

## 〈補足 C：球面調和関数〉

### C.1 Legendre の多項式

まず非負整数  $n$  ( $n \geq 0$ ) に対し、方程式

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + n(n+1)y = 0$$

の解を  $y(x) \equiv P_n(x)$  と書き、**Legendre の多項式**と呼ぶ。これを陽に表す方法はいくつかあるが、

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n] \quad \text{Rodrigues の公式}$$

を覚えておけばよい。また非負整数  $m, n$  ( $0 \leq m \leq n$ ) に対し、方程式

$$\frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] y = 0$$

の解を  $y(x) \equiv P_n^m(x)$  と書き、**Legendre の陪多項式**と呼ぶ。これは  $P_n(x)$  と

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_n}{dx^m}(x) = \frac{(-1)^m}{2^n n!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{m+n}}{dx^{m+n}} [(x^2 - 1)^n]$$

で関係している。

### C.2 球面調和関数

非負整数  $\ell \geq 0$  および整数  $m$  ( $-\ell \leq m \leq \ell$ ) に対し、

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) \equiv \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \times \begin{cases} (-1)^m & (m \geq 0 \text{ のとき}), \\ 1 & (m < 0 \text{ のとき}). \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

を球面調和関数という。具体的には、次の表 C.1 のように与えられる。

表 C.1 Legendre 多項式, Legendre 陪多項式, 球面調和関数の例。  $s \equiv \sin \theta$ ,  $c \equiv \cos \theta$  とした。

| Legendre 多項式                                                           | Legendre 陪多項式                    | 球面調和関数                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $P_0 = 1$                                                              | $P_0^0 = 1$                      | $Y_{00} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}}$                                     |
| $P_1 = x$                                                              | $P_1^0 = c$                      | $Y_{10} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} c$                                   |
| $P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$                                          | $P_1^1 = s$                      | $Y_{1,\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} e^{\pm i\phi} s$           |
| $P_3 = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$                                         | $P_2^0 = \frac{1}{2}(3c^2 - 1)$  | $Y_{20} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3c^2 - 1)$                          |
| $P_4 = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$                                 | $P_2^1 = 3sc$                    | $Y_{2,\pm 1} = \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{\pm i\phi} sc$         |
| $P_5 = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$                               | $P_2^2 = s^2$                    | $Y_{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{\pm 2i\phi} s^2$           |
| $P_6 = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5)$                     | $P_3^0 = \frac{1}{2}(5c^3 - 3c)$ | $Y_{30} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5c^3 - 3c)$                         |
| $P_7 = \frac{1}{16}(429x^7 - 693x^5 + 315x^3 - 35x)$                   | $P_3^1 = \frac{3}{2}s(c^2 - 1)$  | $Y_{3,\pm 1} = \mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} e^{\pm i\phi} s(5c^2 - 1)$ |
| $P_8 = \frac{1}{128}(6435x^8 - 12012x^6 + 6930x^4 - 1260x^2 + 35)$     | $P_3^2 = 15s^2c$                 | $Y_{3,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} e^{\pm 2i\phi} s^2c$         |
| $P_9 = \frac{1}{128}(12155x^9 - 25740x^7 + 18018x^5 - 4620x^3 + 315x)$ | $P_3^3 = s^3$                    | $Y_{3,\pm 3} = \mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} e^{\pm 3i\phi} s^3$        |

球面調和関数はもともと、水素原子の Schrodinger 方程式

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad \rightsquigarrow \quad \left( \nabla^2 + \frac{b}{r} + k \right) \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad \left( b \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0\hbar^2}, E \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)$$

を解く際に初登場したのであった。Laplacian が極座標で

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

と書けることに気をつけて  $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$  と変数分離すると、 $R(r) = R_{n\ell}(r)$  と  $Y(\theta, \phi) = Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  はそれぞれ

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \left( \frac{b}{r} + k \right) \right] R_{n\ell}(r) &= 0, \\ \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \ell(\ell+1) \right] Y_{\ell m}(\theta, \phi) &= 0 \end{aligned} \quad (C.2)$$

をみだす。この第 2 式の固有関数  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  が球面調和関数である<sup>\*1</sup>。ただし  $n, \ell, m$  はそれぞれ境界条件から決まる固有値であり、

$$\begin{cases} \cdot \text{主量子数 } n = 1, 2, 3, \dots \\ \cdot \text{軌道角運動量子数 } \ell = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ \cdot \text{磁気量子数 } m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell \end{cases} \longleftrightarrow \begin{cases} \text{K 殻, L 殻, M 殻, ...} \\ \text{s 軌道, p 軌道, d 軌道, f 軌道, ...} \\ \text{上の軌道がいくつ存在するか} \end{cases}$$

と対応する。例えば  $n = 2, \ell = 1$  のとき  $m = 0, \pm 1$  なので、軌道は 2p 軌道が 3 通り…… $2p_x, 2p_y, 2p_z$  存在する。

### C.3 球面調和関数の性質

(1) 完全性……球面上の任意の関数  $f(\theta, \phi)$  は  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  で展開できる：

$$f(\theta, \phi) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} a_{\ell m} Y_{\ell m}(\theta, \phi).$$

逆に展開の係数は、

$$a_{\ell m} = \int_C f(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (C \text{ は単位球面}).$$

(2) 正規直交性……

$$\int_C Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}^*(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (\delta_{ij} \text{ は Kronecker のデルタ}).$$

(3) 偶奇性……

$$Y_{\ell, -m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{\ell m}^*(\theta, \phi).$$

(4) 量子力学への応用 1…… $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  は、上で見たように Schrodinger 方程式の角度成分

$$\left[ -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (C.3)$$

の固有関数であり、[ ] に対応する固有値は  $\ell(\ell+1)$  である。また古典力学における  $\mathbf{L} \equiv \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  を参考に角運動を

$$\mathbf{L} \equiv \mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (\hbar \text{ は換算 Planck 定数})$$

で入れると、その大きさの 2 乗は極座標で

$$L^2 \equiv L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = \hbar^2 \left[ -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

<sup>\*1</sup> 式 (C.2) を球面調和関数と定義したら式 (C.1) の表示ができたとしてもよいし、逆に定義式 (C.1) を方程式 (C.2) に代入すると確かに解になっているとしてもよい。

と計算できる。これを式 (C.3) の左辺と見比べると、この式を一気に

$$\mathbf{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{C.4})$$

と書き換えられることに気付く（これは演算子  $\mathbf{L}^2$  に対する固有値問題）。一方、式 (C.3) を  $Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \Phi_m(\phi)$  と変数分離して得られる式

$$\frac{d^2 \Phi_m}{d\phi^2}(\phi) = -m^2 \Phi_m(\phi)$$

の解

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \text{は規格化定数} \right)$$

の両辺に角運動量の  $z$  成分

$$L_z \Phi_m = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \xrightarrow{\text{極座標へ}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

を作用させる。すると

$$L_z \Phi_m = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \right) = m\hbar \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = m\hbar \Phi(\phi)$$

なので、両辺に  $\Theta_{\ell m}(\theta)$  をかけることで結局

$$L_z Y_{\ell m}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{C.5})$$

を得る（これは演算子  $L_z$  に対する固有値問題）。したがって式 (C.4), (C.5) より、 $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  は角運動量演算子  $\mathbf{L}^2$  および  $L_z$  の 同時 固有関数であり、対応する固有値はそれぞれ  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ ,  $m\hbar$  であることが分かる。

(5) 量子力学への応用 2……(4) の角運動量  $L_z$  および  $\mathbf{L}^2$  は、固有方程式 (C.4), (C.5) をみたすのだった。ここで新しく昇降演算子

$$L_{\pm} \equiv L_x \pm iL_y$$

を定義すると、これらは関係式

$$\mathbf{L}^2 = L_z(L_z + \hbar) + L_{\mp} L_{\pm}$$

をみたす。これを式 (C.5) の  $\mathbf{L}^2$  に代入すると

$$[L_z^2 + \hbar L_z + L_{\mp} L_{\pm}] Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

となるが、式 (C.3) および

$$L_z^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = L_z [L_z Y_{\ell m}(\theta, \phi)] = L_z [m\hbar Y_{\ell m}(\theta, \phi)] = m\hbar L_z Y_{\ell m}(\theta, \phi) = m^2 \hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

を用いて左辺を変形すると

$$L_{\mp} L_{\pm} Y_{\ell m}(\theta, \phi) = [\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)] \hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{C.6})$$

となる。ここで  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  が漸化式

$$L_{\pm} Y_{\ell m}(\theta, \phi) = c_{\ell m}^{\pm} Y_{\ell, (m \pm 1)}(\theta, \phi) \quad (c_{\ell m}^{\pm} > 0)$$

をみたすと仮定すると、式 (C.6) の両辺に  $Y_{\ell m}^*(\theta, \phi)$  をかけて単位球面  $\mathcal{C}$  に渡って積分することで

$$|c_{\ell m}^{\pm}|^2 = [\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)] \hbar^2 = (\ell \mp m)(\ell \pm m + 1) \hbar^2$$

を得る。以上より、昇降演算子のみたす固有方程式は

$$L_{\pm} Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} \hbar Y_{\ell, (m \pm 1)}(\theta, \phi)$$

である。