理論化学入門I　演習問題解答例（仮）

問１　調和振動子 (5/12 出題)

運動方程式 $\frac{dq}{dt} = \frac{p}{m}, \frac{dp}{dt} = -m\omega^2 q$ が　$\frac{d^2q}{dt^2} + \omega^2 q = 0$ となることを示せ。

解答

$$
\begin{aligned}
\frac{d^2q}{dt^2} &= \frac{1}{m}\frac{dp}{dt} \\
&= -\omega^2 q
\end{aligned}
$$

より示された。

問２　調和振動子 (5/12 出題)

方程式 $\frac{d^2q}{dt^2} = -\omega^2 q$ を以下の式が満たしていることを確かめよ。$q(t) = Ae^{i\omega t}$, $q(t) = Be^{-i\omega t}$,$q(t) = C\cos(\omega t) + D\sin(\omega t)$

解答

$$
\frac{d^2 e^{\pm i\omega t}}{dt^2} \quad = -\omega^2 e^{\pm i\omega t}
$$

より、$Ae^{i\omega t}, Be^{-i\omega t}$ は解となり、また線形微分方程式なのでその重ね合わせも解である。また

$$
\begin{aligned}
Ae^{i\omega t} + Be^{-i\omega t} &= \frac{A+B}{2}\cos(\omega t) + \frac{A-B}{2i}\sin(\omega t) \\
&= C\cos(\omega t) + D\sin(\omega t)
\end{aligned}
$$

より $C\cos(\omega t) + D\sin(\omega t)$ も解である。

問 3　調和振動子 (5/12 出題)

上の解で、初期条件を $q(0) = q_0, p(0) = p_0$ とすると、$q(t) = \frac{p_0}{m\omega}\sin(\omega t) + q_0\cos(\omega t)$, $(p(t) = m\dot{q}(t) = Am\omega\cos(\omega t) - Bm\omega\sin(\omega t))$ となっていることを示せ。

解答

上の問いより

$$q(t) = A\sin(\omega t) + B\cos(\omega t)$$
$$p(t) = m\dot{q}(t) = Am\omega\cos(\omega t) - Bm\omega\sin(\omega t)$$

なので、

$$q(0) = B$$
$$p(0) = Am\omega$$

となるので、

$$q(t) = \frac{p_0}{m\omega}\sin(\omega t) + q_0\cos(\omega t)$$
$$p(t) = p_0\cos(\omega t) - m\omega q_0\sin(\omega t)$$

となる。

問 4　回転行列の固有値 (6/2 出題)

回転行列 $\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$ の固有値、固有ベクトルが $a_1 = \cos\theta + i\sin\theta, q_1 = \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$
$a_2 = \cos\theta - i\sin\theta, q_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$ となっていることを確かめよ。

解答

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\cos\theta - \sin\theta \\ i\sin\theta + \cos\theta \end{pmatrix} = (\cos\theta + i\sin\theta) \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta + i\sin\theta \\ \sin\theta + i\cos\theta \end{pmatrix} = (\cos\theta - i\sin\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$

よって示された。

注意 : **スライドでは** a_1 **と** a_2 **が逆になっています。**

問 5　正準運動方程式から newton 方程式を導出する。(6/9 出題)

$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + U(q)$ に対し、$\dot{p} = -\frac{\partial H(p,q)}{\partial q}$ $,\dot{q} = \frac{\partial H(p,q)}{\partial p}$ が Newton 方程式を導くことを示せ。

解答

$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + U(q)$ より、

$$\dot{p} = -\frac{\partial H(p,q)}{\partial q} = -\frac{dU(q)}{dq} = F(q)$$
$$\dot{q} = \frac{\partial H(p,q)}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

より $m\ddot{q}=\dot{p}=F(q)$ となって、Newton の運動方程式が導かれた。

問 6　二準位系 (6/23 出題)

解答

以下の固有方程式を満たす λ を求める。

$$\begin{pmatrix} \omega_1-\lambda & \Delta \\ \Delta & \omega_2-\lambda \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

この式が非自明な解を持つ条件は

$$\begin{vmatrix} \omega_1-\lambda & \Delta \\ \Delta & \omega_2-\lambda \end{vmatrix}=0$$

$$(\omega_1-\lambda)(\omega_2-\lambda)-\Delta^2=0$$

$$\lambda^2-(\omega_1+\omega_2)\lambda+\omega_1\omega_2-\Delta^2=0$$

より二つの固有値は $\lambda_\pm=\frac{\omega_1+\omega_2\pm\sqrt{(\omega_1-\omega_2)^2+4\Delta^2}}{2}$ となる。

固有ベクトルの成分を $x_{1\pm},x_{2\pm}$ と書くと、

$$(\omega_1-\lambda_\pm)x_{1\pm}+\Delta x_{2\pm}=0$$

$$x_{2\pm}=\frac{(\lambda_\pm-\omega_1)}{\Delta}x_{1\pm}$$

となるので、規格化条件より、

$$x_{1\pm}{}^2(1+\frac{(\omega_1-\lambda_\pm)^2}{\Delta^2})=1$$

$$x_{1\pm}=\frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2+(\omega_1-\lambda_\pm)^2}}$$

$$x_{2\pm}=\frac{\lambda_\pm-\omega_1}{\sqrt{\Delta^2+(\omega_1-\lambda_\pm)^2}}$$

となる。

$$\begin{pmatrix} x_{1+} & x_{2+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1-} \\ x_{2-} \end{pmatrix} = \frac{\Delta^2 + (\omega_1 - \lambda_+)(\omega_1 - \lambda_-)}{\{\Delta^2 + (\omega_1 - \lambda_+)^2\}\{\Delta^2 + (\omega_1 - \lambda_-)^2\}}$$

解と係数の関係より

$$\lambda_+ + \lambda_- = \omega_1 + \omega_2$$

$$\lambda_+ \lambda_- = \omega_1 \omega_2 - \Delta^2$$

なので、

$$\begin{aligned} \Delta^2 + (\omega_1 - \lambda_+)(\omega_1 - \lambda_-) &= \Delta^2 + \omega_1^2 - \omega_1(\omega_1 + \omega_2) + \omega_1\omega_2 - \Delta^2 \\ &= 0 \end{aligned}$$

より、二つの固有ベクトルは直交する。この時ユニタリー行列 U は

$$U = \begin{pmatrix} x_{1+} & x_{1-} \\ x_{2+} & x_{2-} \end{pmatrix}$$

である。この時 U^* は今固有ベクトルが実数なので、

$$U^* = \begin{pmatrix} x_{1+} & x_{2+} \\ x_{1-} & x_{2-} \end{pmatrix}$$

となる。この時、

$$U^* U = \begin{pmatrix} x_{1+} & x_{2+} \\ x_{1-} & x_{2-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1+} & x_{1-} \\ x_{2+} & x_{2-} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{1+}^2 + x_{2+}^2 & x_{1+}x_{1-} + x_{2+}x_{2-} \\ x_{1+}x_{1-} + x_{2+}x_{2-} & x_{1-}^2 + x_{2-}^2 \end{pmatrix}$$

二つの固有ベクトルは規格直交しているので、U^*U は単位行列になる。

また、x_+, x_- は固有ベクトルなので、

$$\begin{pmatrix} \omega_1 & \Delta \\ \Delta & \omega_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1+} \\ x_{2+} \end{pmatrix} = \lambda_+ \begin{pmatrix} x_{1+} \\ x_{2+} \end{pmatrix}$$
$$\begin{pmatrix} \omega_1 & \Delta \\ \Delta & \omega_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1-} \\ x_{2-} \end{pmatrix} = \lambda_- \begin{pmatrix} x_{1-} \\ x_{2-} \end{pmatrix} \tag{1}$$

であるから、

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} x_{1+} & x_{2+} \\ x_{1-} & x_{2-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_1 & \Delta \\ \Delta & \omega_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1+} & x_{1-} \\ x_{2+} & x_{2-} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} x_{1+} & x_{2+} \\ x_{1-} & x_{2-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda_+ x_{1+} & \lambda_- x_{1-} \\ \lambda_+ x_{2+} & \lambda_- x_{2-} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \lambda_+(x_{1+}^2 + x_{2+}^2) & \lambda_+(x_{1+}x_{1-} + x_{2+}x_{2-}) \\ \lambda_-(x_{1+}x_{1-} + x_{2+}x_{2-}) & \lambda_-(x_{1-}^2 + x_{2-}^2) \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

となり、固有値を成分に持つ対角行列となる。

問 7　二準位系の時間発展 (6/30 出題)

上の問いの 2 つの固有ベクトルを $\psi_\pm$ とすると、波動関数の解は $\psi_(t) = c_+(t)\psi_+ + c_-(t)\psi_-$ とあらわされる。初期状態で $\psi_1(0) = 0, \psi_2(0) = 1$ となるように $c_\pm(0)$ を定め、固有値を用いて時間依存する波動関数を数式で表せ。

解答

$\psi(t) = c_+(t)\psi_+ + c_-(t)\psi_-$ をシュレディンガー方程式に代入すると、ψ_+ と ψ_- は固有ベクトルなので、

$$\frac{\partial c_+(t)}{\partial t}\psi_+ + \frac{\partial c_-(t)}{\partial t}\psi_- = -i(\lambda_+ c_+(t)\psi_+ + \lambda_- c_-(t)\psi_-)$$

となる。ψ_+ と ψ_- は規格直交しているので、辺々　ψ_+, ψ_- と内積をとると、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_+(t)}{\partial t} &= -i\lambda_+ c_+(t) \\
\frac{\partial c_-(t)}{\partial t} &= -i\lambda_- c_-(t)
\end{aligned}$$

となるので

$$c_+(t) = e^{-i\lambda_+ t}c_+(0)$$

$$c_-(t) = e^{-i\lambda_- t}c_-(0)$$

となる。また初期条件を $\psi_1(0) = 0, \psi_2(0) = 1$ とすると、

$$\begin{aligned}
c_+(0)\begin{pmatrix} x_{1+} \\ x_{2+} \end{pmatrix} + c_-(0)\begin{pmatrix} x_{1-} \\ x_{2-} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} x_{1+} & x_{1-} \\ x_{2+} & x_{2-} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_+(0) \\ c_-(0) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

上の問いよりこの行列は直交行列なので

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} c_+(0) \\ c_-(0) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} x_{1+} & x_{2+} \\ x_{1-} & x_{2-} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} x_{2+} \\ x_{2-} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

なので時刻 t での波動関数は

$$\begin{aligned}\psi(t) &= x_{2+}e^{-i\lambda_+ t}\psi_+ + x_{2-}e^{-i\lambda_- t}\psi_- \\ &= \begin{pmatrix} x_{1+}x_{2+}e^{-i\lambda_+ t} + x_{1-}x_{2-}e^{-i\lambda_- t} \\ x_{2+}^2 e^{-i\lambda_+ t} + x_{2-}^2 e^{-i\lambda_- t} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

となる。

問 8　ラプラシアンの極座標表示（7/7 出題）

3 次元の座標変換 $x = x(q_1, q_2, q_3), y = y(q_1, q_2, q_3), z = z(q_1, q_2, q_3)$ に対しラプラス演算子は $\Delta = \frac{1}{h_1 h_2 h_3}\left[\frac{\partial}{\partial q_1}\left(\frac{h_2 h_3}{h_1}\frac{\partial}{\partial q_1}\right) + \frac{\partial}{\partial q_2}\left(\frac{h_1 h_3}{h_2}\frac{\partial}{\partial q_2}\right) + \frac{\partial}{\partial q_3}\left(\frac{h_1 h_2}{h_3}\frac{\partial}{\partial q_3}\right)\right]$ と表される。ここで計量 h_j は $h_j^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial q_j}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_j}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_j}\right)^2$ より求まる。これを用いて極座標系の Δ が以下となることを示せ。

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial r}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

解答

$$h_1^2 = (\sin\theta\cos\phi)^2 + (\sin\theta\sin\phi)^2 + \cos^2\theta = 1$$

$$h_2^2 = (r\cos\theta\cos\phi)^2 + (r\cos\theta\sin\phi)^2 + (r\sin\phi)^2 = r^2$$

$$h_3^2 = (r\sin\theta\sin\phi)^2 + (r\sin\theta\cos\phi)^2 = r^2\sin^2\theta$$

より $h_1 = 1, h_2 = r, h_3 = r\sin\theta$ となる。したがって $h_1h_2h_3 = r^2\sin\theta, \frac{h_2h_3}{h_1} = r^2\sin\theta, \frac{h_1h_3}{h_2} = \sin\theta, \frac{h_1h_2}{h_3} = \frac{1}{\sin\theta}$ である。これを代入すると、

$$
\begin{aligned}
\Delta &= \frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\cdot\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \\
&= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial r}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]
\end{aligned}
$$

よって成り立つ。