

第 3 回
応用物理学実験

題目	核磁気共鳴
----	-------

氏 名 : 西原 翔

学 籍 番 号 : 1522068

学部学科学年 : 理学部第一部応用物理学科 3 年

共同実験者:1522064 中井空弥

1522091 宮田崇杜

1522095 村山涼矢

1522B02 中村洸太

提出年月日:2024 年 06 月 13 日

実験実施日:2024 年 05 月 31 日

2024 年 06 月 07 日

東京理科大学理学部第 1 部
応用物理学教室

1 目的

角運動量を持った量子は外部磁場のもとでは Zeeman 効果によりエネルギー準位が分裂する。さらにその分裂した準位のうち 2 つの準位と共鳴するような電磁波を入射すると、分裂した準位間で光子を吸収したり放出したりして量子が周期的に遷移するようになる (誘導吸収・誘導放出)。これを Rabi 振動という。とくに原子核の持つスピン角運動量についての Zeeman 分裂に外部振動磁場を入射して共鳴させるのを核磁気共鳴 (Nuclear magnetism Resonance, NMR) と呼ぶ。

静磁場がある中、振動外場をパルス的に入射したとき、原子核スピンは乱雑な向きを持つ共鳴状態から緩和していき、原子核スピンの向きが揃った熱平衡状態に戻っていく。その時、原子核スピンの周囲に緩和時間の速い電子スピンがある、言い換えると原子が磁性を持っているとき、はじめにかけた静磁場に加え電子スピンによる磁場が加わるため、原子核スピンの緩和時間も短くなる。また、周囲に電子スピンのなかったとしても周囲の原子核スピンによる磁場による緩和時間の変化もある。つまり、この緩和の様子を調べることで原子核の周りにある系の性質を調べることができる。

この実験では純水、塩化ナトリウム水溶液、硫酸銅水溶液、硫酸亜鉛水溶液、硫酸鉄 (II) 水溶液の磁性を有無を水素原子核の核磁気共鳴状態からの緩和の様子を通して調べた。

2 原理

2.1 Zeeman 分裂

量子系を半古典論で扱う時、外部磁場は摂動として

$$\hat{H}_1 = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{H} \quad (1)$$

というように表わされる。磁気モーメント演算子は角運動量を用いて

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{ge}{2m} \hat{\mathbf{J}} = \gamma \frac{\hat{\mathbf{J}}}{\hbar} \quad (2)$$

というように表わされる。ここで g は g 因子と呼ばれる量で、古典的な角運動量による磁気モーメントとのずれを調整する量になっている。電子の場合、Dirac 方程式からほぼ正確な値が導かれ $g_e = -2$ である。また、 $\gamma = gq/2m$ は磁気回転比というものになっている。NMR の系では陽子を扱う。陽子の角運動量は $J = \pm\hbar/2$ である。磁場は z 成分しかないものと考えてやると、1 次の摂動エネルギーは

$$E_1 = \pm \frac{\gamma\hbar H}{2} \quad (3)$$

というようになる。よって Zeeman 効果によるエネルギー準位の分裂幅 $\hbar\omega_0$ は

$$\hbar\omega = \hbar\gamma H \quad (4)$$

$$\omega_0 = \gamma H \quad (5)$$

というようになる。これは外部磁場の強さに対する磁気モーメントの歳差運動の周波数を関係づける式とみなせる。

2.2 Rabi 振動

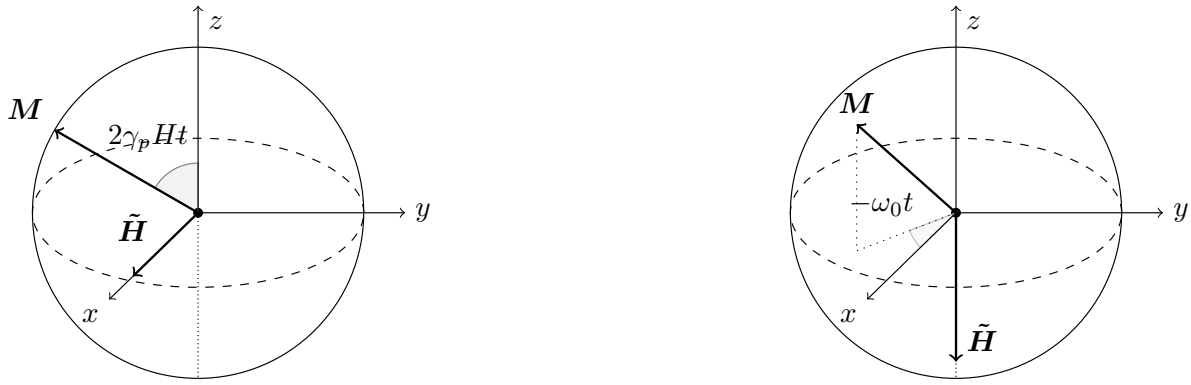
水素原子核の NMR におけるスピンの状態は Bloch ベクトル $M = (x, y, z)$ で表され、共鳴状態における Bloch ベクトルの時間発展は Bloch 方程式

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\gamma & -(\omega - \omega_0) & 0 \\ \omega - \omega_0 & -\gamma & -2\gamma_p H \\ 0 & 2\gamma_p H & -\Gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (6)$$

で記述される (付録：Bloch 方程式の導出)。ここで ω は入射した振動磁場の周波数、 ω_0 は共鳴周波数、 γ_p は陽子の磁気回転比、 H は振動外部磁場の強さである。また γ は横緩和、 Γ は縦緩和という量で前者はスピンの向きが弾性散乱により乱されるデコヒーレンスの速さを表す量で、後者は非弾性散乱により、励起した準位の持つエネルギーが熱になって失っていく速さを表している。

まず緩和のないときを考える。すると Bloch 方程式は振動数 $\omega - \omega_0$ で回転する系における見かけの磁場

$$\gamma_p \tilde{\mathbf{H}} = (2\gamma H, 0, \omega - \omega_0) \quad (7)$$



(a) 初期状態 $\mathbf{M} = (0, 0, 1)$ から大きさが H の共鳴外部磁場を照射して t 秒後の水素原子核のスピン状態を Bloch 球で表したものの。共鳴磁場をかけたときには $\tilde{\mathbf{H}} = (H, 0, 0)$ なので状態 \mathbf{M} は x 軸を回転軸として振動数 $2\gamma_p H$ で回転 (振動) する。

(b) 始状態が $\mathbf{M} = (\sin \theta_0, 0, \cos \theta_0)$ の水素原子核のスピンが外部振動磁場のない条件で t 秒経った時の状態を Bloch 球で表したものの。このとき $\tilde{\mathbf{H}} = (0, 0, -\omega_0)$ なので状態 \mathbf{M} は z 軸を回転軸として振動数 $-\omega_0$ で回転する。

図 1: 緩和がないときの Bloch 方程式の解の示すスピンの状態の変化を Bloch 球上で表したものの。

を用いて

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_p \tilde{\mathbf{H}} \times \mathbf{M} \quad (8)$$

と書ける。

この方程式の振舞いについて考える。はじめ静磁場がかかっているときにはスピンの向きはすべて上向きで揃っているのので始状態は $\mathbf{M} = (0, 0, 1)$ である。このとき、外部磁場はかかっていないので $\tilde{\mathbf{H}} = (0, 0, -\omega_0)$ となり、磁場とスピンの向きが揃っているため状態は状態の時間微分は変化せず一定のままとわかる。

つぎに共鳴磁場を入れたときには $\tilde{\mathbf{H}} = (H, 0, 0)$ となり、磁場とスピンの向きが直交するため時間変化を始める。その解は

$$(x, y, z) = (0, -\sin(2\gamma_p H t), \cos(2\gamma_p H t)) \quad (9)$$

というように x 軸を軸として回転していく。これを量子力学的なエネルギー準位の描像で見ると、共鳴磁場を入れたとき Zeeman 分裂した 2 準位の基底状態と励起状態を行き来しているのがわかる。これを Rabi 振動といい、振動数 $2\gamma_p H$ を Rabi 周波数と呼ぶ。

共鳴磁場を切った後の状態の変化を考える。始状態が $\mathbf{M} = (\sin \theta_0, 0, \cos \theta_0)$ のとき、Bloch 方程式を解くと

$$(x, y, z) = (\sin \theta_0 \cos(-\omega_0 t), \sin \theta_0 \sin(-\omega_0 t), \cos \theta_0) \quad (10)$$

というように z 軸を中心として回転するようになる。量子力学的な描像では基底状態と励起状態の重ねあわせ状態になっている。

緩和のない Bloch 方程式の振る舞いを見たことで NMR の実験系を考える上で大事なことが分かった。それは共鳴磁場を入れる時間によってスピンの z 成分の大きさを指定することができることである。

スピンの向きが下向きの励起状態にしたいときには、スピンの向きが上向きの揃っている基底状態となっている時刻から、共鳴磁場を入れて x 軸を回転軸として $t = 2\gamma_p H / \pi$ の時間回転させる。その後共鳴磁場を切ると z 軸を回転軸として回るようになるが、スピンの向きは z 軸を向いているため状態はずっと励起状態になる。スピンを基底状態と励起状態の重ね合わせ状態にさせたいときにはスピンの向きが上向きに揃っている基底状態となっている時刻から共鳴磁場を入れて x 軸を回転軸として $t = \gamma_p H / \pi$ の時間回転させる。その後共鳴磁場を切ると $x - y$ 平面の円周上を回るようになる。前者の操作を π パルス、後者の操作を $\pi/2$ パルスという。また回転させる天頂角 θ をパルス面積と言ったりする。

今回の実験では $\pi/2$ パルスを入れた状態の緩和を見ていくことになる。

2.3 状態の緩和

緩和を考えない Bloch 方程式では一度共鳴磁場を入れてそれを切るとスピンの z 成分は保存されるのであったが、実際にはスピンの外部の系との相互作用により熱平衡状態へ緩和していくことが予想される。実際緩和のある Bloch 方程式を解

くと、始状態 $\mathbf{M} = (x_0, y_0, z_0)$, 熱平衡状態を $(0, 0, 1)$ として

$$x(t) + iy(t) = (x_0 + iy_0)e^{i(\omega - \omega_0)t}e^{-\gamma t} \quad (11)$$

$$z(t) - 1 = (z_0 - 1)e^{-\Gamma t} \quad (12)$$

が得られる。

3 実験

4 結果

5 考察

6 結論

参考文献

[1] 松岡正浩. 量子光学. 裳華房, 2000.

付録

7 摂動論

8 電子の g 因子の導出

9 量子光学

この実験で扱った NMR の系は磁気双極子が外場である磁場の応答を見るという系になっている。物質の光学応答を見る系は、電気双極子が外場である光電場に対する応答を見る系になっていて計算上の手続きはまったくと言っていいほど同じようにできる。この節では松岡先生の書いた量子光学の教科書 [1] を参考にしながらまとめてみる。

9.1 2 準位系と密度演算子

原子には電子の取ることができる準位が多数ある。入射した光に共鳴するような状態を考えるとときには、入射した光の振動数に対応する 2 つの準位を取り上げれば十分である。この 2 準位系にて電子がどう振る舞うかを考える。

まず基準となる 2 準位系を表すハミルトニアンを \hat{H}_0 とし、それらの固有状態と固有エネルギーを

$$\hat{H}_0 |g\rangle = E_g |g\rangle, \quad \hat{H}_0 |e\rangle = E_e |e\rangle \quad (13)$$

のようにおく。また行列表示の際には

$$|g\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad |e\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

として書く。^{*1}

この系に光電場 \mathbf{E} が入ってくるわけだがこの電場と系との相互作用は電気双極子によるものとする。このとき電気双極子モーメントは量子力学的に、光電場は古典的に扱う半古典論で考える。電気双極子モーメント演算子を考える。基底状態と励起状態では電子雲の描像で考えると原子は電荷の片寄りが無い。そのためその状態では原子は電気双極子モーメントを持たない。一方状態が遷移しているときには電子雲は揺らいでいてこれにより電子双極子モーメントを持つと考える。 $\hat{\mathbf{r}}$ を電荷の位置とすると、電気双極子モーメントの演算子は

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = q\hat{\mathbf{r}} \quad (15)$$

^{*1} g は ground state, e は excited state の頭文字である。

で表される。これよりここにてできる双極子モーメントは

$$\boldsymbol{\mu}_{ge} = \langle g | q \hat{\mathbf{r}} | e \rangle, \quad \boldsymbol{\mu}_{eg} = \boldsymbol{\mu}_{ge}^* \quad (16)$$

となる。^{*2}これはお気持ち程度の解釈ではあるが、厳密には多極子のパリティに関して Wigner-Eckart の定理というのがあり、これにより $\langle g | \hat{\boldsymbol{\mu}} | g \rangle$ といった対角成分は 0 になることがわかる。摂動ハミルトニアン H_1 は古典電磁気学の双極子モーメントのポテンシャルエネルギー $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$ を参考にして

$$\hat{H}_1 = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E} \quad (17)$$

となる。^{*3}これによりハミルトニアンに非対角項が生じ、基底状態から励起状態、励起状態から基底状態への遷移が起こるようになる。以降摂動も含めた系のハミルトニアンを $\hat{H} := \hat{H}_0 + \hat{H}_1$ と書く。

この系を表す状態の時間発展を考える。まず始めに状態ケット $|\psi\rangle$ の表示から考える。これらは摂動がないときの固有状態の線形結合としてかけ、その線形結合の係数によって時間の様子を表すと考える。よってこの系の状態ケットは

$$|\psi\rangle = c_g(t) |g\rangle + c_e(t) |e\rangle \quad (18)$$

と書ける。 $\rho_{gg} := |c_g(t)|^2$, $\rho_{ee} := |c_e(t)|^2$ という量はそれぞれの基底状態にある確率を表す。また双極子モーメント演算子と合わせて使う際、状態の遷移を表すのに必要な量も導入する。基底状態から励起状態への遷移は $\rho_{ge} := c_g c_e^*$, 励起状態から基底状態への遷移は $\rho_{eg} := c_e c_g^*$ となる。これらの量はまとめて行列として次のように表す。

$$\hat{\rho} := c_g |g\rangle \langle g| c_g^* + c_g |g\rangle \langle e| c_e^* + c_e |e\rangle \langle g| c_g^* + c_e |e\rangle \langle e| c_e^* = \begin{pmatrix} \rho_{ee} & \rho_{eg} \\ \rho_{ge} & \rho_{gg} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |c_g(t)|^2 & c_e c_g^* \\ c_g c_e^* & |c_e(t)|^2 \end{pmatrix} \quad (19)$$

これを密度演算子 (密度行列) と呼ぶ。こういった系ではケットで状態を表すよりかは密度行列で表した方がよいので密度演算子で考える。この時間発展方程式を求めていく。

系の状態ケットをシュレディンガー方程式に入れると

$$i\hbar \left(\frac{\partial c_g}{\partial t} |g\rangle + \frac{\partial c_e}{\partial t} |e\rangle \right) = \hat{H} (c_g(t) |g\rangle + c_e(t) |e\rangle) \quad (20)$$

となる。この式の両辺に左から $\langle g|$, $\langle e|$ を掛けたものを行列を用いて表すと

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} c_e \\ c_g \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{ee} & H_{eg} \\ H_{ge} & H_{gg} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_e \\ c_g \end{pmatrix} \quad (21)$$

となる。なので密度行列の成分 ρ_{ij} の時間発展は

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial c_i} c_j^* + i\hbar c_i \frac{\partial c_j^*}{\partial t} \quad (22)$$

$$= H_{ik} c_k c_j^* - c_i c_k^* H_{kj} \quad (23)$$

$$= (\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H})_{ij} \quad (24)$$

よって密度行列の時間発展は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (25)$$

と表わされる。(von Neumann 方程式) また、導出は省くが密度演算子を使った物理量 \hat{M} の期待値は

$$\langle \hat{M} \rangle = \text{tr} [\hat{\rho} \hat{M}] \quad (26)$$

で表わされる。

^{*2} この演算子による電気双極子モーメントの描像は丁寧に記述された文献はあまりないように感じる。そのためあっているかは自信はあまりないものの、自分の解釈では以上のような状態が量子力学的な電気双極子モーメントであると考えている。この描像は古典電磁気学的な電気双極子モーメントの描像と大分違うように感じる。

^{*3} 光を量子化して電子と光子の相互作用の摂動を展開しても出る。すると多極子の相互作用も現れる。時間に余裕があれば後ほど記述したい。

9.2 線形電気感受率

外部電場に対する原子に束縛された電子と原子核が作る分極の応答の関係を表す電気感受率を導出する。2 準位系の各準位のエネルギーを $E_i = \hbar\omega_i$ のように書き、共鳴する入射光の振動数を $\omega := \omega_e - \omega_g$ とする。また電気双極子モーメントは

$$\boldsymbol{\mu}_{ge}(t) = \langle g | c_g^*(t) \hat{\boldsymbol{\mu}} c_e(t) | e \rangle = \rho_{eg} \boldsymbol{\mu}_{ge} \quad (27)$$

である。この式を見ると密度行列の非対角成分の時間発展を追えばよいことがわかる。この系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hbar\omega_e & -\boldsymbol{\mu}_{eg} \cdot \mathbf{E} \\ -\boldsymbol{\mu}_{ge} \cdot \mathbf{E} & \hbar\omega_g \end{pmatrix} \quad (28)$$

となる。これを von Neumann 方程式に入れて ρ_{eg} の時間発展を求めると

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{eg}}{\partial t} = H_{ee}\rho_{eg} + H_{eg}\rho_{gg} - \rho_{ee}H_{eg} - \rho_{eg}H_{gg} \quad (29)$$

$$\frac{\partial \rho_{eg}}{\partial t} = -i\omega_0\rho_{eg} - i\frac{\boldsymbol{\mu}_{eg} \cdot \mathbf{E}}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \quad (30)$$

のようになる。というのが得られる。実際には ρ_{eg} は電気双極子モーメントに相当するため、これらの時間発展の式に緩和項を入れる。すると

$$\frac{\partial \rho_{eg}}{\partial t} = -i\omega_0\rho_{eg} - \gamma\rho_{eg} - i\frac{\boldsymbol{\mu}_{eg} \cdot \mathbf{E}}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \quad (31)$$

$$\frac{\partial \rho_{ge}}{\partial t} = i\omega_0\rho_{ge} - \gamma\rho_{ge} + i\frac{\boldsymbol{\mu}_{ge} \cdot \mathbf{E}}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \quad (32)$$

となる。ここから電気双極子と電場は z 成分だけを考え、電場は振幅と振動成分を分けて

$$E(t) = E(\omega)e^{-i\omega t} + E(-\omega)e^{i\omega t} \quad (33)$$

とする。^{*4}また密度行列の非対角成分について、強制振動の系であることから

$$\rho_{eg}(t) = \rho_{eg}^{(\omega)}e^{-i\omega t}, \quad \rho_{ge}(t) = \rho_{ge}^{(-\omega)}e^{i\omega t} \quad (34)$$

というように置きなおすと便利になるであろう。これはちょうど振動数 ω で回転する系でこの現象を見るのと同じ変換になっている。これはフーリエ変換した表示ではないので $\rho_{eg}^{(\omega)}$ は時間に依存に注意することは必要である。これらを時間発展の式に入れると

$$\frac{\partial \rho_{eg}^{(\omega)}}{\partial t} = -i(\omega_0 - \omega)\rho_{eg}^{(\omega)} - \gamma\rho_{eg}^{(\omega)} - i\frac{\boldsymbol{\mu}_{eg}E(\omega)}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) - i\frac{\boldsymbol{\mu}_{eg}E(-\omega)e^{2i\omega t}}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \quad (35)$$

$$\frac{\partial \rho_{ge}^{(-\omega)}}{\partial t} = i(\omega_0 - \omega)\rho_{ge}^{(-\omega)} - \gamma\rho_{ge}^{(-\omega)} + i\frac{\boldsymbol{\mu}_{ge}E(-\omega)}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) + i\frac{\boldsymbol{\mu}_{ge}E(\omega)e^{-2i\omega t}}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \quad (36)$$

$e^{2i\omega t}, e^{-2i\omega t}$ の項は注目している振動数の第二高調波に相当するためこの項を無視する。なので時間発展は

$$\frac{\partial \rho_{eg}^{(\omega)}}{\partial t} = -i(\omega_0 - \omega)\rho_{eg}^{(\omega)} - \gamma\rho_{eg}^{(\omega)} - i\frac{\boldsymbol{\mu}_{eg}E(\omega)}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \quad (37)$$

$$\frac{\partial \rho_{ge}^{(-\omega)}}{\partial t} = i(\omega_0 - \omega)\rho_{ge}^{(-\omega)} - \gamma\rho_{ge}^{(-\omega)} + i\frac{\boldsymbol{\mu}_{ge}E(-\omega)}{\hbar}(\rho_{ee} - \rho_{gg}) \quad (38)$$

と書ける。このように回転する系の中で 2ω の項を無視する近似を回転波近似という。

誘電率を考えるとときには定常状態とみなすため左辺の時間微分は 0 とみなす。通常の光では励起状態に飽和するほどの光子は系に入らない。2 準位系のエネルギー差は eV オーダーなのに対し、熱ゆらぎは 10 meV のオーダーであるため、励起した電子はすぐさま基底状態に戻ると考えられる。これより $\rho_{gg} = 1, \rho_{ee} = 0$ とできる。ここの値を適切に考えることでレーザー光のような強い光で飽和した状態を考えることもできる。

^{*4} 電場の位置依存性を調べたいときには $e^{-i\omega t} \rightarrow e^{-i(\omega t + kz)}$ とする。

よって

$$\rho_{eg}^{(\omega)} = \frac{\mu_{eg}}{\hbar} \frac{1}{\omega_0 - \omega - i\gamma} E(\omega) \quad (39)$$

$$\rho_{ge}^{(-\omega)} = \frac{\mu_{ge}}{\hbar} \frac{1}{\omega_0 - \omega + i\gamma} E(-\omega) \quad (40)$$

$$(41)$$

が得られる。これより電気双極子モーメントの期待値は

$$\langle \mu \rangle = \text{tr} [\hat{\mu} \hat{\rho}] \quad (42)$$

$$= \mu_{ge} \rho_{eg} + (\text{C.C.}) \quad (43)$$

$$= \frac{|\mu_{eg}|^2}{\hbar} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0 - \omega - i\gamma} E(\omega) + (\text{C.C.}) \quad (44)$$

$$= \frac{|\mu_{eg}|^2}{\hbar} \left[\frac{1}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \right] E(\omega) e^{-i\omega t} + (\text{C.C.}) \quad (45)$$

分極は $P = N \langle \mu \rangle / V = \varepsilon_0 \xi E$ より電気感受率は

$$\xi(\omega) = \frac{|\mu_{eg}|^2 N}{\varepsilon_0 \hbar V} \frac{1}{\omega_0 - \omega - i\gamma} \quad (46)$$

となる。

9.3 光学的 Bloch 方程式の導出

飽和状態のようなときには密度行列の対角成分の時間発展を考える。von Neumann 方程式を考える。励起状態から基底状態に落ちる緩和を表す項として $\Gamma \rho_{gg}$ を入れると

$$\frac{\partial \rho_{ee}}{\partial t} = -\Gamma \rho_{ee} + \frac{1}{i\hbar} (H_{ee} \rho_{ee} + H_{eg} \rho_{ge} - \rho_{ee} H_{ee} - \rho_{eg} H_{ge}) \quad (47)$$

$$\frac{\partial \rho_{gg}}{\partial t} = \Gamma \rho_{ee} + \frac{1}{i\hbar} (H_{ge} \rho_{eg} + H_{gg} \rho_{gg} - \rho_{ge} H_{eg} - \rho_{gg} H_{gg}) \quad (48)$$

$$(49)$$

となる。この右辺に (33) 式や (34) 式等を入れて回転波近似を入れながら整理していくと

$$\frac{\partial \rho_{ee}}{\partial t} = -\Gamma \rho_{ee} - \frac{i}{\hbar} \{ -\mu_{eg} E(\omega) \rho_{ge}^{(-\omega)} + \mu_{ge} E(-\omega) \rho_{eg}^{(\omega)} \} \quad (50)$$

$$\frac{\partial \rho_{gg}}{\partial t} = \Gamma \rho_{ee} - \frac{i}{\hbar} \{ -\mu_{ge} E(-\omega) \rho_{eg}^{(\omega)} + \mu_{eg} E(\omega) \rho_{ge}^{(-\omega)} \} \quad (51)$$

これら 2 式の差を取ると

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{ee} - \rho_{gg}) = -2\Gamma \rho_{ee} - \frac{2i}{\hbar} \{ \mu_{ge} E(-\omega) \rho_{eg}^{(\omega)} - \mu_{eg} E(\omega) \rho_{ge}^{(-\omega)} \} \quad (52)$$

という時間発展の式が得られる。

密度行列を $\text{SU}(2)$ の直交基底 (\hat{I} , $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$, $\hat{\sigma}_z$) で展開することを考える。密度行列の成分は回転座標系の下で

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{ee} & \rho_{eg}^{(\omega)} \\ \rho_{ge}^{(-\omega)} & \rho_{gg} \end{pmatrix} \quad (53)$$

と書ける。Hilbert-Schmidt 内積をとると

$$w = \frac{1}{2} \text{tr} [\hat{\rho} \hat{I}] = \frac{1}{2} (\rho_{ee} + \rho_{gg}) = \frac{1}{2} \quad (54)$$

$$x = \frac{1}{2} \text{tr} [\hat{\rho} \hat{\sigma}_x] = \frac{1}{2} (\rho_{eg}^{(\omega)} + \rho_{ge}^{(-\omega)}) \quad (55)$$

$$y = \frac{1}{2} \text{tr} [\hat{\rho} \hat{\sigma}_y] = \frac{i}{2} (\rho_{eg}^{(\omega)} - \rho_{ge}^{(-\omega)}) \quad (56)$$

$$z = \frac{1}{2} \text{tr} [\hat{\rho} \hat{\sigma}_z] = \frac{1}{2} (\rho_{ee} - \rho_{gg}). \quad (57)$$

これを用いると

$$\hat{\rho} = \frac{1}{2}\hat{I} + x\hat{\sigma}_x + y\hat{\sigma}_y + z\hat{\sigma}_z \quad (58)$$

と書ける。この $\mathbf{R} := (x, y, z)$ というベクトルは大きさが 1 になっていて、半径 1 の球面上の点を指す。このベクトルを Bloch ベクトル、その球を Bloch 球と呼ぶ。実数となるように電場の位相をずらしてやると

$$\mu E := \mu_{eg}E(\omega) = \mu_{ge}E(-\omega) \quad (59)$$

というようにすることができる。 $\mathbf{R} = (x, y, z)$ の時間発展方程式は今までの結果を用いると

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\gamma & -(\omega - \omega_0) & 0 \\ \omega - \omega_0 & -\gamma & -2\mu E/\hbar \\ 0 & 2\mu E/\hbar & -\Gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (60)$$

と書ける。これを緩和のある Bloch 方程式という。 $\omega - \omega_0$ という成分は回転する座標系における見かけの電場電場として取り込まれる。その見かけの電場 $\tilde{\mathbf{E}}$ は

$$\tilde{\mathbf{E}} := \left(2E, 0, \frac{\hbar(\omega - \omega_0)}{\mu} \right) \quad (61)$$

となる。緩和の項 Γ, γ を 0 すると Bloch 方程式は

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{\mu}{\hbar} \tilde{\mathbf{E}} \times \mathbf{R} \quad (62)$$

というように書ける。これは NMR の系を古典電磁気学や半古典論に分析すると得られる式

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma_g \tilde{\mathbf{H}} \times \mathbf{M} \quad (63)$$

と同じものになっている。

9.4 Bloch ベクトルの古典電磁気学的な描像