

第8章 磁気緩和

8.1 ブロツホ方程式とCW-NMR

Blochは磁化の運動に緩和の効果を導入した[1]．熱平衡値からずれた縦磁化（Z磁化）は指数関数的に平衡値に近づくと仮定し，その特性時間を T_1 として縦緩和時間(longitudinal relaxation time)と呼んだ．横磁化（XY磁化）が熱平衡値0に近づくと特性時間を T_2 として，これを横緩和時間(transversal relaxation time)と名付けた．Bloembergenらはこれらをそれぞれスピン 格子緩和時間，スピン スピン緩和時間と呼んだ[2]．Blochの命名は縦磁化，横磁化を区別しているのに対して，Bloembergenらの命名は緩和の機構を反映している．ここではBlochの命名を用いる．高周波回転磁場が存在するときの磁化の運動方程式(3.2.12)に緩和の効果を加えて，

$$\frac{dM_x}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (8.1.1a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_1 M_z + (\omega_0 - \omega)M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (8.1.1b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (8.1.1c)$$

この式をブロツホ方程式という．ここで

$$y = \frac{M_y}{M_0}, \quad z = \frac{M_z}{M_0}, \quad \theta = \omega_1 t, \quad \theta_1 = \omega_1 T_1, \quad \theta_2 = \omega_1 T_2, \quad \Delta = \frac{(\omega_0 - \omega)}{\omega_1} \quad (8.1.2)$$

とおくと，

$$\frac{dx}{d\theta} = -\Delta y - \frac{x}{\theta_2} \quad (8.1.3a)$$

$$\frac{dy}{d\theta} = -z + \Delta x - \frac{y}{\theta_2} \quad (8.1.3b)$$

$$\frac{dz}{d\theta} = y - \frac{(z-1)}{\theta_1} \quad (8.1.3c)$$

高周波磁場が十分長い間照射されており，磁化が時間変化しなくなって定常状態に達した時の磁化は，

$$\frac{M_x}{M_0} = \frac{\Delta\theta_2^2}{1 + \Delta^2\theta_2^2 + \theta_1\theta_2} = \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_1 T_2^2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.4a)$$

$$\frac{M_y}{M_0} = \frac{-\theta_2}{1 + \Delta^2\theta_2^2 + \theta_1\theta_2} = \frac{-\omega_1 T_2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.4b)$$

$$\frac{M_z}{M_0} = \frac{1 + \Delta^2\theta_2^2}{1 + \Delta^2\theta_2^2 + \theta_1\theta_2} = \frac{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.4c)$$

となる。

これらは回転磁場のもとでの磁化であるが、実際には直線偏光磁場 $B_X = 2B_1 \cos \omega t$ を加え、反対方向の回転磁場の影響が小さいとして無視する。実験室系における磁化 M_X 、 M_Y は

$$M_X = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t$$

$$M_Y = M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t$$

であるので、

$$M_X = \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_0 T_2^2 \chi_m H_1}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \cos \omega t + \frac{\omega_0 T_2 \chi_m H_1}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \sin \omega t$$

と表すことができる。 χ_m は核の磁化率(4.2.2)である。これを

$$M_X = \chi' 2H_1 \cos \omega t + \chi'' 2H_1 \sin \omega t \quad (8.1.5)$$

と表すと、 χ' 、 χ'' は高周波複素磁化率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の実数部分、虚数部分で、

$$\chi' = \frac{\frac{1}{2}(\omega_0 - \omega)\omega_0 T_2^2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \chi_m \quad (8.1.6a)$$

$$\chi'' = \frac{\frac{1}{2}\omega_0 T_2}{1 + \{(\omega_0 - \omega)T_2\}^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \chi_m \quad (8.1.6b)$$

となる。

単位時間にスピン系単位体積によって吸収されるエネルギーは

$$P = -\frac{1}{T_0} \int M_X \frac{dB_X}{dt} dt = \chi'' 2H_1 B_1 \omega$$

であるので、高周波磁化率の虚数部分はエネルギーの吸収を表す。高周波磁場の周波数

に関して半値半幅 $\delta = \frac{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}{T_2}$ のローレンツ型の吸収曲線になる。実数部分はこれ

に対応する分散曲線である。図 8.1 に吸収および分散曲線を示す。

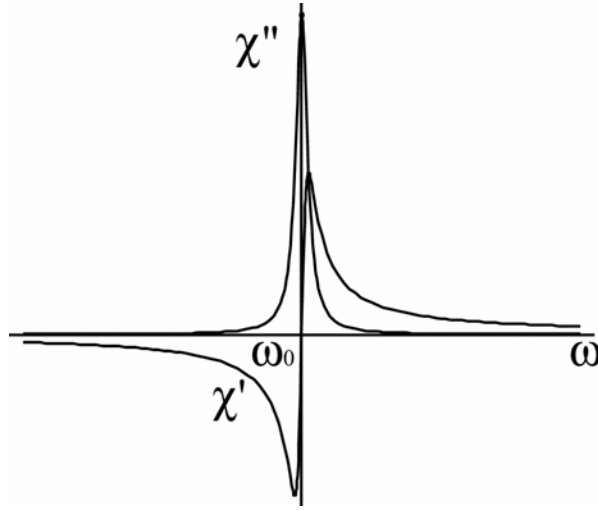


図 8.1 高周波磁化率の実数部分 χ' および χ'' の周波数依存性。 χ' は分散、 χ'' は吸収を表す

高周波磁場の周波数を定常の条件を満たすようにゆっくり変えながら、高周波磁化率を測定する方法が CW (continuous wave) 法である。実際には、線幅の広いブロードライン NMR では、高周波磁場の周波数を一定にして、静磁場を掃引してラーモア周波数を変えている。

(8.1.4c)から定常状態の Z 磁化は $\omega = \omega_0$ で平衡磁化の $1/(1 + \omega_1^2 T_1 T_2)$ 倍になる。これを飽和因子と呼び、 $T_1 = T_2 = 1 \text{ sec}$ 、 $\omega_1/2 = 10 \text{ Hz}$ とすると 0.00025 で非常に小さい。溶媒の大きなピークを照射して飽和させ消去するのに用いる。(8.1.6)より $\omega_0 - \omega$ を消去すると、

$$\frac{\chi'^2}{\left(\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}\right)^2} + \frac{(\chi'' - \frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2})^2}{\left(\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}\right)^2} = 1 \quad (8.1.7)$$

が得られる。 ω が変化すると (χ', χ'') の点は、図 8.2 に示すように、軸の長さ $\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}}$ 、

$\frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}$ 、中心 $(0, \frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2})$ の楕円上を動くことがわかる。 χ'' の最大値は

$$\chi''_{\max} = \frac{\frac{1}{2}\omega_0 T_2 \chi_m}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (8.1.8a)$$

また、 χ' の最大値は

$$\chi'_{\max} = \frac{\frac{1}{4}\omega_0 T_2 \chi_m}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} \quad (8.1.8b)$$

である。 ω_1 を増大に伴って χ' 、 χ'' ともに減少し飽和するが、その程度は χ' の方が弱いことがわかる。

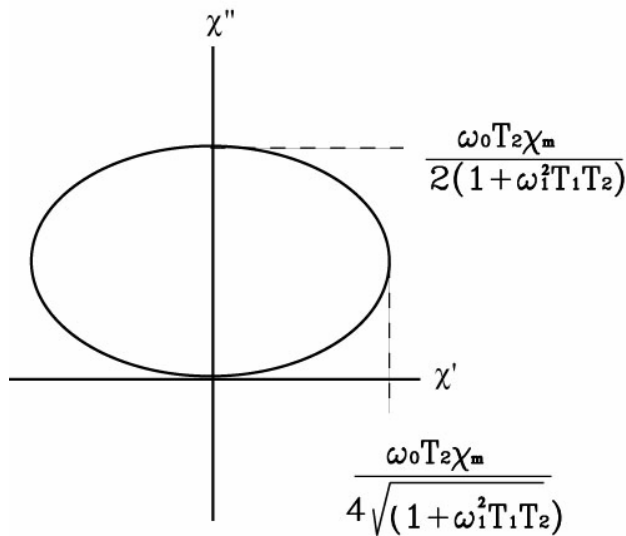


図 8.2 χ' と χ'' をプロットしたもの

$t = 0$ からラーモア周波数に等しい周波数の高周波磁場がかかった場合、磁化はどのような経過で定常状態になるかを調べてみよう。この場合、(8.1.1)は

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (8.1.9a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \quad (8.1.9b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (8.1.9c)$$

となるので、 x 成分は時定数 T_2 で平衡値0になる。一方、

$$\frac{dy}{d\theta} = -z - \frac{y}{\theta_2} \quad (8.1.10a)$$

$$\frac{dz}{d\theta} = y - \frac{(z-1)}{\theta_1} \quad (8.1.10b)$$

であるので, $-z - y/\theta_2 = 0$, $y - \frac{(z-1)}{\theta_1} = 0$ の2直線の交点が定常点である. 図 8.3 に

各領域での変化の方向を矢印で示す. どの位置から出発しても定常点に近づく.

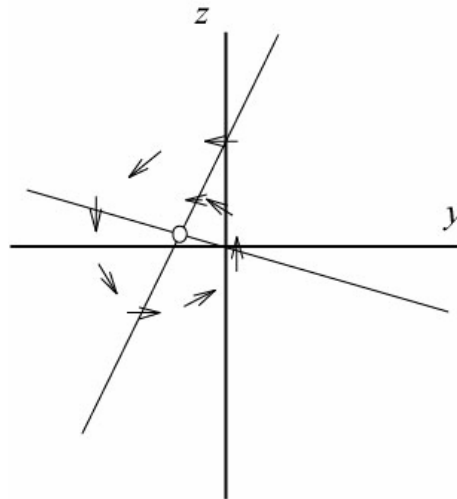


図 8.3 磁化が平衡へ近づく様子. 2つの直線はそれぞれ $-z - y/\theta_2 = 0$, $y - (z-1)/\theta_1 = 0$ である. 2直線の交点が定常点である. 各領域での変化の方向を矢印で示す

8.2 緩和の理論

NMRには主な緩和時間が2つある. Blochは磁化の時間変化を記述したブロッホ方程式に2つの緩和時間, T_1 , T_2 を現象論的に導入した[1]. Bloembergenらは, 双極子-双極子相互作用による局所磁場が分子運動によって揺らぐことによって緩和が引き起こされると考え, T_1 , T_2 を分子パラメータで表した式を導いた[2]. 緩和が揺動する局所磁場によってもたらされるという基本的な考えを初めて示したものである. 日本のKuboとTomitaは非可逆過程の統計力学の手法をもちいて磁気緩和を取り扱った[3]. 揺動する相互作用ハミルトニアン of 相関関数のフーリエ変換から T_1 , T_2 を求める一般的な理論を示した. その中でBPPの式の誤りも指摘している. Solomonは双極子相互作用をする2スピン系について詳しく遷移確率を計算し, T_1 , T_2 の具体的な式を導いた[4]. Kubo-Tomitaから3年遅れて, Redfieldは密度行列に対する主導方程式をもとにブロッホ

方程式を導出した[5] . 現在 , 磁気緩和の基本的な理論はRedfield理論と言われているが , 正しくはKubo-Tomita-Redfield理論というべきであろう .

緩和を2準位モデルによる現象論で考えてみよう . 熱平衡を達成できる程度の極めて弱い相互作用しかない , ほとんど独立な多数のスピンの1/2の集団を考える . 大きな静磁場中で1つのスピンは , α および β の状態の中 , どちらかを1つ占めることができる . 図8.4に示すように , 2つのエネルギー準位の占拠数を n_α および n_β とすると , それらの時間変化は次の方程式に従う .

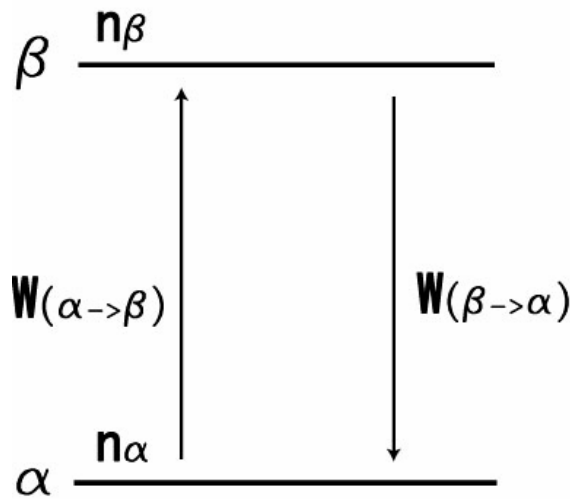


図8.4 α , β の2つのエネルギー準位の占拠数 n_α および n_β . $W_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ は , 1つのスピンの α 状態から β 状態へ遷移する確率 . $W_{(\beta \rightarrow \alpha)}$ も同様

$$\begin{aligned} \frac{dn_\alpha}{dt} &= -W_{(\alpha \rightarrow \beta)}n_\alpha + W_{(\beta \rightarrow \alpha)}n_\beta \\ \frac{dn_\beta}{dt} &= W_{(\alpha \rightarrow \beta)}n_\alpha - W_{(\beta \rightarrow \alpha)}n_\beta \end{aligned} \quad (8.2.1)$$

ここで $W_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ は , 1つのスピンの α 状態から β 状態へ遷移する確率である . $W_{(\beta \rightarrow \alpha)}$ も

同様である . 熱平衡状態においては $\frac{dn_\alpha}{dt} = \frac{dn_\beta}{dt} = 0$ なので , 占拠数の比はボルツマ分布

を仮定して ,

$$\frac{n_\beta^0}{n_\alpha^0} = \exp(-\gamma \hbar B_0 / kT) = \frac{W_{(\alpha \rightarrow \beta)}}{W_{(\beta \rightarrow \alpha)}} \quad (8.2.2)$$

W を $W_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ と $W_{(\beta \rightarrow \alpha)}$ の平均とすると ,

$$W_{(\alpha \rightarrow \beta)} = W \left(1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}\right)$$

$$W_{(\beta \rightarrow \alpha)} = W \left(1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{2kT}\right)$$

占拠数の差を $n = n_\alpha - n_\beta$ とすると,

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_{eq}) \quad (8.2.4)$$

したがって, T_1 は

$$T_1 = \frac{1}{2W} \quad (8.2.5)$$

と書くことができる. W は無有限大の温度における遷移確率で, 量子力学的な計算で求まる遷移確率である. BloembergenらおよびSolomonは, 双極子-双極子相互作用の場合にこの遷移確率を計算して T_1 を求めた.

8.3 主導方程式

スピン系のハミルトニアンを時間によらない部分 H_0 と, 時間に関してランダムに変動する部分 $H_1(t)$ からなるとする[5,6]. $H_1(t)$ を摂動と考えると, 相互作用表示での密度行列は

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H_1^*(t), \rho^*] \quad (8.3.1)$$

である. ここで

$$\rho^* = \exp(iH_0 t/\hbar) \rho \exp(-iH_0 t/\hbar)$$

$$H_1^* = \exp(iH_0 t/\hbar) H_1(t) \exp(-iH_0 t/\hbar) \quad (8.3.2)$$

この式を積分して,

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \rho^*(t')] dt' \quad (8.3.3)$$

積分の中にある $\rho^*(t')$ に再びこの式を入れると,

$$\rho^*(t) = \rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t [H_1^*(t'), \{\rho^*(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t'} [H_1^*(t''), \rho^*(t'')]\}] dt' dt'' \quad (8.3.4)$$

$$\frac{d\rho^*}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [H_1^*(t), \rho^*(0)] + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t [H_1^*(t), [H_1^*(t'), \rho^*(t')]] dt' \quad (8.3.5)$$

ランダムに変動する系の多数の集団を考え、両辺をこの集団で平均する。集団平均をバーで表す。 $\overline{H_1^*(t)} = 0$, $H_1^*(t)$ と $\rho^*(0)$ の間に相関がないと仮定する。集団平均の結果、右辺の第1項は消える。第2項の積分変数 t' の原点を t に移動し、 $t' = t - \tau$ とおいて τ の積分に変換する。

$$\frac{d\overline{\rho^*}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \overline{[H_1^*(t), [H_1^*(t-\tau), \rho^*(t-\tau)]]} \quad (8.3.6)$$

$H_1^*(t)$ の行列要素と $H_1^*(t-\tau)$ の行列要素の積の集団平均は τ のみの関数で、 $\tau \gg \tau_c$ では 0 と仮定する。 $t \gg \tau_c$ のとき積分の上限を ∞ に、 $\rho^*(t-\tau)$ を $\rho^*(t)$ に置き換えてよく、

$$\frac{d\overline{\rho^*}}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \overline{[H_1^*(t), [H_1^*(t-\tau), \rho^*(t)]]} \quad (8.3.7)$$

ここで $\overline{\rho^*}$ は平均の密度行列である。摂動ハミルトニアン $H_1(t)$ の相関関数を次のように定義する。

$$G_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\tau) = \overline{(\alpha | H_1(t) | \alpha')(\beta' | H_1(t-\tau) | \beta)} \quad (8.3.8)$$

$G_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\tau)$ は τ の偶関数と仮定する。相関関数の半フーリエ変換はスペクトル密度関数 j であるので、

$$j_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\omega) = \int_0^\infty G_{\alpha\alpha',\beta\beta'}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (8.3.9)$$

煩雑な計算の結果、

$$\frac{d}{dt} \overline{\rho_{\alpha\alpha'}^*}(t) = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} e^{i(\alpha-\alpha'-\beta+\beta')t} \overline{\rho_{\beta\beta'}^*}(t) \quad (8.3.10)$$

と書くことができる。ここで指数関数の肩の α , α' 等は非摂動ハミルトニアンの α 状態等のエネルギー固有値を角周波数で表したものである。 $R_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$ はスペクトル密度関数

を用いて、

$$R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} = \frac{1}{\hbar^2} \{ j_{\alpha\beta,\alpha'\beta'}(\alpha-\beta) + j_{\alpha'\beta',\alpha\beta}(\beta'-\alpha') - \delta_{\beta'\alpha'} \sum_{\gamma} j_{\gamma\beta,\gamma\alpha}(\gamma-\beta) - \delta_{\beta\alpha} \sum_{\gamma} j_{\beta'\gamma,\alpha'\gamma}(\beta'-\gamma) \} \quad (8.3.11)$$

と表すことができる。指数関数の部分は時間に関して激しく振動するので平均として消えるので、

$$\beta - \beta' = \alpha - \alpha' \quad (8.3.12)$$

を満たす項（永年項）のみが寄与する。したがって、

$$\frac{d}{dt} \overline{\rho_{\alpha\alpha}^*}(t) = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} \overline{\rho_{\beta\beta'}^*}(t) \quad (8.3.13)$$

'は(8.3.12)を満たす状態についてのみ和をとることを表す。

密度行列の対角要素の時間変化は

$$\frac{d}{dt} \overline{\rho_{\alpha\alpha}^*}(t) = \sum_{\beta} R_{\alpha\alpha,\beta\beta} \overline{\rho_{\beta\beta}^*}(t) \quad (8.3.14)$$

対角要素は占有確率を表すので、上の式は多くの分子種についての 1 次化学反応式と同等になる。平衡状態での密度行列を $\rho_{\alpha\alpha}^0$ とすると、詳細均衡の原理により

$$R_{\alpha\alpha,\beta\beta} \rho_{\beta\beta}^0 = R_{\beta\beta,\alpha\alpha} \rho_{\alpha\alpha}^0 \quad (8.3.15)$$

が成り立つ。

$$R_{\alpha\alpha,\beta\beta} = R_{\beta\beta,\alpha\alpha} \quad (8.3.16)$$

なので

$$\rho_{\beta\beta}^0 = \rho_{\alpha\alpha}^0 \quad (8.3.17)$$

占有確率は状態によらず等しいことを意味し、分布は一様になる。この状況は無限大の温度の系に対応する。有限の温度の場合には、占有確率はカノニカル分布するが、そうならなかったのは、スピン系のハミルトニアンのみを考えたためである。熱浴を表す格子系のハミルトニアンも考慮すると、(8.3.14)の右辺の $\overline{\rho_{\beta\beta}^*}$ を $(\overline{\rho_{\beta\beta}^*}(t) - \rho_{\beta\beta}^0)$ で置き換

えればよいことが示されている。ここで

$$\rho_{\beta\beta}^0 = \delta_{\beta\beta'} \frac{e^{-hE_{\beta}/kT}}{\sum_{\gamma} e^{-hE_{\gamma}/kT}} \quad (8.3.18)$$

は温度 T で熱平衡状態の密度行列である。以後、集団平均のバーを省略して

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha}^*(t) = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} (\rho_{\beta\beta'}^*(t) - \rho_{\beta\beta'}^0) \quad (8.3.19)$$

上の式を主導方程式 (master equation) という。 ρ に対する式は(8.3.2)、(8.3.3)より

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_0, \rho(t)]_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha',\beta\beta'} (\rho_{\beta\beta'}(t) - \rho_{\beta\beta'}^0) \quad (8.3.20)$$

である。

8.4 演算子形式の主導方程式

無秩序な摂動ハミルトニアンが、次章で述べるように、もう少し具体的に空間座標による部分 A とスピン座標による部分 T の積で、

$$H_1(t) = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)}(t) T^{(-q)} \quad (8.4.1)$$

と表される場合を考える。空間座標による部分は時間の無秩序関数で

$$A^{(q)*} = (-1)^q A^{(-q)} \quad (8.4.2)$$

を満たし、スピン座標による部分は

$$T^{(q)+} = (-1)^q T^{(-q)} \quad (8.4.3)$$

を満たすとする。+はエルミート共役を表す。相互作用表示で表した無秩序摂動ハミルトニアン^{*}の行列要素は H_0 の固有状態の間で

$$\langle \alpha | H_1^* | \alpha' \rangle = \sum_q (-1)^q A^{(q)}(t) \langle \alpha | T^{(-q)} | \alpha' \rangle e^{i(\alpha - \alpha')t}$$

となるので、 $T^{(q)}$ の部分は

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(-q)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \sum_p T_p^{(-q)} e^{i\omega_p^{(-q)} t}, \quad \omega_p^{(-q)} = -\omega_p^{(q)} \quad (8.4.4)$$

と表すことができる。したがって、

$$H_1^*(t) = \sum_q \sum_p (-1)^q A^{(q)}(t) T_p^{(-q)} e^{-i\omega_p^{(q)} t} \quad (8.4.5)$$

空間座標の関数の相関関数を

$$\overline{A^{(q)}(t) A^{(q')}(t+\tau)} = \delta_{q-q'} (-1)^q \overline{A^{(q)}(t) A^{(q)*}(t+\tau)} = \delta_{q-q'} (-1)^q \overline{c^{(q)}(\tau)} \quad (8.4.6)$$

とする。これは実の偶関数である。(8.4.5)を(8.3.7)に入れ、 $\overline{\rho_{\beta\beta'}^*}$ を $(\rho_{\beta\beta'}^*(t) - \rho_{\beta\beta'}^0)$ で置

き換え、バーを省略すると、

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} [T_p^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] \int_0^\infty (-1)^q c^{(q)}(\tau) e^{-i\omega_p^{(q)} \tau} d\tau \quad (8.4.7)$$

$\sum_{p,p'}'$ は $\omega_p^{(q)} + \omega_{p'}^{(-q)} = 0$ を満たす項 (永年項) のみをとる。

ここで、スペクトル密度関数を以下のように定義する。

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} c^{(q)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (8.4.8)$$

$$j^{(q)}(\omega) = \int_0^{\infty} c^{(q)}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (8.4.9)$$

$$k^{(q)}(\omega) = \int_0^{\infty} c^{(q)}(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau \quad (8.4.10)$$

$j^{(q)}(\omega) = \frac{1}{2} J^{(q)}(\omega) - ik^{(q)}(\omega)$ なので

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q [T_{p'}^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] \left\{ \frac{1}{2} J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) - ik^{(q)}(\omega_p^{(q)}) \right\} \quad (8.4.11)$$

虚数部分はエネルギーのシフトを表すので、この部分を非摂動ハミルトニアンに組み込むことができ

$$\frac{d\rho^*}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_{p'}^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] \quad (8.4.12)$$

となる。

物理量 B の観測値は

$$\langle B \rangle^* = \text{Tr}\{\rho^* B\} \quad (8.4.13)$$

で求められる。

$$\text{Tr}\{[A, [B, C]]D\} = \text{Tr}\{C[B, [A, D]]\} \quad (8.4.14)$$

の関係があるので、(8.4.12)の両辺に B をかけて対角和をとると

$$\text{Tr} \frac{d\rho^*}{dt} B = -\text{Tr} \left\{ \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_{p'}^{(q)}, [T_p^{(-q)}, (\rho^*(t) - \rho_0)]] B \right\} \quad (8.4.15)$$

あるは、

$$\frac{d\langle B \rangle^*}{dt} = -\text{Tr}\{(\rho^*(t) - \rho_0) \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_p^{(-q)}, [T_{p'}^{(q)}, B]]\} \quad (8.4.16)$$

と表される。

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_q \sum_{p,p'} '(-1)^q J^{(q)}(\omega_p^{(q)}) [T_p^{(-q)}, [T_{p'}^{(q)}, B]] \quad (8.4.17)$$

$$\langle b \rangle^* = \text{Tr}\{\rho^* b\} \quad (8.4.18a)$$

$$b_0 = \text{Tr}\{\rho_0 b\} \quad (8.4.18b)$$

とおくと

$$\frac{d\langle B \rangle^*}{dt} = -(\langle b \rangle^* - b_0) \quad (8.4.19)$$

が得られる。 B として I_z を選ぶと、磁化の z 成分の時間変化を知ることができる。

緩和は揺動する局所磁場によって引き起こされるエネルギー準位間の遷移である。局所磁場の原因として、双極子-双極子相互作用、四重極子相互作用、化学シフト異方性、スカラー相互作用等があり、揺動の原因として熱運動、化学交換、電子スピン緩和や四重極緩和等の相互作用する相手の磁気緩和がある。緩和の速さはエネルギー準位間の遷移確率であり、揺動局所磁場の大きさの2乗平均と揺動のスペクトル密度で決まる。以下の章では緩和の原因となるいくつかの具体的な相互作用について考える。

文献

- 1) F. Bloch, *Phys. Rev.* **70**, 460(1946).
- 2) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679(1948).
- 3) R. Kubo and K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 888(1954).
- 4) I. Solomon, *Phys. Rev.* **99**, 559(1955).
- 5) A. C. Redfield, *IBM J. Res. Develop.* **1**, 19(1957).
- 6) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, Oxford, 1963. 富田和久, 田中基之訳, "核の磁性"(上, 下), 吉岡書店, 京都, 1964.