分子科学アーカイブス

AC0013

パルス ESR

生駒忠昭　著

公開日　　　2009 年　　7 月　27 日 第 1 版

著者紹介

生駒忠昭（いこま　ただあき）

所属：　新潟大学大学院自然科学研究科

専門分野：有機薄膜物性、スピン化学、分子分光学

パルス ESR

1　はじめに

　スピン化学で研究されている開殻分子は光反応中間体や不安定な化学種であることが多く、過渡的な現象を直接観測することが重要な課題となっている。スピン化学へ ESR を適用する場合も時間領域での測定が有効な情報を与えてくれる。パルス ESR 法はスピン系の過渡的応答を時間領域で測定する点から、スピン化学研究において有力な測定手段といえる。

　パルス ESR を用いるとナノ秒時間分解の実時間観測ができるだけでなく、通常の ESR 法(cw-ESR 法)に比べて高い感度と高い周波数分解能をもつ。さらにスペクトルの多次元化も可能になるので、cw-ESR 法では分からない詳細な知見を得ることができ、信号の帰属も容易となる。このような特長をもつパルス ESR 法をスピン化学研究で充分活用するためには、パルス ESR 実験の基礎を学ぶことが重要と思われる。なぜなら、基礎を知っていると、確実な応用ができるからである。そこで、本講義ではパルス ESR における基本的事柄、特に時間領域の ESR 信号である応答信号のメカニズムを理解してもらいたい。

　講義内容は、２節でパルス ESR を cw-ESR 法と比較しながら概観する。３節では、ベクトルモデルを使って磁場中におかれた巨視的磁化の運動（歳差運動）をはじめ磁気共鳴・応答信号・緩和などの現象を視覚化する。４節では、密度行列演算子法・直積演算子法による応答信号の計算法を説明する。

２　パルス ESR 法

スピン系に照射した複数個の高出力マイクロ波パルス（P_{I}、P_{II}、P_{III}、……）は電子スピン磁気モーメントと磁気共鳴を起こす。その後、スピン集団は分子固有の磁気的な相互作用やスピン緩和機構に従い外部磁場（B_0）のもとで運動を始める。その様子が、**図1**に示したような自由誘導減衰 (Free Induction Decay: FID) や電子スピンエコー (Electron Spin Echo: ESE)と呼ばれる磁気的な応答信号として観測される。応答信号には通常の ESR 法では得られないような情報も含まれており、この節ではパルス ESR 分光の基本事柄を古典的ベクトルモデルで説明した後、密度行列演算子および直積演算子を使った表現を紹介する。

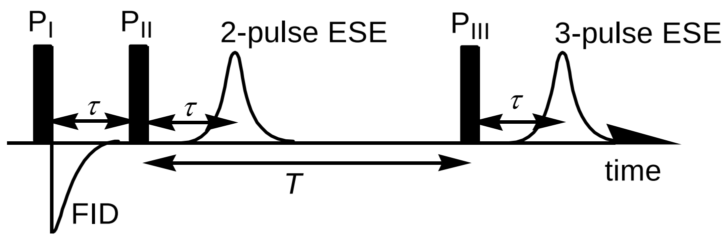

図1　マイクロ波パルス（P_{I}, P_{II}, P_{III}）**と応答信号**（FID,ESE）

一定の周波数ν_0をもつ連続的マイクロ波（電磁波）を用いている通常の ESR 法と異なり、パルス ESR 法では短い期間だけマイクロ波を印加する。時間領域において、t_{p} 時間だけ一定周波数ν_0 で振動している電磁波がパルス化されたマイクロ波である（**図2a**）。Fourier 解析法により、パルス波の周波数特性を調べたものが**図2b** である。そのスペクトラム強度はν_0（キャリア周波数）を中心に拡がりを持っていることが分かる。これは、パルスマイクロ波がν_0以外の周波数をも含んでいることを示している。その拡がり幅はパルス幅の逆数（$1/t_{\mathrm{p}}$）にほぼ等しく、パルス幅が短いものほど周波数帯域が拡がることが分かる。つまり、パルス化すると電磁波の周波数帯域が増加するので、単一周波数のマイクロ波を用いてある一定のスペクトル幅の情報を集めることができる。

図.2c に運動が凍結された磁性分子の典型的な ESR スペクトルを示した。分子内の電子スピンがおかれている磁気的環境（スピン軌道相互作用・双極子相互作用・超微細相互作用など）が異方的であるため、電子スピンが実際受けている局所磁場 ($B_{\mathrm{i}}^{\mathrm{local}}$) は外部磁場に対する分子配向よって異なっている。そのため、スペクトルは不均一に広がったものとなる。このようなスペクトルは多くの吸収線から構成されている。それぞれの均一な線幅を持つ吸収線に対応する電子スピン集団をスピン束($\boldsymbol{u}_{\mathrm{i}}$)と呼ぶ。

一定の外部磁場 B_0 のもとでは、単一周波数の連続波は図中に黒く示したスピン束とだけ共鳴する。しかしながら、パルス ESR 法は励起帯域の範囲（灰色）内にあるスピン束すべてと同時に共鳴することができる。別な言い方をするならば、パルス ESR 法はスピン系に広範囲の周波数成分をもつ電磁波を同時に加えることと等価である。同時励起されたスピン束集団がそののち応答信号を示すことになる。単一周波

数のマイクロ波を用いて、ある一定のスペクトル幅の情報を集めることができるのはこのためである。

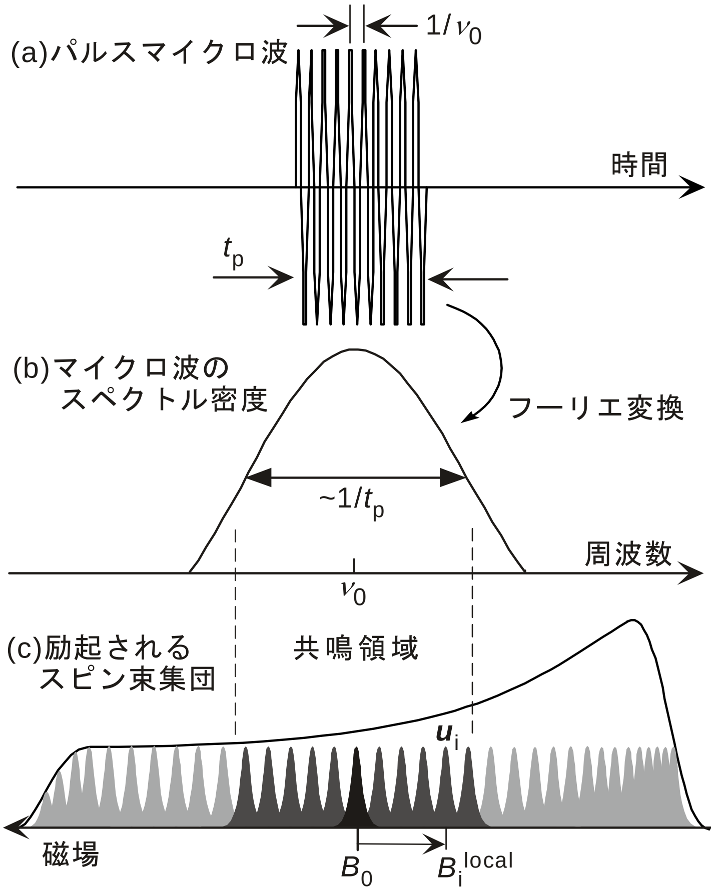

図2　周波数ν_0をもつパルスマイクロ波が固定磁場 B_0 において励起できるスペクトル範囲

3　古典論的描像

3．1　ベクトルモデルと回転座標系

電子スピン（$S = 1/2$）を視覚的に表現したベクトルモデルは磁場中に置かれた磁気モーメントをもつ棒磁石の古典的運動と対比しかつ多くの示唆に富んでいるので、FID や ESE を理解する上で大変有益である。外部磁場 $\boldsymbol{B}_0$ を感じている磁気モーメント（$\boldsymbol{S}$）は、角運動量保存則（Newton 第三法則）に従って時間変化する。

$$\frac{d\boldsymbol{S}}{dt} = \gamma \boldsymbol{B}_0 \times \boldsymbol{S} \tag{1}$$

この方程式は、回転角運動量をもったコマが重力場の下で首振り運動をするのと同様に、ベクトル $\boldsymbol{S}$ が $\boldsymbol{B}_0$ の周りを歳差運動することを示している（**図3a**）。歳差運動の角速度（ω_0）はγB_0に等しく、0.35 T の磁場中の電子スピンは一周するのに約 100 ピコ秒かかる。なお、γは電子の磁気回転比を表している。

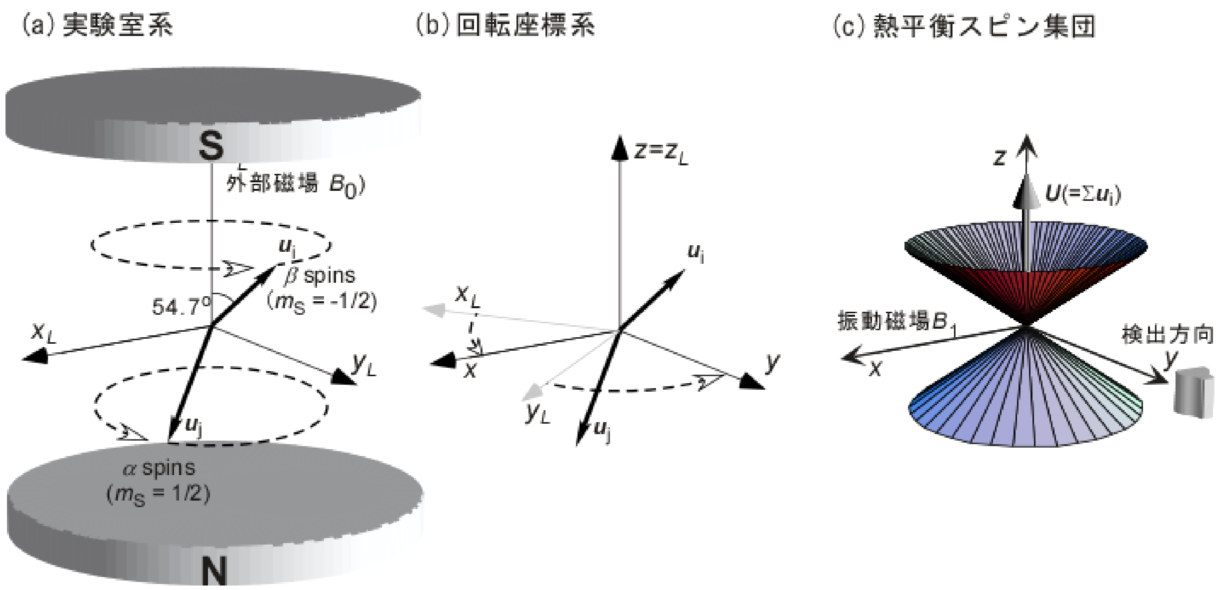

図.3　熱平衡状態にある電子スピンのベクトルモデル

ここで、電子スピンの歳差運動と同じ角速度ω_1で z 軸周りに回転している別の座標系（xyz 座標系）からスピンベクトルをとらえてみる。このような回転座標系では、**図3b** に示したように、$\boldsymbol{u}$ ベクトルは静止してみえる。静止状態は、磁化ベクトルが見かけ上ゼロ磁場に置かれている状態に等しくなる。今後は、簡単のためこの回転座標系からスピン系を表現することとする。いま、熱平衡状態にある量子スピン集団を考えるならば、各ベクトルがもつ歳差運動の位相は無秩序であるから、スピン集団は**図３c** に示したような円錐状に一様に広がったベクトル群を形成する。また、βスピンはαスピンよりエネルギー的に安定なので熱平衡状態ではβスピン数が多くなる。その結果、全磁気モーメントであるアンサンブル平均（巨視的磁化）は $\boldsymbol{B}_0$ 方向を向いて

いる静止ベクトル $\boldsymbol{U}$（$= \sum \boldsymbol{u}_\mathrm{i}$）に他ならない。

一方、実験室系で外部磁場に対して右回り円偏向した角周波数ω_0の電磁波は、回転座標系では$+x$ 軸方向にかけられた静磁場 $\boldsymbol{B}_1$ として取り扱うことができる。通常使用されている ESR 装置の共振器のマイクロ波は円偏光でなく直線偏光である。しかしながら、直線偏向した電磁波は右回りと左回りの円偏光の重ね合わせであり、右回り円偏光だけがスピン系と相互作用できるチャンスをもつ。こういう理由（回転波近似）から、マイクロ波は$+x$ 軸方向にかけられた静磁場 $\boldsymbol{B}_1$ として取り扱われる。また、位相敏感検波を行うことでベクトルのある成分を検出することができる。ここでは、磁化ベクトル検出器（コイルあるいはアンテナ）を$+y$ 軸上に置いたものと考えてゆく。

３．２　共鳴・FID・ESE

図1に示したような３つの 90°パルスを試料に順次照射する実験を取り上げる。スピン系にマイクロ波（$\mathrm{P_I}$）が印加されると、励起帯域内にある磁気モーメント $\boldsymbol{U}$ は x 軸周りの回転を始める（**図4a**）。この現象を章動運動と言い、共鳴条件を満たしているスピン束集団がマイクロ波の磁場成分周りに歳差運動する動きを指す。ベクトル $\boldsymbol{U}$ が $-y$ 軸上に達するのに要する時間だけ印加されるマイクロ波を 90°パルスあるいは $\pi/2$ パルスと呼ぶ。$\mathrm{P_I}$ 照射後、全磁化ベクトルに含まれている個々のスピン束 $\boldsymbol{u}_\mathrm{i}$ は、**図2c** に示したように、それぞれが感じている局所磁場（$B_\mathrm{i}^\mathrm{local}$）が異なっている。そのため、回転座標系であっても、$B_\mathrm{i}^\mathrm{local}$ の分だけの歳差運動速度（$\Delta\omega_\mathrm{i}$）

$$\Delta\omega_i = \gamma B_i^{local} \tag{2}$$

で、$\boldsymbol{u}_\mathrm{i}$ は xy 平面内で歳差運動を始める。$+y$ 軸上にある検出器は $\mathrm{P_I}$ 照射後の磁化ベクトルの様子を負の信号として捕らえる。その後、スピン束集団が離散してゆくために信号（全ベクトルの y 成分）は減衰してゆく。パルス直後のこのようなスピン束集団の時間変化を反映した応答信号を FID と呼ぶ。

ここで、τ時間ののちにスピン束ベクトルが xy 面内全体に広がり FID 信号が消失したとする（**図4c**）。第二の 90°パルス（$\mathrm{P_{II}}$）を印加すると、一度散逸したスピン束をもう一度集束させることができる。**図4d** は $\mathrm{P_{II}}$ によって zx 面内に移動した円盤状に広がっているスピン束を表している。この時点では、合成ベクトルに y 軸成分が無いので、まだ信号は観測されない。ただし、歳差運動の速度が速いスピン束ほど $+z$ 軸側に存在し、遅いスピン束は $-z$ 軸側に集まっていることになる。このため、**図4e** に示したように再開する歳差運動によってスピン束円盤は上の方から折り込まれるように変形する。その結果、合成磁化ベクトルは徐々に y 成分を持ち始める。次第に、$+z$ 側のスピン束群の交差が進み（**図4f**）、$\mathrm{P_{II}}$ 照射後からτ秒だけ経過した時点で、それぞれのスピン束ベクトル頭部を結ぶ軌跡がビリヤードの８番ボールのような８の字状に並ぶ（**図4g**）。このとき、全磁化ベクトルの $+y$ 軸成分が最も強くなり、正の大きな応答信号が観測される。これが 2 パルス ESE 信号の起源である[1]。すなわち、

[1] 90°－180°パルス系列で観測される応答信号は Hahn エコーと呼ばれ良く知られている。しかし、E. L. Hahn が 1950 年に提唱したエコー信号観

ESE の生成およびその後の減衰過程にも、FID と同様にスピン束の歳差運動が反映されている。

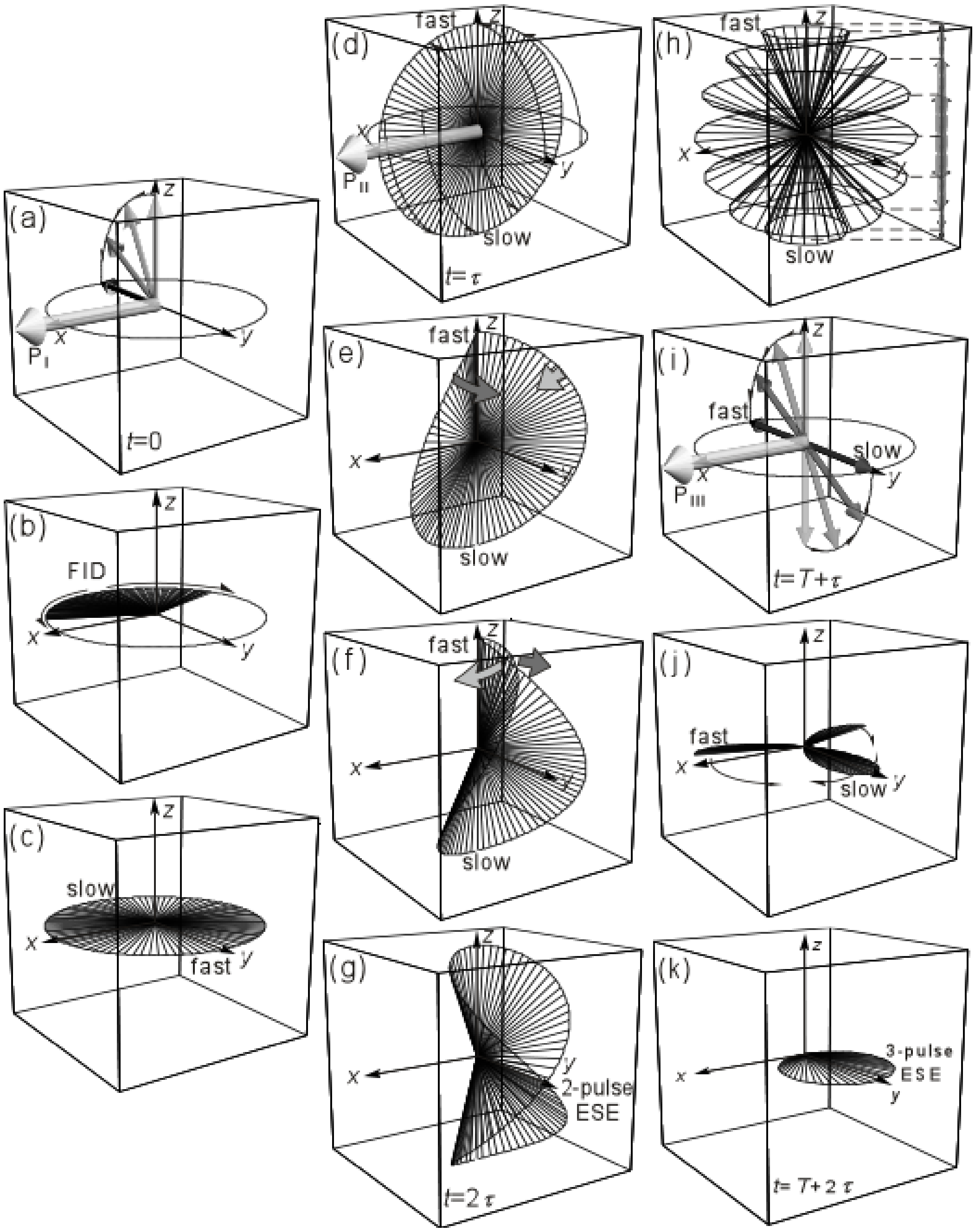

図4　パルス ESR で観測される FID(b), 2 パルス ESE(g)および 3 パルス ESE(g)を表現した磁化ベクトルモデル。

　2τ 時間ののちに集束したスピン束も長時間の間（T）に起こる多数回の歳差運動後には、xy 面内の成分の位相がばらばらになっているので、見かけ上 z 軸成分だけをもつ磁化ベクトルと等価になる（**図4h**）。この磁化ベクトルを z 軸に沿ってみるならば、

測用の最初のパルス列は 90°−90°パルス系列であった。2 パルス ESE 信号観測のためには第二パルスの角度はあまり本質的でなく、スピン束の方向さえ変化できれば充分である。

大きな局所磁場を感じ速い歳差運動を起こすスピン束が＋側に集約しており、—側ほど遅いスピン束が多く存在している。つまり、歳差運動速度の違いによって選別されたスピン束が z 軸上で整列している状態である。この時点で、第三の 90°パルス（P_{III}）を印加すると、全磁化は y 軸上まで倒される（**図4i**）。しかしながら、ベクトル和はゼロなので、検出器は信号を捕らえることができない。$-y$ 軸側に向けられたスピン束群は、**図5j** に示したように、それぞれ $+x$ 側と $-x$ 側へ向かうグループに分かれながら、ハサミのような動きで素早く$+y$ 軸方向へ向かう。一方、$+y$ 軸側に向けられたスピン束群は、ゆっくりと xy 面内にばらけてゆく。全体的なベクトル和の y 成分は成長し続け、P_{III} 照射後τ時間ののちに、すべてのベクトル頭部が $+y$ 側に描かれた真円状に並び、最大の $+y$ 成分を合成する（**図4k**）。これが、３パルス ESE 信号である。この応答信号の時間変化もまた、スピン束の歳差運動すなわち局所磁場の差異を反映している。

３．３ スピン緩和

これまで述べてきたベクトルモデルの説明には、いわゆるスピン緩和過程があらわに含まれていなかった。しかしながら、実際のスピン束は時々刻々熱平衡にある初期状態（**図4**を参照）へと緩和してゆく。これは局所磁場が時間に対して揺動していることに由来している。xy 面内での緩和をスピン横緩和と呼び、各スピン束の歳差運動の周期や位相がゆらぐ過程を指す。また、z 軸方向（外部磁場方向）の緩和はスピン縦緩和と呼ばれ、電子スピンと格子間でのエネルギー移動を伴う。数学的には、(1)式にそれぞれの緩和を示す項を加えた Bloch 方程式で表される。

$$\frac{dU_z}{dt} = \gamma\left(\boldsymbol{B}_0 \times \boldsymbol{U}\right)_z + \frac{U_0 - U_z}{\mathrm{T}_1} \qquad (3.1)$$

$$\frac{dU_x}{dt} = \gamma\left(\boldsymbol{B}_0 \times \boldsymbol{U}\right)_x - \frac{U_x}{\mathrm{T}_2} \qquad (3.2)$$

$$\frac{dU_y}{dt} = \gamma\left(\boldsymbol{B}_0 \times \boldsymbol{U}\right)_y - \frac{U_y}{\mathrm{T}_2} \qquad (3.2)$$

T_1 および T_2 はそれぞれスピン縦緩和時間とスピン横緩和時間と定義されている。これらのインコヒーレントな過程は、不可逆的にベクトル強度を減少させたり集束を不完全にしたりする。

図4で示した２パルス ESE が発現するまでの過程でも、局所磁場の無秩序な変化（$B_i^{local}(t)$）は各スピン束の歳差運動角速度の揺らぎ（$\Delta\omega_i(t)$）をまねき、スピン横緩和を引き起こしている。P_I と P_{II} の間の時間幅τが短いときのスピン束集団は 2τ秒後にきれいな８の字上に配列して強い ESE 信号を示す（**図5a**）。パルス間隔τが少し長くなると、各スピン束の歳差運動に乱れが生じ、**図5b** にあるように８の字状には並べなくなる。

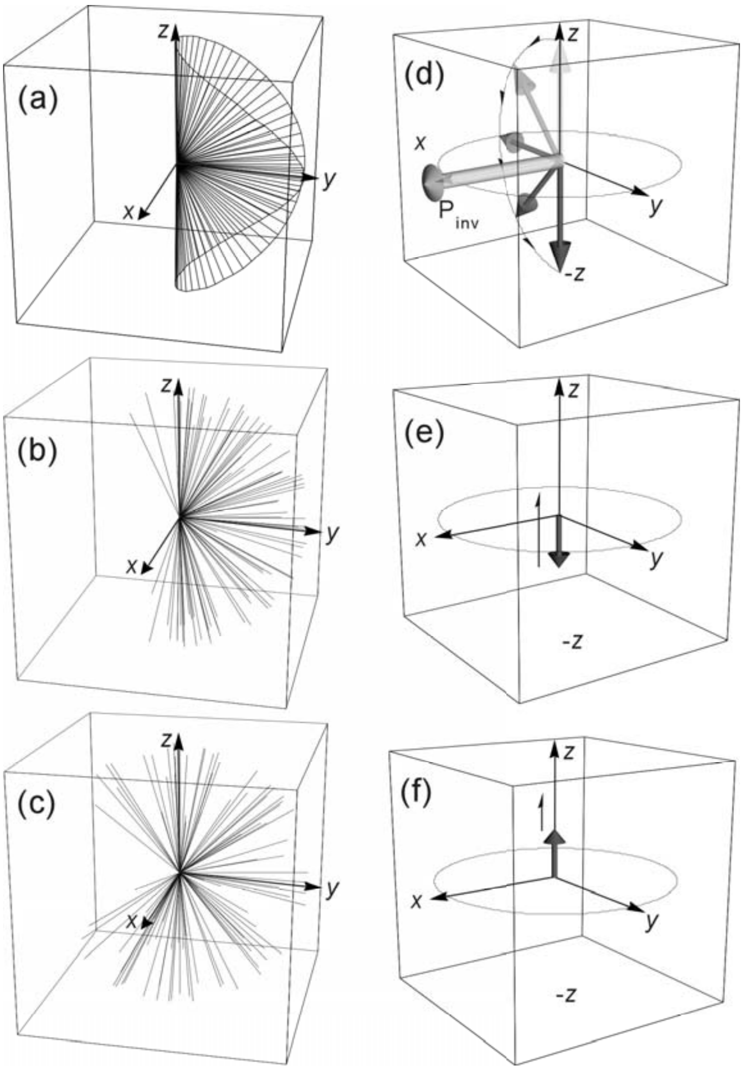

図5　2パルス ESE 観測時（2τ）の再結像がスピン横緩和によって乱れてゆく様子(a–c)および反転された巨視的磁化ベクトルがスピン縦緩和によって回復してゆく様子（d–f）

しかしながら、ほとんどのベクトルは全体的に$+y$側に集まってくる。さらにτ時間が長くなると歳差運動の乱れは激しくなり、2τ秒後でも$-y$軸側に向いているスピン束もでてくる（**図5c**）。これがスピン横緩和現象であり、τの関数として２パルス ESE 強度を測定することで、直接観測することができる。したがって、この 2 パルス ESE の減衰曲線の時定数から横緩和時間 T_2 を見積もることができる。

一方、スピン縦緩和は z 軸上に分極した状態が熱平衡状態へ至るまでを測定すれば得られる。分極状態は、最初に 180°パルス（P_{inv}）を印加することで、全磁化ベクトルを$-z$ 方向に反転させる（**図5b**）。分極状態は高いエネルギー状態にあるため余剰エネルギーを格子へ供与しながら$+z$ 方向へ徐々に回復しようとする。**図5e** および**図5f** に示したような回復途中にある磁化ベクトルの大きさは、分極している磁化ベクトルから繰り出される FID あるいは ESE で測定できる。このような応答関数の時間変化から縦緩和時間 T_1 を見積もることができる。分子運動が凍結されている場合の T_1 は T_2 に比べて一般に長い。**図4**で示したパルス列では、歳差運動角速度の違いで選別さ

れた h の状態が分極状態[2]とみなせる。従って、P_{II} と P_{III} の間の期間（T 時間）は主としてスピン縦緩和機構による分極の不可逆過程が含まれるので、3 パルス ESE 強度も T 時間に対してほぼ時定数 T_1 で減衰する。

[2] 分極状態の定義は熱平衡状態から逸脱している状態である。

４　量子力学的描像

本講義は、単一分子分光とは異なり多数個（10 の〇〇乗個）の電子スピン集団を取り扱った一般的な実験を想定しているので、前節では巨視的磁化のベクトルを用いて、磁場・パルスマイクロ波とスピン系の相互作用（磁気共鳴）や照射後のスピン系が示す運動を見てきた。しかしながら、原子や分子中の電子スピンは量子力学系に存在しており、あらゆるエネルギーの状態を連続的にとることはできない。よって、エネルギー図やベクトルモデルでは表現できない運動や状態もある。特に、状態の分極や占有確率は表現できても、コヒーレンスの概念を理解するには量子力学的記述なしには理解できないところである。そこで、本節では、FID と ESE の量子力学的に表現する二つの方法（密度行列演算子法と直積演算子法）を紹介する。

４．１　スピンハミルトニアンと座標変換

スピンが関与する磁気的エネルギーは比較的小さくので、電子軌道や分子振動エネルギーなどと独立して考えることができる。ハミルトニアンの電子軌道に関する積分を実行した後に残されたスピンに関係しているすべてのハミルトニアンを有効スピンハミルトニアンという。以後、簡単のためにスピンハミルトニアンと呼ぶ。パルス ESR 実験の基本原理は磁場中に置かれた一個の電子スピン（$S = 1/2$）と一個の核スピン（$I = 1/2$）からなる単純な系を使って記述できる。ここで、外部磁場と電子スピンや核スピンの相互作用（ゼーマン相互作用）は等方的（等方的 g 因子）であり、電子スピンと核スピンの相互作用（超微細相互作用 $\boldsymbol{A}$）は異方的であるとする。実験室座標系におけるこの系の磁気エネルギーは次式で書ける。

$$\mathbf{H}_0 = \frac{g_e \mu_B B_0}{\hbar} S_z + \frac{g_n \mu_n B_0}{\hbar} I_z + \tilde{\mathbf{S}}\mathbf{AI} \approx \omega_0 S_z + \omega_I I_z + AS_z I_z + BS_z I_x \qquad (4)$$

$$\omega_0 = \frac{g_e \mu_B B_0}{\hbar},\ \omega_I = \frac{g_n \mu_n B_0}{\hbar}$$

$\boldsymbol{A}$ テンソルの S_x と S_y に関連した要素は無視し、要素 A_{zz} と $(A_{zx}{}^2+A_{zy}{}^2)^{1/2}$ を A と B で置き換えている。$\boldsymbol{H}_0$ は時間に依存しないハミルトニアンである。このハミルトニアンを用いた波動方程式（Schrödinger 方程式）:

$$\frac{d}{dt}\left|\varphi\right\rangle = \frac{1}{i}\boldsymbol{H}_0\left|\varphi\right\rangle \qquad (5)$$

を解けば、スピンの固有エネルギーと固有状態$|\varphi\rangle$を明らかにすることができる。

しかしながら、回転座標系で記述してきたベクトルモデルと対応させるためには、

（5）式のハミルトニアンと固有状態も回転座標系へ変換する必要がある[3]。z 軸周りに角速度ω_rで回転している座標系へ変換する演算子 U は、

$$U = \exp\left(i\omega_r S_z t\right) \tag{6}$$

指数形ユニタリ演算子[4]で書ける。波動関数$|\varphi\rangle$および演算子 O に対する座標変換は、それぞれ

$$\left|\varphi\right\rangle \xrightarrow{U} U\left|\varphi\right\rangle \tag{7.1}$$
$$O \xrightarrow{U} UOU^{-1} \tag{7.2}$$

となる。（7.2）式に従って（5）式の変換操作を行って見る。

$$U\frac{d}{dt}U^{-1}U\left|\varphi\right\rangle = \frac{1}{i}U\mathbf{H}_0U^{-1}U\left|\varphi\right\rangle \tag{8}$$

(8)式の右辺を計算する。

$$\begin{aligned}
\frac{1}{i}U\boldsymbol{H}_0U^{-1}U\left|\varphi\right\rangle &= \frac{1}{i}\begin{pmatrix} \exp\left(i\omega_r S_z t\right)\omega_0 S_z \exp\left(-i\omega_r S_z t\right) \\ +\exp\left(i\omega_r S_z t\right)\omega_I I_z \exp\left(-i\omega_r S_z t\right) \\ +\exp\left(i\omega_r S_z t\right)AS_z I_z \exp\left(-i\omega_r S_z t\right) \\ +\exp\left(i\omega_r S_z t\right)BS_z I_x \exp\left(-i\omega_r S_z t\right) \end{pmatrix}\left|\varphi\right\rangle_{rot} \\
&= \frac{1}{i}\begin{pmatrix} \omega_0 S_z \\ -\omega_{mw} S_z \\ +\omega_I I_z \\ +AS_z I_z \\ +BS_z I_x \end{pmatrix}\left|\varphi\right\rangle_{rot} = \frac{1}{i}\boldsymbol{H}_0\left|\varphi\right\rangle_{rot}
\end{aligned} \tag{9}$$

上式の導出では、指数形演算子の級数展開とスピン演算子の交換関係（$[S_z, S_z]=0$, $[I_x, S_z]=0$, $[I_z, S_z]=0$）を使えば理解できる[A1]。

一方(8)式の左辺は、

---

[3] ここで行う座標変換の数学的には、ある座標系で張られているヒルベルト空間内の関数をユニタリ変換で別な座標系で記述し直すことになる。
[4] 複素転置行列が逆行列に等しい（$\tilde{U}^{*}=U^{-1}$）。

$$
\begin{aligned}
U\frac{d}{dt}U^{-1}U\left|\varphi\right\rangle &= \exp\left(i\omega_r S_z t\right)\frac{d}{dt}\exp\left(-i\omega_r S_z t\right)\left|\varphi\right\rangle_{rot} \\
&= \exp\left(i\omega_r S_z t\right)\begin{pmatrix}\left(\dfrac{d}{dt}\exp\left(-i\omega_r S_z t\right)\right)\left|\varphi\right\rangle_{rot} \\ +\exp\left(-i\omega_r S_z t\right)\left(\dfrac{d}{dt}\left|\varphi\right\rangle_{rot}\right)\end{pmatrix} \\
&= -i\omega_r S_z\left|\varphi\right\rangle_{rot} + \frac{d}{dt}\left|\varphi\right\rangle_{rot} \qquad (10)
\end{aligned}
$$

(10)式の変形でも(9)式で行った指数形演算子の展開と交換関係を用いている。(9), (10)式を(8)式に代入し両辺を整理すると、

$$
-i\omega_r S_z\left|\varphi\right\rangle_{rot} + \frac{d}{dt}\left|\varphi\right\rangle_{rot} = \frac{1}{i\hbar}\boldsymbol{H}_0\left|\varphi\right\rangle_{rot} \qquad (11.1)
$$

$$
\frac{d}{dt}\left|\varphi\right\rangle_{rot} = \frac{1}{i}\left(\boldsymbol{H}_0 - \omega_r S_z\right)\left|\varphi\right\rangle_{rot} \qquad (11.2)
$$

$$
\frac{d}{dt}\left|\varphi\right\rangle_{rot} = \frac{1}{i}\boldsymbol{H}_{0,rot}\left|\varphi\right\rangle_{rot} \qquad (11.3)
$$

回転座標系における Schrödinger 方程式を得ることができる。回転座標系のハミルトニアン（$\boldsymbol{H}_{0,\mathrm{rot}}$）は、

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{H}_{0,rot} &= \boldsymbol{H}_0 - \omega_r S_z \\
&= \omega_0 S_z + \omega_I I_z + AS_z I_z + BS_z I_x - \omega_r S_z \\
&= \left(\omega_0 - \omega_r\right)S_z + \omega_I I_z + AS_z I_z + BS_z I_x \\
&= \Omega_S S_z + \omega_I I_z + AS_z I_z + BS_z I_x \qquad (12) \\
&\quad \Omega_S = \omega_0 - \omega_r \qquad (13)
\end{aligned}
$$

電子ゼーマン相互作用だけが補正された形をとり、静磁場の強度を見かけ上変化させる。ω_{r} が ω_0 に等しくなったとき、電子ゼーマン項は０になる。これは、実験室系で外部静磁場からトルクを受けて歳差運動していた磁化ベクトルが回転座標系では静止しているように見えたことに対応している。

実験室座標系で電子スピン共鳴を誘起するマイクロ波の磁場成分と電子スピンとの相互作用を示すハミルトニアン $\boldsymbol{H}_1$ は次式で与えられる。

$$\boldsymbol{H}_1 = 2\frac{g_e \mu_B B_1 \cos\left(\omega_{mw} t\right)}{\hbar} S_x = 2\omega_1 \cos\left(\omega_{mw} t\right) S_x \tag{14}$$

$$\omega_1 = \frac{g_e \mu_B B_1}{\hbar}$$

ここで、マイクロ波の磁場成分は直線偏向した $2B_1\cos(\omega_{\mathrm{mw}}t)$であるとしている。$\boldsymbol{H}_1$ は明らかに時間に依存するハミルトニアンである。これを、マイクロ波周波数と等しい角速度（ω_{mw}）で回転している回転座標系へ変換すると、

$$\begin{aligned}\boldsymbol{H}_{1,rot} &= U\boldsymbol{H}_1 U^{-1} \\ &= \exp\left(i\omega_{mw} S_z t\right) 2\omega_1 \cos\left(\omega_{mw} t\right) S_x \exp\left(-i\omega_{mw} S_z t\right) \\ &= \omega_1 \left(\underbrace{S_x}_{\text{右回転}} + \underbrace{\cos\left(2\omega_{mw} t\right) S_x - \sin\left(2\omega_{mw} t\right) S_y}_{\text{左回転}} \right)\end{aligned} \tag{15}$$

となる [A2]。

(15)式をみると、時間に依存しない項（第一項）と依存する項（第二項）に分かれている。第一項は、直線偏光の右回偏光に相当する成分で、回転座標系では静止した外部磁場として扱えることが分かる。第二項は左回偏光が回転座標系では２倍周期（$2\omega_{\mathrm{mw}}$）の回転磁場になる。ベクトルモデルのときと同様に、左回偏光成分は無視すると（回転波近似）[5]、回転座標系では振動磁場の時間依存性が取り除かれる。

実験室座標系から回転座標系へ座標変換されると巨視的磁化ベクトルの運動が簡単になったとの同じように、スピンハミルトニアンも回転座標系への変換で簡素化できた。今後、すべて回転座標系におけるハミルトニアン（$\boldsymbol{H}_{0,\mathrm{rot}}, \boldsymbol{H}_{1,\mathrm{rot}}$）と波動関数（$|\varphi\rangle_{\mathrm{rot}}$）を用いて FID や ESE を記述してゆくので、簡単のために添字 rot を省略する。スピン系からみるならば、パルスマイクロ波が特定の時間に与えられる外部摂動になることを留意しておきたい。

４．２　密度行列演算子法

多数個のスピンを対象にした実験で得られる巨視的磁化は、量子力学的オブザーバブルの期待値（$\langle S_x\rangle, \langle S_y\rangle, \langle S_z\rangle$）に比例する。期待値を得るために必要なスピン波動関数は基底関数（$|\alpha\rangle, |\beta\rangle$）の一次線形結合で記述される。

[5] 左回転の円偏光成分は 10 GHz の共鳴周波数に対し約 10 kHz 程度のシフトを与える程度である。

$$
\begin{aligned}
\left|\varphi_i\right\rangle &= c_{i,\alpha}\left|\alpha\right\rangle + c_{i,\beta}\left|\beta\right\rangle \\
&= \exp\left(i\phi_\alpha\right)\left|c_{i,\alpha}\right|\left|\alpha\right\rangle + \exp\left(i\phi_\beta\right)\left|c_{i,\beta}\right|\left|\beta\right\rangle
\end{aligned} \tag{16}
$$

$$
\begin{cases}
\left|c_{i,\alpha}\right|^2 + \left|c_{i,\beta}\right|^2 = 1, \\
\phi_{i,\alpha} = \arctan\dfrac{\mathrm{Im}\left(c_{i,\alpha}\right)}{\mathrm{Re}\left(c_{i,\alpha}\right)}, \phi_{i,\beta} = \arctan\dfrac{\mathrm{Im}\left(c_{i,\beta}\right)}{\mathrm{Re}\left(c_{i,\beta}\right)}
\end{cases}
$$

$C_{\alpha,\beta}$は一般に複素数であり、$\phi_{\alpha,\beta}$は二つの基底関数間の位相角関係を表している。また、(16)式は単一スピン系を表現しているので、等しい重なり係数をもつN個のスピンからなる集団（アンサンブル）の波動関数は個々の波動関数の単純な積となる。

$$
\left|\psi\right\rangle = \prod_i^N \left|\varphi_i\right\rangle \tag{17}
$$

このような、アンサンブルを純粋状態といい、個々のスピン状態の重なり係数の位相がそろっている（**図6a**）。

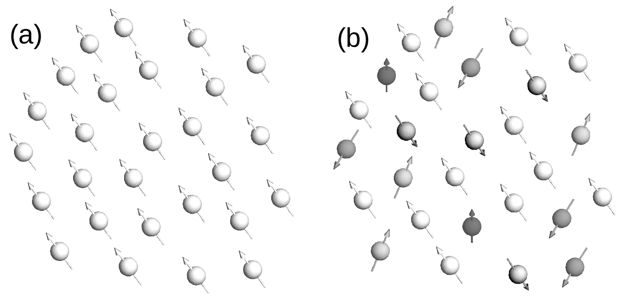

図6 (a)純粋状態と(b)混合状態ミクロアンサンブルの集合体

純粋状態における巨視的磁化は個々の期待値の単純加算合計で計算できる。

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{U} &= \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i = \sum_{i=1}^N\left(-g\beta\left\langle\psi\right|\boldsymbol{S}_i\left|\psi\right\rangle\right) \\
&= -g\beta\sum_{i=1}^N\left(\prod_k^N\prod_l^N\left\langle\varphi_k\right|\boldsymbol{S}_i\left|\varphi_l\right\rangle\right) = -g\beta\sum_{i=1}^N\left(\left\langle\varphi_i\right|\boldsymbol{S}_i\left|\varphi_i\right\rangle\right) \\
&= -g\beta N\left\langle\varphi\right|\boldsymbol{S}\left|\varphi\right\rangle
\end{aligned} \tag{18}
$$

$$U_x = -\frac{g\beta N}{2}\left(C_\alpha^* C_\beta + C_\alpha C_\beta^*\right) = -g\beta N\left|C_\alpha\right|\left|C_\beta\right|\cos\left(\Delta\phi\right), \qquad (18.1)$$

$$U_y = -\frac{ig\beta N}{2}\left(C_\alpha^* C_\beta - C_\alpha C_\beta^*\right) = -g\beta N\left|C_\alpha\right|\left|C_\beta\right|\sin\left(\Delta\phi\right), \qquad (18.2)$$

$$U_z = -\frac{g\beta N}{2}\left(\left|C_\alpha\right|^2 - \left|C_\beta\right|^2\right). \qquad (18.3)$$

スピン状態の位相（コヒーレンス（$\Delta\phi=\phi_\alpha-\phi_\beta$））はベクトルモデルにおける横磁化ととても密接な関係があることが分かる。

一方、**図6b** に示したような波動関数の位相が揃っていないアンサンブルを考えてみる。アンサンブルは n 個（$n<N$）のミクロアンサンブルで形成されているとする。各ミクロアンサンブルは純粋状態とみなせ、その波動関数と存在確率を$|\varphi_i\rangle$と p_i とする。すなわち、ミクロアンサンブルの波動関数がある確率でだけ存在することのできる混合状態を考える。コヒーレントな各ミクロアンサンブルの量子力学的期待値に重み平均（統計平均）をとったものが観測量になるはずである。

$$U_x = -\frac{g\beta N}{2}\sum_i^n p_i\left(C_{i,\alpha}^* C_{i,\beta} + C_{i,\alpha} C_{i,\beta}^*\right) = -g\beta N\left(\overline{C_{i,\alpha}^* C_{i,\beta}} + \overline{C_{i,\alpha} C_{i,\beta}^*}\right), \quad (19.1)$$

$$U_y = -\frac{ig\beta N}{2}\sum_i^n p_i\left(C_{i,\alpha}^* C_{i,\beta} - C_{i,\alpha} C_{i,\beta}^*\right) = -g\beta N\left(\overline{C_{i,\alpha}^* C_{i,\beta}} - \overline{C_{i,\alpha} C_{i,\beta}^*}\right), \quad (19.2)$$

$$U_z = -\frac{g\beta N}{2}\sum_i^n p_i\left(\left|C_{i,\alpha}\right|^2 - \left|C_{i,\beta}\right|^2\right) = -\frac{g\beta N}{2}\left(\overline{\left|C_{i,\alpha}\right|^2} - \overline{\left|C_{i,\beta}\right|^2}\right). \qquad (19.3)$$

上式中の上付き横線はアンサンブル平均をとったことを示している記号である。(19)式は観測可能な磁化が

$$\sigma = \begin{pmatrix} \overline{\left|C_\alpha\right|^2} & \overline{C_\alpha C_\beta^*} \\ \overline{C_\alpha^* C_\beta} & \overline{\left|C_\beta\right|^2} \end{pmatrix} \qquad (20)$$

なる量から計算できることを示している。これが密度行列である。純粋状態にあるミクロアンサンブルを記述する波動関数の係数の組み合わせ積に密度重みを掛けた量のことである。演算子表記をするならば、

$$\sigma = \sum_k p_k \left|\varphi_k\right\rangle\left\langle\varphi_k\right| \qquad (21)$$

と書け、密度行列演算子と呼ばれている。密度行列の対角要素（$\sigma_{kk}=\langle k|\sigma|k\rangle$）の差と非対角要素（$\sigma_{kl}=\langle k|\sigma|l\rangle$）はそれぞれ占有数の差（分極）と位相（コヒーレンス）に関する情報を与える。(21)式で定義された密度行列演算子を用いて観測量 U を求める式は

$$\langle U\rangle=\sum_{k}^{n}p_k\langle\varphi_k|U|\varphi_k\rangle=Tr\{\sigma U\} \tag{22}$$

になる [A3]。

p_i が時間に依存しないものとしてσの時間発展を計算するためにσに関する運動方程式を立ててみる。

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\sigma&=\sum_k p_k\frac{d}{dt}|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|+\sum_k p_k|\varphi_k\rangle\frac{d}{dt}\langle\varphi_k| \\
&=\sum_k p_k\left(-i\boldsymbol{H}|\varphi_k\rangle\right)\langle\varphi_k|+\sum_k p_k|\varphi_k\rangle\left(i\langle\varphi_k|\boldsymbol{H}\right) \\
&\qquad\because Schr\ddot{o}dinger\text{方程式} \\
&\qquad\frac{d}{dt}|\varphi_k\rangle=-i\boldsymbol{H}|\varphi_k\rangle,\frac{d}{dt}\langle\varphi_k|=i\langle\varphi_k|\boldsymbol{H} \\
&=-i\boldsymbol{H}\sum_k p_k|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|+i\sum_k p_k|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|\boldsymbol{H} \\
&=-i\left(\boldsymbol{H}\sigma-\sigma\boldsymbol{H}\right)=-i\left[\boldsymbol{H},\sigma\right]
\end{aligned} \tag{23}$$

密度行列演算子に対する運動方程式は Schrödinger 方程式を基礎にした Liouville-von Neumann 方程式である。ミクロアンサンブルの波動関数の時間発展に伴ってσも以下のように時間変化する。

$$\begin{aligned}
\sigma(t)&=\sum_k p_kU(t)\big|\varphi_k(0)\big\rangle\big\langle\varphi_k(0)\big|U^+(t) \\
&=U(t)\left(\sum_k p_k\big|\varphi_k(0)\big\rangle\big\langle\varphi_k(0)\big|\right)U^+(t) \\
&=U(t)\sigma(0)U^+(t)
\end{aligned} \tag{24}$$

U^+は U の複素置換($\tilde{U}^*$)を示す。U の形式的一般解は

$$U(t) = T\exp\left(-i\int_0^t H(t')\,dt'\right) \tag{25}$$

と書ける。ここで T は Dyson 時間順序演算子である。$\boldsymbol{H}$ が時間に依存しない場合の U は単純指数型演算子になるが、時間に依存する場合の解析解を求めることは一般に不可能である。どちらしても、$\boldsymbol{H}$ が定義されれば U を決定できることを付記しておく。

最後に、スピン系の初期状態を定義する $\sigma(0)$ を具体的に評価する必要がある。最も一般的な熱平衡状態を考えよう。熱平衡状態とはミクロカノニカル間あるいは熱浴との複雑な相互作用によって、達成されている状態といえる。すなわち、熱平衡状態は①量子準位間の占有比が Boltzmann 統計に従い、②エントロピーが最大であるとみなせる。ミクロカノニカル間の位相に全く相関のない（インコヒーレント）状態は相関がある（コヒーレント）状態よりの大きなエントロピーを持っている。つまり、条件②よりコヒーレンスに関連した σ の非対角要素はすべて 0 とおける。

$$\sigma_{kl} = 0, \qquad for\, k \neq l \tag{26.1}$$

一方、条件①より対角要素は

$$\sigma_{kk} = \left\langle k \left| \frac{\exp\left(-\dfrac{\hbar \boldsymbol{H}}{k_B T}\right)}{\sum_i \left\langle i \left| \exp\left(-\dfrac{\hbar \boldsymbol{H}}{k_B T}\right) \right| i \right\rangle} \right| k \right\rangle = \frac{\left\langle k \left| \exp\left(-\dfrac{\hbar \boldsymbol{H}}{k_B T}\right) \right| k \right\rangle}{Z} \tag{26.2}$$

で与えられる。分配関数（分母）を Z と置いた。$\boldsymbol{H}$ の主な相互作用が電子ゼーマン相互作用で（$\boldsymbol{H} \approx \omega_S S_z$）、高温近似を用いると（$k_B T >> \hbar\omega_S$）(26.1)式は(26.3)式に書き下せる [A4]。

$$\sigma_{kk} = \frac{1}{Z}\left\langle k \left| \exp\left(-\frac{\hbar \boldsymbol{H}}{k_B T}\right) \right| k \right\rangle \simeq \frac{1}{Z}\left(1 - \frac{\hbar\omega_S k}{k_B T}\right) \tag{26.3}$$

定量性を吟味しないならば、密度行列演算子に含まれている定数は無視できるので、熱平衡状態にある σ の演算子表示は、

$$\sigma_{eq} = \frac{1}{Z}\left(\boldsymbol{1} - \frac{\hbar\omega_S S_z}{k_B T}\right) \to -\frac{\hbar\omega_S S_z}{Zk_B T} \to -S_z \qquad (27)$$

まで簡単化できる。上式中の恒等演算子$\boldsymbol{1}$はどのような実験においても不変なので省略することもできる。

スピン化学では初期状態が熱平衡にない系を研究することがしばしば出てくる。典型例として①励起三重項状態と②スピン相関ラジカル対の初期密度行列演算子を挙げておく。基底一重項（S_0）状態の光励起で生成する最低励起一重項（S_1）状態が、系間交差（ISC）によって最低励起三重項（T_1）状態へと緩和する。各スピン副準位（T_x, T_y, T_z）への ISC 速度が一様でないことから、外部磁場中にけるスピン副準位（T_{+1}, T_0, T_{-1}）の占有数（P_{+1}, P_0, P_{-1}）も等しくならない。なお、占有数は外部磁場の関数になっていることも付け加えておく。このような状況における三重項状態の密度行列演算子は、

$$\sigma_T = \begin{array}{c|ccc} & |T_{+1}\rangle & |T_0\rangle & |T_{-1}\rangle \\ \hline \langle T_{+1}| & P_+ & 0 & 0 \\ \langle T_0| & 0 & P_0 & 0 \\ \langle T_{-1}| & 0 & 0 & P_- \end{array} \qquad (\text{行列表示})$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l} P_{+1}\left(S_z^2 + S_z\right) \\ +P_0\left(S_x^2 + S_y^2 - S_z^2\right) \\ +P_{-1}\left(S_z^2 - S_z\right) \end{array}\right\} \qquad (\text{演算子表示})$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\begin{array}{l} P_{+1}\left(S_z^2 + S_z\right) \\ +P_0\left(\frac{1}{2}\left(S_+S_- + S_-S_+\right) - S_z^2\right) \\ +P_{-1}\left(S_z^2 - S_z\right) \end{array}\right\} \qquad (28)$$

で書ける。一つの重要な例はスピン相関ラジカル対である。高速の光反応で生成したラジカル対の初期状態は、反応前駆体のスピン角運動量を保存した状態にある。例えば一重項を前駆体とするラジカル対の初期密度行列演算子は、

$$
\begin{array}{cc}
 & \begin{array}{cccc} |T_{+1}\rangle & |T_0\rangle & |S\rangle & |T_{-1}\rangle \end{array} \\
\sigma_{SRP} = \begin{array}{c} \langle T_{+1}| \\ \langle T_0| \\ \langle S| \\ \langle T_{-1}| \end{array} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}
\end{array}
\qquad (\text{行列表示}) \qquad (29.1)
$$

であり、その演算子表示は

$$
\sigma_{SRP} = \frac{1}{4}\boldsymbol{1} - S_{1z}S_{2z} - \left(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}\right) \qquad (\text{演算子表示}) \qquad (29.2)
$$

になる。

上述したように、スピン系の初期状態（$\sigma(0)$）は常磁性化学種の発生・消失プロセスに大きく依存する。しかし、どの場合であっても、(24)式で密度行列の時間発展を求め、(22)式を用いて検出時のオブザーバブルから計算するとESR信号の時間変化を評価できる。この計算手法が密度行列演算子法である。この後、熱平衡状態のスピン集団のFIDとESEが密度行列演算子を用いてどのように表現されるかをみてゆく。

３節のベクトルモデルと対比させるために、スピン系の初期状態は(27)式の熱平衡状態にあるとする。特別に限定しない限り今後はω_r=ω_{mw}の回転座標系を採用する。0秒からt_{PI}秒間、スピン系にマイクロ波パルスが照射されとする。そのときのハミルトニアン$\boldsymbol{H}_{P1}$は(12) (15)式より

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{H}_{P1} &= \boldsymbol{H}_{0,rot} + \boldsymbol{H}_{1,rot} \\
&= \Omega_S S_z + \omega_I I_z + AS_zI_z + BS_zI_x + \omega_1 S_x \\
&= \omega_I I_z + AS_zI_z + BS_zI_x + \omega_1 S_x \simeq \omega_1 S_x
\end{aligned}
\qquad (30)
$$

と書ける。マイクロ波パルス強度が充分に強くその他の相互作用に比べて大きいとして、$\omega_1 S_x$以外の項を無視した。（30）式は時間に依存しないハミルトニアンになっているので、(25)式のDyson時間順序演算子は1とおけ、指数部の積分も解析的に実行できる。その結果、時間発展演算子Uは指数形演算子になる。

$$
U_1(t) = \exp\left(-iH_{P1}t\right) \qquad (31)
$$

(24)式より、時刻t_{PI}における密度行列演算子は

$$\sigma(t_1) = U_1(t_1)\sigma(0)U_1^{\dagger}(t_1)$$
$$= \exp(-i\omega_1 S_x t_1)(-S_z)\exp(i\omega_1 S_x t_1) = +S_y \qquad (32)$$

となる[A5]。

P_I パルス終了後は、次式のハミルトニアン $\boldsymbol{H}_{\mathrm{FID}}$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{H}_{FID} &= \boldsymbol{H}_{0,rot}\\ &= \Omega_S S_z + \omega_I I_z + AS_z I_z + BS_z I_x\\ &= \omega_I I_z + AS_z I_z + BS_z I_x = (AI_z + BI_x)S_z + \omega_I I_z\\ &= \Delta\omega S_z + \omega_I I_z \qquad (33)\\ &\qquad \Delta\omega = AI_z + BI_x\end{aligned}$$

と時間発展演算子 U_{12}

$$U_{12}(t) = \exp(-i\boldsymbol{H}_{FID}t) \qquad (34)$$

に従って密度行列演算子は時間変化する。

$$\begin{aligned}\sigma(t_1 + t) &= U_{12}(t)\sigma(t_{PI})U_{12}^{\dagger}(t)\\ &= \exp(-i(\Delta\omega S_z + \omega_I I_z)t)S_y \exp(i(\Delta\omega S_z + \omega_I I_z)t)\\ &= S_y \cos(\Delta\omega t) - S_x \sin(\Delta\omega t) \qquad (35)\end{aligned}$$

(35)式の密度行列演算子で表される磁化の+y 軸成分（検出方向）の時間変化を(22)式をつかって計算すると

$$\langle U_y \rangle_{FID} = Tr\{\sigma(t_1 + t)U_y\} = \frac{g\beta N}{2}\cos(\Delta\omega t) \qquad (36)$$

となる[A6]。 (36)式は FID が$\Delta\omega$の周波数で振動する信号として観測されることを示している。これは、ベクトルモデルにおいて、それぞれ磁化ベクトル(スピン束)が感じている局所磁場の違いによって xy 面内で歳差運動を起こしていること（図4b）に対応している。ちなみに、(36)式に Fourier 余弦変換を施すと、

$$\begin{aligned} FT\{FID\} &= FT\left\{\left\langle U_y \right\rangle\right\} \propto FT\left\{\frac{g\beta N}{2}\cos\left(\Delta\omega t\right)\right\} \\ &= \frac{g\beta N}{2}\int_0^\infty \cos\left(\Delta\omega t\right)\cos\left(\omega t\right)dt \\ &= \delta\left(\omega \mp \Delta\omega\right) = S_{FID}\left(\omega\right) \end{aligned} \tag{37}$$

が得られる。$S_{\mathrm{FID}}(\omega)$は$\pm\Delta\omega$の周波数にピークをもつ関数となることが分かる。$-\Delta\omega$信号を無視するならば[6]、FID 波形を Fourier 変換することで cw-ESR 法で観測されるスペクトルと等価な周波数スペクトルが得られること意味している。今回の$\Delta\omega$は超微細相互作用を想定している。しかし$\Delta\omega$の内容は超微細相互作用だけに限定されるものではなく、共鳴周波数とマイクロ波周波数の差として構わない。

続いて ESE 実験を行うために、最初のマイクロ波パルス（$\mathrm{P_I}$）を照射してからτ秒間に二番目のパルス（$\mathrm{P_{II}}$）を t_{PII} 秒間だけ照射する。$\mathrm{P_{II}}$ 照射中のハミルトニアン $\boldsymbol{H}_{\mathrm{P2}}$ と時間発展演算子 U_3 は(30), (31)式と同様に

$$\boldsymbol{H}_{P2} \simeq \boldsymbol{H}_{1,rot} = \omega_1 S_x \tag{38}$$

$$U_2\left(t\right) = \exp\left(-i\boldsymbol{H}_{P2}t\right) \tag{39}$$

と近似できる $\mathrm{P_{II}}$ パルス照射後の密度行列演算子は、(35), (38), (39)式を用いて

$$\begin{aligned} \sigma\left(t_1+\tau+t_2\right) &= U_2\left(t_2\right)\sigma\left(t_1+\tau\right)U_2^\dagger\left(t_2\right) \\ &= \cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z - \sin\left(\Delta\omega\tau\right)S_x \end{aligned} \tag{40}$$

となる[A7]。この後のスピン系のハミルトニアンと時間発展演算子は(33) ,(34)式と同様なものになる。

$$\boldsymbol{H}_{2ESE} = \Delta\omega S_z + \omega_I I_z \tag{41}$$

$$U_{23}\left(t\right) = \exp\left(-i\boldsymbol{H}_{2ESE}t\right) \tag{42}$$

すると、時刻 $t_1+\tau+ t_2+t$ における密度行列演算子は、

[6] $-\Delta\omega$信号は、$\langle U_y \rangle$の振動運動の y 軸方向からだけ検出しているために位相情報が正しく取り込まれていないことから来るもので、検出方法を二方向から行えば解決する。

$$\begin{aligned}\sigma(t_1+\tau+t_2+t) &= U_{23}(t)\sigma(t_1+\tau+t_2)U_{23}^{\dagger}(t)\\
&= \exp\left(-i\left(\Delta\omega S_z+\omega_I I_z\right)t\right)\begin{pmatrix}\cos(\Delta\omega\tau)S_z\\ -\sin(\Delta\omega\tau)S_x\end{pmatrix}\exp\left(i\left(\Delta\omega S_z+\omega_I I_z\right)t\right)\\
&= \begin{pmatrix}\cos(\Delta\omega\tau)S_z\\ -\sin(\Delta\omega\tau)\left(S_x\cos(\Delta\omega t)+S_y\sin(\Delta\omega t)\right)\end{pmatrix}\\
&= \cos(\Delta\omega\tau)S_z-\sin(\Delta\omega\tau)\cos(\Delta\omega t)S_x-\sin(\Delta\omega\tau)\sin(\Delta\omega t)S_y \qquad (43)\end{aligned}$$

になる [A8]。応答信号の時間変化は U_y の期待値を計算すると明らかになる [A9]。

$$\begin{aligned}\left\langle U_y\right\rangle_{2ESE} &= Tr\left\{\sigma(t_1+\tau+t_2+t)U_y\right\}\\
&= -\frac{g\beta N}{4}\left\{\cos\left(\Delta\omega(\tau+t)\right)-\cos\left(\Delta\omega(\tau-t)\right)\right\} \qquad (44)\end{aligned}$$

(44)式の第二項は $t=\tau$ の時に定数となり $\Delta\omega$ の影響がなくなってしまう。相互作用が異なっていても（$\Delta\omega$ に違いがあっても）、すべてのミクロアンサンブルは $t=\tau$ のとき必ず等しい位相の応答信号を示すことになる。すなわち、どのような $\Delta\omega$ を感じているスピン束も $t=\tau$ で必ず y 軸方向に向くことを示している。これが 2 パルス ESE の起源である。

本節の最後に 3 パルス ESE の密度行列演算子表記を試みてみる。第三のマイクロ波パルス（P_{III}）は第二パルス照射後 T 秒経過した後、t_{PIII} 秒だけ印加する。これまでと同じ手順でハミルトニアン（$\boldsymbol{H}_3$）と時間発展演算子（U_3）も定義できる。

$$\boldsymbol{H}_3 \simeq \boldsymbol{H}_{1,rot} = \omega_1 S_x \qquad (45)$$

$$U_3(t_3) = \exp\left(-i\boldsymbol{H}_3 t_3\right) \qquad (46)$$

P_{III} 照射後の密度行列演算子は、

$$\sigma(t_1+\tau+t_2+T+t_3) = \begin{pmatrix}-\cos(\Delta\omega\tau)S_y\\ -\sin(\Delta\omega\tau)\cos(\Delta\omega T)S_x\\ -\sin(\Delta\omega\tau)\sin(\Delta\omega T)S_z\end{pmatrix} \qquad (47)$$

と計算される [A10]。さらに、P_{III} 照射後のハミルトニアン（$\boldsymbol{H}_{3ESE}$）と時間発展演算子（U_{34}）

は

$$\boldsymbol{H}_{3ESE} = \Delta\omega S_z + \omega_I I_z \tag{48}$$

$$U_{34}(t) = \exp(-i\boldsymbol{H}_{3ESE} t) \tag{49}$$

に変り、その密度行列演算子の時間変化は

$$\begin{aligned}
&\sigma(t_1+\tau+t_2+T+t_3+t) \\
&\quad = \begin{pmatrix} \cos(\Delta\omega\tau)\sin(\Delta\omega t) \\ -\sin(\Delta\omega\tau)\cos(\Delta\omega T)\cos(\Delta\omega t) \end{pmatrix} S_x \\
&\quad\quad - \begin{pmatrix} \cos(\Delta\omega\tau)\cos(\Delta\omega t) \\ +\sin(\Delta\omega\tau)\cos(\Delta\omega T)\sin(\Delta\omega t) \end{pmatrix} S_y \\
&\quad\quad - \sin(\Delta\omega\tau)\sin(\Delta\omega T) S_z
\end{aligned} \tag{50}$$

となる[A11]。(50)式をつかって巨視的磁化の期待値を計算すると、

$$\begin{aligned}
\langle U_y \rangle_{3ESE} &= Tr\{\sigma(t_1+\tau+t_2+T+t_3+t)U_y\} \\
&= -\frac{g\beta N}{4}\begin{Bmatrix} \cos(\Delta\omega(\tau+t)) + \cos(\Delta\omega(\tau-t)) \\ +2\sin(\Delta\omega\tau)\cos(\Delta\omega T)\sin(\Delta\omega t) \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{51}$$

といった結果が得られる[A12]。(51)式にも t=τで$\Delta\omega$に依存しなくなる項（第二項）が存在している。これが、P_{III} パルス後τ秒で観測される 3 パルス ESE（図4k）に対応している。

時間軸を巧妙に分割しハミルトニアンの大胆な近似や座標系の上手な選択を行えば、パルス実験における応答信号の解析式を密度行列演算子法で計算できることが示された。また、これまでの議論では、スピン緩和・拡散過程・化学反応などのダイナミクスを一切無視してきたが、ハミルトニアンの中にこれらの項を加えることで、密度行列演算子法は定量的議論を可能にする。しかしながら、時間に依存したハミルトンニアンの場合は、高度な近似を使わない限りほとんど解析解が得られないので、Liouville-von Neumann 方程式を数値的に解くことが必要となる。

４．３　直積演算子法

前節は二準位系をモデルに密度行列演算子法を説明してきたが、スピンの種類が増

加（多準位系）すると、計算が急激に複雑になってゆく。このような場合は直積演算子法がとても便利になってくる。そこで、本節では応答信号について定性的な理解と半定量的な議論を可能にする直積演算子法を紹介する。

前節で明らかになったように、多数個のスピン集団を記述している密度行列演算子は、演算子間の積で時間発展してゆく。つまり、演算子の積に関する一般的定式化があれば、簡潔にスピン系の時間発展を理解することができるはずである。そこで、開発された計算法が直積演算子法である。はじめに、数学的形式論から説明する。

S=1/2 の電子スピン集団の統計的な振る舞いを表現する密度行列は 2^2 個の行列要素をもつ。もっと一般的にいうなら、n^2 個（$n=\Sigma(2S_i+1)$）の要素を持つことになる。つまり、密度行列演算子は n^2 個の要素演算子で完全な組となる。これらの演算子要素を基底とした新しい演算子空間[7]を考える。基底の取り方はいろいろ提案されている。最もパルス ESR 実験に即した基底の一つに Cartesian 基底がある。１スピン系の場合は

$$\left\{S_x, S_x, S_x, \boldsymbol{1}\right\} \tag{52}$$

が基底になる。ここで $\boldsymbol{1}$ は恒等演算子である。相互作用している２スピン系（例えば１電子スピン（S=1/2）と１核スピン（I=1/2））の場合は 4^2 個の演算子基底$\{A\}$がでてくる。

$$\begin{aligned}\left\{A_1, A_2, \cdots, A_{15}, A_{16}\right\} &= \left\{S_x, S_y, S_z, \boldsymbol{1}\right\} \otimes \left\{I_x, I_y, I_z, \boldsymbol{1}\right\} \\ &= \left\{\boldsymbol{1}, S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z, S_xI_x, S_xI_y, S_xI_z, S_yI_x, S_yI_y, S_yI_z, S_zI_x, S_zI_y, S_zI_z\right\}\end{aligned} \tag{53}$$

規格直交化の条件

$$Tr\left\{A_iA_j\right\} = \delta_{ij} \tag{54}$$

を満たすように各演算子の係数を設定するならば、$\{A\}$は

$$\begin{aligned}&\left\{A_1, A_2, \cdots, A_{15}, A_{16}\right\} \\ &= \left\{\frac{1}{2}\boldsymbol{1}, S_x, S_y, S_z, I_x, I_y, I_z, 2S_xI_x, 2S_xI_y, 2S_xI_z, 2S_yI_x, 2S_yI_y, 2S_yI_z, 2S_zI_x, 2S_zI_y, 2S_zI_z\right\}\end{aligned} \tag{55}$$

[7] Liouville 空間と呼ばれている。

となる。２スピン系の基底となる(55)式の直積演算子は密度行列と密接に関わっているので、その物理的意味もはっきりしており、**表**4.1 にまとめた。

表 4.1　直積演算子の物理的意味

直積演算子	**解釈**
$\frac{1}{2}\boldsymbol{1}$	固有状態が等しい確率でコヒーレンスなしに重ね合わされた状態
S_z, I_z	電子スピンおよび核スピン分極
S_x, S_y, I_x, I_y	許容 1 量子コヒーレンス
$2S_zI_z$	電子-核の 2 スピンオーダー（二つのスピンの縦成分の間の秩序）
$2S_xI_x, 2S_xI_y,$ $2S_yI_x, 2S_yI_y$	禁制電子コヒーレンス 電子-核の 0 と 2 量子コヒーレンス
$2S_xI_z, 2S_yI_z$	逆位相の電子許容 1 量子コヒーレンス
$2S_zI_x, 2S_zI_y$	逆位相の核許容 1 量子コヒーレンス

ハミルトニアンが Cartesian 直積演算子で記述できるならば、直積演算子 A が直積演算子 B のもとで時間発展し C となる運動は次の操作を施すことに等しい。

$$A \xrightarrow{\phi B} C \tag{56.1}$$

$$\exp(-i\phi B) A \exp(i\phi B) = C \tag{56.2}$$

角度ϕはパルス幅 t_p のマイクロ波によるフリップ角(ωt_p)あるいはハミルトニアン B による相互作用の大きさを表している。(56.2)式の数学的操作は、

$$A \xrightarrow{\phi B} A\cos\phi - i[B, A]\sin\phi, \ for\,[B, A] \neq 0 \tag{57.1}$$

$$A \xrightarrow{\phi B} A, \qquad for\ [B, A] = 0 \tag{57.2}$$

のような演算を施すことに等しい[8]。また、ハミルトニアン $\boldsymbol{H}$ がいくつかの交換可能な直積演算子 B_i の線形結合

[8] Baker-Hausdorff の式

$\exp(-i\phi B) A \exp(i\phi B) = A - i\phi[B, A] - \frac{\phi^2}{2!}[B,[B, A]] + \cdots$ を使えば証明可能。

$$\boldsymbol{H} = \sum_{i}^{n} \omega_i B_i \tag{58}$$

で表されているときは、

$$A \xrightarrow{\phi_1 B_1} C \tag{59}$$

を一演算ごとに

$$A \xrightarrow{\phi_1 B_1} \xrightarrow{\phi_2 B_2} \cdots \xrightarrow{\phi_n B_n} C \tag{60}$$

逐次計算を施しても差し支えない。
　では、前節と同様に初期状態が熱平衡にあるスピン系の運動を直積演算子法で記述してみる。

$$\sigma(0) = \sigma_{eq} = -S_z \tag{61}$$

マイクロ波パルス照射（$\boldsymbol{H}_1$）

$$\boldsymbol{H}_1 = \omega_1 S_x \tag{62}$$

$$\theta_1 = \omega_1 t_1 = \frac{\pi}{2} \qquad (90°パルス)$$

によってσ_{eq}は

$$\sigma_{eq} = -S_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2} S_x} -S_z \cos\frac{\pi}{2} - i\left[S_x, -S_z\right] \sin\frac{\pi}{2} = -i\left(iS_y\right) = S_y \tag{63}$$

S_yに変化する。その後のスピンは(64)式のハミルトニアンに従う。

$$\boldsymbol{H}_0 = \omega_I I_z + AS_zI_z + BS_zI_x \tag{64}$$

ここで、$\boldsymbol{H}_0$の中身をみると、$\boldsymbol{H}_0$の第三項(BS_zI_x)がその他の項($\omega_I I_z+AS_zI_z$)と交換できないので[9]、(60)式通りに演算できない。そこで、ユニタリ演算子（U_d）で対角化されたハミルトニアン($\boldsymbol{H}_0^\mathrm{d}$)を用いる。

$$\boldsymbol{H}_0^d = U_d \boldsymbol{H}_0 U_d^\dagger = \frac{\omega_+}{2} I_z + \frac{\omega_-}{2} 2S_zI_z \tag{65}$$

$$\left.\begin{aligned} \omega_+ &= \omega_{12} + \omega_{34} \\ \omega_- &= \omega_{12} - \omega_{34} \end{aligned}\right\} \tag{65.1}$$

$$\left.\begin{aligned} \omega_{12} &= \left(\omega_I + \frac{A}{2}\right)\cos\eta_\alpha - \frac{B}{2}\sin\eta_\alpha \\ \omega_{34} &= \left(\omega_I - \frac{A}{2}\right)\cos\eta_\beta + \frac{B}{2}\sin\eta_\beta \end{aligned}\right\} \tag{65.2}$$

$$\left.\begin{aligned} \eta_\alpha &= \arctan\left(\frac{-B}{A+2\omega_I}\right) \\ \eta_\beta &= \arctan\left(\frac{-B}{A-2\omega_I}\right) \end{aligned}\right\} \tag{65.3}$$

$$U_d = \exp\left(-i\left(\xi I_y + \eta 2S_zI_y\right)\right) \tag{66}$$

$$\xi = \frac{\eta_\alpha + \eta_\beta}{2}, \eta = \frac{\eta_\alpha - \eta_\beta}{2} \tag{67}$$

密度行列演算子の基底を変換する。

$$\begin{aligned} \sigma_1 = S_y &\xrightarrow{\xi I_y + \eta 2S_zI_y} S_y \xrightarrow{\xi I_y} S_y \xrightarrow{\eta 2S_zI_y} S_y\cos\eta - i\left[2S_zI_y, S_y\right]\sin\eta \\ &\because (60)\text{式の関係} \\ &= S_y\cos\eta - i2\left[S_z, S_y\right]I_y\sin\eta \\ &= S_y\cos\eta - i2\left(-iS_x\right)I_y\sin\eta \\ &= S_y\cos\eta - 2S_xI_y\sin\eta = \sigma_2 \end{aligned} \tag{68}$$

[9] $\{|\alpha_e\alpha_n\rangle, |\alpha_e\beta_n\rangle, |\beta_e\alpha_n\rangle, |\beta_e\beta_n\rangle\}$がもはや$\boldsymbol{H}_0$の固有関数でない。

そして、$\boldsymbol{H}_0{}^{\mathrm{d}}$による時間発展を計算すると、

$$\sigma_2 \xrightarrow{\boldsymbol{H}_0^d t} \sigma_2 \xrightarrow{\frac{\omega_+}{2} t I_z} \sigma_{23}(t) \xrightarrow{\frac{\omega_-}{2} t 2S_z I_z} \sigma_3(t) \qquad (69)$$
$$\because (60)\text{式の関係}$$

σ_2の第一項（$S_y\cos\eta$）はI_zと可換なので(57.2)式の関係より最初の演算($\omega_+/2\cdot tI_z$)では変化しない。すると、

$$\begin{aligned}\sigma_2 \xrightarrow{\frac{\omega_+}{2} t I_z} \sigma_{23}(t) &= S_y \cos\eta \\ &\qquad \begin{cases} -2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \\ -i\left[I_z, -2S_x I_y \sin\eta\right] \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \end{cases} \\ &= S_y \cos\eta - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \\ &= \sigma_{23}(t) \qquad (70)\end{aligned}$$

となる[A13]。引き続き、(69)式の第2番目の操作（$\omega_-/2\cdot t2S_zI_z$）を行う[A14]。演算子$2S_zI_z$とσ_{23}中の第二・第三項目の演算子$2S_xI_y$や$2S_xI_x$は可換なので、この操作では不変である((69.2)式の関係より)。

$$\begin{aligned}&\sigma_{23}(t) \xrightarrow{\frac{\omega_-}{2} t 2S_z I_z} \\ &\quad S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) - i\left[2S_z I_z, S_y \cos\eta\right] \sin\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) \\ &\qquad -2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \\ &\quad = S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) - 2S_x I_z \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) \\ &\qquad -2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \\ &\quad = \sigma_3(t) \qquad (71)\end{aligned}$$

実験で得られるオブザーバブルに対応した密度行列演算子を最終的に用いるために、$\sigma_3(t)$を Cartesian 基底にもどす必要がある。そこで、Cartesian 基底への逆変換を施す。

$$\sigma_3(t) \xrightarrow{-(\xi I_y + \eta 2S_z I_y)} \sigma_4(t)$$
$$\sigma_3(t) \xrightarrow{-\xi I_y} \sigma_{34}(t) \xrightarrow{-\eta 2S_z I_y} \sigma_4(t) \tag{72}$$

第一段目の操作は、

$$\begin{aligned}
\sigma_3(t) \xrightarrow{-\xi I_y} & S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \\
& \qquad \begin{cases} -2S_x I_z \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi \\ -i\left[I_y, -2S_x I_z \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\right]\sin(-\xi) \end{cases} \\
& -2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \\
& \qquad \begin{cases} +2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi \\ -i\left[I_y, 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right]\sin(-\xi) \end{cases} \\
= & S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_x I_z \begin{pmatrix} \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi \\ -\sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi \end{pmatrix} \\
& + 2S_x I_x \begin{pmatrix} \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi \\ +\sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi \end{pmatrix} - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \\
= & \sigma_{34}(t)
\end{aligned} \tag{73}$$

になり[A15]、第二段目の操作は、

$$
\begin{aligned}
&\sigma_{34}(t) \xrightarrow{-\eta 2S_zI_y} \\
&\qquad S_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\eta + i\left[2S_zI_y, S_y\right]\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\eta \\
&\qquad -2S_xI_z\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi - \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\right) \\
&\qquad +2S_xI_x\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi + \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi\right) \\
&\qquad -2S_xI_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\eta + i\left[2S_zI_y, -2S_xI_y\right]\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\eta \\
&= S_y\left(\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\eta + \sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\eta\right) \\
&\qquad -2S_xI_z\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi - \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\right) \\
&\quad +2S_xI_x\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi + \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi\right) \\
&\qquad -2S_xI_y\left(\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\eta - \cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\eta\right) \\
&= \sigma_4(t)
\end{aligned}
\tag{74}
$$

まで展開される[16]。許容 1 量子コヒーレンス項の係数が$\langle S_x\rangle$や$\langle S_y\rangle$に比例し、観測可能な応答信号になる。(74)式の$\sigma_4(t)$にはいろいろなコヒーレンスが発生しているが、電子許容 1 量子コヒーレンスは S_y 項のみである（**表1**参照）ことに注目したい。つまり、FID 信号の時間変化は

$$
\begin{aligned}
FID(t) &= \cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\eta + \sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\eta \\
&= \cos^2\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + \sin^2\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)
\end{aligned}
\tag{75}
$$

となることが分かる。

続いて、τ秒後に$\pi/2$ パルスを照射した後観測される 2 パルス ESE を直積演算子法で求めてみよう。演算子操作は次のようになる。

$$\sigma_4(\tau) \xrightarrow{\frac{\pi}{2}S_x} \sigma_5(t) \xrightarrow{\xi I_y + \eta 2S_z I_y} \sigma_6(t) \xrightarrow{\boldsymbol{H}_0^d t} \sigma_7(t) \xrightarrow{-(\xi I_y + \eta 2S_z I_y)} \sigma_8(t) \quad (76)$$

(74)式より得られる$\sigma_4(\tau)$を

$$\sigma_4(\tau) = S_y C_y + 2S_x I_z C_{xz} + 2S_x I_x C_{xx} + 2S_x I_y C_{xy} \tag{77}$$

$$\begin{cases} C_y = \cos^2\eta\cos\left(\dfrac{\omega_-}{2}\tau\right) + \sin^2\eta\cos\left(\dfrac{\omega_+}{2}\tau\right) \\ C_{xz} = -\cos\eta\cos\xi\sin\left(\dfrac{\omega_-}{2}\tau\right) + \sin\eta\sin\xi\sin\left(\dfrac{\omega_+}{2}\tau\right) \\ C_{xx} = \cos\eta\sin\xi\sin\left(\dfrac{\omega_-}{2}\tau\right) + \sin\eta\cos\xi\sin\left(\dfrac{\omega_+}{2}\tau\right) \\ C_{xy} = -\sin\eta\cos\eta\cos\left(\dfrac{\omega_+}{2}\tau\right) + \cos\eta\sin\eta\cos\left(\dfrac{\omega_-}{2}\tau\right) \end{cases}$$

と置き換える。最初の操作では

$$\begin{aligned} \sigma_4(\tau) &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}S_x} -i\left[S_x, S_y\right]C_y + 2S_x I_z C_{xz} + 2S_x I_x C_{xx} + 2S_x I_y C_{xy} \\ &= S_z C_y + 2S_x I_z C_{xz} + 2S_x I_x C_{xx} + 2S_x I_y C_{xy} \\ &= \sigma_5 \end{aligned} \tag{78}$$

となる。続くユニタリ変換は２段階に分けて解くと、

$$\sigma_5 \xrightarrow{\xi I_y} S_z C_y + 2S_x I_y C_{xy} + 2S_x I_z\left(C_{xz}\cos\xi - C_{xx}\sin\xi\right) + 2S_x I_x\left(C_{xx}\cos\xi + C_{xz}\sin\xi\right) = \sigma_{56} \tag{79}$$

と、

$$
\sigma_{56} \xrightarrow{\eta 2S_z I_y} S_z C_{2z} + S_y C_{2y} + 2S_x I_y C_{2xy} + 2S_x I_z C_{2xz} + 2S_x I_x C_{2xx}
$$

$$
\begin{cases}
C_{2z} = C_y \\
C_{2y} = C_{xy} \sin\eta \\
C_{2xy} = C_{xy} \cos\eta \\
C_{2xz} = C_{xz} \cos\xi - C_{xx} \sin\xi \\
C_{2xx} = C_{xx} \cos\xi + C_{xz} \sin\xi
\end{cases}
$$

$$
= \sigma_6 \tag{80}
$$

となる[A17]。次に、$\boldsymbol{H}_0^{\mathrm{d}}$による時間発展を二段階に分けて展開する。はじめは、

$$
\begin{aligned}
&\sigma_6 \xrightarrow{\frac{\omega_+}{2} t I_z} \\
&S_z C_{2z} + S_y C_{2y} + 2S_x I_z C_{2xz} \\
&+ 2S_x I_y \left(C_{2xy} \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) + C_{2xx} \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \right) + 2S_x I_x \left(C_{2xx} \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) - C_{2xy} \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \right) \\
&= \sigma_{67}(t)
\end{aligned} \tag{81}
$$

を行い、次は、第二項目の操作を施すと、

$$
\sigma_{67}(t) \xrightarrow{\frac{\omega_-}{2} t 2S_z I_z} S_z C_{3z} + S_y C_{3y} + 2S_x I_z C_{3xz} + 2S_x I_y C_{3xy} + 2S_x I_x C_{3xx}
$$

$$
\begin{cases}
C_{3z} = C_{2z} \\
C_{3y} = C_{2y} \cos\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) + C_{2xz} \sin\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) \\
C_{3xz} = C_{2xz} \cos\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) - C_{2y} \sin\left(\frac{\omega_-}{2} t\right) \\
C_{3xy} = C_{2xy} \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) + C_{2xx} \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) \\
C_{3xx} = C_{2xx} \cos\left(\frac{\omega_+}{2} t\right) - C_{2xy} \sin\left(\frac{\omega_+}{2} t\right)
\end{cases}
$$

$$
= \sigma_7(t) \tag{82}
$$

となる[A18]。仕上げは Cartesian 基底へもどすユニタリ変換を行う[A19]。

$$\sigma_7(t) \xrightarrow{-\xi I_y}$$

$$\begin{aligned}
&S_z C_{3z} + S_y C_{3y} + 2S_x I_y C_{3xy} \\
&+2S_x I_z \left(C_{3xz}\cos\xi + C_{3xx}\sin\xi\right) + 2S_x I_x \left(C_{3xx}\cos\xi - C_{3xz}\sin\xi\right) \\
&= \sigma_{78}(t)
\end{aligned} \tag{83}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{78}(t) \xrightarrow{-\eta 2S_z I_y} &S_z C_{3z} + S_y \left(C_{3y}\cos\eta - C_{3xy}\sin\eta\right) \\
&+2S_x I_x \left(C_{3xx}\cos\xi - C_{3xz}\sin\xi\right) \\
&+2S_x I_z \left(C_{3xz}\cos\xi + C_{3xx}\sin\xi\right) \\
&+2S_x I_y \left(C_{3xy}\cos\eta + C_{3y}\sin\eta\right) \\
&= \sigma_8(t)
\end{aligned} \tag{84}$$

FID のときと同様に、応答信号は (84)式中の電子許容 1 量子コヒーレンス（S_y）の係数から知ることができる。すなわち、

$$\begin{aligned}
2ESE(t) &= C_{3y}\cos\eta - C_{3xy}\sin\eta \\
&= \cos^2\eta\sin^2\eta \left\{
\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\left(\cos\left(\frac{\omega_-}{2}(t+\tau)\right) + \cos\left(\frac{\omega_-}{2}(t-\tau)\right)\right) \\
&+\frac{1}{2}\left(\cos\left(\frac{\omega_+}{2}(t+\tau)\right) + \cos\left(\frac{\omega_+}{2}(t-\tau)\right)\right) \\
&-\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - \cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)
\end{aligned}
\right\} \\
&\quad -\cos^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) - \sin^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)
\end{aligned} \tag{85}$$

となる [A20]。(85)式のなかに $t=\tau$ で ω に依存しない項が存在している。これは、どのような ω で周期運動しているスピンも、$t=\tau$ で必ず同じ位相の応答信号を与えること示している。バラバラのスピン束が再結像している ESE に対応するものである [10]。

直積演算子法は密度行列演算子法と同じルーツ（Schrödinger 方程式）から発展したものであるが、密度行列演算子法に比べて、コヒーレンスの流れを比較的容易に定式化できる点が特徴であろう。しかし、スピン緩和の寄与を取り入れる場合は、密度行列演算子法よりも煩雑で鋭い直感が必要となってくる。一方、ベクトルモデルと直積

[10] ３パルスによる ESE を記述する式も同様な手続きをとれば、求めることができるが本講義では省略する。

演算子法の対応をみるならば、スピン分極と 1 量子コヒーレンスがそれぞれ縦磁化ベクトルと横磁化ベクトルに対応しているが分かる。0 および 2 量子コヒーレンスは単純なベクトルモデルで記述できない物理量である。しかしながら、これらのコヒーレンスが幾つかのパルス列を駆使して 1 量子コヒーレンスまで最終的に変換できれば、観測可能な量となる。上述してきたパルス列においてもコヒーレンスの種類がパルスを印加するごとにあるいは座標変換が施されるたびに増加していることが分かる。コヒーレンス経路を吟味して、スピン化学に有用な情報を応答信号から抽出することが重要になってくる。

5　おわりに

パルス ESR 実験の基本的観測量である FID と ESE について、三つの視点（ベクトルモデル法・密度行列演算子法・直積演算子法）から説明してきた。各方法に必要な数式の導出過程は補足として載せた。数学が気になる方は参考にして欲しい。応答信号を記述するそれぞれの方法には利点と欠点があることを理解していただけば幸いである。大事なことは、“ESR 信号が、どうしてマイクロ波が切れた後の時間領域で観測できるのか？”を理解することにある。なぜなら、パルス ESR を用いたスピン化学に限らず、応答信号・コヒーレンス・緩和は種々の時間領域分光学における共通した概念であり、皆さんが今後研究を展開するうえでの重要な礎になるとと思われるからである。多少なりとも皆さんのお役に立つ講義になることを願いつつ。

６　補足

[A0]　本講義で使うスピン演算子の交換関係
交換子の定義：

$$\left[A,B\right]=AB-BA \qquad (A0.1)$$

もし、$[A,B]=0$ ならば交換可能（可換）という。

$$\left[S_i,S_i\right]=0 \qquad for\, i=x,y,z \qquad (A0.2)$$

$$\left.\begin{array}{l}\left[S_x,S_y\right]=iS_z\\ \left[S_y,S_z\right]=iS_x\\ \left[S_z,S_x\right]=iS_y\end{array}\right\} \qquad (A0.3)$$

Cartesian 演算子の 2 スピン演算子について

$$\left.\begin{array}{l}\left[S_iI_k,S_lI_k\right]=\left[S_i,S_l\right]\\ \left[S_kI_i,S_kI_l\right]=\left[I_i,I_l\right]\end{array}\right\} \qquad (A0.4)$$

が交換不可であるが、その他の組み合わせはすべて可換である。

[A1] たとえば、電子スピンゼーマン相互作用項は、

$$\begin{aligned}
\exp\left(i\omega_r S_z t\right)\omega_0 S_z \exp\left(-i\omega_r S_z t\right) &= \exp\left(i\omega_r S_z t\right)\omega_0 S_z\left(1+\left(-i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\\
&= \exp\left(i\omega_r S_z t\right)\left(1+\left(-i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\omega_0 S_z\\
&= \left(1+\left(i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\left(1+\left(-i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\omega_0 S_z\\
&= \left(\begin{array}{l}
\left(1+\left(-i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\\
+\left(i\omega_r S_z t\right)\left(1+\left(-i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\\
+\frac{1}{2!}\left(i\omega_r S_z t\right)^2\left(1+\left(-i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\\
+\cdots
\end{array}\right)\omega_0 S_z\\
&= \left(1+\left(i\omega_r S_z t--i\omega_r S_z t\right)+\frac{1}{2!}\left(i\omega_r S_z t-i\omega_r S_z t\right)^2+\cdots\right)\omega_0 S_z\\
&= \omega_0 S_z \qquad (A1.1)
\end{aligned}$$

となって恒等的作用しか受けない。

[A2]

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{H}_{1,rot} &= U\boldsymbol{H}_1 U^{-1} \\
&= \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) 2\omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) S_x \exp\left(-i\omega_{mw}S_z t\right) \\
&= 2\omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) S_x \exp\left(-i\omega_{mw}S_z t\right) \\
&= 2\omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) \frac{S_+ + S_-}{2} \left(1 + \left(-i\omega_r S_z t\right) + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2 + \cdots\right) \\
&= 2\omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} S_+ \left(1 + \left(-i\omega_r S_z t\right) + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2 + \cdots\right) \\ + S_- \left(1 + \left(-i\omega_r S_z t\right) + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r S_z t\right)^2 + \cdots\right) \end{pmatrix} \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) \begin{pmatrix} \left(S_+ + \left(-i\omega_r t\right) S_+ S_z + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r t\right)^2 S_+ S_z^2 + \cdots\right) \\ + \left(S_- + \left(-i\omega_r t\right) S_- S_z + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r t\right)^2 S_- S_z^2 + \cdots\right) \end{pmatrix} \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) \begin{pmatrix} \left(S_+ + \left(-i\omega_r t\right)\left(S_z - 1\right) S_+ + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r t\right)^2 \left(S_z - 1\right)^2 S_+ + \cdots\right) \\ + \left(S_- + \left(-i\omega_r t\right)\left(S_z + 1\right) S_- + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r t\right)^2 \left(S_z + 1\right)^2 S_- + \cdots\right) \end{pmatrix} \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) \begin{pmatrix} \left(1 + \left(-i\omega_r \left(S_z - 1\right) t\right) + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r \left(S_z - 1\right) t\right)^2 + \cdots\right) S_+ \\ + \left(1 + \left(-i\omega_r \left(S_z + 1\right) t\right) + \frac{1}{2!}\left(-i\omega_r \left(S_z + 1\right) t\right)^2 + \cdots\right) S_- \end{pmatrix} \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t\right) \left(\exp\left(-i\omega_{mw}\left(S_z - 1\right) t\right) S_+ + \exp\left(-i\omega_{mw}\left(S_z + 1\right) t\right) S_-\right) \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t - i\omega_{mw}\left(S_z - 1\right) t\right) S_+ + \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(i\omega_{mw}S_z t - i\omega_{mw}\left(S_z + 1\right) t\right) S_- \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(+i\omega_{mw}t\right) S_+ + \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \exp\left(-i\omega_{mw}t\right) S_- \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \left(\exp\left(+i\omega_{mw}t\right)\left(S_x + iS_y\right) + \exp\left(-i\omega_{mw}t\right)\left(S_x - iS_y\right)\right) \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \begin{pmatrix} \left(\exp\left(i\omega_{mw}t\right) + \exp\left(-i\omega_{mw}t\right)\right) S_x \\ + i\left(\exp\left(i\omega_{mw}t\right) - \exp\left(-i\omega_{mw}t\right)\right) S_y \end{pmatrix} \\
&= \omega_1 \cos\left(\omega_{mw}t\right) \left(2\cos\left(\omega_{mw}t\right) S_x - 2\sin\left(\omega_{mw}t\right) S_y\right) = \omega_1 \left(2\cos^2\left(\omega_{mw}t\right) S_x - 2\cos\left(\omega_{mw}t\right)\sin\left(\omega_{mw}t\right) S_y\right) \\
&= \omega_1 \left(\underbrace{S_x}_{\text{右回転}} + \underbrace{\cos\left(2\omega_{mw}t\right) S_x - \sin\left(2\omega_{mw}t\right) S_y}_{\text{左回転}} \right) \qquad (15)
\end{aligned}
$$

導出過程では、昇降演算子（$S_\pm$）と S_z の間の作用には以下の交換関係を使っている。

$$\left[S_+, S_z\right] = -S_+ \qquad \left(A2.1\right)$$

$$\left[S_-, S_z\right] = S_- \qquad \left(A2.2\right)$$

(17), (18)式からは以下の関係が誘導される。

$$S_+ S_z = S_z S_+ - S = \left(S_z - 1\right) S_+$$

$$\therefore S_+ S_z^n = \left(S_z - 1\right)^n S_+ \qquad \left(A2.3\right)$$

$S_- S_z$ に関しても同様に、

$$\therefore S_- S_z^n = \left(S_z + 1\right)^n S_- \qquad \left(A2.4\right)$$

また、三角関数の加法定理も用いた。

[A3]

$$\langle U\rangle=\sum_k^n p_k\langle\varphi_k|U|\varphi_k\rangle=\sum_i^n p_k\langle\varphi_k|U\sum_l|l\rangle\langle l||\varphi_k\rangle$$

$\because$ 完全系（$\sum_l|l\rangle\langle l|$）で展開

$$=\sum_l\sum_i^n p_k\langle\varphi_k|U|l\rangle\langle l||\varphi_k\rangle=\sum_l\sum_i^n p_k\langle l||\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|U|l\rangle=\sum_l\langle l|\sum_i^n p_k|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|U|l\rangle$$

$\because(21)$を代入

$$=\sum_l\langle l|\sigma U|l\rangle=Tr\{\sigma U\} \qquad (22)$$

[A4]

$$\sigma_{kk}=\frac{1}{Z}\left\langle k\left|\exp\left(-\frac{\hbar\boldsymbol{H}}{k_BT}\right)\right|k\right\rangle=\frac{1}{Z}\left\langle k\left|\left(1-\frac{\hbar\boldsymbol{H}}{k_BT}+\frac{1}{2!}\left(\frac{\hbar\boldsymbol{H}}{k_BT}\right)^2-\cdots\right)\right|k\right\rangle$$

$$\simeq\frac{1}{Z}\left\langle k\left|\left(1-\frac{\hbar\boldsymbol{H}}{k_BT}\right)\right|k\right\rangle\simeq\frac{1}{Z}\left\langle k\left|\left(1-\frac{\hbar\omega_S S_z}{k_BT}\right)\right|k\right\rangle=\frac{1}{Z}\left(1-\frac{\hbar\omega_S k}{k_BT}\right) \qquad (26.3)$$

[A5]　(32)式の解は以下に示す微分方程式の一般解から容易に求められる。まず、

$$\omega_1 t_1=\theta_1 \qquad (A5.1)$$

とおく。

$$\frac{d}{d\theta_1}\sigma=-iS_x\exp(-i\theta_1S_x)(-S_z)\exp(i\theta_1S_x)+\exp(-i\theta_1S_x)(-S_ziS_x)\exp(i\theta_1S_x)$$

$$=\exp(-i\theta_1S_x)\left(-i\left(S_zS_x-S_xS_z\right)\right)\exp(i\theta_1S_x)$$

$$=\exp(-i\theta_1S_x)S_y\exp(i\theta_1S_x) \qquad \because\left[S_z,S_x\right]=S_zS_x-S_xS_z=iS_y \qquad (A5.2)$$

$$\frac{d^2}{d\theta_1^2}\sigma=-iS_x\exp(-i\theta_1S_x)S_y\exp(i\theta_1S_x)+\exp(-i\theta_1S_x)S_yiS_x\exp(i\theta_1S_x)$$

$$=\exp(-i\theta_1S_x)\left(-i\left(S_xS_y-S_yS_x\right)\right)\exp(i\theta_1S_x)$$

$$=\exp(-i\theta_1S_x)S_z\exp(i\theta_1S_x)=-\sigma \qquad \because\left[S_x,S_y\right]=S_xS_y-S_yS_x=iS_z \qquad (A5.3)$$

$$\therefore\sigma''(\theta_1)+\sigma(\theta_1)=0 \qquad (A5.4)$$

(40)式の二次微分方程式を満たす一般解は、

$$\sigma(\theta_1)=A\cos(\theta_1)+B\sin(\theta_1) \qquad (A5.5)$$

であり、未定係数 A と B はσとσ'の初期条件から求められる。

$$\begin{cases}\sigma(\theta_1=0)=A=-S_z\\ \sigma'(\theta_1=0)=B=S_y\end{cases} \qquad (A5.6)$$

よって、θ_{P1}が 90º になるようなパルスの場合は、

$$\sigma(\theta_1)=-S_z\cos(\theta_1)+S_y\sin(\theta_1)=+S_y \qquad \because\theta_1=\frac{\pi}{2}(90°\text{パルス}) \qquad (32)$$

となる。

[A6]

$$\begin{aligned}
\left\langle U_y \right\rangle_{FID} &= Tr\left\{\sigma\left(t_1+t\right)U_y\right\} = g\beta N \cdot Tr\left\{\sigma\left(t_1+t\right)S_y\right\} \\
&= g\beta N \cdot Tr\left\{\left(S_y\cos\left(\Delta\omega t\right) - S_x\sin\left(\Delta\omega t\right)\right)S_y\right\} \\
&= g\beta N \cdot Tr\left\{S_y^2\cos\left(\Delta\omega t\right) - S_xS_y\sin\left(\Delta\omega t\right)\right\} \\
&= g\beta N \cdot Tr\begin{bmatrix} \frac{1}{4}\cos\left(\Delta\omega t\right) + \frac{i}{4}\sin\left(\Delta\omega t\right) & 0 \\ 0 & \frac{1}{4}\cos\left(\Delta\omega t\right) - \frac{i}{4}\sin\left(\Delta\omega t\right) \end{bmatrix} = g\beta N\begin{pmatrix} \frac{1}{4}\cos\left(\Delta\omega t\right) + \frac{i}{4}\sin\left(\Delta\omega t\right) \\ +\frac{1}{4}\cos\left(\Delta\omega t\right) - \frac{i}{4}\sin\left(\Delta\omega t\right) \end{pmatrix} \\
&= \frac{g\beta N}{2}\cos\left(\Delta\omega t\right) \qquad (36)
\end{aligned}$$

[A7]

$$\begin{aligned}
\sigma\left(t_1+\tau+t_2\right) &= U_2\left(t_2\right)\sigma\left(t_1+\tau\right)U_2^{\dagger}\left(t_2\right) \\
&= \exp\left(-i\omega_1 S_x t_2\right)\begin{pmatrix} S_y\cos\left(\Delta\omega\tau\right) \\ -S_x\sin\left(\Delta\omega\tau\right) \end{pmatrix}\exp\left(i\omega_1 S_x t_2\right) \\
&= \exp\left(-i\theta_2 S_x\right)\begin{pmatrix} S_y\cos\left(\Delta\omega\tau\right) \\ -S_x\sin\left(\Delta\omega\tau\right) \end{pmatrix}\exp\left(i\theta_2 S_x\right) \\
&= \begin{pmatrix} \cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_y\cos\left(\theta_2\right) + \cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z\sin\left(\theta_2\right) \\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)S_x \end{pmatrix} \\
&\qquad \because \theta_2 = \frac{\pi}{2} \qquad \left(90°\text{パルス}\right) \\
&= \cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z - \sin\left(\Delta\omega\tau\right)S_x \qquad (40)
\end{aligned}$$

[A8]

$$\begin{aligned}
\sigma\left(t_1+\tau+t_2+t\right) &= U_{23}\left(t\right)\sigma\left(t_1+\tau+t_2\right)U_{23}^{\dagger}\left(t\right) \\
&= \exp\left(-i\left(\Delta\omega S_z + \omega_I I_z\right)t\right)\begin{pmatrix} \cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z \\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)S_x \end{pmatrix}\exp\left(i\left(\Delta\omega S_z + \omega_I I_z\right)t\right) \\
&= \begin{pmatrix} \cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z \\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\left(S_x\cos\left(\Delta\omega t\right) + S_y\sin\left(\Delta\omega t\right)\right) \end{pmatrix} \\
&= \cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z - \sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega t\right)S_x - \sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega t\right)S_y \qquad (43)
\end{aligned}$$

[A9]

$$\left\langle U_y \right\rangle_{2ESE} = Tr\left\{\sigma\left(t_1+\tau+t_2+t\right)U_y\right\}$$
$$= g\beta N\cdot Tr\left\{\sigma\left(t_1+\tau+t_2+t\right)S_y\right\}$$
$$= g\beta N\cdot Tr\left\{\begin{pmatrix}\cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega t\right)S_x\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega t\right)S_y\end{pmatrix}S_y\right\} = g\beta N\cdot Tr\left\{\begin{pmatrix}\cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_zS_y\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega t\right)S_xS_y\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega t\right)S_y^2\end{pmatrix}\right\}$$
$$= g\beta N\cdot Tr\begin{bmatrix}0 & -\frac{i}{4}\\ -\frac{i}{4} & 0\end{bmatrix}\cos\left(\Delta\omega\tau\right) - g\beta N\cdot Tr\begin{bmatrix}\frac{i}{4} & 0\\ 0 & -\frac{i}{4}\end{bmatrix}\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega t\right) - g\beta N\cdot Tr\begin{bmatrix}\frac{1}{4} & 0\\ 0 & \frac{1}{4}\end{bmatrix}\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega t\right)$$
$$= -\frac{g\beta N}{2}\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega t\right)$$
$$= -\frac{g\beta N}{4}\left\{\cos\left(\Delta\omega\left(\tau+t\right)\right)-\cos\left(\Delta\omega\left(\tau-t\right)\right)\right\} \tag{44}$$

[A10]

$$\sigma\left(t_1+\tau+t_2+T+t_3\right) = U_3\left(t_3\right)\sigma\left(t_1+\tau+t_2+T\right)U_3^\dagger\left(t_3\right)$$
$$= \exp\left(-i\omega_1 S_x t_3\right)\begin{pmatrix}\cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega T\right)S_x\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega T\right)S_y\end{pmatrix}\exp\left(i\omega_1 S_x t_3\right)$$
$$= \exp\left(-i\theta_3 S_x\right)\begin{pmatrix}\cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_z\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega T\right)S_x\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega T\right)S_y\end{pmatrix}\exp\left(i\theta_3 S_x\right)$$
$$= \begin{pmatrix}\cos\left(\Delta\omega\tau\right)\left(\cos\left(\theta_3\right)S_z-\sin\left(\theta_3\right)S_y\right)\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega T\right)S_x\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega T\right)\left(\cos\left(\theta_3\right)S_y+\sin\left(\theta_3\right)S_z\right)\end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix}-\cos\left(\Delta\omega\tau\right)S_y\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\cos\left(\Delta\omega T\right)S_x\\ -\sin\left(\Delta\omega\tau\right)\sin\left(\Delta\omega T\right)S_z\end{pmatrix} \qquad \because \theta_3=\frac{\pi}{2}\left(90°\text{パルス}\right) \tag{47}$$

[A11]

$$\sigma\left(t_1+\tau+t_2+T+t_3+t\right)=U_{34}\left(t\right)\sigma\left(t_1+\tau+t_2+T+t_3\right)U_{34}^{\dagger}\left(t\right)$$

$$=\exp\left(-i\left(\varDelta\omega S_z+\omega_I I_z\right)t\right)\begin{pmatrix}-\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)S_y\\-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)S_x\\-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega T\right)S_z\end{pmatrix}\exp\left(i\left(\varDelta\omega S_z+\omega_I I_z\right)t\right)$$

$$=\begin{pmatrix}-\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\left(\cos\left(\varDelta\omega t\right)S_y-\sin\left(\varDelta\omega t\right)S_x\right)\\-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\left(\cos\left(\varDelta\omega t\right)S_x+\sin\left(\varDelta\omega t\right)S_y\right)\\-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega T\right)S_z\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\\-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\cos\left(\varDelta\omega t\right)\end{pmatrix}S_x-\begin{pmatrix}\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega t\right)\\+\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\end{pmatrix}S_y-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega T\right)S_z \quad (50)$$

[A12]

$$\left\langle U_y\right\rangle_{3ESE}=Tr\left\{\sigma\left(t_1+\tau+t_2+T+t_3+t\right)U_y\right\}$$

$$=g\beta N\cdot Tr\left\{\sigma\left(t_1+\tau+t_2+T+t_3+t\right)S_y\right\}$$

$$=g\beta N\cdot Tr\left\{\begin{pmatrix}\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\\-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\cos\left(\varDelta\omega t\right)\end{pmatrix}S_xS_y\right\}+g\beta N\cdot Tr\left\{-\begin{pmatrix}\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega t\right)\\+\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\end{pmatrix}S_yS_y\right\}$$

$$+g\beta N\cdot Tr\left\{-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega T\right)S_zS_y\right\}$$

$$=g\beta N\cdot Tr\begin{bmatrix}\frac{i}{4}&0\\0&\frac{-i}{4}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\\-\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\cos\left(\varDelta\omega t\right)\end{pmatrix}-g\beta N\cdot Tr\begin{bmatrix}\frac{1}{4}&0\\0&\frac{1}{4}\end{bmatrix}\begin{pmatrix}\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega t\right)\\+\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\end{pmatrix}$$

$$-g\beta N\cdot Tr\begin{bmatrix}0&-\frac{i}{4}\\-\frac{i}{4}&0\end{bmatrix}\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\sin\left(\varDelta\omega T\right)$$

$$=\frac{-g\beta N}{2}\begin{pmatrix}\cos\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega t\right)\\+\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\end{pmatrix}$$

$$=-\frac{g\beta N}{4}\begin{Bmatrix}\cos\left(\Delta\omega\left(\tau+t\right)\right)+\cos\left(\Delta\omega\left(\tau-t\right)\right)\\+2\sin\left(\varDelta\omega\tau\right)\cos\left(\varDelta\omega T\right)\sin\left(\varDelta\omega t\right)\end{Bmatrix} \quad (62)$$

[A13]

$$\sigma_2 \xrightarrow{\frac{\omega_+}{2} t I_z} \sigma_{23}(t) = S_y \cos\eta \begin{cases} -2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \\ -i\left[I_z, -2S_x I_y \sin\eta\right]\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \end{cases}$$

$$= S_y \cos\eta - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + i2S_x\left[I_z, I_y\right]\sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= S_y \cos\eta - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + i2S_x\left(-iI_x\right)\sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= S_y \cos\eta - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= \sigma_{23}(t) \tag{70}$$

[A14] 演算子 $2S_zI_z$ と σ_{23} 中の第二・第三項目の演算子 $2S_xI_y$ や $2S_xI_x$ は可換なので、この操作では不変である((57.2)式の関係より)。

$$\sigma_{23}(t) \xrightarrow{\frac{\omega_-}{2} t 2S_z I_z} S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - i\left[2S_z I_z, S_y \cos\eta\right]\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - i2\left[S_z, S_y\right] I_z \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - i2\left(-iS_x\right) I_z \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_x I_z \cos\eta \sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_x I_y \sin\eta \cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_x \sin\eta \sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= \sigma_3(t) \tag{71}$$

[A15]

$$\sigma_3(t) \xrightarrow{-\xi I_y} S_y \cos\eta \cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \qquad -2S_xI_y \sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$\begin{cases} -2S_xI_z\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi \\ -i\left[I_y, -2S_xI_z\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\right]\sin(-\xi)\end{cases} \qquad \begin{cases} +2S_xI_x\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi \\ -i\left[I_y, 2S_xI_x\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right]\sin(-\xi)\end{cases}$$

$$= S_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \qquad -2S_xI_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$\begin{cases} -2S_xI_z\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi \\ +i(-2S_x)\left[I_y, I_z\right]\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi\end{cases} \qquad \begin{cases} +2S_xI_x\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi \\ +i2S_x\left[I_y, I_x\right]\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\end{cases}$$

$$= S_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_xI_z\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi + 2S_xI_x\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi$$

$$-2S_xI_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_xI_x\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi + 2S_xI_z\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi$$

$$= S_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_xI_z\begin{pmatrix}\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi \\ -\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\end{pmatrix} + 2S_xI_x\begin{pmatrix}\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi \\ +\sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi\end{pmatrix} - 2S_xI_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$= \sigma_{34}(t) \qquad (73)$$

[A16]

$$
\begin{aligned}
\sigma_{34}(t) &\xrightarrow{-\eta 2S_zI_y} S_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\eta + i\left[2S_zI_y, S_y\right]\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\eta \\
&-2S_xI_z\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi - \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\right) + 2S_xI_x\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi + \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi\right) \\
&-2S_xI_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\eta + i\left[2S_zI_y, -2S_xI_y\right]\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\eta \\
&= S_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\eta + i\left(-i2S_xI_y\right)\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\eta \\
&\quad -2S_xI_z\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi - \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\right) + 2S_xI_x\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi + \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi\right) \\
&\quad -2S_xI_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\eta + i\left(-iS_y\right)\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\eta \\
&= S_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\eta + 2S_xI_y\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\eta \\
&\quad -2S_xI_z\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi - \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\right) + 2S_xI_x\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi + \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi\right) \\
&\quad -2S_xI_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\eta + S_y\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\eta \\
&= S_y\left(\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\eta + \sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\eta\right) - 2S_xI_z\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\cos\xi - \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\sin\xi\right) \\
&\quad +2S_xI_x\left(\cos\eta\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\xi + \sin\eta\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\xi\right) - 2S_xI_y\left(\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\cos\eta - \cos\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\sin\eta\right) \\
&= \sigma_4(t)
\end{aligned}
\tag{74}
$$

[A17]

$$
\begin{aligned}
\sigma_5 &\xrightarrow{\xi I_y} S_zC_y + 2S_xI_yC_{xy} + 2S_xI_zC_{xz}\cos\xi - i\left[I_y, 2S_xI_z\right]C_{xz}\sin\xi + 2S_xI_xC_{xx}\cos\xi - i\left[I_y, 2S_xI_x\right]C_{xx}\sin\xi \\
&= S_zC_y + 2S_xI_yC_{xy} + 2S_xI_zC_{xz}\cos\xi + 2S_xI_xC_{xz}\sin\xi + 2S_xI_xC_{xx}\cos\xi - 2S_xI_zC_{xx}\sin\xi \\
&= S_zC_y + 2S_xI_yC_{xy} + 2S_xI_z\left(C_{xz}\cos\xi - C_{xx}\sin\xi\right) + 2S_xI_x\left(C_{xx}\cos\xi + C_{xz}\sin\xi\right) \\
&= \sigma_{56}
\end{aligned}
\tag{79}
$$

$$
\begin{aligned}
\sigma_{56} &\xrightarrow{\eta 2S_zI_y} S_zC_y + 2S_xI_yC_{xy}\cos\eta - i\left[2S_zI_y, 2S_xI_y\right]C_{xy}\sin\eta \\
&\quad +2S_xI_z\left(C_{xz}\cos\xi - C_{xx}\sin\xi\right) + 2S_xI_x\left(C_{xx}\cos\xi + C_{xz}\sin\xi\right) \\
&= S_zC_y + 2S_xI_yC_{xy}\cos\eta + S_yC_{xy}\sin\eta + 2S_xI_z\left(C_{xz}\cos\xi - C_{xx}\sin\xi\right) + 2S_xI_x\left(C_{xx}\cos\xi + C_{xz}\sin\xi\right) \\
&= S_zC_{2z} + S_yC_{2y} + 2S_xI_yC_{2xy} + 2S_xI_zC_{2xz} + 2S_xI_xC_{2xx} \\
&\qquad \begin{cases}
C_{2z} = C_y \\
C_{2y} = C_{xy}\sin\eta \\
C_{2xy} = C_{xy}\cos\eta \\
C_{2xz} = C_{xz}\cos\xi - C_{xx}\sin\xi \\
C_{2xx} = C_{xx}\cos\xi + C_{xz}\sin\xi
\end{cases} \\
&= \sigma_6
\end{aligned}
\tag{80}
$$

[A18]

$$\sigma_6 \xrightarrow{\frac{\omega_+}{2} t I_z} S_z C_{2z} + S_y C_{2y} + 2S_x I_z C_{2xz}$$
$$+2S_x I_y C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - i\left[I_z, 2S_x I_y\right] C_{2xy}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_x C_{2xx}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - i\left[I_z, 2S_x I_x\right] C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$
$$= S_z C_{2z} + S_y C_{2y} + 2S_x I_z C_{2xz}$$
$$+2S_x I_y C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - 2S_x I_x C_{2xy}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_x C_{2xx}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + 2S_x I_y C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$
$$= S_z C_{2z} + S_y C_{2y} + 2S_x I_z C_{2xz}$$
$$+2S_x I_y \left(C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right) + 2S_x I_x \left(C_{2xx}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - C_{2xy}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right)$$
$$= \sigma_{67}(t) \tag{81}$$

$$\sigma_{67}(t) \xrightarrow{\frac{\omega_-}{2} t 2S_z I_z} S_z C_{2z} + 2S_x I_y \left(C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right) + 2S_x I_x \left(C_{2xx}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - C_{2xy}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right)$$
$$+S_y C_{2y}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - i\left[2S_z I_z, S_y\right] C_{2y}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)$$
$$+2S_x I_z C_{2xz}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - i\left[2S_z I_z, 2S_x I_z\right] C_{2xz}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)$$
$$= S_z C_{2z} + 2S_x I_y \left(C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right) + 2S_x I_x \left(C_{2xx}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - C_{2xy}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right)$$
$$+S_y C_{2y}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - 2S_x I_z C_{2y}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + 2S_x I_z C_{2xz}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + S_y C_{2xz}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)$$
$$= S_z C_{2z} + S_y \left(C_{2y}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + C_{2xz}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\right) + 2S_x I_z \left(C_{2xz}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - C_{2y}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\right)$$
$$+2S_x I_y \left(C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right) + 2S_x I_x \left(C_{2xx}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - C_{2xy}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right)$$
$$= S_z C_{3z} + S_y C_{3y} + 2S_x I_z C_{3xz} + 2S_x I_y C_{3xy} + 2S_x I_x C_{3xx}$$
$$\begin{cases} C_{3z} = C_{2z} \\ C_{3y} = C_{2y}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + C_{2xz}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \\ C_{3xz} = C_{2xz}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - C_{2y}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \\ C_{3xy} = C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \\ C_{3xx} = C_{2xx}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) - C_{2xy}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \end{cases}$$
$$= \sigma_7(t) \tag{82}$$

[A19]

$$\sigma_7(t)\xrightarrow{-\xi I_y} S_zC_{3z}+S_yC_{3y}+2S_xI_yC_{3xy}+2S_xI_zC_{3xz}\cos\xi$$
$$+i\left[I_y,2S_xI_z\right]C_{3xz}\sin\xi+2S_xI_xC_{3xx}\cos\xi+i\left[I_y,2S_xI_x\right]C_{3xx}\sin\xi$$
$$=S_zC_{3z}+S_yC_{3y}+2S_xI_yC_{3xy}+2S_xI_zC_{3xz}\cos\xi-2S_xI_xC_{3xz}\sin\xi+2S_xI_xC_{3xx}\cos\xi+2S_xI_zC_{3xx}\sin\xi$$
$$=S_zC_{3z}+S_yC_{3y}+2S_xI_yC_{3xy}+2S_xI_z\left(C_{3xz}\cos\xi+C_{3xx}\sin\xi\right)+2S_xI_x\left(C_{3xx}\cos\xi-C_{3xz}\sin\xi\right)$$
$$=\sigma_{78}(t) \tag{83}$$

$$\sigma_{78}(t)\xrightarrow{-\eta 2S_zI_y} S_zC_{3z}+2S_xI_z\left(C_{3xz}\cos\xi+C_{3xx}\sin\xi\right)+2S_xI_x\left(C_{3xx}\cos\xi-C_{3xz}\sin\xi\right)$$
$$+S_yC_{3y}\cos\eta+i\left[2S_zI_y,S_y\right]C_{3y}\sin\eta+2S_xI_yC_{3xy}\cos\eta+i\left[2S_zI_y,2S_xI_y\right]C_{3xy}\sin\eta$$
$$=S_zC_{3z}+2S_xI_z\left(C_{3xz}\cos\xi+C_{3xx}\sin\xi\right)+2S_xI_x\left(C_{3xx}\cos\xi-C_{3xz}\sin\xi\right)$$
$$+S_yC_{3y}\cos\eta+2S_xI_yC_{3y}\sin\eta+2S_xI_yC_{3xy}\cos\eta-S_yC_{3xy}\sin\eta$$
$$=S_zC_{3z}+S_y\left(C_{3y}\cos\eta-C_{3xy}\sin\eta\right)+2S_xI_x\left(C_{3xx}\cos\xi-C_{3xz}\sin\xi\right)$$
$$+2S_xI_z\left(C_{3xz}\cos\xi+C_{3xx}\sin\xi\right)+2S_xI_y\left(C_{3xy}\cos\eta+C_{3y}\sin\eta\right)$$
$$=\sigma_8(t) \tag{84}$$

[A20]

$$2ESE(t) = C_{3y}\cos\eta - C_{3xy}\sin\eta$$

$$= \left(C_{2y}\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + C_{2xz}\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\right)\cos\eta - \left(C_{2xy}\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + C_{2xx}\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right)\sin\eta$$

$$= \left(C_{xy}\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + \left(C_{xz}\cos\xi - C_{xx}\sin\xi\right)\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right)\right)\cos\eta$$

$$-\left(C_{xy}\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) + \left(C_{xx}\cos\xi + C_{xz}\sin\xi\right)\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right)\sin\eta$$

$$= \left(\begin{array}{l} \left(-\sin\eta\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right) + \cos\eta\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\right)\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \\ + \left(\begin{array}{l} \left(-\cos\eta\cos\xi\sin\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) + \sin\eta\sin\xi\sin\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\right)\cos\xi \\ -\left(\cos\eta\sin\xi\sin\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) + \sin\eta\cos\xi\sin\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\right)\sin\xi \end{array}\right)\sin\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \end{array}\right)\cos\eta$$

$$-\left(\begin{array}{l} \left(-\sin\eta\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right) + \cos\eta\sin\eta\cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\right)\cos\eta\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \\ + \left(\begin{array}{l} \left(\cos\eta\sin\xi\sin\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) + \sin\eta\cos\xi\sin\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\right)\cos\xi \\ +\left(-\cos\eta\cos\xi\sin\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) + \sin\eta\sin\xi\sin\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\right)\sin\xi \end{array}\right)\sin\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \end{array}\right)\sin\eta$$

$$= \cos^2\eta\sin^2\eta\left(-\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right) + \cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\right)\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - \cos^2\eta\sin^2\eta\left(-\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right) + \cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\right)\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)$$

$$-\cos^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) - \sin^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)$$

$$= \cos^2\eta\sin^2\eta\left\{\begin{array}{l} \left(\cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) + \cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right)\right) \\ -\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) \\ -\cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \end{array}\right\} - \cos^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) - \sin^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)$$

$$= \cos^2\eta\sin^2\eta\left\{\begin{array}{l} \frac{1}{2}\left(\cos\left(\frac{\omega_-}{2}(t+\tau)\right) + \cos\left(\frac{\omega_-}{2}(t-\tau)\right)\right) \\ +\frac{1}{2}\left(\cos\left(\frac{\omega_+}{2}(t+\tau)\right) + \cos\left(\frac{\omega_+}{2}(t-\tau)\right)\right) \\ -\cos\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_-}{2}t\right) - \cos\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right)\cos\left(\frac{\omega_+}{2}t\right) \end{array}\right\} - \cos^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_-}{2}\tau\right) - \sin^2\eta\sin^2\left(\frac{\omega_+}{2}\tau\right) \quad (85)$$