5 密度演算子の例と直積法

3章で密度演算子を導入した。

$$\overline{c_\beta^*(t)c_\alpha(t)} = \langle\alpha|\boldsymbol{\rho}(t)|\beta\rangle \quad (3\text{-}2\text{-}1)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{\rho}(t) = [\mathcal{H}, \boldsymbol{\rho}(t)] \quad (3\text{-}2\text{-}4)$$

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

$$\sum_m |m\rangle\langle m| = \mathbf{1} \quad (3\text{-}2\text{-}3)$$

密度演算子の時間変化: $\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}(t,0)\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}^+(t,0)$ (3-6-1)

熱平衡状態: $\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} \propto \mathbf{I}_z$ (3-7-4)

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

$\mathbf{U}(t,0)$の$\mathcal{H}$は相互作用を表す。
1章、2章と4章で主な相互作用$\mathcal{H}$を扱った。

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_j \quad (4\text{-}8)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \gamma\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{B}_0 = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\omega}_0 \quad (4\text{-}39)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{J}} = \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{J}_{ij} \cdot \mathbf{I}_j \quad (4\text{-}42)$$

溶液の場合 →

5章以降で使う$\mathcal{H}$

$$\mathcal{H}_Z = -\omega_0\hbar\mathbf{I}_z \quad (1\text{-}1\text{-}4)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{rf}} = -\omega_1\hbar\mathbf{I}_i \quad (i = x, y) \quad (2\text{-}3\text{-}10)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DD}} = 0$$

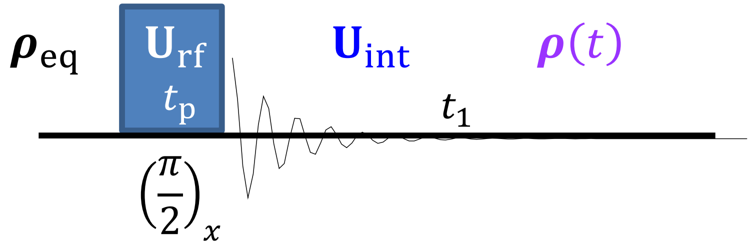
$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \hbar\Omega\mathbf{I}_z \quad (\Omega = \sigma[\omega - \omega_0]) \quad (4\text{-}41)$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{J}} = 2\pi\hbar J_{ij}\mathbf{I}_{iz}\mathbf{I}_{jz} \quad (4\text{-}43)$$

5章では、密度演算子を使って様々な測定方法（パルス系列）を説明していく。

5-1. One Pulse

先ず、普通のスペクトル測定(one pulse)を扱う。 核Iと核SがJ 結合している2スピン系を考える。
＊核Iのみ扱い、核Sは文字を入れ替えることで得られる。



密度演算子の時間変化

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}}\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_1) \qquad (5\text{-}1\text{-}1)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \mathbf{I}_z + \mathbf{S}_z \qquad (5\text{-}1\text{-}2)$$

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

$$\mathcal{H}_{\mathrm{rf}} = -\omega_1\hbar(\mathbf{I}_x + \mathbf{S}_x) \qquad \omega_1 t_{\mathrm{p}} = \frac{\pi}{2}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{U}_{\mathrm{rf}} &= \exp[i\omega_1(\mathbf{I}_x + \mathbf{S}_x)t] \\ &= \exp\left[i\frac{\pi}{2}(\mathbf{I}_x + \mathbf{S}_x)\right] \qquad (5\text{-}1\text{-}3)\end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \hbar\Omega_I\mathbf{I}_z + \hbar\Omega_s\mathbf{S}_z$$
$$\mathcal{H}_{\mathrm{J}} = 2\pi\hbar J\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z$$

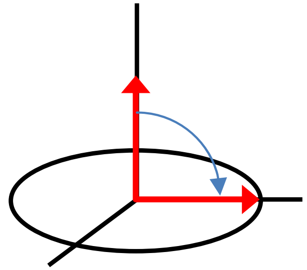
$$\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{J}}]t_1\right) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{-i\Omega_s t_1\mathbf{S}_z}\mathrm{e}^{-2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z} \qquad (5\text{-}1\text{-}4)$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\rho}(t) &= \boldsymbol{\rho}(t)_I + \boldsymbol{\rho}(t)_S \\ &= \mathrm{e}^{-2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z}\mathrm{e}^{-i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{-i\Omega_s t_1\mathbf{S}_z}\mathrm{e}^{i\frac{\pi}{2}(\mathbf{I}_x+\mathbf{S}_x)}(\mathbf{I}_z + \mathbf{S}_z)\mathrm{e}^{-i\frac{\pi}{2}(\mathbf{I}_x+\mathbf{S}_x)}\mathrm{e}^{i\Omega_s t_1\mathbf{S}_z}\mathrm{e}^{i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z}\end{aligned}$$

$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = \mathrm{e}^{-2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z}\mathrm{e}^{-i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_z\mathrm{e}^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z}$$

$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = e^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} e^{-i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} e^{i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} e^{2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z}$$

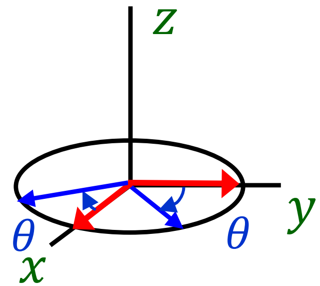
$$e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} = \boxed{\qquad\qquad}$$



$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = e^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} e^{-i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_y e^{i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} e^{2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z}$$

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

$$e^{-i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} \mathbf{I}_y e^{i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y \cos(\Omega_I t_1) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_I t_1)$$



$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = e^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \left[\mathbf{I}_y \cos(\Omega_I t_1) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_I t_1)\right] e^{2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \qquad (5\text{-}1\text{-}5)$$

$$\theta = 2\pi i J t_1 \mathbf{S}_z$$

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

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\rho}(t)_I &= e^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \mathbf{I}_y e^{2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \cos(\Omega_I t_1) - e^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \mathbf{I}_x e^{2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \sin(\Omega_I t_1) \\ &= \{\mathbf{I}_y \cos(2\pi J t_1 \mathbf{S}_z) - \mathbf{I}_x \sin(2\pi J t_1 \mathbf{S}_z)\} \cos(\Omega_I t_1) - \{\mathbf{I}_x \cos(2\pi J t_1 \mathbf{S}_z) + \mathbf{I}_y \sin(2\pi J t_1 \mathbf{S}_z)\} \sin(\Omega_I t_1)\end{aligned}$$

$$\cos(2\pi J t_1 \mathbf{S}_z) = \cos(\pi J t_1) \qquad \sin(2\pi J t_1 \mathbf{S}_z) = 2\mathbf{S}_z \sin(\pi J t_1) \qquad (5\text{-}1\text{-}6)$$

証明は次頁

$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = \{\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_1) - 2\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z \sin(\pi J t_1)\} \cos(\Omega_I t_1) - \{\mathbf{I}_x \cos(\pi J t_1) + 2\mathbf{I}_y \mathbf{S}_z \sin(\pi J t_1)\} \sin(\Omega_I t_1) \qquad (5\text{-}1\text{-}7)$$

$\cos(2\pi J t_1 \mathbf{S}_z) = \cos(\pi J t_1)$の証明

$$\cos(\theta \mathbf{S}_z) = 1 - \frac{\theta^2}{2!}\mathbf{S}_z^2 + \frac{\theta^4}{4!}\mathbf{S}_z^4 - \cdots$$

核スピン$\frac{1}{2}$のとき、

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = |\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta| = \boxed{}$$

よって、

$$\cos(\theta \mathbf{S}_z) = 1 - \frac{\theta^2}{2!}\mathbf{S}_z^2\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} + \frac{\theta^4}{4!}\mathbf{S}_z^4\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} - \cdots$$

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

$$= 1 - \frac{\theta^2}{2!}\{\mathbf{S}_z^2|\alpha\rangle\langle\alpha| + \mathbf{S}_z^2|\beta\rangle\langle\beta|\} + \frac{\theta^4}{4!}\{\mathbf{S}_z^4|\alpha\rangle\langle\alpha| + \mathbf{S}_z^4|\beta\rangle\langle\beta|\} - \cdots$$

$$= 1 - \frac{\theta^2}{2!}\left\{\left(\frac{1}{2}\right)^2|\alpha\rangle\langle\alpha| + \left(-\frac{1}{2}\right)^2|\beta\rangle\langle\beta|\right\} + \frac{\theta^4}{4!}\left\{\left(\frac{1}{2}\right)^4|\alpha\rangle\langle\alpha| + \left(-\frac{1}{2}\right)^4|\beta\rangle\langle\beta|\right\} - \cdots$$

$$= 1 - \frac{1}{2!}\left(\frac{\theta}{2}\right)^2\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} + \frac{1}{4!}\left(\frac{\theta}{2}\right)^4\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} - \cdots$$

$$\mathbf{I}_z^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

$$= 1 - \frac{1}{2!}\left(\frac{\theta}{2}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\theta}{2}\right)^4 - \cdots$$

$$= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

次に$\sin(\theta\mathbf{S}_z)$を考える

$$\sin(\theta\mathbf{S}_z) = \theta\mathbf{S}_z - \frac{\theta^3}{3!}\mathbf{S}_z^3 + \frac{\theta^5}{5!}\mathbf{S}_z^5 - \cdots$$

核スピン$\frac{1}{2}$のとき、

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = |\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta| = \mathbf{1}$$

$$\mathbf{I}_z^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

よって、

$$\sin(\theta\mathbf{S}_z) = \theta\mathbf{S}_z - \frac{\theta^3}{3!}\theta\mathbf{S}_z\mathbf{S}_z^2\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} + \frac{\theta^5}{5!}\mathbf{S}_z\mathbf{S}_z^4\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} - \cdots$$

$$= \theta\mathbf{S}_z - \frac{\theta^3}{3!}\mathbf{S}_z\left\{\left(\frac{1}{2}\right)^2|\alpha\rangle\langle\alpha| + \left(-\frac{1}{2}\right)^2|\beta\rangle\langle\beta|\right\} + \frac{\theta^5}{5!}\mathbf{S}_z\left\{\left(\frac{1}{2}\right)^4|\alpha\rangle\langle\alpha| + \left(-\frac{1}{2}\right)^4|\beta\rangle\langle\beta|\right\} - \cdots$$

$$= \theta\mathbf{S}_z - \frac{\theta^3}{3!}\left(\frac{1}{2}\right)^2\mathbf{S}_z\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} + \frac{\theta^5}{5!}\left(\frac{1}{2}\right)^4\mathbf{S}_z\{|\alpha\rangle\langle\alpha| + |\beta\rangle\langle\beta|\} - \cdots$$

$$= 2\mathbf{S}_z\left[\frac{\theta}{2} - \frac{1}{3!}\left(\frac{\theta}{2}\right)^3 + \frac{1}{5!}\left(\frac{\theta}{2}\right)^5 - \cdots\right]$$

$$= 2\mathbf{S}_z\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$\cos(2\pi Jt_1\mathbf{S}_z) = \cos(\pi Jt_1) \qquad \sin(2\pi Jt_1\mathbf{S}_z) = 2\mathbf{S}_z\sin(\pi Jt_1) \qquad \mathbf{I}_z^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \tag{5-1-6}$$

$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = e^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} e^{-i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} e^{i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} e^{2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \qquad (5\text{-}1\text{-}5)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = \{\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_1) - 2\mathbf{I}_x \mathbf{S}_z \sin(\pi J t_1)\} \cos(\Omega_I t_1) - \{\mathbf{I}_x \cos(\pi J t_1) + 2\mathbf{I}_y \mathbf{S}_z \sin(\pi J t_1)\} \sin(\Omega_I t_1) \quad (5\text{-}1\text{-}7)$$

NMRの場合、x-y平面の磁化を観測する → $\langle \mathbf{I}_+ \rangle$を求める（$\langle \mathbf{I}_- \rangle$でも良い）

核Iの横磁化

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \boxed{} \qquad (5\text{-}1\text{-}8)$$

(3-7-5)～(3-7-7)で見たように$\mathbf{I}$と$\mathbf{S}$が1乗の項はトレースが 0 になる → 観測されない

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+ [\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_1) \cos(\Omega_I t_1) - \mathbf{I}_x \cos(\pi J t_1) \sin(\Omega_I t_1)]\}$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = [\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+ \mathbf{I}_y\} \cos(\Omega_I t_1) - \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+ \mathbf{I}_x\} \sin(\Omega_I t_1)] \cos(\pi J t_1)$$

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+ \mathbf{I}_x\} = \frac{1}{2} \qquad (3\text{-}7\text{-}6)$$

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+ \mathbf{I}_y\} = \frac{i}{2} \qquad (3\text{-}7\text{-}7)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \frac{i}{2} [\cos(\Omega_I t_1) + i \sin(\Omega_I t_1)] \cos(\pi J t_1)$$

$$\cos\theta + i \sin\theta = \exp(i\theta)$$
$$\exp(i\theta) + \exp(-i\theta) = 2\cos\theta$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \frac{i}{4} \exp(i\Omega_I t_1) [\exp(i\pi J t_1) + \exp(-i\pi J t_1)] \qquad (5\text{-}1\text{-}9)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t)_I = e^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} e^{-i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} e^{i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} e^{2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z} \qquad (5\text{-}1\text{-}5)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}\mathbf{I}_+\} \qquad (5\text{-}1\text{-}8)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \frac{i}{4}\exp(i\Omega_I t_1)\,[\exp(i\pi J t_1) + \exp(-i\pi J t_1)] \qquad (5\text{-}1\text{-}9)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \boxed{\qquad\qquad\qquad\qquad} \qquad (5\text{-}1\text{-}10)$$

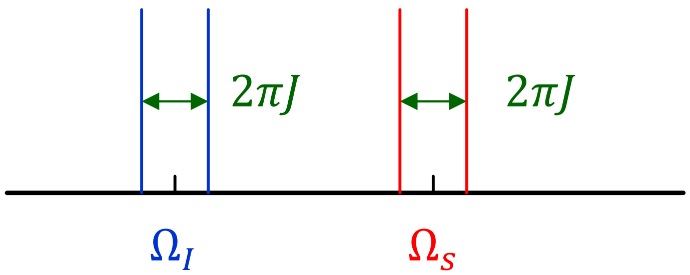
核 S についても同様に

$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = \frac{i}{4}\{\exp[i(\Omega_s + \pi J)t_1] + [i(\Omega_s - \pi J)t_1]\} \qquad (5\text{-}1\text{-}11)$$

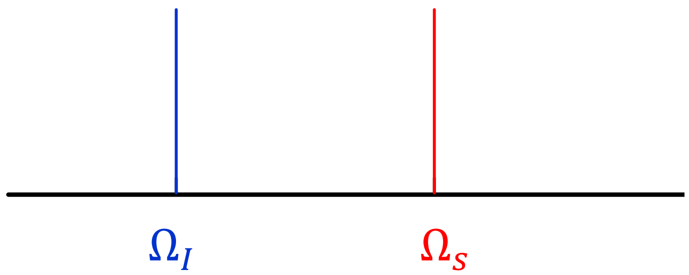
FIDは横磁化なので、(5-1-10)と(5-1-11)の和をフーリエ変換すれば、スペクトルになる
NMRは回転座標系のx軸とy軸を取り込む（実軸と虚数軸）ので、純虚数は無視して良い

(5-1-10)と(5-1-11) より、$\Omega_I \pm \pi J$と$\Omega_s \pm \pi J$ にそれぞれdoubletの信号が得られる。その間隔は$2\pi J$

FID



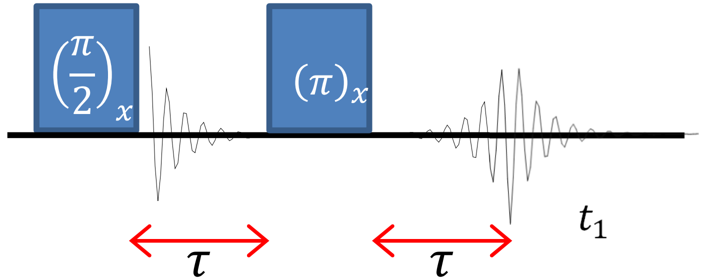
核 I と核 S がJ 結合しているときのNMRスペクトル



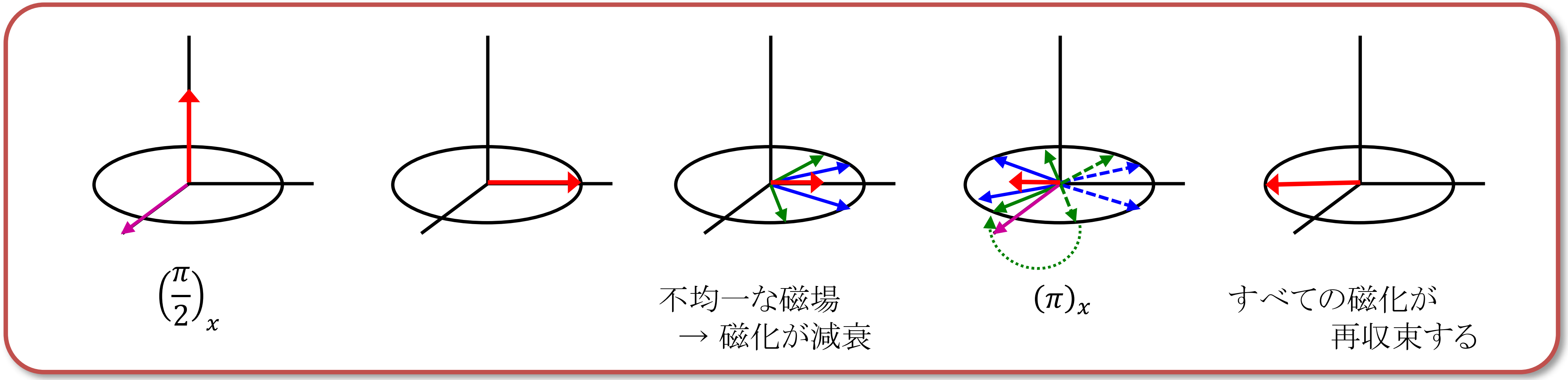
J 結合がない（ $J = 0$ ）場合

5-2. Spin Echo

スピン・エコー法はNMR測定では重要なパルス系列の1つである。
スピン・エコーはHSQCやHMQCなどの2次元測定のベースでもあるが、
固体測定では特にパルス系列である。



スピン・エコー法の特徴：磁場の不均一性を消去できる



$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t-\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}}\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau) \qquad (5\text{-}2\text{-}1)$$

J結合がない系 → 1スピン系を考える

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \mathbf{I}_z$$

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

$$\mathrm{e}^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_z\mathrm{e}^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} = \mathbf{I}_y$$

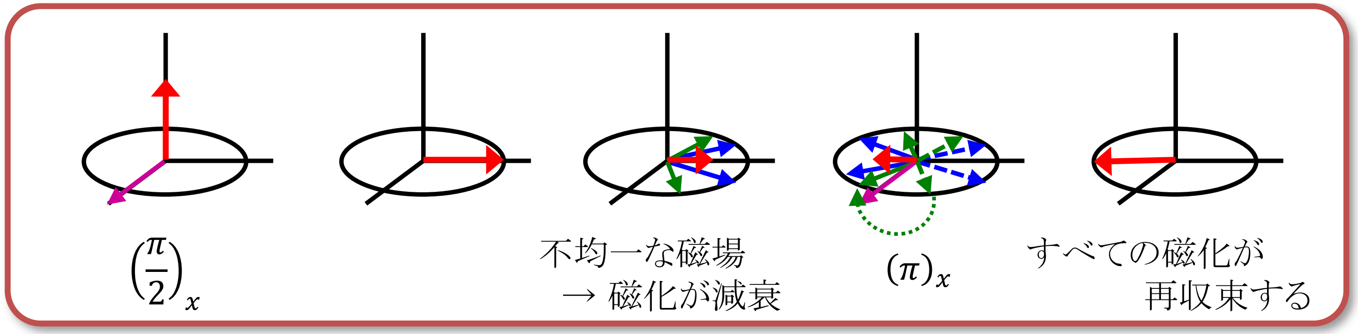
$$\mathbf{U}_{\mathrm{rf}} = \exp\left[i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x\right]$$

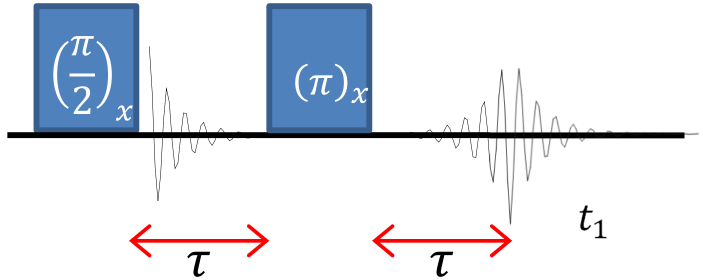
$$\mathrm{e}^{-i\theta\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{i\theta\mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y\cos\theta - \mathbf{I}_x\sin\theta$$

$$\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(\tau) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z}$$

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t-\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\left[\mathbf{I}_y\cos(\Omega_I\tau) - \mathbf{I}_x\sin(\Omega_I\tau)\right]\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau) \qquad (5\text{-}2\text{-}2)$$

(5-1-5)と類似





実際の計算では
テクニックを使う

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t-\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}}\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau) \qquad (5\text{-}2\text{-}2)$$

$$\mathbf{U}_{\mathrm{rf}} = \mathrm{e}^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \qquad \mathbf{U}_{\mathrm{rf}} = \mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}$$

$$\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(\tau) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z} \qquad \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t-\tau) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I(t-\tau)\mathbf{I}_z}$$

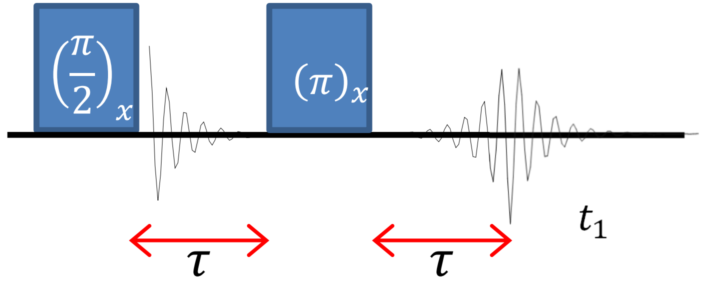
$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I(t-\tau)\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau)$$

以降左半分だけ展開

$$\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x} = 1$$

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I(t-\tau)\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(\tau)\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau)$$

$$\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x} = \boxed{} \qquad \mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x} = \mathrm{e}^{i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z} \qquad \mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x} = 1$$



$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I(t-\tau)\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(\tau)\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau)$$

$$\mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x} = -\mathbf{I}_y \qquad \mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x} = \mathrm{e}^{i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z} \qquad \mathrm{e}^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathrm{e}^{-i\pi\mathbf{I}_x} = 1$$

$$\boldsymbol{\rho}(t) = -\mathrm{e}^{-i\Omega_I(t-\tau)\mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{i\Omega_I\tau\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t) = -\mathrm{e}^{-i\Omega_I(t-2\tau)\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{i\Omega_I(t-2\tau)\mathbf{I}_z}$$

$t = 2\tau$ のとき、$-\boldsymbol{y}$ 軸にRefocusする

FIDは2τ 後のt_1なので

$$\boldsymbol{\rho}(2\tau) = -\mathbf{I}_y \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{\rho}(t_1) = \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1)\{-\mathbf{I}_y\}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_1)$$

$$\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}$$

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

$$\langle\mathbf{I}_+\rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}\mathbf{I}_+\}$$

$$\langle\mathbf{I}_+\rangle = -\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_y\}\cos(\Omega_I t_1) + \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_x\}\sin(\Omega_I t_1)$$

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_x\} = \frac{1}{2}$$

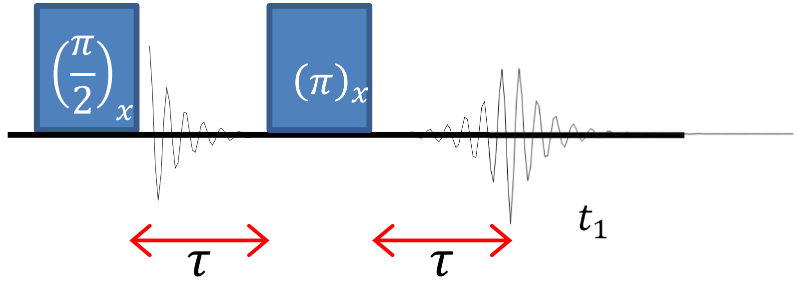
$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_y\} = \frac{i}{2}$$

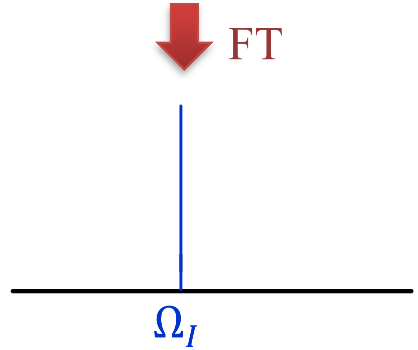
$$\langle\mathbf{I}_+\rangle = \boxed{\qquad\qquad\qquad} \tag{5-2-3}$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = -\frac{i}{2}\cos(\Omega_I t_1) + \frac{1}{2}\sin(\Omega_I t_1) \qquad (5\text{-}2\text{-}3)$$

$$\cos\theta + i\sin\theta = \exp(i\theta)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \boxed{\qquad\qquad\qquad} \qquad (5\text{-}2\text{-}4)$$





J結合がないので1本の
スペクトルが得られる

5-3. 直積法

One PulseとSpin Echo法を密度演算子を用いて解いてきた。ここで規則性に気がついただろうか。

$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ パルス $\quad e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} = \mathbf{I}_y$

$(\pi)_x$ パルス $\quad e^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_z e^{-i\pi\mathbf{I}_x} = -\mathbf{I}_z \qquad e^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_y e^{-i\pi\mathbf{I}_x} = -\mathbf{I}_y$

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

ケミカルシフトによるオフセット

$$e^{-i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_x e^{i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_x\cos(\Omega_I t_1) + \mathbf{I}_y\sin(\Omega_I t_1)$$
$$e^{-i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y e^{i\Omega_I t_1\mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y\cos(\Omega_I t_1) - \mathbf{I}_x\sin(\Omega_I t_1)$$

J結合

$$e^{-2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z}\mathbf{I}_x e^{2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z} = \mathbf{I}_x\cos(\pi J t_1) + 2\mathbf{I}_y\mathbf{S}_z\sin(\pi J t_1)$$
$$e^{-2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z}\mathbf{I}_y e^{2\pi iJt_1\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z} = \mathbf{I}_y\cos(\pi J t_1) - 2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z\sin(\pi J t_1)$$

$$\cos(2\pi J t_1\mathbf{I}_{sz}) = \cos(\pi J t_1)$$
$$\sin(2\pi J t_1\mathbf{I}_{sz}) = 2\mathbf{I}_{sz}\sin(\pi J t_1)$$

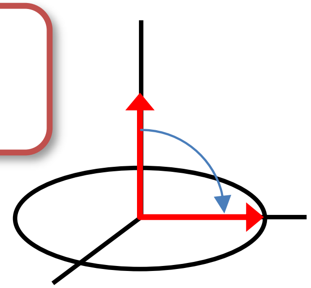
密度演算子の計算を省略した方法がある → 直積法

直積法 (Direct Product)

密度演算子の時間変化を追うのは大変
→もっとシンプルな方法があると便利 ＝ **直積法**

$e^{i\frac{\pi}{2}(\mathbf{I}_x+\mathbf{S}_x)}\mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}(\mathbf{I}_x+\mathbf{S}_x)}$
で記述しなくても分かる

熱平衡状態から $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ パルスを照射 $\mathbf{I}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \mathbf{I}_y$

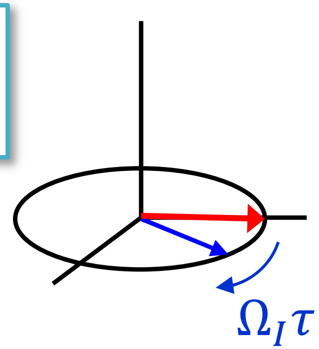


化学シフトにより $\mathbf{I}_x$, $\mathbf{I}_y$が角度 $\Omega_I t_1$ だけ回転

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

$$\mathbf{I}_x \xrightarrow{-\Omega_I\tau\mathbf{I}_z} \xrightarrow{-\Omega_S\tau\mathbf{S}_z} \mathbf{I}_x\cos\Omega_I\tau + \mathbf{I}_y\sin\Omega_I\tau$$

$$\mathbf{I}_y \xrightarrow{-\Omega_I\tau\mathbf{I}_z} \xrightarrow{-\Omega_S\tau\mathbf{S}_z} \mathbf{I}_y\cos\Omega_I\tau - \mathbf{I}_x\sin\Omega_I\tau$$



J結合により核Iの磁化$\mathbf{I}_y$, $\mathbf{I}_x$ が角度 $\pi J t_1$ 回転

$$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} = \hbar\Omega_I\mathbf{I}_z + \hbar\Omega_S\mathbf{S}_z$$
$$\mathcal{H}_{\mathrm{J}} = 2\pi\hbar J\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z$$

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

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

$$\mathbf{I}_z^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

1量子コヒーレンスである $\mathbf{I}_y$, $\mathbf{I}_x$ 成分を観測

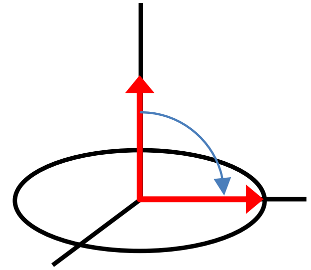
$$\langle\mathbf{I}_+\rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}\mathbf{I}_+\} \quad \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_x\} = \frac{1}{2} \quad \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_y\} = \frac{i}{2}$$

$\boldsymbol{\rho}$まで求めれば十分
$\mathbf{I}_y$が虚数方向（y方向）

＊核スピン$\frac{1}{2}$の場合、成り立つ

スピン・エコーを直積法で表すと、

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \mathbf{I}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \boxed{} \quad \left[e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} = \mathbf{I}_y\right] \qquad (5\text{-}3\text{-}1)$$



$$\mathbf{I}_y \xrightarrow{-\Omega\tau\mathbf{I}_z} \boxed{} \quad \left[e^{-i\theta\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y e^{i\theta\mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y\cos\theta - \mathbf{I}_x\sin\theta\right] \qquad (5\text{-}3\text{-}2)$$

$$\xrightarrow{\pi\mathbf{I}_x} \boxed{} \quad \left[e^{i\pi\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_y e^{-i\pi\mathbf{I}_x} = -\mathbf{I}_y\right] \qquad (5\text{-}3\text{-}3)$$

$$\xrightarrow{-\Omega(t-\tau)\mathbf{I}_z} -\left(\mathbf{I}_y\cos\Omega(t-\tau) - \mathbf{I}_x\sin\Omega(t-\tau)\right)\cos\Omega\tau - \left(\mathbf{I}_x\cos\Omega(t-\tau) + \mathbf{I}_y\sin\Omega(t-\tau)\right)\sin\Omega\tau$$

$$= \mathbf{I}_x\left(\sin\Omega(t-\tau)\cos\Omega\tau - \cos\Omega(t-\tau)\sin\Omega\tau\right) - \mathbf{I}_y\left(\cos\Omega(t-\tau)\cos\Omega\tau + \sin\Omega(t-\tau)\sin\Omega\tau\right)$$

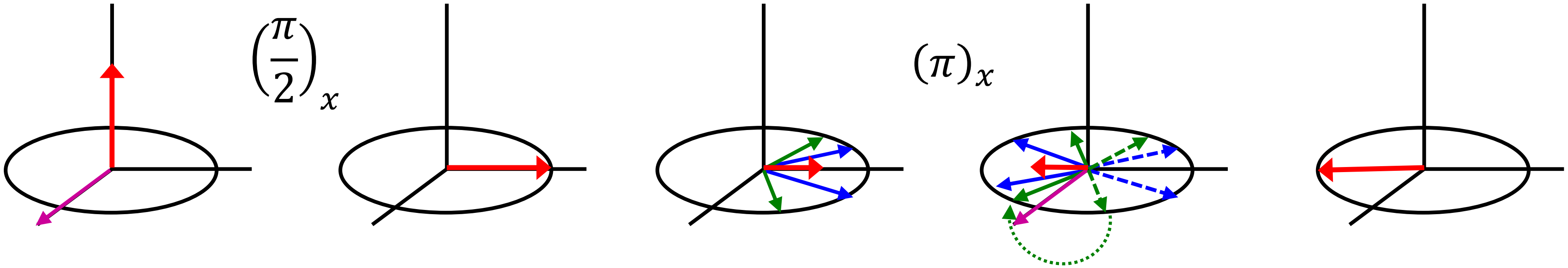
If $t = 2\tau$,

$$= \mathbf{I}_x\left(\sin\Omega\tau\cos\Omega\tau - \cos\Omega\tau\sin\Omega\tau\right) - \mathbf{I}_y\left(\cos\Omega\tau\cos\Omega\tau + \sin\Omega\tau\sin\Omega\tau\right)$$

$$= \boxed{} \qquad (5\text{-}3\text{-}4)$$

密度演算子の計算で
得た結果と同じ

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



スピン・エコーは、$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - (\pi)_x - \tau$ だけでなく、$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - (\pi)_y - \tau$ でもおこる。

$\rightarrow$ $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - (\pi)_y - \tau$を直積法で表す

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \sum_k \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t-\tau)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}} \exp(i\Omega_k \mathbf{I}_{kz}\tau) \exp\left(\frac{i\pi}{2}\mathbf{I}_{kx}\right) \mathbf{I}_{kz} \exp\left(-\frac{i\pi}{2}\mathbf{I}_{kx}\right) \exp(-i\Omega_k \mathbf{I}_{kz}\tau)\, \mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t-\tau)$$

$$\boldsymbol{\rho}_{\mathrm{eq}} = \mathbf{I}_z \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} \boxed{\quad\quad\quad} \quad \left[e^{i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x}\mathbf{I}_z e^{-i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x} = \mathbf{I}_y\right]$$

$$\mathbf{I}_y \xrightarrow{-\Omega\tau\mathbf{I}_z} \boxed{\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad} \left[e^{i\theta\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y e^{-i\theta\mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y\cos\theta + \mathbf{I}_x\sin\theta\right]$$

$$\mathbf{I}_y\cos\Omega\tau - \mathbf{I}_x\sin\Omega\tau \xrightarrow{\pi\mathbf{I}_y} \mathbf{I}_y\cos\Omega\tau + \mathbf{I}_x\sin\Omega\tau$$

$$\boxed{\begin{aligned} \mathrm{e}^{-i\theta\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_x\mathrm{e}^{i\theta\mathbf{I}_z} &= \mathbf{I}_x\cos\theta + \mathbf{I}_y\sin\theta \\ \mathrm{e}^{-i\theta\mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{i\theta\mathbf{I}_z} &= \mathbf{I}_y\cos\theta - \mathbf{I}_x\sin\theta \end{aligned}}$$

$$\xrightarrow{-\Omega(t-\tau)\mathbf{I}_z} \big(\mathbf{I}_y\cos\Omega(t-\tau) - \mathbf{I}_x\sin\Omega(t-\tau)\big)\cos\Omega\tau + \big(\mathbf{I}_x\cos\Omega(t-\tau) + \mathbf{I}_y\sin\Omega(t-\tau)\big)\sin\Omega\tau$$

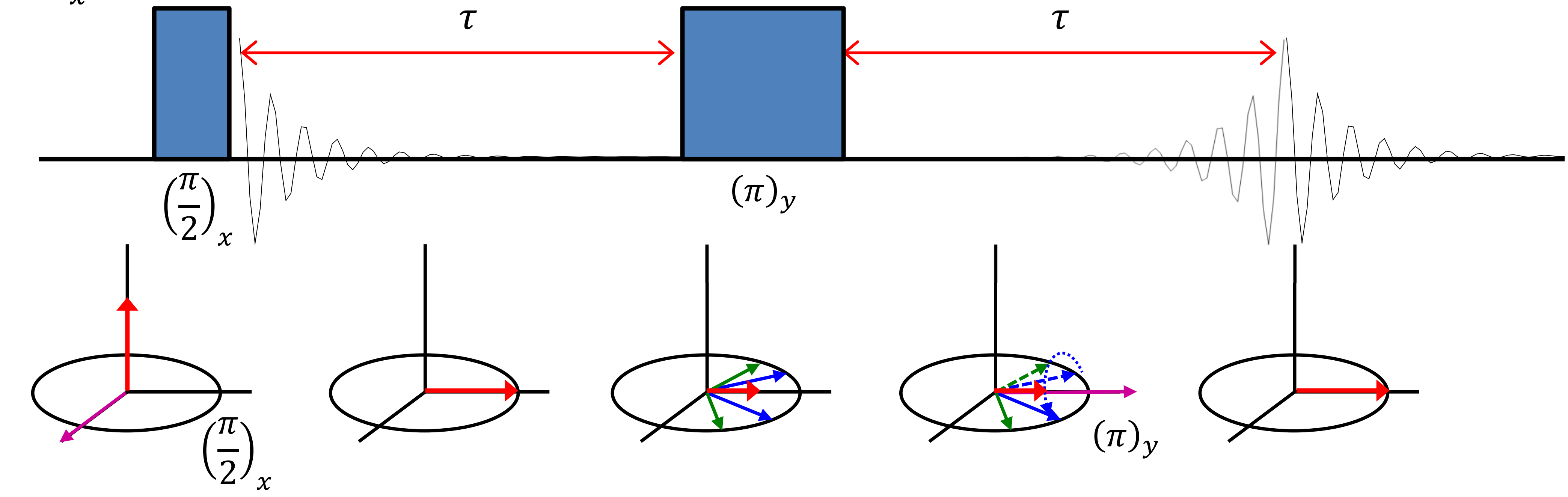
$$= -\mathbf{I}_x(\sin\Omega(t-\tau)\cos\Omega\tau - \cos\Omega(t-\tau)\sin\Omega\tau) + \mathbf{I}_y(\cos\Omega(t-\tau)\cos\Omega\tau + \sin\Omega(t-\tau)\sin\Omega\tau)$$

If $t = 2\tau$,

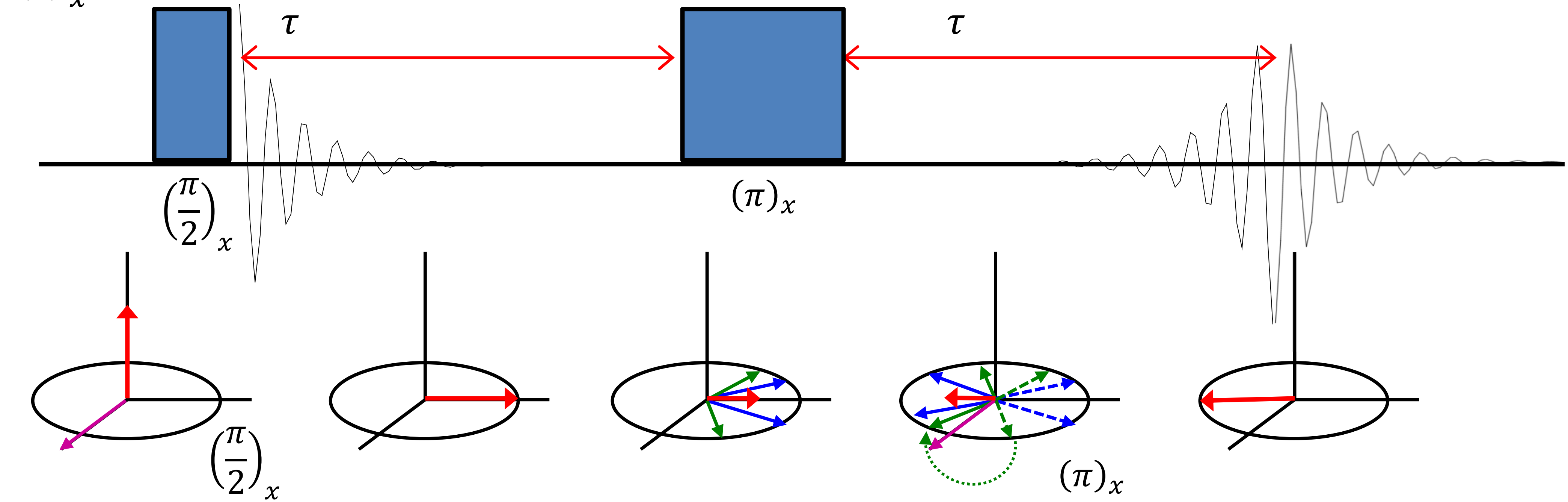
$$= -\mathbf{I}_x(\sin\Omega\tau\cos\Omega\tau - \cos\Omega\tau\sin\Omega\tau) + \mathbf{I}_y(\cos\Omega\tau\cos\Omega\tau + \sin\Omega\tau\sin\Omega\tau)$$

$$= \boxed{\quad\quad\quad} \qquad (5\text{-}3\text{-}5)$$

$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - (\pi)_y - \tau$ 法のベクトルモデル



$\left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - (\pi)_x - \tau$ 法のベクトルモデル



5-4. 系統樹法

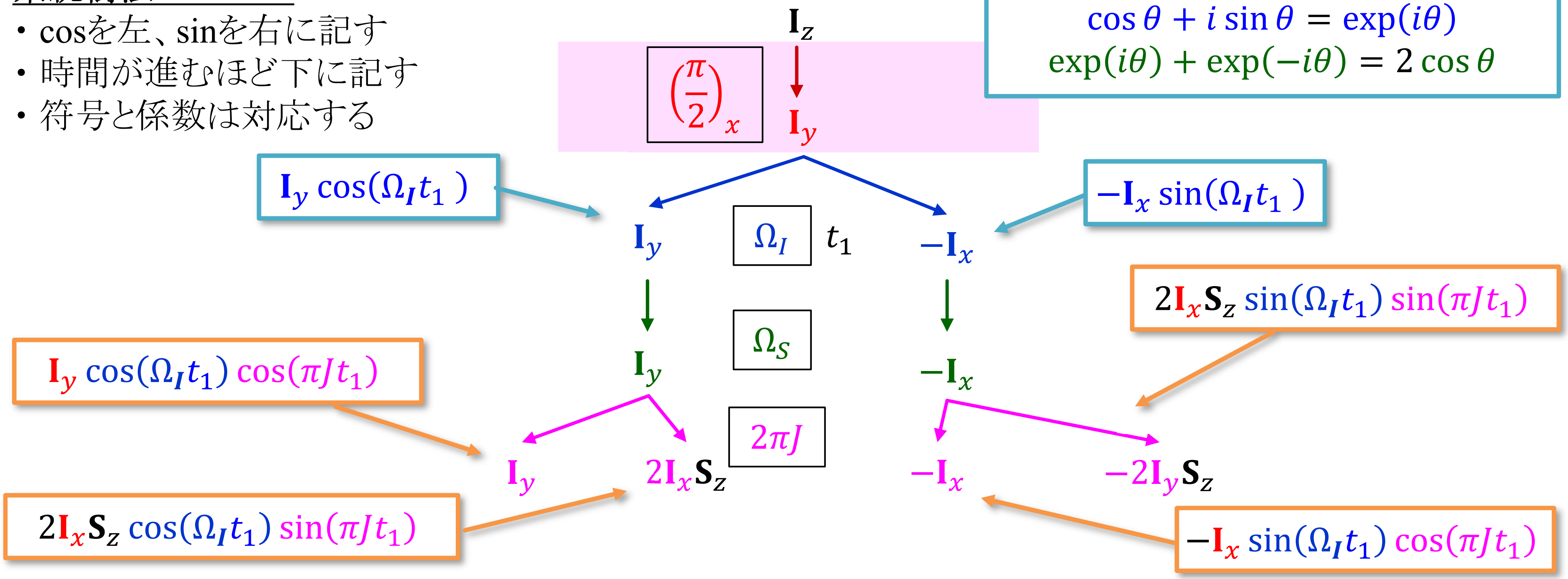
密度演算子を直接計算するより直積法の方が計算が簡単であることが分かった。
しかし、$\cos\Omega t_1$や$\sin\Omega t_1$などが計算の後半まで残るので煩わしさが残る。
$\cos\Omega t_1$や$\sin\Omega t_1$などはパルスや時刻t_1以外では変化しない。そこで、系統樹法（直積法の表し方の1つ）が便利である。

例）One Pulseの場合

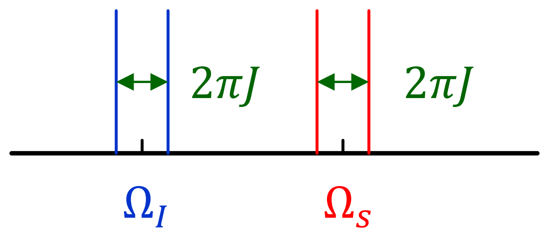
$$e^{-i\theta \mathbf{I}_z}\mathbf{I}_x e^{i\theta \mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_x\cos\theta + \mathbf{I}_y\sin\theta$$
$$e^{-i\theta \mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y e^{i\theta \mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y\cos\theta - \mathbf{I}_x\sin\theta$$
$$\cos\theta + i\sin\theta = \exp(i\theta)$$
$$\exp(i\theta) + \exp(-i\theta) = 2\cos\theta$$

系統樹法のルール

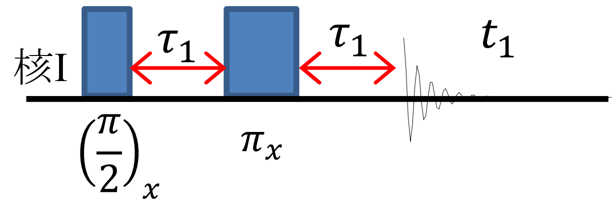
- cosを左、sinを右に記す
- 時間が進むほど下に記す
- 符号と係数は対応する

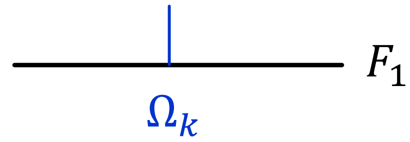


$$\boldsymbol{\rho} = \mathbf{I}_y\cos(\Omega_I t_1)\cos(\pi J t_1) - \mathbf{I}_x\sin(\Omega_I t_1)\cos(\pi J t_1)$$



練習問題1：スピン・エコー法の系統樹（左がcos、右がsin）
核スピンIと核スピンSがJ結合していない場合





スピン・エコーの信号

$\mathbf{I}_z$ 熱平衡状態

$\boxed{\left(\frac{\pi}{2}\right)_{kx}}$ $\quad \mathbf{I}_z \rightarrow \mathbf{I}_y$

$\boxed{\Omega_I}$ τ_1 $\quad \mathbf{I}_y \rightarrow$ (左), $-\mathbf{I}_x$

$\boxed{(\pi)_{kx}}$ $\quad -\mathbf{I}_x \rightarrow -\mathbf{I}_x$

$\boxed{\Omega_I}$ τ_1 $\quad -\mathbf{I}_x \rightarrow -\mathbf{I}_x,\ -\mathbf{I}_y$

$$-\mathbf{I}_y\cos^2(\Omega_I\tau_1) \quad \mathbf{I}_x\sin(\Omega_I\tau_1)\cos(\Omega_I\tau_1) \quad -\mathbf{I}_x\cos(\Omega_I\tau_1)\sin(\Omega_I\tau_1) \quad -\mathbf{I}_y\sin^2(\Omega_I\tau_1)$$

$\downarrow$

$-\mathbf{I}_y$

$\boxed{\Omega_I}$ t_1 $\quad -\mathbf{I}_y \rightarrow -\mathbf{I}_y,\ \mathbf{I}_x$

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

$$\mathbf{I}_x \xrightarrow{-\Omega_k t_1 \mathbf{I}_{kz}} \mathbf{I}_x\cos(\Omega_I t_1) + \mathbf{I}_y\sin(\Omega_I t_1)$$

- 左はxyが変わらない。右は逆転
- $\mathbf{I}_y$は右の符号反転。$\mathbf{I}_x$は符号変わらない

$$\boldsymbol{\rho} = -\mathbf{I}_y\cos(\Omega_I t_1) + \mathbf{I}_x\sin(\Omega_I t_1)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = -\frac{i}{2}\exp(i\Omega_I t_1)$$

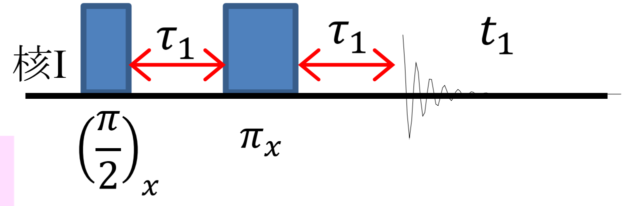
$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\boldsymbol{\rho}\}$$

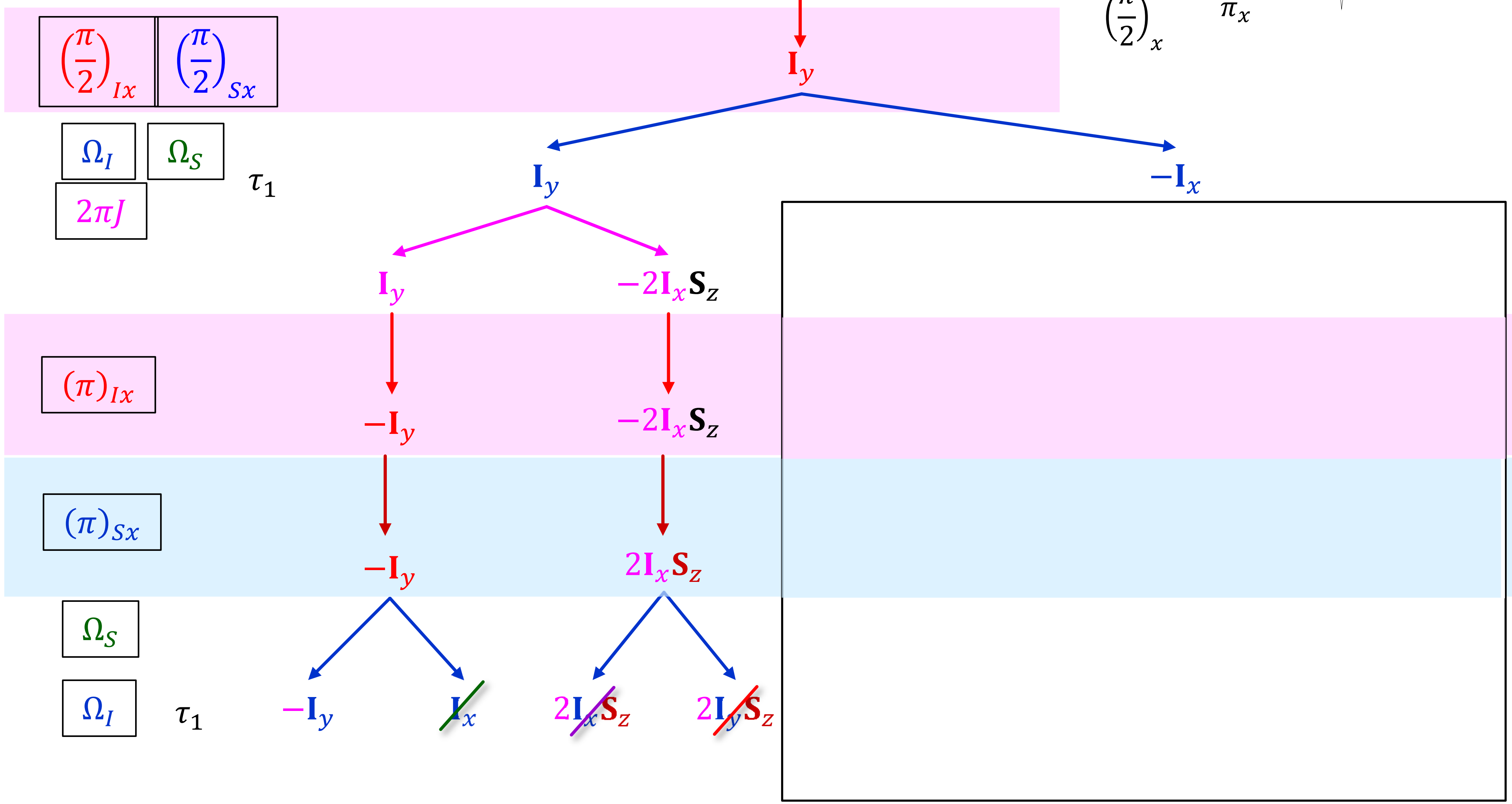
$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_x\} = \frac{1}{2}$$

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_y\} = \frac{i}{2}$$

練習問題2：スピン・エコーの系統樹（左がcos、右がsin）

核スピンIと核スピンSがJ結合している場合

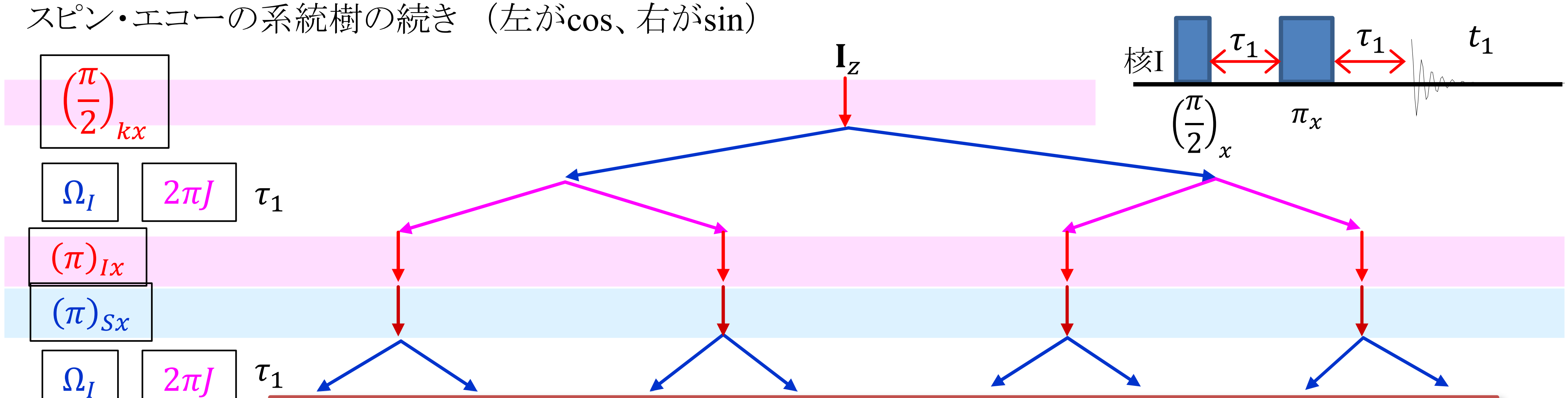




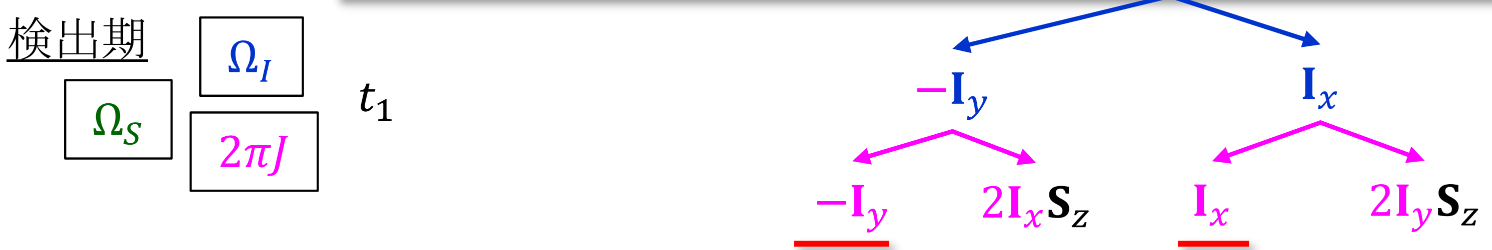
$$\boldsymbol{\rho} = -\mathbf{I}_y\cos(\pi J\tau_1)\cos^2(\Omega_I\tau_1) - \mathbf{I}_y\cos(\pi J\tau_1)\sin^2(\Omega_I\tau_1) \rightarrow -\mathbf{I}_y\cos(\pi J\tau_1)$$

スピン・エコー → CSは消える・J結合は残るが、τ_1で変調できる → HSQCやHMQCへ展開

スピン・エコーの系統樹の続き（左がcos、右がsin）



$$\boldsymbol{\rho} = -\mathbf{I}_y \cos(\pi J \tau_1)$$ ここまでが前頁



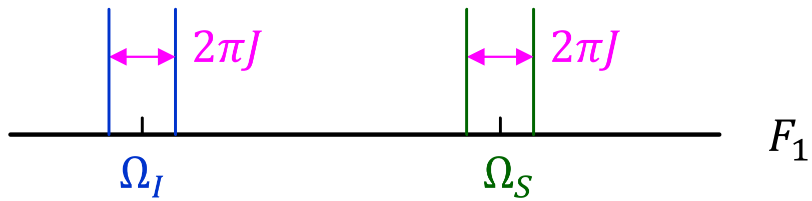
$$\boldsymbol{\rho} = -\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_1)\cos(\Omega_I t_1)\cos(\pi J \tau_1) + \mathbf{I}_x \cos(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1)\cos(\pi J \tau_1)$$

$$\cos\alpha\cos\beta = \frac{1}{2}[\cos(\alpha+\beta)+\cos(\alpha-\beta)]$$

$$\sin\alpha\cos\beta = \frac{1}{2}[\sin(\alpha+\beta)+\sin(\alpha-\beta)]$$

$$\boldsymbol{\rho} = [\exp\{i(\Omega_I + \pi J)t_1\} + \exp\{i(\Omega_I - \pi J)t_1\}]\cos(\pi J \tau_1)$$

expの符号が同じ → in-phase なスペクトル



核Sの信号：添え字を$I \to S$ に置換

スペクトルの特徴：τ_1を調整すると信号強度が変わる

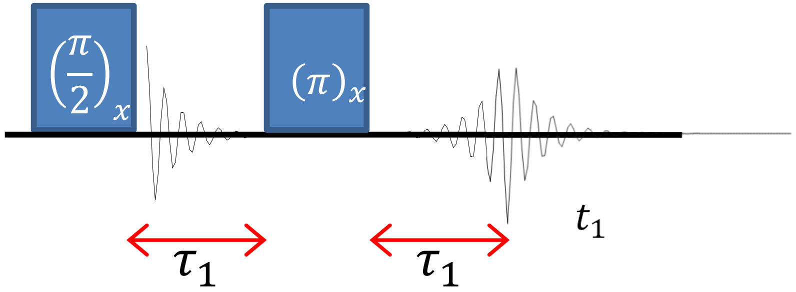
e.g. $J = 10$ Hz → $\tau_1 = \frac{1}{20} = 0.05$ s $= 50$ ms のとき、J結合している信号は消える

つまり、特定のカップリングがある信号を消すことができる

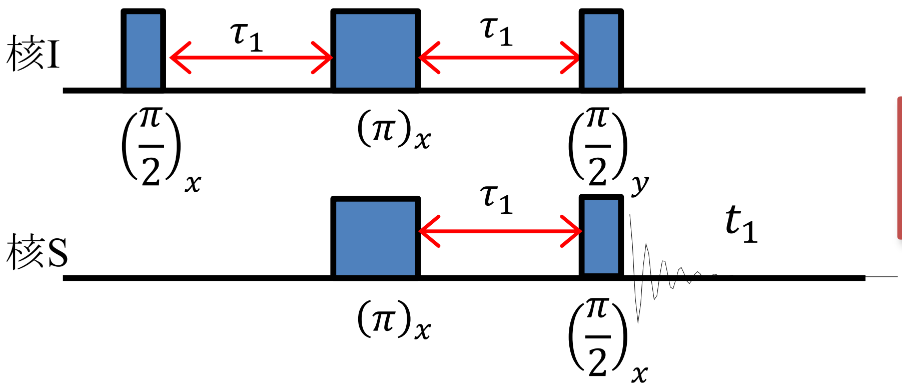
5-5. INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer)法

^{13}Cや^{15}Nのような sparse spin の信号を感度良く検出する方法の1つ
J結合を使って^{1}Hからsparse spinにコヒーレンスを移す(^{1}HをスピンI、^{13}CをスピンSで表す)

INEPTはスピン・エコー法の応用(最後の90°パルス前まで核Iはスピン・エコー)



Spin Echo法



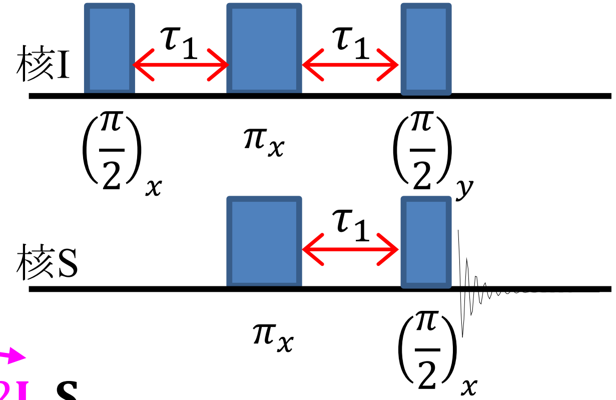
$$\tau_1 = \frac{1}{4J}$$

INEPT法

スピン・エコー法 → ケミカルシフトの広がり(オフセット)をなくす
→ $t = 2\tau_1$の位置ではケミカルシフトの影響を考えなくて良い

核Iは分極(αスピンとβスピンの存在比に差がある)しているが、
核Sは分極していない(αスピンとβスピンが同数ある)

INEPTの系統樹 （左がcos、右がsin）
スピン・エコーの部分はΩ_Iを考えなくて良い



$\mathbf{I}_z$ （$\mathbf{S}_z = 0$）

$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{Ix}$: $\mathbf{I}_z \rightarrow \mathbf{I}_y$

$2\pi J$ 　$\tau_1 = \frac{1}{4J}$: $\mathbf{I}_y$ → $\mathbf{I}_y$（左）、$-2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$（右）

$(\pi)_{Ix}$: $-\mathbf{I}_y$ 　 $-2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$

$(\pi)_{Sx}$: $-\mathbf{I}_y$ 　 $2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$

Ω_S : $-\mathbf{I}_y$ 　 $2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$ 　（$\mathbf{S}_z$はΩ_sでは回らない）

$2\pi J$ 　$\tau_1 = \frac{1}{4J}$: $-\mathbf{I}_y$ → $-\mathbf{I}_y$、$2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$ 　 $2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$ → $2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z$、$\boxed{}$

$2\cos(\pi J\tau)\sin(\pi J\tau) = \sin(2\pi J\tau)$
↓
1つになる

$-\cos^2(\pi J\tau_1) + \sin^2(\pi J\tau_1) = -\cos(2\pi J\tau_1)$
→ $+\mathbf{I}_y$の項は0になる (5-5-1)

$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{Iy}$: $-2\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z$

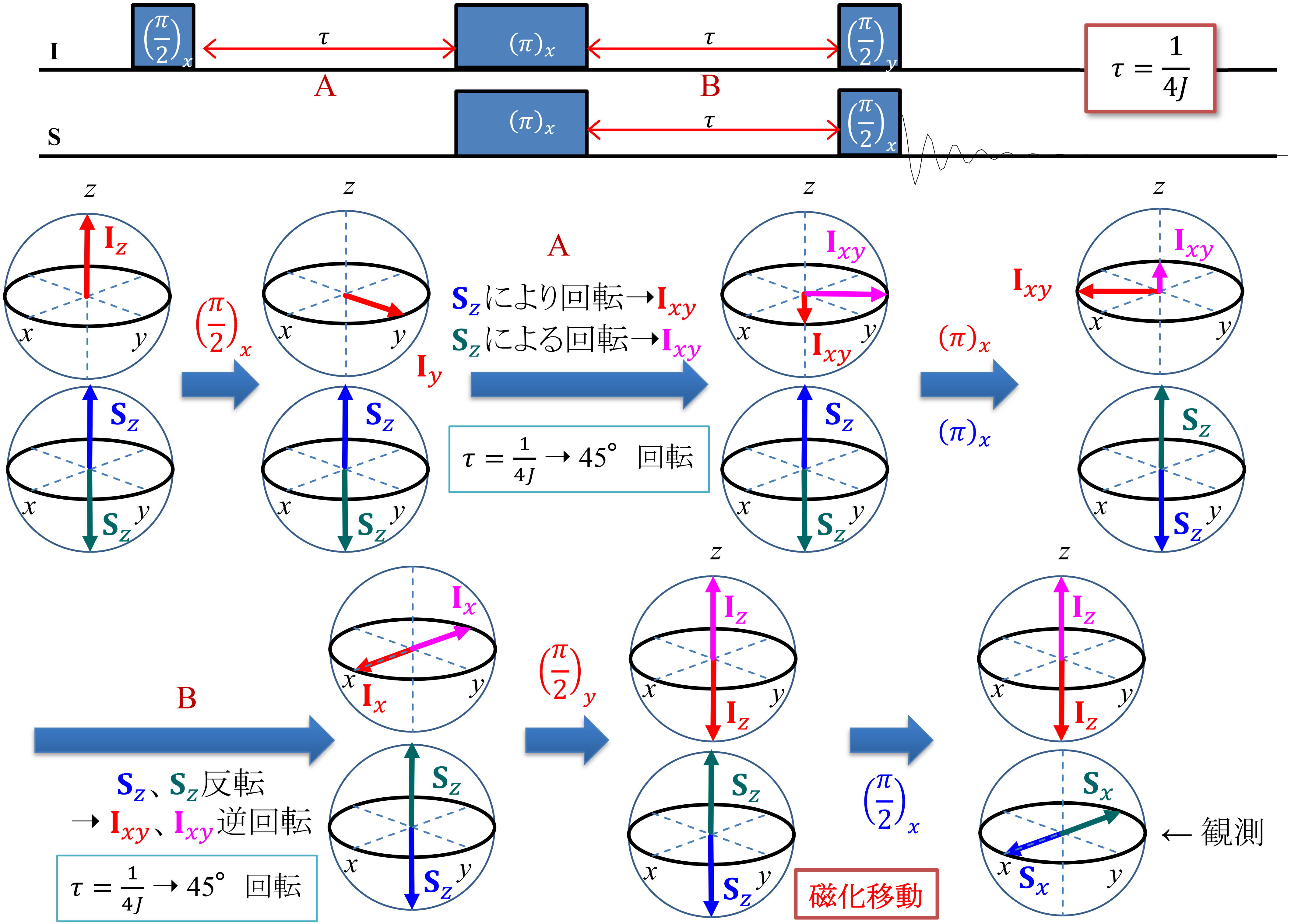
$\left(\frac{\pi}{2}\right)_{Sx}$: $-2\mathbf{I}_z\mathbf{S}_y$

$\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z$: 磁化移動（2スピンオーダー）

$$\boldsymbol{\rho} = -2\mathbf{I}_z\mathbf{S}_y \sin(2\pi J t_1)$$
↓
$$\boldsymbol{\rho} = -2\mathbf{I}_z\mathbf{S}_y$$

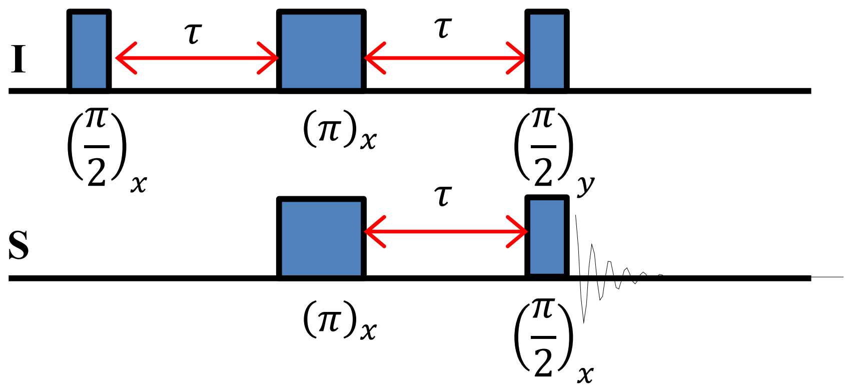
核Sの測定

INEPTのベクトルモデル（核Iはスピン・エコー → 核Iの化学シフトの広がりは省略）



INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer)法の特徴

^{13}Cや^{15}Nのような sparse spin の信号を感度良く検出する方法の1つ
J結合を使って^{1}Hからsparse spinにコヒーレンスを移す(^{1}HをスピンI、^{13}CをスピンSで表す)
INEPTはスピン・エコー法の応用(最後の90°パルス前まで核Iはスピン・エコー)



$$\tau = \frac{1}{4J}$$
$$\downarrow$$
$$\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0 \quad \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1$$

- 核Sに90°パルスが作用する前に$I_z S_z$がある → ここで磁化の移動が起こる
  核Sに90°パルス → xy平面にSの磁化を倒す

- J結合がないと信号強度が増幅されない

- 信号強度は磁気回転比γに比例するので、^{13}Cは4倍、^{15}Nは10倍の強度の信号が得られる。

- (5-5-1)より、信号強度はτで周期的に変動する → $\tau = \frac{1}{4J}$

- 信号強度は τ の選び方で周期的に変動する → T_2減衰と間違えないよう注意が必要
  (T_2減衰は指数関数、INEPTは三角関数 → 区別可能)
  → 測定条件のチューニングが必要

- 信号強度がJ結合で変調 → HSQCやHMQCはスピン・エコー法の応用

- 信号強度にCSの影響はない

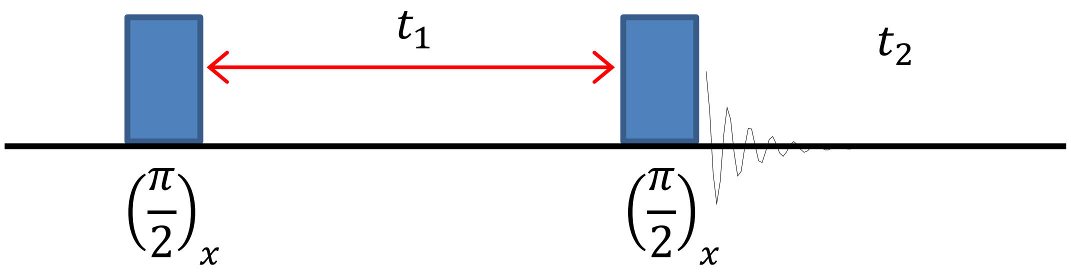
6 二次元スペクトル

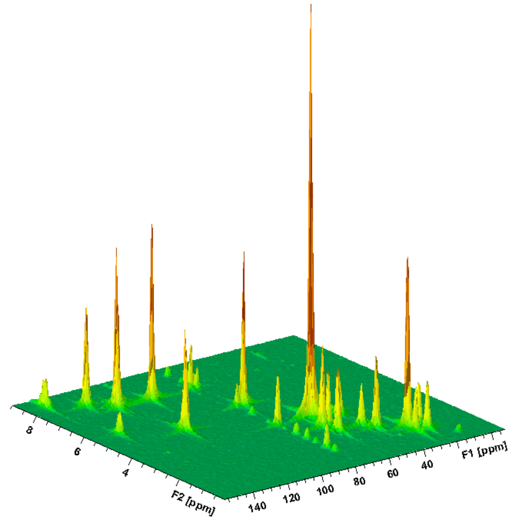
2次元スペクトルは準備期・展開期・混合期・検出期からなる

2次元測定：t_1を変数とし、FID(t_2)を観測する方法

6-1. COSY（Correlation Spectroscopy）

核Iと核Sの間のJ結合を介しスピンの情報を伝播する





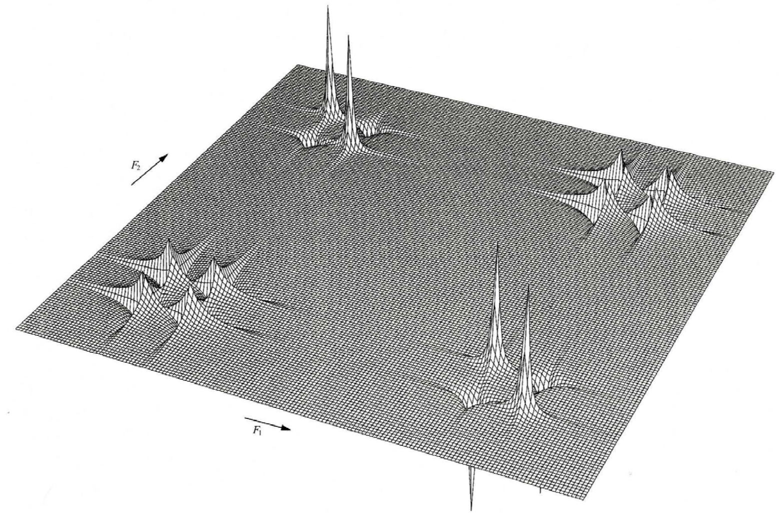
2次元スペクトルのイメージ
600 MHzのNMRで観測

○最初の$(90^\circ)_x$パルス：準備期

○期間I(t_1)：展開期
ケミカルシフト・J結合で核Iのスピンが広がる（展開する）

○2回目の$(90^\circ)_x$パルス：混合期
ケミカルシフト・J結合で広がったスピン情報を核Sに移す

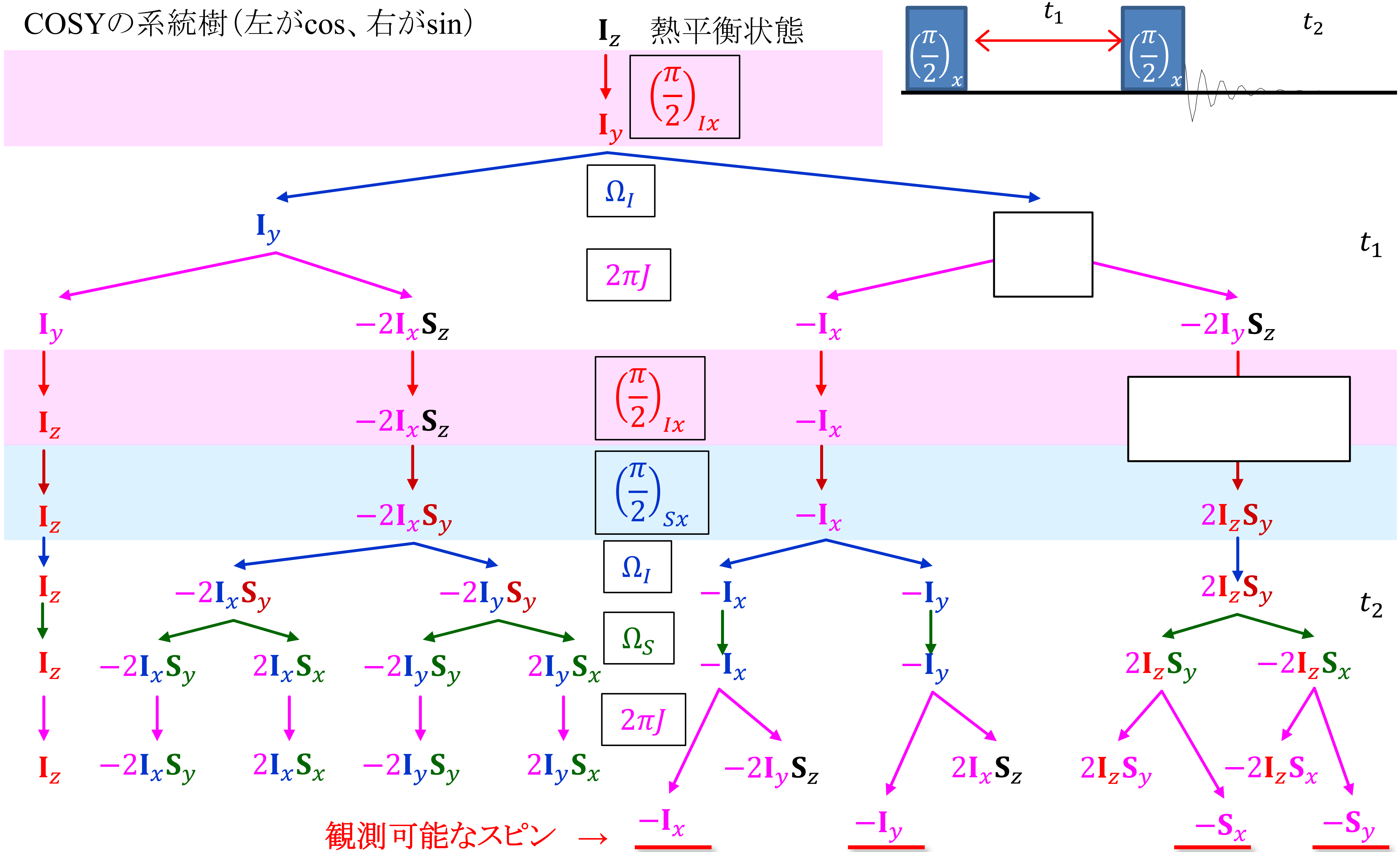
○期間I(t_2)：検出期
核Sの信号に核Iの情報（ケミカルシフト）が乗っている



COSYスペクトルのシミュレーション結果

R. Freeman "Spin Choreography. Basic Steps in High Resolution NMR Spectrum", Academic Publishers (1997).

COSYの系統樹（左がcos、右がsin）



$$\boldsymbol{\rho} = \begin{array}{ll} -\mathbf{I}_x \cos(\pi J t_2)\cos(\Omega_I t_2)\cos(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) & -\mathbf{S}_x \sin(\pi J t_2)\cos(\Omega_S t_2)\sin(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) \\ -\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_2)\sin(\Omega_I t_2)\cos(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) & -\mathbf{S}_y \sin(\pi J t_2)\sin(\Omega_S t_2)\sin(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) \end{array}$$

核IのスピンにNo核Sの情報が乗るのは2量子コヒーレンス$\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z$を経由しているため

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{array}{ll} -\mathbf{I}_x \cos(\pi J t_2)\cos(\Omega_I t_2)\cos(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) & -\mathbf{S}_x \sin(\pi J t_2)\cos(\Omega_S t_2)\sin(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) \\ -\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_2)\sin(\Omega_I t_2)\cos(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) & -\mathbf{S}_y \sin(\pi J t_2)\sin(\Omega_S t_2)\sin(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1) \end{array}$$

$$\sin\alpha\cos\beta = \frac{1}{2}[\sin(\alpha+\beta)+\sin(\alpha-\beta)] \qquad \cos\alpha\cos\beta = \frac{1}{2}[\cos(\alpha+\beta)+\cos(\alpha-\beta)]$$

$$\sin\alpha\sin\beta = -\frac{1}{2}[\cos(\alpha+\beta)-\cos(\alpha-\beta)]$$

$$-\mathbf{I}_x \cos(\pi J t_2)\cos(\Omega_I t_2)\cos(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1)$$

$$= -\frac{1}{4}\mathbf{I}_x[\cos(\Omega_I+\pi J)t_2+\cos(\Omega_I-\pi J)t_2][\sin(\Omega_I+\pi J)t_1+\sin(\Omega_I-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}1)$$

$$-\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_2)\sin(\Omega_I t_2)\cos(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1)$$

$$= -\frac{1}{4}\mathbf{I}_y[\sin(\Omega_I+\pi J)t_2+\sin(\Omega_I-\pi J)t_2][\sin(\Omega_I+\pi J)t_1+\sin(\Omega_I-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}2)$$

$$-\mathbf{S}_x \sin(\pi J t_2)\cos(\Omega_S t_2)\sin(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1)$$

$$= \frac{1}{4}\mathbf{S}_x[\sin(\Omega_S+\pi J)t_2+\sin(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}3)$$

$$-\mathbf{S}_y \sin(\pi J t_2)\sin(\Omega_S t_2)\sin(\pi J t_1)\sin(\Omega_I t_1)$$

$$= -\frac{1}{4}\mathbf{S}_y[\cos(\Omega_S+\pi J)t_2-\cos(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}4)$$

4つの項を **I** と **S** に分けて考える

I の項

$$-\frac{1}{4}\mathbf{I}_x[\cos(\Omega_I+\pi J)t_2+\cos(\Omega_I-\pi J)t_2][\sin(\Omega_I+\pi J)t_1+\sin(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}1)$$

$$-\frac{1}{4}\mathbf{I}_y[\sin(\Omega_I+\pi J)t_2+\sin(\Omega_I-\pi J)t_2][\sin(\Omega_I+\pi J)t_1+\sin(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}2)$$

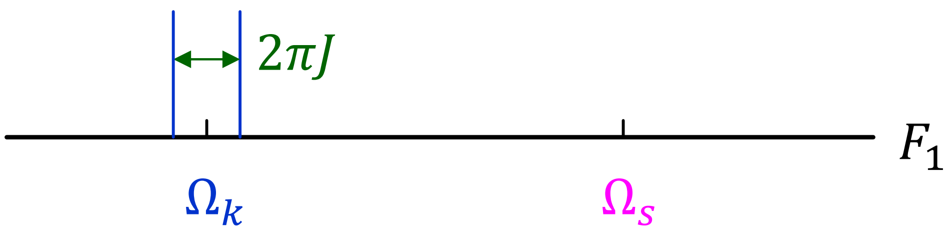
$$\langle \mathbf{I}_+\rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}\mathbf{I}_+\} \qquad (3\text{-}5\text{-}3)$$

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_x\}=\frac{1}{2} \qquad \mathrm{Tr}\{\mathbf{I}_+\mathbf{I}_y\}=\frac{i}{2}$$

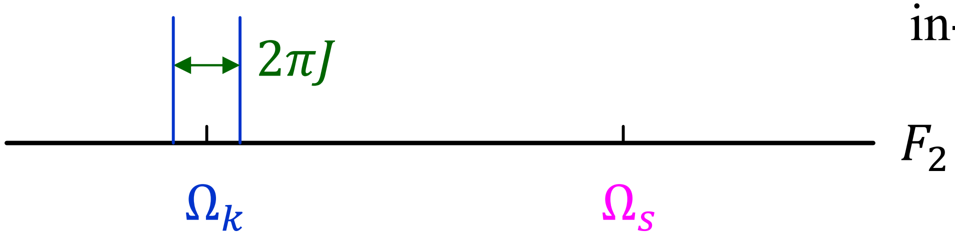
$$\cos\theta + i\sin\theta = \exp\{i\theta\}$$

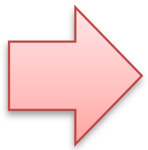
$$\langle \mathbf{I}_+\rangle = -\frac{1}{8}[\exp\{i(\Omega_I+\pi J)t_2\}+\exp\{i(\Omega_I-\pi J)t_2\}][\sin(\Omega_I+\pi J)t_1+\sin(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}5)$$

t_1でFTする。sinの符号が同じなので、

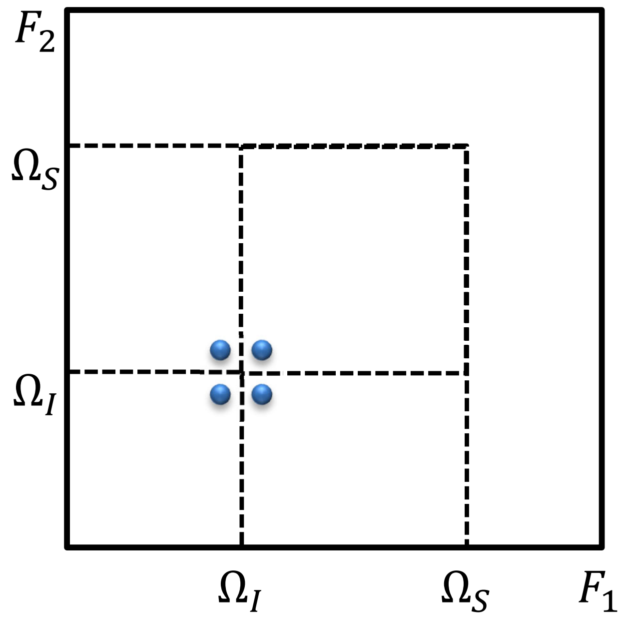


t_2でFTする。expの符号が同じなので、





in-phase



S の項

$$\frac{1}{4}\mathbf{S}_x[\sin(\Omega_S+\pi J)t_2+\sin(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}3)$$

$$-\frac{1}{4}\mathbf{S}_y[\cos(\Omega_S+\pi J)t_2-\cos(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}4)$$

$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}\mathbf{S}_+\}$$

$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{S}_+\mathbf{S}_x\} = \frac{1}{2} \qquad \mathrm{Tr}\{\mathbf{S}_+\mathbf{S}_y\} = \frac{i}{2}$$

$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = \frac{1}{8}[\sin(\Omega_S+\pi J)t_2+\sin(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1]$$
$$-\frac{i}{8}[\cos(\Omega_S+\pi J)t_2-\cos(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1]$$

$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = -\frac{i}{8}[\cos(\Omega_S+\pi J)t_2+i\sin(\Omega_S+\pi J)t_2-\cos(\Omega_S-\pi J)t_2-i\sin(\Omega_S-\pi J)t_2]\times$$
$$[\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1]$$

$$\cos\theta + i\sin\theta = \exp\{i\theta\}$$

$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = -\frac{i}{8}[\exp\{i(\Omega_S+\pi J)t_2\}-\exp\{i(\Omega_S-\pi J)t_2\}][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}6)$$

S の項

$$\frac{1}{4}\mathbf{S}_x[\sin(\Omega_S+\pi J)t_2+\sin(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}3)$$

$$-\frac{1}{4}\mathbf{S}_y[\cos(\Omega_S+\pi J)t_2-\cos(\Omega_S-\pi J)t_2][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}4)$$

$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = \mathrm{Tr}\{\boldsymbol{\rho}\mathbf{S}_+\}$$

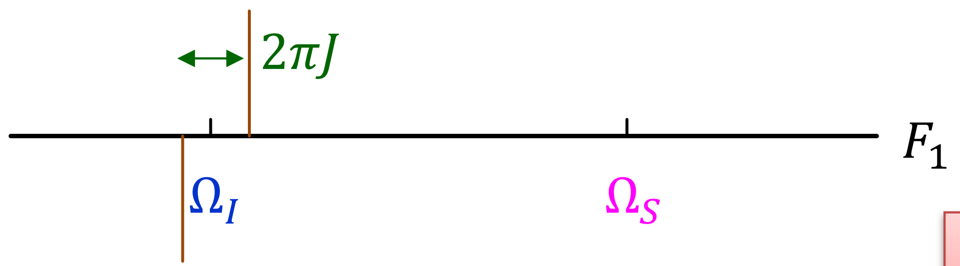
$$\mathrm{Tr}\{\mathbf{S}_+\mathbf{S}_x\} = \frac{1}{2} \qquad \mathrm{Tr}\{\mathbf{S}_+\mathbf{S}_y\} = \frac{i}{2}$$

$$\cos\theta + i\sin\theta = \exp\{i\theta\}$$

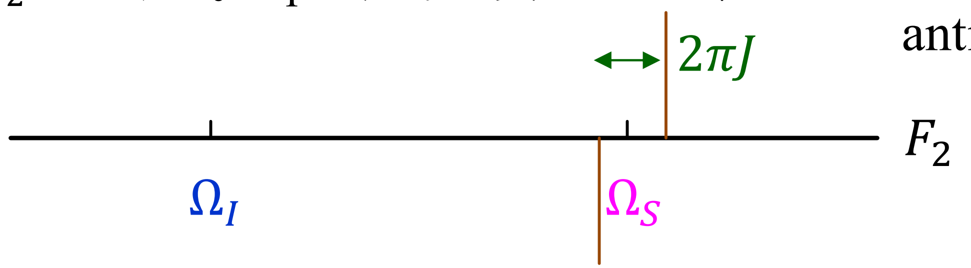
$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = -\frac{i}{8}[\exp\{i(\Omega_S+\pi J)t_2\}-\exp\{i(\Omega_S-\pi J)t_2\}][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \qquad (6\text{-}1\text{-}6)$$

核Iと核Sの位相が90° 異なる → 符号反転

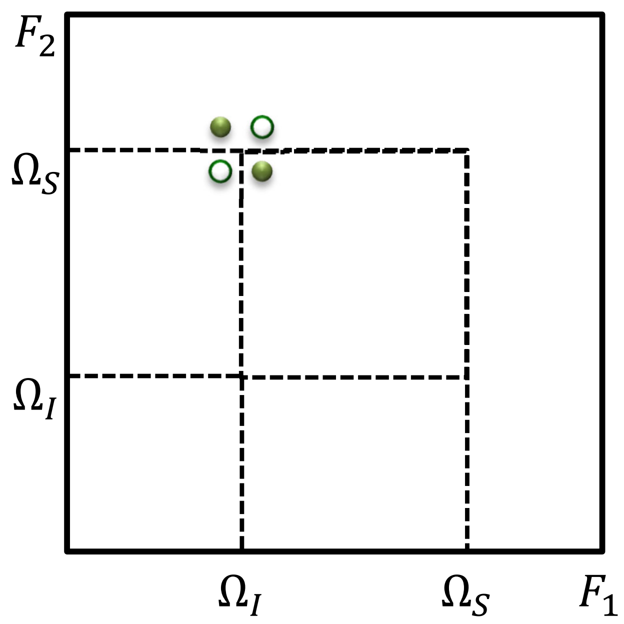
t_1 でFTする。cosの符号が異なるので、



t_2 でFTする。expの符号が異なるので、



anti-phase



$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = -\frac{1}{8}[\exp\{i(\Omega_I+\pi J)t_2\}+\exp\{i(\Omega_I-\pi J)t_2\}][\sin(\Omega_I+\pi J)t_1+\sin(\Omega_I-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}5)$$

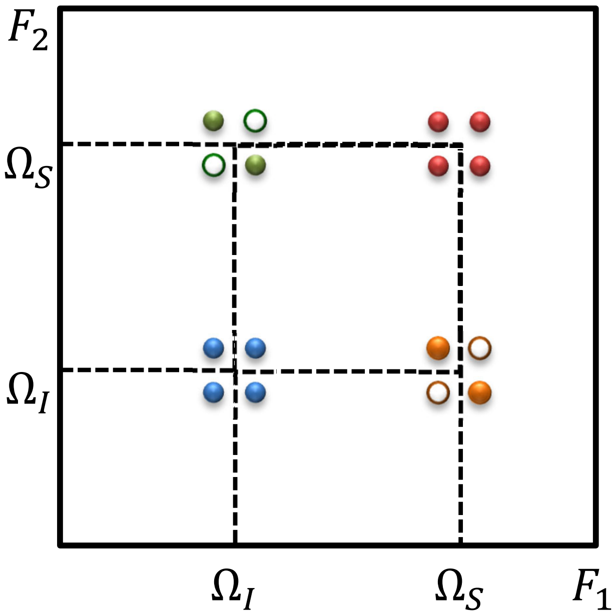
$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = -\frac{i}{8}[\exp\{i(\Omega_S+\pi J)t_2\}-\exp\{i(\Omega_S-\pi J)t_2\}][\cos(\Omega_I+\pi J)t_1-\cos(\Omega_I-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}6)$$

(6-1-5)と(6-1-6)は核Iについて解いた結果。核Sについては、$I \rightarrow S$ 置換により

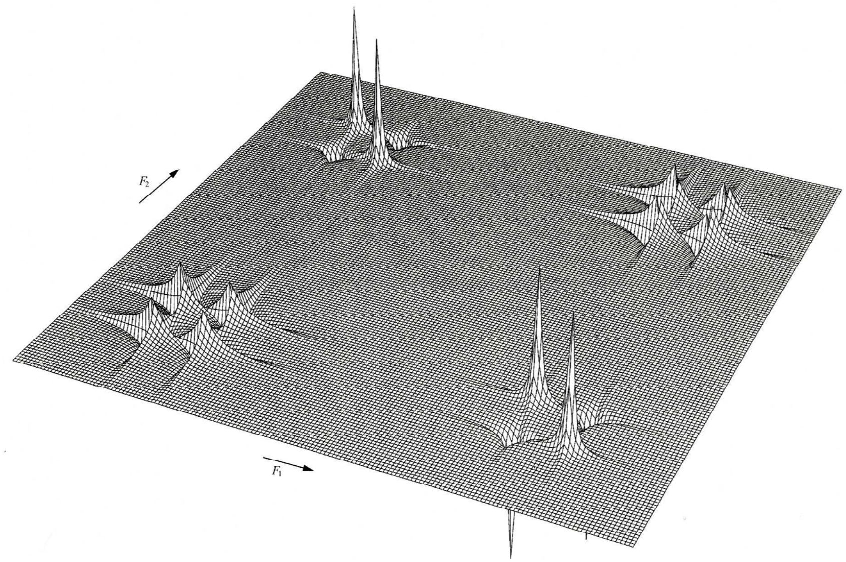
$$\langle \mathbf{S}_+ \rangle = -\frac{1}{8}[\exp\{i(\Omega_S+\pi J)t_2\}+\exp\{i(\Omega_S-\pi J)t_2\}][\sin(\Omega_S+\pi J)t_1+\sin(\Omega_S-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}7)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ \rangle = -\frac{i}{8}[\exp\{i(\Omega_I+\pi J)t_2\}-\exp\{i(\Omega_I-\pi J)t_2\}][\cos(\Omega_S+\pi J)t_1-\cos(\Omega_S-\pi J)t_1] \quad (6\text{-}1\text{-}8)$$

in-phaseとanti-phaseは前のページと同じで、対角成分（赤）はin-phase、非対角成分（オレンジ）anti-phaseなので、最終的にJ-結合があるとCOSY測定により以下のスペクトルが得られる。



COSYスペクトル（白抜きはanti-phaseの信号）



COSYスペクトルのシミュレーション結果

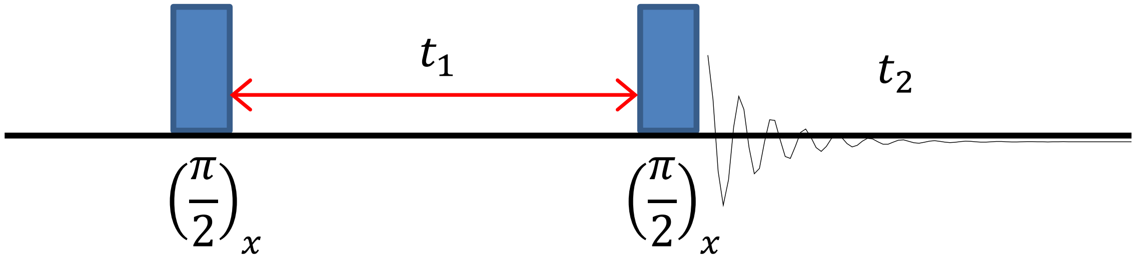
R. Freeman “Spin Choreography. Basic Steps in High Resolution NMR Spectrum”, Academic Publishers (1997).

COSYはanti-phaseな対角成分が得られる
→ 線幅の広がり → 分解能が低い
→ 一般に**DQF（double-quantum filtered）-COSY**などを使う

線形はcos（吸収型）、sin（分散型）と関係するがここでは省略する

密度演算子を用いた計算

系統樹を用いてCOSYの密度演算子が(6-1-1~4)になることを導いた（実質1頁）。
密度演算子法でも(6-1-5,6)が導ける → 7頁にわたり、記す。



時間	相互作用
—	$\mathcal{H}_{\mathrm{rf}}$
$\Delta t_1 = 0 \sim t_1$	$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{J}}$
–	$\mathcal{H}_{\mathrm{rf}}$
$\Delta t_2 = t_1 \sim t_2$	$\mathcal{H}_{\mathrm{CS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{J}}$

FIDは xy 平面の磁化を検出 → $\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_I$ と$\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_S$ を求める
$\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_S$ は、$\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_I$の結果の添字を交換すれば得られる → $\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_I$を求める

$$\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_I = \mathrm{Tr}\{(\mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+)\boldsymbol{\rho}(t)\}_I \qquad (6\text{-}1\text{-}9)$$

密度演算子

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_2)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_1)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_2) \qquad (6\text{-}1\text{-}10)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_I = \mathrm{Tr}\{(\mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+)\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_2)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\boldsymbol{\rho}(0)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_1)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_2)\}_I \qquad (6\text{-}1\text{-}11)$$

$$\boldsymbol{\rho}(0)_I = \mathbf{I}_z$$

$$\mathbf{U}_{\mathrm{rf}} = \exp[i\omega_1 \mathbf{I}_x t] = \exp\left[i\frac{\pi}{2}\mathbf{I}_x\right]$$

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

$$\mathcal{H}_{\mathrm{rf}} = -\omega_1 \hbar \mathbf{I}_x$$

$$\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_I = \mathrm{Tr}\left\{(\mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+)\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_2)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1)\mathbf{I}_y\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_1)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_2)\right\}_I \qquad (6\text{-}1\text{-}12)$$

$$\langle \mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+ \rangle_I = \mathrm{Tr}\{(\mathbf{I}_+ + \mathbf{S}_+)\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_2)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1)\mathbf{I}_y\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_1)\mathbf{U}_{\mathrm{rf}}^{+}\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_2)\}_I$$

$$\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\ \mathcal{H}_{\mathrm{CS}} + \mathcal{H}_{\mathrm{J}}]t_1\right) = \mathrm{e}^{-i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z}\mathrm{e}^{-i\Omega_S t_1 \mathbf{S}_z}\mathrm{e}^{-2\pi i J t_1 \mathbf{I}_z \mathbf{S}_z}$$

$$\mathrm{e}^{-i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z}\mathbf{I}_y\mathrm{e}^{i\Omega_I t_1 \mathbf{I}_z} = \mathbf{I}_y \cos(\Omega_I t_1) - \mathbf{I}_x \sin(\Omega_I t_1)$$

$$\mathbf{U}_{\mathrm{int}}(t_1)\mathbf{I}_y\mathbf{U}_{\mathrm{int}}^{+}(t_1)$$
$$= \left[\mathbf{I}_y \cos(\pi J t_1) - 2\mathbf{I}_x\mathbf{S}_z \sin(\pi J t_1)\right]\cos(\Omega_I t_1) - \left[\mathbf{I}_x \cos(\pi J t_1) + 2\mathbf{I}_y\mathbf{S}_z \sin(\pi J t_1)\right]\sin(\Omega_I t_1)$$

準備期まで終わったので、(6-1-12)に代入する