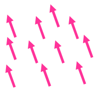
核磁気共鳴分光(I)

3.　密度行列

（分子科学研究所）　飯島隆広

純粋状態と混合状態の密度行列

純粋状態



- 系を一つの状態で記述できる:

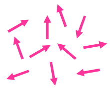
$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle.$$

- 密度行列ρ:

$$\rho \equiv |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{i,j} c_i c_j^* |\phi_i\rangle\langle\phi_j|.$$

$$\rho_{m,n} = \langle m|\rho|n\rangle = \langle m|\sum_{i,j} c_i c_j^* |\phi_i\rangle\langle\phi_j||n\rangle = c_m c_n^*.$$

混合状態



- 統計平均（純粋状態の混合）:

$$|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, \ldots, |\Psi_N\rangle.$$

- 各状態の確率はw_l:

$$\rho \equiv \sum_\ell w_\ell |\Psi_\ell\rangle\langle\Psi_\ell| = \sum_\ell w_\ell \sum_{i,j} c_{\ell i} c_{\ell j}^* |\phi_{\ell i}\rangle\langle\phi_{\ell j}|.$$

$$\rho_{m,n} = \langle m|\sum_\ell w_\ell \sum_{i,j} c_{\ell i} c_{\ell j}^* |\phi_{\ell i}\rangle\langle\phi_{\ell j}||n\rangle = \sum_\ell w_\ell c_{\ell m} c_{\ell n}^* \equiv \overline{c_m c_n^*}.$$

（アンサンブル平均）

密度行列の性質

行列要素

- 対角要素：占有確率

$$\rho_{m,m} = \langle m|\rho|m\rangle = \overline{|c_m|^2} = P_m.$$

- 非対角要素：コヒーレンス

$$\rho_{m,m} = \langle m|\rho|n\rangle = \overline{c_m c_n^*}.$$

p量子コヒーレンス: $p = M_m - M_n$

$$\begin{cases} p = \pm 1: & \text{横磁化} \\ p \neq \pm 1: & \text{間接的にのみ検出可能} \end{cases}$$

Traceの性質

- 基底によらない

$$\mathrm{Tr}\{F\} = \sum_a \langle a|F|a\rangle = \sum_b \langle b|F|b\rangle.$$

- 巡回置換可能

$$\mathrm{Tr}\{ABC\} = \mathrm{Tr}\{BCA\} = \mathrm{Tr}\{CAB\}.$$

オブザーバブルの期待値

- 密度行列により簡便に求められる:

期待値は

$$\langle F\rangle = \sum_j w_j \langle\Psi_j|F|\Psi_j\rangle.$$

完全系で展開して

$$\langle F\rangle = \sum_j w_j \sum_{m,k} \langle\Psi_j|m\rangle\langle m|F|k\rangle\langle k|\Psi_j\rangle.$$

密度行列は

$$\rho = \sum_j w_j |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|.$$

従って

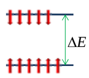
$$\langle F\rangle = \sum_{m,k} \langle k|\rho|m\rangle\langle m|F|k\rangle = \sum_k \langle k|\rho F|k\rangle = \mathrm{Tr}\{\rho F\}.$$

熱平衡状態

熱平衡状態のスピン系

- 静磁場下のスピン系:

$|-\rangle$



$|+\rangle$

$\Delta E = \hbar\omega_0$

- 密度行列の非対角成分:

$$c_m = |c_m| e^{i\alpha_m},$$

$$\rho_{m,n} = \overline{c_m c_n^*} = \overline{|c_m||c_n| \exp[i(\alpha_m - \alpha_n)]} = 0.$$

各スピンの位相はバラバラ

- 密度行列の対角成分:

統計熱力学より

$$\rho_{m,m} = |c_m|^2 = \frac{\langle m|e^{-H/kT}|m\rangle}{Z},$$

$$Z = \mathrm{Tr}\{e^{-H/kT}\}.$$　（Zは状態和）

具体例

- スピン1/2系:

$$\rho = w_+|+\rangle\langle+| + w_-|-\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} \rho_{++} & \rho_{+-} \\ \rho_{-+} & \rho_{--} \end{pmatrix},$$

$$\rho_{++} = w_+ = \frac{1}{Z}\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right),$$

$$\rho_{--} = w_- = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right),$$

$$Z = \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right),$$

$$\rho_{+-} = \rho_{+-} = 0.$$

より

$$\langle I_z\rangle = \frac{1}{2}\frac{(\exp(\hbar\omega_0/2kT) - \exp(-\hbar\omega_0/2kT))}{(\exp(\hbar\omega_0/2kT) + \exp(-\hbar\omega_0/2kT))} = \frac{1}{2}\tanh(\hbar\omega_0/2kT),$$

$$\langle I_x\rangle = \langle I_y\rangle = 0.$$

尚、熱平衡の密度行列ρ_{eq}は

$$\rho_{\mathrm{eq}} \to \frac{1}{Z}\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT} I_z\right).$$

平衡磁化

- ハミルトニアン:

$$H = -\sum_{j=1}^N \gamma\hbar I_{jz} B_0.$$

- オブザーバブル:

$$\mathbf{M} = \sum_j \boldsymbol{\mu}_j = \sum_j \gamma\hbar \mathbf{I}_j.$$

- 期待値の計算:

$$\overline{\langle\mu_z\rangle} = \mathrm{Tr}\{\rho\mu_z\} = \frac{\gamma\hbar\sum_{m=-I}^{I}\langle m|e^{\gamma\hbar B_0 I_z/kT} I_z|m\rangle}{\sum_{m=-I}^{I}\langle m|e^{\gamma\hbar B_0 I_z/kT}|m\rangle} = \frac{\gamma\hbar\sum_{m=-I}^{I} m e^{\gamma\hbar B_0 I_z/kT}}{\sum_{m=-I}^{I} e^{\gamma\hbar B_0 m/kT}}.$$

- 高温近似:

$\gamma\hbar B_0 m \ll kT$　より

$$e^{\gamma\hbar B_0 m/kT} = 1 + \gamma\hbar B_0 m/kT.$$

Maclaurin展開

- 計算の続き:

$$\overline{\langle\mu_z\rangle} = \frac{\gamma\hbar\sum_m m(1+\gamma\hbar B_0 m/kT)}{\sum_m(1+\gamma\hbar B_0 m/kT)} = \frac{\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}B_0.$$

従って

$$\overline{M_z} = N\overline{\langle\mu_z\rangle} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3kT}B_0.$$

Currieの法則

また

$$\overline{\langle\mu_{x,y}\rangle} = \mathrm{Tr}\{\rho\mu_{x,y}\} = \frac{\gamma\hbar\mathrm{Tr}\{e^{\gamma\hbar B_0 I_z/kT} I_{x,y}\}}{\mathrm{Tr}\{e^{\gamma\hbar B_0 I_z/kT}\}} = 0.$$

従って

$$\overline{M_x} = \overline{M_y} = 0.$$

尚、密度行列ρ_{eq}は

$$\rho_{\mathrm{eq}} = \frac{1}{Z}\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT} I_z\right) \sim I_z.$$

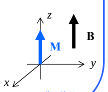


Fig: 平衡磁化.

Liouville von Neumann方程式

系の時間発展

- 状態|Ψ>　→　Schrodinger方程式

$$\frac{d}{dt}|\Psi\rangle = -\frac{i}{\hbar}H|\Psi\rangle.$$

- 密度行列ρ　→　Liouville von Neumann方程式

$$\frac{d}{dt}\rho = \frac{i}{\hbar}[\rho, H].$$

形式解:

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t).$$

（$U(t)$は時間推進演算子:　|Ψ(t)> = $U(t)$ |Ψ(0)>）

時間に依存しないハミルトニアンHの時:

$$\rho(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right)\rho(0)\exp\left(\frac{i}{\hbar}Ht\right).$$

磁化の運動

相互作用表示

✔ ユニタリー演算子:

$$R = \exp(i\omega I_z t),$$
$$RR^{-1} = R^{-1}R = 1.$$

✔ ハミルトニアン

$$H = H_0 + H_1,$$
$$H_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z,$$
$$H_1 = -\gamma\hbar B_1(I_x \cos\omega t - I_y \sin\omega t) = -\gamma\hbar B_1 R I_x R^{-1}.$$

✔ Liouville von Neumann方程式

$\widetilde{\rho} = R^{-1}\rho R, \widetilde{H} = R^{-1}HR$　とする。

$$\frac{d}{dt}R^{-1}\rho R = \frac{dR^{-1}}{dt}\rho R + R^{-1}\frac{d\rho}{dt}R + R^{-1}\rho\frac{dR}{dt}$$
$$= \frac{i}{\hbar}[\widetilde{\rho}, \widetilde{H}] + i\omega[\widetilde{\rho}, I_z]$$

より相互作用表示で

$$\frac{d}{dt}\widetilde{\rho} = \frac{i}{\hbar}[\widetilde{\rho}, H_{\text{eff}}],$$
$$H_{\text{eff}} \equiv -\hbar(\gamma B_0 - \omega)I_z - \hbar\gamma B_1 I_x.$$

運動

✔ $\omega = \gamma B_0$の時:

$$H_{\text{eff}} = -\hbar\gamma B_1 I_x,$$
$$\frac{d}{dt}\widetilde{\rho} = \frac{i}{\hbar}[\widetilde{\rho}, -\hbar\gamma B_1 I_x],$$
$$\widetilde{\rho}(t) = \exp[i\gamma B_1 I_x t]\widetilde{\rho}(0)\exp[-i\gamma B_1 I_x t].$$

$\widetilde{\rho}(0) = I_z$　なら

$$\widetilde{\rho}(t) = I_z \cos\gamma B_1 t + I_y \sin\gamma B_1 t$$
$$= I_z \cos\omega_1 t - I_y \sin\omega_1 t.$$

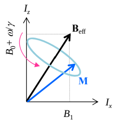


Fig: Liouville von Neumann方程式から得られる磁化の運動.

トルク方程式、Schrodinger方程式から得られた結果と同じ。

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).
5. R.R. エルンスト, G. ボーデンハウゼン, A. ヴォーガン, “2次元NMR”, 吉岡書店 (1991).