2017年度、期末演習問題、解答例

問１　光計測の原理について答えよ。
(1) フーリエ変換赤外線分光（FT-IR）測定を用いると、分子の構造を推定することができる。赤外線の吸収スペクトルから、分子構造を推定する原理と方法を説明せよ。(5行程度)

原子間の結合は、その結合の種類によって異なる周波数で、伸縮または回転振動する。この周波数は結合の種類に特有で、外部から赤外線を当てると電界の相互作用により、周波数シフト（ラマン・シフト）を引き起こす。この結合に特有な周波数変化を、波数変化として測定する事で、赤外線吸収スペクトルから、分子構造を推定することができる。

FT-IRの原理について説明しても部分点を与える。2つの光路に分けたの光線の、一方の経路長を変化させることで、到達時間を変えることができる。この時間変化による干渉シグナルを、計算によりフーリエ変換することで、波数の関数に換え、スペクトルを得るものである。ただし、FT の説明は難しいので、できなくても赤外吸収スペクトルの説明だけで満点となる。

分子構造によりスペクトルが異なる、分子構造により赤外線が吸収されるだけでは、問題文の書き換えでしかないので、得点にはならない。

(2) 核磁気共鳴(NMR)は、FT-IR と同様に分子構造の推定に用いられる。NMRで分子構造を推定する原理と方法を説明せよ。(5行程度)

NMRは原子核のスピンと電荷が磁気モーメント（磁石としての性質）を持つことで、磁場中で電磁波を吸収・放出する共鳴現象である。磁場中で歳差運動する原子核は、その歳差運動の周波数（ラーモア周波数）の電磁波を吸収・放出する。周囲に他の磁気モーメントを持った原子があれば、その磁場で周波数がシフトするので、分子構造によって共鳴周波数がシフトする。このシフト量から逆に分子構造を推定することができる。

(3) NMR では多くの場合、水素原子の信号を測定する。その理由を述べよ。
原子核がスピンを持つためには、核子の数が奇数でなければならない。一部

の少ない同位体を除くと、核子の数は偶数なので、元々核子の数が 1 である水素原子は、奇数核子の同位体を除けば唯一の NMR シグナル源である。

問２　周期 T=2π/ω の周期関数 $f(t)$は、その基本周波数 ω（角周波数です）の整数倍の周波数 $n\omega$ の、指数関数 $\exp(jn\omega t)$の和、すなわち級数で表すことができる。ただし、$f(t)$は実数の関数、c_n は複素数の係数、n は 0 または自然数である。

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \{c_n \exp(jn\omega t)+c_n^* \exp(-jn\omega t)\}$$

この関数 f の級数展開の係数 c_n を計算で求める方法を考えてみよう。

(1) 指数関数の直交性を確認してみよう。n,m を 0 または自然数として、基本周期 T の指数関数 $\exp(jn\omega t)$と $\exp(jm\omega t)$の内積（下の式）が、$n=m$ の場合 1 で、$n\neq m$ の場合 0 であることを証明せよ。

$$\frac{1}{T}\int_0^T \exp\left(jn\omega t\right)\exp^*\left(jm\omega t\right)dt$$

$$=\frac{1}{T}\int_0^T \exp\left(jn\omega t\right)\exp\left(-jm\omega t\right)dt = \begin{cases} 1 & n=m \\ 0 & n\neq m \end{cases}$$

　この問題は講義中のレポートでも出題し、説明したので解説を省く。虚数を変数とする指数関数が周期関数であること、2π 毎に 1 になること、を利用して説明するか、正しく積分操作を行っていれば得点となる。単に結果だけ示した場合は問題文と変わらないので得点とはならない。

(2) 周期関数 $f(t)$の、$\exp(jn\omega t)$の項の係数 c_n を求める式を示せ。（ヒント：同じ関数以外の内積は 0 になる。）

　この問題の基本的発想は講義レポートで出題した、三角関数展開の係数を求める方法と一緒である。また、この問題自身を講義中にも説明し、資料をネットに挙げているので、参照してもらいたい。

　内積が定義できるような関数の集合があったとき、その関数の集合の線形結合から、特定の関数の係数を求めるには、その関数を内積すればよい。なぜなら、直交関係があるので、同じ関数以外は 0 となり、同じ関数だけが 1 として残るので、内積の結果はその関数の係数となる。

すなわち、係数を求めたければ、その関数を内積すれば良い。

$$c_n = \frac{1}{T}\int_0^T f(t)\exp^*(jn\omega t)dt$$

その証明は以下の通り。

$$\frac{1}{T}\int_0^T f(t)\exp^*(jn\omega t)dt$$
$$= \frac{1}{T}\int_0^T \sum_{m=0}^{\infty}\left\{c_m \exp(jm\omega t) + c_m{}^* \exp(-jm\omega t)\right\}\exp(-jn\omega t)dt$$

ここで、n の項以外の内積は全て 0 になるので、

$$\frac{1}{T}\int_0^T f(t)\exp^*(jn\omega t)dt$$
$$= \frac{1}{T}\int_0^T \left\{c_n \exp(0) + c_n{}^* \exp(-j2n\omega t)\right\}dt$$
$$= \frac{1}{T}\int_0^T \left\{c_n + c_n{}^* \exp(-j2n\omega t)\right\}dt$$
$$= \frac{1}{T}c_n\int_0^T 1dt + \frac{1}{T}c_n{}^*\int_0^T \left\{\exp(-j2n\omega t)\right\}dt$$

ここで、周波数が ω の整数倍の正弦波は、周期 T=2π/ω にわたって積分すると、正負が打ち消し合って 0 になることを使うと、

$$\frac{1}{T}\int_0^T f(t)\exp^*(jn\omega t)dt = \frac{1}{T}c_nT = c_n$$

となる。