

分析機器解説シリーズ(98)

◆核磁気共鳴装置 (UNITY INOVA) の紹介 その3 (基礎的概念の理解に向けて) .....	P1
中央分析センター 坂下 寛文	
◆中央分析センター (筑紫地区) 装置利用状況 .....	P7
◆中央分析センター伊都分室 利用状況 .....	P7
◆お知らせ .....	P8

分析機器解説シリーズ(98)

## 核磁気共鳴装置 (UNITY INOVA) の紹介 その3 (基礎的概念の理解に向けて)

中央分析センター 坂下 寛文

前号までは主に核磁気共鳴の装置周辺、測定例などを紹介した。今回は、NMRのより基本的な側面に立ち返って考えてみたい。多岐にわたる2次元NMRの手法を理解するには、核スピンの磁場（静磁場や回転・振動磁場）中での運動、密度演算子（行列）、product operators法、コヒーレンス（single or double quantum coherence, coherence transfer）などについて理解する必要がある。化学者が書いたNMRの教科書は多数出版されていて、非常に分かりやすく書かれている。しかし、上記の概念について深く考えてみると、間違いや（なぜそうなるのかの）説明なしがあり、よく理解できないところがある。書かれている内容を天下りで覚えるには適しているかもしれないが、これでは肝心のところはいつまでたっても分からない。理解してしまえば、丸暗記する必要もないし、密度行列や演算子と言った言葉に恐れる必要もない。以下では、筆者のおかしいと気づいた点について説明して見たい。

### 1 ベクトル積(外積)と回転のベクトル(角速度)と角運動量と右ねじの法則

角速度や（軌道やスピン）角運動量、磁気モーメントはベクトル（大きさと方向を持つ）で表される物理量である。ここでは、後々の説明に必要なベクトルと右ねじの関係について復習する<sup>1)</sup>。図1(a)はベクトルの外積 $\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \mathbf{C}$ とベクトル間の幾何学的関係（ $\mathbf{C}$ は $\mathbf{AB}$ 面に垂直）を示している。外積最初のベクトル $\mathbf{A}$ から外積2番目のベクトル $\mathbf{B}$ の方向へ $\mathbf{A}$ を回転させる。この（右回り）回転と同じ回転をさせたとき、

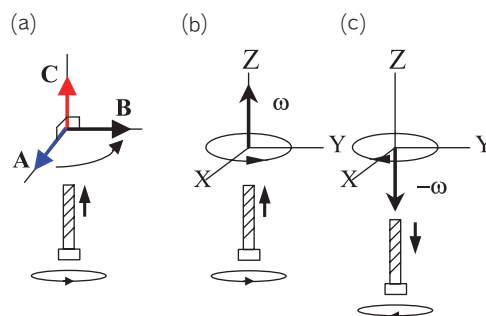


図1 ベクトルの外積と右ねじの法則

右ねじが進む方向がベクトル**C**である（これを右ねじの法則と呼ぶことにする）。図1(b)、(c)は物体の角速度 $\omega$ と右ねじの関係を表したものである。右ねじは右回転させた時は前に進み、左回転させた時は後ろへ下がる。物体の回転軸と右ねじの回転軸（Z軸）を一致させ、ねじの進む向きに（右）回転する場合を $\omega$ 、逆向きに（左）回転する場合を $-\omega$ と定義する。

さて、質量**m**の物体が速度**V**で図2のような円運動をしているとする。この物体の位置ベクトルを**r(t)**（tは時間を表す）とすると、角速度 $\omega$ 、速度**V**、角運動量**L**との関係は図中の式のようになる。外積の形で表現されている2つの式は右ねじの法則に従っている。

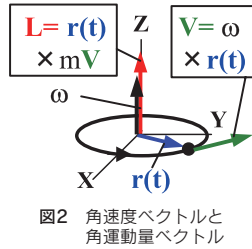


図2 角速度ベクトルと角運動量ベクトル

## 2 磁場中での磁気モーメントの運動

静磁場**H**の中に核スピン**I**が1個ある場合（磁場の方向をZ軸、それに垂直な方向にX、Y軸をとった実験室系）を考える。スピン角運動量**I**は磁気モーメント**mu**を伴うのでトルクが働く（角運動量の時間的変化=トルク）。これを式で書くと、

$$\hbar \frac{d\mathbf{I}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad \text{または} \quad \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad (1)$$

( $\because \boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I}$ 、ここで、 $\gamma$ は磁気回転比であり、電子スピンでは $\gamma < 0$ 、陽子や炭素の核スピンでは $\gamma > 0$ である。) この式も2つのベクトルの外積の形になっており、図1で説明した右ねじの法則がなりたっている。したがって、 $\gamma > 0$ の場合、磁気モーメントは図3の赤矢印で示したトルク（ $\boldsymbol{\mu}$ と**H**のなす平面に垂直）を常に受けるために歳差（首振り）運動をする。回転のベクトルは図1の $-\omega (= -\gamma \mathbf{H})$ に相当する（ $\gamma < 0$ の場合、 $\omega$ となる）。磁気モーメントの運動を支配する方程式は(1)式のみであり、この式は回転座標系でも成立する。

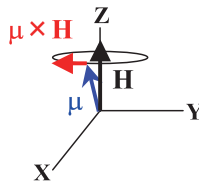


図3 静磁場中での磁気モーメントの歳差運動

さて、この分かりきった磁気モーメントの運動をなぜわざわざ書いたのか、について説明する。実は化学系のNMRの教科書では、(1)式はめったに出でこないが、上記のラーモア歳差運動の説明後、回転座標系<sup>2)</sup>の話が出てくる。実験室系での座標XYZに対して、回転座標系の座標をX'、Y'、Z'(=Z)で定義し、X'方向に振動磁場**H**<sub>1</sub>を一定時間かけて磁

化**M**<sup>3)</sup>をZ'方向からX'軸の周りにぐるぐる回転させる、あるいは傾ける説明がなされる。図4は、Z'軸方向の磁化**M**を90°パルス<sup>4)</sup>によって+Y'か-Y'に倒した例を示している。

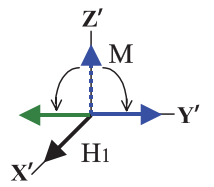


図4 90°パルスによる磁化の倒れ(回転)

ところが、ここで問題が生ずる。①同じ90°パルスでも、X'軸の周りに右回転するか、左回転するかが教科書によって異なる。②2次元NMRで多用されるproduct operators法による説明でも、右周りか、左周りかが教科書によって異なる。③さらに悪いことに、右回転か、左回転かはnotationの問題だと書いてある本が多い（もっとひどい教科書では、観測される磁化はX'Y'面内のものだけだから、+Y'へ倒れようが、-Y'へ倒れようが問題でない、と書いてある）。④教科書の始めの部分では、+Y'へ倒れると説明されているが、後半では-Y'に倒れる説明になっている。これでは、その日の気分によって、磁化が倒れる方向を人が決めていような印象を受ける。しかし、磁場中での磁気モーメントあるいは磁化の運動は、きちんとした物理法則によって決まっており、人間がかってに決められるものではないのである。磁気モーメントは式(1)に従い、90°パルスでは $\gamma > 0$ のときは+Y'へ、 $\gamma < 0$ のときは-Y'へたおれるのである<sup>5)</sup>。

## 3 コヒーレント、コヒーレンスのイメージ

コヒーレンスの概念は、古典力学や電磁気学と量子力学（確率振幅の干渉、可干渉性、自分自身との干渉などの概念が現れるため、理解が抽象的になってくる）では異なる。以下では、その点を明らかにしたい。電磁波や水面上の波では、いくつかの波の位相がそろっている時に（振動の調子

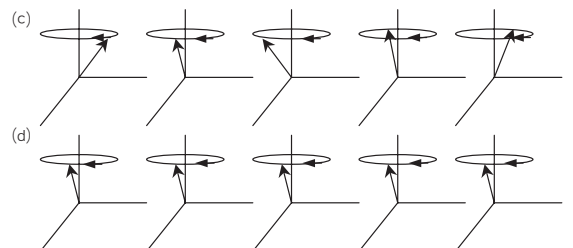
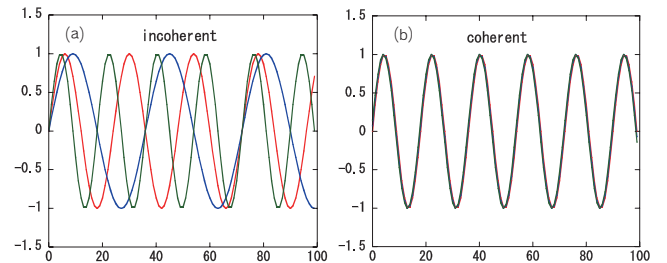


図5 コヒーレンスとインコヒーレンス：(a)(b) 波の例 (c)(d) 歳差運動の例

が一致している、同期している時に) コヒーレンス、位相がばらばらでそろっていない時インコヒーレンスと言う (図5 (a), (b))。コヒーレンスとは、あくまでいくつかの波の間の関係である (1つの波だけでは、意味をなさない)。ばねに繋がれた物体 (調和振動子) が多数あり、お互いが振動している場合、運動の調子がそろっている時には同期している (synchronous)、あるいはコヒーレントな運動である、と言う。スピン系 (静磁場の中で歳差運動をしている磁気モーメントの集団、あるいは、何らかの回転運動をしている物体の集団と考えてもよい) の例を図5(c), (d)に示す。(c)では、矢印の先が皆ばらばらの方向を向いている (インコヒーレント) が、(d)では同じ方向を向いている (運動が同期している、コヒーレント) <sup>6)</sup>。

## 4 量子力学で言うコヒーレンスと密度行列の関係

簡単のために1個のスピン (たとえば、陽子や電子) を考える。スピンのz成分の固有関数 (ケットベクトル) を  $|\uparrow\rangle$  と  $|\downarrow\rangle$  で表す (Diracの記法) と、波動関数  $|\psi\rangle$  は  $|\psi\rangle = a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle$  となる。ここで、 $a, b$  は共に複素数である。この波動関数の物理的意味は、陽子が上向きスピン状態と下向きスピン状態との重ね合わせ (量子力学の第1原理) の状態にあることである。どちら向きにあるかを (静磁場中で) 何度も観測すると、確率  $|a|^2$  で  $\uparrow$  状態が、確率  $|b|^2$  で  $\downarrow$  状態が実現する<sup>7)</sup>。「測定する前は、どちらの状態にあるか分からないが、実はどちらかの状態にあるのだろう (分からないのは、我々の技術や能力の未熟なせいである)」、と (日頃の経験に基づく推論で) 考えると深刻な矛盾に陥る<sup>8)</sup>。量子力学では、「陽子は2つの状態の重ね合わせ状態にある。2つの状態が不可分に絡み合っていて、測定するとどちらかの状態が実現されるけれども、測定前は同時にどちらの状態にもある。」(コペンハーゲン解釈) と教える。このことを、2つの状態間に相関がある、コヒーレント状態にある、可干渉性がある、と言う。このことを数式で見してみる。量子力学では、観測される物理量は演算子となる。ある物理量  $\mathbf{A}$  の量子力学的平均値 (期待値) は、

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle &= a^* a \langle \uparrow | \mathbf{A} | \uparrow \rangle + a^* b \langle \uparrow | \mathbf{A} | \downarrow \rangle + ab^* \langle \downarrow | \mathbf{A} | \uparrow \rangle \\ &+ b^* b \langle \downarrow | \mathbf{A} | \downarrow \rangle = |a|^2 \langle \uparrow | \mathbf{A} | \uparrow \rangle + |b|^2 \langle \downarrow | \mathbf{A} | \downarrow \rangle \\ &+ a^* b \langle \uparrow | \mathbf{A} | \downarrow \rangle + ab^* \langle \downarrow | \mathbf{A} | \uparrow \rangle \end{aligned} \quad (2)$$

となる (ここで\*は複素共役、 $\langle \psi |$  はブラベクトルと呼ばれる、ケットベクトル  $|\psi\rangle$  に共役なベクトルである)。古典的確率論によれば、期待値は (対角項)  $|a|^2 \langle \uparrow | \mathbf{A} | \uparrow \rangle + |b|^2 \langle \downarrow | \mathbf{A} | \downarrow \rangle$  のみであるが<sup>9)</sup>、量子力学では、付加項  $a^* b \langle \uparrow |$

$\mathbf{A} | \downarrow \rangle + ab^* \langle \downarrow | \mathbf{A} | \uparrow \rangle$  が加わる。この (非対角) 項の存在が、確率の干渉、即ち2つの状態間に相関があること (コヒーレント状態) を表している。

さて、この期待値は密度行列  $\rho = |\psi\rangle \langle \psi| = (a|\uparrow\rangle + b|\downarrow\rangle)(a^*\langle\uparrow| + b^*\langle\downarrow|) = aa^*|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + ab^*|\uparrow\rangle\langle\downarrow| + ba^*|\downarrow\rangle\langle\uparrow| + bb^*|\downarrow\rangle\langle\downarrow|$  を用いると、 $\langle \psi | \mathbf{A} | \psi \rangle = \text{Tr}(\mathbf{A}\rho)$  と求めることが出来る (ここで、 $\text{Tr}$  は行列の対角項の和をとる操作を表す)。さて、

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

を基底ベクトル<sup>10)</sup> とすると、密度行列、Pauliスピン演算子は2行2列のマトリックスとしてそれぞれ

$$\rho = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

と表現できる (iは虚数単位)。(2)式で見た干渉 (コヒーレンス) 項は、密度行列の非対角項成分になっていることに注意してほしい (密度行列の非対角項成分  $\equiv$  コヒーレンス)。この状況を具体例で見てみよう。陽子の磁気モーメントのx成分、 $\mu_x$ の期待値を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle \mu_x \rangle &= \gamma \hbar \langle \sigma_x \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \text{Tr}(\rho \sigma_x) = \frac{\gamma \hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\gamma \hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} ab^* & aa^* \\ bb^* & ba^* \end{pmatrix} = \frac{\gamma \hbar}{2} (ab^* + ba^*). \end{aligned} \quad (5)$$

となる。密度行列の非対角項が含まれていることから、 $\mu_x$  が量子力学的コヒーレンスと深い関係にあることが分かる<sup>11)</sup>。ここで、 $a = A \exp(i\theta)$ ,  $b = B \exp(i\phi)$  と置き換えると、 $\langle \mu_x \rangle = 2AB \cos(\theta - \phi)$  となり、 $\uparrow$  と  $\downarrow$  の2状態の位相関係 (差) が一定に保たれていることを示している。物理的には磁気モーメントがZ軸のまわりに歳差運動をしていることを表している。一方、磁気モーメントのz成分は

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\gamma \hbar}{2} \text{Tr}(\rho \sigma_z) = \frac{\gamma \hbar}{2} (aa^* - bb^*) = \frac{\gamma \hbar}{2} (|a|^2 - |b|^2) \quad (6)$$

となり、 $\uparrow$  と  $\downarrow$  状態の存在確率の差に比例することが分かる<sup>12)</sup>。また、対角項しか現れないので、コヒーレンスとは無関係である。

さて、今までの考察は1個のスピン、従って、1個の波動関数 (2成分スピノール) で記述できる純粋状態と呼ばれる場合についてであった。今度は、お互い独立なN個のスピン集団を考える。この場合はそれぞれのスピンの波動関数が同じとは限らないから (このことを混合状態と呼ぶ)、量子力学的平均のほかにも集団 (統計) 平均を同時にとる必要がある。すると、密度行列  $\rho = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix}$  により<sup>13)</sup>、マクロな物理量である磁化  $\mathbf{M}$

のx成分 (y成分も同様に計算できる) は

$$\begin{aligned} \langle \overline{\mu_x} \rangle &= \gamma \hbar \langle \frac{1}{2} \overline{\sigma_x} \rangle = \frac{1}{2} \gamma \hbar \text{Tr}(\rho \sigma_x) = \frac{\gamma \hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} \overline{aa^*} & \overline{ab^*} \\ \overline{ba^*} & \overline{bb^*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{\gamma \hbar}{2} \text{Tr} \begin{pmatrix} \overline{ab^*} & \overline{aa^*} \\ \overline{bb^*} & \overline{ba^*} \end{pmatrix} = \frac{\gamma \hbar}{2} (\overline{ab^*} + \overline{ba^*}). \end{aligned} \quad (7)$$

と書ける。一方、熱平衡状態では、実験により、この横磁化成分が0であることが分かっているから、実験事実と整合性を持たせるには  $\overline{ab^*} = 0$ ,  $\overline{ba^*} = 0$  でなければならないことになる。従って、静磁場中スピン集団の熱平衡状態密度行列は

$$\begin{pmatrix} \overline{aa^*} & 0 \\ 0 & \overline{bb^*} \end{pmatrix} \quad (8)$$

即ち、非対角成分が0となる<sup>14)</sup>。1スピンの密度行列 ((4)式 1項) と比べると、(8)式の非対角項成分0はコヒーレンスの消滅を意味する。これは物理的には、Nスピン集団の振る舞いが図5(c)のようにになっていることを表している (各スピンの歳差運動の位相はばらばらであり、矢印の先端は歳差円の中に一様に分布している)、と説明される。ここで注意しなければならない重大なことがある。1スピンの場合、コヒーレンスとは↑↓2状態間の相関、可干渉性についてであった。言わば、自分自身との相関関係を意味していた。ところが、Nスピン集団の場合、コヒーレンスとは各スピン間との相関、言わば他人との相関関係の意味に使われている。いつのまにか話 (概念) が変容 (拡張) されている。では、Nスピン集団の場合、(各スピンは独立なのであるから) 1スピン中のコヒーレンスはどうなってしまったのだろうか。統計平均をとる操作によって、(熱平衡状態では) 非対角項成分は0となり、コヒーレンスは見えなくなっている。

## 5 90°パルスで生じるコヒーレンス (180°パルスでは消失するコヒーレンス)

James Keeler : *Understanding NMR Spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd, 2005) では、①熱平衡状態のスピン集団 (静磁場はZ方向にかかっている) に90°パルスを照射し、磁化を-Y軸方向に倒す、②その後、磁化はXY面内で歳差運動をする、ことを密度行列を使って説明した後に、以下のような注意書きをしている。

Transverse magnetization is described as being the result of a coherence amongst the spins. Sometimes it is implied that a coherence is an 'alignment of the spins' which is brought about by the pulse—phrases such as 'the pulse brings the spins into alignment' or 'the wavefunctions are aligned by the pulse' are commonly encountered. However, all of these phrases are misleading since, as we have seen,

the pulse does not create an alignment or alter the phases of the spins in some magic way: all the pulse does is to rotate a polarization from Z to -Y.

この中で、コヒーレンスが2度でてくるか<sup>5)</sup> (下線部分)、最初のコヒーレンスについては定義がないので、何をもちってコヒーレンスと言っているのか不明である (これ以前の章でもコヒーレンスの説明はない)。熱平衡状態のスピン集団にはコヒーレンスが存在しないことは事実であるからである。90°パルスを照射することによって、いったいどういうコヒーレンスが生まれたのであろうか<sup>15)</sup>。ところが、2行目以下のコヒーレンスの説明では、コヒーレンスとは「スピン (集団) をそろえること」ではないから注意しろと言っている。パルスが行うことは、単に「磁化をZ方向から-Y方向へ回転すること」だと言っているが、これのどこがコヒーレンスなのであろうか。すべてのスピンの矢印が同時に回転するから、そのことを指してコヒーレンスと言っているのかもしれない。

各スピンの歳差運動 (図5(c)) をひとまとめにしたら、図6(a)のようになる (円錐形)。運動はすべて同じ角周波数であるが、(初期) 位相がばらばらなので、磁気モーメント (矢印) の先端は“赤円”の中にくまなく分布する (インコヒーレント)。これにX'方向に90°パルスをかけると、円錐は形を保ったまま-Y'方向にたおれる (横磁化が発生する)。回転座標系では、この円錐形はこの

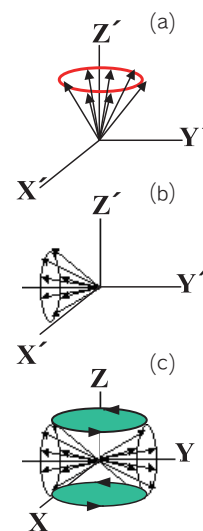


図6 歳差運動とコヒーレンスの関係

まま静止したままである。位相関係を問題にしていた“赤円”が、水平面から垂直面になっている。どこにもコヒーレントな振る舞いは見られない<sup>16)</sup>。この後、実験室で見ると (横緩和がなければ) 三角錐は形を保ったまま歳差運動をする (図6(c))。今度は各スピンの位相関係 (差) が保たれており、そのときの位相とは“緑円”に沿った方向である (ここで、コヒーレントが生じる)。もともと問題にしていた“赤円”位相 (図6(a)) は、“立て円”になり (図6(b))、新しく問題にしている位相が“緑円” (図6(c)) として現れる。あくまでZ軸まわりの回転運動の (各スピンの) 調子 (位相) をもちってコヒーレント、インコヒーレントを判断しているのである。もちろん、90°パルスをかけたとき、密度行列の非対角項に成分が現れるのに対して、180°パルスでは現れない<sup>17)</sup>。このことから「密度行列の非対角成分≡コヒーレント」の考えは成り立っているとと言える。

## 6 演算子の回転

さて、もう1つ、スピン角運動量演算子の回転に関する非常に分かりにくい説明例を挙げる。Keelerの教科書では<sup>18)</sup>

$$\exp(-i\theta \mathbf{I}_z) \mathbf{I}_x \exp(i\theta \mathbf{I}_z) = \cos\theta \cdot \mathbf{I}_x + \sin\theta \cdot \mathbf{I}_y \quad (9)$$

$$\mathbf{I}_x \xrightarrow{\theta \mathbf{I}_z} \cos\theta \cdot \mathbf{I}_x + \sin\theta \cdot \mathbf{I}_y \quad (10)$$

などと表記してあり、(9) (10)式は「 $\mathbf{I}_x$ をz軸の周りに角度 $\theta$ だけ回転したものと解釈出来る」と説明されている<sup>19)</sup>。この説明を素直に

図示してみると、図7(a)のようになり、式(9)とは一致しない(2項目 $\sin\theta$ の係数が $\mathbf{I}_x$ ではなく $\mathbf{I}_y$ になってい

ることに注意<sup>20)</sup>。NMRの世界では、磁気モーメントの運動を簡潔に理解するために、実験室系から回転座標系に座標変換を行う。図7(b)のように元の座標系 $XY$ に対して、 $\theta$ だけ回転した座標系 $X' Y'$ を考える。演算子 $\mathbf{I}$ の $X$  ( $X'$ )成分を $\mathbf{I}_x$  ( $\mathbf{I}_{x'}$ ) などとすると、式(9)は $\mathbf{I}_x$ を $\mathbf{I}_x$ と $\mathbf{I}_y$ で表したものになっている(図7(b)参照。つまり、 $\mathbf{I}_x$ と $\mathbf{I}_y$ をそれぞれ $X'$ 方向へ投影した成分の和が式(9) (10)になっている)。従って、(9) (10)式の右辺は $\mathbf{I}_{x'}$ であり、(10)式は

$$\mathbf{I}_x \xrightarrow{\theta \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_{x'} = \cos\theta \cdot \mathbf{I}_x + \sin\theta \cdot \mathbf{I}_y \quad (11)$$

のように座標系の違いを区別して書くべきである。

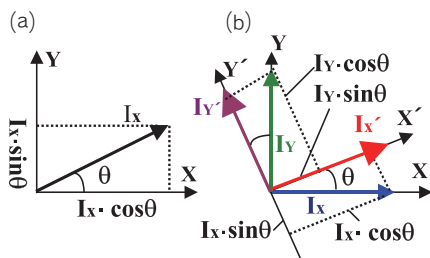


図7 演算子と座標系の回転

## 7 終わりに

NMRは理解が難しい。単にNMRの操作を知っているだけでなく、少しずつ理解を深めることが大切である。下記に文献としていくつかの教科書をあげたので、いろいろ比較検討されると面白いかもしれない。

の絵が書いてある。しかしながら、どの指をどの方向に向けるのか、どの場合に右(あるいは左)手を使うのかをいちいち覚えるのは面倒である。右ねじだけで考えた方がはるかに簡単である。

2) ラーモア歳差運動の回転に乗った座標系。この座標系では磁気モーメントは止まって見える。また、新たに(静磁場と逆方向の)磁場が発生したかに見え、これと静磁場とがうまく打ち消しあつて、大雑把に言えば熱平衡状態では正味の磁場は消滅する。従って、静磁場以外の回転(パルス)磁場をかけた時に、磁気モーメントの運動方程式が簡潔になり、取り扱いがしやすくなる。

3) ここでは磁気モーメントの集団を考え、マクロな物理量としての磁化 $\mathbf{M}$ で考察する。1個の磁気モーメントで考えても、結果は同じである。

4) 振動磁場をある一定時間かけることによって、磁化をちょうど $90^\circ$ 倒すためにこう呼ばれる。磁化を $-\mathbf{Z}$ へ倒す場合は $180^\circ$ パルスと呼ばれる。

5) このような言い方をすると、式(1)が磁気モーメントの運動を支配しているかのごとく聞こえる。が、実際は磁気モーメントの運動を正確に記述出来るように式(1)が考案されている。つまりは自然現象が主で、それをうまく表現したのが数式である。

6) 日本語では、いくつかの波の強めあい、弱めあいのことを干渉と言ひ、英語ではinterfere, interferenceを使う。英語でのcoherence, decoherenceは、日本語では、それぞれ「可干渉性」「干渉性の消滅(失)」などと訳される。

7) 波動関数は2乗して始めて確率になる、という意味で確率振幅と呼ばれる。また、全確率は $|\mathbf{a}|^2 + |\mathbf{b}|^2 = 1$ と規格化される。

8) これは、「量子力学の観測問題」(量子力学の基本原理をどう解釈するか)と呼ばれているが、いまだに決着が付いていない。有名な「Schrödingerの猫」の話がそうである。しかし、これは量子力学が間違っていることを意味しない。量子力学の予測と矛盾する実験事実は、今のところまったく発見されていないし、むしろ正しさの事実の方が増えている。

9) ここで、 $\langle \uparrow | \mathbf{A} | \uparrow \rangle$ や $\langle \downarrow | \mathbf{A} | \downarrow \rangle$ は単なる数であり、 $|\mathbf{a}|^2$ や $|\mathbf{b}|^2$ はその出現確率である。

10)  $\sigma_z$ の固有ベクトルである。 $\sigma_z | \uparrow \rangle = (+1) | \uparrow \rangle$ 、 $\sigma_z | \downarrow \rangle = (-1) | \downarrow \rangle$ 。

11)  $\langle \mu_y \rangle = (i\hbar/2)(ab^* - ba^*)$  もコヒーレンスを表している。

1) 右手系(の法則)、左手系(の法則)などと言って、教科書には(親指、人差し指、中指を広げ、薬指と小指を曲げた)手

- 12) ここで、 $a$ と $b$ は $|a|^2 + |b|^2 = 1$ の範囲でどんな値でもとれるから、磁気モーメント $z$ 成分の期待値は $\gamma \hbar/2$ から $-\gamma \hbar/2$ の連続的な値になる(1回ごとの測定は不連続な値であるが)。  
また、 $|a|^2 = A^2$ 、 $|b|^2 = B^2$ となり、位相 $\theta$ 、 $\phi$ は出てこない。
- 13) ここで、 $\overline{\quad}$ は集団(統計)平均の操作を意味する。(1)はスピン1番目を、 $\dots$ (N)はスピンN番目を表すとすると、  
$$\overline{aa^*} = \frac{1}{N}(aa^{*(1)} + aa^{*(2)} + \dots + aa^{*(N)})$$
となる。混合状態での密度行列定義の定義は、  
$$\sum_m |m\rangle \langle m|$$
である(ここで、状態 $m$ の出現確率を $P_m$ とした)。
- 14)  $Z$ 成分は(6)式の統計平均  $\frac{\gamma \hbar}{2}(\overline{|a|^2} - \overline{|b|^2})$ となる。
- 15) コヒーレンスな状態とは、ある種の秩序を意味するが、90°パルスによって、無秩序から秩序が生まれた(スピン系のエントロピーが現象した)ような印象を受ける。もちろん、スピン集団中の各スピン間には何の相互作用も働いていない、と言う仮定(前提)のもとでの議論なのに、コヒーレンスが生じるのである。各スピンはまったく気ままに歳差運動をしていて、その運動は同期していない(位相がばらばら、すなわちインコヒーレントである)のに、90°パルスをかける事によって、同期するののかごとき誤解を生じる。実は、M. Munowitz : *Coherence and NMR* (John Wiley & Sons Ltd, 1988)には、同期して歳差運動をする図が掲載されている(同書29ページ)。これでは、Keelerが言うように、不可思議な“マジック”を使って位相を揃えたように錯覚してしまう。電磁気学では、磁化に磁場が作用したときどのような運動をするかを学ぶが、その運動方程式からはコヒーレンスが出てこない。
- 16) あえて、各スピンのいっせいに調子を合わせて倒れたことをもってコヒーレントと説明している教科書もあるが、これは間違っている。なぜなら、同じ教科書で180°パルスはコヒーレントでないと言っているからである。90°パルスも180°パルスも、いっせいに各スピンを倒すことにはなんらの違いはない。片方をコヒーレント、片方をインコヒーレントというのは矛盾している。また、横磁化のことをコヒーレントと同意味に使っている本がほとんどであるが、なぜコヒーレンスなのかの説明がないので単なる言葉の言い換えにすぎない。従って、0-, 1-, 2-quantum coherenceについて、言葉の定義としては理解しても、ミクロにスピン集団がどういう位相関係にあるのかを頭に思い浮かべるのは難しい。
- 17) 回転座標系の $X'$ 方向に $H_x \cdot \cos(\omega t)$ の振動磁場を $t$ 秒間与える。(4)式の $a$ 、 $b$ を時刻0の時の値とすると、時刻 $t$ 秒後の $a(t)$ 、 $b(t)$ はそれぞれ $a(t) = a \cdot \cos(\omega t/2) - ib \cdot \sin(\omega t/2)$ 、 $b(t) = b \cdot \cos(\omega t/2) - ia \cdot \sin(\omega t/2)$ となり、この値をそれぞれ代入して、時刻 $t$ での密度行列は

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} \overline{\frac{a(t)a^*(t)}{b(t)a^*(t)}} & \overline{\frac{a(t)b^*(t)}{b(t)b^*(t)}} \end{pmatrix}$$

となる。ここで、熱平衡状態では(8)式のように非対角項は0であったが、振動磁場により0でない非対角項(即ちコヒーレンス)が出現していることに注意されたい(たとえば、

$$\overline{\frac{a(t)b^*(t)}{b(t)a^*(t)}} = \overline{ab^* + (a^*b - ab^*) (\sin(\omega t/2))^2 + i(|a|^2 - |b|^2) \sin(\omega t/2) \cos(\omega t/2)} = i(|a|^2 - |b|^2) \sin(\omega t/2) \cos(\omega t/2), \therefore \overline{ab^*} = \overline{ab^*} = 0.$$

この値は $\omega t = 90^\circ$ の時

$(i/2)(|a|^2 - |b|^2)$ となり、 $\omega t = 180^\circ$ の時0となる。即ち、180°パルスではコヒーレンスは消滅する。この密度行列を使うと時刻 $t$ での物理量 $A$ の期待値が

$$\langle A \rangle = \text{Tr} A \rho(t)$$

$$\text{で求まる。ちなみに、} \langle \mu_y \rangle \text{は、}$$

$-(\gamma \hbar/2) \{(|a|^2 - |b|^2) \sin \omega t - i(\overline{ab^*} - \overline{a^*b}) \cos \omega t\} = -(\gamma \hbar/2) (|a|^2 - |b|^2) \sin \omega t$ となり、時間的に振動していることが分かる。 $\omega t = 90^\circ$ の時、 $Z$ 軸へ向いていた磁化は $-Y$ 軸方向へ向いている。

- 18) スピン角運動量の記法をこの教科書に従う。Pauliスピン演算子との関係は

$$I_x = (1/2)\sigma_x, I_y = (1/2)\sigma_y, I_z = (1/2)I_z$$

- 19) 磁場中でのスピン(磁気モーメント)の運動を量子力学的に取り扱う時、(式(9)のような)スピン角運動量演算子の積の形が頻繁に出てくる。この形をproduct operatorsと言う。ちなみに、この式は(1)式と同じ内容を表している。見掛けが違っただけである。

- 20) M. H. Levitt : *spin dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (John Wiley & Sons Ltd, 2001). でも説明は同様。

### 参考文献

- 1) C. P. Slichter : *Principles of Magnetic Resonance*, 3<sup>rd</sup> ed. (Springer-Verlag, 1989).
- 2) M. H. Levitt : *spin dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (John Wiley & Sons Ltd, 2001).
- 3) James Keeler : *Understanding NMR Spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd, 2005).
- 4) Ray Freeman : *Nuclear Magnetic Resonance*, 坂口 潮、嶋田 一夫、荒田 洋治訳「NMRハンドブック」(共立出版 1988)。
- 5) M. Munowitz : *Coherence and NMR* (John Wiley & Sons Ltd, 1988)。

## 中央分析センター（筑紫地区） 装置利用状況

（平成18年1月～12月）

センター（筑紫地区）所管機器名	件数	時間
高周波2極スパッタ装置（SPF210HRF）	11	182.5
雰囲気中液体急冷装置	182	180.0
エスカ表面分析装置（AXIS165）	126	309.5
原子間力顕微鏡（Nano Scope IIIa）	41	211.0
顕微赤外分光分析装置（MFT2000）	29	28.0
超高感度示差走査熱量計（DSC6100）	26	81.5
高感度示差走査熱量計	2	4.0
オージェ電子分光分析装置（JAMP7800F）	8	59.0
核磁気共鳴装置	317	272.5
レーザー粒径解析装置（LPA300）	3	13.0

登録機器名	管理	件数	時間
核磁気共鳴装置（ECA400）	先導研	20	11.5
固体高分解能FT-NMR（ECA400）	先導研	39	126.0
レーザーラマン分光装置（NRS2000）	総理工	394	371.0
X線吸収スペクトル測定装置（REXAFS2000T/F）	総理工	7	65.5
走査電子顕微鏡（JSM6340F）	総理工	302	1054.0
ICP発光分光分析装置（SPS1700HVR）	総理工	20	51.0

## 中央分析センター伊都分室 利用状況

（平成18年1月～12月）

伊都分室所管機器名	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置（JNM-ECP400）	563	1,060.5
ICP質量分析装置（Agilent7500C）	7,455	669.0
X線回折計（XD-D1）	755	749.0
X線回折計（MultiFlex）	838	633.5
X線分析顕微鏡（XGT5000）	149	236.5
蛍光X線分析装置（EDX-800）	995	268.0
エネルギー分散型X線分析装置（電頭付属）（Genesis2000）	1,037	1,085.0
エネルギー分散型X線分析装置（電頭付属）（EDAX DX-4）	166	99.5
走査型電子顕微鏡（SS-550）	1,304	1,379.0
走査型電子顕微鏡（ABT-32）	86	71.0
走査型プローブ顕微鏡（D-3000）	661	684.5
フーリエ変換赤外分光光度計（FT/IR-700）	9	14.5
フーリエ変換赤外分光光度計（FT/IR-620）	630	387.0
熱分析システム（SSC5200）	400	1,004.5
材料試験機（AG-5000D）	352	54.0
イオンコーティング装置（IB-3）	675	111.5

登録機器名	管理	件数	時間
超伝導核磁気共鳴吸収装置（AC-250P）	人工酵素化学	155	—
超伝導核磁気共鳴吸収装置（AV-300M）		721	—
超伝導核磁気共鳴吸収装置（AVANCE500）		634	—
円二色分散計（J-720）	バイオメティックス	13	29.5
超高分解能走査型電子顕微鏡（S-5000）	ナノ組織化学	197	576.2
高性能X線光電子分光解析装置（ESCA5800）		66	563.2
固体高分解能NMR（JNM-CMX300）	応用無機化学		1392.0
レーザーラマン分光光度計（NRS-2000）			51.0
超高分解能走査型電子顕微鏡（S-5200）		5	10.5
透過型電子顕微鏡（H-7000）			97.0
レーザー顕微鏡（VK-8500）	機能組織化学		135.5
ICP発光分光分析装置（OPTIMA3100RL）	バイオプロセス化学		10.5
SQUID磁束計	極低温実験室	19	2352.0

## お知らせ

### (1) 外部資金による利用料金支払いについて

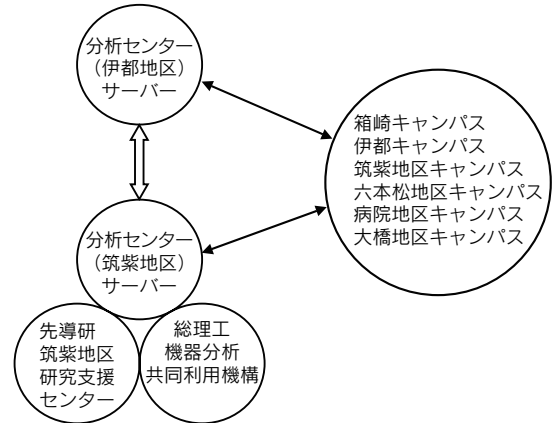
分析センターの利用料金支払いは、従来、校費のみの移算で行って来ましたが、学内では校費以外での支払い要望が強くなりました。分析センターでは規則の改正、利用料金表の見直し（算出根拠表の作成）、経理係との折衝などを行い、科学研究費、受託研究費、協同研究費などの外部資金による支払いが可能となりました（科学技術振興調整費を除く）。実施開始は平成19年4月2日（月）です。科研費の場合は、4月の交付申請書提出時、機器使用料の項目を書いて申請して下さい。

### (2) 「ネットワーク物性解析システム」について

分析センターでは「ネットワーク物性解析システム」を構築中です。この仕組みが整えば、各地区・キャンパスのユーザーが自分の研究室でデータ解析が出来るようになります。

分析センター伊都地区、筑紫地区ともにセキュリティサーバー（計）2台とノートパソコン（計）10台（各種解析ソフトを搭載）を用意します。分析センター職員が（依頼）分析データをサーバーにインストールします。各ユーザーはこのサーバーにアクセスし、データをダウンロードし、必要ノートパソコンを借り出して解析を行います。

各種解析ソフトの種類と本数は以下の通りです。値段差が大きいため本数はまちまちです。ソフトにつき何か要望がございましたらお知らせ下さい。



粉末X線解析ソフト	2本
単結晶X線構造解析ソフト（リガク対応）	3本
電子線アナライザー解析ソフト	保留
FT-IR解析ソフト（日本分光対応）	5本
NMR解析ソフト（各社対応）	10本
オージェ電子分光データ変換ソフト（日本電子対応）	1本
原子間力顕微鏡解析ソフト	1本
SEM解析ソフト	2本
SEM-EDX解析ソフト	2本

## 登録装置募集中です

中央分析センターでは、全学的な分析機器の共同利用の一層の充実を図るため、随時「登録装置」を募集しています。

### 登録装置 Q and A

- **利用料金は？**／各研究室で自由に設定できます。全額研究室に移算されます。
- **利用料金の計算は？**／利用料金の計算及び移算手続きは分析センターが代行します。
- **装置の設置場所は？**／現在設置されている場所です。移動する必要はありません。
- **負担が大きくなるのでは？**／負担分を考慮して、利用経費を設定して下さい。
- **面倒では？**／否定はできませんが、全学的視点から装置が効率的に利用でき、学内の相互協力の実現というメリットをご考慮いただければ幸いです。
- **手続きは？**／登録装置システムにご賛同いただけましたら、「装置登録依頼書」（用紙はダウンロードするか、センターに要求して下さい）に必要事項をご記入の上、分析センターへお送りいただくだけです。

## 九州大学中央分析センターニュース

第98号 平成19年10月30日発行

### 九州大学中央分析センター（筑紫地区）

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地  
TEL 092-583-7870/FAX 092-593-8421

### 九州大学中央分析センター伊都分室（伊都地区）

〒819-0395 福岡市西区元岡744番地  
TEL 092-802-2857/FAX 092-802-2858

ホームページアドレス <http://www.bunseki.cstm.kyushu-u.ac.jp>