

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \quad -i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}^+(t, 0)}{\partial t} = \mathbf{U}^+(t, 0) \mathcal{H}(t) \quad \text{の解のロードマップ}$$

・ $\mathcal{H}(t)$ が時間に依存しない場合の解 $\mathbf{U}(t, 0) = \exp\left(-i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \quad \mathbf{U}^+(t, 0) = \exp\left(i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right)$

・ $\mathcal{H}(t)$ が時間に依存する場合の解(1) **Magnus Expression**

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \rightarrow \frac{\partial e^{\Omega(t)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}(t) e^{\Omega(t)}$$

解を $\mathbf{U}(t, 0) = K \exp\{\Omega(t)\}$ と仮定 $\rightarrow K=1$ となる $\rightarrow \mathbf{U}(t, 0) = e^{\Omega(t)} \leftarrow \Omega(t)$ を求める

$$\frac{\partial e^{\Omega(t)}}{\partial t} = \int_0^1 dx e^{x\Omega(t)} \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} e^{-x\Omega(t)} e^{\Omega(t)} \quad \text{の関係式が導かれる}$$

$$\frac{\partial e^{\Omega(t)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}(t) e^{\Omega(t)} \rightarrow \mathcal{H}(t) = i\hbar \int_0^1 dx e^{x\Omega(t)} \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} e^{-x\Omega(t)}$$

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \int_0^1 dx \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\eta^j x^j}{j!} \{\Omega^j, \dot{\Omega}\}$$

積分を行うと $\mathcal{H}(t) = i\hbar \dot{\Omega} + \frac{i\hbar}{2!} \eta [\Omega, \dot{\Omega}] + \frac{i\hbar}{3!} \eta^2 [\Omega, [\Omega, \dot{\Omega}]] + \dots$

・ $\mathcal{H}(t)$ が時間に依存する場合の解(2) **Dyson Expression**

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \quad -i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}^+(t, 0)}{\partial t} = \mathbf{U}^+(t, 0) \mathcal{H}(t)$$

$$\mathbf{U}(0, 0) = 1 \rightarrow t \approx 0 \text{ では, } \mathbf{U}(t, 0) = 1 \rightarrow i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t)$$

積分すると $\mathbf{U}(t_c, 0) - 1 = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \rightarrow \mathbf{U}(t_c, 0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt$

元の式に代入 $i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \rightarrow i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right\}$

積分すると $\mathbf{U}(t_c, 0) - 1 = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right\}$
 $\rightarrow \mathbf{U}(t_c, 0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right\}$
 $\vdots$

Dyson Expression

$$\mathbf{U}(t_c, 0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \int_0^t \mathcal{H}(t') dt' + \dots = \mathbf{T} \left\{ \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right] \right\}$$

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \dot{\Omega} + \frac{i\hbar}{2!} \eta [\Omega, \dot{\Omega}] + \frac{i\hbar}{3!} \eta^2 [\Omega, [\Omega, \dot{\Omega}]] + \dots$$

Ω を級数と仮定する

$$\Omega = \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \Delta_n(t) \quad \dot{\Omega} = \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \dot{\Delta}_n \quad \rightarrow \quad \frac{\mathcal{H}(t)}{i\hbar} = \dot{\Delta}_0$$

$\Delta_n(t)$ と $\dot{\Delta}_n$ の関係式

$$\Delta_1 + \frac{1}{2} [\Delta_0, \dot{\Delta}_0] = 0 \quad \Delta_2 + \frac{1}{2!} \{ [\Delta_0, \dot{\Delta}_1] + [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] \} + \frac{1}{3!} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] = 0 \quad \dots$$

$$\Delta_0(t_c) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \quad \Delta_1(t_c) = \frac{1}{2(i\hbar)^2} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)]$$

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{6(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau)] \} \quad \dots$$

まとめると解は

Magnus Expression $\mathbf{U}(t_c, 0) = \exp \left\{ \left[\overline{H_0^{(0)}} + \overline{H_0^{(1)}} + \overline{H_0^{(2)}} + \dots \right] t \right\}$

$$\overline{H_0^{(0)}} = \frac{1}{i\hbar t} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt$$

$$\overline{H_0^{(1)}} = \frac{1}{2! (i\hbar)^2 t} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)]$$

$$\overline{H_0^{(2)}} = \frac{1}{3! (i\hbar)^3 t} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau)] \}$$

本編で得られた(A-1)の微分方程式を解く。

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \quad -i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}^+(t, 0)}{\partial t} = \mathbf{U}^+(t, 0) \mathcal{H}(t) \quad (\text{A-1})$$

・ $\mathcal{H}(t)$ が時間に依存しない場合

本編で扱ったように、以下の関係式が得られる。

$$\mathbf{U}(t, 0) = \exp\left(-i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \quad \mathbf{U}^+(t, 0) = \exp\left(i \frac{\mathcal{H}t}{\hbar}\right) \quad (\text{A-2})$$

・ $\mathcal{H}(t)$ が時間に依存する場合の解(1) **Magnus Expression**

様々な時刻の $\mathcal{H}(t)$ が可換ではないので、(A-2)のような形で求めることはできない。しかし、解を(A-2)のような形になると仮定することは可能である。

そこで、 $\mathcal{H}$ が時間の関数の場合の解を以下のように仮定する。

$$\mathbf{U}(t, 0) = K \exp\{\Omega(t)\} \quad (\text{A-3})$$

この解を求める前に、

$$\frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)}}{\partial \lambda} = e^{-\beta \mathcal{H}} \int_0^\beta du e^{u \mathcal{H}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} e^{-u \mathcal{H}} \quad (\text{A-4})$$

を導いておこう。(A-4)を解くために、可換でない演算子 **A** と **B** を含む演算子 **F** を考える。

$$\mathbf{F}(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = e^{u \mathbf{A}} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})} \quad (\text{A-5})$$

(A-5)を微分すると、

$$\frac{d}{du} [e^{u \mathbf{A}} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}] = \underline{\mathbf{A} e^{u \mathbf{A}} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}} - \underline{e^{u \mathbf{A}} (\mathbf{A} + \mathbf{B}) e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}}$$

ここで、 $[\mathbf{A}, e^{u \mathbf{A}}] = \mathbf{0}$ なので、

$$= \underline{e^{u \mathbf{A}} \mathbf{A} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}} - \underline{e^{u \mathbf{A}} \mathbf{A} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}} - \underline{e^{u \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}}$$

1項目と2項目は打ち消し合うので、

$$d[e^{u \mathbf{A}} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}] = \underline{-e^{u \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})} du} \quad (\text{A-6})$$

(A-6)式を0からβまで積分すると、

$$\text{左辺} \quad \int_0^\beta d[e^{u \mathbf{A}} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})}] = e^{\beta \mathbf{A}} e^{-\beta(\mathbf{A}+\mathbf{B})} - 1$$

これが(A-6)の右辺に等しいので

$$e^{\beta \mathbf{A}} e^{-\beta(\mathbf{A}+\mathbf{B})} = 1 - \int_0^\beta du e^{u \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})} \quad (\text{A-7})$$

$$e^{\beta \mathbf{A}} e^{-\beta(\mathbf{A}+\mathbf{B})} = 1 - \int_0^\beta du e^{u \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})} \quad (\text{A-7})$$

(A-7)の左から $e^{-\beta \mathbf{A}}$ をかける。 $e^{-\beta \mathbf{A}}$ は u を含まないので、

$$e^{-\beta(\mathbf{A}+\mathbf{B})} = e^{-\beta \mathbf{A}} - \int_0^\beta du e^{-(\beta-u)\mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-u(\mathbf{A}+\mathbf{B})} \quad (\text{A-8})$$

ここで、**A**, **B** を本来の目的に合うように置き換える。

$$\mathbf{A} = \mathcal{H}(\lambda_0) \quad \mathbf{B} = \int_{\lambda_0}^\lambda d\lambda' \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda')}{\partial \lambda'} \quad (\text{A-9})$$

すると、

$$\mathcal{H}(\lambda) = \mathbf{A} + \mathbf{B} \quad (\text{A-10})$$

の関係が得られる。また、

$$\frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \lambda} \quad (\text{A-11})$$

である。(A-8)式に代入すると(**B**は後で)、

$$e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)} = e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda_0)} - \int_0^\beta du e^{-(\beta-u)\mathcal{H}(\lambda_0)} \mathbf{B} e^{-u \mathcal{H}(\lambda)} \quad (\text{A-12})$$

$$e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)} = e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda_0)} - \int_0^\beta du e^{-(\beta-u)\mathcal{H}(\lambda_0)} \mathbf{B} e^{-u \mathcal{H}(\lambda)} \quad (\text{A-12})$$

(A-12)をλで微分する。右辺の1項目はλの関数ではないので、積分の中の積の微分より

$$\frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)}}{\partial \lambda} = - \int_0^\beta du e^{-(\beta-u)\mathcal{H}(\lambda_0)} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \lambda} e^{-u \mathcal{H}(\lambda)} - \int_0^\beta du e^{-(\beta-u)\mathcal{H}(\lambda_0)} \mathbf{B} \frac{\partial e^{-u \mathcal{H}(\lambda)}}{\partial \lambda} \quad (\text{A-13})$$

(A-9)と(A-11)を代入すると、

$$\mathbf{B} = \int_{\lambda_0}^\lambda d\lambda' \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda')}{\partial \lambda'} \quad (\text{A-9}) \quad \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \lambda} \quad (\text{A-11})$$

$$= - \int_0^\beta du e^{-(\beta-u)\mathcal{H}(\lambda_0)} \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda} e^{-u \mathcal{H}(\lambda)} - \int_0^\beta du e^{-(\beta-u)\mathcal{H}(\lambda_0)} \left[\int_{\lambda_0}^\lambda d\lambda' \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda')}{\partial \lambda'} \right] \frac{\partial e^{-u \mathcal{H}(\lambda)}}{\partial \lambda} \quad (\text{A-14})$$

ここで、 λ_0 は任意に選べるので、 $\lambda_0 = \lambda$ とすると、(A-14)式の第2項は0となる。よって、

$$\frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)}}{\partial \lambda} = -e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)} \int_0^\beta du e^{u \mathcal{H}(\lambda)} \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda} e^{-u \mathcal{H}(\lambda)} \quad (\text{A-15}) = (\text{A-4})$$

さらに、 $\beta = 1, \lambda = t, \mathcal{H}(\lambda) = -\Omega(t), u = 1 - x$ とおくと、積分範囲は1から0になり、 $du = -dx$ なので、

$$\frac{\partial e^{\Omega(t)}}{\partial t} = e^{\Omega(t)} \int_0^1 dx e^{-(1-x)\Omega(t)} \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} e^{(1-x)\Omega(t)} = \int_0^1 dx e^{x\Omega(t)} \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} e^{-x\Omega(t)} e^{\Omega(t)} \quad (\text{A-15})$$

$$\frac{\partial e^{\Omega(t)}}{\partial t} = \int_0^1 dx e^{x\Omega(t)} \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} e^{-x\Omega(t)} e^{\Omega(t)} \quad (\text{A-15})$$

さて、話を戻して、(A-1)の解を求めよう。

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \quad (\text{A-1})$$

$$\text{仮定した解} \quad \mathbf{U}(t, 0) = K e^{\Omega(t)} \quad (\text{A-3})$$

(A-3)で、 $\mathbf{U}(0, 0) = 1$ なので、(A-1)の解は、以下のように仮定することができる。

$$\mathbf{U}(t, 0) = e^{\Omega(t)} \quad (\text{A-16})$$

(A-1)に(A-16)を代入すると

$$\frac{\partial e^{\Omega(t)}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}(t) e^{\Omega(t)} \quad (\text{A-17})$$

つまり、(A-15)と(A-17)より、

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \int_0^1 dx e^{x\Omega(t)} \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} e^{-x\Omega(t)} \quad (\text{A-18})$$

($e^{\Omega(t)}$ はxの関数でないので(A-18)では消えている)

次の問題は、(A-18)の積分を解くことである。そこで、 $e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}}$ について考えていく。

$$e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} = \mathbf{C}(\lambda) \quad (\text{A-19})$$

において、両辺を λ で微分する($\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ は λ の関数ではない)。

$$\frac{\partial \mathbf{C}(\lambda)}{\partial \lambda} = \mathbf{A} e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} - e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} \mathbf{A} = \mathbf{A} \mathbf{C}(\lambda) - \mathbf{C}(\lambda) \mathbf{A} = [\mathbf{A}, \mathbf{C}(\lambda)] \quad (\text{A-20})$$

ここで、superoperatorを定義する。

$$[\mathbf{D}, \mathbf{C}] = [\mathbf{C}] \mathbf{D} \quad (\text{A-21})$$

すると、(A-20)は、

$$\frac{\partial \mathbf{C}(\lambda)}{\partial \lambda} + [\mathbf{C}(\lambda), \mathbf{A}] = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \mathbf{C}(\lambda)}{\partial \lambda} = -[\mathbf{A}, \mathbf{C}(\lambda)] \quad (\text{A-22})$$

(A-22)の微分方程式を解くと

$$\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{C}(0) \exp\{-\lambda[\mathbf{A}]\} \quad (\text{A-23})$$

なお、(A-23)式を微分すると、

$$\frac{\partial \mathbf{C}(\lambda)}{\partial \lambda} = -[\mathbf{A}, \mathbf{C}(0) \exp\{-\lambda[\mathbf{A}]\}] = -[\mathbf{A}, \mathbf{C}(\lambda)] \quad (\text{A-24})$$

となり、(A-24)式が(A-23)の解であることがわかる。

$$\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{C}(0) \exp\{-\lambda[\mathbf{A}]\} \quad (\text{A-23})$$

$$e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} = \mathbf{C}(\lambda) \quad (\text{A-19})$$

(A-23)より、 $\mathbf{C}(0) = \mathbf{B}$ なので

$$\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{B} \exp\{-\lambda[\mathbf{A}]\} \quad (\text{A-25})$$

(A-25)式を展開する。

$$\mathbf{C}(\lambda) = \left\{ 1 - \lambda[\mathbf{A}] + \frac{\lambda^2}{2!} [[\mathbf{A}, \mathbf{A}], \mathbf{A}] - \dots \right\} \mathbf{B} = \mathbf{B} + \lambda[\mathbf{A}, \mathbf{B}] + \frac{\lambda^2}{2!} [\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]] + \dots \quad (\text{A-26})$$

これを以下の記号で表す。

$$\mathbf{C}(\lambda) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} \{\mathbf{A}^j, \mathbf{B}\} \quad (\text{A-27})$$

$$\{\mathbf{A}^0, \mathbf{B}\} = \mathbf{B} \quad \{\mathbf{A}^n, \mathbf{B}\} = [\mathbf{A}, \{\mathbf{A}^{n-1}, \mathbf{B}\}] = [\mathbf{A}, [\mathbf{A}, \{\mathbf{A}^{n-2}, \mathbf{B}\}]] = \dots$$

(A-19), (A-25), (A-27)より、

$$e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} \{\mathbf{A}^j, \mathbf{B}\} \quad (\text{A-28})$$

$$e^{\lambda \mathbf{A}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{A}} = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\lambda^j}{j!} \{\mathbf{A}^j, \mathbf{B}\} \quad (\text{A-28})$$

解きたい式は、(A-18)式である。

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \int_0^1 dx e^{x\Omega(t)} \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} e^{-x\Omega(t)} \quad (\text{A-18})$$

(A-28)式で $\lambda \rightarrow x$, $\mathbf{A} \rightarrow \Omega(t)$, $\mathbf{B} \rightarrow \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t}$ を用いると、(A-18)は

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \int_0^1 dx \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\eta^j x^j}{j!} \left\{ \Omega^j(t), \frac{\partial \Omega(t)}{\partial t} \right\} = i\hbar \int_0^1 dx \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\eta^j x^j}{j!} \{\Omega^j, \dot{\Omega}\}$$

ここで、 η はある係数で、 $\eta = 1$ のときに求めたい解が得られる。積分を実行すると、

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\eta^j x^{j+1}}{(j+1)!} \{\Omega^j, \dot{\Omega}\} \Big|_0^1 = i\hbar \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\eta^j}{(j+1)!} \{\Omega^j, \dot{\Omega}\}$$

つまり、

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \{\Omega^0, \dot{\Omega}\} + \frac{i\hbar}{2!} \eta \{\Omega^1, \dot{\Omega}\} + \frac{i\hbar}{3!} \eta^2 \{\Omega^2, \dot{\Omega}\} + \dots = i\hbar \dot{\Omega} + \frac{i\hbar}{2!} \eta [\Omega, \dot{\Omega}] + \frac{i\hbar}{3!} \eta^2 [\Omega, [\Omega, \dot{\Omega}]] + \dots$$

(A-29)

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \dot{\Omega} + \frac{i\hbar}{2!} \eta [\Omega, \dot{\Omega}] + \frac{i\hbar}{3!} \eta^2 [\Omega, [\Omega, \dot{\Omega}]] + \dots \quad (\text{A-29})$$

ここで、 Ω が級数展開できるとすると、

$$\Omega = \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \Delta_n(t) \quad (\text{A-30})$$

すると、

$$\dot{\Omega} = \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \dot{\Delta}_n \quad (\text{A-31})$$

よって、(A-29)に(A-30)と(A-31)を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}(t)}{i\hbar} &= \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \dot{\Delta}_n + \frac{\eta}{2!} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \Delta_n, \sum_{m=0}^{\infty} \eta^m \dot{\Delta}_m \right] + \frac{\eta^2}{3!} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \Delta_n, \left[\sum_{m=0}^{\infty} \eta^m \Delta_m, \sum_{k=0}^{\infty} \eta^k \dot{\Delta}_k \right] \right] + \dots \\ &= \dot{\Delta}_0 + \eta \dot{\Delta}_1 + \eta^2 \dot{\Delta}_2 + \dots + \frac{\eta}{2!} [\Delta_0, \dot{\Delta}_0] + \frac{\eta^2}{2!} \{ [\Delta_0, \dot{\Delta}_1] + [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] \} + \dots + \frac{\eta^2}{3!} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] + \dots \\ &= \dot{\Delta}_0 + \eta \left\{ \dot{\Delta}_1 + \frac{1}{2} [\Delta_0, \dot{\Delta}_0] \right\} + \eta^2 \left\{ \dot{\Delta}_2 + \frac{1}{2!} [\Delta_0, \dot{\Delta}_1] + [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] \right\} + \frac{1}{3!} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] + \dots \end{aligned}$$

(A-32)

$$\frac{\mathcal{H}(t)}{i\hbar} = \dot{\Delta}_0 + \eta \left\{ \dot{\Delta}_1 + \frac{1}{2} [\Delta_0, \dot{\Delta}_0] \right\} + \eta^2 \left\{ \dot{\Delta}_2 + \frac{1}{2!} \{ [\Delta_0, \dot{\Delta}_1] + [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] \} + \frac{1}{3!} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] \right\} + \dots \quad (\text{A-32})$$

左辺は η を含まないので、任意の η について、(A-32)が成り立つには、以下の関係が必要である

$$\frac{\mathcal{H}(t)}{i\hbar} = \dot{\Delta}_0 \quad (\text{A-33})$$

$$\dot{\Delta}_1 + \frac{1}{2} [\Delta_0, \dot{\Delta}_0] = 0 \quad (\text{A-34})$$

$$\dot{\Delta}_2 + \frac{1}{2!} \{ [\Delta_0, \dot{\Delta}_1] + [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] \} + \frac{1}{3!} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] = 0 \quad (\text{A-35})$$

$$\vdots$$

(A-33)は、

$$\mathcal{H}(t) = i\hbar \frac{\partial \Delta_0}{\partial t} \quad \rightarrow \quad \Delta_0(t_c) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{A-36})$$

ここで、(A-16)と(A-30)より、

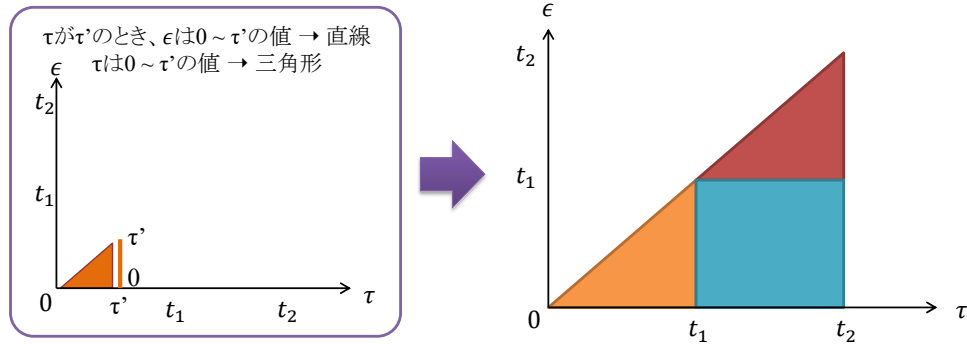
$$\mathbf{U}(t, 0) = e^{\Omega(t)} \quad (\text{A-16})$$

$$\Omega = \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \Delta_n(t) \quad (\text{A-30})$$

$$\mathbf{U}(0,0) = 1 = e^{\Omega(0)} = e^{\Delta_0(0) + \eta \Delta_1(0) + \eta^2 \Delta_2(0) + \dots} \quad \rightarrow \quad \Delta_0(0) = \Delta_1(0) = \dots = 0 \quad (\text{A-37})$$

$$2(i\hbar)^2 \Delta_1(t_c) = \int_0^{t_1} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau + \int_{t_1}^{t_2} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau + \dots \quad (\text{A-40})$$

(A-40)で $0 \sim t_2$ を図示すると、下図のようになる($\epsilon < \tau$ の関係が成り立つので)。



つまり、(A-40)は以下の様子的に書き換えることができる

$$2(i\hbar)^2 \Delta_1(t_c) = \underbrace{\int_0^{t_1} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau}_{\text{blue}} + \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau}_{\text{orange}} + \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_{t_1}^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau}_{\text{red}} \dots \quad (\text{A-41})$$

$$\Delta_0(t_c) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{A-36})$$

$$\Delta_0(0) = 0 \quad (\text{A-37})$$

次に、

$$\dot{\Delta}_1 + \frac{1}{2} [\Delta_0, \dot{\Delta}_0] = 0 \quad (\text{A-34})$$

を見ていく。(A-34)を書き換えると

$$\frac{\partial \Delta_1}{\partial t} = \frac{1}{2} [\Delta_0, \Delta_0] \quad (\text{A-38})$$

ここで、(A-33)と(A-36)より、(A-38)式は

$$\frac{\partial \Delta_1}{\partial t} = \frac{1}{2(i\hbar)^2} \left[\mathcal{H}(t), \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right] \quad \rightarrow \quad \Delta_1(t_c) = \frac{1}{2(i\hbar)^2} \int_0^{t_c} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau \quad (\text{A-39})$$

(A-39)式で $\epsilon > \tau$ の時間では、積分が意味を持たない $\rightarrow \epsilon < \tau$ の時間の順序がある。
ここで、時間を $0 \sim t_1, t_1 \sim t_2, \dots, t_{n-1} \sim t_n$ のように微小時間に分割する。すると、

$$2(i\hbar)^2 \Delta_1(t_c) = \int_0^{t_1} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau + \int_{t_1}^{t_2} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau + \dots \quad (\text{A-40})$$

ここをまとめると

$$\frac{\mathcal{H}(t)}{i\hbar} = \dot{\Delta}_0 \quad (\text{A-33})$$

$$\Delta_0(t_c) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{A-36})$$

$$\dot{\Delta}_1 + \frac{1}{2} [\Delta_0, \dot{\Delta}_0] = 0 \quad (\text{A-34})$$

$$2(i\hbar)^2 \Delta_1(t_c) = \int_0^{t_1} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau + \int_{t_1}^{t_2} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau + \int_{t_1}^{t_2} \left[\mathcal{H}(\tau), \int_{t_1}^{\tau} \mathcal{H}(\epsilon) d\epsilon \right] d\tau \dots \quad (\text{A-41})$$

$$\dot{\Delta}_2 + \frac{1}{2!} \{ [\Delta_0, \dot{\Delta}_1] + [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] \} + \frac{1}{3!} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] = 0 \quad (\text{A-35})$$

最後に (A-35)を見ていく。(A-34)を代入すると、(A-35)は、

$$\dot{\Delta}_2 - \frac{1}{4} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] + \frac{1}{2} [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] + \frac{1}{6} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \Delta_2}{\partial t} = \frac{1}{12} [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] - \frac{1}{2} [\Delta_1, \dot{\Delta}_0] \quad (\text{A-42})$$

(A-42)を積分すると、

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{12} \int_0^{t_c} d\tau [\Delta_0, [\Delta_0, \dot{\Delta}_0]] + \frac{1}{2} \int_0^{t_c} d\tau [\dot{\Delta}_0, \Delta_1] \quad (\text{A-43})$$

(A-33), (3-36)を(A-43)に代入する。

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{12(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon \int_0^{\tau} d\phi [\mathcal{H}(\phi), [\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\tau)]] + \frac{1}{2i\hbar} \int_0^{t_c} d\tau [\mathcal{H}(\tau), \Delta_1] \quad (\text{A-44})$$

ϵ と ϕ は記号を変えても良い。

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{12(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi [\mathcal{H}(\phi), [\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\tau)]] + \frac{1}{2i\hbar} \int_0^{t_c} d\tau [\mathcal{H}(\tau), \Delta_1] \quad (\text{A-44})$$

(A-39)を代入する。

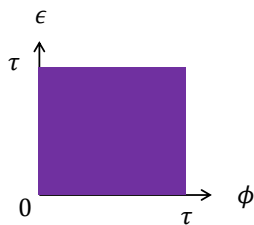
$$\Delta_1(t_c) = \frac{1}{2(i\hbar)^2} \int_0^{t_c} d\tau \left[\mathcal{H}(\tau), \int_0^\tau d\epsilon \mathcal{H}(\epsilon) \right] \quad (\text{A-39})$$

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{12(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + \frac{1}{4(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi [\mathcal{H}(\tau), [\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\phi)]] \quad (\text{A-45})$$

Δ_2 の積分範囲が1項目と2項目で異なる。そこで、以下の積分を考える。

$$\int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi F(\epsilon) F(\phi) \quad (\text{A-46})$$

この積分を図示すると、右のようになる。



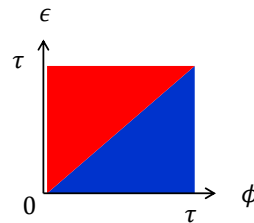
$$\int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi F(\epsilon) F(\phi) \quad (\text{A-46})$$

ここで、以下の**Dysonの時間秩序(Time Ordering)演算子 $\mathbf{T}$** を定義する。

$$\mathbf{T} \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi F(\epsilon) F(\phi) = \underbrace{\int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi F(\epsilon) F(\phi)}_{\text{red}} + \underbrace{\int_0^\tau d\phi \int_0^\phi d\epsilon F(\phi) F(\epsilon)}_{\text{blue}} \quad (\text{A-47})$$

(A-47)式は右図のようになる。

($\epsilon \neq \tau$ のとき、 ϕ は $0 \sim \tau$ の値 $\rightarrow$ 直線 $\epsilon \neq 0 \sim \tau \rightarrow$ 三角形)



2つの積分の値は等しいので、(A-47)式は、以下のようにかける。

$$\mathbf{T} \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi F(\epsilon) F(\phi) = 2 \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi F(\epsilon) F(\phi) \quad (\text{A-48})$$

ここで、関数が n 個の場合、 $n!$ 個の和で表せるので、

$$\mathbf{T} \int_0^\tau dt_1 \int_0^\tau dt_2 \cdots \int_0^\tau dt_n F(t_1) F(t_2) \cdots F(t_n) = n! \int_0^\tau dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n F(t_1) F(t_2) \cdots F(t_n) \quad (\text{A-49})$$

よって、(A-45)式の第1項は、

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{12(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + \frac{1}{4(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi [\mathcal{H}(\tau), [\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\phi)]] \quad (\text{A-45})$$

$$\begin{aligned} & \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\tau d\phi [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] \\ &= \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\phi d\phi [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] \end{aligned}$$

ここで、(A-48)を導く際、 ϵ と ϕ が交換できることを知っているので、

$$= \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\epsilon)] \}$$

よって、(A-45)の第1項と第2項の積分範囲がそろったので、1つにまとめられる。

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{12(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\epsilon)] - 3[[\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\tau)] \} \quad (\text{A-50})$$

{ } の中に注目する。

$$[[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\epsilon)] - 3[[\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\tau)] \quad (\text{A-51})$$

$$[[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\epsilon)] - \underline{3[[\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\tau)]} \quad (\text{A-51})$$

ここで、 $[[\mathbf{A}, \mathbf{B}], \mathbf{C}] + [[\mathbf{C}, \mathbf{A}], \mathbf{B}] + [[\mathbf{B}, \mathbf{C}], \mathbf{A}] = 0$ より

$$\begin{aligned} &= [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\epsilon)] + \underline{3[[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)]} + \underline{3[[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\tau)], \mathcal{H}(\epsilon)]} \\ &= 4[[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] - [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\tau)], \mathcal{H}(\epsilon)] + 3[[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\tau)], \mathcal{H}(\epsilon)] \\ &= 4[[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + 2[[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\tau)], \mathcal{H}(\epsilon)] \\ &= 2[[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] - 2[[\mathcal{H}(\epsilon), \mathcal{H}(\phi)], \mathcal{H}(\tau)] \end{aligned}$$

よって、(A-50)は

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{6(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau)] \} \quad (\text{A-52})$$

以上より、

$$\mathbf{U}(t, 0) = e^{\Omega(t)} \quad (\text{A-16})$$

$$\Omega = \sum_{n=0}^{\infty} \eta^n \Delta_n(t) \quad (\text{A-30})$$

$$\Delta_0(t_c) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{A-36})$$

$$\Delta_1(t_c) = \frac{1}{2(i\hbar)^2} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)] \quad (\text{A-39})$$

$$\Delta_2(t_c) = \frac{1}{6(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon \int_0^{\epsilon} d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau)] \} \quad (\text{A-52})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t_c, 0) &= \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt + \frac{1}{2!(i\hbar)^2} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon \int_0^{\epsilon} d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau)] \} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{A-53})$$

(A-53)を以下のように表す。

$$\mathbf{U}(t_c, 0) = \exp \left[\left\{ \overline{H_0^{(0)}} + \overline{H_0^{(1)}} + \overline{H_0^{(2)}} + \dots \right\} t \right] \quad (\text{A-54})$$

Dyson Expression

(A-1)の解には別の表現方法がある。

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \quad (\text{A-1})$$

(A-1)式で、 $\mathbf{U}(0, 0) = 1$ である。そこで、 $t \approx 0$ では、 $\mathbf{U}(t, 0) = 1$ とおくおとができる。すると、

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \quad (\text{A-57})$$

なので、容易に積分でき、

$$\mathbf{U}(t_c, 0) - 1 = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{A-58})$$

(A-58)を(A-1)の右辺に代入すると、

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right\} \quad (\text{A-59})$$

積分すると、

$$\mathbf{U}(t_c, 0) - 1 = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathcal{H}(t') dt' \right\} \quad (\text{A-60})$$

これを繰り返すと、

$$\mathbf{U}(t_c, 0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \int_0^t \mathcal{H}(t') dt' + \dots \quad (\text{A-61})$$

$$\mathbf{U}(t_c, 0) = \exp \left[\left\{ \overline{H_0^{(0)}} + \overline{H_0^{(1)}} + \overline{H_0^{(2)}} + \dots \right\} t \right] \quad (\text{A-54})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t_c, 0) &= \exp \left\{ \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt + \frac{1}{2!(i\hbar)^2} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!(i\hbar)^3} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon \int_0^{\epsilon} d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau)] \} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{A-53})$$

つまり、

$$\overline{H_0^{(0)}} = \frac{1}{i\hbar t} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{A-54})$$

$$\overline{H_0^{(1)}} = \frac{1}{2!(i\hbar)^2 t} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)] \quad (\text{A-55})$$

$$\overline{H_0^{(2)}} = \frac{1}{3!(i\hbar)^3 t} \int_0^{t_c} d\tau \int_0^{\tau} d\epsilon \int_0^{\epsilon} d\phi \{ [[\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi)] + [[\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau)] \} \quad (\text{A-56})$$

以上より、(A-53) or (A-54)が、(A-1)の解となる (Magnus Expression)。

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \quad (\text{A-1})$$

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}(t, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}(t, 0) \quad (\text{A-1})$$

$$\mathbf{U}(t_c, 0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \int_0^t \mathcal{H}(t') dt' + \dots \quad (\text{A-61})$$

Dysonの時間秩序演算子 $\mathbf{T}$ を用いると、

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(t_c, 0) &= \mathbf{T} \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt + \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \int_0^t \mathcal{H}(t') dt' + \dots \right\} \\ &= \mathbf{T} \left\{ \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_c} \mathcal{H}(t) dt \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A-62})$$

これが(A-1)の解である(Dyson Expression)。

MagnusとDysonの式の例

以下の相互作用を考える

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{rf}} + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad (\text{A} - 63)$$

ここで、 $\mathcal{H}_Z$ はゼーマン相互作用で、 $\mathcal{H}_{\text{rf}}$ はy 軸方向からのrfパルス磁場、 $\mathcal{H}_{\text{int}}$ は化学シフトなど相互作用とする。密度演算子の時間変化は、Heisenbergの運動方程式を用いて、

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}, \rho] = [(\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{rf}} + \mathcal{H}_{\text{int}}), \rho] \quad (\text{A} - 64)$$

ここで、回転座標系に移ると、

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = [(\widetilde{\mathcal{H}_{\text{rf}}} + \widetilde{\mathcal{H}_{\text{int}}}), \tilde{\rho}] \quad (\text{A} - 65)$$

密度演算子は、(A-65)式を満たす $\mathbf{U}_{\text{rf}}(t, 0)$ で、パルスを印加している時間、変化する。

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0) \quad \mathbf{U}_{\text{rf}}(0, 0) = 1 \quad (\text{A} - 66)$$

つまり、

$$\tilde{\rho} = \mathbf{U}_{\text{rf}} \tilde{\rho} \mathbf{U}_{\text{rf}}^\dagger \quad (\text{A} - 67)$$

この新しい座標系の運動方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = [\widetilde{\mathcal{H}_{\text{int}}}, \tilde{\rho}] \quad (\text{A} - 68)$$

次に、Magnus表記で、 $\mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0)$ を求める

$$\text{Magnus} \quad \mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0) = \exp \left[\left\{ \overline{H_{\text{rf}}^{(0)}} + \overline{H_{\text{rf}}^{(1)}} + \overline{H_{\text{rf}}^{(2)}} + \cdots \right\} t \right] \quad (\text{A} - 74)$$

$$\overline{H_{\text{rf}}^{(0)}} = \frac{1}{i\hbar t} \int_0^{t_p} \mathcal{H}(t) dt \quad (\text{A} - 75)$$

$$\overline{H_{\text{rf}}^{(1)}} = \frac{1}{2! (i\hbar)^2 t} \int_0^{t_p} d\tau \int_0^\tau d\epsilon [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)] \quad (\text{A} - 76)$$

$$\overline{H_{\text{rf}}^{(2)}} = \frac{1}{3! (i\hbar)^3 t} \int_0^{t_p} d\tau \int_0^\tau d\epsilon \int_0^\epsilon d\phi \{ [\mathcal{H}(\tau), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\phi) \} + \{ [\mathcal{H}(\phi), \mathcal{H}(\epsilon)], \mathcal{H}(\tau) \} \} \quad (\text{A} - 77)$$

この場合、(A-75)のみ0でない解を持つので、

$$\mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0) = \exp \overline{H_{\text{rf}}^{(0)}} t = \exp \{ i\omega_1 \mathbf{I}_y t_p \} \quad (\text{A} - 78)$$

このように、**表記が異なるだけで、解は等しい。**

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = [\widetilde{\mathcal{H}_{\text{int}}}, \tilde{\rho}] \quad (\text{A} - 68)$$

ここで、

$$\widetilde{\mathcal{H}_{\text{int}}} = \mathbf{U}_{\text{rf}}^\dagger \mathcal{H}_{\text{int}} \mathbf{U}_{\text{rf}} \quad (\text{A} - 69)$$

(A-66)の解は、(A-70)もしくは(A-71)である。

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0)}{\partial t} = \mathcal{H}(t) \mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0) \quad \mathbf{U}_{\text{rf}}(0, 0) = 1 \quad (\text{A} - 66)$$

$$\text{Dyson} \quad \mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0) = \mathbf{T} \left\{ \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_p} \widetilde{\mathcal{H}_{\text{rf}}}(t) dt \right] \right\} \quad (\text{A} - 70)$$

$$\text{Magnus} \quad \mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0) = \exp \left[\left\{ \overline{H_{\text{rf}}^{(0)}} + \overline{H_{\text{rf}}^{(1)}} + \overline{H_{\text{rf}}^{(2)}} + \cdots \right\} t \right] \quad (\text{A} - 71)$$

ここで、

$$\widetilde{\mathcal{H}_{\text{rf}}} = \mathbf{U}^{-1} \mathcal{H}_{\text{rf}} \mathbf{U} = e^{-i\omega_0 \hbar \mathbf{I}_z} \{ e^{i\omega_0 \hbar \mathbf{I}_z} (-\omega_1 \hbar \mathbf{I}_y) e^{-i\omega_0 \hbar \mathbf{I}_z} \} e^{i\omega_0 \hbar \mathbf{I}_z} = -\omega_1 \hbar \mathbf{I}_y \quad (\text{A} - 72)$$

まず、Dyson表記で、 $\mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0)$ を求める

$$\mathbf{U}_{\text{rf}}(t_p, 0) = \mathbf{T} \left\{ \exp \left[i\omega_1 \int_0^{t_p} \mathbf{I}_y dt \right] \right\} = \exp \{ i\omega_1 \mathbf{I}_y t_p \} \quad (\text{A} - 73)$$

B. Line-Shape of Chemical Shift Anisotropy

NMRで観測する相互作用は

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{rf}} + \mathcal{H}_{\text{DD}} + \mathcal{H}_{\text{J}} + \mathcal{H}_{\text{CS}} + \mathcal{H}_{\text{CSA}} + \mathcal{H}_{\text{NS}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} + \cdots \quad (\text{B} - 1)$$

である。NMRの線幅や線形に影響する相互作用は、 $\mathcal{H}_{\text{DD}}$ 、 $\mathcal{H}_{\text{CSA}}$ 、 $\mathcal{H}_{\text{Q}}$ などである。

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_j \quad \mathcal{H}_{\text{CS}} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega}_0 \quad \mathcal{H}_{\text{Q}} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{I} \quad (\text{B} - 2)$$

ここでは、 $\mathcal{H}_{\text{CSA}}$ について見ていく (ハミルトニアンは $\mathcal{H}_{\text{CS}}$ と同じである)。

考える座標は

- (1) **主軸系 (principal-axis system; x', y', z')**
- (2) **実験座標系 (laboratory frame x, y, z . $B_0 \parallel z$)** である。

ハミルトニアンは座標系に依存しないので、

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = \boldsymbol{\gamma} \mathbf{I}' \cdot \boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{B}'_0 = \boldsymbol{\gamma} \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (\text{B} - 3)$$

主軸系と実験座標系の関係は、**ユニタリー変換** (回転のみで大きさを変えない座標変換)

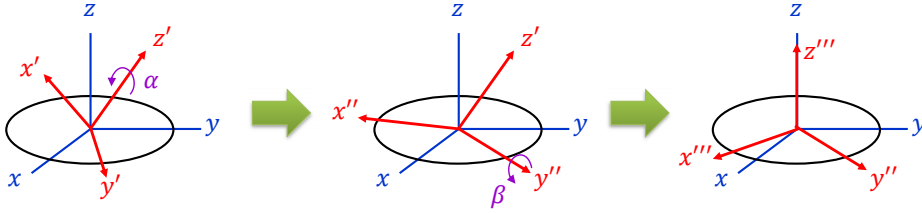
$$\mathbf{B}'_0 = \mathbf{R} \cdot \mathbf{B}_0 \quad \mathbf{B}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}' = \mathbf{I} \cdot \mathbf{R}^{-1} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_x & I_y & I_z \end{pmatrix} \quad (\text{B} - 4)$$

(B-4)式を(B-3)に代入すると、

$$\boldsymbol{\gamma} \mathbf{I}' \cdot \boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{B}'_0 = \boldsymbol{\gamma} \mathbf{I} \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot \boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{B}_0 = \boldsymbol{\gamma} \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0 \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{R}^{-1} \cdot \boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{R} \quad (\text{B} - 5)$$

$$\sigma = \mathbf{R}^{-1} \sigma' \mathbf{R} \quad (\text{B-5})$$

ここで、粉末試料の場合、主軸系と実験座標系の関係は個々の核で異なる。
そこで、オイラー角を考え主軸系と実験座標系のz軸を揃える操作を行ってみる。



- ① y'軸をx-y平面に移すためにz'軸周りに角α回す ② z'軸をz軸に重ねるためにy'軸周りに角β回す

そのため、(B-5)は以下の様に書ける。

$$\sigma = \mathbf{R}_{y'}^{-1}(\beta) \mathbf{R}_{z'}^{-1}(\alpha) \sigma' \mathbf{R}_{z'}(\alpha) \mathbf{R}_{y'}(\beta) \quad (\text{B-6})$$

$$\mathbf{R}_{z'}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_{y'}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (\text{B-7})$$

主軸系は対角化されているので、

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma'_{xx} & \sigma'_{xy} & \sigma'_{xz} \\ \sigma'_{yx} & \sigma'_{yy} & \sigma'_{yz} \\ \sigma'_{zx} & \sigma'_{zy} & \sigma'_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B-8})$$

$$\sigma = \mathbf{R}_{y'}^{-1}(\beta) \mathbf{R}_{z'}^{-1}(\alpha) \sigma' \mathbf{R}_{z'}(\alpha) \mathbf{R}_{y'}(\beta) \quad (\text{B-6})$$

$$\mathbf{R}_{z'}(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_{y'}(\beta) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \quad (\text{B-7})$$

$$\sigma' = \begin{pmatrix} \sigma'_{xx} & \sigma'_{xy} & \sigma'_{xz} \\ \sigma'_{yx} & \sigma'_{yy} & \sigma'_{yz} \\ \sigma'_{zx} & \sigma'_{zy} & \sigma'_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{B-8})$$

(B-7)(B-8)より、(B-6)は

$$\sigma = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix}$$

ここで、Zeeman相互作用と可換な項をNMRは観測する。また、実験座標系で磁場はz軸方向を向いているので、すべての成分を計算する必要は無い。つまり、

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = \gamma \mathbf{I} \cdot \sigma \cdot \mathbf{B}_0 = \gamma (0 \quad 0 \quad I_z) \cdot \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \gamma \sigma_{zz} B_0 I_z \quad (\text{B-9})$$

であるので、 σ_{zz} 成分のみを求める。

$$\sigma_{zz} = \sigma'_{xx} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma'_{yy} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma'_{zz} \cos^2 \beta \quad (\text{B-10})$$

粉末試料の場合、αとβが均一に分布している

$$\sigma_{zz} = \sigma'_{xx} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma'_{yy} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma'_{zz} \cos^2 \beta \quad (\text{B-10})$$

$$\mathcal{H}_{\text{CS}} = \gamma \sigma_{zz} B_0 I_z \quad (\text{B-9}) \quad \rightarrow \quad \omega = \gamma \sigma_{zz} B_0 = \sigma_{zz} \omega_0 \quad (\text{B-11})$$

粉末試料の場合、αとβが均一に分布している → αとβについて積分する → スペクトル

スペクトルの高さ $I(\omega)$ は角α, βをとる確率 $P(\alpha, \beta)$ に等しい。
立体角 $d\Omega$ に対応するスペクトルは

$$I(\omega) d\omega = P(\alpha, \beta) d\Omega \quad (\text{B-12})$$

(B-12)を全ての角度について考える(和を取る=積分)と、線形が得られる

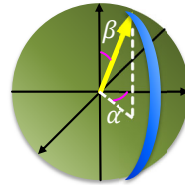
$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = \int P(\alpha, \beta) d\Omega = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} P(\alpha, \beta) \sin \beta d\beta \quad (\text{B-13})$$

ここで、粉末の場合、主軸は全方位等確率で分布するので、

$$P(\alpha, \beta) = \frac{1}{4\pi} \quad (\text{B-14})$$

と定数になる。つまり、

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin \beta d\beta \quad (\text{B-15})$$



・軸対称の場合 $\sigma'_{xx} = \sigma'_{yy} = \sigma'_{\perp} \neq \sigma'_{zz} = \sigma'_{\parallel}$

(B-10), (B-11)は、

$$\omega = \omega_0 (\sigma'_{\perp} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma'_{\perp} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma'_{\parallel} \cos^2 \beta) = \omega_0 (\sigma'_{\perp} \sin^2 \beta + \sigma'_{\parallel} \cos^2 \beta) \quad (\text{B-16})$$

つまり、角αに依存しない。ここで、 $\omega_0 \sigma'_{\perp} = \omega_{\perp}$ 、 $\omega_0 \sigma'_{\parallel} = \omega_{\parallel}$ とおくと、

$$\omega = \omega_{\perp} \sin^2 \beta + \omega_{\parallel} \cos^2 \beta = \omega_{\perp} (1 - \cos^2 \beta) + \omega_{\parallel} \cos^2 \beta = \omega_{\perp} + (\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}) \cos^2 \beta \quad (\text{B-17})$$

つまり、

$$\cos \beta = \sqrt{\frac{\omega - \omega_{\perp}}{\omega_{\parallel} - \omega_{\perp}}} \quad (\text{B-18}) \quad d\omega = 2(\omega_{\perp} - \omega_{\parallel}) \sin \beta \cos \beta d\beta \quad (\text{B-19})$$

(B-15)式は角αの部分が計算でき、

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin \beta d\beta = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin \beta d\beta \quad (\text{B-20})$$

つまり、

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \sin \beta \frac{d\beta}{d\omega} \quad (\text{B-21})$$

(B-19)より、(B-21)は

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \sin \beta \frac{d\beta}{d\omega} = \frac{1}{2} \sin \beta \frac{1}{2(\omega_{\perp} - \omega_{\parallel}) \sin \beta \cos \beta} = \frac{1}{4} \frac{1}{(\omega_{\perp} - \omega_{\parallel}) \cos \beta}$$

(B-18)を用いると

$$I(\omega) = \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{(\omega_{\perp} - \omega)(\omega_{\perp} - \omega_{\parallel})}} \quad (\text{B-22})$$

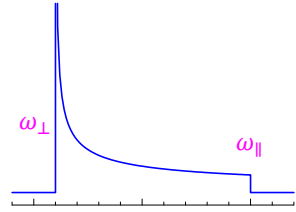
$$I(\omega) = \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{(\omega_{\perp} - \omega)(\omega_{\perp} - \omega_{\parallel})}} \quad (\text{B-22})$$

ここで、

$$\omega = \omega_{\perp} + (\omega_{\parallel} - \omega_{\perp})\cos^2\beta \quad (\text{B-17})$$

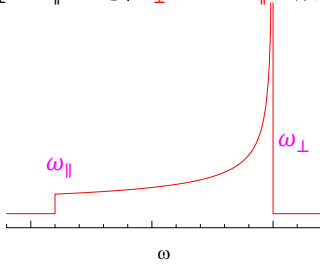
なので、

(i) $\omega_{\perp} > \omega_{\parallel}$ のとき、 $\omega_{\perp} > \omega > \omega_{\parallel}$ が成り立つ ($0 \leq \cos^2\beta \leq 1$)



$\omega = \omega_{\perp}$ のとき、無限大に発散する

(ii) $\omega_{\perp} < \omega_{\parallel}$ のとき、 $\omega_{\perp} < \omega < \omega_{\parallel}$ が成り立つ ($0 \leq \cos^2\beta \leq 1$)



$\omega = \omega_{\perp}$ のとき、無限大に発散する

• **Non-Axial Symmetry** の場合 $\sigma'_{xx} \neq \sigma'_{yy} \neq \sigma'_{zz}$

軸対称の時と同様に(B-10)(B-11)を $\omega_0\sigma'_{xx} = \omega_{11}$, $\omega_0\sigma'_{yy} = \omega_{22}$, $\omega_0\sigma'_{zz} = \omega_{33}$ と表す。

$$\omega = \sigma_{zz}\omega_0 \quad (\text{B-11}) \quad \sigma_{zz} = \sigma'_{xx}\cos^2\alpha\sin^2\beta + \sigma'_{yy}\sin^2\alpha\sin^2\beta + \sigma'_{zz}\cos^2\beta \quad (\text{B-10})$$

$$\omega = \omega_{11}\cos^2\alpha\sin^2\beta + \omega_{22}\sin^2\alpha\sin^2\beta + \omega_{33}\cos^2\beta \quad (\text{B-23})$$

計算すべき式は(B-15)である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} I(\omega)d\omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \quad (\text{B-15})$$

今回は(B-23)より角 α と β に依存する。そこで、 β を固定し、 α を変化させた場合の強度 $I_{\beta}(\omega)$ を先に求め、後で β について積分を行う。

$$I(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} I_{\beta}(\omega)\sin\beta d\beta \quad I_{\beta}(\omega) = \frac{d\alpha}{d\omega} \quad (\text{B-24})$$

(B-24)を求めるためには(B-23)を $\alpha =$ の形にする必要がある。

まず、(B-23)を $\cos^2\alpha = 1 - \sin^2\alpha$ を使って書き直すと

$$\omega = \omega_{11}(1 - \sin^2\alpha)\sin^2\beta + \omega_{22}\sin^2\alpha\sin^2\beta + \omega_{33}\cos^2\beta \quad (\text{B-23})'$$

$$(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\alpha\sin^2\beta = \omega - \omega_{33}\cos^2\beta - \omega_{11}\sin^2\beta$$

$$\sin\alpha = \pm \sqrt{\frac{\omega - \omega_{33}\cos^2\beta - \omega_{11}\sin^2\beta}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}} = \pm \sqrt{\frac{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}} \quad (\text{B-25})$$

$$\sin\alpha = \pm \sqrt{\frac{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}} \quad (\text{B-25})$$

(B-25)を微分すると

$$\cos\alpha d\alpha = \pm \frac{1}{2} \frac{1}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta} \sqrt{\frac{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}} d\omega \quad (\text{B-26})$$

$\cos\alpha$ を求める必要があるので、(B-23)を $\cos^2\alpha = 1 - \sin^2\alpha$ を用いて書き直す。

$$\omega = \omega_{11}\cos^2\alpha\sin^2\beta + \omega_{22}(1 - \cos^2\alpha)\sin^2\beta + \omega_{33}\cos^2\beta$$

$$-\omega_{11}\cos^2\alpha\sin^2\beta + \omega_{22}\cos^2\alpha\sin^2\beta = -\omega + \omega_{22}\sin^2\beta + \omega_{33}\cos^2\beta$$

$$\cos\alpha = \pm \sqrt{\frac{-\omega + \omega_{22}\sin^2\beta + \omega_{33}\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}} = \pm \sqrt{\frac{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}} \quad (\text{B-25})'$$

(B-25)'を用いると

$$\frac{d\alpha}{d\omega} = \pm \frac{1}{2} \frac{1}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta} \sqrt{\frac{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}} \sqrt{\frac{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\omega} &= \pm \frac{1}{2} \frac{1}{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta} \sqrt{\frac{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}} \sqrt{\frac{(\omega_{22} - \omega_{11})\sin^2\beta}{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}} \\ &= \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}} \sqrt{\frac{1}{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}} \quad (\text{B-27}) \end{aligned}$$

よって、(B-24)は(強度のみに興味があるので $\pm$ は今後省略)

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \sqrt{\frac{1}{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}} \sqrt{\frac{1}{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}} \quad (\text{B-28})$$

ここで、(B-28)の平方根が虚数になってはいけないう ω が $\omega_{11} \sim \omega_{22}$ と $\omega_{22} \sim \omega_{33}$ のときに分けて考える

• **$\omega_{11} < \omega < \omega_{22} < \omega_{33}$ の場合**

(B-28)で、平方根の前の部分は

$$\{(\omega - \omega_{11}) - (\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta\}^{-\frac{1}{2}} = \left\{ [\omega - \omega_{11}] \left[1 - \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

(B-28)の後ろの平方根も同様に

$$\{(\omega_{22} - \omega) + (\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta\}^{-\frac{1}{2}} = \left\{ [\omega_{22} - \omega] \left[1 + \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

よって、(B-28)は

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{[\omega - \omega_{11}][\omega_{22} - \omega]\}^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \left\{ \left[1 - \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \right] \left[1 + \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B-29})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{[\omega - \omega_{11}][\omega_{22} - \omega]\}^{-\frac{1}{2}} \int_0^\pi \sin\beta d\beta \left\{ \left[1 - \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \right] \left[1 + \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B-29})$$

ここで、式を簡単にするために以下の置き換えを行う。

$$u^2 = \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \quad (\text{B-30}) \quad \rightarrow \quad 2u du = -\frac{(\omega_{33} - \omega_{11})2 \sin\beta \cos\beta}{(\omega - \omega_{11})} d\beta$$

$$\rightarrow \sin\beta d\beta = -\frac{(\omega - \omega_{11})}{(\omega_{33} - \omega_{11}) \cos\beta} \sqrt{\frac{(\omega_{33} - \omega_{11})}{(\omega - \omega_{11})}} \cos\beta du$$

$$\rightarrow \sin\beta d\beta = -\sqrt{\frac{(\omega - \omega_{11})}{(\omega_{33} - \omega_{11})}} du \quad (\text{B-31})$$

(B-30) を用いると(B-29)の最後の[]内は、1 をかけて

$$\begin{aligned} \left[1 + \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega)} \right] &= \left[1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{11})}{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{11})} \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega)} \right] \\ &= \left[1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \right] = \left[1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} u^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{B-32})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{1}{(\omega - \omega_{11})(\omega_{22} - \omega)}} \int_0^\pi \sin\beta d\beta \left\{ \left[1 - \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \right] \left[1 + \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega)} \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B-29})$$

$$u^2 = \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \quad (\text{B-30}) \quad \sin\beta d\beta = -\sqrt{\frac{(\omega - \omega_{11})}{(\omega_{33} - \omega_{11})}} du \quad (\text{B-31})$$

$$\left[1 + \frac{(\omega_{33} - \omega_{22})\cos^2\beta}{(\omega_{22} - \omega)} \right] = \left[1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} u^2 \right] \quad (\text{B-32})$$

よって、(B-29)は

$$\begin{aligned} I(\omega) &= -\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{1}{(\omega - \omega_{11})(\omega_{22} - \omega)}} \sqrt{\frac{(\omega - \omega_{11})}{(\omega_{33} - \omega_{11})}} \int_{u'}^{u''} du \left\{ [1 - u^2] \left[1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} u^2 \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= -\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{1}{(\omega_{33} - \omega_{11})(\omega_{22} - \omega)}} \int_{u'}^{u''} du \left\{ [1 - u^2] \left[1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} u^2 \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{B-33})$$

ここで、 $1 - u^2 = v^2$ とおき変える。

$$-u du = v dv \quad \rightarrow \quad du = -\frac{v}{\sqrt{1 - v^2}} dv = -v \{1 - v^2\}^{-\frac{1}{2}} dv$$

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{[\omega_{33} - \omega_{11}][\omega_{22} - \omega]\}^{-\frac{1}{2}} \int_{v'}^{v''} \frac{v \{1 - v^2\}^{-\frac{1}{2}}}{v} \left\{ 1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} [1 - v^2] \right\}^{-\frac{1}{2}} dv \quad (\text{B-34})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{[\omega_{33} - \omega_{11}][\omega_{22} - \omega]\}^{-\frac{1}{2}} \int_{v'}^{v''} \frac{v \{1 - v^2\}^{-\frac{1}{2}}}{v} \left\{ 1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} [1 - v^2] \right\}^{-\frac{1}{2}} dv \quad (\text{B-34})$$

ここで、{ }の中をまとめていく。

$$\begin{aligned} 1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} [1 - v^2] &= 1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} - \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} v^2 \\ &= \frac{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11}) + (\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} - \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} v^2 \\ &= \frac{[\omega_{22}\omega_{33} - \omega_{22}\omega_{11} - \omega\omega_{33} + \omega\omega_{11}] + [\omega\omega_{33} - \omega\omega_{22} - \omega_{11}\omega_{33} + \omega_{11}\omega_{22}]}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} - \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} v^2 \\ &= \frac{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} - \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} v^2 \\ &= \frac{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} \left[1 - \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})} v^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{B-35})$$

よって、(B-34)は、積分範囲が±1になることに注意すると以下の様になる。

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})\}^{-\frac{1}{2}} \int_{-1}^1 \{1 - v^2\}^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})} v^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} dv \quad (\text{B-36})$$

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})\}^{-\frac{1}{2}} \int_{-1}^1 \{1 - v^2\}^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})} v^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} dv \quad (\text{B-36})$$

ここで、文字を以下の様に整頓する。

$$\frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})} = m^2 \quad (\text{B-37})$$

$$v^2 = \sin^2\phi = 1 - \frac{(\omega_{33} - \omega_{11})\cos^2\beta}{(\omega - \omega_{11})} \quad (\text{B-38})$$

$$v dv = \sin\phi \cos\phi d\phi \quad \rightarrow \quad dv = \cos\phi d\phi \quad (\text{B-39})$$

以上より、(B-36)は

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})\}^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \{1 - m^2 \sin^2\phi\}^{-\frac{1}{2}} d\phi \quad (\text{B-40})$$

(B-40)は $\omega_{11} < \omega < \omega_{22} < \omega_{33}$ の場合の線形である。

*確認: (B-40)の最初の平方根はプラスになる。

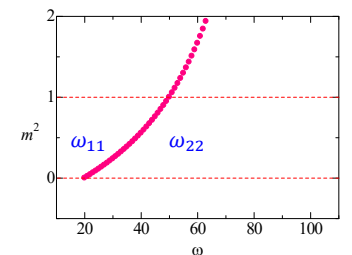
m^2 をプロットすると右図になる

$\omega < \omega_{11}$ のとき m^2 は負になる。

$\omega = \omega_{11}$ のとき $m^2=0$ になる。

$\omega = \omega_{22}$ のとき $m^2=1$ になる $\rightarrow I(\omega_{22})$ は無限大に発散

$\omega > \omega_{22}$ のとき $m^2>1$ になる $\rightarrow I(\omega_{22})$ 虚数



$\omega_{11} = 20, \omega_{22} = 50, \omega_{33} = 100$ のときの m^2

・ $\omega_{11} < \omega_{22} < \omega < \omega_{33}$ の場合

先ほど導いた(B-33)を見ると、 $\omega_{22} < \omega$ の範囲内では積分の外の方平方根が虚数になる。

$$I(\omega) = -\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{1}{(\omega_{33} - \omega_{11})(\omega_{22} - \omega)}} \int_{u'}^{u''} du \left\{ [1 - u^2] \left[1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega_{22} - \omega)(\omega_{33} - \omega_{11})} u^2 \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B-33})$$

そこで、(B-33)に $\frac{\sqrt{-1}}{\sqrt{-1}}$ をかけると

$$I(\omega) = -\frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{1}{(\omega_{33} - \omega_{11})(\omega - \omega_{22})}} \int_{u'}^{u''} du \left\{ [1 - u^2] \left[-1 + \frac{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})}{(\omega - \omega_{22})(\omega_{33} - \omega_{11})} u^2 \right] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{B-33})'$$

ここで、 $1 - u^2$ を以下の様に置き換える

$$1 - u^2 = \frac{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})}{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})} v^2 \rightarrow u = \sqrt{1 - \frac{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})}{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})} v^2}$$

$$du = \frac{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})}{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})} \left\{ 1 - \frac{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})}{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})} v^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} dv$$

よって、(B-33)'は

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})\}^{-\frac{1}{2}} \int_{-1}^1 \{1 - v^2\}^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)}{(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})} v^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} dv \quad (\text{B-36})'$$

$$I(\omega) = \frac{1}{8\pi} \{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})\}^{-\frac{1}{2}} \int_{-1}^1 \{1 - v^2\}^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)}{(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})} v^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} dv \quad (\text{B-36})'$$

ここで、文字を以下の様に整頓する。

$$\frac{(\omega_{22} - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega)}{(\omega_{33} - \omega_{22})(\omega - \omega_{11})} = m^2 \quad (\text{B-37})'$$

$$v^2 = \sin^2 \phi \quad (\text{B-38}) \quad v dv = \sin \phi \cos \phi d\phi \rightarrow dv = \cos \phi d\phi \quad (\text{B-39})$$

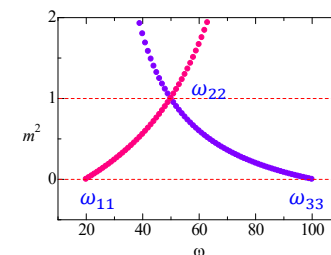
以上より、(B-36)'は

$$\omega_{11} < \omega_{22} < \omega < \omega_{33} \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})\}^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \{1 - m^2 \sin^2 \phi\}^{-\frac{1}{2}} d\phi \quad (\text{B-40})'$$

$$\omega_{11} < \omega < \omega_{22} < \omega_{33} \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})\}^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \{1 - m^2 \sin^2 \phi\}^{-\frac{1}{2}} d\phi \quad (\text{B-40})$$

*確認：(B-40)'の最初の平方根はプラスになる。
 m^2 をプロットすると右図の青紫になる

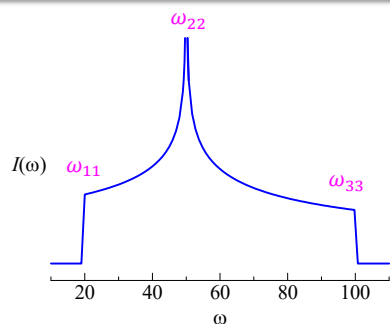
$\omega < \omega_{22}$ のとき $m^2 > 1$ になる。 → $I(\omega_{22})$ 虚数
 $\omega = \omega_{22}$ のとき $m^2 = 1$ になる → $I(\omega_{22})$ は無限大に発散
 $\omega = \omega_{33}$ のとき $m^2 = 0$ になる。
 $\omega > \omega_{33}$ のとき $m^2 < 0$ になる



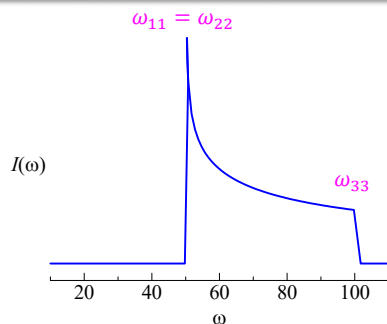
$\omega_{11} = 20, \omega_{22} = 50, \omega_{33} = 100$ のときの m^2

$$\omega_{11} < \omega < \omega_{22} < \omega_{33} \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \{(\omega_{33} - \omega)(\omega_{22} - \omega_{11})\}^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \{1 - m^2 \sin^2 \phi\}^{-\frac{1}{2}} d\phi \quad (\text{B-40})$$

$$\omega_{11} < \omega_{22} < \omega < \omega_{33} \quad I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \{(\omega - \omega_{11})(\omega_{33} - \omega_{22})\}^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \{1 - m^2 \sin^2 \phi\}^{-\frac{1}{2}} d\phi \quad (\text{B-40})'$$



$\omega_{11} = 20, \omega_{22} = 50, \omega_{33} = 100$ のときの $I(\omega)$



$\omega_{11} = \omega_{22} = 50, \omega_{33} = 100$ のときの $I(\omega)$

実際のスペクトルは、 ω_{22} で発散しない。
 なぜなら、双極子相互作用によるコンボリューションがあるため。

↓
 次ページからは理論曲線にコンボリューションをかける

・コンボリューション

非常に均一な磁場中の気体のスペクトルは δ 関数となる。
 しかし、磁場の不均一性（装置由来）、試料の不均一性（試料調整由来）、周囲の分子による相互作用（試料由来）が原因で信号は線幅を持つ。

ここでは以下の場合を想定する

1. 試料中の隣接分子が双極子-双極子相互作用を及ぼす
2. 隣接分子と着目している核間距離に分布がある（正規分布）

ここでは分布として $e^{-\alpha(\omega - \omega_0)^2}$ を考える。具体的には(B-41)を計算してスペクトルを求める。

$$I_{\text{obs}}(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{ideal}}(\omega'') e^{-\alpha(\omega'' - \omega_0)^2} d\omega'' \quad (\text{B-41})$$

(B-41)はある周波数 ω' の信号強度である

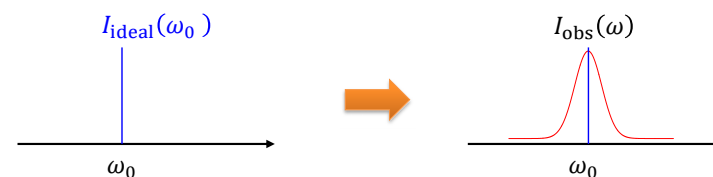


Image of Convolution

実際に計算する際は積分を和に置き換える

$$I_{\text{obs}}(\omega') = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{ideal}}(\omega') e^{-\alpha(\omega' - \omega_0)^2} d\omega' = \sum_{i=-N}^N I_{\text{ideal}}(\omega') e^{-\alpha(\omega' - \omega_0)^2} \quad (\text{B-42})$$

コンボリューションのプログラムを示す。

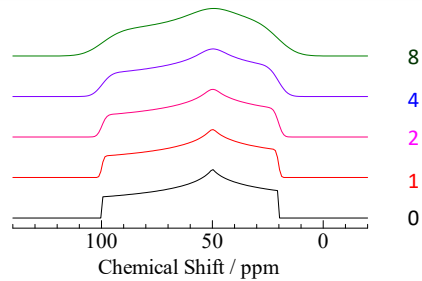
```

For j = 1 To LinePointCount + 1
    DecHeight(j) = 0
    For k = j - ConvRange To j + ConvRange
        DecHeight(j) = DecHeight(j) + LineHeight(k) * Math.Exp(-Broadning * (LineFreq(j) - LineFreq(k))^2)
    Next k
    Area = Area + DecHeight(j)
Next j
Next

```

・周波数を点としている → j を周波数とみることができる
 ・着目している周波数 j のコンボリューション後の信号の高さ 最初は0
 ・コンボリューションの周波数範囲 (理想は ∞ である)
 ・周波数 j のときの理論スペクトルの高さに $e^{-\alpha(\omega - \omega_j)^2}$ のコンボリューションを作用
 ・コンボリューションにより増加した面積 (高さ) を求める

・DecHeight(j) をAreaで割ると、周波数 j のときの信号の高さになる



$\omega_{11} = 20, \omega_{22} = 50, \omega_{33} = 100$ のときの $I_{\text{obs}}(\omega)$ 右の数字はLineBroadningの量

Legendreの陪関数

$$P_{\ell}^m(x) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2-1)^{\ell} \quad (\text{C-1})$$

$$P_0^0(x) = 1$$

$$P_1^0(x) = x, \quad P_1^1(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1), \quad P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{\frac{1}{2}}, \quad P_2^2(x) = 3(1-x^2)$$

$$P_3^0(x) = \frac{1}{2}(5x^3-3x), \quad P_3^1(x) = \frac{3}{2}(1-x^2)^{\frac{1}{2}}(5x^2-1), \quad P_3^2(x) = 15x(1-x^2), \quad P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{\frac{3}{2}}$$

ここで $x = \cos \theta$ とすると求めたい形が得られる。

$$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1) \quad (\text{C-2})$$

よって、 $\ell = 2$ について考えていく。Legendre多項式の加法定理は、

$$P_{\ell}(x) = P_{\ell}^0(x_1)P_{\ell}^0(x_2) + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(x_1)P_{\ell}^m(x_2) \cos(m\omega t) \quad (\text{C-3})$$

$\ell = 2$ の場合

$$P_2^0(x) = P_2^0(x_1)P_2^0(x_2) + 2 \frac{1}{3!} P_2^1(x_1)P_2^1(x_2) \cos(\omega t) + 2 \frac{1}{4!} P_2^2(x_1)P_2^2(x_2) \cos(2\omega t) \quad (\text{C-4})$$

(C-4)に上記の値を代入すると

$$\frac{1}{2}(3x^2-1) = \frac{1}{4}(3x_1^2-1)(3x_2^2-1) + 3x_1(1-x_1^2)^{\frac{1}{2}}x_2(1-x_2^2)^{\frac{1}{2}}\cos(\omega t) + \frac{3}{4}(1-x_1^2)(1-x_2^2)\cos(2\omega t)$$

C. Magic Angle Spinning Method

$$\langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\beta - 1) \text{ を導く}$$

θ_{ij} : 核間ベクトルと静磁場のなす角度

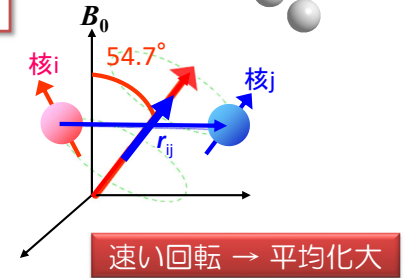
α : 回転軸と磁場のなす角度 → $\alpha = 54.7^\circ$

β : 回転軸と核間ベクトルのなす角度

Load Map

- ・Legendreの多項式の加法定理
- ・Legendre多項式の各項を検討

$$54.7 \times 2 = 109.4^\circ$$



$$\text{Legendreの陪多項式の定義 } P_{\ell}^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_{\ell}(x)$$

$$\text{Legendre多項式の定義 } P_{\ell}(x) = \frac{(2\ell)!}{2^{\ell}(\ell!)^2} \left\{ x^{\ell} - \frac{\ell(\ell-1)}{2(2\ell-1)} x^{\ell-2} + \frac{\ell(\ell-1)(\ell-2)(\ell-3)}{2 \cdot 4(2\ell-1)(2\ell-3)} x^{\ell-4} + \dots \right\}$$

$$\text{Legendre多項式の加法定理 } P_{\ell}(x) = P_{\ell}^0(x_1)P_{\ell}^0(x_2) + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(x_1)P_{\ell}^m(x_2) \cos(m\omega t)$$

$$\text{Rodriguesの公式 } P_{\ell}(x) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{dx^{\ell}} (x^2-1)^{\ell}$$

$$\text{Legendreの陪関数 } P_{\ell}^m(x) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}} (x^2-1)^{\ell}$$

$$\frac{1}{2}(3x^2-1) = \frac{1}{4}(3x_1^2-1)(3x_2^2-1) + 3x_1(1-x_1^2)^{\frac{1}{2}}x_2(1-x_2^2)^{\frac{1}{2}}\cos(\omega t) + \frac{3}{4}(1-x_1^2)(1-x_2^2)\cos(2\omega t)$$

つまり、

$$(3x^2-1) = \frac{1}{2}(3x_1^2-1)(3x_2^2-1) + 6(1-x_1^2)^{\frac{1}{2}}(1-x_2^2)^{\frac{1}{2}}x_1x_2\cos(\omega t) + \frac{3}{2}(1-x_1^2)(1-x_2^2)\cos(2\omega t) \quad (\text{C-5})$$

$x = \cos \theta, x_1 = \cos \alpha, x_2 = \cos \beta$ とすると、

$$(\text{C-5)の左辺 } 3\cos^2\theta - 1$$

$$(\text{C-5)の右辺}$$

$$\frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)(3\cos^2\beta-1) + 6(1-\cos^2\alpha)^{\frac{1}{2}}(1-\cos^2\beta)^{\frac{1}{2}}\cos\alpha\cos\beta\cos(\omega t) + \frac{3}{2}(1-\cos^2\alpha)(1-\cos^2\beta)\cos(2\omega t)$$

$$= \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)(3\cos^2\beta-1) + 6\sin\alpha\sin\beta\cos\alpha\cos\beta\cos(\omega t) + \frac{3}{2}\sin^2\alpha\sin^2\beta\cos(2\omega t)$$

$$= \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha-1)(3\cos^2\beta-1) + \frac{3}{2}\sin 2\alpha\sin 2\beta\cos(\omega t) + \frac{3}{2}\sin^2\alpha\sin^2\beta\cos(2\omega t)$$

MASをかけると、 $\langle \cos(\omega t) \rangle = \langle \cos(2\omega t) \rangle = 0$ より、目的の式が得られる。

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\beta - 1) \quad (\text{C-6})$$

つまり、Rodriguesの公式とLegendre多項式の加法定理を求めれば(C-6)は証明されたことになる

Rodriguesの公式の導出

$(x^2 - 1)^\ell$ を展開する(二項定理)

$$(x^2 - 1)^\ell = \sum_{\lambda=0}^{\ell} (-1)^\lambda \frac{\ell!}{\lambda! (\ell - \lambda)!} x^{2(\ell - \lambda)} \quad (C-7)$$

(C-7)を x で ℓ 回微分する。

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell = \sum_{\lambda=0}^{\ell} (-1)^\lambda \frac{\ell!}{\lambda! (\ell - \lambda)!} \frac{(2\ell - 2\lambda)!}{(\ell - 2\lambda)!} x^{\ell - 2\lambda} \quad (C-7)$$

$$\frac{d}{dx} x^{2(\ell - \lambda)} = 2(\ell - \lambda) x^{2(\ell - \lambda) - 1} \quad \frac{d^2}{dx^2} x^{2(\ell - \lambda)} = 2(\ell - \lambda) \{2(\ell - \lambda) - 1\} x^{2(\ell - \lambda) - 2}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^\ell}{dx^\ell} x^{2(\ell - \lambda)} &= 2(\ell - \lambda) \{2(\ell - \lambda) - 1\} \times \dots \times \{2(\ell - \lambda) - (\ell - 1)\} x^{2(\ell - \lambda) - \ell} \\ &= 2(\ell - \lambda) \{2(\ell - \lambda) - 1\} \times \dots \times \{2(\ell - \lambda) - (\ell - 1)\} x^{\ell - 2\lambda} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{d^\ell}{dx^\ell} x^{2(\ell - \lambda)} = \frac{(2\ell - 2\lambda)!}{(\ell - 2\lambda)!} x^{\ell - 2\lambda}$$

$\ell - 2\lambda + 1$ なので、
1 ~ $(\ell - 2\lambda)$ の項が含まれない

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell = \sum_{\lambda=0}^{\ell} (-1)^\lambda \frac{\ell!}{\lambda! (\ell - \lambda)!} \frac{(2\ell - 2\lambda)!}{(\ell - 2\lambda)!} x^{\ell - 2\lambda} \quad (C-7)$$

最初の数項書き出し、(C-7)がRodriguesの公式を導く

$$\lambda = 0 \quad (-1)^0 \frac{\ell!}{(\ell)!} \frac{(2\ell)!}{(\ell)!} x^\ell = \frac{(2\ell)!}{\ell!} x^\ell$$

$$\begin{aligned} \lambda = 1 \quad (-1)^1 \frac{\ell!}{(\ell - 1)!} \frac{(2\ell - 2)!}{(\ell - 2)!} x^{\ell - 2} &= - \frac{\ell(\ell - 1)! (2\ell)(2\ell - 1)(2\ell - 2)!}{(\ell - 1)! \ell(\ell - 1)(\ell - 2)!} \frac{\ell(\ell - 1)}{(2\ell)(2\ell - 1)} x^{\ell - 2} \\ &= - \frac{(2\ell)!}{\ell!} \frac{\ell(\ell - 1)}{2(2\ell - 1)} x^{\ell - 2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda = 2 \quad (-1)^2 \frac{\ell!}{2(\ell - 2)!} \frac{(2\ell - 4)!}{(\ell - 4)!} x^{\ell - 4} \\ = \frac{\ell(\ell - 1)(\ell - 2)! 2\ell(2\ell - 1)(2\ell - 2)(2\ell - 3)(2\ell - 4)!}{2(\ell - 2)! \ell(\ell - 1)(\ell - 2)(\ell - 3)(\ell - 4)!} \frac{\ell(\ell - 1)(\ell - 2)(\ell - 3)}{(2\ell)(2\ell - 1)(2\ell - 2)(2\ell - 3)} x^{\ell - 4} \\ = \frac{(2\ell)!}{\ell!} \frac{\ell(\ell - 1)(\ell - 2)(\ell - 3)}{2 \cdot 4(2\ell - 1)(2\ell - 3)} x^{\ell - 4} \end{aligned}$$

まとめると

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell = \frac{(2\ell)!}{\ell!} \left\{ x^\ell - \frac{\ell(\ell - 1)}{2(2\ell - 1)} x^{\ell - 2} + \frac{\ell(\ell - 1)(\ell - 2)(\ell - 3)}{2 \cdot 4(2\ell - 1)(2\ell - 3)} x^{\ell - 4} - \dots \right\} \quad (C-8)$$

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell = \frac{(2\ell)!}{\ell!} \left\{ x^\ell - \frac{\ell(\ell - 1)}{2(2\ell - 1)} x^{\ell - 2} + \frac{\ell(\ell - 1)(\ell - 2)(\ell - 3)}{2 \cdot 4(2\ell - 1)(2\ell - 3)} x^{\ell - 4} - \dots \right\} \quad (C-8)$$

Legendre多項式の定義

$$P_\ell(x) = \frac{(2\ell)!}{2^\ell (\ell!)^2} \left\{ x^\ell - \frac{\ell(\ell - 1)}{2(2\ell - 1)} x^{\ell - 2} + \frac{\ell(\ell - 1)(\ell - 2)(\ell - 3)}{2 \cdot 4(2\ell - 1)(2\ell - 3)} x^{\ell - 4} + \dots \right\} \quad (C-9)$$

(C-8)と(C-9)を比べると

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell = \frac{(2\ell)!}{\ell!} \times \frac{2^\ell (\ell!)^2}{(2\ell)!} P_\ell(x) = 2^\ell \ell! P_\ell(x)$$

つまり、Rodriguesの公式が導かれた

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell \quad (C-10)$$

Legendre陪多項式の加法定理

Heineの公式を導く

Cauchyの積分定理

$$\oint f(z) dz = 0 \quad z = x + iy$$

$$\frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{z - a} dz = f(a) \quad (a \text{は積分区間内})$$

Cauchyの積分定理を ℓ 回微分する

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} f(x) = \frac{d^\ell}{dx^\ell} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{z - x} dz = \frac{\ell!}{2\pi i} \oint \frac{f(z)}{(z - x)^{\ell+1}} dz \quad (C-11)$$

ここで、 $f(x) = (x^2 - 1)^\ell$ とおくと、(C-11)の左辺はRodriguesの公式と同じ形になる。

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell = \frac{\ell!}{2\pi i} \oint \frac{(z^2 - 1)^\ell}{(z - x)^{\ell+1}} dz \quad (C-11)$$

Rodriguesの公式は

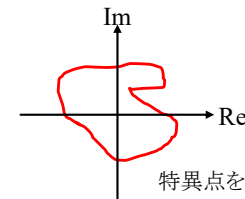
$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell \quad (C-10)$$

Load Map

- Heineの公式を導く
- Cauchyの積分定理
- Legendre多項式の加法定理

Rodriguesの公式

Schlaeflisの積分



Cauchyの積分定理

特異点を内包しない領域の一周積分は0になる

$$\frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell = \frac{\ell!}{2\pi i} \oint \frac{(z^2 - 1)^\ell}{(z - x)^{\ell+1}} dz \quad (C-11)$$

Rodriguesの公式 $P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell \quad (C-10)$

よって、

$$\frac{\ell!}{2\pi i} \oint \frac{(z^2 - 1)^\ell}{(z - x)^{\ell+1}} dz = 2^\ell \ell! P_\ell(x)$$

つまり、Cauchyの積分定理から**Schlaefliの公式**が得られた。

Schlaefliの公式 $P_\ell(x) = \frac{2^{-\ell}}{2\pi i} \oint \frac{(z^2 - 1)^\ell}{(z - x)^{\ell+1}} dz \quad (C-12)$

Schlaefliの公式と**Legendreの陪多項式の定義**からHeineの公式を導く

Legendreの陪多項式の定義 $P_\ell^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x) \quad (C-13)$

(C-13)に(C-12)を代入する

$$P_\ell^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} \frac{2^{-\ell}}{2\pi i} \oint \frac{(z^2 - 1)^\ell}{(z - x)^{\ell+1}} dz \quad (C-14)$$

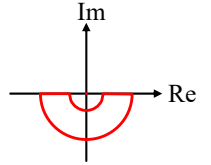
$$P_\ell^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} \frac{2^{-\ell}}{2\pi i} \oint \frac{(z^2 - 1)^\ell}{(z - x)^{\ell+1}} dz \quad (C-14)$$

(C-14)の微分を実行する

$$P_\ell^m(x) = \frac{2^{-\ell}}{2\pi i} (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) \oint \frac{(z^2 - 1)^\ell}{(z - x)^{\ell+m+1}} dz \quad (C-15)$$

ここで、 $z = x + \sqrt{x^2 - 1} e^{i\phi}$ とおく。一周積分は $-\pi \sim \pi$ まで積分する。

$$dz = i\sqrt{x^2 - 1} e^{i\phi} d\phi$$



(C-15)の右边は

$$\begin{aligned} & \frac{2^{-\ell}}{2\pi i} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{[x^2 + 2x\sqrt{x^2 - 1} e^{i\phi} + (x^2 - 1)e^{i\phi} - 1]^\ell}{(\sqrt{x^2 - 1} e^{i\phi})^{\ell+m+1}} i\sqrt{x^2 - 1} e^{i\phi} d\phi \\ &= \frac{2^{-\ell}}{2\pi} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{2^\ell [x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^\ell}{(\sqrt{x^2 - 1} e^{i\phi})^m} d\phi \\ &= \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{2\pi} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) (x^2 - 1)^{\frac{m}{2}} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{[x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^\ell}{(x^2 - 1)^{\frac{m}{2}}} (\cos m\phi - i \sin m\phi) d\phi \\ &= \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{2\pi} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) \int_{-\pi}^{\pi} [x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^\ell (\cos m\phi - i \sin m\phi) d\phi \end{aligned}$$

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{2\pi} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) \int_{-\pi}^{\pi} [x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^\ell (\cos m\phi - i \sin m\phi) d\phi$$

積分を実行するが、sinは奇関数なので、以下の積分を行えば良い。

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{\pi} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) \int_0^\pi [x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^\ell \cos m\phi d\phi \quad (C-16)$$

(C-16)が **Heineの公式**である。つまり、

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{\pi} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) \int_0^\pi [x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^\ell \cos m\phi d\phi$$

加法定理を導くために以下の関数を考える。

$$f(x) = (a - bx)^{-1} \quad (C-17)$$

(C-17)を微分する

$$\begin{aligned} f(x)' &= b(a - bx)^{-2} & f(0)' &= ba^{-2} \\ f(x)'' &= 2b^2(a - bx)^{-3} & f(0)'' &= 2b^2a^{-3} \\ f(x)''' &= 2 \cdot 3b^3(a - bx)^{-4} & f(0)''' &= 2 \cdot 3b^3a^{-4} \end{aligned}$$

(C-17)を展開する

$$f(x) = (a - bx)^{-1} = a^{-1} + ba^{-2}x + b^2a^{-3}x^2 + b^3a^{-4}x^3 + \cdots + b^{n-1}a^{-n}x^{n-1} + \cdots$$

Heineの公式

$$P_\ell^m(x) = \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{\pi} (\ell + 1)(\ell + 2) \cdots (\ell + m) \int_0^\pi [x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^\ell \cos m\phi d\phi \quad (C-16)$$

$$f(x) = (a - bx)^{-1} = a^{-1} + ba^{-2}x + b^2a^{-3}x^2 + \cdots + b^{n-1}a^{-n}x^{n-1} + \cdots = \frac{1}{a} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{b}{a}x\right)^\ell \quad (C-17)$$

(C-16)と同じ形にするために a, b, x を以下の様に置く

$$a = x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \phi \quad b = x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \phi) \quad x = p \quad (C-18)$$

(C-17)の右边は

$$\frac{1}{a} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{b}{a}x\right)^\ell = \sum_{\ell=0}^{\infty} p^\ell \frac{\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \phi)\}^\ell}{\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \phi\}^{\ell+1}} \quad (C-19)$$

(C-17)の左边は

$$(a - bx)^{-1} = \left\{ [x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \phi] - p [x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \phi)] \right\}^{-1} \quad (C-20)$$

(C-19)と(C-20)を ϕ について $-\pi \sim \pi$ まで積分する

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} p^\ell \frac{\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \phi)\}^\ell}{\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \phi\}^{\ell+1}} d\phi \quad (C-21)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left\{ [x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \phi] - p [x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \phi)] \right\}^{-1} d\phi \quad (C-22)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} p^{\ell} \frac{\left\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)\right\}^{\ell}}{\left\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\right\}^{\ell+1}} d\varphi \quad (\text{C-21})$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \left[x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \right] - p \left[x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi) \right] \right\}^{-1} d\varphi \quad (\text{C-22})$$

(C-22)を解いていく。 $\cos(\omega - \varphi) = \cos \omega \cos \varphi + \sin \omega \sin \varphi$ より、

$$\begin{aligned} & \int_{-\pi}^{\pi} \left\{ x_2 - px_1 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi - p(x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} [\cos \omega \cos \varphi + \sin \omega \sin \varphi] \right\}^{-1} d\varphi \\ &= \int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \underline{x_2 - px_1} + \underline{(x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} - p(x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \omega} \cos \varphi - \underline{p(x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \sin \omega \sin \varphi} \right\}^{-1} d\varphi \end{aligned}$$

ここで以下の積分公式を用いる

$$\int_{-\pi}^{\pi} \{A + B \cos \varphi + C \sin \varphi\}^{-1} d\varphi = 2\pi \{A^2 - B^2 - C^2\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 2\pi \left\{ [x_2 - px_1]^2 - \left[(x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} - p(x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \omega \right]^2 - p^2 (x_1^2 - 1) \sin^2 \omega \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

これを展開するとキャンセルできる項がいくつかある。その結果

$$= 2\pi \left\{ 1 - 2p \left[x_1 x_2 - (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \omega \right] + p^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \left[x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \right] - p \left[x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi) \right] \right\}^{-1} d\varphi \quad (\text{C-22})$$

$$= 2\pi \left\{ 1 - 2p \left[x_1 x_2 - (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \omega \right] + p^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

ここで、 $x = x_1 x_2 - (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \omega$ とすると、(C-22)は

$$= 2\pi \{1 - 2px + p^2\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{C-23})$$

さて、(C-23)の形から以下の関数を考えていく。

$$F(x, y) = \{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{C-24})$$

(C-24)を $F(x, 0)$ で展開する。 $F(x, y) = F(x, 0) + yF'(x, 0) + \frac{y^2}{2!}F''(x, 0) + \dots$

$$\frac{\partial}{\partial y} F(x, y) = (x - y)\{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{3}{2}} \rightarrow F'(x, 0) = x$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} F(x, y) = -\{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{3}{2}} + 3(x - y)^2\{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{5}{2}} \rightarrow F''(x, 0) = 3x^2 - 1$$

$$\frac{\partial^3}{\partial y^3} F(x, y) = -9(x - y)\{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{5}{2}} + 15(x - y)^3\{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{7}{2}} \rightarrow F'''(x, 0) = 15x^3 - 9x$$

よって、

$$F(x, y) = 1 + xy + \frac{1}{2!}(3x^2 - 1)y^2 + \frac{1}{3!}(15x^3 - 9x)y^3 + \dots \quad (\text{C-25})$$

$$F(x, y) = \{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{C-24})$$

$$F(x, y) = 1 + xy + \frac{1}{2}(3x^2 - 1)y^2 + \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)y^3 + \dots \quad (\text{C-25})$$

(C-25)の各項は、12頁前のLegendreの陪関数 $P_0^0(x)$, $P_1^0(x)$, $P_2^0(x)$, $P_3^0(x)$ である。よって

$$F(x, y) = \{1 - 2xy + y^2\}^{-\frac{1}{2}} = P_0^0(x) + P_1^0(x)y + P_2^0(x)y^2 + P_3^0(x)y^3 + \dots = \sum_{\ell=0}^{\infty} P_{\ell}^0(x)y^{\ell} \quad (\text{C-26})$$

さて、(C-22)を計算して(C-23)を得ていた。

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \left[x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \right] - p \left[x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi) \right] \right\}^{-1} d\varphi = 2\pi \{1 - 2px + p^2\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{C-23})$$

(C-24), (C-25)より(C-23)は

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \left[x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \right] - p \left[x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi) \right] \right\}^{-1} d\varphi = 2\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} P_{\ell}^0(x)p^{\ell} \quad (\text{C-27})$$

さて、(C-22)=(C-21)であった。ここからは(C-21)を変形していく・

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} p^{\ell} \frac{\left\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)\right\}^{\ell}}{\left\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\right\}^{\ell+1}} d\varphi \quad (\text{C-21})$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \left\{ \left[x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \right] - p \left[x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi) \right] \right\}^{-1} d\varphi = 2\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} P_{\ell}^0(x)p^{\ell} \quad (\text{C-27})$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} p^{\ell} \frac{\left\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)\right\}^{\ell}}{\left\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\right\}^{\ell+1}} d\varphi \quad (\text{C-21})$$

(C-21)のいくつかの項を見ていく。

$$= \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi} d\varphi + \int_{-\pi}^{\pi} p \frac{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)}{\left\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\right\}^2} d\varphi + \dots + \int_{-\pi}^{\pi} p^{\ell} \frac{\left\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)\right\}^{\ell}}{\left\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\right\}^{\ell+1}} d\varphi$$

この式と(C-27)が等しい。つまり恒等であるには p の係数が等しい必要がある。

$$\therefore \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\left\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)\right\}^{\ell}}{\left\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\right\}^{\ell+1}} d\varphi = 2\pi P_{\ell}^0(x) \quad (\text{C-28})$$

ここで、 $P_{\ell}^0(x)$ をFourier級数展開する。

$$\text{Fourier級数展開} \quad F(\omega) = \frac{1}{2}c_0 + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \cos m\omega \quad c_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(\omega) \cos m\omega d\omega$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)\}^{\ell}}{\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\}^{\ell+1}} d\varphi = P_{\ell}^0(x) \quad (C-28)$$

Fourier級数展開 $F(\omega) = \frac{1}{2}c_0 + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \cos m\omega \quad c_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(\omega) \cos m\omega d\omega$

ここで、 $P_{\ell}^0(x)$ をFourier級数展開する。

$$P_{\ell}^0(x) = \frac{1}{2}c_0 + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \cos m\omega \quad c_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} P_{\ell}^0(x) \cos m\omega d\omega$$

$$c_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} P_{\ell}^0(x) \cos m\omega d\omega = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos(\omega - \varphi)\}^{\ell}}{\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\}^{\ell+1}} \cos m\omega d\omega \frac{d\varphi}{2\pi} \quad (C-29)$$

ここで $\omega - \varphi = \vartheta$ とすると、 $d\omega = d\vartheta$ なので、

$$c_m = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\varphi}{\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\}^{\ell+1}} \int_{-\pi}^{\pi} \{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \vartheta\}^{\ell} \cos m(\varphi + \vartheta) d\vartheta \quad (C-30)$$

$$c_m = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\varphi}{\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\}^{\ell+1}} \int_{-\pi}^{\pi} \{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \vartheta\}^{\ell} \cos m(\varphi + \vartheta) d\vartheta \quad (C-30)$$

ここで三角関数の性質 $\cos m(\varphi + \vartheta) = \cos m\varphi \cos m\vartheta - \sin m\varphi \sin m\vartheta$ を用いる。
sin は奇関数なので、積分すると0になる。よって、(C-30)は

$$c_m = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos m\varphi d\varphi}{\{x_2 + (x_2^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \varphi\}^{\ell+1}} \int_{-\pi}^{\pi} \{x_1 + (x_1^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \cos \vartheta\}^{\ell} \cos m\vartheta d\vartheta \quad (C-30)$$

ここで ϑ に関する積分はHeineの公式で求めることができる。

Heineの公式 $P_{\ell}^m(x) = \frac{(-1)^{\frac{m}{2}}}{\pi} (\ell+1)(\ell+2) \cdots (\ell+m) \int_0^{\pi} [x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^{\ell} \cos m\phi d\phi \quad (C-16)$

また、 $P_{\ell}^m(x) = P_{-\ell-1}^m(x)$ であることからHeineの公式は

$$P_{-\ell-1}^m(x) = \frac{(-1)^{\frac{3m}{2}}}{\pi} \ell(\ell-1)(\ell-2) \cdots (\ell-m+1) \int_0^{\pi} \frac{\cos m\phi}{[x + \sqrt{x^2 - 1} \cos \phi]^{\ell+1}} d\phi = P_{\ell}^m(x) (C-16)'$$

よって、(C-30)は

$$c_m = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2\pi(-1)^{-\frac{3m}{2}}}{\ell(\ell-1)(\ell-2) \cdots (\ell-m+1)} P_{\ell}^m(x_2) \frac{2\pi(-1)^{-\frac{m}{2}}}{(\ell+1)(\ell+2) \cdots (\ell+m)} P_{\ell}^m(x_1) \quad (C-31)$$

$$c_m = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2\pi(-1)^{-\frac{3m}{2}}}{\ell(\ell-1)(\ell-2) \cdots (\ell-m+1)} P_{\ell}^m(x_2) \frac{2\pi(-1)^{-\frac{m}{2}}}{(\ell+1)(\ell+2) \cdots (\ell+m)} P_{\ell}^m(x_1) \quad (C-31)$$

$$= 2 \frac{1}{(\ell-m+1) \cdots (\ell-2)(\ell-1)\ell(\ell+1)(\ell+2) \cdots (\ell+m)} P_{\ell}^m(x_1) P_{\ell}^m(x_2) \quad (C-31)'$$

ここで

$$(\ell+m)! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (\ell-m)(\ell-m+1) \cdots (\ell+m)$$

よって、(C-31)' は

$$c_m = 2 \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(x_1) P_{\ell}^m(x_2) \quad (C-32)$$

さて、

$$c_0 = 2 \frac{(\ell)!}{(\ell)!} P_{\ell}^0(x_1) P_{\ell}^0(x_2) = 2 P_{\ell}^0(x_1) P_{\ell}^0(x_2) \quad (C-33)$$

Fourier級数の式に(C-32)と(C-33)を代入すると

Fourier級数 $P_{\ell}^0(x) = \frac{1}{2}c_0 + \sum_{m=1}^{\infty} c_m \cos m\omega$

よって、Legendre多項式の加法定理が導けた

$$P_{\ell}(x) = P_{\ell}^0(x_1)P_{\ell}^0(x_2) + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} P_{\ell}^m(x_1)P_{\ell}^m(x_2) \cos(m\omega t) \quad (C-3)$$

D. 密度演算子

Appendix(A-8)より

$$e^{-\beta(A+B)} = e^{-\beta A} - \int_0^{\beta} du e^{-(\beta-u)A} B e^{-u(A+B)} \quad (A-8)$$

ここで、 $A \gg B$ のとき、(A-8)は以下の様に近似できる。

$$e^{-\beta(A+B)} = e^{-\beta A} - \int_0^{\beta} du e^{-(\beta-u)A} B e^{-uA} = e^{-\beta A} \left[1 - \int_0^{\beta} du e^{uA} B e^{-uA} \right] \quad (D-1)$$

ここで、(7-35)において $\mathcal{H}_0 \gg \mathbf{M}B_{1x}$ である。

$$\rho(t_0) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}_0 + \beta\mathbf{M}B_{1x})}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0 + \beta\mathbf{M}B_{1x})\}} \quad \left(\frac{1}{kT} = \beta \right) \quad (7-35)$$

(D-1)を用いると(7-35)は

$$\begin{aligned} \rho(t_0) &= \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \left[1 + \int_0^{\beta} du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}B_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right]}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \left[1 + \int_0^{\beta} du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}B_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right]\}} \\ &= \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \left[1 + \int_0^{\beta} du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}B_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right]}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\} + \text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \int_0^{\beta} du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}B_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0)\}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho(t_0) &= \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \left[1 + \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right]}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\} + \text{Tr}\left\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0)\right\}} \\ &= \frac{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \left[1 + \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right]}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\} \left[1 + \frac{\text{Tr}\left\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0)\right\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\}} \right]} \quad (\text{D-2})\end{aligned}$$

(7-9)を用いると(D-2)は

$$\rho_{\text{eq}} = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}} \quad (7-9)$$

$$\rho(t_0) = \frac{\rho_{\text{eq}} \left[1 + \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right]}{1 + \text{Tr}\left\{\rho_{\text{eq}} \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0)\right\}} \quad (\text{D-3})$$

ここで ρ_{eq} はuに依存しないので積分の中に入れることができる。また(7-9)の形より、 $\mathcal{H}_0$ と可換である。

$\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} = \mathbf{M}_{\text{eq}}$ であり、磁場は演算子ではないので、分母の積分は

$$\rho_{\text{eq}} \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) = \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x} \int_0^\beta du = \beta \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x}$$

よって、(D-4)は

$$\rho(t_0) = \frac{\rho_{\text{eq}} \left[1 + \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right]}{1 + \beta \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x}} \quad (\text{D-4})$$

ここで、 $1 \gg \beta \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x}$ より、 $(1 + \beta \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x})^{-1} = 1 - \beta \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x}$ なので、

$$\rho(t_0) = \rho_{\text{eq}} \left[1 + \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{B}_{1x} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right] (1 - \beta \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x}) \quad (\text{D-5})$$

(D-5)を展開する。なお、 $\mathbf{B}_{1x}$ の2乗は小さいので無視すると

$$\rho(t_0) = \rho_{\text{eq}} \left[1 - \beta \mathbf{M}_{\text{eq}} \mathbf{B}_{1x} + \mathbf{B}_{1x} \int_0^\beta du \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \exp(-u\mathcal{H}_0) \right] \quad (\text{D-6})$$

$\cdot \langle \mathbf{M}_x \mathbf{M}_x(\tau) \rangle = \langle \mathbf{M}_x(\tau) \mathbf{M}_x \rangle$ (7-48) の証明

$$\Phi(\tau) = -\beta \mathbf{M}_{\text{eq}}^2 + \int_0^\beta du \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} \exp(-u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(u\mathcal{H}_0)\} \quad (7-43)$$

(7-43)の積分に注目する

$$\int_0^\beta du \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} \exp(-u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(u\mathcal{H}_0)\} \quad (\text{D-7})$$

ここで、 $u = \beta - u$ とおく。すると(D-7)は

$$\begin{aligned}& - \int_\beta^0 du \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} \exp(-[\beta - u]\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp([\beta - u]\mathcal{H}_0)\} \\ &= \int_0^\beta du \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} \exp(-[\beta - u]\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp([\beta - u]\mathcal{H}_0)\} \quad (\text{D-8})\end{aligned}$$

(7-44)を求めたのと同様に

$$\mathbf{M}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \mathbf{M}(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \quad \rightarrow \quad -\frac{i}{\hbar} t = \beta - u \quad \rightarrow \quad t = i\hbar[\beta - u]$$

よって、

$$= \int_0^\beta du \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u])\} \quad (\text{D-9})$$

$$\int_0^\beta du \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} \exp(-[\beta - u]\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp([\beta - u]\mathcal{H}_0)\} \quad (\text{D-8})$$

$$= \int_0^\beta du \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u])\} \quad (\text{D-9})$$

$$= \int_0^\beta du \langle \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u]) \rangle \quad (\text{D-10})$$

ここで、

$$\overline{\langle \mathbf{A}(t) \rangle} = \text{Tr}\{\rho(t) \mathbf{A}(t)\} \quad (7-3) \quad \rho(t) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}} \quad (7-6)$$

より、

$$\overline{\langle \mathbf{A}(t) \rangle} = \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}) \mathbf{A}(t)\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}} \quad (\text{D-11})$$

(D-8)の指数部分は

$$\exp(-[\beta - u]\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp([\beta - u]\mathcal{H}_0) = \exp(-\beta\mathcal{H}_0) \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(-u\mathcal{H}_0) \exp(\beta\mathcal{H}_0)$$

よって、(D-10)の期待値の部分は

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u]) \rangle &= \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u])\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\}} \\ &= \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \exp(-\beta\mathcal{H}_0) \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(-u\mathcal{H}_0) \exp(\beta\mathcal{H}_0)\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\}} \quad (\text{D-12})\end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u]) \rangle = \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \mathbf{M} \exp(-\beta\mathcal{H}_0) \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(-u\mathcal{H}_0) \exp(\beta\mathcal{H}_0)\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\}}$$

トレースの性質を使うと

$$\langle \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u]) \rangle = \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(-u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\}} \quad (\text{D} - 13)$$

よって、(D-13)の $\exp(u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(-u\mathcal{H}_0)$ は、(7-44)である。

$$\exp(-u\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau) \exp(u\mathcal{H}_0) = \mathbf{M}(\tau + i\hbar u) \quad (7 - 44)$$

よって、(D-13)は

$$\langle \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u]) \rangle = \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0) \mathbf{M}(\tau + i\hbar u) \mathbf{M}\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}_0)\}} \quad (\text{D} - 14)$$

(D-14)の右辺は(D-11)より、

$$\overline{\langle \mathbf{A}(t) \rangle} = \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}) \mathbf{A}(t)\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}} \quad (\text{D} - 11)$$

$$\langle \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau + i\hbar[\beta - u]) \rangle = \langle \mathbf{M}(\tau + i\hbar u) \mathbf{M} \rangle \quad (\text{D} - 15)$$

級数展開し、1項目まで残すと

$$\langle \mathbf{M} \mathbf{M}(\tau) \rangle = \langle \mathbf{M}(\tau) \mathbf{M} \rangle \quad (\text{D} - 16)$$

【E-1 Lagrangianの説明】

用語解説

- ・**正準変数(Canonical Variable)**: 保存系における一般化座標 q_i と一般化運動量 p_i の総称
 * Canonical: 最も単純で自然な形(数学用語)・もともとは教会用語で「教会法に則った」という意味
 * q_i は、直交座標系なら x_i, y_i, z_i 、極座標系なら r_i, θ_i, ϕ_i

- ・**正準共役(Canonical Conjugate)な運動量**: 一般化運動量 p_i のこと。
 Lagrangianを介して下記のように書けるので、共役な運動量という表現が使われる

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad \left(\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \right)$$

* 共役: 互いに結びついた2つのもの

- ・**正準交換関係(Canonical Commutation Relation)**: 以下の交換関係。
 量子力学では自己共役演算子の間に要請される交換関係

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = -i\hbar\delta_{ij} \quad [\hat{q}_i, \hat{q}_j] = 0 \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$$

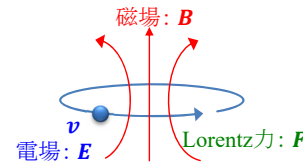
- ・**Lagrange関数(Lagrangian)**: $L = T - V$
 座標系に依存しない形式の運動方程式を与える

E. 正準運動方程式とHamiltonian

化学シフトのハミルトニアン(4-17)を導出する

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i^N (\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}_i) \cdot (\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}_i) + V \quad (4 - 17)$$

(4-17)は以下の流れで導ける。詳細な説明は各節に記す。



磁場中の電子にはLorentz力が働く

$$\mathbf{F} = m\dot{\mathbf{x}} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{E} - 22) \quad e: \text{電気素量}$$

$$\text{Lagrangian} \quad L(q, \dot{q}) = T(\dot{q}) - V(q)$$

$$\text{Hamiltonian} \quad H \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - L \quad (\text{E} - 13)$$

【Lagrangianの説明 E-1節】 【Hamiltonianの説明 E-2節】

$$\left\{ \begin{array}{l} L = \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} m \dot{q}_k^2 - \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} \quad (\text{E} - 38) \\ \frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial \dot{q}_i} = p_i \quad (\text{E} - 14) \end{array} \right. \Rightarrow p_i = m\dot{q}_i + eA_i \quad (\text{E} - 39)$$

結果的には磁場による運動量加わる。定義式から $\Rightarrow H = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 (p_k - eA_k)^2 + e\phi \quad (\text{E} - 41)$
 A_k : ベクトルポテンシャル ϕ : スカラーポテンシャル

・Euler-Lagrange方程式

「物理現象は座標系によらない」 $\rightarrow$ 座標変換しても同じ形の式で表せると良い

$$\text{Newtonの運動方程式: } m \frac{d^2 x}{dt^2} = F \quad (\text{E} - 1)$$

右図のように直交座標系でポテンシャル $V(x)$ の中に質点を置くと

$$(\text{E} - 1) \rightarrow m \frac{d^2 x}{dt^2} = m\ddot{x} \quad F = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \mathbf{i} = -\nabla V(x) \quad \rightarrow \quad \boxed{m\ddot{x} = -\nabla V(x)} \quad (\text{E} - 2)$$

ここで、全エネルギー E は、運動エネルギー T とポテンシャル V の和である $\rightarrow E = T + V \quad (\text{E} - 3)$

$$\text{粒子の運動} \quad \rightarrow \quad \boxed{E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V = T(\dot{x}) + V(x)} \quad (\text{E} - 4)$$

エネルギーが保存される場合、 $\frac{dE}{dt} = 0$

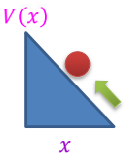
$$(\text{E} - 4) \rightarrow \frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} T(\dot{x}) + \frac{d}{dt} V(x) = \frac{d\dot{x}}{dt} \frac{d}{d\dot{x}} T(\dot{x}) + \frac{dx}{dt} \frac{d}{dx} V(x)$$

$$\text{微分を実行} \quad \rightarrow \quad = \dot{x} m \dot{x} + \dot{x} \nabla V(x) = \dot{x} (m\dot{x} + \nabla V(x)) \quad (\text{E} - 5)$$

ここで (E-2) を満たす場合、(E-5) = 0 $\rightarrow \frac{dE}{dt} = 0$ を満たす

さて、ある関数 $\boxed{L = T(\dot{x}) - V(x)} \quad (\text{E} - 6)$ を考えてみよう

Point!



$$L = T(\dot{x}) - V(x) \quad (\text{E-6}) \quad \text{Lagrangian} \quad T(\dot{x}) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 \quad (\text{E-4})$$

前ページのアンダーラインの部分より

$$\frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial x} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} = -\nabla V(x) \quad (\text{E-7})$$

$$\frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial T(\dot{x})}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad (\text{E-8})$$

Newtonの運動方程式

$$m\ddot{x} = -\nabla V(x) \quad (\text{E-2})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial x} = m\ddot{x} - m\ddot{x} = 0 \quad (\text{E-9})$$

Newtonの運動方程式と同じ

一般座標 q_i を用いると(E-9)は

$$\text{Euler-Lagrangeの方程式} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (\text{E-10})$$

ただし、 $i = 3N$ (N は粒子の数)

座標系に依存しない運動方程式

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (\text{E-10})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial T}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$$

$$L = T(\dot{x}) - V(x) \quad (\text{E-6})$$

$$m\ddot{q} = \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (\text{E-11})$$

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 \quad (\text{E-4})$$

$$\frac{\partial T(\dot{q})}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}$$

$$\frac{\partial T(\dot{q})}{\partial q_i} = 0$$

(E-10)が座標に依存しないことを示そう

$$\text{直交座標系のNewtonの運動方程式} \quad m\ddot{q}_i = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial q_i} \quad (q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z) \quad (\text{E-2})$$

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

$$\dot{x} = \dot{r} \sin \theta \cos \phi + r \dot{\theta} \cos \theta \cos \phi - r \dot{\phi} \sin \theta \sin \phi$$

$$\dot{y} = \dot{r} \sin \theta \sin \phi + r \dot{\theta} \cos \theta \sin \phi + r \dot{\phi} \sin \theta \cos \phi \quad \& \quad \text{二次導関数}$$

$$\dot{z} = \dot{r} \cos \theta - r \dot{\theta} \sin \theta$$

極座標系のNewtonの運動方程式

$$m\ddot{r} - mr(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) = -\frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial r} \quad (\text{E-12a})$$

$$\frac{d}{dt}(mr^2\dot{\theta}) - mr^2\dot{\phi}^2 \sin \theta \cos \theta = -\frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} \quad (\text{E-12b})$$

$$\frac{d}{dt}(mr^2\dot{\phi} \sin^2 \theta) = -\frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} \quad (\text{E-12c})$$

$$\text{Lagrangian} \quad L = \frac{1}{2}m\dot{q}_i^2 - V(q_i) = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) - V(r, \theta, \phi) \quad (\text{E-12d})$$

$$\text{Euler-Lagrangeの方程式} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (\text{E-10})$$

(E-12d)を(E-10)に代入すると、(E-2)と(E-12a)~(E-12c)が得られる

$$\text{例} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} - \frac{\partial L}{\partial \theta} = \frac{d}{dt} mr^2\dot{\theta} - mr^2\dot{\phi}^2 \sin \theta \cos \theta + \frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} \quad (\text{E-12b})$$

Point!

(E-10)が座標系に依存しないNewtonの運動方程式であることが確かめられる
また、座標変換は(E-10)を用いれば簡単に行える

ここまでをまとめると

座標系で形が変わる
Newtonの運動方程式

$$\text{直交座標系} \quad m\ddot{q}_i = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial q_i} \quad (q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z)$$

$$\text{極座標系} \quad \begin{cases} m\ddot{r} - mr(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) = -\frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial r} \\ \frac{d}{dt}(mr^2\dot{\theta}) - mr^2\dot{\phi}^2 \sin \theta \cos \theta = -\frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial \theta} \\ \frac{d}{dt}(mr^2\dot{\phi} \sin^2 \theta) = -\frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} \end{cases}$$

座標系で形が変わらない
Newtonの運動方程式

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (\text{E-10})$$

Euler-Lagrange
の方程式

表記方法: $L(q_1, q_2, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N) = L(q_i; \dot{q}_i)$

[E-2 Hamiltonianの説明]

Euler-Lagrangeの方程式は、座標変換等に非常に有効であることを見てきた。
しかし、Euler-Lagrangeの方程式は、 $q_i = q_i(Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_N)$ のような、変換には有効であるが、 $q_i = q_i(Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_N; \dot{Q}_1, \dot{Q}_2, \dots, \dot{Q}_i, \dots, \dot{Q}_N) \equiv q_i(Q; \dot{Q})$ のような関係になると厳しい

なぜなら、(E-10)に座標 q_i と速度 $\dot{q}_i$ を含む $\rightarrow \dot{Q}_i$ を扱うと時間の2階微分 $\ddot{Q}_i$ を扱うことになり複雑

そこで、以下のHamilton関数を導入する

$$\text{Hamiltonian} \quad H \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - L \quad (\text{E-13})$$

$$\text{Hamiltonian} \quad H \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - L \quad (\text{E-13})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial x} = 0 \quad (\text{E-9})$$

$$\text{また、} \quad \frac{\partial L(x, \dot{x})}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad (\text{E-8})$$

$$\frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial \dot{q}_i} = p_i \quad (\text{E-14})$$

(E-13)は、 $q_i, p_i, \dot{q}_i$ の関数に見えるが、(E-14)を用いると q_i, p_i の関数になる。つまり $H(q, p)$

・Hamiltonianの微小変化

$$q_i, p_i \text{ が変化した際のHamiltonianの変化を考えよう } q_i \rightarrow q_i + \Delta q_i \quad p_i \rightarrow p_i + \Delta p_i \quad (\text{E-15})$$

この場合、変化量は(傾き) × (変化量)なので、

$$\Delta q_i = \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial q_i}{\partial q_j} \right)_p \Delta q_j + \left(\frac{\partial q_i}{\partial p_j} \right)_q \Delta p_j \right\} \quad (\text{E-16})$$

同様に、

$$\Delta H(q; p) = H(q + \Delta q; p + \Delta p) - H(q; p) = \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \right)_p \Delta q_j + \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \right)_q \Delta p_j \right\} \quad (\text{E-17})$$

$$\Delta L(q; \dot{q}) = L(q + \Delta q; \dot{q} + \Delta \dot{q}) - L(q; \dot{q}) = \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \right)_p \Delta q_j + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right)_q \Delta \dot{q}_j \right\} \quad (\text{E-18})$$

さて、 $\Delta q_i, \Delta p_i$ だけ変化した後のHamiltonianは、(E-13)の定義式を用い、以下の様にも書ける

$$H(q + \Delta q; p + \Delta p) = \sum_i (p_i + \Delta p_i)(\dot{q}_i + \Delta \dot{q}_i) - L(q + \Delta q; \dot{q} + \Delta \dot{q}) \quad (\text{E-19})$$

$$H(q + \Delta q; p + \Delta p) = \sum_i (p_i + \Delta p_i)(\dot{q}_i + \Delta \dot{q}_i) - L(q + \Delta q; \dot{q} + \Delta \dot{q}) \quad (\text{E-19})$$

右辺を展開し、0になる項を加えると

$$H(q + \Delta q; p + \Delta p) = \sum_i p_i \dot{q}_i + \sum_i \Delta p_i \dot{q}_i + \sum_i p_i \Delta \dot{q}_i - L(q + \Delta q; \dot{q} + \Delta \dot{q}) + L(q; \dot{q}) - L(q; \dot{q})$$

$$= H(q; p) + \sum_i \Delta p_i \dot{q}_i + \sum_i p_i \Delta \dot{q}_i - \Delta L(q; \dot{q}) \quad (\text{E-20})$$

$$\Delta L(q; \dot{q}) = \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right)_{\dot{q}} \Delta q_i + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right)_q \Delta \dot{q}_i \right\} \quad (\text{E-18})$$

$$\frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial \dot{q}_i} = p_i \quad (\text{E-14})$$

$$\Delta H(q; p) = \sum_i \Delta p_i \dot{q}_i + \sum_i p_i \Delta \dot{q}_i - \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right)_{\dot{q}} \Delta q_i + p_i \Delta \dot{q}_i \right\} = \sum_i \Delta p_i \dot{q}_i - \sum_i \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right)_{\dot{q}} \Delta q_i \quad (\text{E-20})$$

$$(\text{E-17}) \text{ と } (\text{E-120}) \text{ を比較すると } \left[\Delta H(q; p) = \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \right)_p \Delta q_j + \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \right)_q \Delta p_j \right\} \right] \quad (\text{E-17})$$

$$\frac{\partial H(q; p)}{\partial q_j} = - \frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial q_i} \quad \frac{\partial H(q; p)}{\partial p_j} = \dot{q}_i \quad (\text{E-21})$$

・正準運動方程式

Euler-Lagrangeの方程式が
成り立つ場合(保存系の場合)

$$\frac{\partial H(q; p)}{\partial q_j} = - \frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial q_i} \quad \frac{\partial H(q; p)}{\partial p_j} = \dot{q}_i \quad (\text{E-21})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial q} = 0 \quad (\text{E-9})$$

$$\frac{\partial L(q; \dot{q})}{\partial \dot{q}_i} = p_i \quad (\text{E-14})$$

正準運動方程式

$$\frac{\partial H(q; p)}{\partial q_j} = -\dot{p}_i \quad \frac{\partial H(q; p)}{\partial p_j} = \dot{q}_i \quad (\text{E-21})$$

保存系における一般化座標 q_i と一般化運動量 p_i : 正準共役&正準変数

量子力学のHamiltonian $H = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (\text{E-22})$ を導いてみよう

$p = m\dot{q}$ と書ける場合、運動エネルギーは $T(\dot{q}) = \frac{1}{2} m \dot{q}^2 = \frac{p^2}{2m}$ なので、1粒子・1次元の場合

Lagrangian $L(q, \dot{q}) = T(\dot{q}) - V(q) \rightarrow L(q, \dot{q}) = \frac{p^2}{2m} - V(q)$

Hamiltonian $H \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - L = p\dot{q} - L = \frac{p^2}{2m} - \left(\frac{p^2}{2m} - V(q) \right) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \rightarrow H = T + V$

$p = m\dot{q}$ と書ける場合、Hamiltonianは全エネルギーに等しい

【E-3 磁場中の電子のHamiltonian】

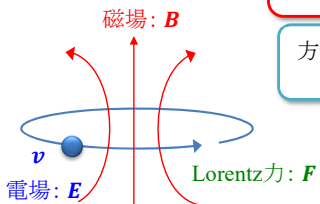
さて、化学シフトのHamiltonian (4-17)を導こう

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i^N (\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}_i) \cdot (\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}_i) + V \quad (4-17)$$

方針: Lagrangianを求め、Hamiltonianの定義式から導く
つまり、運動エネルギー $T(\dot{q})$ とポテンシャル $V(q)$ を求める

まず、磁場中の電子にはLorentz力が働く

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{x}} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (\text{E-22}) \quad e: \text{電気素量}$$



・磁場はベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ と任意のスカラーポテンシャル f で書き表すことができる

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \mathbf{B} = \nabla \times (\mathbf{A} + \nabla f) \quad (\text{E-23})$$

$$\nabla \times (\nabla f) = 0$$

つまり、 $\mathbf{A}$ を以下の様に変換してもゲージ不変である

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \quad \mathbf{B}' = \nabla \times \mathbf{A}' \quad (\text{E-24})$$

・電場はスカラーポテンシャル ϕ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ より、以下の様書き表すことができる

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (\text{E-25}) \quad (\text{磁場が時間変化すると電場が生成・電場と磁場は直交})$$

ベクトルポテンシャルの変換(E-24)に対応したスカラーポテンシャルの変換を以下の様に置く

$$\phi \rightarrow \phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (\text{E-26}) \quad f \text{ の次元は } (\text{E-22}) \text{ から正しいことが分かる}$$

→ (E-26)の微分と符号の妥当性を調べよう

$$\text{磁場: } \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \quad \mathbf{B}' = \nabla \times \mathbf{A}' \quad (\text{E-24})$$

$$\text{電場: } \mathbf{E} = -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad (\text{E-25}) \quad \mathbf{E}' = -\nabla \phi' - \frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} = -\nabla \left(\phi + \frac{\partial f}{\partial t} \right) - \frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} \quad (\text{E-27})$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial f}{\partial t} \quad (\text{E-26})$$

(E-24)と(E-26)がゲージ変換不変であることを示す = これらがMaxwell方程式を満たすことを示す

Maxwell方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad \left(\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \right) \quad \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j}$$

$\mathbf{B}$: 磁束密度 $\mathbf{E}$: 電場の強さ $\mathbf{D}$: 電束密度 $\mathbf{H}$: 磁場の強さ ρ : 電荷密度 $\mathbf{j}$: 電流密度

$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$: 磁気単極子がない → 磁場の湧きだしがない。磁力線は1周する

$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$: 電子や陽子がある → 電場の湧きだしがある。電場の起源は電荷

$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j}$: 電流と変位電流により磁場が発生する($\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = 0$ の場合、アンペールの法則)

$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$: 磁場が時間変化すると電場が生じる。ファラデーの電磁誘導の法則

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E}' + \frac{\partial \mathbf{B}'}{\partial t} &= \nabla \times \left\{ -\nabla \left(\phi + \frac{\partial f}{\partial t} \right) - \frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} \right\} + \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{A}' \\ &= -\nabla \times \nabla \left(\phi + \frac{\partial f}{\partial t} \right) - \nabla \times \frac{\partial \mathbf{A}'}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \mathbf{A}' = -\nabla \times \nabla \left(\phi + \frac{\partial f}{\partial t} \right) = 0 \end{aligned}$$

時間と座標の微分の順番は関係ない スカラーポテンシャルの性質

よって、(E-24)と(E-26)がゲージ変換不変

$$\nabla \times (\nabla f) = 0$$

ここまでをまとめると Lorentz力: $\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{x}} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ (E-22)

磁場: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ (E-24) 電場: $\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ (E-27)

(E-24)と(E-27)を代入すると(E-22)は、 $m\ddot{\mathbf{x}} = -e\nabla\phi - e\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + e\mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A})$ (E-28)

ここで、ベクトル積の公式 $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$ を使うと

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -e\nabla\phi - e\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + e\{\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) - (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A}\} \quad (\text{E-29})$$

さて、ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ は $\mathbf{A}(x, y, z, t)$ なので、以下の関係が成り立つ

$$d\mathbf{A} = \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}\right)_{x,y,z} dt + \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x}\right)_{y,z,t} dx + \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial y}\right)_{x,z,t} dy + \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial z}\right)_{x,y,t} dz$$

つまり、 $\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + v_x \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} \mathbf{i} + v_y \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial y} \mathbf{j} + v_z \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial z} \mathbf{k}$ (E-30)

$$= \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{A}$$

よって、(E-29)は、 $m\ddot{\mathbf{x}} = -e\nabla\phi - e\frac{d\mathbf{A}}{dt} + e\nabla(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) = -\nabla\{e\phi - e(\mathbf{v} \cdot \mathbf{A})\} - e\frac{d\mathbf{A}}{dt}$ (E-31)

一般座標 q_i を用い成分で表示すると $m\ddot{q}_i = -\frac{\partial}{\partial q_i} \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} - e \frac{dA_i}{dt}$ (E-32)

* (E-30) を見ると $\mathbf{v}$ は x, y, z 成分あるので、(E-32)に和がはいる

磁場中の電子の運動方程式 $m\ddot{q}_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i}$ $V = e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k$

Lagrangian $L(q, \dot{q}) = T(\dot{q}) - V(q)$ (E-6)

$$L = \frac{1}{2} m \dot{q}_i^2 - V(q_i, \dot{q}_i) = \sum_{k=1}^3 \frac{1}{2} m \dot{q}_k^2 - \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} \quad (\text{E-38})$$

$$\frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial \dot{q}_i} = p_i \quad (\text{E-14}) \quad \downarrow \quad p_i = m\dot{q}_i + eA_i \quad (\text{E-39})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k = A_i \right) \quad \downarrow \quad \dot{q}_i = \frac{1}{m} (p_i - eA_i) \quad (\text{E-40})$$

Hamiltonian $H \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - L$ (E-13)

$$H = \sum_{k=1}^3 p_k \dot{q}_k - \frac{1}{2} m \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k^2 + \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} = \sum_{k=1}^3 (p_k - eA_k) \dot{q}_k - \frac{1}{2} m \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k^2 + e\phi$$

$$H = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^3 (p_k - eA_k)(p_k - eA_k) - \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 (p_k - eA_k)^2 + e\phi = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 (p_k - eA_k)^2 + e\phi \quad (\text{E-41})$$

結果的には磁場による運動量 eA_k の項が加わる

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i (\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}_i) \cdot (\mathbf{p}_i - e\mathbf{A}_i) + V \quad (4-17)$$

$$m\ddot{q}_i = -\frac{\partial}{\partial q_i} \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} - e \frac{dA_i}{dt} \quad (\text{E-32})$$

$$m\ddot{q}_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (\text{E-11})$$

(E-11)の形にすることでポテンシャルが求まるので、(E-32)の第2項を以下の様書き換える

$$\frac{d}{dt} A_i = \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \quad (\text{E-33})$$

よって、(E-32)は、 $m\ddot{q}_i = -\frac{\partial}{\partial q_i} \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} - e \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k$ (E-34)

また、スカラーポテンシャル ϕ は q のみの関数なので、 $\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \phi = 0$ が成り立つ。よって、(E-34)は

$$m\ddot{q}_i = -\frac{\partial}{\partial q_i} \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} + \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \left\{ e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \right\} \quad (\text{E-35})$$

つまり、ポテンシャル V は(E-11)より

$$V = e\phi - e \sum_{k=1}^3 \dot{q}_k A_k \quad (\text{E-36})$$

となる。よって、(E-35)は

磁場中の電子の運動方程式

$$m\ddot{q}_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} \quad (\text{E-37})$$

F. Heisenbergの運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t) = [\mathbf{A}(t), \mathcal{H}] \quad \text{を導く}$$

3章で示したようにユニタリー変換で座標系を変えることができる。
そこで、時間依存する演算子 $\mathbf{A}(t)$ を時間に依存しない座標系にユニタリー変換する。
例: 回転座標系に移ることで $\mathbf{I}_{\pm}(t) \rightarrow \mathbf{I}_{\pm}$ となる

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{U}^{\dagger}(t) \mathbf{A} \mathbf{U}(t)$$

$$\mathbf{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \quad \mathbf{U}^{\dagger}(t, 0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \mathbf{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \right\}$$

$$\mathbf{A}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right) \mathbf{A} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H} t\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t) = \frac{i}{\hbar} \mathcal{H} \mathbf{A}(t) - \frac{i}{\hbar} \mathbf{A}(t) \mathcal{H}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{A}(t), \mathcal{H}]$$

対比

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [\mathcal{H}, \rho(t)]$$

・2スピン系 (核スピン I と S) ③

$$\mathbf{F}_i \mathbf{F}_j = \begin{pmatrix} \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle \\ \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle \\ \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle \\ \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_y &= \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_+ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_- &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{E} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_i^2 &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (i = x, y, z) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{14} \mathbf{I}_x \mathbf{S}_x &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \textcircled{15} \mathbf{I}_+ \mathbf{S}_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \textcircled{16} \mathbf{I}_- \mathbf{S}_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \textcircled{17} \mathbf{I}_+ \mathbf{S}_+ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \textcircled{18} \mathbf{I}_- \mathbf{S}_+ &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \textcircled{19} \mathbf{I}_- \mathbf{S}_- &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\mathbf{I}_x \mathbf{S}_x\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_+ \mathbf{S}_x\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_- \mathbf{S}_x\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_+ \mathbf{S}_+\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_- \mathbf{S}_+\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_- \mathbf{S}_-\} &= 0 \end{aligned}$$

以上より、2スピン系では $\text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2\}_{i=x,y,z} \neq 0$ $\text{Tr}\{\mathbf{I}_i \mathbf{S}_j\}_{i=x,y,z,+, - \neq j} = 0$

もう少し見ておこう！

・2スピン系で
2乗の項がある場合

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_x &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_y &= \frac{i}{8} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_z &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+ &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_- &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_j^2 &= \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_x\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_y\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_z\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_-\} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+)(\mathbf{E} \mathbf{S}_+) &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ (\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+)(\mathbf{E} \mathbf{S}_-) &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ (\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+)(\mathbf{E} \mathbf{S}_x) &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ (\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+)(\mathbf{E} \mathbf{S}_z) &= \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+^2\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_-\} &= \frac{1}{2} \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_x\} &= \frac{1}{4} \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_z\} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_j^2\} &= \frac{1}{4} \end{aligned}$$

以上2スピン系をまとめると

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2\}_{i=x,y,z} &\neq 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_j^2\}_{i,j=x,y,z} &\neq 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_+ \mathbf{S}_-\}_{i=x,y,z} &\neq 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i \mathbf{S}_j\}_{i=x,y,z,+, - \neq j} &= 0 \\ \text{Tr}\{\mathbf{I}_i^2 \mathbf{S}_j\}_{i=x,y,z,+, - \neq j} &= 0 \end{aligned}$$

奇数乗の項を含むとトレースが0になる

・スピン行列の物理的な意味

1スピン系

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \langle \alpha | \mathbf{A} | \alpha \rangle & \langle \beta | \mathbf{A} | \alpha \rangle \\ \langle \alpha | \mathbf{A} | \beta \rangle & \langle \beta | \mathbf{A} | \beta \rangle \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_- = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_i^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

行列の成分が0でない部分(演算子が作用するスピン状態とその結果)

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_+ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{I}_+ |\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle \quad |\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle \text{ へ状態変化} \\ \mathbf{I}_- &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \mathbf{I}_- |\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle \quad |\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle \text{ へ状態変化} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad |\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle \text{ と } |\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle \text{ へ状態変化} \\ \mathbf{I}_y &= \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad |\alpha\rangle \rightarrow i|\beta\rangle \text{ と } |\beta\rangle \rightarrow -i|\alpha\rangle \text{ へ状態変化} \\ \mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad |\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\rangle \text{ と } |\beta\rangle \rightarrow -|\beta\rangle \text{ 状態変化なし} \end{aligned}$$

One Spin System
イメージがわからない
↓
Two Spin System

2スピン系

$$\mathbf{F}_i \mathbf{F}_j = \begin{pmatrix} \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\alpha \rangle \\ \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \alpha\beta \rangle \\ \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\alpha \rangle \\ \langle \alpha\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle & \langle \alpha\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle & \langle \beta\alpha | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle & \langle \beta\beta | \mathbf{F}_i \mathbf{F}_j | \beta\beta \rangle \end{pmatrix}$$

$$\textcircled{6} \mathbf{I}_x \mathbf{S}_z = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} |\alpha\alpha\rangle &\rightarrow |\beta\alpha\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Iスピン: } |\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle \text{ へ状態変化} \\ \text{Sスピン: 状態変化なし} \end{array} \right. \\ |\alpha\beta\rangle &\rightarrow -|\beta\beta\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Iスピン: } |\alpha\rangle \rightarrow -|\beta\rangle \text{ へ状態変化} \\ \text{Sスピン: 状態変化なし} \end{array} \right. \\ |\beta\alpha\rangle &\rightarrow |\alpha\alpha\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Iスピン: } |\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle \text{ へ状態変化} \\ \text{Sスピン: 状態変化なし} \end{array} \right. \\ |\beta\beta\rangle &\rightarrow -|\alpha\beta\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Iスピン: } |\beta\rangle \rightarrow -|\alpha\rangle \text{ へ状態変化} \\ \text{Sスピン: 状態変化なし} \end{array} \right. \end{aligned}$$

NMRで観測できるのは1量子コヒーレンスのみ → 16個の中で1量子コヒーレンスは

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_x \mathbf{E}: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle \\ \mathbf{ES}_x: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle \\ \mathbf{I}_y \mathbf{E}: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow -i|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\beta\rangle \\ \mathbf{ES}_y: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow -i|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow i|\beta\alpha\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow -|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow -|\alpha\beta\rangle \\ 2\mathbf{I}_z \mathbf{S}_x: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow -|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow -|\beta\alpha\rangle \\ 2\mathbf{I}_y \mathbf{S}_z: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow i|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow -i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\beta\rangle \\ 2\mathbf{I}_z \mathbf{S}_y: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow i|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow -i|\beta\alpha\rangle \end{aligned}$$

さて、負の符号について考える。 $e^{i\pi} = \cos \pi + i \sin \pi = -1$ なので、負の符号は位相の反転を表す。
一方、虚数に関しては $\pm i = e^{\pm i\frac{\pi}{2}}$ である。これは x 軸と y 軸が直交しているの、出てくる位相差である。
つまり、 $\mathbf{I}_x$ や $\mathbf{S}_x$ を含む項にまずは着目していく。位相差を考慮すると

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_x \mathbf{E}: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle \\ \mathbf{ES}_x: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle \\ 2\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\alpha\beta\rangle \\ 2\mathbf{I}_z \mathbf{S}_x: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\alpha\rangle \end{aligned}$$

$\mathbf{I}_x \mathbf{E}$ と $\mathbf{ES}_x$ はスピンIが $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ 、 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ と変化する際、スピンSの状態に関わらず位相が変化しないことを示している (in-phase coherence)。

最後に念のため y 軸成分も見ておこう

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_y \mathbf{E}: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow -i|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\beta\rangle \\ \mathbf{ES}_y: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow -i|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow i|\beta\alpha\rangle \\ 2\mathbf{I}_y \mathbf{S}_z: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow i|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow -i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\beta\rangle \\ 2\mathbf{I}_z \mathbf{S}_y: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow -i|\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow i|\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow i|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow -i|\beta\alpha\rangle \end{aligned}$$

y 軸を考えると、 i を各式にかけ、 $e^{i\pi} = \cos \pi + i \sin \pi = -1$ の関係式を用いると

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_y \mathbf{E}: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\alpha\beta\rangle \\ \mathbf{ES}_y: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\alpha\rangle \\ 2\mathbf{I}_y \mathbf{S}_z: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\alpha\beta\rangle \\ 2\mathbf{I}_z \mathbf{S}_y: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle \end{aligned}$$

$\mathbf{I}_y \mathbf{E}$: スピンIが $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ 、 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ へ変化する際、スピンSの状態に依存しない → in-phase
 $\mathbf{ES}_y$: スピンSが $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ 、 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ へ変化する際、スピンIの状態に依存しない → in-phase

$\mathbf{I}_y \mathbf{S}_z$: スピンIが $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ 、 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ へ変化する際、スピンSの状態で位相が反転 → anti-phase
 $\mathbf{I}_z \mathbf{S}_y$: スピンSが $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ 、 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ へ変化する際、スピンIの状態で位相が反転 → anti-phase

つまり、observableなのは $\mathbf{I}_x$ 、 $\mathbf{S}_x$ 、 $\mathbf{I}_y$ 、 $\mathbf{S}_y$ で、 $\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z$ 、 $\mathbf{I}_z \mathbf{S}_x$ 、 $\mathbf{I}_y \mathbf{S}_z$ 、 $\mathbf{I}_z \mathbf{S}_y$ は観測されない。

(他の0量子遷移や2量子遷移の項も観測されない)

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_x \mathbf{E}: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle \\ \mathbf{ES}_x: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle \\ 2\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\beta\alpha\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\beta\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\alpha\beta\rangle \\ 2\mathbf{I}_z \mathbf{S}_x: & |\alpha\alpha\rangle \rightarrow |\alpha\beta\rangle & |\alpha\beta\rangle \rightarrow |\alpha\alpha\rangle & |\beta\alpha\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\beta\rangle & |\beta\beta\rangle \rightarrow e^{i\pi}|\beta\alpha\rangle \end{aligned}$$

$\mathbf{I}_x \mathbf{E}$ と $\mathbf{ES}_x$: in-phase coherence → observable

$\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z$ が示していること

(第1項 スピンSが $|\alpha\rangle$ の場合 $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ の位相) $\neq$ (第2項 スピンSが $|\beta\rangle$ の場合 $|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ の位相)
(第3項 スピンSが $|\alpha\rangle$ の場合 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ の位相) $\neq$ (第4項 スピンSが $|\beta\rangle$ の場合 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$ の位相)

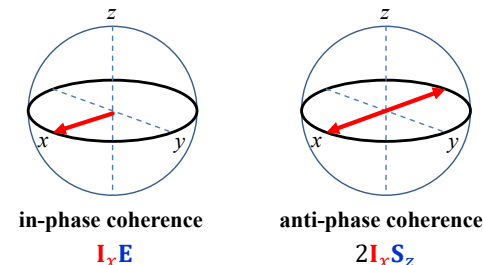
$\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z$ も同様に、スピンIの状態でスピンSの変化 ($|\alpha\rangle \rightarrow |\beta\rangle$ 、 $|\beta\rangle \rightarrow |\alpha\rangle$) の位相が反転している
つまり、anti-phase coherenceである。

右の図より、anti-phase coherenceはパルスなどを印加しない限り観測されない

これは、(5-32),(5-33)で示した

$$\langle \mathbf{M}_+ \rangle = \text{Tr}\{\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z \mathbf{M}_+\} = \text{Tr}\{\mathbf{I}_z \mathbf{S}_x \mathbf{M}_+\} = 0$$

を意味している



H. 2次モーメントの値

静磁場中、双極子-双極子相互作用が働く同種核
分子運動なし

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{DD}$$

$$\mathcal{H}_Z = -\hbar\omega_0 \mathbf{I}_z$$

A + B項だけを考える

$$\mathcal{H}_{DD} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ij}) (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)$$

$$\mathcal{H}_{DD} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4} \sum_{i,j} b_{ij} (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \quad b_{ij} = \frac{1 - 3\cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3}$$

$$M_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}]^2\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = -\frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_Z]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} - \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_{DD}]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$$

$$[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_Z] = \hbar\omega_0 \mathbf{I}_+(0)$$

$$\text{1項目} \quad -\frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_Z]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = -\omega_0^2 \frac{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = -\omega_0^2$$

Larmor Precessionの項

$$\text{2項目} \quad -\frac{\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$$

計算過程は
次頁から2頁

$$M_2 = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2$$

$$-\frac{\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$$

$$\rightarrow \text{Tr}\{[(2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_{ix}\mathbf{I}_{jx} - \mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}), \mathbf{I}_{kx}][[(2\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z} - \mathbf{I}_{i'x}\mathbf{I}_{j'x} - \mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'y}), \mathbf{I}_{k'x}]]\}$$

添え字の組み合わせを考える。まず、 $i \neq j$ 、 $i' \neq j'$ は必ず成り立つ。

k はもしくは j と等しく、かつ、 k' はもしくは j' と等しくなければ交換子が0となる。

$i, j, k, i', j', k' = i, j, i, i', j', i'$ のとき、

$$\begin{aligned} \text{Tr}\{[(2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_{ix}\mathbf{I}_{jx} - \mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}), \mathbf{I}_{ix}][[(2\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z} - \mathbf{I}_{i'x}\mathbf{I}_{j'x} - \mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'y}), \mathbf{I}_{i'x}]]\} \\ = \text{Tr}\{[(2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_{ix}\mathbf{I}_{jx}), \mathbf{I}_{ix}][[(2\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z} - \mathbf{I}_{i'x}\mathbf{I}_{j'x}), \mathbf{I}_{i'x}]]\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}, \mathbf{I}_{ix}] &= [\mathbf{I}_{iz}, \mathbf{I}_{ix}]\mathbf{I}_{jz} = i\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz} & \text{同様に、} [\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z}, \mathbf{I}_{i'x}] &= i\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} \\ [\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}, \mathbf{I}_{ix}] &= [\mathbf{I}_{iy}, \mathbf{I}_{ix}]\mathbf{I}_{jy} = -i\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy} & \text{同様に、} [\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'y}, \mathbf{I}_{i'x}] &= -i\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y} \end{aligned}$$

$$\text{よって、} \text{Tr}\{-(2\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz} + \mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy})(2\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + \mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y})\}$$

$$= -\text{Tr}\{4\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + 2\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y} + 2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + \mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y}\}$$

各項について見ていく。 $(i \neq j) \neq (i' \neq j')$ の場合トレースは0となる($\text{Tr}\{\mathbf{I}_z\} = 0$)。

つまり、 $\mathbf{I}_z^2$ になる組み合わせだけが残る。

$i = i'$ のとき第4項目、 $i = j'$ のとき第3項目、 $j = i'$ のとき第2項、 $j = j'$ のとき第1項が残る。

$\text{Tr}\{\mathbf{I}_{iz}^2\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{j'y}\}$ を例にトレースの値を求める

$$-\text{Tr}\{4\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + 2\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y} + 2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + \mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y}\}$$

$\text{Tr}\{\mathbf{I}_{iz}^2\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{j'y}\}$ を例にトレースの値を求める。核スピン $\frac{1}{2}$ のとき、スピン演算子は

$$\mathbf{I}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_z^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_y = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_y^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

・ $j \neq j'$ のとき、

$$\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{8i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Tr}\{\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y\} = 0$$

・ $j = j'$ のとき

$$\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Tr}\{\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y^2\} = \frac{1}{4}$$

つまり、 $i = i'$ のときが $j = j'$ が成り立ち、 $i = j'$ のとき、 $j = i'$ が成り立つ。よって、1つの項は $-\frac{9}{4}$

以上より $i, j, k, i', j', k' = i, j, i, i', j', i' \rightarrow i, j, k, i', j', k' = (i, j, i, i, j, i), (i, j, i, j, i, j)$

上記以外の組み合わせは $k = j$ のときがある。また、 i と j を入れ替えた組み合わせがある。

よって、最終的に1行目のトレースは -9 になる。分母は1になるので、

$$M_z = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2$$

$$M_z = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2$$

$$b_{ij} = \frac{1 - 3\cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3}$$

粉末試料の場合、 θ_{ij} は全方向を等確率でとるので、空間平均する

$$\sum_{i \neq j} \left(\frac{1 - 3\cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3} \right)^2 = \sum_{i \neq j} (1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2 r_{ij}^{-6}$$

$$\overline{(1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi (1 - 3\cos^2\theta)^2 \sin\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta}$$

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta = 2$$

$$= 1 - \frac{6 \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta}{2} + \frac{9 \int_0^\pi \cos^4\theta \sin\theta d\theta}{2}$$

$$\cos^2\theta \sin\theta = \frac{1}{3} \frac{d}{d\theta} \cos^3\theta \quad \cos^4\theta \sin\theta = \frac{1}{5} \frac{d}{d\theta} \cos^5\theta$$

$$= 1 - \cos^3\theta \Big|_0^\pi + \frac{9}{10} \cos^5\theta \Big|_0^\pi$$

核スピン $\frac{1}{2}$ の場合

$$M_z = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{20}$$

$$\overline{(1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2} = 1 - 2 + \frac{9}{5} = \frac{4}{5}$$

I. Gauss積分

$$\text{FID}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\phi^2(t)\rangle}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\phi^2(t)}{2\langle\phi^2(t)\rangle}\right] \exp[i\phi(t)] d\phi = \exp\left[-\frac{\langle\phi^2(t)\rangle}{2}\right]$$

置き換えを行う $\langle\phi^2(t)\rangle = a \quad \phi = x$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2}\right] \exp[ix] dx \quad \exp\left[-\frac{x^2}{2a^2}\right] \exp[ix] = \exp\left[-\frac{1}{2a^2}(x^2 - 2a^2ix + a^4i^2) + \frac{a^2i^2}{2}\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{x}{\sqrt{2a^2}} - \frac{\sqrt{2a^2}i}{2a}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{a^2}{2}\right] dt$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} \exp\left[-\frac{a^2}{2}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{x}{\sqrt{2a^2}} - \frac{\sqrt{2a^2}i}{2a}\right)^2\right] dt$$

置き換えを行う

$$\frac{x}{\sqrt{2a^2}} - \frac{\sqrt{2a^2}i}{2a} = X \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2a^2}} dx = dX$$

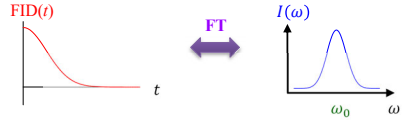
積分範囲は変わらない

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} \sqrt{2a^2} \exp\left[-\frac{a^2}{2}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-X^2] dX \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\pi} \exp\left[-\frac{a^2}{2}\right] \end{aligned}$$

$$\text{Gauss積分} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-X^2] dX = \sqrt{\pi}$$

H. モーメント (Moment)

FIDを数学的に展開してみる



量子論
$$\text{FID}(t) = \frac{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7-1-13)$$

FT
$$\text{FID}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (7-2-1)$$

指数を多項式で表すと

$$\exp(-i\omega t) = 1 - i\omega t + \frac{(-i\omega t)^2}{2} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\omega t)^n}{n!} \quad (H-1)$$

$$\text{FID}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\omega t)^n}{n!} d\omega = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n t^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n I(\omega) d\omega \quad (H-2)$$

ここで、アンダーライン部分はモーメント (Moment) である

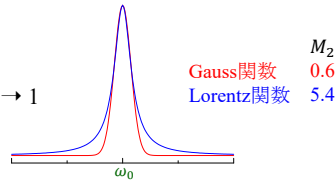
Moments
$$M_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n I(\omega) d\omega \quad (7-7-3)$$

M_0 : 0次モーメント $I(\omega)$ の面積 $I(\omega)$ が規格化されている場合 $\rightarrow 1$

M_1 : 1次モーメント ω の平均値 $\langle \omega - \omega_0 \rangle = 0$

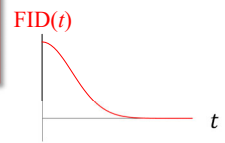
M_2 : 2次モーメント x の2乗平均値 $\langle (\omega - \omega_0)^2 \rangle$ 偏差

M_4 : 4次モーメント



半値幅が同じでも裾の広がり異なる
 $\rightarrow$ 2次モーメントは裾に重みをつけている

$$\text{FID}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\omega t)^n}{n!} d\omega = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n t^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n I(\omega) d\omega \quad (H-2)$$



FIDは数学的に多項式で表せる

$$\text{FID}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\text{FID}^{(n)}(0)}{n!} t^n \quad (H-6)$$

Moments
$$M_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (\omega - \omega_0)^n I(\omega) d\omega \quad (H-3)$$

$\omega_0 = 0$ のとき (原点をピーク)

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n I(\omega) d\omega \quad (H-4)$$

FIDはモーメントの関数

$$\text{FID}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n t^n}{n!} M_n \quad (H-5)$$

$$M_n = i^n \text{FID}^{(n)}(0) \quad (H-7)$$

量子論
$$\text{FID}(t) = \frac{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7-1-13)$$

$$\text{FID}^{(n)}(0) = \frac{\text{Tr}\left\{\frac{d^n}{dt^n} \mathbf{I}_+(t) \Big|_{t=0} \mathbf{I}_-(0)\right\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-8)$$

量子論
$$\text{FID}(t) = \frac{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7-1-13)$$

$$M_n = i^n \text{FID}^{(n)}(0) \quad (H-7)$$

$$\text{FID}^{(n)}(0) = \frac{\text{Tr}\left\{\frac{d^n}{dt^n} \mathbf{I}_+(t) \Big|_{t=0} \mathbf{I}_-(0)\right\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-8)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t) = [\mathbf{A}(t), \mathcal{H}] \quad (7-1-6)$$

$\mathcal{H}' \rightarrow \mathcal{H}$ と単純に書き換える
 $\mathcal{H}$: $\mathbf{I}_+$ や ρ の時間発展

0次
$$M_0 = \text{FID}(0) = \frac{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = 1 \quad (H-9)$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{I}_+(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(t)] \quad (H-10)$$

1次
$$M_1 = i \text{FID}^{(1)}(0) = \frac{-1}{\hbar} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(0)] \mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-11)$$

2次
$$M_2 = i^2 \text{FID}^{(2)}(0) = i^2 \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(0)]] \mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(0)]] \mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-12)$$

3次
$$M_3 = i^3 \text{FID}^{(3)}(0) = -\frac{1}{\hbar^3} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(0)]]] \mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-13)$$

$\mathcal{H} \propto \mathbf{I}_i$
 奇数項 = 0

n次
$$M_n = i^n \text{FID}^{(n)}(0) = \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^n \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H}, \dots, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(0)]]] \mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-14)$$

交換子を x^n のように書くと便利 $\rightarrow$ Super Operatorの導入

奇数項 = 0
$$M_{2n} = \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^{2n} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H}, \dots, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(0)]]] \mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-14)'$$

交換子を x^n のように書くと便利 $\rightarrow$ Super Operatorの導入

$$[\mathbf{B}, \dots, [\mathbf{B}, [\mathbf{B}, \mathbf{A}]]] \equiv [\mathbf{B},]^n \mathbf{A} \quad (H-15)$$

Super Operator

$$M_{2n} = \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^{2n} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H},]^{2n} \mathbf{I}_+(0) \mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$$

$$\text{Tr}\{[\mathcal{H},]^{2n} \mathbf{I}_+(0) \mathbf{I}_-(0)\} = (-1)^n \text{Tr}\{[\mathcal{H},]^n \mathbf{I}_+(0) \mathbf{I}_-(0)\}^2 \quad (H-16)$$

証明は次ページ

$$M_{2n} = \frac{(-1)^n}{\hbar^{2n}} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H},]^n \mathbf{I}_+(0) \mathbf{I}_-(0)\}^2}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (H-17)$$

$$\text{FID}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n t^n}{n!} M_n \quad (H-5)$$

$$\text{FID}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} \frac{1}{\hbar^{2n}} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H},]^n \mathbf{I}_+(0) \mathbf{I}_-(0)\}^2}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} t^{2n} \quad (H-18)$$

FIDは偶関数

・二次モーメントの値

静磁場中、双極子-双極子相互作用が働く同種核分子運動なしのときの二次モーメントを求める

$$M_2 = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Tr}\{[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, \mathbf{I}_+(0)]]\mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (\text{H-12})$$

A + B項だけを考える

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{DD}}$$

$$\mathcal{H}_Z = -\hbar\omega_0 \mathbf{I}_z$$

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}^3} (1 - 3\cos^2\theta_{ij})(3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)$$

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4} \sum_{i,j} b_{ij} (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) \quad b_{ij} = \frac{1 - 3\cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3}$$

$$M_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}]^2\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = -\frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_Z]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} - \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_{\text{DD}}]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$$

$$[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_Z] = \hbar\omega_0 \mathbf{I}_+(0)$$

2項目

$$-\frac{\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (\text{H-19})$$

1項目

$$-\frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}_Z]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = -\omega_0^2 \frac{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}{\text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = -\omega_0^2$$

Larmor Precessionの項

粉末試料の場合: $\langle 1 - 3\cos^2\theta_{ij} \rangle_{\text{avg}}$ を求める必要がある

計算過程は
次頁から2頁

$$M_2 = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \quad (\text{H-20})$$

(H-20)を求める

$$M_2 = -\frac{\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (\text{H-19})$$

分子のトレース部分 $\rightarrow \text{Tr}\{[(2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_{ix}\mathbf{I}_{jx} - \mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}), \mathbf{I}_{kx}][[(2\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z} - \mathbf{I}_{i'x}\mathbf{I}_{j'x} - \mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'y}), \mathbf{I}_{k'x}]]\} \quad (\text{H-21})$

添え字の組み合わせを考える。まず、 $i \neq j$ 、 $i' \neq j'$ は必ず成り立つ。

k は*i*もしくは*j*と等しく、かつ、 k' は*i'*もしくは*j'*と等しくなければ交換子が0となる。

$i, j, k, i', j', k' = i, j, i, i', j', i'$ のとき、

$$\begin{aligned} & \text{Tr}\{[(2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_{ix}\mathbf{I}_{jx} - \mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}), \mathbf{I}_{ix}][[(2\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z} - \mathbf{I}_{i'x}\mathbf{I}_{j'x} - \mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'y}), \mathbf{I}_{i'x}]]\} \\ &= \text{Tr}\{[(2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}), \mathbf{I}_{ix}][[(2\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z} - \mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'y}), \mathbf{I}_{i'x}]]\} \end{aligned}$$

$$[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}, \mathbf{I}_{ix}] = [\mathbf{I}_{iz}, \mathbf{I}_{ix}]\mathbf{I}_{jz} = i\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz} \quad \text{同様に、} [\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'z}, \mathbf{I}_{i'x}] = i\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z}$$

$$[\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}, \mathbf{I}_{ix}] = [\mathbf{I}_{iy}, \mathbf{I}_{ix}]\mathbf{I}_{jy} = -i\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy} \quad \text{同様に、} [\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'y}, \mathbf{I}_{i'x}] = -i\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y}$$

よって、 $\text{Tr}\{-(2\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz} + \mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy})(2\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + \mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y})\}$

$$= -\text{Tr}\{4\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + 2\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y} + 2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + \mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y}\} \quad (\text{H-22})$$

各項について見ていく。 $(i \neq j) \neq (i' \neq j')$ の場合トレースは0となる($\text{Tr}\{\mathbf{I}_z\} = 0$)。

つまり、 $\mathbf{I}_z^2$ になる組み合わせだけが残る。

$i = i'$ のとき第4項目、 $i = j'$ のとき第3項目、 $j = i'$ のとき第2項、 $j = j'$ のとき第1項が残る。

$\text{Tr}\{\mathbf{I}_{iz}^2 \mathbf{I}_{jy} \mathbf{I}_{j'y}\}$ を例にトレースの値を求める

$$-\text{Tr}\{4\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + 2\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y} + 2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'y}\mathbf{I}_{j'z} + \mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\mathbf{I}_{i'z}\mathbf{I}_{j'y}\} \quad (\text{H-22})$$

$\text{Tr}\{\mathbf{I}_{iz}^2 \mathbf{I}_{jy} \mathbf{I}_{j'y}\}$ を例にトレースの値を求める。核スピン $\frac{1}{2}$ のとき、スピン演算子は

$$\mathbf{I}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_z^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_y = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_y^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

・ $j \neq j'$ のとき、

$$\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{8i} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Tr}\{\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y\} = 0$$

・ $j = j'$ のとき

$$\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \text{Tr}\{\mathbf{I}_z^2 \otimes \mathbf{I}_y^2\} = \frac{1}{4}$$

つまり、 $i = i'$ のときが $j = j'$ が成り立ち、 $i = j'$ のとき、 $j = i'$ が成り立つ。よって、1つの項は $-\frac{9}{4}$

以上より $i, j, k, i', j', k' = i, j, i, i', j', i' \rightarrow i, j, k, i', j', k' = (i, j, i, i, j, i), (i, j, i, j, i, j)$
上記以外の組み合わせは $k = j$ のときがある。また、 i と*j*を入れ替えた組み合わせがある。
よって、最終的に(H-22)のトレース部分は-9になる。(H-19)の分母は1になるので、

$$M_2 = -\frac{\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \frac{\text{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), (3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j)]^2\}}{\hbar^2 \text{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (\text{H-19})$$

$$M_2 = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \quad (\text{H-20})$$

粉末試料の場合: $\langle 1 - 3\cos^2\theta_{ij} \rangle_{\text{avg}}$ を求める必要がある

$$M_2 = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} b_{ij}^2 \quad (\text{H-20})$$

$$b_{ij} = \frac{1 - 3\cos^2\theta_{ij}}{r_{ij}^3}$$

$$M_2 = \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{16} \sum_{i,j} \frac{(1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2}{r_{ij}^6}$$

$$\langle (1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{\int_0^\pi (1 - 3\cos^2\theta)^2 \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta d\theta} = \frac{4}{5} \quad (\text{H-23})$$

積分計算は次頁

$$M_2 = \sum_{i \neq j} \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{20r_{ij}^6} \quad (\text{H-24})$$

分子運動がない状態 (Staticな状態) の M_2

* 結晶構造から原子間距離 r_{ij} を求める
→ 粉末試料の測定で得られる M_2 の理論値

(H-23)の積分計算

$$\left\langle (1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2 \right\rangle_{\text{avg}} = \frac{\int_0^\pi (1 - 3\cos^2\theta)^2 \sin\theta \, d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \, d\theta} = \frac{4}{5} \quad (\text{H-23})$$

粉末試料の場合、 θ_{ij} は全方向を等確率でとる → 空間平均する

$$\left\langle (1 - 3\cos^2\theta_{ij})^2 \right\rangle_{\text{avg}} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi (1 - 3\cos^2\theta)^2 \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta}$$

$$\int_0^\pi \sin\theta \, d\theta = 2$$

$$= 1 - \frac{6 \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta}{2} + \frac{9 \int_0^\pi \cos^4\theta \sin\theta \, d\theta}{2}$$

$$\cos^2\theta \sin\theta = \frac{1}{3} \frac{d}{d\theta} \cos^3\theta \quad \cos^4\theta \sin\theta = \frac{1}{5} \frac{d}{d\theta} \cos^5\theta$$

$$= 1 - \cos^3\theta \Big|_0^\pi + \frac{9}{10} \cos^5\theta \Big|_0^\pi$$

$$= 1 - 2 + \frac{9}{5}$$

$$= \frac{4}{5}$$