§5　１中心１電子系動径方程式の解

この章の前半では，既に得ている動径方程式の解が満足すべき条件を考える．電子は束縛されていること, 即ち, E＜０, r→∞で動径関数 P(r)→0 であること，又，電子が中心核（芯）と融合していないこと，即ち，r→0 で動径関数 P(r)→0, の条件が重要である．これらの条件を考慮することにより，動径関数の級数解が得られ，主量子数(n)との関連が理解できる．後半では，動径関数の級数解はラゲール（Laguerre）の陪多項式を用いて表現されること，そして，ラゲールの陪多項式はラゲールの陪微分方程式の解であることを述べる．ラゲールの多項式，母関数，微分方程式とラゲールの陪多項式，母関数，陪微分方程式について説明し，動径関数の解析解を求め，動径関数の規格化，直交性を確認する．

(5-1)　動径方程式の解が満たすべき条件

(§1-4)で見たように動径方程式は,

$$(-\frac{\hbar^2}{2mr^2})\frac{d}{dr}(r^2\frac{d\mathrm{R}}{dr})+\{\mathrm{V}(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}-E\}\mathrm{R}=0 \qquad (1\text{-}4\text{-}11)$$

であった．m は換算質量で，磁気量子数の m ではない．ここで,

$$\mathrm{R(r)}=\frac{1}{\mathrm{r}}\cdot\mathrm{P(r)} \qquad (1\text{-}4\text{-}9)$$

とおくと，(1-4-11)の動径方程式は次のように少し簡単になった．

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}})\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{P}}{\mathrm{dr}^2}+\{\mathrm{V}(r)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mathrm{mr}^2}-\mathrm{E}\}\mathrm{P}=0 \qquad (1\text{-}4\text{-}12)$$

(1-4-9)の形にすると，規格化条件は

$$\int_{r=0}^{\infty}|\mathrm{R}(r)|^2r^2dr=\int_{r=0}^{\infty}|\mathrm{P}(r)|^2dr=1 \qquad (1\text{-}4\text{-}15)$$

となる．

以下では，(1-4-12)で $V(r)=\text{-}Ze^2/r$ として元の形に戻し，係数をはらって次の形にしたものを動径方程式とする．

$$\frac{d^2P}{dr^2}+\{(\frac{2m}{\hbar^2})E+(\frac{2m}{\hbar^2})(\frac{Ze^2}{r})-\frac{l(l+1)}{r^2}\}P=0 \qquad (5\text{-}1\text{-}1)$$

原子核（中心芯）に束縛されている「結合した電子」を考えている訳であるから,「結合した電子」のエネルギーは,

$$\mathrm{E}<0 \qquad (5\text{-}1\text{-}2)$$

でなければならず，動径関数の値も

$$r\to\infty \text{の時,} \qquad P(r)\to 0 \tag{5-1-3}$$

でなければならない．もし無限遠で P(r)≠０で$|P(r)|^2>0$であるなら，考えている電子は無限遠で有限の存在確率を持つことになり，「束縛された結合電子」ではなくなってしまう．

一方，電子は原子核（中心芯）に束縛されているものの，原子核（中心芯）と一体化し，「融合」してしまっては困る．従って，

$$r\to 0 \text{の時,} \qquad P(r)\to 0 \tag{5-1-4}$$

でなければならない．

以上のように，P(r) は (5-1-2)〜(5-1-4)の条件を満足しなければならない．(5-1-3)と(5-1-4)は P(r)に課せられた境界条件と言っても良い．

まず，r→∞の時，P(r)→０から考える．r→∞であるから，(A5-1-1)で(1/r)，$(1/r)^2$の項は無視できるので，(5-1-1)は，

$$\frac{d^2P}{dr^2}+(\frac{2m}{\hbar^2})E\cdot P\approx 0 \tag{5-1-5}$$

として良い． E＜０であるから，

$$\eta\equiv-(\frac{2m}{\hbar^2})E=(\frac{2m}{\hbar^2})|E|>0 \tag{5-1-6}$$

と置くと，(5-1-5)は，

$$\frac{d^2P}{dr^2}\approx\eta\cdot P \tag{5-1-7}$$

となる．この解は，積分定数を別にして，

$$P(r)=e^{\pm\sqrt{\eta}\cdot r}$$

である．しかし，r→∞の時，P(r)→０を満足するのは，

$$P(r)=e^{-\sqrt{\eta}\cdot r} \tag{5-1-8}$$

である．

一方，　r→０の時，(5-1-1)では，$(1/r)^2$の項だけを考えれば良いから，

$$\frac{d^2P}{dr^2}\approx\frac{l(l+1)}{r^2}\cdot P \tag{5-1-9}$$

となる．この解は，r→０の時，P(r)→０でなければならないので，

$$P(r)=c\cdot r^s(a_0+a_1r+a_2r^2+\cdots)=c\cdot r^s \tag{5-1-10}$$

として，(5-1-9)に代入する．

$$s(s-1)r^{s-2} = l(l+1)r^{s-2}$$

となり，$s(s-1) = l(l+1)$　即ち，$(s+l)(s-l-1) = 0$　であるから，

$$s = -l,\quad l+1 \qquad (5\text{-}1\text{-}11)$$

であれば良い．従って，(5-1-8)，(5-1-10)から，P(r)は取りあえず次ぎの様に置けることになる．

$$P(r) = e^{-\sqrt{\eta}r} \cdot r^s \cdot f(r) \qquad (5\text{-}1\text{-}12)$$

$$f(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \qquad (5\text{-}1\text{-}13)$$

角度方程式の解から，l は軌道角運動量の量子数であり，l≧0 の整数である．これを考慮して，(5-1-11)の$s = -l,\ l+1$の意味を考える．

$s = l+1$の場合は，許される全ての l≧0 の整数に対して，r→０の時，

$$P(r) = e^{-\sqrt{\eta}r} \cdot r^s \cdot f(r) \to a_0 r^{l+1} = a_0(r^l)r \to 0$$

を満足している．しかし，$s = -l$　の場合は，l＝０の場合を除き，r→０の時，P(r)は発散してしまう．従って，$s = l+1$　を採用する．　このように，動径関数は

$$P(r) = e^{-\sqrt{\eta}r} \cdot r^{l+1} \cdot f(r) \qquad (5\text{-}1\text{-}1４)$$

$$f(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} a_k r^k \qquad (5\text{-}1\text{-}13')$$

と書ける．

ここで，(5-1-14)の指数項に現れた$\sqrt{\eta}\cdot r$を用いて，r に代わる新しい変数 ρ を採用しておくと都合が良い．

$$\eta \equiv -\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)E = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)|E| > 0 \qquad (5\text{-}1\text{-}6)$$

$$\rho \equiv 2\sqrt{\eta}\cdot r \qquad (5\text{-}1\text{-}15)$$

r に代わる新しい変数 ρ と η を使うと，(5-1-1)の動径方程式は，P(ρ)の微分方程式になる．r を新しい変数 ρ に代えたから，

$$\frac{dP}{dr} = \frac{dP}{d\rho}\frac{d\rho}{dr} = 2\sqrt{\eta}\left(\frac{dP}{d\rho}\right), \qquad \frac{d^2P}{dr^2} = 4\eta\left(\frac{d^2P}{dr^2}\right)$$

に注意して，

$$\frac{d^2P(\rho)}{d\rho^2} + \left\{-\frac{1}{4} + \frac{Ze^2\sqrt{\eta}}{2|E|}\cdot\frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right\}P(\rho) = 0 \qquad (5\text{-}1\text{-}15)$$

ここでさらに，（1/ ρ ）の係数を

$$\lambda \equiv \frac{\mathrm{Ze}^2\sqrt{\eta}}{2|E|} \tag{5-1-16}$$

とする．新しい変数を ρ とした(5-1-1)の動径方程式は，λ を使って，

$$\frac{d^2P(\rho)}{d\rho^2} + \{-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\}P(\rho) = 0 \tag{5-1-17}$$

となる．

ところで，後に見るように，$a = \frac{\hbar^2}{me^2}$， $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ （Bohr 半径）を使うと

$$\lambda \equiv \frac{\mathrm{Ze}^2\sqrt{\eta}}{2|E|} = \sqrt{\frac{Z^2e^2}{2a}\cdot\frac{1}{|E|}} = \text{無次元数} \tag{5-1-16'}$$

である．Z は単なる数，(e^2/a) は，距離 a だけ離れた同符号の単位電荷間の静電相互エネルギーであるから，平方根内は無次元量になっている．

r を新しい変数 ρ に代えたから，(5-1-14)と(5-1-13')も書き換えねばならない．(5-1-17)に対して，

$$P(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\cdot\rho^{l+1}\cdot f(\rho) \tag{5-1-18}$$

$$f(\rho) = b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} b_k\rho^k \tag{5-1-19}$$

である． $\rho \equiv 2\sqrt{\eta}\cdot r$ 　であるから，$r = [1/(2\sqrt{\eta})]\cdot\rho$ 　の係数分の違いは全て新しい係数 $\mathrm{b_k}$ に押し付けてある．

(5-1-18)を(5-1-17)の微分方程式に代入すれば，

$$\frac{d^2f(\rho)}{d\rho^2} + (\frac{2l+2}{\rho} - 1)\frac{df(\rho)}{d\rho} + \frac{(\lambda - l - 1)}{\rho}f(\rho) = 0 \tag{5-1-20}$$

の f(ρ)に関する２階の微分方程式が得られる．f(ρ)を級数展開した(5-1-19)を(5-1-20)に代入すれば，

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)\cdot b_k\rho^{k-2} + (2l+2)\sum_{k=0}^{\infty} k\cdot b_k\rho^{k-2} - \sum_{k=0}^{\infty} k\cdot b_k\rho^{k-1} + (\lambda - l - 1)\sum_{k=0}^{\infty} b_k\rho^{k-1} = 0$$

である． ρ の冪乗毎に整理すれば，

$$\sum_{k=0}^{\infty} [\{k(k-1) + (2l+2)k\}b_k\rho^{k-2} + \{(\lambda - l - 1) - k\}b_k\rho^{k-1}] = 0 \tag{5-1-21}$$

である．各 ρ の冪乗の係数が全て０でなければならない． $\rho^{\mathrm{k-1}}$ の係数を考えると，第１項では，k＝k＋１，第２項では k＝k の場合の係数が関与する．故に，

$$\{(k+1)k + 2(l+1)(k+1)\}b_{k+1} + \{(\lambda - l - 1) - k\}b_k = 0$$

であり，これを少し書き直せば，

$$b_{k+1} = \frac{k-(\lambda-l-1)}{(k+1)(k+2l+2)} b_k \qquad (5\text{-}1\text{-}22)$$

となる．この漸化式は，(5-1-19)の $f(\rho) = b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} b_k \rho^k$ における係数 b_k を定める．これにより決定された $f(\rho)$ は，当然，r→∞の時，P(r)→０を満足せねばならない．しかし，ここに少し問題がある．

(A5-1-22)で k→∞の場合を考えると，

$$b_{k+1} \approx \frac{1}{k} \cdot b_k \quad \text{であり，} \quad b_{k+1}/b_k \approx \frac{1}{k} \qquad (5\text{-}1\text{-}23)$$

となる．一方，指数関数 e^{ρ} を $\rho=0$ で級数展開した時の係数は，

$$e^{\rho} = 1 + \frac{1}{2!}\rho + \frac{1}{3!}\rho^2 + \cdots + \frac{1}{k!}\rho^k + \frac{1}{(k+1)!}\rho^{k+1} + \cdots$$

であり，(ρ^{k+1} の係数／ρ^k の係数)＝[1/(k+1)!]/[1/ k!]＝1/(k+1)〜1/k　であるから，

$$\rho \to \infty \text{の時} \qquad f(\rho) \approx e^{\rho} \qquad (5\text{-}1\text{-}24)$$

である．従って，$\rho\to\infty$の時，$P(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot \rho^{l+1} \cdot e^{\rho} \approx \rho^{l+1} \cdot e^{\frac{\rho}{2}} \to \infty$　となる．

$r = [1/(2\sqrt{\eta})] \cdot \rho$ として，ｒに戻して考えても同じであり，r→∞の時，P(r)→０を満足していない．

b_k についての漸化式(5-1-22)だけでは，r→∞の時，P(r)→０を満足しないので，(5-1-22)に次のような付加的な条件を課す．それは，或る k までは(5-1-22)が成立するが，

$$b_{k+1} = 0 \qquad (5\text{-}1\text{-}25)$$

であるとの条件である．この条件があれば $b_{k+1} = b_{k+2} = b_{k+3} = \cdots = 0$　となり，$e^{-\rho/2}$ の項が残るので，$P(\rho)$ は発散せず，r→∞の時，P(r)→０を満足する．即ち，$f(\rho)$ は無限級数ではなく，ρ の k 次の多項式であると制限する訳である．

(5-1-22)で $b_{k+1} = 0$ となるのは，$k = (\lambda - l - 1)$ の時である．従って，

$$\lambda = k + l + 1 \equiv n \qquad (5\text{-}1\text{-}26)$$

である．k は級数展開の次数であり，l は軌道角運動量の量子数であるから，$k \geq 0$，　$l \geq 0$　の整数である．従って，λ は単なる定数ではなく，１以上の正整数でなければならない．その意味で $n \equiv \lambda$ とする．即ち，

$$n \geq l + 1 \geq 1 \qquad (5\text{-}1\text{-}27)$$

であり，$f(\rho)$ は ρ の $(n-l-1)$ 次の多項式である．n は主量子数と呼ばれる．その理由は，(5-1-26) を(5-1-16')に戻せば判る．

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2e^2}{2a}\cdot\frac{1}{n^2} \qquad (5\text{-}1\text{-}28)$$

であり，n は，１中心１電子系の電子のエネルギーを直接定める量子数だからである．「束縛電子」であるから E＜０であるが，n→∞の時，E→０である．

また，(A5-1-27)の不等式から，n が与えられた時，l には制限が付く．即ち，

$$0 \le l \le n-1. \qquad (5\text{-}1\text{-}29)$$

以上をまとめると，動径関数は，

$a = \dfrac{\hbar^2}{me^2}$，　$a_0 = \dfrac{\hbar^2}{m_e e^2}$　（Bohr 半径）を用いて，

$$\rho = \left(\frac{2Z}{na}\right)r$$

$$P(\rho) = c\cdot e^{-\frac{\rho}{2}}\cdot\rho^{l+1}\cdot f(\rho) \qquad \text{（c は規格化積分で決まる定数）}$$

$$f(\rho) = b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \cdots = \sum_{k=0}^{n-l-1} b_k\rho^k$$

$$b_{k+1} = \frac{k-(n-l-1)}{(k+1)(k+2l+2)}b_k$$

$$\int_{r=0}^{\infty} |\mathrm{P}(r)|^2 dr = 1$$

により定めることができる．

主量子数 n は動径関数に由来し，１中心１電子系の電子のエネルギーを指定し，軌道角運動量の量子数の上限を規定する．これで，一応，三つの量子数(n, l, m)は出揃ったことになる．しかし，動径関数を具体的に表現すべきである．そのためには， i) (5-1-20)の微分方程式の解析解を求め，ii)規格化による定数 c を定め，iii)その直交性を調べねばならない．これらが次の課題である．

(5-2)　ラゲール（Laguerre）の多項式と微分方程式

前節の結果から，動径方程式の解である動径関数は，$\rho = (\frac{2Z}{na})r$　なる無次元変数を用いると，

$$P(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot \rho^{l+1} \cdot f(\rho) \tag{5-1-18}$$

であり，ここに現れる $f(\rho)$ は，次の微分方程式を満足しなければならない．

$$\frac{d^2 f(\rho)}{d\rho^2} + (\frac{2l+2}{\rho} - 1)\frac{df(\rho)}{d\rho} + \frac{(\lambda - l - 1)}{\rho} f(\rho) = 0 \tag{5-1-20}$$

これは，Laguerre の陪微分方程式で，Laguerre の陪多項式がこの解であることが判っている．しかし，Legendre の多項式・微分方程式からその陪多項式・陪微分方程式に進んだように， Laguerre の陪多項式・陪微分方程式に直接取り掛かるのではなく，まずは，Laguerre の多項式・微分方程式から考えた方が良い．

Laguerre の多項式はその母関数を用いて，変数 ρ（０≦ρ≦∞）の多項式として，次の様に定義される．

$$U(\rho,u) \equiv \frac{e^{-\frac{\rho u}{1-u}}}{1-u} \equiv \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{r!} \cdot u^r \tag{5-2-1}$$

これは， $U(\rho,u)$ を u=0 でテーラー展開したものと見なせば，

$$U(\rho,u) = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} \left[\frac{\partial^r}{\partial u^r} \left(\frac{\exp(-\frac{\rho u}{1-u})}{1-u} \right) \right]_{u=0} \cdot u^r = 1 + (1-\rho)u + \cdots \tag{5-2-2}$$

であるから，　$L_0(\rho) = 1$，$L_1(\rho) = 1 - \rho$　であることはすぐに判る．これ以上の多項式を求めるため，まず漸化式を求める．その為に(5-2-1)の両辺を u で偏微分すると，

$$\frac{e^{-\frac{\rho u}{1-u}}}{1-u} \cdot [-\frac{\rho}{1-u} - \frac{\rho u}{(1-u)^2} + \frac{1}{1-u}] = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{(r-1)!} \cdot u^{r-1}$$

左辺の係数項は(5-2-1)そのものであるから，

$$[-\frac{\rho}{1-u} - \frac{\rho u}{(1-u)^2} + \frac{1}{1-u}] \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{r!} \cdot u^r = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{(r-1)!} \cdot u^{r-1}$$

$$(1 - u - \rho) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{r!} \cdot u^r - (1 - 2u + u^2) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{(r-1)!} \cdot u^{r-1} = 0 \tag{5-2-3}$$

u の冪級数としてその係数は 0 でなければならないから，u^r の係数を考えると，

$$(1-\rho)\frac{L_r(\rho)}{r!}-\frac{L_{r-1}(\rho)}{(r-1)!}-\frac{L_{r+1}(\rho)}{r!}+\frac{2L_r(\rho)}{(r-1)!}-\frac{L_{r-1}(\rho)}{(r-2)!}=0$$

である．これを整理すると，

$$L_{r+1}(\rho)+(\rho-1-2r)L_r(\rho)+r^2L_{r-1}(\rho)=0 \qquad (5\text{-}2\text{-}3)$$

の漸化式が得られる．この漸化式と，(A5-2-2) からの $L_0(\rho)=1,\quad L_1(\rho)=1-\rho$ を使えば，

$$\begin{aligned}
&L_0(\rho)=1\\
&L_1(\rho)=1-\rho\\
&L_2(\rho)=\rho^2-4\rho+2\\
&L_3(\rho)=-\rho^3+9\rho^2-18\rho+6 \qquad (5\text{-}2\text{-}4)\\
&L_4(\rho)=\rho^4-16\rho^3+72\rho^2-96\rho+24\\
&\cdot
\end{aligned}$$

と具体的に求めることができる． $L_r(\rho)$ は，ρ の r 次の多項式である．

$L_r(\rho)$ の一般式は母関数を用いて求められる．母関数の指数関数部分を級数展開すれば，

$$\frac{\exp(-\frac{\rho u}{1-u})}{1-u}=\frac{1}{1-u}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\cdot(-\frac{\rho u}{1-u})^k=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!}\cdot(\rho)^k\cdot(u)^k\cdot(1-u)^{-(k+1)} \qquad (5\text{-}2\text{-}5)$$

さらに，$f(u)=(1-u)^{-(k+1)}=f(0)+f'(0)u+(1/2!)f''(0)u^2+\cdots$ と級数展開すれば，

$$f(u)=(1-u)^{-(k+1)}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(k+n)!}{n!k!}\cdot u^n \qquad (5\text{-}2\text{-}6)$$

故に，(5-2-5)に現れる u に関する部分は，

$$(u)^k(1-u)^{-(k+1)}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(k+n)!}{n!k!}\cdot u^{k+n}=\sum_{r=k}^{\infty}\frac{r!}{(r-k)!k!}\cdot u^r \qquad (5\text{-}2\text{-}7)$$

となる．最後の等式では，k+n=r とした級数に直したので， r についての和は k から始まる．(5-2-5)に代入すると，

$$\frac{\exp(-\frac{\rho u}{1-u})}{1-u}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!}\cdot(\rho)^k\{\sum_{r=k}^{\infty}\frac{r!}{(r-k)!k!}\cdot u^r\}=\sum_{r=0}^{\infty}\{\sum_{k=0}^{r}(-1)^k\frac{(r!)^2}{(k!)^2(r-k)!}\cdot(\rho)^k\}\frac{u^r}{r!}$$

である．最後の等式では，r の和の中に k の和を持ち込んだ． u の冪乗を外に出したので， k の最大値は r になり，∞ではないことに注意．(5-2-1)と比べれば，最後の等式の｛ ｝内が Laguerre の多項式 $L_r(\rho)$ であることが判る．即ち，

$$L_r(\rho)=\sum_{k=0}^{r}(-1)^k\frac{(r!)^2}{(k!)^2(r-k)!}\cdot(\rho)^k \qquad (5\text{-}2\text{-}8)$$

(5-2-8)の一つ前の式で，第２式から第３式の移る時，k と r に関する和を入れ替えると，r＝0〜∞，k＝０〜r の和に変わる．これは，ちょっと判りにくいかも知れない．しかし，第２式の k＝0〜∞，r＝k〜∞の和を忠実に書いて，u の冪乗毎に整理してみるとそれほど難しくはない．係数を無視して書くと，

$$
\begin{array}{ll}
 & \quad r \rightarrow \infty \\
 & \rho^0 \times (u^0 + u^1 + u^2 + u^3 + u^4 + \cdots) \\
k & + \rho^1 \times (u^1 + u^2 + u^3 + u^4 + u^5 + \cdots) \\
\downarrow & + \rho^2 \times (u^2 + u^3 + u^4 + u^5 + u^6 + \cdots) \\
\infty & + \rho^3 \times (u^3 + u^4 + u^5 + u^6 + u^7 + \cdots) \\
 & \cdot \\
 & \cdot
\end{array}
$$

となる．たとえば，u^3 で括れば，$(\rho^0 + \rho^1 + \rho^2 + \rho^3)u^3$ のようになる．u^3 の係数は ρ の 3 次の多項式である．これは，第２式の r＝k〜∞の条件による．係数を無視しているが，第２式の k＝0〜∞，r＝k〜∞和が r＝0〜∞，k＝０〜r と変わることは以上の通りである．

Laguerre の多項式 $L_r(x)$ は次の様にも表現され, Rodriguess 表示とも呼ばれる．

$$L_r(x) = e^x \frac{d^r}{dx^r}(x^r \cdot e^{-x}). \tag{5-2-9}$$

この右辺は，ライプニッツの定理を用いると，

$$e^x \frac{d^r}{dx^r}(x^r \cdot e^{-x}) = e^x \sum_{k=0}^{r} \frac{r!}{k!(r-k)!} \cdot \frac{d^k}{dx^k} e^{-x} \cdot \frac{d^{r-k}}{dx^{r-k}} x^r$$

となる．$\dfrac{d^k}{dx^k}e^{-x} = (-1)^k \cdot e^{-x}$，　$\dfrac{d^{r-k}}{dx^{r-k}}x^r = \dfrac{r!}{k!}x^k$　であるから，(5-2-9)の右辺は，

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

である．(5-2-8)の $L_r(\rho)$ で ρ＝x とした結果に等しいことが判る．

「Laguerre の微分方程式」

Laguerre の多項式 $L_r(x)$ の漸化式は，(5-2-1)の母関数 U(ρ , u)を u で偏微分して求めたが，U(ρ , u)を ρ で偏微分した結果も用いると，Laguerre の微分方程式が得られる．$\dfrac{\partial U}{\partial \rho}$ から，

$$-\frac{u}{1-u}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{L_r(\rho)}{r!}\cdot u^r = \sum_{r=0}^{\infty}\frac{L'_r(\rho)}{r!}\cdot u^r \qquad \text{(5-2-10)}$$

これを整理すると，

$$\sum_{r=0}^{\infty}\frac{L'_r(\rho)}{r!}\cdot u^r - u\sum_{r=0}^{\infty}\frac{L'_r(\rho)}{r!}\cdot u^r + u\sum_{r=0}^{\infty}\frac{L_r(\rho)}{r!}\cdot u^r = 0$$

$$\sum_{r=0}^{\infty}\frac{L'_r(\rho)}{r!}\cdot u^r - \sum_{r=0}^{\infty}\frac{L'_r(\rho)}{r!}\cdot u^{r+1} + \sum_{r=0}^{\infty}\frac{L_r(\rho)}{r!}\cdot u^{r+1} = 0$$

u^r の係数を求め，これが 0 でなければならないから，

$$\frac{L'_r(\rho)}{r!} - \frac{L'_{r-1}(\rho)}{(r-1)!} + \frac{L_{r-1}(\rho)}{(r-1)!} = 0$$

即ち，

$$L'_r(\rho) - rL'_{r-1}(\rho) + rL_{r-1}(\rho) = 0 \qquad \text{(5-2-11)}$$

ここで．r→(r+1)とすると，

$$L'_{r+1}(\rho) = (r+1)\{L'_r(\rho) - L_r(\rho)\} \qquad \text{(5-2-12)}$$

これをもう一回 ρ で偏微分すれば，

$$L''_{r+1}(\rho) = (r+1)\{L''_r(\rho) - L'_r(\rho)\} \qquad \text{(5-2-13)}$$

が得られる．(5-2-11)で，r→(r+2)として，同じように ρ で偏微分すれば，

$$L'_{r+2}(\rho) = (r+2)\{L'_{r+1}(\rho) - L_{r+1}(\rho)\} \qquad \text{(5-2-14)}$$

$$L''_{r+2}(\rho) = (r+2)\{L''_{r+1}(\rho) - L'_{r+1}(\rho)\} \qquad \text{(5-2-15)}$$

を得る．また，既に得ている漸化式

$$L_{r+1}(\rho) + (\rho - 1 - 2r)L_r(\rho) + r^2 L_{r-1}(\rho) = 0 \qquad \text{(5-2-3)}$$

で，r→(r+1)とした結果を ρ で 2 回偏微分すれば，

$$L''_{r+2}(\rho) + (\rho - 2r - 3)L''_{r+1}(\rho) + 2L'_{r+1}(\rho) + (r+1)^2 L''_r(\rho) = 0 \qquad \text{(5-2-16)}$$

となる．ここでの各項を(5-2-12)〜(5-2-15)を用いて $L_r(\rho)$ の 2 階までの偏微分の和に書き直す．そして，(r+1)で割れば，Laguerre の多項式 $L_r(\rho)$ に関する次の微分方程式を得る．

$$\rho L''_r(\rho) + (1-\rho)L'_r(\rho) + rL_r(\rho) = 0 \qquad \text{(5-2-17)}$$

これが Laguerre の微分方程式である．

このLaguerreの多項式 $L_r(\rho)$ に関する微分方程式(5-2-17)を ρ で s 回偏微分する．その結果が，ρ の(r-s)次の多項式である Laguerre の陪多項式 $L_r^s(\rho)$ に関する微分方程式，即ち，Laguerre の陪微分方程式である．これを次節で考える．

(5-3) ラゲール（Laguerre）の陪多項式と陪微分方程式

Laguerre の多項式 $L_r(\rho)$ に関する微分方程式,

$$\rho L_r^{''}(\rho)+(1-\rho)L_r^{'}(\rho)+rL_r(\rho)=0 \qquad (5\text{-}2\text{-}17)$$

の両辺を ρ で s 回偏微分する．第一項については,

$$\frac{\partial}{\partial\rho}\{\rho L_r^{''}(\rho)\}=L_r^{''}(\rho)+\rho\frac{\partial}{\partial\rho}L_r^{''}(\rho),\ \frac{\partial^2}{\partial\rho^2}\{\rho L_r^{''}(\rho)\}=2\frac{\partial}{\partial\rho}L_r^{''}(\rho)+\rho\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}L_r^{''}(\rho),\ \cdots,$$

$$\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}\{\rho L_r^{''}(\rho)\}=s\frac{\partial^{s-1}}{\partial\rho^{s-1}}L_r^{''}(\rho)+\rho\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{''}(\rho)=s\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{'}(\rho)+\rho\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{''}(\rho) \qquad (5\text{-}3\text{-}1)$$

となることがわかる．第 2 項に現れる $\rho L_r^{'}(\rho)$ についても，同様にして,

$$\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}\{\rho L_r^{'}(\rho)\}=s\frac{\partial^{s-1}}{\partial\rho^{s-1}}L_r^{'}(\rho)+\rho\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{'}(\rho)=s\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r(\rho)+\rho\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{'}(\rho) \qquad (5\text{-}3\text{-}2)$$

となる．従って，Laguerre の微分方程式(5-2-17)を ρ で s 回偏微分すると,

$$\rho\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{''}(\rho)+s\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{'}(\rho)+\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{'}(\rho)-s\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r(\rho)-\rho\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{'}(\rho)+r\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r(\rho)=0$$

となる．これを整理すれば,

$$\rho\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{''}(\rho)+(s+1-\rho)\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r^{'}(\rho)+(r-s)\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r(\rho)=0 \qquad (5\text{-}3\text{-}3)$$

が得られる．

ここで，ρ の r 次の多項式である Laguerre 多項式を ρ で s 回偏微分して得られる（r−s）次の多項式を，Laguerre の陪多項式と定義する：

$$L_r^s(\rho)\equiv\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r(\rho) \qquad (5\text{-}3\text{-}4)$$

(5-3-3)は，$L_r^s(\rho)\equiv\dfrac{\partial^s}{\partial\rho^s}L_r(\rho)$ に関する２階の微分方程式であり，Laguerre の陪微分方程式と呼ばれる．$L_r^s(\rho)$ を用いて書けば,

$$\rho L_r^{s''}(\rho)+(s+1-\rho)L_r^{s'}(\rho)+(r-s)L_r^s(\rho)=0 \qquad (5\text{-}3\text{-}5)$$

である．ここで,

$$r=n+l,\quad s=2l+1 \qquad (5\text{-}3\text{-}6)$$

と置き，ρ で両辺を割れば,

$$L_{n+l}^{2l+1\,''}(\rho)+\{\frac{2l+2}{\rho}-1\}L_{n+l}^{2l+1\,'}(\rho)+\frac{(n-l-1)}{\rho}L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=0 \qquad (5\text{-}3\text{-}7)$$

となる． (5-1-20)の f(ρ)が満足する微分方程式と同じものが得られた．

(5-1-20)のλはλ＝n であるから，

$$f(\rho) = L_r^s(\rho) \equiv \frac{\partial^s}{\partial \rho^s} L_r(\rho) \tag{5-3-8}$$

である． $f(\rho)$ は ρ の $(n-l-1)$ 次の多項式であった． $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ も，勿論， ρ の $(n+l)-(2l+1)=(n-l-1)$ 次の多項式になっている．

Laguerre の陪多項式を具体的に求る. (5-2-8)で得た Laguerre 多項式の一般式,

$$L_r(\rho) = \sum_{k=0}^{r} (-1)^k \frac{(r!)^2}{(k!)^2 (r-k)!} (\rho)^k \tag{5-2-8}$$

を s 回 ρ で微分した(5-3-4)の $L_r^s(\rho) \equiv \frac{\partial^s}{\partial \rho^s} L_r(\rho)$ なる陪多項式の定義を使えば,

$$\frac{\partial^s}{\partial \rho^s}\rho^k = k\frac{\partial^{s-1}}{\partial \rho^{s-1}}\rho^{k-1} = k(k-1)\frac{\partial^{s-2}}{\partial \rho^{s-2}}\rho^{k-2} = k(k-1)\cdot\{k-(s-1)\}\frac{\partial^{s-s}}{\partial \rho^{s-s}}\rho^{k-s} = \frac{k!}{(k-s)!}\rho^{k-s}$$

である．k≧s であり，これ以外の場合は勿論 0 となる．従って，

$$L_r^s(\rho) \equiv \frac{\partial^s}{\partial \rho^s} L_r(\rho) = \frac{\partial^s}{\partial \rho^s}\left[\sum_{k=0}^{r} (-1)^k \frac{(r!)^2}{(k!)^2 (r-k)!} (\rho)^k\right]$$

$$= \sum_{k=s}^{r} (-1)^k \frac{(r!)^2}{(k!)^2 (r-k)!}\frac{(k!)}{(k-s)!} (\rho)^{k-s} = \sum_{k=s}^{r} (-1)^k \frac{(r!)^2}{(k!)(r-k)!(k-s)!} (\rho)^{k-s} \tag{5-3-8}$$

最後の和において，k-s=m とすると，

k=s,　k=s+1,・・・・・・・，k＝r　に対して，

m=0，m=1,・・・・・・・，m=r-s　であるから，

$$L_r^s(\rho) = \sum_{k=s}^{r} (-1)^k \frac{(r!)^2}{(k!)(r-k)!(k-s)!} (\rho)^{k-s}$$

$$= \sum_{m=0}^{r-s} (-1)^{m+s} \frac{(r!)^2}{(m+s)!(r-s-m)!m!} (\rho)^m$$

となる．さらに，m→k として書き直せば,

$$L_r^s(\rho) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{(r!)^2}{(k+s)!(r-s-k)!k!} (\rho)^k \tag{5-3-9}$$

となる．これが Laguerre 陪多項式の一般式である.

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ が動径関数に関係しているから，　$r = n+l,\ s = 2l+1$　であり，$(-1)^{2l+1} = -1$　に留意して,

$$
\begin{aligned}
L_{n+l}^{2l+1}(\rho) &= \sum_{k=0}^{n-l-1}(-1)^{2l+1+k}\frac{[(n+l)!]^2}{(2l+1+k)!(n-l-1-k)!k!}(\rho)^k \\
&= -[(n+l)!]^2\sum_{k=0}^{n-l-1}\frac{(-\rho)^k}{(2l+1+k)!(n-l-1-k)!\,k!}
\end{aligned}
\qquad (5\text{-}3\text{-}10)
$$

である．r→０即ち，ρ→０の時，Laguerre 陪多項式は負になることに注意．r→０即ち，ρ→０の時，k＝０の項のみが残るから，

$$
L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \to \frac{-[(n+l)!]^2}{(2l+1)!(n-l-1)!} < 0 \qquad (5\text{-}3\text{-}11)
$$

である．

「Laguerre 陪多項式の母関数」

Laguerre 多項式の母関数は，　既に（5-2-1）で見たように，

$$
U(\rho,u) = \frac{\exp(-\frac{\rho u}{1-u})}{1-u} = \sum_{r=0}^{\infty}\frac{L_r(\rho)}{r!}\cdot u^r
$$

であるから，この両辺をρで s 回偏微分すれば，陪多項式の母関数が求まる．

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}U &= \frac{\partial^{s-1}}{\partial\rho^{s-1}}(\frac{\partial}{\partial\rho}U) = \frac{\partial^{s-1}}{\partial\rho^{s-1}}[(\frac{-u}{1-u})\frac{1}{(1-u)}\exp(-\frac{\rho u}{1-u})] \\
&= \frac{\partial^{s-2}}{\partial\rho^{s-2}}[(\frac{-u}{1-u})^2\frac{1}{(1-u)}\exp(-\frac{\rho u}{1-u})] = \cdots = \frac{\partial^{s-s}}{\partial\rho^{s-s}}[(\frac{-u}{1-u})^s\frac{1}{(1-u)}\exp(-\frac{\rho u}{1-u})] \\
&= [(\frac{-u}{1-u})^s\frac{1}{(1-u)}\exp(-\frac{\rho u}{1-u})] = \frac{(-1)^s\cdot u^s}{(1-u)^{s+1}}\exp(-\frac{\rho u}{1-u}) = \sum_{r=s}^{\infty}\frac{L_r^s(\rho)}{r!}\cdot u^r
\end{aligned}
$$

従って，　Laguerre 陪多項式の母関数は，

$$
U_s(\rho,u) \equiv \frac{\partial^s}{\partial\rho^s}U = \frac{(-1)^s\cdot u^s}{(1-u)^{s+1}}\exp(-\frac{\rho u}{1-u}) = \sum_{r=s}^{\infty}\frac{L_r^s(\rho)}{r!}\cdot u^r \qquad (5\text{-}3\text{-}12)
$$

である．この Laguerre 陪多項式の母関数は，動径関数 $P_{n,l}(r)$ の規格化積分から係数 c を定める際，また，$P_{n,l}(r)$ の直交性を確認する際にも利用される．具体的には次節以降で考える．

（5-4）　動径関数の規格化

動径関数は，$\rho=(2Z/na)r$　として，

$$P_{n,l}(r)=c(n,l)\cdot e^{-\rho/2}\cdot\rho^{l+1}\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho),\qquad \int_{r=0}^{\infty}\left|P_{n,l}(r)\right|^2 dr=1 \tag{5-4-1}$$

の規格化条件から，係数$c(n,l)$を定めなくてはならない．また，n≠n'である時，$\rho=(2Z/na)r$，$\rho'=(2Z/n'a)r$　であるから，$\rho\neq\rho'$であることに注意して，

$$\begin{aligned}&\int_{r=0}^{\infty}P_{n',l}^{*}(r)\cdot P_{n,l}(r)dr\\&=c^{*}(n',l)\cdot c(n,l)\int_{r=0}^{\infty}e^{-(\rho'+\rho)/2}\cdot\rho'^{(l+1)}\cdot\rho^{(l+1)}\cdot L_{n'+l}^{2l+1}(\rho')\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho)dr=0\end{aligned} \tag{5-4-2}$$

であること，即ち，$P_{n,l}(r)$の直交性も確認したい．このような目的には，Laguerre陪多項式の母関数，

$$U_s(\rho,u)\equiv\frac{\partial^s}{\partial\rho^s}U=\frac{(-1)^s\cdot u^s}{(1-u)^{s+1}}\exp(-\frac{\rho u}{1-u})=\sum_{r=0}^{\infty}\frac{L_r^s(\rho)}{r!}\cdot u^r \tag{5-3-12}$$

を用いる．まず，「動径関数の規格化」から考える．

n≠n'である時，$\rho=(2Z/na)r$，$\rho'=(2Z/n'a)r$　でり，$\rho\neq\rho'$であるから，積分変数を統一しておかねばならない．そこで，$\rho_1=(\frac{2Z}{a})r$　とすると，

$$\rho\equiv\rho_n=(\frac{2Z}{na})r=\rho_1/n,\quad \rho'\equiv\rho_{n'}=(\frac{2Z}{n'a})r=\rho_1/n' \tag{5-4-3}$$

と表現できる．積分変数は$\rho_1=(\frac{2Z}{a})r$にする．従って，

$$\begin{aligned}&P_{n,l}(r)=c(n,l)\cdot e^{-\rho_n/2}\cdot\rho_n^{\ l+1}\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho_n),\\&P_{n',l}(r)=c(n',l)\cdot e^{-\rho_{n'}/2}\cdot(\rho_{n'})^{l+1}\cdot L_{n'+l}^{2l+1}(\rho_{n'})\end{aligned} \tag{5-4-4}$$

として，　(5-4-2)左辺は，

$$\begin{aligned}\int_{r=0}^{\infty}P_{n',l}^{*}(r)\cdot P_{n,l}(r)dr&=c^{*}(n',l)\cdot c(n,l)\int_{r=0}^{\infty}e^{-(\rho_{n'}+\rho_n)/2}\cdot\rho_{n'}^{\ (l+1)}\cdot\rho_n^{\ (l+1)}\cdot L_{n'+l}^{2l+1}(\rho_{n'})\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho_n)dr\\&=c^{*}(n',l)\cdot c(n,l)(\frac{a}{2Z})\int_{\rho_1=0}^{\infty}e^{-(\rho_{n'}+\rho_n)/2}\cdot\rho_{n'}^{\ (l+1)}\cdot\rho_n^{\ (l+1)}\cdot L_{n'+l}^{2l+1}(\rho_{n'})\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho_n)d\rho_1\end{aligned}$$

となる．

この定積分を考える為に，変数を異にする次の二つの陪多項式の母関数を考える．

$$U_s(\rho_n,u) \equiv \frac{\partial^s}{\partial\rho_n{}^s}U = \frac{(-1)^s\cdot u^s}{(1-u)^{s+1}}\exp(-\frac{\rho_n u}{1-u}) = \sum_{r=s}^{\infty}\frac{L_r^s(\rho_n)}{r!}\cdot u^r \tag{5-4-5}$$

$$V_s(\rho_{n'},v) \equiv \frac{\partial^s}{\partial\rho_{n'}{}^s}V = \frac{(-1)^s\cdot v^s}{(1-v)^{s+1}}\exp(-\frac{\rho_{n'} v}{1-v}) = \sum_{t=s}^{\infty}\frac{L_t^s(\rho_{n'})}{t!}\cdot v^t \tag{5-4-6}$$

(5-4-5)$\times\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot e^{-\rho_n/2}$を作ると，$\rho_n = (\frac{2Z}{na})r = \rho_1/n$　であるから，

$$\begin{aligned}\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot e^{-\rho_n/2}\cdot U_s &= \sum_{r=s}^{\infty}(\frac{u^r}{r!})\cdot\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot e^{-\rho_n/2}\cdot L_r^s(\rho_n)\\ &= \frac{(-u)^s}{(1-u)^{s+1}}\cdot\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot\exp(-\frac{\rho_1}{2n}\cdot\frac{1+u}{1-u})\end{aligned} \tag{5-4-7}$$

同様に，(5-4-6)$\times\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot e^{-\rho_{n'}/2}$を作ると，$\rho_{n'} = (\frac{2Z}{n'a})r = \rho_1/n'$ で，

$$\begin{aligned}\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot e^{-\rho_{n'}/2}\cdot V_s &= \sum_{t=s}^{\infty}(\frac{v^t}{t!})\cdot\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot e^{-\rho_{n'}/2}\cdot L_t^s(\rho_{n'})\\ &= \frac{(-v)^s}{(1-v)^{s+1}}\cdot\rho_1{}^{(s+1)/2}\cdot\exp(-\frac{\rho_1}{2n'}\cdot\frac{1+v}{1-v})\end{aligned} \tag{5-4-8}$$

である．(5-4-7)x(5-4-8)を作り，これを$\rho_1 = 0\to\infty$　で両辺を積分すると，

$$\begin{aligned}&\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1{}^{(s+1)}\cdot e^{-(1/n+1/n')\rho_1/2}\cdot U_s\cdot V_s d\rho_1\\ &= \sum_{r,t=s}^{\infty}(\frac{u^r v^t}{r!t!})\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1{}^{(s+1)}\cdot e^{-(1/n+1/n')\rho_1/2}\cdot L_r^s(\rho_1/n)\cdot L_t^s(\rho_1/n')d\rho_1\\ &= \frac{(-u)^s(-v)^s}{(1-u)^{s+1}(1-v)^{s+1}}\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1{}^{(s+1)}\cdot\exp\{-\frac{\rho_1}{2}(\frac{1}{n}\cdot\frac{1+u}{1-u}+\frac{1}{n'}\cdot\frac{1+v}{1-v})\}d\rho_1\end{aligned} \tag{5-4-9}$$

となる．最後の定積分は，

$$\int_0^{\infty}x^n\cdot e^{-qx}dx = \frac{n!}{q^{n+1}}$$

に相当している（この等式は，左辺で部分積分を繰り返せば得られる）．故に

$$\begin{aligned}&\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1{}^{(s+1)}\cdot\exp\{-\frac{\rho_1}{2}(\frac{1}{n}\cdot\frac{1+u}{1-u}+\frac{1}{n'}\cdot\frac{1+v}{1-v})\}d\rho_1\\ &= \frac{(2nn')^{s+2}\cdot(s+1)!\cdot(1-u)^{s+2}\cdot(1-v)^{s+2}}{\{n'(1-v)(1+u)+n(1+v)(1-u)\}^{s+2}}\end{aligned} \tag{5-4-10}$$

である．この結果を(5-4-9)に戻すと，

$$\sum_{r,t=s}^{\infty}\left(\frac{u^r v^t}{r!\,t!}\right)\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-(1/n+1/n')\rho_1/2}\cdot L_r^s(\rho_1/n)\cdot L_t^s(\rho_1/n')d\rho_1$$
$$=\frac{(2nn')^{s+2}\cdot(s+1)!(1-u)(1-v)}{\{(n+n)(1-uv)+(n-n')(v-u)\}^{s+2}}(uv)^s\equiv Q \qquad (5\text{-}4\text{-}11)$$

となる．この両辺を u で r 回，v で t 回，偏微分し，u=v=0 とすると，

$$\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-(1/n+1/n')\rho_1/2}\cdot L_r^s(\rho_1/n)\cdot L_t^s(\rho_1/n')d\rho_1=\left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}\left(\frac{\partial^r Q}{\partial u^r}\right)\right]_{u=v=0} \qquad (5\text{-}4\text{-}12)$$

が得られる．即ち，(5-4-11)左辺では，求めたい「ρ 1の定積分」は $(u^r v^r)/(r!t!)$ 項の係数であるから，（ρ 1の定積分）・$(u^r v^r)/(r!t!)$を u で r 回偏微分すれば(r!)の因子が生じ，さらに v で t 回偏微分すれば(t!)の因子が生じる．従って，（ρ 1の定積分）・$(u^r v^t)/(r!t!)$を u で r 回，v で t 回，偏微分した結果には，（ρ 1の定積分）のみが残る．(5-4-11) 左辺に含まれる(u^r)と(v^t)より低次の冪乗項は，この「u で r 回，v で t 回の偏微分」の過程で全て 0 となる．また，(u^r)と(v^t)より高次の冪乗項は，この偏微分後も u，v の冪乗として残るが，u=v=0 の条件により，やはり全て 0 となる．従って， (5-4-11)左辺の r， t に関する和に対し，このような偏微分を行い，u=v=0 とすると，その結果は (A5-4-12)となる．「ρ 1の定積分」を求めるには， (5-4-11)の右辺＝Q を実際に v と u で偏微分し，u=v=0 とすれば良い． これが(5-4-12)の意味である．

ここで考える「規格化積分」は，n=n’，即ち，r＝t の場合であるから， (5-4-12)右辺の偏微分を実行しなくても，(5-4-11)から必要な結果は得られる． (5-4-12)右辺の偏微分は，次節の「直交性」議論で利用する．

n=n’，即ち，r＝t の場合，(5-4-11)は次のようになる，

$$\sum_{r=s}^{\infty}\frac{(uv)^r}{(r!)^2}\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-\rho_1/n}\cdot\{L_r^s(\rho_1/n)\}^2 d\rho_1$$
$$=\frac{(n)^{s+2}\cdot(s+1)!(1-u-v+uv)(uv)^s}{(1-uv)^{s+2}} \qquad (5\text{-}4\text{-}13)$$

左辺の和は r のみに関する和となり，(uv)の冪乗の和である．従って，右辺も(uv)の冪乗の和で表現されねばならない．右辺の $(1\text{-}uv)^{-(s+2)}$を級数展開し，(uv)の冪乗の和で表す．

$$(1-uv)^{-(s+2)}=f(x)=(1-x)^{-(s+2)}=f(0)+f'(0)\cdot x+(1/2!)f''(0)\cdot x^2+\cdots$$
$$=1+(s+2)uv+(1/2!)(s+2)(s+3)(uv)^2+\cdots$$

$$(1-uv)^{-(s+2)}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(s+2)(s+3)\cdots(s+k+1)}{k!}(uv)^k=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(s+k+1)!}{k!(s+1)!}(uv)^k \qquad (5\text{-}4\text{-}14)$$

これを用いれば，(5-4-13)は次のようになる，

$$\sum_{r=s}^{\infty}\frac{(uv)^r}{(r!)^2}\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-\rho_1/n}\cdot\{L_r^s(\rho_1/n)\}^2 d\rho_1$$
$$=(n)^{s+2}\cdot(s+1)!(1-u-v+uv)\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(s+k+1)!}{k!}(uv)^{k+s} \tag{5-4-15}$$

この右辺で，$(uv)^r$ が現れるのは，(1-u-v+uv)のうち 1 と uv が関係する場合であり，

k+s=r の場合（k=r-s），　k+s+1=r の場合（ k=r-s-1）

に限られる．　従って，(5-4-15)右辺における $(uv)^r$ の係数は,

$$(n)^{s+2}\cdot\frac{(r+1)!}{(r-s)!}+(n)^{s+2}\cdot\frac{r!}{(r-s-1)!}=(n)^{s+2}\cdot\frac{r!}{(r-s)!}\cdot(2r-s+1) \tag{5-4-16}$$

である．この係数は(5-4-15)左辺での $(uv)^r$ の係数となっている

$$\frac{1}{(r!)^2}\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-\rho_1/n}\cdot\{L_r^s(\rho_1/n)\}^2 d\rho_1$$

に等しい．故に,

$$\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-\rho_1/n}\cdot\{L_r^s(\rho_1/n)\}^2 d\rho_1=(n)^{s+2}\cdot\frac{(r!)^3}{(r-s)!}\cdot(2r-s+1) \tag{5-4-17}$$

となる．

(5-4-17)左辺の積分変数は ρ_1 だから，これを ρ_n に戻す．　$\rho_n=(\frac{2Z}{na})r=\rho_1/n$

であるので，　$\rho_1=n\rho_n$　となり，

$$\int_{\rho_n=0}^{\infty}(n\rho_n)^{(s+1)}\cdot e^{-\rho_n}\cdot\{L_r^s(\rho_n)\}^2\cdot n d\rho_n=(n)^{s+2}\cdot\frac{(r!)^3}{(r-s)!}\cdot(2r-s+1)$$

結局,

$$\int_{\rho_n=0}^{\infty}\rho_n^{(s+1)}\cdot e^{-\rho_n}\cdot\{L_r^s(\rho_n)\}^2 d\rho_n=\frac{(r!)^3}{(r-s)!}\cdot(2r-s+1) \tag{5-4-18}$$

となる．ラゲール陪多項式が動径関数に結び付くのは，$r=n+l$，$s=2l+1$ であったから， ρ_n の定積分は，量子数(n,l)により次のように与えられる．

$$\int_{\rho_n=0}^{\infty}\rho_n^{(2l+2)}\cdot e^{-\rho_n}\cdot\{L_{n+l}^{2l+1}(\rho_n)\}^2 d\rho_n=\frac{[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}\cdot(2n) \tag{5-4-19}$$

(5-4-4)の規格化積分は，n=n’ として，積分変数も ρ_1 から ρ_n に戻して考えれ

ば，$c^2(n,l)(\frac{a}{2Z})\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_n{}^{2l+2}\cdot e^{-\rho_n}\cdot[L_{n+l}^{2l+1}(\rho_n)]^2\cdot nd\rho_n=1$　　であり，結局

$$c^2(n,l)(\frac{na}{2Z})\int_{\rho_n=0}^{\infty}\rho_n{}^{2l+2}\cdot e^{-\rho_n}\cdot[L_{n+l}^{2l+1}(\rho_n)]^2 d\rho_n=1 \qquad (5\text{-}4\text{-}20)$$

となる．　従って，(5-4-19)と(5-4-20)から，

$$c^2(n,l)=(\frac{2Z}{na})\cdot\frac{(n-l-1)!}{(2n)[(n+l)!]^3}$$

であり，係数は,

$$c(n,l)=\pm\sqrt{(\frac{2Z}{na})\cdot\frac{(n-l-1)!}{(2n)[(n+l)!]^3}} \qquad (5\text{-}4\text{-}21)$$

となる．正負どちらの値を採用しても良いのであるが，通常は負の値が採用される．負の規格化定数を選ぶ理由は，(5-3-11)で注意したこと，即ち，
r→０の時，即ち，$\rho\to 0$の時,

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\to\frac{-[(n+l)!]^2}{(2l+1)!(n-l-1)!!}<0 \qquad (5\text{-}3\text{-}11)$$

であることによる．負の定数を選択しておくと，r→０の時，$P_{n,l}(r)>0$とすることができる．

故に，変数をρに戻して記せば，

$$\rho\equiv\rho_n=(\frac{2Z}{na})r$$

$$P_{n,l}(r)=-\sqrt{(\frac{2Z}{na})\cdot\frac{(n-l-1)!}{(2n)[(n+l)!]^3}}\cdot\rho^{l+1}\cdot e^{-\rho/2}\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (5\text{-}4\text{-}22)$$

である．$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$は，ρの$(n-l-1)$次の多項式であり，具体的には，(5-3-10)に既に示してある．

動径関数を元々の$R_{n,l}(r)$に戻せば，$R_{n,l}(r)=\frac{1}{r}\cdot P_{n,l}(r)$であるから，

$$\rho\equiv\rho_n=(\frac{2Z}{na})r$$

$$R_{n,l}(r)=-\sqrt{(\frac{2Z}{na})^3\cdot\frac{(n-l-1)!}{(2n)[(n+l)!]^3}}\cdot\rho^{l}\cdot e^{-\rho/2}\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad (5\text{-}4\text{-}23)$$

である．以上で，動径関数$R_{n,l}(r)=\frac{1}{r}\cdot P_{n,l}(r)$の具体的関数形が得られた．

(5-5)　動径関数の直交性

この節では, 方位量子数 l が同じで主量子数 n が異なる二つの動径関数は直交すること，即ち，　l　は共通であるが，$n \neq n'$ である時,

$$\int_{r=0}^{\infty} P^*_{n',l}(r)\cdot P_{n,l}(r)dr = 0 \qquad (5\text{-}5\text{-}1)$$

であることを確認する．より手短な方法は次節(§A5-6)で述べるので，この節は読み飛ばして頂いても良い.

左辺の定積分は，前節に記したように,

n≠n'の時，$\rho = (2Z/na)r$，$\rho' = (2Z/n'a)r$ で，$\rho \neq \rho'$ である．そこで，$\rho_1 = (\dfrac{2Z}{a})r$ として，$\rho_n = (\dfrac{2Z}{na})r = \rho_1/n,\quad \rho_{n'} = (\dfrac{2Z}{n'a})r = \rho_1/n'$　(5-4-3)であるから，この二つの動径関数は,

$$\begin{aligned} P_{n,l}(r) &= c(n,l)\cdot e^{-\rho_n/2}\cdot \rho_n^{\,l+1}\cdot L^{2l+1}_{n+l}(\rho_n), \\ P_{n',l}(r) &= c(n',l)\cdot e^{-\rho_{n'}/2}\cdot(\rho_{n'})^{l+1}\cdot L^{2l+1}_{n'+l}(\rho_{n'}) \end{aligned} \qquad (5\text{-}4\text{-}4)$$

である．(A5-5-1)の積分は,

$$\begin{aligned} &\int_{r=0}^{\infty} P^*_{n',l}(r)\cdot P_{n,l}(r)dr \\ &= c^*(n',l)\cdot c(n,l)\int_{r=0}^{\infty} e^{-(\rho_{n'}+\rho_n)/2}\cdot \rho_{n'}^{\ (l+1)}\cdot \rho_n^{\ (l+1)}\cdot L^{2l+1}_{n'+l}(\rho_{n'})\cdot L^{2l+1}_{n+l}(\rho_n)dr \\ &= c^*(n',l)\cdot c(n,l)(\frac{a}{2Z})\int_{\rho_1=0}^{\infty} e^{-(\rho_{n'}+\rho_n)/2}\cdot \rho_{n'}^{\ (l+1)}\cdot \rho_n^{\ (l+1)}\cdot L^{2l+1}_{n'+l}(\rho_{n'})\cdot L^{2l+1}_{n+l}(\rho_n)d\rho_1 \\ &= c^*(n',l)\cdot c(n,l)(\frac{a}{2Z})(\frac{1}{nn'})^{l+1}\int_{\rho_1=0}^{\infty} \rho_1^{\ 2l+2}\cdot e^{-(1/n'+1/n)\rho_1/2}\cdot L^{2l+1}_{n'+l}(\rho_1/n')\cdot L^{2l+1}_{n+l}(\rho_1/n)d\rho_1 \end{aligned}$$

である．積分変数は ρ_1 になっている．右辺の定数係数は別として定積分の部分だけを考えれば良いから，　n≠n'である時,

$$I_{n,n'} \equiv \int_{\rho_1=0}^{\infty} \rho_1^{\ 2l+2}\cdot e^{-(1/n'+1/n)\rho_1/2}\cdot L^{2l+1}_{n'+l}(\rho_1/n')\cdot L^{2l+1}_{n+l}(\rho_1/n)d\rho_1 = 0 \qquad (5\text{-}5\text{-}2)$$

を確認すれば良い.

ラゲールの陪多項式を用いた動径関数の直交性の証明は，残念ながら，入門的な量子力学の教科書［例えば，Pauling and Wilson(1935)によるものなど］はもちろん，標準的な教科書[例えば，Schiff, L. (1968)や朝永(1969)など]でも示され

ていない．エルミート型演算子の固有値と固有関数の性質からの説明で済まされている場合が多い．しかし，ラゲールの陪多項式を直接的に用いた証明があって良いように思う．ただし，ラゲールの陪多項式に関する通常の直交性,

$$\int_0^\infty e^{-x}x^k L_n^k(x)L_m^k(x)dx = \frac{(n+k)!}{n!}\delta(n,m) \tag{5-5-3}$$

は，$n \neq n'$ である場合，x に当たる ρ が共通ではないので利用できない．このような事情から，(5-5-1)の証明は面倒で紙面を要する．標準的な量子力学の教科書でも取り上げられない理由と思われる．

直交性の証明には，ラゲール陪多項式の二つの母関数を用いた前節の結果,

$$\begin{aligned}\sum_{r,t=s}^{\infty}\left(\frac{u^r v^t}{r!t!}\right)\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-(1/n+1/n')\rho_1/2}\cdot L_r^s(\rho_1/n)\cdot L_t^s(\rho_1/n')d\rho_1 \\ = \frac{(2nn')^{s+2}\cdot(s+1)!(1-u)(1-v)}{\{(n+n)(1-uv)+(n-n')(v-u)\}^{s+2}}(uv)^s \equiv Q\end{aligned} \tag{5-4-11}$$

と，この両辺を u で r 回，v で t 回それぞれ偏微分し，u=v=0 とした結果,

$$\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{(s+1)}\cdot e^{-(1/n+1/n')\rho_1/2}\cdot L_r^s(\rho_1/n)\cdot L_t^s(\rho_1/n')d\rho_1 = \left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}\left(\frac{\partial^r Q}{\partial u^r}\right)\right]_{u=v=0} \tag{5-4-12}$$

を用いる．$s = 2l+1$，$r = n+l$，$t = n'+l$　とすると，(A5-5-2)の左辺は(5-4-12)に一致するからである．この方法は，畏友・山本哲生氏から御教示頂いた．氏の助言に深く感謝する．

(5-4-11)の Q を用いて(A5-4-12)右辺を求めれば良いが，u，v に関係しない Q の定数係数は予め除いて考える．その為に,

$$\begin{aligned}Q' &\equiv \frac{(1-u)(1-v)(uv)^s}{\{(n+n)(1-uv)+(n-n')(v-u)\}^{s+2}} \\ &= (1-u)(1-v)(uv)^s\cdot g(u,v) \\ g(u,v) &\equiv \{(n+n)(1-uv)+(n-n')(v-u)\}^{-(s+2)}\end{aligned} \tag{5-5-4}$$

として,

$$\left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}\left(\frac{\partial^r Q'}{\partial u^r}\right)\right]_{u=v=0} = \left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}\left[\frac{\partial^r}{\partial u^r}\{(v^s - v^{s+1})(u^s - u^{s+1})g\}\right]\right]_{u=v=0} \tag{5-5-5}$$

を具体的求めることにする．これは,

$$\left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}\left(\frac{\partial^r Q'}{\partial u^r}\right)\right]_{u=v=0} = \left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}(v^s - v^{s+1})\left\{\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^s g) - \frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^{s+1}g)\right\}\right]_{u=v=0}$$

となるから，まず，$\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^s g)$　と　$\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^{s+1} g)$　について考える．

積の微分に関するライプニッツの定理を用いて $\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^s g)$ を表すと，u→0 である時,

$$\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^s g)=\sum_{k=0}^{r}\frac{r!}{k!(r-k)!}(\frac{\partial^k}{\partial u^k}u^s)(\frac{\partial^{r-k}}{\partial u^{r-k}}g)=\frac{r!}{(r-s)!}(\frac{\partial^{r-s}}{\partial u^{r-s}}g) \qquad (5\text{-}5\text{-}6)$$

となる． $\frac{\partial^k}{\partial u^k}u^s$ の項は後の v による偏微分の影響を受けない．s＜k である項は u による偏微分の過程で 0 となる. s＞k である項は偏微分の過程でも残るが後の u →0 の条件でやはり 0 となるので, s＝k の項だけを考えれば良い． $\frac{\partial^k}{\partial u^k}u^s=k!=s!$ であるから，上記の結果となる． $\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^{s+1}g)$ に関しても同様に,

u→0 である時,

$$\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^{s+1}g)=\sum_{k=0}^{r}\frac{r!}{k!(r-k)!}(\frac{\partial^k}{\partial u^k}u^{s+1})(\frac{\partial^{r-k}}{\partial u^{r-k}}g)=\frac{r!}{(r-s-1)!}(\frac{\partial^{r-s-1}}{\partial u^{r-s-1}}g)$$

となる．従って,

$$\begin{aligned}
&\left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}(\frac{\partial^r Q'}{\partial u^r})\right]_{u=v=0}\\
&=[\frac{\partial^t}{\partial v^t}(v^s-v^{s+1})\{\frac{r!}{(r-s)!}(\frac{\partial^{r-s}g}{\partial u^{r-s}})-\frac{r!}{(r-s-1)!}(\frac{\partial^{r-s-1}g}{\partial u^{r-s-1}})\}]_{u=v=0}\\
&=r![\frac{1}{(r-s)!}\frac{\partial^t}{\partial v^t}(v^s\cdot\frac{\partial^{r-s}g}{\partial u^{r-s}})-\frac{1}{(r-s-1)!}\frac{\partial^t}{\partial v^t}(v^s\cdot\frac{\partial^{r-s-1}g}{\partial u^{r-s-1}})\\
&\quad-\frac{1}{(r-s)!}\frac{\partial^t}{\partial v^t}(v^{s+1}\cdot\frac{\partial^{r-s}g}{\partial u^{r-s}})+\frac{1}{(r-s-1)!}\frac{\partial^t}{\partial v^t}(v^{s+1}\cdot\frac{\partial^{r-s-1}g}{\partial u^{r-s-1}})]_{u=v=0}
\end{aligned} \qquad (5\text{-}5\text{-}7)$$

となる． v の冪乗を v で偏微分し，v＝0 とする時， $\frac{\partial^r}{\partial u^r}(u^s g)$ の場合と同様であるから，(A5-5-7)の四つの項は，次のようになる．

$$\begin{aligned}
\left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}(\frac{\partial^r Q'}{\partial u^r})\right]_{u=v=0}&=(r!\cdot t!)[\frac{\frac{\partial^{t-s}}{\partial v^{t-s}}(\frac{\partial^{r-s}g}{\partial u^{r-s}})}{(r-s)!(t-s)!}-\frac{\frac{\partial^{t-s}}{\partial v^{t-s}}(\frac{\partial^{r-s-1}g}{\partial u^{r-s-1}})}{(r-s-1)!(t-s)!}\\
&\quad-\frac{\frac{\partial^{t-s-1}}{\partial v^{t-s-1}}(\frac{\partial^{r-s}g}{\partial u^{r-s}})}{(r-s)!(t-s-1)!}+\frac{\frac{\partial^{t-s-1}}{\partial v^{t-s-1}}(\frac{\partial^{r-s-1}g}{\partial u^{r-s-1}})}{(r-s-1)!(t-s-1)!}]_{u=v=0}
\end{aligned} \qquad (5\text{-}5\text{-}8)$$

(5-5-8)右辺に現れた g(u,v)に関する四つの偏微分を求めれば良い.

そこで,

$$
\begin{aligned}
&g(u,v) \equiv h^{-(s+2)} \\
&h \equiv (n+n')(1-uv)+(n-n')(v-u)
\end{aligned}
\tag{5-5-9}
$$

と書き，$\left[\dfrac{\partial^i}{\partial v^i}\left(\dfrac{\partial^k g}{\partial u^k}\right)\right]_{u=v=0}$ の値を求める．(5-5-8)右辺の四つの偏微分は,

(i, k) = (t-s, r-s), (t-s, r-s-1=), (t-s-1, r-s), (t-s-1, r-s-1)

の場合に相当する. 故に, (i, k)として$[\dfrac{\partial^i}{\partial v^i}(\dfrac{\partial^k g}{\partial u^k})]_{u=v=0}$のみについて以下で調べる.

(5-5-9)から $\dfrac{\partial h}{\partial u} = -(n+n')v-(n-n')$, $\dfrac{\partial^2 h}{\partial u^2}=0$ に留意すると,

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial g}{\partial u} = \frac{\partial g}{\partial h}\cdot\frac{\partial h}{\partial u}, \qquad \frac{\partial^2 g}{\partial u^2} = \frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{\partial g}{\partial h}\cdot\frac{\partial h}{\partial u}\right) = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial h^2}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)^2, \\
&\frac{\partial^3 g}{\partial u^3} = \left(\frac{\partial^3 g}{\partial h^3}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)^3, \ \cdots\cdots\cdots\cdots, \ \frac{\partial^k g}{\partial u^k} = \left(\frac{\partial^k g}{\partial h^k}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)^k
\end{aligned}
\tag{5-5-10}
$$

故に,

$$
\left[\frac{\partial^i}{\partial v^i}\left(\frac{\partial^k g}{\partial u^k}\right)\right]_{u=v=0} = \left[\frac{\partial^i}{\partial v^i}\left\{\left(\frac{\partial^k g}{\partial h^k}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)^k\right\}\right]_{u=v=0}
\tag{5-5-11}
$$

となり，ライプニッツの定理を使うと,

$$
\begin{aligned}
\left[\frac{\partial^i}{\partial v^i}\left(\frac{\partial^k g}{\partial u^k}\right)\right]_{u=v=0} &= \left[\frac{\partial^i}{\partial v^i}\left\{\left(\frac{\partial^k g}{\partial h^k}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)^k\right\}\right]_{u=v=0} \\
&= \left[\sum_{j=0}^{i}\frac{i!}{j!(i-j)!}\frac{\partial^j}{\partial v^j}\left(\frac{\partial^k g}{\partial h^k}\right)\cdot\frac{\partial^{i-j}}{\partial v^{i-j}}\left\{\left(\frac{\partial h}{\partial u}\right)^k\right\}\right]_{u=v=0}
\end{aligned}
\tag{5-5-12}
$$

である.

$\dfrac{\partial h}{\partial v} = -(n+n')u+(n-n')$, $\dfrac{\partial^2 h}{\partial v^2}=0$ であるから，v による偏微分でも(5-5-10)と同様の関係がある．従って,

$$
\frac{\partial^j}{\partial v^j}\left(\frac{\partial^k g}{\partial h^k}\right) = \left(\frac{\partial^{j+k} g}{\partial h^{j+k}}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)^j
\tag{5-5-13}
$$

である．また,

$$
\phi(v) \equiv \frac{\partial h}{\partial u} = -(n+n')v-(n-n'), \quad \frac{\partial \phi}{\partial v} = -(n+n'), \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} = 0
\tag{5-5-14}
$$

であるから，

$$\frac{\partial^{i-j}}{\partial v^{i-j}}\{(\frac{\partial h}{\partial u})^k\} = \frac{\partial^{i-j-1}}{\partial v^{i-j-1}}(\frac{\partial}{\partial v}\phi^k) = \frac{\partial^{i-j-1}}{\partial v^{i-j-1}}[k\cdot\phi^{k-1}\cdot(\frac{\partial\phi}{\partial v})]$$

$$= \frac{\partial^{i-j-2}}{\partial v^{i-j-2}}[k\cdot(k-1)\phi^{k-2}\cdot(\frac{\partial\phi}{\partial v})^2]$$

.

.

$$= \frac{\partial^{i-j-(i-j)}}{\partial v^{i-j-(i-j)}}[k\cdot(k-1)\cdots\{k-(i-j-1)\}\phi^{k-(i-j)}\cdot(\frac{\partial\phi}{\partial v})^{(i-j)}]$$

$$= \frac{k!}{\{k-(i-j)\}!}\cdot(\frac{\partial h}{\partial u})^{k-(i-j)}\cdot(\frac{\partial^2 h}{\partial v\partial u})^{(i-j)} \qquad (5\text{-}5\text{-}15)$$

(5-5-12)の右辺に (5-5-13)と(5-5-15)を代入すれば，

$$[\frac{\partial^i}{\partial v^i}(\frac{\partial^k g}{\partial u^k})]_{u=v=0} = [\sum_{j=0}^{i}\frac{i!}{j!(i-j)!}\frac{\partial^j}{\partial v^j}(\frac{\partial^k g}{\partial h^k})\cdot\frac{\partial^{i-j}}{\partial v^{i-j}}\{(\frac{\partial h}{\partial u})^k\}]_{u=v=0}$$

$$= [\sum_{j=0}^{i}\frac{i!}{j!(i-j)!}(\frac{\partial^{j+k}g}{\partial h^{j+k}})\cdot(\frac{\partial h}{\partial v})^j\cdot\frac{k!}{\{k-(i-j)!\}}\cdot(\frac{\partial h}{\partial u})^{k-(i-j)}\cdot(\frac{\partial^2 h}{\partial v\partial u})^{(i-j)}]_{u=v=0}$$

この両辺を(i!・k!)で割って，整理すると，

$$\frac{[\frac{\partial^i}{\partial v^i}(\frac{\partial^k g}{\partial u^k})]_{u=v=0}}{(i!\cdot k!)} = [\sum_{j=0}^{i}\frac{(\frac{\partial^{j+k}g}{\partial h^{j+k}})\cdot(\frac{\partial h}{\partial v})^j\cdot(\frac{\partial h}{\partial u})^{k-i+j}\cdot(\frac{\partial^2 h}{\partial v\partial u})^{i-j}}{j!(i-j)!(k-i+j)!}]_{u=v=0} \qquad (5\text{-}5\text{-}16)$$

となる．これにより，(5-5-8)右辺に現れた g(u,v)に関する四つの偏微分項は，その係数も含めて，具体的に求めることができる．(A5-5-16)右辺の各偏微分で u=v=0 とした時の値を求めれば良い．

(i) $$(\frac{\partial^{j+k}g}{\partial h^{j+k}}) = \frac{\partial^{j+k}}{\partial h^{j+k}}h^{-(s+2)} = (-1)^{k+j}\frac{(s+1+k+j)!}{(s+1)!}h^{-(s+2+k+j)}$$

$$(\frac{\partial^{j+k}g}{\partial h^{j+k}})_{u=v=0} = (-1)^{k+j}\frac{(s+1+k+j)!}{(s+1)!}(n+n')^{-(s+2+k+j)}$$

(ii) $$\frac{\partial h}{\partial v} = -(n+n')u+(n-n'),\qquad [(\frac{\partial h}{\partial v})^j]_{u=v=0} = (n-n')^j$$

(iii) $$\frac{\partial h}{\partial u} = -(n+n')v-(n-n'),\quad [(\frac{\partial h}{\partial u})^{k-(i-j)}]_{u=v=0} = (-1)^{k-(i-j)}\cdot(n-n')^{k-(i-j)}$$

(iv) $$\frac{\partial^2 h}{\partial v\partial u} = \frac{\partial\phi}{\partial v} = -(n+n'),\quad (\frac{\partial^2 h}{\partial v\partial u})^{(i-j)} = (-1)^{(i-j)}\cdot(n+n')^{(i-j)}$$

(i)〜(vi)を(5-5-16)に代入すれば,

$$\frac{[\frac{\partial^i}{\partial v^i}(\frac{\partial^k g}{\partial u^k})]_{u=v=0}}{(i!k!)} = \frac{(n+n')^{-(s+2)}}{(s+1)!}\cdot\sum_{j=0}^{i}\frac{(-1)^j\cdot(s+1+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}\cdot(\frac{n-n'}{n+n'})^{2j+k-i} \qquad (5\text{-}5\text{-}17)$$

となる．Σの前にある係数定数は，以後，除いて考える．

求めるべき(5-5-8)右辺の四つの偏微分項は，(i, k) = (t-s, r-s)　とすると，(i, k-1) = (t-s, r-s-1), (i-1, k) = (t-s-1, r-s), (i-1, k-1)＝(t-s-1, r-s-1)に対応する．

(5-5-17)を参照すれば，　j=0, 1, 2, 3, ・・・, i と変化するに従い，(i, k)と(i-1, k-1)の項から$(\frac{n-n'}{n+n'})^{2j+k-i}$が生じる．(i-1, k)の項からは$(\frac{n-n'}{n+n'})^{(2j+1)+k-i}$，(i, k-1)の項からは$(\frac{n-n'}{n+n'})^{(2j-1)+k-i}$が生じるので，この(i-1, k)と(i, k-1)の二つの項からは，$(\frac{n-n'}{n+n'})^{(2j\pm1)+k-i}$が生じるとすれば良い．

従って，j=0, 1, 2, 3, ・・・, i と変化する時，

Ⅰ.　(i, k)と (i-1, k-1)の項　→　$(\frac{n-n'}{n+n'})^{2j+k-i}$ の系列,

Ⅱ.　(i-1, k)と(i, k-1)の項　→　$(\frac{n-n'}{n+n'})^{(2j\pm1)+k-i}$の系列,

をつくり，両系列は相互に独立な別々の系列をなすことがわかる．

$(\frac{n-n'}{n+n'})^{2j+k-i}$　に寄与するのは，　(i, k)と (i-1, k-1)の項で，その係数は，

$i=t-s,\quad k=r-s,\quad s=2l+1,\quad r=n+l,\quad t=n'+l$　に留意して，

$$\frac{(-1)^j\cdot(s+1+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}+\frac{(-1)^j\cdot(s+1+k-1+j)!}{j!(i-1-j)!(k-i+j)!}$$
$$=\frac{(-1)^j\cdot(s+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}\cdot\{(s+1+k+j)+(i-j)\}=\frac{(-1)^j\cdot(s+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}\cdot(n+n')$$

$(\frac{n-n'}{n+n'})^{(2j-1)+k-i}$の係数は，(i-1, k)の項ではj→j-1，(i, k-1)の項ではj＝j で，

$$-\frac{(-1)^{j-1}\cdot(s+1+k+j-1)!}{(j-1)!(i-1-j+1)!(k-i+1+j-1)!}-\frac{(-1)^j\cdot(s+1+k-1+j)!}{j!(i-j)!(k-1-i+j)!}$$
$$=\frac{(-1)^j\cdot(s+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}\cdot\{j-(k-i+j)\}=\frac{(-1)^j\cdot(s+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}\cdot(n'-n)$$

従って，n≠n’　である時，(5-5-17)右辺の和（但し，Σの前の係数は除く）は，

$$\frac{(-1)^j\cdot(s+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}\{(n+n')\cdot(\frac{n-n'}{n+n'})^{2j+k-i}+(n'-n)\cdot(\frac{n-n'}{n+n'})^{(2j-1)+k-i}\}$$

$$=\frac{(-1)^j\cdot(s+k+j)!}{j!(i-j)!(k-i+j)!}\{(n+n')\cdot(\frac{n-n'}{n+n'})+(n'-n)\}\cdot(\frac{n-n'}{n+n'})^{(2j-1)+k-i}=0 \qquad (5\text{-}5\text{-}18)$$

となり，与えられた全ての j に対し，{　　} 内は常に 0 である．これは，n≠n’ であり，r≠t の時,

$$\left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}(\frac{\partial^r Q'}{\partial u^r})\right]_{u=v=0}=\left[\frac{\partial^t}{\partial v^t}(\frac{\partial^r Q}{\partial u^r})\right]_{u=v=0}=0$$

であり，

$$I_{n,n'}\equiv\int_{\rho_1=0}^{\infty}\rho_1^{2l+2}\cdot e^{-(1/n'+1/n)\rho_1/2}\cdot L_{n'+l}^{2l+1}(\rho_1/n')\cdot L_{n+l}^{2l+1}(\rho_1/n)d\rho_1=0 \qquad (5\text{-}5\text{-}2)$$

であることを意味している．前節の結果の含めて，

$$\int_{r=0}^{\infty}P^*_{n',l}(r)\cdot P_{n,l}(r)dr=\int_{r=0}^{\infty}R^*_{n',l}(r)\cdot R_{n,l}(r)r^2dr=\delta(n,n') \qquad (5\text{-}5\text{-}19)$$

が確かに成立する．

以上のように動径関数の直交性は，l が共通である時に成立する．l が異なる場合は，角度関数$Y_{l,m}(\vartheta,\phi)$の直交条件により，波動関数全体

$$\psi_{n,i.m}(r,\vartheta,\phi)=R_{n,l}(r)\cdot Y_{l,m}(\vartheta,\phi)=\frac{1}{r}P_{n,l}(r)\cdot Y_{l,m}(\vartheta,\phi)$$

の直交性，

$$\int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\psi^*_{n',i',m'}(r,\vartheta,\phi)\cdot\psi_{n,l,m}(r,\vartheta,\phi)r^2\sin\theta drd\theta d\phi$$

$$=\int_{r=0}^{\infty}R^*_{n',l}(r)R_{n,l}(r)r^2dr\cdot\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y^*_{l',m'}(\vartheta,\phi)Y_{l,m}(\vartheta,\phi)\sin\theta drd\theta d\phi$$

$$=\int_{r=0}^{\infty}P^*_{n',l}(r)P_{n,l}(r)dr\cdot\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y^*_{l',m'}(\vartheta,\phi)Y_{l,m}(\vartheta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi$$

$$=\delta(n.n')\delta(l,l')\delta(m.m')$$

が成り立つので問題はない．量子数の組み(n, l, m)と（n’, $l’$, m’)を持つ二つの波動関数の間で，（n, n’)，(l, $l’$)，(m, m’)の三つの対のうち，どれか一つの量子数の対が不一致であれば，それら波動関数は直交する．

(5-6)　動径関数の境界条件とその直交性

動径関数の規格化定数を求めるにはラゲールの陪多項式を扱わねばならない．しかし，動径関数の直交性だけを示すのであれば，動径方程式とその解である動径関数の境界条件を利用するだけで良い．ラゲールの陪多項式にこだわった **(§5-5)**の議論よりはるかに簡単である．

動径方程式の変数 r を，$\rho = (2Z/an)\cdot r$　に変換した結果は，既に(§5-1)の(5-1-17)で得ている：

$$\frac{d^2P(\rho)}{d\rho^2}+\{-\frac{1}{4}+\frac{\lambda}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\}P(\rho)=0 \qquad (5\text{-}1\text{-}17)$$

(§5-1)で議論したように以下の関係があり，λ は主量子数 n である．

$$a=\frac{\hbar^2}{me^2},\qquad E=-\frac{Z^2e^2}{2a}\cdot\frac{1}{n^2},\qquad \lambda=\sqrt{\frac{Z^2e^2}{2a}\cdot\frac{1}{|E|}}=n\geq 1 \qquad (5\text{-}6\text{-}1)$$

(5-1-17)は，主量子数が n，方位量子数が l の場合であるから，

$$\rho\equiv\rho_n=(2Z/an)\cdot r,\quad \rho_1=(2Z/a)\cdot r,\quad \rho_n=\rho_1/n \qquad (5\text{-}6\text{-}2)$$

であり，$P(\rho)$ は $P_{nl}(\rho_n)$ のことである．従って，(5-1-17)は次のようになる，

$$\frac{d^2P_{nl}(\rho_n)}{d{\rho_n}^2}+\{-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho_n}-\frac{l(l+1)}{{\rho_n}^2}\}P_{nl}(\rho_n)=0 \qquad (5\text{-}6\text{-}3)$$

第1項は，$\rho_n=\rho_1/n$ による2階の微分であるが，$\rho_1\equiv\rho$ と改めて表記し，$\rho_n\equiv\rho/n$ として，ρ による2階の微分に変更すると，

$$\frac{d^2P_{nl}(\rho_n)}{d{\rho_n}^2}=\frac{d}{d\rho_n}\{\frac{dP_{nl}(\rho_n)}{d\rho_n}\}=\frac{d}{d\rho}\{\frac{dP_{nl}(\rho_n)}{d\rho}\cdot\frac{d\rho}{d\rho_n}\}\frac{d\rho}{d\rho_n}=n^2\frac{d^2P_{nl}(\rho_n)}{d\rho^2}$$

である．これにより，$n\geq 1$ で $n\neq 0$ であるから，(A5-6-3)は次のようになる，

$$\frac{d^2P_{nl}(\rho_n)}{d\rho^2}=\{\frac{1}{4n^2}-\frac{1}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\}P_{nl}(\rho_n) \qquad (5\text{-}6\text{-}4)$$

$n'\neq n$ についても，(5-6-4)と同様の式が成立するはずであるから，

$$\frac{d^2P_{n'l}(\rho_{n'})}{d\rho^2}=\{\frac{1}{4n'^2}-\frac{1}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^2}\}P_{n'l}(\rho_{n'}) \qquad (5\text{-}6\text{-}5)$$

そこで, [(5-6-5)x $P_{nl}(\rho_n)$− (5-6-4)x $P_{n'l}(\rho_{n'})$]をつくれば, それぞれの右辺の第 2, 3 項は互いに相殺される．そして，その結果を $\rho=0$ から $\rho=\infty$ まで積分すると，次の結果をうる：

$$\int_{\rho=0}^{\infty}\{P_{nl}(\rho_n)\frac{d^2P_{n7l}(\rho_{n7})}{d\rho^2}-P_{n'l}(\rho_{n'})\frac{d^2P_{nl}(\rho_{nl})}{d\rho^2}\}d\rho=\frac{1}{4}(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2})\int_{\rho=0}^{\infty}P_{nl}(\rho_n)P_{n'l}(\rho_{n'})d\rho$$

(A5-6-6)

一方，(5-6-6)の左辺は，次のように表現できるから，０であることが判る：

$$\int_{\rho=0}^{\infty}[\frac{d}{d\rho}\{P_{nl}(\rho_n)\frac{dP_{n7l}(\rho_{n7})}{d\rho}-P_{n'l}(\rho_{n'})\frac{dP_{nl}(\rho_{nl})}{d\rho}\}]d\rho$$

$$=\left[P_{nl}(\rho_n)\frac{dP_{n'l}(\rho_{n7})}{d\rho}-P_{n'l}(\rho_{n'})\frac{dP_{nl}(\rho_{nl})}{d\rho}\right]_{\rho=0}^{\rho=\infty}=0 \qquad (5\text{-}6\text{-}7)$$

これは，$\rho\to 0$　で$P_{nl}, P_{n'l}\to 0$　さらに，$\rho\to\infty$でも$P_{nl}, P_{n'l}\to 0$となるからである（§5-1).　故に，(5-6-6)と(5-6-7)から，$n'\neq n$の時,

$$\int_{\rho=0}^{\infty}P_{nl}(\rho_n)P_{n'l}(\rho_{n'})d\rho=0 \qquad (5\text{-}6\text{-}8)$$

である．$P_{nl}, P_{n'l}$は実関数であるから，$P_{n'l}^{*}=P_{n'l}$であり,

$$\int_{\rho=0}^{\infty}P_{n'l}^{*}(\rho_{n'})P_{nl}(\rho_n)d\rho=0$$

とも表現できる．$\rho_n=(2Z/an)r$,　$\rho=(2Z/a)r$　により変数を元の r に戻せば,

$$\int_{r=0}^{\infty}P_{n'l}^{*}(r)P_{nl}(r)dr=0, \quad (n\neq n') \qquad (5\text{-}6\text{-}9)$$

となる．　$P_{nl}(r)$と元々の動径関数$R_{nl}(r)$との関係は (1-4-9)に記したように，$R_{nl}(r)=(1/r)\cdot P_{nl}(r)$　であるから，以下のようになる：

$$\int_{r=0}^{\infty}R_{n'l}^{*}(r)R_{nl}(r)r^2dr=0, \quad (n\neq n') \qquad (5\text{-}6\text{-}10)$$

異なるエネルギー固有値の動径関数が直交すること，即ち，(5-6-7)が成立することは，動径関数の境界条件（$\rho\to 0$で$P_{nl}, P_{n'l}\to 0$；$\rho\to\infty$で$P_{nl}, P_{n'l}\to 0$）による．これは，Sturm-Liouville 型として分類される 2 階微分方程式の解が一般に持つ性質である．Laguerre の多項式，陪多項式, Legendre の多項式，陪多項式, Hermite の多項式など多くの直交関数系がこのタイプの微分方程式の解である．何れも「自己随伴型（Hermite)」演算子の固有関数と呼ばれる．(5-6-7)あるいはこれに相当する境界条件に関する等式が成立することが根拠となっている．量子力学で前提とされる「自己随伴型」(Hermite)」演算子（§2-5）の原形である．詳しくは, Margenau and Murphy (佐藤・国宗　訳, 1953)§8，§11，寺沢（1960）第 2 章，小野寺（1988）§5．7，などを参照されたい.