2007年7月18日

４．水素類似原子

Hydrogen-like atom

４－３　球面調和関数　ー角度部分の解ー

Spherical harmonic function - solution of angular part -

水素類似原子の固有関数の角度部分は球面調和関数

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) \tag{4.3.1}$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{4.3.2}$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \tag{4.3.3}$$

で表される。角運動量の二乗の固有値は $l(l+1)\hbar^2$ で与えられ，l は方位量子数または軌道量子数 orbital quantum number と呼ばれる。角運動量の z 成分の固有値は $m\hbar$ で与えられ，m は磁気量子数 magnetic quantum number と呼ばれる。

関数 $P_l^{|m|}(x)$ はルジャンドルの陪多項式 associated Legendre polynomial であり，

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l \quad [l = 0,1,2,\cdots] \tag{4.3.4}$$

$$P_l^{|m|}(x) \equiv (1-x^2)^{|m|/2}\frac{d^{|m|}P_l(x)}{dx^{|m|}} \quad [|m| = 0,1,2,\cdots,l-1] \tag{4.3.5}$$

で定義される。

$$P_0^0(z) = P_0(z) = 1$$

$$P_1^0(z) = P_1(z) = z = \cos\theta$$

$$P_1^1(z) = (1-z^2)^{1/2} = \sin\theta$$

$$P_2^0(z) = P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2-1) = \frac{1}{4}(3\cos 2\theta + 1)$$

$$P_2^1(z) = 3(1-z^2)^{1/2}z = 3\sin\theta\cos\theta = \frac{3}{2}\sin 2\theta$$

$$P_2^2(z) = 3(1-z^2) = 3\sin^2\theta = \frac{3}{2}(1-\cos 2\theta)$$

$$P_3^0(z) = P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3-3z) = \frac{1}{8}(5\cos 3\theta + 3\cos\theta)$$

$$P_3^1(z) = \frac{3}{2}(1-z^2)^{1/2}(5z^2-1) = \frac{3}{8}(\sin\theta + 5\sin 3\theta)$$

$$P_3^2(z) = 15(1-z^2)z = \frac{15}{4}(\cos\theta - \cos 3\theta)$$

$$P_3^3(z) = 15(1-z^2)^{3/2} = 15\sin^3\theta = \frac{15}{4}(3\sin\theta - \sin 3\theta)$$

$$P_4^0(z) = P_4(z) = \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3) = \frac{1}{64}(35\cos 4\theta + 20\cos 2\theta + 9)$$

$$P_4^1(z)=\frac{5}{2}\left(1-z^2\right)^{1/2}z\left(7z^2-3\right)=\frac{5}{16}\left(2\sin 2\theta+7\sin 4\theta\right)$$
$$P_4^2(z)=\frac{15}{2}\left(1-z^2\right)\left(7z^2-1\right)=\frac{15}{16}\left(3+4\cos 2\theta-7\cos 4\theta\right)$$
$$P_4^3(z)=105\left(1-z^2\right)^{3/2}z=\frac{105}{8}\left(2\sin 2\theta-\sin 4\theta\right)$$
$$P_4^4(z)=105\left(1-z^2\right)^2=105\sin^4\theta=\frac{105}{8}\left(3-4\cos 2\theta+\cos 4\theta\right)$$
$\cdots\cdots\cdots$

などとなる。一般式は
$$P_l^m(z)=\left(1-z^2\right)^{m/2}\sum_{r=0}^{[(n-m)/2]}\frac{(-1)^r}{r!2^r}\frac{(2l-2r-1)!!}{(l-m-2r)!}z^{l-m-2r}$$
$$=\frac{\left(1-z^2\right)^{m/2}}{2^m}\sum_{r=0}^{n-m}\frac{(2l-r)!}{r!(l-r)!(l-m-r)!}\left(\frac{z-1}{2}\right)^{l-m-r}$$
と書ける。

－－

付録４－３　球面調和関数　ー角度部分の解ー　の導出

式 (4.2.3) の方程式
$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2}=-m^2\,\Phi(\varphi)$$
の解は
$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \tag{A4.3.1}$$
であり，一価関数であるためには
$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots$$
でなければならない。

式 (4.2.2) の方程式
$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left[\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]\Theta(\theta)=0$$
を解くために， $z=\cos\theta$ と置き換え， $\Theta(\theta)=P(z)$ とする。
$$\frac{d}{d\theta}=\frac{dz}{d\theta}\frac{d}{dz}=-\sin\theta\frac{d}{dz}$$
$$\sin^2\theta=1-z^2$$
を使うと
$$-\frac{d}{dz}\left[-\sin^2\theta\frac{dP(z)}{dz}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]P(z)=0$$
$$\Leftrightarrow\frac{d}{dz}\left[\left(1-z^2\right)\frac{dP(z)}{dz}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{1-z^2}\right]P(z)=0 \tag{A4.3.2}$$
となる。この形式は $\theta=0,\pi$ あるいは $z=\pm1$ で特異性を持つ。

ここで， $z=1$ の特異性から逃れるための級数展開の形式を求めるために， $x=1-z$ ，

$P(z)=R(x)=x^s\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^\nu$，$a_0\neq 0$として級数展開の表現を用いると，

$$-\frac{d}{dx}\left[-x(2-x)\frac{dR(x)}{dx}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{x(2-x)}\right]R(x)=0$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d}{dx}\left[-x(2-x)\frac{d}{dx}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{x(2-x)}\right]\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s}=0$$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dx}\left[2\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)a_\nu x^{\nu+s}-\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)a_\nu x^{\nu+s+1}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{x(2-x)}\right]\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s}=0$$

$$\Leftrightarrow \left[2\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)^2 a_\nu x^{\nu+s-1}-\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+1)a_\nu x^{\nu+s}\right]+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{x(2-x)}\right]\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s}=0$$

$$\Leftrightarrow x(2-x)\left[2\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)^2 a_\nu x^{\nu+s-1}-\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+1)a_\nu x^{\nu+s}\right]$$
$$+\left[l(l+1)x(2-x)-m^2\right]\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s}=0$$

$$\Leftrightarrow 4\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)^2 a_\nu x^{\nu+s}-2\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+1)a_\nu x^{\nu+s+1}-2\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)^2 a_\nu x^{\nu+s+1}$$
$$+\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+1)a_\nu x^{\nu+s+2}-l(l+1)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s+2}+2l(l+1)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s+1}-m^2\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s}=0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\nu=0}^{\infty}\left[4(\nu+s)^2-m^2\right]a_\nu x^{\nu+s}-2\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+2)a_\nu x^{\nu+s+1}+2l(l+1)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s+1}$$
$$+\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+1)a_\nu x^{\nu+s+2}-l(l+1)\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+s+2}=0$$

$$\Leftrightarrow x^s\sum_{\nu=0}^{\infty}\left[4(\nu+s)^2-m^2\right]a_\nu x^{\nu}-2x^s\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+2)a_\nu x^{\nu+1}+2l(l+1)x^s\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+1}$$
$$+x^s\sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+s)(\nu+s+1)a_\nu x^{\nu+2}-l(l+1)x^s\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^{\nu+2}=0$$

$a_0\neq 0$ となるためには，

$$4s^2-m^2=0\Leftrightarrow s=\frac{|m|}{2}$$

したがって，

$$P(z)=R(x)=x^{|m|/2}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu x^\nu=(1-z)^{|m|/2}\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu(1-z)^\nu,\ a_0\neq 0$$

と書けるはずである。

また，$z=-1$ の特異性から逃れるためには，同様に

$$P(z)=(1+z)^{|m|/2}\sum_{\nu=0}^{\infty}b_\nu(1-z)^\nu,\ b_0\neq 0$$

となる。以上をまとめて， $z=\pm 1$ の特異性から逃れるための形式は

$$P(z)=\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)$$

$$G(z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu,\ c_0\neq 0$$

と書ける。この形式を

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

に代入すると，

$$\frac{d}{dz}\left\{\left(1-z^2\right)\frac{d}{dz}\left[\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)\right]\right\}+\left[l(l+1)-\frac{m^2}{\left(1-z^2\right)}\right]\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)=0$$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dz}\left\{\left(1-z^2\right)\left[-|m|z\left(1-z^2\right)^{|m|/2-1}G(z)+\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G'(z)\right]\right\}$$
$$+\,l(l+1)\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)-m^2\left(1-z^2\right)^{|m|/2-1}G(z)=0$$

$$\Leftrightarrow \frac{d}{dz}\left[-|m|z\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)+\left(1-z^2\right)^{|m|/2+1}G'(z)\right]$$
$$+\,l(l+1)\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)-m^2\left(1-z^2\right)^{|m|/2-1}G(z)=0$$

$$\Leftrightarrow -|m|\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)+m^2z^2\left(1-z^2\right)^{|m|/2-1}G(z)-|m|z\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G'(z)$$
$$-\left(|m|+2\right)z\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G'(z)+\left(1-z^2\right)^{|m|/2+1}G''(z)$$
$$+\,l(l+1)\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)-m^2\left(1-z^2\right)^{|m|/2-1}G(z)=0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)^{|m|/2+1}G''(z)$$
$$-\,|m|z\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G'(z)-\left(|m|+2\right)z\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G'(z)$$
$$-|m|\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)+m^2z^2\left(1-z^2\right)^{|m|/2-1}G(z)-m^2\left(1-z^2\right)^{|m|/2-1}G(z)$$
$$+\,l(l+1)\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)=0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)^{|m|/2+1}G''(z)-2\left(|m|+1\right)z\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G'(z)-|m|\left(|m|+1\right)\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)$$
$$+\,l(l+1)\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)=0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)G''(z)-2\left(|m|+1\right)zG'(z)+\left[l(l+1)-|m|\left(|m|+1\right)\right]G(z)=0$$

となる。さらに

$$G(z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu，\ c_0\neq 0$$

を代入すると，

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)c_\nu z^{\nu-2}-2\left(|m|+1\right)z\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu c_\nu z^{\nu-1}+\left[l(l+1)-|m|\left(|m|+1\right)\right]\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu=0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)c_\nu z^{\nu-2}-\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)c_\nu z^{\nu}-2\left(|m|+1\right)\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu c_\nu z^{\nu}+\left[l(l+1)-|m|\left(|m|+1\right)\right]\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu=0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{\nu=0}^{\infty}(\nu+2)(\nu+1)c_{\nu+2}z^{\nu}-\sum_{\nu=2}^{\infty}\nu(\nu-1)c_\nu z^{\nu}-2\left(|m|+1\right)\sum_{\nu=1}^{\infty}\nu c_\nu z^{\nu}$$
$$+\left[l(l+1)-|m|\left(|m|+1\right)\right]\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu=0$$

この式が恒等式になるために， z^0 の係数から

$$2c_2+\left[l(l+1)-|m|\left(|m|+1\right)\right]c_0=0$$

z^1 の係数から

$$6c_3-2\left(|m|+1\right)c_1+\left[l(l+1)-|m|\left(|m|+1\right)\right]c_1=0$$

$\nu\geq 2$ のときの z^ν の係数から

$$(\nu+2)(\nu+1)c_{\nu+2}-\nu(\nu-1)c_\nu-2(|m|+1)\nu c_\nu+\left[l(l+1)-|m|(|m|+1)\right]c_\nu=0$$
$$\Leftrightarrow(\nu+2)(\nu+1)c_{\nu+2}-\left[\nu(\nu-1)+2(|m|+1)\nu+|m|(|m|+1)-l(l+1)\right]c_\nu=0$$
$$\Leftrightarrow(\nu+2)(\nu+1)c_{\nu+2}-\left[\nu^2+(2|m|+1)\nu+|m|(|m|+1)-l(l+1)\right]c_\nu=0$$
$$\Leftrightarrow(\nu+2)(\nu+1)c_{\nu+2}-\left[(\nu+|m|)(\nu+|m|+1)-l(l+1)\right]c_\nu=0$$
$$\Leftrightarrow c_{\nu+2}=\frac{(\nu+|m|)(\nu+|m|+1)-l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)}c_\nu$$

という漸化式が得られる。

関数 $\Theta(\theta)=P(\cos\theta)$ は

$$P(z)=\left(1-z^2\right)^{|m|/2}G(z)$$
$$G(z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu,\ c_0\neq0$$

と書けるのであった。級数が収束するためには $l=|m|,|m|+1,|m|+2,\cdots$ でなければならない。l, m の値に対応する $\Theta(\theta)$ の形を $\Theta_{l|m|}(\theta)$ と書くことにする。

$m=0$ のとき,

$$c_{\nu+2}=\frac{\nu(\nu+1)-l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)}c_\nu$$ であり, $l=0,1,2,3,\cdots$ の値をとりうる。

また,

$$P(z)=G(z)=\sum_{\nu=0}^{\infty}c_\nu z^\nu$$

の関係がある。

$l=0$ のとき, $c_2=c_4=\cdots=0$ である。$c_1=0$ として,

$$\Theta_{00}(\theta)=c_0$$

$l=1$ のとき, $c_3=c_5=\cdots=0$ である。$c_0=0$ として,

$$\Theta_{10}(\theta)=c_1\cos\theta$$

$l=2$ のとき, $c_4=c_6=\cdots=0$ である。$c_2=\frac{0\cdot1-2\cdot3}{1\cdot2}c_0=-3c_0$から,

$$\Theta_{20}(\theta)=c_0\left(1-3\cos^2\theta\right)$$

$l=3$ のとき, $c_5=c_7=\cdots=0$ である。$c_3=\frac{1\cdot2-3\cdot4}{2\cdot3}c_1=-\frac{5}{3}c_1$から,

$$\Theta_{30}(\theta)=c_1\left(\cos\theta-\frac{5}{3}\cos^3\theta\right)$$

$l=4$ のとき, $c_6=c_8=\cdots=0$ である。

$c_2=\frac{0\cdot1-4\cdot5}{1\cdot2}c_0=-10c_0$, $c_4=\frac{2\cdot3-4\cdot5}{3\cdot4}c_2=-\frac{7}{6}c_2=\frac{35}{3}c_0$から,

$$\Theta_{40}(\theta)=c_0\left(1-10\cos^2\theta+\frac{35}{3}\cos^4\theta\right)$$

などとなる。

$m=\pm1$ のとき,

$$c_{\nu+2}=\frac{(\nu+1)(\nu+2)-l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)}c_\nu$$ であり, $l=1,2,3,\cdots$ の値をとりうる。

また，

$$P(z)=\left(1-z^2\right)^{1/2}G(z)=\sin\theta G(\cos\theta)$$

の関係がある。

$l=1$ のとき， $c_2=c_4=\cdots=0$ である。$c_1=0$ として，

$$\Theta_{11}(\theta)=c_0\left(1-\cos^2\theta\right)^{1/2}=c_0\sin\theta$$

$l=2$ のとき， $c_3=c_5=\cdots=0$ である。$c_0=0$ として，

$$\Theta_{21}(\theta)=c_1\sin\theta\cos\theta$$

$l=3$ のとき， $c_4=c_6=\cdots=0$ である。$c_2=\dfrac{1\cdot 2-3\cdot 4}{1\cdot 2}c_0=-5c_0$から，

$$\Theta_{31}(\theta)=c_0\sin\theta\left(1-5\cos^2\theta\right)$$

$l=4$ のとき， $c_5=c_7=\cdots=0$ である。$c_3=\dfrac{2\cdot 3-4\cdot 5}{2\cdot 3}c_1=-\dfrac{7}{3}c_1$から，

$$\Theta_{41}(\theta)=c_1\sin\theta\left(\cos\theta-\frac{7}{3}\cos^3\theta\right)$$

などとなる。

$m=\pm 2$ のとき，

$c_{\nu+2}=\dfrac{(\nu+2)(\nu+3)-l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)}c_\nu$ であり， $l=2,3,4,\cdots$ の値をとりうる。

また，

$$P(z)=\left(1-z^2\right)G(z)=\sin^2\theta G(\cos\theta)$$

の関係がある。

$l=2$ のとき， $c_2=c_4=\cdots=0$ である。$c_1=0$ として，

$$\Theta_{22}(\theta)=c_0\sin^2\theta$$

$l=3$ のとき， $c_3=c_5=\cdots=0$ である。$c_0=0$ として，

$$\Theta_{32}(\theta)=c_1\sin^2\theta\cos\theta$$

$l=4$ のとき， $c_4=c_6=\cdots=0$ である。$c_2=\dfrac{2\cdot 3-4\cdot 5}{1\cdot 2}c_0=-7c_0$から，

$$\Theta_{42}(\theta)=c_0\sin^2\theta\left(1-7\cos^2\theta\right)$$

$m=\pm 3$ のとき，

$c_{\nu+2}=\dfrac{(\nu+3)(\nu+4)-l(l+1)}{(\nu+1)(\nu+2)}c_\nu$ であり， $l=3,4,5,\cdots$ の値をとりうる。

また，

$$P(z)=\left(1-z^2\right)^{3/2}G(z)=\sin^3\theta G(\cos\theta)$$

の関係がある。

$l=3$ のとき， $c_2=c_4=\cdots=0$ である。$c_1=0$ として，

$$\Theta_{33}(\theta)=c_0\sin^3\theta$$

$l=4$ のとき， $c_3=c_5=\cdots=0$ である。$c_0=0$ として，

$$\Theta_{43}(\theta)=c_1\sin^2\theta\cos\theta$$

などとなる。

以下に母関数を用いる方法について記す。

式 (A4.3.2) の微分方程式

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

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

について, $m=0$ とすれば,

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^2P(z)}{dz^2}-2z\frac{dP(z)}{dz}+l(l+1)P(z)=0 \tag{A4.3.3}$$

となる。いま, $y=\left(1-z^2\right)^l$ という関数を微分すると,

$$\frac{dy}{dz}=-2lz\left(1-z^2\right)^{l-1}$$

となり, 変形すると

$$\left(1-z^2\right)\frac{dy}{dz}+2lzy=0$$

となる。これを微分すると,

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^2y}{dz^2}-2z\frac{dy}{dz}+2lz\frac{dy}{dz}+2ly=0\Leftrightarrow\left(1-z^2\right)\frac{d^2y}{dz^2}+2(l-1)z\frac{dy}{dz}+2ly=0$$

さらに微分すると

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^3y}{dz^3}-2z\frac{d^2y}{dz^2}+2(l-1)z\frac{d^2y}{dz^2}+2(l-1)\frac{dy}{dz}+2l\frac{dy}{dz}=0$$

$$\Leftrightarrow\left(1-z^2\right)\frac{d^3y}{dz^3}+2(l-2)z\frac{d^2y}{dz^2}+2(2l-1)\frac{dy}{dz}=0$$

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^4y}{dz^4}-2z\frac{d^3y}{dz^3}+2(l-2)z\frac{d^3y}{dz^3}+2(l-2)\frac{d^2y}{dz^2}+2(2l-1)\frac{d^2y}{dz^2}=0$$

$$\Leftrightarrow\left(1-z^2\right)\frac{d^4y}{dz^4}+2(l-3)z\frac{d^3y}{dz^3}+2(3l-3)\frac{d^2y}{dz^2}=0$$

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^5y}{dz^5}-2z\frac{d^4y}{dz^4}+2(l-3)z\frac{d^4y}{dz^4}+2(l-3)\frac{d^3y}{dz^3}+2(3l-3)\frac{d^3y}{dz^3}=0$$

$$\Leftrightarrow\left(1-z^2\right)\frac{d^5y}{dz^5}+2(l-4)z\frac{d^4y}{dz^4}+2(4l-6)\frac{d^3y}{dz^3}=0$$

$\cdots\cdots\cdots$

などとなり, $(\nu+1)$ 回微分を繰り返せば

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^{\nu+1}y}{dz^{\nu+1}}+2(l-\nu)z\frac{d^\nu y}{dz^\nu}+2\left[\nu l-\frac{\nu(\nu-1)}{2}\right]\frac{d^{\nu-1}y}{dz^{\nu-1}}=0$$

$$\Leftrightarrow\left(1-z^2\right)\frac{d^{\nu+1}y}{dz^{\nu+1}}+2(l-\nu)z\frac{d^\nu y}{dz^\nu}+\nu(2l-\nu+1)\frac{d^{\nu-1}y}{dz^{\nu-1}}=0 \tag{A4.3.4}$$

ここで $\nu=l+1$ とおけば,

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^{l+2}y}{dz^{l+2}}+2z\frac{d^{l+1}y}{dz^{l+1}}+l(l+1)\frac{d^l y}{dz^l}=0$$

となる。したがって,

$$P_l(z)=\frac{d^l y}{dz^l}=\frac{d^l\left(1-z^2\right)^l}{dz^l} \tag{A4.3.5}$$

とすれば，

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^2P_l(z)}{dz^2}+2z\frac{dP_l(z)}{dz}+l(l+1)P_l(z)=0$$

となり，式（A4.3.3）に一致する。このことから，式 (4.3.5) で定義される $P_l(z)$ が，規格化定数がかかることを除けば，$m=0$ のときの解となることがわかる。$P_l(1)=1$ となるような形式は，

$$P_0(z)=1$$

$$P_1(z)=z=\cos\theta$$

$$P_2(z)=\frac{1}{2}\left(3z^2-1\right)=\frac{1}{4}\left(3\cos 2\theta+1\right)$$

$$P_3(z)=\frac{1}{2}\left(5z^3-3z\right)=\frac{1}{8}\left(5\cos 3\theta+3\cos\theta\right)$$

$$P_4(z)=\frac{1}{8}\left(35z^4-30z^2+3\right)=\frac{1}{64}\left(35\cos 4\theta+20\cos 2\theta+9\right)$$

$$P_5(z)=\frac{1}{8}\left(63z^5-70z^3+15z\right)=\frac{1}{128}\left(63\cos 5\theta+35\cos 3\theta+30\cos\theta\right)$$

$$P_6(z)=\frac{1}{16}\left(231z^6-315z^4+105z^2-5\right)=\frac{1}{512}\left(231\cos 6\theta+126\cos 4\theta+105\cos 2\theta+50\right)$$

$$\begin{aligned}P_7(z)&=\frac{1}{16}\left(429z^7-693z^5+315z^3-35z\right)\\&=\frac{1}{2^{10}}\left(429\cos 7\theta+231\cos 5\theta+189\cos 3\theta+175\cos\theta\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}P_8(z)&=\frac{1}{128}\left(6435z^8-12012z^6+6930z^4-1260z^2+35\right)\\&=\frac{1}{2^{14}}\left(6435\cos 8\theta+3432\cos 6\theta+2772\cos 4\theta+2520\cos 2\theta+1225\right)\end{aligned}$$

………

などとなる。これらはルジャンドルの多項式 Legendre polynomial と呼ばれるものである。

次に，$m\neq 0$ の場合を考えるために，式 (4.3.8) をさらに m 回微分する。このためには式 (A4.3.4)

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^{\nu+1}y}{dz^{\nu+1}}+2(l-\nu)z\frac{d^\nu y}{dz^\nu}+\nu(2l-\nu+1)\frac{d^{\nu-1}y}{dz^{\nu-1}}=0$$

で $\nu=l+m+1$ としてやればよく，

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

となる。式 (4.3.10) の $\frac{d^l y}{dz^l}=P_l(z)$ の関係から，

$$\left(1-z^2\right)\frac{d^{m+2}P_l(z)}{dz^{m+2}}-2(m+1)z\frac{d^{m+1}P_l(z)}{dz^{m+1}}+(l-m)(l+m+1)\frac{d^m P_l(z)}{dz^m}=0 \tag{A4.3.6}$$

となる。ここで，

$$\frac{d^m P_l(z)}{dz^m}=\left(1-z^2\right)^{-m/2}u(z)$$

とすれば，

$$\frac{d^{m+1}P_l(z)}{dz^{m+1}} = \left(1-z^2\right)^{-m/2}u'(z) + mz\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u(z)$$

$$\frac{d^{m+2}P_l(z)}{dz^{m+2}} = \left(1-z^2\right)^{-m/2}u''(z) + mz\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u'(z)$$

$$+mz\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u'(z) + m\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u(z) + m(m+2)z^2\left(1-z^2\right)^{-m/2-2}u(z)$$

$$= \left(1-z^2\right)^{-m/2}u''(z) + 2mz\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u'(z) + m\left[\left(1-z^2\right) + (m+2)z^2\right]\left(1-z^2\right)^{-m/2-2}u(z)$$

$$= \left(1-z^2\right)^{-m/2}u''(z) + 2mz\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u'(z) + m\left[1 + (m+1)z^2\right]\left(1-z^2\right)^{-m/2-2}u(z)$$

であるから，これらを式 (A4.3.6) に代入して，

$$\left(1-z^2\right)\left\{\left(1-z^2\right)^{-m/2}u''(z) + 2mz\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u'(z) + m\left[1+(m+1)z^2\right]\left(1-z^2\right)^{-m/2-2}u(z)\right\}$$

$$-2(m+1)z\left[\left(1-z^2\right)^{-m/2}u'(z) + mz\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u(z)\right] + (l-m)(l+m+1)\left(1-z^2\right)^{-m/2}u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)^{-m/2+1}u''(z) + 2mz\left(1-z^2\right)^{-m/2}u'(z) + m\left[1+(m+1)z^2\right]\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u(z)$$

$$-2(m+1)z\left(1-z^2\right)^{-m/2}u'(z) - 2m(m+1)z^2\left(1-z^2\right)^{-m/2-1}u(z)$$

$$+(l-m)(l+m+1)\left(1-z^2\right)^{-m/2}u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)u''(z) + 2mzu'(z) + \frac{m\left[1+(m+1)z^2\right]}{1-z^2}u(z)$$

$$-2(m+1)zu'(z) - \frac{2m(m+1)z^2}{1-z^2}u(z)$$

$$+(l-m)(l+m+1)u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)u''(z) + 2mzu'(z) - 2(m+1)zu'(z)$$

$$+\frac{m\left[1+(m+1)z^2\right]}{1-z^2}u(z) - \frac{2m(m+1)z^2}{1-z^2}u(z) + (l-m)(l+m+1)u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)u''(z) - 2zu'(z) + \frac{m + m(m+1)z^2 - 2m(m+1)z^2}{1-z^2}u(z) + (l-m)(l+m+1)u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)u''(z) - 2zu'(z) + \frac{m - m(m+1)z^2 + (l-m)(l+m+1)\left(1-z^2\right)}{1-z^2}u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)u''(z) - 2zu'(z) + \frac{m - mz^2 - m^2z^2 + \left(l^2 - m^2 + l - m\right)\left(1-z^2\right)}{1-z^2}u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)u''(z) - 2zu'(z) + \frac{l^2 + l - m^2 - \left(l^2+l\right)z^2}{1-z^2}u(z) = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(1-z^2\right)u''(z) - 2zu'(z) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-z^2}\right]u(z) = 0$$

この最後の式は，式 (A4.3.2) と同じである。$u(z)$ をあらためて $P_l^{|m|}(z)$ と書く。

$$P_l^{|m|}(z) = \left(1-z^2\right)^{|m|/2}\frac{d^{|m|}P_l(z)}{dz^{|m|}}$$

この関数はルジャンドルの陪関数 associated Legendre function と呼ばれる。

$$P_1^1(z) = \left(1-z^2\right)^{1/2} = \sin\theta$$

$$P_2^1(z) = 3\left(1-z^2\right)^{1/2}z = 3\sin\theta\cos\theta = \frac{3}{2}\sin 2\theta$$

$$P_2^2(z) = 3(1-z^2) = 3\sin^2\theta = \frac{3}{2}(1-\cos 2\theta)$$
$$P_3^1(z) = \frac{3}{2}(1-z^2)^{1/2}(5z^2-1) = \frac{3}{8}(\sin\theta + 5\sin 3\theta)$$
$$P_3^2(z) = 15(1-z^2)z = \frac{15}{4}(\cos\theta - \cos 3\theta)$$
$$P_3^3(z) = 15(1-z^2)^{3/2} = 15\sin^3\theta = \frac{15}{4}(3\sin\theta - \sin 3\theta)$$
$$P_4^1(z) = \frac{5}{2}(1-z^2)^{1/2} z(7z^2-3) = \frac{5}{16}(2\sin 2\theta + 7\sin 4\theta)$$
$$P_4^2(z) = \frac{15}{2}(1-z^2)(7z^2-1) = \frac{15}{16}(3 + 4\cos 2\theta - 7\cos 4\theta)$$
$$P_4^3(z) = 105(1-z^2)^{3/2} z = \frac{105}{8}(2\sin 2\theta - \sin 4\theta)$$
$$P_4^4(z) = 105(1-z^2)^2 = 105\sin^4\theta = \frac{105}{8}(3 - 4\cos 2\theta + \cos 4\theta)$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

などとなる。一般式は

$$P_l^m(z) = (1-z^2)^{m/2} \sum_{r=0}^{[(n-m)/2]} \frac{(-1)^r}{r!2^r} \frac{(2l-2r-1)!!}{(l-m-2r)!} z^{l-m-2r}$$
$$= \frac{(1-z^2)^{m/2}}{2^m} \sum_{r=0}^{n-m} \frac{(2l-r)!}{r!(l-r)!(l-m-r)!} \left(\frac{z-1}{2}\right)^{l-m-r}$$

と書ける。

［参考文献］

佐藤博保氏のホームページ，量子化学の講義録6時間目，
http://www.ztv.ne.jp/satlaser/ganbaru/qc6.html（2007年7月16日参照）

森口繁一ほか「岩波数学公式III特殊関数」岩波書店，§21，§32 (1960)

原田義也「量子化学」裳華房 (1980)