

## 第2章 角運動量と磁気モーメント

### 2.1 角運動量とスピン

NMRを理解するために必要ないくつかの基本的な物理量について説明する．詳しくは第1章末の参考書を見てもらいたい．古典的なニュートン力学では質量  $m$  の質点が速度  $v$  で運動しているときの運動量  $p$  は

$$p = mv \quad (2.1.1)$$

と表される．運動量は直線的な運動の惰性（慣性）の程度を示す物理量である．

質点の運動は「運動量の時間的変化が力  $F$  に等しい」という運動の第2の法則に従う．

$$\frac{dp}{dt} = F \quad (2.1.2)$$

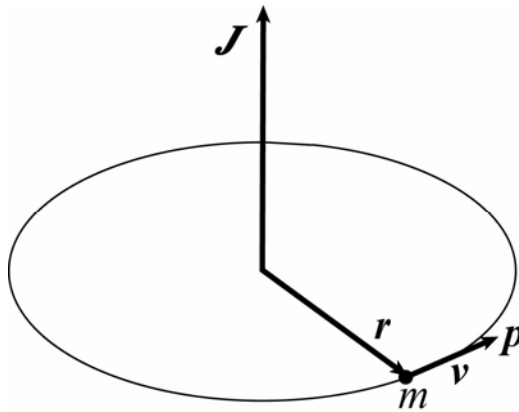


図 2.1 運動量  $p$  と角運動量  $J$  の関係， $r$  は位置ベクトル

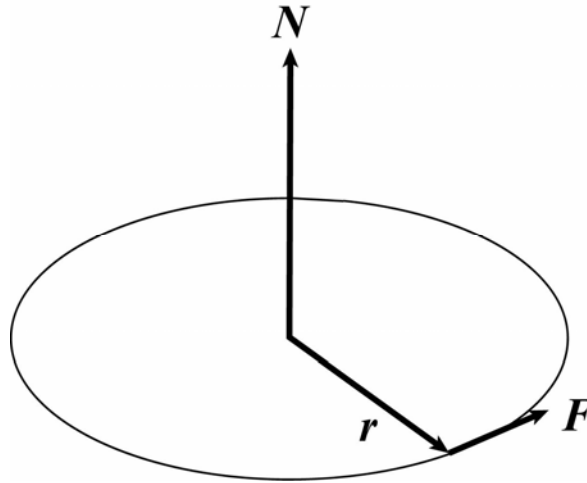
質点が原点のまわりに回転運動を行っている場合には，原点に関する運動量のモーメント（能率）を角運動量（angular momentum） $J$  といい，次の式で表す．

$$J = [r \times p] \quad (2.1.3)$$

ここで  $r$  は質点の位置ベクトルである．これは回転運動の惰性（慣性）の程度である．

回転運動に対する方程式は

$$\frac{dJ}{dt} = N \quad (2.1.4)$$

図 2.2 力  $F$  と力のモーメント  $N$  の関係,  $r$  は位置ベクトル

ここで  $N$  は力のモーメント (能率) で,

$$N = [r \times F] \quad (2.1.5)$$

で与えられる.

太陽系の惑星は太陽のまわりを回転しているので, 軌道角運動量 (orbital angular momentum) をもつ. 原子核のまわりに電子が取り巻いていると考える原子構造の太陽系モデルの類推から, 原子を構成する電子も軌道角運動量をもつ. しかし, 原子レベルの極微小の世界では, 太陽系で通用した巨視的な法則 (ニュートン力学) は成り立たなく, 量子力学で取り扱わなければならない.

量子力学では物理量は演算子で表される. 運動量は微分演算子で

$$p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.1.6)$$

である. したがって, 軌道角運動量の演算子は

$$J_x = \frac{\hbar}{i} (y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}), \quad J_y = \frac{\hbar}{i} (z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}), \quad J_z = \frac{\hbar}{i} (x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \quad (2.1.7)$$

となる. 各成分の間には次の交換関係が成立する.

$$[J_x, J_y] = (J_x J_y - J_y J_x) = i\hbar J_z, \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x, \quad [J_x, J_z] = i\hbar J_y \quad (2.1.8)$$

$\hbar$  を単位にして測った角運動量を  $I$  で表すと,

$$[I_x, I_y] = iI_z, \quad [I_y, I_z] = iI_x, \quad [I_x, I_z] = iI_y \quad (2.1.9)$$

の交換関係がある.

$$[I^2, I_z] = 0 \quad (2.1.10)$$

であるので、 $I^2$ と $I$ の $z$ 成分は可換である。 $I^2$ の固有関数 (eigen-function) と固有値をそれぞれ $\Psi_\lambda$ および $\lambda$ とすると

$$I^2\Psi_\lambda = \lambda\Psi_\lambda$$

後に述べるように、 $I$ として軌道角運動量の演算子(2.1.7)を用いると、固有値は

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.1.11)$$

となる。しかし、量子力学の世界では、粒子は角運動量として軌道角運動量のみでならず、粒子固有の角運動量を持つことができる。そこで、一般的な角運動量演算子を、(2.1.9)を満たすものと定義する。(2.1.10)の交換関係から

$$I^2 I_z \Psi_\lambda = \lambda I_z \Psi_\lambda$$

したがって、 $I_z \Psi_\lambda$ は $I^2$ の固有関数である。つまり、 $I^2$ と $I_z$ は同じ固有関数をもつ。その固有関数を $\Psi_{\lambda, m}$ とすると、

$$I^2 \Psi_{\lambda, m} = \lambda \Psi_{\lambda, m}, \quad I_z \Psi_{\lambda, m} = m \Psi_{\lambda, m}$$

$\lambda$ と $m$ は固有値 (eigen-value) である。

$$I_+ = I_x + iI_y, \quad I_- = I_x - iI_y \quad (2.1.12)$$

で $I_+$ 、 $I_-$ を定義する。それぞれ上昇演算子 (raising operator)、下降演算子 (lowering operator) という。両者をシフト演算子 (shift operator) という。(2.1.10)の交換関係から

$$[I^2, I_+] = 0 \quad (2.1.13)$$

上式の $\lambda m$ 、 $\lambda' m'$ の行列要素を求めると

$$\langle \lambda' m' | I_+ | \lambda m \rangle \langle \lambda' m' | I^2 | \lambda' m' \rangle - \langle \lambda m | I^2 | \lambda m \rangle \langle \lambda' m' | \lambda m \rangle = 0 \quad (2.1.14)$$

$I_+$ は異なる $\lambda$ の間で行列要素をもたないことがわかる。以後、同じ $\lambda$ の間の行列要素のみを考える。

$$[I_z, I_+] = I_+ \quad (2.1.15)$$

両辺の $m'$ 要素を考えると

$$(m' - m - 1) \langle m' | I_+ | m \rangle = 0$$

これから、 $I_+$ は $m$ が1だけはなれた間でしか行列要素を持たないことがわかる。このことは、 $m$ のとりうる値は、その差が1ずつ離れた値に限られることを示している。

$$\langle m+1 | I_+ | m \rangle = \eta_m \quad (2.1.16)$$

とおくと、

$$\langle m | I_- | m+1 \rangle = \eta_m^* \quad (2.1.17)$$

である .

$$\begin{aligned} \langle m | I^2 - I_z^2 | m \rangle &= \lambda - m^2 = \langle m | I_x^2 + I_y^2 | m \rangle = \langle m | \frac{(I_+ I_- + I_- I_+)}{2} | m \rangle \\ &= (|\eta_m|^2 + |\eta_{m-1}|^2) / 2 \geq 0 \end{aligned}$$

から

$$\lambda \geq m^2 \geq 0$$

$m$  は限られた範囲の値しか許されないことがわかる . その上限値を  $m_u$  , 下限値を  $m_l$  とすると ,

$$I_+ | m_u \rangle = 0 , \quad I_- | m_l \rangle = 0$$

それぞれに  $I_-$  ,  $I_+$  を作用させると

$$I_- I_+ | m_u \rangle = (I^2 - I_z^2 - I_z) | m_u \rangle = (\lambda - m_u^2 - m_u) | m_u \rangle = 0$$

$$I_+ I_- | m_l \rangle = (I^2 - I_z^2 + I_z) | m_l \rangle = (\lambda - m_l^2 + m_l) | m_l \rangle = 0$$

これから

$$\lambda = m_u^2 + m_u = m_l^2 - m_l$$

$$(m_u + m_l)(m_u - m_l + 1) = 0 \tag{2.1.18}$$

$m_u - m_l$  は 0 か整数であるので ,

$$m_u = -m_l \geq 0$$

が得られる . この  $m_u$  をあらためて  $I$  とすると ,

$$m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \tag{2.1.19}$$

の  $2I+1$  個の値しか許されない .  $m$  を磁気量子数 ( magnetic quantum number ) という .  $I$  は磁気量子数の最大値のことで , 角運動量の量子数 ( angular momentum quantum number ) という .  $2I+1$  は正の整数でなければならないので ,  $I$  の値は

$$I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \tag{2.1.20}$$

の半整数値しか許されない . また , (2.1.18) より

$$\lambda = I(I+1) \tag{2.1.21}$$

で ,  $I^2$  の固有値は  $I(I+1)$  となる .

(2.1.20) の結果は (2.1.18) の交換関係を用いて導いた . もし , 軌道角運動量の演算子 (2.1.7) から出発すると , 軌道角運動量の量子数は , 半整数ではなく整数という結果が得られる . (2.1.7) を極座標  $r, \theta, \phi$  で表すと

$$J_x = i\hbar \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$J_y = i\hbar \left( -\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$J_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi},$$

$$J^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (2.1.22)$$

固有方程式を

$$J^2 \Psi = \hbar^2 l(l+1) \Psi$$

と書くと、ルジャンドルの微分方程式になる。これは  $l$  が 0 あるいは正の整数のとき意味ある解をもち、固有関数はルジャンドル多項式になる。

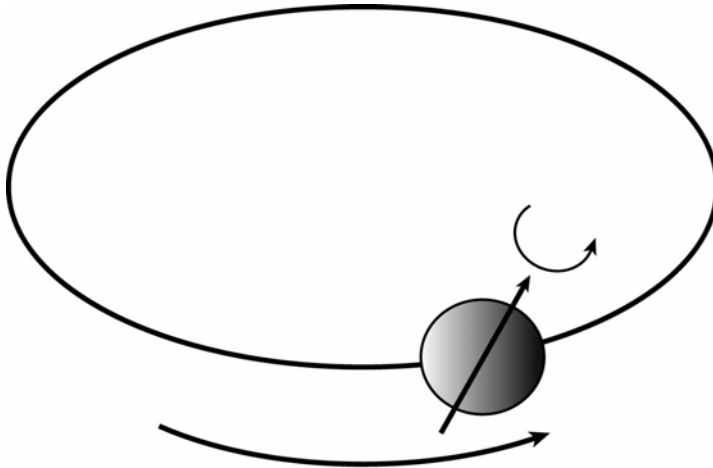


図 2.3 円運動をする荷電粒子とスピン

原子スペクトルを説明するためには、軌道角運動量が 0 でも、軌道運動していない電子そのものが  $\hbar(1/2)$  の大きさの固有の角運動量をもつとしなければならない。したがって、極微の世界では角運動量の定義を(2.1.8)の交換関係を満たすものとする。

素粒子がもつ固有の角運動量を  $\hbar$  を単位として表したものをスピンあるいはスピン角運動量という。 $l$  (電子ではしばしばこれを  $S$  と書く) のことをスピン量子数、あるいはこれも単にスピンという。電子は  $1/2$  のスピンをもつ。プロトンも  $1/2$  のスピンをもつ。つまり、プロトンや電子はそれぞれ固有の角運動量をもっており、古典的に考えれば自分自身が回転していることになる。太陽のまわりに惑星が回転している公転ではなく、惑星自身が回転している自転と類似している。こまの回転と類似していると考えて、スピンという。このような古典的な描像は正確には正しくない。公転にしる自転にしるその角運動量は、古典的には、外部から力のモーメントを与えることによって、0

から無限大までの連続的な値をとることができる．それに対して，量子力学では，角運動量はとびとびの値しか許されず，かつ，外部からの力のモーメントを考えなくても，もともとそれ自身角運動量をもつのである．プロトンはその属性としてスピン  $1/2$  をもつ．

## 2.2 磁気モーメントと磁化

微小な円環をまわる円電流はそのまわりに磁場を作る．古典電磁気学では，その磁場は電気双極子の作る電場と類似しているのので，この円電流のことを磁気双極子(magnetic dipole)とよび，磁気(双極子)モーメント(magnetic (dipole) moment)と呼ばれるベクトルで表す．磁気モーメント $\mu$ の大きさは

$$\mu = Ai \quad (2.2.1)$$

で与えられる． $A$  は円電流によって囲まれる面積， $i$  は電流である． $\mu$  の方向は，電流のまわる向きに回した右ねじが進む方向である．

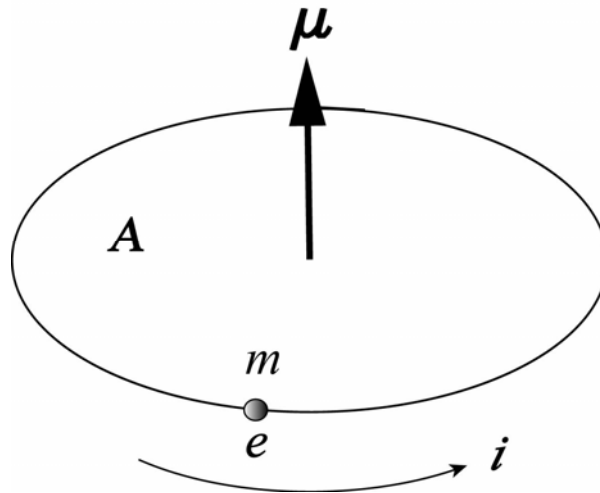


図 2.4 円運動をする質量  $m$ ，電荷  $e$  の荷電粒子と磁気モーメント  $\mu$ ， $i$  は電流， $A$  は円の面積

質量  $m$  の粒子が半径  $r$  の円上を角速度  $\omega$  で回転しているとき，粒子は

$$J = mr^2\omega = rmv \quad (2.2.2)$$

の大きさの角運動量をもつ．円を流れる電流  $i$  は円周に垂直な断面を単位時間に通過する電荷量で，粒子の電荷を  $e$  とすると，それは平均として

$$i = e\omega/2\pi \quad (2.2.3)$$

である．この円電流による磁気モーメント $\mu$ は

$$\mu = iA = (e/2m)(mr^2\omega)$$

第2の括弧の中は角運動量を表すので、

$$\mu = (eh/2m)l \quad (2.2.4)$$

$l$  は軌道角運動量の量子数(方位量子数)を表す。粒子を電子と考え、 $m$  を電子の質量、 $e$  を電子の電荷として

$$\beta_B = eh/2m \quad (2.2.5)$$

をボーア磁子 (Bohr magneton) という。したがって、

$$\mu = \beta_B l \quad (2.2.6)$$

軌道角運動をする電子の磁気モーメントはボーア磁子の方位量子数倍 ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) になる。

電子自身の固有の角運動量スピンによっても磁気モーメントが生じる。その大きさはスピンの  $1/2$  であるにもかかわらずボーア磁子の大きさである。これはディラックの相対論的量子論で初めて説明される。

(2.2.5)で電子の質量をプロトンの質量で置き換えたものを核磁子 (nuclear magneton) という。プロトンの磁気モーメントは核磁子の 2.79 倍、中性子の場合、電荷をもたないのに核磁子の  $-1.91$  倍の磁気モーメントをもっている。これはプロトンや中性子等の核子がクォークから構成されていることに起因すると考えられている。また、プロトンと中性子からできている重水素核では、単純な足合わせでは  $0.880$  倍なのに、実際は  $0.857$  倍である。これは原子核の構造を反映していると考えられている。

核の磁気モーメント  $\mu$  とスピン角運動量  $J$  は比例関係にある。その比例定数を磁気角運動量比 (magnetogyric ratio) ( $\gamma$ ) と呼ぶ (磁気回転比 (gyromagnetic ratio) とも呼ばれる。理化学辞典では英語名が magnetomechanical ratio となっている)。磁気角運動量比は核によって異なる。

$$\mu = \gamma J \quad (2.2.7)$$

付録に主な原子核のスピンと磁気モーメントを示す。

巨視的な物質の単位体積中に含まれる磁気モーメントの総和の平均値を磁化(磁化ベクトル)(magnetization)といい、 $M$  で表す。分極(polarization)ということもある。通常、NMR の観測は巨視的な試料で行われるので、磁化を観測することになる。巨視的な系についての平均値は統計力学的な平均値である。NMR に関わるエネルギーは熱エネルギーにくらべて小さいので、極低温でない限り、ボルツマン分布による平均である。一方、NMR ではスピンの時間的変化、すなわち運動を考える。スピンの運動は量子力学で扱わなければならない。量子力学と統計力学の両方を考えた手法が密度行列の手法で、

磁化は密度行列で取り扱わなければならない。

### 2.3 スピン演算子の行列表示といくつかの有用な公式

後の便利のためにスピン演算子を行列で表す。次の3つの行列をパウリ行列と言う。

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.3.1)$$

スピン  $1/2$  のスピン演算子  $I$  はこれらのパウリ行列を用いて

$$I_x = \frac{1}{2}\sigma_x, \quad I_y = \frac{1}{2}\sigma_y, \quad I_z = \frac{1}{2}\sigma_z \quad (2.3.2)$$

と表すことができる。

スピン 1 については

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.3.3)$$

また、スピン  $3/2$  については

$$I_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix},$$

$$I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \quad (2.3.4)$$

これらの行列表示はスピンの交換関係を満たす。しかし、これらの行列表示は必ずしも一意ではない。

以下はいくつかの有用な関係式である。

$$I_+ |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m+1)} |I, m+1\rangle \quad (2.3.5)$$

$$I_- |I, m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m(m-1)} |I, m-1\rangle \quad (2.3.6)$$

$$[I_+, I_z] = -I_+, \quad [I_-, I_z] = I_- \quad (2.3.7)$$

$$[I_+, I_-] = 2I_z \quad (2.3.8)$$