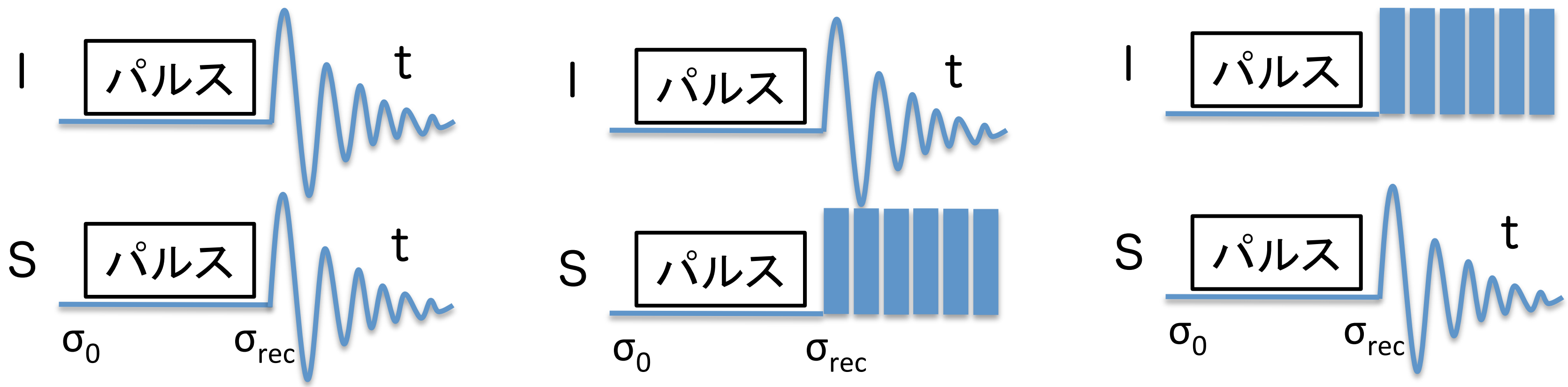
補講：プロダクトオペレータからスペクトルを推定する方法

スペクトル推定に必要な情報

- 観測期直前のプロダクトオペレータ（σ_{rec}）
- デカップリングの有無
- 観測核（I,S）と検出位相（x,y,-x,-y）



I核とS核を観測
デカップリングなし

I核を観測
デカップリングあり

S核を観測
デカップリングあり

補講：プロダクトオペレータからスペクトルを推定する方法

スペクトル推定に必要な情報
- 観測期直前のプロダクトオペレータ（σ_{rec}）
- デカップリングの有無
- 観測核（I,S）と検出位相（x,y,-x,-y）

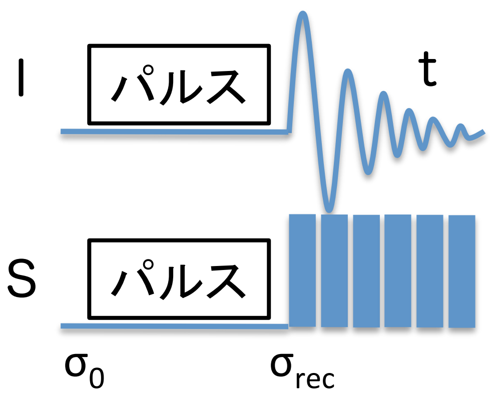
手順
１．観測時間tでプロダクトオペレータを展開
（デカップリングの有無を考慮）
２．観測項に対応するプロダクトオペレータの係数に着目
３．積和公式を適用してcosまたはsinのみの関数形に変換
４．cos関数は吸収波形、sin関数は分散波形
符号の正負が強度の正負に対応
（強度が異符号ならanti-phase、同符号ならin-phase）

例題１

$\sigma_{rec} = I_x$

デカップリング有

観測核Ｉ、検出位相 x



I核を観測
デカップリングあり

手順

１．観測時間tでプロダクトオペレータを展開
（デカップリングの有無を考慮）

時間tでのプロダクトオペレータの展開

➔ $+ I_x \cos\omega_I t$
$+ I_y \sin\omega_I t$

手順

２．観測項に対応するプロダクトオペレータの係数に着目

観測項は I_x ➔ 係数 $\cos\omega_I t$

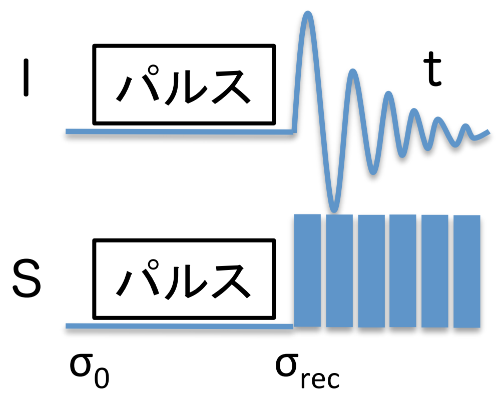
Ｉ核およびS 核の共鳴周波数を ω_I および ω_S 、Ｉ核とS 核のJ値をJとする。

例題１

$\sigma_{rec} = I_x$

デカップリング有

観測核Ｉ、検出位相 x



I核を観測
デカップリングあり

手順

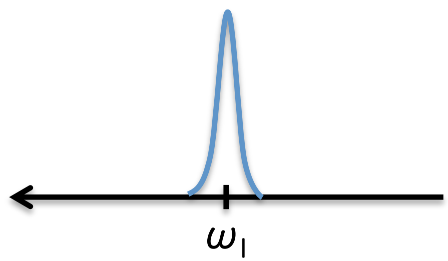
３．積和公式を適用してcosまたはsinのみの関数形に変換

$\cos\omega_I t$ ➔ $\cos\omega_I t$

手順

４．cos関数は吸収波形、sin関数は分散波形
符号の正負が強度の正負に対応

$\cos\omega_I t$ ➔ 共鳴周波数 ω_I、正の吸収波形

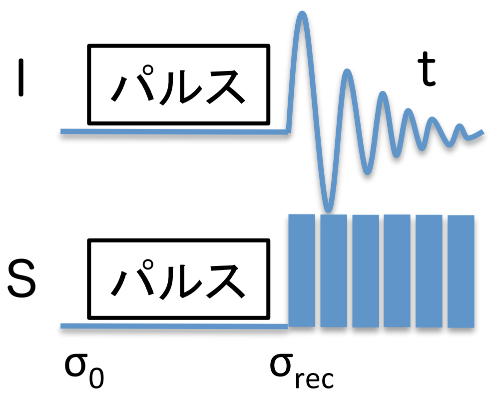


例題２

$\sigma_{rec} = I_x$

デカップリング有

観測核Ｉ、検出位相 y



I核を観測
デカップリングあり

手順

１．観測時間tでプロダクトオペレータを展開
（デカップリングの有無を考慮）

時間tでのプロダクトオペレータの展開

➔ $+ I_x \cos\omega_I t$
$+ I_y \sin\omega_I t$

手順

２．観測項に対応するプロダクトオペレータの係数に着目

観測項は I_y ➔ 係数 $\sin\omega_I t$

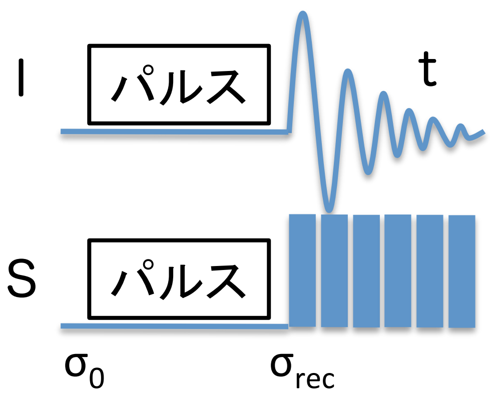
Ｉ核およびS 核の共鳴周波数を ω_I および ω_S 、Ｉ核とS 核のJ値をJとする。

例題２

$\sigma_{rec} = I_x$

デカップリング有

観測核Ｉ、検出位相 y



I核を観測
デカップリングあり

手順

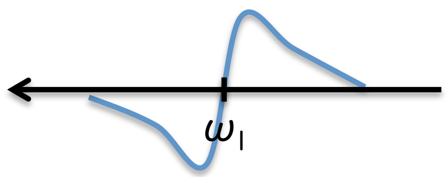
３．積和公式を適用してcosまたはsinのみの関数形に変換

$\sin\omega_I t$ ➔ $\sin\omega_I t$

手順

４．cos関数は吸収波形、sin関数は分散波形
符号の正負が強度の正負に対応

$\sin\omega_I t$ ➔ 共鳴周波数 ω_I、正の分散波形

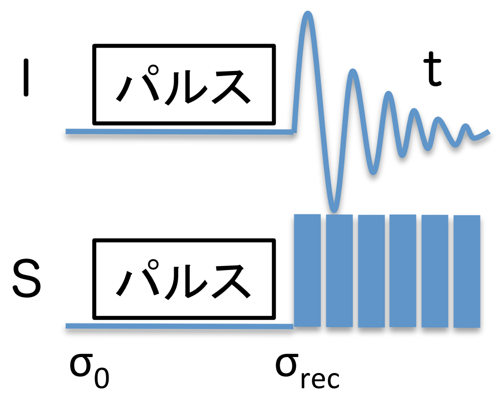


例題３

$\sigma_{rec} = I_y$

デカップリング有

観測核 I 、検出位相 x



I核を観測
デカップリングあり

手順

１．観測時間tでプロダクトオペレータを展開
（デカップリングの有無を考慮）

時間tでのプロダクトオペレータの展開

➔ $+ I_y \cos\omega_I t$
$- I_x \sin\omega_I t$

手順

２．観測項に対応するプロダクトオペレータの係数に着目

観測項は I_x ➔ 係数 $-\sin\omega_I t$

I 核およびS 核の共鳴周波数を ω_I および ω_S 、I 核とS 核のJ値をJとする。

例題３

$\sigma_{rec} = I_y$

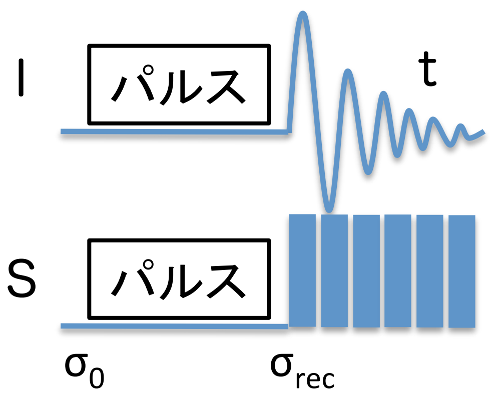
デカップリング有

観測核Ｉ、検出位相ｘ

手順

３．積和公式を適用してcosまたはsinのみの関数形に変換

$-\sin\omega_I t \rightarrow -\sin\omega_I t$

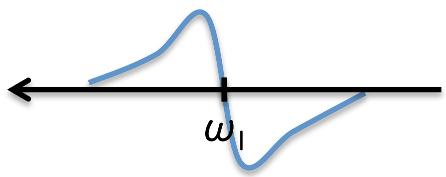


手順

４．cos関数は吸収波形、sin関数は分散波形
符号の正負が強度の正負に対応

$-\sin\omega_I t$ ➔ 共鳴周波数 ω_I、負の分散波形

I核を観測
デカップリングあり

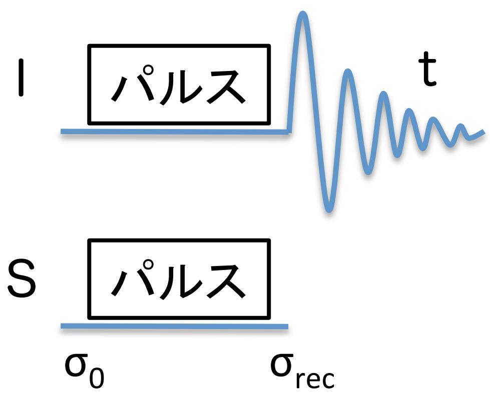


例題４

$\sigma_{rec} = I_x$

デカップリングなし

観測核 I 、検出位相 x



I核を観測

デカップリングなし

手順

１．観測時間tでプロダクトオペレータを展開

（デカップリングの有無を考慮）

時間tでのプロダクトオペレータの展開

➔ $+ I_x \cos\omega_I t \cos\pi Jt$

$+ 2I_yS_z \cos\omega_I t \sin\pi Jt$

$+ I_y \sin\omega_I t \cos\pi Jt$

$- 2I_xS_z \sin\omega_I t \sin\pi Jt$

手順

２．観測項に対応するプロダクトオペレータの係数に着目

観測項は I_x ➔ 係数 $\cos\omega_I t \cos\pi Jt$

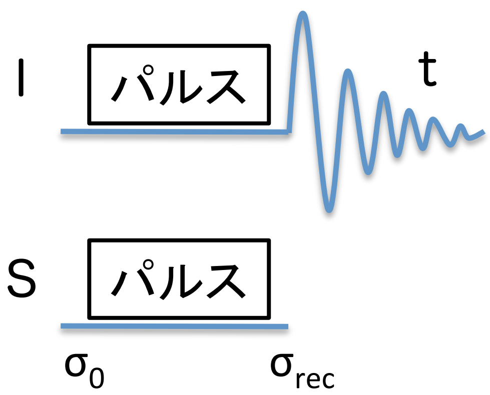
I 核およびS 核の共鳴周波数を ω_I および ω_S 、I 核とS 核のJ値をJとする。

例題４

$\sigma_{rec} = I_x$

デカップリングなし

観測核 I 、検出位相 x



I核を観測

デカップリングなし

手順

３．積和公式を適用してcosまたはsinのみの関数形に変換

$\cos\omega_I t \cos\pi J t$

$\rightarrow$ $\frac{1}{2}\{\cos(\omega_I+\pi J)t + \cos(\omega_I-\pi J)t\}$

手順

４．cos関数は吸収波形、sin関数は分散波形

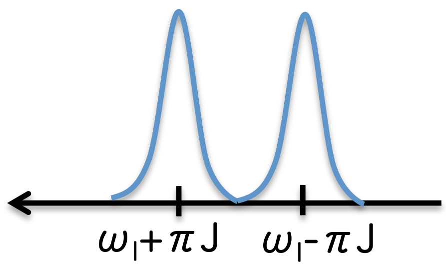
符号の正負が強度の正負に対応

$\cos(\omega_I+\pi J)t$ $\rightarrow$ 共鳴周波数 $\omega_I+\pi J$

正の吸収波形

$\cos(\omega_I-\pi J)t$ $\rightarrow$ 共鳴周波数 $\omega_I-\pi J$

正の吸収波形

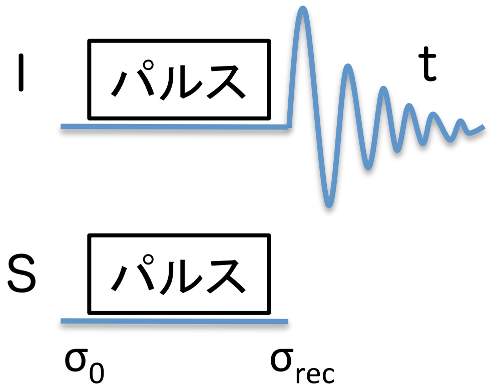


例題５

$\sigma_{rec} = 2I_xS_z$

デカップリングなし

観測核Ｉ、検出位相 x



I核を観測
デカップリングなし

手順

１．観測時間tでプロダクトオペレータを展開
（デカップリングの有無を考慮）

時間tでのプロダクトオペレータの展開

➔ $+ 2I_xS_z \cos\omega_I t \cos\pi Jt$
$+ I_y \cos\omega_I t \sin\pi Jt$
$+ 2I_yS_z \sin\omega_I t \cos\pi Jt$
$- I_x \sin\omega_I t \sin\pi Jt$

手順

２．観測項に対応するプロダクトオペレータの係数に着目

観測項は I_x ➔ 係数 $- \sin\omega_I t \sin\pi Jt$

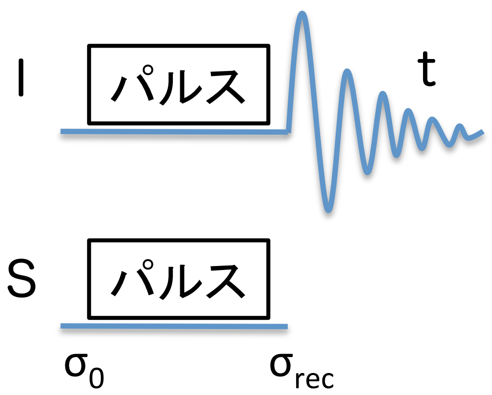
Ｉ核およびS 核の共鳴周波数を ω_I および ω_S 、Ｉ核とS 核のJ値をJとする。

例題５

$\sigma_{rec} = 2I_xS_z$

デカップリングなし

観測核Ｉ、検出位相 x



I核を観測

デカップリングなし

手順

３．積和公式を適用してcosまたはsinのみの関数形に変換

$-\sin\omega_I t\ \sin\pi Jt$

➔ $\frac{1}{2}\{\cos(\omega_I+\pi J)t - \cos(\omega_I-\pi J)t\}$

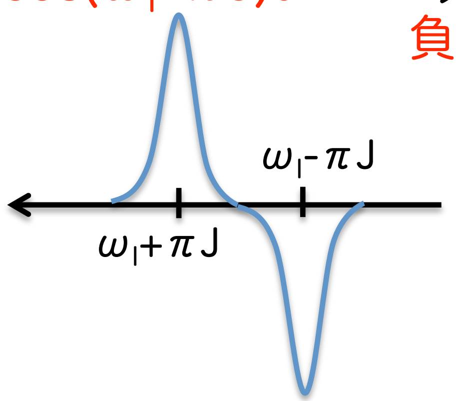
手順

４．cos関数は吸収波形、sin関数は分散波形

符号の正負が強度の正負に対応

$\cos(\omega_I+\pi J)t$ ➔ 共鳴周波数 $\omega_I+\pi J$
正の吸収波形

$-\cos(\omega_I-\pi J)t$ ➔ 共鳴周波数 $\omega_I-\pi J$
負の吸収波形



プロダクトオペレータの展開（観測時間 t）

$$\sigma_{rec} = I_x \;\rightarrow\; \begin{array}{rll} I_x & \cos\omega_I t & \cos\pi Jt \\ 2I_yS_z & \cos\omega_I t & \sin\pi Jt \\ I_y & \sin\omega_I t & \cos\pi Jt \\ -\,2I_xS_z & \sin\omega_I t & \sin\pi Jt \end{array}$$

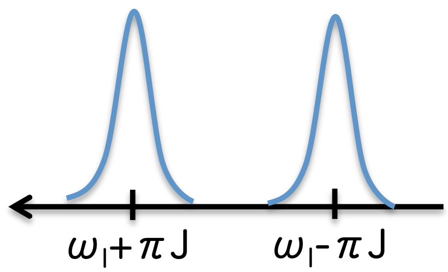
$$\sigma_{rec} = I_y \;\rightarrow\; \begin{array}{rll} I_y & \cos\omega_I t & \cos\pi Jt \\ -\,2I_xS_z & \cos\omega_I t & \sin\pi Jt \\ -\,I_x & \sin\omega_I t & \cos\pi Jt \\ -\,2I_yS_z & \sin\omega_I t & \sin\pi Jt \end{array}$$

$$\sigma_{rec} = 2I_xS_z \;\rightarrow\; \begin{array}{rll} 2I_xS_z & \cos\omega_I t & \cos\pi Jt \\ I_y & \cos\omega_I t & \sin\pi Jt \\ 2I_yS_z & \sin\omega_I t & \cos\pi Jt \\ -\,I_x & \sin\omega_I t & \sin\pi Jt \end{array}$$

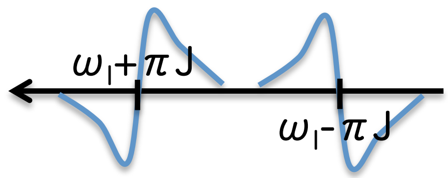
$$\sigma_{rec} = 2I_yS_z \;\rightarrow\; \begin{array}{rll} 2I_yS_z & \cos\omega_I t & \cos\pi Jt \\ -\,I_x & \cos\omega_I t & \sin\pi Jt \\ -\,2I_xS_z & \sin\omega_I t & \cos\pi Jt \\ -\,I_y & \sin\omega_I t & \sin\pi Jt \end{array}$$

積和の公式とスペクトルとの対応

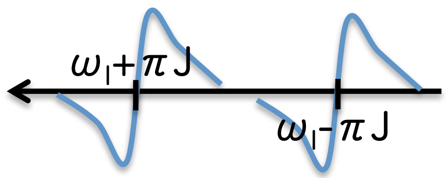
$$\cos\omega_I t\,\cos\pi Jt = \tfrac{1}{2}\{\cos(\omega_I+\pi J)t + \cos(\omega_I-\pi J)t\}$$



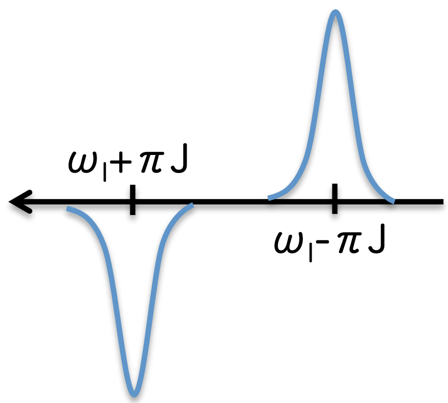
$$\cos\omega_I t\,\sin\pi Jt = \tfrac{1}{2}\{\sin(\omega_I+\pi J)t - \sin(\omega_I-\pi J)t\}$$



$$\sin\omega_I t\,\cos\pi Jt = \tfrac{1}{2}\{\sin(\omega_I+\pi J)t + \sin(\omega_I-\pi J)t\}$$



$$\sin\omega_I t\,\sin\pi Jt = \tfrac{1}{2}\{-\cos(\omega_I+\pi J)t + \cos(\omega_I-\pi J)t\}$$



NMR 信号(FID)　$s(t) = e^{i\omega_0 t} e^{-t/T_2}$

NMR スペクトル　$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) e^{-i\omega t} dt$

分散波形の導出

$S(\omega)$ の式に s(t)の式を代入して計算する。

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_0 t} e^{-t/T_2} \cdot e^{-i\omega t} dt$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t/T_2} \cdot e^{-i(\omega - \omega_0)t} dt \qquad (1)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t/T_2} \left\{ \cos(\omega - \omega_0)t - i \sin(\omega - \omega_0)t \right\} dt$$

s(t)は $0 \leq t < \infty$ で定義されるので $t < 0$ で $s(t) = 0$ となり、積分領域が限定できる。

$$S(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-t/T_2} \cos(\omega - \omega_0) t dt - i \int_0^{\infty} e^{-t/T_2} \sin(\omega - \omega_0) t dt \qquad (2)$$

右辺第１項を I_1、第 2 項を I_2 とし部分積分を行う。

$$I_1 = \int_0^{\infty} e^{-t/T_2} \cos(\omega - \omega_0) t dt$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} e^{-t/T_2} \sin(\omega - \omega_0) t dt \qquad (3)$$

分散波形の導出

$^1\!/_{T_2} = a$、$\omega - \omega_0 = b$　として、

$$\begin{aligned}
I_1 &= \int_0^\infty e^{-at}\cos bt\,dt \\
&= \int_0^\infty \left(-\frac{1}{a}e^{-at}\right)' \cdot \cos bt\,dt \\
&= \left[-\frac{1}{a}e^{-at}\cdot\cos bt\right]_0^\infty - \int_0^\infty \left(-\frac{1}{a}e^{-at}\right)\cdot(-b)\sin bt\,dt \\
&= \frac{1}{a} - \frac{b}{a}I_2
\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
I_2 &= \int_0^\infty e^{-at}\sin bt\,dt \\
&= \int_0^\infty \left(-\frac{1}{a}e^{-at}\right)' \cdot \sin bt\,dt \\
&= \left[-\frac{1}{a}e^{-at}\cdot\sin bt\right]_0^\infty - \int_0^\infty \left(-\frac{1}{a}e^{-at}\right)\cdot b\cdot\cos bt\,dt \\
&= \frac{b}{a}I_1
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{cases} I_1 = \dfrac{1}{a} - \dfrac{b}{a}I_2 \\ I_2 = \dfrac{b}{a}I_1 \end{cases} \qquad \therefore \begin{cases} I_1 = \dfrac{a}{a^2+b^2} \\ I_2 = \dfrac{b}{a^2+b^2} \end{cases} \tag{6}$$

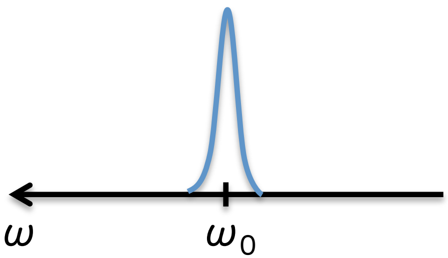
分散波形の導出

NMR 信号(FID)　$s(t) = e^{i\omega_0 t} e^{-t/T_2}$

NMR スペクトル　$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t) e^{-i\omega t} dt$

$$\boxed{S(\omega) = \underbrace{\frac{\left(1/T_2\right)}{\left(1/T_2\right)^2 + (\omega - \omega_0)^2}}_{\mathrm{R}(\omega)} + i \underbrace{\frac{-(\omega - \omega_0)}{\left(1/T_2\right)^2 + (\omega - \omega_0)^2}}_{\mathrm{I}(\omega)}} \qquad (7)$$

R(ω) = 吸収波形



I(ω) = 分散波形