水素原子

by T.Koyama

１．シュレーディンガーの波動方程式の極座標表示

シュレーディンガーの波動方程式を３次元中心間ポテンシャルについて解こう。まず、シュレーディンガーの波動方程式は、

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right\}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{1}$$

にて与えられる。これを極座標表示に書き換える。変数の変換は、

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \tag{2}$$

である。これより、

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad , \quad \cos\theta = \frac{z}{r} \quad , \quad \tan\phi = \frac{y}{x} \tag{3}$$

であり、さらに、

$$\begin{aligned} &r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ &\quad 2r\frac{\partial r}{\partial x} = 2x \qquad \therefore \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} = \frac{r\sin\theta\cos\phi}{r} = \sin\theta\cos\phi \\ &\quad 2r\frac{\partial r}{\partial y} = 2y \qquad \therefore \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \frac{r\sin\theta\sin\phi}{r} = \sin\theta\sin\phi \\ &\quad 2r\frac{\partial r}{\partial z} = 2z \qquad \therefore \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \frac{r\cos\theta}{r} = \cos\theta \end{aligned} \tag{4.1}$$

および、

$$\begin{aligned} &\cos\theta = \frac{z}{r} \\ &\quad -\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial x} = -\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{xz}{r^3} \qquad \therefore \frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{xz}{r^3\sin\theta} = \frac{\sin\theta\cos\phi\cos\theta}{r\sin\theta} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r} \\ &\quad -\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial y} = -\frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial y} = -\frac{yz}{r^3} \qquad \therefore \frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{yz}{r^3\sin\theta} = \frac{\sin\theta\sin\phi\cos\theta}{r\sin\theta} = \frac{\cos\theta\sin\phi}{r} \\ &\quad -\sin\theta\frac{\partial\theta}{\partial z} = \frac{r}{r^2} - \frac{z}{r^2}\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \quad \therefore \frac{\partial\theta}{\partial z} = \frac{z^2}{r^3\sin\theta} - \frac{1}{r\sin\theta} = \frac{\cos^2\theta - 1}{r\sin\theta} = -\frac{\sin\theta}{r} \end{aligned} \tag{4.2}$$

また、

$$\tan\phi = \frac{y}{x}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\cos^2\phi}\frac{\partial\phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} \quad \therefore \frac{\partial\phi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2}\cos^2\phi = -\frac{r\sin\theta\sin\phi}{r^2\sin^2\theta\cos^2\phi}\cos^2\phi = -\frac{\sin\phi}{r\sin\theta} \\
&\frac{1}{\cos^2\phi}\frac{\partial\phi}{\partial y} = \frac{x}{x^2} \qquad \therefore \frac{\partial\phi}{\partial x} = \frac{1}{x}\cos^2\phi = \frac{\cos^2\phi}{r\sin\theta\cos\phi} = \frac{\cos\phi}{r\sin\theta} \\
&\frac{1}{\cos^2\phi}\frac{\partial\phi}{\partial z} = 0 \qquad \therefore \frac{\partial\phi}{\partial z} = 0
\end{aligned} \tag{4.3}$$

となる。以上から、x, y, z による偏微分は、

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial x}\frac{\partial}{\partial\phi} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\phi} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
\frac{\partial}{\partial z} &= \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\phi} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}
\end{aligned} \tag{5}$$

と計算される。次に x, y, z による２階偏微分を計算しよう。結局は式(5)を２階続けて行えば良いのであるから、次のように計算される。

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right) &= \left(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
&= \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r}\left(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
&\quad + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
&\quad - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
&= \sin^2\theta\cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\sin\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\right) + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\partial^2}{\partial r\partial\phi}\right) \\
&\quad + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\left(\begin{aligned}&\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin\theta\cos\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial r} - \frac{\sin\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \\ &\frac{\sin\phi\cos\theta}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\phi}\end{aligned}\right) \\
&\quad - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\left(\begin{aligned}&-\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin\theta\cos\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial r} + -\frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta} \\ &+ -\frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + -\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\end{aligned}\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sin^2\theta\cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\sin\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta}\right) + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos^2\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) + \frac{\sin\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\\
&\quad + \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) - \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial r} - \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r^2\sin\theta}\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta}\right)
\end{aligned}
\tag{6}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial}{\partial y}\right) &= \left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&= \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r}\left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&= \sin\theta\sin\phi\left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\cos\theta\sin\phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta} - \frac{\cos\phi}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\left(\begin{aligned}&\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin\theta\sin\phi\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r} - \frac{\sin\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\\ &- \frac{\cos\theta\cos\phi}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}\end{aligned}\right)\\
&\quad + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\left(\begin{aligned}&\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin\theta\sin\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta}\\ &- \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\end{aligned}\right)\\
&= \sin^2\theta\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin\theta\cos\theta\sin^2\phi}{r}\left(-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta}\right) + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\phi} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos^2\theta\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) + \frac{\sin\theta\cos\theta\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\\
&\quad - \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial r} - \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \sin\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta}\right)
\end{aligned}
\tag{7}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial}{\partial z}\right) &= \left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\
&= \cos\theta\frac{\partial}{\partial r}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\
&= \cos\theta\left(\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\sin\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta}\right) \\
&\quad -\frac{\sin\theta}{r}\left(-\sin\theta\frac{\partial}{\partial r}+\cos\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r}-\frac{\cos\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) \\
&= \cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\sin\theta\cos\theta}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta}\right) \\
&\quad +\frac{\sin^2\theta}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+\frac{\sin\theta\cos\theta}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r}\right)
\end{aligned}
\tag{8}
$$

x, y, z による２階偏微分が得られたのでラプラシアンは、

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\\
&=\sin^2\theta\cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{\sin\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta}\right)+\frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi}-\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\phi}\right)\\
&\quad+\frac{\cos^2\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+\frac{\sin\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r}-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\\
&\quad+\frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}-\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}\right)+\frac{\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\\
&\quad-\frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial r}-\frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad+\frac{\cos\theta\sin\phi}{r^2\sin\theta}\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cos\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta}\right)\\
&\quad+\sin^2\theta\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\sin\theta\cos\theta\sin^2\phi}{r}\left(-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta}\right)+\frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\phi}-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad+\frac{\cos^2\theta\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+\frac{\sin\theta\cos\theta\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r}-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\\
&\quad-\frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}-\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial\phi}\right)\\
&\quad+\frac{\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)+\frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial r}-\frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\\
&\quad+\frac{\cos\theta\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\sin\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\,\partial\theta}\right)\\
&\quad+\cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\sin\theta\cos\theta}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\partial^2}{\partial r\,\partial\theta}\right)\\
&\quad+\frac{\sin^2\theta}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+\frac{\sin\theta\cos\theta}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\partial^2}{\partial\theta\,\partial r}\right)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \sin^2\theta\cos^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \sin^2\theta\sin^2\phi\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \cos^2\theta\frac{\partial^2}{\partial r^2} \\
&\quad + \frac{\sin\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r}\left(-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\right) + \frac{\sin\theta\cos\theta\sin^2\phi}{r}\left(-\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\right) \\
&\quad + \frac{\sin\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{\sin\theta\cos\theta\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) \\
&\quad + \frac{\sin\theta\cos\theta}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial r}\right) + \frac{\sin\theta\cos\theta}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}\right) \\
&\quad + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\partial^2}{\partial r\partial\phi}\right) + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r\partial\phi} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
&\quad + \frac{\cos^2\theta\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) + \frac{\cos^2\theta\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) + \frac{\sin^2\theta}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) \\
&\quad + \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} - \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\phi}\right) + \frac{\cos\theta\sin\phi\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(-\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\phi}\right) \\
&\quad + \frac{\sin^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + \frac{\cos^2\phi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \\
&\quad + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(-\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial r} + \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) + \frac{\sin\phi\cos\phi}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial r} - \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
&\quad + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r^2\sin\theta}\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta}\right) + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r^2\sin\theta}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \sin\phi\frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\theta}\right) \\
&= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right) + \frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} \\
&= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad (9) \\
&= \frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right) + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}
\end{aligned}
$$

にて与えられる。ここで、

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right)f &= \frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\,f\right) = \frac{1}{r}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial}{\partial r}r\,f\right)\right] = \frac{1}{r}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(f + r\frac{\partial f}{\partial r}\right)\right] \\
&= \frac{1}{r}\left[\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial f}{\partial r} + r\frac{\partial^2 f}{\partial r^2}\right] = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial f}{\partial r} = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)f
\end{aligned}
\qquad (10.1)
$$

$$\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}=\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\sin\theta\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}$$
$$=\frac{1}{r^2}\left\{\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} \tag{10.2}$$
$$=\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

を用いた。以上から、結局

$$\nabla^2=\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right)+\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} \tag{11}$$

であるので、シュレーディンガーの波動方程式は、極座標にて

$$\begin{aligned}
&\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right\}\psi(\mathbf{r})=E\psi(\mathbf{r})\\
&\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right\}\psi(\mathbf{r})=-\frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi(\mathbf{r})\\
&\left\{\nabla^2-\frac{2m}{\hbar^2}V(r)\right\}\psi(\mathbf{r})=k^2\psi(\mathbf{r})\\
&\left[\nabla^2-U(r)\right]\psi(\mathbf{r})=k^2\psi(\mathbf{r})\\
&\nabla^2\psi(\mathbf{r})+\{-U(r)-k^2\}\psi(\mathbf{r})=0\\
&\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right)\psi(\mathbf{r})+\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}\psi(\mathbf{r})+\{-U(r)-k^2\}\psi(\mathbf{r})=0
\end{aligned} \tag{12}$$

と書き直される。ここで

$$E=-\frac{\hbar^2k^2}{2m}\quad,\quad U(r)=\frac{2mV(r)}{\hbar^2} \tag{13}$$

と置いた。

２．シュレーディンガーの波動方程式の解法

シュレーディンガー波動方程式の極座標表示が得られたので、次に変数分離にてこの偏微分方程式を解こう。まず、

$$\psi(\mathbf{r})=\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi) \tag{14}$$

と置く。これより、波動方程式は、

$$\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}r\right)R(r)Y(\theta,\phi)+\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}R(r)Y(\theta,\phi)+\{-U(r)-k^2\}R(r)Y(\theta,\phi)=0$$

$$Y(\theta,\phi)\frac{1}{r}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}rR(r)\right)+R(r)\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi)+\{-U(r)-k^2\}R(r)Y(\theta,\phi)=0$$

$$\frac{r}{R(r)}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}rR(r)\right)+r^2\{-U(r)-k^2\}+\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi)=0$$

と書き直され、これより、λを変数(r,θ,ϕ)に依存しない変数として、

$$\frac{r}{R(r)}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}rR(r)\right)+r^2\{-U(r)-k^2\}=\lambda$$

$$\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi)=-\lambda$$

となる。この２式をさらに変形し、最終的に

$$\frac{r}{R(r)}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}rR(r)\right)+r^2\{-U(r)-k^2\}=\lambda$$

$$\frac{1}{rR(r)}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}rR(r)\right)+\{-U(r)-k^2\}=\frac{\lambda}{r^2} \tag{15}$$

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

$$\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi)=-\lambda$$

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\}Y(\theta,\phi)+\lambda Y(\theta,\phi)=0 \tag{16}$$

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\lambda\right\}Y(\theta,\phi)=0$$

を得る。さらに変数分離を続けよう。

$$Y(\theta,\phi)=F(\theta)G(\phi) \tag{17}$$

と置く。これより、式(16)は、

$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\lambda\right\}Y(\theta,\phi)=0$$
$$\left\{\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+\lambda\right\}F(\theta)G(\phi)=0$$
$$\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)G(\phi)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}F(\theta)G(\phi)+\lambda F(\theta)G(\phi)=0$$
$$G(\phi)\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)+F(\theta)\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}G(\phi)+\lambda F(\theta)G(\phi)=0$$
$$\frac{1}{F(\theta)}\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)+\lambda\sin^2\theta+\frac{1}{G(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}G(\phi)=0$$

と変形され、これより、μ を (θ,ϕ) に依存しない変数として、

$$\begin{aligned}&\frac{1}{F(\theta)}\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)+\lambda\sin^2\theta=\mu^2\\&\frac{1}{G(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}G(\phi)=-\mu^2\end{aligned}\tag{18}$$

が成立する。この２つ目の式は容易に解けて、

$$\frac{1}{G(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}G(\phi)=-\mu^2$$
$$\frac{\partial^2G(\phi)}{\partial\phi^2}+\mu^2G(\phi)=0$$
$$\therefore\ \ G(\phi)=A\exp(i\mu\phi)$$

である。関数の規格化条件から、

$$\int_0^{2\pi}|G(\phi)|^2d\phi=\int_0^{2\pi}A^2d\phi=2\pi A^2=1\quad ,A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

である。ここで、$A>0$ と仮定した。したがって、　$G(\phi)$ は、

$$G(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(i\mu\phi)\tag{19}$$

にて与えられる。ここで、周期的境界条件から、

$$\begin{aligned}&G(0)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}=G(2\pi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(2\pi i\mu)\\&\therefore\ \ \exp(2\pi i\mu)=1\\&\quad\mu=m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots\end{aligned}\tag{20}$$

となりμは整数となる。
　次に式(18)の始めの式を解こう。μをmに置き換えて、

$$\frac{1}{F(\theta)}\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)+\lambda\sin^2\theta=\mu^2=m^2$$
$$\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)+F(\theta)\lambda\sin^2\theta-m^2F(\theta)=0 \tag{21}$$
$$\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$

となる。さらに、

$$\cos\theta=x\ ,\ \frac{d}{d\theta}=\frac{dx}{d\theta}\frac{d}{dx}=-\sin\theta\frac{d}{dx}$$
$$F(\theta)=f(\cos\theta)$$

と変数変換しよう。これより、

$$\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$
$$\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\right)F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$
$$\frac{1}{\sin\theta}\left\{-\sin\theta\frac{d}{dx}\sin\theta\left(-\sin\theta\frac{d}{dx}\right)\right\}F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$
$$\frac{1}{\sin\theta}\left\{-\sin\theta\frac{d}{dx}\left(-\sin^2\theta\frac{d}{dx}\right)\right\}F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$
$$\frac{1}{\sin\theta}\left\{-\sin\theta\left(-2\sin\theta\cos\theta\frac{d\theta}{dx}\frac{d}{dx}-\sin^2\theta\frac{d^2}{dx^2}\right)\right\}F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$
$$\left\{2\sin\theta\cos\theta\left(-\frac{1}{\sin\theta}\right)\frac{d}{dx}+\sin^2\theta\frac{d^2}{dx^2}\right\}F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$
$$\left(-2\cos\theta\frac{d}{dx}+\sin^2\theta\frac{d^2}{dx^2}\right)F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right)F(\theta)=0$$
$$\left(-2x\frac{d}{dx}+(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}\right)F(\theta)+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)F(\theta)=0 \tag{22}$$
$$(1-x^2)\frac{d^2f(x)}{dx^2}-2x\frac{df(x)}{dx}+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)f(x)=0$$

と書き直される。これはルジャンドルの陪微分方程式である。特に$m=0$の時は、ルジャンドルの微分方程式

$$(1-x^2)\frac{d^2 f_0(x)}{dx^2}-2x\frac{df_0(x)}{dx}+\lambda f_0(x)=0 \tag{23}$$

となる。この解がルジャンドル多項式であるが、これを級数解法にて解いてみよう。まず、$f_0(x)$を級数展開にて、

$$\begin{aligned} f_0(x)&=\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^{k_0+m},\quad (-1\le x\le 1)\\ \frac{df_0(x)}{dx}&=\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)C_m x^{k_0+m-1}\\ \frac{d^2 f_0(x)}{dx^2}&=\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)(k_0+m-1)C_m x^{k_0+m-2} \end{aligned} \tag{24}$$

と置く（xの指数部のmは、先の式(20)のmではないので注意すること）。これを、ルジャンドルの微分方程式(23)に代入し整理する。

$$(1-x^2)\frac{d^2 f_0(x)}{dx^2}-2x\frac{df_0(x)}{dx}+\lambda f_0(x)=0$$

$$(1-x^2)\left\{\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)(k_0+m-1)C_m x^{k_0+m-2}\right\}-2x\left\{\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)C_m x^{k_0+m-1}\right\}+\lambda\left\{\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^{k_0+m}\right\}=0$$

$$\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)(k_0+m-1)C_m x^{k_0+m-2}-\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)(k_0+m-1)C_m x^{k_0+m}$$
$$-\sum_{m=0}^{\infty}2(k_0+m)C_m x^{k_0+m}+\sum_{m=0}^{\infty}\lambda C_m x^{k_0+m}=0$$

$$k_0(k_0-1)C_0x^{k_0-2}+(k_0+1)k_0C_1x^{k_0-1}+\sum_{m=2}^{\infty}(k_0+m)(k_0+m-1)C_m x^{k_0+m-2}$$
$$-\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)(k_0+m-1)C_m x^{k_0+m}-\sum_{m=0}^{\infty}2(k_0+m)C_m x^{k_0+m}+\sum_{m=0}^{\infty}\lambda C_m x^{k_0+m}=0$$

$$k_0(k_0-1)C_0x^{k_0-2}+(k_0+1)k_0C_1x^{k_0-1}+\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m+2)(k_0+m+1)C_{m+2} x^{k_0+m}$$
$$-\sum_{m=0}^{\infty}(k_0+m)(k_0+m-1)C_m x^{k_0+m}-\sum_{m=0}^{\infty}2(k_0+m)C_m x^{k_0+m}+\sum_{m=0}^{\infty}\lambda C_m x^{k_0+m}=0$$

$$k_0(k_0-1)C_0x^{k_0-2}+(k_0+1)k_0C_1x^{k_0-1}$$
$$+\sum_{m=0}^{\infty}\left[(k_0+m+2)(k_0+m+1)C_{m+2}-(k_0+m)(k_0+m-1)C_m-2(k_0+m)C_m+\lambda C_m\right]x^{k_0+m}=0$$

$$k_0(k_0-1)C_0x^{k_0-2}+(k_0+1)k_0C_1x^{k_0-1}$$
$$+\sum_{m=0}^{\infty}\left[(k_0+m+2)(k_0+m+1)C_{m+2}+\{\lambda-(k_0+m)(k_0+m+1)\}C_m\right]x^{k_0+m}=0$$

決定方程式より、$C_0\ne 0$から、$k_0(k_0-1)=0$　，　$\therefore\ k_0=0,1$が得られ、さらに$(k_0+1)k_0=0$より、$k_0=0$の時、C_1は任意である。任意であるから通常$C_1=0$と置く。また$k_0=1$の時には、$C_1=0$となる。 また、

$$(k_0+m+2)(k_0+m+1)C_{m+2}+\{\lambda-(k_0+m)(k_0+m+1)\}C_m=0$$
$$C_{m+2}=\frac{(k_0+m)(k_0+m+1)-\lambda}{(k_0+m+2)(k_0+m+1)}C_m \tag{25}$$

である。

まず始めに $k_0=0$ の場合を考えよう。これより、

$$C_{m+2}=\frac{m(m+1)-\lambda}{(m+2)(m+1)}C_m \tag{26}$$

である。ここで、

$$C_{m+2}=\frac{m(m+1)-\lambda}{(m+2)(m+1)}C_m=\frac{m^2+m-\lambda}{m^2+3m+2}C_m=\frac{1+1/m-\lambda/m^2}{1+3/m+2/m^2}C_m$$

と変形されるので、λ が m に無関係な定数であれば、$m\to\infty$ で $C_{m+2}=C_m$ となり、解は収束しない。$m\to\infty$ で $C_m\to 0$ と収束するためには、λ と m の間に何らかの関係が存在しなくてはならない。n を整数として、

$$\begin{aligned}&\lambda=n(n+1)=n^2+n \quad , \quad |n|\le m\\ &C_m=0 \qquad\qquad\qquad\quad , \quad |n|>m\end{aligned} \tag{27}$$

が成立する時に $C_m\to 0$ と収束する。なぜなら、

$$m^2+m-\lambda=m^2+m-n^2-n=(m+n)(m-n)+(m-n)=(m+n+1)(m-n)$$

であり、これを式(26)に代入すると、

$$C_{m+2}=\frac{(m+n+1)(m-n)}{m^2+3m+2}C_m=\frac{(1+n/m+1/m)(1-n/m)}{1+3/m+2/m^2}C_m$$

が得られ、

$$\lim_{m\to\infty}\frac{(1+n/m+1/m)(1-n/m)}{1+3/m+2/m^2}=\lim_{m\to\infty}(1+n/m)(1-n/m)=\lim_{m\to\infty}\left\{1-\left(\frac{n}{m}\right)^2\right\}<1$$

であるから、結局、式(27)の条件が成立すれば、$|n|\le m$ の場合、漸化式(26)は大きな m に対して、$C_m\to 0$ に収束することがわかる。また $|n|>m$ では式(27)より $C_m=0$ としたので、当然ながら $C_m=0$ である。つまり、式(27)の条件が成立すれば、式(24)は無限級数ではなく、有限級数展開(＝多項式展開)できるのである。議論が若干複雑になってきたので、ここでいったんまとめてみよう。

・ルジャンドルの微分方程式

$$(1-x^2)\frac{d^2 f_0(x)}{dx^2}-2x\frac{df_0(x)}{dx}+\lambda f_0(x)=0 \qquad (28.1)$$

・級数展開($k_0=0$ の場合)

$$f_0(x)=\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^m, \quad (-1\le x\le 1) \qquad (28.2)$$

・解が収束する条件

$$\begin{aligned} &\lambda=n(n+1)=n^2+n \quad , \quad |n|\le m \\ &C_m=0 \qquad\qquad\qquad\quad , \quad |n|>m \end{aligned} \qquad (28.3)$$

・漸化式

$$C_{m+2}=\frac{(m+n+1)(m-n)}{(m+2)(m+1)}C_m=(-1)\frac{(m+n+1)(n-m)}{(m+2)(m+1)}C_m \qquad (28.4)$$

・初期条件

$$C_0\ne 0 \quad , \quad C_1=0 \qquad (28.5)$$

となる。さて、初期条件において、決定方程式から $C_1=0$ としたので、漸化式から級数展開には偶数次しか現れないことがわかる。具体的に展開してみよう。

$C_0=C_0, \quad C_1=0$

$m+2=2$ の時

$$C_2=(-1)\frac{(n+1)n}{2!}C_0$$

$m+2=4$ の時

$$\begin{aligned} C_4&=(-1)\frac{(n+3)(n-2)}{4\cdot 3}C_2=(-1)\frac{(n+3)(n-2)}{4\cdot 3}(-1)\frac{(n+1)n}{2!}C_0 \\ &=(-1)^2\frac{(n+3)(n+1)n(n-2)}{4!}C_0 \end{aligned}$$

$m+2=6$ の時

$$\begin{aligned} C_6&=(-1)\frac{(n+5)(n-4)}{6\cdot 5}C_4=(-1)\frac{(n+5)(n-4)}{6\cdot 5}(-1)^2\frac{(n+3)(n+1)n(n-2)}{4!}C_0 \\ &=(-1)^3\frac{(n+5)(n+3)(n+1)n(n-2)(n-4)}{6!}C_0 \end{aligned}$$

$m+2=8$ の時

$$\begin{aligned} C_8&=(-1)\frac{(n+7)(n-6)}{8\cdot 7}C_6=(-1)\frac{(n+7)(n-6)}{8\cdot 7}(-1)^3\frac{(n+5)(n+3)(n+1)n(n-2)(n-4)}{6!}C_0 \\ &=(-1)^4\frac{(n+7)(n+5)(n+3)(n+1)n(n-2)(n-4)(n-6)}{8!}C_0 \end{aligned}$$

ここで、ルジャンドル多項式は、

$$P_n(x)=\sum_{p=0}^{[n/2]}(-1)^p\frac{(2n-2p)!}{2^n(n-p)!(n-2p)!p!}x^{n-2p} \tag{29}$$

にて定義される。n=偶数として、$n-2p=2l$ と置き、p を消去すると、

$$\begin{aligned}P_n(x)&=\sum_{p=0}^{[n/2]}(-1)^p\frac{(2n-2p)!}{2^n(n-p)!(n-2p)!p!}x^{n-2p}\\&=\sum_{l=0}^{[n/2]}(-1)^{n/2-l}\frac{(2n-n+2l)!}{2^n(n-n/2+l)!(n-n+2l)!(n/2-l)!}x^{n-n+2l}\\&=\sum_{l=0}^{[n/2]}(-1)^{n/2-l}\frac{(n+2l)!}{2^n(n/2+l)!(2l)!(n/2-l)!}x^{2l}\end{aligned}$$

これも具体的展開してみよう。x^{2l} の係数は次のように定義しよう。

$$C_{2l}\equiv(-1)^{n/2-l}\frac{(n+2l)!}{2^n(n/2+l)!(2l)!(n/2-l)!}$$

$l=0$ の時、

$$C_0=(-1)^{n/2}\frac{n!}{2^n(n/2)!(n/2)!}$$

$l=1$ の時、

$$\begin{aligned}C_2&\equiv(-1)^{n/2-1}\frac{(n+2)!}{2^n(n/2+1)!2!(n/2-1)!}=\frac{(-1)^{n/2}}{(-1)}\frac{(n+2)(n+1)n!(n/2)}{2^n(n/2+1)(n/2)!2!(n/2)!}\\&=\frac{1}{(-1)}\frac{(n+2)(n+1)(n/2)}{(n/2+1)2!}C_0\\&=\frac{1}{(-1)}\frac{(n+2)(n+1)n}{(n+2)2!}C_0\\&=(-1)\frac{(n+1)n}{2!}C_0\end{aligned}$$

$l=2$ の時、

$$\begin{aligned}C_4&\equiv(-1)^{n/2-2}\frac{(n+4)!}{2^n(n/2+2)!4!(n/2-2)!}\\&=\frac{(-1)^{n/2}}{(-1)^2}\frac{(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)n!(n/2)(n/2-1)}{2^n(n/2+2)(n/2+1)(n/2)!4!(n/2)!}\\&=\frac{1}{(-1)^2}\frac{(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)(n/2)(n/2-1)}{(n/2+2)(n/2+1)4!}C_0\\&=\frac{1}{(-1)^2}\frac{(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)n(n-2)}{(n+4)(n+2)4!}C_0\\&=(-1)^2\frac{(n+3)(n+1)n(n-2)}{4!}C_0\end{aligned}$$

$l=3$ の時、

$$C_6 \equiv (-1)^{n/2-3}\frac{(n+6)!}{2^n(n/2+3)!6!(n/2-3)!}$$
$$=\frac{(-1)^{n/2}}{(-1)^3}\frac{(n+6)(n+5)(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)n!(n/2)(n/2-1)(n/2-2)}{2^n(n/2+3)(n/2+2)(n/2+1)(n/2)!6!(n/2)!}$$
$$=\frac{1}{(-1)^3}\frac{(n+6)(n+5)(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)(n/2)(n/2-1)(n/2-2)}{(n/2+3)(n/2+2)(n/2+1)6!}C_0$$
$$=\frac{1}{(-1)^3}\frac{(n+6)(n+5)(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)n(n-2)(n-4)}{(n+6)(n+4)(n+2)6!}C_0$$
$$=(-1)^3\frac{(n+5)(n+3)(n+1)n(n-2)(n-4)}{6!}C_0$$

以上から、ルジャンドル多項式が式(28.2)そのものであることがわかる。つまりルジャンドル多項式が式(28.1)の解である。

式(25)において $k_0=1$ の場合は、以上と同様にして、n=奇数に対するルジャンドル多項式が解となる。最も重要な点は、解が収束する条件として、式(28.3)のように λ が特別な値に限定される点である。

さて、以上は式(22)において、$m=0$ の場合であったが、次に $m\neq 0$ における解を求める。天下り式ではあるが、解はルジャンドル陪関数

$$f(x)=P_n^m(x)=(1-x^2)^{m/2}\frac{d^m}{dx^m}P_n(x)\quad,\quad(-n\le m\le n) \tag{30}$$

になる（式(28.3)の m は単に展開次数を表す記号であり、式(22)において導入された上式の m とは異なるので注意）。結局、式(17)の $F(\theta)$ は、

$$F(\theta)=C\,f(x)=CP_n^m(x)=C\,P_n^m(\cos\theta)$$
$$=\sqrt{\left(\frac{2n+1}{2}\right)\frac{(n-m)!}{(n+m)!}}P_n^m(\cos\theta)\quad,\quad(|m|\le n) \tag{31}$$

にて与えられる。規格化定数 C は規格化条件から決定されている。

式(17)(19)(20)(31)から、

$$Y(\theta,\phi)=F(\theta)G(\phi)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\left(\frac{2n+1}{2}\right)\frac{(n-m)!}{(n+m)!}}P_n^m(\cos\theta)\exp(im\phi)\quad,\quad(|m|\le n) \tag{32}$$

となる。さらにパリティーまで考慮するために $(-1)^m$ をつけて、最終的に

$$Y_{lm}(\theta,\phi)=(-1)^m\sqrt{\left(\frac{2n+1}{4\pi}\right)\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)\exp(im\phi)\quad,\quad(|m|\le l) \tag{33}$$

と書かれ、これは球面調和関数と呼ばれる（慣例に従い、$n\to l$ と置き直した）。なお、$(-1)^m$

をついても、もともと$Y_{lm}(\theta,\phi)$は空間的に＋側と－側が対称な関数であるので一般性を失わない。

　さて、以上で波動関数の方位依存性部分が得られたので、次に動径方向について求めよう。まず動径方向の波動関数は式(15)より、

$$\frac{1}{r}\left(\frac{d^2}{d\,r^2}rR(r)\right)+\left(-U(r)-k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R(r)=0 \tag{34}$$

である。ただし、式(28.3)より$\lambda=l(l+1)$とした。ポテンシャルとして、

$$U(r)=\frac{2m}{\hbar^2}\left(-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}\right)=-\frac{m}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}\frac{e^2}{r} \tag{35}$$

を採用しよう。$\alpha=\dfrac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}$および$\chi(r)=rR(r)$と置いて、

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{r}\left(\frac{d^2}{dr^2}rR(r)\right)+\left(\frac{m}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}\frac{e^2}{r}-k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R(r)=0\\
&\left(\frac{d^2}{dr^2}rR(r)\right)+\left(-k^2+\frac{\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)rR(r)=0\\
&\left(\frac{d^2}{dr^2}\chi(r)\right)+\left(-k^2+\frac{\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi(r)=0
\end{aligned} \tag{36}$$

さらに、

$$\chi(r)=rR(r)=X(r)\exp(-kr) \tag{37}$$

と置く。

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{d^2}{dr^2}\chi(r)\right)+\left(-k^2+\frac{\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi(r)=0\\
&\left(\frac{d^2}{dr^2}X(r)\exp(-kr)\right)+\left(-k^2+\frac{\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)X(r)\exp(-kr)=0\\
&\frac{d}{d\,r}\left(\frac{d\,X(r)}{d\,r}\exp(-kr)-kX(r)\exp(-kr)\right)+\left(-k^2+\frac{\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)X(r)\exp(-kr)=0\\
&\left(\frac{d^2X(r)}{d\,r^2}-2k\frac{dX(r)}{d\,r}+k^2X(r)\right)\exp(-kr)+\left(-k^2+\frac{\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)X(r)\exp(-kr)=0\\
&\frac{d^2X(r)}{dr^2}-2k\frac{dX(r)}{d\,r}+\left(\frac{\alpha}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)X(r)=0
\end{aligned}$$

さらに、変数を無次元にするために、

$$
\begin{aligned}
&2kr = x \\
&\frac{d}{dr} = \left(\frac{dx}{dr}\right)\frac{d}{dx} = 2k\frac{d}{dx} \\
&\frac{d^2}{dr^2} = \left(\frac{dx}{dr}\right)\frac{d}{dx}\left(2k\frac{d}{dx}\right) = 4k^2\frac{d^2}{dx^2}
\end{aligned}
\tag{38}
$$

と置く。したがって、最終的に

$$
\begin{aligned}
&\frac{d^2X(r)}{dr^2} - 2k\frac{dX(r)}{dr} + \left\{\frac{\alpha}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}X(r) = 0 \\
&4k^2\frac{d^2X\{x/(2k)\}}{dx^2} - 4k^2\frac{dX\{x/(2k)\}}{dx} + \left\{\frac{2k\alpha}{x} - \frac{4k^2 l(l+1)}{x^2}\right\}X\{x/(2k)\} = 0 \\
&\frac{d^2X(x)}{dx^2} - \frac{dX(x)}{dx} + \left\{\frac{\alpha/(2k)}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right\}X(x) = 0
\end{aligned}
\tag{39}
$$

を得る。さて、級数展開しよう。

$$
\begin{aligned}
&X(x) = \sum_{m=0}^{\infty} C_m x^{m+k_0} \\
&\frac{dX(x)}{dx} = \sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0)C_m x^{m+k_0-1} \\
&\frac{d^2X(x)}{dx^2} = \sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0)(m+k_0-1)C_m x^{m+k_0-2}
\end{aligned}
\tag{40}
$$

これを式(39)に代入し、整理すると、

$$
\begin{aligned}
&\frac{d^2X(r)}{dx^2}-\frac{dX(r)}{dx}+\left(\frac{\alpha/(2k)}{x}-\frac{l(l+1)}{x^2}\right)X(x)=0\\
&\sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0)(m+k_0-1)C_m x^{m+k_0-2}-\sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0)C_m x^{m+k_0-1}\\
&\quad+\left(\frac{\alpha/(2k)}{x}-\frac{l(l+1)}{x^2}\right)\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^{m+k_0}=0\\
&\sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0)(m+k_0-1)C_m x^{m+k_0-2}-\sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0)C_m x^{m+k_0-1}\\
&\quad+\frac{\alpha}{2k}\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^{m+k_0-1}-l(l+1)\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^{m+k_0-2}=0\\
&\sum_{m=0}^{\infty}\left[(m+k_0)(m+k_0-1)-l(l+1)\right]C_m x^{m+k_0-2}+\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\alpha}{2k}-(m+k_0)\right)C_m x^{m+k_0-1}=0\\
&\sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0+l)(m+k_0-l-1)C_m x^{m+k_0-2}+\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\alpha}{2k}-(m+k_0)\right)C_m x^{m+k_0-1}=0\\
&(k_0+l)(k_0-l-1)C_0+\sum_{m=1}^{\infty}(m+k_0+l)(m+k_0-l-1)C_m x^{m+k_0-2}\\
&\quad+\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\alpha}{2k}-(m+k_0)\right)C_m x^{m+k_0-1}=0\\
&(k_0+l)(k_0-l-1)C_0+\sum_{m=0}^{\infty}(m+k_0+l+1)(m+k_0-l)C_{m+1}x^{m+k_0-1}\\
&\quad+\sum_{m=0}^{\infty}\left(\frac{\alpha}{2k}-(m+k_0)\right)C_m x^{m+k_0-1}=0\\
&(k_0+l)(k_0-l-1)C_0\\
&\quad+\sum_{m=0}^{\infty}\left\{(m+k_0+l+1)(m+k_0-l)C_{m+1}+\left(\frac{\alpha}{2k}-(m+k_0)\right)C_m\right\}x^{m+k_0-1}=0
\end{aligned}
\tag{41}
$$

となる。なお、式の変形において、

$$
\begin{aligned}
(m+k_0)(m+k_0-1)-l(l+1)&=(m+k_0)^2-(m+k_0)-l(l+1)\\
&=\{(m+k_0)+l\}\{(m+k_0)-(l+1)\}\\
&=(m+k_0+l)(m+k_0-l-1)
\end{aligned}
\tag{42}
$$

を用いた。ここで、$C_0\neq 0$ より、$(k_0+l)(k_0-l-1)=0$ でなくてはならない。したがって、$k_0=-l$ か $k_0=l+1$ であるが、$k_0=-l$ の時、$X(x)$ は原点で発散するので物理的に解ではない。したがって、$k_0=l+1$ でなくてはならない。したがって、式(41)から、C_m に関する漸化式は、

$$
\begin{aligned}
&(m+k_0+l+1)(m+k_0-l)C_{m+1}+\left\{\frac{\alpha}{2k}-(m+k_0)\right\}C_m=0 \quad , \quad (m=0,1,2,3,\cdots) \\
&(m+2l+2)(m+1)C_{m+1}+\left\{\frac{\alpha}{2k}-(m+l+1)\right\}C_m=0 \quad , \quad (m=0,1,2,3,\cdots) \\
&(m+2l+1)mC_m+\left\{\frac{\alpha}{2k}-(m+l)\right\}C_{m-1}=0 \quad , \quad (m=1,2,3,\cdots) \\
&C_m=\frac{\left\{(m+l)-\frac{\alpha}{2k}\right\}}{m(m+2l+1)}C_{m-1} \quad , \quad (m=1,2,3,\cdots)
\end{aligned}
\tag{43}
$$

にて与えられる。ここで、$m \to \infty$ において、

$$
C_m=\frac{\left\{(m+l)-\frac{\alpha}{2k}\right\}}{m(m+2l+1)}C_{m-1}=\frac{\left\{1+\frac{l}{m}-\frac{\alpha}{2km}\right\}}{(m+2l+1)}C_{m-1}\cong\frac{1}{(m+2l+1)}C_{m-1}\cong\frac{1}{m}C_{m-1}
$$

となる。また

$$
\exp(x)=\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{m!}x^m=1+x+\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{3!}x^3+\frac{1}{4!}x^4+\cdots=\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^m
$$

$$
\therefore \ C_m=\frac{1}{m}C_{m-1}
$$

であることを考え合わせると、m の大きな所で、$X(x)$ は指数関数になっていることがわかる。したがって、

$$
X(x)=\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^{m+k_0}=\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^{m+l+1}=x^{l+1}\sum_{m=0}^{\infty}C_m x^m\cong x^{l+1}\exp(x)
$$

と表すことができる書ける。しかし、この場合、

$$
\begin{aligned}
\chi(r) &= X(r)\exp(-kr) \\
&= X(x)\exp(-x/2) \\
&\cong x^{l+1}\exp(x)\exp(-x/2) \\
&\cong x^{l+1}\exp(x/2)
\end{aligned}
$$

注）式(39)において、$X(r)=X\{x/(2k)\}=X(x)$ としたことに注意すること。

となり、$\chi(r)$ が発散してしまう。$\chi(r)$ が物理的に意味を持つ解を有するためには、結局、$X(x)$ が無限級数ではなく、有限な多項式で表されると仮定するしかない。つまり、ある $m=N$ において $C_N=0$ とするのである。このようにすれば、$m>N$ の C_m は全て $C_m=0$ となる。したがって、

$$
C_N = \frac{\left\{(N+l) - \frac{\alpha}{2k}\right\}}{N(N+2l+1)} C_{N-1} = 0
$$
$$
\therefore\ (N+l) - \frac{\alpha}{2k} = 0 \quad , \quad (N = 1,2,3,\cdots) \tag{44}
$$

である。N と l は自然数および整数であるので、とびとびの値を取ることになる。つまり、これより、物理的に意味のある k の値は、離散的な値を取ることが導かれたのである。
$\alpha = \dfrac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2}$ および、$E = -\dfrac{\hbar^2 k^2}{2m}$ であるから、

$$
(N+l) - \frac{\alpha}{2k} = 0 \quad , \quad \therefore\ k = \frac{\alpha}{2(N+l)} = \frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2 (N+l)}
$$
$$
E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{m^2 e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \hbar^4 (N+l)^2} = -\frac{me^4}{2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2 (N+l)^2} \quad , \quad (N+l = 1,2,3,\cdots) \tag{45}
$$

これが水素原子のエネルギー固有値である。$n = N + l$ とすると、n は主量子数と呼ばれる。なお、N-1 は動径関数の節の数であり、l は球面調和関数の節の数である。

次に式(39)が、ラゲールの微分方程式であることを証明しよう。そのために、

$$
X(x) = x^{l+1} y(x)
$$
$$
\frac{dX(x)}{dx} = (l+1)x^l y(x) + x^{l+1}\frac{dy(x)}{dx} \tag{46}
$$
$$
\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = l(l+1)x^{l-1} y(x) + 2(l+1)x^l \frac{dy(x)}{dx} + x^{l+1}\frac{d^2 y(x)}{dx^2}
$$

と置いて式(39)を整理する。

$$
\frac{d^2X(r)}{d\,x^2}-\frac{dX(r)}{dx}+\left\{\frac{\alpha/(2k)}{x}-\frac{l(l+1)}{x^2}\right\}X(x)=0
$$

$$
\frac{d^2X(r)}{d\,x^2}-\frac{dX(r)}{dx}+\left\{\frac{N+l}{x}-\frac{l(l+1)}{x^2}\right\}X(x)=0
$$

$$
\begin{aligned}
&l(l+1)x^{l-1}y(x)+2(l+1)x^{l}\frac{dy(x)}{dx}+x^{l+1}\frac{d^2y(x)}{dx^2}-(l+1)x^{l}y(x)-x^{l+1}\frac{dy(x)}{dx}\\
&\quad+\left\{\frac{N+l}{x}-\frac{l(l+1)}{x^2}\right\}x^{l+1}y(x)=0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&x^{l+1}\frac{d^2y(x)}{dx^2}+2(l+1)x^{l}\frac{dy(x)}{dx}-x^{l+1}\frac{dy(x)}{dx}\\
&\quad+l(l+1)x^{l-1}y(x)-(l+1)x^{l}y(x)+\left\{\frac{N+l}{x}-\frac{l(l+1)}{x^2}\right\}x^{l+1}y(x)=0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&x\frac{d^2y(x)}{dx^2}+2(l+1)\frac{dy(x)}{dx}-x\frac{dy(x)}{dx}\\
&\quad+\frac{l(l+1)}{x}y(x)-(l+1)y(x)+\left\{N+l-\frac{l(l+1)}{x}\right\}y(x)=0
\end{aligned}
$$

$$
x\frac{d^2y(x)}{dx^2}+\{(2l+1)+1-x\}\frac{dy(x)}{dx}+(N-1)y(x)=0 \tag{47}
$$

ここでラゲールの微分方程式およびラゲールの多項式は、

$$
x\frac{d^2L_q^p(x)}{dx^2}+(p+1-x)\frac{dL_q^p(x)}{dx}+qL_q^p(x)=0 \tag{48}
$$

$$
L_q^p(x)=\sum_{m=0}^{q}\frac{(-1)^m(q+p)!}{m!(m+p)!(q-m)!}x^m \tag{49}
$$

にて与えられる。したがって、$p=2l+1$、および$q=N-1$の時に、式(48)と(47)が一致することがわかる。またこの場合、ラゲール多項式は、

$$
\begin{aligned}
L_q^p(x)&=\sum_{m=0}^{q}\frac{(-1)^m(q+p)!}{m!(m+p)!(q-m)!}x^m\\
L_{N-1}^{2l+1}(x)&=\sum_{m=0}^{N-1}\frac{(-1)^m(N-1+2l+1)!}{m!(m+2l+1)!(N-1-m)!}x^m\\
L_{N-1}^{2l+1}(x)&=\sum_{m=0}^{N-1}\frac{(-1)^m(N+2l)!}{m!(m+2l+1)!(N-1-m)!}x^m\\
L_{N-1}^{2l+1}(x)&=(N+2l)!\sum_{m=0}^{N-1}\frac{(-1)^m}{m!(m+2l+1)!(N-1-m)!}x^m
\end{aligned}
\tag{50}
$$

となる。ここで式(43)の漸化式は、式(45)を用いると、

$$C_m = \frac{\left\{(m+l) - \dfrac{\alpha}{2k}\right\}}{m(m+2l+1)} C_{m-1} = \frac{\left[(m+l) - (N+l)\right]}{m(m+2l+1)} C_{m-1} = (-1)\frac{(N-m)}{m(m+2l+1)} C_{m-1} \tag{51}$$

となるので、これを書き下すと、

$$\begin{aligned}
C_1 &= (-1)\frac{(N-1)}{(1+2l+1)} C_0 \\
C_2 &= (-1)\frac{(N-2)}{2(2+2l+1)} C_1 = (-1)\frac{(N-2)}{2(2+2l+1)}(-1)\frac{(N-1)}{(1+2l+1)} C_0 \\
&= (-1)^2 \frac{(N-2)(N-1)}{2(2+2l+1)(1+2l+1)} C_0 \\
C_3 &= (-1)\frac{(N-3)}{3(3+2l+1)} C_2 = (-1)\frac{(N-3)}{3(3+2l+1)}(-1)^2 \frac{(N-2)(N-1)}{2(2+2l+1)(1+2l+1)} C_0 \\
&= (-1)^3 \frac{(N-3)(N-2)(N-1)}{3\cdot 2\cdot (3+2l+1)(2+2l+1)(1+2l+1)} C_0 \\
C_4 &= (-1)\frac{(N-4)}{4(4+2l+1)} C_3 = (-1)\frac{(N-4)}{4(4+2l+1)}(-1)^3 \frac{(N-3)(N-2)(N-1)}{3\cdot 2\cdot (3+2l+1)(2+2l+1)(1+2l+1)} C_0 \\
&= (-1)^4 \frac{(N-4)(N-3)(N-2)(N-1)}{4\cdot 3\cdot 2\cdot (4+2l+1)(3+2l+1)(2+2l+1)(1+2l+1)} C_0
\end{aligned}$$

である。これより、

$$\begin{aligned}
C_m &= (-1)^m \frac{(N-m)(N-m-1)\cdots(N-1)}{m!(m+2l+1)(m+2l+1)\cdots(1+2l+1)} C_0 \\
&= (-1)^m \frac{(N-1)!(2l+1)!}{m!(m+2l+1)!(N-1-m)!} C_0
\end{aligned} \tag{52}$$

である。したがって、

$$\begin{aligned}
X(x) &= \sum_{m=0}^{\infty} C_m x^{m+k_0} \\
&= x^{l+1} \sum_{m=0}^{N-1} C_m x^m \\
&= x^{l+1} \sum_{m=0}^{N-1} (-1)^m \frac{(N-1)!(2l+1)!}{m!(m+2l+1)!(N-1-m)!} C_0 x^m \\
&= x^{l+1} C_0 (N-1)!(2l+1)! \sum_{m=0}^{N-1} \frac{(-1)^m}{m!(m+2l+1)!(N-1-m)!} x^m
\end{aligned} \tag{53}$$

を得る。これより、式(50)を利用すると、

$$
\begin{aligned}
X(x) &= x^{l+1} C_0 (N-1)!(2l+1)! \sum_{m=0}^{N-1} \frac{(-1)^m}{m!(m+2l+1)!(N-1-m)!} x^m \\
&= x^{l+1} C_0 \frac{(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!} L_{N-1}^{2l+1}(x)
\end{aligned}
\tag{54}
$$

と表されることがわかる。関数を元の $R(r)$ に戻そう。先に、

$$
R(r) = \frac{1}{r} \chi(r) = \frac{1}{r} \exp(-kr) X(r) \quad \text{および} \quad 2kr = x
$$

と置いたので、

$$
\begin{aligned}
R(r) &= \frac{1}{r} \exp(-kr) X(r) \\
&= \frac{1}{r} (2kr)^{l+1} \exp(-kr) C_0 \frac{(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!} L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \\
&= 2kC_0 (2kr)^l \exp(-kr) \frac{(N-1)!(2l+1)!}{(N+2l)!} L_{N-1}^{2l+1}(2kr)
\end{aligned}
\tag{55}
$$

となる。さらに関数の規格化条件から、最終的に、

$$
R_{Nl}(r) = 2k \sqrt{(2k) \frac{(N-1)!}{2(N+l)N!}} (2kr)^l \exp(-kr) L_{N-1}^{2l+1}(2kr) \tag{56}
$$

にて与えられる。また主量子数 $n = N + l$ を用いて書き直すと、

$$
R_{nl}(r) = 2k \sqrt{(2k) \frac{(n-l-1)!}{2n(n-l)!}} (2kr)^l \exp(-kr) L_{n-l-1}^{2l+1}(2kr) \tag{57}
$$

となる。