第6章　ラゲール関数

ラゲール (Laguerre) 関数は, シュレーディンガー方程式を球面座標系で変数分離した動径方向の依存性に対応する微分方程式の解である。変数分離から得られた動径方向の依存性に関する微分方程式はラゲール微分方程式と呼ばれる。ラゲール関数のうち物理学で興味のある解は, 多項式で現されるのでラゲール多項式と呼ばれる。本章は, ラゲール微分方程式の解としてラゲール関数を導入し, その性質を調べる。

6.1　ラゲール微分方程式

ラゲール微分方程式は, シュレーディンガー方程式を球面座標系で変数分離することによって導かれる。具体的な導出は第 6.3 節で示すことにして, ラゲールの微分方程式は,

$$xy''(x) + (1-x)\,y'(x) + n\,y(x) = 0, \tag{6.1}$$

なる 2 階の常微分方程式である。この微分方程式の解としてラゲール関数を定義しよう。

6.1.1　ラゲール多項式

ラゲール微分方程式の解は,

$$L_n(x) = \sum_{n=0}^{n} \frac{(-1)^k\, n!}{(k!)^2\,(n-k)!} x^k, \tag{6.2}$$

のような級数で表すことができる。この級数が**ラゲール多項式**である。

ベッセル関数やエルミート関数を導入した際と同様の手順を踏めばこの多項式を導出できる。ラゲールの微分方程式の解を,

$$y(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^{p+k},$$

とする。ここで, p は最低次数を意味し, 展開係数は, 少なくとも, $c_0 \neq 0$ であるとする。この定義式をラゲールの微分方程式に代入すると,

$$p^2 c_0\, x^{p-1} + \sum_{k=0}^{\infty} \Big[(p+k+1)^2 c_{k+1} - (p+k-n) c_k \Big]\, x^{p+k} = 0,$$

が得られる。この関係式が恒等的に成立するように展開係数を決めるのだ。まず, x^{p-1} の係数をゼロにする要請から $p = 0$ でなければならない。つまり, ラゲール多項式の最低次数はゼロである。これを総和記号に内部に反映させると, 展開係数の漸化式:

$$c_{k+1} = -\frac{n-k}{(k+1)^2} c_k,$$

が得られる。この漸化式を用いて, 係数が順次決定できる。漸化式を繰り返すと, 展開係数の一般項:

$$\begin{aligned} c_k &= -\frac{n-k+1}{k^2} c_{k-1} = (-1)^2 \frac{(n-k+1)(n-k+2)}{k^2(k-1)^2} c_{k-2} = \cdots \\ &= (-1)^k \frac{(n-k+1)(n-k+2)\cdots(n-1)n}{k^2(k-1)^2\cdots 2^2\cdot 1^2} c_0 = \frac{(-1)^k\, n!}{(k!)^2\,(n-k)!} c_0, \end{aligned}$$

が得られる。特に言及しなかったが, n はゼロ以上の整数であることを前提としている。それゆえに, 展開係数の漸化式より, $c_{k+1} = 0$ となり, それ以降の展開係数もゼロとなる。したがって, ラゲール多項式は n 次の多項式となり, (6.2) が得られる。ただし, $c_0 = 1$ とした。

仮に, n が整数でない場合, 係数が途中でゼロになることはなく, ラゲール多項式は無限級数となる。次数 n が整数ではない場合, その意味で多項式ではなく, ラゲール関数と呼ばれる。ラゲール関数について, 十分に大きな k をとって, 隣り合う係数の比 c_{k+1}/c_k を計算すると,

$$\lim_{k\to\infty} \frac{c_{k+1}}{c_k} = \lim_{k\to\infty} \frac{1}{k},$$

となる。つまり, 十分に大きな次数の展開係数は, 同一符号で $1/k$ 倍ずつ減少する。それは, e^x の展開係数に類似した振る舞いである。したがって, 整数次でないラゲール関数 $L_n(x)$ は指数関数と同様に振る舞い, $x \to \infty$ で発散する。そのため, 整数次のラゲール多項式が物理学で用いられることがある反面, 整数次でないラゲール関数は物理学の興味を引くことは少ない。

6.1.2　母関数と漸化式

他の関数と同様に, ラゲール多項式も母関数を生成しておけば, ラゲール多項式の性質を調べる上で有用である。ラゲール多項式の場合, 通常母関数と呼ばれる母関数を生成す

ると都合がよい。ラゲール多項式の通常母関数は,

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_n(x)\, t^n = \frac{e^{-xt/(1-t)}}{1-t}, \tag{6.3}$$

である。この母関数をラゲール多項式の定義とする場合もある。

ラゲール多項式の具体的な展開式が得られているので, 母関数が上に記述した関数形になることを証明しよう。通常母関数の展開式にラゲール多項式の展開式 (6.2) を代入すると,

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_n(x)\, t^n = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{n} \frac{(-1)^k\, n!}{(k!)^2\, (n-k)!} x^k t^n,$$

となる。さらに計算を続けるには, 総和の順序を入れ替える。この総和は, 図 6.1 に示す媒介変数の格子点を取り尽くすように計算されると考えるとよい。媒介変数 n は右下から左上に伸びる線分に与えられた番号である。媒介変数 k は下から上に向かう行の番号である。この数式では, 斜めに延びる線分に沿って総和が計算される。これを, 縦方向に無限に格子点を取り尽くして, 右の列へ演算を継続するように順序を変えたとしよう。 そ

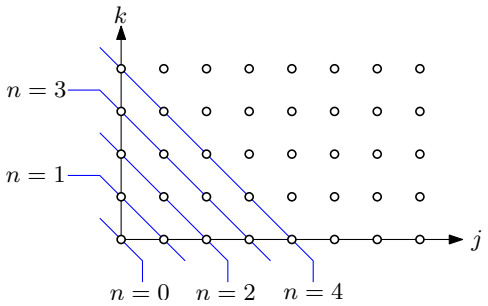

図 6.1: 母関数計算のための媒介変数の格子点

こで, 左から右へ列に番号をつける。これを j としよう。そのとき, $n = k + j$ の関係がある。その関係を使って, 総和計算を書き換えると,

$$\mathrm{RHS} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k\, (k+j)!}{(k!)^2\, j!} x^k t^{k+j},$$

となるが, ここでまた必要な情報がある。それは, 負のべき指数をもつべき乗 $(1-\xi)^{-n}$ の二項展開である。負のべき指数をもつべき乗は,

$$\begin{aligned}(1-\xi)^{-n} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-n)(-n-1)\cdots(-n-k)}{k!}(-\xi)^k \\ &= \frac{n\,(n+1)\cdots(n+k-1)}{k!}\xi^k = \frac{(n+k-1)!}{k!\,(n-1)!}\xi^k,\end{aligned}$$

のように無限級数として二項展開される。これを利用すると, 母関数は,

$$\begin{aligned}\mathrm{RHS} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!}(kt)^k(1-t)^{-k-1} \\ &= \frac{1}{1-t}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\left(-\frac{xt}{1-t}\right)^k = \frac{e^{-xt/(1-t)}}{1-t},\end{aligned}$$

のように計算される。したがって, ラゲール多項式の母関数を特定することができた。

母関数からただちに得られる情報として, ラゲール多項式の漸化式が挙げられる。母関数を微分することによって, 3 項間の漸化式と導関数を含む漸化式:

$$(n+1)L_{n+1}(x) - (2n+1-x)\,L_n(x) + n\,L_{n-1}(x) = 0, \tag{6.4a}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}L_{n+1}(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}L_n(x) - L_n(x), \tag{6.4b}$$

が得られる。前者の導出に関して, 母関数を t について微分すると,

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty} nL_n(x)\,t^{n-1} &= \frac{1}{(1-t)^2}e^{-xt/(1-t)} - \frac{x}{(1-t)^3}e^{-xt/(1-t)} \\ &= \frac{m+1}{1-t}\sum_{n=0}^{\infty}L_n(x)\,t^n - \frac{x}{(1-t)^2}\sum_{n=0}^{\infty}L_n(x)\,t^n,\end{aligned}$$

が得られる。この数式の両辺に $(1-t)^2$ を乗じ, 展開係数を比較すれば, (6.4a) が得られる。一方, 母関数を x について微分すると,

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}L_n(x)\,t^n = -\frac{t\,e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^2} = -\frac{t}{1-t}\sum_{n=0}^{\infty}L_n(x)\,t^n,$$

が得られる。この数式の両辺に $1-t$ を乗じ, 展開係数を比較すれば, (6.4b) が得られる。

6.1.3　多項式の特定

前節で導出した母関数と漸化式によってラゲール多項式を順次特定することが可能である。まず, 母関数に $x=0$ を代入すると,

$$\sum_{n=0}^{\infty}L_n(0)\,t^n = \frac{1}{1-t} = \sum_{n=0}^{\infty}t^n,$$

が得られるので, $L_n(0)=1$ が得られる。つまり, あらゆる次数 n においてラゲール多項式の 0 次の係数は 1 である。思い起こせば, 級数解を求めた際に 0 次の係数に関して $c_0=1$ としていたので当然の結果である。

次に, 母関数に $t=0$ を代入すると, $L_0(x)=1$ が得られる。引き続き, 漸化式を適用すれば, 順次, ラゲール多項式が特定できる。まず, (6.4b) を適用すれば $L_n(x)=-x+1$ が得られる。それ以降は, (6.4a) を使っても, (6.4b) をつかっても同一の結果が得られる。ラゲール多項式を次数の低いものをいくつか挙げると次のようになる。

$$
\begin{aligned}
&L_0(x)=1, && L_1(x)=-x+1,\\
&L_2(x)=\frac{1}{2!}(x^2-4x+2), && L_3(x)=\frac{1}{3!}(-x^3+9x^2-18x+6),\\
&L_4(x)=\frac{1}{4!}(x^4-16x^3+72x^2-96x+24),\\
&L_5(x)=\frac{1}{5!}(-x^5+25x^4-200x^3+600x^2-600x+120).
\end{aligned}
$$

6.1.4　ロドリグの公式

ラゲール多項式にもロドリグ表示をすることができる。ラゲール多項式のロドリグ表示は,

$$L_n(x)=\frac{e^x}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}(x^n e^{-x}), \tag{6.5}$$

となる。この公式は, 母関数表示から導くことができる。母関数表示 (6.3) によると, ラゲール多項式は,

$$L_n(x)=\frac{1}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\frac{e^{-xt/(1-t)}}{1-t}\bigg|_{t=0},$$

のように書くことができる。この式の両辺に $n!\,e^{-x}$ を乗じると,

$$n!\,e^{-x}L_n(x)=\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\frac{e^{-x/(1-t)}}{1-t}\bigg|_{t=0}$$

が得られる。この数式の右辺を $1-t$ のべき級数として展開した後, $t=0$ を代入すると,

$$
\begin{aligned}
\mathrm{RHS}&=\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k x^k}{k!\,(1-t)^{k+1}}\bigg|_{t=0}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k x^k (k+n)!}{(k!)^2\,(1-t)^{k+n+1}}\bigg|_{t=0}\\
&=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k x^k (k+n)!}{(k!)^2},
\end{aligned}
$$

のように計算される。この式の右辺を整理すると,

$$\mathrm{RHS}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\frac{x^{k+n}}{k!}=\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}(x^n e^{-x}),$$

が得られる。この数式は $n!\,e^{-x}L_n(x)$ に等しいので, ロドリグ表示 (6.5) が導かれる。

6.2　ラゲール陪多項式

量子力学における水素原子のシュレーディンガー方程式を変数分離した動径方向の依存性は, 厳密には, ラゲール微分方程式ではなく, ラゲール陪微分方程式と呼ばれる微分方程式になる。ラゲール陪微分方程式は,

$$x\,y''(x) + (k+1-x)\,y'(x) + n\,y(x) = 0, \tag{6.6}$$

なる 2 階の常微分方程式である。この微分方程式の解はラゲール陪関数と呼ばれる。

6.2.1　ラゲール陪多項式

ラゲール陪微分方程式の解を求めるため, ラゲール微分方程式を起点に考察を進めよう。解の導出には, ルジャンドル陪部分方程式で用いた手法を参考にする。まず, p 次のラゲール多項式 $L_p(x)$ は,

$$x\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}L_p(x) + (1-x)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}L_p(x) + p\,L_p(x) = 0,$$

なるラゲール微分方程式の解である。この微分方程式の m 階微分を計算すると,

$$x\frac{\mathrm{d}^{m+2}}{\mathrm{d}x^{m+2}}L_p(x) + (m+1-x)\frac{\mathrm{d}^{m+1}}{\mathrm{d}x^{m+1}}L_p(x) + (p-m)\,\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}L_p(x) = 0,$$

が得られる。この m 階微分の計算には, ライプニッツの公式を適用した。ここで,

$$y(x) = \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}L_{n+m}(x),$$

とおくと, $y(x)$ はラゲール陪微分方程式を満たす。つまり, この $y(x)$ はラゲール陪微分方程式の解である。その解を $L_n^m(x)$ と書くことにすれば,

$$L_n^m(x) = (-1)^m\,\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}L_{n+m}(x), \tag{6.7}$$

となる。前に用いた手法を参考にしたとはいえ, 意外と簡単に解が見つかった。ところで, なぜか $(-1)^m$ なる因子が付加されていることを疑問に思うかもしれない。その理由はすぐにわかる。ラゲール多項式の展開式が (6.2) であることがわかっているので, これを m 階微分すれば, ラゲール陪多項式の級数表現が得られるはずである。計算してみると,

$$\begin{aligned}
L_n^m(x) = (-1)^m\frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}L_{n+m}(x) &= \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m}\sum_{j=0}^{n+m}\frac{(-1)^{m+j}\,(n+m)!}{(j!)^2\,(n+m-j)!}x^j \\
&= \sum_{j=m}^{n+m}\frac{(-1)^{m+j}\,(n+m)!\cdot k\,(j-1)\cdots(j-m+1)}{(j!)^2\,(n+m-j)!}x^{j-m} \\
&= \sum_{j=m}^{n+m}\frac{(-1)^{m+j}\,(n+m)!}{j!\,(j-m)!\,(n+m-j)!}x^j,
\end{aligned}$$

となる。総和の範囲が 0 からでなく m からになっているのは, m 次未満の項が m 階微分すると消えてしまうからである。ここで, 媒介変数を $k \equiv j+m$ で置き換えると,

$$L_n^m(x) = \sum_{k=0}^{n} \frac{(-1)^k\,(n+m)!}{k!\,(k+m)!\,(n-k)!} x^k, \tag{6.8}$$

が得られる。これが**ラゲール陪多項式**である。なお, 先ほどラゲール陪多項式の定義として $(-1)^m$ なる因子を付加したのは, ゼロ次の展開係数を, 必ず, 正の値にするためである。

6.2.2　母関数

ラゲール多項式の性質を調べるため, その母関数を考察しよう。ラゲール多項式では通常母関数が取り扱いやすい形となり,

$$\sum_{k=0}^{\infty} L_n^m(x)\,t^n = \frac{e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{m+1}}, \tag{6.9}$$

となる。

ラゲール多項式の母関数は次のようにして導出できる。

$$\sum_{n=0}^{\infty} L_n^m(x)\,t^n = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{n} \frac{(-1)^k(n+m)!}{k!\,(m+k)!\,(n-k)!} x^k t^n,$$

ここで, $n = k+p$ という添え字の置き換えをして総和の順序を入れ替える。図に示すように, n と k について格子点を取り尽くしていたものを, k と p について格子点を取り尽くすように順序を替えるのである。すると,

$$\mathrm{RHS} = \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^k\,(k+p+m)!}{k!\,(m+k)!\,p!} x^k t^{k+p},$$

が得られる。実は, この展開係数には負の次数の二項係数が含まれている。それを示すため, $(1+\xi)^{-q}$ を二項展開してみると,

$$\begin{aligned}(1+\xi)^{-q} &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-q)(-q-1)\cdots(-q-j+1)}{j!}\xi^j \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j(n+j-1)!}{j!\,(q-1)!} x^j,\end{aligned}$$

となるので, ラゲール多項式の母関数の計算を進めるには, この数式が使えそうである。この負の次数の二項展開を利用すると,

$$\mathrm{RHS} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^k t^k}{k!}(1-t)^{-m-k-1}$$

$$= \frac{1}{(1-t)^{m+1}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{xt}{1-t}\right)^k$$
$$= \frac{1}{(1-t)^{m+1}} e^{-xt/(1-t)},$$

となり, ラゲール多項式の母関数が導出できた。

母関数からただちに得られる情報として, ラゲール多項式の漸化式が挙げられる。母関数を微分することによって, 3 項間の漸化式と導関数を含む漸化式:

$$(n+1)L_{n+1}^m(x) - (2n+m+1-x)\, L_n^m(x) + (n+m)\, L_{n-1}^m(x) = 0, \tag{6.10a}$$
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} L_{n+1}^m(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} L_n^m(x) - L_n^m(x), \tag{6.10b}$$

が得られる。前者の導出に関して, 母関数を t について微分すると,

$$\sum_{n=0}^{\infty} n L_n^m(x)\, t^{n-1} = \frac{m+1}{(1-t)^{m+2}} e^{-xt/(1-t)} - \frac{x}{(1-t)^{m+3}} e^{-xt/(1-t)}$$
$$= \frac{m+1}{1-t} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^m(x)\, t^n - \frac{x}{(1-t)^2} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^m(x)\, t^n,$$

が得られる。この数式の両辺に $(1-t)^2$ を乗じ, 展開係数を比較すれば, (6.4a) が得られる。一方, 母関数を x について微分すると,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} L_n^m(x)\, t^n = -\frac{t}{(1-t)^{m+2}} e^{-xt/(1-t)} = -\frac{t}{1-t} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^m(x)\, t^n,$$

が得られる。この数式の両辺に $1-t$ を乗じ, 展開係数を比較すれば, (6.4b) が得られる。

6.2.3　漸化式

母関数表示を用いると, ラゲール陪多項式の漸化式を得ることができる。そのうちの一つは 3 項間の漸化式, もう一つは導関数を含む漸化式である。それらの漸化式は,

$$(n+1)\, L_{n+1}^m(x) - (2n+m+1-x)\, L_n^m(x) + (n+m)\, L_{n-1}^m(x) = 0, \tag{6.11a}$$
$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} L_{n+1}^m(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} L_n^m(x) - L_n^m(x), \tag{6.11b}$$

なる数式で記述される。前者の導出のためには, 母関数表示を t について微分するとよい。その微分の結果は,

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} L_n^m(x)\, t^n = -\frac{x\, e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{m+3}} + \frac{(m+1)\, e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{m+2}}$$
$$= -\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x}{(1-t)^2}\, L_n^m(x)\, t^n + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{m+1}{1-t} L_n^m(x)\, t^n,$$

である。両辺に $(1-t)^2$ を乗じて, t^n の係数を比較すると, 漸化式 (6.11a) が得られる。一方, 母艦数表示を x について微分すると,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}(x)\, t^n = -\frac{t\, e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{m+2}} = -\frac{t}{1-t} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^m(x)\, t^n,$$

が得られる。両辺に $1-t$ を乗じて, t^n の係数を比較すると, 漸化式 (6.11b) が得られる。

6.2.4 ロドリグ表示

ラゲール陪多項式のロドリグ表示は, ラゲール多項式のロドリグ表示と類似の数式で記述できる。それは, ルジャンドル多項式とルジャンドル陪多項式のロドリグ表示の関係に似ている。ラゲール陪多項式のロドリグ表示は,

$$L_n^m(x) = \frac{e^x x^{-m}}{n!} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \left(e^{-x} x^{n+m} \right), \tag{6.12}$$

なる数式で記述される。このロドリグ表示を 2 つの方法で証明しよう。一つはラゲール多項式のロドリグ表示を用いる方法, もう一つはラゲール陪多項式の母関数表示を用いる方法である。

第 1 の証明方法として, ラゲール多項式のロドリグ表示を用いた証明をしよう。ラゲール陪多項式とラゲール多項式の関係:

$$L_n^m(x) = (-1)^m \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} L_{n+m}(x),$$

から始める。この式の右辺にロドリグ表示を適用すると,

$$\begin{aligned}
L_n^m(x) &= \frac{(-1)^m}{(n+m)!} \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} \left[e^x \frac{\mathrm{d}^{n+m}}{\mathrm{d}x^{n+m}} \left(e^{-x} x^{n+m} \right) \right] \\
&= \frac{(-1)^m}{(n+m)!} \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} \left[e^x \sum_{k=0}^{n+m} \frac{(n+m)!}{k!\,(n+m-k)!} (-1)^{n+m-k} e^{-x} \cdot \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}x^k} x^{n+m} \right] \\
&= \frac{1}{(n+m)!} \frac{\mathrm{d}^m}{\mathrm{d}x^m} \left[\sum_{k=0}^{n+m} \frac{(n+m)!\,(n+m)!}{k!\,(n+m-k)!\,k!} (-1)^{n-k} x^{n+m-k} \right] \\
&= \frac{1}{n!} \sum_{k=0}^{n} \frac{n!\,(n+m)!}{k!\,(n-k)!\,k!} (-1)^{n-k} x^{n-k} \\
&= \frac{x^{-m} e^x}{n!} \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!\,(n-k)!} (-1)^{n-k} e^{-x} \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}x^k} x^{n+m} \\
&= \frac{x^{-m} e^x}{n!} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} \left(e^{-x} x^{n+m} \right),
\end{aligned}$$

のように計算できるのでラゲール陪多項式のロドリグ表示が得られる。なお, 第 2 行目への数式変形はライプニッツの公式を用いて, 導関数を展開した。第 5 行目への数式変形は, ライプニッツの公式を用いて展開された導関数を元に戻した。第 4 行目で総和の範囲がゼロから n に変わっているのは, x^{n+m-k} の m 階微分がゼロでない値になるには, $k \leq n$ である場合に限られるからである。

第 2 の証明方法として, 母関数表示による証明を示そう。母関数表示によると, ラゲール陪多項式は,

$$L_n^m(x) = \frac{1}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\frac{e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{m+1}}\bigg|_{t=0},$$

と書くことができる。この数式は, コーシーの積分公式を利用すれば,

$$L_n^m(x) = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{e^{-xt/(1-t)}}{t^{n+1}(1-t)^{m+1}}\mathrm{d}t\bigg|_{t=0},$$

のように書き換えられる。ここで, $\xi \equiv x/(1-t)$ と置き換えると, この式の右辺は,

$$\begin{aligned}\mathrm{RHS} &= \frac{e^x x^{-m}}{2\pi}\oint \frac{e^{-\xi}\xi^{n+m}}{(\xi-x)^{n+1}}\mathrm{d}\xi\bigg|_{\xi=x} \\ &= \frac{e^x x^{-m}}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n}\Big(e^{-\xi}\xi^{n+m}\Big)\bigg|_{\xi=x} = \frac{e^x x^{-m}}{n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}\Big(e^{-x}x^{n+m}\Big),\end{aligned}$$

のように計算される。第 1 行目から第 2 行目への数式変形は, 再び, コーシーの積分公式を用いた。この計算結果から, ラゲール陪多項式のロドリグ表示 (6.12) が導出できた。同時に, ラゲール多項式のロドリグ表示 (6.5) も証明できたことになる。

6.2.5　直交性

ラゲール陪多項式には直交関係があり,

$$\int_0^\infty L_n^m(x)\, L_p^m(x)\, e^{-x}x^m\,\mathrm{d}x = \frac{(n+m)!}{n!}\delta_{np}, \tag{6.13}$$

が成立する。

ラゲール陪多項式の直交関係を証明しよう。まず, $e^{-x}x^{m+1}\mathrm{d}L_n^m/\mathrm{d}x$ を微分すると,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\right) = e^{-x}x^m\left(x\frac{\mathrm{d}^2L_n^m}{\mathrm{d}x^2} + (m+1-x)\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\right),$$

が得られる。ラゲール陪微分方程式 (6.6) を利用して右辺の第 1 項を消去すると,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\right) = -n\, e^{-x}x^m L_n^m(x),$$

なる関係式が導かれる。この式の両辺に $L_p^m(x)$ を乗じた式と, 媒介変数 n と p を入れ替えた式を書くと,

$$L_p^m(x)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\right) = -n\,e^{-x}x^m L_p^m(x)\,L_n^m(x),$$

$$L_n^m(x)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_p^m}{\mathrm{d}x}\right) = -p\,e^{-x}x^m L_n^m(x)\,L_p^m(x),$$

となる。これらの数式の差をとると,

$$\begin{aligned} L_p^m(x)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\right) - L_n^m(x)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_p^m}{\mathrm{d}x}\right) \\ = (p-n)\,e^{-x}x^m L_n^m(x)\,L_p^m(x), \end{aligned} \tag{6.14}$$

が得られる。この両辺を 0 から無限大にわたって積分する。まず, 左辺を積分すると,

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \Big(\text{LHS of (6.14)}\Big)\,\mathrm{d}x \\ &= \int_0^\infty L_p^m(x)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x - \int_0^\infty L_n^m(x)\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(e^{-x}x^{m+1}\frac{\mathrm{d}L_p^m}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}x \\ &= \left[e^{-x}x^{m+1}L_p^m(x)\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\right]_0^\infty - \int_0^\infty e^{-x}x^{m+1}L_p^m(x)\frac{\mathrm{d}L_p^m}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x \\ &\quad - \left[e^{-x}x^{m+1}L_n^m(x)\frac{\mathrm{d}L_p^m}{\mathrm{d}x}\right]_0^\infty + \int_0^\infty e^{-x}x^{m+1}L_n^m(x)\frac{\mathrm{d}L_n^m}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}L_p^m}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x, \end{aligned}$$

のように計算できる。この数式の第 2 項と第 4 項は完全に打ち消しあう。さらに, 第 1 項と第 3 項は, それぞれ, ゼロであるので, (6.14) の積分は完全にゼロとなる。したがって,

$$(p-n)\int_0^\infty e^{-x}x^m L_n^m(x)\,L_p^m(x)\,\mathrm{d}x = 0,$$

が成立することになる。この数式に関して, $p=n$ であればこの数式が成立するのは明らかである。しかし, $p \neq n$ の場合, この数式が成立するには,

$$\int_0^\infty e^{-x}x^m L_n^m(x)\,L_p^m(x)\,\mathrm{d}x = 0, \qquad (p \neq n)$$

が成立しなければならない。したがって, 異なる次数のラゲール陪多項式は直交する。

引き続き, 同一次数のラゲール陪多項式の内積を計算しよう。その計算には母関数表示から派生した積分:

$$\int_0^\infty e^{-x}x^m\left[\sum_{n=0}^\infty L_n^m(x)\,t^n\right]^2\mathrm{d}x = \int_0^\infty e^{-x}x^m\left[\frac{e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{m+1}}\right]^2\mathrm{d}x, \tag{6.15}$$

を評価する。この数式の被積分関数は, 母関数表示を自乗を $e^{-x}x^m$ 倍した関数である。この数式の左辺は,

$$\begin{aligned}
\text{LHS of (6.15)} &= \int_0^\infty e^{-x}x^m \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} L_n^m(x)\, L_p^m(x)\, t^{n+p}\,\mathrm{d}x \\
&= \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} t^{n+p} \int_0^\infty e^{-x}x^m\, L_n^m(x)\, L_p^m(x)\,\mathrm{d}x \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} t^{2n} \int_0^\infty e^{-x}x^m\, [L_n^m(x)]^2\,\mathrm{d}x,
\end{aligned}$$

のように計算できる。第 2 行目から第 3 行目への数式変形には, ラゲール陪多項式の直交性を利用した。一方, 右辺の積分は,

$$\begin{aligned}
\text{RHS of (6.15)} &= \int_0^\infty \frac{e^{-x}x^m\, e^{-2xt/(1-t)}}{(1-t)^{2m+2}}\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{1}{(1-t)^{2m+2}} \int_0^\infty x^m\, e^{-x\,(1+t)/(1-t)}\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{m!}{(1-t)^{2m+2}} \left(\frac{1-t}{1+t}\right)^{m+1} = \frac{m!}{(1-t^2)^{m+1}} \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(m+n)!}{n!} t^{2n},
\end{aligned}$$

のように計算される。第 2 行目から第 3 行目への数式変形は, ガンマ関数の積分表現を利用した。第 3 行目から第 4 行目への数式変形は, 二項展開を利用した。左辺を積分した結果と, 右辺を積分した結果の係数を比較することによって,

$$\int_0^\infty [L_n^n(x)]^2\, e^{-x}x^m\,\mathrm{d}x = \frac{(n+m)!}{n!},$$

が得られる。よって, ラゲール陪多項式の直交性 (6.13) が証明できた。しかし, 量子力学の水素原子におけるシュレーディンガー方程式の解法に関して, 動径方向の依存関数の規格化は (6.13) が直接利用できるのではない。その代わりに,

$$\int_0^\infty [L_n^m(x)]^2\, e^{-x}x^{m+1}\,\mathrm{d}x = (2n+m+1)\frac{(n+m)!}{n!}, \tag{6.16}$$

を利用する。この数式を得るには, ラゲール陪多項式の 3 項間の漸化式 (6.10a) から得られる関係式:

$$x\, L_n^m(x) = (2n+m+1)L_n^m(x) - (n+1)\, L_{n+1}^m(x) - (n+m)\, L_{n-1}^m(x),$$

に注目する。この関係式を利用し, ラゲール陪多項式の直交性に注意すると,

$$\int_0^\infty [L_n^m(x)]^2\, e^{-x}x^{m+1}\,\mathrm{d}x = (2m+n+1)\int_0^\infty [L_n^m(x)]^2\, e^{-x}x^m\,\mathrm{d}x,$$

が導かれ, その結果, (6.16) が得られる。さらに x の次数を, もう一つ増加してみよう。その場合も 3 項間の漸化式 (6.10a) を利用して,

$$\begin{aligned}\int_0^\infty L_n^m(x)\,L_n^m(x)\,e^{-x}x^{m+2}\mathrm{d}x &= (2n+m+1)\int_0^\infty L_n^m(x)\,L_n^m(x)\,e^{-x}x^{m+1}\,\mathrm{d}x \\ &\quad -(n+1)\int_0^\infty L_{n+1}^m(x)\,L_n^m(x)\,e^{-x}x^{m+1}\,\mathrm{d}x \\ &\quad -(n+m)\int_0^\infty L_{n-1}^m(x)\,L_n^m(x)\,e^{-x}x^{m+1}\,\mathrm{d}x,\end{aligned}$$

のように数式変形する。右辺の第 1 項は, (6.16) より,

$$\text{1st term} = (2n+m+1)^2\frac{(n+m)!}{n!},$$

が成立する。第 2 項と第 3 項はラゲール陪多項式の媒介変数 m と x のべき指数が異なるため, 直交関係が成立せず, ゼロにならない。それらの積分は, もう一度だけ漸化式 (6.10a) を適用して,

$$\begin{aligned}\text{2nd term} &= (n+1)(n+m+1)\int_0^\infty L_n^m(x)\,L_n^m(x)\,e^{-x}x^m\,\mathrm{d}x = (n+1)\frac{(n+m+1)!}{n!}, \\ \text{3rd term} &= (n+m)\,n\int_0^\infty L_n^m(x)\,L_n^m(x)\,e^{-x}x^m\,\mathrm{d}x = (n+m)\frac{(n+m)!}{(n-1)!},\end{aligned}$$

のように計算できる。なお, ここで計算した第 2 項と第 3 項は, 負の符号を含めて計算している。求める積分は, これら 3 つをすべて加算すればよいので,

$$\begin{aligned}&\int_0^\infty L_n^m(x)\,L_n^m(x)\,e^{-x}x^{m+2}\mathrm{d}x \\ &\qquad = (2n+m+1)\frac{(n+m)!}{n!}\left[2n+m+2+\frac{2n\,(n+m)}{2n+m+1}\right],\end{aligned} \tag{6.17}$$

となる。この計算結果は, 後に水素原子の電子軌道の平均半径を計算する際に利用される。

6.3 水素原子のシュレーディンガー方程式

ラゲール多項式の応用例として水素原子のシュレーディンガー方程式の解を考察しよう。古典的解釈では, 電子は太陽系の惑星のように原子核を周回すると考えられてきたが, シュレーディンガー方程式を解くと, その解釈とは大きく異なることが見えてくる。一般的なシュレーディンガーの方程式は,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi = E\psi,$$

なる形をしている。ここで, $V(r)$ は原子核による電磁ポテンシャルであるとする。この電磁ポテンシャルは, 原子核, すなわち, 点電荷による中心力に起因するので原子核からの距離 r の関数である。したがって, この方程式を解くには, 球面座標系で変数分離するのがよい。

ラプラシアンの球座標表示は第 4.7.1 項でヘルムホルツ方程式を解いた際に示している。その結果を利用するとシューレディンガー方程式の球座標表示を書くことができ,

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[-\kappa^2-U(r)-\frac{l\,(l+1)}{r^2}\right]R=0, \tag{6.18a}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y_l^m}{\partial\theta}\right)+\left[l\,(l+1)\,Y_l^m+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_l^m}{\partial\varphi^2}\right]=0, \tag{6.18b}$$

のように変数分離できる。そのうち, 前者は動径座標以外の依存性が排除できているので, 常微分方程式となっている。ここで,

$$E=-\frac{\kappa^2\hbar^2}{2m},\qquad U(r)=\frac{2mV(r)}{\hbar^2},$$

なる置き換えを適用した。さらに, 変数分離した第 2 の微分方程式の解は第 4.7.2 項で既に説明したように, 球面調和関数となる。ここで, 記号 Y_l^m は球面調和関数であり, 天頂角 θ と方位角 φ の関数である。しかも, l と m はともに整数である。そのうち, l は電子の軌道角運動量の大きさを与える量子数であり, 方位量子数と呼ばれる。一方, m は $|m|\leq 1$ なる整数であり, 電子の軌道角運動量の z 成分を与える。この整数は磁気量子数と呼ばれる。ところで, 球面調和関数は, ルジャンドル陪多項式 $P_l^m(\cos\theta)$ を用いて,

$$Y_l^m(\theta,\varphi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\;P_l^m(\cos\theta)\,e^{im\theta},$$

のように書くことができる。球面調和関数は, 球面全域の θ と φ にわたって自乗積分すると 1 になるように規格化されている。

本節の主役は動径座標の依存性である。動径座標に関する微分方程式のみを抜き出すと,

$$\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}rR(r)+\left[-\kappa^2-U(r)-\frac{l\,(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0,$$

が得られる。ところで, $U(r)$ は電磁ポテンシャルの $2m/\hbar^2$ 倍であるので,

$$U(r)=-\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\,r},$$

の関係が成立する。簡単のため, $U(r)\equiv-\alpha/r$ とおこう。さらに, $\chi(r)=rR(r)$ とおくと, 動径座標に関する微分方程式は,

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}r^2}+\left[-\kappa^2+\frac{\alpha}{r}-\frac{l\,(l+1)}{r^2}\right]\chi=0,$$

のように変形できる。この微分方程式の解は無限遠 $(r \to \infty)$ で近似的に $\chi(r) \simeq C\, e^{-\kappa r}$ となる。それは, この微分方程式に $1/r \to 0$ を代入すれば容易にわかることである。任意の距離 r では, $\chi(r) = X(r)\, e^{-\kappa r}$ の形を仮定しよう。この仮定を (6.3) に代入すると,

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} X(r) - 2\kappa \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}r} + \left[\frac{\alpha}{r} + \frac{l\,(l+1)}{r^2} \right] X(r) = 0,$$

なる微分方程式を得るが, 動径座標の代わりに $x \equiv 2\kappa r$ を用いるほうが便利である。すると, $X(r)$ に関する微分方程式は,

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} X(x) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} X(x) + \left[\frac{\alpha/2\kappa}{x} - \frac{l\,(l+1)}{x^2} \right] X(x) = 0, \tag{6.19}$$

となる。そのように置き換えると, 波動関数は $\chi(x) = X(x)\, e^{-x/2}$ と記述される。何度も置き換えをして面倒であるが, 続いて, $X(x) \equiv x^p u(x)$ とおき, $X(x)$ の導関数を計算してみると,

$$X'(x) = p x^{p-1} u(x) + x^p u(x),$$

$$X''(x) = p\,(p-1)\, x^{p-2} u(x) + 2p x^{p-1} u' + x^p u''(x),$$

が得られる。これらを微分方程式 (6.19) に代入して, 数式を整理すると,

$$x\, u''(x) + (2p - x)\, u'(x) + \left[\frac{p\,(p-1) - l\,(l+1)}{x} + (n-p) \right] u(x) = 0,$$

が得られる。ここで, $n \equiv \alpha/2\kappa$ とおいた。この方程式は, $p = l+1$ のとき,

$$x\, u''(x) + (2l + 1 + 1 - x)\, u'(x) + (n - l - 1)\, u(x) = 0,$$

となり, ラゲール陪微分方程式となる。したがって, 解 $u(x)$ はラゲール陪多項式を用いて,

$$u(x) = c_{nl}\, L_{n-l-1}^{2l+1}(x),$$

と書くことができる。ここで, c_{nl} は量子数 n, l によって決まる定数である。さらに, $X(x)$ まで記号を戻すと,

$$X(x) = c_{nl}\, x^{l+1}\, L_{n-l-1}^{2l+1}(x),$$

となる。この解を評価するうえで注意すべきことは, l は天頂角依存性に関する量子数であるのでゼロ以上の整数である。ラゲール陪多項式が物理学で興味ある解にならなければならないので, $n - l - 1$ もゼロ以上の整数でなければならない。したがって, $n\ (= \alpha/2\kappa)$ は 1 以上の整数でなければならない。すると, l は, ゼロから $n-1$ の間の整数である。水素原子の電子の波動関数を記述する量子数の取りうる範囲を整理すると,

$$n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ n-1,$$

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

のように書くことができる。物理学において, 量子数 n は主量子数, l は軌道量子数, m は磁気量子数と呼ばれる。量子数がとり得る範囲を見ると, 量子数は上位から n, l, m の順に階層化されていることがわかる。特定の軌道量子数 l について, $2l+1$ 通りの磁気量子数 m の状態が存在する。量子力学では, これを $2l+1$ 重に縮退しているという。さらに, 特定の主量子数 n に対して, n 通りの軌道量子数 l の状態が存在する。したがって, 特定の主量子数 n に対して, n^2 通りの量子数 (l, m) の組合せが存在する。つまり, 主量子数 n の状態は n^2 重に縮退している。物理化学のテキストには, 量子数 n に対応する電子が $2n^2$ 個に制限されていることが書かれているが, それはここで述べた n^2 重縮退がその理由[1]である。

6.3.1　エネルギー固有値

調和振動子と同様に, 水素原子においても電子がとり得るエネルギーは飛び飛びの値となる。そのような飛び飛びのエネルギーはエネルギー固有値と呼ばれる。量子条件 $n \equiv \alpha/2\kappa$ に含まれる κ がエネルギーに関する量である。ここで,

$$E = -\frac{\kappa^2\hbar^2}{2m}, \qquad \alpha = \frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2},$$

であることに注意し, エネルギー E_n を計算すると,

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 n^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}, \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{6.20}$$

が得られる。この値が水素原子のエネルギー固有値である。このエネルギー固有値は, 次項で示すように, 古典的解釈で計算されたポテンシャルエネルギーと一致する。

6.3.2　古典的解釈

水素原子のエネルギーが飛び飛びの値しかもてないことに関して, ド・ブロイ波を用いた古典的解釈がある。古典的解釈で計算したエネルギーが前項で計算したエネルギー固有値と一致するので紹介しておこう。

古典的なモデルでは, 水素原子中の電子は惑星のように原子核を周回する。そのような古典的なモデルでは, 水素原子は安定に存在できないのだ。なぜなら, 円運動のように加速度をともなう運動をする荷電粒子は電磁波を放射することが知られているからだ。電磁波の放射によってエネルギーを失った電子は, 原子核に吸い込まれていくのだ。しかし, ド・ブロイ波によってこの問題が解決できる。いや, 解決する理由が強引に提唱された。

[1] さらに詳しく述べると, n, l, m で決まる量子状態の中に, さらに 2 種類の電子スピン状態が存在するので, 特定の n について $2n^2$ 個の電子状態が存在するということである。

ド・ブロイ波は初期量子力学において, 物質の運動量 mv と波長 λ の間に $mv = 2\pi\hbar/\lambda$ の関係をもって, 粒子性と波動性を結びつける思想である。つまり, 運動量 mv の物質は波長 $\lambda = 2\pi\hbar/mv$ の物質波をともなうという考え方である。

電子が原子核から r の距離を円運動しているとする。円運動の周囲長が物質波の波長の整数倍であれば, 電子は自己励起され, 原子核に向けて落下しないと仮定しよう。つまり, 水素原子が安定する条件は $2\pi r = n\lambda$ である。この条件は, 運動量と波長の関係を用いると,

$$mvr = n\hbar,$$

のように書くことができる。この関係式は, ボーアの量子条件と呼ばれる。

原子核と電子の間にはクーロン力が作用し, 原子核を周回する電子には遠心力が作用している。クーロン力と遠心力がつり合う条件で, 電子は円軌道を描く。その力の釣り合いを数式で書くと,

$$\frac{e^2}{2\pi\varepsilon_0\, r^2} = \frac{mv^2}{r},$$

となる。この関係式を速度 v について解くと,

$$v = \frac{e}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0\, mr}},$$

が得られる。この結果をボーアの量子条件に代入して, r について解くと,

$$r = \frac{4\pi n^2\varepsilon_0\,\hbar^2}{me^2},$$

が得られる。この数式は古典的な水素原子の半径を与える。例えば, $n = 1$ のとき, $r = 0.53 \times 10^{-10}$ m となる。この半径はボーア半径と呼ばれ, a_0 なる記号で書かれる。さらに, 量子数 n に対応した電子のポテンシャルエネルギー $E_n \equiv -mv^2/2$ を計算すると[2],

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2 n^2 \varepsilon_0^2\,\hbar^2}, \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

が得られる。つまり, 古典的な解釈に基づき自己励起状態の電子のみが存在するという考え方と, シュレーディンガーの方程式から, 純粋に数学的な考察によって得られた水素原子の電子エネルギーが一致するのである。

6.3.3 波動関数の規格化

水素原子の電子の波動関数がラゲール陪多項式を用いて記述できることを学んだ。しかし, 現時点では規格化係数が未知のままである。本項では, 未知の規格化係数を決定し, 水素原子の電子と原子核の距離, すなわち, 水素原子半径の期待値を計算しよう。

[2]無限遠でのポテンシャルエネルギーがゼロであるとすれば, 軌道半径 r でのポテンシャルエネルギーは周回電子の運動エネルギーを符号反転した値となる。

水素原子の電子に関する波動関数の動径座標依存関数は, $R(r)$ という関数で記述してきた。この関数に球面調和関数 $Y_l^m(\theta,\varphi)$ を乗じた関数 $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\,Y_l^m(\theta,\varphi)$ が電子の波動関数であり, その絶対値の自乗 $|\psi(r,\theta,\varphi)|^2$ は電子の確率密度を与える。この確率密度は, 単位体積あたりに電子を見出す確率である。したがって, 関数 $R(r)$ は,

$$\int_0^\pi \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi\, Y_l^m(\theta,\varphi) \int_0^\infty r^2[R(r)]^2\,\mathrm{d}r = 1,$$

なる規格化条件を満たさなければならない。球面調和関数は, θ と φ について自乗積分すると 1 になるように規格化されているので, 上記の規格化条件は,

$$\int_0^\infty r^2[R(r)]^2\,\mathrm{d}r = 1, \tag{6.21}$$

のように書くことができる。これが動径方向の依存関数 $R(r)$ に関する規格化条件である。これまでの過程によって, $r^2[R(r)]^2$ は半径 r において電子を見出す確率密度を与えることがわかる。もう少し具体的に表現するなら, 半径 r と $r+\mathrm{d}r$ で挟まれる球殻の中に, $r^2[R(r)]^2$ の確率で電子が見出されるのである。この数式の左辺を計算していくと,

$$\begin{aligned}
\text{LHS of (6.21)} &= \int_0^\infty r^2[R(r)]^2\,\mathrm{d}r \\
&= \int_0^\infty [\chi(r)]^2\,\mathrm{d}r = \int_0^\infty [X(r)]^2\,\mathrm{d}r \\
&= \frac{1}{2\kappa}\int_0^\infty [X(x)]^2\,\mathrm{d}x = \frac{c_{nl}^2}{2\kappa}\int_0^\infty e^{-x}x^{2l+2}[L_{n-l-1}^{2l+1}(x)]^2\,\mathrm{d}x,
\end{aligned} \tag{6.22}$$

が得られる。ここで, c_{nl} は定数であり, 量子数 n と l の組合せに対応する波動関数の振幅である。また, $x\equiv 2\kappa r$ である。この式の右辺が (6.16) と同じ形になっていることに注目すると, 積分は,

$$\text{LHS of (6.22)} = \frac{n\,c_{nl}^2}{\kappa}\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!},$$

のように計算される。前に述べたように, この積分は 1 に等しいはずなので, 規格化係数は,

$$c_{nl} = \sqrt{\frac{\kappa}{n}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}},$$

となる。したがって, 波動関数の動径方向の依存関数は,

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{\kappa}{n}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}\; e^{-\kappa r}(2\kappa)^{l+1}r^l\, L_{n-l-1}^{2l+1}(2\kappa r), \tag{6.23}$$

となる。ここで, 動径方向の依存関数は量子数 n と l の組合せによって決まるので, $R_{nl}(r)$ のように添え字を付加した。さらに, $\kappa = 1/na_0$ のようにボーア半径を用いて書くことができるので,

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{1}{n^2a_0}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}\; e^{-r/na_0}\left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+1} r^l\, L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right), \tag{6.24}$$

のように書き換えることができる。したがって, 水素原子における電子の波動関数は, 3 つの量子数 n, l, m によって決定できるので, これらを添え字として付加し,

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi), \tag{6.25}$$

と書くことができる。これで水素原子におけるシュレーディンガーの方程式が解けた。動径方向の依存関数から得られる $[r\,R_{nl}(r)]^2$ は, 図 6.2 のような曲線を描く。このグラフは, 水素原子の原子核から距離 r の球殻で電子を見出す確率を意味する。このグラフの横軸は, ボーア半径 $(0.53 \times 10^{-10}\ \mathrm{m})$ を単位とする値で書いている。 この確率分布を見ると,

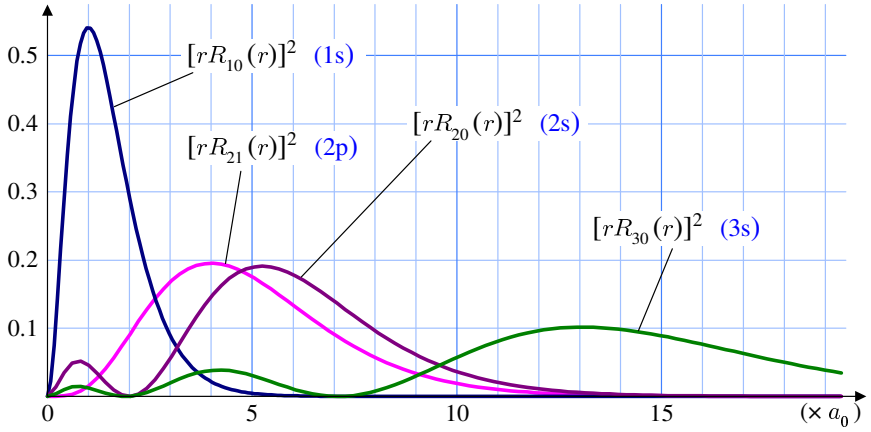

図 6.2: 水素原子の原子核からの距離と電子の確率密度 $(a_0 = 0.53 \times 10^{-10}\ \mathrm{m})$

水素原子の電子が特定の軌道をもたないことがわかる。特に, 2s 軌道, 3s 軌道の電子は複数個所に確率密度の疎密が存在する。ド・ブロイ波による古典的解釈では, 電子軌道の半径は $n^2 a_0$ であったが, 図 6.2 によると, 電子軌道の平均半径はさらに外側である。電子軌道の平均半径は, 後に計算する。

さらに, 電子の存在確率を濃淡で描くと図 6.3 のようになる。濃い場所が電子の存在確率が高いことを意味する。量子力学によると, 水素原子の電子は惑星のように原子核を周回しているのではなく, 原子核の周囲に存在確率に応じた不確かな雲のような状態で存在すると考えられる。その雲は電子雲と呼ばれる。

惑星のような特定の軌道が存在しないとはいえ, 量子数によって確率分布が決まっているので, 原子核と電子の間には特定の平均距離が定まるはずである。原子核を中心とする半径 r の球殻で電子を見出す確率密度が $[r\,R_{nl}(r)]^2$ なので, 電子軌道の平均半径は,

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r\,[r\,R_{nl}(r)]^2\,\mathrm{d}r,$$

で計算できる。さらに計算を続けると,

$$\langle r \rangle = \frac{\kappa}{n}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}\int_0^\infty e^{-2\kappa r}(2\kappa)^{2l+2} r^{2l}\,[L_{n-l-1}^{2l+1}(2\kappa r)]^2 \cdot r^3\,\mathrm{d}r$$

$$= \frac{\kappa}{n}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}\int_0^\infty e^{-2\kappa r}(2\kappa)^{2l+2}r^{2l+3}\left[L_{n-l-1}^{2l+1}(2\kappa r)\right]^2 \mathrm{d}r$$

$$= \frac{1}{2\kappa}\frac{1}{2n}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}\int_0^\infty e^{-x}x^{2l+3}\left[L_{n-l-1}^{2l+1}(x)\right]^2 \mathrm{d}x,$$

であることがわかる。この積分には, 積分公式 (6.17) を適用すると便利がよく,

$$\langle r\rangle = \frac{1}{4n\kappa}\cdot 2n\left[2n+1+\frac{(2n-2l-1)(n+l)}{2n}\right] = \frac{1}{2\kappa}\left[3n-\frac{l\,(l+1)}{n}\right],$$

のように計算できる。ここで, ボーア半径 a_0 を用いた関係式 $\kappa = 1/na_0$ に注意すると,

$$\langle r\rangle = \frac{a_0}{2}\left[3n^2 - l\,(l+1)\right], \tag{6.26}$$

が得られる。この計算結果によると, 水素原子の電子の平均軌道半径はド・ブロイ波による古典的解釈による半径とは異なり, 2 つの量子数 n と l に依存することがわかる。しかも, 軌道量子数が $l = 0$ のとき, 平均軌道半径はド・ブロイ波による古典的解釈の 1.5 倍となる。一方, 軌道半径の逆数 $1/r$ の平均値は,

$$\left\langle \frac{1}{r}\right\rangle = \frac{1}{n^2 a_0},$$

が同様の計算で (もう少し容易に) 得られる。これは, ド・ブロイ波による古典解釈で計算される軌道半径の逆数と一致する。

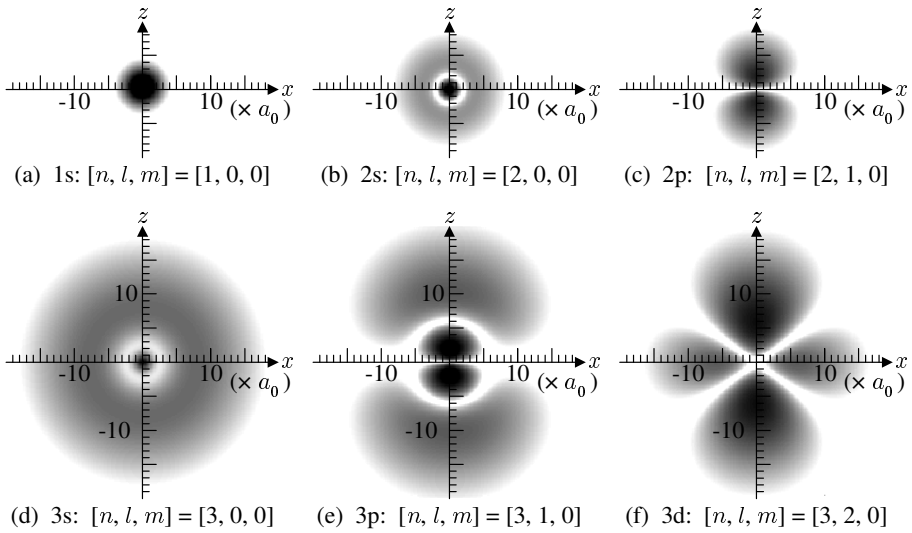

図 6.3: 水素原子の電子雲 ($a_0 = 0.53 \times 10^{-10}$ m)