

3.4 角度方向の方程式と角運動量

式 (85) の右辺も同じ定数 λ になるので

$$-\frac{1}{Y(\theta, \phi)} \hat{B}Y(\theta, \phi) = \lambda$$

$$\hat{B}Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi) \quad (87)$$

$$\hat{B} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (88)$$

この方程式の特徴は

- ポテンシャル $V(r)$ 、エネルギー E がないので **どんな中心力ポテンシャルに対しても共通**

以下では演算子 \hat{B} が角運動量の 2 乗に比例することを示す。角運動量演算子：

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (89)$$

各成分を極座標で評価

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\ &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -i\hbar \left[y \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) - z \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left[r \sin \theta \sin \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= -i\hbar \left[(-\sin^2 \theta \sin \phi - \cos^2 \theta \sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\ &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \end{aligned} \quad (90)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (91)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (92)$$

角運動量演算子の 2 乗：

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (93)$$

各成分：

$$\begin{aligned} \hat{L}_x^2 &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \left[i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= \dots \end{aligned}$$

のように計算され、 \hat{L}_y^2 、 \hat{L}_z^2 も計算し全て足すと（詳細と別解は HP の補足参照）

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \\ &= -\hbar^2 \hat{B}\end{aligned}\tag{94}$$

つまり角度方向の方程式は

$$-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} Y(\theta, \phi) = -\lambda Y(\theta, \phi)\tag{95}$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \phi)\tag{96}$$

と書き直すことができる。これは関数 $Y(\theta, \phi)$ が \hat{L}^2 の固有関数であり、固有値が $\hbar^2 \lambda$ であることを示している。動径方向の方程式 (86) の第 3 項が遠心力であることがわかる。

式 (94) の \hat{L}^2 演算子の中には ϕ の関数が含まれない。

⇒ ϕ の微分と交換する：

$$\hat{L}^2 \frac{\partial}{\partial \phi} Y = \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{L}^2 Y \quad \left[\hat{L}^2, \frac{\partial}{\partial \phi} \right] Y = 0$$

⇒ ϕ の微分のみを含む $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ と交換する：

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0\tag{97}$$

互いに交換する演算子は同時対角化可能（HP の補足参照）。 $Y(\theta, \phi)$ は \hat{L}^2 だけでなく \hat{L}_z の固有関数でもある。

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) \propto Y(\theta, \phi)\tag{98}$$

3.5 角度変数分離と ϕ の方程式の解

式 (87) はさらに θ と ϕ に変数分離できる。 $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ とおくと

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta)\Phi(\phi) \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Theta(\theta)\Phi(\phi) = -\lambda \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\Phi(\phi) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right] + \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) = -\lambda \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

両辺を $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ で割り $\sin^2 \theta$ をかけると

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right] + \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) = -\lambda \sin^2 \theta$$

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi)$$

となり、 θ 依存の部分は左辺に、 ϕ 依存の部分は右辺にまとまる。両辺が常に一致するためには、これらは **θ にも ϕ にも依らない定数** でなければならない。この定数を m^2 とおくと（質量 m と混同しないように注意）、 $\Theta(\theta)$ に関する微分方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{\Theta(\theta)} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2 \theta &= m^2 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \lambda \sin^2 \theta \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} &= m^2 \frac{\Theta(\theta)}{\sin^2 \theta} \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) &= 0 \end{aligned} \quad (99)$$

また $\Phi(\phi)$ に関する微分方程式は以下：

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) &= m^2 \\ \frac{d^2}{d\phi^2} \Phi(\phi) &= -m^2 \Phi(\phi) \end{aligned} \quad (100)$$

式 (100) の解は二階微分すると自分に戻る関数なので、三角関数や指数関数を用いて一般解を書ける。一方で $Y(\theta, \phi)$ は $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ の固有関数であるが、 $\Theta(\theta)$ は ϕ に依存しないので、 $\Phi(\phi)$ が \hat{L}_z の固有関数でなければならない：

$$\hat{L}_z \Phi(\phi) = -i\hbar \frac{d}{d\phi} \Phi(\phi) \propto \Phi(\phi) \quad (101)$$

三角関数や $Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi}$ などの関数は式 (100) の解ではあるが式 (101) を満たさない。両方を満たす関数としては

$$\Phi(\phi) = Ce^{im\phi}, \quad C: \text{定数} \quad (102)$$

である ($De^{-im\phi}$ も解だが負の m も考慮すると (102) のみで全ての可能性が尽くされる)。この時

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \Theta(\theta) Ce^{im\phi} = -i\hbar(im)\Theta(\theta) Ce^{im\phi} = \hbar m Y(\theta, \phi) \quad (103)$$

となる。つまり、 $Y(\theta, \phi)$ の \hat{L}_z の固有値は $\hbar m$ である。

ϕ の範囲は 0 から 2π までであり、 $\phi = 0$ と $\phi = 2\pi$ は同じ状態である（波動関数の一価性）。つまり

$$\begin{aligned} \Phi(0) &= \Phi(2\pi) \\ C &= Ce^{m \times 2\pi i} \end{aligned}$$

これが成り立つのは $e^{m \times 2\pi i} = 1$ つまり m が整数の場合のみ。よって

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

となる。 \hat{L}_z は角運動量の z 成分なので、量子力学では**角運動量は連続的な値ではなく離散的な値 (\hbar の整数倍) に量子化**される。 m は**磁気量子数**と呼ばれる。

3.6 θ の方程式の解

θ に関する微分方程式 (99) で $z = \cos \theta$ に変数変換する。 $0 \leq \theta \leq \pi$ に対応する変数の範囲は

$$-1 \leq z \leq 1$$

磁気量子数 m は ϕ の方程式ですでに決定されているので、波動関数を

$$\Theta(\theta) = P^m(z)$$

と表記する (m は添字で、 m 乗ではない)。

$$\frac{dz}{d\theta} = -\sin \theta, \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dz}$$

に注意すると

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin \theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} (-\sin \theta) \frac{d}{dz} \left[\sin \theta (-\sin \theta) \frac{d}{dz} P^m(z) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) P^m(z) &= 0 \\ -\frac{d}{dz} \left[(\cos^2 \theta - 1) \frac{d}{dz} P^m(z) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - \cos^2 \theta} \right) P^m(z) &= 0 \\ \frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} P^m(z) \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - z^2} \right) P^m(z) &= 0 \end{aligned} \quad (104)$$

を得る。これはルジャンドル (Legendre) の陪微分方程式と呼ばれる。

$m = 0$ の場合、 $P^m(z)$ の添字 m を省略して表記し、

$$P(z) = P^{m=0}(z) \quad (105)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[(1 - z^2) \frac{d}{dz} P(z) \right] + \lambda P(z) &= 0 \\ (1 - z^2) \frac{d^2}{dz^2} P(z) - 2z \frac{d}{dz} P(z) + \lambda P(z) &= 0 \end{aligned} \quad (106)$$

となる。これはルジャンドル (Legendre) の微分方程式である。解の性質を調べるために級数展開

$$P(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \quad (107)$$

を代入すると (詳細は HP の補足参照)、

$$a_{\ell+2} = \frac{\ell(\ell+1) - \lambda}{(\ell+2)(\ell+1)} a_{\ell} \quad (108)$$

という a_ℓ に関する漸化式を得る。 $P(z)$ は波動関数の一部分なので、発散すると波動関数としての性質を満たさない（確率が無限大）。 $z = 1$ で $P(z)$ が発散しないためには**級数展開が有限項で終わる**必要がある。もし非負整数 ℓ に対し

$$\lambda = \ell(\ell + 1) \quad (109)$$

であれば、展開が有限項で終わり、発散しない解になる（詳細は補足参照）。この場合の解を（有限項の和なので）**ルジャンドル多項式**と呼び $P_\ell(z)$ と書く。具体的な形は

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dz^\ell} (z^2 - 1)^\ell \quad (110)$$

で与えられる。（ $z^{2\ell}$ を ℓ 回微分するので） $P_\ell(z)$ の**最大の次数の項は z^ℓ** 。具体形は

$$\begin{aligned} P_0(z) &= 1 \\ P_1(z) &= z \\ P_2(z) &= \frac{1}{2}(3z^2 - 1) \\ P_3(z) &= \frac{1}{2}(5z^3 - 3z) \\ P_4(z) &= \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3) \\ &\vdots \end{aligned}$$

$m \neq 0$ の場合、式 (104) の解はルジャンドル多項式 $P_\ell(z)$ を用いて（ m は負の整数でもあることに注意）

$$P_\ell^m(z) = (1 - z^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|} P_\ell(z)}{dz^{|m|}} \quad (111)$$

と表される（HP の補足参照）。これは**ルジャンドル陪多項式**と呼ばれる。ここで m は任意の整数であったが、 $P_\ell(z)$ が最大 z^ℓ なので、 ℓ 回以上微分すると 0 になってしまう。つまり m として可能な値は

$$|m| \leq \ell \quad \Rightarrow \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell \quad (112)$$

に限られる。

3.7 球面調和関数

角度方向のまとめ

- 角度方向の波動関数 $Y(\theta, \phi)$ は角運動量演算子 \hat{L}^2 、 \hat{L}_z の同時固有関数であり、固有値はそれぞれ（式 (96)、式 (109)、式 (103)、式 (112)）

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y(\theta, \phi) &= \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y(\theta, \phi), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y(\theta, \phi) &= m \hbar Y(\theta, \phi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell \end{aligned}$$

となり、2つの整数 ℓ, m で特徴付けられる。

- ϕ 依存性は $e^{im\phi}$ で与えられる (式 (102))。
- θ 依存性は $P_\ell^m(\cos\theta)$ で与えられる (式 (111))。

上記を満たし規格化された関数を **球面調和関数** と呼ぶ。

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = N_{\ell m} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (113)$$

3次元の波動関数の規格化は、全空間内に粒子を見つける確率密度の積分が1になるので

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin\theta |R(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 \\ &= \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 \\ &= \int_0^\infty dr r^2 |R(r)|^2 \int_{-1}^1 dz \int_0^{2\pi} d\phi |Y_\ell^m(z, \phi)|^2 \end{aligned}$$

であり、動径波動関数を

$$\int_0^\infty dr r^2 |R_\ell(r)|^2 = 1 \quad (114)$$

と規格化すると、角度成分は

$$\int_{-1}^1 d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\phi [Y_\ell^m(\theta, \phi)]^* Y_\ell^m(\theta, \phi) = 1 \quad (115)$$

となり、ここから規格化定数 $N_{\ell m}$ が決められる。規格化を行った具体的な形は

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (116)$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \quad Y_1^{\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} \quad (117)$$

⋮

異なる ℓ, m を持つ球面調和関数は直交するので、より一般的には

$$\int_{-1}^1 d\cos\theta \int_0^{2\pi} d\phi [Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi)]^* Y_\ell^m(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (118)$$

である。