付録 A：ルジャンドル陪関数

　ルジャンドル陪関数がルジャンドルの陪微分方程式の解になっていることを確認する。まず、ルジャンドル陪関数は、

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_n(x) \quad , \quad (-n \le m \le n) \tag{A1}$$

にて与えられる。ルジャンドルの陪微分方程式は、

$$(1-x^2)\frac{d^2P_n^m(x)}{dx^2} - 2x\frac{dP_n^m(x)}{dx} + \left\{n(n+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right\}P_n^m(x) = 0 \tag{A2}$$

である。式(A1)を(A2)の左辺へ代入してみよう。まず、

$$
\begin{aligned}
P_n^m(x) &= (1-x^2)^{m/2}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m} \\
\frac{dP_n^m(x)}{dx} &= -2x(m/2)(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m} + (1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}} \\
&= -mx(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m} + (1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}} \\
\frac{d^2P_n^m(x)}{dx^2} &= \{-m(1-x^2)^{m/2-1} - (-2x)mx(m/2-1)(1-x^2)^{m/2-2}\}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m} \\
&\quad - mx(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}} \\
&\quad - mx(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}} + (1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+2}P_n(x)}{dx^{m+2}} \\
&= \{-m(1-x^2)^{m/2-1} + m(m-2)x^2(1-x^2)^{m/2-2}\}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m} \\
&\quad - 2mx(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}} + (1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+2}P_n(x)}{dx^{m+2}}
\end{aligned}
$$

であるので、したがって、

$$(1-x^2)\frac{d^2P_n^m(x)}{dx^2}-2x\frac{dP_n^m(x)}{dx}+\left\{n(n+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right\}P_n^m(x)$$

$$=(1-x^2)\left[\begin{aligned}&\{-m(1-x^2)^{m/2-1}+m(m-2)x^2(1-x^2)^{m/2-2}\}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}\\&-2mx(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}}+(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+2}P_n(x)}{dx^{m+2}}\end{aligned}\right]$$

$$-2x\left[-mx(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}+(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}}\right]$$

$$+\left\{n(n+1)-\frac{m^2}{1-x^2}\right\}(1-x^2)^{m/2}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}$$

$$=\{-m(1-x^2)^{m/2}+m(m-2)x^2(1-x^2)^{m/2-1}\}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}$$

$$-2mx(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}}+(1-x^2)^{m/2+1}\frac{d^{m+2}P_n(x)}{dx^{m+2}}$$

$$+2mx^2(1-x^2)^{m/2-1}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}-2x(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}}$$

$$+\left\{n(n+1)(1-x^2)^{m/2}-m^2(1-x^2)^{m/2-1}\right\}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}$$

$$=(1-x^2)^{m/2+1}\frac{d^{m+2}P_n(x)}{dx^{m+2}}-2(m+1)x(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}}$$

$$+\left\{\begin{aligned}&-m(1-x^2)^{m/2}+m^2x^2(1-x^2)^{m/2-1}\\&+n(n+1)(1-x^2)^{m/2}-m^2(1-x^2)^{m/2-1}\end{aligned}\right\}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}\tag{A3}$$

$$=(1-x^2)\frac{d^{m+2}P_n(x)}{dx^{m+2}}-2(m+1)x\frac{d^{m+1}P_n(x)}{dx^{m+1}}+\left[n(n+1)-m(m+1)\right]\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}$$

さて、ルジャンドルの微分方程式は、式(A2)において m=0 の場合であるから、

$$(1-x^2)\frac{d^2P_n(x)}{dx^2}-2x\frac{dP_n(x)}{dx}+n(n+1)P_n(x)=0\tag{A4}$$

となる。式(A4)の両辺を x で m 階微分しよう。

１階微分

$$-2x\frac{d^2P_n(x)}{dx^2}+(1-x^2)\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}-2\frac{dP_n(x)}{dx}-2x\frac{d^2P_n(x)}{dx^2}+n(n+1)\frac{dP_n(x)}{dx}$$

$$=(1-x^2)\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}-4x\frac{d^2P_n(x)}{dx^2}+(n^2+n-2)\frac{dP_n(x)}{dx}=0$$

２階微分

$$-2x\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}+(1-x^2)\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}-4\frac{dP_n(x)}{dx}-4x\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}+(n^2+n-2)\frac{d^2P_n(x)}{dx^2}$$

$$=(1-x^2)\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}-6x\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}+(n^2+n-6)\frac{d^2P_n(x)}{dx^2}=0$$

３階微分

$$-2x\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}+(1-x^2)\frac{d^5P_n(x)}{dx^5}-6\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}-6x\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}+(n^2+n-6)\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}$$
$$=(1-x^2)\frac{d^5P_n(x)}{dx^5}-8x\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}+(n^2+n-12)\frac{d^3P_n(x)}{dx^3}=0$$

４階微分

$$-2x\frac{d^5P_n(x)}{dx^5}+(1-x^2)\frac{d^6P_n(x)}{dx^6}-8\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}-8x\frac{d^5P_n(x)}{dx^5}+(n^2+n-12)\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}$$
$$=(1-x^2)\frac{d^6P_n(x)}{dx^6}-10x\frac{d^5P_n(x)}{dx^5}+(n^2+n-20)\frac{d^4P_n(x)}{dx^4}=0$$

したがって、m 階微分は、

$$(1-x^2)\frac{d^{(2+m)}P_n(x)}{dx^{(2+m)}}-2(m+1)x\frac{d^{(1+m)}P_n(x)}{dx^{(1+m)}}+\{n(n+1)-m(m+1)\}\frac{d^mP_n(x)}{dx^m}=0 \qquad \text{(A5)}$$

となる。これより式(A3)と(A5)は全く同じ式であることがわかる。つまり式(A3)=0 であり、式(A1)はルジャンドル陪微分方程式の解になっていることが確認された。

付録 B：ルジャンドル陪関数の直交規格化積分

波動関数の θ に関する部分、$F(\theta)$ は、

$$F(\theta)=CP_n^m(\cos\theta) \quad ,(|m|\le n) \qquad \text{(B1)}$$

と表される。この右辺の規格化定数 C は、

$$\int_0^\pi d\theta\sin\theta|F(\theta)|^2=1 \qquad \text{(B2)}$$

から決定される。式(B2)を(B1)に代入し、 $x=\cos\theta$ と置くと、

$$\int_0^\pi d\theta\sin\theta|F(\theta)|^2=1$$
$$C^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta|P_n^m(\cos\theta)|^2=1 \qquad \text{(B3)}$$
$$-C^2\int_1^{-1}|P_n^m(x)|^2dx=C^2\int_{-1}^1|P_n^m(x)|^2dx=1$$

となる。ここで、公式

$$\int_{-1}^1 dxP_n^m(x)P_l^m(x)=\left(\frac{2}{2n+1}\right)\frac{(n+m)!}{(n-m)!}\delta_{nl} \qquad \text{(B4)}$$

を用いると、

$$\int_{-1}^{1} dx \left|P_n^m(x)\right|^2 = \left(\frac{2}{2n+1}\right)\frac{(n+m)!}{(n-m)!}$$

であるから、$C>0$ と仮定して、

$$\begin{aligned} &C^2\int_{-1}^{1}\left|P_n^m(x)\right|^2 dx = 1 \\ &C^2\left(\frac{2}{2n+1}\right)\frac{(n+m)!}{(n-m)!} = 1 \\ &C = \sqrt{\left(\frac{2n+1}{2}\right)\frac{(n-m)!}{(n+m)!}} \end{aligned} \tag{B5}$$

となる。したがって、

$$F(\theta) = \sqrt{\left(\frac{2n+1}{2}\right)\frac{(n-m)!}{(n+m)!}}\, P_n^m(\cos\theta) \quad ,(|m| \le n) \tag{B6}$$

となる。

付録 C：球ベッセル関数

ここでは、球に閉じ込められた自由粒子と球ベッセル関数との関係について説明する。まず水素原子における動径波動関数は、

$$\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} rR(r)\right) + \left\{-U(r) - k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r) = 0 \tag{C1}$$

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad , \quad U(r) = \frac{2mV(r)}{\hbar^2} \tag{C2}$$

にて与えられている。自由粒子の場合には、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad , \quad U(r) = 0 \tag{C3}$$

と置けるので、式(C1)は、

$$\begin{aligned} &\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} rR(r)\right) + \left\{k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r) = 0 \\ &\frac{1}{r}\left(r\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + 2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right) + \left\{k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r) = 0 \\ &\frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r} + \left\{k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R(r) = 0 \end{aligned} \tag{C4}$$

となる。ここで次のように $r \to s$ に変数変換しよう。

$$kr = s$$

$$\sqrt{s}R(r) = \sqrt{s}R(s/k) = Q(s)$$

$$R(r) = \frac{1}{\sqrt{s}}Q(s)$$

$$\frac{dR(r)}{dr} = \frac{ds}{dr}\frac{d}{ds}\frac{1}{\sqrt{s}}Q(s) = k\left(\frac{1}{\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{1}{2s\sqrt{s}}Q(s)\right) = \frac{k}{\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{kQ(s)}{2s\sqrt{s}}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d^2R(r)}{dr^2} &= \frac{d}{dr}\frac{dR(r)}{dr} = \frac{ds}{dr}\frac{d}{ds}\left(\frac{k}{\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{kQ(s)}{2s\sqrt{s}}\right) \\
&= k^2\left(\frac{-1}{2s\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} + \frac{1}{\sqrt{s}}\frac{d^2Q(s)}{ds^2} + \frac{3\sqrt{s}}{4s^3}Q(s) - \frac{1}{2s\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds}\right) \\
&= k^2\left(\frac{1}{\sqrt{s}}\frac{d^2Q(s)}{ds^2} - \frac{1}{s\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} + \frac{3\sqrt{s}}{4s^3}Q(s)\right)
\end{aligned} \tag{C5}$$

であるので、

$$\begin{aligned}
&\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr} \\
&= k^2\left(\frac{1}{\sqrt{s}}\frac{d^2Q(s)}{ds^2} - \frac{1}{s\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} + \frac{3\sqrt{s}}{4s^3}Q(s)\right) + \frac{2k}{s}\left(\frac{k}{\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{kQ(s)}{2s\sqrt{s}}\right) \\
&= k^2\left(\frac{1}{\sqrt{s}}\frac{d^2Q(s)}{ds^2} - \frac{1}{s\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} + \frac{3}{4s^2\sqrt{s}}Q(s) + \frac{2}{s\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{Q(s)}{s^2\sqrt{s}}\right) \\
&= k^2\left(\frac{1}{\sqrt{s}}\frac{d^2Q(s)}{ds^2} + \frac{1}{s\sqrt{s}}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{1}{4s^2\sqrt{s}}Q(s)\right) \\
&= \frac{k^2}{\sqrt{s}}\left(\frac{d^2Q(s)}{ds^2} + \frac{1}{s}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{1}{4s^2}Q(s)\right)
\end{aligned}$$

と変形できる。これを式(C4)に代入し整理すると、

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial^2R(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial R(r)}{\partial r} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R(r) = 0 \\
&\frac{k^2}{\sqrt{s}}\left(\frac{d^2Q(s)}{ds^2} + \frac{1}{s}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{1}{4s^2}Q(s)\right) + \left(k^2 - \frac{k^2l(l+1)}{s^2}\right)\frac{Q(s)}{\sqrt{s}} = 0 \\
&\frac{d^2Q(s)}{ds^2} + \frac{1}{s}\frac{dQ(s)}{ds} - \frac{1}{4s^2}Q(s) + \left(1 - \frac{l(l+1)}{s^2}\right)Q(s) = 0 \\
&\frac{d^2Q(s)}{ds^2} + \frac{1}{s}\frac{dQ(s)}{ds} + \left(1 - \frac{l^2+l+1/4}{s^2}\right)Q(s) = 0 \\
&\frac{d^2Q(s)}{ds^2} + \frac{1}{s}\frac{dQ(s)}{ds} + \left(1 - \frac{(l+1/2)^2}{s^2}\right)Q(s) = 0
\end{aligned} \tag{C6}$$

となる。これはベッセルの微分方程式の形になっている。したがって、この解は、

$$Q(s) = C\, J_{l+1/2}(s) \tag{C7}$$

である。また変数を元に戻すと、

$$\begin{aligned} Q(s) &= C\, J_{l+1/2}(s) \\ \sqrt{kr}\, R(r) &= C\, J_{l+1/2}(kr) \\ R(r) &= C \frac{1}{\sqrt{kr}} J_{l+1/2}(kr) \end{aligned} \tag{C8}$$

である。さて、球ベッセル関数は、

$$j_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}\, J_{n+1/2}(x) \tag{C9}$$

にて定義されるので、 $J_{l+1/2}(kr) = \sqrt{\frac{2kr}{\pi}} j_l(kr)$ となり、式(C8)に代入することによって、

$$R(r) = C \frac{1}{\sqrt{kr}} J_{l+1/2}(kr) = C \frac{1}{\sqrt{kr}} \sqrt{\frac{2kr}{\pi}} j_l(kr) = C \sqrt{\frac{2}{\pi}} j_l(kr) = c\, j_l(kr) \tag{C10}$$

を得る。なおベッセル関数は、その公式より n を整数として、

$$J_n(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!(m+n)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2m} \tag{C11}$$

と表される。したがって、

$$\begin{aligned} j_n(x) &= \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!(m+n+1/2)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+1/2+2m} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \sqrt{\frac{x}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!(m+n+1/2)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2m} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (m+n)!\, 2^{2m+2n+1}}{m! \sqrt{\pi} (2m+2n+1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{n+2m} \\ &= 2^n \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (m+n)!}{m!(2m+2n+1)!} x^{n+2m} \end{aligned} \tag{C12}$$

である。ここで、公式

$$\left(n + \frac{1}{2}\right)! = \frac{\sqrt{\pi}(2n+1)!}{n!\, 2^{2n+1}} \tag{C13}$$

$$\left(m+n+\frac{1}{2}\right)! = \frac{\sqrt{\pi}(2(m+n)+1)!}{(m+n)!\,2^{2(m+n)+1}} = \frac{\sqrt{\pi}(2m+2n+1)!}{(m+n)!\,2^{2m+2n+1}}$$

を用いた。式(C12)より、

$$j_0(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)!} x^{2m} = \frac{1}{x} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m+1)!} x^{2m+1} = \frac{\sin x}{x} \tag{C14}$$

となる。高次の球ベッセル関数は、漸化式

$$\frac{d}{dx}[x^{-n} j_n(x)] = -x^{-n} j_{n+1}(x) \tag{C15}$$

を用いると、

$$\begin{aligned} j_1(x) &= \frac{1}{x^2}\sin x - \frac{1}{x}\cos x \\ j_2(x) &= \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x^2}\right)\sin x - \frac{3}{x^2}\cos x \end{aligned} \tag{C16}$$

と求めることができる。

付録 **D**：ラゲール多項式の直交正規化積分

動径関数の規格化条件は、

$$\int_0^{\infty} r^2 |R(r)|^2 dr = 1 \tag{D1}$$

である。ここで、

$$\begin{aligned} R(r) &= \frac{1}{r}\exp(-kr)X(r) \\ &= \frac{1}{r}(2kr)^{l+1}\exp(-kr)C_0 \frac{(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!} L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \\ &= 2kC_0(2kr)^l \exp(-kr)\frac{(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!} L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \end{aligned} \tag{D2}$$

にて与えられるので、$C_0 > 0$ と仮定して、

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty r^2 |R(r)|^2 dr = 1 \\
&\int_0^\infty r^2 (2k)^2 C_0^2 (2kr)^{2l} \exp(-2kr) \frac{(N-1)!(2l+1)!(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!(N+2l)!} [L_{N-1}^{2l+1}(2kr)]^2 dr = 1 \\
&(2k)^{2l+2} C_0^2 \frac{(N-1)!(2l+1)!(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!(N+2l)!} \int_0^\infty r^{2l+2} \exp(-2kr)[L_{N-1}^{2l+1}(2kr)]^2 dr = 1 \\
&(2k)^{2l+2} C_0^2 \frac{(N-1)!(2l+1)!(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!(N+2l)!} \frac{2(N+l)}{(2k)^{2l+3}} \frac{(N+2l)!}{(N-1)!} = 1 \\
&C_0^2 \frac{(N+l)(N-1)!(2l+1)!(2l+1)!}{k(N+2l)!} = 1 \\
&C_0 = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{k(N+2l)!}{(N+l)(N-1)!}}
\end{aligned}
\tag{D3}
$$

と変形することができる。ここで、公式

$$
\int_0^\infty dx \exp(-x) x^{p+1} [L_n^p(x)]^2 = (2n+p+1)\frac{(n+p)!}{n!} \tag{D4}
$$

$$
\begin{aligned}
&\int_0^\infty (2k)dr \exp(-2kr)(2kr)^{2l+1+1}[L_{N-1}^{2l+1}(2kr)]^2 = \{2(N-1)+2l+1+1\} \frac{\{(N-1)+2l+1\}!}{(N-1)!} \\
&(2k)^{2l+3} \int_0^\infty r^{2l+2} \exp(-2kr)[L_{N-1}^{2l+1}(2kr)]^2 dr = (2N+2l)\frac{(N+2l)!}{(N-1)!} \\
&\int_0^\infty r^{2l+2} \exp(-2kr)[L_{N-1}^{2l+1}(2kr)]^2 dr = \frac{2(N+l)}{(2k)^{2l+3}} \frac{(N+2l)!}{(N-1)!}
\end{aligned}
$$

を用いた。したがって、

$$
\begin{aligned}
R(r) &= 2kC_0 (2kr)^l \exp(-kr) \frac{(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!} L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \\
&= \frac{2k}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{k(N+2l)!}{(N+l)(N-1)!}} (2kr)^l \exp(-kr) \frac{(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!} L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \\
&= \sqrt{\frac{4k^3(N-1)!}{(N+l)(N+2l)!}} (2kr)^l \exp(-kr) L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \\
&= 2k \sqrt{\frac{k(N-1)!}{(N+l)(N+2l)!}} (2kr)^l \exp(-kr) L_{N-1}^{2l+1}(2kr)
\end{aligned}
\tag{D5}
$$

主量子数 $n = N + l$ を用いて書き直すと、

$$
\begin{aligned}
R(r) &= 2k \sqrt{\frac{k(N-1)!}{(N+l)(N+2l)!}} (2kr)^l \exp(-kr) L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \\
&= 2k \sqrt{\frac{2k(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} (2kr)^l \exp(-kr) L_{n-l-1}^{2l+1}(2kr)
\end{aligned}
\tag{D6}
$$