

前の節で得られた $v = m^2(m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ を上式に代入。

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \theta = 0$$

ここで、

$$z = \cos \theta$$

$$\theta(\theta) = P(z)$$

とおくと、

$$dz = -\sin \theta d\theta$$

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{dP}{dz} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P = 0$$

z の範囲は、 θ の範囲 $0 \leq \theta \leq \pi$ に対応して

$$-1 \leq z \leq 1$$

であるが、この範囲で P が有限になることができるのは

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

のときに限る。

(証明) $m = \phi$ のとき

$$(1 - z^2) \frac{d^2 P}{dz^2} - 2z \frac{dP}{dz} + \lambda P = 0$$

$$P = z^s \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n, \quad a_0 \neq 0$$

とおく。

$$(1 - z^2) \sum (s+n)(s+n-1) a_n z^{s+n-2} - 2z \sum (s+n) a_n z^{s+n-1} + \lambda \sum a_n z^{s+n} = 0$$

z^{s-2} の係数から $a_0 s = 0$ 。 $\therefore s = 0, 1$ 。 $s = 0$ をとって

$$(1 - z^2) \sum n(n-1) a_n z^{n-2} - 2z \sum n a_n z^{n-1} + \lambda \sum a_n z^n = 0$$

z^n の係数を取り出して

$$(n+1)(n+2) a_{n+2} = [n(n+1) - \lambda] a_n$$

したがって、有限項($a_l z^l$)で終わるためには

$$\lambda = l(l+1)$$

でなければならない。 $s = 1$ をとっても同様。

ここで l を**方位量子数**(azimuthal quantum number)と呼ぶ。

P を考えるとときには m は正の値をとることと約束する。 P を $P_l^m(z)$ または $P_l^m(\cos\theta)$ と書く。 P_l^m を Legendre(ルジャンドル)の陪関数(associated Legendre function)、特に $m=0$ のときには $P_l(z)$, $P_l(\cos\theta)$ と書いて Legendre の多項式(Legendre polynomial)とよぶ。

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_l^m}{dz} \right] + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right) P_l^m = 0$$

$m=0$ の場合、

$$\theta(\theta) = P_l(\cos\theta)$$

と書こう。 $\lambda = l(l+1)$ 、 $m=0$ とおけば、

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin\theta \frac{dP_l(\cos\theta)}{d\theta} \right] + l(l+1)P_l(\cos\theta) = 0$$

となる。 $z = \cos\theta$ とおけば、 $m=0$ とおいた方程式

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_l(z)}{dz} \right] + l(l+1)P_l(z) = 0$$

が得られる。これを **Legendre の微分方程式**とよぶ。いま

$$w = \frac{1}{\sqrt{1-2rz+r^2}}$$

という式を考える。

原点 O を中心として半径 1 の球面を考える。この球面と z 軸との交点 A に質量 1 の質点があるものとし、点 P (O からの距離 r)での万有引力のポテンシャルを考える。これを w とすれば、定数は別として、

$$w = \frac{1}{AP} = \frac{1}{\sqrt{1-2r\cos\theta+r^2}} = \frac{1}{\sqrt{1-2rz+r^2}}, \quad z = \cos\theta$$

となる。

これを r で展開する。

$$w = (1-2rz+r^2)^{-1/2} = 1 - \frac{1}{2}(-2zr+r^2) + \frac{3}{8}(-2zr+r^2)^2 + \dots, \quad r < 1 \text{ で収束}$$

としてみると、 r^l の係数は z について l 次の多項式であることがわかる。これを $P_l(z)$ と書く。

$$\frac{1}{\sqrt{1-2rz+r^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(z)r^l, \quad r < 1$$

である。左辺を $P_l(z)$ に対する母関数(generating function)とよぶ。

この P_l が(13.4-3)を満足することを示し、同時に、 P_l に対する漸化式を導くことをしよう。

まず(13.4-7)の対数をとって r で微分する。

$$\frac{z-r}{1-2rz+r^2} = \frac{\sum l P_l r^{l-1}}{\sum P_l r^l}$$

分母を払って

$$\sum (z-r)P_l r^l = (1-2rz+r^2) \sum l P_l r^{l-1}$$

両辺の r^l の係数を比較すれば

$$(l+1)P_{l+1}(z) - (2l+1)zP_l(z) + lP_{l-1}(z) = 0$$

が得られるが、これが漸化式の1つで、たとえば P_0, P_1 を知って P_2 が得られるというように、2つの続く l に対する P の数値を知れば、次に高い l の場合の数値が得られる。

次に $P_0 = 1, P_1 = z$ とし、 $l = 1$ とにおいて

$$P_2 = \frac{3z^2 - 1}{2}$$

が得られる。 $l = 2$ とおけば

$$P_3 = \frac{5z^3 - 3z}{2}$$

というように、 $P_2, P_3, P_4, \dots$ が得られる。

次に、対数をとって、今度は z で微分する。

$$\frac{r}{1-2rz+r^2} = \frac{\sum P'_l r^l}{\sum P_l r^l}$$

ただし P' は z による微係数を表わす。分母を払って、

$$r \sum P_l r^l = (1-2rz+r^2) \sum P'_l r^l$$

r^{l+1} の係数を比較して、

$$P_l - P'_{l-1} + 2zP'_l - P_{l+1}' = 0$$

z で微分すれば

$$(l+1)P_{l+1}' - (2l+1)zP'_l + lP_{l-1}' - (2l+1)P_l = 0$$

この式を2倍して $(13.4-11) \times (2l+1)$ を加えると

$$(2l+1)P_l = \frac{d}{dz}(P_{l+1} - P_{l-1}) \quad (\text{B})$$

(A)

という微分漸化式が得られる。

l をそろえる(微分はしてもかまわないから)ことによって P_l が Legendre の微分方程式(13.4-3)を満足することを示そう。

(A)を z で微分して(B)の $\frac{dP_{l-1}}{dz}$ を代入すれば

$$\frac{dP_{l+1}}{dz} = (l+1)P_l + z\frac{dP_l}{dz} \quad (\text{C})$$

もう一度(B)の $\frac{dP_{l+1}}{dz}$ をこの式の左辺に入れて、

$$\frac{dP_{l-1}}{dz} = -lP_l + z\frac{dP_l}{dz} \quad (\text{D})$$

(C)で l の代りに $l-1$ とおいて、

$$\frac{dP_l}{dz} = lP_{l-1} + z\frac{dP_{l-1}}{dz}$$

(D)によって

$$\frac{dP_l}{dz} = lP_{l-1} + z\left[-lP_l + z\frac{dP_l}{dz}\right]$$

したがって

$$(1 - z^2) \frac{dP_l}{dz} = l(P_{l-1} - zP_l)$$

これを z で微分し、 $\frac{dP_{l-1}}{dz}$ に(D)をもう一度使って、

$$\frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{dP_l}{dz} \right] + l(l+1)P_l = 0$$

が得られ、 P_l が Legendre の方程式を満足することが示される。

l のちがう 2 つの Legendre の多項式は直交している。

$$\int_{-1}^{+1} P_l(z)P_m(z)dz = 0, \quad l \neq m$$

である。 P_l と P_m ($l \neq m$)に対する Legendre の微分方程式

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_l}{dz} \right] + l(l+1)P_l(z) &= 0 \\ \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_m}{dz} \right] + m(m+1)P_m(z) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad l \neq m$$

で、第 2 の式に $P_l(z)$ を掛けて -1 、 $+1$ の間に積分する。

$$\int_{-1}^{+1} P_l(z) \frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_m}{dz} \right] dz + m(m+1) \int_{-1}^{+1} P_l(z)P_m(z) dz = 0.$$

$$\begin{aligned} \text{第 1 項} &= \left[P_l(z)(1-z^2) \frac{dP_m}{dz} \right]_{-1}^{+1} - \int_{-1}^{+1} (1-z^2) \frac{dP_l(z)}{dz} \frac{dP_m(z)}{dz} dz \\ &= - \int_{-1}^{+1} (1-z^2) \frac{dP_l(z)}{dz} \frac{dP_m(z)}{dz} dz \end{aligned}$$

したがって

$$- \int_{-1}^{+1} (1-z^2) \frac{dP_l(z)}{dz} \frac{dP_m(z)}{dz} dz + m(m+1) \int_{-1}^{+1} P_l(z)P_m(z) dz = 0$$

となる。 l と m との役割を交換すれば、第 1 項は変わらないから、

$$[l(l+1) - m(m+1)] \int_{-1}^{+1} P_l(z)P_m(z)dz = 0$$

すなわち

$$(l-m)(l+m+1) \int_{-1}^{+1} P_l(z)P_m(z)dz = 0$$

したがって、 $l \neq m$ ならば

$$\int_{-1}^{+1} P_l(z)P_m(z)dz = 0$$

となる。

Legendre の陪関数 $P_l^m(z)$ は

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_l^m}{dz} \right] + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right) P_l^m = 0$$

を満足する(約束により m は正とする)。この微分方程式を Legendre の微分方程式

$$\frac{d}{dz} \left[(1-z^2) \frac{dP_l}{dz} \right] + l(l+1)P_l = 0$$

とを比較しよう。これを z で m 回微分する。

$$\frac{d^m P_l}{dz^m} = v$$

とにおいて、

$$(1-z^2) \frac{d^2 v}{dz^2} - 2(m+1)z \frac{dv}{dz} + [l(l+1) - m(m+1)]v = 0$$

さらに

$$w = (1-z^2)^{m/2} v$$

とおく。 $v = (1-z^2)^{m/2} w$ をに代入して整理すれば

$$(1-z^2) \frac{d^2 w}{dz^2} - 2z \frac{dw}{dz} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] w = 0$$

となる。これはちょうど $P_l^m(z)$ の満たす微分方程式に一致している。それゆえ、 $-1 \leq z \leq 1$ にわたって有限な解として、

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m P_l}{dz^m}$$

が得られる。これから

$$m \leq l$$

でなければならないこともわかる。このことは量子状態を l 、 m によって分類する時に重要となる。

$P_l^m(z) = (1-z^2)^{m/2} \frac{d^m P_l}{dz^m}$ を z で微分し $(1-z^2)^{1/2}$ を掛ける。

$$\begin{aligned}
(1-z^2)^{m/2} \frac{dP_l^m(z)}{dz} &= (1-z^2)^{(m+1)/2} \frac{d^{m+1}P_l}{dz^{m+1}} - mz(1-z^2)^{(m-1)/2} \frac{d^m P_l}{dz^m} \\
&= P_l^{m+1}(z) - mz(1-z^2)^{-1/2} P_l^m(z)
\end{aligned}$$

それゆえに

$$[P_l^m(z)]^2 = (1-z^2) \left[\frac{dP_l^m(z)}{dz} \right]^2 + 2mzP_l^m(z) \frac{dP_l^m(z)}{dz} + \frac{m^2 z^2}{1-z^2} [P_l^m(z)]^2$$

したがって

$$\begin{aligned}
&\int_{-1}^{+1} [P_l^{m+1}(z)]^2 dz \\
&= \int_{-1}^{+1} (1-z^2) \frac{dP_l^m(z)}{dz} \frac{dP_l^m(z)}{dz} dz + 2m \int_{-1}^{+1} zP_l^m(z) \frac{dP_l^m(z)}{dz} dz + m^2 \int_{-1}^{+1} \frac{z^2}{1-z^2} [P_l^m(z)]^2 dz
\end{aligned}$$

右辺の第1, 2項は次のように部分積分法によって変形される。

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^{+1} (1-z^2) \frac{dP_l^m(z)}{dz} \frac{dP_l^m(z)}{dz} dz &= \left[(1-z^2) \frac{dP_l^m(z)}{dz} P_l^m(z) \right]_{-1}^{+1} - \int_{-1}^{+1} P_l^m(z) \left[\frac{d}{dz} \left\{ (1-z^2) \frac{dP_l^m(z)}{dz} \right\} \right] dz \\
&= \int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] dz \\
\int_{-1}^{+1} zP_l^m(z) \frac{dP_l^m(z)}{dz} dz &= \left[\frac{z}{2} [P_l^m(z)]^2 \right]_{-1}^{+1} - \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 dz = -\frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 dz
\end{aligned}$$

このようにして

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^{+1} [P_l^{m+1}(z)]^2 dz &= \int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2} \right] dz - m \int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 dz + m^2 \int_{-1}^{+1} \frac{z^2}{1-z^2} [P_l^m(z)]^2 dz \\
&= (l-m)(l+m+1) \int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 dz
\end{aligned}$$

m の代りに $m-1$ とにおいて

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 dz &= (l-m+1) \cdot (l+m) \int_{-1}^{+1} [P_l^{m-1}(z)]^2 dz \\
\int_{-1}^{+1} [P_l^{m-1}(z)]^2 dz &= (l-m+2) \cdot (l+m-1) \int_{-1}^{+1} [P_l^{m-2}(z)]^2 dz \\
&\dots\dots\dots \\
\int_{-1}^{+1} [P_l^1(z)]^2 dz &= l \cdot (l+1) \int_{-1}^{+1} [P_l(z)]^2 dz \\
\therefore \int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 dz &= \frac{l!}{(l-m)!} \frac{(l+m)!}{l!} \int_{-1}^{+1} [P_l(z)]^2 dz \\
\int_{-1}^{+1} [P_l^m(z)]^2 dz &= \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}
\end{aligned}$$

したがって

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(z) P_{l'}^m(z) dz = \begin{cases} 0, & l' \neq l, \\ \frac{2}{(2l+1)} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}, & l' = l \end{cases}$$

であることが証明できた。したがって、直交規格化関数列の形で与えれば $\theta(\theta)$ は

$$\theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta)$$

となる。

以上で波動関数 u が θ に対してどのような関数であるかがわかった。 φ に関する部分をいっしょにし、 m が負の値の場合をも含めてまとめれば

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

となる。 $m > 0$ の場合 $(-1)^{(m+|m|)/2} = (-1)^m$ 、 $m \leq 0$ の場合 $(-1)^{(m+|m|)/2} = 1$ である。 l 、 m のいろいろな値についての $Y_{l,m}$ を示すと次のとおりである。 l の値によって特別な名前がついている。

$l = 0$ の場合を s 状態

$l = 1$ の場合を p 状態

$l = 2$ の場合を d 状態

$l = 3$ の場合を f 状態

以下 $l = 4, 5, \dots$ に対 $g, h, \dots$ 状態とよぶ。

$\lambda = l(l+1)$ を入れれば、 R の満足する方程式は

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar} \{E - V(r)\} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0$$

となる。ここで

$$R(r) = \frac{1}{r} \chi(r)$$

とにおいて $R(r)$ の代りに $\chi(r)$ を考えることにする。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = E \chi$$

任意の ρ での χ を解くために

$$\chi(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\sqrt{-\eta} \rho} L(\rho)$$

とおく。 $L(\rho)$ に対する微分方程式は

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + 2[l+1 - \rho\sqrt{-\mu}] \frac{dL}{d\rho} + 2[1 - (l+1)\sqrt{-\mu}] L = 0$$

となる。

Laguerre の多項式と陪多項式

$$L_k(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}) \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

は x につき k 次の多項式であるが、これをラゲール(Laguerre)の多項式とよぶ。これは

$$L_k(x) = k! \sum_{r=0}^k (-1)^r C_r \frac{x^r}{r!}$$

と書けるが、 k の小さい方のいくつかを書けば

$$\left. \begin{aligned} L_0(x) &= 1, \quad L_1(x) = -x + 1, \quad L_2(x) = x^2 - 4x + 2 \\ L_3(x) &= x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \end{aligned} \right\}$$

である。

$L_k(x)$ は

$$x \frac{d^2 L_k}{dx^2} + (1-x) \frac{dL_k}{dx} + kL_k = 0$$

を満足する。

$$L_k^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_k(x) \quad s \leq k$$

を **Laguerre の陪多項式**(associated Laguerre polynomial, または generalized Laguerre polynomial) とよぶ。 $L_k^s(x)$ の満たす微分方程式は

$$x \frac{d^2 L_k^s}{dx^2} + (s+1-x) \frac{dL_k^s}{dx} + (k-s)L_k^s = 0$$

である。いくつかの L_k^s を示せば

$$\begin{aligned} L_1^1(x) &= -1, \quad L_2^1(x) = 2x - 4, \quad L_2^2(x) = 2, \\ L_3^1(x) &= -3x^2 + 18x - 18, \quad L_3^2(x) = -6 + 18, \\ L_3^3(x) &= -6 \end{aligned}$$

である。

後の便宜のため $k = n + l$, $s = 2l + 1$ とおけば

$$e^{-x/2} x^l L_{n+l}^{2l+1}(x)$$

を **Laguerre の陪関数** とよぶ。後に規格化に使う式として

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

がある。積分の中の x^2 は極座標による体積積分を考えてのものである。

ここで **Schrödinger** の方程式の動径方向の解にかえろう。 $\chi(\rho)$ の中の因数 $L(\rho)$ の満足する方程式 $\sqrt{-\eta}$ を $\frac{1}{n}$ とおいたもの

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + 2\left(l+1 - \frac{\rho}{n}\right) \frac{dL}{d\rho} + 2\left(1 - \frac{l+1}{n}\right) L = 0$$

で

$$x = \frac{2}{n} \rho$$

とおけば

$$x \frac{d^2 L}{dx^2} + [2(l+1) - x] \frac{dL}{dx} + [n - (l+1)] L = 0$$

となり、

$$s = 2l + 1, \quad k = n + l$$

とおけば、両者は一致する。したがって

$$L(\rho) = L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2}{n} \rho \right)$$

であることがわかる。

$s \leq k$ であるから、したがって

$$n \geq l + 1$$

であり、したがって $n = 1$ のときは $l = 0$ に限られる。 $n = 2$ のときは $l = 0, 1$ の2つの場合、 $n = 3$ のときには $l = 0, 1, 2$ の場合がある。

前の節で得た結果を元の $R(r)$ に直し、これに n, l の添字をつけておけば

$$R_{n,l}(r) = \text{定数} \times \left(\frac{2r}{na} \right)^l e^{-r/na} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na} \right)$$

または **Bohr** 半径 a_0 を使えば

$$R_{n,l}(r) = \text{定数} \times \left(\frac{2Z\mu r}{na_0 m_e} \right)^l e^{-\frac{Z\mu}{na_0 m_e} r} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z\mu}{na_0 m_e} r \right)$$

となる。定数は $R_{n,l}(r)$ の規格化条件から得られる。規格化条件を使って書けば

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z\mu}{na_0m_e}\right)^3} \left(\frac{2Z\mu}{na_0m_e}r\right)^l e^{-rZ/na} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z\mu}{na_0m_e}r\right)$$

となる。

これで水素原子の陽子のまわりを回る電子の Schrödinger の方程式の解が全部出そろった。 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ に掛ければよい。完全に書けば

$$u_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \left\{ \begin{aligned} & \left[\left(\frac{2Z\mu}{na_0m_e}\right)^{2l+3} \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \\ & \times r^l e^{-\frac{Z\mu}{na_0m_e}r} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Z\mu}{na_0m_e}r\right) P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \end{aligned} \right\}$$

n : 主量子数(principal quantum number) $n = 1, 2, 3, \dots$
 l : 方位量子数(azimuthal quantum number) $0 \leq l \leq n-1$
 m : 磁気量子数(magnetic quantum number) $-l \leq m \leq l$