問題

水素原子の電子の波動方程式のハミルトニアンは極座標で

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

となることを示せ.

解答

極座標とデカルト座標の関係 : $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$ を用いて, デカルト座標でのハミルトニアン :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (2)$$

を変形する.

ポテンシャル項が式 (1) のように変換されるのは自明である. よって, 目的はラプラシアン :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

の極座標での形を求めることになる.

$\mathbf{r} = (x, y, z)$ の関数 $f(\mathbf{r})$ を考える. $d\mathbf{r}$ に対する $f(\mathbf{r})$ の微小変化は

$$df(\mathbf{r}) = d\mathbf{r} \cdot \text{grad} f(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$= d\mathbf{r} \cdot \nabla f(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$d\mathbf{r}$ を極座標の基底ベクトルを用いて表すと,

$$d\mathbf{r} = \mathbf{e}_r dr + \mathbf{e}_\theta r d\theta + \mathbf{e}_\phi r \sin \theta d\phi \quad (5)$$

であるから, これを式 (4) に代入して,

$$df(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_r \cdot \nabla f(\mathbf{r}) dr + \mathbf{e}_\theta \cdot \nabla f(\mathbf{r}) r d\theta + \mathbf{e}_\phi \cdot \nabla f(\mathbf{r}) r \sin \theta d\phi \quad (6)$$

となる. この式と全微分の定義より,

$$\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r} = \mathbf{e}_r \cdot \nabla f(\mathbf{r}) \quad (7)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \theta} = \mathbf{e}_\theta \cdot \nabla f(\mathbf{r}) r \quad (8)$$

$$\frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \phi} = \mathbf{e}_\phi \cdot \nabla f(\mathbf{r}) r \sin \theta \quad (9)$$

これより,

$$\nabla f(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_r \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f(\mathbf{r})}{\partial \phi} \quad (10)$$

したがって, 極座標でのナブラは

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (11)$$

極座標でのナブラから極座標でのラプラシアンを求めるためには, 極座標の基底ベクトルの r, θ, ϕ に対する微分をあらかじめ知っておく必要がある.

デカルト座標と極座標の基底ベクトル間の関係は

$$\mathbf{e}_r = \mathbf{e}_x \sin \theta \cos \phi + \mathbf{e}_y \sin \theta \sin \phi + \mathbf{e}_z \cos \theta \quad (12)$$

$$\mathbf{e}_\theta = \mathbf{e}_x \cos \theta \cos \phi + \mathbf{e}_y \cos \theta \sin \phi - \mathbf{e}_z \sin \theta \quad (13)$$

$$\mathbf{e}_\phi = -\mathbf{e}_x \sin \phi + \mathbf{e}_y \cos \phi \quad (14)$$

である. $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ は座標変数 $(x, y, z, r, \theta, \phi)$ の関数ではないが, $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\phi$ は θ, ϕ の関数であることに注意すると, 以下の関係が導かれる.

$$\frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{e}_\phi}{\partial r} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \theta} = \mathbf{e}_\theta, \quad \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \theta} = -\mathbf{e}_r, \quad \frac{\partial \mathbf{e}_\phi}{\partial \theta} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \phi} = \mathbf{e}_\phi \sin \theta, \quad \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \phi} = \mathbf{e}_\phi \cos \theta, \quad \frac{\partial \mathbf{e}_\phi}{\partial \phi} = -\mathbf{e}_r \sin \theta - \mathbf{e}_\theta \cos \theta \quad (17)$$

したがって,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \nabla &= \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &= \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(\mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(\mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ &\quad + \left(\mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(\mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \left(\mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (18)$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (19)$$

これを用いてハミルトニアン of ラプラシアンを書き換えると, 題意の式となる.