

スピン格子緩和

早稲田大理 清水 敏 寛

(8月20日受理)

§ 1. Introduction

Brown 運動，磁気緩和現象等 2 つの系が，相互作用をしている場合には，次の様な問題が生ずる。即ち，相互作用をしている 2 つの系を系 1，系 2 とすると，初期の時刻では系 1 だけの operator であった物理量が時間の経過と共に相互作用エネルギーによって系 1，系 2 の両方の operator になってしまう。ところが，実際に観測される系はその中の一方だけであることが多い — Brown 運動では Brown 粒子，spin-lattice 緩和現象では spin 系だけをそれぞれ観測している。 — ので，注目している系，例えば系 1 の operator の時間的发展を調べる時には，その operator が時間が経た後で系 1，系 2 の両方の operator になった時でさえ，系 1 の operator としての知識だけで十分なことが多い。従って 2 つの系を合わせた全系の operator を観測している系の operator に reduce することが必要になる。

具体的な例としては，Wangsness-Bloch¹⁾ の式があげられる。Wangsness と Bloch は現象論的な Bloch の式を microscopic な立場から説明するために，古典的な Boltzmann の式に対応する Wangsness-Bloch の式を導いた。そこでは全系 (spin-system と molecular surroundings とが相互作用をしている系) の density matrix を ρ とすると ρ の molecular surroundings の operator に関しては Trace をとったもの，即ち $\sigma \equiv \text{Tr}_{\text{II}} \rho$ についての式を導くことが問題であった。この式を導く際に，いくつかの仮定をしたが，その中で特に重要なものは次の 2 点である。

1) time scale について：時間間隔は次の条件

$$|E_0|t \gg 1, \quad \omega^* t \gg 1, \quad (kT/\hbar)t \gg 1$$

を満足するほど長くなければならないし、また次の条件

$$|E_1|t \ll 1, \quad |\Gamma|t \ll 1$$

を満すほど短くなければならない。ここで $|E_0|$ は一定の外部磁場による Zeeman energy の order, $|E_1|$ は時間に依存した磁場による Zeeman energy, ω^* は molecular surroundings の characteristic frequency, そして $|\Gamma|$ は transition probability に関係した量である。

2) Spin 系と相互作用している molecular surroundings は常に熱平衡の状態にあって, heat bath の役目をする。

この論文では次の様な仮定の下に σ に関する式を出して, Bloch の結果と比較する。

1) time scale について: 相互作用エネルギーの大きさを λ とすれば, 次式が成り立つような時間間隔をとる。

$$\lambda^2 t \sim 0(1)$$

2) molecular surroundings は初期の時刻 $t=0$ でだけ, 熱平衡を仮定する。

まず § 2 では σ に関する formal な式を λ^2 の order まで求め, § 4 では実際の系にこの方法を適用する。そして spin-lattice 緩和時間が Kubo-Tomita の結果と一致することを示す。

§ 2. Formal Theory

今考えている total system の Hamiltonian は次の形で表わせる。

$$H = E + F + \lambda G \quad (2.1)$$

ここで E は system I の Hamiltonian, F は system II の Hamiltonian, そして G は両者の相互作用のエネルギーをそれぞれ表わす。 λ は G の

大きさを示すパラメータである。以下では E, F を同時に diagonal にする表示を使う。

Hamiltonian が (2.1) で表わせる時, density matrix は $\hbar=1$ とする単位系で次の式に従う。

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -i [H, \rho(t)] \quad (2.2)$$

まず Liouville operator $L = L_0 + \lambda L_1$ を次の式で定義する。

$$\begin{aligned} i L \rho &= i [H, \rho] = i [E+F, \rho] + i \lambda [G, \rho] \\ &= i L_0 \rho + \lambda L_1 \rho \end{aligned} \quad (2.4)$$

次に Projection operator P を次の様に定義する。

$$P \rho \equiv \frac{\text{Tr}_{\text{II}} [\rho]}{\text{Tr}_{\text{II}} [1]} \equiv \sigma \quad (2.5)$$

$$\rho = P \rho + (1-P) \rho \equiv \sigma + \rho'$$

ここで Tr_{II} は II-system の operator について Trace をとることを意味する。

operator P の定義から明らかなように,

$$P \rho' = 0 \quad (2.6)$$

operator P を (2.2) 式に作用させると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma(t) &= -i p [H, \rho(t)] = i p [E, \sigma(t)] - i p [F, \sigma(t)] \\ &\quad - i p [\lambda G, \sigma(t)] - i p [E, \rho'(t)] \\ &\quad - i p [F, \rho'(t)] - i p [\lambda G, \rho'(t)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

ところで F は system II の operator であり, $\sigma(t)$ は定義より system I の operator である。よって

$$[F, \sigma(t)] = 0 \quad (2.8)$$

清水敏寛

また、一般性を失うことなくして、system II の operator としての G は次式を満すものと仮定する。

$$PG = \frac{T_{rII} [G]}{T_{rII} (1)} = 0 \quad (2.9)$$

その時

$$P[G, \sigma(t)] = (PG) \sigma(t) - \sigma(t) (PG) = 0 \quad (2.10)$$

(2.6) 式を使うと

$$P[E, \rho'(t)] = E(P\rho'(t)) - (P\rho'(t)) E = 0 \quad (2.11)$$

また、 F の固有値を f とすれば、

$$\begin{aligned} P[F, \rho'(t)] &= \sum_{ff'} \langle f|F|f' \rangle \langle f'|\rho'(t)|f \rangle \\ &\quad - \sum_{ff'} \langle f|\rho'(t)|f' \rangle \langle f'|F|f \rangle \\ &= \sum_f f \langle f|\rho'(t)|f \rangle - \sum_f \langle f|\rho'(t)|f \rangle f = 0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

(2.8) - (2.12) を使うと (2.7) 式は次の様に書ける。

$$\frac{d}{dt} \sigma(t) = -i[E, \sigma(t)] - i\lambda P[G, \rho'(t)] \quad (2.13)$$

次に operator $(1-P)$ を (2.2) 式に作用させると、

$$\frac{d}{dt} \rho'(t) = -i(1-p)L\rho(t) = -i(1-p)L\sigma(t) - i(1-p)L\rho'(t)$$

or

$$\rho'(t) = e^{-i(1-p)Lt} \rho'(0) - i \int_0^t ds e^{-i(1-p)LS} (1-p)L\sigma(t-s) \quad (2.14)$$

ここで $\rho'(0)$ は $\rho'(t)$ の $t=0$ の値である。

(2.14) 式を (2.13) に代入すると、 $\sigma(t)$ に関する次の様な閉じた方程式

が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma(t) = & -i [E, \sigma(t)] - i \lambda P [G, e^{-i(1-p)Lt} \rho'(0)] \\ & - \lambda P [G, \int_0^t ds e^{-i(1-p)Ls} (1-p)L \sigma(t-s)] \quad (2.15) \end{aligned}$$

(2.8) - (2.10) を使うと

$$\begin{aligned} (1-p)L \sigma(t-s) &= L \sigma(t-s) - PL \sigma(t-s) \\ &= [E + \lambda G, \sigma(t-s)] - [E, \sigma(t-s)] \\ &= \lambda [G, \sigma(t-s)] = \lambda L_1 \sigma(t-s) \quad (2.16) \end{aligned}$$

よって (2.15) 式の右辺第3項は次の形になる。

$$\begin{aligned} & - \lambda P [G, \int_0^t ds e^{-i(1-p)Ls} [G, \sigma(t-s)]] \quad (2.17) \\ & = - \lambda^2 P [G, \int_0^t ds e^{-i(1-p)Ls} [G, \sigma(t-s)]] \end{aligned}$$

よく知られた次の展開式

$$\begin{aligned} e^{-i(1-p)Ls} &= e^{-i(1-p)L_0 s} - \lambda \int_0^t ds e^{-i(1-p)L_0 s} \\ & \quad \times i(1-p)L_1 e^{-i(1-p)L_0(t-s)} + O(\lambda^2) \quad (2.18) \end{aligned}$$

を使って (2.17) 式を λ^2 の order まで explicit に書くと,

$$- \lambda^2 P [G, \int_0^t ds e^{-i(1-p)L_0 s} [G, \sigma(t-s)]] + O(\lambda^3) \quad (2.19)$$

次の式が正しいのを見ることは容易である。

$$e^{-i(1-p)L_0 s} [G, \sigma(t-s)] = e^{-iL_0 s} [G, \sigma(t-s)] \quad (2.20)$$

なんとなれば

$$e^{-i(1-p)L_0 s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-is)^n}{n!} (L_0 - PL_0)^n$$

清水敏寛

であるから、この式を $[G, \sigma(t-s)]$ に作用させると、 $n=1$ のとき

$$p L_0 [G, \sigma(t-s)] = P [E, [G, \sigma(t-s)]] + P [F, [G, \sigma(t-s)]]$$

(2.9) より第1項は0で、第2項もまた次の様に0になる。

$$\begin{aligned} p [F, [G, \sigma(t-s)]] &= \sum_f f \langle f | [G, \sigma(t-s)] | f \rangle \\ &= \sum_f \langle f | [G, \sigma(t-s)] | f \rangle f = 0 \end{aligned}$$

故に

$$p L_0 [G, \sigma(t-s)] = 0$$

$n=2$ の場合を考えてみると、

$$(L_0 - p L_0)^2 [G, \sigma(t-s)] = (L_0 - p L_0) L_0 [G, \sigma(t-s)]$$

$p L_0 L_0 [G, \sigma(t-s)]$ は上と同様に zero になることがわかる。故に一般に

$$(L_0 - p L_0)^n [G, \sigma(t-s)] = L_0^n [G, \sigma(t-s)]$$

よって (2.20) 式が証明された。その時 (2.19) 式は次の様になる。

$$- \lambda^2 p \left[G, \int_0^t ds e^{-i L_0 s} [G, \sigma(t-s)] \right] + O(\lambda^3) \quad (2.21)$$

さて次に (2.15) 式の第2項

$$e^{-i(1-p)Lt} \rho'(0)$$

を考える。ここで $t=0$ で $\rho(0)$ は system I と system II の operator に factorize され、しかも system II の operator は diagonal であるとする。即ち

$$\rho(0) = \rho_I(0) \cdot \rho_{II}(0) \quad (2.23)$$

すると、 $\rho'(0)$ は定義から次の式で与えられる。

$$\rho'(0) = \rho(0) - \sigma(0) = \rho_I(0) [\rho_{II}(0) - p \rho_{II}(0)] \quad (2.24)$$

$\rho_{II}(0)$ は diagonal であると仮定すると $\rho_{II}(0) - p \rho_{II}(0)$ もまた diagonal である。

展開式 (2.18) を使って (2.22) 式を計算する。(2.18) 式の第一項を $\rho'(0)$ に作用させると,

$$e^{-i(1-p)L_0 t} \rho'(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-it)^n}{n!} (L_0 - p L_0)^n \rho'(0)$$

(2.20) 式を証明したのと同じように, (2.24) に注意すると,

$$\begin{aligned} p L_0 \rho'(0) &= p [E, \rho_I(0) (\rho_{II}(0) - p \rho_{II}(0))] \\ &\quad + p [F, \rho_I(0) (\rho_{II}(0) - p \rho_{II}(0))] = 0 \end{aligned}$$

また

$$p L_0 L_0 \rho'(0) = 0$$

故に

$$e^{-i(1-p)L_0 t} \rho'(0) = e^{-iL_0 t} \rho'(0) \quad (2.25)$$

L_0 の定義から明らかなように, この式は次の様に書き換えることができる。

$$\begin{aligned} e^{-iL_0 t} \rho'(0) &= e^{-i(E+F)t} \rho'(0) e^{i(E+F)t} \\ &= e^{-iEt} \rho_I(0) e^{iEt} e^{-iFt} (\rho_{II}(0) - p \rho_{II}(0)) e^{iFt} \\ &\equiv \tilde{\rho}_I(t) \cdot \tilde{B}_d(t) \end{aligned} \quad (2.26)$$

(2.26) の定義から明らかなように, $\tilde{\rho}_I(t)$ は system I の operator, $B_d(t) = e^{-iFt} (\rho_{II}(0) - p \rho_{II}(0)) e^{iFt} = \rho_{II}(0) - p \rho_{II}(0)$ は system II の operator で diagonal である。

次に展開式 (2.18) の第2項を $\rho'(0)$ に作用させる。(2.25) (2.26)

(2.9) を使うと,

$$\begin{aligned}
 (1-p) L_1 e^{-i(1-p) L_0 (t-s)} \rho'(0) &= (1-p) L_1 \tilde{\rho}_I(t-s) \tilde{B}_d(t-s) \\
 &= (1-p) [G, \tilde{\rho}_I(t-s) \tilde{B}_d(t-s)] \\
 &= [G, \tilde{\rho}_I(t-s) \tilde{B}_d(t-s)]
 \end{aligned}$$

(2.20) 式を証明するのと同様に

$$\begin{aligned}
 e^{-i(1-p) s L_0} (1-p) L_1 e^{-i(1-p) L_0 (t-s)} \rho'(0) \\
 = e^{-i s L_0} L_1 e^{-i L_0 (t-s)} \rho'(0) \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

(2.25) (2.27) をまとめると, (2.22) 式は次の様に書ける。

$$\begin{aligned}
 e^{-i(1-p) L t} \rho'(0) &= e^{-i L_0 t} \rho'(0) - i \lambda \\
 &\times \int_0^t ds e^{-i s L_0} L_1 e^{-i L_0 (t-s)} \rho'(0) + O(\lambda^2) \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

(2.15) 式の第2項は (2.28) 式を用いると,

$$\begin{aligned}
 -i \lambda p [G, e^{-i(1-p) L t} \rho'(0)] &= -i \lambda p [G, e^{-i L_0 t} \rho'(0)] \\
 &- \lambda^2 p [G, \int_0^t ds e^{-i s L_0} [G, e^{-i L_0 (t-s)} \rho'(0)]] + O(\lambda^3)
 \end{aligned}$$

(2.26), (2.9) 式を用いると, この式の右辺第一項は 0 になることがわかる。故に

$$\begin{aligned}
 -i \lambda p [G, e^{-i(1-p) L t} \rho'(0)] &= \\
 &- \lambda^2 p [G, \int_0^t ds e^{-i s L_0} [G, e^{-i L_0 (t-s)} \rho'(0)]] + O(\lambda^3) \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

最後に (2.21), (2.29) 式を (2.15) に代入すると次式を得る。

$$\frac{d}{dt} \sigma(t) = -i [E, \sigma(t)] - \lambda^2 p [G, \int_0^t ds e^{-i s L_0} [G, \sigma(t-s)]]$$

$$- \lambda^2 p \left[G, \int_0^t ds e^{-isL_0} \left\{ G, e^{-iL_0(t-s)} \rho'(0) \right\} \right] + O(\lambda^3) \quad (2.30)$$

§ 3. Wangsness - Bloch equation

この節では実際に (2.30) 式の matrix element を計算して Bloch の結果と比べることにする。E の固有状態を m で、F の固有状態を f で指定することにする。その時 (2.30) 式の右辺第 3 項の mm element をとり時間積分を実行すると次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & - \lambda^2 \langle m | p \left[G, \int_0^t ds e^{-isL_0} \left\{ G, e^{-iL_0(t-s)} \rho'(0) \right\} \right] | m \rangle \cdot \text{Tr}_{\text{II}} [1] \\ &= - \lambda^2 \sum_{\substack{m', m'' \\ f, f'}} \{ \langle mf | G | m' f' \rangle \langle m' f' | G | m'' f' \rangle \langle m'' f' | \rho'(0) | mf \rangle \cdot \\ & \quad \times e^{-i(m''-m)t} \cdot \frac{e^{-it(m'-m''+f'-f)} - 1}{-i(m'-m''+f'-f)} \\ & \quad - \langle mf | G | m' f' \rangle \langle m' f' | \rho'(0) | m'' f' \rangle \langle m'' f' | G | mf \rangle \cdot \\ & \quad \times e^{-i(m'-m'')t} \cdot \frac{e^{-it(m''-m+f'-f)} - 1}{-i(m''-m+f'-f)} \\ & \quad - \langle mf | G | m' f' \rangle \langle m' f' | \rho'(0) | m'' f' \rangle \langle m'' f' | G | mf \rangle \cdot \\ & \quad \times e^{-i(m'-m'')t} \cdot \frac{e^{-it(m-m'+f-f')} - 1}{-i(m-m'+f-f')} \\ & \quad + \langle mf | \rho'(0) | m' f' \rangle \langle m' f' | G | m'' f' \rangle \langle m'' f' | G | mf \rangle \cdot \\ & \quad \times e^{-i(m-m'')t} \cdot \frac{e^{-it(m'-m''+f-f')} - 1}{-i(m'-m''+f-f')} \} \quad (3.1) \end{aligned}$$

ここで (2.24) 式において $\rho_I(0)$ もまた diagonal であると仮定すると $\rho'(0)$ は m についても f についても diagonal となる。そこで上式は次の

清水敏寛

様になる。

$$\begin{aligned}
 &= -\lambda^2 \sum_{m'f'} \{ |\langle mf | G | m'f' \rangle|^2 \cdot \langle mf | \rho'(0) | mf \rangle \frac{e^{-it(m'-m+f'-f)} - 1}{-i(m'-m+f'-f)} \\
 &\quad - |\langle mf | G | m'f' \rangle|^2 \langle m'f' | \rho'(0) | m'f' \rangle \frac{e^{-it(m'-m+f'-f)} - 1}{-i(m'-m+f'-f)} \\
 &\quad - |\langle mf | G | m'f' \rangle|^2 \langle m'f' | \rho'(0) | m'f' \rangle \frac{e^{-it(m-m'+f-f')} - 1}{-i(m-m'+f-f')} \\
 &\quad + |\langle mf | G | m'f' \rangle|^2 \langle mf | \rho'(0) | mf \rangle \frac{e^{-it(m-m'+f-f')} - 1}{-i(m-m'+f-f')} \} \\
 &\hspace{15em} (3.2)
 \end{aligned}$$

$m'-m+f'-f=\alpha$ とおき, α が連続に変化する場合には前式の第1項は次の様に書くことができる。

$$\int f(\alpha) \frac{e^{-it\alpha} - 1}{-i\alpha} d\alpha \hspace{15em} (3.3)$$

ところでよく知られているように t が十分大きく $f(\alpha)$ がゆっくり変化する関数の場合には, 次式が成り立つ。即ち

$$\int f(\alpha) \frac{e^{-it\alpha} - 1}{-i\alpha} d\alpha = \int d\alpha f(\alpha) \delta_+(\alpha) \pi \hspace{15em} (3.4)$$

ここで $\delta_+(\alpha)$ は次式で与えられる。

$$\pi \delta_+(\alpha) = \pi \delta(\alpha) + i \mathcal{P} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \hspace{15em} (3.5)$$

$\mathcal{P}$ は $1/\alpha$ の principal part を表わす。

実際, Bloch の考えている Hamiltonian では molecular surroundings の Hamiltonian F は連続な固有値をもつと仮定しているので, 上に述べたことは正しい。よって t が十分大きい場合には, (3.2) 式は次の様になる。

$$\begin{aligned}
 & - \lambda^2 \sum_{m', f, f'} |\langle mf | G | m' f' \rangle|^2 \{ \langle mf | \rho'(0) | mf \rangle - \langle m' f' | \rho'(0) | m' f' \rangle \} \times \\
 & \times 2\pi \delta(m' - m + f' - f) \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

(3.6) 式からわかるように $t=0$ で $\rho(0) = \rho_I(0) \rho_{II}(0)$ が diagonal であるなら十分大きい t に関して (2.3.0) 式の右辺第3項は時間に依存しない。

次に同じようにして (2.3.0) 式の右辺第2項の $m-m$ element を計算すると次式を得る。

$$\begin{aligned}
 & - \lambda^2 \langle m | p \left[G, \int_0^t ds e^{-i L_0 s} [G, \sigma(t-s)] \right] | m \rangle \cdot T_{r_{II}} [1] \\
 & = - \lambda^2 \int_0^t ds \sum_{\substack{m' m'' \\ f f'}} \{ \langle mf | G | m' f' \rangle \langle m' f' | G | m'' f'' \rangle e^{-is(f' - f + m' - m)} \\
 & \quad \times \langle m'' | \sigma(t-s) | m \rangle \\
 & \quad - \langle mf | G | m' f' \rangle \langle m'' f' | G | mf \rangle e^{-is(f' - f + m' - m)} \cdot \langle m' | \sigma(t-s) | m'' \rangle \\
 & \quad - \langle mf | G | m' f' \rangle \langle m'' f' | G | mf \rangle e^{-is(f - f' + m - m'')} \cdot \langle m' | \sigma(t-s) | m'' \rangle \\
 & \quad + \langle m' f | G | m'' f' \rangle \langle m'' f' | G | mf \rangle e^{-is(f - f' + m - m'')} \langle m | \sigma(t-s) | m' \rangle \} \\
 & \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

σ が平衡分布から少しずれている時には、次の様に σ を仮定することができる。

$$\sigma(t-s) = \frac{e^{-\beta(t-s)E}}{T_r \{ e^{-\beta(t-s)E} \}} \cdot \frac{1}{T_{r_{II}} [1]} \quad (3.8)$$

この時 (3.7) 式は次の様に書ける。

$$\begin{aligned}
 & - \lambda^2 \int_0^t ds \sum_{m' f f'} |\langle mf | G | m' f' \rangle|^2 \{ e^{-is(f' - f + m' - m)} + e^{-is(f - f' + m - m'')} \} \times \\
 & \times \{ \langle m | \sigma(t-s) | m \rangle - \langle m' | \sigma(t-s) | m' \rangle \} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

ところで (2.30) 式の diagonal element は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \sigma(t) | m \rangle &= -\lambda^2 \langle m | p[G, \int_0^t ds e^{-isL_0} [G, \sigma(t-s)]] | m \rangle \\ &\quad - \lambda^2 \langle m | p[G, \int_0^t ds e^{-isL_0} [G, \rho'(0)]] | m \rangle + O(\lambda^3) \end{aligned} \quad (3.10)$$

ここで十分大きな t について、 $\sigma(t-s)$ は e^{-isL_0} に比べてゆっくり変化する
と仮定すると、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle m | \sigma(t) | m \rangle &\simeq -\lambda^2 \langle m | p[G, \int_0^t ds e^{-isL_0} [G, \sigma(t)]] | m \rangle \\ &\quad - \lambda^2 \langle m | p[G, \int_0^t ds e^{-isL_0} [G, \rho'(0)]] | m \rangle + O(\lambda^3) \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} &\simeq -\lambda^2 \langle m | p[G, \int_0^\infty ds e^{-isL_0} [G, \sigma(t)]] | m \rangle \\ &\quad - \lambda^2 \langle m | p[G, \int_0^\infty ds e^{-isL_0} [G, \rho'(0)]] | m \rangle \end{aligned} \quad (3.12)$$

次の様なよく知られた公式を使うと

$$\int_0^\infty e^{i\alpha t} dt = \pi \delta_+(\alpha) \quad (3.13)$$

ここで $\pi \delta_+(\alpha)$ は (3.5) で与えられる。

(3.9) 式はこの仮定の下で次の様になる。

$$\begin{aligned} &-2\pi \lambda^2 \sum_{m' f f'} |\langle m f | G | m' f' \rangle|^2 \delta(f' - f + m' - m) \\ &\quad [\langle m | \sigma(t) | m \rangle - \langle m' | \sigma(t) | m' \rangle] \end{aligned} \quad (3.14)$$

(3.6) と (3.14) 式を用いると (3.10) は次の様に書ける。

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle m | \sigma(t) | m \rangle &= -\frac{2\pi\lambda^2}{T_{r\parallel}[1]} \sum_{m'f'} |\langle mf | G | m'f' \rangle|^2 \delta(f' - f + m' - m) \\
 &\quad \times [\langle m | \sigma(t) | m \rangle - \langle m' | \sigma(t) | m \rangle] \\
 &\quad - \frac{2\pi\lambda^2}{T_{r\parallel}[1]} \sum_{m'f'} |\langle mf | G | m'f' \rangle|^2 \delta(f' - f + m' - m) \\
 &\quad \times [\langle mf | \rho'(0) | mf \rangle - \langle m'f' | \rho'(0) | m'f' \rangle]
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

具体的に Hamiltonian E , Perturbation G を書くと、次の様になる。¹⁾

$$E = -\omega I_z$$

$$G = \sum_{\ell, t} I_{\ell}^t F_{\ell}^{-t}$$

$\ell=1$ の場合だけを考えると

$$I_1^0 = I_z, \quad I_1^{\pm 1} = I_{\pm}, \quad I_1^t = 0 \quad \text{for } |t| > 1$$

そこで I_z の平均値を求めて見ると次の式を得る。 $(T_{r\parallel}[1])$ をかけることは σ の normalization のためである。)

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle I_z(t) \rangle &= T_{r\parallel}[1] \sum_m \langle m | I_z | m \rangle \frac{d}{dt} \langle m | \sigma(t) | m \rangle \\
 &= -\frac{1}{T_1} \left[\langle I_z(t) \rangle - \left(1 - \frac{T_1}{T_{1'}}\right) \langle I_z \rangle_0 \right]
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

ここで $\rho(0)$ についての条件 (2.24) は次の様にした。

$$\rho(0) = \frac{e^{-\beta_E E - \beta_F F}}{T_r[e^{-\beta_E E - \beta_F F}]}, \quad \sigma(0) = \frac{e^{-\beta_E E}}{T_r[e^{-\beta_E E}]} \cdot \frac{1}{T_{r\parallel}[1]}
 \tag{3.17}$$

その時 (3.16) 式において

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi\lambda^2}{T_{r\parallel}[1]} \sum_f \langle f | F_1^1 | f+\omega \rangle \langle f+\omega | F_1^{-1} | f \rangle \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{T_{1'}} = \frac{4\pi\lambda^2}{T_{r\parallel}[e^{-\beta_F F}]} \sum_f \langle f | F_1^1 | f+\omega \rangle \langle f+\omega | F_1^{-1} | f \rangle e^{-\beta_F f} \quad (3.19)$$

$$\langle I_z \rangle_0 = T_{r\parallel}[1] \cdot T_{r\perp}[I_z \cdot \sigma(0)] = \frac{T_{r\perp}[I_z e^{-\beta_E E}]}{T_{r\perp}[e^{-\beta_E E}]} \quad (3.20)$$

以上の結果は Bloch の結果とかなり異っている。これは § 1 で述べられた仮定の違いによるものと思われる。

しかし (3.16), (3.18) (3.19) から明らかなように (3.16) の定常的な解

$$\langle I_z \rangle = \left(1 - \frac{T_1}{T_{1'}}\right) \langle I_z \rangle_0 \quad (3.21)$$

は $\beta_E = 0$ の時 zero となり, これは Bloch の場合の $\kappa = 0$ の時に $\langle I_z \rangle$ が zero になるのとは一致している。

§ 4. Application

この節では次の Hamiltonian²⁾ で表わせる系に以上の結果を適用する。

$$H = H_Z + H_L + V \quad (4.1)$$

ここで H_Z は z 方向にかけられた一定の磁場 H_Z の下での Zeeman energy, 即ち $\hbar = 1$ とする単位系で

$$H_Z = -\omega_z \sum_j I_{iz} \quad \omega_z = \gamma H_Z \quad (4.2)$$

ここで γ は gyromagnetic ratio である。 H_L は nuclear motion のエネルギー, V は dipolar interaction のエネルギーを表わす。即ち,

$$V = \sum_{\alpha=-2}^2 V^{(\alpha)} = \sum_{\alpha=-2}^2 \sum_{j>k} \Phi_{jk}^{-\alpha} \{jk\}_{\alpha} \quad (4.3)$$

ここで簡略記号は次の様に定義される。

$$\begin{aligned} \Phi_{jk}^{\pm 2} &= -\frac{3}{4} r^2 r_{jk}^{-5} (x_{jk} \pm i y_{jk})^2 \\ \Phi_{jk}^{\pm 1} &= -\frac{3}{2} r^2 r_{jk}^{-5} z_{jk} (x_{jk} \pm i y_{jk}) \\ \Phi_{jk}^0 &= -r^2 r_{jk}^{-5} (3 z_{jk}^2 - r_{jk}^2) \end{aligned} \quad (4.4)$$

r_{jk} 等は核の相対座標を示す。

$$\begin{aligned} \{jk\}_2 &= I_j^+ I_k^+ & \{jk\}_1 &= I_j^+ I_{kz} + I_{jz} I_k^+ \\ \{jk\}_0 &= I_{jz} I_{kz} - \frac{1}{4} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) \\ \{jk\}_{-2} &= I_j^- I_k^- & \{jk\}_{-1} &= I_j^- I_{kz} + I_{jz} I_k^- \end{aligned} \quad (4.5)$$

$I_z = \sum_j I_{jz}$ の平均値は (2.30) 式を用いると次の様に書ける。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle I_z(t) \rangle &= \frac{d}{dt} T_{r_I} \{ \sigma(t) I_z \} \cdot T_{r_{II}} \{ 1 \} \\ &= -i T_{r_I} \{ I_z [H_z, \sigma(t)] \} \cdot T_{r_{II}} \{ 1 \} \\ &\quad - \int_0^t ds T_r \{ \sigma(t-s) [[I_z, V(s)], V] \} \\ &\quad - \int_0^t ds T_r \{ \rho'(0) [[I_z, V(s)], V] \} \end{aligned} \quad (4.6)$$

ここで $T_{r_{II}} \{ 1 \}$ は σ の normalization のためである。(4.6) 式において

$$V(s) = e^{i(H_z + H_L)s} \cdot V \cdot e^{-i(H_z + H_L)s}$$

$$= \sum_{\alpha} e^{-i\alpha\omega_z s} \sum_{j>k} \Phi_{jk}^{-2}(s) \{jk\}_{\alpha}$$

$$\Phi_{jk}^{-\alpha}(s) = e^{iH_L s} \Phi_{jk}^{-\alpha} e^{-iH_L s} \quad (4.7)$$

関係式

$$[I_z, V^{(\alpha)}] = \alpha V^{(\alpha)} \quad (4.8)$$

と (4.7) 式を用いると (4.6) 式の第2項は次の様に書き換えられる。

$$- \sum_{\alpha \neq 0} \alpha \cdot \int_0^t e^{-i\alpha\omega_z s} ds \sum_{j>k} \text{Tr} \{ \sigma(t-s) [\Phi_{jk}^{-\alpha}(s) \{jk\}_{\alpha} \cdot V] \} \quad (4.9)$$

§ 3 で述べられた仮定 (3.8) (3.12) を使うと (4.9) 式は次の様になる。

$$\begin{aligned} & \simeq - \sum_{\alpha \neq 0} \sum_{j>k} \alpha \int_0^{\infty} ds e^{-i\alpha\omega_z s} \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-\alpha}(s) \Phi_{jk}^{\alpha}] \cdot \\ & \quad \text{Tr}_{\text{I}} \{ \sigma(t) [\{jk\}_{\alpha}, \{jk\}_{-\alpha}] \} \\ & = - \sum_{\alpha=1,2} \sum_{j>k} \alpha \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i\alpha\omega_z s} \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-\alpha}(s) \Phi_{jk}^{\alpha}] \cdot \\ & \quad \text{Tr}_{\text{I}} \{ \sigma(t) [\{jk\}_{\alpha}, \{jk\}_{-\alpha}] \} \quad (4.10) \end{aligned}$$

(4.5) 式を使うと

$$\begin{aligned} & = - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} 4 \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i2\omega_z s} \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-2}(s) \Phi_{jk}^2] \cdot \\ & \quad \text{Tr}_{\text{I}} \{ \sigma(t) \cdot 2I_{jz} (I_{kx}^2 + I_{ky}^2) \} \\ & \quad - \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} 2 \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i\omega_z s} \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-1}(s) \Phi_{jk}^1] \cdot \\ & \quad \text{Tr}_{\text{I}} \{ \sigma(t) \cdot 2I_{jz} I_{kz}^2 \} \quad (4.11) \end{aligned}$$

$I = \frac{1}{2}$ の時には $I_x^2 + I_y^2 = I(I+1) - I_z^2$ に注意すると,

$$\begin{aligned}
 &= - \sum_{j \neq k} 2 \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i2\omega_z s} \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-2}(s) \Phi_{jk}^2] \cdot \text{Tr}_{\text{I}} [\sigma(t) I_{jz}] \\
 &\quad - \sum_{j \neq k} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i\omega_z s} \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-1}(s) \Phi_{jk}^1] \cdot \text{Tr}_{\text{I}} [\sigma(t) I_{jz}] \\
 &= - \frac{1}{T_1} \langle I_z(t) \rangle
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

ここで

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1} &= 2 \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i2\omega_z s} \frac{\sum_k \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-2}(s) \Phi_{jk}^2]}{\text{Tr}_{\text{II}} [1]} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i\omega_z s} \frac{\sum_k \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-1}(s) \Phi_{jk}^1]}{\text{Tr}_{\text{II}} [1]}
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

故に $t=0$ で次の様な仮定をすると,

$$\rho(0) = \frac{e^{-\beta_z H_z - \beta_L H_L}}{\text{Tr} [e^{-\beta_z H_z - \beta_L H_L}]}, \quad \sigma(0) = \frac{e^{-\beta_z H_z}}{\text{Tr}_{\text{I}} [e^{-\beta_z H_z}]} \cdot \frac{1}{\text{Tr}_{\text{II}} [1]} \tag{4.14}$$

(4.6) 式は結局次の様になる。

$$\frac{d}{dt} \langle I_z(t) \rangle = - \frac{1}{T_1} \{ \langle I_z(t) \rangle - (1 - \frac{T_1}{T_1'}) \langle I_z \rangle_0 \} \tag{4.15}$$

ここで

$$\langle I_z \rangle_0 = \text{Tr}_{\text{I}} [I_z \sigma(0)] \cdot \text{Tr}_{\text{II}} [1] = \frac{\text{Tr}_{\text{I}} [I_z \cdot e^{-\beta_z H_z}]}{\text{Tr}_{\text{I}} [e^{-\beta_z H_z}]} \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T_1'} &= 2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i2\omega_z s} \frac{\sum_k \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-2}(s) \Phi_{jk}^2 e^{-\beta_L H_L}]}{\text{Tr}_{\text{II}} [e^{-\beta_L H_L}]} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-i\omega_z s} \frac{\sum_k \text{Tr}_{\text{II}} [\Phi_{jk}^{-1}(s) \Phi_{jk}^1 e^{-\beta_L H_L}]}{\text{Tr}_{\text{II}} [e^{-\beta_L H_L}]}
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

清水敏寛

spin-lattice 緩和時間 T_1 は (4.13) 式の microcanonical は平均²⁾を canonical な平均で置きかえれば Kubo-Tomita の結果と一致する。すなわち, Kubo-Tomita の結果は T_1 よりむしろ T_1' である。また § 3 と同じように (4.15) 式の定常的な解は

$$\langle I_z \rangle = \left(1 - \frac{T_1}{T_1'}\right) \langle I_z \rangle_0 \quad (4.18)$$

で与えられ, (4.13), (4.17) より $\beta_L = 0$ のとき, 即ち $t = 0$ での lattice 系の温度が ∞ ならば

$$\langle I_z \rangle = 0 \quad \text{for } \beta_L = 0 \quad (4.19)$$

である。

謝 辞

種々の御指導をいただいた加藤先生に感謝いたします。

References

- 1) R.K. Wangsness and F. Bloch

Phys. Rev. 89 (1953) 728

F. Bloch

Phys. Rev. 102 (1956) 104

F. Bloch

Phys. Rev. 105 (1957) 1206

- 2) R. Kubo and K. Tomita

J. Phys. Soc. Japan 9 (1954) 888