A. 古典的な波動方程式の導出（本書：13 ページ）

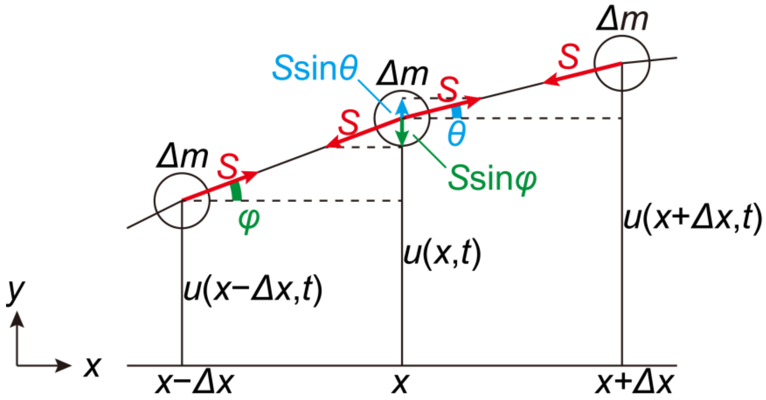

図 1　弦の振動モデル。時刻 t における位置 x の弦の変位を $u(x,t)$とする。

本項では、教科書 13 ページ、式(2.21)に示した古典的な波動方程式を導出する。x 軸方向に張った弦の y 軸方向の振動を扱うため、図 1 のように弦をΔxごとに分割し、それぞれ質量Δmをもつ質点系が張力 S でつながった系として考える。微小量であることを示すため、x, mにΔを付している。弦の単位長さあたりの質量（線密度）をρとすると$\Delta m \equiv \rho\Delta x$である。時刻 t における位置 x にある質点の y 軸方向の変位を$u(x,t)$とする。この質点に働く力の y 成分 F は図 1 より

$$F = S\sin\theta - S\sin\varphi$$

であり、θとφは

$$\tan\theta = \frac{u(x+\Delta x,t)-u(x,t)}{\Delta x} \cong \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \equiv u'(x,t)$$

$$\tan\varphi = \frac{u(x,t)-u(x-\Delta x,t)}{\Delta x} \cong \frac{\partial u(x-\Delta x,t)}{\partial x} \equiv u'(x-\Delta x,t)$$

である。上式においてΔxが小さい極限をとり、微分関数に置き換えている。t を固定し x に関する変分のみを考えているので、$u'(x,t)$は$u(x,t)$の x に関する 1 階の偏微分関数である。

弦の変位は小さいとして、θ, φの 1 次の項までを考えると、$\sin\theta \sim \tan\theta \sim \theta$, $\sin\varphi \sim \tan\varphi \sim \varphi$であるから、

$$\begin{aligned} F &= S(\sin\theta - \sin\varphi) \\ &\cong S(\tan\theta - \tan\varphi) \\ &\cong S[u'(x,t) - u'(x-\Delta x,t)] \end{aligned}$$

$$= S\left[\frac{u'(x,t) - u'(x-\Delta x,t)}{\Delta x}\right]\Delta x$$

$$\cong S u''(x,t)\Delta x$$

となる。$u''(x,t)$は$u(x,t)$の 2 階の偏微分関数

$$u''(x,t) \equiv \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}$$

である。位置 x にある質点の y 方向の運動を考える。Newton の運動方程式

$$m\frac{d^2}{dt^2}u(x,t) = F$$

から

$$m\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\Delta x$$

が得られる。x を固定した運動を考えているので、左辺の t に関する微分は偏微分となる。ここで

$$v = \left(\frac{S\Delta x}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{S\Delta x}{\rho\Delta x}\right)^{1/2} = \left(\frac{S}{\rho}\right)^{1/2}$$

によりvを定義する。S が[N]つまり[kg m s^{-2}]、ρが[kg m^{-1}]の次元をもつため、vは[m s^{-1}]と速度の次元をもつ。実際後述するように、vは波が伝わる速度を表す。vを用いて弦の運動を表す運動方程式、つまり一次元の古典的な波動方程式は

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

となる。これは、教科書 13 ページの式(2.21)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)u(x,t) = 0$$

に等しい。

微分可能な関数 $f(x,t)$と $g(x,t)$を用いて、波動方程式の一般解は

$$u(x,t) = f(x - vt) + g(x + vt)$$

と表すことができる。$f(x,t) = f(x - vt)$と表されるとき、$f(x,t)$は$f(x,0)$を x 軸の正の方向にvt平行移動した関数に等しい。つまり、関数$f(x - vt)$は x 軸の正の方向に速度vで進む波を表す。逆に$g(x + vt)$は x 軸の負の方向に速度vで進む波を表す。波動方程式の一般解はこれらの波の重ね合わせから成り立っている。

B. 水素原子のシュレディンガー方程式　（本書：24 ページ）

水素原子のシュレディンガー方程式は

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

と表せる。ここで、ハミルトニアン$\mathcal{H}$は

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$$

である。ラプラシアンΔは、

$$\Delta = \nabla\cdot\nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

であり、極座標で表すと、

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

である。また、ポテンシャルエネルギー$V(r)$は

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

である。よって、シュレディンガー方程式を記すと、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\Psi(r,\theta,\phi)$$
$$= E\Psi(r,\theta,\phi)$$

となる（本書、式(2.46)）。

次に、右辺を移項して両辺に$2mr^2$をかける。

$$-\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\Psi - \hbar^2\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Psi - \hbar^2\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Psi - 2mr^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)\Psi = 0 \tag{b2.1}$$

ここで、r,θ,ϕの関数である波動関数$\Psi(r,\theta,\phi)$を、以下のようにrとθ,ϕの関数に分けて表すことにする。r,θ,ϕは独立変数とする。

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y(\theta,\phi)$$

これを(b2.1)に代入すると、

$$-\hbar^2\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)RY - \hbar^2\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)RY - \hbar^2\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}RY - 2mr^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)RY = 0$$

$$-\hbar^2 Y\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R - \frac{\hbar^2}{\sin\theta}R\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y - \frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}R\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y - 2mr^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)RY = 0$$

となる。次に両辺をRYで割る。

$$-\hbar^2\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R-\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y-\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y-2mr^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)=0$$

式をよく見ると、第 1 項と第 4 項はrのみの関数、第 2 項と第 3 項はθ,ϕの関数となっていることがわかる。これらを左辺と右辺に分けると以下のようになる。

$$-\hbar^2\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R-2mr^2\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)=\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y+\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y$$

左辺と右辺を$-\beta$とおいてそれぞれの方程式を記すと、

$$-\frac{1}{R}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)R+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R\right\}=-\beta \qquad \text{(b2.2)}$$

$$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y\right\}=-\beta \qquad \text{(b2.3)}$$

となる（本書、式(2.51)、式(2.52)）。ここで式(b2.2)の方程式はrのみの関数であり、動径方程式と呼ばれる。一方、式(b2.3)の方程式はθ,ϕの関数であり、角度部分の波動方程式である。

B-1. 角度部分の波動方程式を解く

式(b2.3)の両辺に$\sin^2\theta$とYをかけると、

$$-\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y+\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+(\beta\sin^2\theta)Y=0 \qquad \text{(b2.4)}$$

となる。ここで、

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

とする。これを、式(b2.4)に代入すると、

$$\sin\theta\cdot\Phi\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)\Theta+\Theta\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi+\beta\sin^2\theta\cdot\Theta\Phi=0$$

となり、さらに両辺を$\Theta\Phi$で割ると、

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)\Theta+\beta\sin^2\theta+\frac{1}{\Phi}\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi=0$$

となる。θ,ϕは独立変数であるから、以下のようにふたつの微分方程式を立てることができる。

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)\Theta+\beta\sin^2\theta=m^2 \qquad \text{(b2.5)}$$

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi=-m^2 \qquad \text{(b2.6)}$$

次に式(b2.5)と式(b2.6)の微分方程式をそれぞれ解いていくことにする。

まず、式(b2.5)の微分方程式を解いていく。式(b2.5)の両辺にΘをかけて、$\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)\Theta$を計算すると、

$$\sin\theta\left(\cos\theta\frac{d}{d\theta}\Theta+\sin\theta\frac{d^2}{d\theta^2}\Theta\right)+\beta\sin^2\theta\cdot\Theta-m^2\Theta=0 \qquad \text{(b2.7)}$$

式(b2.5)の微分方程式を解いていくために、$\Theta(\theta)=P(x)$、$x=\cos\theta$とおいて式(b2.7)を変数変換する。

$$(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\left\{x\cdot\frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx}\,P(x)+(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\cdot\left(\frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx}\right)\left(\frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx}\right)\,P(x)\right\}+\ \beta(1-x^2)\,P(x)-m^2P(x)=0$$

ここで、

$$\frac{d}{d\theta}\Theta=\frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx}P(x)=(-\sin\theta)\frac{d}{dx}\,P(x)=-(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\frac{d}{dx}\,P(x)$$

である。

$$(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\cdot x\cdot-(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{d}{dx}\,P(x)+(1-x^2)\left[-(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\frac{d}{dx}\left\{-(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\frac{d}{dx}\right\}\,P(x)\right]+\ \beta(1-x^2)\,P(x)-m^2P(x)=0$$

$$-x\cdot(1-x^2)\cdot\frac{d}{dx}\,P(x)-(1-x^2)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\left[\left\{-\frac{1}{2}(1-x^2)^{-\frac{1}{2}}(-2x)\right\}\frac{d}{dx}\,P(x)-(1-x^2)^{\frac{1}{2}}\frac{d^2}{dx^2}\,P(x)\right]+\ \beta(1-x^2)\,P(x)-m^2P(x)=0$$

$$-x\cdot(1-x^2)\cdot\frac{d}{dx}\,P(x)-\frac{1}{2}(1-x^2)\cdot 2x\cdot\frac{d}{dx}\,P(x)+(1-x^2)^2\frac{d^2}{dx^2}\,P(x)+\ \beta(1-x^2)\,P(x)-m^2P(x)=0$$

両辺を$1-x^2$でわると、

$$-x\frac{d}{dx}\,P(x)-x\frac{d}{dx}\,P(x)+(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}\,P(x)+\ \beta P(x)-\frac{m^2}{1-x^2}P(x)=0$$

つまり、

$$(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}\,P(x)-2x\frac{d}{dx}\,P(x)+\left\{\beta-\frac{m^2}{1-x^2}\right\}P(x)=0,\qquad m=0,\pm1,\pm2\ \ldots$$

となる。この式はルジャンドル方程式と呼ばれる。この方程式の解が有限であるためには、

i. $\beta=l(l+1),\ \ l=0,1,2\ldots$

ii. $|m|\le l$

であるとすると、

$$\left[(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}-2x\frac{d}{dx}+\left\{l(l+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right\}\right]P(x)=0$$

$$l=0,1,2,\ldots$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\ldots\pm l$$

である。

この方程式の解は以下のように求められる。

$$P_l^{|m|}(x)\equiv\frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}}(x^2-1)^l$$

これを、ルジャンドル陪関数という（本書、式(2.54)）。

式(b2.5)の微分方程式の解、$\Theta(\theta)$は規格化されていなければならない。つまり、

$$\int_0^{\pi}\Theta(\theta)^*\Theta(\theta)d\theta=1$$

である。そこで、$P_l^{|m|}(x)$を規格化するために、規格化係数Aをかけて、

$$f(x)=AP_l^{|m|}(x)$$

とおき、

$$\int_{-1}^{1}f(x)f(x)dx=1$$

となるようにAを決める。

このとき、

$$\int_{-1}^{1}P_l^{|m|}(x)P_n^{|m|}(x)dx=\frac{2}{2l+1}\delta_{ln}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}$$

であるから、

$$A^2\frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!}=1$$

より、

$$A=\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$

であり、規格化されたルジャンドル陪関数は、

$$f(x)=\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{|m|}(x)$$

となる。

したがって、式(b2.5)の微分方程式の解は、

$$\Theta(\theta)=\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{|m|}(\cos\theta)\qquad\text{(b2.8)}$$

となる。

続いて、式(b2.6)の微分方程式を解いていく。
式(b2.6)の解は、

$$\Phi_m(\phi) = Ae^{im\phi}, \qquad m = 0, \pm1, \pm2 \ \dots$$

とおくことができる。
ここで$\Phi_m(\phi)$は規格化されていなければならないので、規格化定数をAとしている。つまり、

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m(\phi)^* \Phi_m(\phi)\, d\phi = 1$$

であるから、

$$A^2 \int_0^{2\pi} e^{-im\phi} e^{im\phi}\, d\phi = 1$$

$$A = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}$$

したがって、

$$\Phi_m(\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi}, \qquad m = 0, \pm1, \pm2 \ \dots \tag{b2.9}$$

である。

式(b2.5)と式(b2.6)のθとϕに関するそれぞれの微分方程式の解、式(b2.8)、式(b2.9)から、

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) = \left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{im\phi}$$

つまり、

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \tag{b2.10}$$

と求められる（本書、式(2.53)）。

$Y_l^m(\theta, \phi)$は水素原子のシュレディンガー方程式の角度部分の解を与えるものであり、球面調和関数ともよばれる。ここで、位相を考慮して$(-1)^m$をかける場合があるが、それについては WEB「C. 球面調和関数に関する説明」を参照せよ。

B-2. 動径方程式を解く

式(b2.2)より、

$$-\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}R\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2 R}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + E\right)R + \beta = 0$$

両辺に$\frac{\hbar^2 R}{2mr^2}$をかけて式を整理すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left\{\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}R\right)\right\}+\left\{\frac{\hbar^2\beta}{2mr^2}-\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)\right\}R=0$$

$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}$でわると、

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}R\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left\{\frac{\hbar^2\beta}{2mr^2}-\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)\right\}R=0$$

ここで$\beta=l(l+1)$とおくと、

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}R\right)-l(l+1)R+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R+\frac{2mr^2}{\hbar^2}ER=0$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}R\right)-l(l+1)R+\frac{2me^2r}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}R+\frac{2mr^2}{\hbar^2}ER=0 \qquad \text{(b2.11)}$$

ここで、ボーア半径は

$$a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

で与えられることから、式(b2.11)の第三項の係数を$2r/a_0$ とおくことができる。
さて、この微分方程式を解いていくために、

$$\frac{2r}{a_0}=n\rho \qquad \text{(b2.12)}$$

とおくことにする。

式(b2.11)の第 4 項の係数は、式(b2.12)の関係と、水素原子のエネルギー、

$$E=\ -\frac{1}{16\pi^2{\varepsilon_0}^2}\frac{me^4}{2\hbar^2n^2}$$

を代入すると、

$$\frac{2mr^2}{\hbar^2}E=-\frac{\rho^2}{4}$$

となる。

また、式(b2.11)の第 1 項を計算してみると、

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}R\right)=\frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho}\left(\frac{n^2}{4}{a_0}^2\rho^2\frac{d\rho}{dr}\frac{d}{d\rho}\right)R=\frac{2}{na_0}\frac{d}{d\rho}\left(\frac{n^2}{4}{a_0}^2\rho^2\frac{2}{na_0}\frac{d}{d\rho}\right)R$$

$$=\frac{2}{na_0}\frac{n^2}{4}{a_0}^2\frac{2}{na_0}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{d}{d\rho}\right)R=2\rho\frac{dR}{d\rho}+\rho^2\frac{d^2R}{d\rho^2}$$

したがって、式(b2.11)は以下のように、ρについての微分方程式として書くことができる。

$$\rho^2 \frac{d^2 R}{d\rho^2} + 2\rho \frac{dR}{d\rho} - l(l+1)R + n\rho R - \frac{\rho^2}{4} R = 0 \tag{b2.13}$$

では、式(b2.13)を解いていくことにする。

両辺に$\frac{1}{\rho^2}$をかけて、動径方程式の解を$R = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho)$とおくと、

$$\frac{d^2}{d\rho^2}\left(\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho)\right) + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}\left(\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho)\right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\left(\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho)\right)$$
$$+ n\rho\left(\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho)\right) - \frac{1}{4}\left(\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho)\right) = 0 \tag{b2.14}$$

式(b2.14)を計算していくと（少々計算が複雑であるが）、次のように整理することができる。

$$\rho \frac{d^2}{d\rho^2} f(\rho) + (2l - \rho + 2)\frac{d}{d\rho} f(\rho) + (n - l - 1) f(\rho) = 0 \tag{b2.15}$$

この式の形は、ラゲール陪微分方程式の形に従っている。ラゲール陪微分方程式の一般形は、

$$\left\{\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (k + 1 - \rho)\frac{d}{d\rho} + (n' - k)\right\} L_{n'}^{k}(\rho) = 0 \tag{b2.16}$$

である。式(b2.15)と式(b2.16)を比較してみると、以下のような関係のもと微分方程式が成り立つことがわかる。

$$k + 1 - \rho = 2l - \rho + 2$$

より、

$$k = 2l + 1$$

また、

$$n' - k = n - l - 1$$

より、

$$n' = n + l$$

である。$f(\rho) = L_{n'}^{k}(\rho)$として、動径方程式をラゲール陪微分方程式と関係づけて記述すると、式(b2.15)より、

$$\left\{\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (2l - \rho + 2)\frac{d}{d\rho} + (n - l - 1)\right\} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = 0 \tag{b2.17}$$

となる。$f(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$であるから、

$$\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} f(\rho) = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$
$$\rho = \frac{2r}{na_0} \tag{b2.18}$$

となる。

ここで、R_{nl}は規格化されていなければならない。つまり、

$$\int_0^\infty R_{nl}(r)^* R_{nl}(r) r^2 dr = 1$$

である。規格化定数をAとおいて、式(b2.18)より、

$$R_{nl} = A\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

とすると、

$$A^2 \int_0^\infty \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \left(\frac{n}{2}\right)^3 {a_0}^3 \rho^2 d\rho = 1 \qquad \text{(b2.19)}$$

である。ここで、$r^2 dr = \left(\frac{n}{2}\right)^3 {a_0}^3 \rho^2 d\rho$である。

したがって、式(b2.19)より、

$$A^2 \left(\frac{n}{2}\right)^3 {a_0}^3 \int_0^\infty \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \rho^2 d\rho = 1$$

$$A^2 \left(\frac{n}{2}\right)^3 {a_0}^3 \int_0^\infty \left\{L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\right\}^2 \rho^{2l+2} e^{-\rho} d\rho = 1$$

$$A^2 \left(\frac{n}{2}\right)^3 {a_0}^3 \frac{[(n+l)!]^3 \cdot 2n}{(n-l-1)!} = 1$$

$$A^2 = \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 \cdot 2n} \left(\frac{2}{na_0}\right)^3$$

よって、規格化定数Aは

$$A = \left[\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 \cdot 2n}\right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad \text{(b2.20)}$$

と求められる。

ここで、ラゲール陪多項式の積分公式

$$\int_0^\infty \{L_{n'}^k(x)\}^2 x^{k+1} e^{-x} dx = \frac{(n'!)^3}{(n'-k)!}(2n'+1-k)$$

において、

$$L_{n'}^k(x) = L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

とすると、

$$\int_0^\infty \left\{L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\right\}^2 \rho^{2l+2} e^{-\rho} d\rho = \frac{\{(n+l)!\}^3}{\{n+l-(2l+1)\}!}\{2(n+l)+1-(2l+1)\} = \frac{\{(n+l)!\}^3 \cdot 2n}{(n-l-1)!}$$

であることを使っている。

動径方程式の解は、式(b2.18)と式(b2.20)より、

$$R_{nl}(r) = \left[\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 \cdot 2n}\right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^{l} e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

$$= \left[\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 \cdot 2n}\right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

となり、rが小さいときに$R_{nl}(r)$が正となるように-1をかけて、

$$R_{nl}(r) = -\left\{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 \cdot 2n}\right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

となる（本書、式(2.55)）。

なお、ラゲール陪微分方程式の解、ラゲール陪多項式L_n^kは、

$$L_n^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_n(x) = \frac{d^k}{dx^k} \sum_{r=0}^{n} (-1)^r \frac{(n!)^2}{(r!)^2 (n-r)!} x^r$$

で与えられる（本書、式(2.57)）。

水素原子のシュレディンガー方程式の解、

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta,\phi)$$

であり、B-1、B-2 節で解いてきたように動径部分と角度部分の解からなる。$R_{nl}(r)$と$Y_l^m(\theta,\phi)$はそれぞれ以下のように与えられる。

$$R_{nl}(r) = -\left[\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 \cdot 2n}\right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+\frac{3}{2}} r^l e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right)$$

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}$$

C. 球面調和関数に関する説明　（本書：24 ページ）

この教科書では$P_l^{|m|}(x)$を規格化するために、規格化係数Aをかけて、

$$f(x) = AP_l^{|m|}(x)$$

とおき、

$$\int_{-1}^{1} f(x)f(x)dx = 1$$

となるようにAを決めた。
つまり、

$$\int_{-1}^{1} P_l^{|m|}(x)P_n^{|m|}(x)dx = \frac{2}{2l+1}\delta_{ln}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}$$

であるから、

$$A^2\frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!} = 1$$

より、

$$A = \left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$

であり、規格化されたルジャンドル陪関数は、

$$f(x) = \left[\frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(x)$$

となった。したがって球面調和関数は

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}}\left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$$

となった。

このとき、Aは数であるから$A = Be^{i\delta}$とおくことができる。Bは実数であり、$e^{i\delta}$は位相因子である。当然のことながら、位相因子を考えなくても水素原子の電子密度やエネルギーを求めることは可能である。しかし、角運動量の生成消滅演算子$\hat{L}_+$や$\hat{L}_-$の演算を行った際に、$P_l^{|m|}(x)$の符号が変わることから、符号の変化をなくすために、

$$(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}$$

をかけることが一般に行われている。
したがって、量子力学の教科書では、

$$Y_l^m(\theta,\phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{\frac{1}{2}}} (\cos\theta) e^{im\phi}$$

と書いてあることが多い。（本書では$(-1)^m$と記載してあるが、これは m が正の整数の場合である。）

前述のように、この教科書ではエネルギーや電子密度を議論する上では何ら問題ないので、位相部分をはずして論を進めている。

＜参考書＞

原島 鮮　著　「初等量子力学」　裳華房
原 康夫　著　「量子力学」　岩波書店
メシア　著　「量子力学」　東京図書