

# 双極子緩和過程に対する場の揺らぎの時間相関の効果

関 和彦[\*]、宮崎 州正[\*\*]

基礎部、物質工学工業技術研究所

〒305 つくば市東1-1

## 1 導入

この小論では、熱浴と相互作用している双極子の緩和過程を議論する。本論の内容は、電気双極子と磁気双極子のどちらにも適用できるが、話を具体的にするために、ここでは、磁気双極子の緩和過程いわゆるスピン緩和を取り上げる。スピンは熱浴との相互作用の結果一般に複雑な運動をするが、その複雑さゆえに、スピンの運動を確率過程としてモデル化できる。従来、熱浴からのランダムな磁場中でのスピンの運動に対しては、以下のランジュバン方程式による解析が行われてきた：

$$\frac{d}{dt}\vec{M} = \gamma\vec{M} \times \{\vec{H}_0 + \vec{H}'(t)\}, \quad (1)$$

ここで  $\vec{H}_0$  は双極子に対する外場、 $\vec{H}'(t)$  はランダムな磁場そして  $\gamma$  は磁気回転比である。ランダムな磁場は、双極子の状態とは独立ななんらかの確率過程である。久保は彼の確率リウビウ方程式によりこのモデルを解析している [1, 2, 3]。久保自身が認識していたように、この確率モデルは高温極限でしか正しくない [2, 4]。つまり、平均磁化はキュリーの法則の値に緩和せず、むしろゼロに緩和してしまう。このことは、解析の仕方ではなく、むしろモデルの欠陥だとされている [4]。以下の章で、ランダムな磁場中での双極子の平衡状態を議論し、正しい平衡状態を保証する、双極子緩和のモデルを提案する。

## 2 平衡状態

ハミルトニアンとして外場  $\vec{H}_0$  中で相互作用しているスピン系を考えると、

$$\mathcal{H} = -\sum_i \vec{M}_i \cdot \vec{H}_0 - \sum_{j>i} \vec{M}_i \cdot \underline{T}_{i,j} \cdot \vec{M}_j, \quad (2)$$

ここで、

$$\underline{T}_{i,j} \equiv \frac{1}{r_{i,j}^3} \left( \frac{3\vec{r}_i\vec{r}_j}{r_{i,j}^2} - \underline{1} \right) \quad (3)$$

は双極子相互作用を表わす Diadic である。双極子系が温度  $T$  で熱平衡にあると密度関数は

$$\rho(\{\vec{M}_i\})_{\text{eq.}} \equiv \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\beta \left[ -\vec{M}_1 \cdot \left( \vec{H}_0 + \sum_{j>1} \underline{T}_{1,j} \cdot \vec{M}_j \right) - \sum_{i \geq 2} \vec{M}_i \cdot \vec{H}_0 - \sum_{i \geq 2, j > i} \vec{M}_i \underline{T}_{i,j} \vec{M}_j \right] \right\} \quad (4)$$

ここで、 $\beta \equiv 1/(k_B T)$  そして

$$Z \equiv \int d\vec{M}_1 \cdots d\vec{M}_N \rho(\{\vec{M}_i\})_{\text{eq.}} \quad (5)$$

である。今注目している双極子を  $\vec{M}_1$  とし他のスピンの自由度を縮約すると、一体の分布関数を得る、

$$\begin{aligned} P(\vec{M}_1)_{\text{eq.}} &\equiv \int d\vec{M}_2 \cdots d\vec{M}_N \rho(\{\vec{M}_i\})_{\text{eq.}} \\ &= \int d(\delta\vec{H}) \frac{1}{Z_1} \exp [\beta \vec{M}_1 \cdot (\vec{H}_0 + \delta\vec{H})] F(\delta\vec{H}), \end{aligned} \quad (6)$$

ただし、

$$\begin{aligned} F(\delta\vec{H}) &\equiv \int d\vec{M}_2 \cdots d\vec{M}_N \frac{1}{Z_F} \exp \left[ \beta \left( \sum_{i \geq 2} \vec{M}_i \cdot \vec{H}_0 + \sum_{i \geq 2, j > i} \vec{M}_i \underline{T}_{i,j} \vec{M}_j \right) \right] \\ &\quad \times \delta \left( \delta\vec{H} - \sum_{j > 1} \underline{T}_{1,j} \cdot \vec{M}_j \right) \end{aligned} \quad (7)$$

は他のスピンからの双極子相互作用によるランダムな磁場  $\delta\vec{H}$  の分布を表わす。ここで、

$$Z_F \equiv \int d(\delta\vec{H}) F(\delta\vec{H}), \quad (8)$$

また、

$$Z_1 \equiv \int d\vec{M}_1 P(\vec{M}_1)_{\text{eq.}} \quad (9)$$

である。 $F(\delta\vec{H})$  は他のスピンのスピンの  $\vec{M}_1$  に及ぼす乱雑な磁場の分布を表わしている。ここで、 $F(\delta\vec{H})$  はガウス分布、

$$F(\delta\vec{H}) = \left( \frac{1}{2\pi\Delta^2 k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\frac{(\delta\vec{H} - \langle \delta\vec{H} \rangle)^2}{2\Delta^2 k_B T} \right] \quad (10)$$

であると近似する。Eq. (6) と Eq. (10) とより、 $\vec{M}_1$  と  $\delta\vec{H}$  の平衡での結合分布関数は

$$P(\vec{M}_1, \delta\vec{H})_{\text{eq.}} = \frac{1}{Z_1} \left( \frac{1}{2\pi\Delta^2 k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp [\beta \vec{M}_1 \cdot (\vec{H}_0 + \delta\vec{H})] \exp \left[ -\frac{(\delta\vec{H} - \langle \delta\vec{H} \rangle)^2}{2\Delta^2 k_B T} \right] \quad (11)$$

となる。 $\delta\vec{H}$ について積分を行い、 $\vec{M}^2 = M^2$ は定数であることを用いると、 $\vec{M}_1$ についての一体分布関数は、

$$P(\vec{M}_1)_{\text{eq.}} = \frac{1}{Z_1} \exp[\beta \vec{M}_1 \cdot \langle \vec{H} \rangle] \quad (12)$$

となり、平衡分布が保証される。ただし、 $\langle \vec{H} \rangle = \langle \vec{H}_0 + \delta\vec{H} \rangle$ である。 $\langle \delta\vec{H} \rangle$ は、熱浴のスピンの外場  $H_0$  との相互作用により誘起する、注目しているスピンにかかるランダムな磁場の平均値である。

### 3 ダイナミクス

この章では、前章の内容を受け、熱浴とスピンの相互作用している場合のダイナミクスを議論する。この章では、前章の注目しているスピン  $\vec{M}_1$  をただ  $\vec{M}$  と書くことにする。磁場  $\vec{H}$  中での  $\vec{M}$  の運動方程式は、

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (13)$$

である。スピンに対する上記の運動方程式の下で、スピンとランダムな磁場の平均からの揺らぎ

$$\delta\vec{H}' \equiv \vec{H} - \langle \vec{H} \rangle, \quad (14)$$

がマルコフに緩和し、さらに、平衡分布が Eq. (11) であるとする、フォッカー-プランク方程式が一意に求まる、

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{M}, \delta\vec{H}', t) = \left[ \vec{\mathcal{R}} \cdot \vec{\omega} + \nu \frac{\partial}{\partial \delta\vec{H}'} \left( \delta\vec{H}' - \Delta^2 \vec{M} + k_B T \Delta^2 \frac{\partial}{\partial \delta\vec{H}'} \right) \right] P(\vec{M}, \delta\vec{H}', t). \quad (15)$$

ここで、 $\vec{\mathcal{R}}$  は回転の演算子 ( $\vec{M} \times \frac{\partial}{\partial \vec{M}}$ )、そして  $\vec{\omega} \equiv \gamma \vec{H}$  である。対応するランダムな磁場に対するランジュバン方程式は、

$$\frac{d}{dt} \delta\vec{H}'(t) = -\nu (\delta\vec{H}' - \Delta^2 \vec{M}) + \vec{R}(t) \quad (16)$$

である。ただし、

$$\langle \vec{R}_\alpha(t) \vec{R}_\beta(t') \rangle = 2\nu \Delta^2 k_B T \delta(t-t') \delta_{\alpha,\beta}, \quad (17)$$

そして、 $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$  は座標を表わす。Eq. (16) の右辺第2項は、熱浴であるランダムな磁場が、注目しているスピンとの相互作用のために、スピンの方向へ緩和しようとする効果をあらわしている。久保の確率リウビウ方程式では、この効果は無視されており熱浴はスピン変数の状態とは完全に独立であると仮定されている。さて Eq. (16) を  $\delta\vec{H}'$  について形式的に解き、Eq. (13) へ代入し、 $\vec{M}$  について閉じさせてみる。Eq. (16) の形式解は

$$\delta\vec{H}'(t) = \delta\vec{H}'(0) \phi(t) + \int_0^t \phi(t-t') (\nu \Delta^2 \vec{M}(t') + \vec{R}(t')) dt', \quad (18)$$

ここで、 $\phi(t) \equiv \exp(-\nu t)$  である。一部、部分積分を行うと、

$$\delta\vec{H}'(t) = \delta\vec{H}'(0)\phi(t) + \Delta^2 \left[ \vec{M}(t) - \vec{M}(0)\phi(t) - \int_0^t \phi(t-t') \frac{\partial \vec{M}(t')}{\partial t'} dt' \right] + \int_0^t \phi(t-t') \vec{R}(t') dt' \quad (19)$$

となる。Eq. (19) を Eq. (13) へ代入し、求めるランジュバン方程式が初期条件によらない定常過程であるとする（時間の大きい極限をとると、初期条件の記憶は指数関数的に減少する。）、

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \langle \vec{H} \rangle - \gamma \vec{M} \times \int_0^t \Delta^2 \phi(t-t') \frac{\partial \vec{M}(t')}{\partial t'} dt' + \gamma \vec{M} \times \int_0^t \phi(t-t') \vec{R}(t') dt' \quad (20)$$

を得る。この時、

$$\vec{H}'(t) \equiv \int_0^t \phi(t-t') \vec{R}(t') dt' \quad (21)$$

と置くと、スピン緩和に対する揺動散逸定理、

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \langle \vec{H} \rangle - \gamma \vec{M} \times \int_0^t \kappa(t-t') \frac{\partial \vec{M}(t')}{\partial t'} dt' + \gamma \vec{M} \times \vec{H}', \quad (22)$$

$$\langle \vec{H}'_\alpha \rangle = 0, \quad (23)$$

$$\langle \vec{H}'_\alpha(t) \vec{H}'_\beta(t') \rangle = k_B T \kappa(t-t') \delta_{\alpha,\beta}, \quad (24)$$

を得る。ただし、 $\kappa(t) \equiv \Delta^2 \phi(t)$  である。

## 4 議論

我々の方法は、低磁場共鳴の久保一鳥谷部理論 [5] に似ていると思われる方もいるかもしれないが、決定的な違いがある。久保一鳥谷部理論では、熱浴はスピン変数とは独立であるとしている。これに対して我々は、ハミルトニアン中の、 $\vec{M}_1 \cdot \delta\vec{H}$  という熱浴とスピンの結合の効果を熱浴のダイナミクスにも考慮している。その結果、平衡分布 Eq. (12) は保証される。低磁場共鳴の実験の内、 $\mu SR$  では、ミュオンのスピンが物質中に打ち込まれ、対象物質を抜けて測定器に入るまで感じる磁場の影響により、ミュオンのスピンは緩和する。この時、スピンの物質中での移動が速ければ、スピンと物質は、熱平衡に落ち着くことはなく久保一鳥谷部理論で良いであろう。しかし、スピンの移動が遅いと、スピンが物質中のポテンシャルの安定点で十分に平衡状態へ緩和することも有り得る。こういう場合には、本論で議論した熱浴自身がスピンの影響を受ける、いわば反作用場の効果を考える必要がある。さらに、最近ゼロ磁場  $NMR$  の実験が行われており、弱磁場領域でも平衡状態を保証する理論の重要性が高まっている [6]。

強磁場領域の理論では、平衡状態を保証するように緩和項を導入した久保一橋爪の理論がある。我々のスピンの対するランジュバン方程式 Eq. (22) の緩和項（右辺第2項）中で、記憶がない極限を取ったものが、久保一橋爪の理論であるが、久保一橋爪の理論ではランダム磁場の時間相関は残している。

我々のモデルによるスピンの緩和関数と久保一鳥谷部理論のそれとの比較は今現在、Eq. (13)-(17) を数値計算して調べている [7]。本論では、スピン緩和に話を限ったが、電気双極子の緩和過程をランダムな電場中での双極子緩和としてスピン緩和の理論と同様の方法で解析する試みもなされている [8]。さらに、電気双極子の緩和でも本論と同様なモデルが建てられる。これについても、研究を進めているところである [9]。

## References

[\*] e-mail address: seki@nimc.go.jp

[\*\*] e-mail address: kuni@nimc.go.jp

- [1] R. Kubo, *J. Mathem. Phys.* **4**, 174 (1963).
- [2] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, Suppl. 1 (1969).
- [3] R. Kubo, *Adv. Chem. Phys.* **15**, 101 (1969).
- [4] R. Kubo and N. Hashitsume, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **46**, 210 (1970).
- [5] R. Kubo and T. Toyabe, *Proc. XIVth Colloque Ampere Ljubljana 1966, Magnetic Resonance and Relaxation* R. Blinc, ed. (North-Holland), 810 (1967).
- [6] D. B. Weitekamp, A. Bielecki, D. B. Zax, K. W. Zilm and A. Pines, *Phs. Rev. Lett.* **50**, 1807 (1983).
- [7] K. Seki, K. Miyazaki and C. Uchiyama, 日本物理学会 1997 年秋の分科会発表予定.
- [8] K. Seki, *J. Chem. Phys.* **105**, 4274 (1996).
- [9] K. Miyazaki and K. Seki, 日本物理学会 1997 年秋の分科会発表予定.