

1個の原子核(スピン)の状態(固有状態)を $|m\rangle$ 、 $m=1, 2, 3, \dots, n$ とすると、この n 個の状態が張る n 次元空間における任意の状態 $|\psi\rangle$ は、

$$|\psi\rangle = |1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + \dots + |n\rangle \quad (1)$$

と表される。ここで $|m\rangle$ は、完全正規直交系 ($\langle m_i | m_j \rangle = \delta_{ij}$ 、 $i, j = 1, 2, 3, \dots, n$ のこと) を形成すると仮定。

$|m\rangle$ が観測される割合を C_m とすると、(1)式は以下のように書き換えられる。

$$|\psi\rangle = \sum_{m=1}^n C_m |m\rangle \quad (2)$$

完全正規直交系を形成している任意の状態 $|\psi\rangle$ における観測量 F の期待値 $\langle F \rangle$ は、いつも次のように書ける。

$$\langle F \rangle = \frac{\langle \psi | F | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (3)$$

量子的粒子の観測量 F は必ずエルミート演算子として取り扱う。すなわち、状態 $|\psi\rangle$ のただの数 c_a 倍をあらわすケットを $c_a |\psi\rangle$ とすると、 $c_a |\psi\rangle$ に共役なブラは $\langle \psi |$ の c_a^* 倍、すなわち $c_a^* \langle \psi |$ となる。簡単のために $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ (規格化条件) の場合だけを考え、(2)式を使って(3)式を変形すると、

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \left[\sum_{m=1}^n C_m^* \langle m | \right] F \left[\sum_{n=1}^n C_n |n\rangle \right] \\ &= \sum_{m,n} C_m^* C_n \langle m | F | n \rangle \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、 $C_m^* C_n$ をある演算子 P の $n m$ 行列とみる。すなわち

$$\langle n | P | m \rangle = C_m^* C_n \quad (5)$$

と定義すると、 P は m, n が1から n まで変わる n 次の正方行列の要素と見ることができ、 $\langle F \rangle$ は次のように書ける

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \sum_{m,n} \langle n | P | m \rangle \langle m | F | n \rangle \\ &= \sum_n \langle n | P F | n \rangle \\ &= \text{Tr} P F \quad (\text{Tr はトレース、即ち対角成分の和}) \end{aligned} \quad (6)$$

(4)は、1個の原子核に関する観測量の期待値を表す式。実際に観測される量は、この式を試料溶液の全原子核について拡張したものである。式の上では、(5)式のアンサンブル平均(一の記号)をとる事をこの拡張に対応させる。すなわち $\overline{C_m^* C_n} = \overline{\langle n | P | m \rangle} = \langle n | \overline{P} | m \rangle$ # 固有状態は各原子核に共通だから (7)。 \overline{P} は(5)式で定義した各原子核の状態についての演算子 P のアンサンブル平均であり、これを改めて ρ とする。 $\rho (= \overline{P})$ のことを密度行列と呼ぶ。実際に観測される量を $\langle F \rangle$ として、改めて(5)式を書き下すと、

$$\begin{aligned} \langle \overline{F} \rangle &= \sum \langle n | \rho | m \rangle \langle m | F | n \rangle \\ &= \text{Tr} \rho F \quad (= \text{Tr} F \rho \text{ でも同じ}) \end{aligned} \quad (8)$$

つまり、核磁気共鳴の観測にかかる量というのは $F\rho$ の対角和のことである。ここで、 ρ の時間変動を示す微分方程式としては、シュレーディンガーの波動方程式を変形した下記の式を用いるのが一般的である。

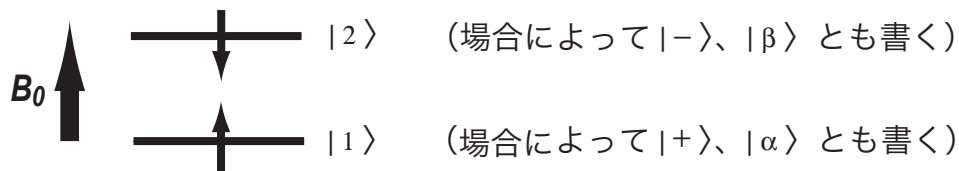
$$d\rho/dt = -i [H(t), \rho(t)] \quad (9)$$

この式は、密度演算子方程式あるいは Liouville-von Neumann 方程式と呼ばれる。この式はさらに

$$\rho(t) = e^{-iH(t)} \rho e^{iH(t)} \quad (10)$$

と変形することで、実際のNMR実験の記述・計算に用いられる。

スピン量子数 I が $1/2$ 、磁気モーメントが μ の原子核(水素)を磁場 \mathbf{B}_0 中に置くと、核は下図のいずれか一方の配向を取る。



このとき、この核の任意の状態 $|\phi\rangle$ は、 $|\phi\rangle = |1\rangle\langle 1|\phi\rangle + |2\rangle\langle 2|\phi\rangle$

$$= |1\rangle c_1 + |2\rangle c_2 \quad (1)$$

と表される。ここで、振幅 c_i (c_1 あるいは c_2 のどちらかを表す)は、下記の方程式を満たしている。

$$i\hbar \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_j \hat{H}_{ij} c_j \quad (2)$$

磁場が z 方向の成分 B_z しかもたないとき、2個の基本状態は一定のエネルギーをもつ定常状態になる。このとき $|\alpha\rangle$ 状態は $-\mu B_z$ のエネルギーに対応し、 $|\beta\rangle$ 状態は $+\mu B_z$ に対応している。このような場合には(2)式は

$$i\hbar \frac{\partial c_1}{\partial t} = E_1 c_1 = -\mu B_z c_1 \quad (3)$$

$$i\hbar \frac{\partial c_2}{\partial t} = E_2 c_2 = +\mu B_z c_2 \quad (4)$$

であり、ハミルトニアンは下記で与えられる。

$$\begin{aligned} H_{11} &= -\mu B_z & H_{12} &= 0 \\ H_{21} &= 0 & H_{22} &= +\mu B_z \end{aligned} \quad (5)$$

もしも磁場が x 、 y 方向の成分 B_x 、 B_y をもつときには、(3)と(4)の方程式は下記のようになる。

$$i\hbar \frac{\partial c_1}{\partial t} = -\mu[B_z c_1 + (B_x - iB_y)c_2] \quad (6)$$

$$i\hbar \frac{\partial c_2}{\partial t} = -\mu[(B_x + iB_y)c_1 - B_z c_2] \quad (7)$$

ハミルトニアンは下記の通り。

$$\begin{aligned} H_{11} &= -\mu B_z & H_{12} &= -\mu(B_x - iB_y) \\ H_{21} &= -\mu(B_x + iB_y) & H_{22} &= +\mu B_z \end{aligned} \quad (8)$$

これを行列で表すと、

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} -\mu B_z & -\mu(B_x - iB_y) \\ -\mu(B_x + iB_y) & +\mu B_z \end{pmatrix} \quad (9)$$

となる。これから $-\mu$ を除いた B_x 、 B_y 、および B_z の係数からなる下記の3つの行列が定義できる。

$$\sigma_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \left\{ \mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} \quad (10)$$

これらの σ 行列(シグマ行列)のことをパウリのスピン行列と呼ぶ。また、 \mathbf{E} を単位行列と呼ぶ。

水素核NMRの基本状態を記述する際に、これらのスピン行列が用いられる。

注. 係数 $\frac{1}{2}$ がかかっていない教科書もあるが本講義では後のNMR計算の為に(10)式で定義する。