## 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 $\lambda$ になるので

$$
\begin{aligned}
-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\hat{B}Y(\theta,\phi) &= \lambda \\
\hat{B}Y(\theta,\phi) &= -\lambda Y(\theta,\phi) \qquad (87)\\
\hat{B} &= \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right] + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad (88)
\end{aligned}
$$

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：

$$
\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} \qquad (89)
$$

各成分を極座標で評価

$$
\begin{aligned}
\hat{L}_x &= \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y \\
&= -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\
&= -i\hbar\left[y\left(\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\phi}\right) - z\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right] \\
&= -i\hbar\left[r\sin\theta\sin\phi\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - r\cos\theta\left(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right] \\
&= -i\hbar\left[\left(-\sin^2\theta\sin\phi - \cos^2\theta\sin\phi\right)\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta\cos\phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right] \\
&= i\hbar\left(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad (90)\\
\hat{L}_y &= -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad (91)\\
\hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad (92)
\end{aligned}
$$

角運動量演算子の 2 乗：

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

各成分：

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

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（詳細と別解は補足 A.9 参照）

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

つまり角度方向の方程式は

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

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

と書き直すことができる。これは**関数 $Y(\theta,\phi)$ が $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 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 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ 演算子の中には $\phi$ の関数が含まれない $\Rightarrow$ $\phi$ の微分と交換する：

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

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

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

互いに交換する演算子は**同時対角化可能**（補足 A.10 参照）。**$Y(\theta,\phi)$ は $\hat{\boldsymbol{L}}^2$** 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 $\phi$ の方程式の解

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

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

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

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

となり、$\theta$ 依存の部分は左辺に、$\phi$ 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 **$\theta$ にも $\phi$ 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

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

また $\Phi(\phi)$ に関する微分方程式は

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

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 $\phi$ 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：

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

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

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

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

$$
\hat{L}_zY(\theta,\phi)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\Theta(\theta)Ce^{im\phi}=-i\hbar(im)\Theta(\theta)Ce^{im\phi}=\hbar mY(\theta,\phi)
\tag{103}
$$

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

$\phi$ の範囲は 0 から $2\pi$ 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

$$
\begin{aligned}
\Phi(0) &= \Phi(2\pi) \\
C &= Ce^{m\times2\pi i}
\end{aligned}
$$

これが成り立つのは $e^{m\times2\pi i}=1$ つまり $m$ が整数の場合のみ。よって

$$
m=0,\pm1,\pm2,\cdots
$$

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 $\theta$ の方程式の解

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

$$-1 \le z \le 1$$

磁気量子数 $m$ は $\phi$ 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

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

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、

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

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

$$(1-z^2)\frac{d^2}{dz^2}P(z) - 2z\frac{d}{dz}P(z) + \lambda P(z) = 0 \tag{106}$$

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

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

を代入すると（詳細は補足 A.11 参照)、

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

という $a_\ell$ 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 $\ell$ に対し

$$\lambda = \ell(\ell+1) \tag{109}$$

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 HP の補足参照)。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

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

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

$$\begin{aligned}
P_0(z) &= 1\\
P_1(z) &= z\\
P_2(z) &= \frac{1}{2}(3z^2-1)\\
&\vdots
\end{aligned}$$

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

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

と表される（補足 A.12 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 $z^\ell$ なので、$\ell$ 回以上微分すると 0 になってしまう。つまり $m$ として可能な値は以下に限られる：

$$|m| \leq \ell \quad \Rightarrow \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm \ell \tag{112}$$

## 3.7 球面調和関数

角運動量の量子化のまとめ（図 3）

- 角度方向の波動関数 $Y(\theta,\phi)$ は角運動量演算子 $\hat{\boldsymbol{L}}^2$、$\hat{L}_z$ 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)）

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{L}}^2 Y(\theta,\phi) &= \ell(\ell+1)\hbar^2 Y(\theta,\phi), \quad && \ell = 0,1,2,\cdots\\
\hat{L}_z Y(\theta,\phi) &= m\hbar Y(\theta,\phi), && m = 0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm\ell
\end{aligned}$$

- $\ell$：方位量子数、**角運動量の大きさ** $\leftarrow \sqrt{\ell(\ell+1)\hbar^2} \sim \ell\hbar$
- $m$：磁気量子数、**角運動量の $z$ 成分**、角運動量ベクトルの向きを指定

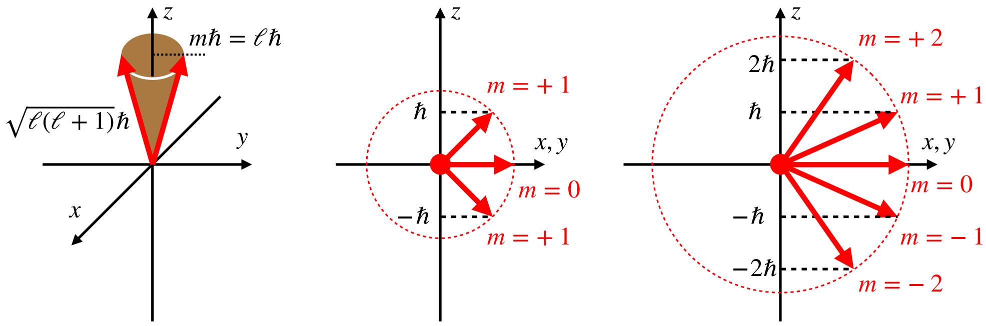


図 3: 量子力学の角運動量の模式図。左：$m = +\ell$ の状態、中：$\ell = 1$ の場合、右：$\ell = 2$ の場合。

**球面調和関数**：式 (111) の $\theta$ 依存性、式 (102) の $\phi$ 依存性を持ち規格化された関数

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

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

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

であり（演習問題）、動径波動関数を

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

と規格化すると、角度成分は

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

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

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

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

$$\vdots$$

異なる $\ell, m$ を持つ球面調和関数は直交するので、より一般的には

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