波動関数の動径部分

「中心力でのシュレーディンガー方程式」の続きで、波動関数の動径部分を求めていきます。

中心力のポテンシャル $V(r)$ によるハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_p} + V(r)$$

これから、極座標 (r, θ, ϕ) での時間依存しないシュレーディンガー方程式は

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m_p}(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}) + V(r)\Big)\psi(r, \theta\phi) = E\psi(r, \theta\phi)$$

波動関数を動径部分 $R(r)$ と角度部分 $Y(\theta, \phi)$ に分けると

$$\Big(\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{2m_p r^2}{\hbar^2}(E - V(r))\Big)R(r) = aR(r) \tag{1}$$

$$\Big(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Big)Y(\theta, \phi) = -aY(\theta, \phi) \tag{2}$$

このときの角度部分 $Y(\theta, \phi)$ の解は球面調和関数 Y_l^m となります。定数 a は $l(l+1)$ $(l = 0, 1, 2, \ldots)$ となり、m は $-l \leq m \leq l$ の範囲の整数です。

残っている動径部分の解を求めます。まず、ポテンシャルを与えます。粒子はポテンシャルによって拘束されているとして、$E < 0$ とし (運動エネルギーがポテンシャルを超えない)、ポテンシャルは $1/r$ に比例するとして

$$V(r) = -\frac{c}{r}$$

$c > 0$ は定数です。引力を受けているとするためにマイナスにしています。

$E < 0$ なので

$$\kappa = \sqrt{-\frac{\hbar^2}{2m_pE}}\ ,\ r = \frac{\kappa}{2}\rho\ ,\ dr = \frac{\kappa}{2}d\rho$$

と置き換えると (置き換え方が本によって異なる場合があるので注意)、(1) の左辺は

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr})R + \frac{2m_pr^2}{\hbar^2}(E - V)R &= \frac{2}{\kappa}\frac{d}{d\rho}(\frac{\kappa^2}{4}\rho^2\frac{2}{\kappa}\frac{d}{d\rho})R + \frac{2m_p}{\hbar^2}\frac{\kappa^2\rho^2}{4}(E - V)R \\
&= \frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})R - \frac{2m_p}{\hbar^2}\frac{\hbar^2}{2m_pE}\frac{\rho^2}{4}(E - V)R \\
&= \frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})R - \frac{1}{E}\frac{\rho^2}{4}(E - V)R \\
&= \frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})R + (-\frac{\rho^2}{4} + \frac{\rho^2}{4}\frac{V}{E})R
\end{aligned}$$

となるので

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})R(\rho)+(\frac{1}{4}\frac{V}{E}-\frac{1}{4}-\frac{a}{\rho^2})R(\rho)=0$$

V/E は

$$\frac{1}{4}\frac{V}{E}=-\frac{1}{4}c\frac{1}{E}\frac{2}{\kappa}\frac{1}{\rho}=\frac{1}{4}c\frac{2m_p\kappa^2}{\hbar^2}\frac{2}{\kappa}\frac{1}{\rho}=c\frac{\kappa m_p}{\hbar^2}\frac{1}{\rho}=\frac{\lambda}{\rho}\quad(\lambda=c\frac{\kappa m_p}{\hbar^2})$$

a は $l(l+1)$ なので

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})R(\rho)+(\frac{\lambda}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2})R(\rho)=0 \tag{3}$$

波動関数の要求から $\rho\to\infty$ で $R(\rho)\to 0$ になる必要があるので、ρ が十分大きいとして、まずは近似的な解を求めます。

第 1 項の微分を行って

$$\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})R+(\frac{\lambda}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2})R=\frac{d^2R}{d\rho^2}+2\frac{1}{\rho}\frac{dR}{d\rho}+(\frac{\lambda}{\rho}-\frac{1}{4}-\frac{l(l+1)}{\rho^2})R$$

これから、ρ を十分大きいとするので、ρ^{-1},ρ^{-2} の項は無視した近似的な式として

$$\frac{d^2}{d\rho^2}R_0-\frac{1}{4}R_0=0$$

これの一般解は

$$R_0=C_1e^{\rho/2}+C_2e^{-\rho/2}$$

C_1,C_2 は定数です。$\rho\to\infty$ で 0 になるには $e^{-\rho/2}$ でなければいけないです。

この結果から

$$R(\rho)=e^{-\rho/2}F(\rho)$$

と仮定します。(3) の左辺の微分部分は

$$\begin{aligned}\frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})e^{-\rho/2}F&=\frac{d^2}{d\rho^2}e^{-\rho/2}F+\frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho}e^{-\rho/2}F\\&=\frac{d}{d\rho}(-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}F+e^{-\rho/2}\frac{dF}{d\rho})+\frac{2}{\rho}(-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}F+e^{-\rho/2}\frac{dF}{d\rho})\\&=\frac{1}{4}e^{-\rho/2}F-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}\frac{dF}{d\rho}-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}\frac{dF}{d\rho}+e^{-\rho/2}\frac{d^2F}{d\rho^2}+\frac{2}{\rho}(-\frac{1}{2}e^{-\rho/2}F+e^{-\rho/2}\frac{dF}{d\rho})\\&=e^{-\rho/2}\frac{d^2F}{d\rho^2}+e^{-\rho/2}(\frac{2}{\rho}-1)\frac{dF}{d\rho}+e^{-\rho/2}(\frac{1}{4}-\frac{1}{\rho})F\end{aligned}$$

となり

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{1}{\rho^2}\frac{d}{d\rho}(\rho^2\frac{d}{d\rho})R + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2})R \\
&= \frac{d^2F}{d\rho^2} + (\frac{2}{\rho} - 1)\frac{dF}{d\rho} + (\frac{1}{4} - \frac{1}{\rho})F + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2})F \\
&= \frac{d^2F}{d\rho^2} + (\frac{2}{\rho} - 1)\frac{dF}{d\rho} + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2})F
\end{aligned}
$$

これはまともに解けないので級数解として求めます。

$\rho = 0$ が確定特異点になっているので、フロベニウス級数によって

$$
F(\rho) = \rho^s\sum_{k=0}^{\infty}c_k\rho^k = \rho^s L(\rho)
$$

と仮定します。これの微分は

$$
\begin{aligned}
&\frac{dF}{d\rho} = \frac{d}{d\rho}(\rho^s L(\rho)) = s\rho^{s-1}L + \rho^s\frac{dL}{d\rho} \\
&(\frac{2}{\rho} - 1)\frac{dF}{d\rho} = 2\rho^{s-1}\frac{dL}{d\rho} - \rho^s\frac{dL}{d\rho} + 2s\rho^{s-2}L - s\rho^{s-1}L = (2\rho^{s-1} - \rho^s)\frac{dL}{d\rho} + s(2\rho^{s-2} - \rho^{s-1})L \\
&\frac{d^2F}{d\rho^2} = \frac{d}{d\rho}(s\rho^{s-1}L + \rho^s\frac{dL}{d\rho}) = s(s-1)\rho^{s-2}L + 2s\rho^{s-1}\frac{dL}{d\rho} + \rho^s\frac{dL^2}{d\rho^2}
\end{aligned}
$$

となるので

$$
\begin{aligned}
\frac{d^2F}{d\rho^2}&+(\frac{2}{\rho} - 1)\frac{dF}{d\rho} + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2})F \\
&= \rho^s\frac{dL^2}{d\rho^2} + 2s\rho^{s-1}\frac{dL}{d\rho} + s(s-1)\rho^{s-2}L + (2\rho^{s-1} - \rho^s)\frac{dL}{d\rho} + s(2\rho^{s-2} - \rho^{s-1})L + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2})\rho^s L \\
&= \rho^s\frac{dL^2}{d\rho^2} + (2s\rho^{s-1} + 2\rho^{s-1} - \rho^s)\frac{dL}{d\rho} + s((s-1)\rho^{s-2} + 2\rho^{s-2} - \rho^{s-1})L + (\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2})\rho^s L
\end{aligned}
$$

ρ^2 をかけて

$$
\begin{aligned}
0 &= \rho^{s+2}\frac{dL^2}{d\rho^2} + (2s\rho^{s+1} + 2\rho^{s+1} - \rho^{s+2})\frac{dL}{d\rho} + s((s-1)\rho^s + 2\rho^s - \rho^{s+1})L + (\lambda\rho - \rho - l(l+1))\rho^s L \qquad (4) \\
&= \rho^{s+2}\frac{dL^2}{d\rho^2} - \rho^{s+2}\frac{dL}{d\rho} + 2(s+1)\rho^{s+1}\frac{dL}{d\rho} - s\rho^{s+1}L + (\lambda - 1)\rho^{s+1}L + (s(s-1) + 2s - l(l+1))\rho^s L \qquad (5)
\end{aligned}
$$

これが $\rho \neq 0$ で 0 になるには、ρ の各オーダの項がそれぞれ 0 になる必要があります。ρ^s の項が 0 になるには

$$
\rho^s(s(s-1) + 2s - l(l+1))L = 0 \ \Rightarrow\ s(s+1) - l(l+1) = 0
$$

なので、$s=l,-(l+1)$ が要求されます。しかし、$\rho^{-(l+1)}$ では $\rho=0$ で発散するので、$s=l$ だけが選べます。
そうすると、(5) は

$$\begin{aligned}
0 &= \rho^{l+2}\frac{d^2L}{d\rho^2} - \rho^{l+2}\frac{dL}{d\rho} + 2(l+1)\rho^{l+1}\frac{dL}{d\rho} - l\rho^{l+1}L + (\lambda-1)\rho^{l+1}L \\
&= \rho\frac{d^2L}{d\rho^2} - \rho\frac{dL}{d\rho} + 2(l+1)\frac{dL}{d\rho} - lL + (\lambda-1)L \\
&= \rho\frac{d^2L}{d\rho^2} + (2l+2-\rho)\frac{dL}{d\rho} + (\lambda-l-1)L \qquad (6)
\end{aligned}$$

L の微分は

$$\rho\frac{dL^2}{d\rho^2} = \rho\frac{d^2}{d\rho^2}\sum_{k=0}^{\infty}c_k\rho^k = \rho\sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)c_k\rho^{k-2} = \sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)c_k\rho^{k-1}$$

$$(2l+2-\rho)\frac{dL}{d\rho} = (2l+2-\rho)\sum_{k=0}^{\infty}kc_k\rho^{k-1} = (2l+2)\sum_{k=0}^{\infty}kc_k\rho^{k-1} - \sum_{k=0}^{\infty}kc_k\rho^k$$

から

$$\begin{aligned}
\rho\frac{dL^2}{d\rho^2} &+ (2l+2-\rho)\frac{dL}{d\rho} + (\lambda-l-1)L \\
&= \sum_{k=0}^{\infty}k(k-1)c_k\rho^{k-1} + (2l+2)\sum_{k=0}^{\infty}kc_k\rho^{k-1} - \sum_{k=0}^{\infty}kc_k\rho^k + (\lambda-l-1)\sum_{k=0}^{\infty}c_k\rho^k \\
&= \sum_{k=0}^{\infty}(k(k-1)+(2l+2)k)c_k\rho^{k-1} + \sum_{k=0}^{\infty}(\lambda-l-1-k)c_k\rho^k
\end{aligned}$$

第 1 項は $k=0$ では 0 になるので

$$\sum_{k=1}^{\infty}(k(k-1)+(2l+2)k)c_k\rho^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty}((k+1)k+(2l+2)(k+1))c_{k+1}\rho^k$$

と変形すれば

$$\sum_{k=0}^{\infty}\rho^k\big(k(k+1)+(2l+2)(k+1))c_{k+1} + (\lambda-l-1-k)c_k\big) = 0$$

よって、括弧内は 0 になることから漸化式として

$$\begin{aligned}
(k(k+1)+(2l+2)(k+1))c_{k+1} &= -(\lambda-l-1-k)c_k \\
c_{k+1} &= \frac{k+1+l-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)}c_k \qquad (7)
\end{aligned}$$

これによる級数解が波動関数として使えるか調べるために、$\rho\to\infty$ での近似的な振る舞いを見ます。

ρ が大きいとするので、級数は k が十分大きい部分からの寄与が主になっているとして大雑把に近似します。k が l, λ より十分大きいなら

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

これは指数関数の展開での係数の関係

$$e^x = \sum_{k=0}^{\infty} b_k x^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!}x^k \ \Rightarrow\ b_{k+1} = \frac{1}{k}b_k \quad (b_1 = b_0\ ,\ b_2 = b_0\ ,\ b_3 = \frac{1}{2}b_0\ ,\ b_4 = \frac{1}{3!}b_0\ , \ldots)$$

と同じです。このため、主要な寄与は指数関数として現れると近似して

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \simeq e^{\rho}$$

そうすると

$$R = e^{-\rho/2}F(\rho) = e^{-\rho/2}\rho^l L(\rho) \simeq e^{-\rho/2}e^{\rho}\rho^l = e^{\rho/2}\rho^l$$

これは $\rho \to \infty$ で発散するので、(7) による級数解は波動関数の解として使えません。

級数だと発散するなら、級数をどこかで切って多項式にすれば問題は解決すると考えます。漸化式 (7) が止まるのは

$$k+1+l-\lambda = 0$$

となるときなので、$k = \lambda - l - 1$ で止まります。このため、λ は $1, 2, \ldots$ の整数である必要があります。

というわけで、波動関数の解として使えるのは、λ が正の整数 n のときです。L の微分方程式 (6) に戻ると

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

これを

$$\alpha = 2l+1\ ,\ \beta = n-l-1$$

とすると

$$\rho\frac{d^2L}{d\rho^2} + (\alpha+1-\rho)\frac{dL}{d\rho} + \beta L = 0$$

となり、この形の微分方程式をラゲール陪方程式 (associated Laguerre equation) と言い、その解としての多項式はラゲール陪多項式と呼ばれます。なので、L はラゲール陪多項式 L_β^α によって

$$L(\rho) = L_\beta^\alpha(\rho) = \sum_{k=0}^{\beta} \frac{(-1)^k}{k!} \frac{(\alpha+\beta)!}{(k+\alpha)!(\beta-k)!} \rho^k \qquad (\alpha = 2l+1 \ , \ \beta = n-l-1)$$

と与えられます。L_β^α の α は α 乗でなく区別の添え字です。また、ラゲール陪多項式の表記の仕方がここと違っている場合もあるので注意してください。ラゲール陪多項式については数学の「ラゲール陪多項式」を見てください。

よって、波動関数の動径部分は、n, l で指定されるので $R_{n,l}$ と表記して

$$R_{n,l}(\rho) = N_r e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \qquad (\kappa = \sqrt{-\frac{\hbar^2}{2m_p E}} \ , \ r = \frac{\kappa}{2}\rho)$$

$n = 1, 2, \ldots$ で、$n - l - 1 \geq 0$ から $n \geq l + 1$ です。規格化定数 N_r は最後に与えます。そして、エネルギー固有値 E は

$$\begin{aligned} n &= c\frac{\kappa m_p}{\hbar^2} \\ n^2 &= -c^2 \frac{m_p^2}{\hbar^4} \frac{\hbar^2}{2m_p E} \\ E &= -c^2 \frac{m_p}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \\ &= -\frac{c}{2a_0} \frac{1}{n^2} \qquad (a_0 = \frac{\hbar^2}{cm_p}) \end{aligned}$$

として、離散的な値を持ちます。また、κ は

$$\kappa = \sqrt{-\frac{\hbar^2}{2m_p E}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_p} \frac{2\hbar^2 n^2}{c^2 m_p}} = \frac{n\hbar^2}{cm_p}$$

なので

$$\rho = \frac{2}{\kappa} r = 2\frac{cm_p}{n\hbar^2} r = \frac{2}{na_0} r$$

となります。

クーロン力によるポテンシャルとして、素電荷 e によって

$$V(r) = -\frac{c}{r} = -\alpha_e \frac{e^2}{r} \qquad (c = \alpha_e e^2)$$

と与えて、質量 m_p を電子の質量 m_e にすれば、水素原子内の電子の運動と見なせます。α_e は単位系が SI なら $1/4\pi\epsilon_0$ です。このときのエネルギーは

$$E_n = -\alpha_e^2 \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2 n^2} = -\alpha_e \frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \qquad (a_0 = \frac{1}{\alpha_e} \frac{\hbar^2}{e^2 m_e} \ , \ \rho = \frac{2}{na_0} r \ , \ n = 1, 2, \ldots)$$

この a_0 をボーア半径と呼び、$a_0 \simeq 5.3 \times 10^{-11}$[m] です。例えば、$E_1$ のときが一番エネルギーが低い状態である基底状態のエネルギーになり

$$E_1 = -\alpha_e \frac{e^2}{2a_0}$$

このエネルギーによって基底状態の電子は束縛されています。

これが単純な水素原子のモデルで、水素原子内の電子はこのような離散的なエネルギーを持ちます。この結果は、前期量子論でのボーアが水素原子内の電子の軌道角運動量は離散化されているとした予想から求まる結果と同じです。

まとめると、$V(r) = -c/r$ $(c > 0)$ のポテンシャルを含むシュレーディンガー方程式は極座標で

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m_p}\big(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\big) + V(r)\Big)\psi(r,\theta\phi) = E\psi(r,\theta\phi)$$

と書け、その波動関数とエネルギー固有値は

$$\psi_{l,m,n}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(\rho)Y_l^m(\theta,\phi)$$

$$E_n = -\frac{c}{2a_0}\frac{1}{n^2} \quad (\rho = \frac{2}{n}\frac{cm_p}{\hbar^2}r = \frac{2}{na_0}r)$$

波動関数は l, m, n によって状態が指定され、それぞれ

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

$$m = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm l \quad (-l \leq m \leq l)$$

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

となっています。$R_{n,l}$ は

$$R_{n,l}(\rho) = \sqrt{\frac{4}{(na_0)^3}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!n}}e^{-\rho/2}\rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$$

係数は規格化定数です。ラゲール陪多項式 L_β^α は

$$L_\beta^\alpha(x) = \sum_{k=0}^{\beta}\frac{(-1)^k}{k!}\frac{(\alpha+\beta)!}{(k+\alpha)!(\beta-k)!}x^k$$

球面調和関数 Y_l^m は

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

係数は規格化定数です。ルジャンドル陪関数 P_l^m はルジャンドル多項式

$$P_l(x) = \frac{1}{2^n n!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l$$

から

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

球面調和関数は角運動量演算子の z 成分 $\hat{L}_z$ と $\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ の固有関数で

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar m Y_l^m(\theta,\phi)$$
$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi)$$

となっています。

エネルギー固有値は n で指定され、波動関数は l, m, n で指定されるために縮退しています。縮退は固定された n に対して、l, m の可能な範囲に対して起きているので

$$\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{l} m = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 1 + 2\sum_{l=1}^{n-1} l + \sum_{l=1}^{n-1} = 1 + 2\frac{(n-1)n}{2} + n - 1 = n^2$$

よって、1 つのエネルギー固有値に対して n^2 重に縮退しています。

l の値には原子の分野で略称がついていて、$l=0$ では s、$l=1$ では p、$l=2$ では d、$l=3$ では f となっています。s は sharp、p は principal、d は diffusive、f は fundamental からです。$l=4$ 以降は $g, h, \ldots$ と続いていきます。

R の規格化をします。規格化定数を N_r として、規格化は

$$N_r^2\int_0^\infty dr\ r^2|R(r)|^2 = 1$$

ρ にすれば

$$N_r^2\frac{\kappa^3}{8}\int_0^\infty d\rho\ \rho^2|R(\rho)|^2 = N_r^2\frac{\kappa^3}{8}\int_0^\infty d\rho\ e^{-\rho}\rho^{2l+2}|L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)|^2 = 1$$

これを求めるために、ラゲール陪多項式の母関数を使います。

ラゲール陪多項式 $L_k^\alpha(x)$ の母関数 $G(x,t)$ は

$$G(x,t) = \frac{e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{\alpha+1}} = \sum_{k=0}^\infty L_k^\alpha(x)t^k \quad (|t|<1)$$

と与えられています (数学の「ラゲール陪多項式」参照)。これを使うと

$$\sum_{k=0}^\infty L_k^\alpha(x)t^k\sum_{j=0}^\infty L_j^\alpha(x)s^j = \frac{e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{\alpha+1}}\frac{e^{-xs/(1-s)}}{(1-s)^{\alpha+1}}$$

両辺に $e^{-x}x^{2l+2}$ をかけて x で 0 から ∞ の範囲で積分して

$$\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}s^jt^k\int_0^\infty dx\ e^{-x}x^{2l+2}L_k^\alpha(x)L_j^\alpha(x)=\int_0^\infty dx\ e^{-x}x^{2l+2}\frac{e^{-xt/(1-t)}}{(1-t)^{\alpha+1}}\frac{e^{-xs/(1-s)}}{(1-s)^{\alpha+1}}$$

求めたいのは、l が負でない整数で、$\alpha=2l+1$ の場合です。右辺は

$$I=\frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}(1-s)^{\alpha+1}}\int_0^\infty dx\ x^{2l+2}\exp[-(1-\frac{t}{1-t}-\frac{s}{1-s})x]$$

積分は、ガンマ関数

$$\Gamma(z)=\int_0^\infty dx\ x^{z-1}e^{-x}$$

によって

$$\int_0^\infty dx\ x^be^{-ax}=\frac{1}{a^{b+1}}\int_0^\infty dy\ y^be^{-y}=\frac{1}{a^{b+1}}\Gamma(b+1)\qquad(y=ax)$$

となることから

$$\int_0^\infty dx\ x^{2l+2}\exp[-(1-\frac{t}{1-t}-\frac{s}{1-s})x]=\Gamma(2l+2+1)(1+\frac{t}{1-t}+\frac{s}{1-s})^{-2l-2-1}$$

l は負でない整数なので

$$\Gamma(2l+2+1)=(2l+2)!$$

となり

$$\begin{aligned}
I&=\frac{1}{(1-t)^{\alpha+1}(1-s)^{\alpha+1}}\Gamma(2l+2+1)(1+\frac{t}{1-t}+\frac{s}{1-s})^{-2l-2-1}\\
&=\frac{(2l+2)!}{(1-t)^{\alpha+1}(1-s)^{\alpha+1}}(\frac{1}{1-t}+\frac{s}{1-s})^{-2l-2-1}\\
&=\frac{(2l+2)!}{(1-t)^{2l+2}(1-s)^{2l+2}}(\frac{1-st}{(1-t)(1-s)})^{-2l-2-1}\\
&=\frac{(2l+2)!}{(1-t)^{2l+2}(1-s)^{2l+2}}(1-t)^{2l+3}(1-s)^{2l+3}(1-st)^{-2l-3}\\
&=(2l+2)!(1-t)(1-s)(1-st)^{-2l-3}
\end{aligned}$$

二項定理を使うと

$$(1-st)^{-2l-3}=\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+3+p-1)!}{(2l+2)!p!}(st)^p=\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+2+p)!}{(2l+2)!p!}(st)^p$$

なので

$$
\begin{aligned}
I &= (2l+2)!(1-t)(1-s)\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+2+p)!}{(2l+2)!p!}(st)^p \\
&= (1-t-s+st)\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+2+p)!}{p!}(st)^p \\
&= \sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^p - t\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^p - s\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^p + st\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^p \\
&= \sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^p - t\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}s^p t^{p+1} - s\sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}s^{p+1}t^p + \sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^{p+1}
\end{aligned}
\tag{8}
$$

これが

$$
I = \sum_{k=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} t^k s^j \int_0^{\infty} dx\ e^{-x}x^{2l+2}L_k^{\alpha}(x)L_j^{\alpha}(x) \tag{9}
$$

と等しくなっています。

(8) を見ると st の累乗で現れる項と、s, t が異なった累乗で現れる項がいるのが分かります。そして、(9) でも st の項と s, t で異なる項がいます。そうすると、st で現れる項だけを取り出したとき、両辺でそれぞれ等しくなっている必要があるので

$$
\sum_{k=0}^{\infty}(st)^k \int dx e^{-x}x^{2l+2}L_k^{\alpha}L_k^{\alpha} = \sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^p + \sum_{p=0}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^{p+1}
$$

$(st)^0$ の項を取り出すと

$$
\int_0^{\infty} dx e^{-x}x^{2l+2}L_0^{\alpha}L_0^{\alpha} = (2l+2)! \tag{10}
$$

となるのが分かります。1 次以降の項は

$$
\begin{aligned}
\sum_{k=1}^{\infty}(st)^k \int_0^{\infty} dx e^{-x}x^{2l+2}L_k^{\alpha}L_k^{\alpha} &= \sum_{p=1}^{\infty}\frac{(2l+p+2)!}{p!}(st)^p + \sum_{p=1}^{\infty}\frac{(2l+p+1)!}{(p-1)!}(st)^p \\
\int_0^{\infty} dx e^{-x}x^{2l+2}L_k^{\alpha}L_k^{\alpha} &= \frac{(2l+k+2)!}{k!} + \frac{(2l+k+1)!}{(k-1)!} \\
&= \frac{(2l+k+2)!}{k!} + \frac{(2l+k+1)!k}{k!} \\
&= \frac{(2l+k+1)!(2l+k+2) + (2l+k+1)!k}{k!} \\
&= \frac{(2l+k+1)!}{k!}(2l+2k+2)
\end{aligned}
$$

これは $k=0$ のとき (10) になるので、まとめて

$$\int_0^\infty dxe^{-x}x^{2l+2}|L_k^{2l+1}(x)|^2 = \frac{(2l+k+1)!}{k!}(2l+2k+2)$$

となります。

これを R の規格化に使えば

$$\begin{aligned}
N_r^2\frac{\kappa^3}{8}\int_0^\infty d\rho\ e^{-\rho}\rho^{2l+2}|L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)|^2 = 1 \\
N_r^2\frac{(2l+n-l-1+1)!}{(n-l-1)!}(2l+2(n-l-1)+2) = \frac{8}{\kappa^3} \\
N_r^2 &= \frac{8}{\kappa^3}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!2n} \\
&= \frac{4}{(na_0)^3}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!n}
\end{aligned}$$

となるので、R を $R_{n,l}$ と表記することにして

$$R_{n,l}(\rho) = \sqrt{\frac{4}{(na_0)^3}\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!n}}e^{-\rho/2}\rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (\rho = \frac{2}{na_0}r)$$

例えば、ラゲール陪多項式

$$L_0^k = 1\ ,\ L_1^k = 1+k-x$$

から

$$\begin{aligned}
R_{1,0}(r) &= \sqrt{\frac{4}{a_0^3}}e^{-\rho/2}L_0^1(\rho) = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-\rho/2} = \frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0} \\
R_{2,0}(r) &= \sqrt{\frac{4}{(2a_0)^3}\frac{1}{2!2}}e^{-\rho/2}L_1^1(\rho) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2a_0^3}}e^{-\rho/2}(2-\rho) = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}}e^{-r/2a_0}(1-\frac{1}{2}\frac{r}{a_0}) \\
R_{2,1}(r) &= \sqrt{\frac{4}{(2a_0)^3}\frac{1}{3!2}}e^{-\rho/2}\rho L_0^3(\rho) = \sqrt{\frac{1}{a_0^3}\frac{1}{24}}e^{-\rho/2}\rho = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}}e^{-r/2a_0}\frac{r}{a_0}
\end{aligned}$$