

第9章 磁気緩和

9.1 双極子 双極子相互作用

I スピンと S スピンの間に双極子 双極子相互作用のある 2 スピン系を考える．非摂動ハミルトニアンを

$$H_0 = \hbar(\omega_I I_z + \omega_S S_z) \quad (9.1.1)$$

とする．双極子 双極子相互作用のハミルトニアン H_1 の空間座標部分 $A^{(q)}$ を

$$A^{(0)} = \sqrt{\frac{3}{2}} a \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (9.1.2a)$$

$$A^{(\pm 1)} = \pm 3a \frac{1}{r^3} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i \varphi} \quad (9.1.2b)$$

$$A^{(\pm 2)} = -\frac{3}{2} a \frac{1}{r^3} \sin^2 \theta e^{\pm i 2 \varphi} \quad (9.1.2c)$$

$$a = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \quad (9.1.2d)$$

$$A^{(q)*} = (-1)^q A^{(-q)} \quad (9.1.2e)$$

スピン座標部分 $T^{(q)}$ を

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left\{ I_z S_z - \frac{1}{4} (I_+ S_- + I_- S_+) \right\} \quad (9.1.3a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} (I_z S_{\pm} + I_{\pm} S_z) \quad (9.1.3b)$$

$$T^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm} \quad (9.1.3c)$$

$$T^{(q)+} = (-1)^q T^{(-q)} \quad (9.1.3d)$$

とすると，既約球面テンソルの形で[1]

$$H_1 = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} \quad (9.1.4)$$

のように表すことができる．

2 つのスピンの熱運動によりランダムにスピン間ベクトルの方向および距離を変え
る時， H_1 は緩和を引き起こす無秩序摂動ハミルトニアンと考えることができる．

(A) 同種核

I スピンと S スピンが同種のスピンの場合には

$$\gamma_I = \gamma_S = \gamma, \quad \omega_I = \omega_S, \quad S = I \quad (9.1.5)$$

である。磁化の z 成分についての運動方程式を考える。巨視的な磁化の z 成分は $\langle I_z + S_z \rangle$ に比例するので、(8.4.16)で

$$B = (I_z + S_z) \quad (9.1.6)$$

とおく。

$$\begin{aligned} e^{iH_0 t/\hbar} T^{(0)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(0)} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 1)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 1)} e^{\pm i\omega_I t} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 2)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 2)} e^{\pm i2\omega_I t} \end{aligned} \quad (9.1.7)$$

であるので、相互作用表示の無秩序ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H_1^*(t) &= A^{(0)}(t)T^{(0)} - A^{(1)}(t)T^{(-1)}e^{i\omega_I t} - A^{(-1)}(t)T^{(1)}e^{-i\omega_I t} + A^{(2)}(t)T^{(-2)}e^{i2\omega_I t} \\ &+ A^{(-2)}(t)T^{(2)}e^{-i2\omega_I t} \end{aligned}$$

となる。 $[T^{(0)}, I_z + S_z] = 0$ なので

$$\begin{aligned} b &= -\frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_I) \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z + S_z]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z + S_z]] \} + \\ &+ \frac{1}{2\hbar^2} J^{(2)}(2\omega_I) \{ [T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z + S_z]] + [T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_z + S_z]] \} \end{aligned} \quad (9.1.8)$$

ここで、 $J^{(1)}$ 、 $J^{(2)}$ は(8.4.8)、(8.4.6)で定義したスペクトル密度関数である。

$$[I_z, I_+] = I_+$$

$$[I_z, I_-] = -I_-$$

$$[I_+, I_-] = 2I_z$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[AB, CD] = A[B, C]D + C[A, D]B + AC[B, D] + [A, C]DB$$

等の交換関係を用いると

$$[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z + S_z]] = -\frac{1}{2}I_z S_z^2 - \frac{1}{2}S_z I_z^2 + \frac{1}{4}I_- S_+ (I_z + S_z) + \frac{1}{4}(I_z + S_z) I_+ S_- \quad (9.1.9a)$$

$$[T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z + S_z]] = -\frac{1}{2}I_z S_z^2 - \frac{1}{2}S_z I_z^2 + \frac{1}{4}I_+ S_- (I_z + S_z) + \frac{1}{4}(I_z + S_z) I_- S_+ \quad (9.1.9b)$$

$$[T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_z + S_z]] = I_z (S_x^2 + S_y^2 - S_z^2) + (I_x^2 + I_y^2 + I_z^2) S_z \quad (9.1.9c)$$

$$[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z + S_z]] = I_z(S_x^2 + S_y^2 + S_z) + (I_x^2 + I_y^2 - I_z)S_z \quad (9.1.9d)$$

がえられる．ゼーマンエネルギーが熱エネルギーに比べて小さい高温近似では， $I_z = -I, -I+1, \dots, I$ のすべての状態がほとんど等しい確率で実現されるので

$$\langle I_z(S_x^2 + S_y^2) \rangle \cong \frac{2I(I+1)}{3} \langle I_z \rangle \quad (9.1.10a)$$

$$\langle S_z(I_x^2 + I_y^2) \rangle \cong \frac{2I(I+1)}{3} \langle S_z \rangle \quad (9.1.10b)$$

$$\langle I_z S_z^2 \rangle \cong \frac{I(I+1)}{3} \langle I_z \rangle \quad (9.1.10c)$$

$$\langle S_z I_z^2 \rangle \cong \frac{I(I+1)}{3} \langle S_z \rangle \quad (9.1.10d)$$

$$\langle (I_+ S_- + I_- S_+)(I_z + S_z) \rangle = \langle 2(I_x S_x + I_y S_y)(I_z + S_z) \rangle \cong 0 \quad (9.1.10e)$$

$$\langle (I_z + S_z)(I_+ S_- + I_- S_+) \rangle = \langle 2(I_z + S_z)(I_x S_x + I_y S_y) \rangle \cong 0 \quad (9.1.10f)$$

の近似が許される．なお，スピン 1/2 の核に対しては上の関係式は厳密に成り立つ．これより

$$\langle b \rangle \cong \frac{1}{6\hbar^2} I(I+1) \langle I_z + S_z \rangle \{J^{(1)}(\omega_1) + 4J^{(2)}(2\omega_1)\} \quad (9.1.11)$$

したがって，

$$\frac{d}{dt} \langle I_z + S_z \rangle = -\frac{1}{T_1} \{ \langle I_z + S_z \rangle - \langle I_z + S_z \rangle_0 \} \quad (9.1.12)$$

の形に書くことができ

$$\frac{1}{T_1} = \frac{I(I+1)}{6\hbar^2} \{J^{(1)}(\omega_1) + 4J^{(2)}(2\omega_1)\} \quad (9.1.13)$$

である．

横磁化については

$$B = (I_+ + S_+) \quad (9.1.14a)$$

とおくと，

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{2\hbar^2} J^{(0)}(0) [T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+ + S_+]] \\ &\quad - \frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_+ + S_+]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_+ + S_+]] \} + \\ &\quad \frac{1}{2\hbar^2} J^{(2)}(2\omega_1) \{ [T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_+ + S_+]] + [T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_+ + S_+]] \} \end{aligned}$$

(9.1.14b)

である .

$$[T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+ + S_+]] = (I_+ S_z^2 + I_z^2 S_+) + \frac{1}{4}(I_+ S_+ S_- + I_- I_+ S_+ + 2I_+ I_z S_z + 2I_z S_z S_+ - I_+^2 S_- - I_- S_+^2) \quad (9.1.15a)$$

$$[T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_+ + S_+]] = -\frac{1}{4}(I_+ S_- S_+ + I_+ I_- S_+ + 2I_z I_+ S_- + 2I_z S_+ S_z - I_- S_+^2 - I_+^2 S_-) - I_z^2 S_+ - I_+ S_z^2 \quad (9.1.15b)$$

$$[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_+ + S_+]] = -\frac{1}{2}\{(I_+ S_- S_+ + I_+ I_- S_+) - 2I_z I_+ S_z - 2I_z S_+ S_z\} \quad (9.1.15c)$$

$$[T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_+ + S_+]] = \frac{1}{2}(I_+ S_- S_+ + I_+ I_- S_+) - I_+ I_z S_z - I_z S_z S_- \quad (9.1.15d)$$

$$[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_+ + S_+]] = 0 \quad (9.1.15e)$$

なので , 同様な近似を行うと

$$\frac{d}{dt} \langle I_+ + S_+ \rangle = -\frac{1}{T_2} \langle I_+ + S_+ \rangle \quad (9.1.16)$$

がえられ ,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{I(I+1)}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{4} J^{(0)}(0) + \frac{5}{12} J^{(1)}(\omega_1) + \frac{1}{6} J^{(2)}(2\omega_1) \right\} \quad (9.1.17)$$

となる .

() 回転拡散の場合

スピン対がその距離を変えずにランダムな回転拡散運動をしている場合を考える . 相関関数は次のように与えられる .

$$\overline{A^{(q)}(t) A^{(q)*}(t+\tau)} = \delta_{qq} \overline{A^{(q)}(t) A^{(q)*}(t) e^{-|\tau|/\tau_c}} \quad (9.1.18)$$

ここで回転の相関時間を τ_c とする . 半径 a の球状分子が粘性率 η の液体中にあるときの回転拡散係数は

$$D_R = \frac{kT}{8\pi a^3 \eta} \quad (9.1.19)$$

回転の相関時間は

$$\tau_c = \frac{a^2}{6D_R} = \frac{4a^3\pi\eta}{3kT} \quad (9.1.20)$$

で与えられる。この相関時間は電気双極子に関する Debye の回転相関時間の 1/3 である。

スペクトル密度関数は

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{A^{(q)}(t)A^{(q)*}(t)} e^{-|t|/\tau_c} e^{-i\omega t} dt = \overline{A^{(q)}(t)A^{(q)*}(t)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|t|/\tau_c} e^{-i\omega t} dt = J^{(-q)}(\omega) \quad (9.1.21)$$

となる。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-|t|/\tau_c} e^{-i\omega t} dt = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.22)$$

$$\overline{A^{(0)}(t)A^{(0)*}(t)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\sqrt{\frac{3}{2}} a \frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3} \right)^2 = \frac{6a^2}{5r^6} \quad (9.1.23a)$$

$$\overline{A^{(1)}(t)A^{(1)*}(t)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(3a \frac{\sin\theta \cos\theta}{r^3} \right)^2 = \frac{6a^2}{5r^6} \quad (9.1.23b)$$

$$\overline{F^{(2)}(t)F^{(2)*}(t)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left(\frac{3}{2} a \frac{\sin^2\theta}{r^3} \right)^2 = \frac{6a^2}{5r^6} \quad (9.1.23c)$$

から

$$J^{(0)}(\omega) = \frac{a^2}{r^6} \frac{12}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.24a)$$

$$J^{(1)}(\omega) = \frac{a^2}{r^6} \frac{12}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.24b)$$

$$J^{(2)}(\omega) = \frac{a^2}{r^6} \frac{12}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2} \quad (9.1.24c)$$

がえられる。(9.1.13)に代入すると

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_1^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_1^2\tau_c^2} \right) \quad (9.1.25)$$

となる。

Bloembergenらが与えた T_1 の式には誤りがあり、 $\frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_1^2\tau_c^2}$ が $\frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_1^2\tau_c^2}$ となっている

[2] . 彼らは、双極子-双極子相互作用の F 項による遷移確率を計算した。 i 番目の核の磁気量子数が m_i から $m_i - 1$ へ、 j 番目の核が m_j から $m_j - 1$ 遷移するときの確率 W_{ij} を、 m_j についての平均を m_j が I から $-I$ までの値を取るとして求めた。しかし、 m_j は I から $-I + 1$ まで

の値を取るとしなければならない．このことを考慮して，BPPの式を修正すると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{6\hbar^2} I(I+1) \left\{ J^{(1)}(\omega) + \frac{(2I+1)}{4I} 4J^{(2)}(2\omega) \right\}$$

となり，スピン 1/2 の時，正しい式を与える．また， $I=$ のとき，BPP の式を与える．つまり，BPP は古典的に取り扱ったことになる．

T_2 については，(9.1.24) のスペクトル密度関数を用いると

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{3}{5} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.1.26)$$

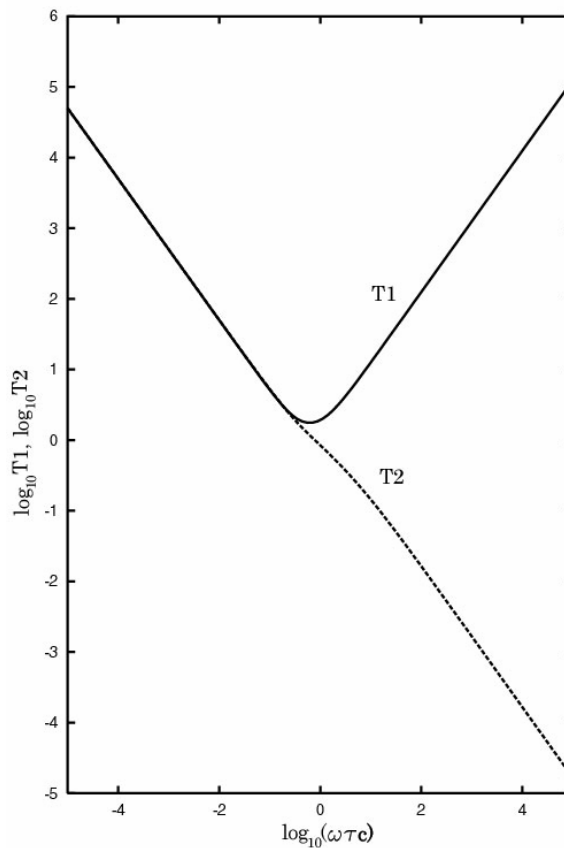


図 9.1 同種核の双極子 双極子相互作用による T_1 および T_2 の相関時間 (τ_c) 依存性．縦軸は $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6 \omega_1} I(I+1)$ を単位にした． $\omega_1 \tau_c = 0.615795$ で T_1 は最小になり， T_2 はずれがおこる

となる．図 9.1 に T_1 および T_2 を相関時間の関数として表す． T_1 は $\omega_1 \tau_c = 0.615795$ で最小になる． $\omega_1 \tau_c < 1$ の場合を極度尖鋭化 (extremely narrowing) の場合というが，この時，

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) 2\tau_c \quad (9.1.27)$$

になる． τ_c が増加して $\omega_1 \tau_c > 1$ の場合には，(9.1.26)の第1項が支配的になる．この項は $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ のいわゆるフリップフロップ項からの寄与で，エネルギーの変化を伴わない．この場合をスピン拡散律速 (spin diffusion limit) の場合という．(9.1.26)は，不動格子における線幅の広がり $\sqrt{\langle \Delta\omega \rangle^2}$ に対して， $\sqrt{\langle \Delta\omega \rangle^2} \tau_c \ll 1$ の範囲で考えられていることを注意しておこう．

図 9. 2 は T_1 および T_2 を周波数の関数として表したもので，いずれも $\omega\tau_c > 1$ で増加するが， T_2 は一定値に収斂する．

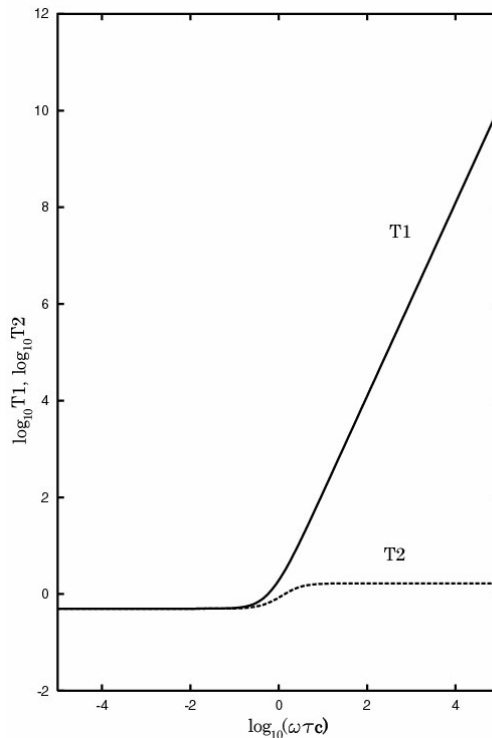


図 9. 2 同種核の双極子-双極子相互作用による T_1 および T_2 の周波数(ω)依存性．縦軸は $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2 \tau_c}{r^6} I(I+1)$ を単位にした． $\omega\tau_c \approx 1$ から T_1 および T_2 が変化する

() 並進拡散の場合

熱運動によって2つのスピン間の距離も揺らぐので緩和の原因になる． $F^{(q)}$ の相関関数は角度部分を平均した後

$$c_i^{(1)}(\tau) = \frac{2}{15} \overline{r^{-3}(t)r^{-3}(t+\tau)} = \frac{2}{15} r^{-6} e^{-\tau/\tau_0} \quad (9.1.28)$$

ここで τ_0 は2つのスピンの距離を r に保っている平均寿命で、

$$\tau_0 = \frac{r^2}{12D} \quad (9.1.29)$$

で与えられる。 D は並進拡散係数である。スペクトル密度関数は

$$J_t^{(1)} = \frac{2}{15} r^{-6} \frac{2\tau_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9.1.30)$$

$\omega\tau_0 \ll 1$ のとき

$$J_t^{(1)} = \frac{4}{15} r^{-6} \tau_0 = \frac{4}{15} \frac{1}{r^6} \frac{r^2}{12D} \quad (9.1.31)$$

となる。同様に

$$J_t^{(2)} = \frac{16}{15} r^{-6} \tau_0 = \frac{16}{15} \frac{1}{r^6} \frac{r^2}{12D} \quad (9.1.32)$$

スピン間距離が r のスピン対からの寄与は $(\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{5}{r^6} \frac{r^2}{12D}$ である。単位体積

当りのスピン数とすると、距離 $2a$ (a 分子半径) 離れたすべてのスピン対からの寄与の総和をとると、スピン $1/2$ の核に対して並進拡散運動による T_1 は

$$\frac{1}{T_{1t}} = (\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \int_{2a}^{\infty} \frac{5}{r^6} \frac{r^2}{12D} 4\pi r^2 N dr = (\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{\pi}{4} \frac{N \gamma^4 \hbar^2}{aD} \quad (9.1.33)$$

となる。

(B) 異種核

I スピンと S スピンが異なる核種の場合には

$$\omega_I \neq \omega_S$$

また、

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(0)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z S_z - \sqrt{\frac{1}{24}} I_+ S_- e^{i(\omega_I - \omega_S)t} - \sqrt{\frac{1}{24}} I_- S_+ e^{-i(\omega_I - \omega_S)t} \quad (9.1.34a)$$

$$T_1^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{3}} I_z S_z, \quad T_2^{(0)} = -\sqrt{\frac{1}{24}} I_+ S_-, \quad T_3^{(0)} = -\sqrt{\frac{1}{24}} I_- S_+ \quad (9.1.34b)$$

$$\omega_1^{(0)} = 0, \quad \omega_2^{(0)} = \omega_I - \omega_S, \quad \omega_3^{(0)} = \omega_S - \omega_I \quad (9.1.34c)$$

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 1)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \mp \frac{1}{2} I_{\pm} S_z e^{\pm i\omega_I t} \mp \frac{1}{2} I_z S_{\pm} e^{\pm i\omega_S t} \quad (9.1.35a)$$

$$T_1^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} I_{\pm} S_z, \quad T_2^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} I_z S_{\pm} \quad (9.1.35b)$$

$$\omega_1^{(1)} = \omega_1, \quad \omega_2^{(1)} = \omega_S \quad (9.1.35c)$$

$$e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 2)} e^{-iH_0 t/\hbar} = \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm} e^{\pm i(\omega_1 + \omega_S)t} \quad (9.1.36a)$$

$$T_1^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} I_{\pm} S_{\pm}, \quad \omega_1^{(2)} = \omega_1 + \omega_S \quad (9.1.36b)$$

である。

(8.4.16)で, $B = I_z$ において, $[T_0^{(0)}, I_z] = 0$ なので

$$\begin{aligned} b = & \frac{1}{2\hbar^2} \{ \{ J^{(0)}(\omega_2^{(0)}) \{ [T_3^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_z]] + [T_2^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_z]] \} \\ & - J^{(1)}(\omega_1^{(1)}) \{ [T_1^{(-1)}, [T_1^{(1)}, I_z]] + [T_1^{(1)}, [T_1^{(-1)}, I_z]] \} \\ & + J^{(2)}(\omega_1^{(2)}) \{ [T_1^{(-2)}, [T_1^{(2)}, I_z]] + [T_1^{(2)}, [T_1^{(-2)}, I_z]] \} \} \end{aligned} \quad (9.1.37)$$

これは交換関係を用いると

$$\begin{aligned} b = & \frac{1}{24\hbar^2} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) \{ I_z (S_- S_+ + S_+ S_-) - (I_- I_+ + I_+ I_-) S_z \} \\ & + \frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) I_z S_z^2 + \frac{1}{4\hbar^2} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \{ I_z (S_+ S_- + S_- S_+) + (I_+ I_- + I_- I_+) S_z \} \end{aligned} \quad (9.1.38)$$

となる。前節と同様な近似を行うと

$$\begin{aligned} \langle b \rangle = & \frac{1}{\hbar^2} [\langle I_z \rangle S(S+1) \left\{ \frac{J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S)}{18} + \frac{1}{6} J^{(1)}(\omega_1) \right. \\ & + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \} + \langle S_z \rangle I(I+1) \left\{ -\frac{J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S)}{18} \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \right] \end{aligned} \quad (9.1.39)$$

が得られる。S スピンについても同様で、プロットホ方程式は次のようになる。

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{\text{II}}} (\langle I_z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{\text{IS}}} (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (9.1.40a)$$

$$\frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{\text{SI}}} (\langle I_z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^{\text{SS}}} (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (9.1.40b)$$

ここで

$$\frac{1}{T_1^{\text{II}}} = \frac{S(S+1)}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{18} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) + \frac{1}{6} J^{(1)}(\omega_1) + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \quad (9.1.41a)$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{IS}}} = \frac{I(I+1)}{\hbar^2} \left\{ -\frac{1}{18} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) + \frac{1}{3} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \quad (9.1.41b)$$

$\frac{1}{T_1^{\text{SS}}}, \frac{1}{T_1^{\text{SI}}}$ についても同様で, I と S を入れ替えた式がえられる. $T_1^{\text{II}}, T_1^{\text{SS}}$ はそれぞれ

I スピン, S スピンの縦緩和時間である. $T_1^{\text{IS}}, T_1^{\text{SI}}$ は交差緩和時間 (cross relaxation time) と呼ばれる.

T_2 については $B = I_+$ とおいて,

$$\begin{aligned} b = & \frac{1}{2\hbar^2} \{ J^{(0)}(\omega_1^{(0)}) [T_1^{(0)}, [T_1^{(0)}, I_+]] + J^{(0)}(\omega_2^{(0)}) \{ [T_2^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_+]] + [T_3^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_+]] \} \\ & - J^{(1)}(\omega_1^{(1)}) \{ [T_1^{(1)}, [T_1^{(-1)}, I_+]] + [T_1^{(-1)}, [T_1^{(1)}, I_+]] \} \\ & - J^{(1)}(\omega_2^{(1)}) \{ [T_2^{(1)}, [T_2^{(-1)}, I_+]] + [T_2^{(-1)}, [T_2^{(1)}, I_+]] \} \\ & + J^{(2)}(\omega_1^{(2)}) \{ [T_1^{(2)}, [T_1^{(-2)}, I_+]] + [T_1^{(-2)}, [T_1^{(2)}, I_+]] \} \} \end{aligned} \quad (9.1.42)$$

同様な計算により

$$\frac{d \langle I_+ \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_2^{\text{I}}} \langle I_+ \rangle \quad (9.1.43)$$

$$\frac{1}{T_2^{\text{I}}} = \frac{S(S+1)}{\hbar^2} \left\{ \frac{1}{9} J^{(0)}(0) + \frac{1}{36} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) + \frac{1}{12} J^{(1)}(\omega_1) + \frac{1}{6} J^{(1)}(\omega_S) + \frac{1}{6} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \right\} \quad (9.1.44)$$

がえられる.

I スピンが ^{13}C , S スピンが ^1H の場合, ^{13}C の T_1 は(9.1.24)のスペクトル密度関数を用いると

$$\frac{1}{T_1^{\text{C}}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 \frac{3}{4} \frac{1}{r^6} \left\{ \frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} - \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_{\text{C}}^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.1.45)$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{CH}}} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 \frac{3}{4} \frac{1}{r^6} \left\{ -\frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} - \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.1.46)$$

$$\frac{1}{T_2^C} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \frac{3}{4} \frac{1}{r^6} \left\{ \frac{4}{15} \tau_c + \frac{1}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{1}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right\}$$

(9.1.47)

である．図 9.3 に T_1^C , T_1^{CH} , T_2^C を相関時間の関数として表す．

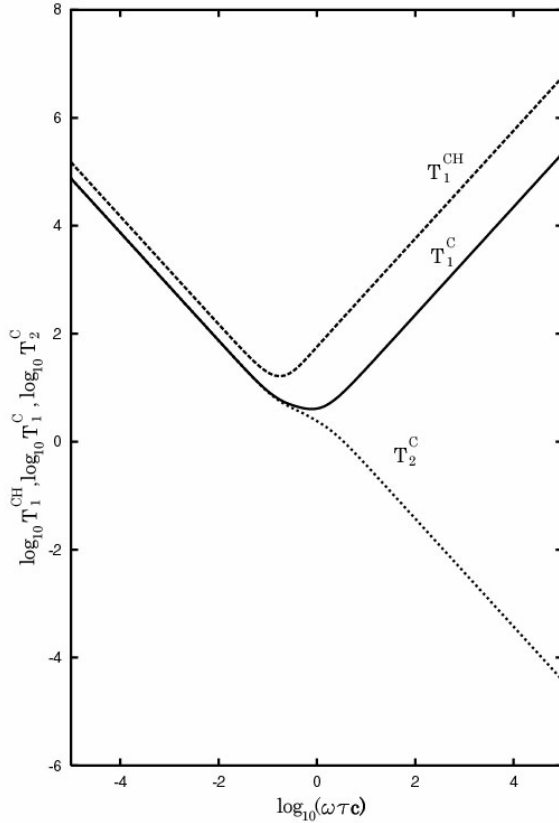


図 9.3 T_1^C , T_1^{CH} , T_2^C の相関時間 (τ_c) 依存性．縦軸は $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{3\gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2}{4r^6 \omega} I(I+1)$ を単位にした

S スピンを定常的に共鳴させて飽和させた時 ($\langle S_z \rangle = 0$) の I スピンの定常状態の磁化は

$$0 = -\frac{1}{T_1^H} (\langle I_z \rangle - I_0) - \frac{1}{T_1^S} (0 - S_0) \tag{9.1.48}$$

から，

$$NOE = \frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = 1 + \frac{T_1^H}{T_1^{13C}} \frac{S_0}{I_0} \quad (9.1.49)$$

となり，磁化は $(1 + \frac{T_1^H}{T_1^{13C}} \frac{S_0}{I_0})$ 倍になる．プロトンを定常的に照射（ノイズデカップリン

グ）して¹³Cを観測する場合には

$$NOE = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{\left\{ \frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right\}}{\left\{ \frac{2}{15} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right\}} \quad (9.1.50)$$

極度尖鋭化の時には，約 2.99 倍強度が増大する．これが^{NOE}(nuclear Overhauser enhancement)である．図 9.4 に相関時間の関数として示す． $\omega_C \tau_c \gg 1$ の極限でも，強度は 1.15 倍になる．

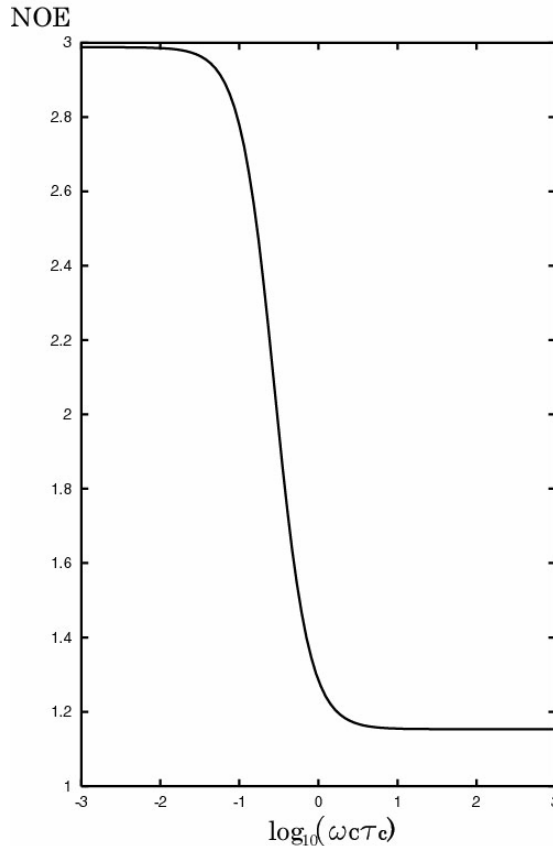


図 9.4 ¹Hを照射した時の¹³CのNOEの相関時間 (τ_c) 依存性

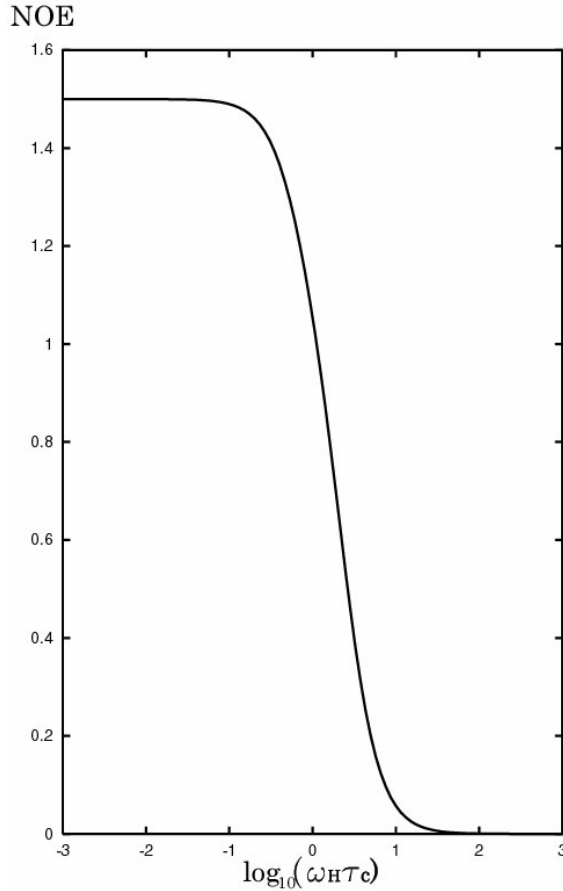


図 9.5 ^1H のNOEの相関時間 (τ_c) 依存性

異種核の(9.1.40)の2つの式を足し合わせると、

$$\frac{d(\langle I_z + S_z \rangle)}{dt} = -\left(\frac{1}{T_1^{\text{II}}} + \frac{1}{T_1^{\text{SI}}}\right)(\langle I_z \rangle - I_0) - \left(\frac{1}{T_1^{\text{SS}}} + \frac{1}{T_1^{\text{IS}}}\right)(\langle S_z \rangle - S_0) \quad (9.1.51)$$

ここで、IスピンとSスピンが同種核とすると、同種核の(9.1.13)がえられる。しかし、(9.1.47)で $\gamma_I = \gamma_S = \gamma$ 、 $\omega_I = \omega_S$ 、 $S(S+1) = I(I+1)$ とただけでは同種核についての T_2 の式は得られない。これは、異種核の場合の計算において、 $J^{(0)}$ の項では $[T_2^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_+]$ 、 $[T_3^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_+]$ 、 $[T_1^{(0)}, [T_2^{(0)}, I_+] + [T_2^{(0)}, [T_1^{(0)}, I_+]$ 、 $[T_1^{(0)}, [T_3^{(0)}, I_+] + [T_3^{(0)}, [T_1^{(0)}, I_+]$ の項、 $J^{(1)}$ の項では $[T_1^{(1)}, [T_2^{(-1)}, I_+] + [T_1^{(-1)}, [T_2^{(1)}, I_+]$ と $[T_2^{(1)}, [T_1^{(-1)}, I_+] + [T_2^{(-1)}, [T_1^{(1)}, I_+]$ の項が非永年項 (non-secular term) として落とされたためである。

(9.1.50)で $\gamma_I = \gamma_S = \gamma_H$ 、 $\omega_I = \omega_S = \omega_H$ とおくと、 ^1H 核のNOEの式がえられる。

$$NOE_H = 1 + \frac{\left(-\frac{2}{15}\tau_c + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1+4\omega_H^2\tau_c^2}\right)}{\left(\frac{2}{15}\tau_c + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1+\omega_H^2\tau_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\tau_c}{1+4\omega_H^2\tau_c^2}\right)} \quad (9.1.52)$$

^1H 核の場合, 強度は $\omega_H\tau_c < 1$ で最大 1.5 倍になり, $\omega_H\tau_c = \sqrt{5}/2 = 1.118$ で 1, $\omega_H\tau_c \gg 1$

で 0 になる. 図 9. 5 に相関時間の関数として同種核についての NOE を示す. NOE は通常, 差スペクトルとして測定される. すなわち, ある特定の ^1H 核を照射したときのスペクトルから照射しない (あるいは無関係の部分照射した) 時のスペクトルを引く. $\omega_H\tau_c < 1.118$ の場合には, 正のスペクトル, $\omega_H\tau_c > 1.118$ の場合には負のスペクトルが得られ, それぞれ正の NOE, 負の NOE という.

(C) 遷移確率による方法

Bloembergen, Purcell, Pound がこの方法によって磁気緩和を最初に取り扱ったので BPP 理論とも呼ぶ[2]. その後, Solomon はより詳細に変動する双極子 双極子相互作用をしているスピン 1/2 の 2 スピン系を考えた[3]. 2 つのスピンを I, S とし, $N_{\alpha\alpha}$, $N_{\alpha\beta}$, $N_{\beta\alpha}$, $N_{\beta\beta}$ をそれぞれ $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ 状態の占拠数とすると, 占拠数の時間変化は,

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha\alpha}}{dt} &= -(W_{11} + W_{1S} + W_2)(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) + W_{1S}(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &+ W_{11}(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) + W_2(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\alpha\beta}}{dt} &= W_{1S}(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) - (W_0 + W_{11} + W_{1S})(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &+ W_0(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) + W_{11}(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\beta\alpha}}{dt} &= W_{11}(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) + W_0(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &- (W_0 + W_{11} + W_{1S})(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) + W_{1S}(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\beta\beta}}{dt} &= W_2(N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\alpha 0}) + W_{11}(N_{\alpha\beta} - N_{\alpha\beta 0}) \\ &+ W_{1S}(N_{\beta\alpha} - N_{\beta\alpha 0}) - (W_{11} + W_{1S} + W_2)(N_{\beta\beta} - N_{\beta\beta 0}) \end{aligned}$$

(9.1.53)

で与えられる. ここで $W_{\alpha\beta}$ 等は図 9. 6 に示した準位間の遷移確率である. 占拠数につけた 0 の添字は熱平衡値を表す.

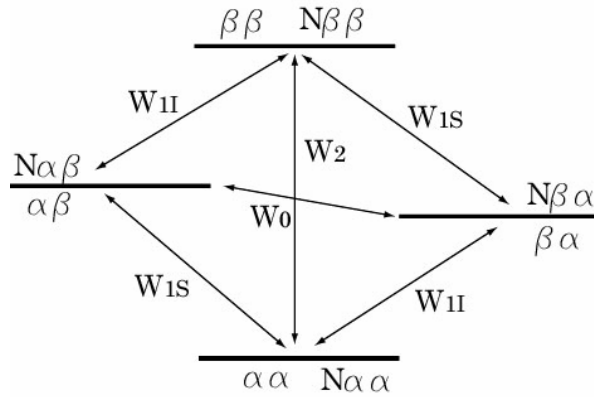


図 9.6 2プロトン系のエネルギー準位と遷移確率 W . $N_{\alpha\beta}$ は占拠数

巨視的磁化に比例する量として、それぞれ

$$N_I = \{(N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta}) - (N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta})\}$$

$$N_S = \{(N_{\alpha\alpha} + N_{\beta\alpha}) - (N_{\alpha\beta} + N_{\beta\beta})\}$$

(9.1.54)

を定義すると、その時間依存性は

$$\frac{dN_I}{dt} = -(W_0 + 2W_{11} + W_2)(N_I - N_{I0}) - (W_2 - W_0)(N_S - N_{S0})$$

$$\frac{dN_S}{dt} = -(W_2 - W_0)(N_I - N_{I0}) - (W_0 + 2W_{1S} + W_2)(N_S - N_{S0})$$

(9.1.55)

である．ここで N_{I0} 、 N_{S0} はそれぞれ N_I 、 N_S の平衡値である．したがって、

$$\frac{1}{T_1^{\text{II}}} = (W_0 + 2W_{11} + W_2)$$

(9.1.56a)

$$\frac{1}{T_1^{\text{IS}}} = (W_2 - W_0)$$

(9.1.56b)

$$\frac{1}{T_1^{\text{SS}}} = (W_0 + 2W_{1S} + W_2)$$

(9.1.56c)

である．Sスピンを飽和させたときの N_I の平衡値を N_{Ie} とすると

$$\frac{N_{Ie}}{N_{I0}} = 1 + \frac{N_{S0}}{N_{I0}} \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_{11} + W_2}$$

(9.1.57)

でNOEを表す．

同種核の場合には、 $W_{11} = W_{1S}$ であるので

$$\frac{d(\langle I_z + S_z \rangle)}{dt} = -2(W_1 + W_2)(\langle I_z + S_z \rangle - (I_0 + S_0))$$

より

$$\frac{1}{T_1} = 2(W_1 + W_2) \quad (9.1.58)$$

と与えられる .

$\alpha\alpha$ 状態と $\beta\alpha$ 状態間の遷移確率は(3.4.9)より

$$W_1 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \alpha\alpha | H_1(t') | \beta\alpha \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2 \quad (9.1.59)$$

で与えられる . 行列要素が 0 でない項は(9.1.4)の中の

$$(-1)^{-1} A^{(-1)} T^{(1)} = -A^{(-1)}(t') \left\{ -\frac{1}{2} (I_z S_+ + I_+ S_z) \right\}$$

で ,

$$\langle \alpha\alpha | H(t') | \beta\alpha \rangle = -\frac{1}{4} A^{(-1)}(t')$$

となるので

$$\begin{aligned} 2W_1 &= 2 \left(\frac{1}{4} \right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{t} \left| \int_0^t A^{(-1)}(t') e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2 \\ &= 2 \left(\frac{1}{4} \right)^2 \frac{1}{\hbar^2} \int d\tau \exp(-i\omega_1 \tau) \overline{A^{(1)}(t') A^{*(1)}(t' - \tau)} \\ &= \frac{1}{8\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \\ 2W_1 &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{3}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \frac{\tau_c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \end{aligned} \quad (9.1.60)$$

$W_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle \alpha\alpha | H_1(t') | \beta\beta \rangle e^{-2i\omega_1 t'} dt' \right|^2$ は $(-1)^{-1} A^{(-1)} T^{(1)} = A^{(-2)}(t') \left\{ \frac{1}{2} (I_+ S_+) \right\}$ の項か

ら計算できて ,

$$2W_2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{12}{10} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2} \quad (9.1.61)$$

これらを(9.1.58)に入れると $1/T_1$ に対して(9.1.25)で $I = 1/2$ とした式がえられる .

W はスペクトル密度関数を用いて

$$W_0 = \frac{1}{24\hbar^2} J^{(0)}(\omega_1 - \omega_S) \quad (9.1.62a)$$

$$W_{1I} = \frac{1}{16\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \quad (9.1.62b)$$

$$W_2 = \frac{1}{4\hbar^2} J^{(2)}(\omega_1 + \omega_S) \quad (9.1.62c)$$

と表すことができる。これらを $\omega_1 \approx \omega_S \approx \omega_H$ として NOE の式(9.1.57)に入れ, $N_{I0} = N_{S0}$ とすると(9.1.52)がえられる。

ここでNOEの物理的意味を考えてみよう。 $\omega_H \tau_c \gg 1$ の時には, (9.1.57)の W_0 の項が寄与する。これは $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\alpha$ のフリップフロップ項で, ある1つの遷移を飽和させると, フリップフロップによって飽和がスピン拡散して, 双極子-双極子相互作用で結ばれた他のエネルギー準位も飽和するので, 強度が0になる。 $\omega_H \tau_c < 1$ のときには, (9.1.52)の分母分子のすべての項が寄与するが, そのうち W_2 の項が大きく寄与するので, この項のみについて考える。図9.6でS核の遷移を飽和させると, 熱平衡状態で, それぞれ, $1 + \varepsilon$ (ε は $\alpha\alpha$ 状態と $\alpha\beta$ 状態のエネルギー差に比例する量) および1に比例する占拠数で分布していた $\alpha\alpha$ 状態および $\alpha\beta$ 状態の占拠数が等しく $1 + \varepsilon/2$ になる。同様に, 熱平衡状態で, それぞれ, 1 および $1 - \varepsilon/2$ に比例する占拠数で分布していた $\beta\alpha$ 状態と $\beta\beta$ 状態の占拠数も等しく $1 - \varepsilon/2$ になる。この状態は非平衡な状態なので, W_2 の過程で熱平衡における占拠数分布, $\alpha\alpha$ 状態は $1 + \varepsilon$, $\beta\beta$ 状態は $1 - \varepsilon$ に戻ろうとする。このため, $\alpha\alpha$ 状態および $\alpha\beta$ 状態の占拠数は等しく $1 + \varepsilon$ に, $\beta\alpha$ 状態と $\beta\beta$ 状態の占拠数は等しく $1 - \varepsilon$ になる。結果として, $\alpha\alpha$ 状態と $\beta\alpha$ 状態の占拠数差は 2ε に, $\beta\alpha$ 状態と $\beta\beta$ 状態の占拠数差も 2ε になり, 強度は2倍になる。実際には, W_0, W_1 も寄与するので, 1.5倍の強度増強となる。

T_2 の計算には I_x の固有状態間の遷移確率を知る必要がある。 I_x の固有状態 $|u\rangle, |v\rangle$ は I_z の固有状態 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ から

$$|u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) \quad (9.1.63a)$$

$$|v\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle - |\beta\rangle) \quad (9.1.63b)$$

のように作ることができる。

$\langle u | I_x | u \rangle = \frac{1}{2}$, $\langle v | I_x | v \rangle = -\frac{1}{2}$ を容易に確かめることができる。 T_1 と同様に,

$$\frac{d \langle I_x \rangle}{dt} = -(U_0 + 2U_1 + U_2) \langle I_x \rangle - (U_2 - U_0) \langle S_x \rangle$$

$$\frac{d \langle S_x \rangle}{dt} = -(U_2 - U_0) \langle I_x \rangle - (U_0 + 2U_1' + U_2) \langle S_x \rangle$$

ここで $U_{\alpha\beta}$ 等は図 9.7 に示した固有状態間の遷移確率である．同種核のとき， $U_1 = U_1'$ なので

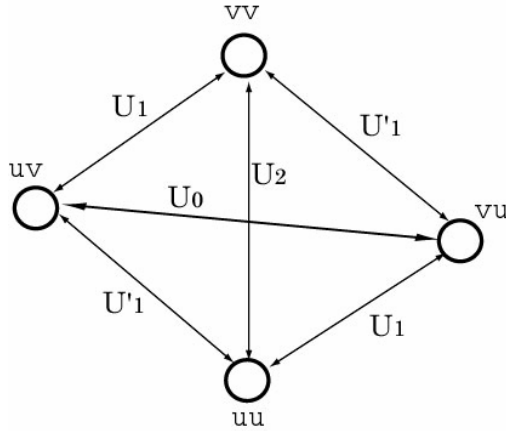


図 9.7 2 プロトン系の I_x の固有状態と遷移確率

$$\frac{d}{dt} (\langle I_x \rangle + \langle S_x \rangle) = -2(U_1 + U_2) (\langle I_x \rangle + \langle S_x \rangle)$$

これより

$$\frac{1}{T_2} = 2(U_1 + U_2) \tag{9.1.64}$$

である． U_1 は uu 状態と vu 状態間の遷移確率で

$$U_1 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle uu | H_1(t') | vu \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2$$

で与えられる．また， U_2 は uu 状態と vv 状態間の遷移確率で

$$U_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle uu | H_1(t') | vv \rangle e^{-i\omega_1 t'} dt' \right|^2$$

である．計算は煩雑である． $J^{(0)}(0)$ の項は(9.1.4)の H_1 の $q=0$ の項から生ずる．これは，

U_1 については積分の中の

$$\begin{aligned} & \langle \alpha\alpha | \dots | \alpha\alpha \rangle - \langle \alpha\beta | \dots | \alpha\beta \rangle + \langle \beta\alpha | \dots | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\beta | \dots | \beta\beta \rangle \\ & + \langle \alpha\beta | \dots | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\alpha | \dots | \alpha\beta \rangle \end{aligned}$$

の項から出るが，これは 0 になる． U_2 については

$$\begin{aligned} & \langle \alpha\alpha | \cdots | \alpha\alpha \rangle - \langle \alpha\beta | \cdots | \alpha\beta \rangle - \langle \beta\alpha | \cdots | \beta\alpha \rangle + \langle \beta\beta | \cdots | \beta\beta \rangle \\ & - \langle \alpha\beta | \cdots | \beta\alpha \rangle - \langle \beta\alpha | \cdots | \alpha\beta \rangle \end{aligned}$$

の項から得られ、 T_2 に対して $(\frac{\mu_0}{4\pi})^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \frac{9}{20} \tau_c$ の寄与をする。すべての計算の結果、(9.1.26)で $I = 1/2$ とした式が得られる。

9.2 四重極緩和

^{14}N , ^{17}O , ^2D 等のスピン1以上の核においては四重極相互作用がある。この相互作用は核の位置における電場勾配の主軸と静磁場のなす角度に依存するので、分子の回転熱運動により電場勾配の主軸方向が揺らぐと、相互作用が揺動して緩和の原因になる。電場勾配の既約球面テンソルの成分を

$$A^{(0)} = \frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)} V_{zz} \quad (9.2.1a)$$

$$A^{(\pm 1)} = \mp \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{zx} \pm iV_{yz}) \quad (9.2.1b)$$

$$A^{(\pm 2)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) \quad (9.2.1c)$$

スピン演算子の成分を

$$T^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3I_z^2 - I(I+1)) \quad (9.2.2a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} (I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z) \quad (9.2.2b)$$

$$T^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} I_{\pm}^2 \quad (9.2.2c)$$

とすると、四重極相互作用は

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

と表すことができる。

座標系を電場勾配の主軸方向（主軸系）にとると、電場勾配テンソルの成分は

$$A^{(0)}(0) = \frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \quad (9.2.3a)$$

$$A^{(\pm 1)}(0) = 0 \quad (9.2.3b)$$

$$A^{(\pm 2)}(0) = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)}\eta \quad (9.2.3c)$$

となり，相互作用は

$$H_1 = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)}(0) T^{(-q)} = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \left\{ T^{(0)} + \frac{\eta}{\sqrt{6}} (T^{(2)} + T^{(-2)}) \right\} \quad (9.2.4)$$

と表される．

主軸系と実験室系がオイラー角 $\Omega (\alpha, \beta, \gamma)$ の回転で結ばれているとき，実験室系における電場勾配テンソルの成分は

$$A^{(q)}(\Omega) = \sum_{q'} A^{(q')}(0) D_{q'q}^{(2)}(\Omega) \quad (9.2.5)$$

と変換される[1,4]．ここで $D_{q'q}^{(2)}$ は Wigner の回転行列で，

$$D_{q'q}^{(2)} = e^{-i\alpha q'} d_{q'q}^2(\beta) e^{-i\gamma q} \quad (9.2.6)$$

と表される[4]． $d_{q'q}^2(\beta)$ を表 9.1 に示す．これから

表 9.1 $d_{q'q}^2(\beta)$ の表

q'	q		
	± 2	± 1	0
2	$\frac{1}{4}(1 \pm \cos \beta)^2$	$\frac{1}{2}(1 \pm \cos \beta) \sin \beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$
1	$\frac{1}{2}(1 \pm \cos \beta) \sin \beta$	$\frac{1}{2}(2 \cos \beta \mp 1)(1 \pm \cos \beta)$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$
0	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$	$-\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta - 1)$
-1	$-\frac{1}{2}(1 \mp \cos \beta) \sin \beta$	$\frac{1}{2}(2 \cos \beta \mp 1)(1 \pm \cos \beta)$	$-\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \beta \cos \beta$
-2	$\frac{1}{4}(1 \mp \cos \beta)^2$	$\mp \frac{1}{2}(1 \mp \cos \beta) \sin \beta$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \beta$

$$A^{(0)}(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)} \{ (3 \cos^2 \beta - 1) + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha \} \quad (9.2.7a)$$

$$A^{(\pm 1)}(\Omega) = \pm \frac{1}{2} \frac{eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)} \{3 \sin \beta \cos \beta - \eta \sin \beta \cos \beta \cos 2\alpha \pm i\eta \sin \beta \sin 2\alpha\} e^{\mp i\gamma} \quad (9.2.7b)$$

$$A^{(\pm 2)}(\Omega) = \frac{eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{4} \sin^2 \beta + \frac{\eta}{4} (\cos^2 \beta \cos 2\alpha + \cos 2\alpha) \mp \frac{\eta}{2} i \cos \beta \sin 2\alpha \right\} e^{\mp 2i\gamma} \quad (9.2.7c)$$

が得られる。

電場勾配テンソルの成分の相関関数を q に関係なく

$$\overline{A^{(q)}(\Omega(t))A^{(q)*}(\Omega(t+\tau))} = \overline{A^{(q)}(\Omega(t))A^{(q)*}(\Omega(t))}c(\tau) \quad (9.2.8)$$

とすると、スペクトル密度関数は

$$J^{(q)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{A^{(q)}(\Omega(t))A^{(q)*}(\Omega(t+\tau))} e^{-i\omega\tau} d\tau = |\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} c(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (9.2.9)$$

である。主軸系が実験室系に対して色々な方向を一様にとるので、 $|\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2$ は $|A^{(k)}(0)|^2$ ($k = -2, -1, \dots, 2$) の5つの成分についての算術平均になる。

$$\begin{aligned} |\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2 &= \frac{1}{5} \sum_{k=-2}^2 |A^{(k)}(0)|^2 = \frac{1}{5} \left\{ \left(\frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \right)^2 + 2 \left(\frac{eQ\eta}{4I(2I-1)} V_{ZZ} \right)^2 \right\} \\ &= \frac{3}{40} \left(\frac{eQ}{I(2I-1)} V_{ZZ} \right)^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \end{aligned} \quad (9.2.10)$$

(9.2.7)から直接計算しても、当然、同様の結果が得られる。

$$\tilde{J}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} c(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (9.2.11)$$

を規格化したスペクトル密度関数とすると、

$$J^{(q)}(\omega) = |\overline{A^{(q)}(\Omega)}|^2 \tilde{J}(\omega) \quad (9.2.12)$$

である。

相互作用表示のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} e^{iH_0 t/\hbar} T^{(0)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(0)} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 1)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 1)} e^{\pm i\omega t} \\ e^{iH_0 t/\hbar} T^{(\pm 2)} e^{-iH_0 t/\hbar} &= T^{(\pm 2)} e^{\pm 2i\omega t} \end{aligned}$$

であるので、 T_1 を求めるため $B = I_z$ に選ぶと

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \{-J^{(1)}(\omega_I) \{[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]]\} \\ + J^{(2)}(2\omega_I) \{[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z]] + [T^{(2)}, [T^{(-2)}, I_z]]\}\} \quad (9.2.13)$$

である .

$$[T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z] = -4I_z^3 + 2I(I+1)I_z - \frac{1}{2}I_z \quad (9.2.14a)$$

$$[T^{(-2)}, [T^{(2)}, I_z] = -4I_z^3 + 4I(I+1)I_z - 2I_z \quad (9.2.14b)$$

であるので , (8.4.19)は

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \{-J^{(1)}(\omega_I) \langle [-4I_z^3 + 2I(I+1)I_z - \frac{1}{2}I_z] \rangle \\ + J^{(2)}(2\omega_I) \langle [-4I_z^3 + 4I(I+1)I_z - 2I_z] \rangle - \dots \rangle_0 \quad (9.2.15)$$

となる . $\langle I_z^3 \rangle$ の項が現れるので , 一般には単純なブロツホ方程式にはならない . しか

し , 極度尖鋭化の場合 , $\tilde{J}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}$ とすると , $\tilde{J}(\omega) = \tilde{J}(2\omega) = 2\tau_c$ なので

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} (\langle I_z \rangle - I_0) \\ \frac{1}{T_1} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{ZZ}\right)^2 \tau_c \quad (9.2.16)$$

となる .

$I = 1$ の場合 , $I_z^3 = I_z$ であるのでブロツホ方程式になり

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{80} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{ZZ}\right)^2 \{\tilde{J}(\omega_1) + 4\tilde{J}(2\omega_1)\} \quad (9.2.17)$$

がえられる .

T_2 を求めるため $B = I_+$ に選ぶと , $I = 1$, あるいは , 極度尖鋭化の場合 ,

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{160} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{eQ}{\hbar} V_{ZZ}\right)^2 \{9\tilde{J}(0) + 15\tilde{J}(\omega_1) + 6\tilde{J}(2\omega_1)\} \quad (9.2.18)$$

となる .

9.3 化学シフトの異方性による緩和

観測核の化学シフトに異方性があると , その核の乗った分子が熱運動で揺らぐことにより核の感ずる磁場も揺らぐので , 化学シフト異方性は緩和を引き起こす . 化学シフトテンソルを $\sigma_{ij} (i, j = x, y, z)$ として , 既約球面テンソルの成分を

$$A^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \gamma \hbar (3\sigma_{zz} - \text{Tr}\{\sigma\}) \quad (9.3.1a)$$

$$A^{(\pm 1)} = \mp \gamma \hbar (\sigma_{xz} \pm i\sigma_{yz}) \quad (9.3.1b)$$

$$A^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} \gamma \hbar (\sigma_{xx} - \sigma_{yy} \pm i2\sigma_{xy}) \quad (9.3.1c)$$

とし、スピン演算子の成分を

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{1}{6}} \{ (3B_z I_z - (B_x I_x + B_y I_y + B_z I_z)) \} = \sqrt{\frac{2}{3}} \{ B_z I_z - \frac{1}{4} (B_+ I_- + B_- I_+) \} \quad (9.3.2a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} (B_z I_{\pm} + B_{\pm} I_z) \quad (9.3.2b)$$

$$T^{(\pm 2)} = \frac{1}{2} B_{\pm} I_{\pm} \quad (9.3.2c)$$

$$B_{\pm} = B_x \pm iB_y \quad (9.3.2d)$$

(B_i ($i = x, y, z$) は静磁場の x, y, z 軸方向の成分) とすると、化学シフトハミルトニアンの異方性部分は

$$\begin{aligned} H_1 &= \gamma \hbar \{ (\sigma_{xx} - \frac{1}{3} \text{Tr}\{\sigma\}) B_x I_x + \sigma_{xy} B_x I_y + \sigma_{xz} B_x I_z + \sigma_{yx} B_y I_x + (\sigma_{yy} - \frac{1}{3} \text{Tr}\{\sigma\}) B_y I_y \\ &+ \sigma_{yz} B_y I_z + \sigma_{zx} B_z I_x + \sigma_{zy} B_z I_y + (\sigma_{zz} - \frac{1}{3} \text{Tr}\{\sigma\}) B_z I_z \} \\ &= \sum_q (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} \end{aligned} \quad (9.3.3)$$

と書くことができる。特に、静磁場の方向を z 軸に選ぶと、 $B_z = B_0, B_x = B_y = 0$ なので

$$T^{(0)} = \sqrt{\frac{2}{3}} B_0 I_z \quad (9.3.4a)$$

$$T^{(\pm 1)} = \mp \frac{1}{2} B_0 I_{\pm} \quad (9.3.4b)$$

$$T^{(\pm 2)} = 0 \quad (9.3.4c)$$

となり、(9.3.3)で $B_z = B_0, B_x = B_y = 0$ とした

$$H_1 = \gamma \hbar B_0 (\sigma_{zz} - \frac{1}{3} \text{Tr}\sigma) I_z + \gamma \hbar B_0 \sigma_{xz} I_x + \gamma \hbar B_0 \sigma_{yz} I_y \quad (9.3.5)$$

になる。

座標系を化学シフトテンソルの主軸系 (X, Y, Z) に選ぶと、化学シフトテンソルの主値を

$\sigma_X, \sigma_Y, \sigma_Z$ とし, それらの平均値 $\frac{1}{3}Tr\sigma$ からのずれを,

$$\delta_Z = \sigma_Z - \frac{1}{3}Tr\sigma, \quad \delta_X = -\frac{1}{2}(1-\eta)\delta_Z, \quad \delta_Y = -\frac{1}{2}(1+\eta)\delta_Z \quad (9.3.6)$$

η を軸対称からのずれとすると,

$$A^{(0)}(0) = \sqrt{\frac{3}{2}}\gamma\hbar\delta_Z \quad (9.3.7a)$$

$$A^{(\pm 1)}(0) = 0 \quad (9.3.7b)$$

$$A^{(\pm 2)} = \frac{1}{2}\gamma\hbar(\delta_X - \delta_Y) \quad (9.3.7c)$$

となり,

$$H_1 = \sum_q (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} = \gamma\hbar(\delta_X B_X I_X + \delta_Y B_Y I_Y + \delta_Z B_Z I_Z) \quad (9.3.8)$$

と表される. ここで, B_x, B_y, B_z は静磁場の主軸方向の成分である.

主軸系 $A^{(0)}(0)$ と実験室系 $A^{(q)}(\Omega)$ が前節と同じくオイラー角 Ω で結ばれているときには,

$$A^{(0)}(\Omega) = \sqrt{\frac{3}{8}}\gamma\hbar\delta_Z \{(3\cos^2\beta - 1) + \eta\sin^2\beta\cos 2\alpha\} \quad (9.3.9a)$$

$$A^{(\pm 1)}(\Omega) = \pm \frac{1}{2}\gamma\hbar\delta_Z \{3\sin\beta\cos\beta - \eta\sin\beta\cos\beta\cos 2\alpha \pm i\eta\sin\beta\sin 2\alpha\} e^{\mp i\gamma} \quad (9.3.9b)$$

$$A^{(\pm 2)}(\Omega) = \gamma\hbar\delta_Z \left\{ \frac{3}{4}\sin^2\beta + \frac{\eta}{4}(\cos^2\beta\cos 2\alpha + \cos 2\alpha) \mp \frac{\eta}{2}i\cos\beta\sin 2\alpha \right\} e^{\mp 2i\gamma} \quad (9.3.9c)$$

また, 2乗平均は

$$\overline{|A^{(q)}(\Omega)|^2} = \frac{1}{5} \sum_{k=-2}^2 |A^{(k)}(0)|^2 = \frac{3}{10}\gamma^2\hbar^2\delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \quad (9.3.10)$$

したがって

$$J^{(q)}(\omega) = \frac{3}{10}\gamma^2\hbar^2\delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tilde{J}(\omega) \quad (9.3.11)$$

$B = I_z$ とすると,

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} (-1) J^{(1)}(\omega_I) \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]] \}$$

(9.3.4)を代入して交換括弧の計算をおこなうと

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{3\gamma^2 B_0^2}{20} \delta_Z^2 \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right) \tilde{J}(\omega_1) \{ \langle I_z \rangle - \langle \dots \rangle_0 \} \quad (9.3.12)$$

したがって、

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{40} \gamma^2 B_0^2 \delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tilde{J}(\omega_1) \quad (9.3.13)$$

がえられる。

また、 $B = I_+$ とすることにより

$$\frac{d \langle I_+ \rangle}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \{ \langle J^{(0)} [T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+]] - J^{(1)} \{ [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_+]] + [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_+]] \} \rangle - \langle \dots \rangle_0 \}$$

から、

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{40} \gamma^2 B_0^2 \delta_Z^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \{ 4\tilde{J}(0) + 3\tilde{J}(\omega_1) \} \quad (9.3.14)$$

と求められる。化学シフト異方性による緩和の場合、極度尖鋭化の状況でも T_1 と T_2 は等しくなく、 $T_1:T_2=7:6$ である。

化学シフトテンソルが軸対称のときには、 $\delta_Z = \frac{2}{3}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})$ 、 $\eta = 0$ なので(9.3.13)、

(9.3.14)は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{15} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \tilde{J}(\omega_1) \quad (9.3.15)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{90} \gamma^2 B_0^2 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})^2 \{ 4\tilde{J}(0) + 3\tilde{J}(\omega_1) \} \quad (9.3.16)$$

と書くことができる。

化学シフト異方性による緩和の主な例はカルボニル炭素の ^{13}C の緩和である。

9.4 スカラー緩和

等方性の J 結合 $H_1 = \hbar J \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ も緩和の原因になる場合がある。1つは化学交換などで結合の相手が結合定数 J に比べて速い速度で変わる場合で、もう1つは結合相手のスピンの緩和速度(緩和時間の逆数 $1/T_{1,2}$)が J に比べて大きく、相手の状態が速く変化する場合である。いずれの場合にも、外部からデカップリングしたときと同じく、 J 結合による多重線構造は消えるが、 J 結合がなくなったわけではなく、それは緩和として現れる。第1の場合を第1種のスカラー緩和、第2を第2種のスカラー緩和という。

(A) 第1種のスカラー緩和

Iスピンの結合しているSスピンの他、Sスピンの化学交換している、交換速度が2つのスピンの緩和速度および J に比べて速いときには、Iスピンは、相手Sスピンの時々刻々変わるのにもなって、 $m_S J / \gamma$ ($m_S = -S, -S+1, \dots, S$)の様々な局所磁場を感じる。この揺動する局所磁場が緩和の原因になる。

Iスピンとある特定の S_i スピンとの結合定数は時間の無秩序関数と考えることができ、結合している時には J 、離れている時0、 S_i スピンのIスピンに結合している平均寿命を τ_{ei} とすると、 J の相関関数は

$$\overline{J_i(t)J_i(t+\tau)} = \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_{ei}}\right) \quad (9.4.1)$$

で与えられる。スペクトル密度関数は

$$J_i^{(0)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{J_i(t)J_i(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau = \overline{J_i^2(t)} \frac{2\tau_{ei}}{1+\omega^2\tau_{ei}^2} \quad (9.4.2)$$

となる。Iスピンが特定の S_i スピンと結合する確率を P_i とすると

$$\overline{J_i^2(t)} = P_i J^2 \quad (9.4.3)$$

τ_{ei} が i に無関係に τ_e であると、

$$J_i^{(0)}(\omega) = P_i J^2 \frac{2\tau_e}{1+\omega^2\tau_e^2} \quad (9.4.4)$$

である。

系のハミルトニアンは

$$H_1 = \hbar \sum_i J_i(t) (I_x S_{ix} + I_y S_{iy} + I_z S_{iz}) = \hbar \sum_i J_i(t) \left\{ I_z S_{iz} + \frac{1}{2} (I_+ S_{i-} + I_- S_{i+}) \right\} \quad (9.4.5)$$

で与えられる。和は結合可能なすべてのSスピンについてとる。スピン座標部分を、

$$T_{i1}^{(0)} = I_z S_{iz}, \quad T_{i2}^{(0)} = \frac{1}{2} I_+ S_{i-}, \quad T_{i3}^{(0)} = \frac{1}{2} I_- S_{i+} \quad (9.4.6)$$

とすると、格子部分は

$$A_{i1}^{(0)} = \hbar J_i(t), \quad A_{i2}^{(0)} = \hbar J_i(t), \quad A_{i3}^{(0)} = \hbar J_i(t) \quad (9.4.7)$$

である。 $B = I_z$ として T_1 を求める計算を行うと、

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_i J_i^{(0)}(\omega_I - \omega_S) \{ [T_{i2}^{(0)}, [T_{i3}^{(0)}, I_z]] + [T_{i3}^{(0)}, [T_{i2}^{(0)}, I_z]] \} \quad (9.4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= -\sum_i \{J_i^{(0)}(\omega_l - \omega_S) \frac{S(S+1)}{3} (\langle I_z \rangle - I_0) - J_i^{(0)}(\omega_l - \omega_S) \frac{I(I+1)}{3} (\langle S_z \rangle - S_0)\} \\ &= -\frac{1}{T_1^{\text{II}}} (\langle I_z \rangle - I_0) + \frac{1}{T_1^{\text{IS}}} (\langle S_z \rangle - S_0) \end{aligned} \quad (9.4.9)$$

となり，異種核の双極子 双極子相互作用の場合と同様な式が得られる． $\sum_i P_i = 1$ ，す

なわち，I スピンはいずれかの S スピンと結合しており，結合していない状態はないとすると

$$\frac{1}{T_1^{\text{II}}} = \frac{2J^2}{3} S(S+1) \frac{\tau_e}{1 + (\omega_l - \omega_S)^2 \tau_e^2} \quad (9.4.10a)$$

$$\frac{1}{T_1^{\text{IS}}} = \frac{2J^2}{3} I(I+1) \frac{\tau_e}{1 + (\omega_l - \omega_S)^2 \tau_e^2} \quad (9.4.10b)$$

となる．S スピンを飽和させて $S_z = 0$ としたときの I スピンの定常磁化は

$$\langle I_z \rangle = I_0 \left\{ 1 - \frac{S_0 I(I+1)}{I_0 S(S+1)} \right\} \quad (9.4.11)$$

となり，I と S が同種核の場合には，I スピンの定常磁化は 0 になる．

T_2 については， $B = I_+$ として

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_i \{J_i^{(0)}(0) \{[T_{i1}^{(0)}, [T_{i1}^{(0)}, I_+]] + J_i^{(0)}(\omega_l - \omega_S) \{[T_{i2}^{(0)}, [T_{i3}^{(0)}, I_+]] + [T_{i3}^{(0)}, [T_{i2}^{(0)}, I_+]]\}\}$$

を同様に計算できて，

$$\frac{1}{T_2^{\text{I}}} = \frac{J^2}{3} S(S+1) \left\{ \tau_e + \frac{\tau_e}{1 + (\omega_l - \omega_S)^2 \tau_e^2} \right\} \quad (9.4.12)$$

である．

(B) 第2種のスカラー緩和

なんらかの理由で S スピンの緩和速度（緩和時間の逆数 $1/T_{1,2}$ ）が J に比べて大きい場合で，S が時間の無秩序関数となる場合である．たとえば，S スピンが四重極モーメントをもち，四重極緩和が大きい場合などである．ハミルトニアンは

$$H_1 = \hbar J (I_x S_x(t) + I_y S_y(t) + I_z S_z(t)) = \hbar J \{ I_z S_z(t) + \frac{1}{2} (I_+ S_-(t) + I_- S_+(t)) \} \quad (9.4.13)$$

と書くことができる．

$$T^{(0)} = I_z, \quad T^{(1)} = \frac{1}{2} I_+, \quad T^{(-1)} = \frac{1}{2} I_- \quad (9.4.14a)$$

$$A^{(0)} = \hbar JS_z(t) , \quad A^{(1)} = \hbar JS_+(t) , \quad A^{(-1)} = \hbar JS_-(t) \quad (9.4.14b)$$

T_1 に対する b は

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) \{ [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]] + [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] \} \quad (9.4.15)$$

ここでスペクトル密度関数は

$$J^{(1)}(\omega) = (\hbar J)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \overline{S_+(t)S_-(t+\tau)} \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (9.4.16)$$

Sスピンのラーモア周波数を ω_s , 横緩和時間を τ_2 とすると

$$\overline{S_+(t)S_-(t+\tau)} = \overline{S_+(t)S_-(t)} \exp(i\omega_s\tau) \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_2}) = \frac{2S(S+1)}{3} \exp(i\omega_s\tau) \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_2}) \quad (9.4.17)$$

であるので

$$J^{(1)}(\omega) = (\hbar J)^2 \frac{2S(S+1)}{3} \frac{2\tau_2}{1 + (\omega - \omega_s)^2 \tau_2^2} \quad (9.4.18)$$

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} J^{(1)}(\omega_1) (\langle I_z \rangle - I_0) \quad (9.4.19)$$

だから

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2J^2}{3} S(S+1) \frac{\tau_2}{1 + (\omega - \omega_s)^2 \tau_2^2} \quad (9.4.20)$$

である.

T_2 についてはSの縦相関関数を τ_1 として

$$\overline{S_z(t)S_z(t+\tau)} = \overline{S_z(t)S_z(t)} \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_1}) = \frac{S(S+1)}{3} \exp(-\frac{|\tau|}{\tau_1}) \quad (9.4.21)$$

$$J^{(0)}(\omega) = (\hbar J)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \overline{S_z(t)S_z(t+\tau)} \exp(-i\omega\tau) d\tau = (\hbar J)^2 \frac{S(S+1)}{3} \frac{2\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (9.4.22)$$

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \{ J^{(0)}(0) [T^{(0)}, [T^{(0)}, I_+]] + J^{(1)}(\omega_1) \{ [T^{(1)}, [T^{(-1)}, I_z]] + [T^{(-1)}, [T^{(1)}, I_z]] \} \} \quad (9.4.23)$$

$$\frac{d \langle I_+ \rangle}{dt} = -\frac{1}{2\hbar^2} \{ J^{(0)}(0) + \frac{1}{2} J^{(1)}(\omega_1) \} \langle I_+ \rangle \quad (9.4.24)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{J^2}{3} S(S+1) \left\{ \tau_1 + \frac{\tau_2}{1 + (\omega_1 - \omega_s)^2 \tau_2^2} \right\} \quad (9.4.25)$$

9.5 スピン回転緩和

小さな剛体分子が剛体的回転運動を行うと、分子は回転による角運動量をもつ。分子の電荷分布のためにこの回転運動は分子に回転の角運動量に比例した磁気モーメントを生ずる。分子を静磁場中におくと磁気モーメントは周波数 ω_K のラーモアの歳差運動をする。回転運動による分子の磁気モーメントは核の位置に磁場を作り、核の磁気モーメントと相互作用する。 K を量子化された回転角運動量 (\hbar を単位) とし、相互作用の大きさを Ω_K とすると

$$H_1 = \hbar\Omega_K \mathbf{I} \cdot \mathbf{K} \quad (9.5.1)$$

と書くことができる。分子衝突によって K が変動するので、この相互作用も変動し、磁気緩和をひきおこす。これをスピン回転による緩和と呼ぶ。 K が大きさを変えないで、その方向だけを変えると仮定すると、この状況は第2種のスカラー緩和に類似している。分子衝突の平均寿命を τ_c とすると、第2種のスカラー緩和の式(9.4.20)、(9.4.25)で S, ω_S, J を K, ω_K, Ω_K で置き換え、 $\tau_1 = \tau_2 = \tau_c$ とすると

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\Omega_K^2}{3} K(K+1) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_K - \omega_1)^2 \tau_c^2} \quad (9.5.2)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\Omega_K^2}{3} K(K+1) \left\{ \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_K - \omega_1)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.5.3)$$

がえられる。スピン回転緩和は気体分子で重要になる。

9.6 スピン結合した系の緩和

Shimizu と Fujiwara[5]はスピン結合している系についての緩和を調べた。その後、Mackor と MacLean[6]、Grant ら[7]が研究した。詳細な総説が出されている[8,9]。弱く結合しているスピン 1/2 の AX2 スピン系について考える。双極子-双極子相互作用のみが緩和に寄与すると仮定する。

(9.1.54)は連立微分方程式(9.1.53)を簡単にするためにおこなった変数変換である。更に2つの新しい変数が必要であるが、その1つは全スピンの数

$$N_t = N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta} + N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta} \quad (9.6.1)$$

である。明らかに、 N_t の時間変化は0である。もう1つ

$$N_\Delta = N_{\alpha\alpha} - N_{\alpha\beta} - N_{\beta\alpha} + N_{\beta\beta} \quad (9.6.2)$$

で、これは2本の共鳴線の強度差に比例する[5]。時間変化は

$$\frac{dN_\Delta}{dt} = -2(W_{1I} + W_{1S})N_\Delta \quad (9.6.3)$$

となり、緩和時間は

$$\frac{1}{T_1^\Delta} = 2(W_{11} + W_{1S}) \quad (9.6.4)$$

で与えられる。これを Grant ら[7]は多重線非対称緩和時間(multiplet asymmetry relaxation time)と呼んだ。(9.1.56)の T_1^H , T_1^{SS} , T_1^{IS} と合わせて T_1^Δ を測定することにより、2 スピン系の緩和を記述する W_0 , W_{11} , W_{1S} , W_2 のすべてが得らる。

9.7 干渉効果

双極子 双極子相互作用と化学シフト異方性の両方が緩和機構に寄与する場合には、2つの緩和機構の間に干渉効果が生ずる。

スピンの $1/2$ の核について考える。双極子 双極子相互作用による局所磁場は核間ベクトルの大きさと静磁場に対する配向のみならず相手スピンの状態にも依存する。しかし、スピンの $1/2$ の場合には、 $1/2$ と $-1/2$ がほとんど等しく存在するので、局所磁場の2乗平均は相手スピンの依存しない。一方、化学シフト異方性による局所磁場は異方性テンソルの主軸の配向に依存する。異方性の主軸が核間ベクトルの方向と一致する場合、双極子 双極子相互作用からの寄与が相手スピンによって正負となるため、局所磁場は、相手スピンによって、化学シフト異方性の寄与と双極子 双極子相互作用の寄与の和あるいは差になる。この効果はプロトンと J 結合した ^{15}N スペクトルの二重線に現れ、一方が幅広く他方が狭くなる。この効果を双極子 双極子相互作用と化学シフト異方性の交差相関(cross correlation)と呼ぶ。詳しい計算がGoldman[10]によってなされている。

ともにスピン $1/2$ の I スピンと S スピンの間に J 結合と双極子 双極子相互作用があり、I スピンは異方性の化学シフトテンソルを持っているとする。ハミルトニアンは

$$H = \hbar(\omega_I I_z + \omega_S S_z) + \hbar J I_z S_z + H_{1DD}(t) + H_{1SCA}(t)$$

と表される。S スピンによって分裂した I スピンの二重線を観測する。簡単のために、化学シフトテンソルは軸対称で、長軸の方向とスピン対の方向が一致していると仮定する。(9.3.7)は2次の球面調和関数を用いて

$$A_{CSA}^{(0)} = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \hbar (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) Y_2^{(0)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.1a)$$

$$A_{CSA}^{(\pm 1)} = \mp \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \hbar (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) Y_2^{(\pm 1)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.1b)$$

$$A_{CSA}^{(\pm 2)} = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{\frac{1}{2}} \gamma \hbar (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) Y_2^{(\pm 2)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.1c)$$

ここで, $\theta = \beta$, $\varphi = \alpha$, $\gamma = 0$ とした. 対応するスピン座標部分は(9.3.4)である.

一方, (9.1.2)の双極子-双極子相互作用の空間部分を球面調和関数で表すと

$$A_{DD}^{(0)} = -\left(\frac{24\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{r^3}\right) Y_2^{(0)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.2a)$$

$$A_{DD}^{(\pm 1)} = \left(\frac{24\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{r^3}\right) Y_2^{(\pm 1)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.2b)$$

$$A_{DD}^{(\pm 2)} = -\left(\frac{24\pi}{5}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a}{r^3}\right) Y_2^{(\pm 2)}(\theta, \varphi) \quad (9.7.2c)$$

対応するスピン座標部分は(9.1.3)である. 2つの相互作用の空間座標依存性が同じ球面調和関数であることが干渉効果をもたらす. Iスピンの周波数とSスピンの周波数で回転する回転座標系での相互作用ハミルトニアンを

$$H_1^*(t) = e^{iH_Z t/\hbar} (H_{1DD} + H_{1CSA}) e^{-iH_Z t/\hbar} = K + L + L^+ + M + M^+ + N + N^+ + P + P^+ \quad (9.7.3)$$

と表す. ここで

$$H_Z = \hbar(\omega_I I_z + \omega_S S_z) \quad (9.7.4a)$$

$$K = 2I_z Y_2^{(0)} d (2S_z + c) \quad (9.7.4b)$$

$$L = I_+ Y_2^{(-1)} \sqrt{\frac{3}{2}} d (2S_z + c) \exp(i\omega_I t) \quad (9.7.4c)$$

$$M = I_z S_+ Y_2^{(-1)} \sqrt{6} d \exp(i\omega_S t) \quad (9.7.4d)$$

$$N = -I_+ S_- Y_2^{(0)} d \exp\{i(\omega_I - \omega_S)t\} \quad (9.7.4e)$$

$$P = I_+ S_+ Y_2^{(-2)} \sqrt{6} d \exp\{i(\omega_I + \omega_S)t\} \quad (9.7.4f)$$

$$d = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 r^{-3} \quad (9.7.5)$$

$$c = -\frac{2/3 B_0 (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})}{(\mu_0/4\pi) \gamma_S \hbar r^{-3}} \quad (9.7.6)$$

である. c は化学シフト異方性ハミルトニアンと双極子-双極子相互作用の比である.

この座標系ではハミルトニアンの時間に依存しない部分は

$$H_0^* = \hbar I_z S_z \quad (9.7.7)$$

となり, (8.4.16)に $-\frac{i}{\hbar} \text{Tr}\{B[H_0^*, \rho^*]\}$ が付け加わる.

$S_z = 1/2$ および $-1/2$ に対応する Iスピンの2本の共鳴線について

$$I_l^{(1)} = I_l \left(\frac{1}{2} + S_z\right), \quad I_l^{(2)} = I_l \left(\frac{1}{2} - S_z\right), \quad l = z, + \quad (9.7.8)$$

とおく .

$$I_l = I_l^{(1)} + I_l^{(2)}, \quad 2I_l S_z = (I_l^{(1)} - I_l^{(2)}) \quad (9.7.9)$$

である .

$B = I_z$, $B = 2I_z S_z$, $B = S_z$ と置くことにより ,

$$\frac{d}{dt} \langle I_z \rangle = -A_1 \langle I_z \rangle - 2I_0 - B_1 \langle 2I_z S_z \rangle - E_1 \langle S_z \rangle - 2S_0 \quad (9.7.10a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle 2I_z S_z \rangle = -C_1 \langle 2I_z S_z \rangle - B_1 \langle I_z \rangle - 2I_0 \quad (9.7.10b)$$

$$\frac{d}{dt} \langle S_z \rangle = -A'_1 \langle S_z \rangle - 2S_0 - E_1 \langle I_z \rangle - 2I_0 \quad (9.7.10c)$$

が得られる . ここで , $\overline{Y_2^{(q)}(0)Y_2^{(q')}(\tau)} = \overline{Y_2^{(q)}} \overline{\delta_{q-q'} \exp(-|\tau|/\tau_c)}$ として

$$A_1 = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{2}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11a)$$

$$B_1 = D\tau_c \left\{ \frac{12c}{1+\omega_1^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11b)$$

$$E_1 = D\tau_c \left\{ -\frac{2}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11c)$$

$$C_1 = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+\omega_S^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11d)$$

$$A'_1 = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_S^2\tau_c^2} + \frac{2}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{12}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.11e)$$

$$D = \frac{1}{20} \gamma_1^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \quad (9.7.11f)$$

である . これより

$$\frac{d}{dt} \langle I_z^{(1)} \rangle = -(\lambda_1 + \eta_1) \langle I_z^{(1)} \rangle - I_0 - \mu_1 \langle I_z^{(2)} \rangle - I_0 - \frac{1}{2} E_1 \langle S_z \rangle - 2S_0$$

$$\frac{d}{dt} \langle I_z^{(2)} \rangle = -\mu_1 \langle I_z^{(1)} \rangle - I_0 - (\lambda_1 - \eta_1) \langle I_z^{(2)} \rangle - I_0 - \frac{1}{2} E_1 \langle S_z \rangle - 2S_0 \quad (9.7.12b)$$

が得られる . ここで

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} (A_1 + C_1) = D\tau_c \left\{ \frac{6(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{3}{1+\omega_S^2\tau_c^2} + \frac{1}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.13a)$$

$$\eta_1 = B_1 = D\tau_c \left\{ \frac{12c}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.13b)$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2}(A_1 - C_1) = D\tau_c \left\{ -\frac{3}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.13c)$$

である． μ_1 は二重線の2本の共鳴線間の交差（縦）緩和時間の逆数である．

一般に T_1 は3つの指数関数の重ね合わせとなる．

$$\frac{1}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \gg \frac{1}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2}, \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2}, \frac{1}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \quad (9.7.14)$$

の場合には，

$$\frac{1}{T_1^{(1)}} = \lambda_1 + \eta_1 \quad (9.7.15a)$$

$$\frac{1}{T_1^{(2)}} = \lambda_1 - \eta_1 \quad (9.7.15b)$$

となる．

T_2 については $B = I_+$ および $B = 2S_z I_+$ とおくことにより

$$\frac{d}{dt} \langle I_+ \rangle = -A_2 \langle I_+ \rangle - B_2 \langle 2S_z I_+ \rangle \quad (9.7.16a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle 2S_z I_+ \rangle = -C_2 \langle 2S_z I_+ \rangle - B_2 \langle I_+ \rangle \quad (9.7.16b)$$

がえられる．ここで

$$A_2 = D\tau_c \left\{ 4(1 + c^2) + \frac{3(1 + c^2)}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.17a)$$

$$B_2 = 2cD\tau_c \left\{ 4 + \frac{3}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.17b)$$

$$C_2 = D\tau_c \left\{ 4(1 + c^2) + \frac{3(1 + c^2)}{1 + \omega_1^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1 + (\omega_1 - \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + (\omega_1 + \omega_S)^2 \tau_c^2} \right\} \quad (9.7.17c)$$

あるいは

$$\frac{d}{dt} \langle I_+^{(1)} \rangle = -i \frac{J}{2} \langle I_+^{(1)} \rangle - (\lambda_2 + \eta_2) \langle I_+^{(1)} \rangle - \mu_2 \langle I_+^{(2)} \rangle \quad (9.7.18a)$$

$$\frac{d}{dt} \langle I_+^{(2)} \rangle = i \frac{J}{2} \langle I_+^{(2)} \rangle - (\lambda_2 - \eta_2) \langle I_+^{(2)} \rangle - \mu_2 \langle I_+^{(1)} \rangle \quad (9.7.18b)$$

ここで

$$\lambda_2 = D\tau_c \left\{ 4(1+c^2) + \frac{3(1+c^2)}{1+\omega_1^2\tau_c^2} + \frac{1}{1+(\omega_1-\omega_S)^2\tau_c^2} + \frac{3}{1+\omega_S^2\tau_c^2} + \frac{6}{1+(\omega_1+\omega_S)^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.19a)$$

$$\eta_2 = 2cD\tau_c \left\{ 4 + \frac{3}{1+\omega_1^2\tau_c^2} \right\} \quad (9.7.19b)$$

$$\mu_2 = D\tau_c \frac{3}{1+\omega_S^2\tau_c^2} \quad (9.7.19c)$$

μ_2 は二重線の2本の共鳴線間の交差（横）緩和時間の逆数である．(9.7.14)の条件を満たすとき，

$$\frac{1}{T_2^{(1)}} = \lambda_2 + \eta_2 \quad (9.7.20a)$$

$$\frac{1}{T_2^{(2)}} = \lambda_2 - \eta_2 \quad (9.7.20b)$$

である．

上の結果を ^{15}N ラベルしたたんぱく質のアミド基に適用してみよう[11]．Iスピンを ^{15}N ，Sスピンを ^1H として， $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = -160\text{ppm}$ ， $r = 0.102\text{nm}$ ， $\omega_1/2\pi = 50.06\text{MHz}$ (11.8T)，相関時間を10nsとすると，(9.7.14)の条件が満たされる．干渉効果のために二重線の一方の線幅が狭くなり，他方が広がる．その比

$$\frac{1/T_2^{(1)}}{1/T_2^{(2)}} = \frac{(1+c)^2}{(1-c)^2}$$

は約7.5倍にもなる．

9.8 回転系における緩和

回転磁場が作用しているもとの緩和は，回転磁場がない場合と異なることが，Redfieldによって初めて示された[12]．第8章で述べたプロッホ方程式(8.1.1)は，共鳴周波数に等しい周波数で回転する回転磁場が作用しているときには，

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma B_1 M_z - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma B_1 M_y - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned}$$

と表される．ブロッホ方程式によれば，磁化の x 成分，すなわち，磁化の回転磁場方向の成分は T_2 で減衰して消えていく．しかし，Redfieldは，これは液体では正しいが，固体では正しくないことを示した． T_2 が共鳴線の逆数の程度とすると，固体では， ^1H で10 - 100 μs 程度である．しかし，大きな回転磁場があるときには T_2 はもっと長く，むしろ T_1 に近い．しかも，回転磁場が局所磁場に比べて大きな場合には，ブロッホ方程式は熱力学の第2法則に反することが示されている[12]．

回転系の緩和時間 (T_1) は2つの方法で求められる．第1の方法は，強い衝突，すなわち，相関時間が緩和時間より長く ($\tau_c > T_1$)，緩和が1回の衝突で起こる場合に適用される方法である．SlichterとAilion[13]はスピン温度の概念を用いてこの問題を取り扱った．もう1つの方法は，弱い衝突，すなわち，相関時間が緩和時間に比べて短く ($T_2 \gg \tau_c$)，緩和が起こるために何回もの衝突を行う場合に適用される方法である．第8章で述べたRedfieldの摂動計算の方法が適用される[14,15]．前者は局所磁場の時間的揺らぎの少ない固体に適用され，後者は液体に適用される．ここでは後者の方法を用いたJones[15]の計算について述べる．

I スピンと S スピンからなる 2 スピン系を考える．ハミルトニアンを

$$H = H_0 + H_{rf} + H_{DD}$$

と表す．ここで H_0 はゼーマンハミルトニアンで，(9.1.1)で与えられる．周波数 ω ，強度 B_1 の回転磁場がかかっているとき，高周波部分 H_{rf} は

$$H_{rf} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{I1} (I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}) + \frac{1}{2} \hbar \omega_{S1} (S_+ e^{-i\omega t} + S_- e^{i\omega t}), \quad \omega_{I1} = -\gamma_I B_1, \quad \omega_{S1} = -\gamma_S B_1$$

である．双極子-双極子相互作用 H_{DD} は，第9章1節で示したように，

$$H_{DD} = \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)}$$

で与えられる．

座標系を静磁場の周りに回転磁場の周波数で回転する回転座標系へ変換する．次に，有効磁場の方向に z' 軸， B_0 と B_1 の面内に x' 軸を取った座標系に変換する．最後に，双極子-双極子相互作用を，新しい z' 軸の周りに，Iスピン，Sスピンの有効磁場によるラーモア周波数で回転する二重回転座標系に変換する（相互作用表示）．

まず，周波数 ω で回転する回転座標系への変換は，ユニタリー変換

$$U = \exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) \tag{9.8.1}$$

で与えられる．回転座標系でのハミルトニアンは

$$H_r = U H U^{-1} - \hbar \omega (I_z + S_z)$$

である .

$$UH_0U^{-1} = H_0$$

$$UH_{rf}U^{-1} = \hbar(\omega_1 I_x + \omega_1 S_x)$$

であるので ,

$$H_r = \hbar\{(\omega_1 - \omega)I_z + \omega_1 I_x\} + \hbar\{(\omega_S - \omega)S_z + \omega_1 S_x\} + UH_{DD}U^{-1} \quad (9.8.2)$$

となる .

双極子 双極子相互作用の部分は

$$\exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) T^{(0)} \exp(-i\omega t S_z) \exp(-i\omega t I_z) = T^{(0)}$$

$$\exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) T^{(\pm 1)} \exp(-i\omega t S_z) \exp(-i\omega t I_z) = T^{(\pm 1)} \exp(\pm i\omega t)$$

$$\exp(i\omega t I_z) \exp(i\omega t S_z) T^{(\pm 2)} \exp(-i\omega t S_z) \exp(-i\omega t I_z) = T^{(\pm 2)} \exp(\pm i2\omega t)$$

を用いると ,

$$H_r = \hbar(\Delta\omega_1 I_z + \omega_1 I_x) + \hbar(\Delta\omega_S S_z + \omega_1 S_x) + \sum_{q=-2}^2 (-1)^q A^{(q)} T^{(-q)} \exp(\mp i q \omega t) \quad (9.8.3a)$$

と表される . ここで

$$\Delta\omega_1 = \omega_1 - \omega \quad (9.8.3b)$$

$$\Delta\omega_S = \omega_S - \omega \quad (9.8.3c)$$

である . ついで , 有効磁場の方向を z' 軸とするチルト系に変換する .

$$\tan \theta_1 = (\omega_1 / \Delta\omega_1) \quad (9.8.4a)$$

$$\tan \theta_S = (\omega_S / \Delta\omega_S) \quad (9.8.4b)$$

とおき , ユニタリー変換

$$R_1 = \exp(-i\theta_1 I_y) \exp(-i\theta_S S_y)$$

をおこなう .

$$\exp(-i\theta I_y) I_z \exp(i\theta I_y) = I_z \cos \theta + I_x \sin \theta$$

$$\exp(-i\theta I_y) I_x \exp(i\theta I_y) = I_x \cos \theta - I_z \sin \theta$$

$$\exp(-i\theta I_y) I_{\pm} \exp(i\theta I_y) = I_x \cos \theta - I_z \sin \theta \pm i I_y$$

を用いると ,

$$R_1 T^{(q)} R_1^{-1} = \sum_{p=-4}^4 C_p^{(q)} V_p \exp(i\beta_p t) \quad (9.8.5)$$

である . ここで

$$\begin{aligned}
V_0 &= I_z S_z, & \beta_0 &= 0 \\
V_1 &= I_+ S_-, & \beta_1 &= (\beta_1 - \beta_S) \\
V_{-1} &= I_- S_+, & \beta_{-1} &= -(\beta_1 - \beta_S) \\
V_2 &= I_+ S_z, & \beta_2 &= \beta_1 \\
V_{-2} &= I_- S_z, & \beta_{-2} &= -\beta_1 \\
V_3 &= I_z S_+, & \beta_3 &= \beta_S \\
V_{-3} &= I_z S_-, & \beta_{-3} &= -\beta_S \\
V_4 &= I_+ S_+, & \beta_4 &= (\beta_1 + \beta_S) \\
V_{-4} &= I_- S_-, & \beta_{-4} &= -(\beta_1 + \beta_S)
\end{aligned} \tag{9.8.6}$$

である．また，

$$\beta_1 = (\Delta\omega_1^2 + \omega_{11}^2)^{1/2} \tag{9.8.7a}$$

$$\beta_S = (\Delta\omega_S^2 + \omega_{1S}^2)^{1/2} \tag{9.8.7b}$$

である．係数 $C_p^{(q)}$ を表 9.2 に示す．

$$H_{r0} = \hbar\beta_1 I_z + \hbar\beta_S S_z \tag{9.8.8a}$$

$$H_{rDD} = \sum_{q=-2}^2 \sum_{p=-4}^4 (-1)^q A^{(q)} C_p^{(-q)} V_p \exp(i\beta_p t) \exp(-iq\omega t) \tag{9.8.8b}$$

とおくと，

$$H_r = H_{r0} + H_{rDD} \tag{9.8.8c}$$

と表すことができる．

相互作用表示は

$$H'_{rDD} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right) H_{rDD} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right)$$

である．

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right) V_p \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{r0} t\right) = V_p \exp(i\beta_p t)$$

であるので

$$H'_{rDD} = \sum_{q=-2}^2 \sum_{p=-4}^4 (-1)^{(q)} A^{(q)}(t) C_p^{(-q)} V_p \exp(i\beta_p t) \exp(-iq\omega t) \tag{9.8.9}$$

表9.2 $C_p^{(q)}$ の表

q	0	± 1	± 2
$C_0^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}(\cos\theta_1 \cos\theta_S - \frac{1}{2}\sin\theta_1 \sin\theta_S)$	$\pm \frac{1}{2}\sin(\theta_1 + \theta_S)$	$\frac{1}{2}\sin\theta_1 \sin\theta_S$
$C_1^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \sin\theta_S - \frac{1}{2}\cos\theta_1 \cos\theta_S - \frac{1}{2})$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \mp \sin\theta_1 \pm \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S - 1 \mp \cos\theta_1 \pm \cos\theta_S)$
$C_{-1}^{(q)}$	$C_1^{(0)}$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \pm \sin\theta_1 \mp \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S - 1 \pm \cos\theta_1 \mp \cos\theta_S)$
$C_2^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{2}(\sin\theta_1 \cos\theta_S + \frac{1}{2}\cos\theta_1 \sin\theta_S)$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \pm \cos\theta_S\}$	$-\frac{1}{4}(\cos\theta_1 \sin\theta_S \pm \sin\theta_S)$
$C_{-2}^{(q)}$	$C_2^{(0)}$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \mp \cos\theta_S\}$	$-\frac{1}{4}(\cos\theta_1 \sin\theta_S \mp \sin\theta_S)$
$C_3^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{2}(\cos\theta_1 \sin\theta_S + \frac{1}{2}\sin\theta_1 \cos\theta_S)$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \pm \cos\theta_1\}$	$-\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \cos\theta_S \pm \sin\theta_S)$
$C_{-3}^{(q)}$	$C_3^{(0)}$	$\mp \frac{1}{4}\{\cos(\theta_1 + \theta_S) \mp \cos\theta_1\}$	$-\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \cos\theta_S \mp \sin\theta_S)$
$C_4^{(q)}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{1}{4}(\sin\theta_1 \sin\theta_S - \frac{1}{2}\cos\theta_1 \cos\theta_S + \frac{1}{2})$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \pm \sin\theta_1 \pm \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S + 1 \pm \cos\theta_1 \pm \cos\theta_S)$
$C_{-4}^{(q)}$	$C_4^{(0)}$	$\mp \frac{1}{8}\{\sin(\theta_1 + \theta_S) \mp \sin\theta_1 \mp \sin\theta_S\}$	$\frac{1}{8}(\cos\theta_1 \cos\theta_S + 1 \mp \cos\theta_1 \mp \cos\theta_S)$

と書くことができる．第9章2節で述べた方法にしたがって，密度行列の時間変化は，永年項のみを考えて，

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_r^*}{dt} &= -\frac{1}{2\hbar^2} \int_0^\infty d\tau \sum_q \sum_{p,p'} (-1)^q c^{(q)}(\tau) \exp[-i(\beta_{p'} + q\omega)\tau] C_p^{(-q)} C_{p'}^{(q)} \exp(i\beta_{p'}t) \exp(i\beta_{p'}t) \\ &= -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{q,p} J^{(q)}(\beta_{-p} + q\omega) (-1)^q C_p^{(-q)} C_{-p}^{(q)} [V_p, [V_{-p}, \rho_r^*]] \end{aligned} \quad (9.8.10)$$

となる． $\langle I_z \rangle$ の時間変化は

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} &= -\text{Tr}\{(\rho_r^*(t) - \rho_0) \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{q,p} J^{(q)}(\beta_{-p} + q\omega) (-1)^q C_p^{(-q)} C_{-p}^{(q)} [V_p, [V_{-p}, I_z]]\} \\ &= -(\langle b \rangle - b_0) \end{aligned} \quad (9.8.11a)$$

ここで

$$b = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{q,p} J^{(q)}(\beta_{-p} + q\omega) (-1)^q C_p^{(-q)} C_{-p}^{(q)} [V_p, [V_{-p}, I_z]] \quad (9.8.11b)$$

である．

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}} (\langle I_z \rangle - I_{\rho 0}) - \frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}} (\langle S_z \rangle - S_{\rho 0}) \quad (9.8.12)$$

と表すと，(9.8.11)から， $\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}}$ ， $\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}}$ が得られる．計算は複雑なので， $\omega_{\text{I}} \gg \Delta\omega_{\text{I}}$ ，

$\omega_{\text{S}} \gg \Delta\omega_{\text{S}}$ の場合を考える．このときは， $\theta_{\text{I}} = \theta_{\text{S}} = \pi/2$ としてよく，さらに，

$\beta_{\text{I}}\tau_c, \beta_{\text{S}}\tau_c \ll 1$ のとき， β_p を 0 としてよいので， ^1H について

$$\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}} = K \left(\frac{5}{6} \tau_c + \frac{3}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.8.13)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}} = K \left(\frac{2}{3} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.8.14)$$

$$K = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \quad (9.8.15)$$

が得られる[16]． $T_{1\rho}^{\text{IS}}$ は回転系の交差緩和時間である．回転系の緩和時間 T_1 は

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\rho}^{\text{II}}} + \frac{1}{T_{1\rho}^{\text{IS}}} = K \left(\frac{3}{2} \tau_c + \frac{5}{2} \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (9.8.16)$$

となり，液体の T_2 の(9.1.26)と同じになる．

オフセット依存性，有効磁場強度の依存性を見るためには， $\theta_s \approx \theta_1 = \theta$ ， $\beta_s \approx \beta_1 = \omega_e$ として， θ ， ω_e の依存性を残すと

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1\rho}} = & K \left\{ \frac{3}{2} \left[\sin^2 \theta \cos^2 \theta \frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} + \sin^4 \theta \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_e^2 \tau_c^2} \right] \right. \\ & + \left[\cos^2 \frac{3}{2} \theta \cos^2 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 + \omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^2 \frac{3}{2} \theta \sin^2 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 - \omega_e)^2 \tau_c^2} \right. \\ & + \left. \sin^2 \theta \cos^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 + \omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^2 \theta \sin^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 - \omega_e)^2 \tau_c^2} \right] \\ & + 4 \left[\sin^2 \theta \cos^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 + 2\omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^2 \theta \sin^4 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 - 2\omega_e)^2 \tau_c^2} \right. \\ & \left. \left. + \cos^8 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 + 2\omega_e)^2 \tau_c^2} + \sin^8 \frac{1}{2} \theta \frac{\tau_c}{1 + (2\omega_0 - 2\omega_e)^2 \tau_c^2} \right] \right\} \end{aligned}$$

となる[15]．

文献

- 1) M. E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley, New York, 1957. 山内恭彦，森田正人訳，“角運動量の基礎理論”，みすず書店，東京，1971.
- 2) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679(1948).
- 3) I. Solomon, *Phys. Rev.* **99**, 559(1955).
- 4) M. Mehring, "High Resolution NMR in Solids", Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- 5) Hiroshi Shimizu and Shizuo Fujiwara, *J. Chem. Phys.* **34**, 1501(1961).
- 6) E. L. Mackor and C. Maclean, *J. Chem. Phys.* **42**, 4254(1965).
- 7) C. L. Mayne, Donald W. Alderman, and David M. Grant, *J. Chem. Phys.* **63**, 2514(1975).
- 8) L. G. Werbelow and D. M. Grant, *Adv. Magn. Reson. Ed. J. S. Waugh*, Vol. **9**, 189-299, Academic Press, New York, 1977.
- 9) R. L. Vold and R. R. Vold, *Progr. NMR Spectroscopy*, Vol. **12**, Pergamon Press, 79(1978).
- 10) M. Goldman, *J. Magn. Reson.* **60**, 437(1984).
- 11) L. E. Kay, L. K. Nicholson, F. Delaglio, A. Bax, and D. A. Torchia, *J. Magn. Reson.* **97**, 359(1992).
- 12) A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787(1955).
- 13) C. P. Slichter and D. Ailion, *Phys. Rev.* **135**, 1099(1964).
- 14) D. C. Look and I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.* **44**, 2995(1966).

15) G. P. Jones, *Phys. Rev.* **148**, 332(1966).

16) A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, Ju-mee Lee, C. D. Warren, and R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 811(1984).