3 Density Operator

1章・2章で示したように波動関数の一般式は(1-1-6)、(2-4-3)である。

$$|\Psi(t)\rangle = c_\alpha(t)|\alpha\rangle + c_\beta(t)|\beta\rangle \quad (1\text{-}1\text{-}6) \qquad |\widetilde{\Psi}(t)\rangle = \widetilde{c_\alpha(t)}|\alpha\rangle + \widetilde{c_\beta(t)}|\beta\rangle \quad (2\text{-}4\text{-}3)$$

各状態の占有確率に関係する係数$c_\alpha(t)$と$c_\beta(t)$を求める際の一般式(βは省略)

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

2章では$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{pertabation}} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$の場合の一般式を求めた(βは省略)

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

また、パルスのハミルトニアン$\mathcal{H} = -\omega_1\hbar e^{i\omega_z t\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_x e^{-i\omega_z t\mathbf{I}_z} - \omega_0\hbar\mathbf{I}_z$の場合、

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

この連立微分方程式を解いて波動関数(2-5-20)を得た

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

NMRでは、係数の時間変化が重要である → 3章では係数の積について有用な密度演算子を扱う
またNMRなどの分光法で有用な運動方程式等も示す。3章は、5章の準備の章である。

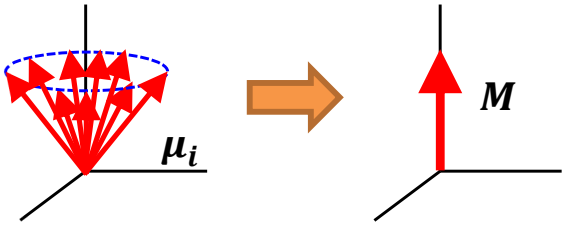
なお、2章では、磁化の回転を表す

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

も扱った。(2-5-5)の関係式は、磁化の回転を表すので、3章以降よく出てくるが、特に5章で重要となる。

3-1. アンサンブル平均（Ensemble Average）

NMRは1つの磁化を観測するのではなく、10^{19}前後の磁化を観測する
→ アンサンブル平均



$$\boldsymbol{M}_x = \sum_i \langle \boldsymbol{\mu}_x \rangle_i, \qquad \boldsymbol{M}_y = \sum_i \langle \boldsymbol{\mu}_y \rangle_i, \qquad \boldsymbol{M}_z = \sum_i \langle \boldsymbol{\mu}_z \rangle_i$$

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar \mathbf{I}$$

$$\boldsymbol{M}_x = \sum_i \langle \boldsymbol{\mu}_x \rangle_i = \langle \boldsymbol{\mu}_x \rangle_1 + \langle \boldsymbol{\mu}_x \rangle_2 + \cdots + \langle \boldsymbol{\mu}_x \rangle_N = \gamma\hbar\{\langle \mathbf{I}_x \rangle_1 + \cdots \langle \mathbf{I}_x \rangle_N\} = \gamma\hbar N \overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} \qquad (3\text{-}1\text{-}1)$$

$$\boldsymbol{M}_y = \gamma\hbar N \overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} \qquad \boldsymbol{M}_z = \gamma\hbar N \overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle}$$

$\overline{}$:アンサンブル平均

(0-0-9)
(0-0-14)
(0-0-16)

$$\langle \boldsymbol{\mu}_x \rangle = \gamma\hbar \langle \Psi(t) | \mathbf{I}_x | \Psi(t) \rangle = \gamma\hbar \langle \mathbf{I}_x \rangle = \frac{\gamma\hbar}{2}\{c_\alpha^*(t)c_\beta(t) + c_\beta^*(t)c_\alpha(t)\} \qquad (3\text{-}1\text{-}2)$$

$$\langle \boldsymbol{\mu}_y \rangle = \gamma\hbar \langle \Psi(t) | \mathbf{I}_y | \Psi(t) \rangle = \gamma\hbar \langle \mathbf{I}_y \rangle = \frac{\gamma\hbar}{2i}\{c_\alpha^*(t)c_\beta(t) - c_\beta^*(t)c_\alpha(t)\} \qquad (3\text{-}1\text{-}3)$$

$$\langle \boldsymbol{\mu}_z \rangle = \gamma\hbar \langle \Psi(t) | \mathbf{I}_z | \Psi(t) \rangle = \gamma\hbar \langle \mathbf{I}_z \rangle = \frac{\gamma\hbar}{2}\left\{|c_\alpha(t)|^2 - |c_\beta(t)|^2\right\} \qquad (3\text{-}1\text{-}4)$$

$$\boldsymbol{M}_x = \frac{\gamma\hbar}{2} N \overline{\{c_\alpha^*(t)c_\beta(t) + c_\beta^*(t)c_\alpha(t)\}} \qquad (3\text{-}1\text{-}5)$$

$$\boldsymbol{M}_y = \frac{\gamma\hbar}{2} N \overline{\{c_\alpha^*(t)c_\beta(t) - c_\beta^*(t)c_\alpha(t)\}} \qquad (3\text{-}1\text{-}6)$$

$$\boldsymbol{M}_z = \frac{\gamma\hbar}{2} N \overline{\left\{|c_\alpha(t)|^2 - |c_\beta(t)|^2\right\}} \qquad (3\text{-}1\text{-}7)$$

NMRで観測する巨視磁化は、
各磁化のアンサンブル平均

⇩

アンサンブル平均は係数の積で表せる

⇩

密度演算子$\boldsymbol{\rho}(t)$を導入

3-2. 密度演算子（Dencity Operator）

NMRは1つの磁化を観測するのではなく、10^{19}前後の磁化を観測する → アンサンブル平均

$$\boldsymbol{M}_x = \frac{\gamma\hbar}{2} N\overline{\{c_\alpha^*(t)c_\beta(t) + c_\beta^*(t)c_\alpha(t)\}} \qquad (3\text{-}1\text{-}5)$$

$$\boldsymbol{M}_y = \frac{\gamma\hbar}{2} N\overline{\{c_\alpha^*(t)c_\beta(t) - c_\beta^*(t)c_\alpha(t)\}} \qquad (3\text{-}1\text{-}6)$$

$$\boldsymbol{M}_z = \frac{\gamma\hbar}{2} N\overline{\left\{|c_\alpha(t)|^2 - \left|c_\beta(t)\right|^2\right\}} \qquad (3\text{-}1\text{-}7)$$

アンサンブル平均：係数の積で表せる

⇩

密度演算子$\boldsymbol{\rho}(t)$を導入

（密度演算子は一般量子論の概念である）

$$\overline{c_\beta^*(t)c_\alpha(t)} = \boxed{} \qquad (3\text{-}2\text{-}1)$$

時間微分

ここで、摂動論で導いた係数の時間変化を密度演算子を用いて表していく（一般論）。

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle = \frac{\partial}{\partial t}\{c_\beta^*(t)c_\alpha(t)\} = c_\beta^*(t)\left\{\frac{\partial c_\alpha(t)}{\partial t}\right\} + \left\{\frac{\partial c_\beta^*(t)}{\partial t}\right\}c_\alpha(t) \qquad (3\text{-}2\text{-}2)$$

アンサンブル平均の ¯ 省略

係数の時間変化

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

$$\frac{\partial c_\beta(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\{c_\beta(t)\langle\beta|\mathcal{H}_0|\beta\rangle + c_\alpha(t)\langle\beta|\mathcal{H}_1|\alpha\rangle\} \qquad (2\text{-}1\text{-}4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle = -\frac{ic_\beta^*(t)}{\hbar}\{c_\alpha(t)\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle + c_\beta(t)\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\} + \frac{i}{\hbar}\{c_\beta^*(t)\langle\beta|\mathcal{H}_0|\beta\rangle + c_\alpha^*(t)\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\}c_\alpha(t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle = -\frac{ic_\beta^*(t)}{\hbar}\{c_\alpha(t)\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle + c_\beta(t)\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\} + \frac{i}{\hbar}\{c_\beta^*(t)\langle\beta|\mathcal{H}_0|\beta\rangle + c_\alpha^*(t)\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\}c_\alpha(t)$$

$$\overline{c_\beta^*(t)c_\alpha(t)} = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle \qquad (3\text{-}2\text{-}1)$$

$$c_\beta^*(t)c_\alpha(t) = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle$$
$$c_\beta^*(t)c_\beta(t) = \langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle$$
$$c_\alpha^*(t)c_\alpha(t) = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle = \frac{i}{\hbar}\{-\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle - \langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathcal{H}_0|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\}$$

$$\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle = \langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle$$
$$\langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle = \langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle = \frac{i}{\hbar}\{-\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle - \langle\alpha|\mathcal{H}_0|\beta\rangle\langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathcal{H}_0|\beta\rangle$$
$$- \langle\alpha|\mathcal{H}_1|\alpha\rangle\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle - \langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\}$$

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = \boxed{} \qquad (3\text{-}2\text{-}3)$$

$$\sum_k \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|k\rangle\langle k|\mathcal{H}|\beta\rangle = \boxed{}$$

(3-2-3)の証明は次ページ

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbf{1} \qquad (3\text{-}2\text{-}3)$$

の証明

あるベクトル： $\boldsymbol{A} = a\boldsymbol{i} + b\boldsymbol{j} + c\boldsymbol{k}$

ある波動関数： $|\mathrm{A}\rangle = a|i\rangle + b|j\rangle + c|k\rangle$

ベクトルのj成分を求める： $\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{A} = a\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{i} + b\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{j} + c\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{k} = b$

ある波動関数のjの係数： $\langle j|\mathrm{A}\rangle = a\langle j|i\rangle + b\langle j|j\rangle + c\langle j|k\rangle = b$

ベクトルの場合： $(\boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk})\cdot\boldsymbol{A} = a\boldsymbol{i}(\boldsymbol{i}\cdot\boldsymbol{i}) + b\boldsymbol{j}(\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{j}) + c\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{A}$

波動関数の場合： $(|i\rangle\langle i| + |j\rangle\langle j| + |k\rangle\langle k|)|\mathrm{A}\rangle = a|i\rangle\langle i|i\rangle + b|j\rangle\langle j|j\rangle + c|k\rangle\langle k|k\rangle$

$$= a|i\rangle + b|j\rangle + c|k\rangle = |\mathrm{A}\rangle$$

つまり、$|i\rangle\langle i| + |j\rangle\langle j| + |k\rangle\langle k| = \mathbf{1}$ $\qquad (\boldsymbol{ii} + \boldsymbol{jj} + \boldsymbol{kk} = \overleftrightarrow{\mathbf{1}})$ **Diadic**

4次元の場合： $|\mathrm{A}'\rangle = a|i\rangle + b|j\rangle + c|k\rangle + d|l\rangle$

$$(|i\rangle\langle i| + |j\rangle\langle j| + |k\rangle\langle k|)|\mathrm{A}'\rangle = a|i\rangle\langle i|i\rangle + b|j\rangle\langle j|j\rangle + c|k\rangle\langle k|k\rangle + d(|i\rangle\langle i| + |j\rangle\langle j| + |k\rangle\langle k|)|l\rangle$$

$$= a|i\rangle + b|j\rangle + c|k\rangle \neq |\mathrm{A}'\rangle$$

つまり、$|i\rangle\langle i| + |j\rangle\langle j| + |k\rangle\langle k| + |l\rangle\langle l| = \mathbf{1}$ のように、$|m\rangle\langle m|$を全ての次元について足す必要がある

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbf{1}$$

$\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbf{1}$ 核スピン$\frac{1}{2}$の場合

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle$$
$$= \frac{i}{\hbar}\{-\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\alpha\rangle\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle - \langle\alpha|\mathcal{H}_0|\beta\rangle\langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_0|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathcal{H}_0|\beta\rangle$$
$$- \langle\alpha|\mathcal{H}_1|\alpha\rangle\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle - \langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathcal{H}_1|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathcal{H}_1|\beta\rangle\}$$

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbf{1} \qquad (3\text{-}2\text{-}3)$$

$$\sum_k \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|k\rangle\langle k|\mathcal{H}|\beta\rangle = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)\mathcal{H}|\beta\rangle$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle = \frac{i}{\hbar}\{-\langle\alpha|\mathcal{H}_0\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)\mathcal{H}_0|\beta\rangle - \langle\alpha|\mathcal{H}_1\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)\mathcal{H}_1|\beta\rangle\}$$

$$= \frac{i}{\hbar}\{\langle\alpha|\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_0\boldsymbol{\rho}(t)\}|\beta\rangle + \langle\alpha|\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_1\boldsymbol{\rho}(t)\}|\beta\rangle\}$$

$$= \frac{i}{\hbar}\{\langle\alpha|[\boldsymbol{\rho}(t),\mathcal{H}_0]|\beta\rangle + \langle\alpha|[\boldsymbol{\rho}(t),\mathcal{H}_1]|\beta\rangle\}$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle\alpha|[\boldsymbol{\rho}(t),\mathcal{H}]|\beta\rangle$$ これを右のように記す

$$\boxed{} \qquad (3\text{-}2\text{-}4)$$

つまり、NMRのように過渡的な変化を扱う場合、密度演算子$\boldsymbol{\rho}(t)$の時間変化が重要。
一方、状態$|m\rangle$は時間変化しないので、あまり重要ではない。

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

Heisenbergの運動方程式

導き方は別紙F参照

3-4. 密度演算子の座標変換

NMRでは、回転座標系などで考えることが多い → 密度演算子の座標変換が重要

$$\mathbf{U} = e^{-i\omega_z t \mathbf{I}_z} \quad (2\text{-}3\text{-}2)$$
$$\mathbf{U}^+ = e^{i\omega_z t \mathbf{I}_z} \quad (2\text{-}3\text{-}3)$$

$$|\Psi(t)\rangle = \mathbf{U}^+|\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (2\text{-}3\text{-}3)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\rho}(t) = [\mathcal{H}, \boldsymbol{\rho}(t)] \quad (3\text{-}2\text{-}4)$$

波動関数を含める

$$i\hbar\left\langle\Psi(t)\middle|\frac{\partial\boldsymbol{\rho}(t)}{\partial t}\middle|\Psi(t)\right\rangle = \langle\Psi(t)|[\mathcal{H}, \boldsymbol{\rho}(t)]|\Psi(t)\rangle$$

$$\tilde{\boldsymbol{\rho}}(t) = \mathbf{U}\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{U}^+ \quad (3\text{-}3\text{-}1)$$

時間微分

$$\frac{\partial\mathbf{U}}{\partial t} = -i\omega_z\mathbf{I}_z\mathbf{U}$$
$$\frac{\partial\mathbf{U}^+}{\partial t} = i\omega_z\mathbf{I}_z\mathbf{U}^+$$
$$[\mathbf{U}, \mathbf{I}_z] = 0$$
$$[\mathbf{U}^+, \mathbf{I}_z] = 0$$

$$i\hbar\left\langle\tilde{\Psi}(t)\middle|\mathbf{U}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\rho}(t)}{\partial t}\right)\mathbf{U}^+\middle|\tilde{\Psi}(t)\right\rangle = \langle\tilde{\Psi}(t)|\mathbf{U}[\mathcal{H}, \boldsymbol{\rho}(t)]\mathbf{U}^+|\tilde{\Psi}(t)\rangle$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\boldsymbol{\rho}}(t) = \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{U}\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{U}^+ = \frac{\partial\mathbf{U}}{\partial t}\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{U}^+ + \mathbf{U}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\rho}(t)}{\partial t}\right)\mathbf{U}^+ + \mathbf{U}\boldsymbol{\rho}(t)\frac{\partial\mathbf{U}^+}{\partial t}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{\boldsymbol{\rho}}(t) = -i\omega_z\mathbf{I}_z\mathbf{U}\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{U}^+ + \mathbf{U}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\rho}(t)}{\partial t}\right)\mathbf{U}^+ + i\omega_z\mathbf{I}_z\mathbf{U}\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{U}^+ = \mathbf{U}\left(\frac{\partial\boldsymbol{\rho}(t)}{\partial t}\right)\mathbf{U}^+$$

(3-3-2)

(3-3-3)

(3-2-4)(3-3-3)は座標系に依存しない

3-5. 密度演算子を用いた期待値

$$\overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \overline{\langle \Psi(t)|\mathbf{I}_x|\Psi(t)\rangle} \qquad \overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \overline{\langle \Psi(t)|\mathbf{I}_y|\Psi(t)\rangle} \qquad \overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \overline{\langle \Psi(t)|\mathbf{I}_z|\Psi(t)\rangle}$$

$$|\Psi(t)\rangle = c_\alpha(t)|\alpha\rangle + c_\beta(t)|\beta\rangle \qquad (1\text{-}1\text{-}6)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \overline{\langle \Psi(t)|\mathbf{I}_z|\Psi(t)\rangle} = \overline{c_\alpha^*(t)c_\alpha(t)}\langle\alpha|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle + \overline{c_\beta^*(t)c_\beta(t)}\langle\beta|\mathbf{I}_z|\beta\rangle$$

$$\overline{c_\beta^*(t)c_\alpha(t)} = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle \qquad (3\text{-}2\text{-}1)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle + \langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathbf{I}_z|\beta\rangle$$

$$\langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle = 0$$
$$\langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathbf{I}_z|\beta\rangle = 0$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle + \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle + \langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle\langle\alpha|\mathbf{I}_z|\beta\rangle + \langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle\langle\beta|\mathbf{I}_z|\beta\rangle$$

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbf{1} \qquad (3\text{-}2\text{-}3)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_z|\alpha\rangle + \langle\beta|\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_z|\beta\rangle = \sum_m \langle m|\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_z|m\rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_z\}$$

$$\left[\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \langle\alpha|\mathbf{I}_z\boldsymbol{\rho}(t)|\alpha\rangle + \langle\beta|\mathbf{I}_z\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z\boldsymbol{\rho}(t)\}\right] \qquad (3\text{-}5\text{-}1)$$

同様に

$$\overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_x\} \qquad \overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_y\} \qquad (3\text{-}5\text{-}2)$$

$$\overline{\langle \mathbf{A} \rangle} = \boxed{} \qquad (3\text{-}5\text{-}3)$$

3-6. 密度演算子の時間変化

密度演算子の時間変化
→ 磁化の時間変化が分かる

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = [\mathcal{H}, \rho(t)] \quad (3\text{-}2\text{-}4)$$

密度演算子の時間発展を座標変換と同じように考える

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^{+}(t,0) \quad (3\text{-}6\text{-}1)$$

左辺

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\{\mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^{+}(t,0)\}$$

$$= i\hbar\left[\left\{\frac{\partial\mathbf{U}(t,0)}{\partial t}\right\}\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^{+}(t,0) - \mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\left\{\frac{\partial\mathbf{U}^{+}(t,0)}{\partial t}\right\}\right]$$

右辺

$$[\mathcal{H}, \rho(t)] = \mathcal{H}\rho(t) - \rho(t)\mathcal{H}$$

$$= \mathcal{H}\mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^{+}(t,0) - \mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^{+}(t,0)\mathcal{H}$$

$$i\hbar\frac{\partial\mathbf{U}(t,0)}{\partial t} = \mathcal{H}\mathbf{U}(t,0) \quad (3\text{-}6\text{-}2)$$

$$i\hbar\frac{\partial\mathbf{U}^{+}(t,0)}{\partial t} = \boxed{} \quad (3\text{-}6\text{-}3)$$

$\mathcal{H}$:時間に依存しない場合（$\mathcal{H} = -\omega_0\hbar\mathbf{I}_z$など）

$$\mathbf{U}(t,0) = \mathbf{U}(0,0)\exp\left(\int_0^t \frac{\mathcal{H}}{i\hbar}\mathrm{d}t\right) \quad (3\text{-}6\text{-}4)$$

$$\mathbf{U}^{+}(t,0) = \boxed{} \quad (3\text{-}6\text{-}5)$$

$$\mathbf{U}(t,0) = \mathbf{U}(0,0)\exp\left(\int_0^t \frac{\mathcal{H}}{i\hbar}\mathrm{d}t\right) \quad (3\text{-}6\text{-}4) \qquad \mathbf{U}^+(t,0) = \mathbf{U}^+(0,0)\exp\left(-\int_0^t \frac{\mathcal{H}}{i\hbar}\mathrm{d}t\right) \quad (3\text{-}6\text{-}5)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^+(t,0) \quad (3\text{-}6\text{-}1)$$

$$\mathbf{U}(0,0) = \mathbf{U}^+(0,0) = 1$$

$$\mathbf{U}(t,0) = \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}t\right) \quad (3\text{-}6\text{-}6) \qquad \mathbf{U}^+(t,0) = \boxed{} \quad (3\text{-}6\text{-}7)$$

パルス・化学シフトなど複数の相互作用がある場合を考えることで、密度演算子の時間発展の形が理解できる。例えば$0 \to t_1$の間パルス照射、$t_1 \to t_2$ の間に化学シフト相互作用など

$$\boldsymbol{\rho}(t_1) = \mathbf{U}(t_1,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^+(t_1,0) \quad (3\text{-}6\text{-}1)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t_2) = \mathbf{U}(t_2,t_1)\boldsymbol{\rho}(t_1)\mathbf{U}^+(t_2,t_1) \quad (3\text{-}6\text{-}8)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t_2) = \mathbf{U}(t_2,t_1)\mathbf{U}(t_1,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^+(t_1,0)\mathbf{U}^+(t_2,t_1) \quad (3\text{-}6\text{-}9)$$

時間の順序：内側から外側へ

一般に　$\mathbf{U}(t_2,t_1)\mathbf{U}(t_1,0) \neq \mathbf{U}(t_1,0)\mathbf{U}(t_2,t_1)$

$\mathcal{H}(t)$ が時間に依存する場合、(3-4-6), (3-4-7)のような形で計算することはできない。解法は別紙参照。

5章・6章で扱うZeeman相互作用、パルスの影響、化学シフト、J結合等は、時間に依存しない
→ (3-4-6), (3-4-7)の$\mathcal{H}$に相互作用を表す式を代入することで、NMRスペクトルが求められる

次節で上記相互作用（Zeeman相互作用、化学シフト、J結合）が時間依存しないことを示す。

3-7. 熱平衡状態の密度演算子

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^{+}(t,0) \quad (3\text{-}6\text{-}1)$$

熱平衡状態の密度演算子$\boldsymbol{\rho}(0)$を求める → 5章で使う

熱平衡状態を時刻0とすると、$\boldsymbol{\rho}(0) = \boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}}$となる。

状態 α をとる確率は $\overline{c_\alpha^* c_\alpha}$ である。状態の占有確率はボルツマン分布に従うので、

$$\overline{c_\alpha^* c_\alpha} = \frac{\exp\left(-\frac{E_\alpha}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}}|\alpha\rangle = \boxed{} \quad (3\text{-}7\text{-}1)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\sum_m \left\langle m\middle|\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)\middle|m\right\rangle}$$

$$\mathcal{H} = -\omega_0\hbar\mathbf{I}_z \quad (1\text{-}1\text{-}4)$$

$$\left\langle\alpha\middle|\exp\left(\frac{\omega_0\hbar\mathbf{I}_z}{kT}\right)\middle|\alpha\right\rangle = \exp\left(\frac{\omega_0\hbar}{2kT}\right)$$

$$\left\langle\beta\middle|\exp\left(\frac{\omega_0\hbar\mathbf{I}_z}{kT}\right)\middle|\beta\right\rangle = \exp\left(-\frac{\omega_0\hbar}{2kT}\right)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \frac{\exp\left(\frac{\omega_0\hbar\mathbf{I}_z}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\omega_0\hbar}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{\omega_0\hbar}{2kT}\right)}$$

高温近似（$\omega_0\hbar \ll kT$）

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} \approx \frac{1 + \frac{\omega_0\hbar\mathbf{I}_z}{kT}}{\left(1 + \frac{\omega_0\hbar}{2kT}\right) + \left(1 - \frac{\omega_0\hbar}{2kT}\right)} = \frac{1}{2} + \frac{\omega_0\hbar\mathbf{I}_z}{2kT} \quad (3\text{-}7\text{-}2)$$

定数項は演算子で時間発展しないので

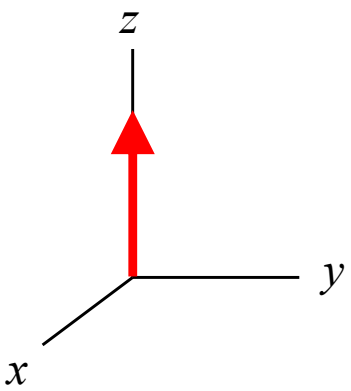
$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \frac{\omega_0\hbar}{2kT}\mathbf{I}_z \quad (3\text{-}7\text{-}3)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} \propto \mathbf{I}_z \quad (3\text{-}7\text{-}4)$$

Example 1 熱平衡時の各成分の期待値

$$\overline{\langle \mathbf{A} \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{A}\} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{A}\boldsymbol{\rho}(t)\} \quad (3\text{-}5\text{-}3)$$

$$\boldsymbol{M}_x = \frac{\gamma\hbar}{2} N \overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_x\} \quad \boldsymbol{M}_y = \frac{\gamma\hbar}{2} N \overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_y\} \quad (3\text{-}5\text{-}2) \quad \boldsymbol{M}_z = \frac{\gamma\hbar}{2} N \overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_z\} \quad (3\text{-}5\text{-}1)$$



$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} \propto \mathbf{I}_z \quad (3\text{-}7\text{-}4)$$

$$\mathbf{I}_z = \begin{pmatrix} \langle\alpha|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle & \langle\alpha|\mathbf{I}_z|\beta\rangle \\ \langle\beta|\mathbf{I}_z|\alpha\rangle & \langle\beta|\mathbf{I}_z|\beta\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (0\text{-}0\text{-}18)$$

$$\mathbf{I}_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I}_y = \frac{1}{2i}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (0\text{-}0\text{-}20)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z\mathbf{I}_x\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \boxed{}$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z\mathbf{I}_y\} = \frac{1}{4i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{4i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = 0$$

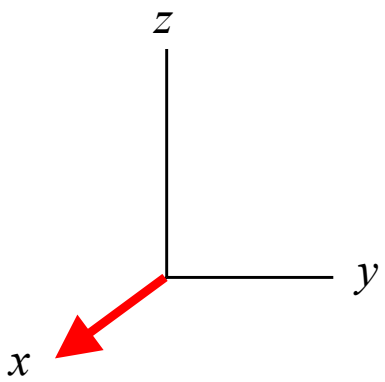
$$\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z\mathbf{I}_z\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right\} = \boxed{} \quad (3\text{-}7\text{-}5)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+ \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z\mathbf{I}_+\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right\} = 0$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_- \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z\mathbf{I}_-\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = 0$$

Example 2 x軸方向時に磁化があるときの各成分の期待値

$$\boldsymbol{M}_x = \frac{\gamma\hbar}{2}N\overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_x\} \quad \boldsymbol{M}_y = \frac{\gamma\hbar}{2}N\overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_y\} \quad (3\text{-}5\text{-}2) \qquad \boldsymbol{M}_z = \frac{\gamma\hbar}{2}N\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_z\} \quad (3\text{-}5\text{-}1)$$



$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} \propto \mathbf{I}_x$$

$$\mathbf{I}_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{I}_y = \frac{1}{2i}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{I}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{I}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_x\mathbf{I}_x\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right\} = \boxed{}$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_x\mathbf{I}_y\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = -\frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right\} = 0$$

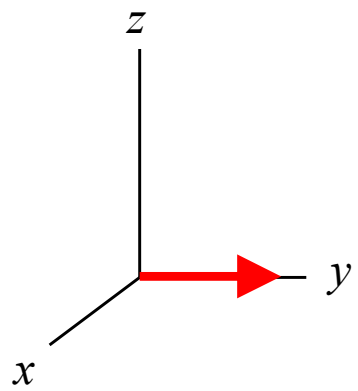
$$\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_x\mathbf{I}_z\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \boxed{} \qquad (3\text{-}7\text{-}6)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+ \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_x\mathbf{I}_+\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_- \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_x\mathbf{I}_-\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}$$

Example 3 x軸方向に90度パルス照射後（磁化はy方向）の各成分の期待値

$$\boldsymbol{M}_x = \frac{\gamma\hbar}{2}N\overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_x\} \quad \boldsymbol{M}_y = \frac{\gamma\hbar}{2}N\overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_y\} \quad (3\text{-}5\text{-}2) \qquad \boldsymbol{M}_z = \frac{\gamma\hbar}{2}N\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{I}_z\} \quad (3\text{-}5\text{-}1)$$



$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} \propto \mathbf{I}_y$$

$$\mathbf{I}_x = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{I}_y = \frac{1}{2i}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{I}_z = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{I}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_x \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_y\mathbf{I}_x\} = \frac{1}{4i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{4i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} = 0$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_y \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_y\mathbf{I}_y\} = -\frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = -\frac{1}{4}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2}$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_z \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_y\mathbf{I}_z\} = \frac{1}{4i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{4i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = 0 \qquad (3\text{-}7\text{-}7)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+ \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_y\mathbf{I}_+\} = \frac{1}{2i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right\} = \frac{i}{2}$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_- \rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_y\mathbf{I}_-\} = \frac{1}{2i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\right\} = \frac{1}{2i}\mathrm{Tr}\left\{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\right\} = -\frac{i}{2}$$

4 Intractions

Zeeman相互作用($\mathcal{H}_{\mathrm{Z}}$)とパルスの影響($\mathcal{H}_{\mathrm{rf}}$)を含めると、NMRで扱うハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{Z}} + \mathcal{H}_{\mathrm{rf}} + \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} + \mathcal{H}_{\mathrm{J}} + \mathcal{H}_{\mathrm{CS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{CSA}} + \mathcal{H}_{\mathrm{NS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{Q}} + \cdots \qquad (4-1)$$

$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}$　隣接核の磁化と相互作用する（双極子－双極子相互作用）

$\mathcal{H}_{\mathrm{J}}$　隣接核の磁化が間接的に相互作用する(Jカップリング)

$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}}$　核の周りの電子は磁場を遮蔽する効果がある（ケミカルシフト）

$\mathcal{H}_{\mathrm{CSA}}$　分子の構造により電子分布に方向依存性がある（ケミカルシフトの異方性）

$\mathcal{H}_{\mathrm{NS}}$　不対電子対があると、核スピンは電子スピンの影響を受ける（ナイトシフト）

$\mathcal{H}_{\mathrm{Q}}$　核は正電荷をおびているので、周辺の電場の影響を受ける（四極子相互作用）

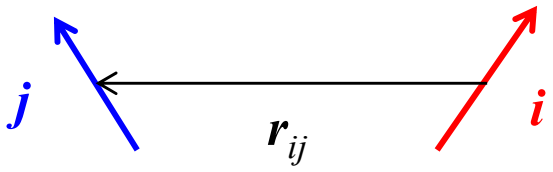
ロードマップ

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}$$

核の位置に作る磁場を求める → ハミルトニアン

・双極子－双極子相互作用　$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}$

この相互作用は、スピン間の直接的な磁気相互作用である。



上図のように核 i と核 j が距離 r_{ij} 離れて存在する場合、核 i の位置に核 j が作る磁場は、核 j の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_j$ を用いると以下のようになる。

$$\boldsymbol{B}_j = \nabla \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{r}}{r_{ij}^3} = -\frac{\boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} + \frac{3(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{r}}{r_{ij}^5} \qquad (4-2)$$

ここで、

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i} + \frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k} \qquad (4-3)$$

磁気モーメントと磁場の相互作用エネルギーは、$E_{\mathrm{DD}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}$ なので、

$$E_{\mathrm{DD}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{B}_j = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{r})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{r})}{r_{ij}^5}\right) \qquad (4-4)$$

ここで、式(5-4)式では、i と j で同じ核を2回カウントしているので2で割っている。

ここで、μを量子化する。

$$\boldsymbol{\mu}_m = \gamma_i \hbar \left(\mathbf{I}_{mx} \boldsymbol{i} + \mathbf{I}_{my} \boldsymbol{j} + \mathbf{I}_{mz} \boldsymbol{k} \right) \qquad (4-5)$$

すると、(4-4)式は、

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} \hbar^2 \left\{ \left(\mathbf{I}_{ix} \mathbf{I}_{jx} + \mathbf{I}_{iy} \mathbf{I}_{jy} + \mathbf{I}_{iz} \mathbf{I}_{jz} \right) - 3 \frac{\left(\mathbf{I}_{ix} x + \mathbf{I}_{iy} y + \mathbf{I}_{iz} z \right) \left(\mathbf{I}_{jx} x + \mathbf{I}_{jy} y + \mathbf{I}_{jz} z \right)}{r_{ij}^2} \right\} \quad (4-6)$$

ここで、(4-6)は(4-7)に等しい。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\gamma_i \gamma_j}{r_{ij}^3} \hbar^2 \begin{pmatrix} \mathbf{I}_{ix} & \mathbf{I}_{iy} & \mathbf{I}_{iz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 - 3\frac{x^2}{r_{ij}^2} & -3\frac{xy}{r_{ij}^2} & -3\frac{xz}{r_{ij}^2} \\ -3\frac{xy}{r_{ij}^2} & 1 - 3\frac{y^2}{r_{ij}^2} & -3\frac{yz}{r_{ij}^2} \\ -3\frac{xz}{r_{ij}^2} & -3\frac{yz}{r_{ij}^2} & 1 - 3\frac{z^2}{r_{ij}^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{I}_{jx} \\ \mathbf{I}_{jy} \\ \mathbf{I}_{jz} \end{pmatrix} \qquad (4-7)$$

つまり、

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_j \qquad (4-8)$$

ここで、D は、双極子－双極子相互作用テンソルである。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma_i\gamma_j}{r_{ij}^3}\hbar^2(\mathbf{I}_{ix} \quad \mathbf{I}_{iy} \quad \mathbf{I}_{iz})\begin{pmatrix} 1-3\frac{x^2}{r_{ij}^2} & -3\frac{xy}{r_{ij}^2} & -3\frac{xz}{r_{ij}^2} \\ -3\frac{xy}{r_{ij}^2} & 1-3\frac{y^2}{r_{ij}^2} & -3\frac{yz}{r_{ij}^2} \\ -3\frac{xz}{r_{ij}^2} & -3\frac{yz}{r_{ij}^2} & 1-3\frac{z^2}{r_{ij}^2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \mathbf{I}_{jx} \\ \mathbf{I}_{jy} \\ \mathbf{I}_{jz} \end{pmatrix} \qquad (4-7)$$

(4-7)を極座標表示し、昇降演算子を用いて表すと便利。
ここで、$x = r\sin\theta\cos\phi \quad y = r\sin\theta\sin\phi \quad z = r\cos\theta$ の関係を用いると、(4-7)は、

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma_i\gamma_j}{r_{ij}^3}\hbar^2(\mathrm{A}+\mathrm{B}+\mathrm{C}+\mathrm{D}+\mathrm{E}+\mathrm{F}) \qquad (4-9)$$

$$\mathrm{A} = (1-3\cos^2\theta_{ij})\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}$$

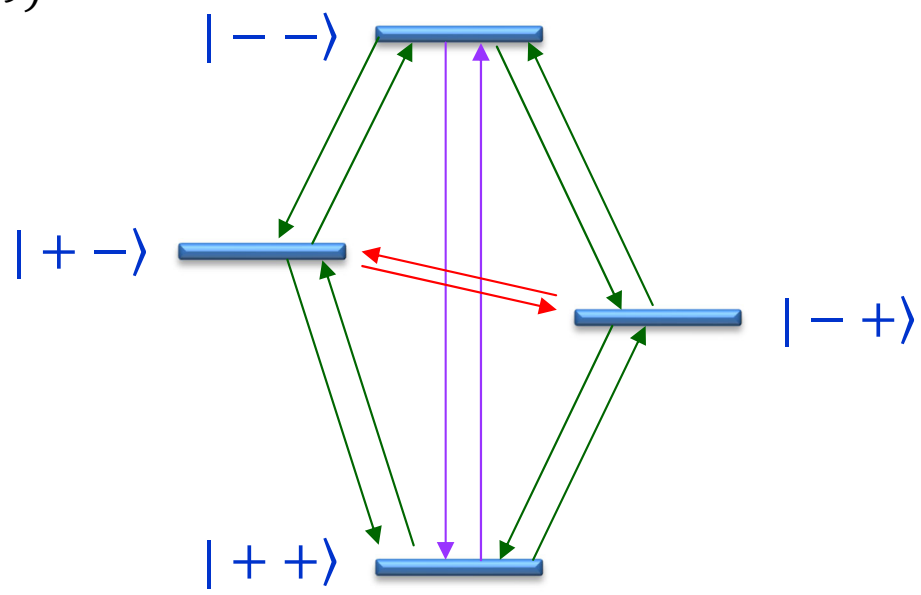
$$\mathrm{B} = -\frac{1}{4}(1-3\cos^2\theta_{ij})[\mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^- + \mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^+]$$

$$\mathrm{C} = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\,e^{-i\phi_{ij}}[\mathrm{I}_{iz}\mathbf{I}_j^+ + \mathbf{I}_i^+\mathrm{I}_{jz}]$$

$$\mathrm{D} = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\,e^{i\phi_{ij}}[\mathrm{I}_{iz}\mathbf{I}_j^- + \mathbf{I}_i^-\mathrm{I}_{jz}]$$

$$\mathrm{E} = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\,e^{-2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^+$$

$$\mathrm{F} = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\,e^{2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^-$$



A項・B項: 0量子遷移　C項・D項: 1量子遷移　E項・F項: 2量子遷移

(4-7)式に含まれる $\mathrm{I}_k^{\pm}$ は昇降演算子である。つまり、C～Fの項は、エネルギー交換を伴うが、AとB項は正味のエネルギー交換を含まない。双極子－双極子相互作用はゼーマン相互作用の摂動項なので、ゼーマンハミルトニアンと可換な項以外は無視することができる。$\mathcal{H}_Z$ は、I_zの成分を持つので、A～Fの中で、可換な成分は、i と j が異種核の場合、A項のみで、i と j が同種核の場合は、A＋B項である。

$$\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2}{r_{ij}^3}\hbar^2(\mathrm{A}+\mathrm{B}) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2}{r_{ij}^3}\hbar^2\left\{\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz} - \frac{1}{4}\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\left[\mathrm{I}_i^+\mathrm{I}_j^- + \mathrm{I}_i^-\mathrm{I}_j^+\right]\right\} \quad (4-10)$$

ここで、$\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j = \mathrm{I}_{ix}\mathrm{I}_{jx} + \mathrm{I}_{iy}\mathrm{I}_{jy} + \mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz}$であり、$\mathbf{I}_i^+$ や$\mathbf{I}_j^-$ を用いると、

$$\begin{aligned}\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j &= \frac{1}{4}\left(\mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^+ + \mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^- + \mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^+ + \mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^-\right) - \frac{1}{4}\left(\mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^+ - \mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^- - \mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^+ + \mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^-\right) + \mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz} \\ &= \frac{1}{2}\left(\mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^- + \mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^+\right) + \mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz}\end{aligned}$$

よって、

$$\mathbf{I}_i^+\mathbf{I}_j^- + \mathbf{I}_i^-\mathbf{I}_j^+ = 2\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - \mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz} \quad (4-11)$$

なので、(4-10)式は、

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2}{r_{ij}^3}\hbar^2(\mathrm{A}+\mathrm{B}) &= \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2}{r_{ij}^3}\hbar^2\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\left\{\mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz} - \frac{1}{4}\left[2\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - \mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz}\right]\right\} \\ &= \frac{1}{4}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2}{r_{ij}^3}\hbar^2\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\left\{3\mathrm{I}_{iz}\mathrm{I}_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j\right\} \quad (4-12)\end{aligned}$$

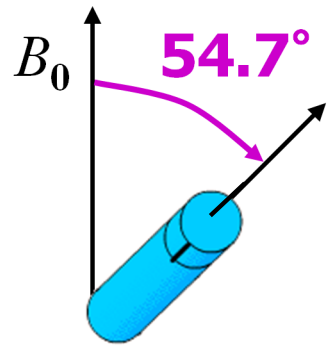
よって、NMRで観測される双極子－双極子相互作用は以下のように書くことができる。

$$[Hetero] \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma_i\gamma_j}{r_{ij}^3}\hbar^2\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\mathrm{I}_{iZ}\mathrm{I}_{jZ} \qquad (4-13)$$

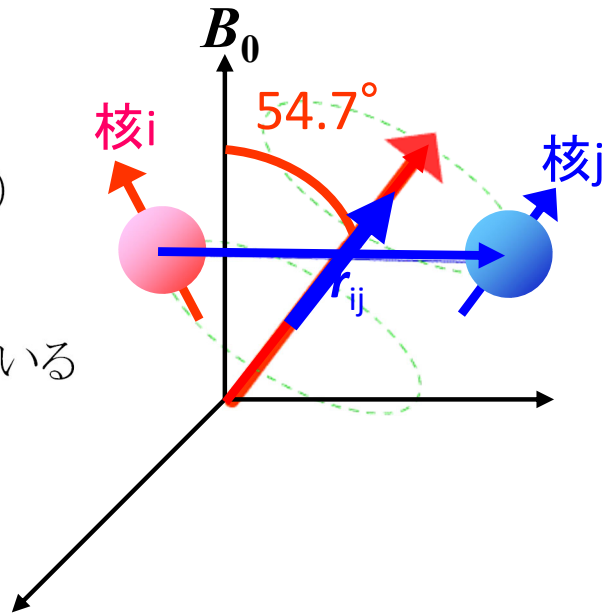
$$[Homo] \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \frac{1}{4}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2}{r_{ij}^3}\hbar^2\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\left(3\mathrm{I}_{iZ}\mathrm{I}_{jZ}-\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j\right) \qquad (4-14)$$

ここで、(4-13)式は異種核間の双極子－双極子相互作用を表し、(4-14)式は同種核間の相互作用を示す。

溶液の場合　速い分子運動 → (4-13)も(4-14)式も0になる → 線幅の狭いスペクトル
固体の場合　θに分布がある → 線幅が広がる



線幅の広がりは(4-13)と(4-14)式より、
1. 磁気回転比に依存 → γ が大きな^{1}H核は線幅大
2. 核iと核jの距離に反比例 → ^{13}CのようにNatural Abundanceが小さい→線幅小
3. $\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)$を0に近づける → 線幅小
　→ **MAS(Magic Angle Spinning)法**
4. $\left(3\mathrm{I}_{iZ}\mathrm{I}_{jZ}-\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j\right)$を0に近づける → 線幅小
　→ **CRAMPS法**（パルスで磁化をx, y, z方向を平均化する）



＊θ_{ij}は「核iと核jを結ぶベクトル」と「静磁場」の角→分布している
MASは $\theta_{ij} = 54.7°$　ではない。
MAS法で$\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)$を0に近づくのは別紙参照

MAS法

(4-9)は球面調和関数Y_2^mが含まれている。同種核の場合、

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2\hbar^2}{r_{ij}^3}(\mathrm{A}+\mathrm{B}+\mathrm{C}+\mathrm{D}+\mathrm{E}+\mathrm{F}) \qquad (4-9)$$

$$\mathrm{A}+\mathrm{B} = \frac{1}{2}\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\left(3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}-\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j\right)$$

$$\mathrm{C} = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{-i\phi_{ij}}\left[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j+}+\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{jz}\right] \qquad \mathrm{D} = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{i\phi_{ij}}\left[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j-}+\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{jz}\right]$$

$$\mathrm{E} = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{-2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{j+} \qquad \mathrm{F} = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{j-}$$

球面調和関数Y_2^mは

$$\mathrm{Y}_k^m(\Omega_{ij}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}}\sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!}}P_k^{|m|}(\cos\theta_{ij})\mathrm{e}^{im\phi_{ij}}$$

$$P_k^m(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{m}{2}}}{2^k}\sum_{j=0}^{\frac{k-m}{2}}\frac{(-1)^j(2k-2j)!}{j!\,(k-j)!\,(k-2j-m)!}x^{k-2j-m}$$

$k=2$ の場合、量子力学で学んだように

$$\mathrm{Y}_2^0(\Omega_{ij}) = \sqrt{\frac{5}{4\pi\cdot 4}}\left(3\cos^2\theta_{ij}-1\right)$$

$$\mathrm{Y}_2^{\pm1}(\Omega_{ij}) = \mp\sqrt{\frac{5\cdot 3}{4\pi\cdot 2}}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{\pm i\phi_{ij}} \qquad \mathrm{Y}_2^{\pm2}(\Omega_{ij}) = \sqrt{\frac{5\cdot 3}{4\pi\cdot 8}}\sin^2\theta_{ij}\mathrm{e}^{\pm 2i\phi_{ij}}$$

$$A + B = \frac{1}{2}\left(3\cos^2\theta_{ij} - 1\right)\left(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}\right)$$

$$C = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\, e^{-i\phi_{ij}}\left[\mathbf{I}_{iz}\,\mathbf{I}_{j+} + \mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{jz}\right] \qquad D = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\, e^{i\phi_{ij}}\left[\mathbf{I}_{iz}\,\mathbf{I}_{j-} + \mathbf{I}_{i-}\,\mathbf{I}_{jz}\right]$$

$$E = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\, e^{-2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{j+} \qquad F = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\, e^{2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{j-}$$

$$Y_2^0(\Omega_{ij}) = \sqrt{\frac{5}{4\pi\cdot 4}}\left(3\cos^2\theta_{ij} - 1\right) \qquad Y_2^{\pm1}(\Omega_{ij}) = \mp\sqrt{\frac{5\cdot 3}{4\pi\cdot 2}}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\, e^{\pm i\phi_{ij}} \qquad Y_2^{\pm2}(\Omega_{ij}) = \sqrt{\frac{5\cdot 3}{4\pi\cdot 8}}\sin^2\theta_{ij} e^{\pm 2i\phi_{ij}}$$

また、演算子部分を以下の項で表すと

$$T_{ij}^0 = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3\mathbf{I}_{iz}\,\mathbf{I}_{jz}$$

$$T_{ij}^{+1} = \sqrt{\frac{3}{2}}\left[\mathbf{I}_{iz}\,\mathbf{I}_{j+} + \mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{jz}\right] \qquad T_{ij}^{-1} = -\sqrt{\frac{3}{2}}\left[\mathbf{I}_{iz}\,\mathbf{I}_{j-} + \mathbf{I}_{i-}\,\mathbf{I}_{jz}\right]$$

$$T_{ij}^{+2} = -\sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{j+} \qquad T_{ij}^{-2} = -\sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{j-}$$

以下の様になる

$$A + B = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}Y_2^0(\Omega_{ij})T_{ij}^0 \qquad C = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}Y_2^{-1}(\Omega_{ij})T_{ij}^{+1} \qquad D = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}Y_2^{+1}(\Omega_{ij})T_{ij}^{-1}$$

$$E = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}Y_2^{+2}(\Omega_{ij})T_{ij}^{+2} \qquad F = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}Y_2^{-2}(\Omega_{ij})T_{ij}^{-2}$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\gamma^2\hbar^2}{r_{ij}^3}(\mathrm{A}+\mathrm{B}+\mathrm{C}+\mathrm{D}+\mathrm{E}+\mathrm{F}) \qquad (4-9)$$

$$\mathrm{A}+\mathrm{B} = \frac{1}{2}\left(1-3\cos^2\theta_{ij}\right)\left(3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}-\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j\right)$$

$$\mathrm{C} = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{-i\phi_{ij}}\left[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j+}+\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{jz}\right] \qquad \mathrm{D} = -\frac{3}{2}\sin\theta_{ij}\cos\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{i\phi_{ij}}\left[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j-}+\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{jz}\right]$$

$$\mathrm{E} = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{-2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{j+} \qquad \mathrm{F} = -\frac{3}{4}\sin^2\theta_{ij}\,\mathrm{e}^{2i\phi_{ij}}\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{j-}$$

よって、(4-9)は以下の様に書き換えることができる

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \sum_{m=-2}^{2} D_m \qquad D_m = \gamma^2\hbar^2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\sum_{i,j}(-1)^m\frac{\mathrm{Y}_2^{-m}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3}T_{ij}^m \qquad (4-15)$$

$$\mathrm{A}+\mathrm{B} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\mathrm{Y}_2^0(\Omega_{ij})T_{ij}^0$$

$$\mathrm{C} = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\mathrm{Y}_2^{-1}(\Omega_{ij})T_{ij}^{+1} \qquad \mathrm{D} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\mathrm{Y}_2^{+1}(\Omega_{ij})T_{ij}^{-1}$$

$$\mathrm{E} = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\mathrm{Y}_2^{+2}(\Omega_{ij})T_{ij}^{+2} \qquad \mathrm{F} = -\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\mathrm{Y}_2^{-2}(\Omega_{ij})T_{ij}^{-2}$$

・化学シフトおよび化学シフトの異方性　$\mathcal{H}_{CS}$

化学シフトは、電子による磁場の遮蔽を表す。電子の質量を m とすると、その運動量は磁場中で以下のようになる。

$$\boldsymbol{p_i} = m\boldsymbol{v_i} + e\boldsymbol{A_i} \qquad (4-16)$$

ここで、$\boldsymbol{A}$ はベクトルポテンシャルで、

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}$$

という関係が成り立つ。スカラーポテンシャルを V とおくと、ハミルトニアンは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であるから、N 個の電子がある系では

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i}^{N}(\boldsymbol{p_i} - \mathrm{e}\boldsymbol{A_i}) \cdot (\boldsymbol{p_i} - e\boldsymbol{A_i}) + V \qquad (4-17)$$

ここで、磁場の起源として静磁場と原子核が考えられる。そこで、ベクトルポテンシャルを $\boldsymbol{A_0}$ と $\boldsymbol{A_n}$ の和とし、それぞれ静磁場、原子核起源と置くと、(4-17)式は以下のようになる（表示を簡略化するために、1個の電子として、式変形を行い、最後に N 電子系に戻す）。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - \mathrm{e}\boldsymbol{A_0} - \boldsymbol{eA_n}) \cdot (\boldsymbol{p} - \mathrm{e}\boldsymbol{A_0} - \boldsymbol{eA_n}) + V \qquad (4-18)$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - \mathrm{e}\boldsymbol{A_0} - \boldsymbol{eA_n}) \cdot (\boldsymbol{p} - \mathrm{e}\boldsymbol{A_0} - \boldsymbol{eA_n}) + V \qquad (4-18)$$

(4-18)式を展開すると、

$$= \frac{1}{2m}\{p^2 - e(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A_0} + \boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{p}) - e(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A_n} + \boldsymbol{A_n} \cdot \boldsymbol{p}) + e^2(\boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{A_n} + \boldsymbol{A_n} \cdot \boldsymbol{A_0} + \boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{A_0} + \boldsymbol{A_n} \cdot \boldsymbol{A_n})\} + V \qquad (4-19)$$

(4−19)式を以下のようにわける。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \qquad (4-20)$$

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + V + \frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{A_0} \qquad (4-21)$$

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{e}{2m}(\boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{p} + \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A_0}) \qquad (4-22)$$

$$\mathcal{H}_2 = -\frac{e}{2m}(\boldsymbol{A_n} \cdot \boldsymbol{p} + \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{A_n}) + \frac{e^2}{2m}(\boldsymbol{A_0} \cdot \boldsymbol{A_n} + \boldsymbol{A_n} \cdot \boldsymbol{A_0} + \boldsymbol{A_n} \cdot \boldsymbol{A_n}) \qquad (4-23)$$

ここで、$\frac{e^2}{2m}\boldsymbol{A_0}^2$ は、電子の反磁性エネルギーで、電子の運動に寄与しないので、V に含める(電子のエネルギー状態を上下させるが、NMRの場合、エネルギー差を観測するので最終的に0となる)。

ベクトルポテンシャルはそれぞれ、以下のように表すことができる。ここで r は核と電子の距離である。

$$\boldsymbol{A}_0 = \frac{1}{2}\boldsymbol{B}_0 \times \boldsymbol{r} \qquad \boldsymbol{A}_n = \gamma \mathbf{I} \times \frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|} \qquad (4-24)$$

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{\mathrm{e}}{2m}(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A_0}) \qquad (4-22)$$

$$\mathcal{H}_2 = -\frac{e}{2m}(\boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A_n})+\frac{e^2}{2m}(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n}+\boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0}+\boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_n}) \qquad (4-23)$$

$$\boldsymbol{A}_0 = \frac{1}{2}\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r} \qquad \boldsymbol{A}_n = \gamma\mathbf{I}\times\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|} \qquad (4-24)$$

(4−22)と(4−23)は(4−24)を用いると、以下のようになる。

$$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A_0} = \boldsymbol{p}\cdot\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{2}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{B}_0) = -\frac{1}{2}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{B}_0 = \frac{1}{2}(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{B}_0 = \frac{1}{2}\mathbf{L}\cdot\boldsymbol{B}_0 \qquad (4-25)$$

$$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A_n} = \boldsymbol{p}\cdot\left(\gamma\mathbf{I}\times\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|}\right) = -\gamma\boldsymbol{p}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|}\times\mathbf{I}\right) = -\gamma\left(\boldsymbol{p}\times\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|}\right)\cdot\mathbf{I} = -\frac{\gamma}{|r^3|}\mathbf{L}\cdot\mathbf{I} \qquad (4-26)$$

なお、3から4番目の式変形では、$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot\boldsymbol{C} = \boldsymbol{A}\cdot(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})$ の関係を用いている（証明は次ページ）。
$\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{B}_0$ の順番を変えても、演算に影響しないので、(4-22)は

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{e}{2m}\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L} \qquad (4-27)$$

(4-23)は

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I}+\mathbf{I}\cdot\mathbf{L})+\frac{e^2}{2m}\left(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n}+\boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0}+{A_n}^2\right) \qquad (4-28)$$

(4-27)より、$\mathcal{H}_1$は電子の角運動量 $\boldsymbol{L}$ と磁場のゼーマン相互作用を表す。
一方、$\mathcal{H}_2$ は、(4-24)より、核が関与しているハミルトニアンである。この項が化学シフトのハミルトニアンとして、NMRスペクトルに寄与する。電子の波動関数は、磁場がない場合の非摂動波動関数 $|\mathbf{0}\rangle$ と磁場と電子の相互作用による摂動波動関数 $|\mathbf{1}\rangle$ と分けて考える。

$(\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}) \cdot \boldsymbol{C} = \boldsymbol{A} \cdot (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C})$ の証明

$$(\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}) \cdot \boldsymbol{C} = \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} \cdot C$$

$$= \left\{\left(a_y b_z - a_z b_y\right)\boldsymbol{i} + (a_z b_x - a_x b_z)\boldsymbol{j} + \left(a_x b_y - a_y b_x\right)\boldsymbol{k}\right\} \cdot \left(c_x \boldsymbol{i} + c_y \boldsymbol{j} + c_z \boldsymbol{k}\right)$$

$$= \left(a_y b_z c_x - a_z b_y c_x\right) + \left(a_z b_x c_y - a_x b_z c_y\right) + \left(a_x b_y c_z - a_y b_x c_z\right)$$

$$= a_x\left(b_y c_z - b_z c_y\right) + a_y(b_z c_x - b_x c_z) + a_z\left(b_x c_y - b_y c_x\right)$$

$$= \boldsymbol{A} \cdot \begin{vmatrix} \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} = \boldsymbol{A} \cdot (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C})$$

先ず、1次の摂動である $|1\rangle$ を求める。基底状態のエネルギーをE_0、励起状態をE_iとすると、

$$|1\rangle = \sum_{i\neq 0} \frac{\langle i|\mathcal{H}_1|0\rangle}{E_i - E_0}|i\rangle = -\frac{\mathrm{e}}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0}|i\rangle$$

よって、電子の波動関数は、

$$|\Psi_\mathrm{e}\rangle = |0\rangle + |1\rangle = |0\rangle - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0} \qquad (4-29)$$

(4-29)を用いると、化学シフトのハミルトニアン $\mathcal{H}_\mathrm{CS}$ は、

$$\mathcal{H}_\mathrm{CS} = \langle\Psi_\mathrm{e}|\mathcal{H}_2|\Psi_\mathrm{e}\rangle = \langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle + \langle 0|\mathcal{H}_2|1\rangle + \langle 1|\mathcal{H}_2|0\rangle + \langle 1|\mathcal{H}_2|1\rangle$$

$$= \langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathcal{H}_2|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0} - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|i\rangle\langle i|\mathcal{H}_2|0\rangle}{E_i - E_0} + \langle 1|\mathcal{H}_2|1\rangle \qquad (4-30)$$

ここで、$\mathcal{H}_2$ は(4-28)である。

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I} + \mathbf{I}\cdot\mathbf{L}) + \frac{e^2}{2m}\left(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n} + \boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0} + {A_n}^2\right) \qquad (4-28)$$

$$\boldsymbol{A}_n = \gamma\mathbf{I}\times\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|} \qquad (4-24)$$

${A_n}^2$ は、核と核の相互作用である。これは次節のJ結合の項であるので、ここでは外す。

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I} + \mathbf{I}\cdot\mathbf{L}) + \frac{e^2}{2m}(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n} + \boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0}) \qquad (4-31)$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I}+\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}) + \frac{e^2}{2m}(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n}+\boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0}) \qquad (4-31)$$

$$\boldsymbol{A}_0 = \frac{1}{2}\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r} \qquad \boldsymbol{A}_n = \gamma\mathbf{I}\times\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|} \qquad (4-24)$$

ここで、(4-30)の各項を計算する。先ずは第1項

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \underline{\langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle} - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathcal{H}_2|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i-E_0} - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|i\rangle\langle i|\mathcal{H}_2|0\rangle}{E_i-E_0} + \langle 1|\mathcal{H}_2|1\rangle \qquad (4-30)$$

$$\langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I}+\mathbf{I}\cdot\mathbf{L})|0\rangle + \frac{e^2}{2m}\langle 0|(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n}+\boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0})|0\rangle \qquad (4-32)$$

ここで、$E=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}\quad(\boldsymbol{\mu}=\gamma\hbar\mathbf{I})$に比例する項だけ2次の摂動項とすると、(4-32)は2項目だけ残り、

$$\begin{aligned}\langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle &= \frac{e^2}{2m}\langle 0|(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n}+\boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0})|0\rangle \\ &= \frac{e^2}{4m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|\{(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r})\cdot(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r})+(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r})\cdot(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r})\}|0\rangle \qquad (4-33)\end{aligned}$$

なお、落とした第1項は、電子の角運動量と核の相互作用で、J結合に寄与する。
(4-33)で、$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{D}) = (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D})-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D})(\boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{B})$ である（証明は次ページ）ので、

$$(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r})\cdot(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r}) = (\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{I})(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r})-(\boldsymbol{B}_0\cdot\boldsymbol{r})(\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{r}) \qquad (4-34)$$

$$(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r})\cdot(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r}) = (\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{B}_0)(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r})-(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{B}_0)(\boldsymbol{r}\cdot\mathbf{I}) \qquad (4-35)$$

$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{D})=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D})-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D})(\boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{B})$ の証明

$$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{D})=\begin{vmatrix}\boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k}\\ a_x & a_y & a_z\\ b_x & b_y & b_z\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}\boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k}\\ c_x & c_y & c_z\\ d_x & d_y & d_z\end{vmatrix}$$

$$=\{(a_yb_z-a_zb_y)\boldsymbol{i}+(a_zb_x-a_xb_z)\boldsymbol{j}+(a_xb_y-a_yb_x)\boldsymbol{k}\}$$
$$\cdot\{(c_yd_z-c_zd_y)\boldsymbol{i}+(c_zd_x-c_xd_z)\boldsymbol{j}+(c_xd_y-c_yd_x)\boldsymbol{k}\}$$

$$=(a_yb_z-a_zb_y)(c_yd_z-c_zd_y)+(a_zb_x-a_xb_z)(c_zd_x-c_xd_z)+(a_xb_y-a_yb_x)(c_xd_y-c_yd_x)$$

$$=a_yb_zc_yd_z+a_zb_yc_zd_y+a_zb_xc_zd_x+a_xb_zc_xd_z+a_xb_yc_xd_y+a_yb_xc_yd_x$$
$$-(a_yb_zc_zd_y+a_zb_yc_yd_z+a_zb_xc_xd_z+a_xb_zc_zd_x+a_xb_yc_yd_x+a_yb_xc_xd_y)$$

$$=a_yc_yb_zd_z+a_zc_zb_yd_y+a_zc_zb_xd_x+a_xc_xb_zd_z+a_xc_xb_yd_y+a_yc_yb_xd_x$$
$$-(a_yd_yb_zc_z+a_zd_zb_yc_y+a_zd_zb_xc_x+a_xd_xb_zc_z+a_xd_xb_yc_y+a_yd_yb_xc_x)$$

$$=a_xc_x(b_xd_x+b_yd_y+b_zd_z)+a_yc_y(b_xd_x+b_yd_y+b_zd_z)+a_zc_z(b_xd_x+b_yd_y+b_zd_z)$$
$$-\{a_xd_x(b_xc_x+b_yc_y+b_zc_z)+a_yd_y(b_xc_x+b_yc_y+b_zc_z)+a_zd_z(b_xc_x+b_yc_y+b_zc_z)\}$$

$$=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D})-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D})(\boldsymbol{C}\cdot\boldsymbol{B})$$

よって、(4-33)は、

$$\langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle = \frac{e^2}{4m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|\{(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r})\cdot(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r})+(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r})\cdot(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r})\}|0\rangle \qquad (4-33)$$

$$(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r})\cdot(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r}) = (\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{I})(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r})-(\boldsymbol{B}_0\cdot\boldsymbol{r})(\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{r}) \qquad (4-34)$$

$$(\mathbf{I}\times\boldsymbol{r})\cdot(\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r}) = (\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{B}_0)(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r})-(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{B}_0)(\boldsymbol{r}\cdot\mathbf{I}) \qquad (4-35)$$

ここで、$\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{I}=\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{B}_0$ 、$\boldsymbol{B}_0\cdot\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{B}_0$ である。さらに$\mathbf{I}$は$\boldsymbol{r}$に演算しない（$\mathbf{I}$は核に演算）ので、

$$\langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle = \frac{e^2}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}|0\rangle(\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{I})-\frac{e^2}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|(\boldsymbol{B}_0\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}\cdot\mathbf{I})|0\rangle \qquad (4-36)$$

次に(4-30)の第2項と3項を見る。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathcal{H}_2|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i-E_0} - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|i\rangle\langle i|\mathcal{H}_2|0\rangle}{E_i-E_0} + \langle 1|\mathcal{H}_2|1\rangle \qquad (4-30)$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I}+\mathbf{I}\cdot\mathbf{L})+\frac{e^2}{2m}(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{A}_n+\boldsymbol{A}_n\cdot\boldsymbol{A}_0) \qquad (4-31)$$

$$\boldsymbol{A}_0 = \frac{1}{2}\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r} \qquad \boldsymbol{A}_n = \gamma\mathbf{I}\times\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|} \qquad (4-24)$$

第1項と同様に(4-30)の第2項と3項で $E=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}$ に比例するのは、(4-31)の第1項だけなので、

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \langle 0|\mathcal{H}_2|0\rangle - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathcal{H}_2|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0} - \frac{e}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|i\rangle\langle i|\mathcal{H}_2|0\rangle}{E_i - E_0} + \langle 1|\mathcal{H}_2|1\rangle \qquad (4-30)$$

$$\mathcal{H}_2 = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I} + \mathbf{I}\cdot\mathbf{L}) + \frac{e^2}{2m}(\boldsymbol{A_0}\cdot\boldsymbol{A_n} + \boldsymbol{A_n}\cdot\boldsymbol{A_0}) \qquad (4-31)$$

$$\boldsymbol{A}_0 = \frac{1}{2}\boldsymbol{B}_0\times\boldsymbol{r} \qquad \boldsymbol{A}_n = \gamma\mathbf{I}\times\frac{\boldsymbol{r}}{|r^3|} \qquad (4-24)$$

よって、

$$\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathcal{H}_2|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0} = \frac{e}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|(\mathbf{L}\cdot\mathbf{I} + \mathbf{I}\cdot\mathbf{L})|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0}$$

$$= \underline{\frac{e}{m}\frac{\gamma}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0}} \qquad (4-37)$$

(4-30)の第4項は$|1\rangle$ が以下のように表せるので、$E = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}$ に比例しない。

$$|1\rangle = \sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\mathcal{H}_1|0\rangle}{E_i - E_0}|i\rangle = -\frac{\mathrm{e}}{2m}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0}|i\rangle$$

よって、(4-30)は(4-36)と(4-37)から、以下のようになる。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \frac{e^2}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}|0\rangle(\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{I}) - \frac{e^2}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|(\boldsymbol{B}_0\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}\cdot\mathbf{I})|0\rangle$$

$$-\frac{e^2}{2m^2}\frac{\gamma}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0} - \frac{e^2}{2m^2}\frac{\gamma}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle\langle 0|\mathbf{L}\cdot\mathbf{I}|i\rangle}{E_i - E_0} \qquad (4-38)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \frac{e^2}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}|0\rangle(\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{I}) - \frac{e^2}{2m}\frac{\gamma}{|r^3|}\langle 0|(\boldsymbol{B}_0\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}\cdot\mathbf{I})|0\rangle$$

$$-\frac{e^2}{2m^2}\frac{\gamma}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|\mathbf{I}\cdot\mathbf{L}|i\rangle\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle}{E_i - E_0} - \frac{e^2}{2m^2}\frac{\gamma}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\boldsymbol{B}_0\cdot\mathbf{L}|0\rangle\langle 0|\mathbf{L}\cdot\mathbf{I}|i\rangle}{E_i - E_0} \qquad (4-38)$$

よって、(4-38)は、以下のように表せる。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \gamma\mathbf{I}\cdot\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}_0 \qquad (4-39)$$

ここで、$\boldsymbol{\sigma}$ は遮蔽テンソル(shielding tensor)である。$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j} + z\boldsymbol{k}$ を用いて具体的に(4-38)を解く。静磁場を z 軸にとると、

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \frac{e^2}{2m}\gamma B_0\left\langle 0\left|\frac{x^2+y^2+z^2}{|r^3|}\right|0\right\rangle\mathbf{I}_z - \frac{e^2}{2m}\gamma B_0\left[\left\langle 0\left|\frac{zx}{|r^3|}\right|0\right\rangle\mathbf{I}_x + \left\langle 0\left|\frac{zy}{|r^3|}\right|0\right\rangle\mathbf{I}_y + \left\langle 0\left|\frac{z^2}{|r^3|}\right|0\right\rangle\mathbf{I}_z\right]$$

$$-\frac{e^2}{2m^2}\frac{\gamma B_0}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle 0|(\mathbf{I}_x\mathbf{L}_x + \mathbf{I}_y\mathbf{L}_y + \mathbf{I}_z\mathbf{L}_z)|i\rangle\langle i|\mathbf{L}_z|0\rangle}{E_i - E_0} - \frac{e^2}{2m^2}\frac{\gamma}{|r^3|}\sum_{i\neq 0}\frac{\langle i|\mathbf{L}_z|0\rangle\langle 0|(\mathbf{I}_x\mathbf{L}_x + \mathbf{I}_y\mathbf{L}_y + \mathbf{I}_z\mathbf{L}_z)|i\rangle}{E_i - E_0}$$

$$= \frac{e^2}{2m}\omega_0\left[\left\langle 0\left|\frac{x^2+y^2}{|r^3|}\right|0\right\rangle\mathbf{I}_z - \left\langle 0\left|\frac{zx}{|r^3|}\right|0\right\rangle\mathbf{I}_x - \left\langle 0\left|\frac{zy}{|r^3|}\right|0\right\rangle\mathbf{I}_y\right]$$

$$-\frac{e^2}{2m^2}\omega_0\left[\sum_{\substack{i\neq 0\\ j=x,y,z}}\frac{\langle 0|\mathbf{L}_j|i\rangle}{|r^3|}\frac{\langle i|\mathbf{L}_z|0\rangle}{E_i - E_0}\mathbf{I}_j + \sum_{\substack{i\neq 0\\ j=x,y,z}}\frac{\langle 0|\mathbf{L}_z|i\rangle}{|r^3|}\frac{\langle i|\mathbf{L}_j|0\rangle}{E_i - E_0}\mathbf{I}_j\right] \qquad (4-40)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \gamma \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}_0 = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega}_0 \qquad (4-39)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \frac{e^2}{2m}\omega_0 \left[\left\langle 0 \left| \frac{x^2+y^2}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_z - \left\langle 0 \left| \frac{zx}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_x - \left\langle 0 \left| \frac{zy}{|r^3|} \right| 0 \right\rangle \mathbf{I}_y \right]$$

$$- \frac{e^2}{2m^2}\omega_0 \left[\sum_{\substack{i \neq 0 \\ j=x,y,z}} \frac{\langle 0|\mathbf{L}_j|i\rangle}{|r^3|} \frac{\langle i|\mathbf{L}_z|0\rangle}{E_i - E_0} \mathbf{I}_j + \sum_{\substack{i \neq 0 \\ j=x,y,z}} \frac{\langle 0|\mathbf{L}_z|i\rangle}{|r^3|} \frac{\langle i|\mathbf{L}_j|0\rangle}{E_i - E_0} \mathbf{I}_j \right] \qquad (4-40)$$

(4-39)と(4-40)より、遮蔽テンソル $\boldsymbol{\sigma}$ は2つの項の和であることがわかる。つまり、(4-40)の第1項である電子の空間分布で決まる項と、第2項である電子の角運動量の項である。これら2つの項についてまとめると、

- 空間分布で決まる項を反磁性(diamagnetic)項 $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{dia}}$
- 角運動量の項を常磁性(paramagnetic)項 $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{para}}$
- 反磁性項と常磁性項は符号が異なる → 化学シフトの方向が異なる
- 常磁性項は、基底状態と励起状態のエネルギー差に反比例する
  → ^{1}Hは、常磁性項の寄与を無視できる。重原子核は、常磁性項が大きい

なお、溶液中では、分子運動により $\boldsymbol{\sigma}$ が平均化され、かつ、ゼーマン相互作用と可換な

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \hbar \Omega \mathbf{I}_z \quad (\Omega = \sigma[\omega - \omega_0]) \qquad (4-41)$$

で、化学シフトのハミルトニアンを表す。

・スピン結合（Jカップリング） $\mathcal{H}_{\mathrm{J}}$

双極子－双極子相互作用は、核と核の磁気相互作用である。一方、スピン結合は、核の磁気モーメントと電子の相互作用により生成した電子の双極子と別の核の磁気モーメントの磁気相互作用である。Jカップリングのハミルトニアンは複雑なので、ここでは、

$$\mathcal{H}_{\mathrm{J}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \mathbf{I}_j \qquad (4-42)$$

とし、$\mathbf{J}_{ij}$ の中身は伏せておく。詳細に関しては以下の書籍等を参照されたい。
B.C.Gerstein and C.R.Dybowski: *Transient Techniques in NMR of Solids*, Academic Press, New York 1985.
C.P.Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, New York 1992.

なお、ハミルトニアンが(4−42)のような形になることは(4−8)や(4−39)から明らかである。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_j \qquad (4-8)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \gamma \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}_0 = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega}_0 \qquad (4-39)$$

スピン結合の相互作用は2つの核の化学シフトの差に比べ小さい（実際のスペクトルから理解できる）。
よって、ゼーマン相互作用と可換な(4−43)がスペクトルに寄与する（一次の摂動項のみ）。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{J}} = 2\pi\hbar J_{ij} \mathbf{I}_{iz} \mathbf{I}_{jz} \qquad (4-43)$$