

NMRによる固体中の多光子吸収過程 I (理論)

萬 本 義 徳・佐 藤 三 雄・秋 山 宜 生

岡山理科大学電子工学科

(1989年9月30日受理)

1. まえがき

多光子吸収過程 (multiphoton processes) は初期の頃は原子線、分子線あるいはそれらと類似の方法を用いて気体、液体中で観測されて来た¹⁻⁴⁾。固体中の多光子吸収の最初の観測は Franz と Slichter により NMR の rotary saturation 法を用いてなされた⁵⁾。この方法を用いれば、液体はもちろん固体中の多光子吸収過程の観測も可能である。彼等はこの方法を粉末リチウム中の Li 核に適用して多光子吸収過程を観測したが、彼等の研究の主目的は、あくまでも rotary saturation の現象に対する Redfield の理論⁶⁾ の妥当性の検証にあり、多光子吸収過程については、1 次の共鳴線に埋もれた 2, 3 次のスペクトルを示しているだけで詳しくは論じていない。一方、我々は 1977 年、この方法を用いて NaCl 単結晶中の Na 核の 3 次までの多光子吸収のシグナルを各次数毎に分離して観測することに成功し、rotary saturation 法による固体中の多光子吸収過程の詳細な研究の可能性を示した⁷⁾。その後、我々はこの方法を CaF₂ 単結晶中の F 核 (スピン量子数 1/2) に適用して多光子吸収のスペクトルを観測し、rotary saturation 法による多光子吸収過程の測定法とその理論的取り扱いの基礎を確立した⁸⁾。

多光子吸収とは 1 個のスピンがエネルギーの等しい n 個の光子を同時に吸収して起こす遷移 (この過程を single spin- n photon absorption という) で、共鳴条件はスピン系のゼーマン準位間のエネルギー差を $\Delta \epsilon$ 、1 個の光子のエネルギーを $h\nu_0$ とすれば

$$\Delta \epsilon = nh\nu_0 \quad (1)$$

である。固体では、この他に同時に m 個のスピンが n 個の光子を吸収して起こす遷移もある (m spin- n photon absorption)。これは、固体中ではスピン同志が双極子-双極子相互作用により強く結合しているためで、気体、液体では見られない特有の現象である。多光子吸収過程の遷移確率はスピンの量子化の方向と多光子吸収を誘起するためにつけられた摂動場の方向とのなす角度に強く依存しており、多光子吸収を観測するにはスピン系を任意な方向に拘束することが必要である。また、(1) 式から分る様に摂動磁場の周波数も広範囲にわたって変える必要がある。

rotary saturation 法の概略は次の様である。静磁場 H_0 中におかれ、熱平衡状態で磁化

M を生じているスピン系を考える。後述するように、このスピン系に角周波数 ω 、振幅 H_1 の高周波磁場を H_0 に垂直に断熱的にかけることにより、 ω と共に回転している系（第1回転系と呼ぶ）において磁化を容易に任意の方向に拘束することが出来る。これは回転系における断熱消磁（adiabatic demagnetization in the rotating frame ; ADRF）と呼ばれる。ADRFは H_0 、 H_1 及び ω のうちのいずれか1つあるいはこれらを適当に組み合わせで変化させることにより容易に実行しうる。これにより、大きな静磁場 H_0 中で熱平衡状態にあった磁化 M を第1回転系の有効磁場 H_e の方向に大きさを変えないで拘束することができる。もちろん H_e は第1回転系では静止しており、その大きさは一般に H_0 に比べて非常に小さい。このときのスピンゼーマン準位間のエネルギー差は原子核の磁気回転比（gyromagnetic ratio）を γ とすれば $\gamma\hbar H_e$ となり、通常のNMRの共鳴周波数が高周波（radio frequency ; rf）領域であるのに対して、rotary saturationの場合には低周波（audio frequency ; af）領域となる。上述の様に rotary saturation法では(1)磁化を容易に任意の方向に拘束出来、(2)吸収強度を大きくしたままで、(3)共鳴周波数帯域を低くすることが可能となるので高次の多光子吸収過程を含む広範囲に渡る周波数掃引が可能となる。(4)更に rotary saturation では(1)と関連して固体においても magic angle での線幅の narrowing が見られ、多光子吸収の高次の吸収線までを分離して観測することが可能となる。これらが rotary saturation 法が多光子吸収過程の研究に用いられる理由であり、この方法によらなければ固体中の多光子吸収過程の観測は実現出来ない。我々は文献8)で rotary saturation 法により観測された CaF_2 単結晶中のF核の多光子吸収過程の観測結果の一部を、更に文献9)では同じ試料についてより詳細な実験結果を紹介し、その理論的解析について述べた。

固体の場合には双極子相互作用を通じて核スピン同士が強く結合しており、気体、液体での場合とは多光子吸収機構がかなり異なるものと予想される。本論文には rotary saturation 法によって得られた固体中の多光子吸収過程の実験結果を解析するための理論とその定式化が詳しく述べてある。rotary saturation の実験では第1回転系の有効磁場 H_e の方向に量子化されたスピン系の、audio 磁場によって誘起される遷移を観測するので、実験結果の解析には H_e のまわりをaf周波数 ω_a で回転している系（第2回転系と呼ぶ）の導入が必要である。磁化のダイナミカルな振る舞いの解析、多光子吸収過程の解析に必要な audio 磁場の第2量子化及び n 次の time-dependent な摂動計算等はすべて第2回転系で行われた。更に、多光子吸収は磁化の減少として観測されるが、第2回転系で rate equation を解くことにより磁化の時間変化を表す式を導いた。

2. 実験室系のハミルトニアン

本論文では高周波、低周波磁場の照射時間はどちらもスピン-格子緩和時間 T_1 より短いと仮定している。実験室系の z 軸方向にかけられた静磁場 H_0 のもとで、熱平衡状態にあ

るスピン系に H_0 と垂直な方向 (x 軸) に rf 磁場 H_1 を, 更に H_0 と同方向に af 磁場 H_a をかけたときの実験室系における全ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_a \quad (2)$$

である。ここで \mathcal{H}_z はゼーマン相互作用で

$$\mathcal{H}_z = -\gamma \hbar H_0 \sum_j I_{jz}, \quad (3)$$

ここで I_{jz} は j 番目のスピンの z 成分である。 \mathcal{H}_{rf} は H_1 とスピン系との相互作用を表しており

$$\mathcal{H}_{rf} = -\gamma \hbar \sum_j I_{jx} (2H_1 \cos \omega t), \quad (4)$$

ここで I_{jx} は j 番目のスピンの x 成分である。また \mathcal{H}_d は双極子相互作用のハミルトニアンで

$$\mathcal{H}_d = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{k>j} \left[\frac{\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k}{r_{jk}^3} - 3 \frac{(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{I}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right] \quad (5)$$

である。ここで, $\mathbf{I}_j, \mathbf{I}_k$ はそれぞれ j 番目, k 番目のスピンの全スピンベクトル, \mathbf{r}_{jk} はスピン j からスピン k に向かうベクトルを表している。 \mathcal{H}_a は H_0 方向に量子化されたスピンと audio 磁場との相互作用を表しており

$$\mathcal{H}_a = -\gamma \hbar \sum_j I_{jz} (2H_a \cos \omega_a t), \quad (6)$$

ここで H_a は audio 磁場の振幅, ω_a はその角周波数である。

3. ハミルトニアンの第2回転系への変換

各座標系を次の様に定義する。通常のNMRで用いられる座標系つまり実験室系の z 軸のまわりを角速度 ω でスピンの才差運動の向きと同じ向きに回転している系 ($0-x, y, z_r$) を第1回転系, 静磁場と有効磁場とのなす角を θ として, 第1回転系を y 軸のまわりに θ 回転した座標系 ($0-x_\rho, y_\rho, z_\rho$) を ρ 系, そして ρ 系が z_ρ 軸のまわりに角速度 ω_a でスピンの才差運動の向きと同じ向きに回転している系 ($0-x', y', z'$) を第2回転系と呼ぶ。これら座標系とこれらの座標系から見た rotary saturation 実験で用いられる各磁場の様子が図1に示してある。実験室系における全ハミルトニアン(2)式の回転系への変換を考える。変

換は、実験室系→第1回転系→ ρ 系→第2回転系の順に行う。

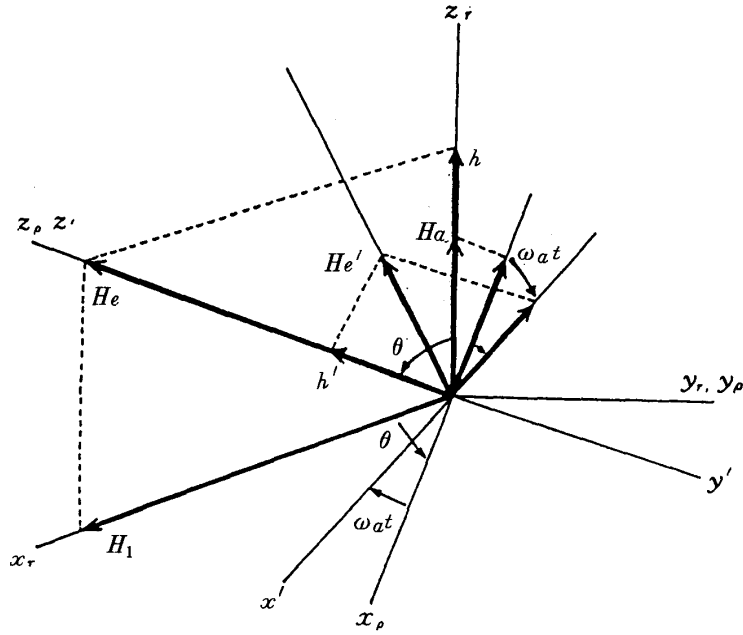


図1 第1, 第2回転系及び ρ 系と各座標系における磁場の様子。

それぞれの変換に用いられるユニタリー演算子及び波動関数は次の様に定義される。

$$\Psi = R\Psi_r = RR_\rho\Psi_\rho = RR_\rho R'\Psi' \quad (7)$$

$$R = \exp(i\omega t \sum_j I_{jz}) : \text{実験室系} \rightarrow \text{第1回転系} \quad (8a)$$

$$R_\rho = \exp(-i\theta \sum_j I_{jy}) : \text{第1回転系} \rightarrow \rho \text{系} \quad (8b)$$

$$R' = \exp(i\omega_a t \sum_j I_{jz\rho}) : \rho \text{系} \rightarrow \text{第2回転系} \quad (8c)$$

(8a)式から分かるように、第1回転系は通常のNMRで一般に用いられている座標系であり、(8b)式からわかるように ρ 系は第1回転系の y 軸のまわりに θ だけ正回転した系であり、また第2回転系は、(8c)式から分かるように ρ 系を z_ρ 軸のまわりに $\omega_a t$ だけ負回転させた回転系である。

(7), (8a)式を用いて(2)式を第1回転系へ変換すると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_r = & -\gamma \hbar \mathbf{I}_j \mathbf{H}_e + \mathcal{H}_{dr} - \gamma \hbar \sum_j I_{jz} (2H_a \cos \omega_a t) \\ & + \text{time-dependent parts } (a t \pm \omega, \pm 2\omega), \end{aligned} \quad (9)$$

ここで \mathbf{H}_e は第1回転系における有効磁場で

$$\mathbf{H}_e = H_1 \mathbf{i} + (H_0 - \frac{\omega}{\gamma}) \mathbf{k} \quad (10)$$

であり, \mathbf{i}, \mathbf{k} はそれぞれ第1回転系の x, z 軸に沿う単位ベクトルである。また, \mathcal{H}_d は第1回転系へ変換された双極子相互作用のハミルトニアンである。(9)式のtime-dependentな項は(5)式の non-secular な項から出てくる項で, これは周波数 0 及び $2\omega_0$ における吸収を与える。しかもその吸収強度は双極子相互作用による局所場を H_i とすれば, $(H_i/H_0)^2$ の order で与えられ, この大きさは通常の実験条件では約 10^{-7} であり, 従ってこの項は非常によい近似で省略しうる。

次に(7), (8b)式を用いて(9)式を ρ 系へ変換すると

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_\rho = & -\gamma \hbar H_e \sum_j I_{jz} + \mathcal{H}_{d\rho} - \gamma \hbar (2H_a \cos \omega_a t) \\ & \times (-\sin \theta \sum_j I_{jx} + \cos \theta \sum_j I_{jz}) \end{aligned} \quad (11)$$

となる。上式の第2項は ρ 系における双極子-双極子相互作用を与えており

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{d\rho} = & \sum_{j>k} \left[A_{jk\rho} (\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{I}_k - 3I_{jz} I_{kz}) + C_{jk\rho} \{ (I_j^+ + I_j^-) I_{kz} + I_{jz} (I_k^+ + I_k^-) \} \right. \\ & \left. + E_{jk\rho} (I_j^+ I_k^+ + I_j^- I_k^-) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

と書ける⁵⁾。ここで I^+, I^- はそれぞれスピン量子数 I の上昇 (raising) 及び下降 (lowering) 演算子を表しており,

$$A_{jk\rho} = \left(\frac{3\cos^2 \theta - 1}{2} \right) A_{jk'} \quad (13a)$$

$$C_{jk\rho} = \left(\frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \right) A_{jk'} \quad (13b)$$

$$E_{jk\rho} = \left(-\frac{3}{4} \sin^2 \theta \right) A_{jk} \quad (13c)$$

である。ただし, 格子パラメータ A_{jk} は

$$A_{jk} = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} (3\cos^2 \theta_{jk} - 1) \quad (14)$$

であり, θ_{jk} は静磁場 \mathbf{H}_0 とベクトル \mathbf{r}_{jk} とのなす角を表している。

続いて(7), (8c)式を用いて(11)式を第二回転系へ変換すると, 第2回転系における全ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & -\gamma \hbar \sum_j \mathbf{I}_j \cdot \mathbf{H}_e' + \mathcal{H}_d' \\ & + \text{time-dependent parts (at } \pm \omega_a, \pm 2\omega_a) \end{aligned} \quad (15)$$

となる。ここで H'_e は第 2 回転系における有効磁場で

$$H'_e = (H_e - \frac{\omega_a}{\gamma})\mathbf{k} - (H_a \sin \theta)\mathbf{i} \quad (16)$$

と表され、 \mathbf{i}, \mathbf{k} はそれぞれ第 2 回転系の x 及び z 軸に沿う単位ベクトルである。通常の NMR の場合と同様に、(16) 式の第 1 項から rotary saturation の共鳴条件 $\omega_a = \gamma H_e$ が与えられ、第 2 項は遷移を誘発する振動磁場が第 2 回転系では static になることを表している。(15) 式の右辺の第 2 項 \mathcal{H}'_d は(12)式の I_z と可換な第 1 項から導かれる項で、第 2 回転系における双極子相互作用を表している。従って

$$\mathcal{H}'_d = \mathcal{H}_{d\rho} \quad (17)$$

となる。また(15)式の time-dependent parts は(12)式の non-secular な C, E 項から出てくる。これらの項は、第 2 回転系における局所場を H'_i とすれば、0 次の固有状態に H'_i/H_e の order の mixing を与え、その結果、遷移確率に $(H'_i/H_e)^2$ の order の寄与をすることを示している。これらの項が共鳴線の幅に与える影響を無視すれば、(12), (13) 式から

$$\mathcal{H}_{d\rho} = \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \mathcal{H}_{dr} \quad (18)$$

となり、従って第 2 回転系における局所場は

$$H'_i = \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) H_i \quad (19)$$

となる。(17) 式から明らかなように、 ρ 系における局所場を $H_{i\rho}$ とすれば

$$H_{i\rho} = H'_i, \quad (20)$$

である。上式から分るように $\theta \simeq 54.7^\circ$ で H'_i は 0 となる。この角を magic angle と呼ぶ。その結果、理論的にはこの角で多光子吸収の線幅は 0 となり、多光子吸収線を各次数毎に分離して観測することが可能となる。しかも rotary saturation 法では通常の NMR で行われている magic angle spinning に比べて非常に容易に電子回路の組み合わせにより、磁化を magic angle の方向に量子化しうる。このことが rotary saturation 法の特徴の一つであり、多光子吸収の観測に用いられる大きな理由の一つである。

4. 第2回転系における磁化の振る舞い

2節の初めに述べたように、我々は T_1 より短い時間内での磁気共鳴を考えている。つまり、スピン系と格子系の相互作用は無視し、スピン系を外部磁場とだけ結合している系として取り扱う。この条件の下で、スピン系が電磁場からエネルギーを吸収し、その結果磁化 M_z は減少し、熱平衡に達する。この様子が図2に示してある。この過程の一般的取り扱い¹⁰⁾は Provotorov¹⁰⁾により議論されており、また熱平衡値は Redfield 理論を用いることにより求められる。Franz と Slichter⁵⁾は Provotorov と Redfield⁶⁾の考えを第2回転系における磁化の振る舞いに適用し、1光子吸収の場合の熱平衡に到るまでの磁化の変化を表す式を導いた。

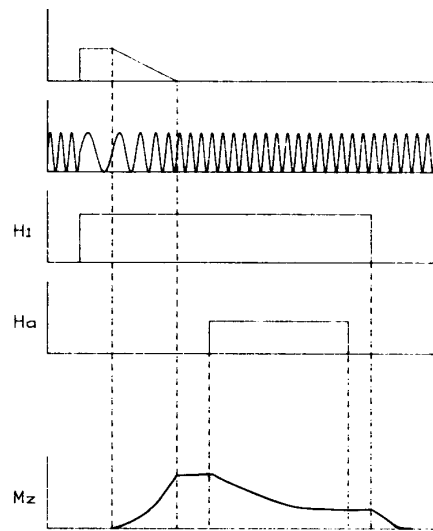


図2 rotary saturation 実験で用いられるパルスシーケンス及び第2回転系における磁化の変化の様子。

我々は Franz 達の方法を第2回転系における多光子吸収過程へ拡張し、多光子吸収過程が磁化に及ぼす影響を定式化した。図2に示した pulse sequenceに従って H_1 , H_a をかける。まず H_1 を断熱的にかける。そうすると静磁場 H_0 中で熱平衡状態にあった磁化 M_0 は第1回転系で H_a 方向に向く。その後、多光子吸収を誘発するための H_a 磁場をパルスのようにかける。実験室系において、スピン系にパルス磁場をかけた後の磁化の熱平衡状態については Slichter と Holton¹¹⁾により詳しく議論されている(瞬間近似)。彼らの取り扱いに従えば、第2回転系あるいは ρ 系における H_a 磁場のもとでの磁化の熱平衡値は次式のようになる。

$$(M'_z)_{eq} = (M_{z\rho})_{eq} = M_{z\rho}(0) \cdot \frac{h'^2 + \frac{h'}{H_e} H_{l\rho}^2}{H_e^2 + H_{l\rho}^2} \quad (21)$$

となる。ここで $M_{z\rho}(0)$ は H_a 磁場をかけた直後の ρ 系での磁化, h' は ρ 系における磁場の共鳴点からのずれを表している。

次に audio 磁場 H_a がかかってから磁化が熱平衡値に達するまでの磁化の時間変化を ρ 系で考える。この時の rate equation は

$$\frac{dM_{z\rho}}{dt} = -\frac{M_{z\rho} - (M_{z\rho})_{eq}}{\tau_a}, \quad (22)$$

ただし

$$\frac{1}{\tau_a} = 2W(\omega_a) \cdot \frac{M_{z\rho}(0)}{M_{z\rho}(0) - (M_{z\rho})_{eq}}, \quad (23)$$

ここで $W(\omega_a)$ は audio 磁場により誘起されるスピン系の遷移確率である。(22)式を解くことにより, ρ 系において時刻 t での磁化は

$$M_{z\rho}(t) = (M_{z\rho})_{eq} + [M_{z\rho}(0) - (M_{z\rho})_{eq}] \exp(-t/\tau_a) \quad (24)$$

となる。(24)式に(21), (23)式を代入し,

$$H_e'^2 = h'^2 + (H_a \sin \theta)^2 \quad (25)$$

を用いれば, 最終的に摂動磁場 H_a を t 秒受けた後の磁化の相対強度は

$$\begin{aligned} \frac{M_{z\rho}(t)}{M_{z\rho}(0)} &= \frac{h'^2 + \frac{h'}{H_e} H_{l\rho}^2}{H_e'^2 + H_{l\rho}^2} + \frac{(H_a \sin \theta)^2 + H_{l\rho}^2 (1 - \frac{h'}{H_e})}{H_e'^2 + H_{l\rho}^2} \\ &\quad \times \exp \left[-2W(\omega_a) \frac{H_e'^2 + H_{l\rho}^2}{(H_a \sin \theta)^2 + H_{l\rho}^2 (1 - \frac{h'}{H_e})} \right] t \end{aligned} \quad (26)$$

となる。

5. 多光子吸収過程

スピン系と光子系の相互作用により誘起される n 次の多光子吸収過程のエネルギーダイアグラムが図3に示してある。図には多光子吸収過程の概念を簡単にするために、スピン量子数 $I = 1/2$ の場合が描いてある。双極子相互作用のため、スピン系のエネルギー準位は図のように、4つに分裂する。簡単のために、例えば量子数 $m_1 = +1/2$,

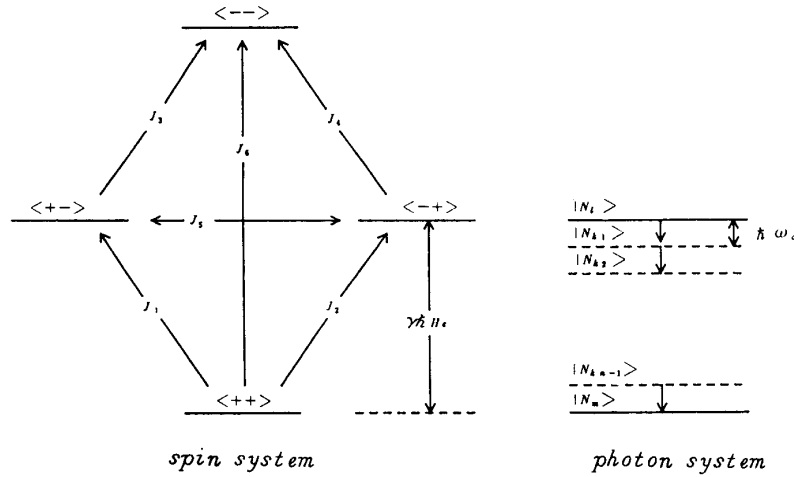


図3 多光子吸収過程におけるエネルギーダイアグラム。簡単のためにスピン量子数 $I = 1/2$ の場合が示している。 n 個の光子が1個のスピン遷移に寄与している様子がよく分かる。可能な遷移は6通りあるが、 J_1, J_2, J_3, J_4 の間に優先性はなく、 J_5, J_6 の遷移は実際には起こらない。

$m_2 = -1/2$ に対応する固有状態を $<+->$ と表してある。本文中では、一般にスピン量子数 I の場合を扱っているため、スピン波動関数には、 $|\epsilon_i>$ が、またそれに対応するエネルギー固有値には ϵ_i の表示が用いてある。光子系は N_i 個の光子を有する始状態 $|N_i>$ から順次、光子を減じながら、 $(n-1)$ 個の中間状態 $|N_{i+1}>, |N_{i+2}>, \dots, |N_{i+n-1}>$ を経て、終状態 $|N_m>$ に遷移し、それに伴ってスピン系の遷移が誘発され、スピン系は始状態 $|\epsilon_i>$ から終状態 $|\epsilon_m>$ に移る。全系の始状態のエネルギーは

$$E_i = \epsilon_i + N_i \hbar \omega_a \quad (27)$$

であり、終状態のエネルギーは

$$E_m = \epsilon_m + N_m \hbar \omega_a \quad (28)$$

である。共鳴が観測されるためには遷移の前後で全系のエネルギーは保存されなければならないから

$$E_l = E_m \quad (29)$$

となり、従って

$$\begin{aligned} \varepsilon_m - \varepsilon_l &= (N_l - N_m) \hbar \omega_a \\ &= n \hbar \omega_a \end{aligned} \quad (30)$$

となる。一方 $\varepsilon_m - \varepsilon_l = \gamma \hbar H_e$ であるから(30)式は

$$\omega_a = \frac{\gamma H_e}{n} \quad (31)$$

となる。(31)式が光子系によりスピン系の n 次の遷移が誘起されるための共鳴条件を与える。上で述べた多光子吸収過程が single spin- n photon processes で、この他に n 個の光子により 2 個のスピンが遷移する 2 spin- n photon processes, 3 個のスピンが遷移する 3 spin- n photon processes 等があるが、本論文では single spin- n photon processes のみを取り扱う。 n 次の吸収線の共鳴点からのずれを $h' = (H_e/n) - (\omega_a/\gamma)$ と定義すれば、観測される n 次の多光子吸収線は(26)式より

$$\begin{aligned} \frac{M_z^{(n)}(t)}{M_z(0)} &= \frac{(nh')^2 + \frac{nh'}{H_e} H_{l\rho}^2}{H_e^2 + H_{l\rho}^2} + \frac{(H_a \sin \theta)^2 + H_{l\rho}^2 (1 - \frac{nh'}{H_e})}{H_e^2 + H_{l\rho}^2} \\ &\times \exp \left[-2W^{(n)}(\omega_a) \frac{H_e^2 + H_{l\rho}^2}{(H_a \sin \theta)^2 + H_{l\rho}^2 (1 - \frac{nh'}{H_e})} t \right] \end{aligned} \quad (32)$$

となる。(32)式は ρ 系における磁化の相対強度を与える式であるが、簡単のために上式の左辺では添字 ρ が省略されている。また遷移確率 $W^{(n)}(\omega_a)$ に含まれている n 次の多光子吸収線に対する形状関数は、我々の場合 Gaussian を仮定し、 ω_a について $-\infty$ から $+\infty$ までの積分に対して 1 となるように規格化すれば

$$f^{(n)}(\omega_a) = \frac{n}{\sqrt{2\pi \langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)}}} \exp \left(-\frac{n^2 \hbar'^2}{2 \langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)}} \right) \quad (33)$$

となる。ここで $\langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)}$ は第 2 回転における n 次の吸収線に対する 2 次能率で、第 1 回転系での 2 次能率 $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ との間に

$$\langle \Delta \omega_a^2 \rangle^{(n)} = \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)^2 \langle \Delta \omega^2 \rangle / n^2 \quad (34)$$

の関係がある。

6. 多光子吸収過程の遷移確率 (一般式の導出)

6-1. 非定常状態に対する n 次の摂動論

ρ 系で H_0 方向に量子化されたスピンの x_0 方向にかけられた audio 磁場によって誘起される多光子吸収の遷移確率を n 次の摂動論によって計算する。(1)式のハミルトニアンを次のように書き換える。

$$\mathcal{H}_\rho = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (35)$$

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma \hbar H_0 \sum_j I_{jz} + \mathcal{H}_{d\rho} \quad (36a)$$

$$\mathcal{H}' = -\gamma \hbar (2H_a \cos \omega_a t) \times (-\sin \theta \sum_j I_{jx} + \cos \theta \sum_j I_{jz}) \quad (36b)$$

ここで \mathcal{H}_0 は非摂動項、 \mathcal{H}' は摂動のハミルトニアンである。(35)式のハミルトニアンのもとで time-dependent な Schrodinger 方程式を解いて光子系とスピン系を含めた全系が $|l\rangle$ 状態から $|m\rangle$ 状態へ遷移する n 次の遷移確率を求めると

$$W_{ml}^{(n)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |J^{(n)}|^2 f^{(n)}(\omega_a) \quad (37)$$

となる。 $J^{(n)}$ は光子系とスピン系との相互作用を表す項で

$$\begin{aligned} J^{(n)} = & \mathcal{H}'_{ml} + \sum_{k_1} \frac{\mathcal{H}'_{mk_1} \mathcal{H}'_{k_1 l}}{E_l - E_{k_1}} + \dots \\ & + \sum_{k_1} \dots \sum_{k_{n-1}} \frac{\mathcal{H}'_{mk_{n-1}} \mathcal{H}'_{k_{n-1} k_{n-2}} \dots \mathcal{H}'_{k_1 l}}{(E_l - E_{k_1}) \dots (E_l - E_{k_{n-1}})}, \end{aligned} \quad (38)$$

ここで

$$\mathcal{H}_{k_i k_{i-1}} = \langle k_i | \mathcal{H} | k_{i-1} \rangle \quad (39)$$

である。 E_{k_i} はスピン系と光子系を含めた全系が $|k_i\rangle$ 状態にあるときのエネルギーを表している。audio磁場とスピン系との相互作用は(38), (39)式を通じて生じる。これらの詳細を次節で述べる。

6-2. 電磁場の第2量子化

本節では前述したスピン系と電磁場との相互作用項 $J^{(n)}$ を計算するために振動磁場 H_a の第2量子化を行う。

ρ 系で H_a 方向に量子化されたスピンに遷移を誘起する audio 磁場は(36b)式から分かる様に

$$\mathbf{H}_a = 2 H_a \cos \omega_a t (-i \sin \theta + \mathbf{k} \cos \theta) \quad (40)$$

である。

磁場 \mathbf{H}_a を光子の生成及び消滅演算子 $a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger$, $a_{\mathbf{k}\alpha}$ を用いて書き換えれば

$$\mathbf{H}_a = i \sqrt{\left(\frac{2\pi c^2 \hbar}{V}\right)} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\alpha} [\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}] \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} (a_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (41)$$

となる。ここで c は光速、 V は電磁場の広がっている空間の体積、 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha}$ は磁場方向の単位ベクトル、 \mathbf{k} は波数ベクトルである。双極子近似 $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \ll 1$ が成り立つとし、更に我々の実験では電磁場が単一波長であるから \mathbf{k} は一定であり、 $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_a$ とおき、更に吸収のみを考えればよいから式(41)は

$$\mathbf{H}_a = i \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V \omega_a}} k a \mathbf{b} \quad (42)$$

となる。ただし、ベクトル \mathbf{b} は

$$\mathbf{b} = -i \sin \theta + \mathbf{k} \cos \theta \quad (43)$$

のように定義されている。簡単のために、(42)式では消滅演算子は a で表してある。電磁場に含まれる光子の数を N とし、それに対応する固有状態を $\langle N |$ とすれば、消滅演算子 a は次の規則に従って2つの光子状態 $\langle N_m |$ と $\langle N_l |$ を結ぶ。

$$\begin{aligned} \langle N_m | a | N_l \rangle &= \sqrt{N_l} : \text{for } N_m = N_l - 1, \\ 0 &: \text{unless } N_m = N_l - 1, \end{aligned} \quad (44)$$

(42)式に $k = \omega_a / c$ を考慮すれば、光子系とスピン系の相互作用のハミルトニアン(36b)は

$$\mathcal{H}' = -i \gamma \hbar \sqrt{\frac{2 \pi \hbar \omega_a}{V}} a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) \quad (45)$$

となる。上式を(38)式に代入すれば光子系とスピン系の n 次の相互作用項は

$$\begin{aligned} J^{(n)} &= A \langle m | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | l \rangle \\ &+ A^2 \sum_{k_1} \frac{\langle m | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | k_1 \rangle \langle k_1 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | l \rangle}{(E_l - E_{k_1})} + \dots \\ &+ A^n \sum_{k_1} \dots \sum_{k_{n-1}} \frac{\langle m | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | k_{n-1} \rangle \dots \langle k_1 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | l \rangle}{(E_l - E_{k_1}) \dots (E_l - E_{k_{n-1}})} \end{aligned} \quad (46)$$

となる。ただし $\langle m |$, $\langle l |$, $\langle k_1 |$, \dots はスピン系と光子系を含めた全系の波動関数を表しており、また

$$A = -i \gamma \hbar \sqrt{\frac{2 \pi \hbar \omega_a}{V}} = -i \gamma \hbar \frac{H_a}{\sqrt{N}} \quad (47)$$

とにおいてある。(37)式に(33), (46), (47)式を用いることにより、光子系により誘起されるスピン系の n 次の多光子吸収の遷移確率を計算することが出来る。

7. $I = 1/2$ に対する遷移確率の計算

エネルギー準位の mixing により 0 次の波動関数に他の状態が混ざり合う割合は H_i/H_a の order であり、更にこの混ざり合いが遷移確率に与える影響は $(H_i/H_a)^2$ の order である。この値は一般に小さいので、本節での $J^{(n)}$ の計算においては各々の状態間の混ざり合いは無視してある。

相互作用している 2 個のスピンを作るエネルギーダイアグラムは図 3 に示した通りである。図から分かるように、可能な遷移は $J^{(1)}$, $J^{(2)}$, \dots , $J^{(6)}$ の 6 通りある。従って(46)式の相互作用項 $J^{(n)}$ の計算に際しては、摂動の次数毎に、これら 6 通りにわたって計算し、それらの平均を採ればよい。つまり

$$|J^{(n)}|^2 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 |J_i^{(n)}|^2 \quad (48)$$

に従って計算すればよい。

今、スピン系の波動関数を $\langle \alpha \beta |$, 光子系のそれを $\langle N |$ で表し、またそれぞれの始状態、中間状態及び終状態はそれぞれ添字 l, i, m を付して表す。ただし i は正の整数とする。始状態、中間状態及び終状態はそれぞれ独立に $\langle +1/2, +1/2 |$, $\langle +1/2, -1/2 |$, $\langle -1/2, +1/2 |$, $\langle -1/2, -1/2 |$ のすべての状態をとる。ただし始状態は $\langle -1/2, -1/2 |$, 終状態は $\langle +1/2, +1/2 |$ をとらないのはいうまでもない。以下の計算において、6通りの遷移は和 $\sum_{\alpha_l \beta_l}$, $\sum_{\alpha_m \beta_m}$ に含まれている。ただし $\alpha_l \beta_l$, $\alpha_m \beta_m$ はそれぞれスピン系の始状態及び終状態に対応する固有値を表している。もちろん J_z の遷移はエネルギーの吸収を伴わないので除外してよい。計算の結果、各次数毎の相互作用項 $J^{(n)}$ は次のようになる。ただし $\Delta \varepsilon$ はスピン系の終状態と始状態のエネルギー差で

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\alpha_m \beta_m} - \varepsilon_{\alpha_l \beta_l} \quad (49)$$

とにおいてある。

(1) 1 次の吸収 ($\Delta \varepsilon = \hbar \omega_a$)

$$\begin{aligned} |J^{(1)}|^2 &= \frac{1}{6} \sum_{\alpha_l \beta_l N_l} \sum_{\alpha_m \beta_m N_m} |A \langle \alpha_m \beta_m N_m | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_l \beta_l N_l \rangle|^2 \\ &= \frac{2}{3} \left| \frac{A \sqrt{N_l}}{2} \sin \theta \right|^2 \end{aligned} \quad (50a)$$

(2) 2 次の吸収 ($\Delta \omega = 2 \hbar \omega_a$)

$$\begin{aligned} |J^{(2)}|^2 &= \frac{1}{6} \sum_{\alpha_l \beta_l N_l} \sum_{\alpha_m \beta_m N_m} \left| A^2 \sum_{\alpha_1 \beta_1 N_1} \right. \\ &\times \left. \frac{\langle \alpha_m \beta_m N_m | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_1 \beta_1 N_1 \rangle \langle \alpha_1 \beta_1 N_1 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_l \beta_l N_l \rangle}{(\varepsilon_{\alpha_l \beta_l} + N_l \hbar \omega_a) - (\varepsilon_{\alpha_1 \beta_1} + N_1 \hbar \omega_a)} \right|^2 \\ &= \frac{2}{3} \left| \frac{A \sqrt{N_l N_1}}{2^2 \Delta \varepsilon} (2^2 \sin \theta \cos \theta) \right|^2 \end{aligned} \quad (50b)$$

(3) 3 次の吸収 ($\Delta \varepsilon = 3 \hbar \omega_a$)

$$\begin{aligned}
|J^{(3)}|^2 &= \frac{1}{6} \sum_{\alpha_l \beta_l N_l} \sum_{\alpha_m \beta_m N_m} \left| A^3 \sum_{\alpha_1 \beta_1 N_1} \sum_{\alpha_2 \beta_2 N_2} \right. \\
&\times \frac{\langle \alpha_m \beta_m N_m | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_2 \beta_2 N_2 \rangle \langle \alpha_2 \beta_2 N_2 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_1 \beta_1 N_1 \rangle}{(\varepsilon_{\alpha_l \beta_l} + N_l \hbar \omega_a) - (\varepsilon_{\alpha_2 \beta_2} + N_2 \hbar \omega_a)} \\
&\times \frac{\langle \alpha_1 \beta_1 N_1 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_l \beta_l N_l \rangle}{(\varepsilon_{\alpha_l \beta_l} + N_l \hbar \omega_a) - (\varepsilon_{\alpha_1 \beta_1} + N_1 \hbar \omega_a)} \Big|^2 \\
&= \frac{2}{3} \left| \frac{A \sqrt{N_l N_1 N_2}}{2^3 (\Delta \varepsilon)^2} \left(\frac{3}{2} \right) \sin \theta (9 \cos^2 \theta - 1) \right|^2 \quad (50c)
\end{aligned}$$

(4) 4 次の吸収 ($\Delta \varepsilon = 4 \hbar \omega_a$)

$$\begin{aligned}
|J^{(4)}|^2 &= \frac{1}{6} \sum_{\alpha_l \beta_l N_l} \sum_{\alpha_m \beta_m N_m} \left| A^4 \sum_{\alpha_1 \beta_1 N_1} \sum_{\alpha_2 \beta_2 N_2} \sum_{\alpha_3 \beta_3 N_3} \right. \\
&\times \frac{\langle \alpha_m \beta_m N_m | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_3 \beta_3 N_3 \rangle}{(\varepsilon_{\alpha_l \beta_l} + N_l \hbar \omega_a) - (\varepsilon_{\alpha_3 \beta_3} + N_3 \hbar \omega_a)} \\
&\times \frac{\langle \alpha_3 \beta_3 N_3 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_2 \beta_2 N_2 \rangle \langle \alpha_2 \beta_2 N_2 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_1 \beta_1 N_1 \rangle}{(\varepsilon_{\alpha_l \beta_l} + N_l \hbar \omega_a) - (\varepsilon_{\alpha_2 \beta_2} + N_2 \hbar \omega_a)} \\
&\times \frac{\langle \alpha_1 \beta_1 N_1 | a(\mathbf{I} \cdot \mathbf{b}) | \alpha_l \beta_l N_l \rangle}{(\varepsilon_{\alpha_l \beta_l} + N_l \hbar \omega_a) - (\varepsilon_{\alpha_1 \beta_1} + N_1 \hbar \omega_a)} \Big|^2 \\
&= \frac{2}{3} \left| \frac{A^4 \sqrt{N_l N_1 N_2 N_3}}{2^4 (\Delta \varepsilon)^3} \left(\frac{4}{3} \right) \sin \theta \cos \theta (4 \cos^2 \theta - 1) \right|^2 \quad (50d)
\end{aligned}$$

以下同様に計算すれば n 次の吸収に対する相互作用項は

$$|J^{(n)}|^2 = \frac{2}{3} \left| \frac{A^n \sqrt{N_l N_1 \cdots N_{n-1}}}{2^n (\Delta \varepsilon)^{n-1}} F^{(n)}(\theta) \right|^2 \quad (51)$$

と書ける。ここで $\Delta \varepsilon = n \hbar \omega_a$ であり、 $F^{(n)}(\theta)$ は n 次の吸収に対する角度関数である。 $N_l, N_1, N_2, \dots, N_m$ は光子系に含まれている光子の数であり、電磁場に含まれている光子の数は非常に多いから $N_l \doteq N_1 \doteq N_2 \doteq \cdots \doteq N_{n-1} \doteq N$ と近似してよい。 $\Delta \varepsilon = \gamma \hbar H_e$ を考慮して(47)を用いれば(51)式は

$$|J^{(n)}|^2 = \frac{2}{3} \left| \frac{\gamma \hbar H_e^n}{2^n H_e^{n-1}} F^{(n)}(\theta) \right|^2 \quad (52)$$

となる。(52)式を(37)式に代入すれば n 次の多光子吸収の遷移確率は

$$W^{(n)} = \frac{4\pi}{3} \left| \frac{\gamma H_a^n}{2^n H_e^{n-1}} F^{(n)}(\theta) \right|^2 f^{(n)}(\omega_a) \quad (53)$$

となる。ただしそれぞれの吸収に対する角度関数は

$$F^{(1)}(\theta) = \sin \theta \quad (54a)$$

$$F^{(2)}(\theta) = 2^2 \sin \theta \cos \theta \quad (54b)$$

$$F^{(3)}(\theta) = (3^2 / 2^2) \sin \theta (9 \cos^2 \theta - 1) \quad (54c)$$

$$F^{(4)}(\theta) = (4^4 / 3^2) \sin \theta \cos \theta (4 \cos^2 \theta - 1) \quad (54d)$$

である。 $|F^{(n)}(\theta)|^2$ の様子が図4に示してある。

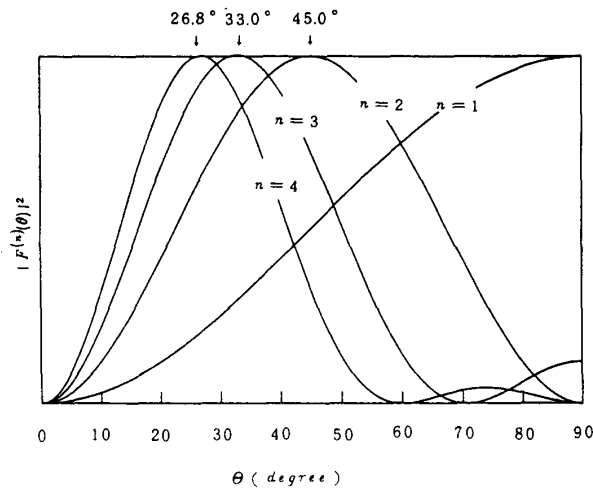


図4 $n=1, 2, 3, 4$ に対する関数 $|F^{(n)}(\theta)|^2$ の様子。縦軸は1に規格化されている。

スピン量子数 $1/2$ の場合の多光子吸収過程に関する実験結果は(32)式を(33), (34), (53), (54)式と共に用いることにより、摂動場の強度、時間、角度等の依存性について解析される。

参考文献

- 1) V. Hughes and L. Grabner: Phys. Rev. **79**, 314(1950) and subsequent papers.
- 2) H. Salwen : Phys. Rev. **99**, 1274(1955).
- 3) M. N. Hack : Phys. Rev. **104**, 84(1956).
- 4) S. Wilking : Z. Phys. **173**, 490(1963).

- 5) J. R. Franz and C. P. Slichter : Phys. Rev. **148**, 287(1966).
- 6) A. G. Redfield : Phys. Rev. **98**, 1787(1955).
- 7) Y. Manmoto, K. Utsunomiya and M. Satoh : J. Phys. Scc. Jpn. **43**, 703(1977).
- 8) Y. Manmoto and M. Satoh : Proc. Int. J. Quantum. Chem. **22**, 647(1986).
- 9) Y. Manmoto : J. Magn. Reson. **86**, 82 (1990).
- 10) B. N. Provotorov : Soviet Phys. JETP **14**, 1126(1962).
- 11) C. P. Slichter and W. C. Holton : Phys. Rev. **122**, 1701(1961).

Multiphoton Processes in Solids by NMR I(Theory)

Yoshinori MANMOTO, Mitsuo SATOH and Norio AKIYAMA

Department of Electronic Engineering,

Okayama University of Science,

1-1 Ridaicho, Okayama 700 Japan

(Received September 30, 1989)

Theoretical investigation of multiphoton processes in solids by rotary-saturation method in NMR is presented. In order to analyze the results obtained by this method, it is necessary to introduce the conception of doubly rotating reference frame. The second quantization of a perturbing field, the calculation of the n th order time-dependent perturbation, dipole-dipole interaction and the motion of magnetization are all treated in this frame. Multiphoton transitions in solids have strong dependences on the time during perturbation, the strength of perturbing field and the angle between the direction of quantization and that of perturbing field. Rotary-saturation method produces easily magic angle at which the width of multiphoton absorption lines extremely narrow, so that even higher-order transitions can be observed separately each other.