

水素原子のシュレディンガー方程式とその解について

3次元空間における時間に依存しないシュレディンガー方程式は以下のように与えられる.

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

このとき, ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が距離 r にのみ依存する場合 (中心力場), シュレディンガー方程式は次のようになる.

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

外場が中心力の場合であるとき, 波動関数は3次元極座標を用いて $\varphi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$ のように変数分離をすることができる. その前にラプラシアン ∇^2 を極座標を用いた形へと変形しておく. 極座標表示は,

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (3)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (4)$$

$$z = r \cos \theta \quad (5)$$

$$r \geq 0, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi < 2\pi \quad (6)$$

これを (r, θ, ϕ) について解くと,

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (7)$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x} \quad (8)$$

$$\tan^2 \theta = \frac{x^2 + y^2}{z^2} \quad (9)$$

連鎖律から, x, y, z に関する偏微分は次のようになる.

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (12)$$

(7), (8), (9) から, r, θ, ϕ についての偏微分は以下のようになる,

$$\begin{aligned} 2r \frac{\partial r}{\partial x} &= 2x & 2r \frac{\partial r}{\partial y} &= 2y & 2r \frac{\partial r}{\partial z} &= 2z \\ \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{x}{r} & \frac{\partial r}{\partial y} &= \frac{y}{r} & \frac{\partial r}{\partial z} &= \frac{z}{r} \\ \frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi & \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi & \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\frac{y}{x^2} & \frac{1}{\cos^2 \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{1}{x} \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\frac{y}{x^2} \cos^2 \phi & \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{1}{x} \cos^2 \phi \\ \frac{\partial \phi}{\partial x} &= -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} & \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
\frac{2 \tan \theta}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{2x}{z^2} & \frac{2 \tan \theta}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{2y}{z^2} & \frac{2 \tan \theta}{\cos^2 \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{2(x^2 + y^2)}{z^3} \\
\frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi & \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{1}{r} \sin \theta
\end{aligned} \tag{15}$$

以上から、各変数の一階微分はそれぞれ以下になる。

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{16}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{17}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \tag{18}$$

続いて二階微分を考える。以上のそれぞれが微分演算子であることに気をつけると、

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

展開で生じる各項を計算してみよう。

$$\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) = \sin^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} \tag{19}$$

$$\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{r} \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} - \frac{1}{r^2} \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \tag{20}$$

$$\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = -\frac{1}{r} \cos \phi \sin \phi \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} + \frac{1}{r^2} \cos \phi \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{21}$$

$$\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \cos \theta \sin \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial r} + \frac{1}{r} \cos^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial r} \tag{22}$$

$$\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{r^2} \cos^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{1}{r^2} \cos \theta \sin \theta \cos^2 \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \tag{23}$$

$$\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = -\frac{\cos \theta \cos \phi \sin \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} + \frac{\cos^2 \theta \cos \phi \sin \phi}{r \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{24}$$

$$-\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{1}{r} \sin \phi \cos \phi \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial r} + \frac{1}{r} \sin^2 \phi \frac{\partial}{\partial r} \tag{25}$$

$$-\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = -\frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \tag{26}$$

$$-\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(-\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \frac{\sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{27}$$

長い計算だったが、以上から x の二階微分は以下になる。

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \sin^2 \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \cos^2 \theta \cos^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \tag{28}$$

$$+ \frac{2 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} - \frac{2 \cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} - \frac{2 \cos \theta \cos \phi \sin \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \tag{29}$$

$$+ \frac{1}{r} (\cos^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \phi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(-2 \sin \theta \cos \theta \cos^2 \phi + \frac{\cos \theta \sin^2 \phi}{\sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{2 \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \tag{30}$$

非常に煩雑な計算だが、これをあと y, z について行う。

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \tag{31}$$

こちらも展開したときの各項をそれぞれ計算する。

$$\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) = \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} \tag{32}$$

$$\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} - \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (33)$$

$$\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \frac{\sin \phi \cos \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} - \frac{\sin \phi \cos \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (34)$$

$$\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial r} + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (35)$$

$$\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{\cos \theta \sin \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (36)$$

$$\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} - \frac{\cos^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (37)$$

$$\frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial r} + \frac{\cos^2 \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (38)$$

$$\frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{\cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \theta} + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (39)$$

$$\frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) = \frac{\cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{\cos \phi \sin \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (40)$$

以上から y の二階偏微分は以下ようになる.

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \sin^2 \theta \sin^2 \phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2 \theta \sin^2 \phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos^2 \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (41)$$

$$+ \frac{2 \cos \theta \sin \theta \sin^2 \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{2 \cos \phi \sin \phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} + \frac{2 \cos \theta \sin \phi \cos \phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \quad (42)$$

$$+ \frac{1}{r} (\cos^2 \theta \sin^2 \phi + \cos^2 \phi) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(-2 \sin \theta \cos \theta \sin^2 \phi + \frac{\cos \theta \cos^2 \phi}{\sin \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{2 \cos \phi \sin \phi}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (43)$$

さて, ゴールまでは後もう少しだ.

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (44)$$

こちらも展開したときの各項は,

$$\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \right) = \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} \quad (45)$$

$$\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = -\frac{\sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{\cos \theta \sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (46)$$

$$-\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} \right) = -\frac{\cos \theta \sin \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{\sin^2 \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (47)$$

$$-\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (48)$$

z についての計算は比較的簡単であるため、少なくともこれくらいは実際に計算しておこう。

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \cos^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} - \frac{2 \sin \theta \cos \theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{\sin^2 \theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2 \cos \theta \sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (49)$$

以上から、3次元極座標でのラプラシアンは、

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (50)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda(\theta, \phi) \quad (51)$$

$$\Lambda(\theta, \phi) = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (52)$$

ここで、 $\Lambda(\theta, \phi)$ は各変数に関する微分演算子である。

ようやく3次元極座標表示での中心力場のシュレディンガー方程式が求まった。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda(\theta, \phi) \right] + V(r) \right\} \varphi(r, \theta, \phi) = E \varphi(r, \theta, \phi) \quad (53)$$

これを用いて変数分離をしよう。 $\varphi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ を代入すると、 $R(r)$ 、 $Y(\theta, \phi)$ はそれぞれ r 、 (θ, ϕ) のみに依存することに気をつけると、

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) \right) R(r)Y(\theta, \phi) - \frac{\hbar^2}{2mr^2} \Lambda(\theta, \phi) R(r)Y(\theta, \phi) &= E R(r)Y(\theta, \phi) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + r^2 V(r) - r^2 E \right) R(r)Y(\theta, \phi) &= \frac{\hbar^2}{2m} \Lambda(\theta, \phi) R(r)Y(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (54)$$

ここで、微分演算子の作用するものに気をつけながら、両辺 $\frac{\hbar^2}{2m} R(r)Y(\theta, \phi)$ で割ると、

$$\frac{1}{R(r)} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \right) R(r) = -\frac{\Lambda(\theta, \phi)Y(\theta, \phi)}{Y(\theta, \phi)} \quad (55)$$

式 (55) の左辺は r のみの関数、右辺は (θ, ϕ) のみの関数であるため、これらは (r, θ, ϕ) に無関係な定数となることがわかる。ここではとりあえずその定数を C とすると、次の2式が得られる。

$$\left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \right) R(r) = C R(r) \quad (56)$$

$$\Lambda(\theta, \phi)Y(\theta, \phi) = -C Y(\theta, \phi) \quad (57)$$

定数 C は境界条件によって定まるため、 C の条件を探るため、式 (57) について考えていこう。具体的に表示すると、

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) Y(\theta, \phi) = -C Y(\theta, \phi) \quad (58)$$

角変数についても変数分離をしよう。 $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ を代入すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \Theta(\theta)\Phi(\phi) &= -C \Theta(\theta)\Phi(\phi) \\ \left(\sin^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \sin \theta \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + C \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta)\Phi(\phi) &= -\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta)\Phi(\phi) \\ \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta)\Phi(\phi) &= -\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta)\Phi(\phi) \\ \frac{1}{\Theta(\theta)} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta) &= -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) \end{aligned} \quad (59)$$

ここまで変形したら先ほどと同様にある定数を C' として,

$$\left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + C \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta) = C' \Theta(\theta) \quad (60)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} = -C' \Phi(\phi) \quad (61)$$

(61) は簡単に解けて, 一般解は,

$$\Phi(\phi) = A e^{i\sqrt{C'}\phi} + B e^{-i\sqrt{C'}\phi} \quad (62)$$

物理的描像から $\Phi(\phi)$ についての境界条件を考えると, 変数 ϕ は一周する同じ点を指す. すなわち 2π の整数倍だけ変化しても表す点は変わらない. このことから境界条件は,

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \quad (63)$$

であるとわかる. ここから, 定数 C' は

$$\sqrt{C'} = m \quad (64)$$

$$C' = m^2 \quad (65)$$

$$(m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

また, 波動関数が満たすべき条件として, 規格化直交条件がある. これを考えると,

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^*(\phi) \Phi_m(\phi) d\phi = \delta_{mm'} \quad (66)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} (A e^{-im'\phi} + B e^{im'\phi})(A e^{im\phi} + B e^{-im\phi}) d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} (A^2 e^{i(m-m')\phi} + AB(e^{i(m+m')\phi} + e^{-i(m+m')\phi}) + B^2 e^{-i(m-m')\phi}) d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} (A^2 e^{i(m-m')\phi} + 2AB \cos[(m+m')\phi] + B^2 e^{-i(m-m')\phi}) d\phi \end{aligned} \quad (67)$$

$m \neq m'$ のときは積分は 0 となる. $m = m'$ のとき,

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} (A^2 + B^2) d\phi &= 2\pi(A^2 + B^2) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (68)$$

基底関数はそこそこ自由にとれるため, 扱いやすく規格化直交条件を満たすものを次のように選ぶ.

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (69)$$

さて, 定数 C' の正体がわかったため, (60) に代入して解について考えていこう.

$$\begin{aligned} & \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + C \sin^2 \theta \right) \Theta(\theta) = m^2 \Theta(\theta) \\ & \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \end{aligned} \quad (70)$$

θ のままだと三角関数が入って扱いづらい. $z = \cos \theta$ と置く. ただし $-1 \leq z \leq 1$ であることに注意する.

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\theta} &= \frac{dz}{d\theta} \frac{d}{dz} \\ &= -\sin \theta \frac{d}{dz} \end{aligned} \quad (71)$$

$$\sin \theta \frac{d}{d\theta} = -\sin^2 \theta \frac{d}{dz} \quad (72)$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) &= \sin \theta \frac{d}{dz} \left(\sin^2 \theta \frac{d}{dz} \right) \\ \frac{1}{\sin \theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) &= \frac{d}{dz} \left((1 - z^2) \frac{d}{dz} \right)\end{aligned}\quad (73)$$

これより, $\Theta(\theta)$ に関する方程式は, $P(z) = \Theta(\theta)$ として,

$$\frac{d}{dz} \left((1 - z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right) + \left(C - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P(z) = 0 \quad (74)$$

$$(1 - z^2) \frac{d^2 P(z)}{dz^2} - 2z \frac{dP(z)}{dz} + \left(C - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P(z) = 0 \quad (75)$$

さて, こちらも定数 C の条件を求めよう. 波動関数は定義域内で発散しないことが要請される. 微分方程式は $z = \pm 1$ に特異点を持つため, この項をどうにかしたい. ここで $P(z) = (1 - z^2)^k Q(z)$ とおいて代入してみる.

$$\frac{dP(z)}{dz} = (1 - z^2)^k \frac{dQ(z)}{dz} - 2kz(1 - z^2)^{k-1} Q(z) \quad (76)$$

$$\frac{d^2 P(z)}{dz^2} = (1 - z^2)^k \frac{d^2 Q(z)}{dz^2} - 4kz(1 - z^2)^{k-1} \frac{dQ(z)}{dz} - 2k(1 - z^2)^{k-1} Q(z) + 4k(k-1)z^2(1 - z^2)^{k-2} Q(z) \quad (77)$$

これより,

$$(1 - z^2) \frac{d^2 P(z)}{dz^2} = (1 - z^2)^{k+1} \frac{d^2 Q(z)}{dz^2} - 4kz(1 - z^2)^k \frac{dQ(z)}{dz} - 2k(1 - z^2)^k Q(z) + 4k(k-1)z^2(1 - z^2)^{k-1} Q(z) \quad (78)$$

$$-2z \frac{dP(z)}{dz} = -2z(1 - z^2)^k \frac{dQ(z)}{dz} + 4kz^2(1 - z^2)^{k-1} Q(z) \quad (79)$$

以上から,

$$(1 - z^2) \frac{d^2 Q(z)}{dz^2} - 2(1 + 2k)z \frac{dQ(z)}{dz} + \left(C - 2k - \frac{m^2 - 4k^2 z^2}{1 - z^2} \right) Q(z) = 0 \quad (80)$$

方程式から, $m^2 = 4k^2$ であれば方程式は $z = \pm 1$ で発散しなくなる. ただし, $k = -\frac{|m|}{2}$ は $P(z)$ が発散するため, $k = \frac{|m|}{2}$ を選ぶ. すると $Q(z)$ に関する方程式は,

$$(1 - z^2) \frac{d^2 Q(z)}{dz^2} - 2(1 + |m|)z \frac{dQ(z)}{dz} + (C - |m|(|m| + 1)) Q(z) = 0 \quad (81)$$

この解を求めるため, $Q(z)$ が級数解を持つとして, どのような形となるか考えよう.

$$Q(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n \quad (82)$$

とすると, 一階微分, 二階微分はそれぞれ

$$\frac{dQ(z)}{dz} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n n z^{n-1} \quad (83)$$

$$\frac{d^2 Q(z)}{dz^2} = \sum_{n=2}^{\infty} c_n n(n-1) z^{n-2} \quad (84)$$

これらを代入すると,

$$\begin{aligned}& \sum_{n=2}^{\infty} c_n n(n-1) z^{n-2} - \sum_{n=2}^{\infty} c_n n(n-1) z^n - 2(1 + |m|) \sum_{n=1}^{\infty} c_n n z^n + (C - |m|(|m| + 1)) \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n = 0 \\& \sum_{n=0}^{\infty} [c_{n+2}(n+2)(n+1) - c_n n(n-1) - 2(1 + |m|)c_n + (C - |m|(|m| + 1))c_n] z^n = 0 \\& \sum_{n=0}^{\infty} [c_{n+2}(n+2)(n+1) - c_n n(n-1) - c_n(|m| + 1)(|m| + 2) + Cc_n] z^n = 0 \\& \sum_{n=0}^{\infty} [c_{n+2}(n+2)(n+1) - c_n((n + |m|)(n + |m| + 1) - C)] z^n = 0\end{aligned} \quad (85)$$

これが定義域内の任意の z について成り立つためには係数が 0 とならなければならない。従って、

$$c_{n+2} = \frac{(n+|m|)(n+|m|+1) - C}{(n+2)(n+1)} c_n \quad (86)$$

以上より、 n と $n+2$ の間の漸化式が得られた。また、 n が奇数と偶数の場合で独立な解が得られることに気をつけよう。

このままでは定数 C の条件がわからないため、境界条件について考えよう。波動関数の要請から、 $z = \pm 1$ で有界である必要がある。ここで、 n が大きいところで係数がどのような振る舞いをするか考えてみよう。

$$\frac{c_{n+2}}{c_n} \sim 1 \quad (87)$$

従って、級数が無限項続くとき $z = \pm 1$ で発散することがわかる。つまり解は有限項、すなわち多項式でなければならない。これより定数 C の条件は、

$$C = l(l+1), (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (88)$$

とすると、 $l = n + |m|$ で (86) の右辺は 0 となり、以降の係数は 0 となることがわかる。よって、 $P(z)$ についての方程式は次のようになった。

$$(1 - z^2) \frac{d^2 P(z)}{dz^2} - 2z \frac{dP(z)}{dz} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P(z) = 0 \quad (89)$$

この解はルジャンドルの陪多項式で与えられることが知られている。一般の m について考えることは難しいため、まず $m = 0$ の時を考えてみよう。

$$(1 - z^2) \frac{d^2 P(z)}{dz^2} - 2z \frac{dP(z)}{dz} + l(l+1)P(z) = 0 \quad (90)$$

ここでも級数解を仮定し代入する。よく考えればすぐに係数間の漸化式がわかる。(86) において $m = 0$ とすれば良く、

$$c_{n+2} = \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+2)(n+1)} c_n \quad (91)$$

$$= -\frac{(l-n)(l+n+1)}{(n+2)(n+1)} c_n \quad (92)$$

もっと具体的な表し方を求めよう。 $a_l = \frac{(2l)!}{2^l(l!)^2}$ として、各係数は、

$$\begin{aligned} a_l &= -\frac{2(2l-1)}{l(l-1)} c_{l-2} \\ &= (-1)^k \frac{2 \cdot 4 \cdots 2k(2l-1)(2l-3) \cdots (2l-2k+1)}{l(l-1) \cdots (l-2k+2)(l-2k+1)} a_{l-2k} \\ &= (-1)^k \frac{2^k k! (l-2k)!}{l!} \frac{(2l)!(l-k)!}{(2l-2k)! 2^k k!} a_{l-2k} \\ &= (-1)^k \frac{k!(2l)!(l-k)!(l-2k)!}{(l!)^2 (2l-2k)!} a_{l-2k} \end{aligned} \quad (93)$$

$$\begin{aligned} a_{l-2k} &= (-1)^k \frac{(l!)^2 (2l-2k)!}{k!(2l)!(l-k)!(l-2k)!} a_l \\ a_{l-2k} &= (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} \end{aligned} \quad (94)$$

l が偶数の時、偶数乗の項のみで 0 から l までであるため、項数は $l/2$ 個。奇数の時、奇数乗のみで 1 から l までで $(l-1)/2$ 個となる。よって解は、

$$P_l(z) = \sum_{k=0}^{\lfloor \frac{l}{2} \rfloor} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} z^{l-2k} \quad (95)$$

この多項式 $P_l(z)$ のことをルジャンドル多項式と呼ぶ。

続いて一般の m に対する解を考えよう。級数解法は大変であるため別の手法を用いる。式 (90) の両辺を $|m|$ 解微分する。

$$\frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} \left((1-z^2) \frac{d^2 P(z)}{dz^2} \right) = (1-z^2) \frac{d^{|m|+2} P(z)}{dz^{|m|+2}} - 2|m|z \frac{d^{|m|+1} P(z)}{dz^{|m|+1}} - |m|(|m|-1) \frac{d^{|m|} P(z)}{dz^{|m|}} \quad (96)$$

$$\frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} \left(2z \frac{dP(z)}{dz} \right) = 2z \frac{d^{|m|+1} P(z)}{dz^{|m|+1}} + 2|m| \frac{d^{|m|} P(z)}{dz^{|m|}} \quad (97)$$

従って,

$$(1-z^2) \frac{d^{|m|+2} P(z)}{dz^{|m|+2}} - 2(|m|+1)z \frac{d^{|m|+1} P(z)}{dz^{|m|+1}} + (l-|m|)(l+|m|+1) \frac{d^{|m|} P(z)}{dz^{|m|}} = 0 \quad (98)$$

これより、方程式は $Q(z)$ に関するものとなっていることがわかるため、

$$Q(z) = \frac{d^{|m|} P_l(z)}{dz^{|m|}} \quad (99)$$

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_l(z)}{dz^{|m|}} \quad (100)$$

この関数 $P_l^m(z)$ はルジャンドルの陪関数と呼ばれる。また、ルジャンドル関数はロドリゲスの公式でも求めることができる。

$$P_l(z) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dz^l} (z^2 - 1)^l \quad (101)$$

元の角変数に直した $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は、

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = C_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (102)$$

$$(l = 0, 1, 2, \dots, m = -l, -l+1, \dots, l-1, l)$$

C_{lm} は規格化定数であり、この関数は球面調和関数と呼ばれる。また、 l は軌道量子数、 m は磁気量子数である。

以上までで角変数に関する波動関数を導出したが、一つ注意として角度方向の成分は中心力ポテンシャルによらずこの形となることは押さえておこう。

次に動径方向の波動関数について考えていこう。ここではクーロンポテンシャルを考える。

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (103)$$

を代入する。また、磁気量子数と混同するのを避けるため、電子の質量を m_e とする。

$$\left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} (E - V(r)) \right) R(r) = l(l+1)R(r)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R(r) + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] R(r) = ER(r) \quad (104)$$

今、束縛状態を知りたいため、 $E < 0$ を考える。はじめに、方程式の形を変形して整理することから始めよう。

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad (105)$$

とすると、

$$\frac{d}{dr} R(r) = \frac{d}{dr} \left(\frac{\chi(r)}{r} \right)$$

$$= \frac{1}{r} \frac{d\chi(r)}{dr} - \frac{\chi(r)}{r^2} \quad (106)$$

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dr^2}R(r) &= \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d\chi(r)}{dr} - \frac{\chi(r)}{r^2} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi(r)}{dr} + \frac{2}{r^3}\chi(r)\end{aligned}\quad (107)$$

これより,

$$\begin{aligned}\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R(r) &= \frac{1}{r} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} - \frac{2}{r^2} \frac{d\chi(r)}{dr} + \frac{2}{r^3}\chi(r) + \frac{2}{r} \left(\frac{1}{r} \frac{d\chi(r)}{dr} - \frac{\chi(r)}{r^2} \right) \\ &= \frac{1}{r} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2}\end{aligned}\quad (108)$$

従って, 動径方向の方程式は,

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] \chi(r) &= E\chi(r) \\ \frac{d^2\chi(r)}{dr^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - |E| \right) \chi(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi(r) &= 0\end{aligned}\quad (109)$$

しかしこのままでもまだ方程式の見通しが悪いので, 変数変換などをする.

$$\rho = \alpha r \quad (110)$$

として, うまく定数がきれいになるような α を求めてみよう.

$$\frac{d^2}{dr^2} = \alpha^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \quad (111)$$

より,

$$\begin{aligned}\alpha^2 \frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 \rho} - |E| \right) - \alpha^2 \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi(\rho) &= 0 \\ \frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \alpha \rho} - \frac{2m_e |E|}{\alpha^2 \hbar^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi(\rho) &= 0\end{aligned}\quad (112)$$

この内, ρ を含む項の係数なるべく簡単にしたい. そのためある定数 k を用いて

$$\lambda = \frac{m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \alpha} \quad (113)$$

$$\frac{2m_e |E|}{\alpha^2 \hbar^2} = k^2 \quad (114)$$

としてみる. すると λ は,

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m_e |E|}{k^2 \hbar^2}} \quad (115)$$

$$\lambda = \frac{k m_e e^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2} \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e |E|}} \quad (116)$$

これより,

$$\frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - k^2 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] \chi(\rho) = 0 \quad (117)$$

この解の漸近的な振る舞いを理解しよう. $\rho \rightarrow 0$ で, クーロンポテンシャル項は遠心力ポテンシャルに比べて影響は小さいため,

$$\frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \chi(\rho) = 0 \quad (118)$$

この解を $\chi(\rho) = \rho^\beta$ と仮定して代入してみる.

$$\beta(\beta - 1)\rho^{\beta-2} - l(l+1)\rho^{\beta-2} = 0 \quad (119)$$

これより, $\beta = -l, l+1$ が得られる. $\beta = -l$ では原点で波動関数が発散するため規格化できず不適. 従って今適当なのは $\beta = l+1$ である. $\rho \rightarrow \infty$ で,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2} &= k^2\chi(\rho) \\ \chi(\rho) &= e^{\pm k\rho} \end{aligned} \quad (120)$$

ただし波動関数は遠方で発散してはいけないため, 指数が負の解を選び,

$$\chi(\rho) = f(\rho)e^{-k\rho} \quad (121)$$

とすると,

$$\frac{d^2\chi(\rho)}{d\rho^2} = e^{-k\rho} \frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2} - 2e^{-k\rho} k \frac{df(\rho)}{d\rho} + e^{-k\rho} k^2 f(\rho) \quad (122)$$

これより, $f(\rho)$ についての方程式を得ることができ,

$$\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2} - 2k \frac{df(\rho)}{d\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f(\rho) = 0 \quad (123)$$

$f(\rho)$ から原点付近での振る舞いを分離して,

$$f(\rho) = \rho^{l+1} L(\rho) \quad (124)$$

これより,

$$\frac{df(\rho)}{d\rho} = \rho^{l+1} \frac{dL(\rho)}{d\rho} + (l+1)\rho^l L(\rho) \quad (125)$$

$$\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2} = \rho^{l+1} \frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2} + 2(l+1)\rho^l \frac{dL(\rho)}{d\rho} + (l+1)l\rho^{l-1} L(\rho) \quad (126)$$

これより,

$$\rho \frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2} L + (2l+2-2k\rho) \frac{dL(\rho)}{d\rho} + (\lambda - 2kl - 2k) L(\rho) = 0 \quad (127)$$

ここでようやく k の値を定めよう. $k = 1/2$ とすれば見た目がよくなることがわかる.

$$\rho \frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2} + (2l+2-\rho) \frac{dL(\rho)}{d\rho} + (\lambda - l - 1) L(\rho) = 0 \quad (128)$$

さ $L(\rho)$ はもはやおとなしい関数であるため, 角度方向の関数と同様に級数を仮定して形を求めよう. ただし, 方程式は $\rho = 0$ に確定特異点を持つため,

$$L(\rho) = \rho^p \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \quad (129)$$

と仮定する.

$$\frac{dL(\rho)}{d\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} (p+k) c_k \rho^{p+k-1} \quad (130)$$

$$\frac{d^2L(\rho)}{d\rho^2} = \sum_{k=0}^{\infty} (p+k)(p+k-1) c_k \rho^{p+k-2} \quad (131)$$

これを代入して,

$$\begin{aligned}
& \sum_{k=0}^{\infty} (p+k)(p+k-1)c_k \rho^{p+k-1} + (2l+2) \sum_{k=0}^{\infty} (p+k)c_k \rho^{p+k-1} - \sum_{k=0}^{\infty} (p+k)c_k \rho^{p+k} + \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^{p+k} = 0 \\
& \quad \{p(p-1) + (2l+2)p\} c_0 \rho^{p-1} \\
& + \sum_{k=1}^{\infty} [(p+k)(p+k-1)c_k + (2l+2)(p+k)c_k - (p+k-1)c_{k-1} + (\lambda-l-1)c_{k-1}] \rho^{p+k-1} = 0 \\
& \quad p(p+2l+1)c_0 \rho^{p-1} + \sum_{k=1}^{\infty} [(p+k)(p+k+2l+1)c_k - (p+k+l-\lambda)c_{k-1}] \rho^{p+k-1} = 0 \tag{132}
\end{aligned}$$

これより, この方程式が ρ にらず成り立つためには,

$$p(p+2l+1)c_0 = 0 \tag{133}$$

$$(p+k)(p+k+2l+1)c_k - (p+k+l-\lambda)c_{k-1} = 0 \tag{134}$$

(133) より, $c_0 = 0$ では無意味であるため, $p = 0, -2l-1$ である. $l \geq 0$ であるため, 負の解は原点で発散するため不適. よって $p = 0$. これより,

$$c_k = \frac{k+l-\lambda}{k(k+2l+1)} c_{k-1} \tag{135}$$

$$c_{k+1} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)} c_k \tag{136}$$

ここで, k の大きいところでは,

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} \sim \frac{1}{k} \tag{137}$$

であるため, 級数が無限項であると, $L(\rho) \sim e^\rho$ となる. すると波動関数が無限遠で発散するため不適. 従って級数は有限で無くてはならない. よって, λ の値は制限されて,

$$\lambda = n_r + l + 1 \equiv n \tag{138}$$

のような整数となる. ただし $n_r \geq 0$ の整数, $n \geq 1$ の整数である. n は主量子数である. 主量子数を用いると, エネルギー固有値は,

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \tag{139}$$

$$= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \frac{1}{n^2} \tag{140}$$

ここで r_0 はボーア半径で,

$$r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \tag{141}$$

また,

$$\alpha = \sqrt{\frac{8m_e |E|}{\hbar^2}} = \frac{2}{nr_0} \tag{142}$$

もう少し $L(\rho)$ を考察する. $L(\rho)$ に関する方程式はラゲールの陪微分方程式の 1 種である. 方程式の一般形は,

$$\rho \frac{d^2 L_n^m(\rho)}{d\rho^2} + (m+1-\rho) \frac{dL_n^m(\rho)}{d\rho} + (n-m)L_n^m(\rho) = 0 \tag{143}$$

この解は,

$$L_n^m(\rho) = \frac{d^m}{d\rho^m} \left[e^\rho \frac{d^n}{d\rho^n} (e^{-\rho} \rho^n) \right] \tag{144}$$

動径方向の微分方程式については $n \rightarrow n + l$, $m \rightarrow 2l + 1$ にしたものである．従って，動径方向の波動関数は，規格化定数を C_{nl} として，

$$R_{nl}(r) = C_{nl} \exp\left(-\frac{r}{nr_0}\right) \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{nr_0}\right) \quad (145)$$

となる．