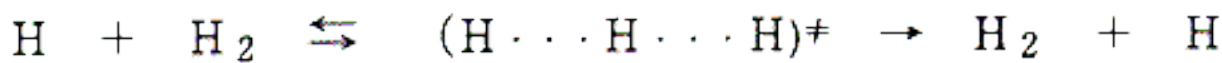


## [物理化学II] (全2題)

## [問題1]

次のような電子基底状態での原子交換反応の速度を遷移状態理論により考察する。以下の問に答えよ。



ただし、反応系と遷移状態系のエネルギー差を  $E_0$  とする。

問A 遷移状態生成の平衡定数 ( $K$ ) は反応系 ( $\text{H}$  と  $\text{H}_2$ ) に対する分配関数  $Q_{\text{H}}$ 、 $Q_{\text{H}_2}$  と遷移状態種に対する分配関数  $Q^\ddagger$  を用いて

$$K = (a)$$

と表わされる。また反応速度 ( $k$ ) は  $Q^\ddagger$  の内で反応座標に関する自由度を分離した分配関数  $Q^\ddagger_0$  を用いることで

$$k = (b)$$

と表わされる。

上の (a)、(b) に適当な式をいれよ。

問B この式の中の分配関数は反応分子および遷移状態の分子構造より導くことができる。例えば、振動数  $\nu$  の単純な調和振動子に対して、振動エネルギーは

$$E_{\text{vib}} = (c)$$

であるので、零点のエネルギーを 0 とすると振動に関する分配関数は

$$q_{\text{vib}} = (d)$$

で与えられる。

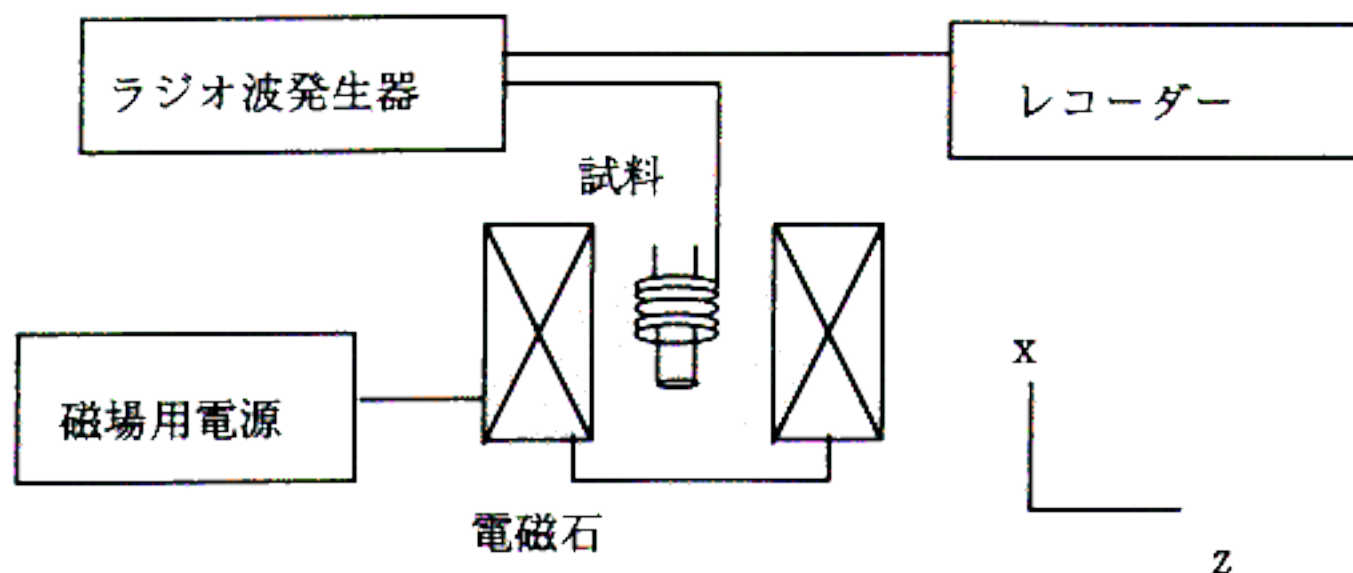
上の (c)、(d) に適当な式をいれよ。

問C  $\text{H}_2$  の振動エネルギーを  $4400 \text{ cm}^{-1}$ 、遷移状態種の振動エネルギーを  $2200 \text{ cm}^{-1}$  と  $980 \text{ cm}^{-1}$  (2重縮退) とした時、 $k$  の前指数因子の中で振動に関する分配関数で表される部分を有効数字2桁で計算せよ。温度は  $300 \text{ K}$  とする。

ただし、プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、ボルツマン定数  $k_{\text{B}} = 1.4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ 、光の速度  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$  とし、 $x \ll 1$  の時  $e^{-x} \sim 1 - x$  と近似できるものとする。

[問題2]

次のような核スピン共鳴装置を制作した。以下の問に答えよ。



問A 静磁場 ( $B_0$ ) をz方向から試料にかけ、ラジオ波の周波数として60 MHzを用いた時、プロトンの共鳴を観測するためには磁場をどのぐらいに設定すればよいか有効数字2桁で求めよ。ただしプランク定数 $h=6.6 \times 10^{-34}$  Js、核磁子 $\mu_N=5.05 \times 10^{-27}$  JT<sup>-1</sup>、プロトンのg値を $g=5.586$ とする。

問B 試料として、2つのプロトン1、2が少しずつ異なった化学シフトをもち、スピンスピン結合定数 $J$  (Hz) で相互作用している分子を用いた。この分子の2つのスピン系の永年行列式を $\alpha_1\alpha_2$ 、 $\alpha_1\beta_2$ 、 $\beta_1\alpha_2$ 、 $\beta_1\beta_2$ を基底として書き表せ。ただし、各々のプロトンが独立に存在するときの共鳴周波数を $\nu_1$  (Hz)、 $\nu_2$  (Hz) とする。

問C 問Bにおいて、2つのプロトンの化学シフトが等しいとき、各々の固有エネルギーと固有関数を求めよ。また、この分子のNMRスペクトルとして、どのようなスペクトルが期待されるか。

問D 磁場またはラジオ波の周波数を増加させたとき、一般的に観測されるNMRスペクトルはどのように変化するか。期待される変化を考えられるだけ挙げよ。