7 Relaxation

5章・6章では緩和を無視してきた。

1章で扱った緩和時間は概念的なもので、量子力学を用いていない。そこで7章では双極子－双極子相互作用で結ばれている1組の核を考え、その核間距離が変わらない回転運動や拡散運動に適用できる以下のT_1とT_2の式を導く。

$$\frac{1}{T_1}=\frac{2M_2\tau_c}{3}\left(\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2}+\frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \qquad \frac{1}{T_2}=M_2\tau_c\left(1+\frac{5}{3}\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2}+\frac{2}{3}\frac{1}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right)$$

概要

・FIDは横磁化の時間変化 → 7-1節：密度演算子を用い横磁化の時間変化を求める

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+(t)\rangle}=\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\boldsymbol{\rho}(t)\}$$

$$\mathrm{FID}(t)=\frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$$

・局所磁場の時間変化が緩和の要因：自己相関関数Gの導入 → 7-2節：FIDの形を求める

$$\mathrm{FID}(t)=\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\,G(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

$$\frac{1}{T_2}=\int_0^\infty G(\tau)\,\mathrm{d}\tau$$

・$\mathcal{H}'$を摂動項として自己相関関数をGで表す（7-3節）

$$G(\tau)=\frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0),\mathcal{H}'(\tau)][\mathcal{H}'(0),\mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$$

・$\mathcal{H}'$を具体的に$\mathcal{H}_Z+\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}+\mathcal{H}_{\mathrm{M}}$とおき、FIDを求める（$\mathcal{H}_{\mathrm{M}}$：分子運動）　（7-4節）

分子運動がある場合の縦磁化L(t)の一般式

$$\mathrm{L}(t)=\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\sum_{m=-2}^{2} m^2 \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad G_m(\tau)=\frac{\mathrm{Tr}\{D_m(\tau)D_{-m}(0)\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z(0)\mathbf{I}_z(0)\}}$$

分子運動がある場合の横磁化FIDの一般式

$$\mathrm{FID}(t)=\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0\tau)\frac{6-m(m+1)}{2} G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

$$G_m(t)=\frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5}\sum_{i\neq j}\frac{\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]\mathrm{Y}_2^{m}[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t)r_{ij}^3(0)}$$

7-5, 7-6節で縦緩和時間、横緩和時間を求め、7-7節でスペクトル密度$J(\omega)$を求め、目的の式を得る

$$\frac{1}{T_1}=J_1(\omega_0)+4J_2(2\omega_0)$$

運動が速い場合 ($\omega_0\tau_c \ll 1$)

$$\frac{1}{T_2}=\frac{3}{2}J_0(0)+\frac{5}{2}J_1(\omega_0)+J_2(2\omega_0)$$

運動が遅い場合 ($\omega_0\tau_c \gg 1$)

$$\frac{1}{T_2}=\sqrt{M_2}$$

$$J(\omega)=\frac{2}{3}\frac{M_2\tau_\mathrm{c}}{1+\omega^2\tau_\mathrm{c}^2}$$

$$\frac{1}{T_1}=\frac{2M_2\tau_\mathrm{c}}{3}\left(\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_\mathrm{c}^2}+\frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_\mathrm{c}^2}\right)$$

$$\frac{1}{T_2}=M_2\tau_\mathrm{c}\left(1+\frac{5}{3}\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_\mathrm{c}^2}+\frac{2}{3}\frac{1}{1+4\omega_0^2\tau_\mathrm{c}^2}\right)$$

7-1. 量子論を用いた横磁化の時間変化

3章で密度演算子の時間変化や期待値の求め方を学んだ。

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^{+}(t,0) \qquad (3\text{-}6\text{-}1)$$

$$\mathbf{U}(t,0) = \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}t\right) \qquad (3\text{-}6\text{-}6)$$

$$\mathbf{U}^{+}(t,0) = \exp\left(\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}t\right) \qquad (3\text{-}6\text{-}7)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \exp\left(-\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}t\right)\boldsymbol{\rho}(0)\exp\left(\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}t\right) \qquad (7\text{-}1\text{-}1)$$

NMRで観測するのは横磁化$\mathbf{I}_{+}$の期待値

$$\overline{\langle \mathbf{I}_{+}(t)\rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{+}(t)\boldsymbol{\rho}(t)\} \qquad (3\text{-}5\text{-}3)$$

5章：$\boldsymbol{\rho}(0) = \boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \mathbf{I}_{\mathrm{z}}$とし、$\mathcal{H}_{\mathrm{rf}}$, $\mathcal{H}_{\mathrm{CS}}$, $\mathcal{H}_{\mathrm{J}}$ などを用いて$\boldsymbol{\rho}$の変化を調べ、Spin EchoやCOSYなどを導出

緩和を扱う前に熱平衡状態の横磁化を考えよう

$$\overline{\langle \mathbf{I}_{+}(0)\rangle} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{+}(0)\boldsymbol{\rho}(0)\} \qquad (3\text{-}5\text{-}3)'$$

熱平衡状態：Boltzmann分布で表すことができる

$$\langle i|\boldsymbol{\rho}(0)|i\rangle = \overline{c_i^{*}c_i} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)} = \frac{\langle i|\exp(-\beta\mathcal{H})|i\rangle}{\sum_j \langle j|\exp(-\beta\mathcal{H})|j\rangle} \qquad \left(\frac{1}{kT} = \beta\right) \qquad (3\text{-}7\text{-}1) = (7\text{-}1\text{-}2)$$

$\mathcal{H} = -\omega\hbar\mathbf{I}_z$　ω: ω_0とOffsetなどの和

分母はトレースなので

$$\boldsymbol{\rho}(0) = \frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}} \qquad (7\text{-}1\text{-}3)$$

熱平衡状態の横磁化

$$\overline{\langle \mathbf{I}_{+}(0)\rangle} = \mathrm{Tr}\left\{\frac{\mathbf{I}_{+}(0)\exp(-\beta\mathcal{H})}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}}\right\} = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{+}(0)\exp(-\beta\mathcal{H})\}}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}} \qquad (7\text{-}1\text{-}4)$$

横磁化の時間変化を見ていこう！

3章で見たように密度演算子と任意の演算子**A**の時間変化は、以下のように表すことができる

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\rho}(t)=[\mathcal{H}',\boldsymbol{\rho}(t)] \quad (3\text{-}2\text{-}4)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t)=\exp\left(-\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right)\boldsymbol{\rho}(0)\exp\left(\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right) \quad (7\text{-}1\text{-}5)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(t)=[\mathbf{A}(t),\mathcal{H}'] \quad (7\text{-}1\text{-}6)$$

$$\mathbf{A}(t)=\exp\left(\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right)\mathbf{A}(0)\exp\left(-\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right) \quad (7\text{-}1\text{-}7)$$

よって、$\mathbf{I}_+(t)$は

$$\overline{\langle\mathbf{I}_+(t)\rangle}=\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\boldsymbol{\rho}(t)\} \quad (3\text{-}5\text{-}3)$$

$$\boldsymbol{\rho}(0)=\frac{\exp(-\beta\mathcal{H})}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}}\quad\left(\beta=\frac{1}{kT}\right) \quad (7\text{-}1\text{-}3)$$

$$\overline{\langle\mathbf{I}_+(0)\rangle}=\frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\exp(-\beta\mathcal{H})\}}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H})\}} \quad (7\text{-}1\text{-}4)$$

$$\mathcal{H}=-\omega\hbar\mathbf{I}_z$$

$$\mathcal{H}''\equiv\exp\left(-\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right)\mathcal{H}\exp\left(\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t)=\frac{\exp(-\beta\mathcal{H}'')}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}'')\}} \quad (7\text{-}1\text{-}8)$$

$$\overline{\langle\mathbf{I}_+(t)\rangle}=\frac{\mathrm{Tr}\left\{\exp\left(\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}t'\right)\mathbf{I}_+(0)\exp\left(-\int_0^t\frac{i\mathcal{H}'}{\hbar}\mathrm{d}t'\right)\exp(-\beta\mathcal{H}'')\right\}}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}'')\}}$$

$$\overline{\langle\mathbf{I}_+(t)\rangle}=\frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\exp(-\beta\mathcal{H}'')\}}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}'')\}} \quad (7\text{-}1\text{-}9)$$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+(t)\rangle} = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\exp(-\beta\mathcal{H}'')\}}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta\mathcal{H}'')\}} \qquad (7\text{-}1\text{-}9)$$

$$\left(\beta = \frac{1}{kT}\right)$$

$$\exp(-\beta\mathcal{H}'') = 1 - \beta\mathcal{H}'' + \cancel{\frac{(-\beta\mathcal{H}'')^2}{2!}} + \cdots \qquad (7\text{-}1\text{-}10)$$

高温近似

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+(t)\rangle} = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)[1 - \beta\mathcal{H}'']\}}{\mathrm{Tr}\{1\} - \mathrm{Tr}\{\beta\mathcal{H}''\}}$$

孤立スピン系の場合

$$\mathcal{H}'' = -\omega_i\hbar\mathbf{I}_i \, (i = x, y, z, +, -)$$

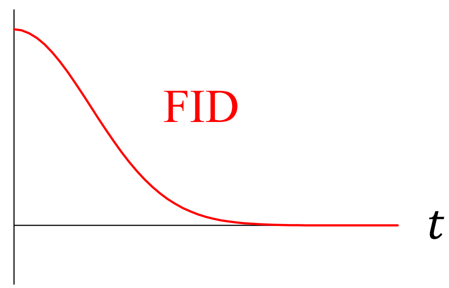
$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_i\} = 0 \quad (i = x, y, z, +, -)$$ （別紙G）

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_+\} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_z\} = 0 \qquad \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_-\} \neq 0$$ （別紙G）

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+(t)\rangle} = -\beta\frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathcal{H}''\}}{\mathrm{Tr}\{1\}}$$

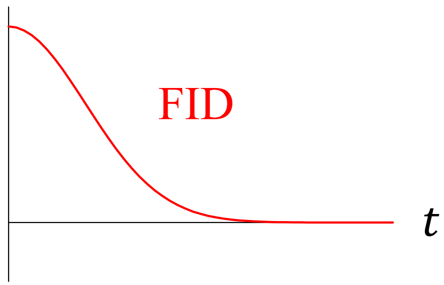
$$\overline{\langle \mathbf{I}_+(t)\rangle} = -\omega_-\hbar\beta\frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{1\}} \qquad (7\text{-}1\text{-}11)$$

FIDとして観測される



$$\overline{\langle \mathbf{I}_+(t)\rangle} = \omega_- \hbar \beta \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{1\}} \qquad (7\text{-}1\text{-}11)$$

FIDとして観測される



$$\mathrm{FID}(t) \equiv C\overline{\langle \mathbf{I}_+(t)\rangle} \qquad (7\text{-}1\text{-}12)$$

C: 比例定数

$\mathrm{FID}(0) = 1$ とおく

$$C = \frac{1}{\overline{\langle \mathbf{I}_+(0)\rangle}}$$

$t = 0$

$$\overline{\langle \mathbf{I}_+(0)\rangle} = \omega_- \hbar \beta \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{1\}}$$

量子論から導いたFID

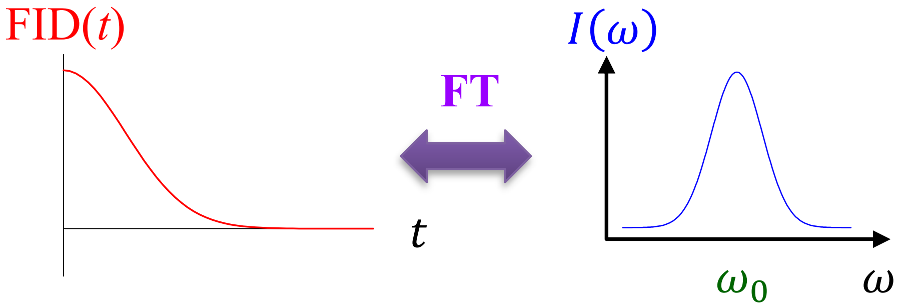
$$\mathrm{FID}(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \qquad (7\text{-}1\text{-}13)$$

7-2. 局所磁場がある場合のFID

7-1節で、量子論から求めたFIDを導いた。

7-2節ではFIDをスペクトルのFTの観点から見ていく

量子論 $\mathrm{FID}(t) = \dfrac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}$ (7-1-13)



FT $\mathrm{FID}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega)\exp(-i\omega t)\mathrm{d}\omega$ (7-2-1)

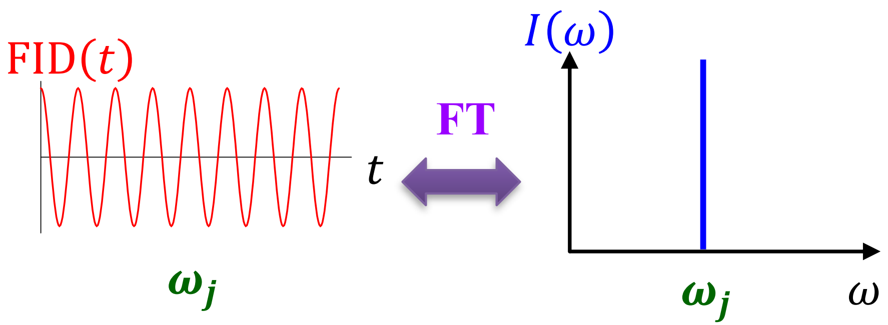
・相互作用が$\mathcal{H}_Z$のみ場合 スペクトルはδ関数

$$I(\omega) = \delta(\omega - \omega_j)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega_j)\exp(i\omega t)\,\mathrm{d}\omega \quad (7\text{-}2\text{-}2)$$

δ関数の性質 $$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega - \omega_j) f(\omega)\mathrm{d}\omega = f(\omega_j)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp(i\omega_j t) \quad (7\text{-}2\text{-}3)$$



スペクトルが δ関数を与える場合

FIDは減衰せずある角周波数ω_jで単振動を繰り返す

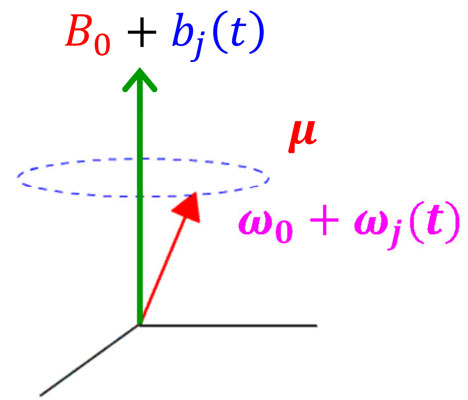
・z方向に時間変化する局所磁場がある場合

核 j が感じる磁場：静磁場 B_0 と局所磁場 $b_j(t)$（z方向のみ）のとき

$$\boldsymbol{B}_j = [B_0 + b_j(t)]\boldsymbol{k} \quad \text{(7-2-4)}$$

磁化の時間変化

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}_j(t)}{\mathrm{d}t} = \gamma\boldsymbol{\mu}_j(t) \times \boldsymbol{B}_j = \gamma\boldsymbol{\mu}_j(t) \times [B_0 + b_j(t)]\boldsymbol{k} \quad \text{(7-2-5)}$$



$$\frac{\mathrm{d}\mu_{jx}(t)}{\mathrm{d}t} = \gamma\mu_{jy}(t)[B_0 + b_j(t)] \qquad \frac{\mathrm{d}\mu_{jy}(t)}{\mathrm{d}t} = -\gamma\mu_{jx}(t)[B_0 + b_j(t)]$$

$$\frac{\mathrm{d}\mu_{j+}(t)}{\mathrm{d}t} = -i\gamma\mu_{j+}(t)[B_0 + b_j(t)]$$

$$\ln\frac{\mu_{j+}(t)}{\mu_{j+}(0)} = -i\gamma\int_0^t [B_0 + b_j(\tau)]\mathrm{d}\tau$$

B_0 ：時間変化しない

$$\mu_{j+}(t) = \mu_{j+}(0)\exp(-i\gamma B_0 t)\exp\left[-i\gamma\int_0^t b_j(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \quad \text{(7-2-6)}$$

$$M_+(t) = \frac{1}{N}\sum_j^N \mu_{j+}(t)$$

$$M_+(t) = \frac{1}{N}\sum_j^N \mu_{j+}(t) = M_+(0)\exp(-i\gamma B_0 t)\frac{1}{N}\sum_j^N \exp\left[-i\gamma\int_0^t b_j(\tau)d\tau\right]$$

(7-3-3) と比較

Larmor Precessionの項 → 中心周波数

$\omega_j(t)$の和 → 線幅の項

FIDは $M_+(t)$ に比例

Nで割る → 平均

ω_0の項：緩和に寄与しない → 無視

$$\mathrm{FID}(t) = \left\langle \exp\left[-i\gamma\int_0^t b(\tau)d\tau\right]\right\rangle \quad \text{(7-2-8)}$$

核 j が感じる磁場に局所磁場 $b_j(t)$ があるとFIDは

$$\mathrm{FID}(t) = \left\langle \exp\left[-i\gamma\int_0^t b(\tau)d\tau\right]\right\rangle \quad (7\text{-}2\text{-}8)$$

見やすいように置換する

$$\phi(t) \equiv -\gamma\int_0^t b(\tau)d\tau \quad (7\text{-}2\text{-}9)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \langle \exp[i\phi(t)]\rangle \quad (7\text{-}2\text{-}10)$$

ω_j の分布関数を $P[\phi(t)]$ とし、**Gauss分布**を考える

$$\mathrm{FID}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} P[\phi(t)]\exp[i\phi(t)]\,\mathrm{d}\phi$$

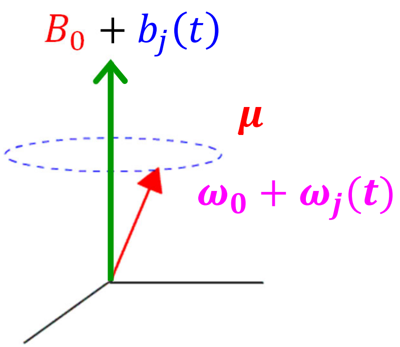
Gauss分布

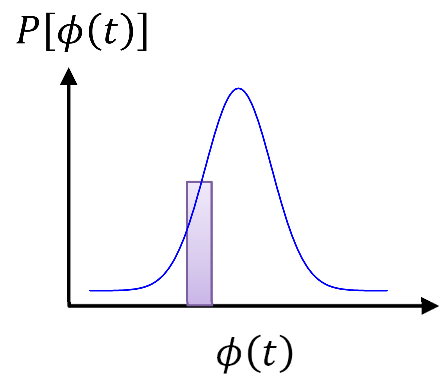
$$P[\phi(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\phi^2(t)\rangle}}\exp\left[-\frac{\phi^2(t)}{2\langle\phi^2(t)\rangle}\right]$$

$$\mathrm{FID}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle\phi^2(t)\rangle}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\phi^2(t)}{2\langle\phi^2(t)\rangle}\right]\exp[i\phi(t)]\,\mathrm{d}\phi$$

積分を実行する（計算過程は別紙I）

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{\langle\phi^2(t)\rangle}{2}\right] \quad (7\text{-}2\text{-}11)$$





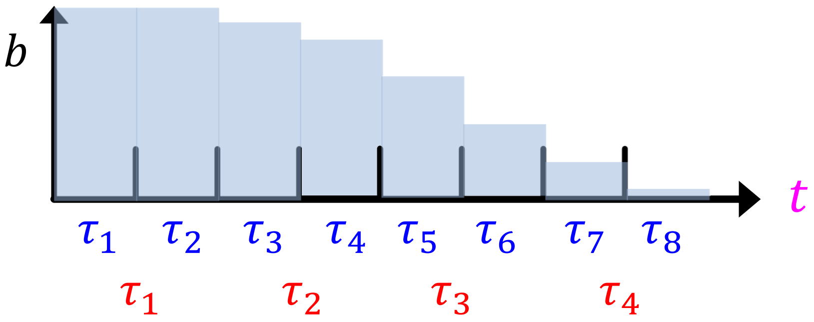
$$\phi^2(t) = \left\{-\gamma\int_0^t b(\tau)d\tau\right\}\left\{-\gamma\int_0^t b(\tau)d\tau\right\} = \gamma^2\int_0^t \mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathrm{d}\tau_2\, b(\tau_1)\,b(\tau_2) \quad (7\text{-}2\text{-}12)$$

(7-2-12)の意味を考えよう

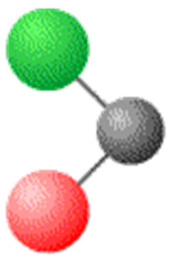
$$\phi^2(t) = \gamma^2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1 \int_0^t \mathrm{d}\tau_2 b(\tau_1)\, b(\tau_2) \quad (7\text{-}2\text{-}12)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{\langle \phi^2(t) \rangle}{2}\right] \quad (7\text{-}2\text{-}11)$$

(7-2-12)は同じ時間間隔tの長方形の面積を区間τ_1とτ_2で求め、その積を求めている。
(7-2-11)の$\langle \phi^2(t) \rangle$はその積の平均 → ϕ^2 : 区間（τ_1とτ_2）> 区間（τ_1とτ_3） → 相関が時間とともに減少



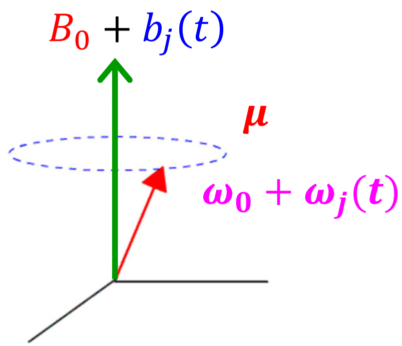
時間間隔tを$2t$ とすると区間（τ_1とτ_2）と区間（τ_1とτ_3）で相関がさらに減少



$$\gamma^2 \langle b(\tau_1) b(\tau_2) \rangle = G(\tau_2 - \tau_1) \qquad (7\text{-}2\text{-}13)$$

自己相関関数G（Autocorrelation Function）

自己相関関数 G が減少するのは局所磁場が
単位時間tの間に変化することが原因



分子の運動でG が変化 → G を知ることで運動の頻度が分かる

自己相関関数Gは時間の差の関数（別名：記憶関数）
- 「区間（τ_1とτ_2） と区間（τ_3とτ_4）はGが等しい 」
- 「区間（τ_1とτ_2） と区間（τ_1とτ_4）ではGが異なる（tと$3t$） 」

自己相関関数Gの意味が分かったので、(7-2-11)をGで表す

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{\langle \phi^2(t) \rangle}{2}\right] \quad (7\text{-}2\text{-}11)$$

$$\phi^2(t) = \gamma^2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1 \int_0^t \mathrm{d}\tau_2 b(\tau_1)\, b(\tau_2) \quad (7\text{-}2\text{-}12)$$

平均値をとる　γ:磁気回転比（定数）

$$\langle \phi^2(t) \rangle = \gamma^2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1 \int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \langle b(\tau_1) b(\tau_2) \rangle$$

$$\gamma^2 \langle b(\tau_1) b(\tau_2) \rangle = G(\tau_2 - \tau_1) \quad (7\text{-}2\text{-}13)$$

自己相関関数*G*（Autocorrelation Function）

次頁に計算過程記す

局所磁場から求めたFID

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau) \mathrm{d}\tau\right] \quad (7\text{-}2\text{-}14)$$

今後、この式が中心になる

$$G(\tau) = \gamma^2 \langle b(\tau) b(0) \rangle \quad (7\text{-}2\text{-}15)$$

FIDは時間tとともに減衰する（速い運動がある → FIDは速く減衰）

その時定数として相関時間(Correlation Time)τ_cを定める

$t \gg \tau_c : G(t) \to 0$　局所磁場bは大きく変化している
$t \ll \tau_c : G(t) \approx G(0)$　bはほとんど変化しない

次に、(7-2-14)を場合分けして考えて見る

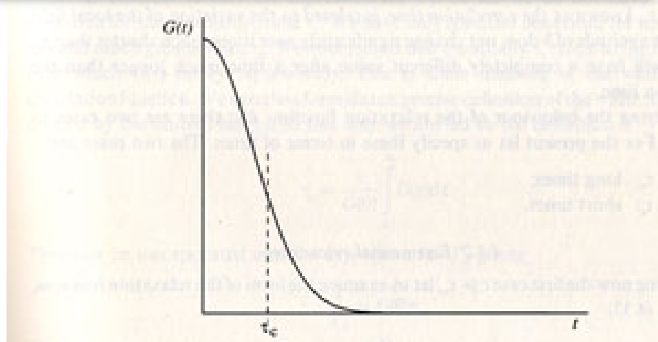
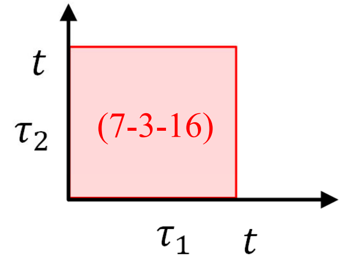


Figure 4.6 Autocorrelation function for random field.

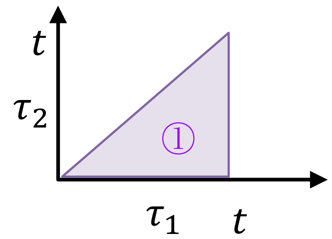
$$\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1\, G(\tau_2-\tau_1) \qquad (7\text{-}2\text{-}16) \qquad\qquad \int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau \qquad (7\text{-}2\text{-}17)$$

(7-2-15)の積分値は右上図



(7-2-16)の τ_1 の積分範囲を τ_2 までとすると、積分値は右下図 → (7-2-16)の $\frac{1}{2}$

$$\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^{\tau_2} \mathrm{d}\tau_1\, G(\tau_2-\tau_1) \qquad ①$$



①の積分を実行するために $\tau_2-\tau_1=\tau$ とおく → $-\mathrm{d}\tau_1=\mathrm{d}\tau$（積分範囲は τ_2 から 0 ）

$$\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^{\tau_2} \mathrm{d}\tau_1\, G(\tau_2-\tau_1) \;\rightarrow\; -\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_{\tau_2}^{0} \mathrm{d}\tau\, G(\tau) \qquad ①'$$

ここで、関数を展開する $G(\tau)=G(0)+G^{[1]}(0)\tau+\cdots+\dfrac{G^{[n]}(0)}{n!}\tau^n+\cdots=\displaystyle\sum_n \frac{G^{[n]}(0)}{n!}\tau^n$

①' の右辺の積分を実行 $\displaystyle\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^{\tau_2} \mathrm{d}\tau\, G(\tau) = \int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \sum_n \frac{G^{[n]}(0)}{(n+1)!}\tau_2^{n+1} = \sum_n \frac{G^{[n]}(0)}{(n+2)!}t^{n+2}$ ②

(7-3-17)の積分を実行する

$$\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau = \int_0^t (t-\tau) \sum_n \frac{G^{[n]}(0)}{n!}\tau^n\, \mathrm{d}\tau = t\sum_n \frac{G^{[n]}(0)}{(n+1)!}t^{n+1} - \sum_n \frac{G^{[n]}(0)}{(n+2)n!}t^{n+2}$$

$$= \sum_n G^{[n]}(0)\left\{\frac{1}{(n+1)!}-\frac{1}{(n+2)n!}\right\}t^{n+2} = \sum_n G^{[n]}(0)\left\{\frac{n+2}{(n+2)!}-\frac{n+1}{(n+2)!}\right\}t^{n+2} = \sum_n \frac{G^{[n]}(0)}{(n+2)!}t^{n+2}$$

②に等しい

⇩

(7-2-17) = ② = ①

$$\boxed{\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1\, G(\tau_2-\tau_1) = 2\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau \qquad (7\text{-}2\text{-}18)}$$

局所磁場から求めたFID

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}2\text{-}14)$$

FIDは時間tとともに減衰する（速い運動がある → FIDは速く減衰）

その時定数として相関時間（Correlation Time）τ_cを定める

$t \gg \tau_c : G(t) \to 0$　局所磁場bは大きく変化している

$t \ll \tau_c : G(t) \approx G(0)$　bはほとんど変化しない

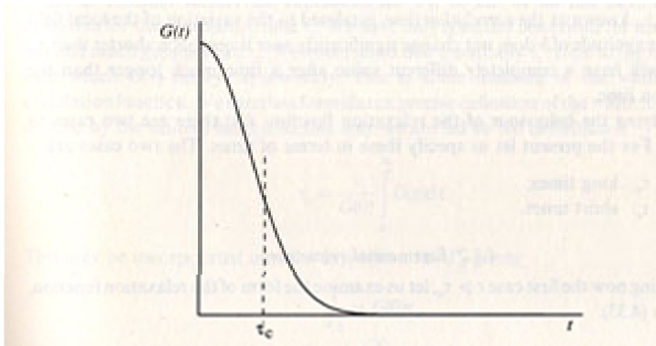


Figure 4.6 Autocorrelation function for random field.

・$t \gg \tau_c$の場合　運動が速い場合

$G(\infty) = 0$なので、積分範囲を $t \to \infty$ に変えることができる

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^\infty (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

指数部を分ける

$$\mathrm{FID}(t) = \left\{\exp\left[-t\int_0^\infty G(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right]\right\}\left\{\exp\left[\int_0^\infty \tau\, G(\tau)\mathrm{d}\tau\right]\right\}$$

$G(\tau)$は偶関数 → 2つめの積分は0になる

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-t\int_0^\infty G(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}2\text{-}19)$$

相関がない場合の横磁化は 1章で見た

つまり、

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \qquad (7\text{-}2\text{-}20)$$

$$\frac{1}{T_2} = \int_0^\infty G(\tau)\,\mathrm{d}\tau \qquad (7\text{-}2\text{-}21)$$

自己相関関数の面積は、緩和速度になる

・$t \ll \tau_c$の場合　運動が遅い場合　$G(t) \approx G(0)$

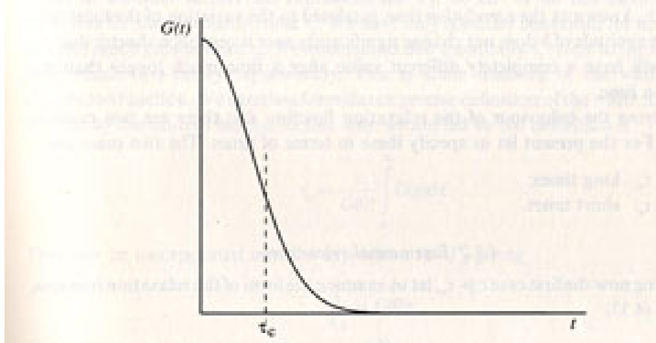


Figure 4.6 Autocorrelation function for random field.

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau) \mathrm{d}\tau\right] \quad (7\text{-}2\text{-}14)$$

$G(0)$を積分の外に出し、積分する

$$\mathrm{FID}(t) = \left\{\exp\left[-G(0)t \int_0^t \mathrm{d}\tau\right]\right\}\left\{\exp\left[G(0) \int_0^t \tau\, \mathrm{d}\tau\right]\right\}$$

$$= \exp[-G(0)t^2] \exp\left[\frac{G(0)t^2}{2}\right] = \exp\left[-\frac{G(0)t^2}{2}\right]$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{\left\{\sqrt{G(0)}t\right\}^2}{2}\right] \quad (7\text{-}2\text{-}22)$$

$$\frac{1}{T_2} = \int_0^\infty G(\tau)\, \mathrm{d}\tau \quad (7\text{-}2\text{-}21)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{T_2}t\right\}^2\right] \quad (7\text{-}2\text{-}23)$$

$t \ll \tau_c$の領域:

緩和速度(T_2の逆数)は相互作用の大きさだけで決まる

→ 相関時間(運動の頻度)に依存しない

・FIDはt^2で減衰する(Gauss型)

7-2節で明らかになったこと

・局所磁場を考えると、FIDはexp関数

・FIDが自己相関関数Gを含む

➡ FIDをexp関数で表してみよう(7-3節)

自己相関関数Gの意味が分かったので、(7-2-11)をGで表す

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{\langle\phi^2(t)\rangle}{2}\right] \quad (7\text{-}2\text{-}11)$$

$$\phi^2(t) = \gamma^2\int_0^t \mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 b(\tau_1)\, b(\tau_2) \quad (7\text{-}2\text{-}12)$$

平均値をとる　γ:磁気回転比(定数)

$$\langle\phi^2(t)\rangle = \gamma^2\int_0^t \mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathrm{d}\tau_2\,\langle b(\tau_1)b(\tau_2)\rangle$$

$$\gamma^2\langle b(\tau_1)b(\tau_2)\rangle = G(\tau_2-\tau_1) \quad (7\text{-}2\text{-}13)$$

自己相関関数G (Autocorrelation Function)

次頁に計算過程記す

局所磁場から求めたFID

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \quad (7\text{-}2\text{-}14)$$

今後、この式が中心になる

$$G(\tau) = \gamma^2\langle b(\tau)b(0)\rangle \quad (7\text{-}2\text{-}15)$$

7-2節で明らかになったこと
- ・局所磁場を考えると、FIDはexp関数
- ・FIDが自己相関関数Gを含む

→ FIDをexp関数で表してみよう(7-3節)

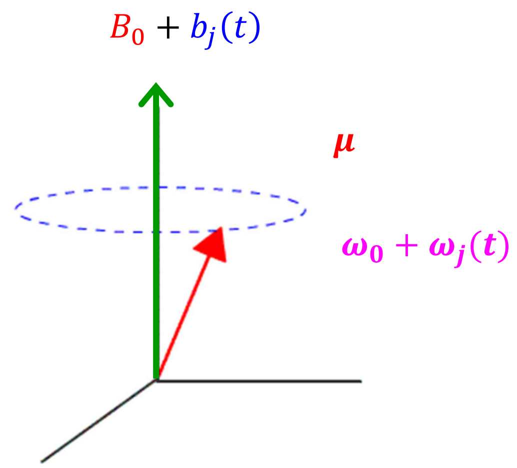
7-1節 → 量子論から導いたFID

$$\mathrm{FID}(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7\text{-}1\text{-}13)$$

7-3. FIDをexpの関数で表すー摂動論ー

FIDを$\mathrm{FID}(t,\varepsilon)$とおく。

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{\langle \phi^2(t) \rangle}{2}\right] \quad (7\text{-}2\text{-}11)$$



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \varepsilon \mathcal{H}'(t) \quad (7\text{-}3\text{-}1)$$

$\mathcal{H}_0$: 時間変化しない($\mathcal{H}_Z$ など)

$\mathcal{H}'(t)$: ω_jに分布を与える。それを$[\Psi(t)]$とおく

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = \exp[\Psi(t,\varepsilon)] \quad (7\text{-}3\text{-}2)$$

εは$\mathcal{H}'(t)$ の影響の大きさを表す変数

ここでは、εの多項式と考える(摂動論)

$$\Psi(t,\varepsilon) = \Psi(t,0) + \varepsilon \Psi^{[1]}(t,0) + \frac{\varepsilon^2}{2!}\Psi^{[2]}(t,0) + \cdots + \frac{\varepsilon^n}{n!}\Psi^{[n]}(t,0) + \cdots \quad (7\text{-}3\text{-}3)$$

これからの方針: (7-3-3)の各項を求める → FIDを求める → 7-1節の結果と比較する

$\varepsilon = 0$

0次　$\mathrm{FID}(t,0) = \exp[\Psi(t,0)]$ → $\Psi(t,0) = \ln \mathrm{FID}(t,0)$

(7-3-3)をtで1回微分してから $t = 0$ を代入 → $\Psi^{[1]}(t,0)$

1次　$$\Psi^{[1]}(t,0) = \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\Psi(t,\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=0} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\ln \mathrm{FID}(t,\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=0} = \frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)$$

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon)=\exp[\Psi(t,\varepsilon)] \qquad (7\text{-}3\text{-}2)$$

$$\Psi(t,\varepsilon)=\Psi(t,0)+\varepsilon\Psi^{[1]}(t,0)+\frac{\varepsilon^2}{2!}\Psi^{[2]}(t,0)+\cdots+\frac{\varepsilon^n}{n!}\Psi^{[n]}(t,0)+\cdots \qquad (7\text{-}3\text{-}3)$$

$\varepsilon=0$

0次

$$\mathrm{FID}(t,0)=\exp[\Psi(t,0)] \quad\rightarrow\quad \Psi(t,0)=\ln\mathrm{FID}(t,0)$$

1次

$$\Psi^{[1]}(t,0)=\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\Psi(t,\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=0}=\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\ln\mathrm{FID}(t,\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=0}=\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)$$

2次

$$\Psi^{[2]}(t,0)=\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\Psi(t,\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=0}=\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)\right]$$

$$=\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\right]\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)+\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\mathrm{FID}(t,0)$$

$$\Psi(t,\varepsilon)=\ln\mathrm{FID}(t,0)+\frac{\varepsilon}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)+$$

$$\frac{\varepsilon^2}{2!}\left[\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\right]\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)+\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\mathrm{FID}(t,0)\right]+\cdots \qquad (7\text{-}3\text{-}4)$$

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = \exp[\Psi(t,\varepsilon)] \qquad (7\text{-}3\text{-}2)$$

$$\Psi(t,\varepsilon) = \ln \mathrm{FID}(t,0) + \frac{\varepsilon}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0) + \frac{\varepsilon^2}{2!}\left[\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\right]\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0) + \frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\mathrm{FID}(t,0)\right] + \cdots \qquad (7\text{-}3\text{-}4)$$

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = \exp[\ln \mathrm{FID}(t,0)]\exp\left[\frac{\varepsilon}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)\right] \times \exp\left[\frac{\varepsilon^2}{2}\left[\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\right]\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0) + \frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\mathrm{FID}(t,0)\right]\right]\cdots\exp\left[\frac{\Psi^{[n]}(t,0)}{n!}\right]\cdots \qquad (7\text{-}3\text{-}5)$$

量子論よりFIDは(7-1-13) → (7-1-13)をεで展開したものと(7-3-5)が等しくなる

量子論から導いたFID

$$\mathrm{FID}(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \qquad (7\text{-}1\text{-}13)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7\text{-}1\text{-}13) \qquad \mathbf{I}_+(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}\mathrm{d}\tau\right)\mathbf{I}_+(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}\mathrm{d}\tau\right) \quad (7\text{-}1\text{-}7)$$

ここで、εは摂動項の大きさであるので、

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \varepsilon\mathcal{H}'(\tau) \qquad (\mathcal{H}_0\text{は時間変化しない}) \quad (7\text{-}3\text{-}1)$$

$$\mathbf{I}_+(t) = \exp\left(\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t\right)\mathbf{I}_+(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t\right)\exp\left(-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \quad (7\text{-}3\text{-}6)$$

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t\right)\mathbf{I}_+(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_0 t\right) \to \mathbf{1}$$

Larmor Precessionの項は緩和に寄与しないので無視する

$$\mathbf{I}_+(t) = \exp\left(\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\right)\mathbf{I}_+(0)\exp\left(-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\right) \quad (7\text{-}3\text{-}7)$$

εが小さいのでexpをεで展開する

$$\exp\left(\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\right) = 1 + \frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 + \cdots \quad (7\text{-}3\text{-}8)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{I}_+(t) = &\left[1 + \frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 + \cdots\right]\mathbf{I}_+(0)\\ &\times\left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 + \cdots\right] \quad (7\text{-}3\text{-}9)\end{aligned}$$

$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t)\mathbf{I}_-(0)\}$

$$\mathbf{I}_+(t) = \left[1 + \frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1 \int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 + \cdots\right]\mathbf{I}_+(0)$$
$$\times\left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1 \int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 + \cdots\right] \quad (7\text{-}3\text{-}9)$$

εの次数でまとめる

0次

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\} \quad (7\text{-}3\text{-}10)$$

1次

$$\frac{i}{\hbar}\mathrm{Tr}\left\{\left[\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\,\mathbf{I}_+(0) - \mathbf{I}_+(0)\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\right]\mathbf{I}_-(0)\right\} = 0$$

$\mathcal{H}'(\tau)$が奇数乗

2次

$$-\frac{1}{2\hbar^2}\mathrm{Tr}\left\{\left[\mathbf{I}_+(0)\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2 + \int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2\,\mathbf{I}_+(0)\right]\mathbf{I}_-(0)\right\}$$
$$+\frac{1}{\hbar^2}\mathrm{Tr}\left\{\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\,\mathbf{I}_+(0)\int_0^t \mathcal{H}'(\tau)\mathrm{d}\tau\,\mathbf{I}_-(0)\right\}$$
$$= -\frac{1}{2\hbar^2}\mathrm{Tr}\left\{\left[\mathbf{I}_+(0), \int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2\right]\left[\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1, \mathbf{I}_-(0)\right]\right\} \quad (7\text{-}3\text{-}11)$$

(7-3-10)と(7-3-11) を$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}$で割るとFIDになる

(7-1-13)

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = 1 - \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2}\frac{\mathrm{Tr}\left\{\left[\mathbf{I}_+(0), \int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2\right]\left[\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1, \mathbf{I}_-(0)\right]\right\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} + \cdots \quad (7\text{-}3\text{-}12)$$

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = 1 - \frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2}\frac{\mathrm{Tr}\left\{\left[\mathbf{I}_+(0), \int_0^t \mathcal{H}'(\tau_2)\mathrm{d}\tau_2\right]\left[\int_0^t \mathcal{H}'(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1, \mathbf{I}_-(0)\right]\right\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} + \cdots \qquad (7\text{-}3\text{-}12)$$

さて、スピン演算子から求めた(7-3-12)と摂動論から導いた(7-3-5)が等しいので

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = \exp[\ln \mathrm{FID}(t,0)]\exp\left[\frac{\varepsilon}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0)\right] \times$$
$$\exp\left[\frac{\varepsilon^2}{2}\left[\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left[\frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\right]\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0) + \frac{1}{\mathrm{FID}(t,0)}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\mathrm{FID}(t,0)\right]\right]\cdots\exp\left[\frac{\Psi^{[n]}(t,0)}{n!}\right]\cdots \qquad (7\text{-}3\text{-}5)$$

$$\mathrm{FID}(t,0) = 1$$

ε^1の項は0

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\mathrm{FID}(t,0) = 0$$

2次の項まで

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = \exp\left[\frac{\varepsilon^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\mathrm{FID}(t,0)\right] \qquad (7\text{-}3\text{-}13)$$

ε^2の項

$$\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}\mathrm{FID}(t,0) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t \mathrm{d}\tau_2\int_0^t \mathrm{d}\tau_1 \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}'(\tau_2)][\mathcal{H}'(\tau_1), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \qquad (7\text{-}3\text{-}14)$$

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2}\int_0^t \mathrm{d}\tau_2\int_0^t \mathrm{d}\tau_1 \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}'(\tau_2)][\mathcal{H}'(\tau_1), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}\right] \qquad (7\text{-}3\text{-}15)$$

$$\mathrm{FID}(t,\varepsilon) = \exp\left[-\frac{\varepsilon^2}{2\hbar^2}\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1 \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0),\mathcal{H}'(\tau_2)][\mathcal{H}'(\tau_1),\mathbf{I}_-(0)]\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}}\right] \quad (7\text{-}3\text{-}15)$$

$\varepsilon = 1$とする

局所磁場から求めたFID

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{\langle\phi^2(t)\rangle}{2}\right] \quad (7\text{-}2\text{-}11)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1\, G(\tau_2-\tau_1)\right] \quad (7\text{-}3\text{-}16)$$

$$G(\tau_2-\tau_1) = \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0),\mathcal{H}'(\tau_2)][\mathcal{H}'(\tau_1),\mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7\text{-}3\text{-}17)$$

$$\int_0^t \mathrm{d}\tau_2 \int_0^t \mathrm{d}\tau_1\, G(\tau_2-\tau_1) = 2\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau \quad (7\text{-}2\text{-}18)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \quad (7\text{-}3\text{-}18)$$

$$G(\tau) = \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0),\mathcal{H}'(\tau)][\mathcal{H}'(0),\mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7\text{-}3\text{-}19)$$

自己相関関数とスピン演算子の関係が明らかになった

7-4. 自己相関関数

・自己相関関数Gの一般式:(7-3-19)

・^{1}H核: 双極子－双極子相互作用$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}$で緩和

$$G(\tau)=\frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0),\mathcal{H}'(\tau)][\mathcal{H}'(0),\mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7\text{-}3\text{-}19)$$

➡ 静磁場の下、分子間に双極子－双極子相互作用があり、分子運動があるときを考える

$\mathcal{H}_Z$ $\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}$ $\mathcal{H}_{\mathrm{M}}$ （$\mathcal{H}_{\mathrm{M}}$の中身を表すのは難しい）

$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}$:4章

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}=\sum_{m=-2}^{2}D_m \qquad D_m=\gamma^2\hbar^2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\sum_{i,j}(-1)^m\frac{\mathrm{Y}_2^{-m}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3}T_{ij}^m \quad (4\text{-}15)$$

mは、遷移の量子数、$\mathrm{Y}_2^{-m}(\Omega_{ij})$は球面調和関数（$l=2$）、$T_{ij}^m$はスピン演算子の項

$$T_{ij}^0=\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j-3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} \qquad T_{ij}^{\pm1}=\sqrt{\frac{3}{2}}[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}] \qquad T_{ij}^{\pm2}=-\sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}$$

演算子の時間変化

$$\mathbf{A}(t)=\exp\left(\int_0^t\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right)\mathbf{A}(0)\exp\left(-\int_0^t\frac{i\mathcal{H}}{\hbar}\mathrm{d}\tau\right) \quad (7\text{-}1\text{-}7)$$

$$\mathcal{H}=\mathcal{H}_Z+\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}+\mathcal{H}_{\mathrm{M}} \quad (7\text{-}4\text{-}1)$$

$\mathcal{H}_Z,\mathcal{H}_{\mathrm{DD}},\mathcal{H}_{\mathrm{M}}$:時間の関数ではないとする

$$\mathbf{A}(t)=\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{M}}t\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}t\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{Z}t\right)\mathbf{A}(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{Z}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{M}}t\right) \quad (7\text{-}4\text{-}2)$$

$t=0$ のとき、摂動項を$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}$とすると

$$\mathcal{H}'(0)=\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}=\sum_{m=-2}^{2}D_m(0) \quad (7\text{-}4\text{-}3)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{M}}t\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}t\right)\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{Z}}t\right)\mathcal{H}'(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{Z}}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}t\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{M}}t\right) \quad (7\text{-}4\text{-}2)$$

$t = 0$ のとき、摂動項を$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}$とすると

$$\mathcal{H}'(0) = \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \sum_{m=-2}^{2} D_m(0) \quad (7\text{-}4\text{-}3)$$

ここで $D_m \propto \mathbf{I}_j (j = z, +, -)$

$$\left[\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}, \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{DD}}t\right)\right] = 0$$

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{Z}}t\right) D_m(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{Z}}t\right) = \exp(im\omega_0 t) \quad (7\text{-}4\text{-}4)$$

*磁化はZeeman相互作用だけの場合、スペクトルはδ関数

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{M}t\right) D_m(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}_{\mathrm{M}}t\right) \equiv D_m(t) \quad (7\text{-}4\text{-}5)$$

$$G(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), \mathcal{H}'(t)][\mathcal{H}'(0), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7\text{-}3\text{-}19)$$

$$\mathcal{H}'(t) = \sum_{m=-2}^{2} D_m(t)\exp(im\omega_0 t) \quad (7\text{-}4\text{-}6)$$

$$G(t) = \sum_{m,n=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)][D_n(0), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \quad (7\text{-}4\text{-}7)$$

$$G(t) = \sum_{m,n=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)][D_n(0), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \qquad (7\text{-}4\text{-}7)$$

$$D_m = \gamma^2\hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{i,j} (-1)^m \frac{\mathrm{Y}_2^{-m}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3} T_{ij}^m \qquad (4\text{-}15)$$

$$T_{ij}^0 = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} \qquad T_{ij}^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{2}}[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm} + \mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}] \qquad T_{ij}^{\pm 2} = -\sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}$$

(7-4-7)を解くには $[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)]$ と $[D_n(0), \mathbf{I}_-(0)]$ (7-4-8) を解く必要がある

$$[\mathbf{I}_z, T_{ij}^m] = mT_{ij}^m \qquad [\mathbf{I}_\pm, T_{ij}^m] = \sqrt{6 - m(m \pm 1)}\,T_{ij}^{m\pm 1} \qquad (7\text{-}4\text{-}9)$$

交換関係の証明は次頁

$$[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)] = \sqrt{6 - m(m+1)}\,\gamma^2\hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{i,j} (-1)^m \frac{\mathrm{Y}_2^{-m}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3} T_{ij}^{m+1}$$

$$[D_n(0), \mathbf{I}_-(0)] = -\sqrt{6 - n(n-1)}\,\gamma^2\hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{k,l} (-1)^n \frac{\mathrm{Y}_2^{-n}(\Omega_{kl})}{r_{kl}^3} T_{kl}^{n-1} \qquad (7\text{-}4\text{-}10)$$

$$T_{ij}^{0}=\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j-3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}\qquad T_{ij}^{\pm1}=\sqrt{\frac{3}{2}}\left[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\right]\qquad T_{ij}^{\pm2}=-\sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}\qquad(4\text{-}15)$$

$$\left[\mathbf{I}_z,T_{ij}^{m}\right]=mT_{ij}^{m}\qquad\left[\mathbf{I}_\pm,T_{ij}^{m}\right]=\sqrt{6-m(m\pm1)}\,T_{ij}^{m\pm1}\qquad(7\text{-}4\text{-}9)$$

$$[\mathbf{I}_\pm,\mathbf{I}_z]=\mp\mathbf{I}_\pm\qquad(0\text{-}2\text{-}6)$$

参考:既約テンソル演算子の定義式(Racahの定義)

$$[\mathbf{J}_0,T_L^M]=MT_L^M\qquad[\mathbf{J}_\pm,T_L^M]=\mp\sqrt{\frac{(L\mp M)(L\pm M+1)}{2}}\,T_L^{M\pm1}$$

$$\left[\mathbf{I}_z,T_{ij}^{0}\right]=0$$

$$\left[\mathbf{I}_z,T_{ij}^{\pm1}\right]=\sqrt{\frac{3}{2}}\left[\mathbf{I}_z,\left(\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\right)\right]=\sqrt{\frac{3}{2}}\left\{[\mathbf{I}_{iz},\mathbf{I}_{i\pm}]\mathbf{I}_{jz}+\mathbf{I}_{iz}[\mathbf{I}_{jz},\mathbf{I}_{j\pm}]\right\}=\sqrt{\frac{3}{2}}\left\{\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}+\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}\right\}=T_{ij}^{\pm1}$$

$$\left[\mathbf{I}_z,T_{ij}^{\pm2}\right]=-\sqrt{\frac{3}{2}}\left[\mathbf{I}_z,\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}\right]=-\sqrt{\frac{3}{2}}\left\{[\mathbf{I}_{iz},\mathbf{I}_{i\pm}]\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}[\mathbf{I}_{jz},\mathbf{I}_{j\pm}]\right\}=\mp\sqrt{\frac{3}{2}}\left\{\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}\right\}=\pm2T_{ij}^{\pm2}$$

$$\begin{aligned}
\left[\mathbf{I}_\pm,T_{ij}^{0}\right]&=\left[\mathbf{I}_\pm,\left(\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j-3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}\right)\right]=\left[\left(\mathbf{I}_x\pm i\mathbf{I}_y\right),\left(\mathbf{I}_{ix}\mathbf{I}_{jx}+\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jy}-2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}\right)\right]\\
&=\left\{\pm i[\mathbf{I}_{iy},\mathbf{I}_{ix}]\mathbf{I}_{jx}+[\mathbf{I}_{ix},\mathbf{I}_{iy}]\mathbf{I}_{jy}-2[\mathbf{I}_{i\pm},\mathbf{I}_{iz}]\mathbf{I}_{jz}\right\}+\left\{\pm i\mathbf{I}_{ix}[\mathbf{I}_{jy},\mathbf{I}_{jx}]+\mathbf{I}_{iy}[\mathbf{I}_{jx},\mathbf{I}_{jy}]-2\mathbf{I}_{iz}[\mathbf{I}_{j\pm},\mathbf{I}_{jz}]\right\}\\
&=\left\{\pm\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jx}+i\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jy}\pm2\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\right\}+\left\{\pm\mathbf{I}_{ix}\mathbf{I}_{jz}+i\mathbf{I}_{iy}\mathbf{I}_{jz}\pm2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}\right\}\\
&=\pm\mathbf{I}_{iz}\left\{\mathbf{I}_{jx}\pm i\mathbf{I}_{jy}\right\}\pm2\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\pm\left\{\mathbf{I}_{ix}\pm i\mathbf{I}_{iy}\right\}\mathbf{I}_{jz}\pm2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}=\pm\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}\pm2\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\pm\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\pm2\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}\\
&=\pm3\left\{\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}+\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}\right\}=\pm\sqrt{6}T_{ij}^{\pm1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[\mathbf{I}_\pm,T_{ij}^{\pm1}\right]&=\left[\mathbf{I}_\pm,\left(\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\right)\right]=\left[\mathbf{I}_{i\pm},\left(\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\right)\right]+\left[\mathbf{I}_{j\pm},\left(\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\right)\right]\\
&=\pm\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}\pm\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}=\pm2\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm}=\mp2T_{ij}^{\pm2}
\end{aligned}$$

よって、(7-4-9)が成り立つ

$$G(t) = \sum_{m,n=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)][D_n(0), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \qquad (7\text{-}4\text{-}7)$$

$$[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)] = \sqrt{6 - m(m+1)}\gamma^2\hbar^2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\sum_{i,j}(-1)^m \frac{\mathrm{Y}_2^{-m}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3} T_{ij}^{m+1}$$

$$[D_n(0), \mathbf{I}_-(0)] = -\sqrt{6 - n(n-1)}\gamma^2\hbar^2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\sum_{k,l}(-1)^n \frac{\mathrm{Y}_2^{-n}(\Omega_{kl})}{r_{kl}^3} T_{kl}^{n-1} \qquad (7\text{-}4\text{-}10)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}3\text{-}18)$$

導出過程は次頁から3頁

$$G(t) = \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{6 - m(m+1)}{2} G_m(t) \qquad (7\text{-}4\text{-}11)$$

$$G_m(t) = \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5}\sum_{i\neq j} \frac{\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]\mathrm{Y}_2^{m}[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t) r_{ij}^3(0)} \qquad (7\text{-}4\text{-}12)$$

分子運動がある場合のFIDの一般式

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau) \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0 \tau) \frac{6 - m(m+1)}{2} G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}13)$$

$$G(t)=\sum_{m,n=-2}^{2}\exp(im\omega_0 t)\frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0),D_m(t)][D_n(0),\mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \qquad (7\text{-}4\text{-}7)$$

$$\begin{aligned}[\mathbf{I}_+(0),D_m(t)] &= \sqrt{6-m(m+1)}\gamma^2\hbar^2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\sum_{i,j}(-1)^m\frac{Y_2^{-m}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3}T_{ij}^{m+1} \\ [D_n(0),\mathbf{I}_-(0)] &= -\sqrt{6-n(n-1)}\gamma^2\hbar^2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\sum_{k,l}(-1)^n\frac{Y_2^{-n}(\Omega_{kl})}{r_{kl}^3}T_{kl}^{n-1}\end{aligned} \qquad (7\text{-}4\text{-}10)$$

$$T_{ij}^0=\mathbf{I}_i\cdot\mathbf{I}_j-3\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} \qquad T_{ij}^{\pm1}=\sqrt{\frac{3}{2}}[\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{j\pm}+\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}] \qquad T_{ij}^{\pm2}=-\sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm} \qquad (4\text{-}15)$$

(7-4-7)のトレース部分は(7-4-10)を用いると、$\mathrm{Tr}\{T_{ij}^{m+1}\,T_{kl}^{n-1}\}$
(4-15)より、$n=-m$以外はトレースが0になる（0にならない条件：$\mathbf{I}_{iz}^2\mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-}$ or $\mathbf{I}_{iz}^2\mathbf{I}_{jz}^2$）。また、$i,j,k,l$の間にも関係がある。

まず、$i\neq j,k\neq l$が成り立つ（核iと核jの双極子ー双極子相互作用を考えている）。
$i\neq j\neq k\neq l$の場合、トレースは0になるが、他の組み合わせ（$i=k,j=l$ と$i=l,j=k$）は0にならない。

ここで、$\mathrm{Tr}\{T_{ij}^{m+1}\,T_{kl}^{-m-1}\}$は3通りの組み合わせがある。

$$\mathrm{Tr}\{T_{ij}^0\,T_{ij}^0\}=\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{ix}^2\mathbf{I}_{jx}^2+\mathbf{I}_{iy}^2\mathbf{I}_{jy}^2+4\mathbf{I}_{iz}^2\mathbf{I}_{jz}^2\}$$

ここで

$$\mathbf{I}_{ix}^2=\mathbf{I}_{iy}^2=\mathbf{I}_{iz}^2=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$$

よって

$$\mathbf{I}_{ix}^2\otimes\mathbf{I}_{jx}^2=\frac{1}{4}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}\otimes\frac{1}{4}\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}=\frac{1}{16}\begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}\rightarrow\quad\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{ix}^2\mathbf{I}_{jx}^2\}=\frac{1}{4}\quad\rightarrow\quad\mathrm{Tr}\{T_{ij}^0\,T_{ij}^0\}=\frac{3}{2}\qquad ①$$

$$T_{ij}^{0} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3\mathbf{I}_{iz}\,\mathbf{I}_{jz} \qquad T_{ij}^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{2}}\left[\mathbf{I}_{iz}\,\mathbf{I}_{j\pm} + \mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{jz}\right] \qquad T_{ij}^{\pm 2} = -\sqrt{\frac{3}{2}}\mathbf{I}_{i\pm}\mathbf{I}_{j\pm} \qquad (4-15)$$

2つめの組み合わせ

$$\mathrm{Tr}\{T_{ij}^{1}\,T_{ij}^{-1}\} = \frac{3}{2}\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{iz}^{2}\mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-} + \mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{jz}^{2}\}$$

ここで

$$\mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

よって

$$\mathbf{I}_{iz}^{2} \otimes \mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{iz}^{2}\mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-}\} = \frac{1}{2} \rightarrow \mathrm{Tr}\{T_{ij}^{\pm 1}\,T_{ij}^{\mp 1}\} = \frac{3}{2} \qquad ②$$

最後の組み合わせ

$$\mathrm{Tr}\{T_{ij}^{2}\,T_{ij}^{-2}\} = \frac{3}{2}\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-}\}$$

$$\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{i-} \otimes \mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{i+}\mathbf{I}_{i-}\mathbf{I}_{j+}\mathbf{I}_{j-}\} = 1$$

$$\rightarrow \mathrm{Tr}\{T_{ij}^{\pm 2}\,T_{ij}^{\mp 2}\} = \frac{3}{2} \qquad ③$$

以上より

$$\boxed{\frac{\mathrm{Tr}\{T_{ij}^{m+1}\,T_{kl}^{-m-1}\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_{+}(0)\mathbf{I}_{-}(0)\}} = \frac{3}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \qquad ④}$$

よって、(7-4-7)は、

$$G(t) = \sum_{m,n=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)][D_n(0), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \tag{7-4-7}$$

$$[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)] = \sqrt{6 - m(m+1)}\gamma^2\hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{i,j} (-1)^m \frac{\mathrm{Y}_2^{-m}(\Omega_{ij})}{r_{ij}^3} T_{ij}^{m+1}$$

$$[D_n(0), \mathbf{I}_-(0)] = -\sqrt{6 - n(n-1)}\gamma^2\hbar^2 \sqrt{\frac{\pi}{5}} \sum_{k,l} (-1)^n \frac{\mathrm{Y}_2^{-n}(\Omega_{kl})}{r_{kl}^3} T_{kl}^{n-1} \tag{7-4-10}$$

$n = -m$

$$\frac{\mathrm{Tr}\{T_{ij}^{m+1}\, T_{kl}^{-m-1}\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} = \frac{3}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \qquad ④$$

$$G(t) = \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{6 - m(m+1)}{2} \frac{\pi\gamma^4\hbar^2}{5} \sum_{i\neq j} \frac{\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]\mathrm{Y}_2^{m}[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t) r_{ij}^3(0)} \frac{3}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$$

ここで、分母の**2**は同じ組み合わせを2回カウントするため入れている。

$$G(t) = \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{6 - m(m+1)}{2} G_m(t) \tag{7-4-11}$$

$$G_m(t) = \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5} \sum_{i\neq j} \frac{\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]\mathrm{Y}_2^{m}[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t) r_{ij}^3(0)} \tag{7-4-12}$$

$$G(t) = \sum_{m,n=-2}^{2} \exp(im\omega_0 t) \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_+(0), D_m(t)][D_n(0), \mathbf{I}_-(0)]\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0)\mathbf{I}_-(0)\}} \qquad (7\text{-}4\text{-}7)$$

縦磁化の時間変化 $\mathrm{L}(t)$ も $\mathbf{I}_\pm \rightarrow \mathbf{I}_z$ の置き換えで同様の手順で表すことができる。

$$G(t) = \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0 \tau) \frac{\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_z(0), D_m(t)][D_{-n}(0), \mathbf{I}_z(0)]\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z(0)\mathbf{I}_z(0)\}} \qquad (7\text{-}4\text{-}14)$$

FID(t) : xy成分
L (t) : z成分

$$[\mathbf{I}_z, T_{ij}^m] = mT_{ij}^m \qquad [\mathbf{I}_\pm, T_{ij}^m] = \sqrt{6 - m(m \pm 1)}\, T_{ij}^{m\pm1} \qquad (7\text{-}4\text{-}15)$$

$\mathrm{Tr}\{[\mathbf{I}_z, \mathbf{I}_\pm]\} = 0$
$n = -m$
$D_m(t) \propto T_{ij}^m$

$$\mathrm{L}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\, G(\tau) \mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}3\text{-}18)'$$

$$G(t) = \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0 \tau) \frac{\mathrm{Tr}\{m^2 D_m(t) D_{-m}(0)\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z(0)\mathbf{I}_z(0)\}} \qquad (7\text{-}4\text{-}16)$$

分子運動がある場合のL(t)の一般式

$$\mathrm{L}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau) \sum_{m=-2}^{2} m^2 \exp(im\omega_0 \tau) \frac{\mathrm{Tr}\{D_m(\tau) D_{-m}(0)\}}{\hbar^2 \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z(0)\mathbf{I}_z(0)\}} \mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}17)$$

縦磁化と横磁化の時間変化をまとめると

分子運動がある場合のL(t)の一般式

$$\mathrm{L}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau) \sum_{m=-2}^{2} m^2 \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}17)$$

$$G_m(\tau) = \frac{\mathrm{Tr}\{D_m(\tau)D_{-m}(0)\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z(0)\mathbf{I}_z(0)\}}$$

分子運動がある場合のFIDの一般式

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau) \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0\tau) \frac{6-m(m+1)}{2} G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}13)$$

$$G_m(t) = \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5} \sum_{i\neq j} \frac{\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]\mathrm{Y}_2^{m}[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t) r_{ij}^3(0)} \qquad (7\text{-}4\text{-}12)$$

このように、縦磁化も横磁化も双極子ー双極子相互作用の各項(0量子、1量子、2量子遷移)を含む自己相関関数$G_m(t)$の項を含む。そこで、$G_m(t)$についてまとめておく。

(i) (4-15)より $\mathrm{Y}_2^{m*} = \mathrm{Y}_2^{-m} \;\rightarrow\; G_m^*(t) = G_{-m}(t)$

(ii) (7-4-12)より$\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)] = \mathrm{Y}_2^{-m}[\Omega_{ij}(t)]$ $G_{-m}(t) = G_m(-t)$

(iii) 自己相関関数は偶関数 $G_m(-t) = G_m(t)$

(iv) $G_m(t)$はReal関数

(v) 以上より $G_m(t) = G_{-m}(t)$

つまり、$m = -2$から2までの5つの関数ではなく、3つの関数を考えれば良い。

7-5. 縦緩和

分子運動がある場合のL(t)の一般式

$$\mathrm{L}(t)=\exp\left[-\int_0^t(t-\tau)\sum_{m=-2}^{2}m^2\exp(im\omega_0\tau)\,G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}17)$$

$$G_m(\tau)=\frac{\mathrm{Tr}\{D_m(\tau)D_{-m}(0)\}}{\hbar^2\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_z(0)\mathbf{I}_z(0)\}}$$

$G_m(\tau)$がL(t)より速く0に減衰する場合、積分範囲を∞に置くことができる。
また、十分時間が長いと相関がなくなるので、1章で見た式と同じになる。

$$\mathrm{L}(t)=\exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \qquad (7\text{-}5\text{-}1)$$

$$\frac{t}{T_1}=\int_0^\infty(t-\tau)\sum_{m=-2}^{2}m^2\exp(im\omega_0\tau)\,G_m(\tau)\mathrm{d}\tau$$

$$=t\int_0^\infty\sum_{m=-2}^{2}m^2\exp(im\omega_0\tau)\,G_m(\tau)\mathrm{d}\tau-\int_0^\infty\tau\sum_{m=-2}^{2}m^2\exp(im\omega_0\tau)\,G_m(\tau)\mathrm{d}\tau$$

ここで、2項目はtの一次関数ではないので、無視する

$$\frac{t}{T_1}=t\sum_{m=-2}^{2}m^2\int_0^\infty\exp(im\omega_0\tau)\,G_m(\tau)\mathrm{d}\tau \qquad (7\text{-}5\text{-}2)$$

$$\frac{t}{T_1} = t\sum_{m=-2}^{2} m^2 \int_0^{\infty} \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau \qquad (7\text{-}5\text{-}2)$$

m^2の項 → $+m$と$-m$は同じ寄与をする(Larmor Precessionの回転方向だけが異なる)。
そこで、積分範囲を0から$-\infty$において、和を半分にする。

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{m=0}^{2} m^2 \int_{-\infty}^{\infty} G_m(\tau)\exp(im\omega_0\tau)\,\mathrm{d}\tau = \sum_{m=1}^{2} m^2 \int_{-\infty}^{\infty} G_m(\tau)\exp(im\omega_0\tau)\,\mathrm{d}\tau \qquad (7\text{-}5\text{-}3)$$

自己相関関数$G_m(t)$のFTをスペクトル密度 $J_m(\omega)$と呼ぶ

$$J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t)\exp(i\omega t)\,\mathrm{d}t \qquad (7\text{-}5\text{-}4)$$

$$\frac{1}{T_1} = J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0) \qquad (7\text{-}5\text{-}5)$$

$J_m(\omega)$を求めるとT_1が求まる。7-8節で(7-7-4)の具体的な形を見る。

7-6. 横緩和　7-2節で見たように、運動の速度で減衰の仕方が異なる → 場合分けして考える

分子運動がある場合のFIDの一般式

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\sum_{m=-2}^{2}\exp(im\omega_0\tau)\frac{6-m(m+1)}{2}G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}13)$$

$$G_m(t) = \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5}\sum_{i\neq j}\frac{Y_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]Y_2^{m}[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t)r_{ij}^3(0)} \qquad (7\text{-}4\text{-}12)$$

・運動が遅い場合（$\omega_0\tau_c \gg 1$）　→ $G_m(\tau)$はほとんど変化しない。
つまり、振動（運動）成分は無視できる → $m=0$の成分で近似できる。

$m = 0$

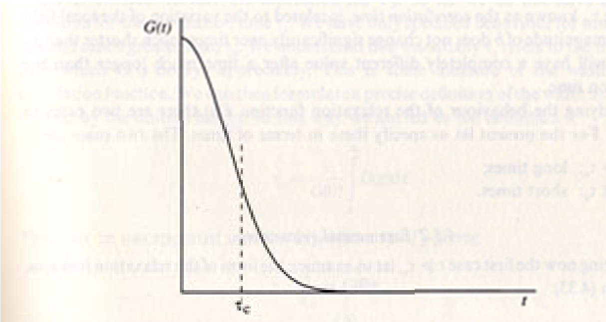


Figure 4.6 Autocorrelation function for random field.

運動が遅い　$G_0(\tau) = G_0(0)$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\,3G_0(0)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}6\text{-}1)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-3G_0(0)\left\{t\int_0^t \mathrm{d}\tau - \int_0^t \tau\,\mathrm{d}\tau\right\}\right] = \exp\left[-3G_0(0)\frac{t^2}{2}\right] \qquad (7\text{-}6\text{-}2)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{T_2}t\right\}^2\right] \qquad (7\text{-}2\text{-}23)$$

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{3G_0(0)} \qquad (7\text{-}6\text{-}3)$$

→ T_2は一定値

運動が遅い場合($\omega_0\tau_c \gg 1$)、T_2が一定値であることがわかった
自己相関関数を二次モーメントで表せることを見ておこう

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{3G_0(0)} \qquad (7\text{-}6\text{-}3)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-3G_0(0)\frac{t^2}{2}\right] \qquad (7\text{-}6\text{-}2)$$

モーメントとFIDの関係

$$M_n = i^n \mathrm{FID}^{(n)}(0) \qquad (\mathrm{H}\text{-}7)$$

FIDは偶感数→ M_2を求める　　tで2階微分

$$M_2 = -\mathrm{FID}^{(2)}(0)$$

$$\mathrm{FID}^{(2)}(0) = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\,3G_0(\tau)\mathrm{d}\tau\right]\Bigg|_{t=0} \qquad (7\text{-}6\text{-}4)$$

計算過程は次頁

$$\mathrm{FID}^{(2)}(0) = -3G_0(0) \qquad (7\text{-}6\text{-}5)$$

$$M_2 = 3G_0(0) \qquad (7\text{-}6\text{-}6)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-M_2\frac{t^2}{2}\right] \qquad (7\text{-}6\text{-}7)$$

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \qquad (7\text{-}6\text{-}8)$$

$$\boxed{\mathrm{FID}^{(2)}(0) = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\,3G_0(\tau)\mathrm{d}\tau\right]\Bigg|_{t=0}} \qquad (7\text{-}6\text{-}4)$$

M_2を求めるために (7-8-1)を2階微分し、$\mathrm{FID}^{(2)}(0)$を求める。まず、1階微分

$$\mathrm{FID}^{(1)}(t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\,3G_0(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

$$= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\exp\left[-3t\int_0^t G_0(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right]\exp\left[3\int_0^t \tau\,G_0(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

$$= \left(-3\int_0^t G_0(\tau)\,\mathrm{d}\tau - 3tG_0(t) + 3tG_0(t)\right)\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\,3G_0(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

$$= -3\int_0^t G_0(\tau)\,\mathrm{d}\tau\exp\left[-\int_0^t (t-\tau)\,3G_0(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

$$\mathrm{FID}^{(2)}(t) = \left\{-3G_0(t) - 3\int_0^t G_0(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right\}\exp\left[-3t\int_0^t G_0(\tau)\,\mathrm{d}\tau\right]\exp\left[3\int_0^t \tau\,G_0(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

よって$t = 0$を代入すると

$$\boxed{\mathrm{FID}^{(2)}(0) = -3G_0(0)} \qquad (7\text{-}6\text{-}5)$$

・運動が速い場合 ($\omega_0 \tau_c \ll 1$)

運動が速い → $G_m(\tau)$はFIDより早く減衰する → 7-5節と同様に

・積分範囲を∞に置くことができる

・十分時間が長いと相関がなくなる → 1章で見た式 (Single Exponential) と同じになる

分子運動がある場合のFIDの一般式

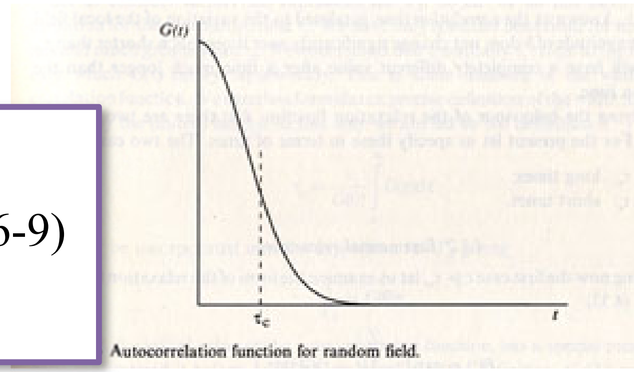
$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau) \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0\tau) \frac{6-m(m+1)}{2} G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}13)$$

$$G_m(t) = \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5} \sum_{i \neq j} \frac{\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]\mathrm{Y}_2^m[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t) r_{ij}^3(0)} \qquad (7\text{-}4\text{-}12)$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\sum_{m=-2}^{2} \frac{6-m(m+1)}{2} \int_0^\infty (t-\tau) \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

Single Exponential → τの項は無視できる $\left(\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)\right)$ の形にならない

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-t \sum_{m=-2}^{2} \frac{6-m(m+1)}{2} \int_0^\infty \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}6\text{-}9)$$



Autocorrelation function for random field.

mの符号によりT_2への寄与異なる (アンダーライン部分$1/T_2$) → 場合分けして考えていく

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-t \sum_{m=-2}^{2} \frac{6 - m(m+1)}{2} \int_0^{\infty} \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}6\text{-}9)$$

mの符号によりT_2への寄与異なる

→ 実数と虚数項を含む（T_2は実数、遅い運動のT_2は$m = 0$だった）

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\frac{t}{T_2}\right]\exp[i\Delta t] \qquad (7\text{-}6\text{-}10)$$

実数部と虚数部に分ける

実数項は m^2　$(e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2\cos\theta\ )$

$$\frac{1}{T_2} = \sum_{m=-2}^{2} \frac{6 - m^2}{2} \int_0^{\infty} \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau$$

虚数項はm　$(e^{i\theta} - e^{-i\theta} = 2i\sin\theta\ )$

$$\Delta = \sum_{m=-2}^{2} \frac{m}{2} \int_0^{\infty} \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau$$

m^2の項 → 積分範囲を0 → $-\infty$ にし、和を半分にする

$$\frac{1}{T_2} = \frac{6}{2}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} G_0(\tau)\,\mathrm{d}\tau + \sum_{m=1}^{2} \frac{6 - m^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau$$

$m = 0$の項

虚数項にmが含まれる

→ Larmor Precessionの速度に寄与

→ スペクトルのシフトの項

通常、虚数項は小さいので無視できる

参考文献B. Cowan参照

$$J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t)\exp(i\omega t)\,\mathrm{d}t \qquad (7\text{-}5\text{-}4)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2}J_0(0) + \frac{5}{2}J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0) \qquad (7\text{-}6\text{-}11)$$

ここまでのまとめ

分子運動がある場合の$\mathrm{L}(t)$とFIDの一般式

$$\mathrm{L}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau) \sum_{m=-2}^{2} m^2 \exp(im\omega_0\tau)\, G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right]$$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t-\tau) \sum_{m=-2}^{2} \exp(im\omega_0\tau) \frac{6-m(m+1)}{2} G_m(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \qquad (7\text{-}4\text{-}13)$$

$$J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t) \exp(i\omega t)\, \mathrm{d}t \qquad (7\text{-}5\text{-}4)$$

$$\frac{1}{T_1} = J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0) \qquad (7\text{-}5\text{-}5)$$

運動が速い場合$(\omega_0\tau_c \ll 1)$ $$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2}J_0(0) + \frac{5}{2}J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0) \qquad (7\text{-}6\text{-}11)$$

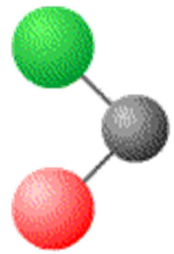
運動が遅い場合$(\omega_0\tau_c \gg 1)$ $$\frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \qquad (7\text{-}6\text{-}8)$$

次の節で、スペクトル密度を具体的に求め、目的の式を完成させる

7-7. スペクトル密度

$$J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t)\exp(i\omega t)\,\mathrm{d}t \qquad (7\text{-}5\text{-}4)$$

$G_m(t)$を具体的に求める



$$G_m(t) = \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5}\sum_{i\neq j}\frac{\mathrm{Y}_2^{m*}[\Omega_{ij}(t)]\mathrm{Y}_2^m[\Omega_{ij}(0)]}{r_{ij}^3(t)r_{ij}^3(0)} \qquad (7\text{-}4\text{-}12)$$

2原子分子の距離r_{ij}が時間変化しない運動(回転や並進拡散)だけを扱う　他の運動は参考文献参照

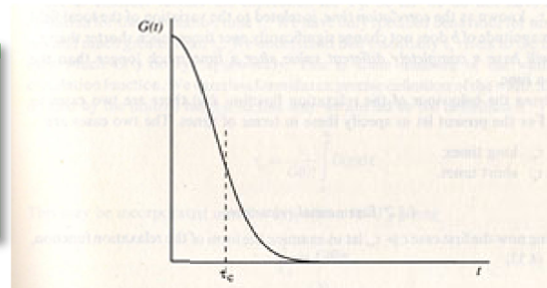


Figure 4.6 Autocorrelation function for random field.

$$G_m(t) = \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5}\sum_{i\neq j}\frac{\langle \mathrm{Y}_2^{m*}(\Omega_t)\mathrm{Y}_2^m(\Omega_0)\rangle}{r_{ij}^6} \qquad (7\text{-}7\text{-}1)$$

角度の確率密度関数を$P(\Omega_t,\Omega_0,t)$とする。4πは規格化定数。

$$\langle \mathrm{Y}_2^{m*}(\Omega_t)\mathrm{Y}_2^m(\Omega_0)\rangle = \frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}\Omega_t \int \mathrm{d}\Omega_0\, P(\Omega_t,\Omega_0,t)\mathrm{Y}_2^{m*}(\Omega_t)\mathrm{Y}_2^m(\Omega_0)$$

ある特定の角度を持つ確率密度は時間と共に減衰する → 平均化する。その時定数をτ_cとする

$$P(\Omega_t,\Omega_0,t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\sum_{l,n}\mathrm{Y}_l^{n*}(\Omega_t)\mathrm{Y}_l^n(\Omega_0)$$

$$G_m(t) = \sum_{i\neq j}\frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5r_{ij}^6}\frac{1}{4\pi}\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\int \mathrm{d}\Omega_t \int \mathrm{d}\Omega_0 \sum_{l,n}\mathrm{Y}_l^{n*}(\Omega_t)\mathrm{Y}_l^n(\Omega_0)\,\mathrm{Y}_2^{m*}(\Omega_t)\mathrm{Y}_2^m(\Omega_0) \qquad (7\text{-}7\text{-}2)$$

$$G_m(t) = \sum_{i\neq j} \frac{3\pi\gamma^4\hbar^2}{5r_{ij}^6}\frac{1}{4\pi}\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\int d\Omega_t \int d\Omega_0 \sum_{l,n} Y_l^{n*}(\Omega_t)Y_l^n(\Omega_0)\, Y_2^{m*}(\Omega_t)Y_2^m(\Omega_0) \quad (7\text{-}7\text{-}2)$$

球面調和関数は直交規格化されているので

$$\int d\Omega_t\, Y_l^{n*}(\Omega_t)Y_2^{m*}(\Omega_t) = \delta_{l2}\delta_{nm} \qquad \int d\,\Omega_0 Y_l^n(\Omega_0)Y_2^m(\Omega_0) = \delta_{l2}\delta_{nm}$$

$$G_m(t) = \sum_{i\neq j}\frac{3\gamma^4\hbar^2}{20r_{ij}^6}\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)\underbrace{\int d\Omega_t\, Y_2^{m*}(\Omega_t)Y_2^{m*}(\Omega_t)}_{=1}\underbrace{\int d\Omega_0\, Y_2^m(\Omega_0)Y_2^m(\Omega_0)}_{=1}$$

$$= \sum_{i\neq j}\frac{3\gamma^4\hbar^2}{20r_{ij}^6}\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$$

$$M_2 = \sum_{i\neq j}\frac{9\gamma^4\hbar^2}{20r_{ij}^6} \quad (\text{H-24})$$

$$G_m(t) = \frac{M_2}{3}\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \quad (7\text{-}7\text{-}3)$$

$$J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t)\exp(i\omega t)\,dt \quad (7\text{-}5\text{-}4)$$

$$J_m(\omega) = \frac{M_2}{3}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right)\exp(i\omega t)\,dt \quad (7\text{-}7\text{-}4)$$

負の時間は考えられないので、時間に絶対値をつける

$$J_m(\omega) = \frac{M_2}{3}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right)\exp(i\omega t)\,dt \qquad (7\text{-}7\text{-}4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right)\exp(i\omega t)\,dt = 2\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}$$

（積分の計算は次頁）

$$J(\omega) = \frac{2}{3}\frac{M_2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \qquad (7\text{-}7\text{-}5)$$

$$\frac{1}{T_1} = J_1(\omega_0) + 4J_2(2\omega_0) \qquad (7\text{-}5\text{-}5)$$

運動が速い場合（$\omega_0\tau_c \ll 1$）

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2}J_0(0) + \frac{5}{2}J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0) \qquad (7\text{-}6\text{-}11)$$

運動が遅い場合（$\omega_0\tau_c \gg 1$）

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \qquad (7\text{-}6\text{-}8)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2M_2\tau_c}{3}\left(\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \qquad (7\text{-}7\text{-}5)$$

$$\frac{1}{T_2} = M_2\tau_c\left(1 + \frac{5}{3}\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2}{3}\frac{1}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \quad (\omega_0\tau_c \ll 1) \qquad (7\text{-}7\text{-}6)$$

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \quad (\omega_0\tau_c \gg 1) \qquad (7\text{-}6\text{-}8)$$

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right) \exp(i\omega t)\,\mathrm{d}t = 2\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}}$$

積分の確認 （single exponentialのFTはLorentz関数）

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{|t|}{\tau_c}\right) \exp(i\omega t)\,\mathrm{d}t = \int_{-\infty}^{0} \exp\left[\left(\frac{1}{\tau_c}+i\omega\right)t\right]\mathrm{d}t + \int_{0}^{\infty} \exp\left[\left(-\frac{1}{\tau_c}+i\omega\right)t\right]\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{\tau_c}+i\omega} \exp\left[\left(\frac{1}{\tau_c}+i\omega\right)t\right]\Bigg|_{-\infty}^{0} + \frac{1}{-\frac{1}{\tau_c}+i\omega} \exp\left[\left(-\frac{1}{\tau_c}+i\omega\right)t\right]\Bigg|_{0}^{\infty}$$

$$= \frac{\tau_c}{1+i\omega\tau_c} - \frac{\tau_c}{-1+i\omega\tau_c}$$

$$= \tau_c \frac{-2}{(i\omega\tau_c+1)(i\omega\tau_c-1)}$$

$$= \frac{-2\tau_c}{-\omega^2\tau_c^2-1}$$

$$= \frac{2\tau_c}{\omega^2\tau_c^2+1}$$

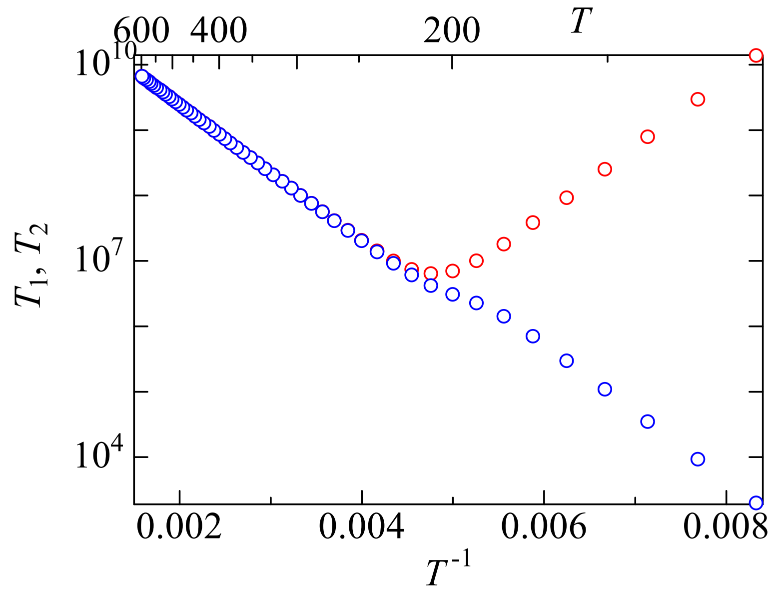
$$\frac{1}{T_1} = \frac{2M_2\tau_c}{3}\left(\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \qquad (7\text{-}7\text{-}5)$$

$$\frac{1}{T_2} = M_2\tau_c\left(1 + \frac{5}{3}\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2}{3}\frac{1}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \quad (\omega_0\tau_c \ll 1) \qquad (7\text{-}7\text{-}6)$$

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \quad (\omega_0\tau_c \gg 1) \qquad (7\text{-}6\text{-}8)$$

Arrhenius型の活性化過程

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (7\text{-}7\text{-}7)$$



高温ではτ_cが小さい

→ (7-7-5)と(7-7-6)の分母は1とみなすことができる

$$\frac{1}{T_1} = \frac{10}{3}M_2\tau_c \qquad \frac{1}{T_2} = \frac{10}{3}M_2\tau_c \qquad (7\text{-}7\text{-}8)$$

$$T_1 = T_2 \qquad (7\text{-}7\text{-}9)$$

低温ではτ_cが大きい

→ (7-7-5)と(7-7-6)の分母の1は無視できる

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4M_2}{3\omega_0^2}\frac{1}{\tau_c} \qquad \frac{1}{T_2} = M_2\tau_c \quad (\omega_0\tau_c > 1) \qquad \frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \quad (\tau_c > \sqrt{M_2}) \qquad (7\text{-}7\text{-}10)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2M_2\tau_c}{3}\left(\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \qquad \text{(7-7-5)}$$

高温 $$\frac{1}{T_2} = M_2\tau_c\left(1 + \frac{5}{3}\frac{1}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2}{3}\frac{1}{1+4\omega_0^2\tau_c^2}\right) \quad (\omega_0\tau_c \ll 1) \qquad \text{(7-7-6)}$$

低温 $$\frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \quad (\omega_0\tau_c \gg 1) \qquad \text{(7-6-8)}$$

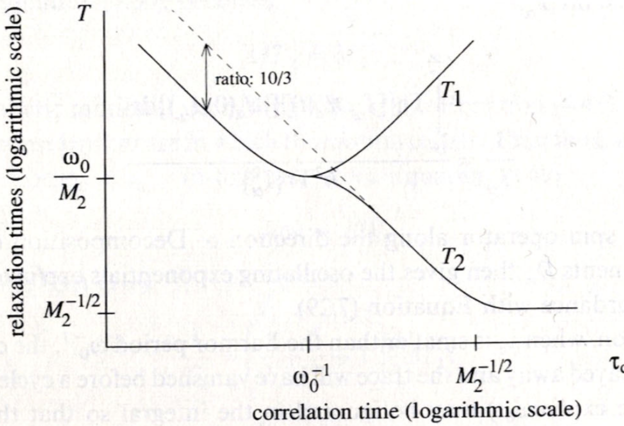


Figure 7.1 Variation of T_1 and T_2 with motion.

Table 7.1. *Variation of T_1 and T_2 with motion.*

	$\tau_c \rightarrow$				
		ω_0^{-1}		$M_2^{-1/2}$	
$\frac{1}{T_1}$	$\frac{10}{3}M_2\tau_c$	$\sim\frac{M_2}{\omega_0}$ T_1 min	T_1 increasing, depending on the shape of $J(\omega)$ $\longrightarrow$		
$\frac{1}{T_2}$	$\frac{10}{3}M_2\tau_c$	$\sim\frac{M_2}{\omega_0}$	$M_2\omega_c$	$\sim M_2^{1/2}$ non-exponential	

拡散運動の計算例

$$\tau_c = \frac{a^2}{6D}$$

$kT = 4.0\times10^{-21}$ J (20℃), $\eta = 1.0\times10^{-3}$ N s m^{-2}
$a = 1.4\times10^{-10}$ mの場合、$\tau_c = 3.0\times10^{-12}$ s となる

$r = 1.51\times10^{-10}$ m, $\gamma = 2.675\times10^{8}$ s^{-1}T^{-1}
$\hbar = 1.055\times10^{-34}$ J s^{-1}を用いると

$M_2 = 2.12\times10^{10}$ s^{-2} $\qquad T_1 = T_2 = 4.78$ s

なお、SI単位系で計算する際は以下の式を用いる。

$$M_2 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\frac{9}{20}\gamma^4\hbar^2\sum_{i\neq j} r_{ij}^{-6} \qquad \text{(H-24')}$$

8 まとめ

Zeeman相互作用 ・・・ NMRで非摂動項

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_0 \qquad \boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\mathbf{I} \qquad \rightarrow \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{Z}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_0 = -\gamma\hbar B_0 \mathbf{I}_z \qquad \omega = \gamma B$$

NMRスペクトルに影響する相互作用 ・・・ NMRで摂動項

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\mathrm{Z}} + \mathcal{H}_{\mathrm{CS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} + \cdots \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_j \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \gamma\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}_0 \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{J}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \mathbf{I}_j$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{rf}} = -\omega_1\hbar\mathbf{I}_i \quad (i = x, y) \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \hbar\Omega\mathbf{I}_z \quad (\Omega = \sigma[\omega - \omega_0]) \qquad \mathcal{H}_{\mathrm{J}} = 2\pi\hbar J_{ij}\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz}$$

緩和時間（相関がない場合）

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}(t)}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{M}(t) \times \gamma\boldsymbol{B} + \frac{\langle M_x \rangle_{\mathrm{eq}} - M_x(t)}{T_2}\boldsymbol{i} + \frac{\langle M_y \rangle_{\mathrm{eq}} - M_y(t)}{T_2}\boldsymbol{j} + \frac{\langle M_z \rangle_{\mathrm{eq}} - M_z(t)}{T_1}\boldsymbol{k}$$

T_1: 縦緩和時間・スピン－格子緩和時間　T_2: 横緩和時間・スピン－スピン緩和時間

密度演算子　$C_\beta^*(t)C_\alpha(t) = \langle \alpha | \boldsymbol{\rho}(t) | \beta \rangle$

$$\boldsymbol{\rho}(t_n) = \mathbf{U}_n(t_n) \cdots \mathbf{U}_2(t_2)\mathbf{U}_1(t_1)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}_1^\dagger(t_1)\mathbf{U}_2^\dagger(t_2) \cdots \mathbf{U}_n^\dagger(t_n)$$

$$\mathbf{U}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)$$

運動方程式　$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\rho}(t) = [\mathcal{H}, \boldsymbol{\rho}(t)]$$

直積法

$$\mathbf{I}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \mathbf{I}_y$$

$$\mathbf{I}_y \xrightarrow{-\Omega_k t_1 \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_y \cos(\Omega_k t_1) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_k t_1)$$

$$\mathbf{I}_y \xrightarrow{-2\pi J\tau \mathbf{I}_z \boldsymbol{S}_z} \mathbf{I}_y \cos(\pi J\tau) - 2\mathbf{I}_x \boldsymbol{S}_z \sin(\pi J\tau)$$

＊直積法はパルス幅を0&全ての核が望みの角度倒れるとしている。実際には数μsのパルス幅を持ち、望みの角度倒れないこともある。これらの影響は密度演算子で扱うことができる。
＊時間の都合上、decouplingには触れなかった。WAHUHAなどは参考文献を参照

量子力学で有用な関係式

$$\mathbf{I}_z|m\rangle = m|m\rangle \qquad \mathbf{I}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle \qquad \mathbf{I}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \int \varphi_\alpha^* \varphi_\beta \mathrm{d}\tau \qquad \langle\mathbf{A}\rangle = \langle\alpha|\mathbf{A}|\beta\rangle = \int \varphi_\alpha^* \mathbf{A} \varphi_\beta \mathrm{d}\tau$$

$$\langle\mathbf{A}(t)\rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}(t)\mathbf{A}(t)\} \qquad \mathrm{Tr}\{\mathbf{ABC}\} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{CAB}\} = \mathrm{Tr}\{\mathbf{BCA}\}$$

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = \mathbf{1}$$

$$e^{i\theta\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_x e^{-i\theta\mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_x\cos\theta - \mathbf{I}_y\sin\theta$$

核スピン $\frac{1}{2}$ の場合
2スピン系

$$\cos(2\theta\mathbf{I}_z) = \cos(\theta) \qquad \sin(2\theta\mathbf{I}_{sz}) = 2\mathbf{I}_{sz}\sin(\theta)$$

$$2\mathbf{I}_y\mathbf{S}_z = 2\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

モーメント

$$M_n \equiv \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^n f(x) \mathrm{d}x$$

FIDとモーメント

$$\mathrm{FID}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!} t^n = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{M_n}{n!} t^n$$

粉末試料の場合　$M_2 = \sum_{i \neq j} \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{20 r_{ij}^6}$

自己相関関数$G(\tau)$

$$\mathrm{FID}(t) = \exp\left[-\int_0^t (t - \tau)\, G(\tau) \mathrm{d}\tau\right]$$

スペクトル密度 $J_m(\omega)$

$$J_m(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_m(t) \exp(i\omega t)\, \mathrm{d}t$$

ボルツマン分布を導入した期待値

$$\overline{\langle \mathbf{A}(t) \rangle} = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{A}(t) \exp(-\beta \mathcal{H})\}}{\mathrm{Tr}\{\exp(-\beta \mathcal{H})\}} \quad \rightarrow \quad \mathrm{FID}(t) = \frac{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(t) \mathbf{I}_-(0)\}}{\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+(0) \mathbf{I}_-(0)\}}$$

緩和時間

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2 M_2 \tau_\mathrm{c}}{3} \left(\frac{1}{1 + \omega_0^2 \tau_\mathrm{c}^2} + \frac{4}{1 + 4\omega_0^2 \tau_\mathrm{c}^2} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = M_2 \tau_\mathrm{c} \left(1 + \frac{5}{3} \frac{1}{1 + \omega_0^2 \tau_\mathrm{c}^2} + \frac{2}{3} \frac{1}{1 + 4\omega_0^2 \tau_\mathrm{c}^2} \right) \qquad (\omega_0 \tau_c \ll 1)$$

$$\frac{1}{T_2} = \sqrt{M_2} \qquad (\omega_0 \tau_c \gg 1)$$

9 参考文献

C. P. Slichter, " Principles of Magnetic Resonance", 3rd ed., Springer-Verlag, New York, 1992
（NMRのバイブル。相互作用ハミルトニアンなどで使用した）

B. C. Gerstein, C. R. Dybowski, “Transient Techniques in NMR of Solids”, Academic Press, New York, 1985
（絶版になっているが平均ハミルトニアン理論、密度演算子など丁寧に記されている。本講義の半分以上はこの本をベースに記されている）

M. Goldman, “Quantum Description of High-Resolution NMR in Liquids”, Oxford, New York, 2002
（密度演算子が詳しく記されている本）

E. O. Stejskal, J. D. Memory, “High Resolution NMR in the Solid State”, Oxford, New York, 1994
（NMRの現象をベクトルや行列表記で記してある。講義の後半部分で使用）

J. Keeler, "Understanding NMR Spectroscopy", Willy, West Sussex, 2006
（2次元NMRなど様々なパルスプログラムを直積法で詳細に紹介している。講義の後半部分で使用）

B. Cowan, "Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation", Cambridge Univ. Press, 1997
（緩和について詳細に記されている。講義の後半部分で使用）

北丸竜三「核磁気共鳴の基礎と原理」共立出版
（量子力学の基礎的な部分から丁寧に書かれている。CSAスペクトルの線形や緩和などで使用）

ファラー・ベッカー「パルスおよびフーリエ変換NMR」吉岡書店
（基礎から丁寧に書いてある。特に緩和を学ぶのに適している）

荒田洋治「NMRの書」丸善
（直積法など丁寧に書いてある。後半はこの本をベースに展開した）