

演習問題 第 1 1 章

1) シュレディンガー方程式 (式 (5.7)) や本文中の初期条件を用いて式 (11.1) を導け .

解答例)

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}|\psi\rangle$$

に

$$|\phi\rangle = C_1(t) \exp(-i\alpha_1 t)|1/2\rangle + C_2(t) \exp(-i\alpha_2 t)|-1/2\rangle$$

を代入して

$$-\frac{\hbar}{i} \left(\frac{d}{dt} C_1 \right) \exp(-i\alpha_1 t)|1/2\rangle + C_1(-i\alpha_1) \exp(-i\alpha_1 t)|1/2\rangle + \dots = \mathcal{H}_1 \{ C_1 \exp(-i\alpha_1 t)|1/2\rangle \dots$$

を得る . これに , 左から $\langle\psi|$ をかけて

$$i \frac{d}{dt} C_1(t) = -\alpha_1 C_1(t) + \exp(i\omega t) C_2(t) \langle 1/2 | H_1 | -1/2 \rangle$$

を得る . これを初期条件 ($C_1(t=0) = 0, C_2(t=0) = 1$) 下で解いて式 (11.1) を得る .

ただし , $\langle \pm 1/2 | \mathcal{H}_1 | \mp 1/2 \rangle \neq 0$

$$\langle \pm 1/2 | \mathcal{H}_1 | \pm 1/2 \rangle = 0$$

コメント)

シュレディンガー方程式 (式 (5.7)) はシュレディンガー方程式 (5.7 章) の間違いでした . また , 上の但し書きの部分は脚注に加えた方が親切でしたね .

2) 式 (11.8) の極大を与える $\omega_0 \tau_c$ の値を求めよ .

解答例)

$\omega_0 \tau_c = x$ として式を書き直すと

$$f(x) = \frac{1}{\omega_0} \left(\frac{x}{1+x^2} + \frac{4x}{1+4x^2} \right)$$

微分して , $f'(x) = 0$ となる x を求める . $x^2 = Y$ として

$$32Y^3 + 20Y^2 + Y - 5 = 0$$

を得る . 3 次方程式の解を用いて , $\omega_0 \tau_c = 0.6158 \dots$ を得る .

3)

$$T_{2,0} = \sqrt{\frac{1}{6}}(3I_{Z1}I_{Z2} - I_1I_2)$$

から

$$T_{2,0} = \sqrt{\frac{2}{3}}\{I_{Z1}I_{Z2} - \frac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})\}$$

を導け .

解答例)

$$\begin{aligned} 3I_{Z1}I_{Z2} - I_1I_2 &= 3I_{Z1}I_{Z2} - (I_{X1}I_{X2} + I_{Y1}I_{Y2} + I_{Z1}I_{Z2}) \\ &= 2I_{Z1}I_{Z2} - I_{X1}I_{X2} - I_{Y1}I_{Y2} \\ &= 2(I_{Z1}I_{Z2} - \frac{1}{4}(I_{1+}I_{2-} + I_{1-}I_{2+})) \end{aligned}$$

4) 1 1 . 6 節の実測の T_1 曲線の弱衝突・強衝突領域の傾きから活性化エネルギーを求めよ .

解答例)

4-MP では 21 kJ/mol で 4,5-DMP では高温側の傾きからは 10 kJ/mol , 低温側からは 9.1 kJ/mol を得る .

コメント)

1 1 . 6 節ではなくて図 1 1 . 6 の間違いでした . 本来は低温側 , 高温側で同じ傾き (活性化エネルギー) になるはずなのですが , 4,5-DMP ではそうになってないです . これは , 4,5-DMP の 2 つのメチル基が結晶学的に非等価なためで , メチル基の ^{13}C の MAS-NMR ピークも 2 本観測されます . メチル基ってのは分子から突き出ているのでこのようなことが観測されやすいのです . ちなみに , BPP で全体をフィットした場合に得られる活性化エネルギーは 4-MP が 21.1 kJ/mol で , 4,5-DMP では 11.3 と 9.50 kJ/mol でした .

5) メチル基の水素間距離を 1.79 \AA として, 4-methylphenanthrene と 4,5-dimethylphenanthrene の ^1H の T_1 極小値を求め, 11.6 節の実測値と比較せよ. ただし, $\omega_0 = 2\pi \times 59.525 \times 10^6 \text{ rad/s}$, $\gamma^4 \hbar^2 = 5.696 \times 10^{11} \text{ \AA}^6 \text{ s}^{-2} \text{ rad}^2$ とせよ.

解答例)

$$1/T_1 = \frac{N_{\text{Me}}}{N_{\text{all}}} \frac{9\gamma^4 \hbar^2}{20r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right)$$

に問2の解として $\omega_0 \tau_c = 0.6158$ を入れて計算すると, 4-MP の場合 ($\frac{N_{\text{Me}}}{N_{\text{all}}} = \frac{3}{12}$) の極小値は 0.135 s で 4,5-DMP の場合 ($\frac{N_{\text{Me}}}{N_{\text{all}}} = \frac{6}{14}$) は 0.067 s になる.

コメント)

ここの 11.6 節もそうではなくて図 11.6 の間違いでした. 実測では 4-MP : 0.126 s , 4,5-DMP : 0.113 s でした. 4,5-DMP でずれが大きいのは, 問4で示した様にちょっとだけ違う2つのメチル基があるからでしょう. rad が謎なんだよねえ~

6) NOE の式 (11.16) を導け.

解答例)

本文に従い単に代入するだけなので, 省略

7) Y 方向からの rf 照射によって熱平衡磁化を $Z \rightarrow X \rightarrow -Z \rightarrow -X \rightarrow Z$ と $0 \sim 2p\pi$ 回転させる実験を考える. $Z \rightarrow X \rightarrow -Z$ までは rf 照射を行った仕事 (エネルギー ~ 電気使用量) はスピン系に移されていると考えることが出来そう. つまり, エネルギー保存則は満たされているのだろう. では, $-Z \rightarrow -X \rightarrow Z$ という仕事に関してはどうだろう. rf 照射に必要なエネルギーは $Z \rightarrow X \rightarrow -Z$ と全く同じだがスピン系はエネルギーをはき出している? rf 照射のエネルギーはなにに使われたのだろう? 考察せよ.

解答例 & コメント)

そのまま $-Z \rightarrow -X \rightarrow Z$ という仕事に使われたという解釈が正しい. 棚に荷物をのせる ($Z \rightarrow X \rightarrow -Z$) のにも, 秩序だって整然とおろす ($-Z \rightarrow -X \rightarrow Z$) のにもエネルギーは必要です. 位置エネルギーを放出して荷物が勝手に乱雑に落ちこちる過程 (緩和) があるので, ちょっと?? になるんですよ.