核磁気共鳴分光(I)

6.　Fourier変換

(分子科学研究所)　飯島隆広

分光学におけるFourier変換

Fourier変換(Fourier Transform; FT)

✔ 定義

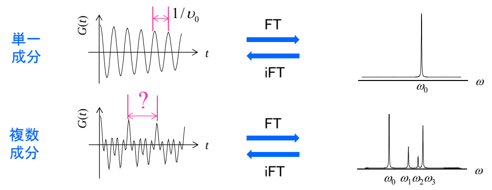
$$F(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}G(t)e^{-i\omega t}dt,$$
正変換(FT)

$$G(t)=\int_{-\infty}^{\infty}F(\omega)e^{i\omega t}d\omega.$$
逆変換(iFT)

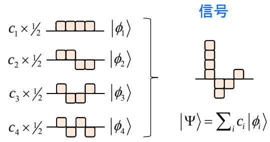
✔ 用途

- 微分方程式
- 線形システム
- 分光学

FTの図解



デジタル関数



✔ 信号:　$|\Psi\rangle=\sum_i c_i|\phi_i\rangle$

規格直交系の基底 $(\langle\phi_i|\phi_j\rangle=\delta_{ij})$
で展開する.

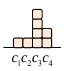
$$|\phi_1\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\1\\1\end{pmatrix},|\phi_2\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\-1\\-1\end{pmatrix},|\phi_3\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-1\\-1\\1\end{pmatrix},|\phi_4\rangle=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\\-1\end{pmatrix}.$$

✔ スペクトル成分:

$$\langle\phi_i|\Psi\rangle=\sum_j c_j\langle\phi_i|\phi_j\rangle$$
$$=c_i$$

$|\Psi\rangle=\begin{pmatrix}4\\-2\\-1\\1\end{pmatrix}$ の時　$c_1=\langle\phi_1|\Psi\rangle=\frac{1}{2}(1\ \ 1\ \ 1\ \ 1)\begin{pmatrix}4\\-2\\-1\\1\end{pmatrix}=1$

同様に計算して、$c_2=1$, c_3=4, $c_4=2$.



Fourier級数

デジタル関数　⇒　(周期的)連続関数

✔ 直交系の基底として三角関数を用いる
(周期T):

$$|\phi_n\rangle\to e^{i2\pi nt/T},$$

$$\langle\phi_m|\phi_n\rangle=\int_{-T/2}^{T/2}e^{-i2\pi mt/T}e^{i2\pi nt/T}dt$$
$$\propto\delta_{mn}.$$

✔ Fourier級数展開:

$$|\Psi\rangle=\sum_n c_n|\phi_n\rangle$$
$$\Leftrightarrow\Psi(t)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}c_n e^{i2\pi nt/T}.$$

✔ 複素Fourier係数(規格化係数つける):

$$c_n=\langle\phi_n|\Psi\rangle$$
$$\to\frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2}\Psi(t)e^{-i2\pi nt/T}dt.$$

✔ Fourier係数の実数化:

$$c_n\equiv\frac{a_n-ib_n}{2},$$
$$a_n=\frac{2}{T}\int_{-T/2}^{T/2}\Psi(t)\cos(2\pi nt/T)dt,$$
$$b_n=\frac{2}{T}\int_{-T/2}^{T/2}\Psi(t)\sin(2\pi nt/T)dt.$$

とする。$c_{-n}=c_n^*$より

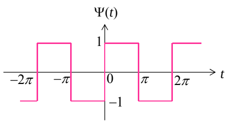
$$\Psi(t)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}c_n e^{i2\pi nt/T}$$
$$=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{a_n-ib_n}{2}e^{i2\pi nt/T}$$
$$=\frac{a_0}{2}+\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{a_n-ib_n}{2}e^{i2\pi nt/T}+\frac{a_n+ib_n}{2}e^{-i2\pi nt/T}\right)$$
$$=\frac{a_0}{2}+\sum_{n=1}^{\infty}\left(a_n\cos\left(\frac{2\pi nt}{T}\right)+b_n\left(\frac{2\pi nt}{T}\right)\right).$$

($a_0/2$は$\Psi(t)$の平均値)

矩形波のFourier級数

✔ 矩形波

$$\Psi(t)=\begin{cases}1 & (n\pi\le t<(n+1)\pi),\\ -1 & ((n-1)\pi\le t<n\pi).\end{cases}$$



✔ Fourier係数

$$a_n=0,$$
$$b_n=\frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\Psi(t)\sin(nt)dt$$
$$=\frac{2}{\pi}\int_{0}^{\pi}\Psi(t)\sin(nt)dt$$
$$=\begin{cases}\frac{4}{n\pi} & (n=2k+1),\\ 0 & (n=2k).\end{cases}$$

従って、

$$\Psi(t)=\frac{4}{\pi}\sum_{k=0}^{N}\frac{\sin(2k+1)t}{2k+1}.$$

$$\Psi(t)=\frac{4}{\pi}\left(\sin t+\frac{\sin 3t}{3}+\frac{\sin 5t}{5}+\frac{\sin 7t}{7}+\cdots\right)$$

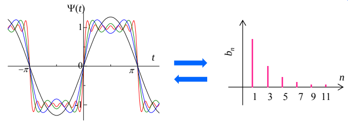


Fig: 矩形波のFourier級数展開
とスペクトル.

Fourier変換

周期関数　⇒　非周期関数

✔ 複素Fourier係数より:

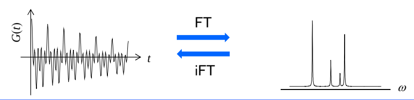
$$c_nT=\int_{-T/2}^{T/2}G(t)e^{-i2\pi nt/T}dt.$$

ωを定義:

$$\omega=\frac{2\pi n}{T}.$$

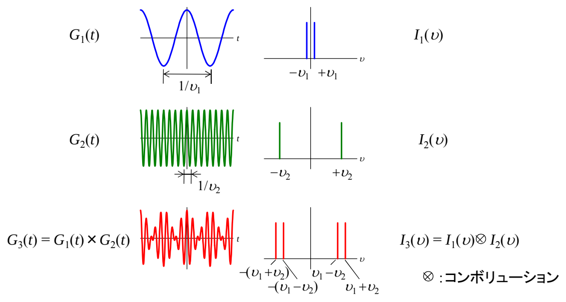
非周期化のため、$T, n\to\infty$とする:

$$c_nT\to F(\omega),$$
$$f(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty}G(t)e^{-i\omega t}dt,\qquad \text{FT}$$
$$G(t)=\int_{-\infty}^{\infty}F(\omega)e^{i\omega t}d\omega.\qquad \text{iFT}$$



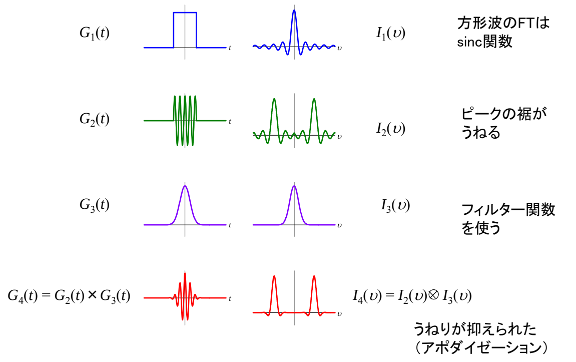
Fourier変換の性質1

コンボリューション



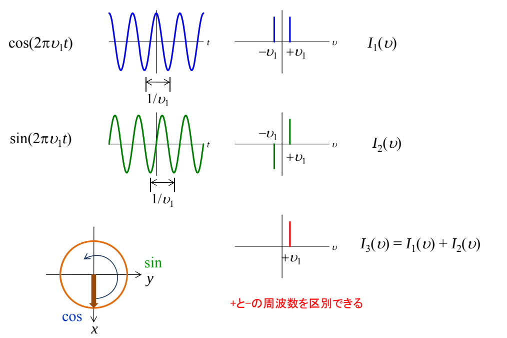
Fourier変換の性質2

アポダイゼーション



Fourier変換の性質3

直交位相検出(Quadrature Phase Detection; QPD)



離散Fourier変換

定義

✔ N個のデータ数列:

$$\{G(m)\} \equiv \{G(0), G(1), G(2), \ldots, G(N-1)\}$$

に対する離散Fourier変換
(Discrete Fourier Transform; DFT):

$$F(k) = \frac{1}{N}\sum_{m=0}^{N-1} G(m) W^{km}; (k = 0, 1, 2, \ldots, N-1),$$

$$W = e^{-i2\pi/N}.$$ 位相因子

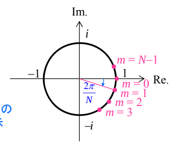
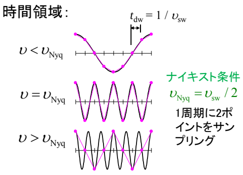


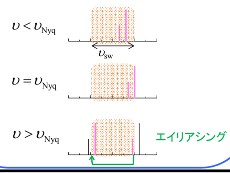
Fig: 位相因子の
複素平面表示

サンプリング定理(@QPD)

✔ 時間領域:



✔ 周波数領域:



離散Fourier変換:N = 8の例

DFTは

$$F(k) = \frac{1}{8}\sum_{m=0}^{7} G(m) W^{km}; (k = 0, 1, 2, \ldots, 7), W = e^{-i\pi/4}.$$

従って

$$8F(k) \equiv A(k) + iB(k),$$

$$A(k) = \sum_{m=0}^{7} G(m)\cos(mk\pi/4),$$

$$B(k) = -\sum_{m=0}^{7} G(m)\sin(mk\pi/4).$$

$a = 2^{-1/2}$として行列表記:

$$\begin{pmatrix} A(0) \\ A(1) \\ A(2) \\ \vdots \\ A(7) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & a & 0 & \cdots & a \\ 1 & 0 & -1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & a & 0 & \cdots & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G(0) \\ G(1) \\ G(2) \\ \vdots \\ G(7) \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} B(0) \\ B(1) \\ B(2) \\ \vdots \\ B(7) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -a & -1 & \cdots & a \\ 0 & -1 & 0 & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & a & 1 & \cdots & -a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G(0) \\ G(1) \\ G(2) \\ \vdots \\ G(7) \end{pmatrix}.$$

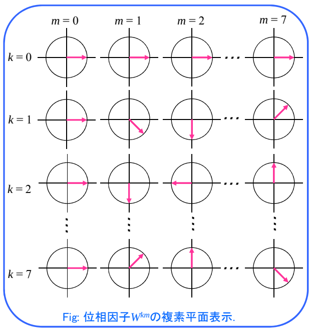


Fig: 位相因子W^{km}の複素平面表示.

- N^2回の積和計算
- 計算の重複が多い

高速Fourier変換1

高速Fourier変換(Fast Fourier Transform; FFT)

- N個(2のべき乗個)のデータを順次2分割し、再帰的に計算を行う。
- 計算コストは$N\log_2 N$

数学的取扱い

10進数mの2進数表記:

$$m = 2^{n-1} m_{n-1} + \cdots + 2m_1 + m_0 \qquad (m_{n-1}, \ldots, m_1, m_0 = 0 \text{ または } 1)$$

$$\equiv (m_{n-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0).$$

N個のデータのDFT($\log_2 N = N'$とする):

$$N \cdot F(k) = \sum_{m=0}^{N-1} G(m) W^{km}$$

$$= \sum_{m_0}\sum_{m_1}\cdots\sum_{m_{N'-1}} g(m_{N'-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0) W^{k(2^{N'-1} m_{N'-1} + \cdots + 2m_1 + m_0)}$$

$$= \sum_{m_0}\sum_{m_1}\cdots\sum_{m_{N'-1}} g(m_{N'-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0) W^{2^{N'-1} k m_{N'-1}} \cdots W^{2km_1} W^{km_0}$$

一番内側の$m_{N'-1}$についての積和を$M_{N'-1}$とする:

$$M_{N'-1} = \sum_{m_{N'-1}} g(m_{N'-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0) W^{2^{N'-1} k m_{N'-1}}$$

(続く):

高速Fourier変換2

（続き）:

ここで

$$W^{2^{N'-1}} = \exp[-i\frac{2\pi}{N}\times 2^{\log_2 N-1}] = \exp[-i\pi] = -1$$

より$M_{N'-1}$は、kも2進数表記を行い

$$\begin{aligned} M_{N'-1} &= \sum_{m_{N'-1}} g(m_{N'-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)(-1)^{km_{N'-1}} \\ &= \sum_{m_{N'-1}} g(m_{N'-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)(-1)^{(2^{N'-1}k_{N'-1}+\cdots+2k_1+k_0)m_{N'-1}} \\ &= \sum_{m_{N'-1}} g(m_{N'-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)(-1)^{k_0 m_{N'-1}} \\ &\equiv g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0). \end{aligned}$$

このg_1を用いるともとの式は

$$N\cdot F(k) = \sum_{m_0}\sum_{m_1}\cdots\sum_{m_{N'-2}} g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)W^{2^{N'-2}km_{N'-2}}\cdots W^{2km_1}W^{km_0}.$$

ここで再び内側の$m_{N'-2}$についての積和を$M_{N'-2}$とする:

$$M_{N'-2} = \sum_{m_{N'-1}} g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)W^{2^{N'-2}km_{N'-2}}.$$

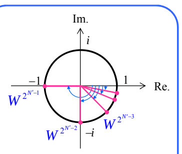


Fig: 位相因子の複素平面表示.

（続く）:

高速Fourier変換3

（続き）:

ここで

$$W^{2^{N'-2}} = \exp[-i\frac{2\pi}{N}\times 2^{\log_2 N-2}] = \exp[-\frac{i\pi}{2}] = -i$$

より

$$\begin{aligned} M_{N'-2} &= \sum_{m_{N'-2}} g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)(-i)^{km_{N'-2}} \\ &= \sum_{m_{N'-2}} g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)(-i)^{(2^{N'-2}k_{N'-2}+\cdots+2k_1+k_0)m_{N'-2}} \\ &= \sum_{m_{N'-2}} g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)(-i)^{(2k_1+k_0)m_{N'-2}} \\ &\equiv g_2(k_0 \quad k_1 \quad m_{N'-3} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0). \end{aligned}$$

このg_2を用いると$N\ F(k)$は

$$N\cdot F(k) = \sum_{m_0} g_{N'-1}(k_0 \quad k_1 \quad \cdots \quad k_{N'-2} \quad m_0)W^{km_0}.$$

この手続きを順次行うと最期はM_0:

$$\begin{aligned} M_0 &= \sum_{m_0} g_{N'-1}(k_0 \quad k_1 \quad \cdots \quad k_{N'-2} \quad m_0)W^{km_0} \\ &= g_{N'}(k_0 \quad k_1 \quad \cdots \quad k_{N'-1}). \end{aligned}$$

（続く）:

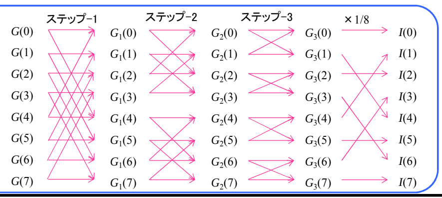
高速Fourier変換4

（続き）:

以上をまとめて

$$\begin{aligned} f(k_{N'-1} \quad \cdots \quad k_1 \quad k_0) &= \frac{1}{N} g_{N'}(k_0 \quad k_1 \quad \cdots \quad k_{N'-1}), \\ g_{N'}(k_0 \quad k_1 \quad \cdots \quad k_{N'-1}) &= \sum_{m_0} g_{N'-1}(k_0 \quad k_1 \quad \cdots \quad k_{N'-2} \quad m_0)W^{(k_{N'-1} \ \cdots \ k_1 \ k_0)m_0}, \\ &\vdots \\ g_2(k_0 \quad k_1 \quad m_{N'-3} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0) &= \sum_{m_{N'-2}} g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)W^{2^{N'-2}(k_1 \ k_0)m_{N'-2}} \\ g_1(k_0 \quad m_{N'-2} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0) &= \sum_{m_{N'-1}} g(m_{N'-1} \quad \cdots \quad m_1 \quad m_0)W^{2^{N'-1}(k_0)m_{N'-1}} \end{aligned}$$

Fig: FFTの計算スキーム($N=8$). G_j, Fはそれぞれg_j, fの10進数表記.



文献

1. C.P. スリクター, “磁気共鳴の原理”, シュプリンガー・フェラーク東京 (1998).
2. 日本化学会編, “第5版　実験化学講座8　NMR・ESR”, 丸善 (2006).
3. 荒田洋治, “NMRの書”, 丸善 (2002).
4. R.R. エルンスト, G. ボーデンハウゼン, A. ヴォーガン, “2次元NMR”, 吉岡書店 (1991).
5. K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, “Multidimensional Solid-State NMR and Polymers”, Academic Press (1994).
6. 間宮眞佐人, 西川利男, “化学計測のためのFourier変換入門”, 共立出版 (1983).
7. 長沼伸一郎, “物理数学の直観的方法”, 講談社 (2011).