水素原子

クーロン力で引き合う粒子2個の系を考える。

核の周りを電子が運動するとき、シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$

↓ 球座標変換する

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi - (E-V)\psi = 0$$

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi + \frac{2m(E-V)}{\hbar^2}\psi = 0$$

ここで、$V = -\frac{Ze^2}{r}$ より、rのみの関数になっているため、

$\boxed{\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)}$ のように変数分離できる。

全体を$R\Theta\Phi$で割ると、(ついでに$r^2\sin^2\theta$をかける)

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = -r^2\sin^2\theta\left[\frac{1}{r^2R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta\,\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V(r))\right]$$

全体はφに依存しないのでφの方程式においては定数

右辺を$-m^2$とすると、

$$\boxed{\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} = -m^2\Phi}$$

すると、

$$r^2\sin^2\theta\left[\frac{1}{r^2R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta\cdot\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{2m_e}{\hbar^2}(E-V(r))\right]=m^2$$

$$\Leftrightarrow\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(r))r^2\sin^2\theta=m^2.$$

さらに、rのみの部分とθのみの部分に分けていく。

全体を$\sin^2\theta$で割ると

$$\underbrace{\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)}_{r\text{のみに依存}}+\underbrace{\frac{1}{\sin\theta\cdot\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)}_{\theta\text{のみに依存}}+\underbrace{\frac{2m_er^2}{\hbar^2}(E-V(r))}_{r\text{のみに依存}}=\underbrace{\frac{m^2}{\sin^2\theta}}_{\theta\text{のみに依存}}$$

$$\frac{1}{\sin\theta\cdot\Theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}=-\underbrace{\left[\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m_er^2}{\hbar^2}(E-V(r))\right]}_{l(l+1)\text{とおく（定数）}}$$

よって

$$\boxed{\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}+l(l+1)\right]\Theta=0}$$

l：方位量子数

ルジャンドル陪微分方程式

$$\therefore\ \boxed{\Theta=P_l^m(\cos\theta)}$$

また、φについては、

$$\boxed{\Phi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}}$$

ただし、m：磁気量子数

（規格化は $\int_0^{2\pi}d\varphi\,\Phi_m^*(\varphi)\Phi_m(\varphi)=N^2\cdot[\varphi]_0^{2\pi}=2\pi N^2$. $\Rightarrow N=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$）

Rを求める.

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

$V(r)=-\dfrac{Ze}{r}$ を代入し整理する。

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\left[\underbrace{\frac{2m}{\hbar^2}\left(E\right.}_{-\alpha^2}\left.+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$$

原子がイオン化しない場合を考える。

$\longrightarrow E<0$

$\alpha^2=-\dfrac{2mE}{\hbar^2}$ とおくと.

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\left[-\alpha^2+\frac{2mZe^2}{\hbar^2 r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$$

← 全体を $(2\alpha)^2$ で割る

$$\frac{1}{(2\alpha r)^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\left[-\frac{1}{4}+\frac{mZe^2}{2\hbar^2\alpha^2 r}-\frac{l(l+1)}{(2\alpha r)^2}\right]R=0$$

変数を $\rho=2\alpha r$ に変換すると

・ $\dfrac{\partial}{\partial r}=\dfrac{\partial \rho}{\partial r}\dfrac{\partial}{\partial \rho}=2\alpha\dfrac{\partial}{\partial \rho}$,

・ $\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}=4\alpha^2\dfrac{\partial}{\partial \rho}$

$$\Leftrightarrow\ \frac{1}{\rho^2}\cdot\cancel{2\alpha}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\frac{1}{\cancel{4\alpha^2}}\cdot\cancel{2\alpha}\frac{\partial R}{\partial \rho}\right)+\left[-\frac{1}{4}+\frac{mZe^2}{\hbar^2\alpha\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0$$

$\lambda=\dfrac{mZe^2}{\hbar^2\alpha}$ とおく

$$\Leftrightarrow\ \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho^2\frac{\partial R}{\partial \rho}\right)+\left[-\frac{1}{4}+\frac{\lambda}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0$$

① $\rho\to\infty$ の漸近形を調べる.

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho^2\frac{\partial R}{\partial\rho}\right)+\left[-\frac{1}{4}+\underbrace{\frac{\lambda}{\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}}_{\rho\to\infty\text{で }0}\right]R=0$$

$$\text{①項}=\frac{1}{\rho^2}\left(2\rho\frac{\partial R}{\partial\rho}+\rho^2\frac{\partial^2 R}{\partial\rho^2}\right)=\frac{\partial^2 R}{\partial\rho^2}+\underbrace{\frac{2}{\rho}\frac{\partial R}{\partial\rho}}_{\rho\to\infty\text{で}0}\quad\text{より}$$

$\rho\to\infty$ で微分方程式の漸近形は

$$\frac{\partial^2 R}{\partial\rho^2}-\frac{1}{4}R=0\qquad\Leftrightarrow\qquad\frac{\partial^2 R}{\partial\rho^2}=\frac{1}{4}R$$

この解は $e^{-\frac{\rho}{2}}$ となるので, $\boxed{R=e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)}$ と仮定して,

もとの微分方程式に代入する。　ちなみに、$e^{\frac{\rho}{2}}$ は $\rho\to\infty$で発散するので不適.

$$\cdot\ \frac{\partial R}{\partial\rho}=-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)+e^{-\frac{\rho}{2}}\frac{\partial F}{\partial\rho}=-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)+e^{-\frac{\rho}{2}}F'(\rho)$$

$$\cdot\ \frac{\partial^2 R}{\partial\rho^2}=\frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}F'(\rho)-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}F'(\rho)+e^{-\frac{\rho}{2}}F''(\rho)$$

$$=\frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)-e^{-\frac{\rho}{2}}F'(\rho)+e^{-\frac{\rho}{2}}F''(\rho)$$

よって.

$$\cancel{\frac{1}{4}e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)}-e^{-\frac{\rho}{2}}F'(\rho)+e^{-\frac{\rho}{2}}F''(\rho)+\frac{2}{\rho}\left(-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)+e^{-\frac{\rho}{2}}F'(\rho)\right)$$

$$+\left[\cancel{-\frac{1}{4}}+\frac{\lambda}{\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]e^{-\frac{\rho}{2}}F(\rho)=0$$

$$\Leftrightarrow\ \boxed{F''(\rho)+\left(\frac{2}{\rho}-1\right)F'(\rho)+\left[\frac{\lambda}{\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}-\frac{1}{\rho}\right]F(\rho)=0}$$

微分方程式は. $0\leqq\rho<\infty$ で正則となっている。

しかし. $\rho=0$で 発散する係数があるので. $F(\rho)=\rho^s L(\rho)$ として.

全体が正則となる条件を探す。

② $\rho=0$で正則となる条件を見つける.

$$L(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu \qquad a_0 \neq 0$$ のように展開する。

$$F'(\rho) = s\rho^{s-1}L(\rho) + \rho^s L'$$

$$= s\rho^{s-1}\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^\nu + \rho^s \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \cdot \nu \rho^{\nu-1}$$

$$= s\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{s+\nu-1} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{s+\nu-1}$$

$$F''(\rho) = s(s-1)\rho^{s-2}L(\rho) + s\rho^{s-1}L'(\rho) + s\rho^{s-1}L'(\rho) + \rho^s L''(\rho)$$

$$= s(s-1)\rho^{s-2}L(\rho) + 2s\rho^{s-1}L'(\rho) + \rho^s L''(\rho)$$

$$= s(s-1)\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{s+\nu-2} + 2s\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \cdot \nu \rho^{s+\nu-2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \nu(\nu-1)\rho^{s+\nu-2}$$

$$\boxed{F''(\rho) + \left(\frac{2}{\rho}-1\right)F'(\rho) + \left[\frac{\lambda-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]F(\rho) = 0}$$

に代入すると.

$$s(s-1)\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{s+\nu-2} + 2s\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \nu \rho^{s+\nu-2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \nu(\nu-1)\rho^{s+\nu-2}$$

$$+ 2s\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{s+\nu-2} + 2\sum_{\nu=1}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{s+\nu-2} - s\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{s+\nu-1} - \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{s+\nu-1}$$

$$+ (\lambda-1)\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{s+\nu-1} - l(l+1)\sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \rho^{s+\nu-2} = 0$$

最低次数ρ^{s-2}がある.

ρの最低次数の項に注目すると、

$$s(s-1)a_0\rho^{s-2}+2sa_0\rho^{s-2}-l(l+1)a_0\rho^{s-2}=0$$

← 各次数で、係数が0になる必要がある。

$$\Leftrightarrow \left[s(s-1)+2s-l(l+1)\right]a_0\rho^{s-2}=0$$

$$s(s+1)-l(l+1)=s^2-l^2+s-l$$

$$=(s+l)(s-l)+s-l$$

$$=(s-l)(s+l+1)=0 \qquad よって、\quad s=l,\ -(l+1)$$

ρ^sは、$s=-(l+1)$のとき負の次数となり、微分方程式が正則にならない。

よって、$s=l$のみが条件を満たす。

これにより、$\boxed{F(\rho)=\rho^l L(\rho)}$

このとき、

$$l(l-1)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^{l+\nu-2}+2l\sum_{\nu=1}^{\infty}a_\nu\nu\rho^{l+\nu-2}+\sum_{\nu=2}^{\infty}a_\nu\nu(\nu-1)\rho^{l+\nu-2}$$

$$+2l\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^{l+\nu-2}+2\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu a_\nu\rho^{l+\nu-2}-l\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^{l+\nu-1}-\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu a_\nu\rho^{l+\nu-1}$$

$$+(\lambda-1)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^{l+\nu-1}-l(l+1)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^{l+\nu-2}=0$$

各次数に分解する。

$$\ell(\ell-1)a_0\rho^{\ell-2} + \ell(\ell-1)a_1\rho^{\ell-1} + \ell(\ell-1)\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \rho^{\ell+\nu-2}$$

$$+2\ell a_1\rho^{\ell-1} + 2\ell\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \nu \rho^{\ell+\nu-2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu(\nu-1)\nu\rho^{\ell+\nu-2}$$

$$+2\ell a_0\rho^{\ell-2} + 2\ell a_1\rho^{\ell-1} + 2\ell\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu\rho^{\ell+\nu-2}$$

$$+2a_1\rho^{\ell-1} + 2\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu a_\nu\rho^{\ell+\nu-2} - \ell a_0\rho^{\ell-1} - \ell\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu\rho^{\ell+\nu-1}$$

$$-\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu a_\nu\rho^{\ell+\nu-1} + (\lambda-1)\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu\rho^{\ell+\nu-1} + (\lambda-1)a_0\rho^{\ell-1}$$

$$-\ell(\ell+1)a_0\rho^{\ell-2} - \ell(\ell+1)a_1\rho^{\ell-1} - \ell(\ell+1)\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu\rho^{\ell+\nu-2} = 0$$

それぞれの次数を比較する.

$\boxed{\rho^{\ell-2}}$

$$\ell(\ell-1) + 2\ell - \ell(\ell+1) = \ell^2 - \ell + 2\ell - \ell^2 - \ell = 0$$

$\boxed{\rho^{\ell-1}}$

$$\ell(\ell-1)a_1 + 2\ell a_1 + 2\ell a_1 + 2a_1 - \ell a_0 + (\lambda-1)a_0 - \ell(\ell+1)a_1$$

$$= [\cancel{\ell^2} - \ell + 2\ell + 2\ell + 2 - \cancel{\ell^2} - \ell]a_1 + (\lambda-\ell-1)a_0$$

$$= \boxed{2(\ell+1)a_1 + (\lambda-\ell-1)a_0 = 0}$$

$\boxed{\rho^l \text{以上}}$

$$l(l-1)\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-2} + 2l\sum_{\nu=2}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{l+\nu-2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \nu(\nu-1) a_\nu \rho^{l+\nu-2}$$

$$+2l\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-2} + 2\sum_{\nu=2}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{l+\nu-2} - l\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-1}$$

$$-\sum_{\nu=1}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{l+\nu-1} + (\lambda-1)\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-1} - l(l+1)\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-2}$$

インデックスを
書き換え

$$= l(l-1)\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-2} + 2l\sum_{\nu=2}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{l+\nu-2} + \sum_{\nu=2}^{\infty} \nu(\nu-1) a_\nu \rho^{l+\nu-2}$$

$$+2l\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-2} + 2\sum_{\nu=2}^{\infty} \nu a_\nu \rho^{l+\nu-2} - l\sum_{\nu=2}^{\infty} a_{\nu-1} \rho^{l+\nu-2}$$

$$-\sum_{\nu=2}^{\infty} (\nu-1) a_{\nu-1} \rho^{l+\nu-2} + (\lambda-1)\sum_{\nu=2}^{\infty} a_{\nu-1} \rho^{l+\nu-2} - l(l+1)\sum_{\nu=2}^{\infty} a_\nu \rho^{l+\nu-2} = 0$$

$\Leftrightarrow$ ρの各次数において

$$l(l-1)a_\nu + 2l\nu a_\nu + \nu(\nu-1)a_\nu + 2l a_\nu + 2\nu a_\nu - l a_{\nu-1}$$

$$-(\nu-1)a_{\nu-1} + (\lambda-1)a_{\nu-1} - l(l+1)a_\nu = 0$$

$$\left[\cancel{l^2} - \cancel{l} + 2l\nu + \nu^2 - \nu + \cancel{2l} + 2\nu - \cancel{l^2} - \cancel{l}\right] a_\nu + (\lambda - 1 - l - \nu + 1) a_{\nu-1} = 0$$

$$\Leftrightarrow \{2l\nu + \nu^2 + \nu\} a_\nu + (\lambda - l - \nu) a_{\nu-1} = 0$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\nu(2l+\nu+1)a_\nu + (\lambda - l - \nu)a_{\nu-1} = 0 \qquad \nu \geq 2}$$

$\nu = 1$のとき、 $(2l+2)a_1 + (\lambda - l - 1)a_0 = 0$

$2(l+1)a_1 + (\lambda - l - 1)a_0 = 0$ より、 $\nu = 1$のときも成立

ここで、$\rho \to \infty$の漸近形が

$$R = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l}L(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{l}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^\nu$$

$$\boxed{L(\rho)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^\nu}$$

$$\sim e^{\frac{\rho}{2}} \quad (\rho\to\infty)$$

となるので、$L(\rho)$は有限個の級数となる必要がある。

漸化式より $(\lambda-l-\nu)a_{\nu-1} + \nu(2l+\nu+1)a_\nu = 0$

$$\Leftrightarrow (\lambda-l-\nu-1)a_\nu + (\nu+1)(2l+\nu+2)a_{\nu+1}=0$$

これにより、$L(\rho)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\rho^\nu$ の $\rho^{n'}$ より大きい項が消えるには、

$(\lambda-l-n'-1)=0$ であればよい。

$\lambda = \dfrac{mZe^2}{\hbar^2\alpha} = n$ …主量子数として

$$\underbrace{\boxed{n' = n-l-1} \text{ が条件となる。}}_{\text{波動関数が発散しないための}}$$

このとき、微分方程式はどうなるか？

$$F(\rho)=\rho^{l}L(\rho)$$

$$F'(\rho) = l\rho^{l-1}L(\rho) + \rho^{l}L'(\rho)$$

$$F''(\rho) = l(l-1)\rho^{l-2}L(\rho) + 2l\rho^{l-1}L'(\rho) + \rho^{l}L''(\rho)$$

$$F''(\rho) + \left(\frac{2}{\rho}-1\right)F'(\rho) + \left[\frac{n-1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]F(\rho) = 0$$

$$l(l-1)\rho^{l-2}L(\rho)+2l\rho^{l-1}L'(\rho)+\rho^l L''(\rho)$$

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

$$\Leftrightarrow \rho^l L''(\rho)+\rho^{l-1}\left\{2l+\rho\left(\frac{2}{\rho}-1\right)\right\}L'(\rho)$$

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

$$\Leftrightarrow \rho^l L''(\rho)+\rho^{l-1}\{2(l+1)-\rho\}L'(\rho)+\rho^{l-2}\{l(\cancel{l}-1)+l(2-\rho)+\rho(n-1)-l(\cancel{l}+1)\}L(\rho)=0$$

$$\rho^l L''(\rho)+\rho^{l-1}\{2(l+1)-\rho\}L'(\rho)+\rho^{l-2}\rho(n-l-1)L(\rho)=0$$

$$\therefore \boxed{\left[\rho\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\{2(l+1)-\rho\}\frac{\partial}{\partial\rho}+n-l-1\right]L(\rho)=0}$$

比較

ラゲール陪微分方程式

$$\left[x\frac{\partial^2}{\partial x^2}+(k+1-x)\frac{\partial}{\partial x}+n'-k\right]L_{n'}^{k}(x)=0$$

上の2つの式を比べると、$k=2l+1$, $n'=n+l$ として $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ が解となる。

以上より、動径方向の解は

$$\boxed{R=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)}\qquad \rho=2\alpha r,\ \ \alpha^2=-\frac{2mE}{\hbar^2}$$

規格化を考える.

$$I = \int_0^\infty dr\, r^2 \left\{ e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \right\}^2$$

$$n = \frac{mZe^2}{\hbar^2 \alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{mZe^2}{n\hbar^2}$$

Boah半径

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$\downarrow$$

$$\boxed{\alpha = \frac{Z}{na_0}}$$

$\rho = 2\alpha r$ より. $\quad d\rho = 2\alpha\, dr. = 2\left(\frac{mZe^2}{n\hbar^2}\right) dr.$

$$I = \int_0^\infty d\rho\, \rho^2 \frac{1}{(2\alpha)^3} \left\{ e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \right\}^2$$

ラゲール陪多項式の直交性

① $\displaystyle\int_0^\infty dx\, L_m^k(x) L_n^k(x)\, x^k e^{-x} = \frac{(n!)^3}{(n-k)!}\delta_{mn}$

② $\displaystyle\int_0^\infty dx\, L_m^k(x) L_n^k(x)\, x^{k+1} e^{-x} = (2n+1-k)\frac{(n!)^3}{(n-k)!}\delta_{mn}$

$$= \int_0^\infty d\rho\, \rho^2 \frac{1}{(2\alpha)^3} e^{-\rho} \rho^{2l} \left\{ L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \right\}^2$$

$k = 2l+1$
$n \to n+l$

$$= \int_0^\infty d\rho \frac{1}{(2\alpha)^3} \left\{ L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \right\}^2 \rho^{2l+2} e^{-\rho} = \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 \frac{\{(n+l)!\}^3}{\{n+l-(2l+1)\}!} \left[2(n+l)+1-(2l+1)\right]$$

$2n+2l+1-2l-1$
$= 2n$

$$= \left(\frac{na_0}{2Z}\right)^3 [2n] \cdot \frac{\{(n+l)!\}^3}{(n-l-1)!}$$

よって, $I=1$ と規格化しておくには,

$$\boxed{R_{nl}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\{(n+l)!\}^3}\right]^{1/2} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)}$$

以上より、水素原子の波動関数は

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r)\,\Theta_{\ell m}(\theta)\,\Phi_m(\varphi)$$

$$R_{n\ell}(r) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n\{(n+\ell)!\}^3}\right]^{1/2} e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^\ell L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} P_\ell^{|m|}(\cos\theta)$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \qquad \rho = 2\alpha r = \frac{2Z}{na_0}r$$