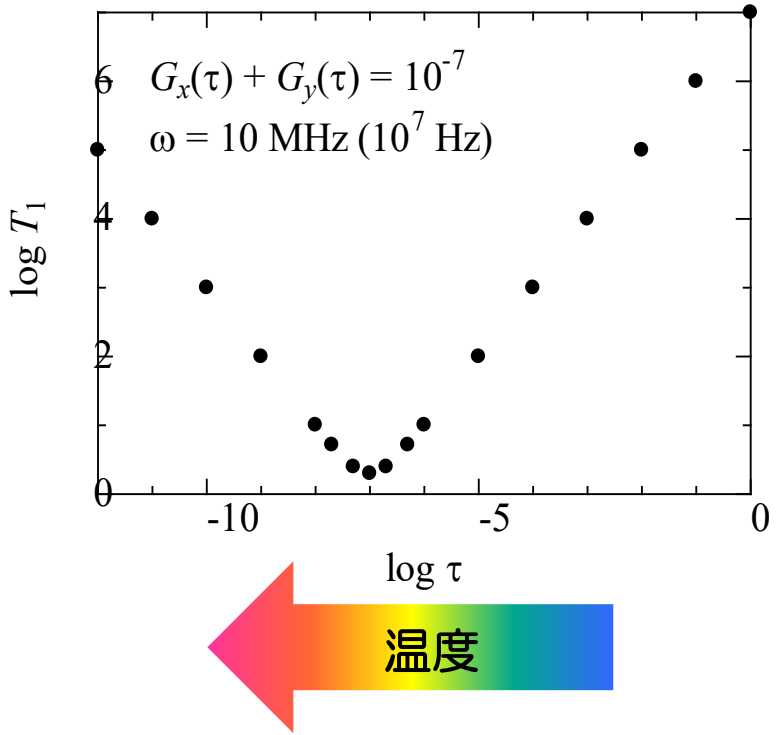
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

E_a : 活性化エネルギー
 R : 気体定数
 τ_0 : $T \rightarrow \infty$ のときの τ

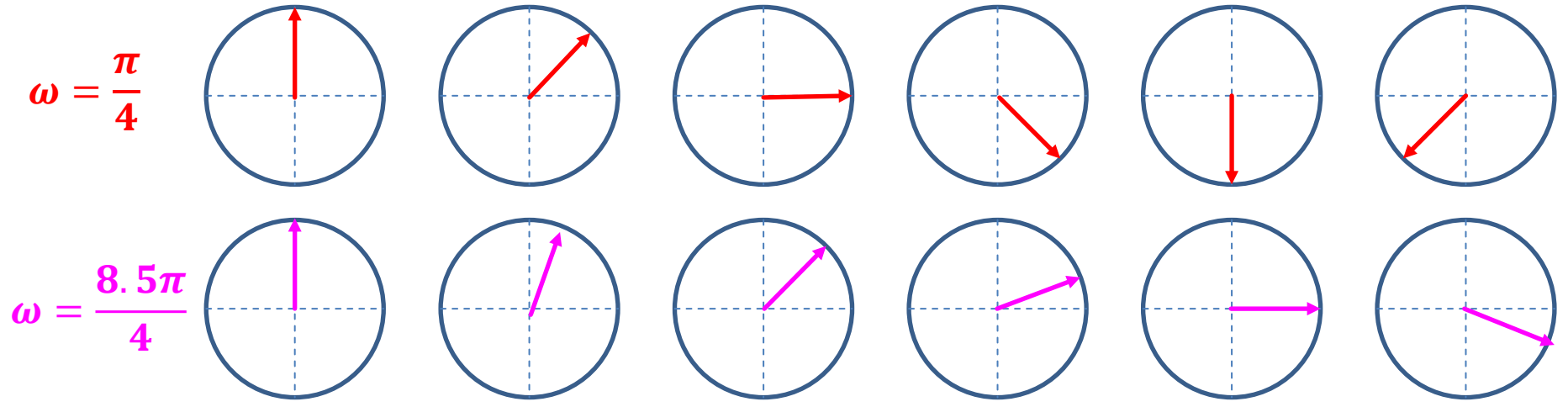


$$\log \tau \propto \frac{1}{T}$$

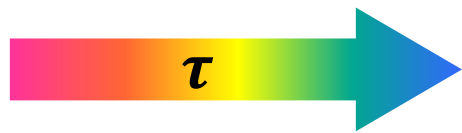
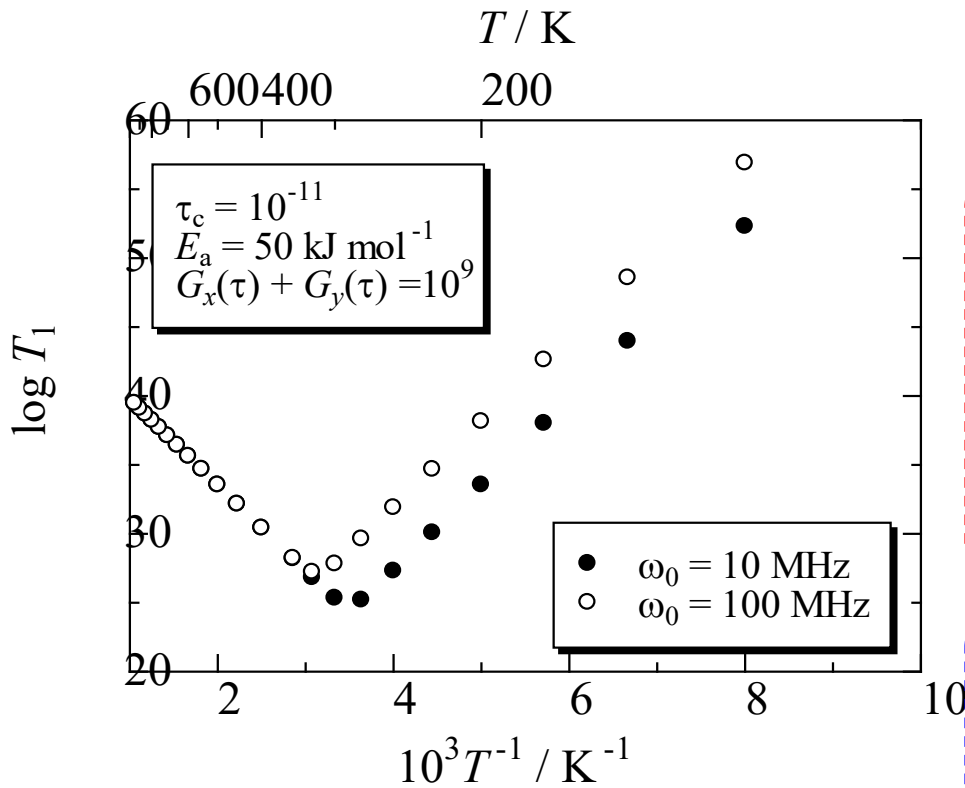




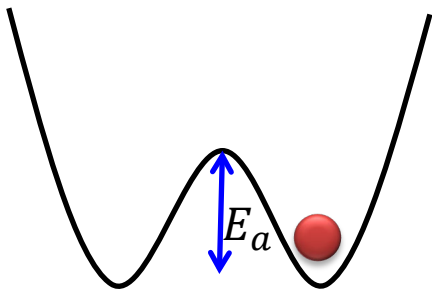
速い物は遅く見える



緩和時間 T_1 の温度変化



運動の速さ小



$$\frac{1}{T_1} = C \frac{\tau}{1 + (\omega_0 \tau)^2}$$

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

● $\omega_0 \tau \ll 1$ (高温) のとき

$$\frac{1}{T_1} = C \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

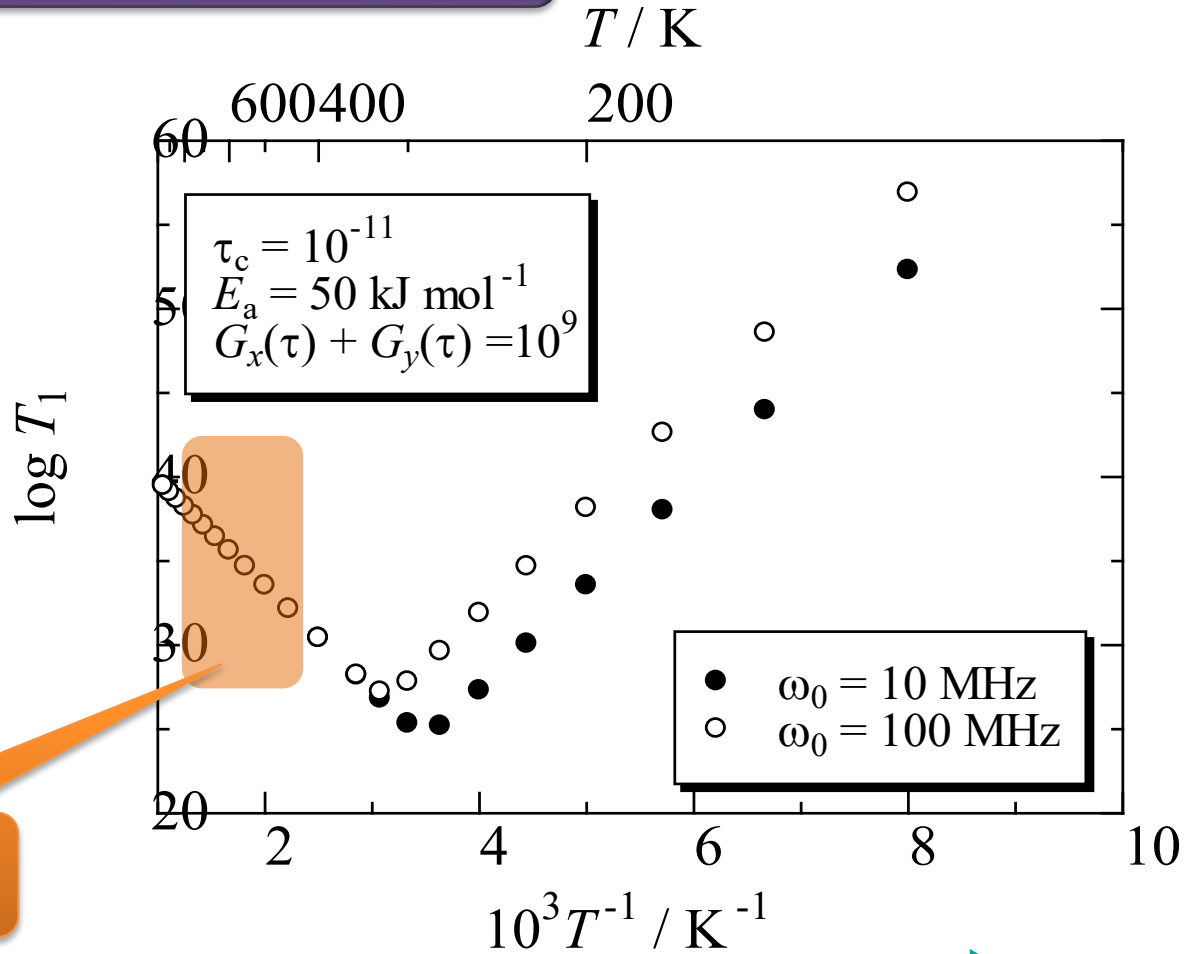
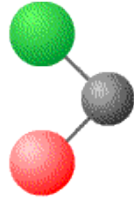
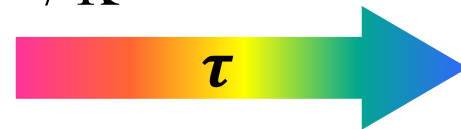
$$\ln T_1 = -\left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} - \ln C \tau_0$$

● $\omega_0 \tau \gg 1$ (低温) のとき

$$\frac{1}{T_1} = C \omega_0^{-2} \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln T_1 = \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} - \ln C \omega_0^{-2} \tau_0^{-1}$$

傾きから E_a が求まる

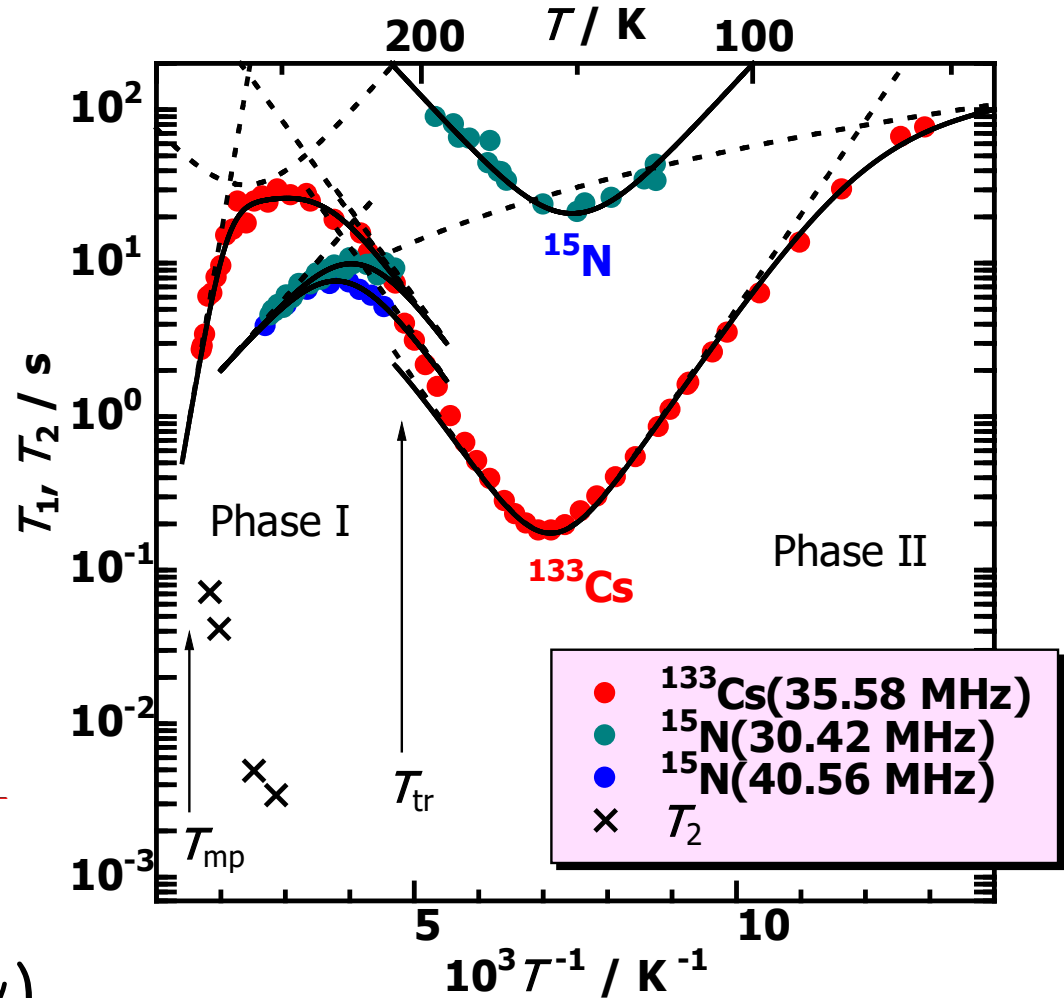
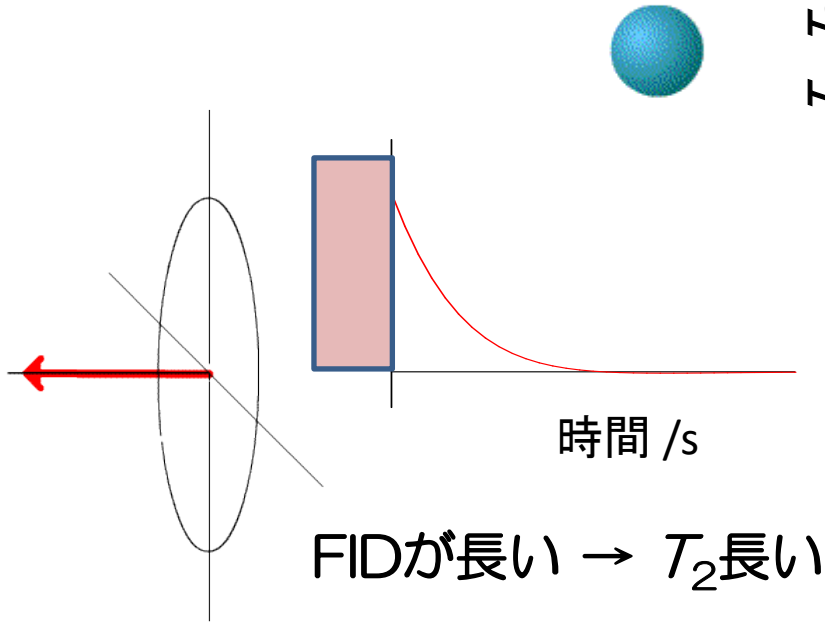
緩和時間 T_1 溶液の T_1 領域 T_1 が大きいほど運動の速さ大

運動の速さ小

緩和時間 T_2

$$T_2 = C' \langle r^3 \rangle$$

T_2 が大きいほど運動の速さ大



4 MRI 画像

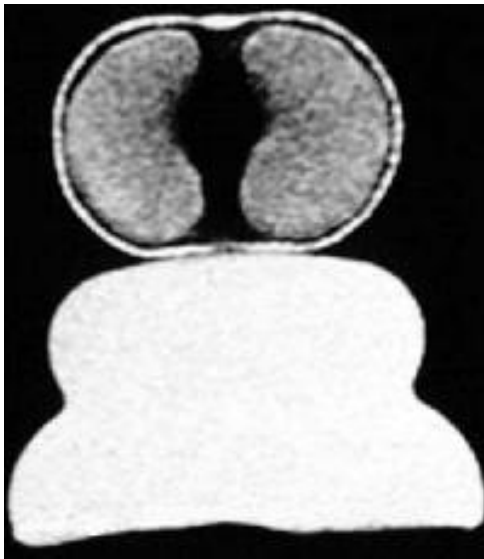
1. 磁石 磁石の性質 スピン
2. NMR① 磁場中の核スピン 電子の働き
3. MRI ① ラジオ波の性質
4. NMR ② 緩和
5. MRI ② 画像
6. NMR ③ スペクトル①
7. NQR 周波数
8. 核磁気共鳴法の応用



喜んでいる

MRI画像

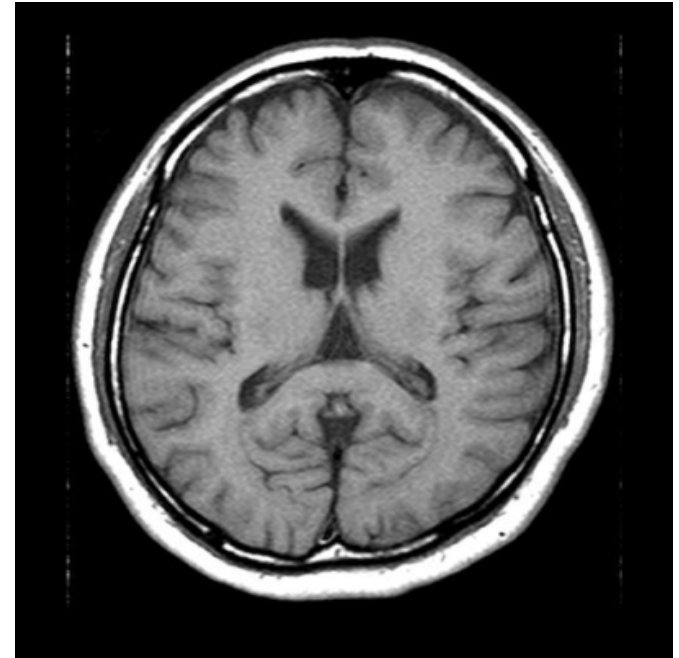
症状により、測定方法が異なる。
主な測定方法は、T1強調、T2強調、拡散強調など



鏡餅のT1強調画像

ミカンの水は自由水なので、運動しやすい
餅の水は動きが小さいので、白くなる

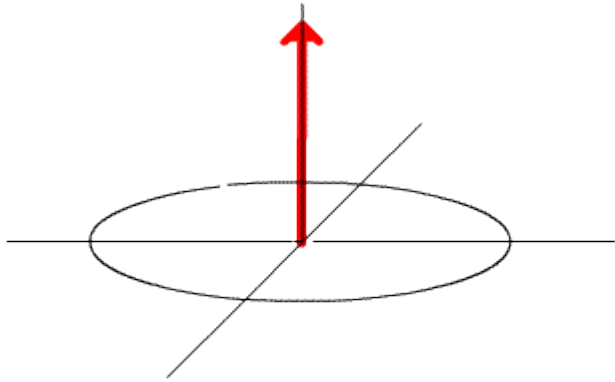
<http://web.sapmed.ac.jp/radiol/MRlexample.html>



私の脳のT1強調画像

T_1 の短い部位が強調

横緩和時間 T_2

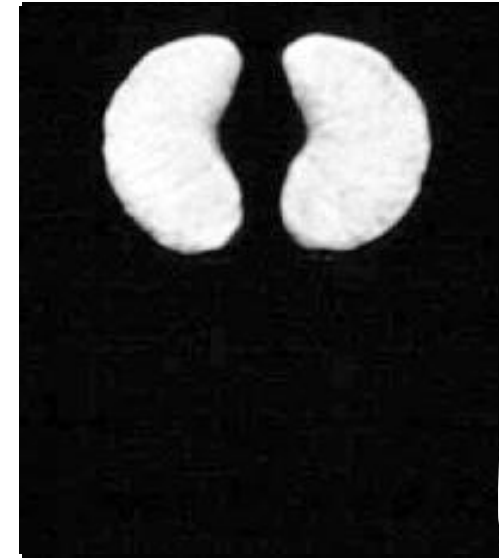


横緩和時間
スピンスピン緩和時間

$$T_2 = C' \langle r^3 \rangle$$

拡散など平均距離が大きくなる運動

↓
 T_2 大きくなる

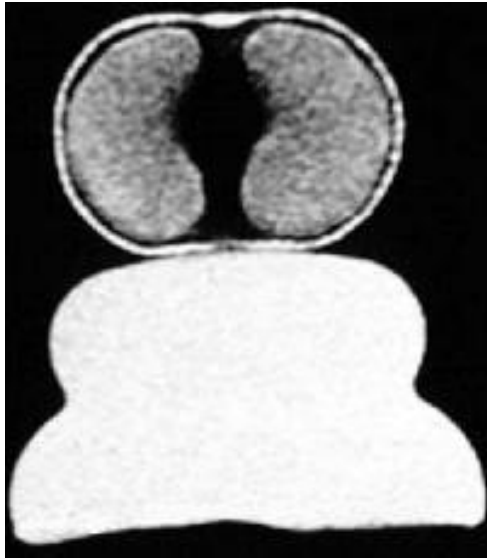


鏡餅のT2強調画像

ミカンの水は自由水なので、
拡散運動しやすい
 T_2 が大きいのので、白くなる

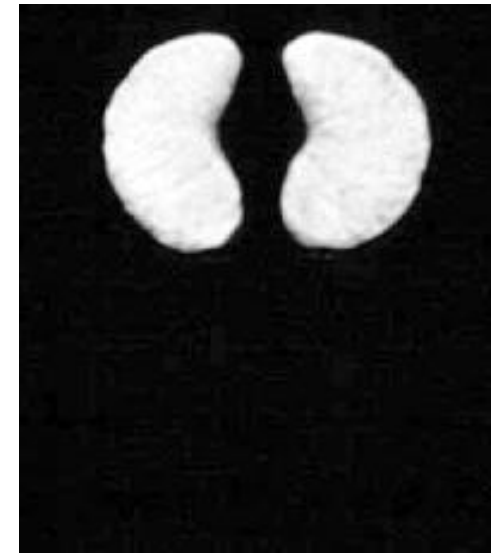
<http://web.sapmed.ac.jp/radiol/MRIexample.html>

T1強調とT2強調



鏡餅のT1強調画像

餅の水は動きが小さい → T_1 小さい
 T_1 が小さいので、白くなる

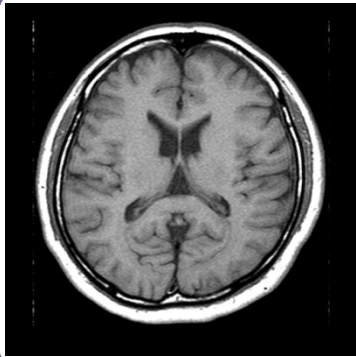


鏡餅のT2強調画像

ミカンの水は自由水なので、
拡散運動しやすい
 T_2 が大きいため、白くなる

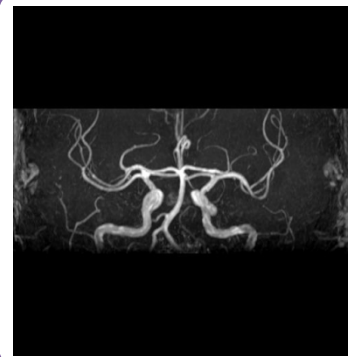
MRI画像

症状により、測定方法が異なる。
 主な測定方法は、T1強調、T2強調、拡散強調など

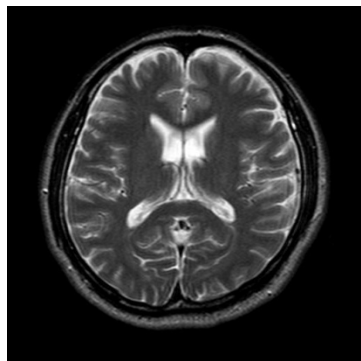


T1強調
 動きが少ない部位が
 白い

T_1 の短い部位が強調

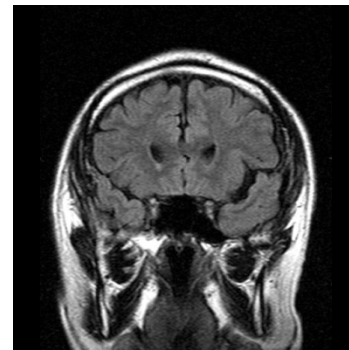


拡散強調
 血液など激しく動い
 ている部分が白



T2強調
 動きやすい部位が白。
 水など T_2 の長い部位
 を強調

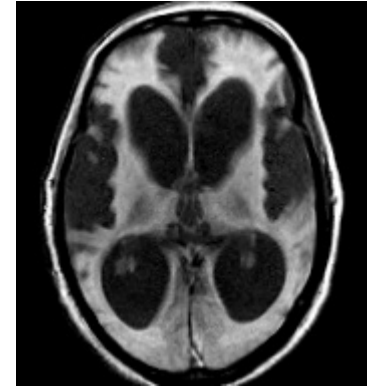
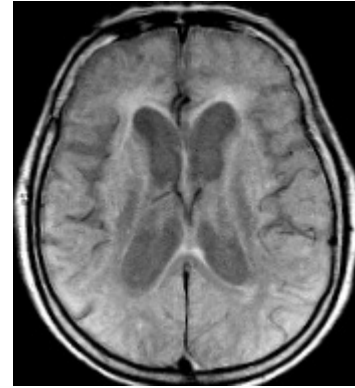
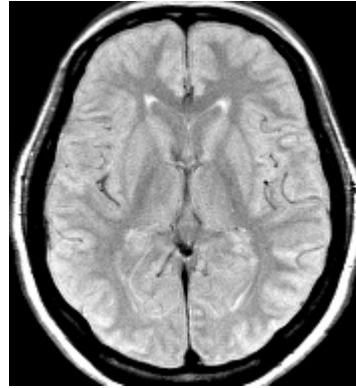
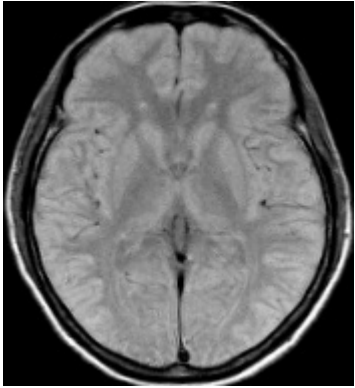
腫瘍など水っぽい組
 織を調べるのに適し
 ている



磁場勾配を縦方向
 にもかけているの
 で、縦のスライス
 も得られる

縦

MRI診断



アルツハイマー型痴呆症の進行により脳に空洞ができてくる様子
(MRI診断ネットより)



脳梗塞のT1強調画像、T2強調画像、拡散強調画像
(<http://www.ishikaibyoin.or.jp/kakuka/housha/mri/>)

MRIの最初の論文

Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance

P. C. Lauterbur, *Nature*, **242**, 190 (1973).

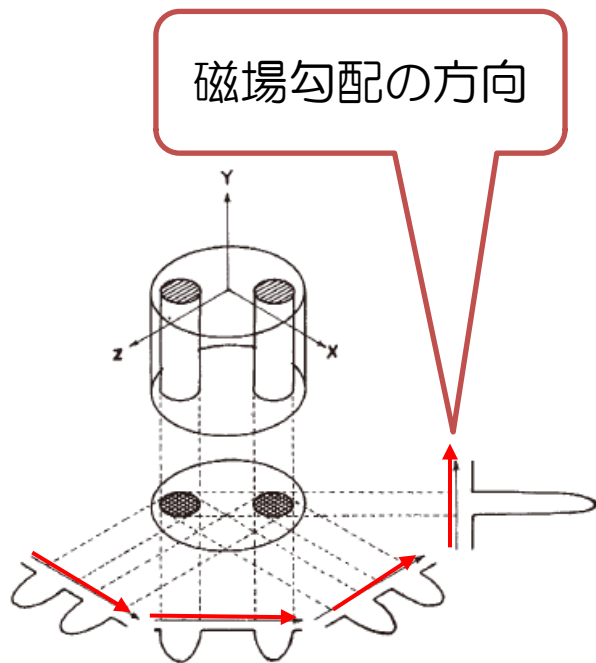
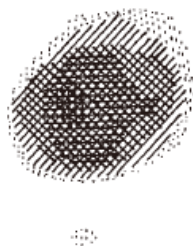


Fig. 1 Relationship between a three-dimensional object, its two-dimensional projection along the Y-axis, and four one-dimensional projections at 45° intervals in the XZ-plane. The arrows indicate the gradient directions.



Mn²⁺ (常磁性) を含む水



Fig. 2 Proton nuclear magnetic resonance zeugmatogram of the object described in the text, using four relative orientations of object and gradients as diagrammed in Fig. 1.

MRIの測定結果
Fig. 1の4方向から
求めた

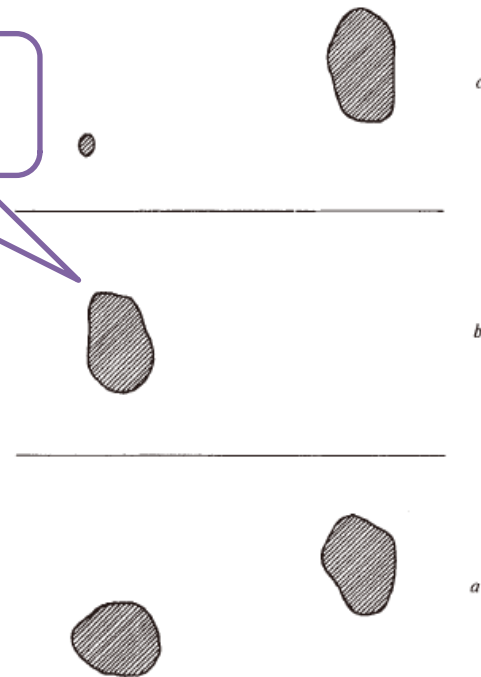


Fig. 3 Proton nuclear magnetic resonance zeugmatograms of an object containing regions with different relaxation times. a, Low power; b, high power; c, difference between a and b.

緩和時間(T_1)の差を
検出した結果

常磁性緩和 → 短い T_1

MRIのイメージ図
塗りつぶしたところに水
(1 mmのガラス管2本に水
4.2 mmのガラス管に入れる)

MRIのまとめ

MRIの原理

ラジオ波は、体を通過する → 体の中の磁気モーメントを変化できる
人体の約60%は水 → ^1H 核の信号を観測している
磁場勾配で、位置情報を得ている

MRI画像

T1強調・T2強調・拡散強調画像がある

T1強調画像は、動きが遅い部分を白く表示

T2強調画像は、拡散運動が大きい部分を白く表示

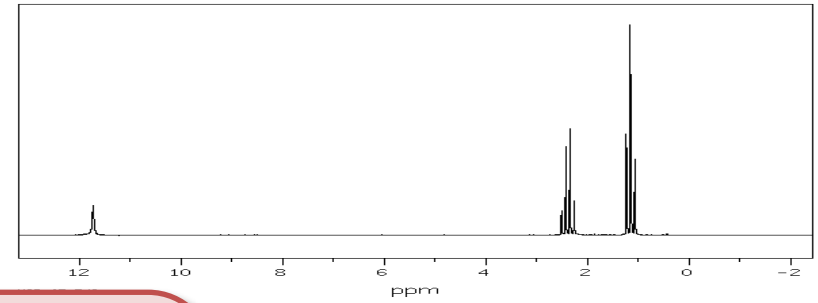
拡散強調画像は、血液など拡散が大きい部分を白く表示

MRIの問題点

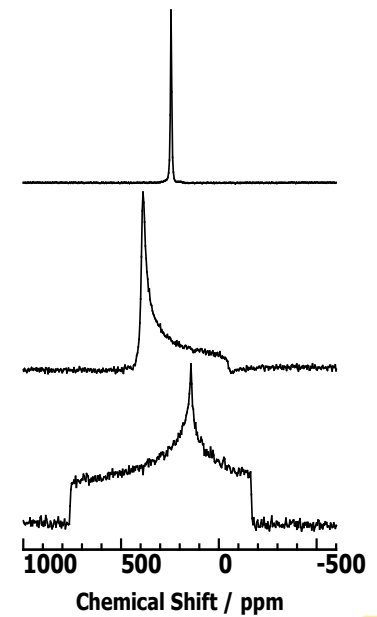
測定に時間がかかる・長時間動けない

磁性体があると正確な画像が得られない

NMRスペクトル①

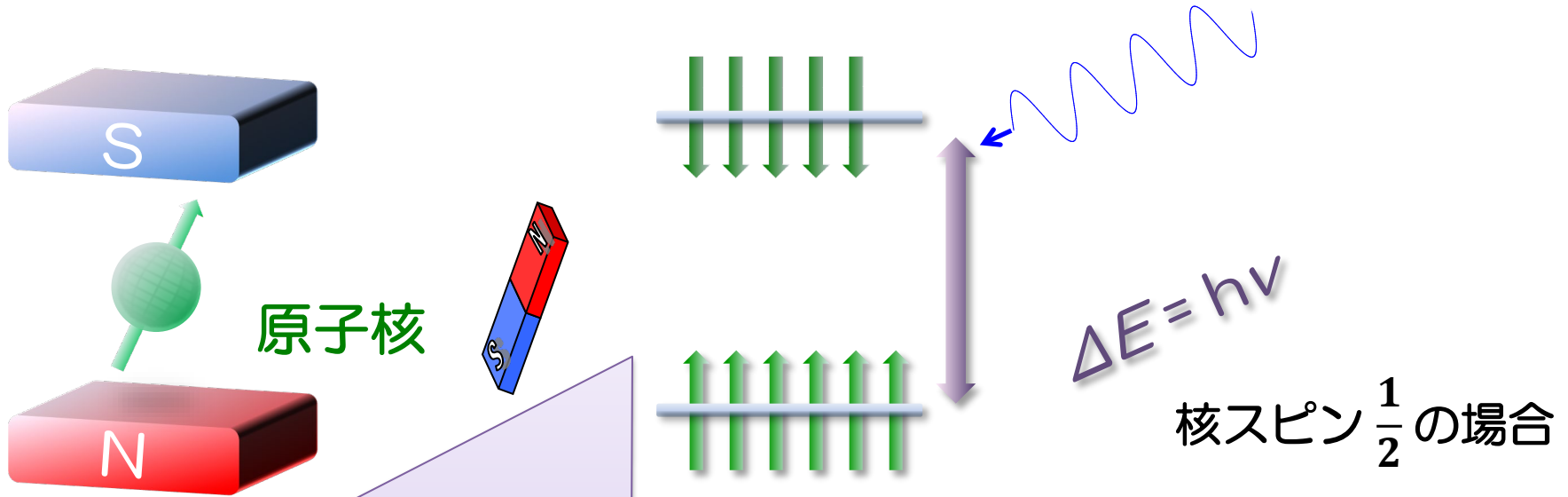


1. 磁石 磁石の性質 スピン
2. NMR① 磁場中の核スピン 電子の働き
3. MRI ① ラジオ波の性質
4. NMR ② 緩和
5. MRI ② 画像
6. NMR③ スペクトル①
7. NQR 周波数
8. 核磁気共鳴法の応用



勉強している

NMRの復習（ゼーマン相互作用）



エネルギー準位は磁場に比例

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -|\boldsymbol{\mu}||\boldsymbol{B}| \cos \theta$$

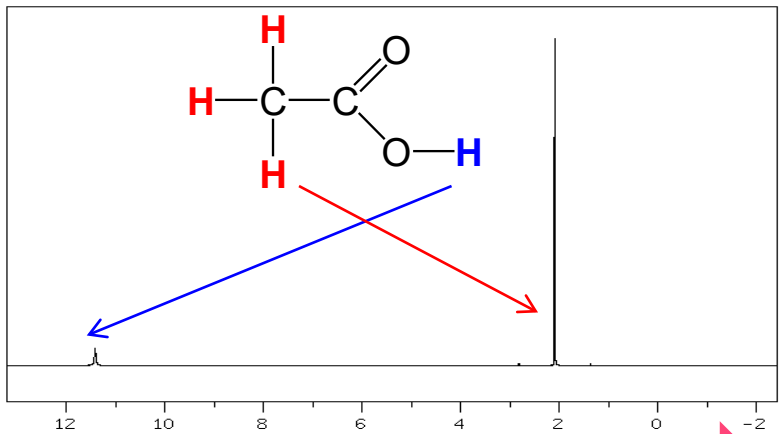
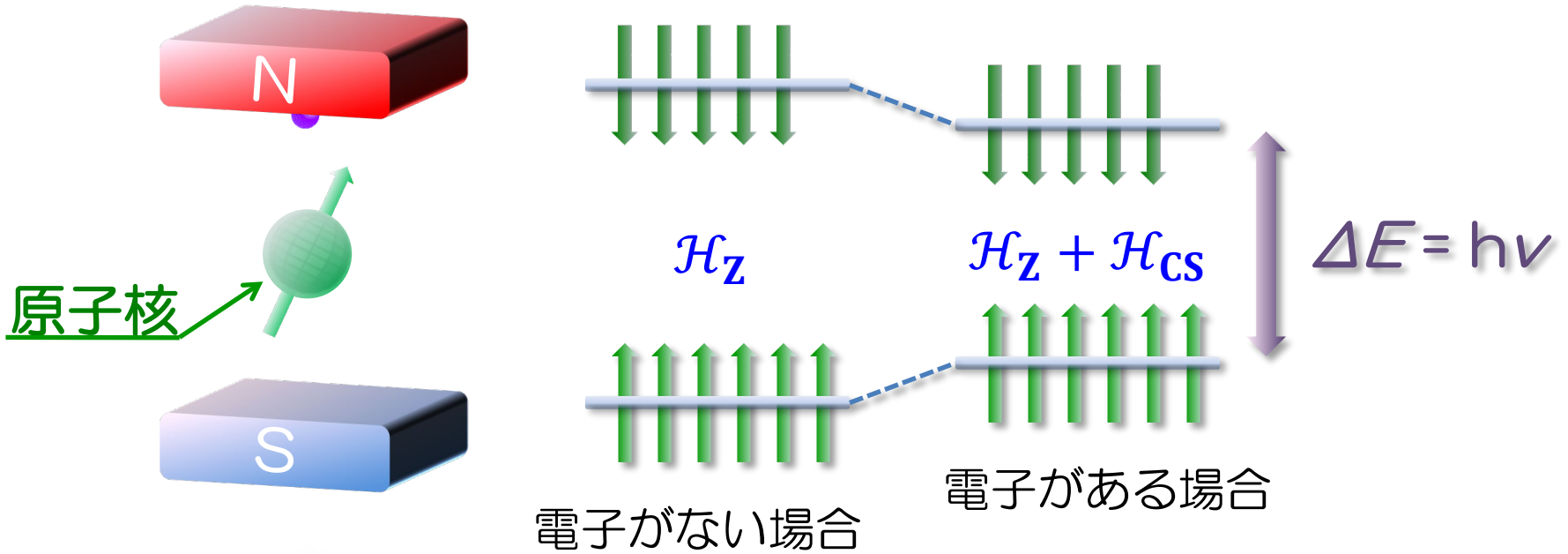
磁場方向を z 軸 $(0, 0, B_0)$ とすると、

$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \boldsymbol{I} = \gamma \hbar (I_x, I_y, I_z)$ なので、

$$I_z \Psi_{\pm \frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2} \Psi_{\pm \frac{1}{2}}$$

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B} = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad \rightarrow \quad \Delta E = -\gamma \hbar B_0 \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = \gamma \hbar B_0$$

NMRの復習（化学シフト）



電子は磁場を遮蔽する



電子密度に依存した
スペクトルが得られる



化学シフト H_{CS}

化学シフトのハミルトニアン

$|0\rangle$: 電子の波動関数 (基底状態)
 $|i\rangle$: 電子の波動関数 (励起状態)

$$\mathcal{H}_{CS} = \frac{e^2}{2m} \omega_0 \left[\left\langle 0 \left| \frac{x^2 + y^2}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_z - \left\langle 0 \left| \frac{zx}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_x - \left\langle 0 \left| \frac{zy}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_y \right] - \frac{e^2}{2m^2} \omega_0 \left[\sum_{\substack{i \neq 0 \\ j=x,y,z}} \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_j | i \rangle \langle i | \mathbf{L}_z | 0 \rangle}{|r^3| E_i - E_0} \mathbf{I}_j + \sum_{\substack{i \neq 0 \\ j=x,y,z}} \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_z | i \rangle \langle i | \mathbf{L}_j | 0 \rangle}{|r^3| E_i - E_0} \mathbf{I}_j \right]$$

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega}_0 \quad (\boldsymbol{\omega}_0 = \gamma \mathbf{B}_0)$$

\mathbf{L}_j : 電子の角運動量演算子
 \mathbf{I}_j : 核スピン演算子

上式より、遮蔽テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ は2つの項の和

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{\text{dia}} + \boldsymbol{\sigma}_{\text{para}}$$

第1項: 電子の空間分布で決まる項

反磁性(diamagnetic)項

$\boldsymbol{\sigma}_{\text{dia}}$

$$\mathcal{H}_Z = -\gamma \hbar B_0 \mathbf{I}_Z$$

第2項: 電子の角運動量で決まる項

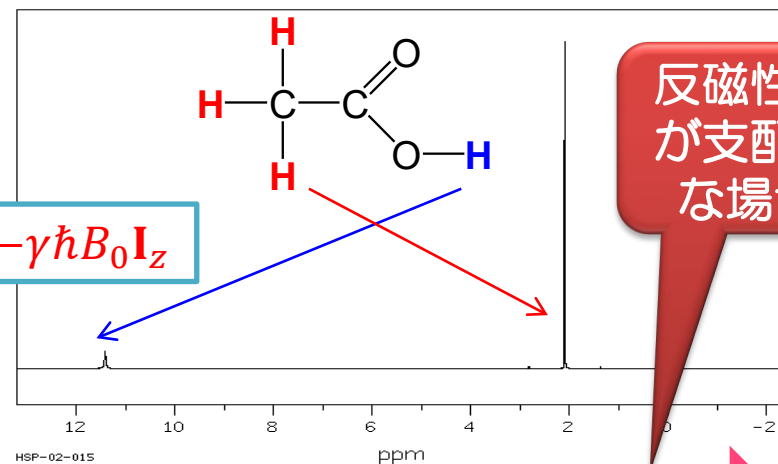
常磁性(paramagnetic)項

$\boldsymbol{\sigma}_{\text{para}}$

反磁性項と常磁性項は符号が異なる!

常磁性項は、基底状態と励起状態のエネルギー差が寄与

→ 重原子ほど常磁性項が効いてくる

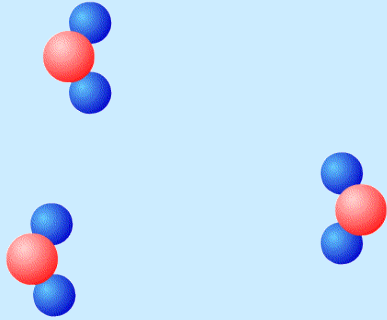


反磁性項が支配的な場合

電子密度



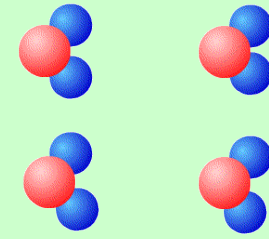
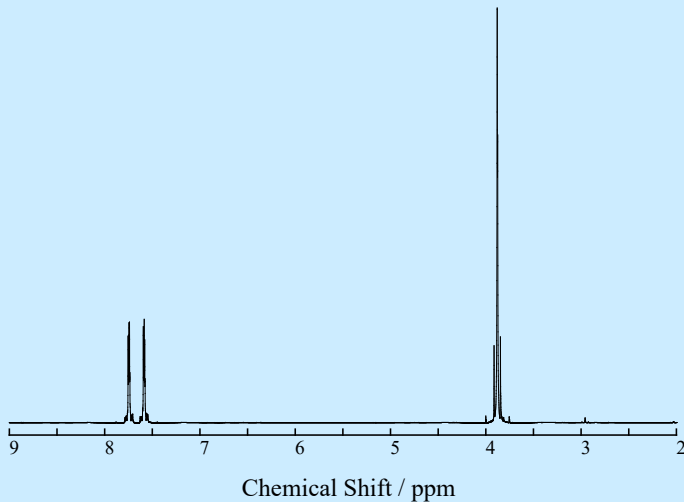
溶液と固体NMR



溶液

分子が回転・並進運動

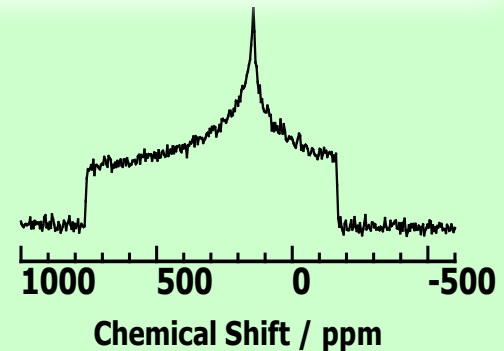
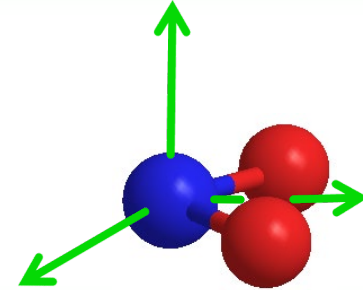
分子内・分子間相互作用が平均化



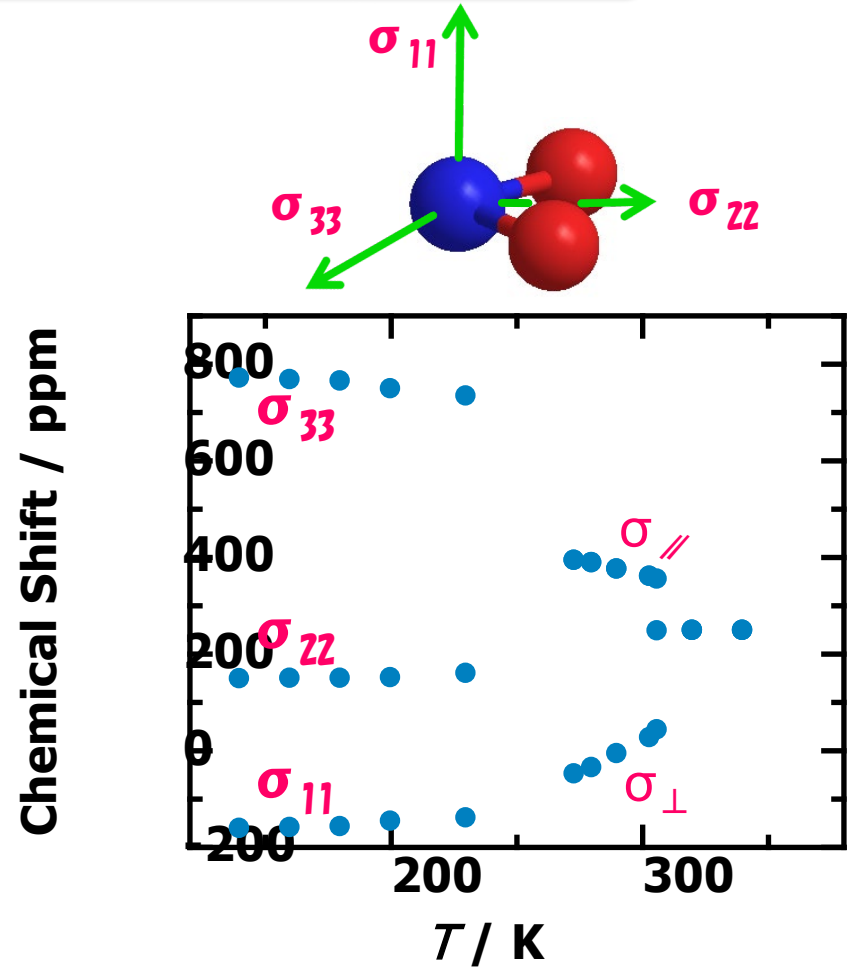
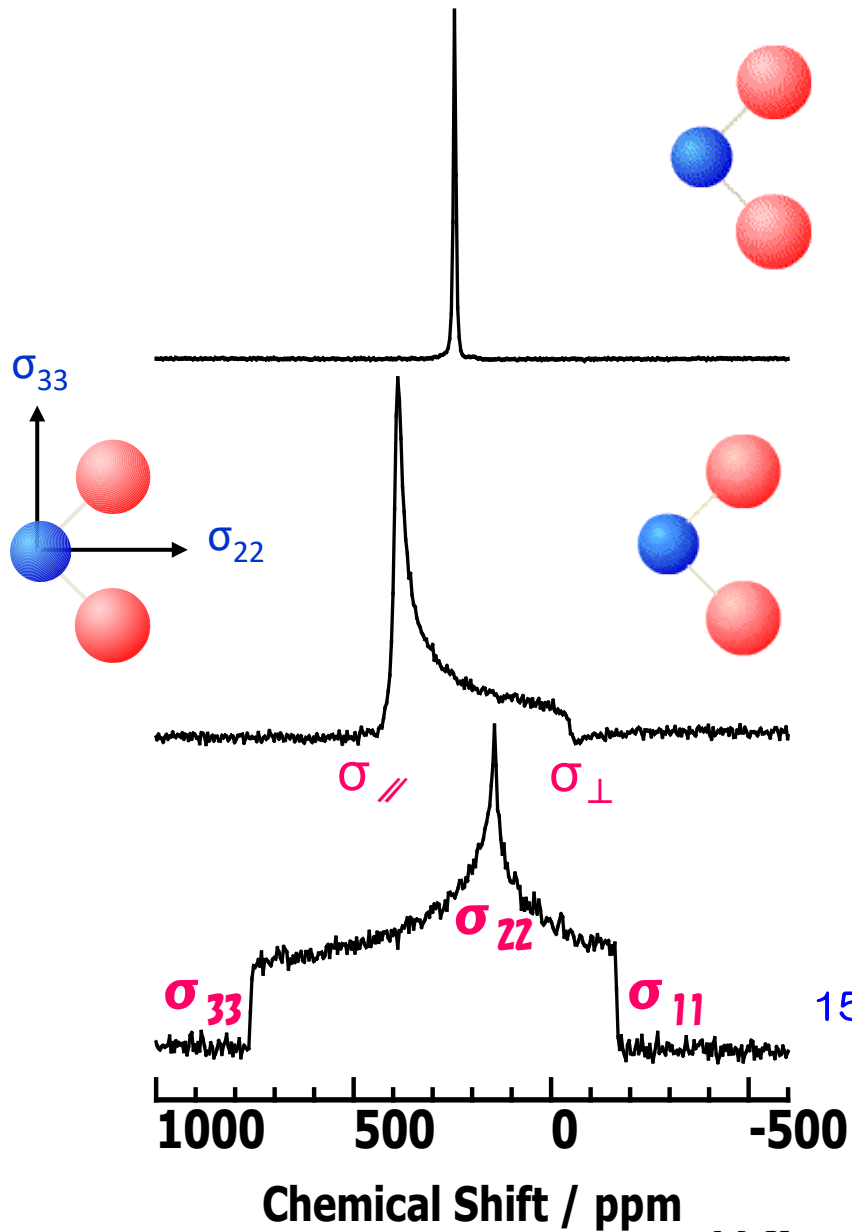
固体

分子回転などが制限

分子内・分子間相互作用



NMRスペクトルと分子運動



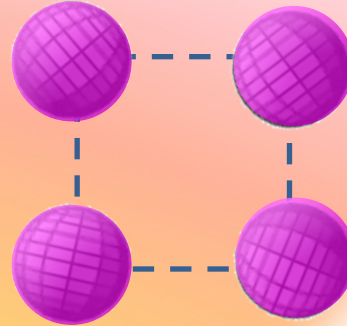
^{15}N ($I = 1/2$) NMR Spectra of K^{15}NO_2

— 中間相 —

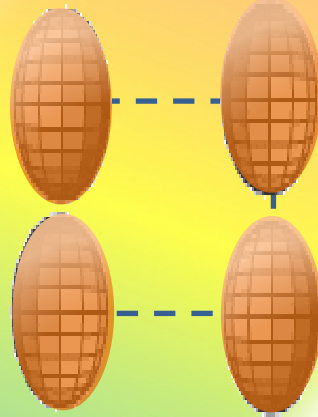
Mesophase

Plastic Crystal

分子配向：3次元融解
分子の重心位置：結晶

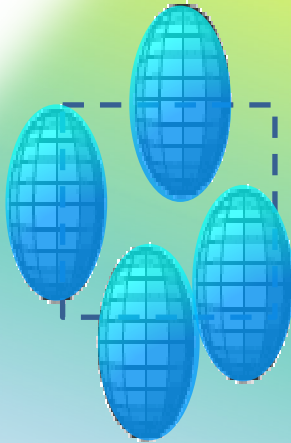


Solid



Rotator Crystal

分子配向：2次元融解
分子の重心位置：結晶



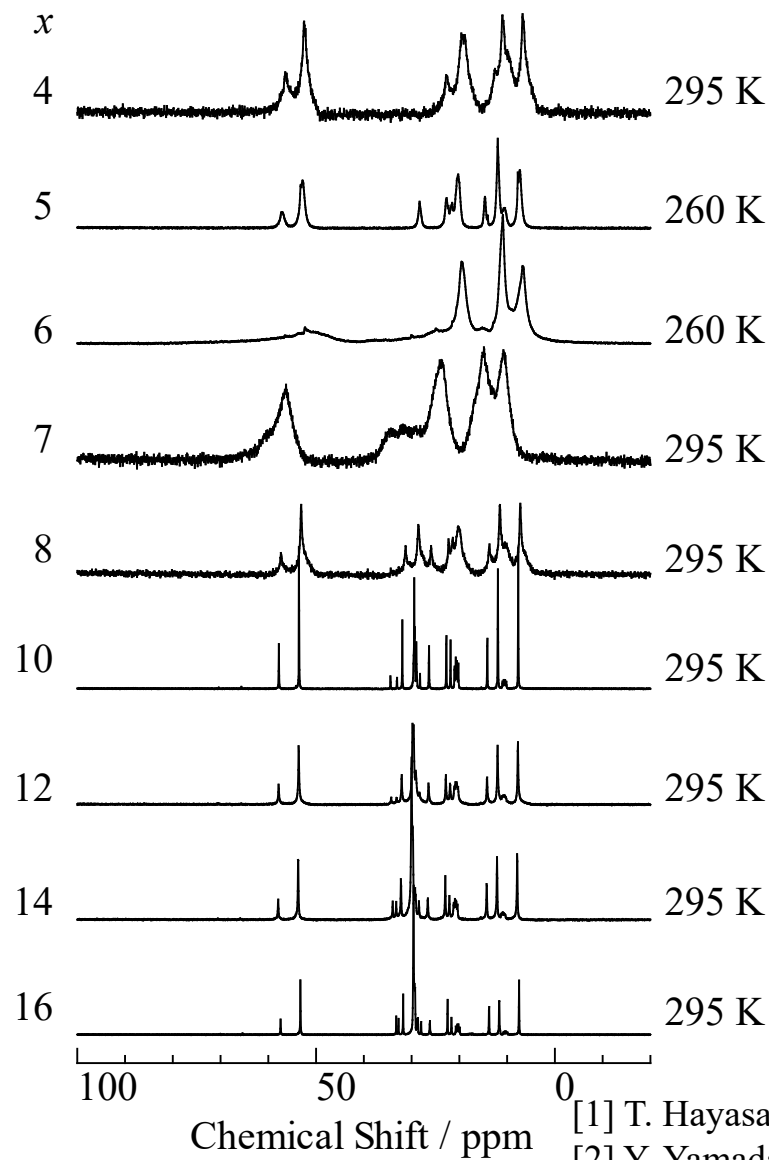
Liquid Crystal

分子配向：結晶的
分子の重心位置：融解

Isotropic
Liquid

液晶のNMRスペクトル

^{13}C NMR Spectra of $\text{C}_x\text{H}_{(2x+1)}\text{NEt}_3\text{BEt}_3\text{Me}$



1 ^[1]	Plastic Crystal
2 ^[1]	Plastic Crystal
3 ^[1]	Plastic Crystal
4 ^[2]	Plastic Crystal
5 ^[2]	Plastic Crystal
6 ^[2]	Rotator Crystal
7 ^[2]	Rotator Crystal
8 ^[2]	Liquid Crystal (SmB)
10 ^[2]	Liquid Crystal (SmA)
12 ^[2]	Liquid Crystal (N)
14 ^[2]	Liquid Crystal (N)
16 ^[2]	Liquid Crystal (N)

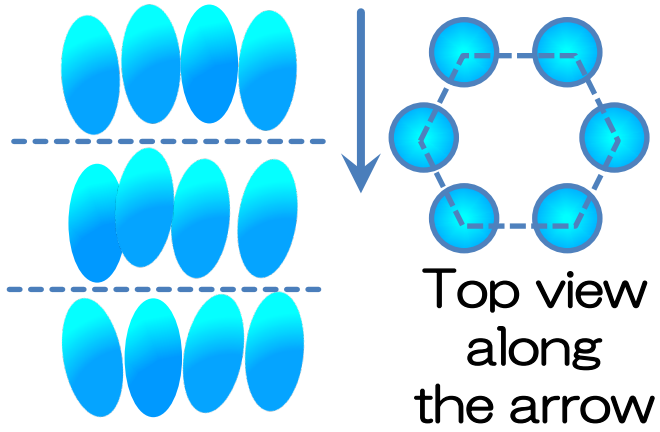
[1] T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 993 (2013).

[2] Y. Yamada, E. Kashimoto, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **92**, 1289 (2019).

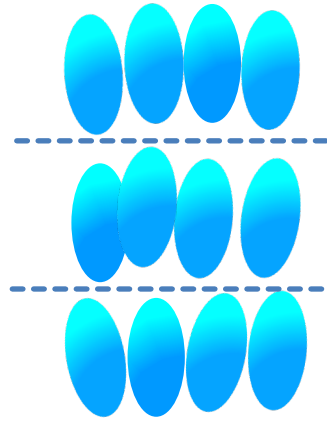
$C_xH_{(2x+1)}NEt_3BEt_3Me$ のPOM測定結果

POM : Polarization Microscope

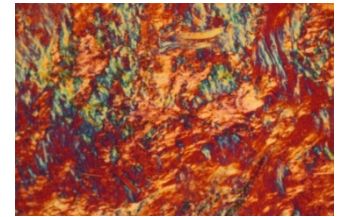
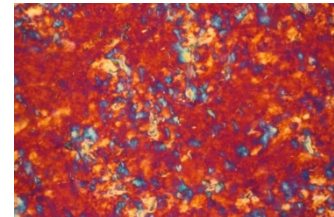
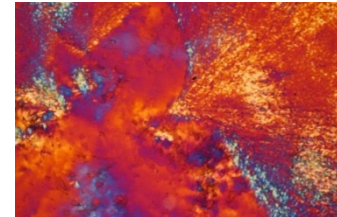
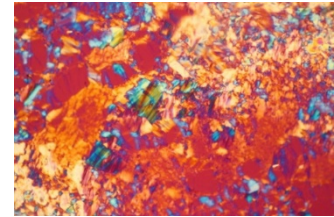
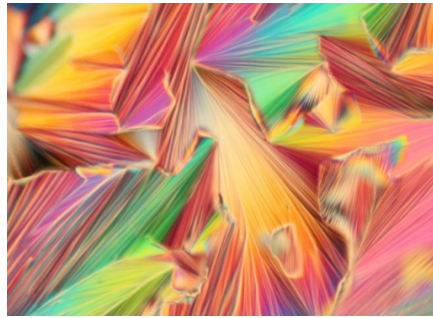
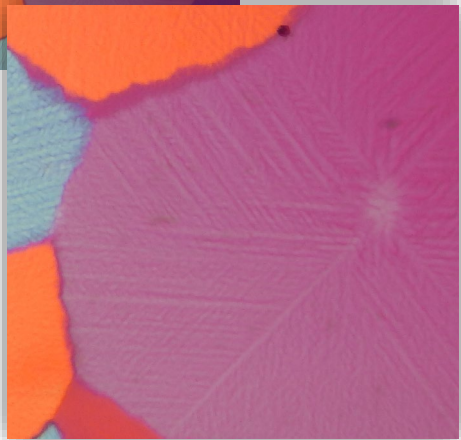
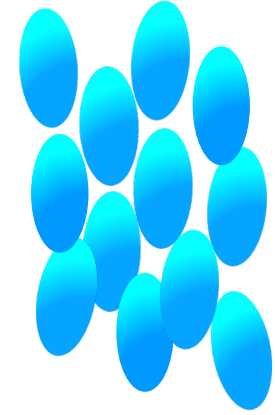
Smectic B (SmB)



Smectic A (SmA)



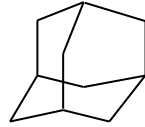
Nematic (N)



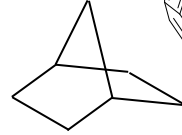
柔粘性結晶 (Plastic Crystal) の分類

柔粘性結晶 Plastic Crystal (柔らかい結晶)

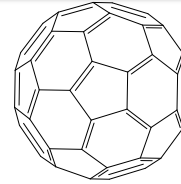
• 柔粘性分子結晶



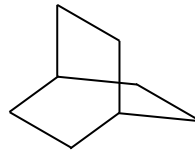
208~543 K



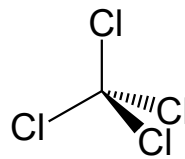
131~360 K



• 球状の分子に多い



164~447 K

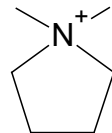


226~250 K

• 室温で柔粘性結晶相を持つものが多い

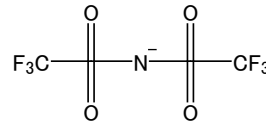
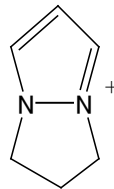
• 柔粘性イオン結晶

イオン伝導体材料として期待

S=C=N⁻

355~395 K

• 棒状や平面状のイオンを含む場合が多い

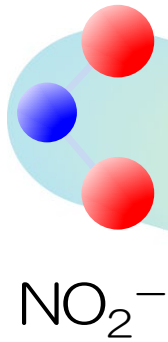


325~348 K

• 室温では柔粘性結晶相を持たないものが多い

柔粘性結晶の熱的性質

Solid



柔粘性結晶
融解のエントロピー変化 $< 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ *

Plastic
Phase

Isotropic
Liquid

エントロピー変化** $\Delta S_{\text{tr}} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

		固相間の相転移	融解
柔 粘 性 結 晶	LiNO_2	-	36.2
	NaNO_2	5.3	29.6
	KNO_2	23.6	14.0
	RbNO_2	35.9	16.0
	CsNO_2	17.3	17.8
	CCl_4	20.2	10.0

$$\Delta S_{\text{tr}} = R \ln \frac{f_{\text{HP}}}{f_{\text{LP}}}$$

f_{HP} : 高温相の自由度
 f_{LP} : 低温相の自由度

柔粘性結晶の特徴

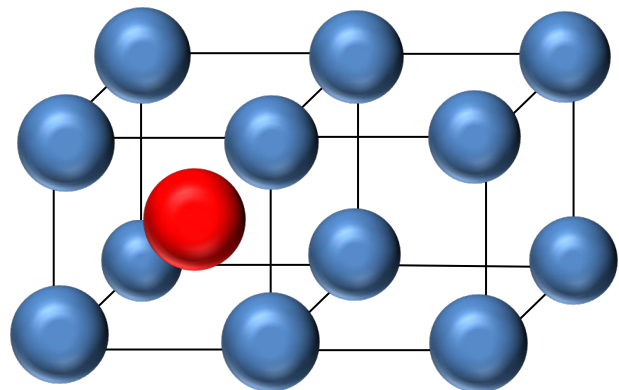
- 融解の ΔS_{mp} が小さい
- 固相間 ΔS_{tr} が大きい

$$(R \ln 9 = 18.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

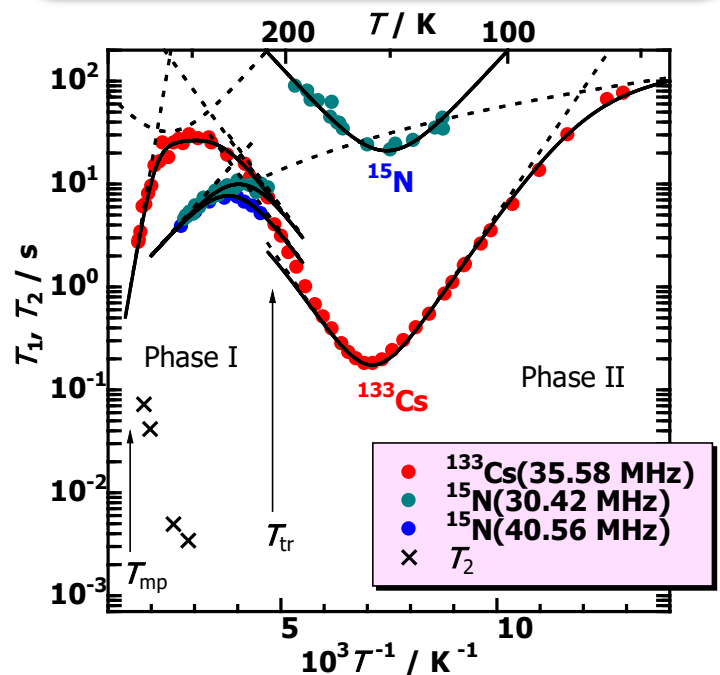
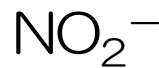
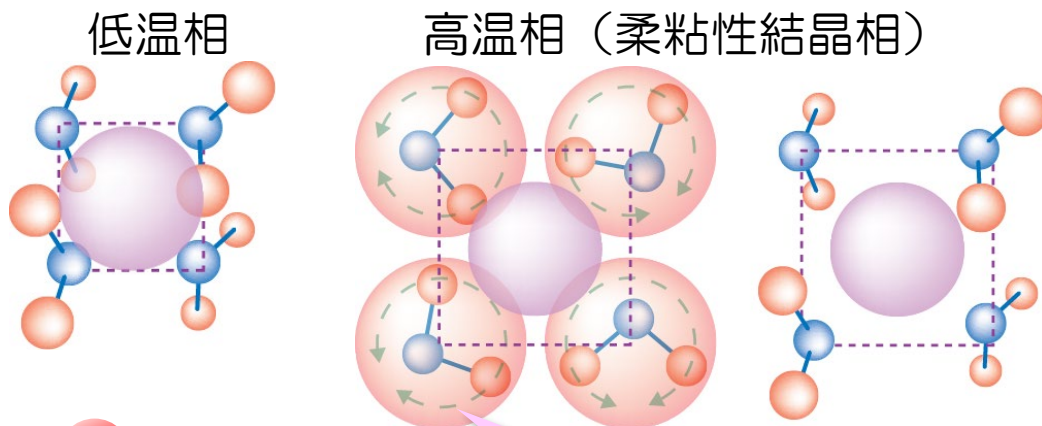
* Timmermans, J. *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1 (1961).

** K. Moriya, T. Matsuo, and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **132**, 133(1988).

柔粘性イオン結晶MNO₂のイオンジャンプモデル

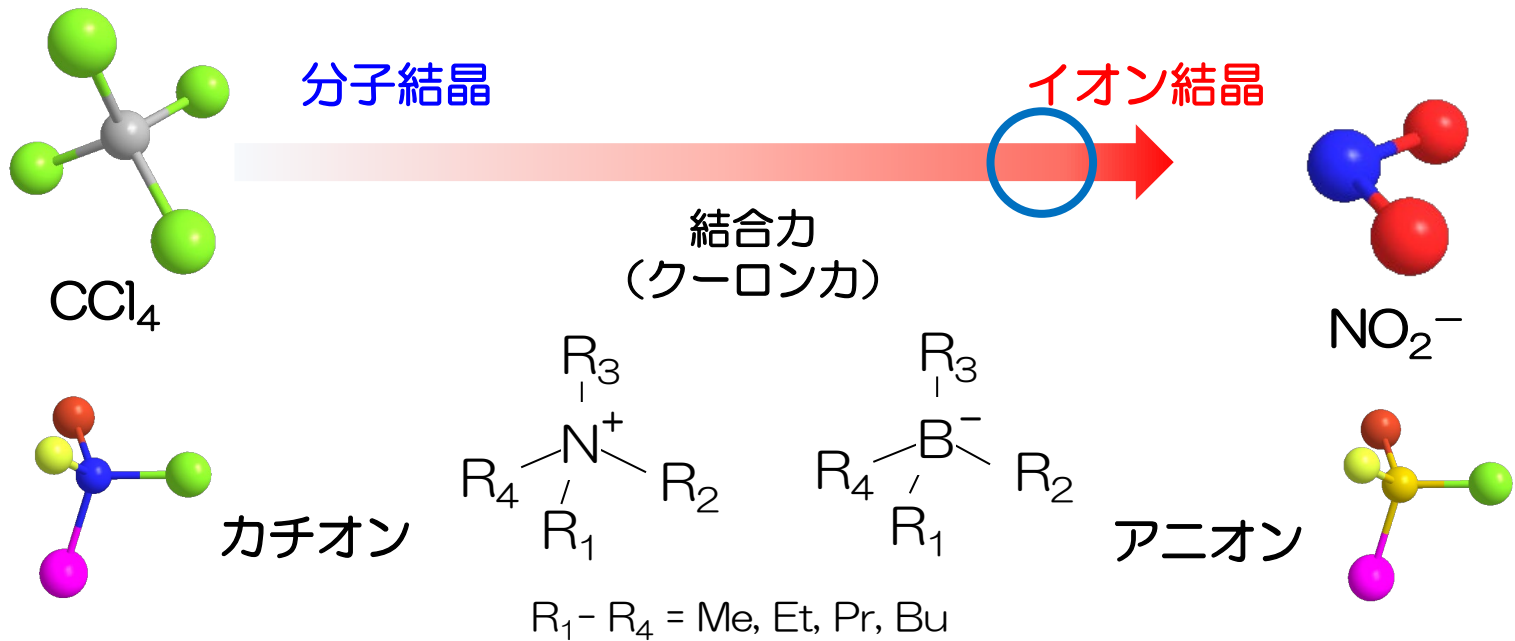


柔粘性分子結晶の拡散モデル



新しい柔粘性イオン結晶のアイデア

	分子・イオンの形状	柔粘性結晶相の温度領域
柔粘性分子結晶	球状	室温を含む温度領域
柔粘性イオン結晶	棒状・平面状	室温よりも高い温度領域



新しい粘性イオン結晶

- 球状イオン
- 結合力 \div 分子結晶

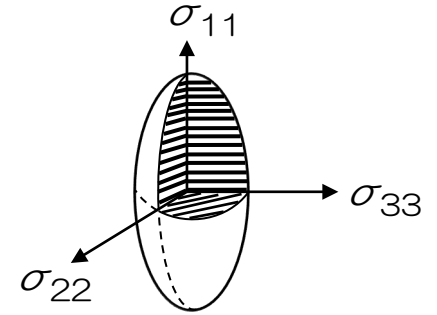
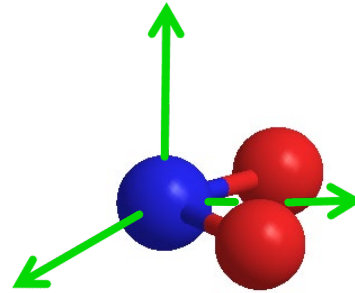


室温を含む温度領域に
柔粘性結晶相を持つ可能性

NR_(4-n)R_nBEt₄の¹³C NMR測定結果

ケミカルシフトの異方性

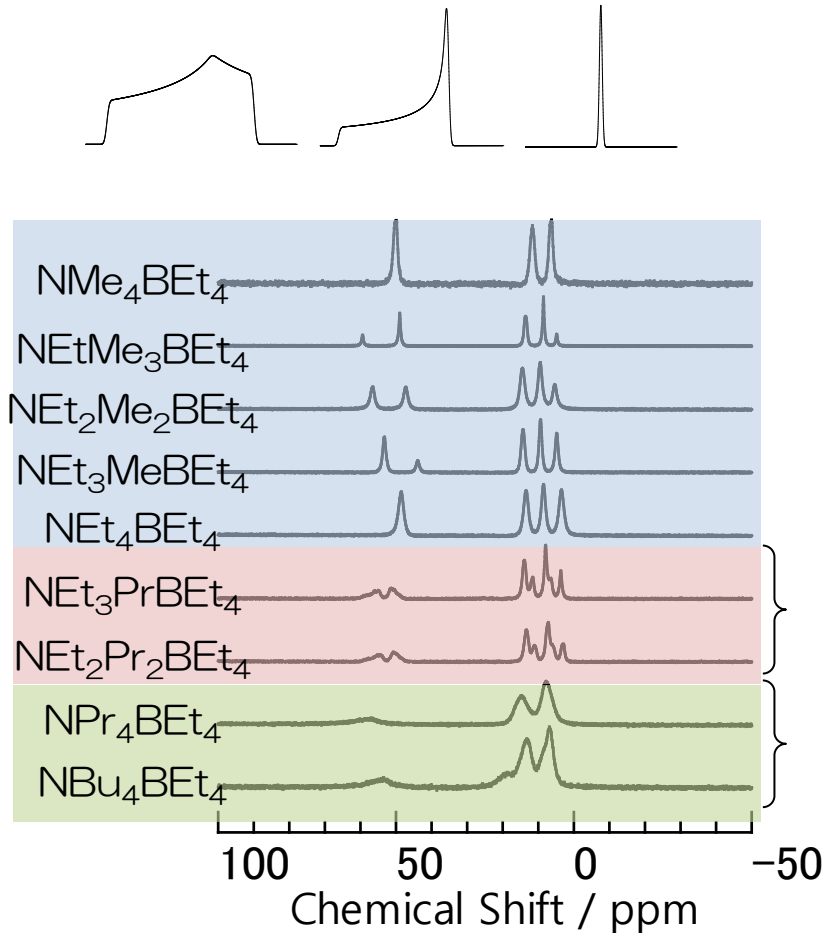
電子密度の分布に依存して σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} の主値を持ったピークが得られる



ケミカルシフトの異方性の計算値と実測値 (ppm)

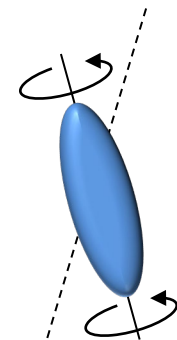
関数: B3LYP / 6-311+G**

		実測値	計算値	
			運動なし	一軸回転
NEt ₃ PrBEt ₄	Et炭素	6.6	89.2	65.5
	Pr炭素	8.2	98.0	71.9
NEt ₂ Pr ₂ BEt ₄	Et炭素	7.2	90.0	66.3
	Pr炭素	8.2	97.7	71.3



アニオン
→ 等方回転運動

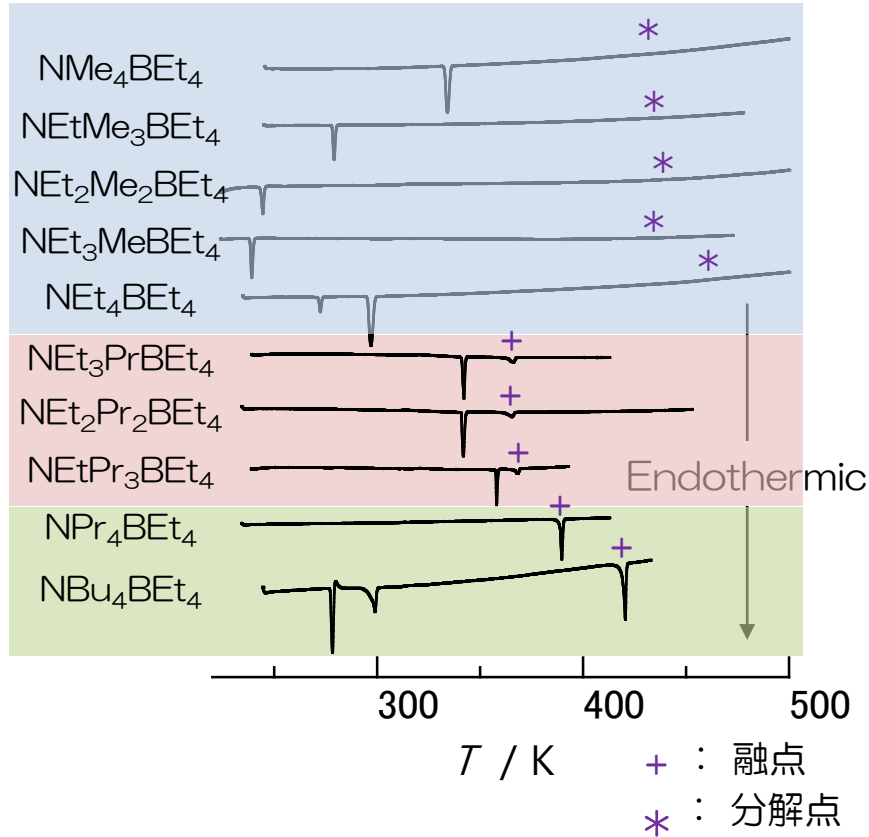
カチオン・アニオン
→ イオン全体の運動なし



NR_(4-n)R_nBEt₄のDSC測定結果^[1]

相転移によるエントロピー変化 (J mol⁻¹ K⁻¹)

誤差 ±1



	第二転移	第一転移	融解
NMe ₄ BEt ₄		40 (333 K)	Dec.
NEtMe ₃ BEt ₄		28 (278 K)	Dec.
NEt ₂ Me ₂ BEt ₄		14 (242 K)	Dec.
NEt ₃ MeBEt ₄		56 (238 K)	Dec.
NEt ₄ BEt ₄	11 (271 K)	62 (295 K)	Dec.
NEt ₃ PrBEt ₄		26 (341 K)	6 (363 K)
NEt ₂ Pr ₂ BEt ₄		30 (341 K)	7 (361 K)
NEtPr ₃ BEt ₄		19 (358 K)	6 (366 K)
NPr ₄ BEt ₄			33 (388 K)
NBu ₄ BEt ₄	28 (277 K)	29 (297 K)	28 (418 K)

Dec. : 分解

柔粘性結晶
融解のエントロピー変化 < 20 J mol⁻¹ K⁻¹ [2]

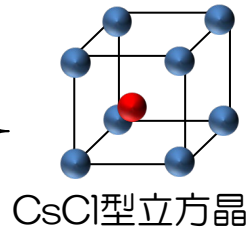
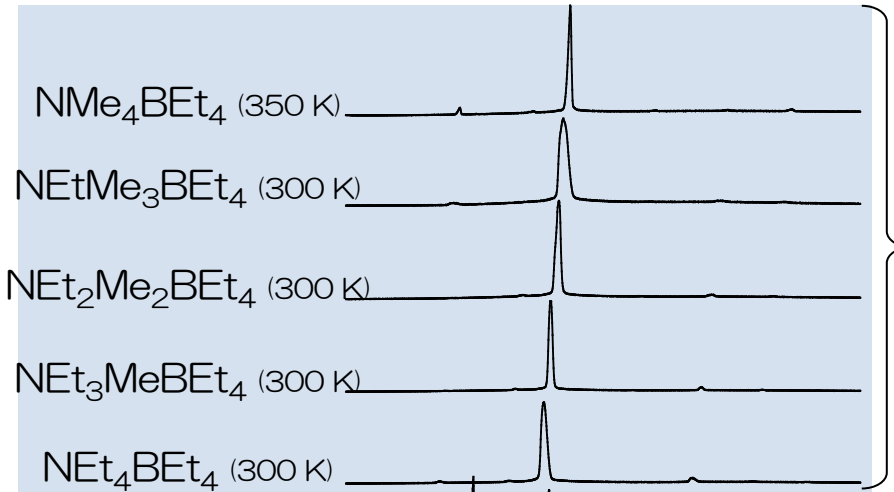
[1] S. Hirakawa and H. Honda, *Z. Naturforsch.* **70**, 521-528 (2015).

[2] Timmermans, *J. J. Phys. Chem. Solids.* **18**, 1 (1961).

NR_(4-n)R_nBEt₄のXRD測定結果

誤差 ±3 pm

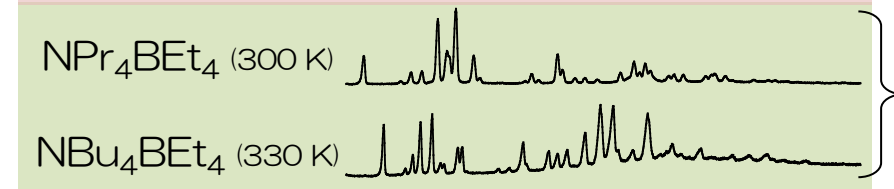
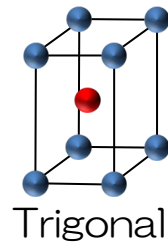
	格子定数 (a) / pm
NMe ₄ BEt ₄	736
NEtMe ₃ BEt ₄	749
NEt ₂ Me ₂ BEt ₄	766
NEt ₃ MeBEt ₄	779
NEt ₄ BEt ₄	792



イオンの配向がディスオーダー

誤差 ±8 pm

	a / pm	c / pm
NEt ₃ PrBEt ₄	912	1541
NEt ₂ Pr ₂ BEt ₄	918	1551
NEtPr ₃ BEt ₄	936	1580

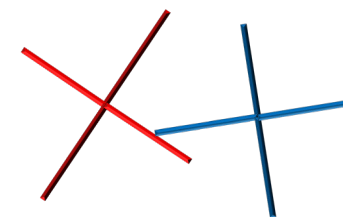


NPr₄BEt₄, NBu₄BEt₄
 $(\Delta S_{mp} > 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$

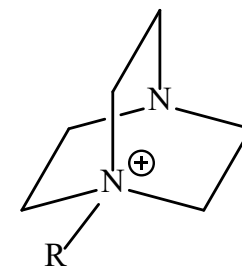
→ 対称性が悪い結晶構造

2θ / °

	BEt ₃ Me	BEt ₄	BBu ₄
NMe ₄	○[1]	○[2]	× [3]
NEtMe ₃	○[1]	○[2]	× [3]
NEtMe ₂ Pr	○[5]	△[6]	-
NEtMe ₂ Bu	△[5]	△[6]	-
NEt ₂ Me ₂	○[1]	○[2]	× [3]
NEt ₂ MePr	○[5]	△[6]	-
NEt ₂ MeBu	△[5]	△[6]	-
NEt ₃ Me	○[1]	○[2]	× [3]
NEt ₄	○[1]	○[2]	× [3]
NEt ₃ Pr	○[1]	△[2]	○[4]
NEt ₂ Pr ₂	○[1]	△[2]	○[4]
NEtPr ₃	○[1]	-	× [4]
NPr ₄	× [1]	× [2]	× [4]



炭素鎖の引掛かり



N-R DABCO

1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo
[2,2,2]octane

1 T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 993 (2013).

2 S. Hirakawa, T. Hayasaki, and H. Honda, *Z. Naturforsch. A.*, **70**, 521 (2015).

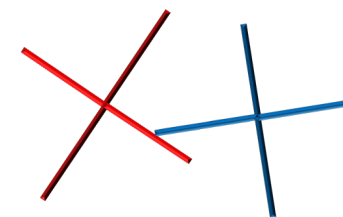
3 T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Am. Chem.Sci. J.*, **4**, 745 (2014).

4 T. Hayasaki, S. Hirakawa, and H. Honda, *Z. Naturforsch. A.*, **69a**, 433 (2014).

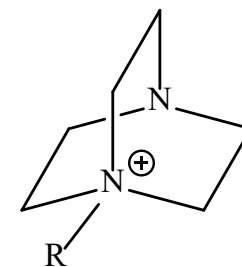
5 Y. Kotani and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 768 (2019).

6 K. Nagai and H. Honda, *Z. Naturforsch. A. in Press* (2021).

	BEt ₃ Me	BEt ₄	BBu ₄
[N-Me DABCO]	○ ^[7]	○ ^[7]	-
[N-Et DABCO]	○ ^[7]	○ ^[7]	-
[N-Pr DABCO]			
[N-Bu DABCO]			
[N-Me ₂ DABCO]	△ [?] [8]	△ [?] [9]	
[N-Et ₂ DABCO]	△ [?] [8]	△ [?] [9]	
[N-Pr ₂ DABCO]		△ [?] [9]	
[N-Bu ₂ DABCO]		△ [?] [9]	
NMe ₃ (i-Pr)	○ ^[10]	○ ^[10]	
NEtMe ₂ (i-Pr)	○ ^[10]	○ ^[10]	
NEt ₂ Me(i-Pr)	○ ^[10]	○ ^[10]	
...			



炭素鎖の引掛かり



N-R DABCO

1-alkyl-4-aza-1-azoniabicyclo
[2,2,2]octane

7 S. Hirakawa, Y. Kotani, T. Hayasaki, and H. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 1735 (2015).

8 S. Hirakawa Master Thesis, YCU (2016).

9 T. Seki Graduation Thesis, YCU (2019), Master Thesis, YCU (2021).

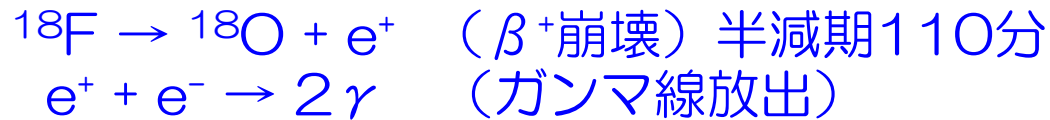
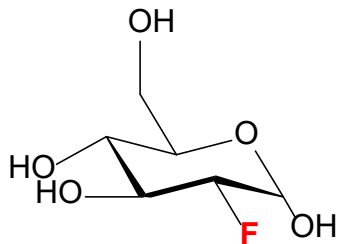
10. K. Nagai Master Thesis, YCU (2021).

PET (Positron Emission Tomography)

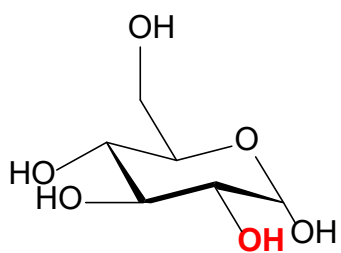
PET (陽電子断層撮影法) は癌検診に用いられている
CT (Computed Tomography) と併用する

CT : 臓器の形から癌を診断 (変形など)

癌細胞 : 正常細胞の3~8倍ブドウ糖を摂取
↓
 ^{18}F -FDG (Fluorodeoxyglucose) を投与

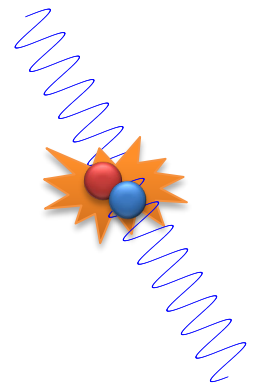


^{18}F FDG



Glucose

γ 線を観測
→ 癌細胞を検出



検査の流れ

癌細胞：正常細胞の3~8倍ブドウ糖を摂取

食事制限
24時間前から飲酒禁止
6時間前から飲食禁止

妊婦・乳幼児に
接触しない

24時間後
試薬体外へ

血糖値が高いと
正確な測定ができない



静脈注射で ^{18}F -FDG投与

半減期110分

撮影

CT：数分
PET：20分

1時間安静
歩行・スマホ・読書禁止
水を500 mL飲む

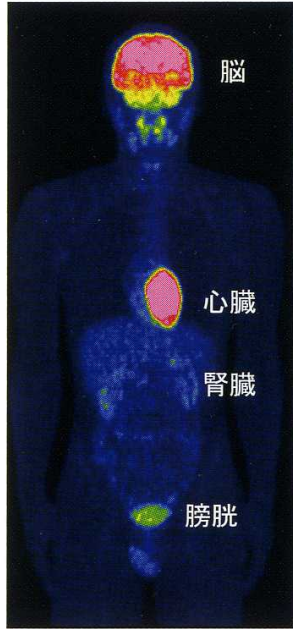
トイレに行く

膀胱に試薬が
溜まるので

試薬が活動部位に集中
するので

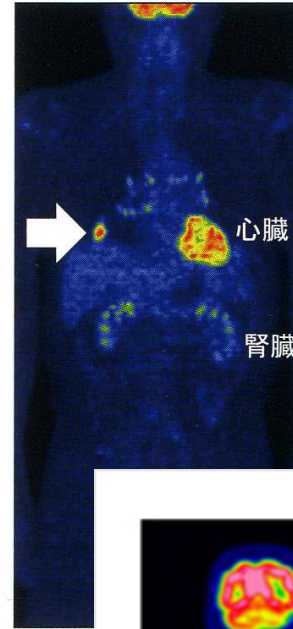
PET検査による画像例

正常例

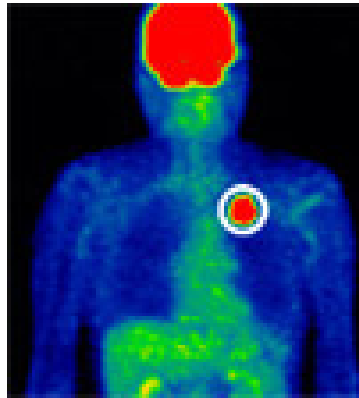


正常な場合は、このような画像になります。
脳と心臓が赤く染まっている理由は、2つの臓器が絶え間なく活動していて、検査薬に含まれるブドウ糖を多く消費するためです。
また、腎臓や膀胱は検査薬がたまりやすいため、集積がみられます。

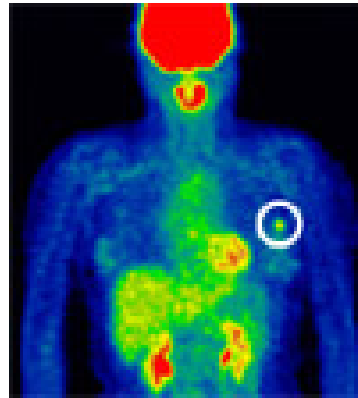
肺がん



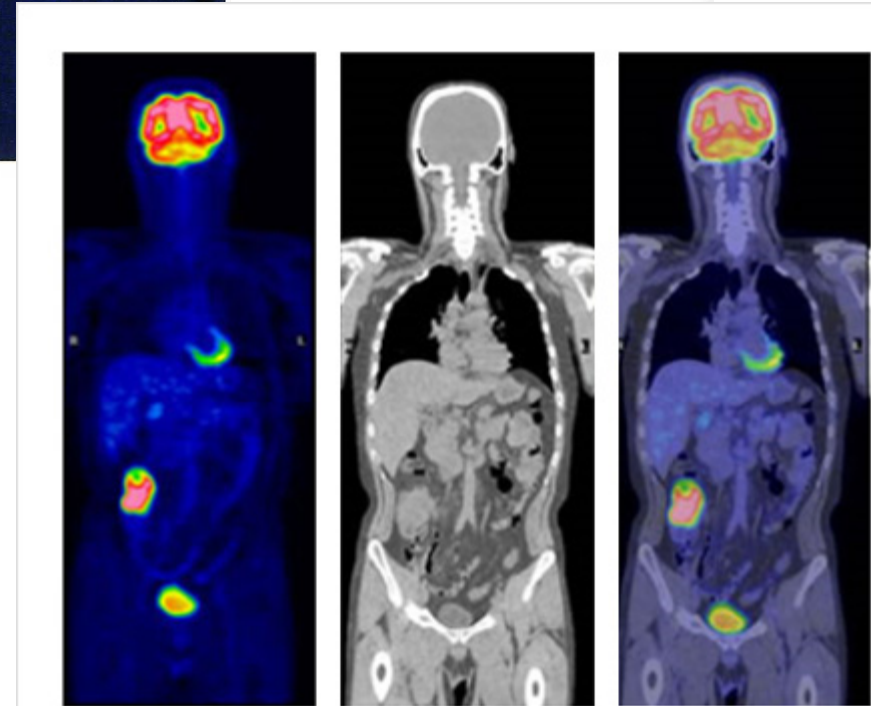
白い矢印の先にある赤い点が、右肺にできたがん細胞の存在を示しています。



肺癌



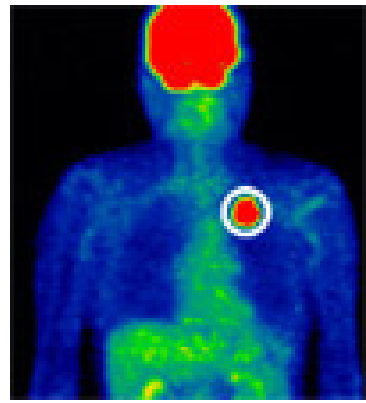
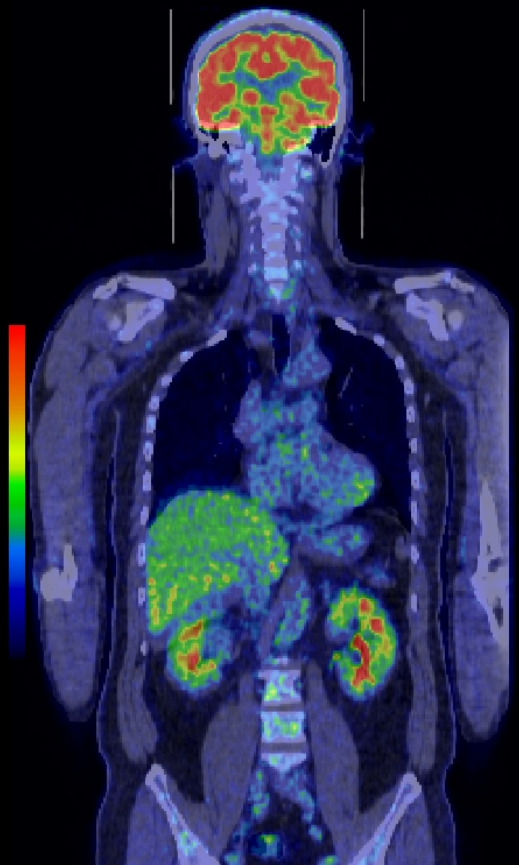
乳癌



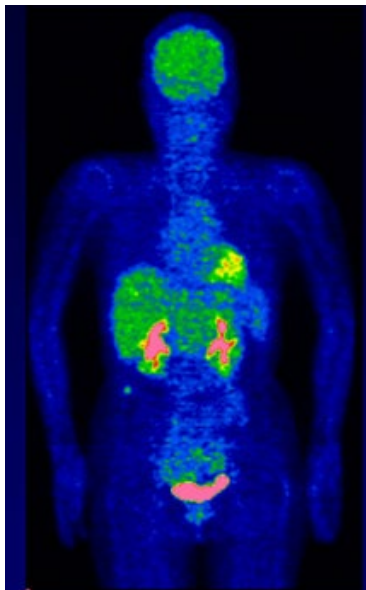
PET画像

CT画像

PET-CT画像



肺癌



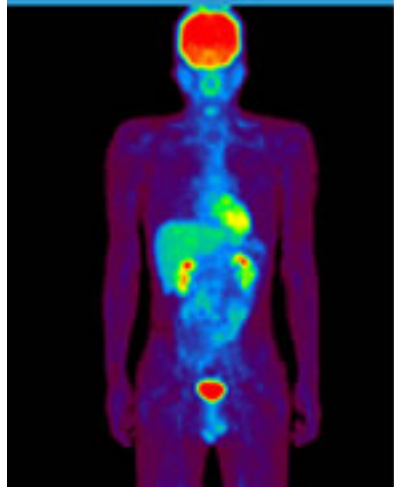
大腸癌

<http://jifukai.jp/old-contents/pet/gazou.html>

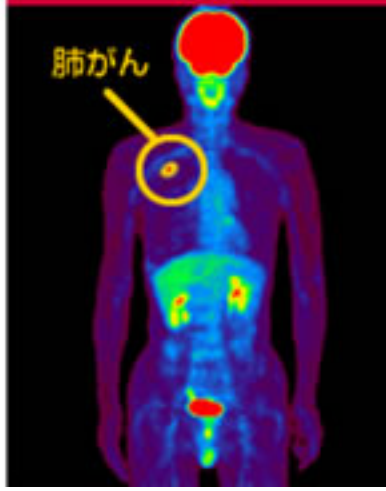
本多のPET-CT画像 (2018年8月撮影)

PETで分からない癌
前立腺・腎臓・膀胱の癌
(^{18}F -FDGが集まりにくい)

異常所見なし
PET画像



異常所見あり
PET画像



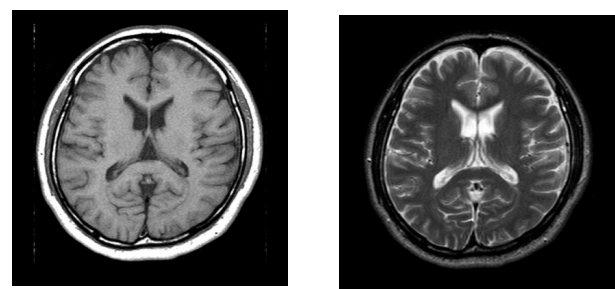
http://www.saitama-cc.or.jp/pet/pet_ct

本多のCT画像 (2018年)



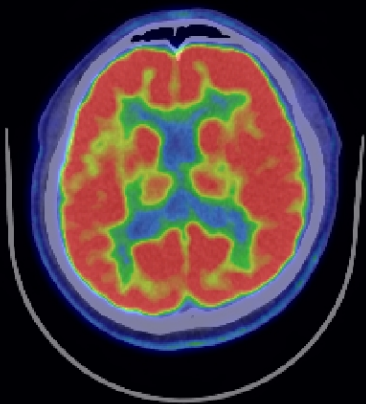
CT WB: 512x512
Mag: 1.80x
96cm
d690v2
Discovery 690
ShinYurigaoka General Hospital

おまけ

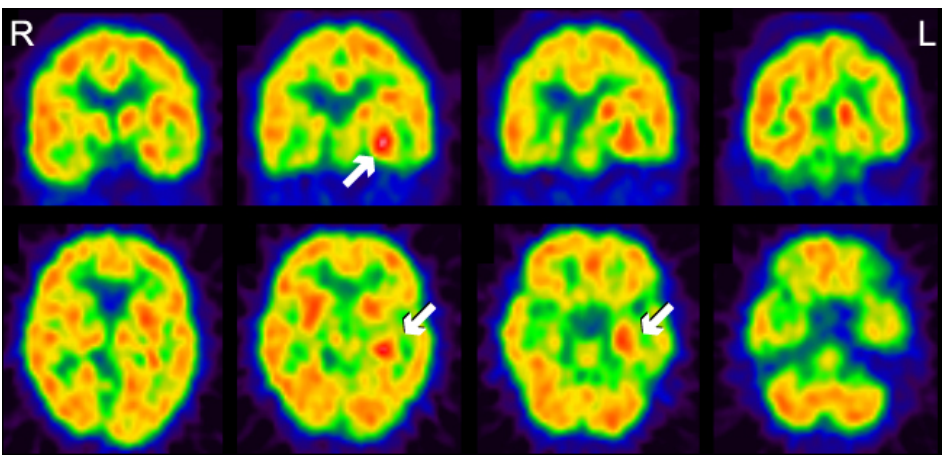


本多のMRI画像 (2008年)

HONDA HISASHI
50 才 M 8173707
Acc: 7162235
2018/08/03
Axi Fusion
512x512
PT
Mag: 1.80x



本多のPET+CT画像 (2018年)



脳腫瘍の画像

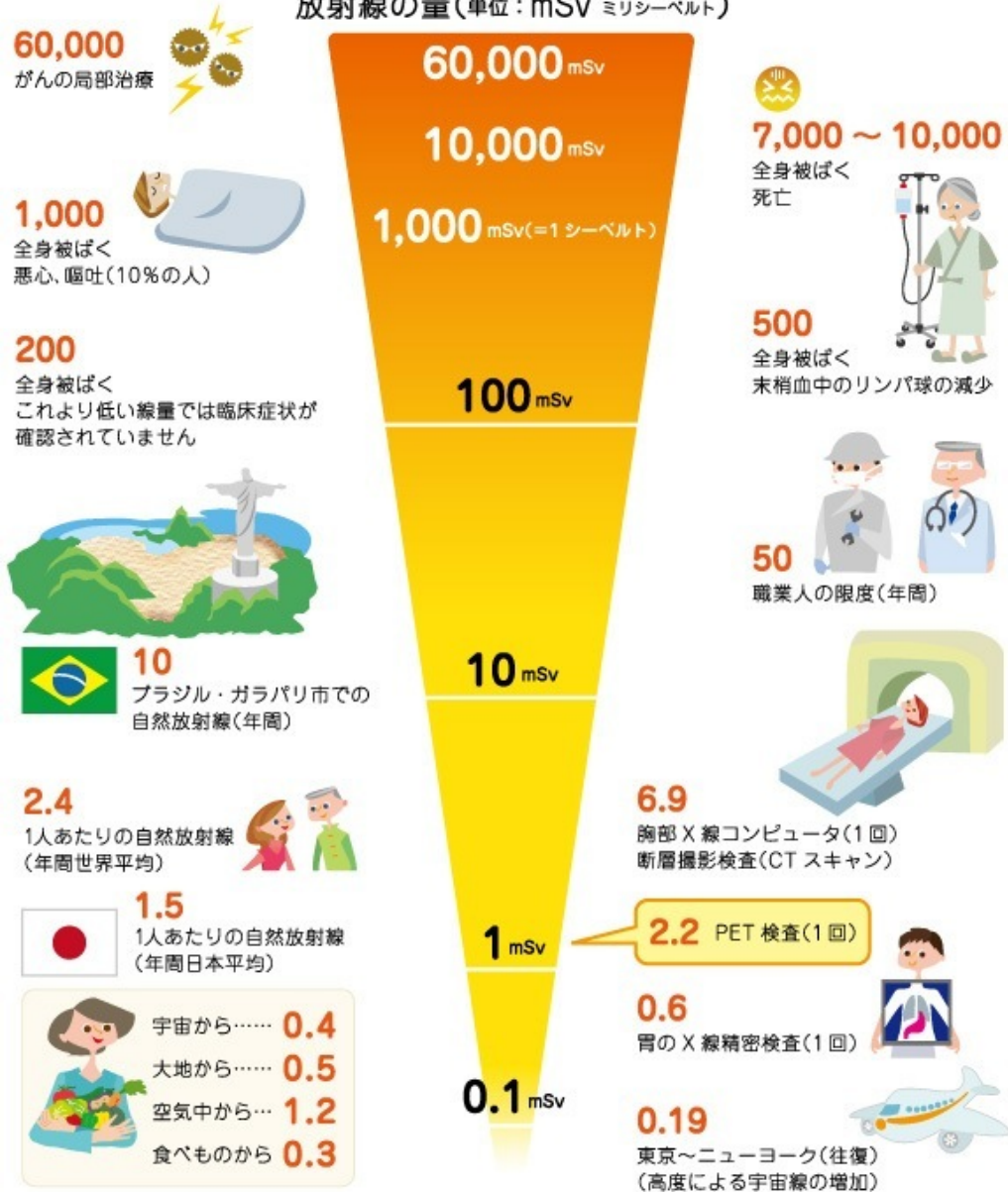
東京女子医科大学病院

<http://www.twmu.ac.jp/info-twmu/PET/possibility/>

d690v2
Discovery 690
ShinYurigaoka General Hospital

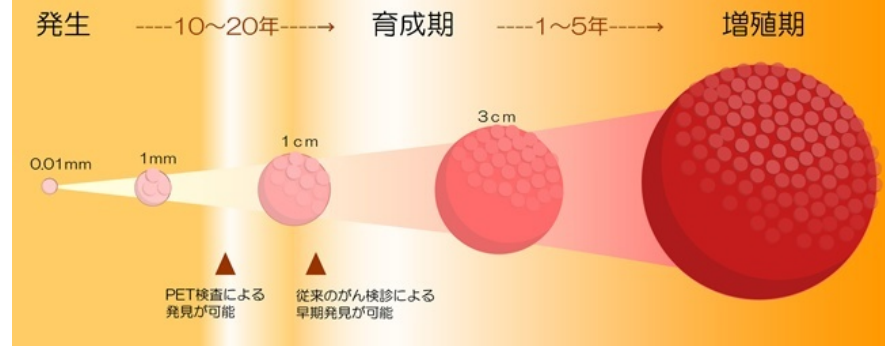
PET検査による被爆量

放射線の量(単位: mSv ミリシーベルト)

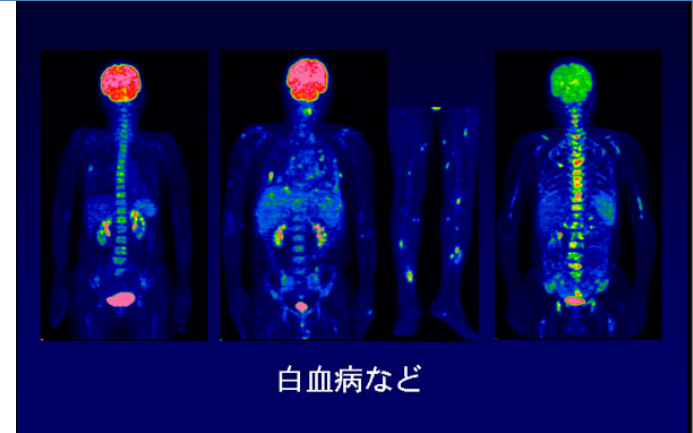


飲食物からの放射線(ヨウ素131の場合)

PET検査と癌



PET検査 → 癌だけではなくブドウ糖を消費する部位が光る

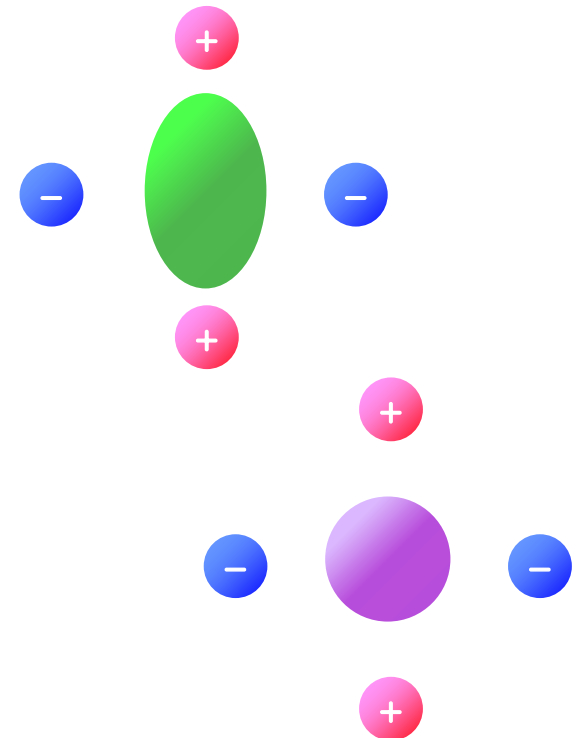


費用：約10万円

NQR

Nuclear Quadrupole Resonance
核四極子共鳴

1. 磁石 磁石の性質 スピン
2. NMR① 磁場中の核スピン 電子の働き
3. MRI ① ラジオ波の性質
4. NMR ② 緩和
5. MRI ② 画像
6. NMR③ スペクトル①
7. NQR 周波数
8. 核磁気共鳴法の応用

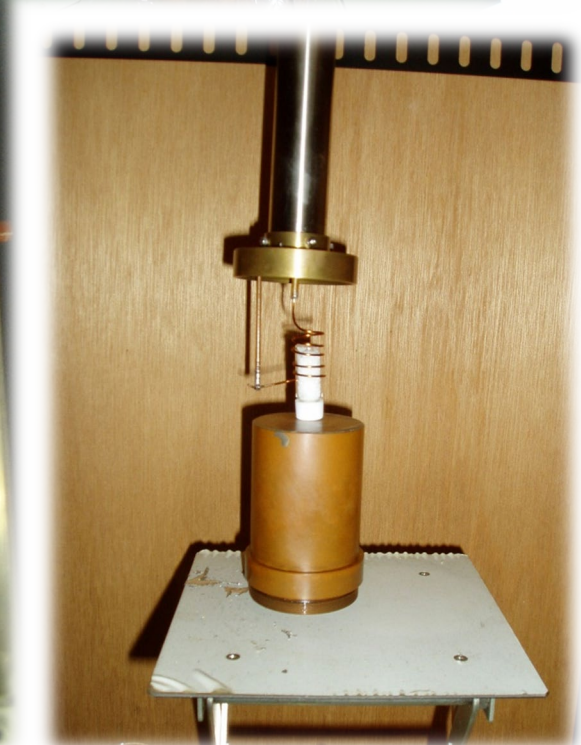
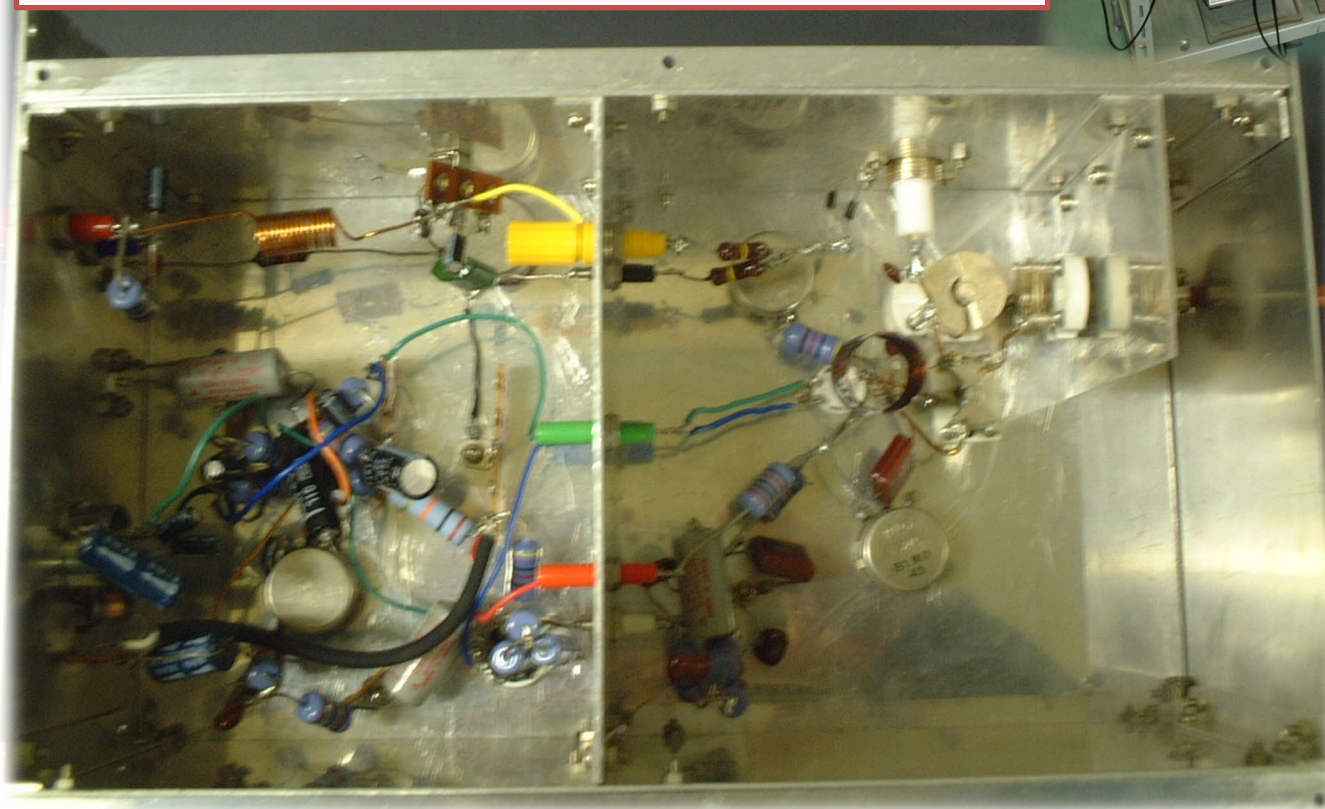


NQR装置

市販の装置はない

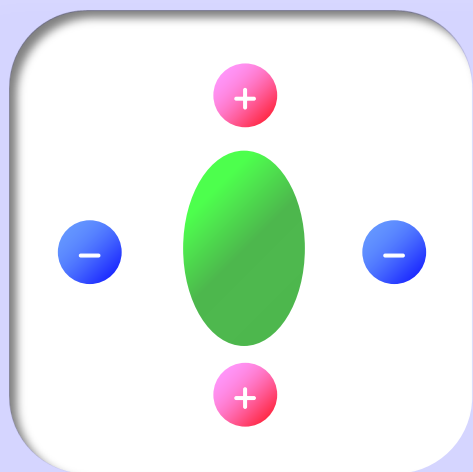
→ ハンドメイド + シンセサイザーやアンプ
など購入

cw法とパルス法がある



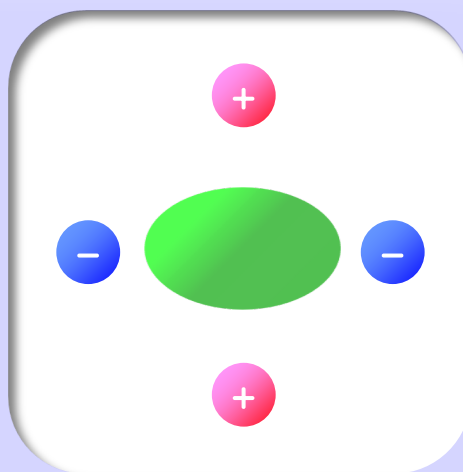
四極子相互作用

静電場と磁化の相互作用



$|\pm 3/2\rangle$

>
エネルギー



$|\pm 1/2\rangle$

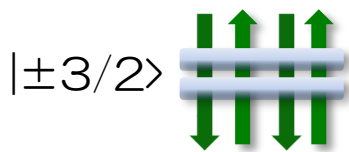
原子核が球の場合
電場の偏りの影響
なし

核スピンの1以上



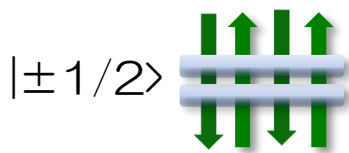
核は回転楕円体

電場の偏りが大きい $\rightarrow E_Q = \hbar\omega_Q$ が大きい



ω_Q

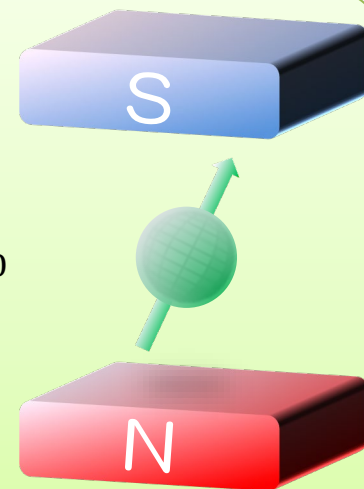
NQRは、このエネルギー差を測定



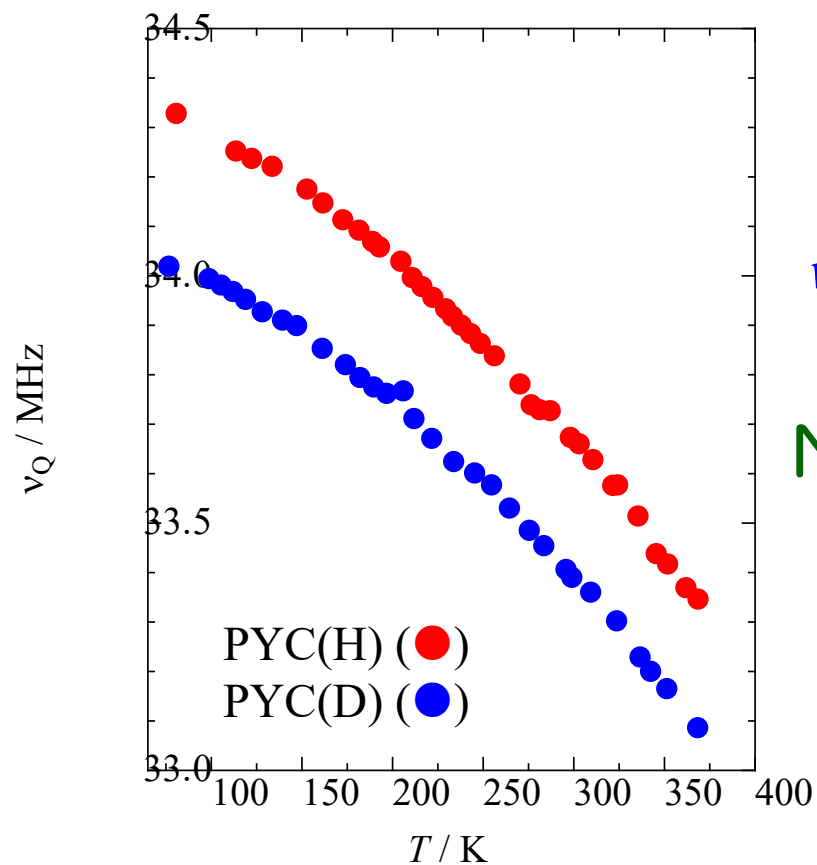
ω_0



NMR



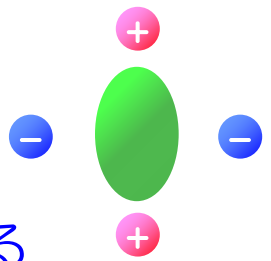
H/D Isotope Effect on ^{35}Cl NQR Freq. (ν_Q)



分子振動等による電場の平均化



ν_Q は温度上昇に伴い、小さくなる
(NMRの場合、僅かな変化)

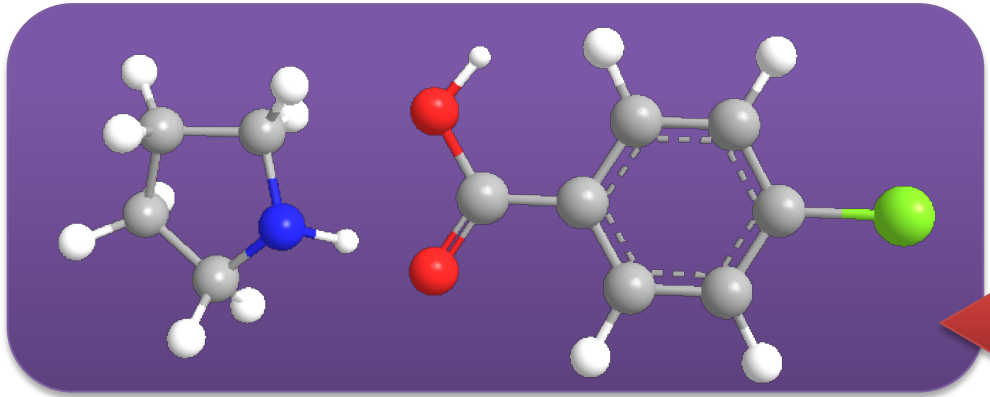


NQR : 温度変化、圧力変化が大きい

→ NQR温度計

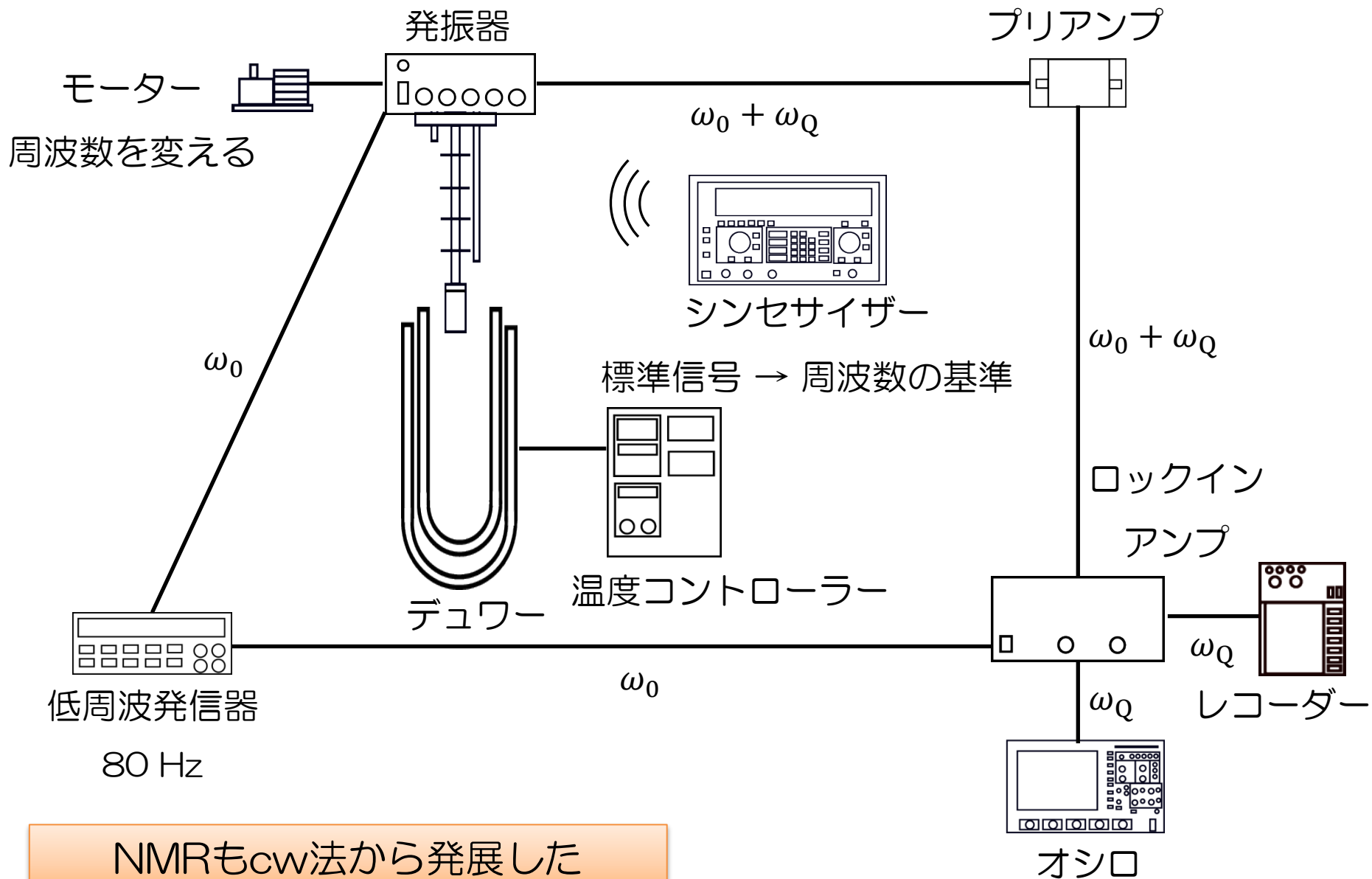
^{35}Cl

- Ionic: 0-10 MHz**
- Ligand: 10-35 MHz**
- Covalent Bond: 20-50 MHz**
- Cl_2 : 109.7 MHz**

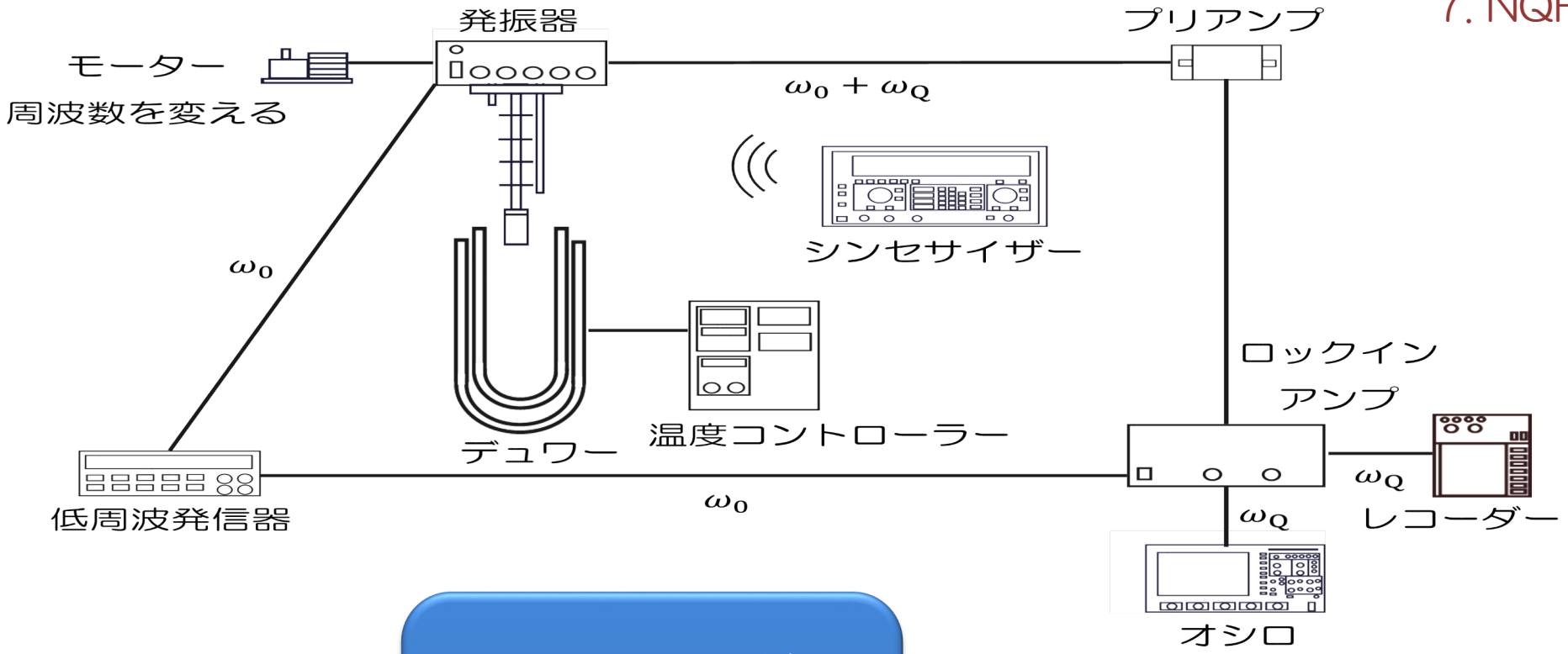


水素結合中のHをDに置換

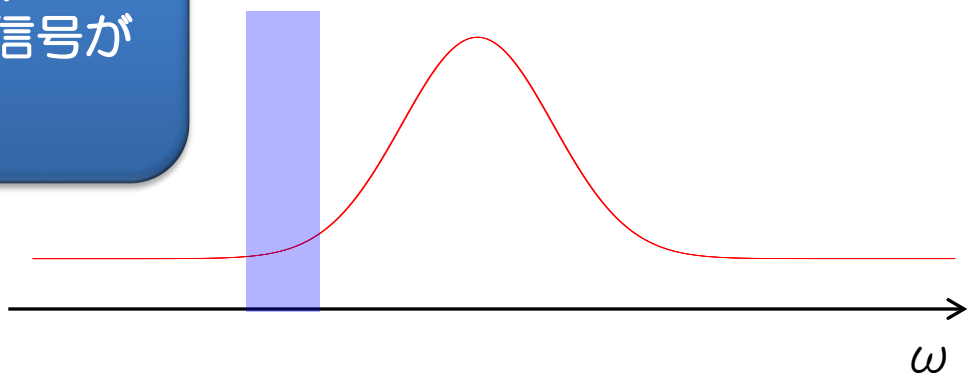
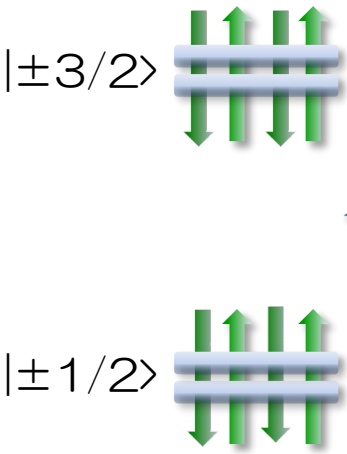
測定に時間がかかるが幅広い信号でも観測できる



NMRもcw法から発展した



モーターで、LC発振器の周波数を変え、 ΔE に等しくなると信号が得られる



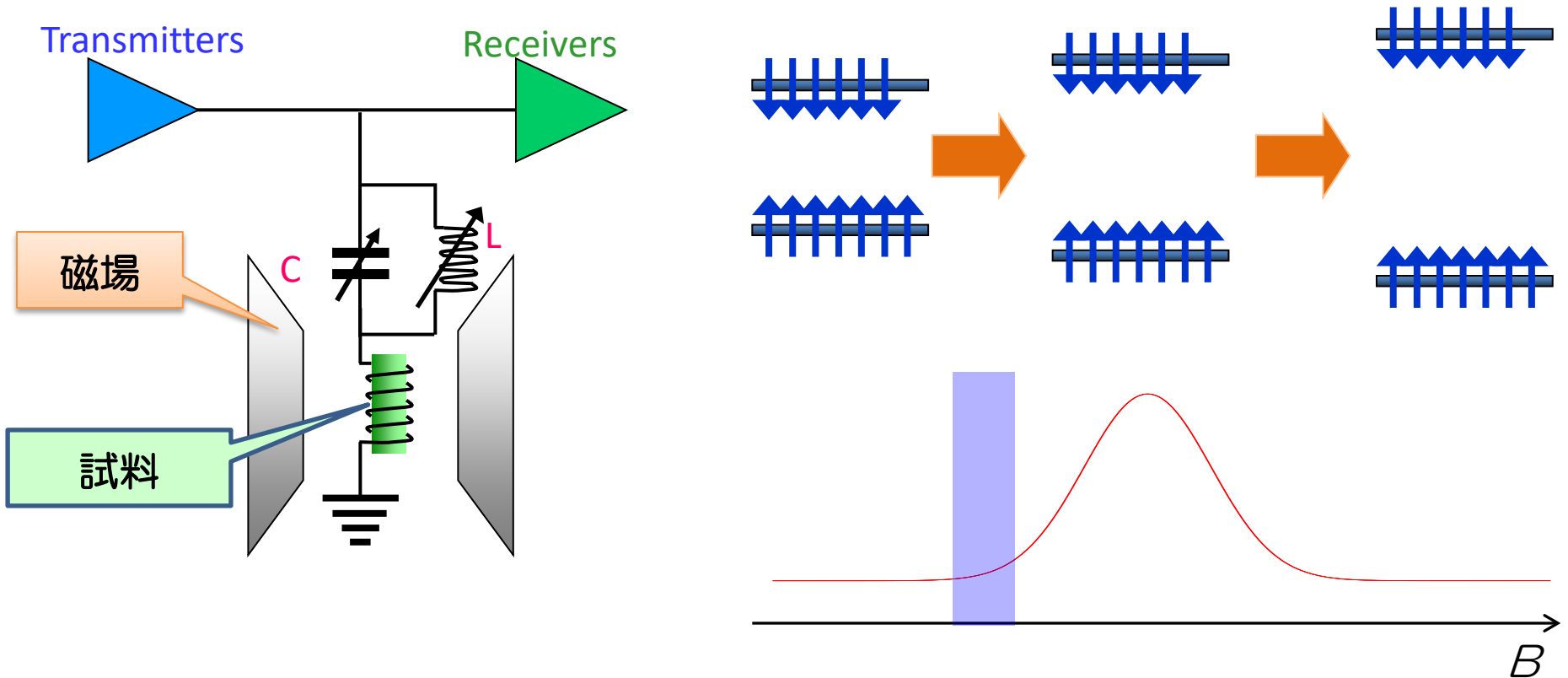
微少な環境の違いが結晶中にあるので、 ΔE に分布がある

cw NMR

印加する周波数を固定し、磁場を変える

$$E_z = -\mu \cdot B = h\nu$$

磁場が周波数と電気回路の共鳴現象が起こる → 信号



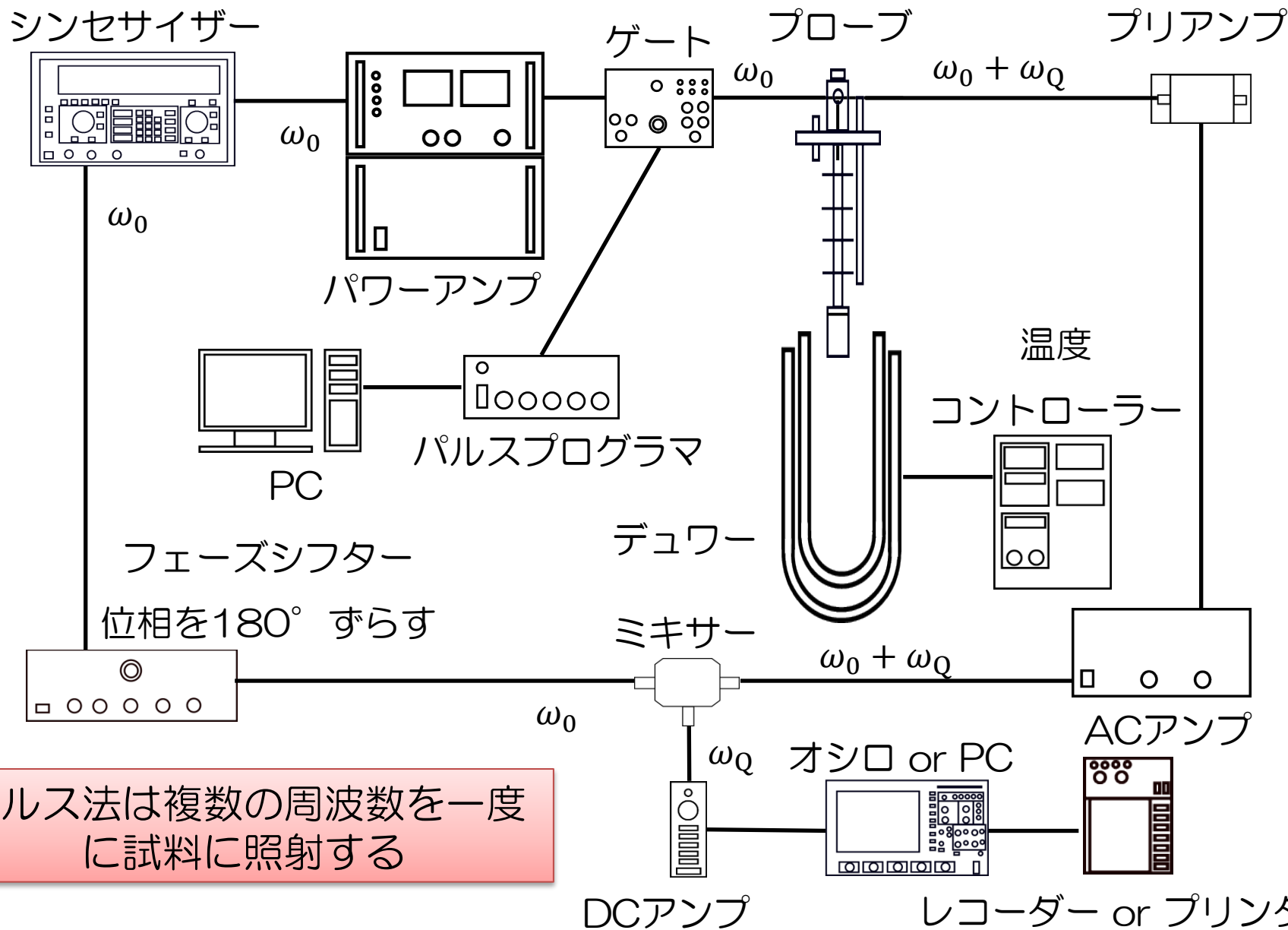
cw NMR 線幅が大きいスペクトルを観測できる (cf. pulse NMR)

別名：広幅NMR

パルスNQR装置 緩和時間測定

磁石があればNMR

7. NQR

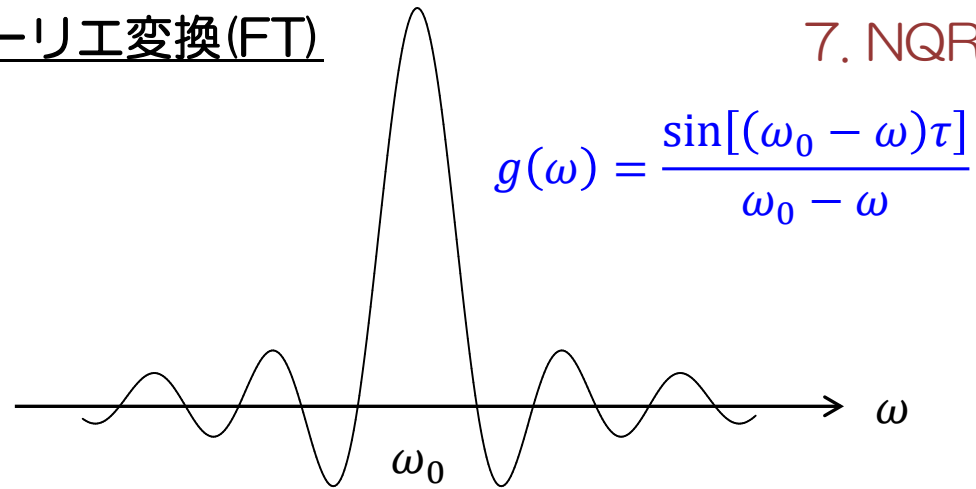
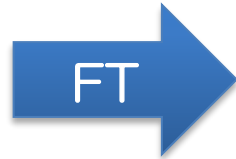
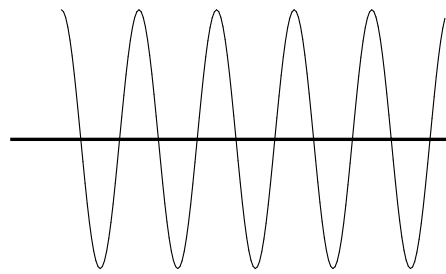


パルス法は複数の周波数を一度に試料に照射する

FTとパルス法

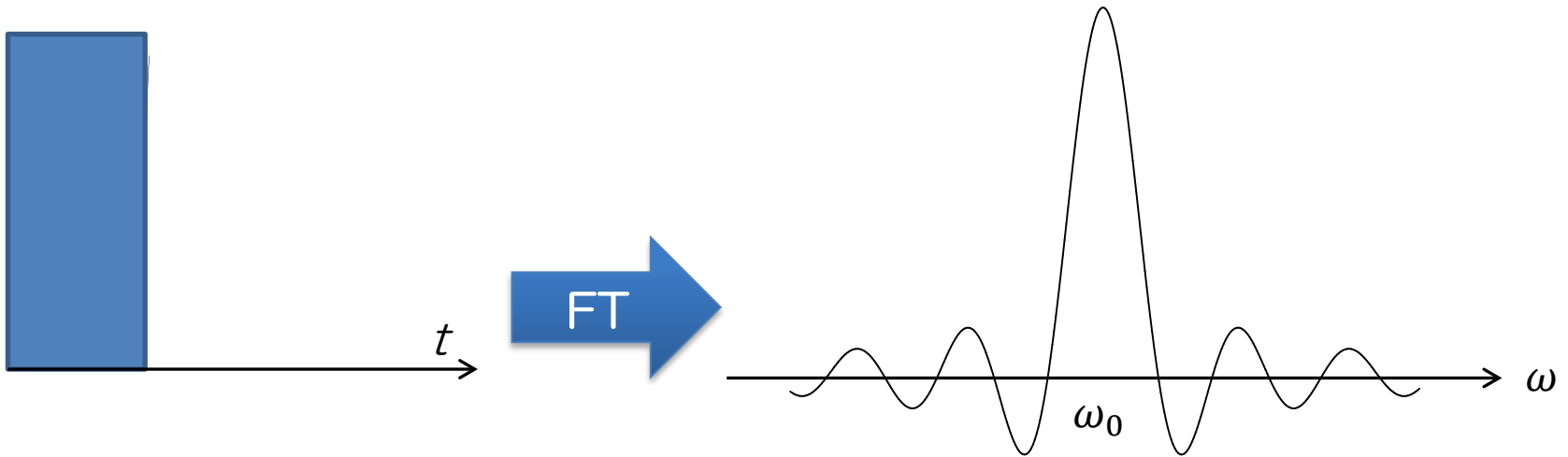
・フーリエ変換(FT)

7. NQR

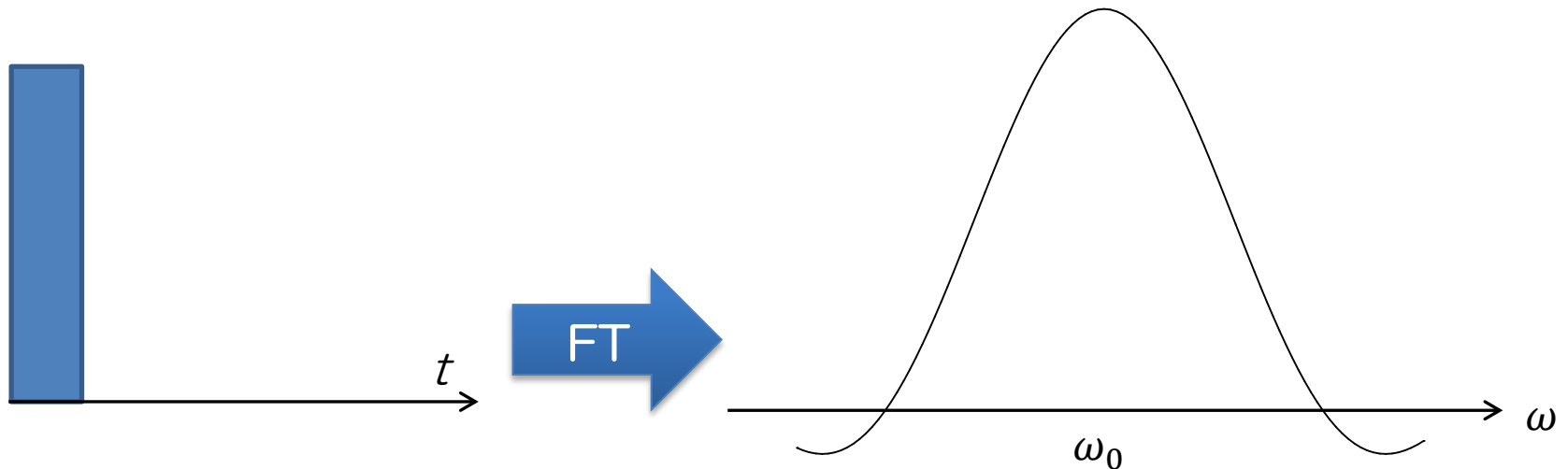


$$f(t) = \cos(\omega_0 t) \xrightarrow{\text{FT}} g(\omega) = \int_{-\tau}^{\tau} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt = \frac{\sin[(\omega_0 - \omega)\tau]}{\omega_0 - \omega} + \frac{\sin[(\omega_0 + \omega)\tau]}{\omega_0 + \omega}$$

$$\begin{aligned} g(\omega) &= \int_{-\tau}^{\tau} \frac{e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}}{2} e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{2i} \left\{ \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)t}}{\omega_0 - \omega} \Big|_{-\tau}^{\tau} - \frac{e^{-i(\omega_0 + \omega)t}}{\omega_0 + \omega} \Big|_{-\tau}^{\tau} \right\} \\ &= \frac{1}{2i} \left\{ \frac{e^{i(\omega_0 - \omega)\tau} - e^{-i(\omega_0 - \omega)\tau}}{\omega_0 - \omega} - \frac{e^{-i(\omega_0 + \omega)\tau} - e^{i(\omega_0 + \omega)\tau}}{\omega_0 + \omega} \right\} \\ &= \frac{\sin[(\omega_0 - \omega)\tau]}{\omega_0 - \omega} - \frac{\sin[-(\omega_0 + \omega)\tau]}{\omega_0 + \omega} \\ &= \frac{\sin[(\omega_0 - \omega)\tau]}{\omega_0 - \omega} + \frac{\sin[(\omega_0 + \omega)\tau]}{\omega_0 + \omega} \end{aligned}$$



$$f(t) = \cos(\omega_0 t) \xrightarrow{\text{FT}} g(\omega) = \int_{-\tau}^{\tau} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} dt = \frac{\sin[(\omega_0 - \omega)\tau]}{\omega_0 - \omega} + \frac{\sin[(\omega_0 + \omega)\tau]}{\omega_0 + \omega}$$



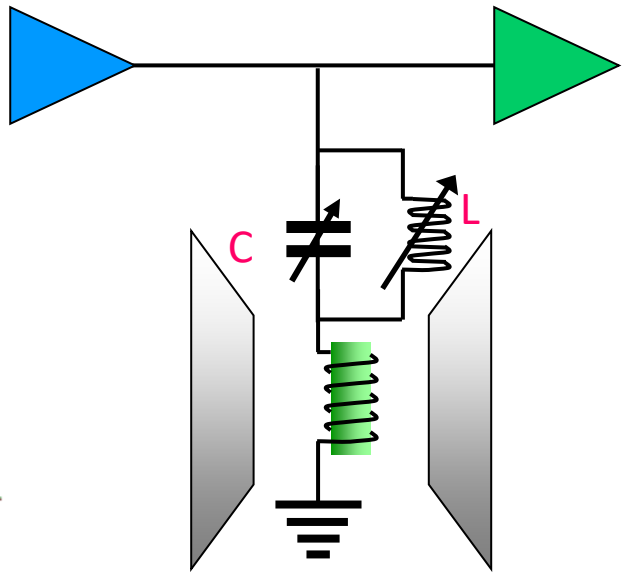
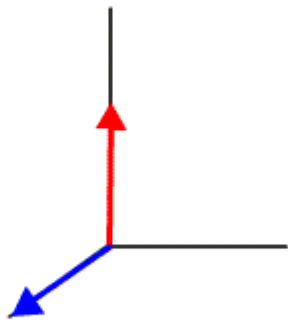
パルスを印加している時間 τ が短いほど、線幅が広がる \rightarrow 広い範囲の周波数を照射

・パルス

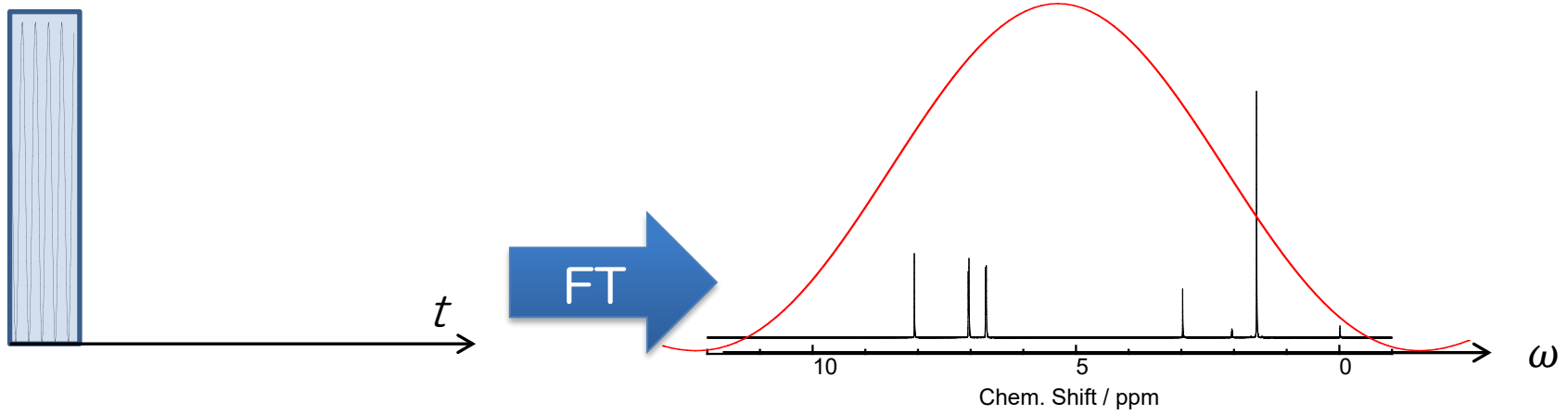
NMRでは、磁化を xy 平面に倒す必要がある。
コイルに流す電圧と誘起する磁場は比例する。
磁化が z 軸から倒れる角度を θ とすると、

$$\theta = \omega t = \gamma B_1 t$$

γ 核種固有の定数



B_1 が一定の場合、パルスを照射している時間で、倒れる角度が決まる



90° パルスの照射時間が長い → ω_0 から離れた周波数では、 B_1 が一定でない
→ ω_0 から離れた信号は90° 倒れない → 信号が小さい

パルス法は、繰り返し測定が可能であるが、中心周波数から外れた信号が小さくなる点に注意が必要。



広範囲の周波数に信号がある場合、短いパルスが必要

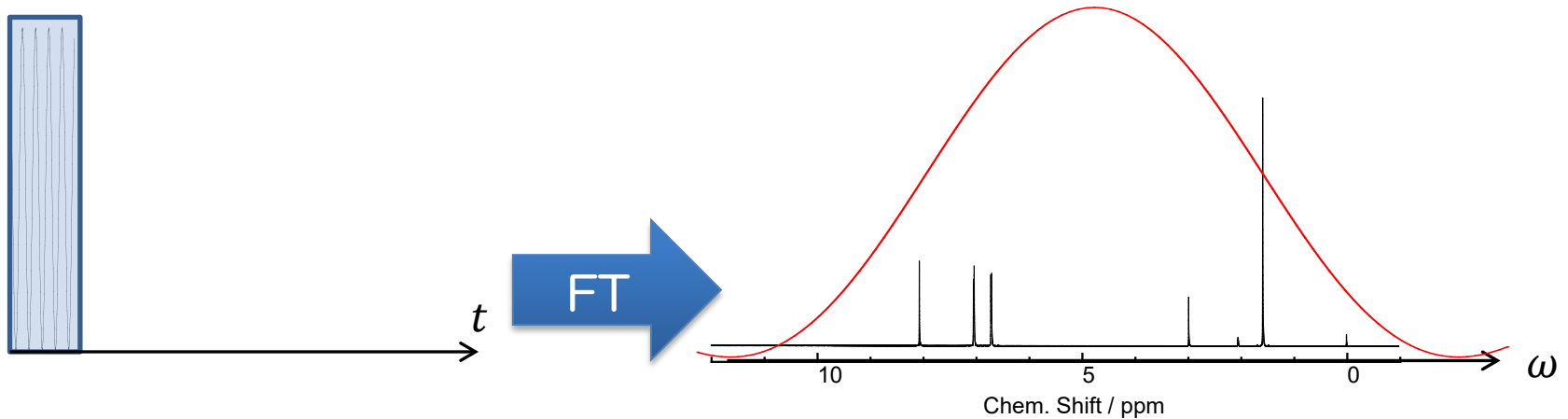


B_1 が大きい方が良い



高出力パワーアンプ & 高電圧に耐えられる回路が必要

$$\theta = \omega t = \gamma B_1 t$$



短いパルス → 広い周波数範囲に90° パルスを照射 → 歪みがないスペクトル

Nuclei

$$I = 1/2$$

¹H ³He ¹³C ¹⁵N ¹⁹F ²⁹Si ³¹P ⁵⁷Fe ⁷⁷Se ⁸⁹Y ¹⁰³Rh ¹⁰⁷Ag ¹⁰⁹Ag ¹¹¹Cd ¹¹³Cd ¹¹⁵Sn ¹¹⁷Sn ¹¹⁹Sn ¹²³Te ¹²⁵Te
¹²⁹Xe ¹⁶⁹Tm ¹⁷¹Yb ¹⁸³W ¹⁸⁷Os ¹⁹⁵Pt ¹⁹⁹Hg ²⁰³Tl ²⁰⁵Tl ²⁰⁷Pb

Total 30 nuclei

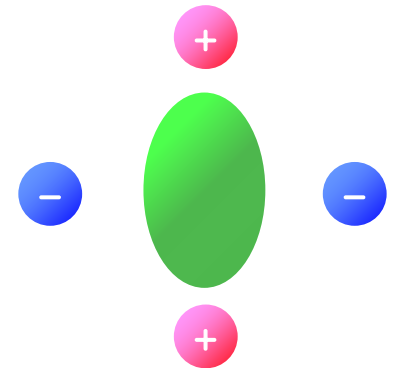
Quadrupole Nuclei ($I > 1/2$)

²H ⁶Li ⁷Li ⁹Be ¹⁰B ¹¹B ¹⁴N ¹⁷O ²¹Ne ²³Na ²⁵Mg ²⁷Al ³³S ³⁵Cl ³⁷Cl ³⁹K ⁴¹K ⁴³Ca ⁴⁵Sc ⁴⁷Ti ⁴⁹Ti ⁵⁰V ⁵¹V ⁵³Cr
⁵⁵Mn ⁵⁹Co ⁶¹Ni ⁶³Cu ⁶⁵Cu ⁶⁷Zn ⁶⁹Ga ⁷¹Ga ⁷³Ge ⁷⁵As ⁷⁹Br ⁸¹Br ⁸³Kr ⁸⁵Rb ⁸⁷Rb ⁸⁷Sr ⁹¹Zr ⁹³Nb ⁹⁵Mo ⁹⁷Mo
⁹⁹Ru ¹⁰¹Ru ¹⁰⁵Pd ¹¹³In ¹¹⁵In ¹²¹Sb ¹²³Sb ¹²⁷I ¹³¹Xe ¹³³Cs ¹³⁵Ba ¹³⁷Ba ¹³⁸La ¹³⁹La ¹⁴¹Pr ¹⁴³Nd ¹⁴⁵Nd ¹⁴⁷Sm
¹⁴⁹Sm ¹⁵¹Eu ¹⁵³Eu ¹⁵⁵Gd ¹⁵⁷Gd ¹⁵⁹Tb ¹⁶¹Dy ¹⁶³Dy ¹⁶⁵Ho ¹⁶⁷Er ¹⁷³Yb ¹⁷⁵Lu ¹⁷⁶Lu ¹⁷⁷Hf ¹⁷⁹Hf ¹⁸¹Ta ¹⁸⁵Re
¹⁸⁷Re ¹⁸⁹Os ¹⁹¹Ir ¹⁹³Ir ¹⁹⁷Au ²⁰¹Hg ²⁰⁹Bi ²³⁵U

87 nuclei

Elements ($I = 0$)

Ar Tc Ce Th



安定同位体の大多数は四極子核

NQRで観測する物理量

$$\mathcal{H}_{\text{NQR}} = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2} (I_+ + I_-) \right] \quad \left(\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{V_{zz}} \right)$$

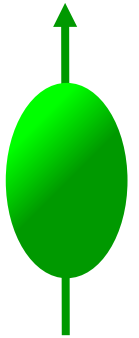
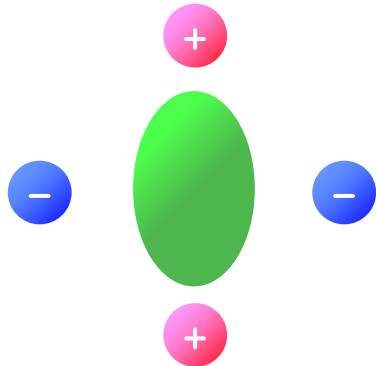
eQ : 四極子モーメント (核種固有の値)

$$V_{ii} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} \right)$$

V_{ii} : i 方向の電場勾配

eq : z 方向の電場勾配

ϕ : ポテンシャル



NMRの場合

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{CS}} + \dots = -\gamma \hbar B_0 I_z + I_z \cdot \sigma \cdot \mathbf{B} + \dots$$

測定核は γ で決まる

観測する物理量は $\mathcal{H}_{\text{CS}} + \dots$ など、 \mathcal{H}_Z の摂動項

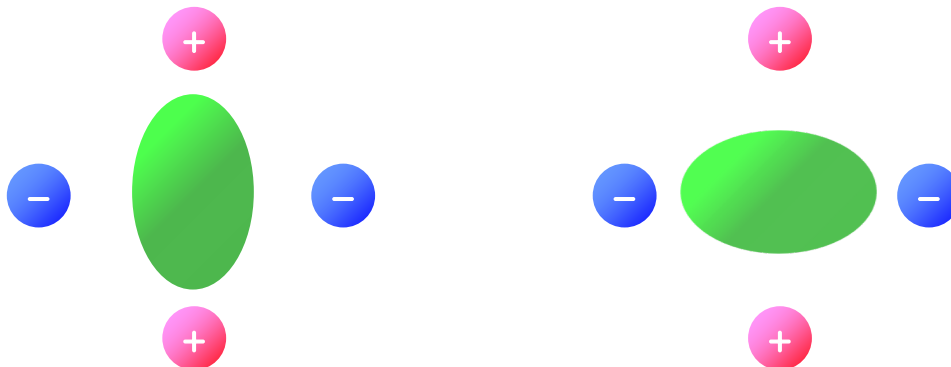
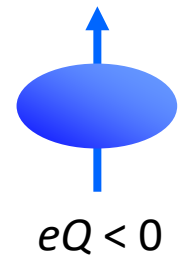
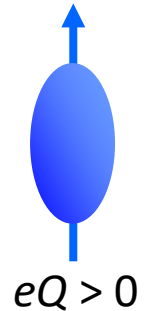
NQRの場合

測定核は eQ で決まり、観測する物理量は電場勾配 (=電荷の偏り)

四極子モーメント eQ eq : z 方向の電場勾配

$$E_{NQR} = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (\eta = 0) \quad \rightarrow \quad E_Q \propto eQ \times eq$$

Nuclei	Spin	$eQ \times 10^{-28} / \text{m}^2$			
^2H	1	2.73×10^{-3}	^7Li	3/2	-4.5×10^{-2}
^9Be	3/2	5.2×10^{-2}	^{10}B	3	7.4×10^{-2}
^{11}B	3/2	3.55×10^{-3}	^{14}N	1	1.6×10^{-2}
^{17}O	5/2	3.7×10^{-2}	^{21}Ne	3/2	9.0×10^{-2}
^{23}Na	3/2	0.12	^{25}Mg	5/2	0.22
^{27}Al	5/2	0.149	^{33}S	3/2	-5.5×10^{-2}
^{35}Cl	3/2	-8.0×10^{-2}	^{37}Cl	3/2	-6.32×10^{-2}
^{43}Ca	7/2	-0.05	^{79}Br	3/2	0.33
^{81}Br	3/2	0.28	^{87}Rb	3/2	0.12
^{133}Cs	7/2	-3.0×10^{-3}	etc.		

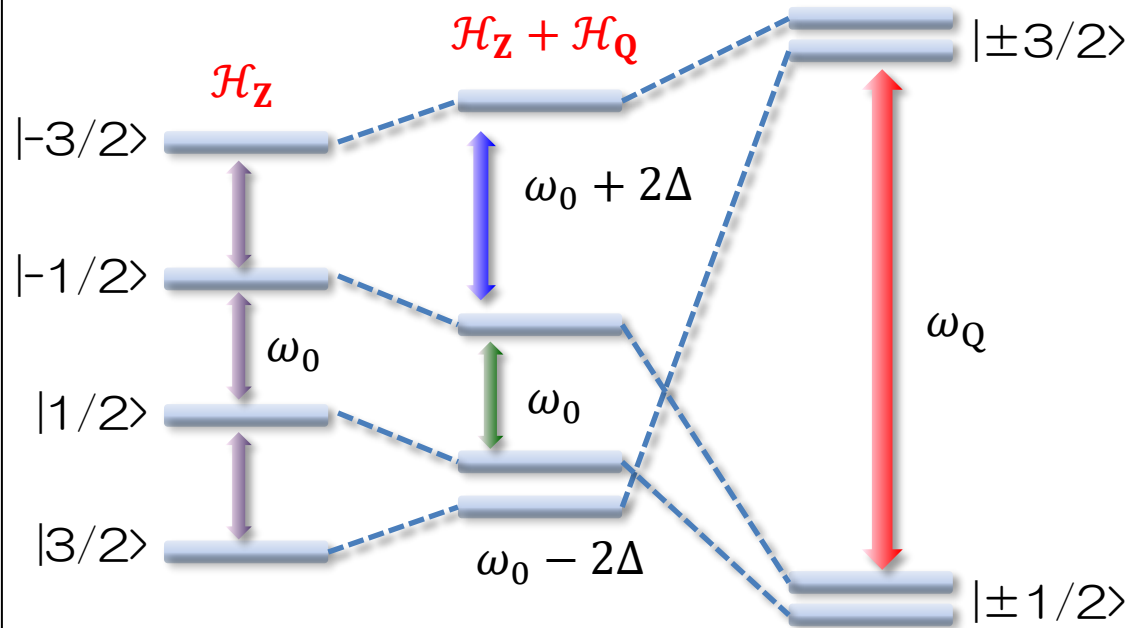


NMRとNQR

$$E_Q \propto eQ \times eq$$

$E_Z \gg E_Q$ のとき、四極子相互作用は、ゼーマン相互作用の摂動となり、NMRで観測できる。

Nuclei	Spin	$eQ \times 10^{-28} / \text{m}^2$
^2H	1	2.73×10^{-3}
^7Li	3/2	-4.5×10^{-2}
^{14}N	1	1.6×10^{-2}
^{17}O	5/2	3.7×10^{-2}
^{35}Cl	3/2	-8.0×10^{-2}
^{37}Cl	3/2	-6.32×10^{-2}
^{79}Br	3/2	0.33
^{81}Br	3/2	0.28
^{87}Rb	3/2	0.12
^{133}Cs	7/2	-3.0×10^{-3}
etc.		



NMR測定

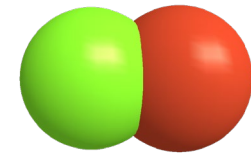
^2H , ^7Li , ^{17}O , ^{133}Cs ,
etc.

NQR測定

^{14}N , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{87}Rb ,
etc.



Ionic

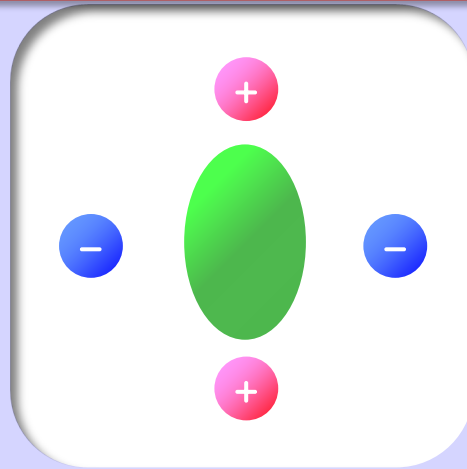
 eq 小さい

Forming a Covalent Bond

 eq 大きい

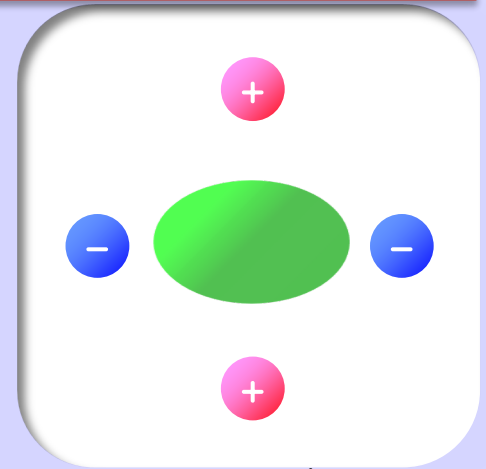
四極子核のNMRスペクトル

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Q q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 \cos^2 \theta + 3I_x^2 \sin^2 \theta - 3(I_z I_x + I_x I_z) \sin \theta \cos \theta - I^2]$$

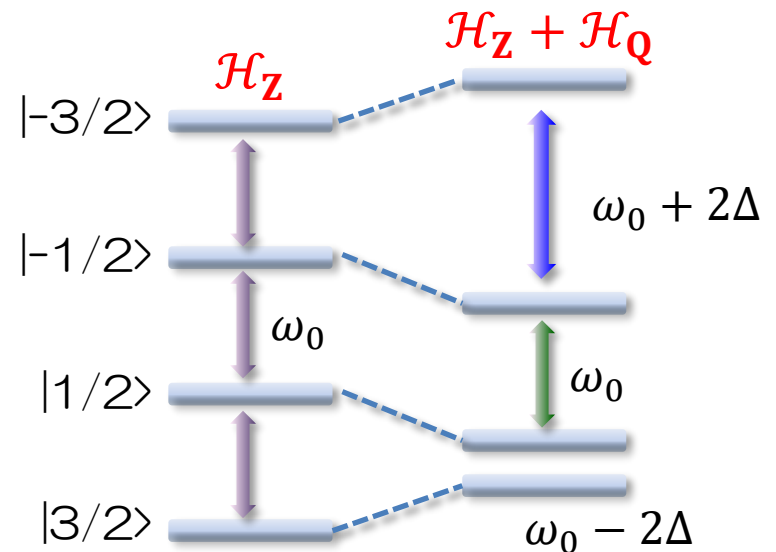
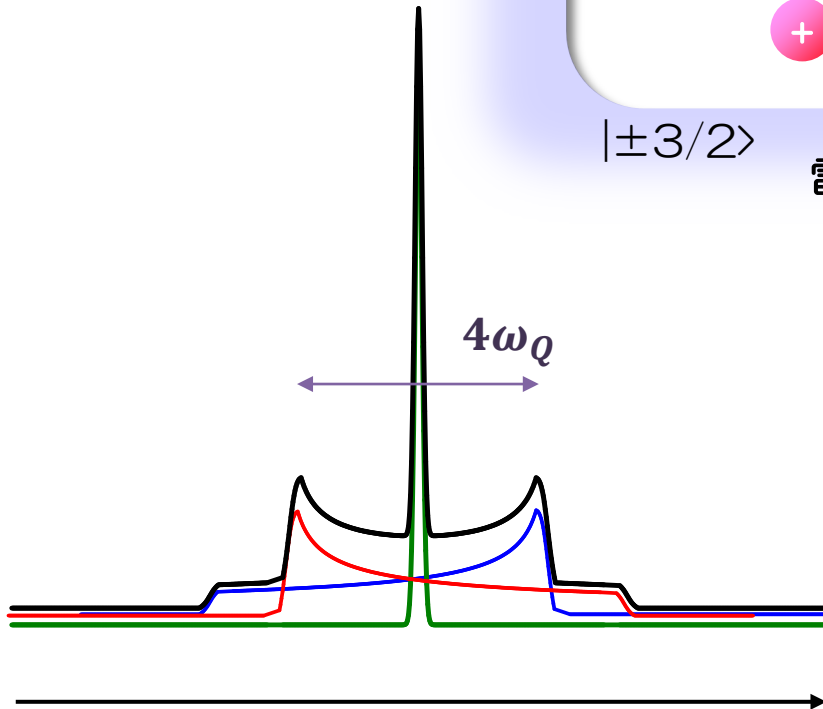


|±3/2⟩

>
エネルギー



|±1/2⟩

電場の偏りが大きい → \mathcal{H}_Q が大きい

^7Li NMR スペクトル

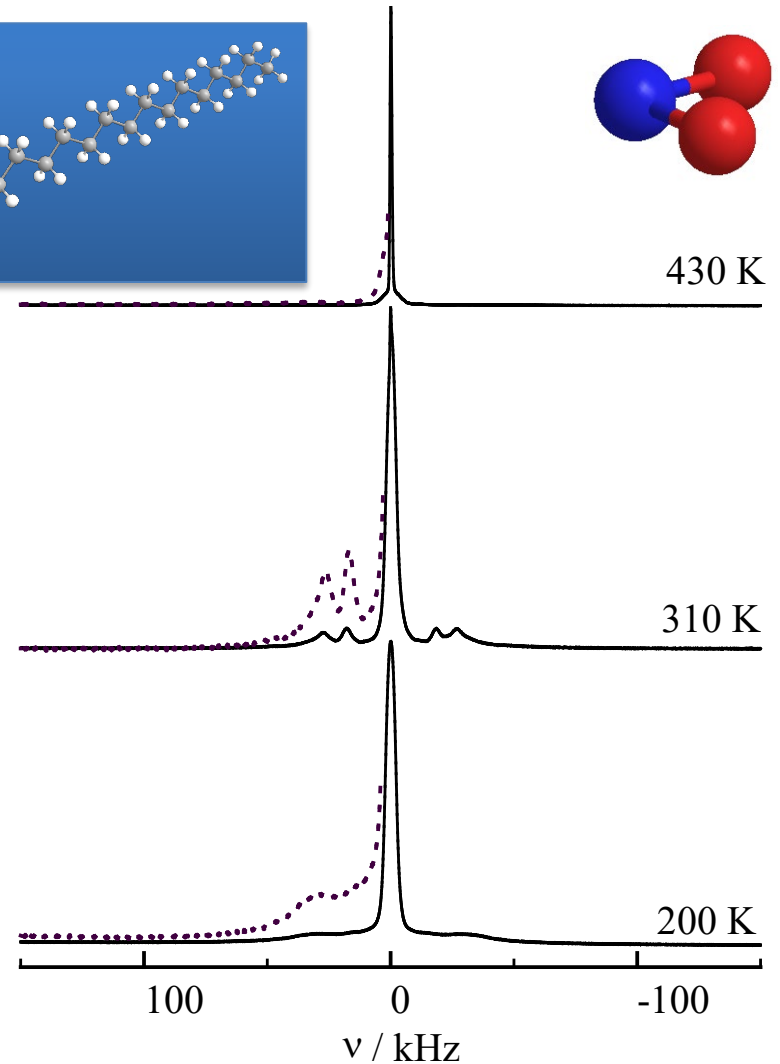
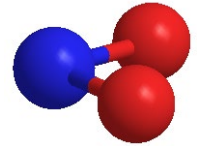
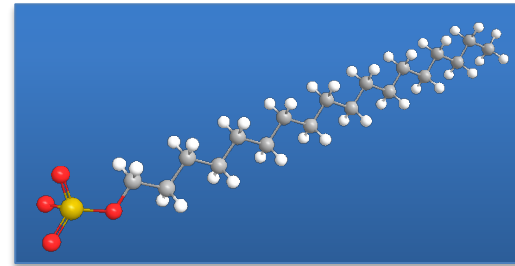
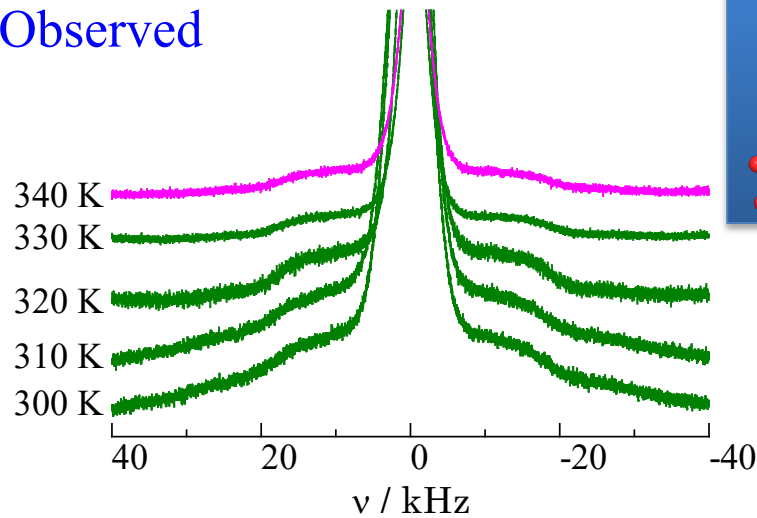
7. NQR

^7Li ($I = 3/2$)

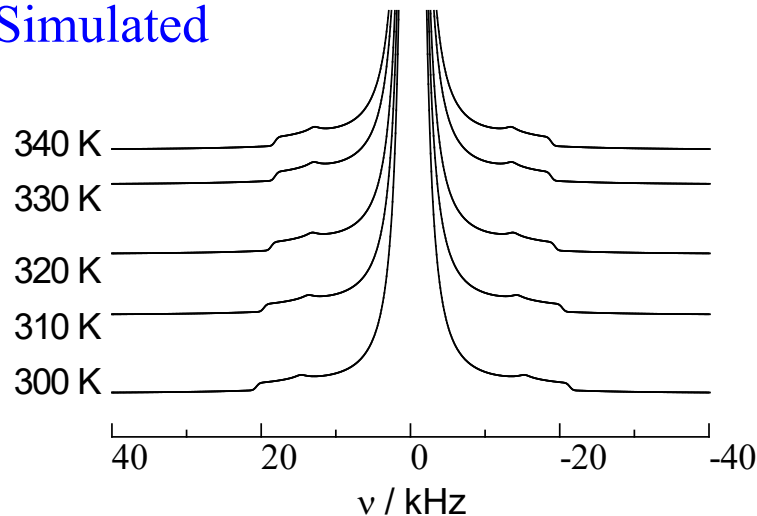
^7Li NMR Spectra of LiNO_2

^7Li NMR Spectra of $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OSO}_3\text{Li}$

Observed



Simulated

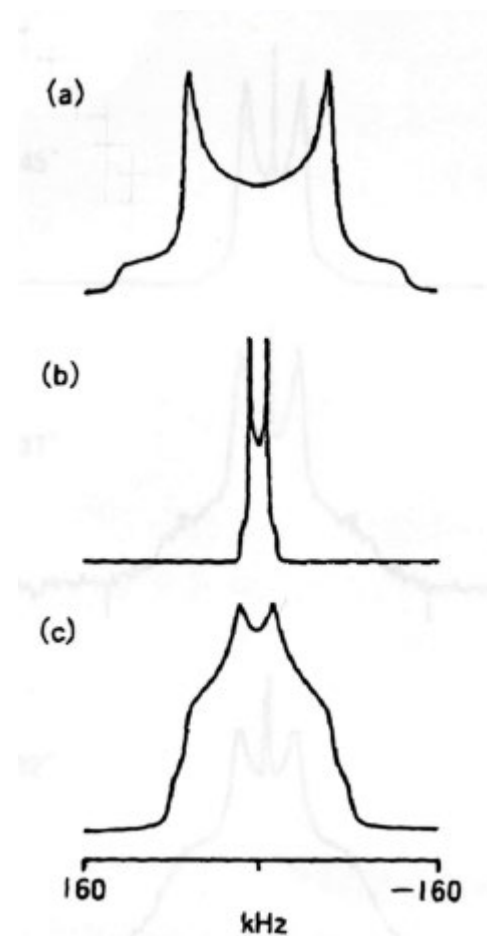


H. Honda, S. Ishimaru, and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **54a**, 519 (1999).

S. Hirakawa, Y. Morimoto, and H. Honda, *Hyperfine Interactions*, **230**, 101 (2015).

核磁気共鳴法の応用

1. 磁石 磁石の性質 スピン
2. NMR① 磁場中の核スピン 電子の働き
3. MRI ① ラジオ波の性質
4. NMR ② 緩和
5. MRI ② 画像
6. NMR③ スペクトル①
7. NQR 周波数
8. 核磁気共鳴法の応用



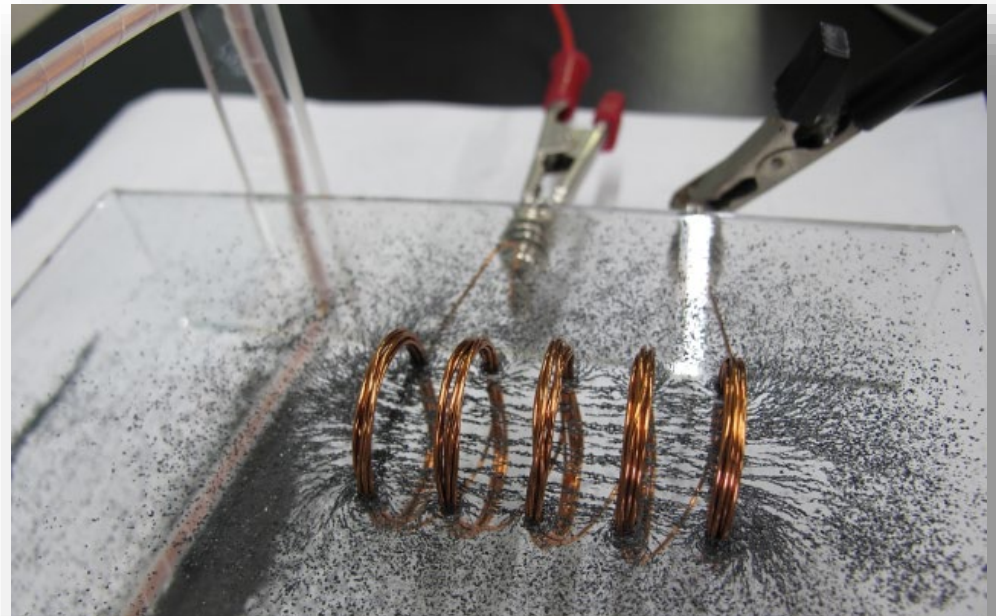
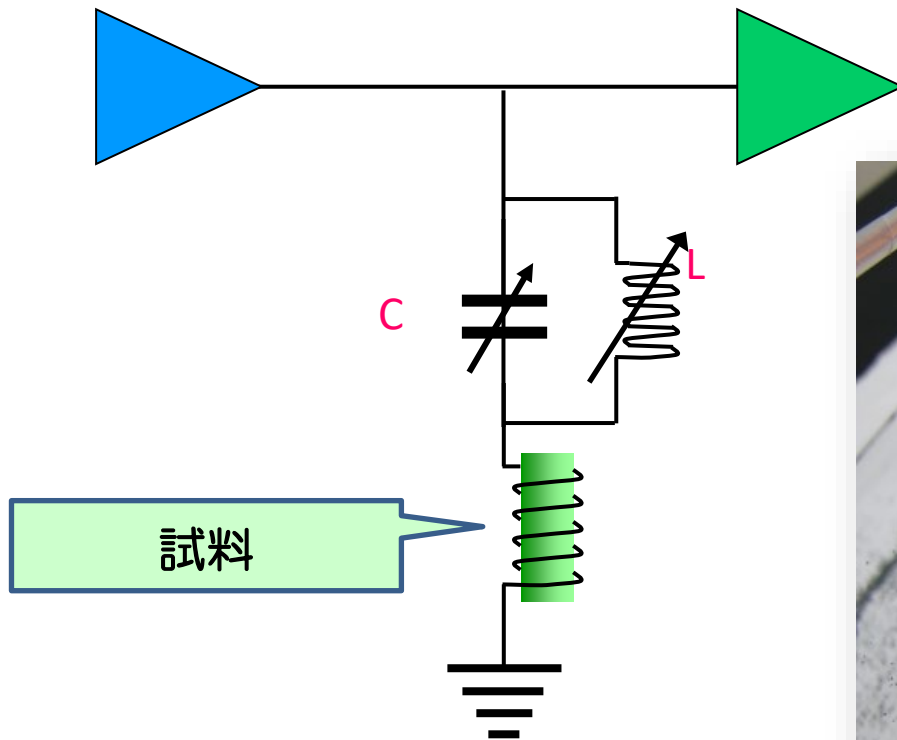
誘導磁場

コイルに電気を流すと、磁場が生成する。 誘起磁場

誘起磁場 → 核スピンを励起する → 磁気共鳴信号

Transmitters

Receivers



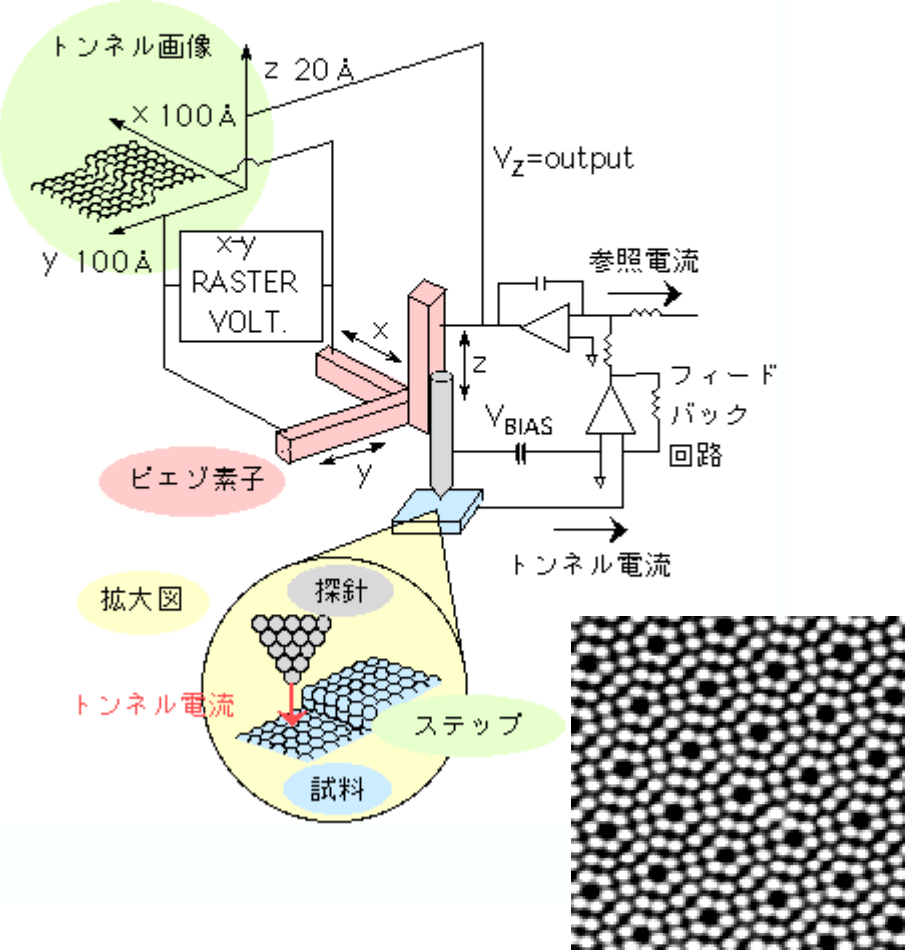
コイルの外に試料があっても良い

表面観測

STM

Scanning Tunneling Microscope

トンネル電流を利用

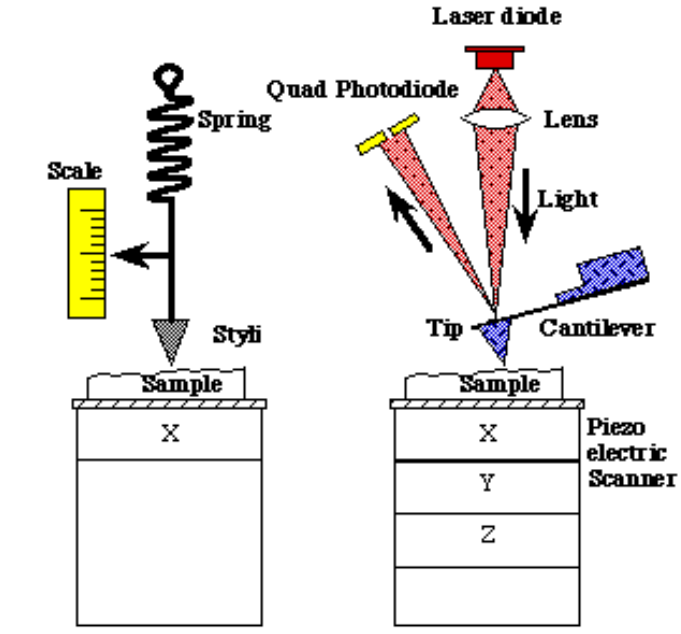


<http://133.5.184.213/surface/ikeda/image.html>

AFM

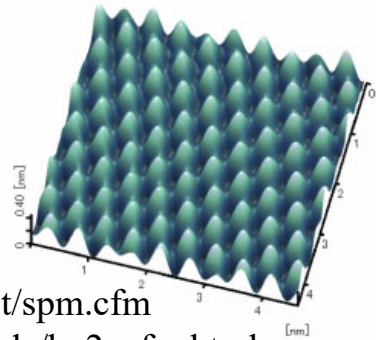
Atomic Force Microscope

原子間力を利用



Idea of Styli profilometer

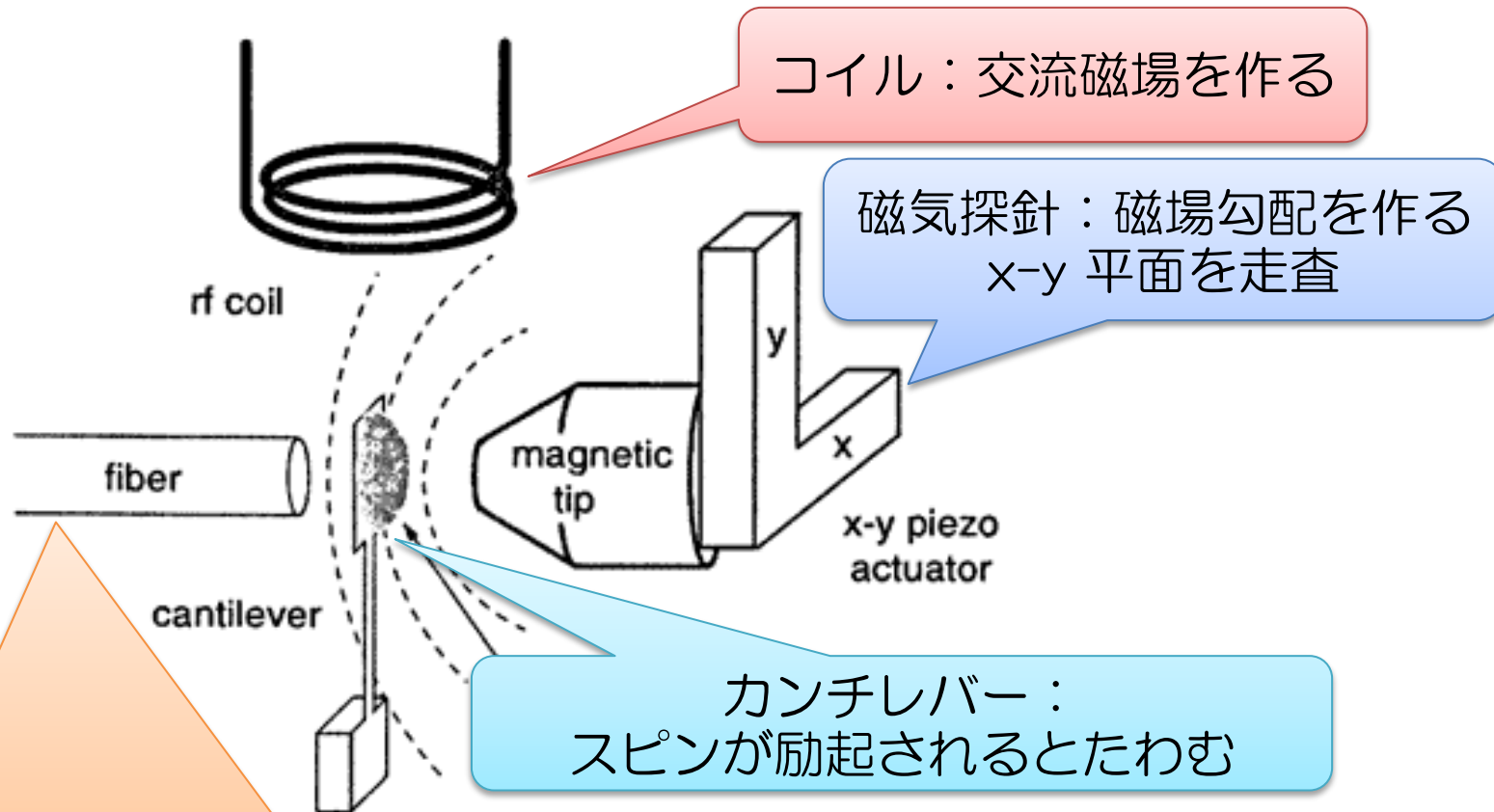
Atomic Force Microscope



<http://probe.olympus-global.com/jp/product/spm.cfm>
http://www.siint.com/products/spm/tec_mode/b_2_afm.html

磁気共鳴力顕微鏡

MRFM (Magnetic Resonance Force Microscope)



光ファイバー：干渉波を検出 → アンプ → 信号

O. Zueger, S.T. Hoen, C.S. Yannoni and D. Rugar, *J. Appl. Phys.*, **79**, 1882 (1996).

D. Rugar, O. Zuger, S. Hoen, C. S. Yannoni, H.-M. Vieth, and R. D. Kendrick, *Science*, **264**, 1560 (1994).

MRFM のデータ

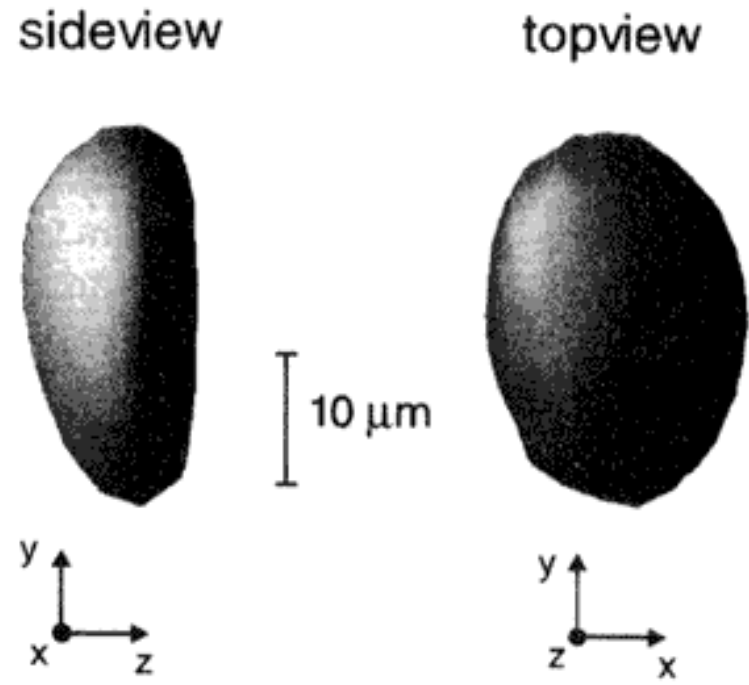


FIG. 5. Reconstructed spin density $M_0(\mathbf{r})$ of the sample. The three-dimensional reconstruction was obtained from the force map in Fig. 4 by means of a deconvolution (Wiener filtering) technique. The two computer generated views depict a constant density surface of the reconstructed spin density. The three-dimensional surface is displayed as if it were reflecting light incident from the upper left. The flat region in the sideview represents the side of the sample facing the cantilever.

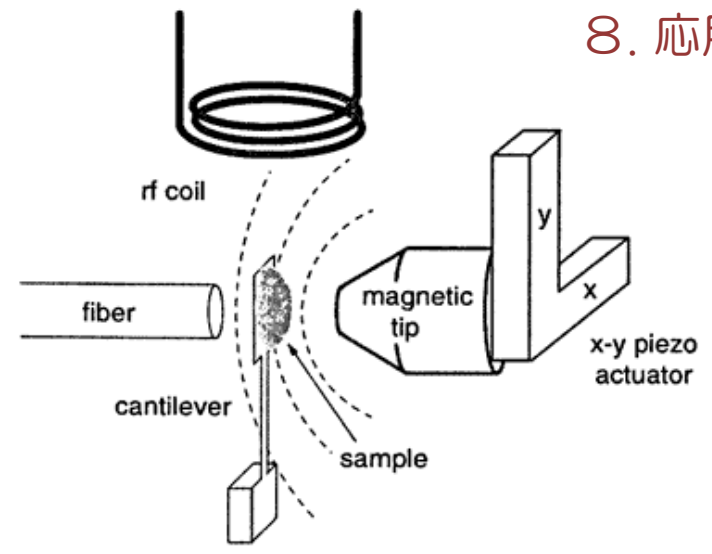


FIG. 1. Schematic setup of the NMR force microscope. The dashed lines represent contours of constant magnetic field.

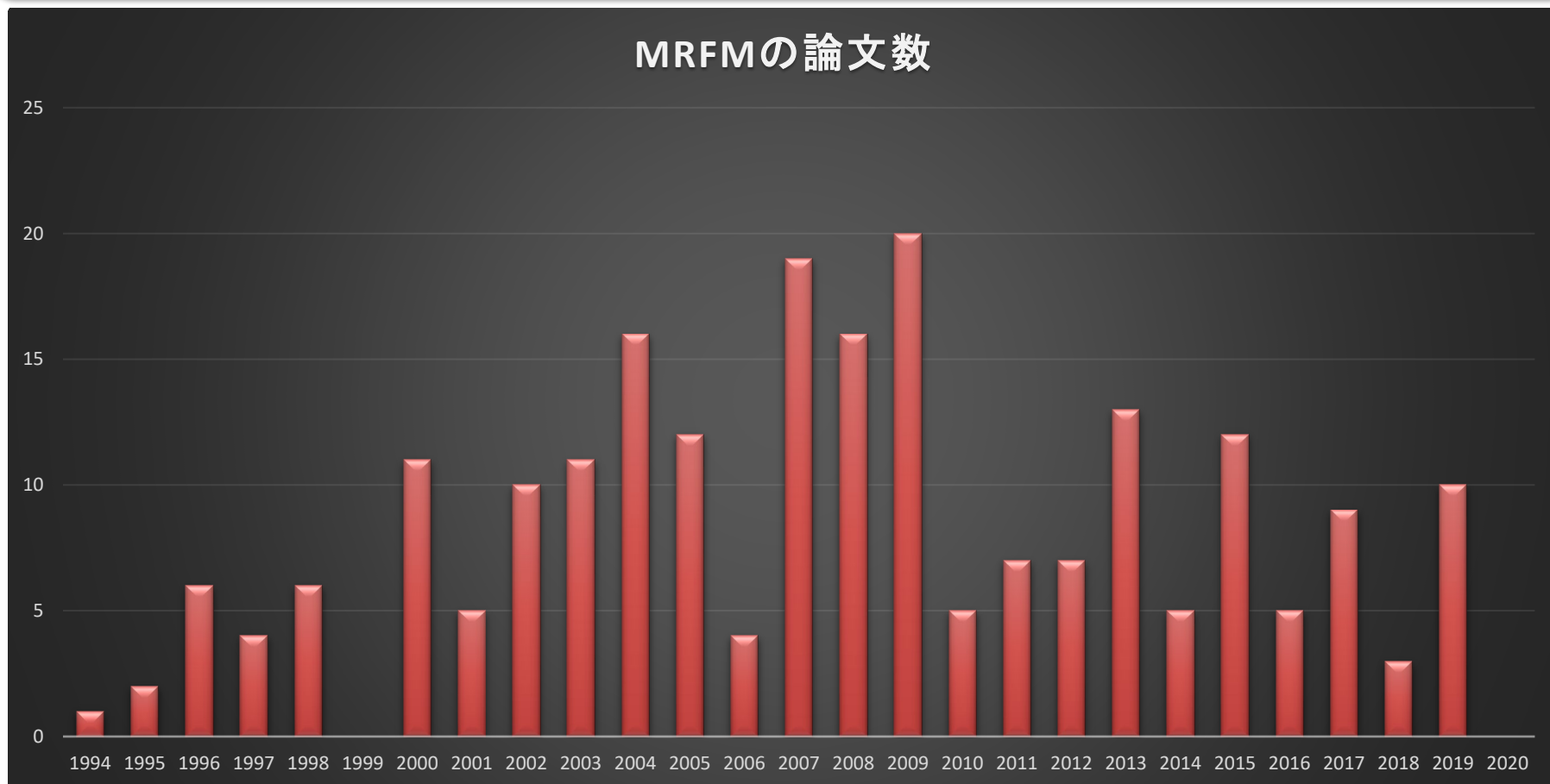
磁場勾配を使うので、
深さに関する情報も得られる → 3次元

$$\omega = \gamma B$$

共鳴点は z 方向で1つ

磁気共鳴力顕微鏡

MRFM (Magnetic Resonance Force Microscope)



222報(1994年~2021年10月)

NQR法を用いた空港等のセキュリティー



金属探知機：銃刀の検出

金属探知機の原理

金属に磁場を照射すると金属表面に渦電流が発生する。その結果、誘起磁場を発生

↑
検出

麻薬

麻薬犬
後方散乱X線検査

爆発物・火薬・可燃性液体

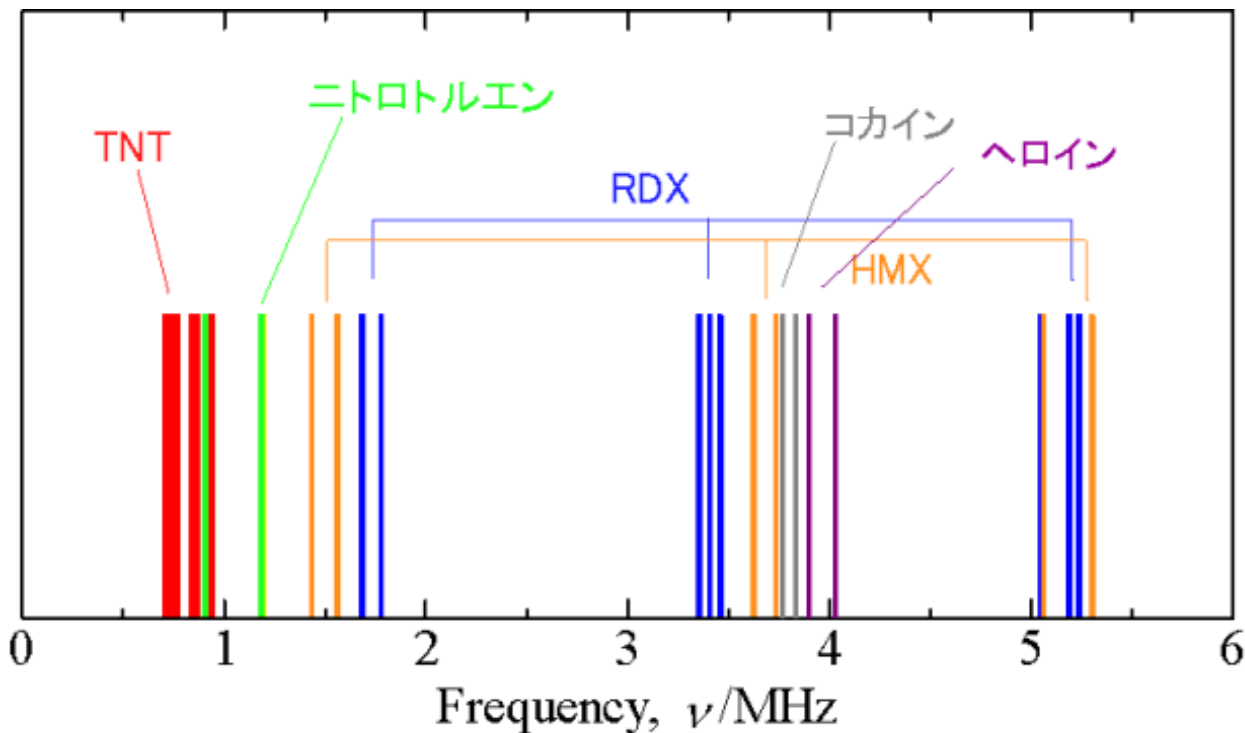
ペットボトルのチェック：誘電率？赤外測定？
後方散乱X線検査：有機物などの検出

爆発物・火薬の特徴：窒素を含む有機物 → 窒素を検出

核種	核スピン	天然存在比 (%)	NMR共鳴周波数 (14.0 T)	四極子モーメント $\times 10^{-28} / \text{m}^2$
^1H	$\frac{1}{2}$	99.98	600 MHz	0
^2H	1	0.02	92 MHz	2.73×10^{-3}
^{12}C	0	98.9	0	0
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1.1	150 MHz	0
^{14}N	1	99.6	44 MHz	1.6×10^{-2}
^{15}N	$\frac{1}{2}$	0.4	60 MHz	0

爆発物・火薬の特徴：窒素を含む有機物 → 窒素を検出

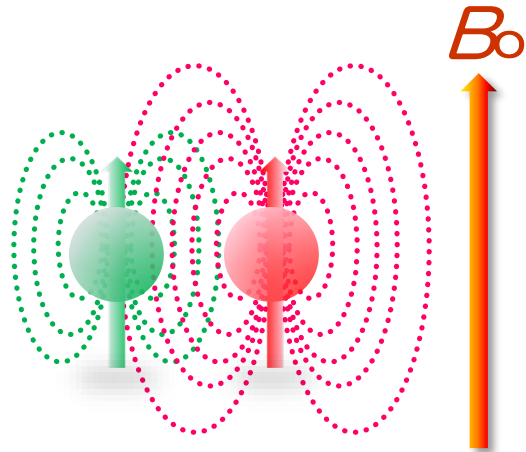
^{14}N NQR周波数



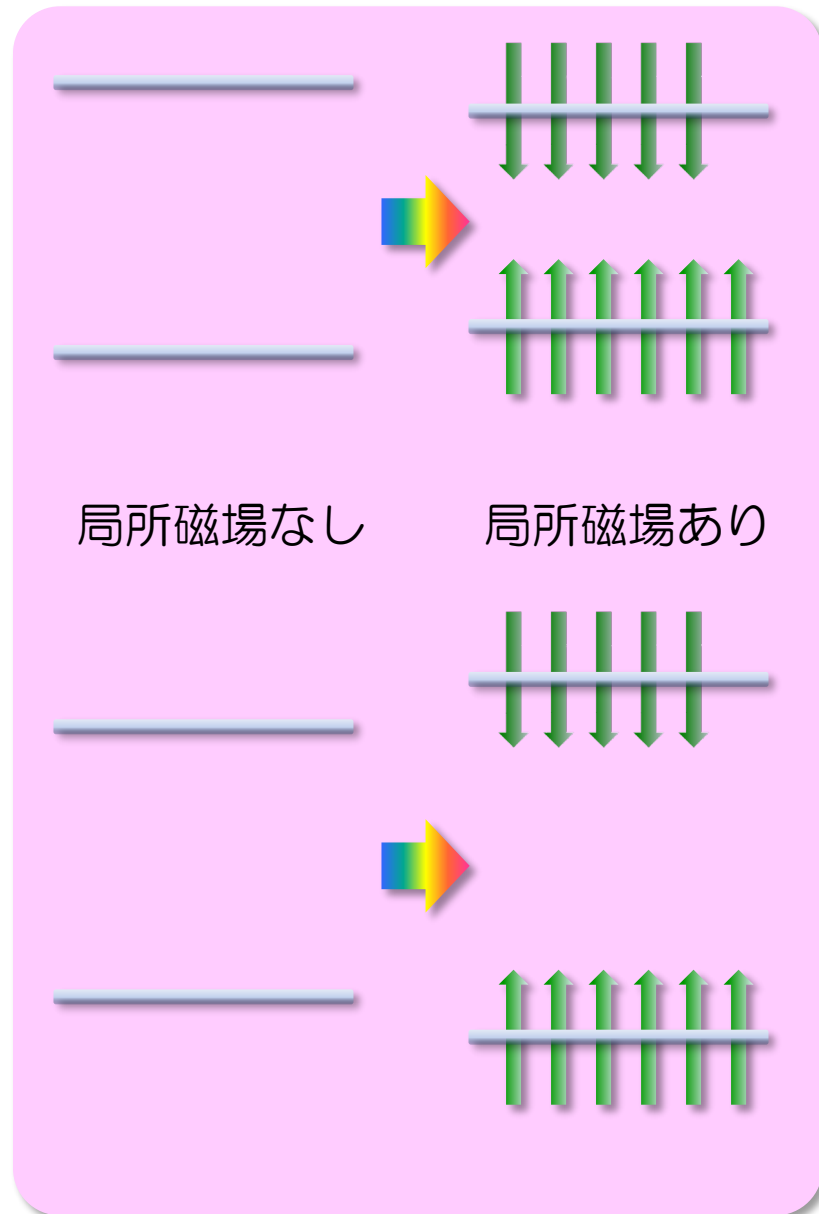
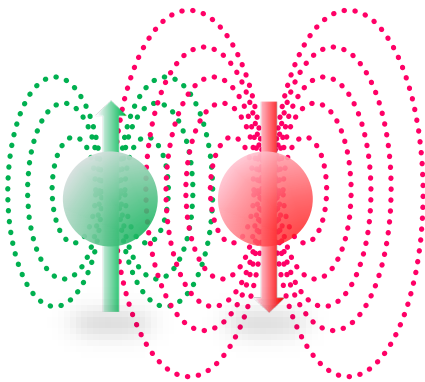
2020年10月19日NHKニュース: 不正薬物を体内に隠して密輸対策
<https://www3.nhk.or.jp/news/html/20201019/k10012669831000.html>

大阪大学基礎工学部糸崎研究室 <http://www.sup.ee.es.osaka-u.ac.jp/>
<http://www.eei.eng.osaka-u.ac.jp/gcoe/lab/itozaki.html>

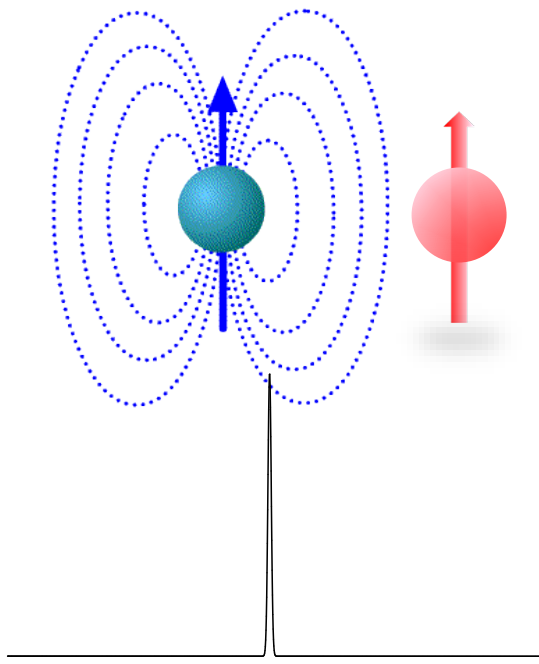
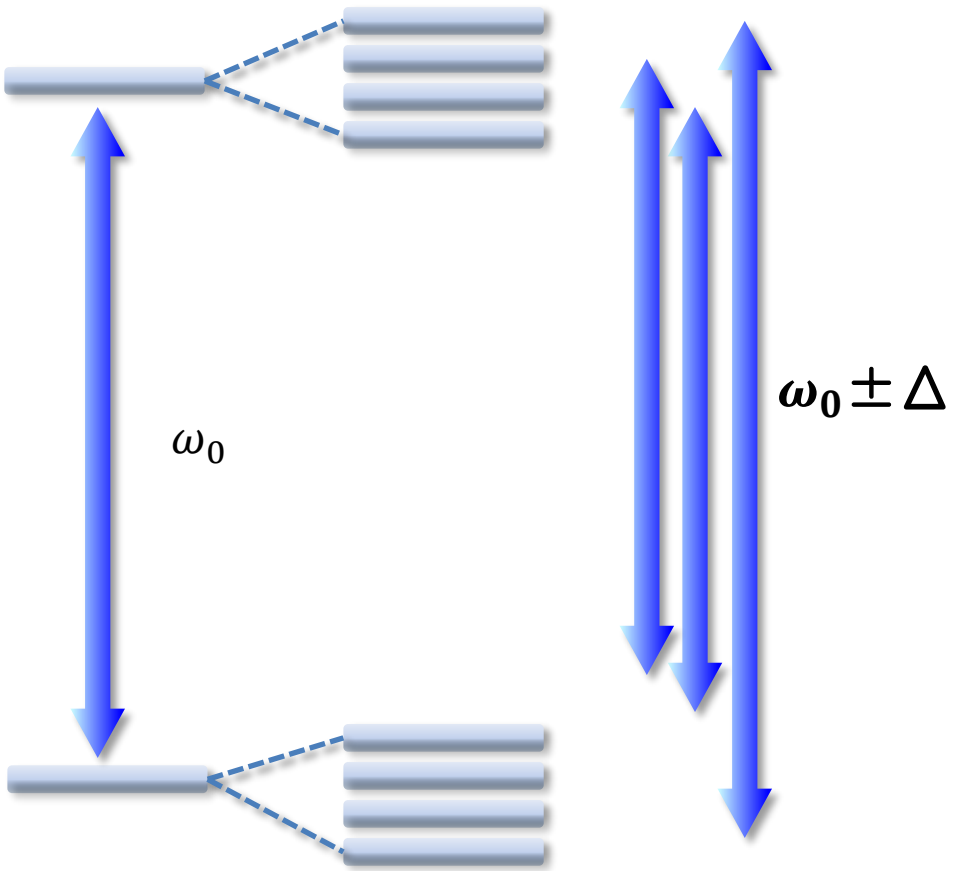
NMRスペクトルにおける双極子-双極子相互作用



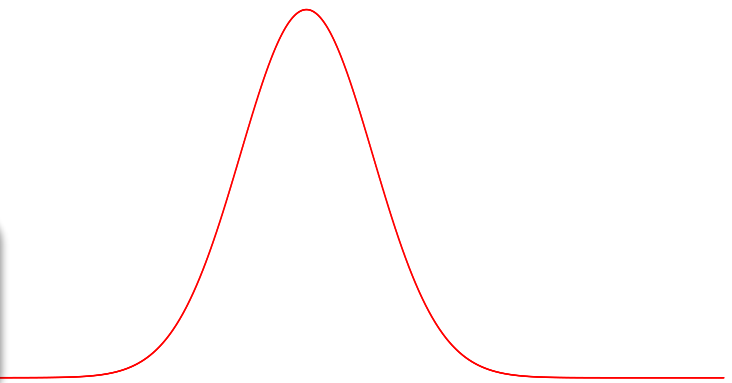
$$E = -\mu \cdot B$$



双極子—双極子相互作用



固体の場合
様々な状態の集合



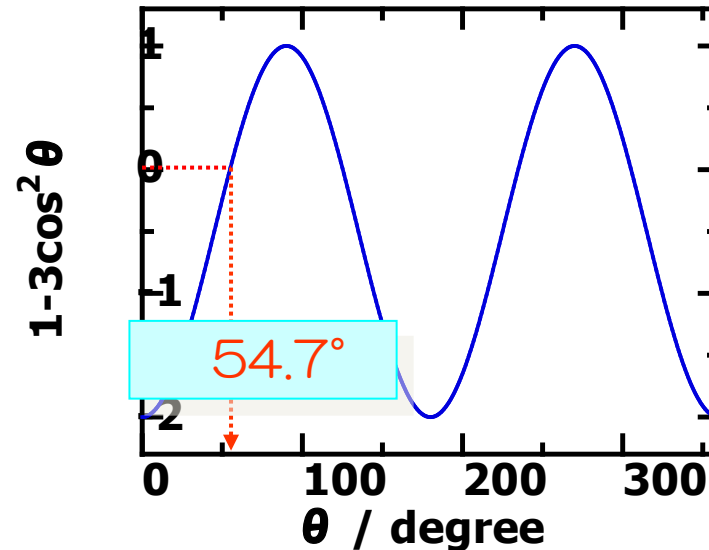
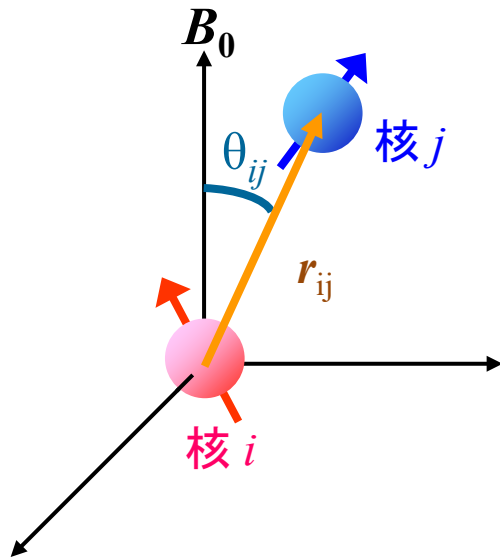
Hamiltonian of Dipole-Dipole Interaction

$$\mathcal{H}_{dd} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_j$$

$$= \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{ij} \frac{(1 - 3\cos^2 \theta_{ij})}{r_{ij}^3} (3I_{iz}I_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \quad [homo]$$

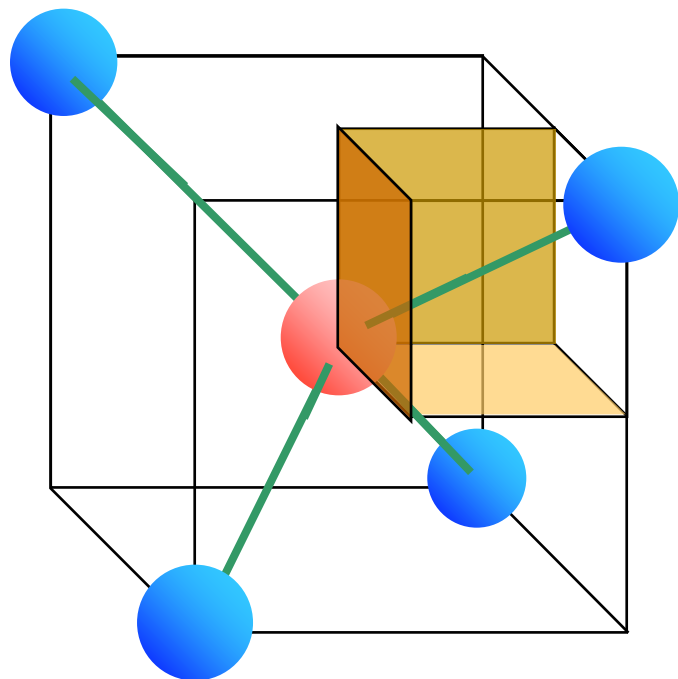
$$= \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{ij} \frac{\gamma_i \gamma_j (1 - 3\cos^2 \theta_{ij}) I_{iz} I_{jz}}{r_{ij}^3} \quad [hetero]$$

γ : 磁気回転比
核磁気モーメント = $\gamma \hbar I$

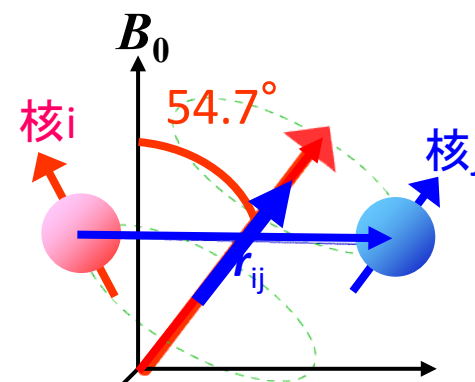
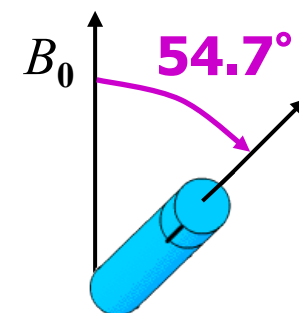
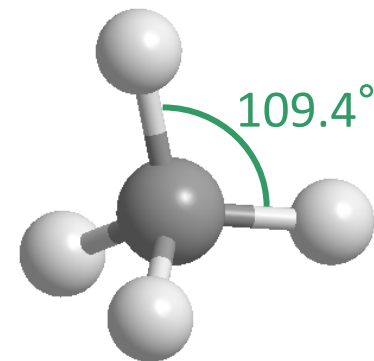


54.7° の意味

$$54.7 \times 2 = 109.4^\circ$$



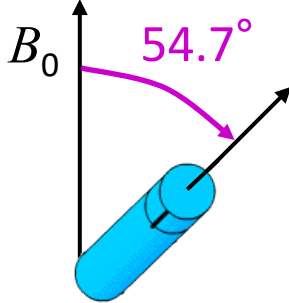
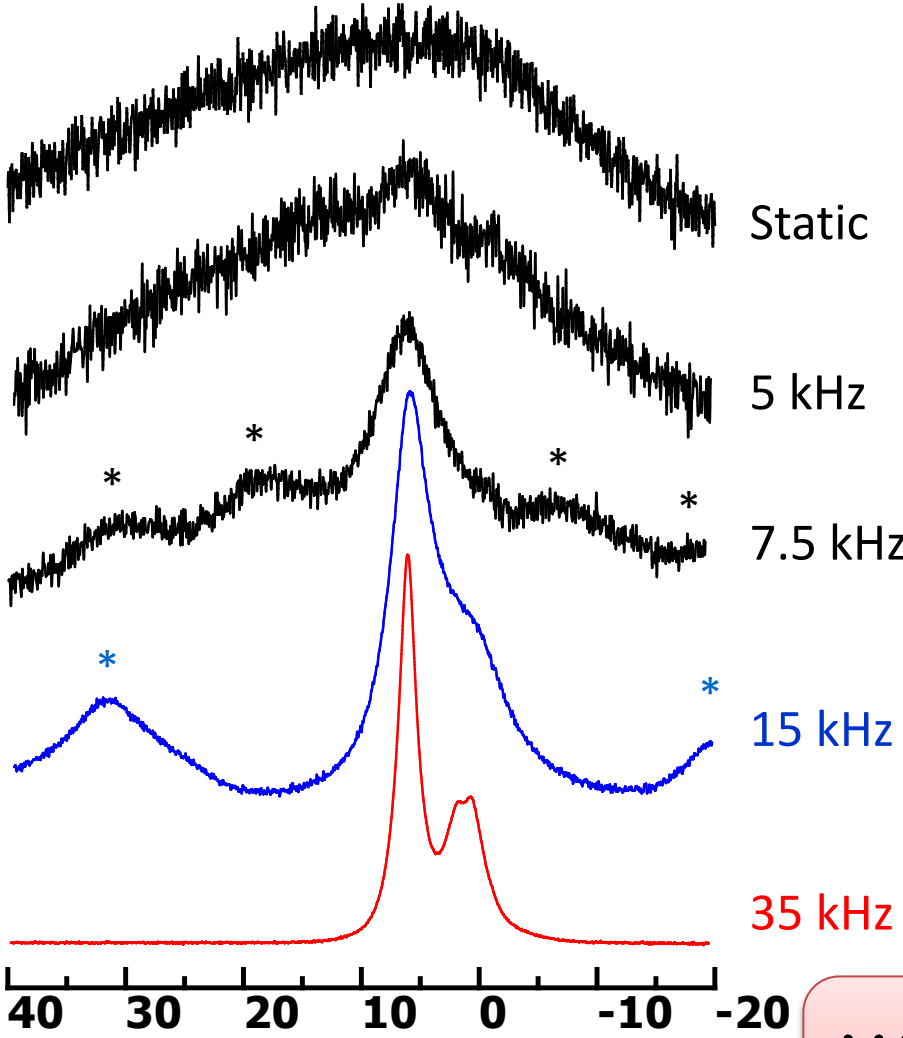
(1,1,1)方向
 x, y, z 各軸から 54.7°
 $\theta = 54.7^\circ$ で回す
 $\rightarrow x, y, z$ 軸成分の平均化



MAS法
 Magic Angle Spinning

速い回転 \rightarrow 平均化大

¹H NMR Spectra of Glycine



MAS

Chemical Shift / ppm



MAS法により $1 - 3\cos^2\theta$ を含む相互作用 (\mathcal{H}_{DD} , \mathcal{H}_{CSA} , \mathcal{H}_Q など) が減少する

まとめ

- 核種により、共鳴周波数が大きく異なる
複雑な分子でもスペクトルは単純 → MRIなどに応用
ターゲット元素の検出 → 地雷・爆薬・麻薬の検出に応用可能
- ほとんどの元素のNMR測定が可能
- 非破壊分析が可能 → MRI・空港のセキュリティー
- 磁気相互作用
電子による影響（化学シフト） → 構造解析・物性研究
核間の磁気相互作用（双極子-双極子相互作用） → 物性研究
電子を介した核間磁気相互作用（J結合） → 構造解析
- 静電相互作用（四極子相互作用） → 物性研究
- 緩和時間測定 → 分子運動の種類や速さ → 物性測定
- 磁場勾配など様々な測定法をデザインできる
→ MRI・MRFM・2次元・多次元測定など



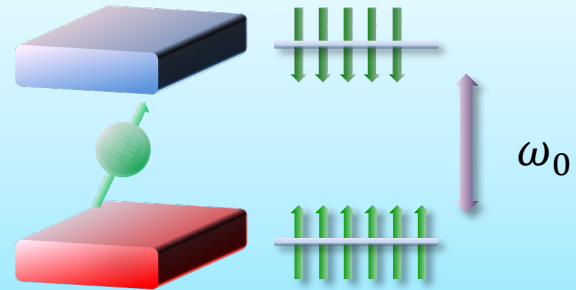
NMRにおける相互作用

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_{DD} + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_Q + \dots$$

\mathcal{H}_Z ゼーマン相互作用

磁場中の原子核

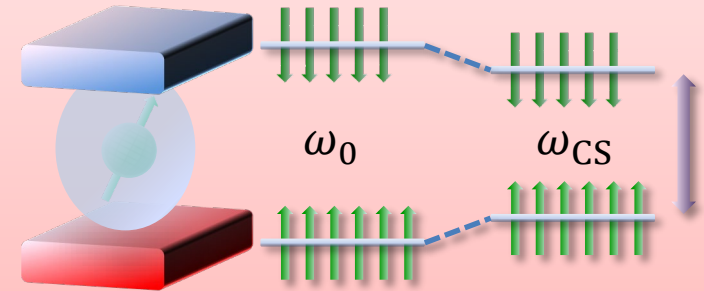
$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\gamma \hbar B_0 \mathbf{I}_z$$



\mathcal{H}_{CS} ケミカルシフト 電子による磁場の遮蔽

常磁性項・反磁性項の和

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0$$



$$\mathcal{H}_{CS} = \frac{e^2}{2m} \omega_0 \left[\left\langle 0 \left| \frac{x^2 + y^2}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_z - \left\langle 0 \left| \frac{zx}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_x - \left\langle 0 \left| \frac{zy}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_y \right] - \frac{e^2}{2m^2} \omega_0 \left[\sum_{\substack{i \neq 0 \\ j=x,y,z}} \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_j | i \rangle \langle i | \mathbf{L}_z | 0 \rangle}{|r^3| (E_i - E_0)} \mathbf{I}_j + \sum_{\substack{i \neq 0 \\ j=x,y,z}} \frac{\langle 0 | \mathbf{L}_z | i \rangle \langle i | \mathbf{L}_j | 0 \rangle}{|r^3| (E_i - E_0)} \mathbf{I}_j \right]$$

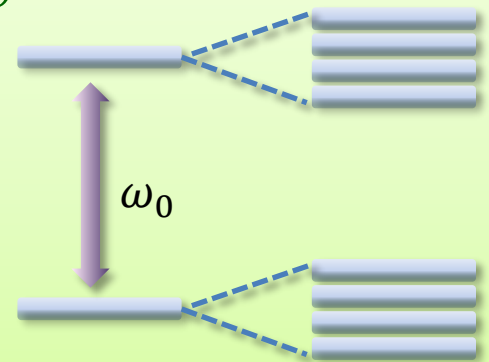
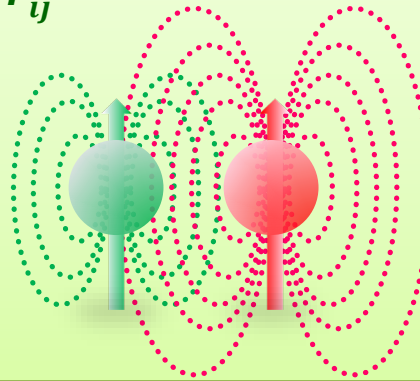
NMRにおける相互作用

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_{DD} + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_Q + \dots$$

\mathcal{H}_{DD} 双極子相互作用 隣接原子がつくる磁場の影響

$$\mathcal{H}_{DD} = \sum_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_j = \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{ij} \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{ij})}{r_{ij}^3} (3I_{iz}I_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)$$

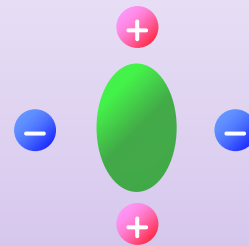
原子核は小さな磁石
線幅に寄与



\mathcal{H}_J J結合 電子を媒介

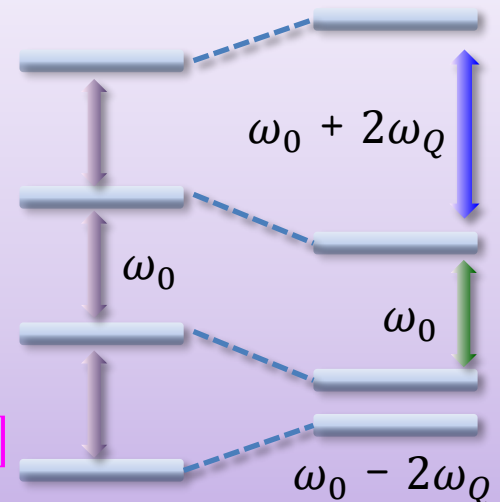
\mathcal{H}_Q 四極子相互作用

隣接原子が作る静電場による影響
原子核は正に帯電している



$$\mathcal{H}_Q \propto \mathbf{I} \cdot \mathbf{eq} \cdot \mathbf{I}$$

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} [3I_z^2 \cos^2\theta + 3I_x^2 \sin^2\theta - 3(I_z I_x + I_x I_z) \sin\theta \cos\theta - I^2]$$





参考文献

磁石

磁性入門(材料学シリーズ) 志賀正幸 内田老鶴圃

MRI

NMRイメージング 巨瀬勝美 共立出版

NMR・NQR・ESR

核磁気共鳴の基礎と原理 北丸竜三 共立出版

NMR入門 J.W.Akitt (広田穰訳) 東京化学同人

磁気共鳴の原理 C. P. スリクター(益田義賢訳)

シュプリンガー・フェアラー東京

ファラー・ベッカー パルスおよびフーリエ変換NMR

赤坂一之, 井元敏明 訳 吉岡書店

NMRの書 荒田洋治 丸善

B.C.Gerstein and C.R.Dybowski: *Transient Techniques in NMR of Solids*

Academic Press, New York 1985

第4版 実験化学講座 分光Ⅲ 日本化学会編 丸善