

～ 目標 ～

量子力学を用いてNMRを理解する
他の測定にも応用できる

ブラケット表記 $\langle m | \mathcal{H} | n \rangle = E_{mn}$

Heisenbergの運動方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(t) = [\mathcal{H}, \mathbf{A}(t)]$

トレースと期待値 $\langle \mathbf{A}(t) \rangle = \text{Tr}\{\rho(t)\mathbf{A}(t)\}$

射影演算子 $\sum_k |k\rangle \langle k| = \mathbf{1}$

密度演算子 $C_\beta^*(t)C_\alpha(t) = \langle \alpha | \rho(t) | \beta \rangle$

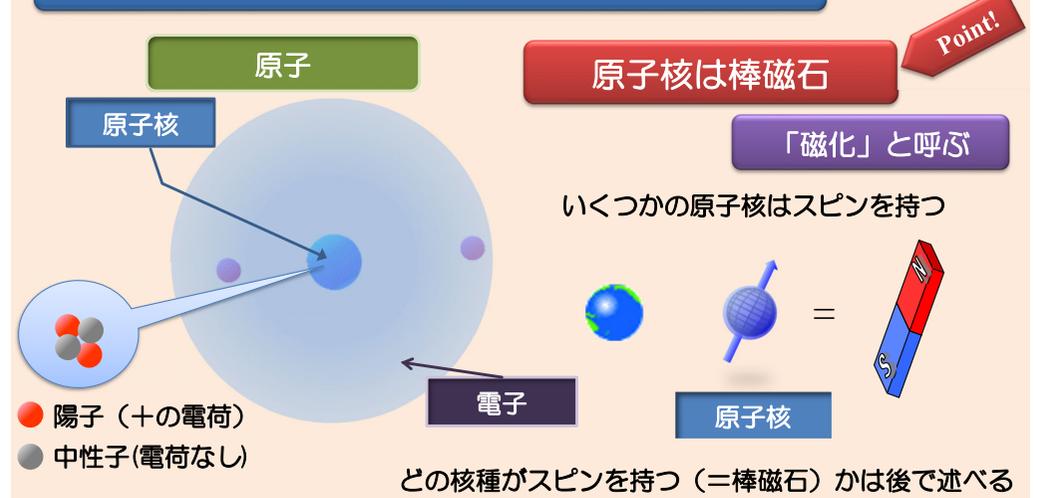
直積法 $I_y \xrightarrow{-\Omega_k t_1 I_z} I_y \cos(\Omega_k t_1) - I_x \sin(\Omega_k t_1)$

緩和 など



理学系

NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴法)



原子核の世界 = 量子力学を用いないと説明できない

NMRで使う量子力学：原子核が向く方向が限られている (上・下など)

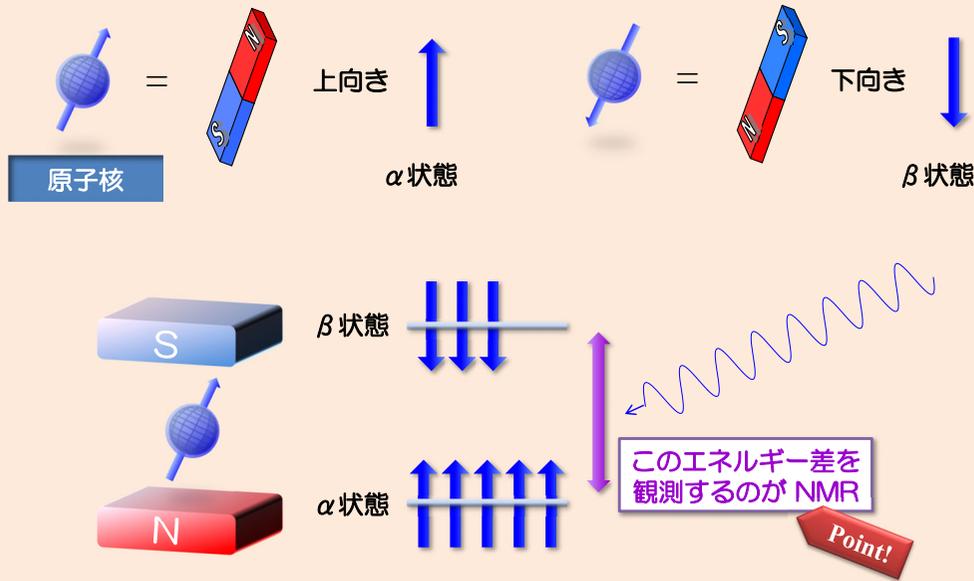
話を簡単にするために

N極が上向きと下向きしかとれない核種 (核スピン1/2) を用いて以降説明する

核スピン (Nuclear Spin)

原子核は棒磁石 **Point!**

上と下の2方向の核種の場合



～ 目次とアウトライン ～

0章 量子力学の復習

学部で習ったであろう量子力学の復習 (NMRで用いる物に限定)
NMR装置の概要 → NMR測定の仕組みの理解

1章 Zeeman Interaction

核スピンの波動関数・期待値 → 核磁化の運動の理解
Bloch方程式 → NMRの緩和 (T_1 , T_2) の理解

2章 座標変換

パルスなど擾動項がある場合の波動関数
回転座標系への座標変換 (ユニタリー変換)

3章 Density Operator (密度演算子)

射影演算子・Heisenbergの運動方程式・密度演算子を用いた期待値

4章 Interaction

双極子-双極子相互作用 (隣接核との磁気的相互作用)
ケミカルシフトの相互作用 (磁場中の電子と核の相互作用)
J結合

5章 密度演算子の例と直積法

パルスエコー法などを用い、密度演算子の使い方や直積法の導入

6章 2次元NMR

直積法 → 系統樹法
COSY, HSQC, HMQC, NOESYなどの原理

7章 緩和

密度演算子・自己相関関数などを用い、 T_1 , T_2 を理解する

8章 まとめと参考文献

量子力学 NMR

復習	準備運動
新規概念	講義の中心
応用	応用
新規概念	講義の中心

NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Observes

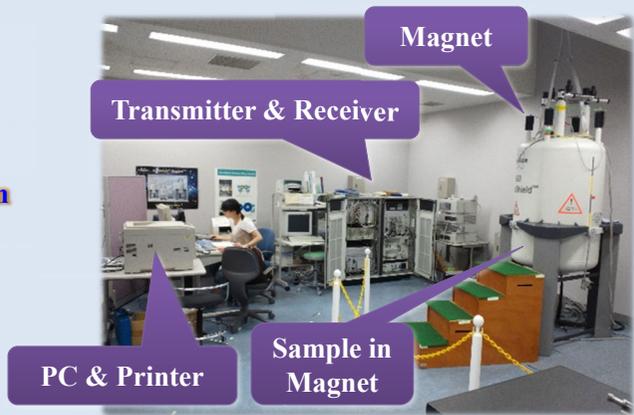
Interaction between Nuclear Spin and Magnetic Field

Components of NMR Apparatus

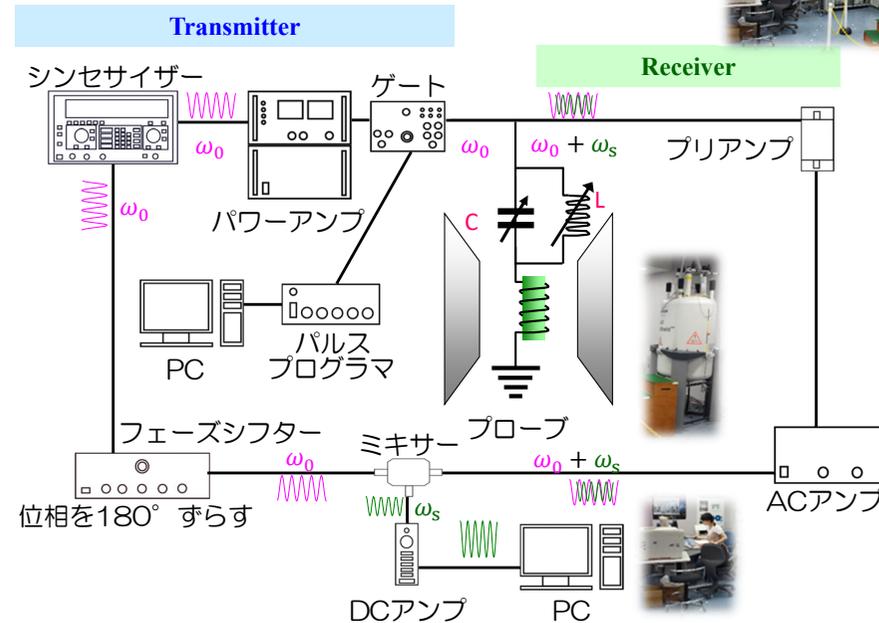
- Sample (Nuclear Moment μ , Nuclear Spin, I)
- Magnet (Static Magnetic Field B_0)
- Transmitter & Receiver
- PC & Printer

Application of NMR

- Structural Analysis of Organic Compounds
- Material Sciences
- Structural Information
- Motional Modes
- Motional Frequencies
- Interactions

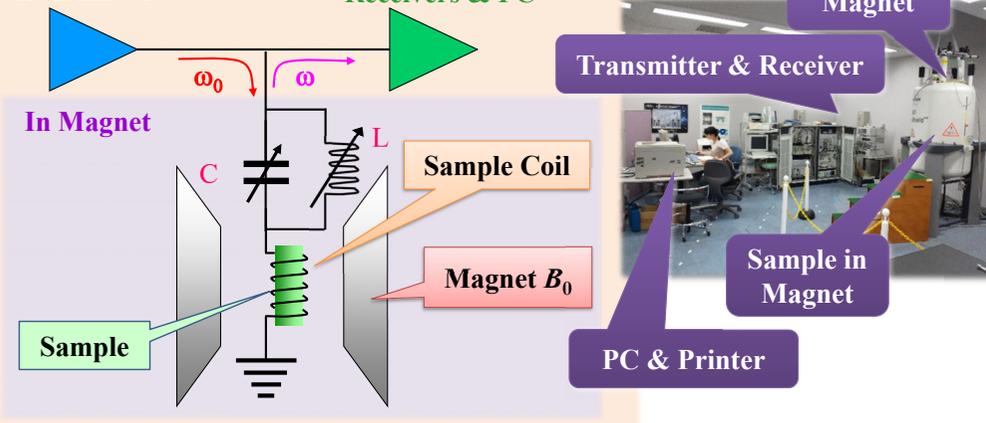


NMR装置



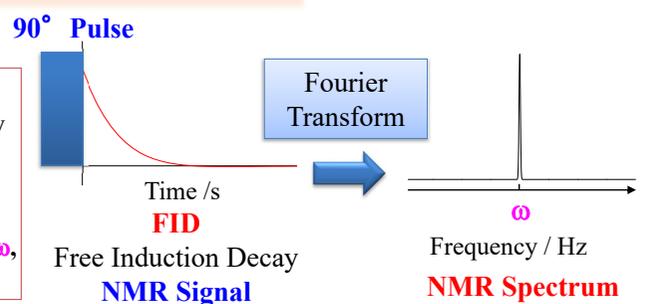
Transmitters

Receivers & PC

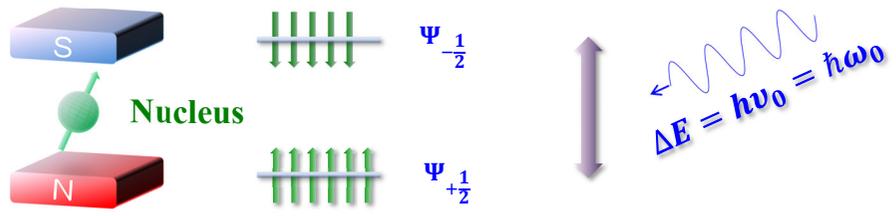


Pulse: Applying Alternative Current with Angular Frequency of ω_0 to Sample Coil in Short Time

FID: On the Obtained Signals ω , Free Induction Decay Information is Included



Basic Theory of NMR



Basic Theory of Quantum Mechanics

Wavefunction

Electron Ψ_{nlms} $\left\{ \begin{array}{l} n: \text{Principal Quantum Number} \\ l: \text{Azimuthal Quantum Number} \\ m: \text{Magnetic Quantum Number} \\ s: \text{Spin Quantum Number} \\ s_z: \text{z-Component of Spin Quantum Number} \end{array} \right.$

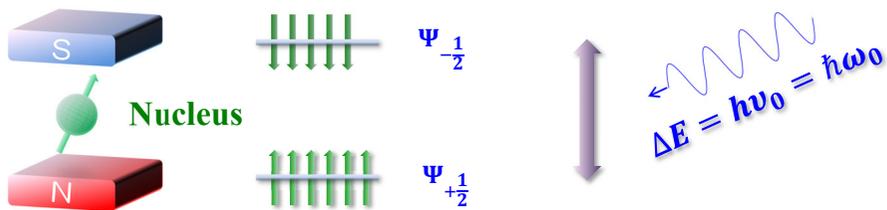
Nuclear Ψ_{Im} $\left\{ \begin{array}{l} I: \text{Nuclear Spin Quantum Number} \\ m: \text{z-Component of Nuclear Spin Quantum Number} \end{array} \right.$

$I = \frac{1}{2} \rightarrow m = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

$m = +\frac{1}{2} \rightarrow \alpha$

$m = -\frac{1}{2} \rightarrow \beta$

(0-1-1)



Bracket

Dirac Notation

$$\Psi_{Im} \rightarrow |Im\rangle \quad \Psi_{Im}^* \rightarrow \langle Im| \quad (0-1-2)$$

Ket Bra

Linear Combination

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha &\rightarrow |\alpha\rangle & \Psi_\beta &\rightarrow |\beta\rangle & |\Psi\rangle &= c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle \\ \Psi_\alpha^* &\rightarrow \langle\alpha| & \Psi_\beta^* &\rightarrow \langle\beta| & \langle\Psi| &= c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta| \end{aligned} \quad (0-1-3) \quad (0-1-4)$$

$$\begin{aligned} m = +\frac{1}{2} &\rightarrow \alpha \\ m = -\frac{1}{2} &\rightarrow \beta \end{aligned}$$

Operator

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_z|\alpha\rangle &= \frac{1}{2}|\alpha\rangle & \mathbf{I}_z|\beta\rangle &= -\frac{1}{2}|\beta\rangle \\ \mathbf{I}_z\langle\alpha| &= \langle\alpha|\mathbf{I}_z^\dagger = \left(\frac{1}{2}\right)^* \langle\alpha| = \frac{1}{2}\langle\alpha| & \mathbf{I}_z\langle\beta| &= \langle\beta|\mathbf{I}_z^\dagger = -\frac{1}{2}\langle\beta| \end{aligned} \quad (0-1-5)$$

対比: 電子の場合

$$S_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad S_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

ベクトル: 太字斜体

物理量: 斜体

演算子: 太字 (ハミルトニアン: \mathcal{H})

Wavefunction

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha &\rightarrow |\alpha\rangle & \Psi_\beta &\rightarrow |\beta\rangle & |\Psi\rangle &= c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle \\ \Psi_\alpha^* &\rightarrow \langle\alpha| & \Psi_\beta^* &\rightarrow \langle\beta| & \langle\Psi| &= c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta| \end{aligned}$$

Operator

$$\mathbf{I}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad \mathbf{I}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \quad \left(\mathbf{I}_z\Psi_\alpha = \frac{1}{2}\Psi_\alpha\right)$$

Eigenfunction

Overlap Integral

$$\langle i|j\rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \quad (0-2-1)$$

$i, j = \alpha, \beta$

Orthonormal

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle\beta|\beta\rangle = 1 \\ \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \langle i|j\rangle = \delta_{ij} \quad (0-2-2)$$

Expectation Value

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau \quad (0-2-3)$$

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha &\rightarrow |\alpha\rangle & \Psi_\beta &\rightarrow |\beta\rangle & |\Psi\rangle &= c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle \\ \Psi_\alpha^* &\rightarrow \langle\alpha| & \Psi_\beta^* &\rightarrow \langle\beta| & \langle\Psi| &= c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta| \end{aligned}$$

Expectation Value

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau$$

$$\begin{aligned} \langle\alpha|\alpha\rangle &= \langle\beta|\beta\rangle = 1 \\ \langle\alpha|\beta\rangle &= \langle\beta|\alpha\rangle = 0 \end{aligned}$$

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$$

Example 1

Expectation Value of z-Component

($|\Psi\rangle$ and $\langle\Psi|$ are normalized)

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = \langle \Psi | \mathbf{I}_z | \Psi \rangle$$

$$= [c_\alpha^*\langle\alpha| + c_\beta^*\langle\beta|] \mathbf{I}_z [c_\alpha|\alpha\rangle + c_\beta|\beta\rangle]$$

$$= c_\alpha^*c_\alpha\langle\alpha|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle + c_\beta^*c_\beta\langle\beta|\mathbf{I}_z|\beta\rangle + c_\alpha^*c_\beta\langle\alpha|\mathbf{I}_z|\beta\rangle + c_\beta^*c_\alpha\langle\beta|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle$$

$$\mathbf{I}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad \mathbf{I}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

$$= c_\alpha^*c_\alpha\frac{1}{2}\langle\alpha|\alpha\rangle + c_\beta^*c_\beta\frac{1}{2}\langle\beta|\beta\rangle + c_\alpha^*c_\beta\left(-\frac{1}{2}\right)\langle\alpha|\beta\rangle + c_\beta^*c_\alpha\left(-\frac{1}{2}\right)\langle\beta|\alpha\rangle$$

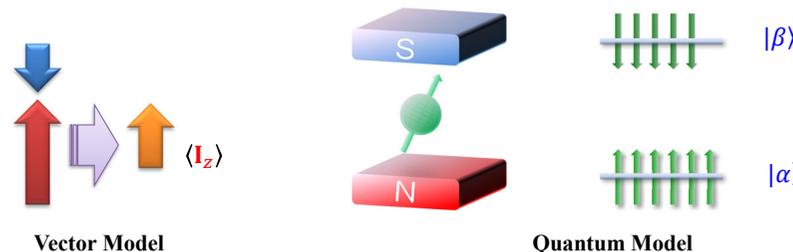
$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$$

$$= \frac{1}{2}c_\alpha^*c_\alpha - \frac{1}{2}c_\beta^*c_\beta = \frac{1}{2}\{|c_\alpha|^2 - |c_\beta|^2\} \quad (0-2-4)$$

$|c_\alpha|^2, |c_\beta|^2$: Probability

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = \langle \Psi | \mathbf{I}_z | \Psi \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle \mathbf{I}_z \rangle = \frac{1}{2}\{|c_\alpha|^2 - |c_\beta|^2\} \quad (0-2-4)$$

$|c_\alpha|^2, |c_\beta|^2$: Probability



$\langle \mathbf{I}_z \rangle$ は α 状態と β 状態の占有率 (確率) の差で決まる

この例: 波動関数は一般式

→ 熱平衡状態や励起状態の $|c_\alpha|^2$ や $|c_\beta|^2$ を求めると各状態の $\langle \mathbf{I}_z \rangle$ が求まる

Example 2

Expectation Value of x,y-Component

$$\langle I_z \rangle = \langle \Psi | I_z | \Psi \rangle \quad \rightarrow \quad \langle I_x \rangle = \langle \Psi | I_x | \Psi \rangle \quad \langle I_y \rangle = \langle \Psi | I_y | \Psi \rangle$$

$$I_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \quad I_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

$$I_x|\alpha\rangle = ? \quad I_x|\beta\rangle = ? \\ I_y|\alpha\rangle = ? \quad I_y|\beta\rangle = ?$$

$$I_+ \equiv I_x + iI_y \quad I_- \equiv I_x - iI_y \quad (0-0-10)$$

Ladder Operator
昇降演算子

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-) \quad (0-2-5)$$

$$[I_z, I_{\pm}] = [I_z, (I_x \pm iI_y)] = [I_z, I_x] \pm i[I_z, I_y] \\ = iI_y \pm i(-iI_x) = iI_y \pm I_x = \pm(I_x \pm iI_y) = \pm I_{\pm} \quad (0-2-6)$$

$$[I_z, I_{\pm}] = I_z I_{\pm} - I_{\pm} I_z = \pm I_{\pm} \quad \rightarrow \quad I_z I_{\pm} = I_{\pm} I_z \pm I_{\pm} = I_{\pm} (I_z \pm 1)$$

$$I_z|m\rangle = m|m\rangle$$

$$I_z I_{\pm}|m\rangle = I_{\pm} (I_z \pm 1)|m\rangle = (m \pm 1) I_{\pm}|m\rangle \\ I_{\pm}|m\rangle = |m \pm 1\rangle$$

$$I_+|\alpha\rangle = 0 \quad I_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad I_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle \quad I_-|\beta\rangle = 0 \quad (0-2-7)$$

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-) \quad I_+|\alpha\rangle = 0 \quad I_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad I_+|\beta\rangle = |\alpha\rangle \quad I_-|\beta\rangle = 0$$

$$\langle I_x \rangle = \langle \Psi | I_x | \Psi \rangle = c_{\alpha}^* c_{\alpha} \langle \alpha | I_x | \alpha \rangle + c_{\beta}^* c_{\alpha} \langle \beta | I_x | \alpha \rangle + c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \alpha | I_x | \beta \rangle + c_{\beta}^* c_{\beta} \langle \beta | I_x | \beta \rangle \\ = c_{\alpha}^* c_{\alpha} \frac{1}{2} \langle \alpha | I_- | \alpha \rangle + c_{\beta}^* c_{\alpha} \frac{1}{2} \langle \beta | I_- | \alpha \rangle + c_{\alpha}^* c_{\beta} \frac{1}{2} \langle \alpha | I_+ | \beta \rangle + c_{\beta}^* c_{\beta} \frac{1}{2} \langle \beta | I_+ | \beta \rangle \\ = 0 + c_{\beta}^* c_{\alpha} \frac{1}{2} + c_{\alpha}^* c_{\beta} \frac{1}{2} + 0$$

$$I_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\beta\rangle \quad I_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \\ \langle \alpha | I_x | \beta \rangle = \langle \beta | I_x | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \quad (0-2-8)$$

$$\langle I_x \rangle = \frac{1}{2} \{ c_{\beta}^* c_{\alpha} + c_{\alpha}^* c_{\beta} \} \quad (0-2-9)$$

$$\langle I_y \rangle = \langle \Psi | I_y | \Psi \rangle = c_{\alpha}^* c_{\alpha} \langle \alpha | I_y | \alpha \rangle + c_{\beta}^* c_{\alpha} \langle \beta | I_y | \alpha \rangle + c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \alpha | I_y | \beta \rangle + c_{\beta}^* c_{\beta} \langle \beta | I_y | \beta \rangle \\ = c_{\alpha}^* c_{\alpha} \frac{-1}{2i} \langle \alpha | I_- | \alpha \rangle + c_{\beta}^* c_{\alpha} \frac{-1}{2i} \langle \beta | I_- | \alpha \rangle + c_{\alpha}^* c_{\beta} \frac{1}{2i} \langle \alpha | I_+ | \beta \rangle + c_{\beta}^* c_{\beta} \frac{1}{2i} \langle \beta | I_+ | \beta \rangle \\ = 0 + c_{\beta}^* c_{\alpha} \frac{-1}{2i} + c_{\alpha}^* c_{\beta} \frac{1}{2i} + 0$$

$$I_y|\alpha\rangle = -\frac{1}{2i}|\beta\rangle \quad I_y|\beta\rangle = \frac{1}{2i}|\alpha\rangle \\ \langle \alpha | I_y | \beta \rangle = -\langle \beta | I_y | \alpha \rangle = \frac{1}{2i} \quad (0-2-10)$$

$$\langle I_y \rangle = \frac{1}{2i} \{ -c_{\beta}^* c_{\alpha} + c_{\alpha}^* c_{\beta} \} \quad (0-2-11)$$

波動関数は一般式 \rightarrow 係数 $c_{\alpha}^* c_{\beta}$ や $c_{\beta}^* c_{\alpha}$ を求めれば各状態の $\langle I_x \rangle$ や $\langle I_y \rangle$ が求まる
 \rightarrow 密度演算子 (3章) へと話がつながるが、もう少し基礎を学ぼう!

Matrix Representation of $I_x, I_y,$ and I_z Operator

One Spin System

$$A = \begin{pmatrix} \langle \alpha | A | \alpha \rangle & \langle \alpha | A | \beta \rangle \\ \langle \beta | A | \alpha \rangle & \langle \beta | A | \beta \rangle \end{pmatrix} \quad (0-3-1)$$

$$I_z = \begin{pmatrix} \langle \alpha | I_z | \alpha \rangle & \langle \alpha | I_z | \beta \rangle \\ \langle \beta | I_z | \alpha \rangle & \langle \beta | I_z | \beta \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (0-3-2)$$

$$I_+ = \begin{pmatrix} \langle \alpha | I_+ | \alpha \rangle & \langle \alpha | I_+ | \beta \rangle \\ \langle \beta | I_+ | \alpha \rangle & \langle \beta | I_+ | \beta \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad I_- = \begin{pmatrix} \langle \alpha | I_- | \alpha \rangle & \langle \alpha | I_- | \beta \rangle \\ \langle \beta | I_- | \alpha \rangle & \langle \beta | I_- | \beta \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (0-3-3)$$

$$I_+ \equiv I_x + iI_y \quad I_- \equiv I_x - iI_y$$

$$I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-) \quad I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad I_y = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (0-3-4)$$

1 Zeeman Interaction

ベクトル: 太字斜体
物理量: 斜体
演算子: 太字 (ハミルトニアン: \mathcal{H})

具体的に係数を求め、 $\langle I_x \rangle, \langle I_y \rangle, \langle I_z \rangle$ や NMR のエネルギー差 (周波数) などを考察しよう!

1-1. 核スピン1/2の熱平衡状態 (核のみ・One Spin System)

静磁場 B_0 (z 軸) と磁気モーメントの相互作用エネルギーは

$$E = \boxed{\quad} = -|\mu| |B_0| \cos\theta \quad (1-1-1)$$

磁気モーメント μ は核スピンに比例するので、核スピン演算子 I ($I = I_x + I_y + I_z$) を用いると、

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (1-1-2)$$

ここで、 γ は比例定数で、**磁気回転比 (gyromagnetic ratio)** と呼ばれている。

(1-1-1) より、 $E = -\mu \cdot B_0$ なので、 $B_0 = (0, 0, B_0)$ とすると、Zeeman ハミルトニアン \mathcal{H}_Z は、

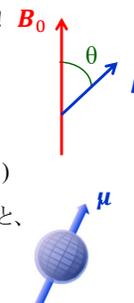
$$\mathcal{H}_Z = -\mu \cdot B_0 = \boxed{\quad} \quad (1-1-3)$$

ここで、磁場方向を z 軸にとっている。 $\omega_0 = \gamma B_0$ とすると (1-1-3) 式は、

$$\mathcal{H}_Z = -\omega_0 \hbar I_z \quad (1-1-4)$$

z 方向の z

核スピン $\frac{1}{2}$ の場合を考える。 α スピンと β スピンの波動関数を $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ とおく



Zeeman の Z

各エネルギー期待値は、

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

$$\langle E_\alpha \rangle = \langle \alpha | \mathcal{H}_Z | \alpha \rangle = -\omega_0 \hbar \langle \alpha | \mathbf{I}_z | \alpha \rangle = \boxed{} \quad \langle E_\beta \rangle = \langle \beta | \mathcal{H}_Z | \beta \rangle = -\omega_0 \hbar \langle \beta | \mathbf{I}_z | \beta \rangle = \frac{\omega_0 \hbar}{2}$$

よって、エネルギー差は

$$\langle \Delta E \rangle = \langle E_\beta \rangle - \langle E_\alpha \rangle = \langle \beta | \mathcal{H}_Z | \beta \rangle - \langle \alpha | \mathcal{H}_Z | \alpha \rangle = \frac{\omega_0 \hbar}{2} - \left(-\frac{\omega_0 \hbar}{2} \right) = \boxed{} \quad (1-1-5)$$

核スピン $\frac{1}{2}$ のとき、波動関数の一般式は以下のように表せる。

$$|\Psi(t)\rangle = c_\alpha(t)|\alpha\rangle + c_\beta(t)|\beta\rangle \quad (1-1-6)$$

$c_\alpha(t)$ と $c_\beta(t)$ を求め、波動関数を決めよう！

時間に依存するシュレーディンガー方程式は

$$\boxed{} \quad (1-1-7)$$

よって、

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} |\alpha\rangle + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} |\beta\rangle = -\frac{i\mathcal{H}}{\hbar} \{c_\alpha(t)|\alpha\rangle + c_\beta(t)|\beta\rangle\} \quad (1-1-8)$$

(1-1-8)式の両辺に左から $\langle \alpha |$ をかける。 $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$, $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$ と波動関数は時間に依存しないので

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} = -\frac{ic_\alpha(t)}{\hbar} \langle \alpha | \mathcal{H} | \alpha \rangle - \frac{ic_\beta(t)}{\hbar} \langle \alpha | \mathcal{H} | \beta \rangle \quad (1-1-9)$$

同様に

$$c_\beta(t) = c_\beta(0) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) \quad (1-1-16)$$

よって、静磁場の下(Zeeman相互作用のみの場合)の波動関数は

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= c_\alpha(0) \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\alpha\rangle + c_\beta(0) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\beta\rangle \\ \langle \Psi(t) | &= \langle \alpha | \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\alpha^*(0) + \langle \beta | \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\beta^*(0) \end{aligned} \quad (1-1-17)$$

$c_\alpha(0)$ と $c_\beta(0)$ の関係を求めよう！ → 時刻0の α 状態と β 状態の占有確率の関係を求める

規格化より、 $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = 1$ なので

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle &= \langle \alpha | \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\alpha^*(0) c_\alpha(0) \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\alpha\rangle \\ &+ \langle \alpha | \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\alpha^*(0) c_\beta(0) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\beta\rangle \\ &+ \langle \beta | \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\beta^*(0) c_\alpha(0) \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\alpha\rangle \\ &+ \langle \beta | \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\beta^*(0) c_\beta(0) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\beta\rangle \\ &= |c_\alpha(0)|^2 \langle \alpha | \alpha \rangle + c_\alpha^*(0) c_\beta(0) \exp(-i\omega_0 t) \langle \alpha | \beta \rangle + c_\beta^*(0) c_\alpha(0) \exp(i\omega_0 t) \langle \beta | \alpha \rangle + |c_\beta(0)|^2 \langle \beta | \beta \rangle \end{aligned}$$

$$\therefore |c_\alpha(0)|^2 + |c_\beta(0)|^2 = \boxed{} \quad (1-1-18)$$

静磁場の下では α 状態と β 状態の占有確率の和は1

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} |\alpha\rangle + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} |\beta\rangle = -\frac{i\mathcal{H}}{\hbar} \{c_\alpha(t)|\alpha\rangle + c_\beta(t)|\beta\rangle\} \quad (1-1-8)$$

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} = -\frac{ic_\alpha(t)}{\hbar} \langle \alpha | \mathcal{H} | \alpha \rangle - \frac{ic_\beta(t)}{\hbar} \langle \alpha | \mathcal{H} | \beta \rangle \quad (1-1-9)$$

次に(1-1-8)式の両辺に左から $\langle \beta |$ をかける。 $\langle \beta | \alpha \rangle = 0$, $\langle \beta | \beta \rangle = 1$ より

$$\boxed{} = \boxed{} \quad (1-1-10)$$

Zeeman相互作用のみの場合、 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z = -\omega_0 \hbar \mathbf{I}_z$ なので、

$$(1-1-9) \rightarrow \frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} = \frac{i\omega_0}{2} c_\alpha(t) \quad (1-1-11)$$

$$(1-1-10) \rightarrow \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} = \boxed{} \quad (1-1-12)$$

(1-1-11)式の微分方程式を解く

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} = \frac{i\omega_0}{2} c_\alpha(t) \rightarrow \frac{dc_\alpha(t)}{c_\alpha(t)} = \frac{i\omega_0}{2} dt \rightarrow \ln c_\alpha(t) = \frac{i\omega_0}{2} t + \ln C \quad (1-1-13)$$

つまり、

$$\ln \frac{c_\alpha(t)}{C} = \frac{i\omega_0}{2} t \rightarrow c_\alpha(t) = C \exp\left(\frac{i\omega_0 t}{2}\right) \quad (1-1-14)$$

ここで、 C は積分定数。積分定数は、 $t = 0 \rightarrow c_\alpha(0)$ より、 $c_\alpha(t) = c_\alpha(0) \exp\left(\frac{i\omega_0 t}{2}\right)$ (1-1-15)

1-2. 熱平衡時の磁化 μ の期待値 $\langle \mu_x \rangle$, $\langle \mu_y \rangle$, $\langle \mu_z \rangle$ $\mu = \gamma \hbar \mathbf{I} \rightarrow \mu_x = \gamma \hbar I_x$ $\mu_y = \gamma \hbar I_y$ $\mu_z = \gamma \hbar I_z$

$$\langle \mu_z \rangle = \gamma \hbar \langle \Psi(t) | \mathbf{I}_z | \Psi(t) \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | &= \langle \alpha | \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\alpha^*(0) + \langle \beta | \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\beta^*(0) \\ |\Psi(t)\rangle &= c_\alpha(0) \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\alpha\rangle + c_\beta(0) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\beta\rangle \end{aligned} \quad (1-1-17)$$

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \gamma \hbar \langle \alpha | \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\alpha^*(0) \mathbf{I}_z c_\alpha(0) \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\alpha\rangle \\ &+ \gamma \hbar \langle \alpha | \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\alpha^*(0) \mathbf{I}_z c_\beta(0) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\beta\rangle \\ &+ \gamma \hbar \langle \beta | \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\beta^*(0) \mathbf{I}_z c_\alpha(0) \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\alpha\rangle \\ &+ \gamma \hbar \langle \beta | \exp\left(i\frac{\omega_0 t}{2}\right) c_\beta^*(0) \mathbf{I}_z c_\beta(0) \exp\left(-i\frac{\omega_0 t}{2}\right) |\beta\rangle \end{aligned}$$

\mathbf{I}_z は $|\alpha\rangle$ や $|\beta\rangle$ にしか演算しない

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \mathbf{I}_z | \alpha \rangle &= \frac{1}{2} & \langle \alpha | \mathbf{I}_z | \beta \rangle &= 0 \\ \langle \beta | \mathbf{I}_z | \alpha \rangle &= 0 & \langle \beta | \mathbf{I}_z | \beta \rangle &= -\frac{1}{2} \end{aligned}$$

$$\langle \mu_z \rangle = \boxed{} \quad (1-2-1)$$

これは、(0-0-9)と同じ形である。

「 $\langle \mu_z \rangle$ はZeeman相互作用だけのとき(熱平衡時)、時間に依存しない」ことが明らかになった。

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = \frac{1}{2} \{ |c_\alpha|^2 - |c_\beta|^2 \} \quad (0-0-9) \quad \leftarrow c_\alpha = c_\alpha(t), c_\beta = c_\beta(t)$$

$$M_z(t) - \langle M_z \rangle_{\text{eq}} = C \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (1-4-5)$$

積分定数 $C = M_z(0) - \langle M_z \rangle_{\text{eq}} \rightarrow$

$$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}} + \{M_z(0) - \langle M_z \rangle_{\text{eq}}\} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (1-4-6)$$

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \omega_0 M_y(t) - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (1-4-2)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = -\omega_0 M_x(t) - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (1-4-3)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{\langle M_z \rangle_{\text{eq}} - M_z(t)}{T_1} \quad (1-4-4)$$

次に、(1-4-2)と(1-4-3)式を解くには、(1-4-7)を導入する。

$$M_{\pm}(t) = \quad (1-4-7)$$

つまり、(1-4-2) $\pm i$ (1-4-3) を計算する

$$\begin{aligned} \frac{dM_{\pm}(t)}{dt} &= \mp i\omega_0 \{M_x(t) \pm iM_y(t)\} - \frac{\{M_x(t) \pm iM_y(t)\}}{T_2} \\ &= \mp i\omega_0 M_{\pm}(t) - \frac{M_{\pm}(t)}{T_2} \\ &= -\left\{\frac{1}{T_2} \pm i\omega_0\right\} M_{\pm}(t) \end{aligned} \quad (1-4-8)$$

(1-4-8)式は容易に解ける

$$M_{\pm}(t) = C \exp\left\{-\left(\frac{t}{T_2} \pm i\omega_0 t\right)\right\} = M_{\pm}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \{\cos(\omega_0 t) \mp i \sin(\omega_0 t)\} \quad (1-4-9)$$

$$M_x(t) = \{M_x(0) \cos(\omega_0 t) + M_y(0) \sin(\omega_0 t)\} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1-4-10)$$

$$M_y(t) = \{-M_x(0) \sin(\omega_0 t) + M_y(0) \cos(\omega_0 t)\} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1-4-11)$$

$$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}} + \{M_z(0) - \langle M_z \rangle_{\text{eq}}\} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (1-4-6)$$

初期状態 ($t = 0$) による巨視磁化 M の各成分の時間変化を見てみよう!

• $t = 0$ のとき、 z 軸方向に磁化があるとすると(熱平衡状態)と
 $M_x(0) = M_y(0) = 0$ 、 $M_z(0) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}}$ なので、 $M_x(t) = M_y(t) = 0$ 、 $M_z(t) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}}$

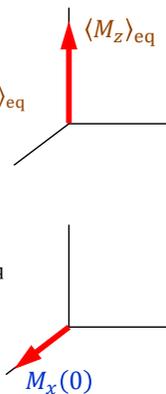
• $t = 0$ のとき、 x 軸方向に磁化があるとすると(90°パルス照射後)
 $M_y(0) = M_z(0) = 0$ なので、以下の振る舞いをする

$$M_x(t) = M_x(0) \cos(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1-4-12)$$

$$M_y(t) = -M_x(0) \sin(\omega_0 t) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1-4-13)$$

$$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right\} \quad (1-4-14)$$

ここで、 $M_x(0) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}}$



(1-4-12)~(1-4-14)式より $t \rightarrow \infty$ のとき、 $M_x(t) = M_y(t) = 0$ 、 $M_z(t) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}}$; 熱平衡状態になる。
 ここで、 T_1 と T_2 は緩和時間と呼ばれ、緩和時間が長いほど熱平衡状態に戻るまでの時間が長い。

T_1 は z 軸方向の緩和時間なので、**縦緩和時間**もしくは**スピン-格子緩和時間**と呼ばれる。

T_2 は x - y 平面の緩和時間なので、**横緩和時間**もしくは**スピンスピン緩和時間**と呼ばれる。

$$\frac{dM_x(t)}{dt} = \omega_0 M_y(t) - \frac{M_x(t)}{T_2} \quad (1-4-2)$$

$$\frac{dM_y(t)}{dt} = -\omega_0 M_x(t) - \frac{M_y(t)}{T_2} \quad (1-4-3)$$

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = \frac{\langle M_z \rangle_{\text{eq}} - M_z(t)}{T_1} \quad (1-4-4)$$

$$M_{\pm}(t) = M_x(t) \pm iM_y(t) \quad (1-4-7)$$

(1-4-2) $\pm i$ (1-4-3)

$$M_{\pm}(t) = M_{\pm}(0) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \{\cos(\omega_0 t) \mp i \sin(\omega_0 t)\} \quad (1-4-9)$$

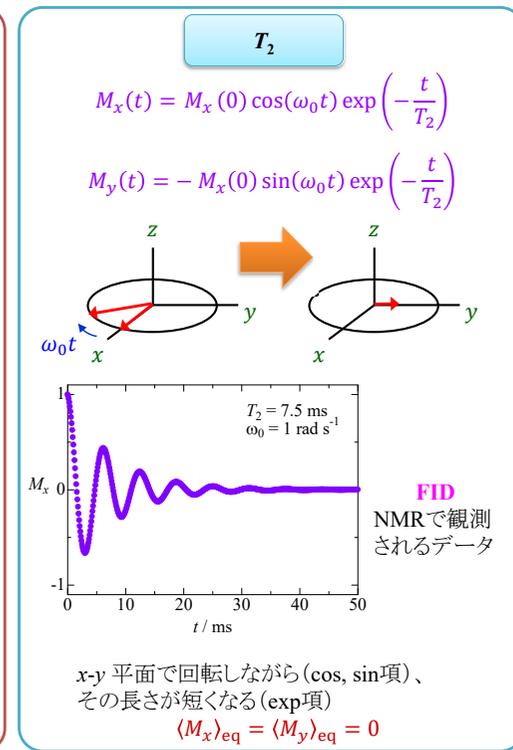
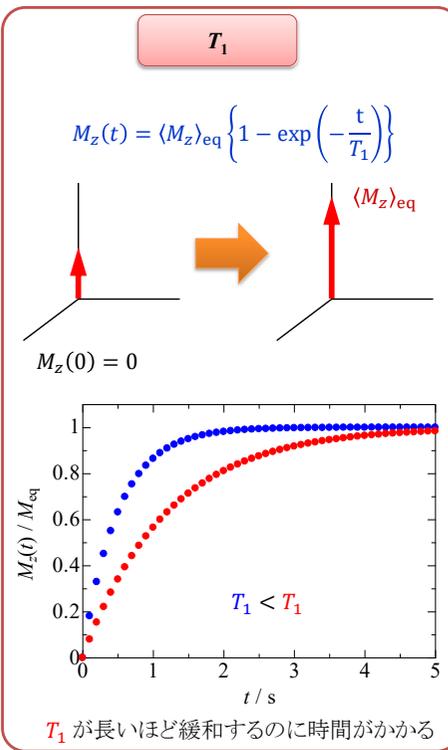
(1-4-7)式より、(1-4-9)式は実部が $M_x(t)$ 、虚部が $M_y(t)$

$$M_{\pm}(0) = M_x(0) \pm iM_y(0)$$

$$M_x(t) = \{M_x(0) \cos(\omega_0 t) + M_y(0) \sin(\omega_0 t)\} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (1-4-10)$$

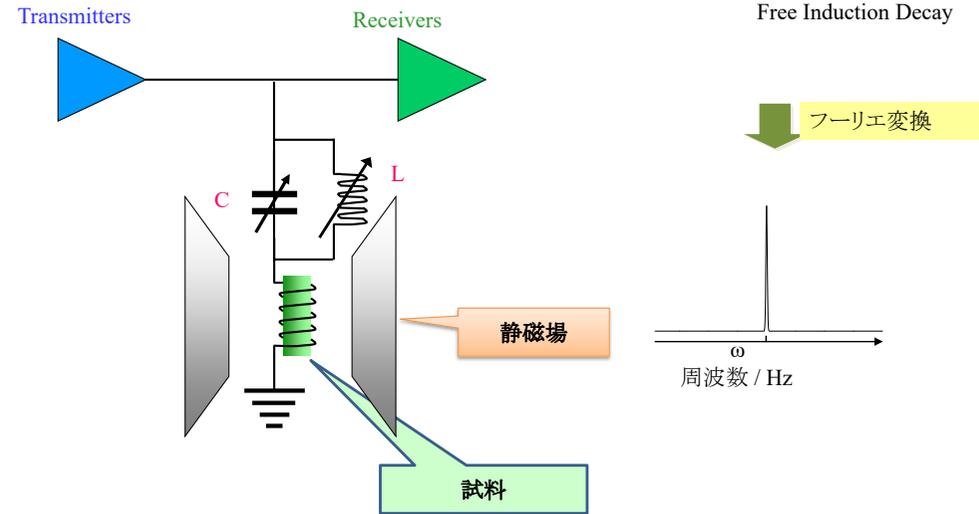
$$M_y(t) = \quad (1-4-11)$$

$$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{\text{eq}} + \{M_z(0) - \langle M_z \rangle_{\text{eq}}\} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (1-4-6)$$



1-5. NMR測定の概要

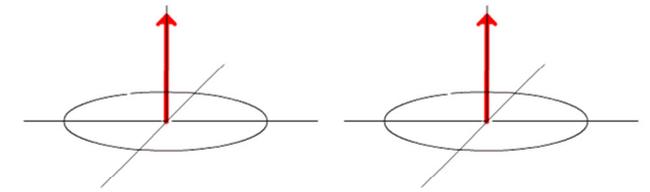
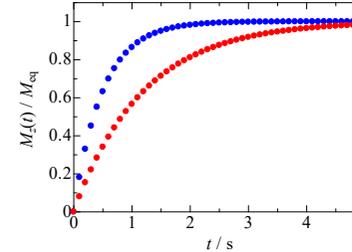
NMRの信号は、パルスと呼ばれる矩形波を、信号を試料に印加し、磁化が緩和する際に生じる電流をアンプで増幅している(x-y平面の磁化を観測)。これをFIDといい、それをフーリエ変換するとスペクトルとなる。つまり、スペクトルには T_2 の情報を含む。



1-6 パルス間隔と緩和時間

NMRの場合、信号強度が小さいので、複数のFID信号を重ね(積算)、S/N比(Signal to Noise Ratio)をあげている(ノイズは±の値、信号は符号が一定)。

この場合、磁化が熱平衡に達する前にパルスを印加すると右下図のように、積算の効果が小さくなる。



$$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{eq} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right\} \quad (1-4-14)$$

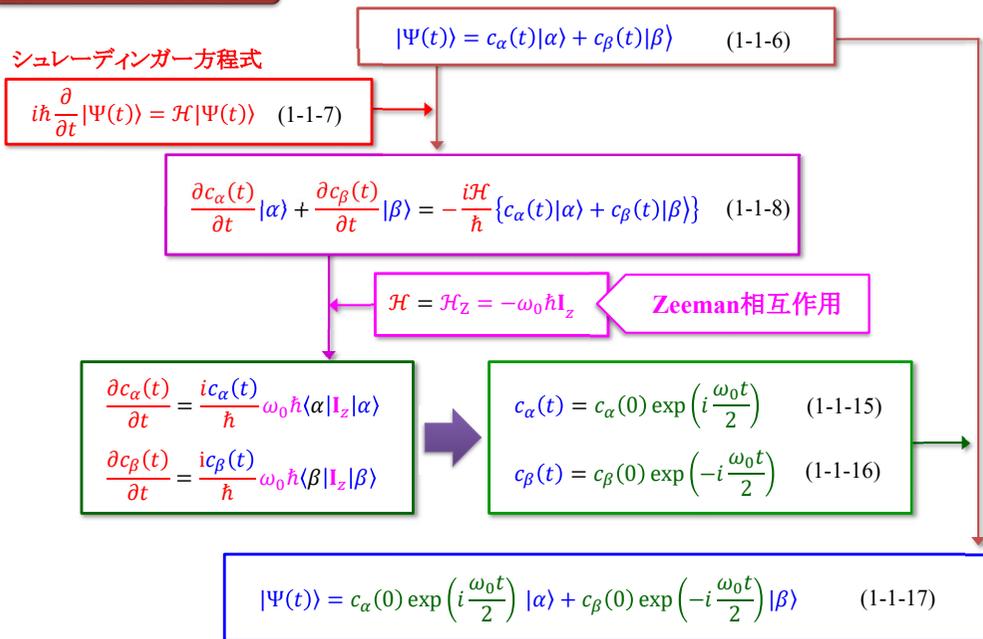
(1-4-14)式から、磁化が熱平衡に達するには、無限の時間が必要である。これは非現実的なので、磁化が熱平衡時の99%まで回復した時間を実験では用いている。

$t = T_1$	$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{eq} \{1 - \exp(-1)\} = 0.63212 \langle M_z \rangle_{eq}$
$t = 3T_1$	$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{eq} \{1 - \exp(-3)\} = 0.95021 \langle M_z \rangle_{eq}$
$t = 5T_1$	$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{eq} \{1 - \exp(-5)\} = 0.99326 \langle M_z \rangle_{eq}$
$t = 7T_1$	$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{eq} \{1 - \exp(-7)\} = 0.99909 \langle M_z \rangle_{eq}$
$t = 10T_1$	$M_z(t) = \langle M_z \rangle_{eq} \{1 - \exp(-10)\} = 0.99996 \langle M_z \rangle_{eq}$

* 溶液の場合、30度パルスを用いている。(1-4-6)を使うと、待ち時間が約半分まで済むことが分かる

2 座標変換

1章で波動関数を定めた際の流れ



NMRでは、核スピンの励起・緩和を扱う → $\mathcal{H} = (\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{perturbation})$ を扱う

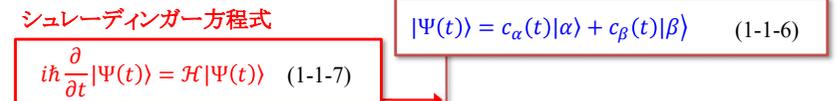
2-1. 擾動項がある場合の波動関数

NMRは磁化と磁場の間の相互作用を観測する。

静磁場 $B_0 \gg$ 他の磁場 $B \rightarrow$ NMR測定で着目する相互作用はZeeman相互作用の擾動

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{perturbation} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (2-1-1)$$

\mathcal{H}_0 は \mathcal{H}_Z と可換項を含むので、固有値をもつ項。一方、 \mathcal{H}_1 は非可換成分のみを含む項とする。



ここまでは1章と同じ

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} |\alpha\rangle + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} |\beta\rangle = -\frac{i}{\hbar} (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1) \{c_\alpha(t) |\alpha\rangle + c_\beta(t) |\beta\rangle\} \quad (2-1-2)$$

両辺に左から $\langle\alpha|$ をかける $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$, $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$ また、 $\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\beta\rangle = 0$, $\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\alpha\rangle = 0$ より

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \{c_\alpha(t) \langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle + c_\beta(t) \langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\} \quad (2-1-3)$$

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \{c_\alpha(t) \langle \alpha | \mathcal{H}_0 | \alpha \rangle + c_\beta(t) \langle \alpha | \mathcal{H}_1 | \beta \rangle\} \quad (2-1-3)$$

次に(2-1-2)の両辺に左から $\langle \beta |$ をかける

$$\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t} \langle \beta | \alpha \rangle + \frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} \langle \beta | \beta \rangle = -\frac{i}{\hbar} (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1) \{c_\alpha(t) \langle \beta | \alpha \rangle + c_\beta(t) \langle \beta | \beta \rangle\} \quad (2-1-2)$$

$$\langle \beta | \alpha \rangle = 0, \quad \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \beta | \mathcal{H}_0 | \alpha \rangle = 0, \quad \langle \beta | \mathcal{H}_1 | \beta \rangle = 0$$

$$\frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} = \quad (2-1-4)$$

\mathcal{H}_0 と \mathcal{H}_1 を定めれば、 $c_\alpha(t)$ や $c_\beta(t)$ の時間変化が分かる
→ 励起や緩和による状態変化を知ることができる。

ここまでは一般量子論

NMRではパルスを用いて磁化をx, y, z方向に回転させる → 回転を表す演算子を見ておこう！

2-2. 回転を表す演算子

静磁場(B_0)方向をz軸、パルスによる回転磁場(B_1)をx-y平面に印加(パルスの角周波数: ω_z)した場合を考える(右図)

$$\mathbf{B} = B_x \mathbf{i} + B_y \mathbf{j} + B_z \mathbf{k} \quad \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k} : \text{単位ベクトル}$$

$$\mathbf{B} = B_1 \cos(\omega_z t) \mathbf{i} - B_1 \sin(\omega_z t) \mathbf{j} + B_0 \mathbf{k} \quad (2-2-1)$$

$$\omega_0 = \gamma B_0 \\ \omega_1 = \gamma B_1$$

$$\boldsymbol{\omega} = \omega_1 \cos(\omega_z t) \mathbf{i} - \omega_1 \sin(\omega_z t) \mathbf{j} + \omega_0 \mathbf{k} \quad (2-2-2)$$

$$\omega = \gamma B \quad (1-1-4) \quad \boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (1-1-2)$$

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (1-1-3)$$

$$\mathcal{H} = -\hbar \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad (2-2-3)$$

$$\mathcal{H} = -\omega_1 \hbar \mathbf{I}_x \cos(\omega_z t) + \omega_1 \hbar \mathbf{I}_y \sin(\omega_z t) - \omega_0 \hbar \mathbf{I}_z \\ = -\omega_1 \hbar [\mathbf{I}_x \cos(\omega_z t) + \mathbf{I}_y \sin(\omega_z t)] - \omega_0 \hbar \mathbf{I}_z \quad (2-2-4)$$

$$\mathcal{H}_0 = -\omega_0 \hbar \mathbf{I}_z \\ \mathcal{H}_1 = -\omega_1 \hbar [\mathbf{I}_x \cos(\omega_z t) + \mathbf{I}_y \sin(\omega_z t)]$$

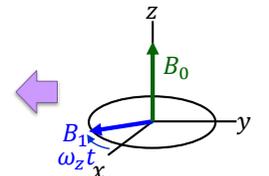
に対応

$$\mathbf{I}_x \cos \omega_z t - \mathbf{I}_y \sin \omega_z t = e^{i\omega_z t \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_x e^{-i\omega_z t \mathbf{I}_z} \quad (2-2-5)$$

(2-2-4)の証明は、次ページ

$$\mathcal{H} = -\omega_1 \hbar e^{i\omega_z t \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_x e^{-i\omega_z t \mathbf{I}_z} - \omega_0 \hbar \mathbf{I}_z \quad (2-2-6)$$

パルス照射時の \mathcal{H}



(2-2-5)式の証明 $\mathbf{I}_x \cos \omega_z t - \mathbf{I}_y \sin \omega_z t = e^{i\omega_z t \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_x e^{-i\omega_z t \mathbf{I}_z} \quad (2-2-5)$

右辺の指数部分を展開し、交換関係を用いると証明できる。

$$e^{i\omega_z t \mathbf{I}_z} = 1 + i\omega_z t \mathbf{I}_z + \frac{(i\omega_z t \mathbf{I}_z)^2}{2} + \dots \quad e^{-i\omega_z t \mathbf{I}_z} = 1 - i\omega_z t \mathbf{I}_z + \frac{(-i\omega_z t \mathbf{I}_z)^2}{2} + \dots$$

つまり、(2-2-3)式の右辺は

$$e^{i\omega_z t \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_x e^{-i\omega_z t \mathbf{I}_z} = \left(1 + i\omega_z t \mathbf{I}_z + \frac{(i\omega_z t \mathbf{I}_z)^2}{2} + \dots \right) \mathbf{I}_x \left(1 - i\omega_z t \mathbf{I}_z + \frac{(-i\omega_z t \mathbf{I}_z)^2}{2} + \dots \right) \\ = \mathbf{I}_x + i\omega_z t (\mathbf{I}_z \mathbf{I}_x - \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z) + (i\omega_z t)^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{I}_z \mathbf{I}_z \mathbf{I}_x + \frac{1}{2} \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z \mathbf{I}_z - \mathbf{I}_z \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z \right) + \dots \\ = \mathbf{I}_x + i\omega_z t (\mathbf{I}_z \mathbf{I}_x - \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z) + (i\omega_z t)^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{I}_z \mathbf{I}_z \mathbf{I}_x - \frac{1}{2} \mathbf{I}_z \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z + \frac{1}{2} \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z \mathbf{I}_z - \frac{1}{2} \mathbf{I}_z \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z \right) + \dots$$

$$\text{ここで、} [\mathbf{I}_z, \mathbf{I}_x] = \mathbf{I}_z \mathbf{I}_x - \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z = i\mathbf{I}_y \quad [\mathbf{I}_x, \mathbf{I}_z] = -i\mathbf{I}_y \quad [\mathbf{I}_z, \mathbf{I}_y] = -i\mathbf{I}_x$$

$$= \mathbf{I}_x - \omega_z t \mathbf{I}_y + i(i\omega_z t)^2 \left(\frac{1}{2} \mathbf{I}_z \mathbf{I}_y - \frac{1}{2} \mathbf{I}_y \mathbf{I}_z \right) + \dots$$

$$= \mathbf{I}_x - \omega_z t \mathbf{I}_y - \frac{(\omega_z t)^2}{2} \mathbf{I}_x + \dots = \mathbf{I}_x \cos \omega_z t - \mathbf{I}_y \sin \omega_z t$$

NMRで重要な関係式

$$e^{i\theta \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_x e^{-i\theta \mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_x \cos \theta - \mathbf{I}_y \sin \theta$$

$$e^{i\theta \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_y e^{-i\theta \mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y \cos \theta + \mathbf{I}_x \sin \theta$$

$$e^{i\theta \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_z e^{-i\theta \mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_z$$

$$e^{i\theta \mathbf{I}_x} \mathbf{I}_x e^{-i\theta \mathbf{I}_x} = \mathbf{I}_x$$

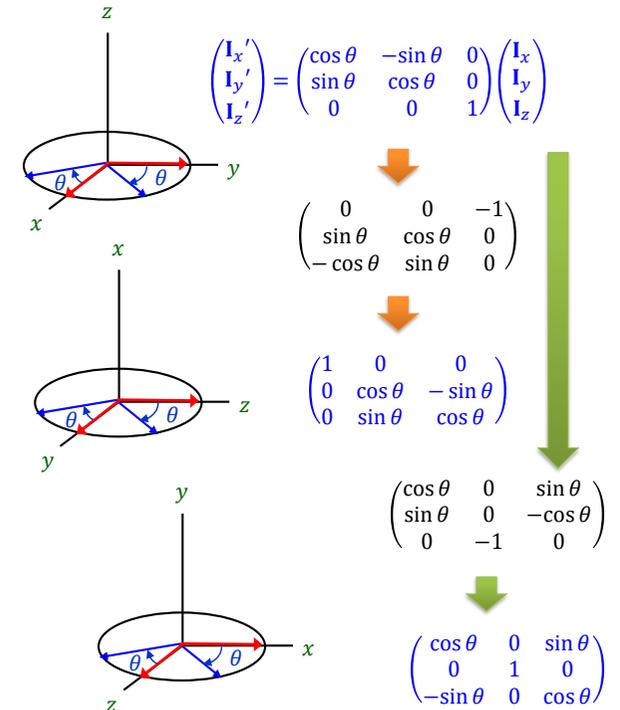
$$e^{i\theta \mathbf{I}_x} \mathbf{I}_y e^{-i\theta \mathbf{I}_x} = \mathbf{I}_y \cos \theta - \mathbf{I}_z \sin \theta$$

$$e^{i\theta \mathbf{I}_x} \mathbf{I}_z e^{-i\theta \mathbf{I}_x} = \mathbf{I}_z \cos \theta + \mathbf{I}_y \sin \theta$$

$$e^{i\theta \mathbf{I}_y} \mathbf{I}_x e^{-i\theta \mathbf{I}_y} = \mathbf{I}_x \cos \theta + \mathbf{I}_z \sin \theta$$

$$e^{i\theta \mathbf{I}_y} \mathbf{I}_y e^{-i\theta \mathbf{I}_y} = \mathbf{I}_y$$

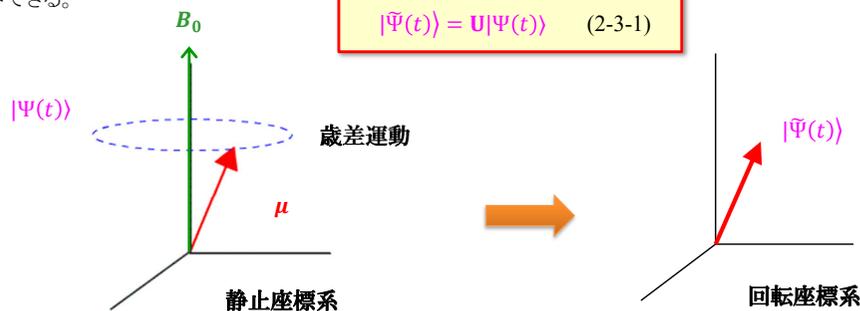
$$e^{i\theta \mathbf{I}_y} \mathbf{I}_z e^{-i\theta \mathbf{I}_y} = \mathbf{I}_z \cos \theta - \mathbf{I}_x \sin \theta$$



*Point: 右手系の座標で左ネジ方向(原点から各軸の+方向を見る)に回転

2-3. 回転座標系 ここまでは、静止座標系であったが、ここから回転座系を扱う。

熱平衡状態で磁化はz軸周りに歳差運動している。その角周波数と同じ速度の座標に乗ると、磁化は静止する。ここで、静止座標系の波動関数をこれまでどおり $|\Psi(t)\rangle$ 、回転座標系の波動関数を $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$ とおく。両者の座標変換はユニタリー演算子(長さを変えない演算子) U を用いて、以下のように表すことができる。



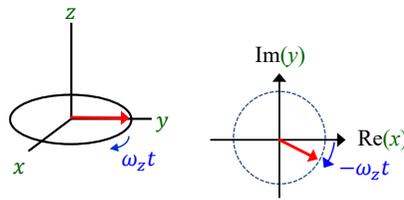
$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = U|\Psi(t)\rangle \quad (2-3-1)$$

回転座標系はz軸を中心に角速度 ω_z で左回転するので、 U は具体的に以下ようになる。

$$U = e^{-i\omega_z t I_z} \quad (2-3-2)$$

また、逆変換(回転座標系→静止座標)は、逆回転なので、

$$|\Psi(t)\rangle = U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle = e^{i\omega_z t I_z} |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-3)$$



回転座標系の利点: 磁化が止まる(時間変化しない) ← これを調べよう!

$$|\Psi(t)\rangle = U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle = e^{i\omega_z t I_z} |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-3)$$

シュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \mathcal{H} |\Psi(t)\rangle \quad (1-1-7)$ → $|\tilde{\Psi}(t)\rangle$: 回転座標系の波動関数

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \mathcal{H} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-4)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

左から U をかける ($U = U(I_z, t)$ なので、時間微分を通り抜けられない)

$$i\hbar U \frac{\partial}{\partial t} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle = U \mathcal{H} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} U U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial t} \right) U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle + U \frac{\partial}{\partial t} \{ U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \}$$

$$U U^\dagger = U^\dagger U = 1$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -i\omega_z I_z e^{-i\omega_z t I_z}$$

$$U = e^{-i\omega_z t I_z}$$

$$U \frac{\partial}{\partial t} \{ U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \} = \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle - (-i\omega_z I_z) e^{-i\omega_z t I_z} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle$$

$$U \frac{\partial}{\partial t} \{ U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \} = \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle + i\omega_z I_z |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-6)$$

$$i\hbar U \frac{\partial}{\partial t} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle = U \mathcal{H} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-5)$$

$$U \frac{\partial}{\partial t} \{ U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \} = \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle + i\omega_z I_z |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-6)$$

(2-3-5)にあわせるために(2-3-6)の両辺に $i\hbar$ をかける

$$i\hbar U \frac{\partial}{\partial t} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle - \hbar\omega_z I_z |\tilde{\Psi}(t)\rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle - \hbar\omega_z I_z |\tilde{\Psi}(t)\rangle = U \mathcal{H} U^\dagger |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = (U \mathcal{H} U^\dagger + \hbar\omega_z I_z) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-7)$$

一般式が求まった。具体的に(2-2-6)のパルス $\mathcal{H} = -\omega_1 \hbar e^{i\omega_z t I_z} I_x e^{-i\omega_z t I_z} - \omega_0 \hbar I_z$ を代入してみよう

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = (-\omega_1 \hbar U e^{i\omega_z t I_z} I_x e^{-i\omega_z t I_z} U^\dagger - \omega_0 \hbar U I_z U^\dagger + \hbar\omega_z I_z) |\tilde{\Psi}(t)\rangle$$

$$U = e^{-i\omega_z t I_z}$$

$$U^\dagger = e^{i\omega_z t I_z}$$

$$[U, I_z] = 0$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = (-\omega_1 \hbar I_x - \omega_0 \hbar I_z + \hbar\omega_z I_z) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-8)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = (-\omega_1 \hbar I_x - \omega_0 \hbar I_z + \hbar\omega_z I_z) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2-3-8)$$

回転座標系の回転速度 ω_z が共鳴周波数(磁化の角回転速度) ω_0 に等しい場合、(2-3-8)式は

回転座標系のシュレーディンガー方程式 (Just Resonance or On Resonance)

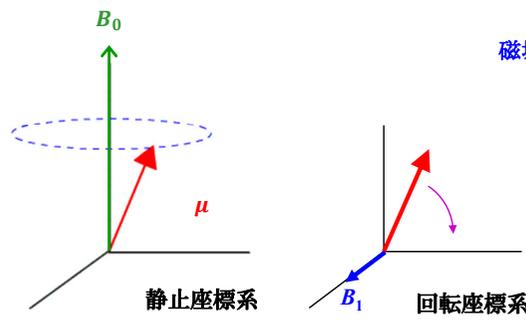
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \quad (2-3-9)$$

回転座標系の利点

$\omega_z = \omega_0$ の回転座標系では静磁場, B_0 が消える!

磁場はパルスが作る磁場のみ

↓
磁場 B_1 の周り(x軸)に歳差運動する



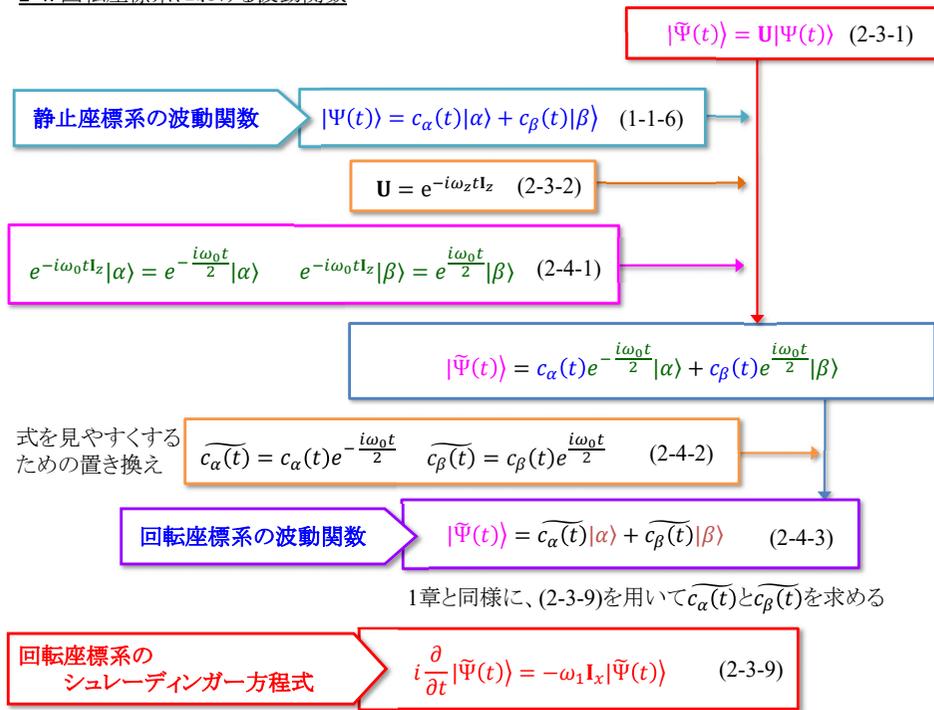
回転座標系におけるパルス(x軸方向に照射)のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_{rf} = -\omega_1 \hbar I_x \quad (2-3-10)$$

対比: 静止座標系のZeeman相互作用

$$\mathcal{H}_Z = -\omega_0 \hbar I_z \quad (1-1-4)$$

2-4. 回転座標系における波動関数



回転座標系のシュレーディンガー方程式 $i \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = -\omega_1 I_x |\tilde{\Psi}(t)\rangle$ (2-3-9)

回転座標系の波動関数 $|\tilde{\Psi}(t)\rangle = \overline{c_\alpha(t)}|\alpha\rangle + \overline{c_\beta(t)}|\beta\rangle$ (2-4-3)

$i \frac{\partial}{\partial t} (\overline{c_\alpha(t)}|\alpha\rangle + \overline{c_\beta(t)}|\beta\rangle) = -\omega_1 I_x (\overline{c_\alpha(t)}|\alpha\rangle + \overline{c_\beta(t)}|\beta\rangle)$ (2-4-4)

左から|α⟩をかける。⟨α|α⟩ = 1, ⟨α|β⟩ = 0
 $i \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\alpha(t)} = -\omega_1 \overline{c_\alpha(t)}\langle\alpha|I_x|\alpha\rangle - \omega_1 \overline{c_\beta(t)}\langle\alpha|I_x|\beta\rangle$

左から|β⟩をかける。⟨β|β⟩ = 1, ⟨β|α⟩ = 0
 $i \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\beta(t)} = -\omega_1 \overline{c_\alpha(t)}\langle\beta|I_x|\alpha\rangle - \omega_1 \overline{c_\beta(t)}\langle\beta|I_x|\beta\rangle$

$\langle\alpha|I_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}$ (0-0-13)
 $i \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\alpha(t)} = -\frac{1}{2}\omega_1 \overline{c_\beta(t)}$ (2-4-5)

$\langle\beta|I_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}$ (0-0-13)
 $i \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\beta(t)} =$ (2-4-6)

(2-4-5)と(2-4-6)の連立微分方程式を解く方法は次節で示す

2-5 連立微分方程式の一般的な解法 (微分積分学なのでNMR限定の内容ではない)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} y_1 &= \dot{y}_1 = c_{11}y_1 + c_{12}y_2 + c_{13}y_3 + \dots + c_{1n}y_n \\ \frac{d}{dt} y_2 &= \dot{y}_2 = c_{21}y_1 + c_{22}y_2 + c_{23}y_3 + \dots + c_{2n}y_n \\ &\dots \\ \frac{d}{dt} y_n &= \dot{y}_n = c_{n1}y_1 + c_{n2}y_2 + c_{n3}y_3 + \dots + c_{nn}y_n \end{aligned} \quad (2-5-1)$$

(2-5-1)式を行列表記すると、

$$\begin{pmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \\ \vdots \\ \dot{y}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \dots & c_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \Rightarrow \dot{\mathbf{Y}} = \mathbf{C}\mathbf{Y} \quad (2-5-2)$$

(2-5-2)式が0でない解を持つには、以下の永年行列式が0になる必要がある。

$$\begin{vmatrix} \lambda - c_{11} & -c_{12} & \dots & -c_{1n} \\ -c_{21} & \lambda - c_{22} & \dots & -c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -c_{n1} & -c_{n2} & \dots & \lambda - c_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2-5-3)$$

ここで、 δ_{ij} はクロネッカーのδで、 $\delta_{ij} = 1$ ($i = j$) $\delta_{ij} = 0$ ($i \neq j$) である。この解λはn個あり(重解がある場合は、n個未満)、それぞれ固有ベクトル \mathbf{P}_i と以下の関係が成り立つ。

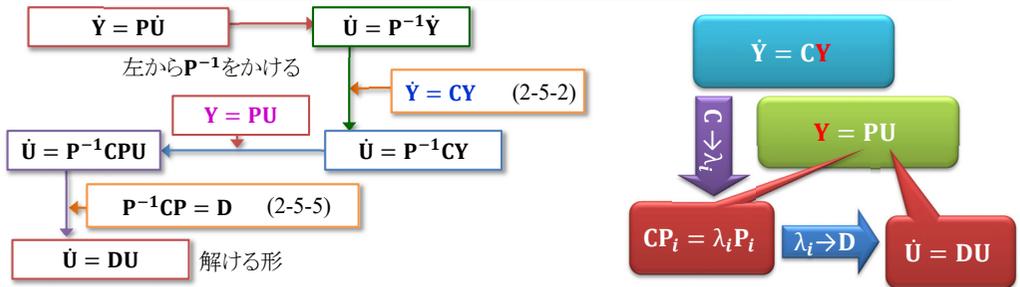
$$\mathbf{C}\mathbf{P}_i = \lambda_i \mathbf{P}_i \quad (2-5-4)$$

この固有ベクトルを並べた行列 \mathbf{P} を用いると、行列 \mathbf{C} を対角化できる。つまり、

$$\mathbf{P}^{-1}\mathbf{C}\mathbf{P} = \mathbf{D} \quad (2-5-5)$$

ここで、 \mathbf{D} の対角成分は固有値 λ_i である。

解法: $\mathbf{Y} = \mathbf{P}\mathbf{U}$ を導入する。固有ベクトルからなる行列 \mathbf{P} と \mathbf{U} を求め、解 \mathbf{Y} を求める。



さて、ここからは(2-4-5)と(2-4-6)を具体的に解く。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\alpha(t)} = -\frac{1}{2}\omega_1 \overline{c_\beta(t)} \quad (2-4-5) \quad i \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\beta(t)} = -\frac{1}{2}\omega_1 \overline{c_\alpha(t)} \quad (2-4-6)$$

これを行列表記すると、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\alpha(t)} \\ \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\beta(t)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{2}\omega_1 \\ \frac{1}{2}\omega_1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{c_\alpha(t)} \\ \overline{c_\beta(t)} \end{pmatrix} \quad (2-5-6)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\alpha(t)} \\ \frac{\partial}{\partial t} \overline{c_\beta(t)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{i\omega_1}{2} \\ \frac{i\omega_1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \overline{c_\alpha(t)} \\ \overline{c_\beta(t)} \end{pmatrix} \quad (2-5-6) \quad \dot{\mathbf{Y}} = \mathbf{C}\mathbf{Y}$$

(2-5-3)式に従い、永年方程式をつくると、

$$\begin{vmatrix} -\lambda & \frac{i\omega_1}{2} \\ \frac{i\omega_1}{2} & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \boxed{}$$

次に(2-5-4)式に従いPを求める。

$$\mathbf{C}\mathbf{P}_i = \lambda_i \mathbf{P}_i \quad (2-5-4)$$

(i) $\lambda = \frac{i\omega_1}{2}$ のとき、

$$\frac{i\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{i\omega_1}{2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \rightarrow \boxed{} \quad (2-5-7)$$

(ii) $\lambda = -\frac{i\omega_1}{2}$ のとき、

$$\frac{i\omega_1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = -\frac{i\omega_1}{2} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} \rightarrow \boxed{} \quad (2-5-8)$$

よって、行列Pは、

$$\mathbf{P} = \boxed{} \quad (2-5-9)$$

ここで、行列Pの大きさを1とするために、係数 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ がついている。

$$\overline{c_\alpha(t)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (ae^{\frac{i\omega_1 t}{2}} + be^{-\frac{i\omega_1 t}{2}}) \quad (2-5-14)$$

$$\overline{c_\beta(t)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (ae^{\frac{i\omega_1 t}{2}} - be^{-\frac{i\omega_1 t}{2}}) \quad (2-5-15)$$

積分定数 a, b を定める。 $t = 0$ のとき、 $\overline{c_\alpha(0)} = 1, \overline{c_\beta(0)} = 0$ とする。つまり、巨視磁化は $t = 0$ のとき z 軸方向を向いている(α スピンのみの状態)。この条件を適用すると、

$$a + b = \sqrt{2} \quad a - b = 0 \quad (2-5-16)$$

$$a = b = \boxed{} \quad (2-5-17)$$

以上より、

$$\overline{c_\alpha(t)} = \frac{1}{2} (e^{\frac{i\omega_1 t}{2}} + e^{-\frac{i\omega_1 t}{2}}) \quad \overline{c_\beta(t)} = \frac{1}{2} (e^{\frac{i\omega_1 t}{2}} - e^{-\frac{i\omega_1 t}{2}}) \quad (2-5-18)$$

ここで、 $e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta$ なので、

$$\overline{c_\alpha(t)} = \cos \frac{\omega_1 t}{2} \quad \overline{c_\beta(t)} = i \sin \frac{\omega_1 t}{2} \quad (2-5-19)$$

よって、回転座標系の波動関数は、

$$|\overline{\Psi(t)}\rangle = \boxed{} \quad (2-5-20)$$

(2-5-20)式の $\omega_1 t$ にパルスの角度を入れると、それぞれのパルス後の波動関数が求まる。

$\dot{\mathbf{U}} = \mathbf{D}\mathbf{U}$ で、対角行列は、固有値を用いて、

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \frac{i\omega_1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{i\omega_1}{2} \end{pmatrix} \quad (2-5-10)$$

よって、

$$\begin{pmatrix} \frac{dU_1}{dt} \\ \frac{dU_2}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{i\omega_1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{i\omega_1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix}$$

つまり、

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{i\omega_1}{2} U_1 \quad \frac{dU_2}{dt} = \boxed{} \quad (2-5-11)$$

この微分方程式を解く。 a, b を積分定数とすると、

$$U_1 = ae^{\frac{i\omega_1 t}{2}} \quad U_2 = be^{-\frac{i\omega_1 t}{2}} \quad (2-5-12)$$

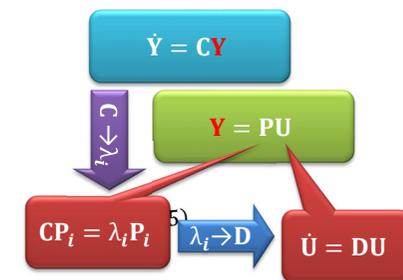
$\mathbf{Y} = \mathbf{P}\mathbf{U}$ なので、

$$\begin{pmatrix} \overline{c_\alpha(t)} \\ \overline{c_\beta(t)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ae^{\frac{i\omega_1 t}{2}} \\ be^{-\frac{i\omega_1 t}{2}} \end{pmatrix} \quad (2-5-13)$$

よって、

$$\overline{c_\alpha(t)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (ae^{\frac{i\omega_1 t}{2}} + be^{-\frac{i\omega_1 t}{2}}) \quad (2-5-14)$$

$$\overline{c_\beta(t)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (ae^{\frac{i\omega_1 t}{2}} - be^{-\frac{i\omega_1 t}{2}}) \quad (2-5-15)$$



対角行列なので、 $\frac{df}{dx_i} = f(x_i)$ となる

2-6. パルス

求めた波動関数を用いて
回転座標系の磁化の挙動を調べる。

$$|\overline{\Psi(t)}\rangle = \overline{c_\alpha(t)}|\alpha\rangle + \overline{c_\beta(t)}|\beta\rangle \quad (2-4-3)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\overline{\Psi(t)}\rangle = -\omega_1 \mathbf{I}_x |\overline{\Psi(t)}\rangle \quad (2-3-9)$$

• 0° パルス(パルス照射前)

$$\theta = \omega_1 t = 0$$

$$|\overline{\Psi(t)}\rangle = \cos \frac{\omega_1 t}{2} |\alpha\rangle + i \sin \frac{\omega_1 t}{2} |\beta\rangle \quad (2-5-20)$$

$$|\overline{\Psi(t)}\rangle = \cos 0 |\alpha\rangle + i \sin 0 |\beta\rangle = |\alpha\rangle \quad (2-6-1)$$

つまり、パルス照射前の熱平衡状態では α スピンの状態

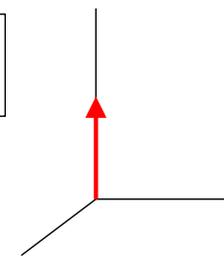
期待値 $\langle \mathbf{I}_x \rangle, \langle \mathbf{I}_y \rangle, \langle \mathbf{I}_z \rangle$ を求める (磁化の x, y, z 成分)。

$$\langle \mathbf{I}_x \rangle = \langle \overline{\Psi(t)} | \mathbf{I}_x | \overline{\Psi(t)} \rangle = \langle \alpha | \mathbf{I}_x | \alpha \rangle = \frac{1}{2} \langle \alpha | (\mathbf{I}_+ + \mathbf{I}_-) | \alpha \rangle = 0$$

$$\langle \mathbf{I}_y \rangle = \langle \overline{\Psi(t)} | \mathbf{I}_y | \overline{\Psi(t)} \rangle = \langle \alpha | \mathbf{I}_y | \alpha \rangle = \frac{1}{2i} \langle \alpha | (\mathbf{I}_+ - \mathbf{I}_-) | \alpha \rangle = \boxed{}$$

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle = \langle \overline{\Psi(t)} | \mathbf{I}_z | \overline{\Psi(t)} \rangle = \langle \alpha | \mathbf{I}_z | \alpha \rangle = \boxed{}$$

つまり、熱平衡状態では巨視磁化 \mathbf{M} は z 軸方向を向いている



・90° パルス

$$\theta = \omega_1 t = \frac{\pi}{2}$$

$$|\overline{\Psi}(t)\rangle = \cos\frac{\omega_1 t}{2} |\alpha\rangle + i \sin\frac{\omega_1 t}{2} |\beta\rangle \quad (2-5-20)$$

$$|\overline{\Psi}(t)\rangle = \cos\frac{\pi}{4} |\alpha\rangle + i \sin\frac{\pi}{4} |\beta\rangle = \quad (2-6-2)$$

つまり、90° パルス照射により、 α スピンと β スピンの存在確率が等しくなる。

各成分の期待値

量子論では、 $|\alpha\rangle$ と $|\beta\rangle$ の占有確率が等しい状態

$$\langle I_x \rangle = \langle \overline{\Psi}(t) | I_x | \overline{\Psi}(t) \rangle = \frac{1}{2} (\langle \alpha | - i \langle \beta |) I_x (\alpha + i |\beta \rangle)$$

$$= \frac{1}{2} (\langle \alpha | - i \langle \beta |) \frac{1}{2} (I_+ + I_-) (\alpha + i |\beta \rangle) = \frac{i}{4} (\langle \alpha | I_+ | \beta \rangle - \langle \beta | I_- | \alpha \rangle) = \quad$$

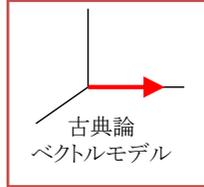
$$\langle I_y \rangle = \langle \overline{\Psi}(t) | I_y | \overline{\Psi}(t) \rangle = \frac{1}{2} (\langle \alpha | - i \langle \beta |) I_y (\alpha + i |\beta \rangle)$$

$$= \frac{1}{2} (\langle \alpha | - i \langle \beta |) \frac{1}{2i} (I_+ - I_-) (\alpha + i |\beta \rangle) = \frac{1}{4} (\langle \alpha | I_+ | \beta \rangle + \langle \beta | I_- | \alpha \rangle) = \quad$$

$$\langle I_z \rangle = \langle \overline{\Psi}(t) | I_z | \overline{\Psi}(t) \rangle = \frac{1}{2} (\langle \alpha | - i \langle \beta |) I_z (\alpha + i |\beta \rangle)$$

$$= \frac{1}{2} (\langle \alpha | I_z | \alpha \rangle + \langle \beta | I_z | \beta \rangle) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = 0$$

よって、 x 軸に沿った90° パルスにより、磁化は回転座標系の y 軸方向に倒れる。



・180° パルス

$$|\overline{\Psi}(t)\rangle = \cos\frac{\omega_1 t}{2} |\alpha\rangle + i \sin\frac{\omega_1 t}{2} |\beta\rangle \quad (2-5-20)$$

$$\theta = \omega_1 t = \pi$$

$$|\overline{\Psi}(t)\rangle = i |\beta\rangle \quad (2-6-3)$$

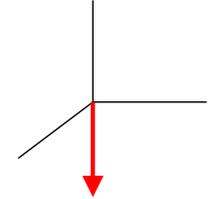
180° パルスを印加すると α スピンから β スピンになる

$$\langle I_x \rangle = \langle \overline{\Psi}(t) | I_x | \overline{\Psi}(t) \rangle = \langle \beta | I_x | \beta \rangle = 0$$

$$\langle I_y \rangle = \langle \overline{\Psi}(t) | I_y | \overline{\Psi}(t) \rangle = \langle \beta | I_y | \beta \rangle = 0$$

$$\langle I_z \rangle = \langle \overline{\Psi}(t) | I_z | \overline{\Psi}(t) \rangle = \langle \beta | I_z | \beta \rangle = -\frac{1}{2}$$

つまり、180° パルスにより $-z$ 軸方向に磁化が倒れる (回転座標系)。



θ に任意の角度を代入することで、 θ パルス照射後の磁化を求めることができる