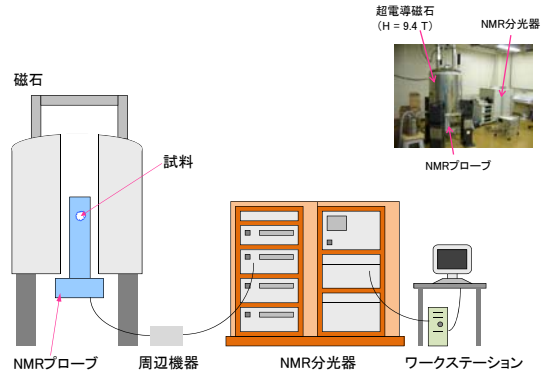


# 核磁気共鳴分光(I)

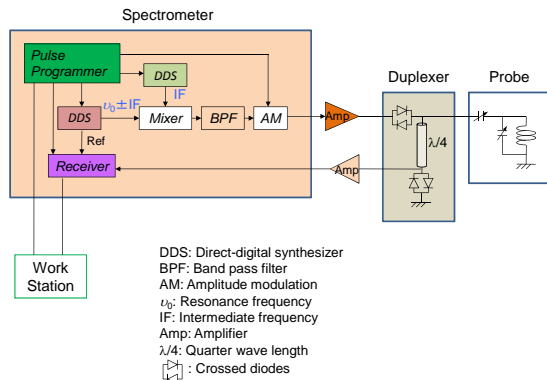
## 7. ハードウェア

(分子科学研究所) 飯島隆広

### NMRの装置概要



### ブロック図



### プローブ: 構成

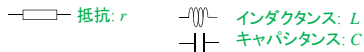
Fig: 固体NMR用プローブ(右)とそのヘッド部の拡大写真(左)。シールド管は外してある。(プローブ工房社)

#### 構成要素

1. 必須
  - 共振回路(LC回路)
2. オプションル
  - ゴニオメータ
  - 多重共振回路
  - ロック用回路
  - 光ファイバ
  - マイクロ波共振回路
  - 試料回転装置
  - 温度可変装置
  - 圧力印加装置
  - 勾配磁場印加装置
  - 等々...

### インピーダンス

インピーダンス(Z) = レジスタンス + リアクタンス



#### L

誘導性リアクタンス:  $j\omega L (= j\omega L)$

コイルにおける電流と電圧の関係:  
 $V(t) = L \frac{dI(t)}{dt}$ , または  $I(t) = \frac{1}{L} \int V(t) dt$

$V(t) = V_0 e^{j\omega t}$  なら  
 $I(t) = \frac{1}{j\omega L} V_0 e^{j\omega t}$   
 となる ( $I(0)=0$ )。従って  
 $Z = \frac{V(t)}{I(t)} = j\omega L$

#### C

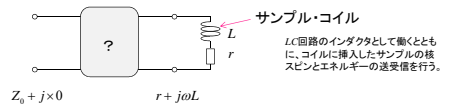
容量性リアクタンス:  $-j\omega C (= \frac{1}{j\omega C})$

コンデンサにおける電流と電圧の関係:  
 $V(t) = \frac{1}{C} \int I(t) dt$

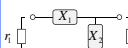
$I(t) = I_0 e^{j\omega t}$  なら  
 $V(t) = \frac{1}{j\omega C} I_0 e^{j\omega t}$   
 となる ( $V(0)=0$ )。従って  
 $Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{j\omega C}$

### プローブ: インピーダンス・マッチング

プローブをシステムのインピーダンス  $Z_0 = 50\Omega$  にマッチさせる



#### 1. L型マッチング・ネットワーク



• 共役なリアクタンス  $X_1$  と  $X_2$  の L マッチにより、一般にインピーダンス変換が可能。  
 • 損失が大きいNMRではほとんど用いられない。

#### 2. キャパシタ



• 2つのキャパシタ  $C_1$  と  $C_2$  によりインピーダンス変換が可能。  
 • 簡便で損失も少ないためNMRで一般に用いられる。

#### 3. インダクタ



• カップリング・コイルの相互インダクタンスを利用したインピーダンス変換が可能。  
 • NMRでは特殊プローブで用いられる。

#### 4. 伝送線路



• 伝送線路をインピーダンス変換に用いることが可能。  
 • 電磁波の波長の長いNMRでは特殊プローブで用いられる。

### プローブ: キャパシタによるマッチング

キャパシタ2個を使い  
 1. 実部を $Z_0 (= 50 \Omega)$ に変換する。  
 2. 虚部を $0 \Omega$ に変換する。

#### 直列LCR回路

$$Z_{AB} = r + j(XL - XC)$$

$$= r + j\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)$$

従って、 $L\omega = \frac{1}{C\omega}$   
 $\Leftrightarrow LC\omega^2 = 1$

の時、キャパシタがインダクタのリアクタンスを補償する。

#### 並列LCR回路

$$\frac{1}{Z_{AB}} = \frac{1}{r + jXL} - \frac{1}{jXC}$$

$$\Leftrightarrow Z_{AB} = \frac{rXC^2}{r^2 + (XL - XC)^2} - jXC \frac{r^2 + XL(XL - XC)}{r^2 + (XL - XC)^2}$$

$Z_{in} = Z_{out}$ になるのは  
 $C\omega = (Q \pm A) / B$ ,  
 $Q = L\omega / r$ ,  
 $A = \sqrt{(B/Z_0) - 1}$ ,  
 $B = r(1 + Q^2)$ .

その時の $Z_{in}$ は  
 $Z_{in} = \pm Z_0 A$ .

Fig: 直列LCR回路におけるインピーダンスの周波数特性

### プローブ: 多重共鳴

#### 周波数分岐

$$Z = \frac{1}{j\omega C_2} + \left( \frac{1}{jL_1\omega} + jC_1\omega \right)^{-1}$$

$Z = \pm \infty$ となる $\omega$ を $\omega_{cut}$ とすると  $C_1 = \frac{1}{L_1\omega_{cut}^2}$

$Z = 0$ となる $\omega$ を $\omega_0$ とすると  $C_2 = \frac{\omega_{cut}^2 - \omega_0^2}{L_1\omega_0\omega_{cut}}$

Fig: LC回路on/offスイッチの周波数特性

#### 二重共鳴回路

HF/HF, LF/HF, HF/LF

#### 簡略化分岐

直列LC  
 $\lambda/4$ 線路 (オープン)  
 $\lambda/4$ 線路 (ショート)

- On/スイッチ
- Offについては、“浮遊”の1またはCとなる。
- 直列LCと同じ作用を得る。
- $\lambda$ の奇数倍の波長に対してもon/スイッチになる。
- $\lambda$ の偶数倍の波長にはoff/スイッチにもなる。
- Off/スイッチ
- Onについては、 $Z = 0$ にならない。

### デュプレクサ

ケーブルとダイオードだけで構成される送受信の切り替えスイッチ

- 送信・受信で異なるパワー
  - 高パワーのRFパルス
  - 低パワーのNMR信号
- ダイオード特性
- $\lambda/4$ インピーダンス変換
 
$$Z_{in} = \frac{Z_0^2}{Z_{out}}$$

( $Z_0$ : 特性インピーダンス)

#### 高パワー

#### 低パワー

### 磁石: 磁場とNMR

Fig: NMR磁石の強磁場化の歴史 (文献4)

#### NMRにおける強磁場の有効性

- 感度向上
- 分解能向上
- 二次の核四極相互作用による線幅の減少 (固体NMR)

### 磁石: 強磁場磁石の種類

#### 超伝導磁石

(IMS)

- 磁場の安定度・均一度が極めて高い
- 磁場強度は $< 22 \text{ T}$
- 超伝導状態であれば磁場が持続
- NMR用磁石の主流

#### パルス磁石

- 磁場強度は $\sim$ 数百 T
- 磁場はマイクロ秒 $\sim$ ミリ秒程度しか持続しない
- NMR用にはほとんど用いられていない

Fig: 強磁場磁石の特性の概要図

#### ハイブリッド磁石

(NIMS)

- 磁場強度は $> 30 \text{ T}$
- 数時間程度は磁場が持続可能
- 磁場の安定度・均一度は悪い
- これらを補償すれば高分解能測定も可能

### 磁石: 超伝導磁石

Fig: 300 MHz NMR用超伝導磁石の内部 (歴史資料館収蔵資料)

- 磁場は液体ヘリウムに浸された超伝導線材のソレノイドコイルに流れる超伝導電流によって縦方向に発生。
- 液体ヘリウムは真空層、液体窒素層、真空層の順に覆われ、外界から熱的に遮断。
- 磁石の中心にボアと呼ばれる円筒形空間。
- ボアの径は54 mmまたは89 mm。NMRプローブにはワイドボア有利、磁石作成にはナロー有利。
- 高い空間均一度 (磁場に対して $\sim 10^{-9}$ )
- 超伝導ソレノイドコイル (ヘリウム層の中) と室温ソレノイドコイル (ボアの中) で調整。
- ドリフト (磁場の減少) にNMRロックで対応。
- シールドタイプの場合は、ヘリウム溜の最外殻に別途コイルを設け、逆向き電流を流す。

## 磁石:ハイブリッド磁石

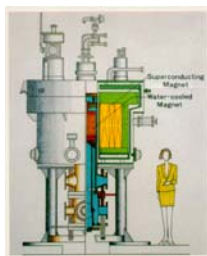


Fig. ハイブリッド磁石の模式図。  
(東北大学金材研)

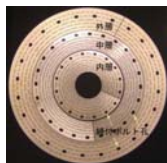


Fig. 水冷銅磁石に使用するビッター盤。細い孔に水を流し冷却する。(NIMS)

- 超伝導磁石と水冷銅磁石を組み合わせた磁石。
- 水冷銅磁石を用いるため、空間的・時間的均一度は高くない。
- 大電流(定格出力10 MW級の直流電源)を流すため、運営コストが高い。
- 高分解能NMR測定を行うには、別途、不均一性を補償することが必要。

## 文献

1. J. Mispelter, M. Lupu, A. Briquet, "NMR Probes for Biophysical and Biomedical Experiments", Imperial College Press (2006).
2. 日本化学会編, "第5版 実験化学講座8 NMR・ESR", 丸善 (2006).
3. 荒田洋治, "NMRの書", 丸善 (2002).
4. 物質・材料研究機構 平成15年委託調査報告書, "強磁場固体NMRの開発と利用に関する調査報告 -無機・有機先進材料の精密構造・機能解析-", 未踏科学技術協会 (2004).