

第4章 密度行列入門

4.1 密度行列の時間変化

量子力学の波動関数は確率的な意味を持つので、考えている系の物理量の期待値は量子力学的な平均と考えられる。一方、巨視的な物質についての物理量は、多数の粒子についての統計力学的な平均値である。量子力学的な振る舞いを示す多数の粒子からなる系を取り扱う場合にはこれら2つの平均操作が必要である。これらを同時に行う一般的な手法が密度行列を用いる方法である。核磁気共鳴においては、対象とする粒子が量子力学的振る舞いをする原子核であり、観測は巨視的な物質について行うので、密度行列による取り扱いが必要となる[1]。

考えている系がハミルトニアン H で記述され、その状態が規格化された波動関数 Ψ で表されるとしよう。 Ψ は時間に依存しない適当な完全正規直交関数系 u_n を用いて

$$\Psi = \sum c_n u_n, \quad \sum_n c_n^* c_n = 1 \quad (4.1.1)$$

と表すことができる。系の物理量 A の期待値 $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \sum_{n,m} c_m^* c_n \langle u_m | A | u_n \rangle \quad (4.1.2)$$

状態が時間的に変化する場合には、係数 c_n の時間依存を通して A の期待値が時間変化する。(4.1.2) から $\langle A \rangle$ を計算するのに、最初にすべての c_n を知って、それからすべての積 $c_m^* c_n$ を求めて $\langle A \rangle$ を算出すると考えるかもしれない。しかし、 $\langle A \rangle$ の計算には積 $c_m^* c_n$ のみが必要で、何らかの方法で積 $c_m^* c_n$ が求まれば、個々の c_n を知る必要はない。

(4.1.2) を行列の形で表現するために、 $c_m^* c_n$ を P の行列要素

$$\langle n | P | m \rangle = c_m^* c_n \quad (4.1.3)$$

とおく。両辺で m と n の順序が入れ替わっていることに注意しよう。

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \langle n | P | m \rangle \langle u_m | A | u_n \rangle = \text{Tr}(PA) \quad (4.1.4)$$

$\langle A \rangle$ は P の時間依存を通して時間変化する。

系のシュレーディンガー方程式(3.3.2)より

$$\frac{dc_n}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_l \langle u_n | H | u_l \rangle c_l$$

ハルミトニアン H のエルミート性を用いると

$$\frac{d}{dt} \langle n | P | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle n | HP - PH | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle n | [H, P] | m \rangle \quad (4.1.5)$$

統計力学によれば、考えている系と同じ構造の複製（コピー）を多数集めたアンサンブル（集団）といい、巨視的体系の観測値はそのアンサンブルについての平均値である。 $\langle u_m | A | u_n \rangle$ はアンサンブル中のすべての複製について同じであるが、 $c_m^* c_n$ はアンサンブル中の複製ごとに異なる。アンサンブルについての平均をバーで表し

$$\overline{c_m^* c_n} = \langle n | \rho | m \rangle \quad (4.1.6)$$

で定義される ρ を密度行列（density matrix）という。密度行列を用いると、巨視的観測値は

$$\overline{\langle A \rangle} = \text{Tr}\{\rho A\} \quad (4.1.7)$$

と書くことができる。 Tr はトレース（Trace）と呼ばれ、対角要素の総和である。用いる完全正規直交関数系によって密度行列も A の行列要素も異なるが、結果として得られる $\overline{\langle A \rangle}$ の値は変わらない。

ハミルトニアン H_0 で記述される系の熱平衡状態における密度行列がどのように与えられるか考えよう。(4.1.1)の完全正規直交関数系 u_n として H_0 の固有関数をとってもよいので、統計力学によれば、状態の占有確率は

$$\overline{c_n^* c_n} = \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \quad (4.1.8a)$$

Z は分配関数（状態和）で

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} \quad (4.1.8b)$$

で与えられる。これは密度行列の対角要素である。

$$c_n = |c_n| e^{i\alpha_n} \quad (4.1.9)$$

と書くと

$$\overline{c_m^* c_n} = \overline{|c_m^*| |c_n| e^{i(\alpha_n - \alpha_m)}} \quad (4.1.10)$$

振幅と位相は独立で、位相はランダムにあらゆる値をとると仮定（random phase approximation）すると非対角要素は0となるので、

$$\overline{c_m^* c_n} = \langle n | \rho | m \rangle = \delta_{nm} \frac{e^{-E_n/kT}}{Z} \quad (4.1.11)$$

演算子の形で表すと

$$\rho = \frac{e^{-H_0/kT}}{\text{Tr}e^{-H_0/kT}} \quad (4.1.12)$$

と書くことができる。

非平衡状態では、位相 α_n と α_m がランダムではなくある一定の位相関係にあり、密度行列の非対角要素 ρ_{nm} が0でない場合が出現する。このとき、 n と m の状態の間にコヒーレンスがあるという。すなわち、(4.1.1)によると、コヒーレンスはある一定の位相関係をもつ状態の重ね合わせである。

密度行列の時間変化は

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho] \quad (4.1.13)$$

と表すことができる。この式は(3.3.3)と似ているが、交換関係が逆であることに注意しよう。von Neumann が初めて定式化したので、Neumann の式、あるいは古典力学の位相空間における代表点の密度関数の時間変化についての Liouville 方程式の量子力学版なので、Liouville-von Neumann 方程式といわれる。密度行列の時間変化を

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t) \quad (4.1.14a)$$

$$U(0) = 1 \quad (4.1.14b)$$

とおくと、 U について

$$\frac{d}{dt}U(t) = -\frac{i}{\hbar}H(t)U(t)$$

の微分方程式が得られる。この方程式の形式的な解は

$$U(t) = T \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'\right\} \quad (4.1.15)$$

である。ここで T は Dyson の時間順序演算子 (time-ordering operator) で、 \exp を展開して現れる異なる時間における演算子の積を時間の大きい演算子から順に左から右に並べる操作を示す。 U はプロパゲータ (propagator) あるいは時間発展 (推進) 演算子と呼ばれる。

ハミルトニアン H が時間に依存しないときの(4.1.13)の解は

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right)\rho(0)\exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) \quad (4.1.16)$$

と書くことができる。

ハミルトニアンが(3.4.1)で考えたように時間に依存しない大きな H_0 と時間に依存する

小さな $H_1(t)$ からなっているときには、以下のように ρ, H_1 を変換する.

$$\rho^*(t) = \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right)\rho(t)\exp\left(-\frac{iH_0t}{\hbar}\right) \quad (4.1.17)$$

$$H_1^*(t) = \exp\left(\frac{iH_0t}{\hbar}\right)H_1\exp\left(-\frac{iH_0t}{\hbar}\right) \quad (4.1.18)$$

このような表現を相互作用表示という. 密度行列の時間変化は

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[H_1^*, \rho^*] \quad (4.1.19)$$

となる. 両辺を積分すると

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \rho^*(t')] dt' \quad (4.1.20)$$

$\rho^*(t)$ を近似的に求めるのに、まず、積分の中の $\rho^*(t')$ を $\rho^*(0)$ で近似する. 得られた近似解を積分の中の $\rho^*(t')$ に用いて解を求める. 得られた近似解を再び積分の中の $\rho^*(t')$ に用いる. このようなことを繰り返すことにより、近似を高めることができる. 2次近似の範囲で解は

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \rho^*(0)] dt' + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} [H_1^*(t'), [H_1^*(t''), \rho^*(0)]] dt'' dt' \quad (4.1.21)$$

と書くことができる. 多くの場合、 $\rho^*(t')$ そのものより時間微分が重要になる.

$$\frac{d}{dt} \rho^*(t) = \frac{1}{i\hbar} [H_1^*(t), \rho^*(0)] + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \rho^*(0)]] dt' \quad (4.1.22)$$

完全正規直交関数系としてハミルトニアン H_0 の固有関数系を選び、時刻0で純粋状態 k にあるとする. すなわち、 $n = m = k$ を除いて

$$\langle n | \rho(0) | m \rangle = \langle n | \rho^*(0) | m \rangle = 0 \quad (4.1.23)$$

また

$$\langle k | \rho(0) | k \rangle = \langle k | \rho^*(0) | k \rangle = 1 \quad (4.1.24)$$

$\frac{d}{dt} \langle m | \rho(t) | m \rangle$ は k 状態から m 状態への遷移確率に等しい.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \rho | m \rangle &= \frac{d}{dt} \langle m | \rho^* | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle m | [H_1^*, \rho^*(0)] | m \rangle \\ &+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \langle m | [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \rho^*(0)]] | m \rangle dt' \end{aligned} \quad (4.1.25)$$

第1項は $m \neq k$ であるので消える．積分の項から2つの項が残り

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \rho | m \rangle = & \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_0^t \{ \langle m | H_1^*(t) | k \rangle \langle k | H_1^*(t') | m \rangle \\ & + \langle m | H_1^*(t') | k \rangle \langle k | H_1^*(t) | m \rangle \} dt' \end{aligned} \quad (4.1.26)$$

$$\langle m | H_1^*(t) | k \rangle = \langle m | H_1(t) | k \rangle \exp\left(i \frac{E_m - E_k}{\hbar} t\right) \quad (4.1.27)$$

なので

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \rho | m \rangle = & \left(\frac{1}{\hbar^2} \right) \int_0^t \{ \langle m | H_1(t) | k \rangle \langle k | H_1(t') | m \rangle \exp\left[-i \frac{E_m - E_k}{\hbar} (t' - t)\right] \\ & + \langle m | H_1(t') | k \rangle \langle k | H_1(t) | m \rangle \exp\left[i \frac{E_m - E_k}{\hbar} (t' - t)\right] \} dt' \end{aligned} \quad (4.1.28)$$

これを大きな静磁場に垂直に小さな回転磁場がある場合に適用してみよう．

$$H_1(t) = \frac{\hbar \omega_1}{2} \{ I_+ \exp(-i \omega t) + I_- \exp(i \omega t) \} \quad (4.1.29)$$

とすると，(4.1.27)は $m = k + 1$ あるいは $m = k - 1$ でのみ値をもつ． $m = k + 1$ のとき

$$\omega_0 = \frac{(E_{k+1} - E_k)}{\hbar} \quad (4.1.30)$$

とおき，

$$\frac{d}{dt} \langle k + 1 | \rho | k + 1 \rangle = \frac{\omega_1^2}{2} \{ I(I + 1) - k(k + 1) \} \frac{\sin(\omega - \omega_0)t}{\omega - \omega_0} \quad (4.1.31)$$

$g(\omega_0)$ を共鳴の線形として， k 状態から $k + 1$ 状態への遷移確率は

$$\begin{aligned} W_{k \rightarrow k+1} &= \frac{\omega_1^2}{2} \{ I(I + 1) - k(k + 1) \} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(\omega - \omega_0)t}{\omega - \omega_0} g(\omega) d\omega \\ &= \frac{\pi \omega_1^2}{2} \{ I(I + 1) - k(k + 1) \} g(\omega) \end{aligned} \quad (4.1.32)$$

となる．これは(3.4.12)と同じである．

4.2 平衡磁化

密度行列を用いた計算の例として，単位体積中に N 個のスピン I の同種粒子が静磁場

B_0 の中におかれていて温度 T で熱平衡にある場合の平衡磁化 M_0 を求める。ハミルトニアンは

$$H_0 = -\sum_{i=1}^N \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0$$

で与えられ、熱平衡状態の密度行列は

$$\rho_0 = \frac{\exp(-H_0/kT)}{\text{Tr}\{\exp(-H_0/kT)\}}$$

である。磁化ベクトルは

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \gamma \hbar \mathbf{I}_i$$

完全正規直交関数系として、それぞれの I_{iz} の固有状態 $|m_i\rangle$ の組 $|m_1, m_2, m_3, \dots, m_N\rangle$ を選ぶ。

$$\langle \mathbf{M} \rangle = \text{Tr}\{\rho_0 \mathbf{M}\} = \text{Tr}\{\exp(\sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT)\} \sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i / \text{Tr}\{\exp(\sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT)\}$$

\exp を展開して高温近似のもとで分母は

$$\text{Tr}\{1 + \sum \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT + \dots\} = \sum_{m_1=-I}^I \sum_{m_2=-I}^I \dots \sum_{m_N=-I}^I 1 = (2I+1)^N$$

$\langle \mathbf{M} \rangle$ の X, Y 成分は0になる。Z成分のみ残って

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\{(1 + \sum_i \gamma \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 / kT + \dots) \sum_j \gamma \hbar \mathbf{I}_{jz}\} = \{(\gamma \hbar)^2 B_0 / kT\} \text{Tr}\{\sum_i \sum_j I_{iz} I_{jz}\} \\ & = \{(\gamma \hbar)^2 B_0 / kT\} \left\{ \sum_{m_1=-I}^I I_{1z}^2 \sum_{m_2=-I}^I 1 \dots \sum_{m_N=-I}^I 1 \right. \\ & \quad \left. + \sum_{m_1=-I}^I 1 \sum_{m_2=-I}^I I_{2z}^2 \dots \sum_{m_N=-I}^I 1 + \dots \sum_{m_1=-I}^I 1 \sum_{m_2=-I}^I 1 \dots \sum_{m_N=-I}^I I_{Nz}^2 \right\} \\ & = \{(\gamma \hbar)^2 B_0 / kT\} N \frac{I(I+1)(2I+1)}{3} (2I+1)^{N-1} \end{aligned}$$

平衡磁化は

$$M_0 = \langle M_z \rangle = \frac{N(\gamma \hbar)^2 I(I+1)B_0}{3kT} \quad (4.2.1)$$

$$\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0$$

核の磁化は磁束密度に比例し、絶対温度に逆比例するというキュリーの法則になる。磁化を磁場の強さ H で

$$M_0 = \chi_m H$$

と表したとき， χ_m を磁化率 (magnetic susceptibility) という．核の磁化率は

$$\chi_m = \mu_0 \frac{N(\gamma\hbar)^2 I(I+1)}{3kT} \quad (4.2.2)$$

である．

4.3 FID 信号

90°パルス後の H_0 信号は，磁化の時間変化によって，静磁場に垂直な方向におかれたコイルに誘起される電圧として検出される．90°パルス後の振動する磁化の X 成分を密度行列を用いて計算する．時刻 0 で周波数 ω の回転磁場がかかるとする．このときハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_0 I_z + \frac{1}{2}\hbar\omega_1 (e^{-i\omega t} I_+ + e^{i\omega t} I_-)$$

で与えられる．Liouville-von Neumann 方程式

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho]$$

を解くために，密度行列を

$$\sigma = \exp(i\omega I_z t) \rho \exp(-i\omega I_z t)$$

で回転磁場と同じ周波数で回転する回転座標系 (x 軸は回転磁場の方向) に変換する． σ の時間変化は

$$\frac{d\sigma}{dt} = i(\omega - \omega_0)[I_z, \sigma] - i\omega_1[I_x, \sigma] = -\frac{i}{\hbar}[H_{rot}, \sigma] \quad (4.3.1)$$

ここで

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

は回転座標系でのハミルトニアンである．回転磁場の周波数とラーモア周波数が一致して共鳴条件 ($\omega = \omega_0$) を満たしている場合は

$$\sigma(t) = \exp(-i\omega_1 I_x t) \sigma(0) \exp(i\omega_1 I_x t)$$

である．時刻 0 までは静磁場のもとで熱平衡にあるとすると，高温近似で

$$\sigma(0) = \rho(0) = \frac{\exp(-H_0/kT)}{\text{Tr}\{\exp(-H_0/kT)\}} = \frac{1}{(2I+1)} (1 + \gamma\hbar I_z B_0/kT) \quad (4.3.2)$$

高周波磁場を印加してから t 秒後

$$\sigma(t) = \frac{1}{(2I+1)} \left\{ 1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} (I_z \cos \omega_1 t) - I_y \sin \omega_1 t \right\}$$

となる。90°パルスの場合、 $\omega_1 t = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\pi}{2}$ であるので、90°パルス直後の回転座標系にお

ける密度行列は

$$\sigma(0+) = \frac{1}{(2I+1)} \left(1 + \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} I_y \right)$$

となり、 z 磁化は y 方向に向く。90°パルス後、実験室系においてハミルトニアン $H = \hbar \omega_0 I_z$ のもとで時間発展するので

$$\rho(t) = \exp(-i\omega_0 I_z t) \sigma(0+) \exp(i\omega_0 I_z t) = \frac{1}{(2I+1)} \left\{ 1 + \frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} (I_y \cos \omega_0 t - I_x \sin \omega_0 t) \right\}$$

単位体積あたり N 個の独立なスピン I からなる系の磁化の X 成分は

$$M_X(t) = N \text{Tr} \{ \gamma \hbar I_X \rho(t) \} = -\frac{\gamma}{|\gamma|} \frac{NI(I+1)(\gamma \hbar)^2 B_0}{3kT} \sin \omega_0 t = -\frac{\gamma}{|\gamma|} M_0 \sin \omega_0 t \quad (4.3.3)$$

磁化の X 成分はラーモア周波数で振動する。局所磁場の分布や緩和を無視したので、横磁化は減衰しない。横磁化の時間発展の計算に、熱平衡状態における密度行列(4.3.1)の1は関係しない。また、 I_z の前の係数も単なる定数なので、これらは無視して単純に

$$\rho(0) = I_z \quad (4.3.4)$$

とすることが多い。

磁化の時間依存性をもう少し違った形に書いてみよう。時刻0で磁化が実験室系の X 方向を向いているとしよう。実験室系での密度行列は

$$\rho(t) = \frac{1}{(2I+1)} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \exp\left(-\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) I_X \exp\left(\frac{iH_0 t}{\hbar}\right) = \frac{1}{(2I+1)} \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} I_X(t)$$

と表すことができる。 $I_X(t)$ はハイゼンベルグ表示で表したスピン演算子である。磁化の X 成分は

$$\begin{aligned} M_X(t) &= N \text{Tr} \{ \gamma \hbar I_X \rho(t) \} = N \frac{(\gamma \hbar)^2 B_0}{(2I+1)kT} \text{Tr} \{ I_X \exp\left(-\frac{iH_0}{\hbar} t\right) I_X \exp\left(\frac{iH_0}{\hbar} t\right) \} \\ &= N \frac{(\gamma \hbar)^2 B_0}{(2I+1)kT} \text{Tr} \{ I_X(t) I_X(0) \} = N \frac{(\gamma \hbar)^2 B_0}{kT} \langle I_X(t) I_X(0) \rangle \end{aligned}$$

(4.3.5)

と書くことができる。磁気モーメントを μ とすると、(4.3.5)は

$$M_X(t) = \frac{NB_0}{kT} \langle \mu_X(t) \mu_X(0) \rangle$$

となり、磁化の X 成分の時間依存性は、磁気モーメントの X 成分の相関関数で表されることがわかる。

4.4 直積演算子

回転座標系におけるLiouville-von Neumann方程式を解いて密度行列の時間変化を計算するために、Sørensenらは直積演算子法 (product operator) と呼ばれる大変有用な方法を考案した[1]。密度行列は系の基底演算子 B_S の完全な組を用いて、それらの線形結合で表すことができる[2]。

$$\sigma(t) = \sum_S b_S(t) B_S \quad (4.4.1)$$

スピン 1/2 の N 個のスピンからなる系の基底演算子として、Sørensenらは各スピン角運動量演算子の直積 (直積演算子, product operator) を採用した。完全な組は 4^N 個の直積演算子

$$B_S = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^N (I_{k\nu})^{a_{sk}} \quad (4.4.2)$$

からなる。 ν は x, y, z を表し、 q は積に含まれるスピン 1/2 のスピン演算子の個数、 a は q 個の核に対して $a=1$ 、残り $N-q$ 個の核に対して 0 である。異なる基底演算子 B_S はトレースに関して互いに直交しているが、規格化条件は N に依存する。

$$\text{Tr}(B_\nu B_\nu) = \delta_{\nu\nu} 2^{N-2} \quad (4.4.3)$$

1 個のスピンからなる系 ($N=1$) については、 2^2 個の基底演算子がある。すなわち、

$$1 \text{ (単位演算子)}, \quad I_x, \quad I_y, \quad I_z \quad (4.4.4)$$

である。

2 個のスピンからなる系については、 $(2 \times 2)^2 = 16$ 個の基底演算子がある。すなわち、

$q=0$	$(1/2) \mathbf{1}$					
$q=1$	$I_{1x},$	$I_{1y},$	$I_{1z},$	$I_{2x},$	$I_{2y},$	I_{2z}
$q=2$	$2I_{1x}I_{2x},$	$2I_{1x}I_{2y},$	$2I_{1x}I_{2z},$			
	$2I_{1y}I_{2x},$	$2I_{1y}I_{2y},$	$2I_{1y}I_{2z},$			
	$2I_{1z}I_{2x},$	$2I_{1z}I_{2y},$	$2I_{1z}I_{2z}$			

(4.4.5)

これらの直積演算子を以下のように命名する。

I_{kx} : スピン I_k の順位相 x 磁化,

I_{ky} : スピン I_k の順位相 y 磁化 ,

I_{kz} : スピン I_k の z (縦) 磁化 ,

$2I_{kx}I_{lz}$: スピン I_k のスピン I_l について逆位相の x 磁化 ,

$2I_{kx}I_{lx}, 2I_{kx}I_{ly}, 2I_{ky}I_{lx}, 2I_{ky}I_{ly}$: スピン I_k とスピン I_l の 2 スピンコヒーレンス (これらは 0 量子コヒーレンスと 2 量子コヒーレンスからなる) ,

$2I_{kz}I_{lz}$: スピン I_k とスピン I_l の縦 2 スピンオーダー .

3 スピン系については $(2 \times 2 \times 2)^2 = 64$ 個の基底演算子がある . $4I_{1x}I_{2x}I_{3x}$ を 3 スピンコヒーレンスという . これは 1 量子コヒーレンスと 3 量子コヒーレンスからなり , 前者は 3 スピン系のスペクトルで combination line を与える . さらに多くのスピンからなる系については , 基底演算子の数が膨大になり取り扱いが困難となる . しかし , 実際には 2 スピン系の取り扱いで本質的な理解が得られる .

これらの直積演算子の時間発展は

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)B_s \exp\left(\frac{i}{\hbar}Ht\right) = \sum_t b_{ts}(t)B_t \quad (4.4.6)$$

と表されるが , いくつかの特別なハミルトニアンによる時間発展について考えておくこと便利である . 次の 4 つの場合について考える . 以下 , いずれも回転座標系におけるハミルトニアンであるが , 簡単のため , 添字の rot を省略する . (A) 核 k の磁化を z 軸の回りに回転する高周波磁場パルス : $H = \hbar\omega_1 I_{kx}$. (B) 核 k の化学シフト : $H = \hbar\omega_k I_{kz}$, (C) スピン 1/2 の 2 スピン間の弱い J 結合および高磁場のもとでの双極子—双極子相互作用 : $H = \hbar J_{kl} I_{kz} I_{lz}$, (D) スピン 1 の軸対称四重極相互作用 : $H = \hbar\omega_Q I_z^2$.

(A) 高周波磁場パルス

回転磁場が充分大きく , ラーモア周波数と回転磁場の周波数の差 , すなわち , オフセットが無視できるとき , スピン I のハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_1 (I_x \cos \delta + I_y \sin \delta)$$

と書くことができる . ここで δ は回転磁場の位相で , 回転座標系の x 方向と回転磁場の方向のなす角度である . このハミルトニアンのもとでの時間発展は

$$\sigma(+) = \exp\{-i\omega_1 t (I_x \cos \delta + I_y \sin \delta)\} \sigma(-) \exp\{i\omega_1 t (I_x \cos \delta + I_y \sin \delta)\}$$

となる . 回転磁場が時間間隔 t の間パルス状に印加されると , それは β パルス ($\beta = \omega_1 t$) となる . 位相が $\delta = 0$ の時には , 回転磁場の方向と回転座標系の x 軸が一致するので , γ が正の場合 , β は負になり , x 軸の回りに , 左回りに $|\beta|$ だけ回転させるパルスになる .

第 3 章 2 節の定義によれば , $|\beta|_x$ パルスである . $\delta = \pi/2, \pi, 3\pi/2$ に対して , それ

それ、 $|\beta|_y$, $|\beta|_x$, $|\beta|_y$ パルスとなる。 $|\beta|_x$ パルスは $|\beta|_{-x}$ パルスと同じである。

$$\exp(-i\beta I_x)I_x \exp(i\beta I_x) = I_x$$

$$\exp(-i\beta I_x)I_y \exp(i\beta I_x) = I_y \cos \beta + I_z \sin \beta$$

$$\exp(-i\beta I_x)I_z \exp(i\beta I_x) = I_z \cos \beta - I_y \sin \beta$$

である。

これを

$$I_x \xrightarrow{\beta I_x} I_x \quad (4.4.7a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta I_x} I_y \cos \beta + I_z \sin \beta \quad (4.4.7b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta I_x} I_z \cos \beta - I_y \sin \beta \quad (4.4.7c)$$

と書く。 β_y パルスについても

$$I_x \xrightarrow{\beta I_y} I_x \cos \beta - I_z \sin \beta \quad (4.4.8a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta I_y} I_y \quad (4.4.8b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta I_y} I_z \cos \beta + I_x \sin \beta \quad (4.4.8c)$$

である。さらに一般化して、 β_z パルスについて

$$I_x \xrightarrow{\beta I_z} I_x \cos \beta + I_y \sin \beta \quad (4.4.9a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta I_z} I_y \cos \beta - I_x \sin \beta \quad (4.4.9b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta I_z} I_z \quad (4.4.9c)$$

である。 β_z パルスは高周波パルスではなく、静磁場方向のパルス磁場である。

任意の位相 δ の β パルスは、 xyz 軸系を z 軸の周りに δ 回転し、回転後の新しい x 方向に β パルスが作用し、最後に z 軸の周りに $-\delta$ 回転して元に戻したものと考える

$$I_x \xrightarrow{\beta[I_x \cos \delta + I_y \sin \delta]} -I_z \sin \beta \sin \delta + I_x (\cos \beta \sin^2 \delta + \cos^2 \delta) + I_y \sin^2 \frac{\beta}{2} \sin 2\delta \quad (4.4.10a)$$

$$I_y \xrightarrow{\beta[I_x \cos \delta + I_y \sin \delta]} I_z \sin \beta \cos \delta + I_x \sin^2 \frac{\beta}{2} \sin 2\delta + I_y (\cos \beta \cos^2 \delta + \sin^2 \delta) \quad (4.4.10b)$$

$$I_z \xrightarrow{\beta[I_x \cos \beta + I_y \sin \beta]} I_z \cos \beta + I_x \sin \beta \sin \delta - I_y \sin \beta \cos \delta \quad (4.4.10c)$$

である .

(B) 化学シフト

液体あるいは溶液状態の化合物のハミルトニアンは後述するように

$$H = \sum_k \omega_k I_{kz} + \sum_{k < l} J_{kl} I_{kz} I_{lz} \quad (4.4.11)$$

と書くことができる . 第 1 項は化学シフトによるゼーマン項である . この部分による核 k の時間発展は , (3.4.12) より

$$\exp(-i\omega_k I_{kz} t) I_{kx} \exp(i\omega_k I_{kz} t) = I_{kx} \cos \omega_k t + I_{ky} \sin \omega_k t$$

であるので ,

$$I_{kx} \xrightarrow{\omega_k I_{kz}} I_{kx} \cos \omega_k t + I_{ky} \sin \omega_k t \quad (4.4.12a)$$

$$I_{ky} \xrightarrow{\omega_k I_{kz}} I_{ky} \cos \omega_k t - I_{kx} \sin \omega_k t \quad (4.4.12b)$$

2 スピン演算子 $2I_{kx} I_{lx}$ の $(\omega_k I_{kz} + \omega_l I_{lz})$ のもとの時間発展は , 異なる核のスピン演算子が可換であるので

$$2I_{kx} I_{lx} \xrightarrow{[\omega_k I_{kz} + \omega_l I_{lz}]} 2(I_{kx} \cos \omega_k t + I_{ky} \sin \omega_k t)(I_{lx} \cos \omega_l t + I_{ly} \sin \omega_l t)$$

となる .

(C) J 結合および双極子 双極子相互作用

スピン 1/2 の核 k と核 l の間の弱い J 結合のハミルトニアン ((4.4.11) の第 2 項) のもとの時間発展は

$$I_{kx} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} I_{kx} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) + 2I_{ky} I_{lz} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.13a)$$

$$I_{ky} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} I_{ky} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) - 2I_{kx} I_{lz} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.13b)$$

また ,

$$2I_{kx} I_{lz} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} 2I_{kx} I_{lz} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) + I_{ky} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.14a)$$

$$2I_{ky} I_{lz} \xrightarrow{[J_{kl} I_{kz} I_{lz}]} 2I_{ky} I_{lz} \cos\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) - I_{kx} \sin\left(\frac{J_{kl} t}{2}\right) \quad (4.4.14b)$$

である．これは以下のようにして示すことができる．

$$f(\theta) = \exp(-i\theta I_{1z} I_{2z}) I_{1x} \exp(i\theta I_{1z} I_{2z})$$

とおく．両辺を θ で微分すると

$$f'(\theta) = \exp(-i\theta I_{1z} I_{2z}) I_{1y} I_{2z} \exp(i\theta I_{1z} I_{2z})$$

$I_z^2 = \frac{1}{4}$ であるので

$$f''(\theta) = -\frac{1}{4} f(\theta)$$

これから

$$f(\theta) = A \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + B \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

が得られる． $f(0) = A = I_{1x}$, $f'(0) = \frac{B}{2} = I_{1y} I_{2z}$ より(4.4.13)が示される．同じ手法で

(4.4.14)も示すことができる．

第5章1節で述べるように、核1と核2の双極子-双極子相互作用のハミルトニアンは高磁場のもとで

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

と表すことができる．

$$\begin{aligned} 3I_{1z}I_{2z} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 &= 3I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}\{(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2)^2 - \mathbf{I}_1^2 - \mathbf{I}_2^2\} \\ &= 3I_{1z}I_{2z} - \frac{1}{2}F(F+1) + \frac{3}{4} \end{aligned}$$

第2項以下はc数なので、このハミルトニアンのもとでの時間発展は

$$J = 3\omega_D \tag{4.4.15}$$

としたときの、 J 結合のもとでの時間発展と同じになる．

(D) スピン1の軸対称四重極相互作用

第5章2節で述べるように、軸対称の四重極相互作用のハミルトニアンは

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

と書くことができる．双極子-双極子相互作用の場合と同じく、時間発展は第1項のみできまる．

$$f(\theta) = \exp(-i\theta I_z^2) I_x \exp(i\theta I_z^2)$$

とおくと

$$\frac{df(\theta)}{d\theta} = \exp(-i\theta I_z^2)(-iI_z^2 I_x + I_x iI_z^2)\exp(i\theta I_z^2) = \exp(-i\theta I_z^2)(I_y I_z + I_z I_y)\exp(i\theta I_z^2)$$

さらに,

$$\frac{d^2 f(\theta)}{d\theta^2} = \exp(-i\theta I_z^2)\{-iI_z^2\{(I_y I_z + I_z I_y) + (I_y I_z + I_z I_y)iI_z^2\}\exp(i\theta I_z^2)$$

スピン 1 について大括弧内を(2.3.3)を用いて計算すると I_x になるので,

$$\frac{d^2 f(\theta)}{d\theta^2} = -\exp(-i\theta I_z^2)I_x \exp(i\theta I_z^2) = -f(\theta)$$

したがって,

$$f(\theta) = A \cos \theta + B \sin \theta$$

と書くことができる.

$$f(0) = A = I_x$$

$$f'(0) = B = (I_y I_z + I_z I_y)$$

から,

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

である. 同様に

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

である. 時間発展は

$$I_x \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} I_x \cos \omega_Q t + (I_y I_z + I_z I_y) \sin \omega_Q t \quad (4.4.16a)$$

$$I_y \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} I_y \cos \omega_Q t - (I_x I_z + I_z I_x) \sin \omega_Q t \quad (4.4.16b)$$

$$(I_y I_z + I_z I_y) \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} (I_y I_z + I_z I_y) \cos \omega_Q t - I_x \sin \omega_Q t \quad (4.4.16c)$$

$$(I_x I_z + I_z I_x) \xrightarrow{\omega_Q t I_z^2} (I_x I_z + I_z I_x) \cos \omega_Q t + I_y \sin \omega_Q t \quad (4.4.16d)$$

となる.

スピン 1/2 の核に対して高周波磁場パルス, 化学シフト, J 結合によるスピン演算子の時間発展がコンピュータソフトウェア Mathematica の上で計算できる POMA という

プログラムが開発されている[4] .

文献

- 1) C. Kittel, “Elementary Statistical Physics”, John & Wiley, New York, 1958.
- 2) O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst, *Progr. NMR Spectroscopy* **16**, 163(1983).
- 3) U. Fano, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 74(1957).
- 4) P. Guntert, N. Schefer, G. Otting, and K. Wüthrich, *J. Magn. Reson.* **101**, 103(1993).