

第3章 スピンの運動

3.1 古典論

磁束密度 B の磁場におかれた磁気モーメント μ の磁気双極子の振る舞いをニュートン力学および古典電磁気学で考える．磁気双極子は，

$$N = [\mu \times B] \tag{3.1.1}$$

の力のモーメントを受けることを示そう．

前章で述べたように，磁気双極子を半径 r の小円環をまわる円電流と考えると，円周の線要素 ds が B から受けるローレンツの力は

$$dF = i[ds \times B] \tag{3.1.2}$$

で与えられる（フレミングの左手の法則）．ここで， i は電流である．図 3.1 に磁気モーメント μ ，円電流 i ，磁束密度 B の関係を示す． Z 軸を μ の方向に， X 軸は μ から

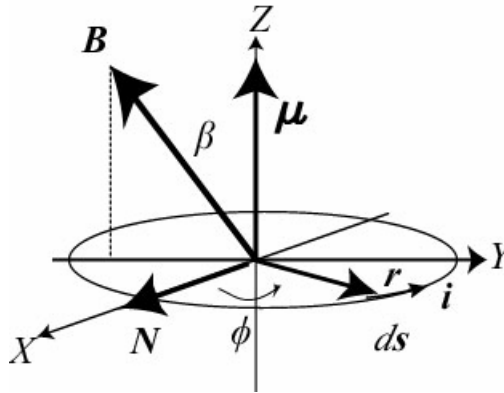


図 3.1 磁束密度 B の磁場におかれた磁気双極子 μ ． Z 軸は μ の方向， X 軸は μ と B の平面内にとる． N は力のモーメント． β は μ と B のなす角． i は電流， ds は線要素， ϕ は r の方位角である

B にまわしたとき右ネジの進む方向とする． β は μ と B のなす角， ϕ は r と X 軸のなす角である． ds 部分が受ける原点に関する力のモーメントは

$$dN = [r \times dF] = ids(r \cdot B) - iB(r \cdot ds) \tag{3.1.3}$$

第 2 項は 0 になるので， dN は ds の方向を向いたベクトルであることがわかる． ds を X 成分と Y 成分に分けて全円周について総和をとると X 成分のみが残り，その大きさは

$$ir^2 B \sin \beta \int_0^{2\pi} \sin^2 \phi d\phi = i\pi r^2 B \sin \beta$$

方向まで考えると、(3.1.1)が得られる。

角運動量と磁気モーメントは比例関係にあるので、磁束密度 B の場の中におかれた磁気双極子の運動は(2.2.7)から

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma[\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}] \quad (3.1.4)$$

と表される。

Z 方向を向いた大きさ B_0 の静磁場のみが作用しているときには（以後、特に断らない限り静磁場の方向を Z 軸とする）

$$\frac{d\mu_X}{dt} = -\omega_0\mu_Y, \quad \frac{d\mu_Y}{dt} = \omega_0\mu_X, \quad \frac{d\mu_Z}{dt} = 0, \quad \omega_0 = -\gamma B_0 \quad (3.1.5)$$

となり、これを解くと

$$\mu_X = \mu_0 \cos(\omega_0 t + \phi), \quad \mu_Y = \mu_0 \sin(\omega_0 t + \phi), \quad \mu_Z = \mu_{Z0} \quad (3.1.6)$$

が得られる。

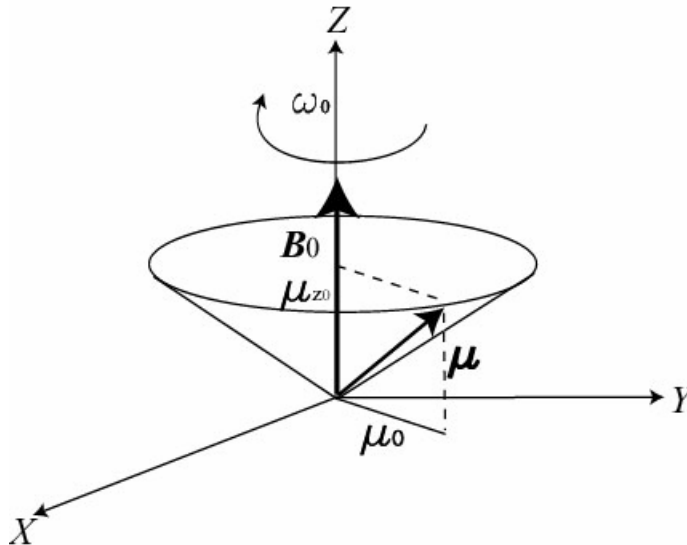


図 3.2 磁束密度 B_0 の磁場におかれた磁気双極子 μ の運動

これは、磁気双極子が Z 軸のまわりに角周波数（以後、角周波数のことを単に周波数ということもある） ω_0 で回転していることを示している。ここで μ_0 は磁気モーメントの XY 平面上への射影の長さ、 ϕ は初期位相である。 μ_{z0} は Z 軸への射影である。 γ が正なら ω_0 が負で、左まわりの回転を表す。運動の様子を図 3.2 に示す。

磁気双極子自身が回転していると考え、この運動はこまの運動と同様な歳差運動

(precession)である。この運動を、電子の軌道運動について見出したイギリスの物理学者Larmorにちなんで、ラーモアの歳差運動 (Larmor precession) という。また、 ω_0 をラーモア周波数という。

巨視的に観測される磁化 M は単位体積当りの磁気モーメントの総和である。(3.1.4)を単位体積について和をとると磁化の運動方程式が得られる。

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{B}] \quad (3.1.7)$$

多数の同種核からなる集団を考える。双極子間の相互作用が弱く、双極子がほとんど独立と考えられる場合、熱平衡状態では個々の双極子の位相はでたらめな値をとる。一方、 μ_0 と μ_{z0} の大きさは個々の双極子で同じ値なので、図3.3に示すように、

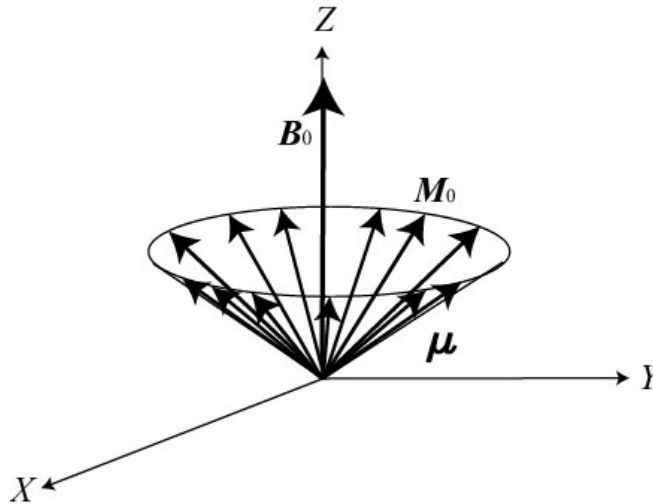


図3.3 磁束密度 B_0 の磁場におかれた磁気双極子 μ と磁化 M_0

総和をとると磁化の X, Y 成分は 0 となり、 Z 成分だけが残る。(等方性の)物質が磁場の中におかれると、熱平衡状態では、磁場の方向に磁化されることを示している。

静磁場の他に、実験室系の X 方向に振幅 $2B_1$ ($B_1 \ll B_0$) の弱い振動磁場が連続的に作用している場合を考えよう。角周波数を ω とすると

$$B_X = 2B_1 \cos(\omega t) \quad (3.1.8)$$

これは回転磁場

$$B_X = B_1 \cos(\omega t), \quad B_Y = B_1 \sin(\omega t) \quad (3.1.9a)$$

と、それと逆にまわる回転磁場

$$B_X = B_1 \cos(\omega t), \quad B_Y = -B_1 \sin(\omega t) \quad (3.1.9b)$$

の重ね合せで表される．このうち，共鳴には一方の回転磁場のみが大きく寄与する．他方の効果は，ラーモア周波数の2倍離れた角周波数をもつ高周波磁場がある時のブロッホーゼゲルトシフト (Bloch-Siegert shift) で，共鳴周波数を $(B_1/B_0)^2$ 程度シフトさせる [1,2]．これは非常に小さいので無視できる．もう1つの効果は，ラーモア周波数の $1/3$ のところに共鳴を生ずるというもので，これも同じく小さいので無視する．したがって，(3.1.9a)のみを考えて (ω の正負によって，右回りか左回りの一方を考えたことになる)，磁化の X, Y, Z 成分についての運動方程式は，

$$\begin{aligned}\frac{dM_X}{dt} &= \gamma(M_Y B_0 - M_Z B_Y) = -\omega_0 M_Y + \omega_1 M_Z \sin(\omega t), \\ \frac{dM_Y}{dt} &= \gamma(M_Z B_X - M_X B_Z) = \omega_0 M_X - \omega_1 M_Z \cos(\omega t), \\ \frac{dM_Z}{dt} &= \gamma(M_X B_Y - M_Y B_X) = -\omega_1 M_X \sin(\omega t) + \omega_1 M_Y \cos(\omega t), \\ \omega_1 &= -\gamma B_1\end{aligned}\tag{3.1.10}$$

この方程式を厳密に解くことは難しいので近似をする．振動磁場のない熱平衡状態で M_X, M_Y は 0 なので， M_X, M_Y, M_Z を ω_1 で展開したとき， M_X, M_Y は ω_1 の1次の項から始まり， M_Z は ω_1 の0次の項から始まると考える． ω_1 の2次以上の項を無視すると3番目の式の右辺は 0 となるので， Z 成分の時間変化はない．

$$M_Z \approx M_{Z0} (\text{constant})\tag{3.1.11}$$

$$\frac{dM_X}{dt} = -\omega_0 M_Y + \omega_1 M_{Z0} \sin(\omega t)\tag{3.1.12a}$$

$$\frac{dM_Y}{dt} = \omega_0 M_X - \omega_1 M_{Z0} \cos(\omega t)\tag{3.1.12b}$$

$$M^* = M_X + iM_Y\tag{3.1.13}$$

とおくと，

$$\frac{dM^*}{dt} = i\omega_0 M^* - i\omega_1 M_{Z0} \exp(i\omega t)\tag{3.1.14}$$

振動磁場がないときの熱平衡状態における Z 方向の磁化を M_0 とし，磁化の絶対値は常に一定であると仮定して，

$$M^*(t) = M_0^* \exp(i\omega t)\tag{3.1.15}$$

とおくと，

$$M_{Z0} = \frac{|\omega - \omega_0|}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} M_0 \quad (3.1.16a)$$

$$M_0^* = \frac{-\omega_1}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \frac{\omega - \omega_0}{|\omega - \omega_0|} M_0 \quad (3.1.16b)$$

$$M_X = \frac{-\omega_1}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \frac{\omega - \omega_0}{|\omega - \omega_0|} M_0 \cos(\omega t) \quad (3.1.17a)$$

$$M_Y = \frac{-\omega_1}{\sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2}} \frac{\omega - \omega_0}{|\omega - \omega_0|} M_0 \sin(\omega t) \quad (3.1.17b)$$

$\omega \approx \omega_0$ の近傍で X, Y 成分が最大になり、共鳴現象を表している。上の取り扱いでは、磁化の Z 成分は一定であると仮定した。しかし、この仮定は正しくない。厳密に考えるにはどうしたらよいか。そのために、回転座標系を導入する。

3.2 回転座標系 (rotating frame)

実験室系 (X, Y, Z) に対して ω で表されるベクトルの方向に ω (radian/sec) の角速度で右ネジの進む向きに回転している回転座標系 (x, y, z) (図3.4) を考える。

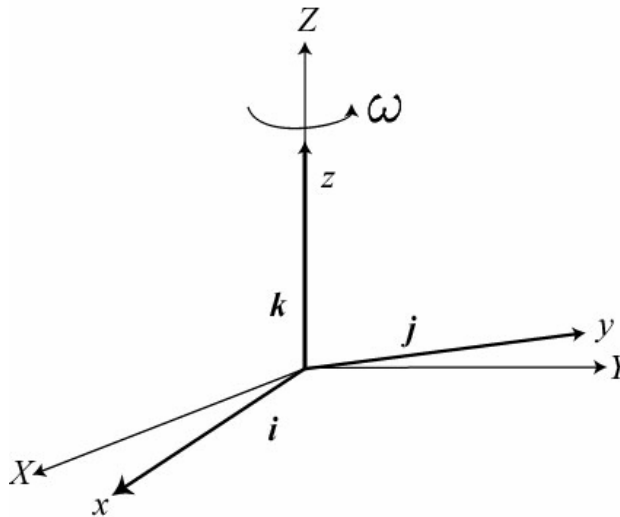


図3.4 実験室系 XYZ と Z 軸の周りに ω の角速度でまわる回転座標系 xyz . i, j, k は回転座標系の単位ベクトル

磁化 M をこの回転座標系で表す。 i, j, k を回転座標系の x, y, z 方向の単位ベクトルとすると、 M は M_x, M_y, M_z をそれぞれの成分として以下のように表される。

$$M = M_x i + M_y j + M_z k \quad (3.2.1)$$

実験室系でみた時間変化は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \frac{dM_x}{dt}\mathbf{i} + \frac{dM_y}{dt}\mathbf{j} + \frac{dM_z}{dt}\mathbf{k} + M_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + M_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + M_z \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (3.2.2)$$

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ の時間変化は, 回転を表すベクトル $\boldsymbol{\omega}$ を用いて,

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i}, \quad \frac{d\mathbf{j}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{j}, \quad \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{k} \quad (3.2.3)$$

と表されるので,

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_r + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} \quad (3.2.4)$$

$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_r$ は(3.2.2)の右辺の初めの3項を表し, 回転座標系でみた時間変化である.

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_r = \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} = \mathbf{M} \times (\gamma \mathbf{B} + \boldsymbol{\omega}) \quad (3.2.5)$$

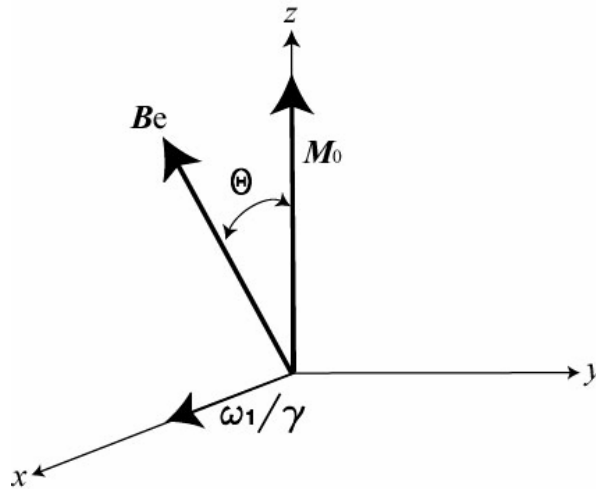


図3.5 回転磁場と同じ周波数で回転する回転座標系における静磁場 B_0 と有効磁場 B_e .
 $\omega_1 = B_1/\gamma$, θ は B_0 と B_e のなす角

回転座標系で眺めた磁化は, 見かけの磁場 (有効磁場)

$$\mathbf{B}_e = (\mathbf{B} + \boldsymbol{\omega}/\gamma) \quad (3.2.6)$$

が作用しているように時間変化する. 有効磁場が0になるような回転座標系では磁化は静止して見える. つまり, ラーモア歳差運動と同じ周波数で回転する回転座標系では磁化は止まって見える.

大きさ B_0 の静磁場に加えて, 静磁場に垂直な平面内で, 角周波数 ω で回転する大きさ

B_1 の回転磁場が作用している場合には、回転磁場と同じ角周波数で回転する回転座標系で考えると簡単になる。回転座標系の x 方向を回転磁場の方向（必ずしも回転磁場の方向である必要はない）、 z 方向を静磁場の方向とする。回転を表すベクトル ω は大きさ ω で、 z 方向を向いている。有効磁場は

$$\mathbf{B}_e = (B_1 \mathbf{i} + B_0 \mathbf{k} + \omega \mathbf{k} / \gamma) \quad (3.2.7)$$

$$B_e = \left[(B_0 + \frac{\omega}{\gamma})^2 + B_1^2 \right]^{1/2} = -\frac{\omega_e}{\gamma} \quad (3.2.8)$$

$$\omega_e = - \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2 \right]^{1/2} \frac{\gamma}{|\gamma|} \quad (3.2.9)$$

である。

有効磁場と静磁場のなす角度 θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) は次式で与えられる (図3.5)。

$$\tan \theta = \frac{B_1}{B_0 + (\omega/\gamma)} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega} \quad (3.2.10)$$

$$\sin \theta = \frac{\omega_1}{\omega_e}, \quad \cos \theta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_e} \quad (3.2.11)$$

回転座標系で表した磁化の運動方程式は(以後、特に混同する場合を除いて回転座標系における微分も $\frac{d}{dt}$ で表す)

$$\frac{dM_x}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_y \quad (3.2.12a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_1 M_z + (\omega_0 - \omega)M_x \quad (3.2.12b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y \quad (3.2.12c)$$

である。この方程式を ω_0 , ω , ω_1 一定, $t=0$ で $M_x = M_y = 0$, $M_z = M_0$ の初期条件で解くと

$$M_x = -M_0 \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} (\cos \omega_e t - 1) \quad (3.2.13a)$$

$$M_y = M_0 \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\omega_1}{\sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}} \sin \omega_e t \quad (3.2.13b)$$

$$M_z = M_0 \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} + M_0 \frac{\omega_1^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \cos \omega_e t \quad (3.2.13c)$$

t が変化しても, $M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 = M_0^2$ および $\frac{M_x}{(\omega_0 - \omega)/\omega_1} + M_z = M_0$ を満たすので,

磁化ベクトルは, M_x 軸の $M_0(\omega_0 - \omega)/\omega_1$, M_z 軸の M_0 を通り M_y 軸に平行な平面が半径 M_0 の球を切りとる切り口の上を, M_z 軸上の M_0 の位置から出発してぐるぐるまわることがわかる.

静磁場に対して垂直な平面内に回転磁場がある場合, この回転磁場と同じ周波数で回転する回転座標系で眺めると, 磁化はこの有効磁場のまわりに歳差運動をする. $t=0$ で z 方向を向いていた磁化は, 図3.6 に示すように, t 秒後に z 軸から角度 β 傾く.

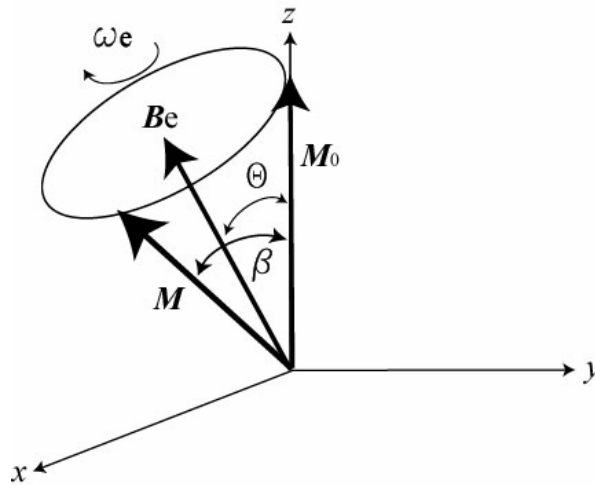


図3.6 回転座標系における磁化 M の運動. 有効磁場 Be の周りに ω_e の角速度で回転する. α は z 軸 (静磁場方向) と磁化 M のなす角

$$\cos \beta = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \omega_e t = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 (\omega_e t / 2) \quad (3.2.14)$$

$|\beta|$ が 90° になる間印加する回転磁場のことを 90° (あるいは $\pi/2$) パルスという. 通常, 数マイクロ秒から数十マイクロ秒の矩形形状の高周波パルスである.

ラーモア周波数 ω_0 と回転磁場の周波数 ω が等しいときには, 磁化は x 方向を向いた有効磁場のまわりに回転し, t 秒後の角度 β は

$$\beta = \omega_1 t \quad (3.2.15)$$

となる.

実験室系で眺めると, さらに回転座標系の速い回転が重なる. 実験室系の X, Y, Z 方向の単位ベクトルをそれぞれ e_X, e_Y, e_Z とすると, 回転座標系の単位ベクトル i, j, k は

$$i = e_X \cos \omega t + e_Y \sin \omega t, \quad j = e_Y \cos \omega t - e_X \sin \omega t, \quad k = e_Z \quad (3.2.16)$$

なので,

$$M_X = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t, \quad M_Y = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t, \quad M_Z = M_z \quad (3.2.17)$$

図3.7 は、磁化ベクトルの先端の運動を示している。

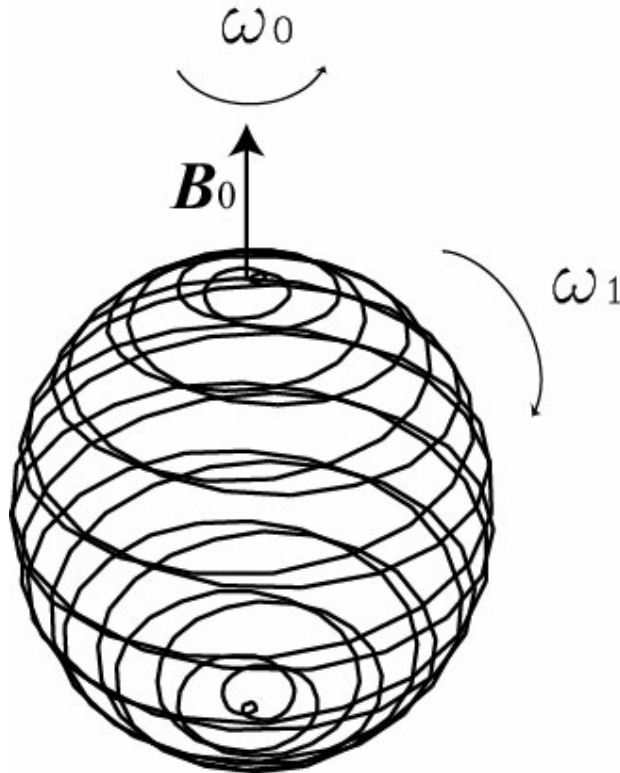


図3.7 実験室系における共鳴状態の磁化の様子。磁化ベクトルの先端は静磁場の周りにラーモア歳差運動をすると同時に、静磁場と垂直な軸の周りに回る

回転磁場を正しく表すにはその周波数、振幅の他に位相も指定する必要がある。多くの場合、1つの実験で、周波数は一定である。振幅はスピンロックやガウスパルス等のように変化する場合もある。回転磁場の位相は分光計が内部にもっている参照信号を基準として測り、通常、 0° 、 90° 、 180° 、 270° の値をとることができる（もっと細かく位相を決める移相器（フェーズシフター）を備えているものもある）。回転磁場の方向に回転座標系の x 軸をとると、1つの実験中に、色々変わることもあるので都合がわるい。そこで、回転座標系の x 軸を参照信号と同じ位相で回転する回転磁場の方向と定める。

以後、磁化が回転座標系の x 軸の正の方向に右ネジの進むように 90° 回転するパルスをも $90^\circ x$ パルスと定義する。 z 方向を向いた磁化は、 $90^\circ x$ パルスで $-y$ 方向に倒れる。同様に、 $90^\circ y$ パルスは y 軸の周りに 90° 、 $90^\circ -x$ パルスは $-x$ 軸の周りに 90° 回転するパルスである。同様に、 α_x パルスも定義できる。

γ が正の核（プロトン）の場合、 $90^\circ x$ パルスでは回転磁場の方向は $-x$ 方向を向いて

いることに注意しよう． 90°_x パルスは参照信号と位相が 180° 異なり， 90°_y は参照信号から位相が 90° 遅れている． 90°_x パルスを回転磁場の方向が x 軸を向いたパルスと定義している本もあるので注意しよう（この場合， z 方向を向いた磁化は， $+y$ 方向に倒れる）．

磁気双極子が磁場中におかれると(3.1.1)で与えられる力のモーメントを受ける．磁気双極子が磁場とのなす角度を力のモーメントにさからって仮想的に β から $\beta+d\beta$ へ変えたときの仮想仕事の増加分は， N を力のモーメントの大きさとして

$$dW = -Nd\beta \quad (3.2.18)$$

力のモーメントは β の小さくなる方向に働いているので

$$N = -\mu B \sin \beta \quad (3.2.19)$$

を代入して積分すると

$$W = -\mu B \cos \beta = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (3.2.20)$$

上式で積分の定数を 0 とした．これは磁気双極子が磁束密度 B の磁場におかれたときのエネルギーで，ゼーマンエネルギー（Zeeman energy）と呼ばれる．

3.3 断熱通過

連続的に高周波磁場を照射して静磁場を掃引しながら共鳴を観測するのがいわゆる CW 法である．静磁場を共鳴磁場より遥かに大きなところから共鳴点を通して遥かに小さいところまで掃引すると，初め z 方向に向いていた大きさ M の磁化はどのように変化するであろうか．(3.1.7)より明らかに磁化の大きさは変わらない．高周波磁場の周波数で回転する回転座標系において，有効磁場は初めほとんど z 方向（静磁場方向）を向いているが，次第に x 方向に傾むいていき，共鳴点で x 方向を向き，最後には $-z$ 方向を向く．したがって，この回転座標系でみると有効磁場は y 軸の周りに $\Omega(t)$ の周波数（これは磁場の掃引に依存する時間の関数である）で回転しているように見える（もちろん大きさも変わる）．そこで，この回転座標系を y 軸の周りに $\Omega(t)$ で回転する二重回転座標系（ ξ, η, ζ ）を考え， ζ 方向を有効磁場の方向， η 軸を y 軸とする．二重回転座標系における磁化の運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \{\gamma \mathbf{B}_e + \boldsymbol{\Omega}(t)\} \quad (3.3.1)$$

有効磁場が掃引によって z 方向から $-z$ 方向へ変化する間に有効磁場の回りに多数回回転する場合，すなわち

$$\Omega(t)_{\max} \ll \gamma B_e \quad (3.3.2)$$

の場合には

$$\frac{dM_\xi}{dt} = M_\eta \gamma B_e - M_\zeta \Omega(t) \cong M_\eta \gamma B_e, \quad (3.3.3a)$$

$$\frac{dM_\eta}{dt} = -M_\xi \gamma B_e, \quad (3.3.3b)$$

$$\frac{dM_\zeta}{dt} = M_\xi \Omega(t) \quad (3.3.3c)$$

$$\Delta M_\zeta = M_\zeta(t) - M_\zeta(0) = \int_0^t M_\xi(t') \Omega(t') dt' \quad (3.3.4)$$

M_ξ は γB_e の周波数で時間間隔 t の間に何回も振動するが、 Ω は小さく時間とともにゆっくりと変わるので、上の積分は高々

$$\Delta M_\zeta \approx \left| \frac{M \Omega(t)_{\max}}{\gamma B_e} \right|$$

の程度である。これは M に比べて極めて小さいので、 M の有効磁場方向の成分は不変としてよい。すなわち、回転座標系でながめると、磁化は常に有効磁場の方向を向いていることになる。初め z 方向を向いていた磁化は共鳴点では x 方向を向き、さらに有効磁場が $-z$ 方向を向くと、磁化も $-z$ 方向を向く。これを断熱通過 (adiabatic passage) による磁化の断熱反転 (adiabatic inversion) という。静磁場が変化するときには、断熱通過の条件は

$$\frac{dB_0/dt}{B_1} \ll \gamma B_1 \quad (3.3.5)$$

である。緩和を考慮していないので磁場の変化は緩和が起こらない程度に速くなければならぬ。この場合を断熱高速通過 (adiabatic rapid passage) といい、緩和時間を T_2 とすると (第8章参照)

$$\frac{1}{T_2} \ll \frac{dB_0/dt}{B_1} \ll \gamma B_1 \quad (3.3.6)$$

と書くことができる。断熱通過の条件(3.3.5)を満たし、かつ静磁場の変化が十分遅く

$$\frac{dB_0/dt}{B_1} \ll \frac{1}{T_2}$$

の場合を断熱低速通過の場合という。

上の場合に対して

$$\Omega \gg \gamma B_e \quad (3.3.7)$$

の場合を、非断熱変化の場合という。回転座標系での有効磁場の回転は、高周波磁場の大きさを変えても可能である。共鳴周波数で、高周波磁場の大きさを 0 からすばやくある値まで増加すると、有効磁場は z 方向から x 方向にすばやく回転する。回転速度が (3.3.7) を満たす場合を非断熱変化と呼び、磁化は z 方向に取り残される。パルス NMR の多くの場合がこれに相当する。

3.4 量子力学による取扱い

ハミルトニアン H で記述される系の任意の (演算子で表される) 物理量 F の期待値 (観測値) は

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* F \Psi d\tau \quad (3.4.1)$$

で与えられる。ここで Ψ はシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi \quad (3.4.2)$$

の解、すなわち系の状態を表す波動関数である。ハミルトニアンはエネルギーの演算子で、系の運動に関するすべての情報を含んでいる。期待値の時間変化は波動関数をとおして反映される。このような表示をシュレーディンガー表示という。一方、物理量を表す演算子が時間変化するという見方も可能で、このような表現をハイゼンベルグ表示という。ハイゼンベルグ表示で表した F の時間変化は

$$\frac{d}{dt} F = \frac{1}{i\hbar} [F, H] \quad (3.4.3)$$

で記述される。

磁気モーメント $\gamma \hbar \mathbf{I}$ の磁気双極子を静磁場 \mathbf{B}_0 の中においたときのハミルトニアンは (3.2.18) から

$$H = -\gamma \hbar \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I} \quad (3.4.4)$$

であるので (これをゼーマンハミルトニアンと呼ぶことがある)、角運動量 $\hbar \mathbf{I}$ についてのハイゼンベルグの運動方程式は

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\mathbf{I}}{dt} = [-\gamma \hbar \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{I}, \mathbf{I}] \quad (3.4.5)$$

この z 成分は

$$\frac{dI_z}{dt} = \gamma[\mathbf{I} \times \mathbf{B}_0]_z \quad (3.4.6)$$

となり，古典的に考えた(3.1.4)と同様な式が得られる．

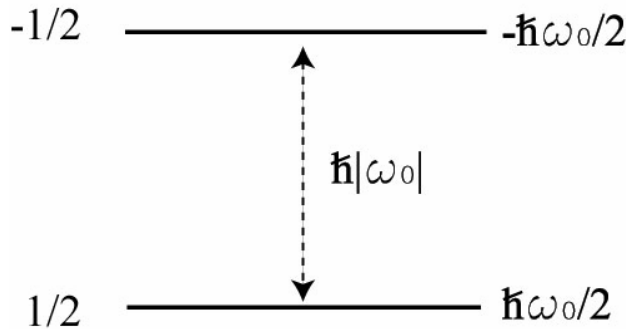


図 3.8 スピン 1/2 のスピンを静磁場においたときのエネルギー準位

ハミルトニアン(3.4.4)は時間をあらわに含まないので

$$\Psi = \exp(-i \frac{E}{\hbar} t) u \quad (3.4.7)$$

とおくと

$$\hbar \omega_0 I_z u = E u \quad (3.4.8)$$

となる．これからエネルギーの固有値は

$$E_m = \hbar \omega_0 m, \quad m = -I, -I+1, \dots, I \quad (3.4.9)$$

となり，取りうるエネルギーは間隔 $\hbar|\omega_0|$ の $2I+1$ 個に限られる．プロトンの場合にはスピンの $1/2$ なので，図 3.8 に示すように，スピンの z 成分が $1/2$ と $-1/2$ のそれぞれに対応した 2 つのエネルギー準位ができる．準位 m と $m-1$ の \hbar を単位として測ったエネルギー差は，この場合， ω_0 となり，ラーモア周波数である．静磁場におかれたプロトンスピンの運動を古典的なベクトルモデルの図 3.2 のように表すことはできない．あえて古典的描像を描くとすれば図 3.9 のようになり，スピンの大きさは $\sqrt{3}/2$ であるので，スピ

ンは静磁場と $54^\circ 44'$ の角度（NMR ではこの角度をマジックアングルという．また，この角度は正 4 面体角 $109^\circ 28'$ の半分である）をなして歳差運動している．しかし，スピンの x 成分， y 成分は不確定である．図 3.3 で個々の双極子の位相がでたらめな値をとると述べたが，量子力学では 1 つのスピンの位相も定まらないのである．

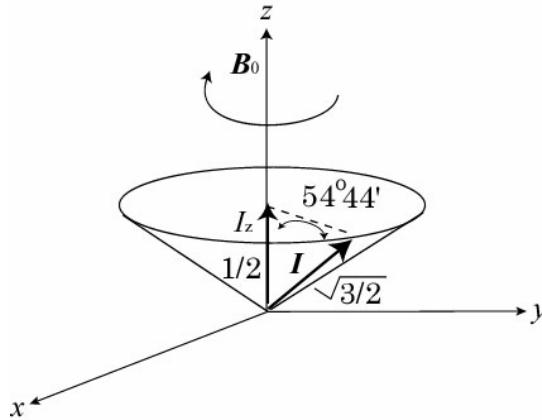


図 3.9 静磁場中の 1/2 のスピンの古典的描像

次に、 z 方向に静磁場 B_0 とそれに垂直な平面内を角周波数 ω で回転する大きさ B_1 の回転磁場がある場合のシュレーディンガー方程式の解を求めてみよう。

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hbar \left\{ \omega_0 I_z + \frac{1}{2} \omega_1 (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}) \right\} \Psi \quad (3.4.10)$$

ここで

$$\omega_0 = -\gamma B_0, \quad \omega_1 = -\gamma B_1 \quad (3.4.11)$$

である。expの肩に演算子 A が乗った e^A は $e^A = 1 + \frac{A}{1!} + \frac{A^2}{2!} + \frac{A^3}{3!} + \dots$ のことであるので

$$\begin{aligned} \exp(-iI_z \phi) I_X \exp(iI_z \phi) &= I_X \cos \phi + I_Y \sin \phi, \\ \exp(-iI_z \phi) I_Y \exp(iI_z \phi) &= -I_X \sin \phi + I_Y \cos \phi, \\ \exp(-iI_z \phi) I_Z \exp(iI_z \phi) &= I_Z \end{aligned} \quad (3.4.12)$$

の関係を使い、

$$\Psi' = U(t) \Psi = \exp(iI_z \omega_r t) \Psi \quad (3.4.13)$$

とにおいて Ψ' についての方程式に変換する。 U は変換のユニタリー演算子である。この変換は z 軸の周りに ω_r の角周波数で回転する回転座標系(x 軸は回転磁場の方向)で眺めたことに相当する。回転座標系でのシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = (U H U^{-1} - \hbar \omega_r I_z) \Psi' = \hbar \left\{ (\omega_0 - \omega_r) I_z + \frac{1}{2} \omega_1 [I_+ e^{-i(\omega - \omega_r)t} + I_- e^{i(\omega - \omega_r)t}] \right\} \Psi' \quad (3.4.14)$$

となり、回転座標系におけるハミルトニアンは

$$H_{rot} = UHU^{-1} - \hbar\omega_r I_z = \hbar\{(\omega_0 - \omega_r)I_z + \frac{1}{2}\omega_1[I_+ e^{-i(\omega - \omega_r)t} + I_- e^{i(\omega - \omega_r)t}]\} \quad (3.4.15)$$

は回転座標系におけるハミルトニアンである．ここで $\omega_r = \omega$ とすると，

$$H_{rot} = \hbar\{(\omega_0 - \omega_r)I_z + \omega_1 I_x\}$$

となる．回転磁場の周波数と同じ周波数で回転する回転座標系では，ハミルトニアンに時間が含まれないので，波動関数は簡単に求められ，

$$\Psi(t) = \exp(-i\omega I_z t) \exp\{-i\omega_e(\mathbf{n} \cdot \mathbf{I})t\} \Psi(0) \quad (3.4.16)$$

ここでベクトル \mathbf{n} の x, y, z 成分は(3.2.15)の Θ を用いて

$$n_x = \sin \Theta, \quad n_y = 0, \quad n_z = \cos \Theta \quad (3.4.17)$$

と表される．

時刻 $t=0$ で m 状態にあったとして，時刻 t において m' に見出す確率 $P_{m'm}$ は

$$P_{m'm} = |(m' | \Psi(t))|^2 = |(m' | \exp(-i\omega_e \mathbf{n} \cdot \mathbf{I}t) | m)|^2 \quad (3.4.18)$$

である．スピン $1/2$ の場合には， \mathbf{I} は(2.3.2)のようにパウリ行列 σ で表され

$$(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^{2p} = 1, \quad (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^{2p+1} = (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2$$

であるので，

$$P_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \sin^2 \Theta \sin^2(\omega_e t / 2) \quad (3.4.19)$$

となる．(3.2.14)を用いると

$$P_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(1 - \cos \beta) = \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right) \quad (3.4.20)$$

である．初め $1/2$ にあったスピンの，高周波磁場の影響をうけて t 秒たった後に $-1/2$ にある確率 $p(-1/2)$ と $1/2$ にとどまっている確率 $p(1/2)$ はそれぞれ

$$p(-1/2) = \sin^2\left(\frac{\beta}{2}\right), \quad p(1/2) = \cos^2\left(\frac{\beta}{2}\right) \quad (3.4.21)$$

となる．量子論では，共鳴とは2つの状態がシーソーのように混ざり合いながら行き来すること（遷移）である．すなわち， t 秒後のスピンの状態を表す波動関数（以後簡単に状態という）は

$$\Psi(t) = \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)u_{1/2} + \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)u_{-1/2} \quad (3.4.22)$$

となる． $\beta = \pi/2$ のとき，すなわち， 90° パルスの直後には， $1/2$ の状態と $-1/2$ の状態が等しく混ざった状態になる．

ここで興味あるのは， $\beta = 2\pi$ で最初の状態に戻らないで， $\beta = 4\pi$ で戻ることである．こ

の性質のことをスピノール性という．

3.5 遷移確率

ハミルトニアンが時間に依存しない部分と依存する部分からなり，時間に依存する部分が小さい場合には，シュレーディンガー方程式を解くために摂動法が適用できる．時間に依存しない非摂動ハミルトニアンを H_0 ，時間に依存する摂動ハミルトニアンを λH_1 とする． λ は単なる数で，摂動の 0 次，1 次，2 次を明示するために導入した． λ を 0 とすれば摂動が無い場合に対応し， λ を 1 とすると摂動がある場合に対応する．シュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + \lambda H_1(t))\Psi \quad (3.5.1)$$

非摂動状態でのエネルギーの固有値 E_n と定常な波動関数 u_n がわかっていると，非摂動状態の時間に依存する波動関数は

$$\Psi_n = \exp(-i \frac{E_n}{\hbar} t) u_n \quad (3.5.2)$$

と表すことができる．

一般に，波動関数は正規直交系であるので，摂動ハミルトニアンが存在するときの状態はこれらの波動関数の 1 次結合で

$$\Psi(t) = \sum a_n(t) \exp(-i \frac{E_n}{\hbar} t) u_n \quad (3.5.3)$$

と表す． a_m についての方程式は

$$\frac{da_m}{dt} = \frac{\lambda}{i\hbar} \sum a_n(t) (u_m | H_1 | u_n) \exp(i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t) u_n \quad (3.5.4)$$

となる．

a_m は λH_1 に依存するので， λ の冪で展開して

$$a_m = a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \lambda^2 a_m^{(2)} + \dots \quad (3.5.5)$$

とすると， $a_m^{(0)}$ は無摂動状態を表し， $a_m^{(1)}$ は 1 次の摂動を表す．(3.5.5)を(3.5.4)に代入して，両辺の λ の同じ冪の項を等しいとおくと

$$\frac{da_m^{(0)}}{dt} = 0 \quad (3.5.6a)$$

$$\frac{da_m^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum a_n^{(0)} (u_m | H_1 | u_n) \exp(i\omega_{m,n}t) \quad (3.5.6b)$$

となる．ここで

$$\omega_{m,n} = (E_m - E_n) / \hbar \quad (3.5.7)$$

である．

時間を含む摂動が時刻 0 から作用し、それ以前では、系が純粋な k 状態にあるとすると、 $a_k^{(0)} = 1$ で、 $m \neq k$ のすべての a_m は 0 になる． $a_m^{(1)}$ は

$$a_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (u_m | H_1(t') | u_k) \exp(i\omega_{m,k}t') dt' \quad (3.5.8)$$

となる．摂動の 1 次近似では、 $|a_m^{(1)}|^2$ は系が初め k 状態にあったとき、 t 秒経過後、 m 状態にある割合を示すので、単位時間当たりの割合

$$W_{k \rightarrow m} = |a_m^{(1)}|^2 / t = \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{t} \left| \int (u_m | H_1(t') | u_k) \exp(i\omega_{m,k}t') dt' \right|^2 \quad (3.5.9)$$

を k 状態から m 状態への遷移確率という．

スピン I に Z 方向の静磁場 B_0 、それに垂直に大きさ B_1 の周波数 ω の回転磁場がかかっている場合のハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_0 I_Z + \frac{\hbar\omega_1}{2} (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}) \quad (3.5.10)$$

である．第 1 項を非摂動ハミルトニアン、第 2 項を摂動ハミルトニアンとして取り扱う．非摂動ハミルトニアンの固有値は(3.4.9)で与えられ、固有状態は磁気量子数 m で与えられる．(3.5.8)を計算すると、 $|a_m^{(1)}|^2$ は $m = k + 1$ あるいは $m = k - 1$ のみ値をもち、

$$|a_{k+1}^{(1)}|^2 = (\omega_1^2 / 4) \{I(I+1) - k(k+1)\} \frac{\sin^2(\omega - \omega_{k+1,k})t/2}{\{(\omega - \omega_{k+1,k})/2\}^2} \quad (3.5.11a)$$

$$|a_{k-1}^{(1)}|^2 = (\omega_1^2 / 4) \{I(I+1) - k(k-1)\} \frac{\sin^2(\omega + \omega_{k-1,k})t/2}{\{(\omega + \omega_{k-1,k})/2\}^2} \quad (3.5.11b)$$

ω を含む項は、 $\omega = \omega_{k+1,k} = \omega_0$ あるいは $\omega = -\omega_{k-1,k} = \omega_0$ の近傍でのみ大きな値をもち、それ以外では無視してよい．すなわち、回転磁場の周波数がラーモア周波数に等しいときに遷移がおこる．また、遷移は磁気量子数が 1 だけ異なる状態の間でのみ起こる ($\Delta m = \pm 1$)．これを遷移の選択則という．エネルギー準位はシャープでなく、 ω_0 はある幅で分布している．その分布関数を $g(\omega_0)$ とすると

$$W_{k \rightarrow k+1} = |a_{k+1}^1|^2 / t = (\omega_1^2 / 4t) \{I(I+1) - k(k+1)\} \int \frac{\sin^2(\omega - \omega_0)t/2}{\{(\omega - \omega_0)/2\}^2} g(\omega_0) d\omega_0$$

となる。\$t\$ が大きいとき，積分の最初の因子は \$\omega_0 = \omega\$ の近傍で大きな値をもち，それ以外ではほとんど 0 である。一方，最初の因子が値をもつ範囲で，\$g(\omega_0)\$ はほとんど \$g(\omega)\$ の一定値と考えてよい。したがって，

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow k+1} &= (\omega_1^2 / 4t) \{I(I+1) - k(k+1)\} g(\omega) \int \frac{\sin^2(\omega - \omega_0)t/2}{\{(\omega - \omega_0)/2\}^2} d\omega_0 \\ &= (\pi\omega_1^2 / 2) \{I(I+1) - k(k+1)\} g(\omega) \end{aligned} \quad (3.5.12)$$

となる。

(3.5.11a)は \$k\$ から \$k+1\$ への遷移でエネルギーの吸収，(3.5.11b)は \$k\$ から \$k-1\$ への遷移で，エネルギーの放出に対応する。\$k\$ と \$k+1\$ の2つのエネルギー準位間の吸収と放出の遷移確率は同じになる。

スピン 1/2 について導いた式(3.4.18)に \$\omega_0\$ の分布を考慮して時間変化を計算すると

$$\frac{dP_{-1/2,1/2}}{dt} = \frac{\omega_1^2}{2} \int \frac{\sin(\omega_e t)}{\omega_e} g(\omega_0) d\omega_0$$

これは分布の幅が \$\omega_1\$ より大きく，\$\omega_1 t \ll 1\$ のとき，

$$\frac{dP_{-1/2,1/2}}{dt} = \frac{\pi\omega_1^2}{2} g(\omega) \quad (3.5.13)$$

となり(3.5.12)と同じになる。

振動磁場を

$$H_1(t) = B_{1x} \gamma \hbar I_x \cos(\omega t)$$

とすると，遷移確率は

$$W_{mk} \propto |(u_m | I_x | u_k)|^2 \quad (3.5.14)$$

に比例する。

文献

- 1) F. Bloch and A. Siegert, *Phys. Rev.* **57**, 522(1940).
- 2) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1961. 核の核の磁性(上), p22, 富田和久, 田中基之訳, 吉岡書店, 京都, 1964.