

第 12 章 多重パルス

12.1 エコー

第 10 章 5 節で、 90° パルスによって生成された FID は、磁場の空間的な不均一、時間的揺動、それにコイルに誘起される電流のジュール熱によって減衰し、消滅していくことを述べた。このうち磁場の空間的な不均一によって消滅した FID 信号は第 2 のパルスを加えることによって取り戻すことができる。このことを初めて示した Hahn の論文[1]では第 2 のパルスとして 90° パルスを用いているが、ここでは先ず図 12.1 に示した 180° パルスを用いる Carr-Purcell[2]のパルス系列で説明する。

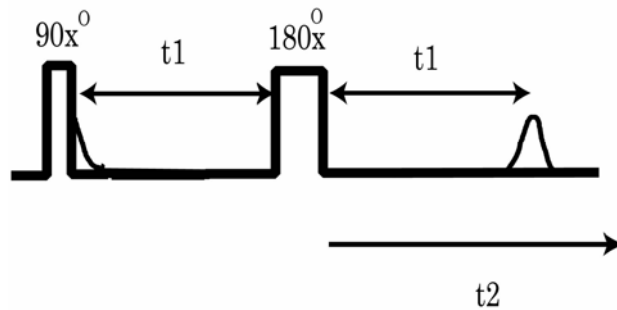


図 12.1 スピンエコー測定のための Carr-Purcell のパルス系列

回転座標系において、 90°_x パルスで $-y$ 方向に倒れた周波数 ω の横磁化は、 J 結合のない場合、 t_1 秒経過後

$$\phi = -\frac{\pi}{2} + \omega t_1$$

の位置にくるので、

$$M_x = \sin(\omega t_1)$$

$$M_y = -\cos(\omega t_1)$$

となる。磁場の空間的不均一のためラーモア周波数 ω が ω_0 のまわりにガウス分布

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\right) \exp\{-(\omega - \omega_0)^2 / 2\sigma^2\}$$

しているとすると、FID は

$$\begin{aligned} M_x &= \sin(\omega_0 t_1) \exp(-\sigma^2 t_1^2 / 2) \\ M_y &= -\cos(\omega_0 t_1) \exp(-\sigma^2 t_1^2 / 2) \end{aligned} \quad (12.1.1)$$

となり，時間とともに消えていく．

周波数の分布がローレンツ型の分布の場合には，分布関数を $\frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{(\omega - \omega_0)^2 + 1}$ として，

FID は

$$\begin{aligned} M_x &= \sin(\omega_0 t_1) \exp(-\alpha t_1) \\ M_y &= -\cos(\omega_0 t_1) \exp(-\alpha t_1) \end{aligned} \quad (12.1.2)$$

となり，やはり減衰して消えていく． 180° パルスの後 t_2 秒後に，磁化は

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \omega t_1 + \omega t_2$$

の位置にくるので，

$$\begin{aligned} M_x &= \sin\{\omega(t_1 - t_2)\} \\ M_y &= \cos\{\omega(t_1 - t_2)\} \end{aligned}$$

となる．

ω がガウス分布していると

$$\begin{aligned} M_x &= \sin\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp\{-\sigma^2(t_1 - t_2)^2 / 2\} \\ M_y &= \cos\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp\{-\sigma^2(t_1 - t_2)^2 / 2\} \end{aligned} \quad (12.1.3)$$

となる．ローレンツ型の分布の場合には

$$\begin{aligned} M_x &= \sin\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp(-\alpha |t_1 - t_2|) \\ M_y &= \cos\{\omega_0(t_1 - t_2)\} \exp(-\alpha |t_1 - t_2|) \end{aligned} \quad (12.1.4)$$

いずれも $t_2 = t_1$ で y 軸方向へ再結像し，信号が現れる．これをハーンエコー (Hahn echo) という (スピンエコー (spin echo) ともいう)．磁場の静的な揺らぎ (場所による揺らぎ) による磁化の減少は不可逆現象ではなく適当な仕掛けで取り戻すことができる．しかし，磁場の時間的な揺らぎによる磁化の減少は不可逆現象で取り戻すことはできない．これが真の T_2 の原因になるものである．

視覚的な説明を，図 12.2 に示す． 90° パルスによって生じた横磁化はラーモア周波数の違いにより t_1 秒経過すると， a, b, c の位置に到達する． 180° パルスによってこれらは x 軸の周りに 180° 回転し，それぞれ a', b', c' にくるので，更に t_1 秒経過すると，すべて y 軸上に結像して，エコー信号を生ずる．

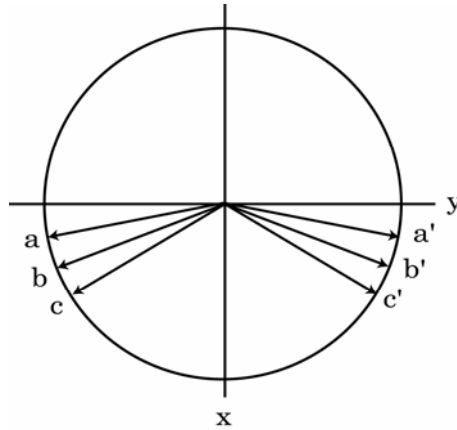


図 12.2 Carr-Purcell のパルス系列における横磁化

Hahn の論文では再結像パルスとして 180° パルスではなく 90° パルスを用いている [1] .
第 1 の 90° パルスの後 t_1 秒後に 90° パルスを加えると、周波数 ω の横磁化は x 軸の周りに 90° まわり

$$M_x = \sin(\omega t_1)$$

$$M_y = 0$$

$$M_z = -\cos(\omega t_1)$$

第 2 の 90° パルスの後、 t_2 秒後の磁化は

$$M_x = \sin(\omega t_1) \cos(\omega t_2) = \frac{1}{2} \{ \sin \omega(t_1 - t_2) + \sin \omega(t_1 + t_2) \}$$

$$M_y = \sin(\omega t_1) \sin(\omega t_2) = \frac{1}{2} \{ \cos \omega(t_1 - t_2) - \cos \omega(t_1 + t_2) \}$$

$$M_z = -\cos(\omega t_1)$$

となる．ラーモア周波数がガウス分布していると

$$\begin{aligned} M_x &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \frac{1}{2} \{ \sin \omega(t_1 - t_2) + \sin \omega(t_1 + t_2) \} d\omega \\ &= \frac{1}{2} \sin \omega_0(t_1 - t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 - t_2)^2\right\} + \frac{1}{2} \sin \omega_0(t_1 + t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 + t_2)^2\right\} \end{aligned} \quad (12.1.5)$$

$$\begin{aligned} M_y &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \frac{1}{2} \{ \cos \omega(t_1 - t_2) - \cos \omega(t_1 + t_2) \} d\omega \\ &= \frac{1}{2} \cos \omega_0(t_1 - t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 - t_2)^2\right\} - \frac{1}{2} \cos \omega_0(t_1 + t_2) \exp\left\{-\frac{\sigma^2}{2}(t_1 + t_2)^2\right\} \end{aligned} \quad (12.1.6)$$

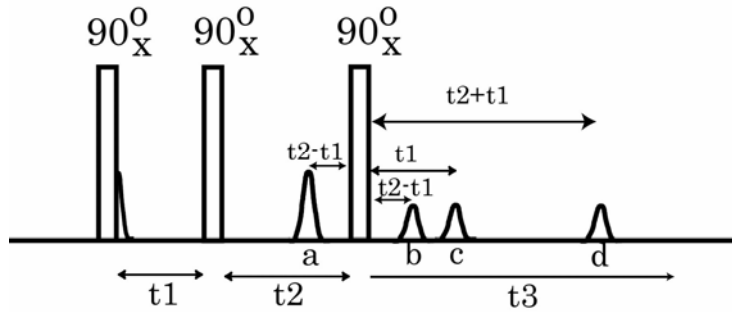


図 12.3 $90^{\circ}_X - 90^{\circ}_X - 90^{\circ}_X$ パルス系列におけるエコー . a, スピンエコー ; b, 鏡映エコー ; c, 刺激エコー ; d, 第 1 および第 3 の 90° パルスによるスピンエコー

となり, 第 2 の 90° パルスから t_1 秒後にスピンエコーが現れる (図 12.3 の a).

この場合, 180° パルスを用いる場合に比べて図 12.2 のような直感的な説明が難しい . 180° パルスの場合, 第 2 パルス直後の横磁化は t_1 について位相変調を受けるが, 90° パルスの場合, 横磁化は x 方向を向いており, その大きさは t_1 について振幅変調される . 振幅変調は, 図 12.4 に示すように, t_1 について右まわりの位相変調 r^+ と左まわりの位相変調 r^- の重ね合わせで表され, その一方 r^- がエコーに寄与する .

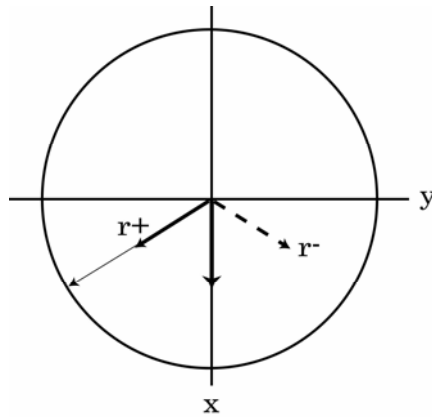


図 12.4 横磁化に対する 90° パルスの効果

第 2 の 90° パルスから t_2 秒後に第 3 の 90° パルスを加える . 第 3 の 90° パルスから t_3 秒後の横磁化は

$$\begin{aligned}
 M_x = & \frac{1}{2} \sin \omega(t_1 - t_3) - \frac{1}{2} \sin \omega(t_1 + t_3) + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 - t_2 - t_3) \\
 & + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 + t_2 - t_3) + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 - t_2 + t_3) + \frac{1}{4} \sin \omega(t_1 + t_2 + t_3)
 \end{aligned}
 \tag{12.1.7}$$

$$M_y = \frac{1}{2} \cos \omega(t_1 - t_3) + \frac{1}{2} \cos \omega(t_1 + t_3) + \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 - t_2 - t_3) + \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 + t_2 - t_3) - \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 - t_2 + t_3) - \frac{1}{4} \cos \omega(t_1 + t_2 + t_3)$$

(12.1.8)

となり、第3の90°パルスから $t_2 - t_1$, t_1 , $t_1 + t_2$ のところに更に3つのエコーが現れる。これらはそれぞれ図 12.3 の b, c, d のエコーである。 $t_2 - t_1$ のところに現れるエコーは第2の90°パルスで現れるスピンエコーの第3の90°パルスと鏡映の位置にあらわれるので、鏡映エコー (image echo) という。 t_1 に現れるエコー c を刺激エコー (stimulated echo) といい、第2の90°パルスで z 軸方向に向いた磁化が、第3のパルスによって横磁化になり、これがエコーを作り出したもので、あたかも、第2パルスと第3のパルスの間、磁化が冬眠していたかのように見える。

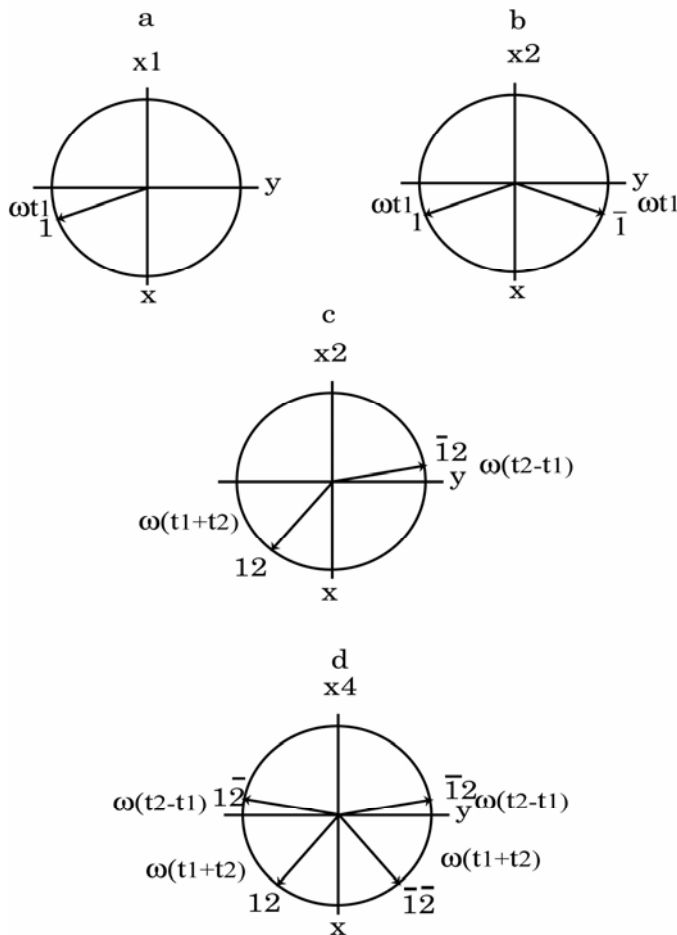


図 12.5 90°x - 90°x - 90°x パルスに対する横磁化の振舞い

エコー b, d は図 12.5 をもちいて以下のように説明される。第 1 の 90° パルスの後 t_1 秒後、図 12.5(a) の 1 の位置にきた横磁化は第 2 の 90° パルスによって、図 12.5(b) に示すように 1 および $\bar{1}$ に分かれる。第 2 の 90° パルスから t_1 秒経過すると $\bar{1}$ は y 軸上に再結像してエコーを作る。 t_2 秒経過すると 1 および $\bar{1}$ の磁化は図 12.5(c) の 12 および $\bar{1}2$ の位置にくる。ここで第 3 の 90° パルスを加えると、図 12.5(d) に示すように、12 は 12 と $\bar{1}2$ に、 $\bar{1}2$ は $\bar{1}2$ と $\bar{1}2$ に分かれる。 $\bar{1}2$ は $t_1 + t_2$ 秒後 y 軸上に、 $\bar{1}2$ は $t_2 - t_1$ 秒後に $-y$ 軸上に再結像して、それぞれエコー d および b を生ずる。Hahn はさらに t_2 秒後にもエコーを観測しているが、これは t_1 の間に回復した縦磁化が第 2, 第 3 の 90° パルスによって生ずるエコーである。このように、再結像パルスとして 90° パルスをを用いた場合、 180° パルスに比べて複雑になる。

これまでは J 結合のない場合について考えてきたが、 J 結合があるスピン $1/2$ の AX 等核 2 スピン系に図 12.1 に示すパルス系列を印加した場合について考えてみよう。 90°_x パルスの後、A スピンの横磁化は、X スピンの状態によって速度の異なる A_1, A_2 の 2 つに分かれて回転する。これらは 180°_x パルスによって x 軸の周りに 180° 回転するが、X スピンも反転するので互いに速さが入れ替わる。 180°_x パルスから t_2 秒経過したところでそれぞれ

$$\phi_1 = \frac{\pi}{2} - \omega_A t_1 - \frac{J}{2} t_1 + \omega_A t_2 - \frac{J}{2} t_2, \quad \phi_2 = \frac{\pi}{2} - \omega_A t_1 + \frac{J}{2} t_1 + \omega_A t_2 + \frac{J}{2} t_2$$

の位置にくる。横磁化は

$$M_{1x} = \sin\{\omega_A(t_1 - t_2) - \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\}, \quad M_{1y} = \cos\{\omega_A(t_1 - t_2) - \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\} \quad (12.1.9)$$

$$M_{2x} = \sin\{\omega_A(t_1 - t_2) + \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\}, \quad M_{2y} = \cos\{\omega_A(t_1 - t_2) + \frac{J}{2}(t_1 + t_2)\} \quad (12.1.10)$$

となり、 t_1 を変えたとき、 $t_2 = t_1$ のエコー強度は J で変調される。これを J 変調 (J -modulation) という。Freeman ら[3]は J の値を精度良く測定する方法を考案した。一連の t_1 についてのエコー強度のデータをフーリエ変換したスペクトル (J スペクトル) は、横軸の周波数軸は化学シフトを含まず J のみとなり、磁場の不均一による線幅の広がりのないシャープな共鳴線を与える。図 12.6 は 1,1,2-トリクロロエタンの J スペクトルである。これは後に述べる J 分解 2 次元 NMR スペクトルを 45° 方向から F_1 軸へ投影したものと同一である。

スピン $1/2$ の同種の核が近接して対になっている 2 スピン系の固体では、双極子—双極子相互により、スペクトルは Pake ダブルレットになる。このような系に対して、図 12.

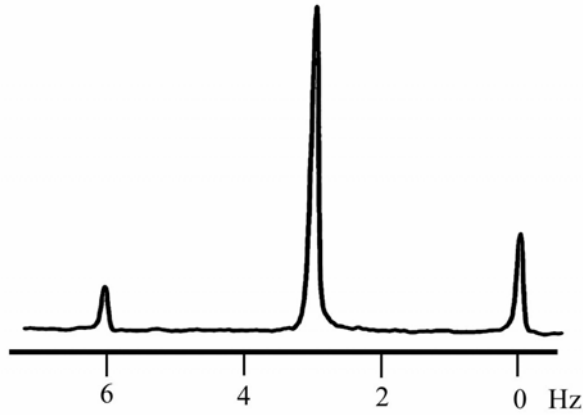


図 12.6 1,1,2-トリクロロエタンの J スペクトル

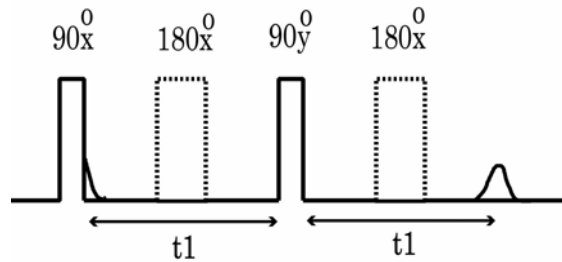


図 12.7 固体エコーのパルス系列． 90°_x パルスと 90°_y パルス，および， 90°_y パルスとエコーの中間に挿入した 180° パルスはオフセットを再結像する

7 に示した $90^{\circ}_x-t_1-90^{\circ}_y$ パルス系列は完全なエコーを与える．これを固体エコー (solid echo) という．特に双極子相互作用を再結像するので，双極子エコー (dipole echo) という．最終結像用のパルスが 180° パルスでなく， 90°_y パルスであることに注意しよう．ゼーマンエネルギーが双極子—双極子相互作用に比べて充分大きな高磁場では，双極子—双極子相互作用は永年部分のみでよく，

$$H_D = \hbar b(3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \tag{12.1.11}$$

である．スペクトルの中心周波数で回転する座標系で考える． 90°_x パルス直後の密度行列は

$$\sigma_1 = -I_y - I_{2y}$$

で，以後(12.1.11)のもとで時間発展し， 90°_x パルスから t_1 秒後

$$\sigma_2(t_1) = \exp(-i \frac{1}{\hbar} H_D t_1) \sigma_1 \exp(i \frac{1}{\hbar} H_D t_1)$$

になる． F を 2 つのスピンの合成スピン量子数とすると， F は 1 あるいは 0 である．

$$H_D = \hbar b(3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) = \hbar b\{3I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}F(F+1) + \frac{3}{4}\}$$

であるので、これは第4章4節Cで示したように

$$\begin{aligned} \sigma_2(t_1) &= -\exp(-i3bI_{1z}I_{2z}t_1)(I_{1y} + I_{2y})\exp(i3bI_{1z}I_{2z}t_1) \\ &= -I_{1y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) + 2I_{1x}I_{2z}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - I_{2y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) + 2I_{1z}I_{2x}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right) \end{aligned}$$

となる。90°yパルスの直後、

$$\sigma_3 = -I_{1y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - 2I_{1z}I_{2x}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - I_{2y}\cos\left(\frac{3b}{2}t_1\right) - 2I_{1x}I_{2z}\sin\left(\frac{3b}{2}t_1\right)$$

になるが、これは $\sigma_2(-t_1)$ としたものに等しい。90°yパルスから t_2 秒後

$$\sigma_4 = -(I_{1y} + I_{2y})\cos\left\{\frac{3b}{2}(t_2 - t_1)\right\} - (2I_{1z}I_{2x} - 2I_{1x}I_{2z})\sin\left\{\frac{3b}{2}(t_2 - t_1)\right\} \quad (12.1.12)$$

となるので $t_2 = t_1$ 秒後、完全なエコーがえられる。観測周波数が完全にラーモア周波数に一致しないでオフセットがある場合には、図12.7に示すように90°xパルスと90°yパルスの中間、および、90°yパルスとエコーの中間に180°xパルスを挿入して、オフセットを消去する。

スピンの1の軸対称の四重極相互作用もこのパルス系列で再結像する。四重極エコー (quadrupole echo) ともいう。四重極相互作用のハミルトニアンは

$$H_Q = \omega_Q(I_z^2 - \frac{1}{3}I^2)$$

90°xパルスから t_1 秒後の密度行列は第4章4節Dで述べたように

$$\sigma_2(t_1) = -\exp(-i\omega_Q I_z^2 t_1)I_y \exp(i\omega_Q I_z^2 t_1) = -I_y \cos(\omega_Q t_1) + 2(I_x I_z + I_z I_x)\sin(\omega_Q t_1)$$

である。90°yパルスによって

$$\sigma_3 = -I_y \cos(\omega_Q t_1) - 2(I_x I_z + I_z I_x)\sin(\omega_Q t_1)$$

時間反転した状態になり、ここからさらに t_2 秒経過すると

$$\sigma_4(t_2) = -I_y \cos\{\omega_Q(t_2 - t_1)\} + 2(I_x I_z + I_z I_x)\sin\{\omega_Q(t_2 - t_1)\}$$

となるので、 $t_2 = t_1$ 秒でエコーがえられる。

回転座標系における実験ではスピンエコーに相当する回転エコー (rotary echo) がある。強い高周波磁場を急にかけると、z方向を向いていた磁化は有効磁場の周りに回転する。高周波の周波数がちょうど共鳴周波数に一致するとき、磁化は B_1 の周りに γB_1 の角周波数で歳差運動する。この運動は B_1 の方向をx方向とすると、yz面内の運動であ

る。しかし、 B_1 の空間的不均一のために位相がでたらめになり次第に消えていく。これを過渡的章動運動 (transient nutation) という。 τ 時刻で B_1 の位相を逆転すると消えた磁化を 2τ に再びエコーとして取り戻すことができる。これを回転エコーという。

12.2 横緩和時間の測定

真の横緩和時間 T_2 は磁場の動的な揺らぎに基づく不可逆過程によるものであるが、 90° パルス後の FID から得られる T_2 、あるいは吸収曲線の半値半幅からえられる T_2 には、磁場の静的な不均一性による可逆的な部分が含まれる。これはエコーで取り戻すことができない。真の T_2 を求めるのに、スピンエコーを利用する。Carr と Purcell は A、B 2 つの方法を提案した。方法 A は図 12.1 で示したパルス系列を用いる方法で、粘性が大きく分子の並進拡散が無視できる場合には、得られるエコー信号は t_1 が大きくなるとともに減少していく。この減衰は $\exp(-t_1/T_2)$ と表されるので、 t_1 を変えてエコー強度を測定することによって T_2 を求めることができる。 90° パルスの前に磁化は平衡になければならないので、 t_1 を変えた各実験は T_1 の数倍の待ち時間をおいて行わなければならないので時間がかかる。

方法 B は図 12.8(a) に示すように、1 つの 90°_x パルスの後、 τ 秒、 3τ 秒、 5τ 秒、 \dots 、 $(2n-1)\tau$ 秒に 180°_x パルスを加え、 2τ 秒、 4τ 秒、 6τ 秒、 \dots 、 $2n\tau$ 秒に現れるエコー信号を観測するものである。 $t_1 = 2n\tau$ のところの信号強度は $\exp(-t_1/T_2)$ で減衰するので、

1 回の実験で T_2 を求めることができる。この方法を特に Carr-Purcell の方法ということがある。また、後に述べるように τ を小さくすることにより、スピンエコー法で T_2 を測定する際に問題となる分子の並進拡散の効果を減ずることができる。しかし、Carr-Purcell の方法ではエコー信号が +、- と交互に現れるので、エコー信号の減衰を見るのに都合が悪い。また、 180°_x パルスの不完全性 (完全に 180° パルスになっていないこと) による誤差が累積される。Meiboom と Gill[4] はこれらの点を改良したパルス系列を考案した。いわゆる Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) のパルス系列である。

図 12.8(b) に CPMG のパルス系列を示す。 90° パルスの位相を 180° パルスに対して 90° ずらして、エコー信号が常に x 軸上に再結像するようにし、 180° パルスの位相を 1 回ごとに反転して 180° パルスの不完全性を打ち消すようにしてある。

J 結合のある AB 等核 2 スピン系の場合には、詳しい計算によれば[5,6,7]、 n 番目のエ

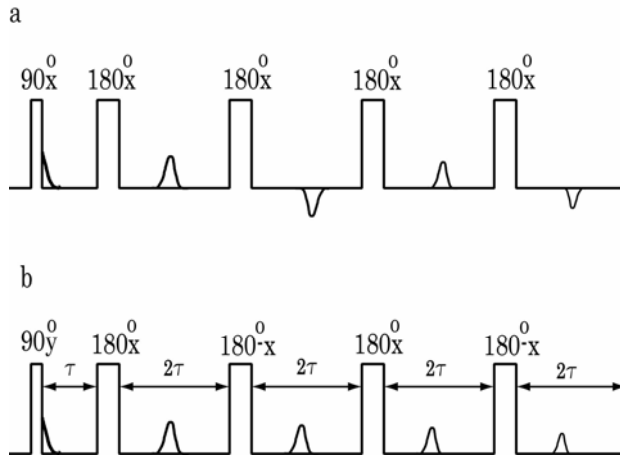


図 12.8 (a) Carr-Purcell のパルス系列 , (b) Carr-Purcell-Meiboom-Gill のパルス系列

コ-信号は

$$E(2n\tau) = \frac{1}{2} \{ (1 + \rho) \cos(Jn\tau + n\varepsilon) + (-1)^n (1 - \rho) \cos(Jn\tau - n\varepsilon) \} \exp(-2n\tau/T_2) \quad (12.2.1a)$$

で与えられる . ここで

$$\rho = \frac{(J^2 \cos \tau\Delta + \delta^2)}{(\Delta^2 \cos \varepsilon)} \quad (12.2.1b)$$

$$\sin \varepsilon = -G \quad (12.2.1c)$$

$$G = (|J|/\Delta) \sin \tau\Delta, \quad \Delta = (\delta^2 + J^2)^{1/2} \quad (12.2.1d)$$

である . $J/\delta \ll 1$ のとき , つまり AX 系に対しては系に対しては , $|G| \ll 1$, したがって ,

$$\varepsilon = -G = -|J| \sin(\tau\Delta) / \Delta$$

$$\rho = 1$$

となる . このときエコー強度は

$$E(2n\tau) = \{ \cos[(Jn\tau)(1 - \frac{\sin \Delta\tau}{\Delta\tau})] \} \exp(-2n\tau/T_2) \quad (12.2.2)$$

で与えられる . $\tau\Delta \gg 1$ の場合 , エコー信号は J 変調される . $\tau\Delta \ll 1$ の場合には ,

$$E(2n\tau) = \{ \cos[(Jn\tau)(\frac{\Delta^2\tau^2}{6})] \} \exp(-2n\tau/T_2) \quad (12.2.3)$$

となり、エコー信号は J 変調されない。短い 2τ 秒の間隔をにおいて連続して繰り返す 180° パルス列は、ラジオ波周波数のセンターバンドと、繰り返し周波数だけはなれたサイドバンドからなり、極限ではほとんど連続波照射と同じになるので、スピンロックされた状態と似ている。

Campbell ら[8]はエコー信号の J 変調を利用してタンパク質の複雑なスペクトルから単一線、二重線、三重線信号を見分ける簡単な方法を考えた。 $n=1$ として $\tau = J/2\pi$ としてエコーの中心から以降の信号を取り込んだスペクトルでは二重線は単一線に対して位相が 180° ずれているので逆向きのスペクトルを与える。しかし、 $\tau = J/\pi$ とすると単一線と同位相になる。三重線の場合には、 $\tau = J/4\pi$ のとき、中央線は単一線と同位相であるが、両側の線は逆位相になる。 τ を小さくして $n\tau = J/2\pi$ を満たす n 個の 180° パルスを加えた後のエコー信号は J 変調を受けない。後者から前者を差し引くと、二重線のみを取り出すことができる。

12.3 並進拡散

磁場の静的な不均一による FID の減衰はスピンエコーのよって取り戻すことができることを述べたが、それは分子の自己拡散が無視できる場合で、測定時間内に拡散が無視できない場合はスピンエコーによって取り戻すことはできない。

静磁場に不均一があり、拡散が無視できない場合、磁化は場所の関数になるので、実験室系におけるプロット方程式は

$$\frac{d\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)] - \frac{M_x \mathbf{I} + M_y \mathbf{J}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \mathbf{K} + D\Delta\mathbf{M} \quad (12.3.1)$$

と表される[9,10]。最後の項は拡散の効果で、 D は分子の並進拡散係数である。静磁場の空間変化は1次近似で

$$B_z = B_0 + (\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (12.3.2)$$

与えられると仮定する。ここで \mathbf{G} は磁場勾配ベクトルで(本来はテンソルであるが、ここでは磁場の X, Y 成分は0としている)、場所にも時間にもよらず一定と仮定する。また、とりあえず今は時間にもよらないとする。 90° パルス後の複素横磁化

$$M_+ = M_x + iM_y \quad (12.3.3)$$

に対して，方程式は

$$\frac{dM_+}{dt} = i\omega_0 M_+ - \frac{M_+}{T_2} - i\gamma(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})M_+ + D\Delta M_+ \quad (12.3.4)$$

となる．拡散の項がないときには簡単に積分できて，

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})t\right\} \quad (12.3.5)$$

A はパルス系列によって決まる定数で，CPMG のパルス系列については， t が $(2n-1)\tau$ と $(2n+1)\tau$ の間で

$$M_+ = C \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})(t - 2n\tau)\right\} \quad (12.3.6)$$

となる．拡散のある場合には C を時間の関数と考えると

$$\frac{dC}{dt} = -CD\gamma^2 G^2 (t - 2n\tau)^2 \quad (12.3.7)$$

これを積分して， $t = 2n\tau$ のエコーの頂点では

$$C(2n\tau) = \exp\left(-\frac{2}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^3 n\right) \quad (12.3.8)$$

である．したがって，CPMG では $t = 2n\tau$ におけるエコー強度は

$$E(2n\tau) = \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{3}D\gamma^2 G^2 \tau^2 t\right) \quad (12.3.9)$$

で減少する． τ を小さくすることによって，拡散の効果を減らすことができる．

Carr-Purcell の系列 A ではエコー信号は

$$\exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{12}D\gamma^2 G^2 t^3\right)$$

で減少する．

エコー信号が分子拡散によって影響されることを積極的に利用して，並進拡散係数を測定するためのパルス系列を図 12.9(a)に示す．静磁場に磁場勾配をパルス状に加えるので， G は時間に依存する[11]．このパルス系列を PFGSE (pulsed field gradient spin echo) という．

$t_1 < t < t_1 + \delta$ および $\Delta + t_1 < t < \Delta + t_1 + \delta$ で

$$\mathbf{G} = \mathbf{g}_0 + \mathbf{g} \quad (\text{一定}) \quad (12.3.10a)$$

その他は

$$\mathbf{G} = \mathbf{g}_0 \quad (12.3.10b)$$

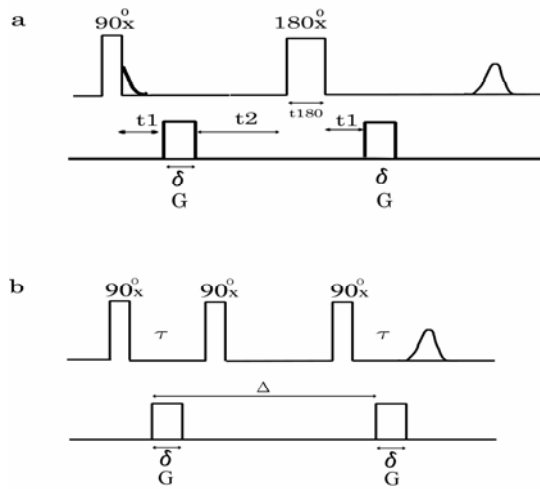


図 12.9 拡散係数を測定するためのパルス系列, G 磁場勾配パルス. (a) 磁場勾配パルススピンエコー (PFGSE), (b) パルス磁場勾配パルス刺激エコー (PFG simulated echo)

である. $D=0$ として(12.5)を解くと,

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma(\mathbf{r} \cdot \mathbf{F})\right\} \quad (12.3.11a)$$

$$\mathbf{F}(t) = \int_0^t \mathbf{G}(t') dt' \quad (12.3.11b)$$

180°パルスの後では

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma \mathbf{r} \cdot (\mathbf{F} - 2\mathbf{f})\right\} \quad (12.3.12)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{F}(\tau) \quad (12.3.13)$$

これは, すべての時間に対して

$$M_+ = A \exp\left\{i\omega_0 t - \frac{t}{T_2} - i\gamma \mathbf{r} \cdot [\mathbf{F} + (\xi - 1)\mathbf{f}]\right\} \quad (12.3.14a)$$

と書くことができる. ここで, $0 < t < \tau$ に対して

$$\xi = +1 \quad (12.3.14b)$$

$t > \tau$ に対して

$$\xi = -1 \quad (12.3.14c)$$

である. D が 0 でないときの解を求めるために A を時間の関数とすると

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma^2 D \{\mathbf{F} + (\xi - 1)\mathbf{f}\}^2 A$$

が得られる．これを積分すると

$$\ln \left[\frac{A(t)}{A(0)} \right] = -\gamma^2 D \left\{ \int_0^t F^2(t') dt' - 4f \cdot \int_{\tau}^t F(t') dt' + 4f^2(t - \tau) \right\}$$

となる．図 12.9 のパルス系列について積分を行うと

$$\ln \left[\frac{A(2\tau)}{A(0)} \right] = -\gamma^2 D \left\{ \frac{2}{3} \tau^2 g_0^2 + \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta \right) g^2 - \delta [(t_1^2 + t_2^2) + \delta(t_1 + t_2) + \frac{2}{3} \delta^2 + 2\tau^2] g \cdot g_0 \right\} \quad (12.3.15)$$

がえられる．均一な静磁場のもとでは $g_0 = 0$ であるので，エコー強度は

$$E(2\tau) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left\{-\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta\right) g^2\right\} \quad (12.3.16a)$$

$$\tau = t_1 + \delta + t_2 + \frac{1}{2} t_{180} \quad (12.3.16b)$$

$$\Delta = \delta + t_2 + t_{180} + t_1 \quad (12.3.16c)$$

になる． δ , Δ を一定にして磁場勾配 g を変えてエコー強度を測定し，エコー強度の対数と $\gamma^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{1}{3} \delta\right) g^2$ のプロットの勾配から拡散係数 D を求める．磁場勾配の校正は拡

散係数既知の試料を用いて行う．

大きな分子では T_2 による信号の減衰が著しく，拡散係数も小さいので測定が困難となる．分子が拡散している間，磁化を z 方向に向けておくことによって， T_2 による信号の減衰を防ぐことができる ($T_2 < T_1$)．図 12.9(b) に刺激エコーを利用した測定法を示す[12]．

並進拡散係数の違いを積極的に利用すると，分子量の異なる物質の混合物のスペクトルを分離して表すことができる．このような測定法が DOSY (diffusion ordered spectroscopy) である[13]．縦軸に並進拡散係数，横軸に通常の周波数軸で，強度を等高線で表す．

12.4 縦緩和時間の測定

180°パルスで平衡磁化を逆転させて非平衡状態を作り，平衡磁化に戻る時間過程を観測することによって縦緩和時間を測定することができる．この方法を反転回復法 (inversion-recovery method) という．図 12.10(a) にパルス系列を示す．180°パルスと 90°パルス間の時間間隔を変えて FID を測定する．一連の時間間隔のスペクトルを部分緩和スペクトル (partially relaxed spectra) という[14]．図 12.11 に，エチルベン

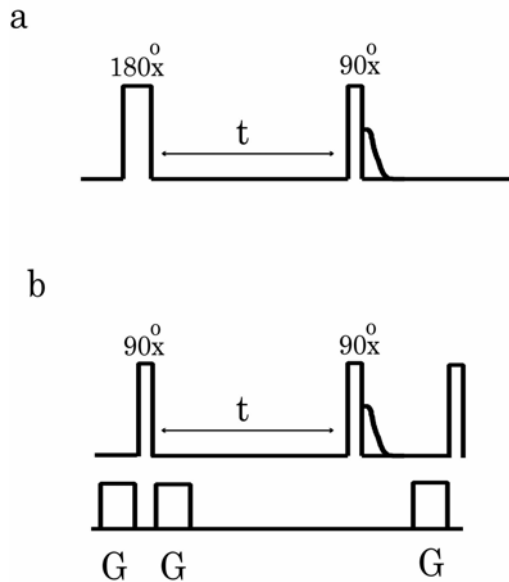


図 12.10 (a) 反転回復法のパルス系列, (b) 飽和回復法のパルス系列. G 磁場勾配パルス

ゼンの ^1H をデカップルした ^{13}C の部分緩和スペクトルを示す. 時間間隔 t のスペクトル強度は

$$I(t) = I_\infty \{1 - 2 \exp(-t/T_1)\} \quad (12.4.1)$$

で与えられるので, 強度データがこの式にフィットするように T_1 を決める. 強度が 0 になる時間間隔を t_{nul} とすると,

$$T_1 = t_{nul} / \ln 2 \quad (12.4.2)$$

から, 簡便に T_1 を見積もることもできる. 積算するため繰り返し実験を行う場合には, 平衡状態に戻るまで十分な待ち時間 ($5T_1$) をとる必要がある. このため緩和時間の長い場合には, 測定に時間がかかる.

長い縦緩和時間を迅速に測定するために, 非平衡状態を作るための第 1 パルスを 90° パルスにする方法がある. この方法は飽和回復法 (saturation-recovery method) と呼ばれる. 図 12.10(b) にパルス系列を示す. 第 1 の 90° パルスの後に現れる横磁化を消去するために磁場勾配パルス (これをホモスポイルパルスという) を用いる. 第 2 の 90° パルス後の FID 強度は

$$I(t) = I_\infty \{1 - \exp(-t/T_1)\} \quad (12.4.3)$$

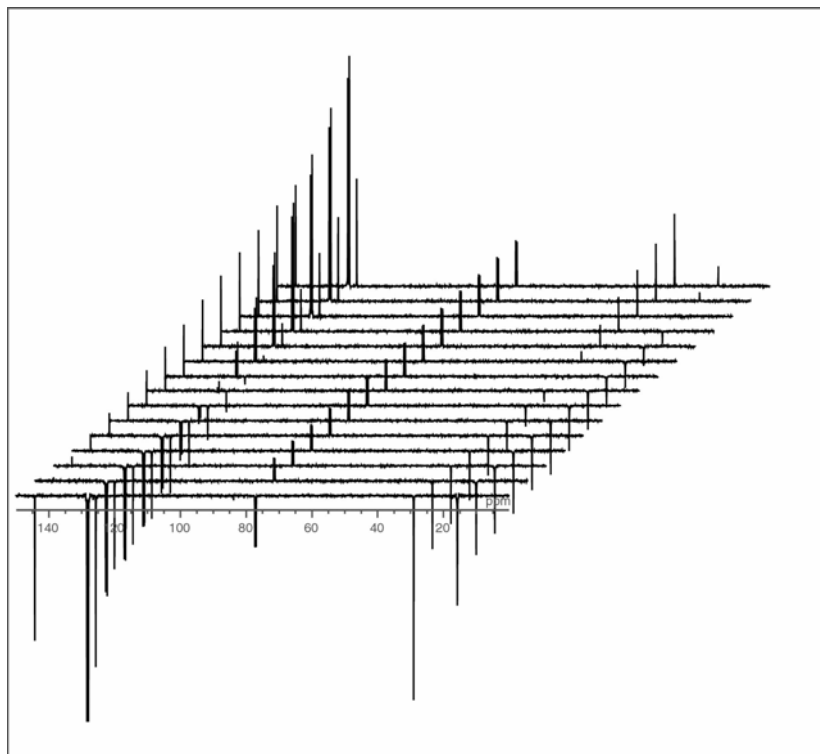


図 12. 11 エチルベンゼンの ^1H カップルした ^{13}C 緩和スペクトル．時間間隔 t は下から， 0.8s ， 1.6s と 0.8s ずつ増加して，最後の 15 番目は 50.75s である

で与えられる．FID 取得後，残っている横磁化を消去するために，ホモスポイルパルス
を印加し，直ちにパルス系列を繰り返すことができるので，測定時間を短縮できる．
FID 強度の変化の大きい時間領域では，強度そのものが小さく，FID の大きい時間領域
では強度変化が小さいので，高い精度のデータを得るのが難しい．

文献

- 1) E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580(1950).
- 2) H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630(1954).
- 3) H. D. W. Hill and R. Freeman, *J. Chem. Phys.* **54**, 301(1971).
- 4) S. Meiboom and D. Gill, *Rev. Sci. Instr.* **69**, 688(1954).
- 5) E. J. Wells and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **43**, 3414(1965).
- 6) A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **44**, 1(1966).
- 7) R. Freeman and H. D. W. Hill, in “Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”,
Lloyd M. Jackman and F. A. Cotton, Ed., p131, Academic Press, New York, 1975.

- 8) I. D. Campbell and C. M. Dobson, *J. Chem. Soc. Comm.* **1975**,750(1975); I. D. Campbell, C. M. Dobson, R. J. P. Williams, and P. E. Wright, *FEBS Lett.* **57**, 96(1975).
- 9) A. Abragam, “The Principles of Nuclear Magnetism”, Clarendon Press, Oxford, 1961. 富田和久, 田中基之訳, “核の磁性”, 上, 下. 吉岡書店, 京都, 1964.
- 10) L. W. Reeves, in “Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy”, Lloyd M. Jackman and F. A. Cotton, Ed., p83, Academic Press, New York, 1975.
- 11) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **42**, 288(1965).
- 12) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **69**, 1748(1978).
- 13) K. F. Morris and C. S. Johnson Jr., *J. Am. Chem.Soc.* **114**, 3139(1992).
- 14) R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, and D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.* **48**, 3831(1968).