

- 4) R. G. Gordon, J. Chem. Phys. 43 (1965), 1307  
ibid. 44 (1966), 1830.  
5) H. Shimizu, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (1966), 2385.

## 固体メタンの核磁気縦緩和

京大・理 岡田謙吉

最近 de Wit and M. Bloom<sup>1)</sup> は  $1.2^{\circ}\text{K} \sim 60^{\circ}\text{K}$  の温度範囲に亘って、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CHD}_3$ ;  $\text{CH}_4 + \text{CD}_4$ ,  $\text{CH}_4 + \text{Kr}$  の系について、 $28.5\text{ MHz}$  と  $4.4\text{ MHz}$  で proton と deuteron のスピン格子緩和時間  $T_1$  を測定した。

何れの系の  $T_1$  も第1図に見られるように、ordered phases で著しい温度依存性を示し、 $T_1$  に極小が現われる。これらは回転運動状態の激しい温度変化を反映しているものと考えられる。

彼等は酸素等の不純物を充分注意して取除いた測定を行ったため、従来の測定値<sup>2)</sup> と比べると  $\text{CH}_4$  の  $T_1$  min. で  $10^3$  倍程度長くなっている。従って、前の結果を利用した Tomita<sup>3)</sup> の解析が再検討を要することになった。

de Wit 等は標準的な手法<sup>4)</sup> に基いて、彼等自身の結果の解析を試みたが、何れの系の結果も説明できないことが判った。彼等の計算では2つの大きな仮定がなされている。それは 1) spin symmetry effect の無視、即ち、分子の並進回転エネルギーが核スピンの独立であるとする。 2) 回転運動に関係する時間相関関数の簡単化 - 時間相関は単純指数関数型とし、回転運動を古典的に取扱う。

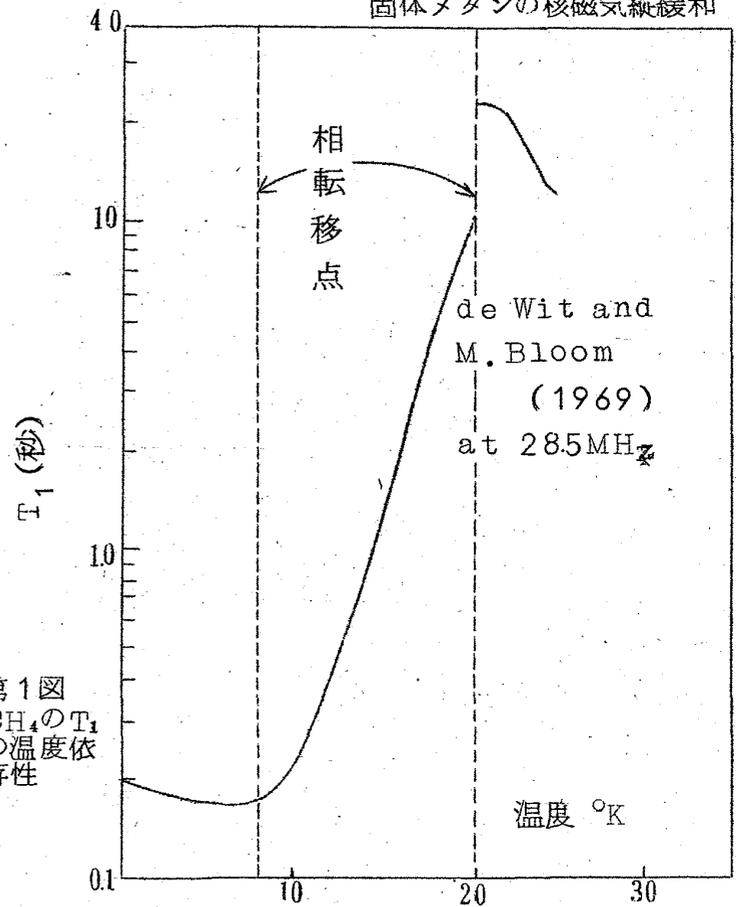
我々は、これらの仮定のうち 1) を取除き、2) での回転運動の取扱いを量子論的に行って、実験値を説明しようとした。古典的に取扱えば、 $\text{CH}_4$  の ( $T_1$ ) min. の計算値は実測値より約20倍短くなるが、我々の計算値も、現在迄のところ、尚、約4~5倍短か過ぎる。以下では、 $\text{CH}_4$  の  $T_1$  の計算に話を限ることとする。

[1] スピン-格子相互作用ハミルトニアンとその行列要素の計算

CH<sub>4</sub> では、約 60°K 以下の低温では、プロトン核スピン緩和機構として、分子内プロトン間の磁気的雙極子-雙極子相互作用のみを考えればよいことが知られている。従って、相互作用ハミルトニアンは

$$H_{dip} = \sum_{i>j \geq 1}^4 V_{ij} \quad (1)$$

第1図  
CH<sub>4</sub>のT<sub>1</sub>  
の温度依存性



$$V_{ij} = r_i r_j \hbar^2 r_{ij}^{-5} \{ \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) r_{ij}^{-2} \} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $i, j$  は一分子内のプロトンの番号、 $r_i$  は  $i$  番目の核スピンの gyromagnetic ratio、 $\mathbf{I}_i$  は  $i$  番目の核スピン演算子、 $r_{ij}$  と  $\mathbf{r}_{ij}$  は核間距離とそのベクトルを表わす。以下では、 $r_i$  は  $i$  によらず共通の  $r$  で書き、 $r_{ij}$  も  $r (=1.78 \text{ \AA})$  と書くことにする。

次に、(1)を4面体群の既約表現を用いて、同じ変換性をもつ項の積の和に書直す。そのために、2階の tensor operator  $T_\mu^{(2)}$  を

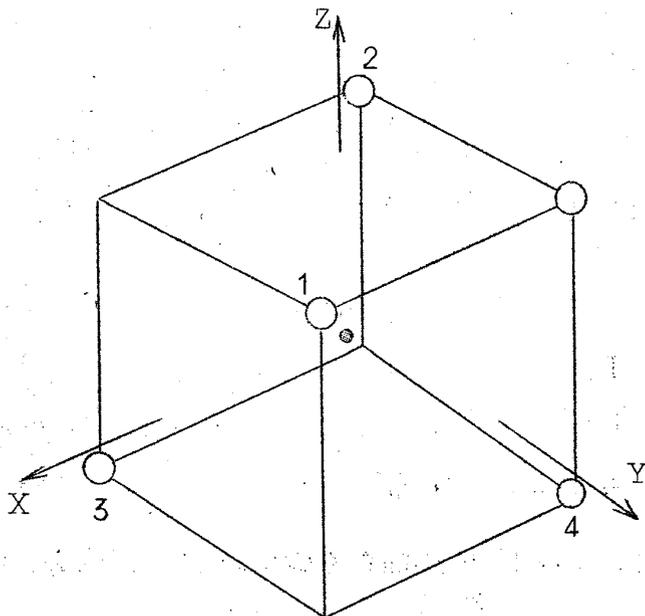
$$T_\mu^{(2)}(\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_j) = \sum_{\nu=-1}^1 C(112; \nu, \mu-\nu) T_\nu^{(1)}(\mathbf{I}_i) T_{\mu-\nu}^{(1)}(\mathbf{I}_j) \quad (3)$$

を導入しておく。C(...) は Clebsch-Gordan 係数であり、 $T_\mu^{(1)}$  は

$$(T_1^{(1)}(\mathbf{I}_i), T_0^{(1)}(\mathbf{I}_i), T_{-1}^{(1)}(\mathbf{I}_i)) = \left( -\frac{1}{\sqrt{2}} I_i^+, I_i^z, \frac{1}{\sqrt{2}} I_i^- \right) \quad (4)$$

で与えられる。ある operator  $B_{ij}$  から

$$\left. \begin{aligned}
 B(A) &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i>j} B_{ij}, & B(T_z) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (B_{12} - B_{34}), \\
 B(T_x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (B_{13} - B_{24}), & B(T_y) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (B_{14} - B_{23}), \\
 B(E_1) &= \frac{\omega(B_{12} + B_{34}) + B_{13} + B_{24} + \omega^*(B_{14} + B_{23})}{\sqrt{6}}, \\
 B(E_2) &= \frac{\omega^*(B_{12} + B_{34}) + B_{13} + B_{24} + \omega(B_{14} + B_{23})}{\sqrt{6}}, \\
 \omega &\equiv e^{\frac{2\pi}{3}i}
 \end{aligned} \right\} (5)$$



第2図 空間固定座標系とプロトンの位置と番号付け

に移ると、これらの  $B(\Gamma)$  は四面体群の既約表現と同じ変換性をもつ。ここで、第2図のように  $\text{CH}_4$  分子の標準の姿勢を決めておく。

(2) 式は (3) および 2 階の spherical harmonics によって

$$\begin{aligned}
 V_{ij} &= -(-)^{\mu} \frac{\mu r^2 n^2}{r^3} \sqrt{\frac{24\pi}{5}} \\
 &\times \sum_{\mu=-2}^2 T_{\mu}^{(2)}(\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_j) \\
 &Y_{2,-\mu}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \quad (6)
 \end{aligned}$$

と書かれるから、(5) のユニタリ

変換によって

$$H_{\text{dip}} = \sum_{\mu=-2}^2 H_{\text{dip}}^{\mu},$$

$$H_{\text{dip}}^{\mu} = -(-)^{\mu} \sqrt{\frac{24\pi}{5}} \frac{r_{\text{H}}^{2\mu}}{r^3} \left[ \sum_{\rho=x}^z Y_{2,-\mu}(\Omega, T_{\rho}) T_{\mu}^{(2)}(T_{\rho}) \right. \\ \left. + \sum_{\sigma=1}^2 Y_{2,-\mu}(\Omega; E_{\sigma}) T_{\mu}^{(2)}(E_{3-\sigma}) \right] \quad (6)$$

が得られる。但し、 $\Omega$ は $\text{CH}_4$ 分子の回転を第2図の標準の姿勢から測った Euler角の組 $(\alpha, \beta, \gamma)$ を表わす。 $Y_{2,\mu}(A) \equiv 0$ であって、メタンの核スピン種 A ( $I=2$ ), T ( $I=1$ ), E ( $I=0$ ) のうち、この mechanism で直接緩和可能なものは T 分子のみであることになる。従って以下では、先ず T 分子の緩和時間を計算する。

T- $\text{CH}_4$  分子の全波動関数を考える。回転部分、スピン部分以外の自由度の部分は省略してよいかから Pauli の原理を考慮すると

$$\Psi(\text{T-CH}_4) = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \psi_X^n(\Omega) \varphi_X^M + \psi_Y^n \varphi_Y^M + \psi_Z^n \varphi_Z^M \} \quad (7)$$

で、回転状態を  $n$ , スピンの Z 成分を  $M$  で指定することにする。スピン関数  $\varphi$  は  $I^2, I_z$  ( $I = \sum_{i=1}^4 I_i, I=1$ ) の固有関数である。

(6) の行列要素を  $\langle n', M' | H_{\text{dip}} | n, M \rangle$  と書くと、

$$\langle n', M+\mu | H_{\text{dip}} | n, M \rangle = (-)^{\mu} \frac{3}{4} \frac{r_{\text{H}}^{2\mu}}{r^3} \langle n' | V_{\mu} | n \rangle T_2(M, \mu), \quad (8)$$

$$\langle n' | V_{\mu} | n \rangle = \langle n' X | v_{\mu}(Y) | n z \rangle + \langle n' Y | v_{\mu}(X) | n z \rangle \\ + \langle n' z | v_{\mu}(3) | n z \rangle,$$

$$v_{\mu}(X) = \frac{1}{i} \{ \mathcal{D}_{-1,\mu}^{(2)}(\Omega) + \mathcal{D}_{1,\mu}^{(2)}(\Omega) \},$$

$$v_{\mu}(Y) = \mathcal{D}_{-1,\mu}^{(2)}(\Omega) - \mathcal{D}_{1,\mu}^{(2)}(\Omega),$$

$$v_{\mu}(3) = -2\sqrt{\frac{2}{3}} \mathcal{D}_{0,\mu}^{(2)}(\Omega),$$

$$T_2(M, \mu) = (-)^{M+1} C(112; -\mu-M, M)$$

(9)

岡田謙吉

で与えられる。 $\mathcal{D}$ は回転関数である。

[ 2 ] Thermal transition probabilities  $W_{\mu}$ と $T_1$

状態  $(n, M)$  から  $(n', M')$  への遷移確率  $W_{nM \rightarrow n'M'}$  を一次摂動論から求め、スピン状態のみを指定した遷移確率  $W_{M \rightarrow M'}$  を書くと

$$W_{M \rightarrow M'} = \sum_{n, n'} P_n W_{nM \rightarrow n'M'} = \bar{n}^{-2} \sum_{n, n'} P_n \int_{-\infty}^{\infty} \langle nM | H_{\text{dip}} | n'M' \rangle \langle n'M' | H_{\text{dip}}(-\tau) | nM \rangle \times e^{-i\omega_{\Delta M}\tau} d\tau \quad (10)$$

となる。 $P_n$  は Boltzmann probability,  $\Delta M = M' - M$ ,  $H_{\text{dip}}(t) = e^{iH_L t/\hbar} H_{\text{dip}} e^{-iH_L t/\hbar}$  ( $H_L$  は格子系の無摂動ハミルトニアン),

$\omega_{\Delta M} = \Delta M \cdot \omega_0$  ( $\omega_0$  は Larmor frequency)。更に

$$\Phi_{\Delta M}(\tau) = \sum_{n, n'} P_n \langle nM | H_{\text{dip}} | n'M' \rangle \times \langle n'M' | H_{\text{dip}}(-\tau) | nM \rangle / \sum_{n, n'} P_n |\langle n, M | H_{\text{dip}} | n'M' \rangle|^2, \quad (11)$$

$$J_{\Delta M}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\Delta M}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (12)$$

とおくと,

$$W_{M \rightarrow M'} = \bar{n}^{-2} J_{\Delta M}(\omega_{\Delta M}) \sum_{n, n'} P_n |\langle nM | H_{\text{dip}} | n'M' \rangle|^2 \quad (13)$$

が得られる。 $\omega_0 \sim 10^7 \text{ sec}^{-1}$  で温度が  $1^\circ\text{K}$  より高い範囲で考えると  $W_{|\mu|} = W_{M \rightarrow M \pm \mu} = W_{M \mp \mu \rightarrow M}$  としてよい。

$M = 1, 0, -1$  に対応する各 Zeeman level の占拠数の熱平衡値からのずれに対して、遷移確率 (10) で支配される Master equation が成立するものとして  $T_1$  を求めると

$$\frac{1}{T_1(T)} = W_1 + 2W_2 = \frac{9}{16} \frac{\bar{n}^2 r^4}{r^6 \omega_0} \{G_1 F_1(X) + 4G_2 F_2(X)\} \quad (14)$$

となる。ここで、 $\Phi_{\mu}(t)$  の decay time を  $\tau_C$  として、

$$X = \omega_0 \tau_C, \quad F_{\mu}(X) = \frac{1}{2} \omega_0 J_{\mu}(\omega_{\mu}), \quad G_{\mu} = \sum_{n, n'} P_n |\langle n' | v_{\mu} | n \rangle|^2 \quad (15)$$

とおいた。

### (3) 実験値との比較

ここ迄は T-CH<sub>4</sub> 分子の T<sub>1</sub>(T) の計算であって、実際の固体メタンの T<sub>1</sub> を求めるには、A-CH<sub>4</sub> 分子の核スピンも T-CH<sub>4</sub> 分子とのスピン交換過程を通じて緩和を起す効果を考慮しなければならない。<sup>\*</sup> 分子間磁気的雙極子相互作用でスピン交換が生じて、その time constant が T<sub>1</sub> よりずっと短いとすれば、全体の緩和の rate は

$$1/T_1(\text{tot}) = \frac{C_T}{C_T + C_A} \cdot 1/T_1(T) = \frac{2N_T}{2N_T + 6N_A} \cdot \frac{1}{T_1(T)} \quad (16)$$

となる。C<sub>A</sub>, C<sub>T</sub> は A-, T-分子の比熱、N<sub>A</sub>, N<sub>T</sub> は夫々の分子数である。

Runolfsson 等の結果<sup>5)</sup> を参照すると、de Wit 等の測定では A-, T-分子の割合が高温での熱平衡値に近いと考えられるので N<sub>A</sub> = N<sub>T</sub> = 5 : 9 とすると T<sub>1</sub>(tot) =  $\frac{8}{3}$  T<sub>1</sub>(T) となる。

実測では 28.5 MHz のとき、約 6°K に T<sub>1</sub> の極小があり、その値は約 160 msec である。一方、古典論では (11) の時間相関関数を  $\Phi_{\mu}(t) = e^{-|t|/\tau_C}$  と仮定して、T<sub>1</sub> の表現が

$$\frac{1}{T_1(Cl)} = \frac{9}{10} \frac{r^4 n^2}{r^6 \omega_0} \left\{ \frac{X}{1+X^2} + \frac{4X}{1+4X^2} \right\} \quad (17)$$

で与えられ、(T<sub>1</sub>(Cl))<sub>min</sub> = 8 msec となる。(15) の G<sub>μ</sub> を Yamamoto 等<sup>6)</sup> によって得られた固有値、固有関数を用いて求めると、0°K で G<sub>1</sub> = G<sub>2</sub> ≈ 1

\* ) この点を御教示下さった中村伝教授に深く感謝致します。

岡田謙吉

となり、温度の上昇と共に緩っくり増大する量となる。 $F_\mu$  は上の $\Phi_\mu(t)$ をそのまま使くと(17)の  $\{ \}$  内と同じ形になるから、これを(14)に入れて(16)を考慮すると、 $T_1(\text{calc})_{\min} \approx 35 \text{ msec}$  が得られ、実測値はこれより4~5倍長い。

ラマンスペクトルの解析から、 $\Phi_\mu(t)$  と密接な関係にある時間相関関数が得られており、<sup>7)</sup>それは  $t < 10^{-12} \text{ sec}$  迄で大体 quadratic に減少している。 $t \geq 10^{-12} \text{ sec}$  で指数関数型に移る様な様子を示すが、これから直ちに  $10^{-8} \text{ sec}$  附近 ( $\sim \omega_0^{-1}$ ) での挙動を推定することはできない。逆に $\Phi_\mu(t)$  の時間に対する over-all な振舞を指数関数型で表わしたとき、 $\Phi_\mu(0) = 1$  にならなくてもよい。この点と、測定時の  $N_A - N_T$  比が不明な点とを考え合わせると、現在のところ、これ以上定量的な比較は困難と思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) G. A. de Wit and M. Bloom, Can. J. Phys. 47 (1969), 1195
- 2) Thomas, Alpert, and Torrey, J. Chem. Phys. 18 (1950), 1511
- 3) K. Tomita, Phys. Rev. 89 (1953), 429
- 4) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism" Chap. 8 (1961),  
"
- 5) O. Rumolfsson and S. Mango, Phys. Letters 28A (1968), 254
- 6) T. Yamamoto and Y. Kataoka, J. Chem. Phys. 48 (1968), 3199
- 7) R. G. Gordon, J. Chem. Phys. 43 (1965), 1307; H. Shimizu, this issue.