2014/4/15・22
慶應義塾大学
理工学部物理学科
「応用物理学第1」

ミクロな磁石で探る「固体」の物理学

明治大学理工学部物理学科　菊地　淳

1

講義の概要

IV. 核磁気共鳴による固体物理学研究

- 核磁気共鳴の原理
- 固体物理学研究への利用
- 医療への応用：MRIの原理

2

IV. 核磁気共鳴による固体物理学研究

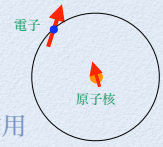
1. 核磁気共鳴の原理
2. 核磁気共鳴装置
3. 固体物理学研究への利用
4. 医療への応用：MRIの原理

3

核磁気共鳴とは(1)

原子核は磁気モーメントを持つ

(電子の2000分の1の強さ)



電子の磁気モーメントとの間に相互作用が働き，電子の状態変化に伴い核の状態も変化する

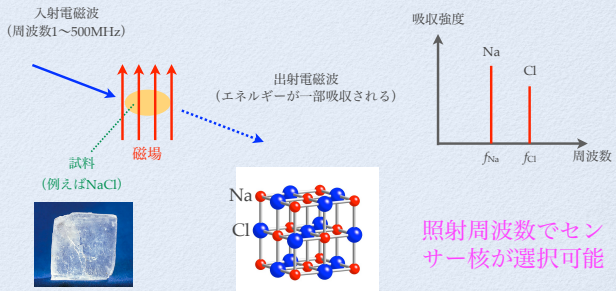
物質中の電子の運動状態の変化が検出可能

原子核＝物質中に埋め込まれた磁気センサーとして働く

4

核磁気共鳴とは(2)

- 核磁気モーメントを含む物質に磁場をかけて電磁波を照射すると，核種ごとに異なる周波数の電磁波を吸収する



照射周波数でセンサー核が選択可能

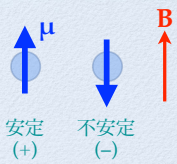
5

核磁気共鳴の原理

原子核：スピン角運動量**J**と

核磁気モーメント**μ**を持つ

$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}$（$\gamma$：磁気回転比）



静磁場**B**をかける

磁場と磁気モーメントの相互作用エネルギー

$E_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$　(磁場と同じ向きが安定)

：Zeeman相互作用

6

量子力学的表現

“核のエネルギー準位が分裂”

＝Zeeman分裂（Zeeman効果）

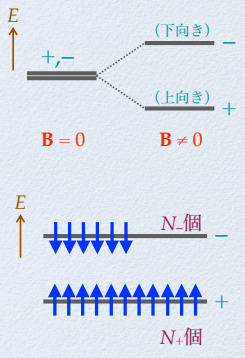
$$E_+ = -\mu_z B$$
$$E_- = +\mu_z B$$

物質中には多数の原子核が存在

→+, –の状態が統計的に分布

（Boltzman分布）

核磁化 $M = \mu_z(N_+ - N_-)$ を生じる ＝磁場と同じ向きになる原子核の方が多い



7

原子核の状態関数(1)

角運動量 $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I}$ （$\hbar$を単位に量子化される）

核スピン演算子 $\mathbf{I} = (I_x, I_y, I_z)$に対して，状態を2つの量子数$I$, mで指定：$\psi_{I,m}$

$$\mathbf{I}^2\psi_{I,m} = I(I+1)\psi_{I,m}$$
$$I_z\psi_{I,m} = m\psi_{I,m}$$

核スピン $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \cdots$ ：核種により異なる

I_zのとり得る値 $m = I, I-1, I-2, \cdots, -I+1, -I$

（Iにより定まる：I_zの異なる$2I+1$個の状態をとる）

8

原子核の状態関数(2)

核スピンの大きさ $|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}$ ＞I_zの最大値 I

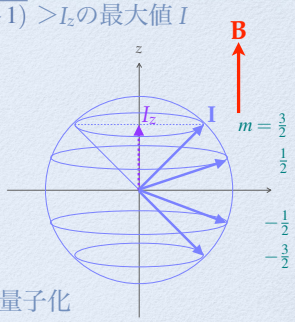
z方向 (磁場方向) を軸として，

核スピン**I**が円錐状に回転

(歳差運動：後述)，I_zが一定に保たれる

$I = \frac{3}{2}$ のとき，I_zの値は

$m = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ の4つの値に量子化



9

Zeeman分裂

Zeeman相互作用 $\mathscr{H} = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{B}$ の固有値と固有状態

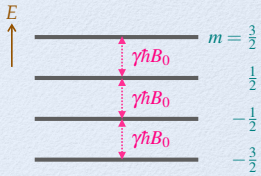
$\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$ のとき，

$$\mathscr{H}\psi_{I,m} = -\gamma\hbar I_z B_0 \psi_{I,m}$$
$$= -\gamma\hbar B_0 m \psi_{I,m}$$

エネルギー固有値

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

準位間隔 $\Delta E = |E_m - E_{m-1}|$
$= \gamma\hbar B_0$



等間隔に分裂

10

電磁波照射の効果

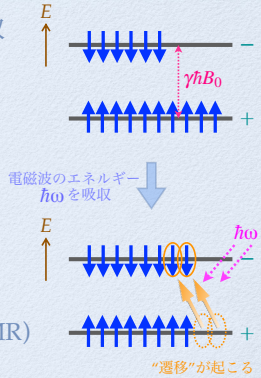
電磁波のエネルギー量子$\hbar\omega$を吸収し，エネルギー準位間に遷移（状態の変化）が起こる

遷移の起こる条件：

$$\hbar\omega = \gamma\hbar B_0$$
$$\therefore \omega = \omega_0 = \gamma B_0$$

核磁気共鳴(吸収)

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)



11

様々な原子核のNMR周波数

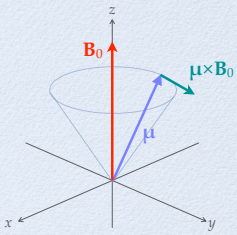
核種	天然存在率 (%)	磁場が5Tのときの共鳴周波数 (MHz)	信号強度 (^{1}Hを100とする)
^{1}H	99.99	212.879	100
^{13}C	1.1	53.527	0.02
^{27}Al	100	55.47	21
^{31}P	100	86.175	6.6
^{63}Cu	69.1	56.425	9.3
^{197}Au	100	3.64594	0.003
^{205}Tl	70.5	122.85	19
^{235}U	0.72	~3.8	0.01

12

核磁気共鳴 (NMR) の古典論

磁気モーメントの運動方程式

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \underbrace{\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{B}}_{\text{磁気モーメントの受けるトルク}} \quad \left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu}\times\gamma\mathbf{B}\right)$$



$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$ (静磁場のみ) のとき,

$\mathbf{B}_0$の周りに回転＝Larmor歳差運動

$\gamma > 0$：時計回り

$\gamma < 0$：反時計回り

回転の周波数 $\omega = \gamma B_0$

：Larmor周波数

13

$\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$のとき，トルク $\boldsymbol{\mu}\times\mathbf{B}_0 = (\mu_y B_0, -\mu_x B_0, 0)$

運動方程式は，$\dfrac{d\mu_x}{dt} = \mu_y\gamma B_0$，$\dfrac{d\mu_y}{dt} = -\mu_x\gamma B_0$，$\dfrac{d\mu_z}{dt} = 0$

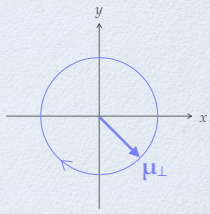
→ $\mu_z(t) = \mu_{z0}$（定数）

$\dfrac{d^2\mu_x}{dt^2} = \gamma B_0\dfrac{d\mu_y}{dt} = -\gamma^2 B_0^2\mu_x$ より，$\gamma B_0 = \omega_0$ とおけば,

$$\mu_x(t) = \mu_{x0}\cos(\omega_0 t + \varphi),$$

$$\mu_y(t) = \frac{1}{\omega_0}\frac{d\mu_x}{dt} = -\mu_{x0}\sin(\omega_0 t + \varphi)$$

∴ μはz軸を中心として，周波数ω_0で時計回り(γ>0のとき) に回転

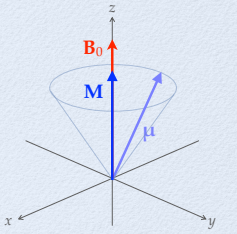


14

核磁化の運動

全核磁気モーメントの合計

＝核磁化 $\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i$



核磁化の運動方程式

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

個々の磁気モーメント$\boldsymbol{\mu}_i$の歳差運動の位相に相関はない（揃っていない）

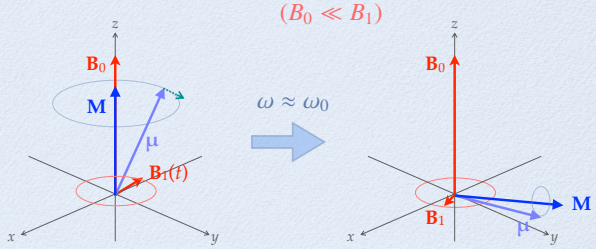
→ 静磁場 $\mathbf{B}_0$方向に核磁化を形成（熱平衡状態）

15

電磁波＝高周波磁場の効果

静磁場$\mathbf{B}_0$に垂直に角速度ωの弱い高周波磁場$\mathbf{B}_1$を加える

$(B_0 \ll B_1)$



$\omega \approx \omega_0$ のとき，核磁化$\mathbf{M}$が$\mathbf{B}_1$の回転に追随（共鳴）して向きを変える

16

回転座標系での核磁化の運動

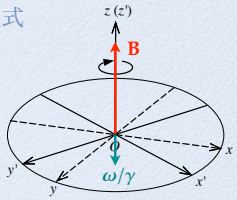
角速度ωで回転する座標系$x'y'z$で$\boldsymbol{\mu}$と$\mathbf{M}$の運動を観察する

回転座標系での核磁化$\mathbf{M}$の運動方程式

($\boldsymbol{\mu}$も同形の方程式に従う)

$$\frac{\delta\mathbf{M}}{\delta t} = \mathbf{M}\times\gamma\mathbf{B}_{\text{eff}}$$

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B} + \underbrace{\frac{\omega}{\gamma}}_{\text{見かけの磁場}}$$



▶見かけの磁場$\dfrac{\omega}{\gamma}$を加えた有効磁場$\mathbf{B}_{\text{eff}}$の下で歳差運動する

17

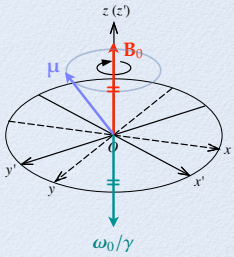
静磁場中の核磁化：回転座標系

静磁場 $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$を加え，角速度$\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma\mathbf{B}_0$で回転する座標系で$\boldsymbol{\mu}$と$\mathbf{M}$の運動を観察

$\mathbf{M}$の運動方程式 ($\boldsymbol{\mu}$も同形)

$$\frac{\delta\mathbf{M}}{\delta t} = 0$$

$$\because \mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}_0}{\gamma} = 0$$



▶ $\boldsymbol{\mu}$と$\mathbf{M}$は回転座標系で静止

＝実験室系xyzに対し$\boldsymbol{\omega}_0 = -\gamma\mathbf{B}_0$で回転

18

高周波磁場の効果：回転座標系

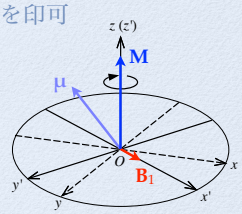
静磁場 $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$に加え，角速度$\omega_0 = -\gamma\mathbf{B}_0$で回転する高周波磁場$\mathbf{B}_1 = (B_1 \cos\omega_0 t, -B_1 \sin\omega_0 t, 0)$を印可

※実験室系での成分

回転座標系での有効磁場

$$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1 + \frac{\omega_0}{\gamma} = \mathbf{B}_1$$

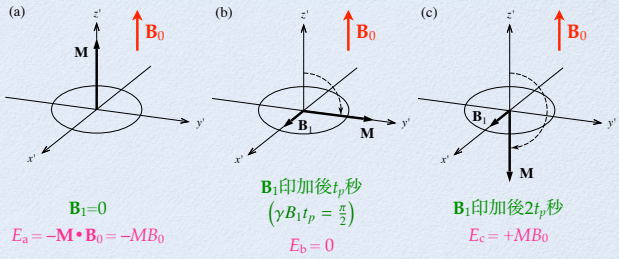
運動方程式 $\dfrac{\delta\mathbf{M}}{\delta t} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}_1$



▶ μとMは高周波磁場$\mathbf{B}_1$ (回転座標系では静磁場) の周りを歳差運動 (章動運動) する：角振動数$\omega_1 = -\gamma\mathbf{B}_1$

19

核磁化の章動運動



$\mathbf{B}_1$周りの章動運動：静磁場$\mathbf{B}_0$に対し$\mathbf{M}$の向きが周期的に変化

固有振動数$\omega_0 = \gamma\mathbf{B}_0$に同調した外力による周期的なエネルギー吸収・放出現象＝共鳴

20

核磁気緩和（スピン格子緩

静磁場$\mathbf{B}_0$を加えた直後の核磁化の変化 ($\mathbf{B}_1$=0)

静磁場印可直後(t=0)の占有数 $N_+^0 = N_-^0 = N/2$

核磁化 $M(0) = \frac{\gamma\hbar}{2}(N_+^0 - N_-^0) = 0$

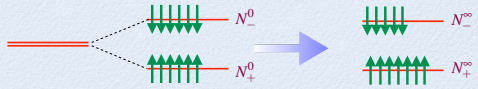
核スピン系のエネルギー $E(0) = -M(0)B_0 = 0$

熱平衡状態(t→∞)での占有数 $N_+^\infty > N_-^\infty$

核磁化 $M(\infty) = \frac{\gamma\hbar}{2}(N_+^\infty - N_-^\infty) > 0$

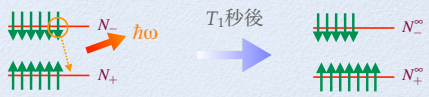
核系のエネルギー変化 $E(\infty) - E(0) = -M(\infty)B_0 < 0$

▶外界 (『格子』) へエネルギーを放出し平衡状態へ (緩和)



21

スピン格子緩和時間T_1



▶『格子』へエネルギーを放出し熱平衡状態へ

平衡状態に達するまでの時間 (時定数) T_1：

『格子』のエネルギー受容能力に依存（∵全系のエネルギー保存）

→ 緩和時間の測定から『格子』の状態について情報が得られる

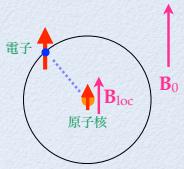
- 原子，電子の運動状態

22

物質中のZeeman相互作用：局所磁場

物質中の原子核には，外部磁場$\mathbf{B}_0$に加えて，核同士，核と電子の間に働く相互作用に起因する磁場 (局所磁場) $\mathbf{B}_{\mathrm{loc}}$が加わる

$$E_Z = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{B}$$
$$= -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot(\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\mathrm{loc}})$$



共鳴周波数 $\omega = \gamma(B_0 + \langle B_{\mathrm{loc}}\rangle) \neq \gamma B_0$

▶ $\mathbf{B}_0$のみによる共鳴周波数$\omega_0 = \gamma B_0$から，$\mathbf{B}_{\mathrm{loc}}$の時間平均値 $\langle B_{\mathrm{loc}}\rangle$ の分だけ共鳴周波数がずれる

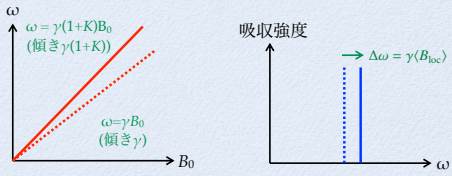
23

NMRシフト

NMRシフト $K = \dfrac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \dfrac{\langle B_{\mathrm{loc}}\rangle}{B_0}$

$$\omega = \gamma(1 + K)B_0$$

▶ 化学結合の強さや原子の結合部位，電子の運動状態などのミクロな情報を含む

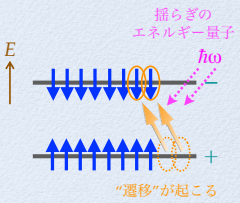


24

局所磁場の揺らぎと核磁気緩和

局所磁場 $\mathbf{B}_{\mathrm{loc}} = \langle \mathbf{B}_{\mathrm{loc}} \rangle + \delta\mathbf{B}_{\mathrm{loc}}(t)$

時間平均値　揺らぎ



揺らぎのスペクトル分解

$$\delta\mathbf{B}_{\mathrm{loc}}(t) = \int \delta\mathbf{B}_{\mathrm{loc}}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

Larmor周波数$\omega_0 = \gamma B_0$で揺らぐ成分

$\delta\mathbf{B}_{\mathrm{loc}}(\omega_0) e^{-i\omega_0 t}$ は高周波磁場B_1と同じ働きをする

→ 遷移を引き起こし核磁気緩和に寄与

25

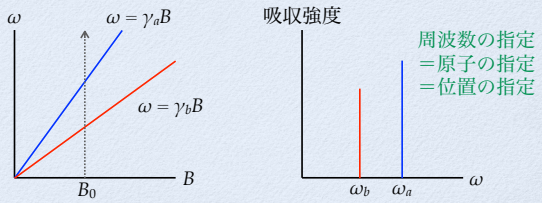
NMRの特徴(1)：局所性

核同士，核と電子の間の相互作用のために，物質中の磁場は，原子スケールでは一様ではない（局所的に異なる）。共鳴周波数は相互作用の効果も含めた磁場の局所値で決まっており，NMRのスペクトルは，局所磁場の分布の様子（ヒストグラム）を表している。

26

NMRの特徴(2)：位置選択性

共鳴周波数は磁気回転比により核種毎に異なる。したがって，照射周波数を変えることで，結晶内での原子位置を指定し，選択的に情報を得ることができる。これにより，どの原子が物質の機能発現に重要な役割を果たしているのかが判別できる。

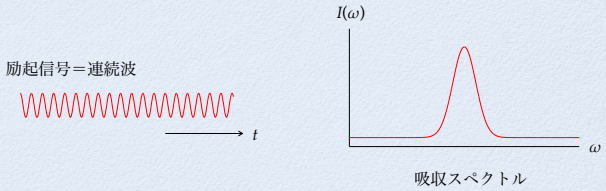


27

NMRの測定法(1)：cw法

連続波法 (continuous wave法，cw法)：

単一周波数の弱い高周波磁場を連続的に加え，周波数をゆっくりと変化させて (周波数掃引)，吸収強度 (スペクトル) を測定する。

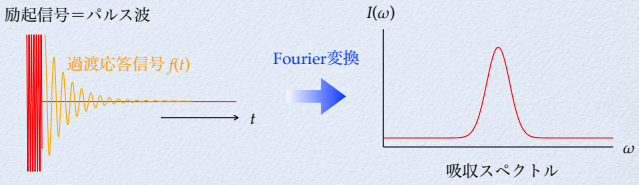


28

NMRの測定法(2)：パルス法

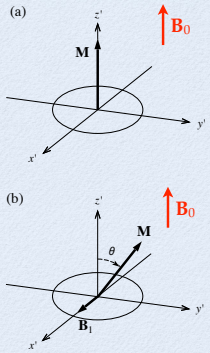
パルス法：

比較的強い高周波磁場を短時間 (1〜数十μs間) パルス的に加える。パルスに続いて現れる過渡応答信号を記録し，Fourier変換により過渡信号に含まれる周波数成分を求め，吸収スペクトルを得る。



29

パルス法による信号形成 (1)

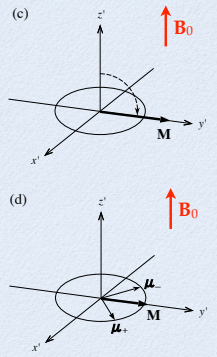


(a) 熱平衡状態：静磁場$\mathbf{B}_0$方向に核磁化$\mathbf{M}$を形成

(b) x'軸方向 (回転座標系) に振動数$\omega_0=\gamma B_0$の高周波磁場$\mathbf{B}_1$を加える。$\mathbf{M}$は$\mathbf{B}_1$の周りを章動運動し，t_1秒後には，z'軸から角$\theta = \gamma B_1 t_1$だけ傾く。

30

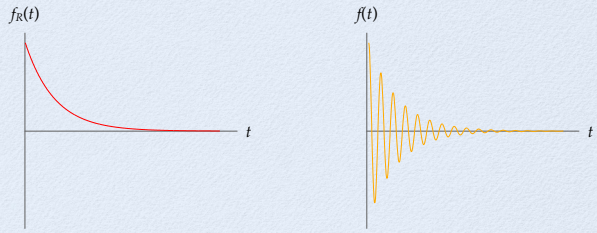
パルス法による信号形成 (2)



(c) t_2秒後，回転角が $\gamma B_1 t_2 = \pi/2$ になったところで$\mathbf{B}_1$を切る。(90°パルス)

(d) 局所磁場のため，**M**を形成する核磁気モーメント$\boldsymbol{\mu}$の歳差周波数は，$\omega_0=\gamma B_0$を平均値として分布している。このため，$\boldsymbol{\mu}$の歳差運動の位相は徐々にずれ，**M**は時間とともに減少していく。

パルス法による信号形成 (3)



回転座標系での信号
Mは単調に減衰

実験室系での信号
Mは減衰しながらω_0で回転

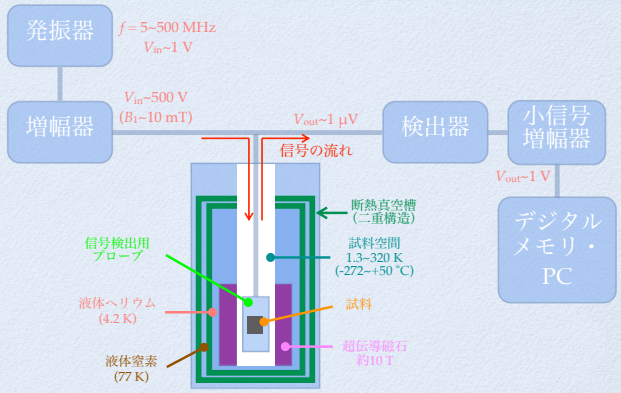
IV. 核磁気共鳴による固体物理学研究

1. 核磁気共鳴の原理
2. 核磁気共鳴装置
3. 固体物理学研究への利用
4. 医療への応用：MRIの原理

NMR測定装置

- 磁場発生装置
- 電磁波発生装置（発振器）
- 信号検出装置（受信器）
- 低温発生・保持装置（温度可変装置）

NMR装置の構成図



磁場の発生(1)

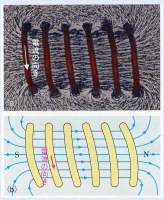
NMRの観測に必要な磁場：約10 T（テスラ）
MRIでは：1〜3 T

cf. 地磁気：約50 μT，永久磁石：約500 mT
（地球の中心磁場：約4000 T）

超伝導ソレノイド磁石（コイル）を利用

発生磁場 $B = \mu_0 n I$

μ_0：真空の透磁率，
n：単位長さあたり巻数，I：電流



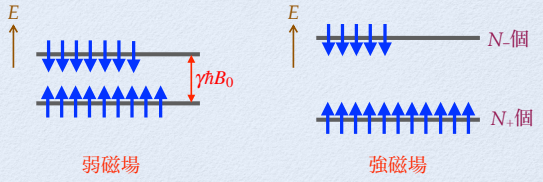
磁場の発生(2)

磁場が大きいほど信号検出に有利

∵ Zeeman分裂が増大し，核磁化が大きくなる

核磁化　$M \propto N_+ - N_-$

→巻数と電流をできるだけ大きく



磁場の発生(3)

電流100 Aで磁場10 Tとするには，

$n = \dfrac{B}{\mu_0 I}$　～80000 巻/m（銅線の長さ～20 km）

太さ1mmの導線を一重に巻いて，n～1000巻/m

→80重に巻く必要あり

コイルの大きさ：直径20 cm，長さ50 cmとすれば，

一周あたり導線の長さ＝約60 cm，

一重で 60 cm×500巻＝300 m，

80重の導線長さは 300 m×80＝24000 m＝24 km！

磁場の発生(4)

銅線でコイルを作ると・・・ジュール熱が発生

銅線の抵抗率　$\rho \sim 2 \times 10^{-8}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$

断面積1mm²として，1mあたり抵抗 $r = \rho/S = 20\ \mathrm{m\Omega/m}$

→長さ24 kmで抵抗 $R \sim 500\ \Omega$

$I = 100$ Aのときのジュール熱 $P = RI^2 \sim 5$ MW (MJ/s)

この熱量で風呂 (容積200L) を沸かすと，約13秒で沸騰

◀ 1kgの水の温度を1°C上げるのに4.2 kJ必要

200Lでは4.2×200=840 kJで1°C上昇

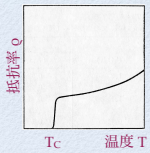
∴ 840kJ/5MW=0.17秒毎に1°C上昇（冷却不能）

磁場の発生(5)

超伝導線を利用すればよい

臨界温度T_C以下で抵抗が0

（＝ジュール熱が発生しない！）



問題点：T_Cが低い

NbTi：T_C~9K (-264°C)，　Nb_3Sn：T_C~18K (-255°C)

←冷却が必要

液体ヘリウム（沸点4.2 K = –269°C）を利用

冷却に大掛かりな装置が必要

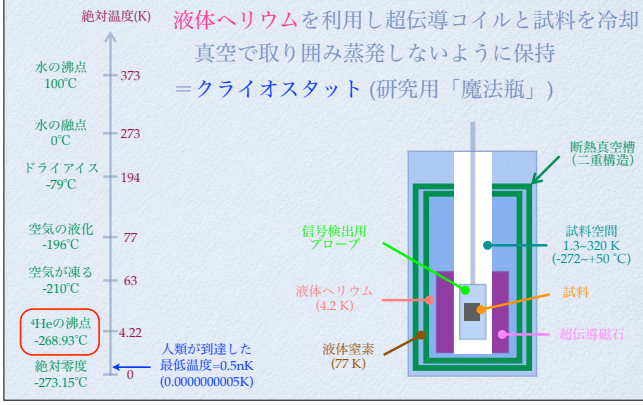
高価！（1Lあたり約3,000円以上）

低温の発生と保持(1)

液体ヘリウムを利用し超伝導コイルと試料を冷却

真空で取り囲み蒸発しないように保持

＝クライオスタット (研究用「魔法瓶」)

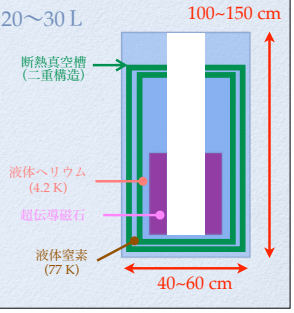


低温の発生と保持(2)

クライオスタットの構成

- 冷却剤：液体ヘリウム（沸点4.2K）50～60 L
- 補助剤：液体窒素（沸点77.4K）20～30 L
- 二重の断熱真空槽

10^{-6} hPa（10^{-9}気圧）程度に圧力を下げ，気体分子運動による外界からの熱流入（熱伝導）を抑制する。また，二重構造にして補助剤（液体窒素）を使用することで，放射熱の流入を抑制する。



低温の発生と保持(3)

▶ 二重構造のメリット

「放射熱流入によって，液体ヘリウムは何秒で蒸発するか？」

一辺40 cmの立方体容器 (体積約60 L) に液体ヘリウムを保持

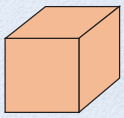
蒸発に必要な熱量は？

沸点での密度 0.125 kg/L，60 Lで7.5 kg

物質量 1 mol = 4 gより，60 Lでは約2 kmol

気化熱 83 J/molより，蒸発に必要な熱量Qは，

Q = 83 J/mol×2 kmol = 166 kJ



低温の発生と保持(4)

▶ 放射熱流入の見積もり：Stefan-Boltzmanの法則

物体表面から放射されるエネルギー　$I = \sigma T^4$

T：絶対温度，$\sigma = 5.67\times10^{-8}$ W/m²K⁴

▶ 一重構造では直接室温 (T = 300 K) からの放射を受ける

このとき，I = 460 W/m²

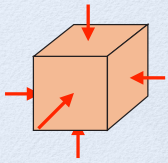
容器の全面から熱が流入するとすれば，

単位時間あたりの流入量Pは，

P = 460 W/m²×(6×0.4² m²) = 440 W

液体ヘリウム60 Lが蒸発するには，

$$\Delta t = \frac{Q}{P} = \frac{166\ \mathrm{kJ}}{440\ \mathrm{W}} \sim 380\ \mathrm{s}$$ （約6分！）



低温の発生と保持(5)

▶ 二重構造では液体窒素 (T = 77.4 K) からの放射を受ける

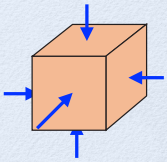
このときには，I = 2 W/m² に減少する

← (77.4/300)⁴〜0.4 %に熱流入が激減する

流入量 P = 2 W/m²×(6×0.4² m²) = 1.9 W

液体ヘリウム60 Lが蒸発するのに，

$$\Delta t = \frac{Q}{P} = \frac{166\ \mathrm{kJ}}{1.9\ \mathrm{W}} \simeq 8.7\times10^4\ \mathrm{s}$$ （約1日！）



低温の発生と保持(6)

- 実際の装置では，液体ヘリウムの充填間隔が数日〜半年で済むよう，材料・構造が工夫されている
- 蒸発したヘリウムを冷却・液化して，循環させる装置も開発されている（ランニングコストの改善）

低温での温度制御(1)

試料の冷却と温度制御

4.2 K以上：

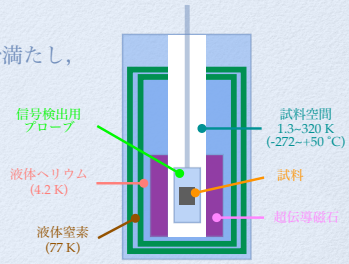
液体ヘリウム槽からヘリウムガスを試料空間に導入，

試料付近に設置したヒーターとのバランスで温度を制御

4.2 K以下：

試料空間を液体ヘリウムで満たし，

ポンプで強制的に減圧する

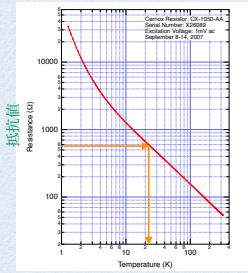


低温での温度制御(2)

温度測定：

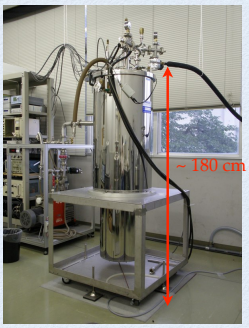
半導体温度センサー（抵抗温度計）を利用

センサーの抵抗値を測定し，特性曲線を用いて温度に換算



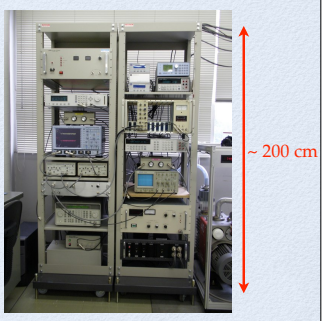
温度センサー外観

NMR装置外観(1)



超伝導磁石
(低温保持と磁場発生)

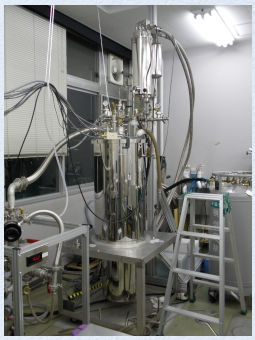
発振器・受信器



49

NMR装置外観(2)

液体ヘリウム再凝縮装置



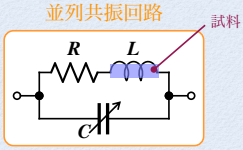
超伝導磁石に設置した様子

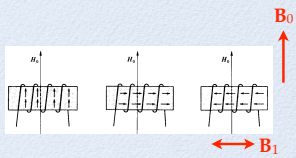
50

NMR信号の検出＝電磁誘導

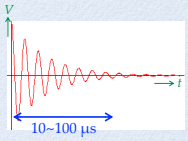
LC共振回路を利用：共振周波数 $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

並列共振回路



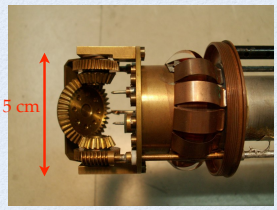


1. コイルに振動磁場を加える
2. コイルの中で核磁気モーメントが回転
3. 電磁誘導により起電力(~1 μV)が発生
4. 増幅(10^5~10^6倍)して電圧信号として検出

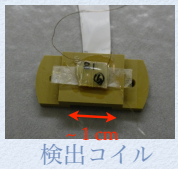


51

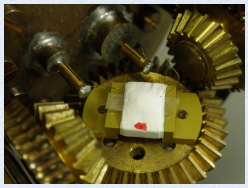
NMR装置（試料部）



試料方位制御装置



検出コイル



検出コイルを設置した様子

52