核磁気共鳴分光(I)

2. スピン

(分子科学研究所)　飯島隆広

スピン演算子

核スピン

- 核スピン$\mathbf{I}$と磁気モーメント$\boldsymbol{\mu}$:

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

ここでγは磁気回転比、$\hbar = h/2\pi$.

スピン演算子の交換関係

- スピン演算子は軌道角運動量と同様な交換関係を有する:

$$[I_x, I_y] = iI_z,$$
$$[I_y, I_z] = iI_x,$$
$$[I_z, I_x] = iI_y.$$

また、

$$[\mathbf{I}^2, I_x] = 0, [\mathbf{I}^2, I_y] = 0, [\mathbf{I}^2, I_z] = 0.$$

スピン演算子の固有値

- I_zと$\mathbf{I}^2$の同時固有状態を$|m\rangle$とすると

$$I_z|m\rangle = m|m\rangle,$$
$$\mathbf{I}^2|m\rangle = I(I+1)|m\rangle.$$

ここでmは

$$m = I, I-1, I-2, \ldots, -I$$

の$2I+1$個の値。

昇降演算子

- 上昇及び下降演算子の定義:

$$I^+ = I_x + iI_y,$$
$$I^- = I_x - iI_y.$$

- 固有状態への作用:

$$I^+|m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m^2 - m}\,|m+1\rangle,$$
$$I^-|m\rangle = \sqrt{I(I+1) - m^2 + m}\,|m-1\rangle.$$

核磁気共鳴の初等的な説明1

Zeeman相互作用と磁気共鳴

- 磁場と磁気モーメントの相互作用がZeeman相互作用:

$$H_Z = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B} = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{B}.$$

z方向の静磁場$\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$とすれば

$$H_Z = -\gamma\hbar B_0 I_z.$$

- エネルギーの固有値は

$$E = -\gamma\hbar B_0 m,$$
$$m = I, I-1, I-2, \ldots, -I,$$

の$2I+1$個。

- 隣接固有状態間のエネルギー差は

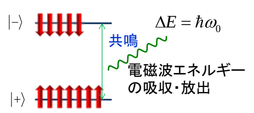
$$\Delta E = \hbar\omega_0,$$
$$\omega_0 = -\gamma B_0.$$

スピンにΔEの電磁波を照射し、状態間の遷移を引き起こすことが磁気共鳴。

連続波NMRの現象論的取扱い

モデル

- N個のスピン1/2の同種スピンに対し、電磁波を照射し磁気共鳴を起こす。



静磁場下の熱平衡状態

- 規格化された各スピン

$$|\phi_i\rangle = a_+^i|+\rangle + a_-^i|-\rangle,$$
$$\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 1,$$

を考えると、静磁場下でのスピン全体のエネルギーは

(続く)

核磁気共鳴の初等的な説明2

(続き)

$$E = \sum_{i=1}^N \langle\phi_i|H_Z|\phi_i\rangle$$
$$= -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \sum_{i=1}^N (|a_+^i|^2 - |a_-^i|^2).$$

また、z方向の磁化は

$$M_z = \sum_{i=1}^N \langle\phi_i|\gamma\hbar I_z|\phi_i\rangle$$
$$= \frac{1}{2}\gamma\hbar \sum_{i=1}^N (|a_+^i|^2 - |a_-^i|^2).$$

- スピン数は

$$N = \sum_{i=1}^N (|a_+^i|^2 + |a_-^i|^2),$$

であるから、概念的には|+>, |–>の占有数がそれぞれ

$$N_+ = \sum_{i=1}^N |a_+^i|^2, N_- = \sum_{i=1}^N |a_-^i|^2$$

と考えることができる(実際には各スピンは|+>と|–>の重ね合わせ状態)。

- この表記では、エネルギーとz磁化は

(続く)

(続き)

$$E = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 (N_+ - N_-),$$
$$M_z = \frac{1}{2}\gamma\hbar (N_+ - N_-).$$

熱平衡時にはN_+がN_-が僅かに多いのでz方向に正の磁化を示す。

エネルギーの吸収

- 電磁波照射により遷移が引き起こされるとする。1秒あたりの遷移確率をWとすると

$$\frac{dN_+}{dt} = -W(N_+ - N_-),$$
$$\frac{dN_-}{dt} = -W(N_- - N_+).$$

占有数の差$N_D = N_+ - N_-$は

$$\frac{dN_D}{dt} = -2WN_D.$$

従って

(続く)

核磁気共鳴の初等的な説明3

(続き)

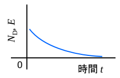
$$N_D(t) = N_D(0)e^{-2Wt}.$$

エネルギーについては

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \frac{dN_D}{dt}$$
$$= \gamma\hbar B_0 W N_D(0) e^{-2Wt},$$

であるから

$$E = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 N_D(0) e^{-2Wt}.$$



電磁波照射により、最初はエネルギー吸収が起こるが、徐々に占有数差がなくなり、共鳴が観測されなくなる!?

(続く)

(続き)

格子との接触

- 実際にはスピンは格子と接触しており、エネルギーは格子へ放出される。スピン−格子緩和時間をT_1として

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z^0 - M_z}{T_1}.$$

エネルギーの吸収・放出をまとめて

$$\frac{dM_z}{dt} = -2WM_z + \frac{M_z^0 - M_z}{T_1}.$$

- 定常状態$dM_z/dt = 0$では

$$M_z = \frac{M_z^0}{1 + 2WT_1}.$$

$$\begin{cases} 2WT_1 \ll 1 \quad \rightarrow M_z \simeq M_z^0 \\ \qquad \text{引き続き磁気共鳴が観測される} \\ 2WT_1 \gg 1 \quad \rightarrow M_z \simeq 0 \\ \qquad \text{“飽和”} \end{cases}$$

磁化の運動:古典論による説明1

運動方程式

- 磁場$\mathbf{B}$は磁気モーメント$\boldsymbol{\mu}$にトルクを与える:

$$\tau = \boldsymbol{\mu}\times\mathbf{B}.$$

角運動量$\mathbf{J}$を用いて

$$d\mathbf{J}/dt = \boldsymbol{\mu}\times\mathbf{B}.$$

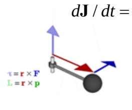


Fig: トルクと角運動量.(Wikipedia)

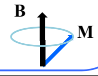
- $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$より

$$d\boldsymbol{\mu}/dt = \boldsymbol{\mu}\times\gamma\mathbf{B}.$$

スピン全体では

$$d\mathbf{M}/dt = \mathbf{M}\times\gamma\mathbf{B}.$$

➡ 歳差運動



回転座標系

- 回転速度ベクトル$\boldsymbol{\Omega}$ (ω_x, ω_y, ω_z)で回転する座標系を考える。

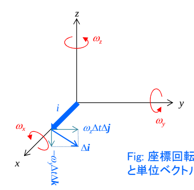


Fig: 座標回転の定義と単位ベクトルの変化.

- 単位ベクトルのΩによる変化:

$$\Delta\mathbf{i} = \omega_z\Delta t\mathbf{j} - \omega_y\Delta t\mathbf{k} \text{ より}$$
$$d\mathbf{i}/dt = \omega_z\mathbf{j} - \omega_y\mathbf{k}$$
$$= \boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{i}$$

(続く)

磁化の運動：古典論による説明2

（続き）

同様に

$$d\mathbf{j}/dt = \Omega \times \mathbf{j},$$
$$d\mathbf{k}/dt = \Omega \times \mathbf{k}.$$

✔ 回転座標系での$\mathbf{M}$：

$$\mathbf{M} = M_x'\mathbf{i} + M_y'\mathbf{j} + M_z'\mathbf{k}$$

とすれば

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{dM_x'}{dt}\mathbf{i} + \frac{dM_y'}{dt}\mathbf{j} + \frac{dM_z'}{dt}\mathbf{k}\right) + \left(M_x'\frac{d\mathbf{i}}{dt} + M_y'\frac{d\mathbf{j}}{dt} + M_z'\frac{d\mathbf{k}}{dt}\right) = \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_{\mathrm{rot}} + \mathbf{\Omega} \times \mathbf{M}.$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{d\mathbf{M}}{dt}\right)_{\mathrm{rot}} = \mathbf{M} \times \gamma\left(\mathbf{B} + \frac{\mathbf{\Omega}}{\gamma}\right).$$

（続く）

（続き）

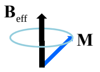
✔ 有効磁場$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$：

$$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}} = \mathbf{B} + \mathbf{\Omega}/\gamma.$$

と定義すれば

$$(d\mathbf{M}/dt)_{\mathrm{rot}} = \mathbf{M} \times \gamma\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}.$$

➡ $\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$周りの歳差運動



✔ $\mathbf{B}_{\mathrm{eff}} = 0$のとき：

$\Leftrightarrow$ $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$なら $\omega_z = -\gamma B_0$のとき

➡ 回転系で、$\mathbf{M}$は止まって見える

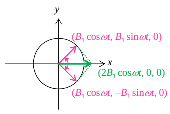
磁化の運動：古典論による説明3

振動磁場の効果

✔ 振動磁場を実験室系のx軸から照射する：

$$\mathbf{B}_{1x} = (2B_1\cos\omega t, 0, 0) = (B_1\cos\omega t, B_1\sin\omega t, 0) + (B_1\cos\omega t, -B_1\sin\omega t, 0)$$

Fig: x軸方向の振動磁場.



✔ 角速度$+\omega t$でz軸まわりに回転する回転座標系に移る：

$$\mathbf{\Omega} = (0, 0, \omega).$$

$-\omega t$で回転する成分は、この回転系では$2\omega t$で振動するため無視。

（続く）

（続き）

✔ 有効磁場$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$：

$$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}} = \mathbf{B} + \mathbf{\Omega}/\gamma = (0,0,B_0) + (0,0) + (0,0,\omega/\gamma) = (B_1, 0, B_0 + \omega/\gamma).$$

$\omega_0 = -\gamma B_0$, $\omega_1 = -\gamma B_1$として

$$|\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}| = \sqrt{B_1^2 + (B_0 + \omega/\gamma)^2} = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}/|\gamma|.$$

$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$まわりの磁化の回転の角速度：

$$\omega_{\mathrm{eff}} = -\gamma|\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}| = -\frac{\gamma}{|\gamma|}\sqrt{\omega_1^2 + (\omega_0 - \omega)^2}.$$

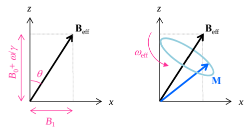


Fig: 有効磁場$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$と磁化の運動.

磁化の運動：量子論による説明1

ユニタリ変換

✔ Schrodinger方程式：

$$\frac{d|\phi\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}H|\phi\rangle,$$
$$H = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{B}.$$

磁場は静磁場とx軸方向の振動磁場：

$$\mathbf{B} = (0,0,B_0) + (B_1\cos\omega t, B_1\sin\omega t, 0) \equiv \left(-\frac{\omega_1}{\gamma}\cos\omega t, -\frac{\omega_1}{\gamma}\sin\omega t, -\frac{\omega_0}{\gamma}\right).$$

従って

$$H = \hbar\omega_1(I_x\cos\omega t + I_y\sin\omega t) + \hbar\omega_0 I_z.$$

✔ z軸まわりのωの回転座標に移ることはユニタリ変換Uを行うことに相当：

$$U = e^{i\omega I_z t}.$$

状態： $|\phi\rangle \to U|\phi\rangle,$

演算子： $\mathbf{F} \to U\mathbf{F}U^{-1}.$

（続く）

（続き）

✔ この変換の後のSchrodinger方程式：

$$\frac{d|\phi_r\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}H'|\phi_r\rangle,$$
$$|\phi_r\rangle = \exp(i\omega I_z t)|\phi\rangle,$$
$$H' = \hbar[(\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x] = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}.$$

エネルギーは$\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}$方向に量子化されている。間隔は $\gamma\hbar|\mathbf{B}_{\mathrm{eff}}|$.

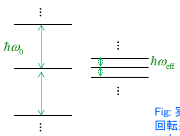


Fig: 実験室系（左）と回転系（右）におけるエネルギー準位.

磁化の運動：量子論による説明2

振動磁場がない時

✔ ハミルトニアン：

$$H = -\gamma\hbar\mathbf{I}\cdot\mathbf{B} = \hbar\omega_0 I_z.$$

✔ 実験室座標：

$$|\phi(t)\rangle = e^{-i\omega_0 I_z t}|\phi(0)\rangle,$$
$$\langle\mu_z(t)\rangle = \gamma\hbar\langle I_z(t)\rangle = \gamma\hbar\langle\phi(0)|e^{i\omega_0 I_z t}I_z e^{-i\omega_0 I_z t}|\phi(0)\rangle = \langle\mu_z(t)\rangle,$$
$$\langle\mu_x(t)\rangle = \gamma\hbar\langle\phi(0)|e^{i\omega_0 I_z t}I_x e^{-i\omega_0 I_z t}|\phi(0)\rangle = \langle\mu_x(0)\rangle\cos\omega_0 t - \langle\mu_y(0)\rangle\sin\omega_0 t,$$
$$\langle\mu_y(t)\rangle = \langle\mu_x(0)\rangle\sin\omega_0 t + \langle\mu_y(0)\rangle\cos\omega_0 t.$$

✔ 回転座標：

$$|\phi_r(t)\rangle = e^{-i(\omega_0 - \omega)I_z t}|\phi_r(0)\rangle.$$

$\omega = \omega_0$のとき

$$|\phi_r(t)\rangle = |\phi_r(0)\rangle.$$

$\langle\mu_x(t)\rangle$, $\langle\mu_y(t)\rangle$, $\langle\mu_z(t)\rangle$は不変.

振動磁場がある時

✔ ハミルトニアン：

$$H = \hbar\omega_1(I_x\cos\omega t + I_y\sin\omega t) + \hbar\omega_0 I_z,$$
$$H' = \hbar[\omega_1 I_x + (\omega_0 - \omega)I_z] \to \hbar\omega_1 I_x. \quad (@\ \omega = \omega_0)$$

✔ 回転座標：

$$|\phi_r(t)\rangle = e^{-i\omega_1 I_x t}|\phi_r(0)\rangle,$$
$$\langle\mu_{rz}(t)\rangle = \gamma\hbar\langle\phi_r(0)|e^{i\omega_1 I_x t}I_z e^{-i\omega_1 I_x t}|\phi_r(0)\rangle = \gamma\hbar\langle\phi_r(0)|I_z\cos\omega_1 t + I_y\sin\omega_1 t|\phi_r(0)\rangle = \langle\mu_{rz}(0)\rangle\cos\omega_1 t - \langle\mu_{ry}(0)\rangle\sin\omega_1 t,$$
$$\langle\mu_{rx}(t)\rangle = \langle\mu_{rx}(0)\rangle,$$
$$\langle\mu_{ry}(t)\rangle = \langle\mu_{ry}(0)\rangle\cos\omega_1 t + \langle\mu_{rz}(0)\rangle\sin\omega_1 t.$$

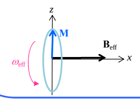


Fig: 回転系での磁化の運動.

文献

1. 北丸竜三, “核磁気共鳴の基礎と原理”, 共立出版 (1987).

2. C.P. スリクター, “磁気共鳴の原理”, シュプリンガー・フェラーク東京 (1998).

3. 日本化学会編, “第5版　実験化学講座8　NMR・ESR”, 丸善 (2006).

4. 荒田洋治, “NMRの書”, 丸善 (2002).