

多極子と物性物理

東京理科大学理学部第一部応用物理学科 西原翔

2024 年 6 月 22 日

目次

第 1 章	特殊関数	2
1.1	ルジャンドル多項式	2
1.1.1	ポアソン方程式	2
1.1.2	母関数	3
1.1.3	漸化式	4
1.1.4	微分方程式	4
1.1.5	ルジャンドル多項式のパリティ	5
1.1.6	ロドリゲスの公式	6
1.1.7	直交性	6
1.2	球面調和関数	7
1.2.1	ルジャンドル陪多項式と角運動量代数	9
1.2.2	球面調和関数と昇降演算子	11
1.2.3	球面調和関数の関数形の覚え方・導出の仕方	12
1.2.4	ルジャンドル陪多項式と球面調和関数のパリティ	14
1.2.5	球面調和関数の直交性	15
1.2.6	球面調和関数の加法定理	16
1.2.7	ルジャンドル陪多項式と球面調和関数の位相 (余談)	17
第 2 章	角運動量の理論	18
2.1	回転変換	18
2.1.1	無限小回転変換	18
2.1.2	回転演算子の表現	19
2.2	角運動量の合成	19
2.2.1	角運動量 $1/2$ の系の合成	19
第 3 章	多極子展開	21
3.1	古典多極子	21
3.1.1	電気多極子	21
	参考文献	26

第 1 章

特殊関数

多極子を扱う上で球面調和関数は欠かせないものである。球面調和関数はルジャンドル多項式を一般化したものであるルジャンドル陪多項式と三角関数 $e^{im\varphi}$ からなる。まずはルジャンドル多項式から見ていこう。

参考文献

アルフケン特殊関数 [1], 砂川理論電磁気 [2], 前野量子力学 [3]

1.1 ルジャンドル多項式

1.1.1 ポアソン方程式

始めに電荷密度分布が与えられたとき、静電ポテンシャルを求める問題を考えよう。静電場において、電場は保存力であるため

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.1)$$

をみたす。外微分のもつ性質 $ddf = 0$ よりあるスカラー関数 $\phi(\mathbf{r})$ で

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

となるものがある。これを静電ポテンシャルという。これを電場についてのガウスの法則に入れると

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} \quad (1.3)$$

というのが得られる。これをポアソン方程式という。この解はグリーン関数によって求められる。グリーン関数は次の微分方程式の解である。

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}) = -\delta^3(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

これを求める。両辺をフーリエ変換すると

$$-\mathbf{k}^2 G(\mathbf{k}) = -\frac{1}{(2\pi^3)} \quad (1.5)$$

となる。これよりグリーン関数は

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi^3)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\mathbf{k}^2} d^3k \quad (1.6)$$

となる。この積分を極座標で実行していく。原点と \mathbf{r} の示す方向を極座標の軸としてすると

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi^3)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\mathbf{k}^2} d^3k \\ &= \frac{1}{2\pi^3} \int_0^{\infty} dk \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \frac{e^{ikx \cos\theta}}{k^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} dk \frac{2i \sin(kx)}{ikx} \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \end{aligned}$$

となる。これよりポアソン方程式の特解は

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (1.7)$$

となる。極座標では $r > r'$ では

$$\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{1 - 2 \cos \theta (r'/r) + (r'/r)^2}} \quad (1.8)$$

と書ける。

1.1.2 母関数

これはルジャンドル多項式の母関数となっている。それは

$$g(t, x) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n \quad (1.9)$$

というように書ける。^{*1} この母関数を $g(r'/r, \cos \theta)$ としたものがポアソン方程式に現れている。母関数からその展開係数となっているルジャンドル多項式を導出する。テイラー展開より収束半径 $|x| \leq 1$ の元

$$(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!} x^2 + \cdots \frac{\alpha!}{n!(\alpha-n)!} x^n + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha!}{n!(\alpha-n)!} x^n \quad (1.10)$$

と展開できる。これより

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1/2)!}{n!(-1/2-n)!} (-2xt + t^2)^n \quad (1.11)$$

$$= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1/2)(-3/2) \cdots (-(2n-1)/2)}{n!} \times (-1)^n (2xt - t^2)^n \quad (1.12)$$

$$= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{2^n n!} (2xt - t^2)^n \quad (1.13)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{2^{2n} (n!)^2} (2x - t)^n \times t^n \quad (1.14)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{2^{2n} (n!)^2} \left\{ \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (2x)^{n-k} (-t)^k \right\} \times t^n \quad (1.15)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{(2n)!}{2^{2n} n! k! (n-k)!} (2x)^{n-k} t^{n+k}. \quad (1.16)$$

ここで $n' = n + k$, というように変数変換をする。すると $0 \leq k \leq n' - k$ より

$$0 \leq k \leq \left\lfloor \frac{n'}{2} \right\rfloor \quad (1.17)$$

という範囲になる。よって

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(2n-2k)!}{2^{2(n-k)} k! (n-k)! (n-2k)!} (2x)^{n-2k} t^n \quad (1.18)$$

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(2n-2k)!}{2^n k! (n-k)! (n-2k)!} x^{n-2k} \quad (1.19)$$

^{*1} ゲーゲンバウアー関数 $g(t, x, \alpha) = (1 - 2xt + t^2)^{-\alpha} = \sum_n C_n^\alpha(x) t^n$ というものもある。

1.1.3 漸化式

ルジャンドル多項式は1つだけではなく組み合わせて使うことがある。ルジャンドル多項式を計算機で効率よく求める際には母関数から得られる漸化式を使うと良いことがある。母関数 $g(t, x)$ を t で偏微分すると

$$\frac{\partial g(t, x)}{\partial t} = \frac{x - t}{(1 - 2xt + t^2)^{3/2}} = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(x) t^{n-1} \quad (1.20)$$

$$(x - t) \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n = (1 - 2xt + t^2) \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(x) t^{n-1} \quad (1.21)$$

$$(1.22)$$

この式の両辺の t の次数について整理する。

$$0 = (1 - 2xt + t^2) \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(x) t^{n-1} + (t - x) \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n \quad (1.23)$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} m P_m(x) t^{m-1} - \sum_{n=0}^{\infty} (2n + 1) x P_n(x) t^n + \sum_{s=0}^{\infty} (s + 1) P_s(x) t^{s+1} \quad (1.24)$$

$$= \frac{P_1(x) - x P_0(x)}{=0} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (n + 1) P_{n+1}(x) - (2n + 1) x P_n(x) + n P_{n-1}(x) \right\} t^n \quad (1.25)$$

これより漸化式

$$P_{n+1}(x) = \frac{2n + 1}{n + 1} x P_n(x) - \frac{n}{n + 1} P_{n-1}(x) \quad (1.26)$$

$$= 2x P_n(x) - P_{n-1} - \frac{x P_n(x) - P_{n-1}}{n + 1} \quad (1.27)$$

が得られる。最後の行は丸め誤差を抑えた形である。

表 1.1: ルジャンドル多項式を $n = 6$ まで求めたもの。

次数 n	ルジャンドル多項式 $P_n(x)$
$n = 0$	$P_0(x) = 1$
$n = 1$	$P_1(x) = x$
$n = 2$	$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
$n = 3$	$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^2 - 3x)$
$n = 4$	$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$
$n = 5$	$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^4 - 70x^2 + 15x)$
$n = 6$	$P_6(x) = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5)$

1.1.4 微分方程式

母関数 $g(t, x)$ を t で微分すると計算機で数値計算するときに便利な漸化式が得られた。 x で偏微分すると何が得られるだろうか。それはルジャンドル多項式が解となる微分方程式である。正直ここは式をこねくりまわしているだけではあるので、この節は結果だけ飲み込んでおくというのもありではある。結果は節の最後らへんに記述している。

では x で偏微分していこう。

$$\frac{\partial g(t, x)}{\partial x} = \frac{t}{(1 - 2xt + t^2)^{3/2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P'_n(x) t^n \quad (1.28)$$

$$t \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n = (1 - 2xt + t^2) \sum_{n=0}^{\infty} P'_n(x) t^n \quad (1.29)$$

これを t の次数について整理する。

$$0 = \sum_{n=0}^{\infty} P'_n(x) t^n - \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ 2xP'_n(x) + P_n(x) \right\} t^{n+1} + \sum_{n=0}^{\infty} P'_n(x) t^{n+2} \quad (1.30)$$

$$= \underbrace{P'_0(x)}_{=0} + \underbrace{\left\{ P'_1(x) - 2xP'_0(x) - P_0(x) \right\}}_{=0} t + \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ P'_{n-2}(x) - 2xP'_{n-1}(x) - P_{n-1}(x) + P'_n(x) \right\} t^{n+2}. \quad (1.31)$$

これより

$$P'_{n+1}(x) + P'_{n-1}(x) = 2xP'_n(x) + P_n(x) \quad (1.32)$$

次数が異なるルジャンドル多項式が混じっているのをこれを整理していこう。(1.26) 式より

$$P'_{n+1}(x) = \frac{2n+1}{n+1} P_n(x) + \frac{2n+1}{n+1} xP'_n(x) - \frac{n}{n+1} P'_{n-1}(x) \quad (1.33)$$

この 2 式を組み合わせると $P'_n(x)$ を消去すると

$$P'_{n+1}(x) - P'_{n-1}(x) = (2n+1)P_n(x) \quad (1.34)$$

(1.32) 式と (1.34) 式を組み合わせることによって二項間漸化式

$$P'_{n+1}(x) = (n+1)P_n(x) + xP_n(x) \quad (1.35)$$

$$P'_{n-1}(x) = -nP_n(x) + xP'_n(x) \quad (1.36)$$

が得られる。(1.35) 式の n を $n-1$ にしたもの、(1.36) 式に x をかけたものを組み合わせると

$$(1 - x^2)P'_n(x) = nP_{n-1}(x) - nxP_n(x) \quad (1.37)$$

が得られる。そしてこの式の両辺を x で微分したものと (1.36) 式に n をかけたものを組み合わせると

$$(1 - x^2)P''_n(x) - 2xP'_n(x) + n(n+1)P_n(x) = 0 \quad (1.38)$$

という微分方程式が出てくる。この節を飛ばそうとしていた方はこの式と次の式を抑えておこう。

もともと考えていたポアソン方程式では $x = \cos \theta$ のことであったのでこれで書き直すと

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} P_n(\cos \theta) \right) + n(n+1)P_n(\cos \theta) = 0 \quad (1.39)$$

となる。この式は球面調和関数のところでまた出会うだろう。また、この式は固有値方程式

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} P_n(\cos \theta) \right) = n(n+1)P_n(\cos \theta) = 0 \quad (1.40)$$

とみなせる。つまり、左のような微分演算子がかかったときの固有値は 0 以上の整数 n を用いて $n(n+1)$ という形になる。

1.1.5 ルジャンドル多項式のパリティ

ポアソン方程式の解の空間反転のパリティを見たい時がある。そのためルジャンドル多項式の空間反転に対するパリティを確認する。ルジャンドル多項式の母関数は

$$g(t, x) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) t^n \quad (1.41)$$

これをみると $g(t, -x) = g(-t, x)$ とわかるので

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n(-x) t^n = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n P_n(x) t^n \quad (1.42)$$

$$P_n(-x) = (-1)^n P_n(x). \quad (1.43)$$

ルジャンドル多項式のパリティがわかった。

1.1.6 ロドリゲスの公式

ルジャンドル多項式はこうに変換できる

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} (-1)^k \frac{(2n-2k)!}{2^n k!(n-k)!(n-2k)!} x^{n-2k} \quad (1.44)$$

$$= \frac{1}{2^n n!} \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} (-1)^k \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n x^{2n-2k} \quad (1.45)$$

$$= \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n \sum_{k=0}^{\lfloor n/2 \rfloor} \frac{n!}{k!(n-k)!} (x^2)^{n-k} (-1)^k \quad (1.46)$$

ここで $\lfloor n/2 \rfloor + 1 \leq k \leq n$ では

$$\left(\frac{d}{dx} \right)^n x^{2n-2k} = 0 \quad (1.47)$$

となることに注意すると和の範囲を広げることができて、

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (x^2)^{n-k} (-1)^k \quad (1.48)$$

$$= \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n (x^2 - 1)^n \quad (1.49)$$

とできる。これをロドリゲスの公式という。

1.1.7 直交性

ルジャンドル多項式は $[-1, 1]$ 区間を定義域に持つ関数に関して正規直交基底をなすという性質がある。これを使った数値積分のアルゴリズムがある等ルジャンドル多項式の良い性質の 1 つとなっている。この性質を完全に証明することはしないが、

$$\int_{-1}^1 P_m(x) P_n(x) dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{mn} \quad (1.50)$$

という直交性と、ルジャンドル多項式を基底としたときの関数は

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} a_n P_n(x) \quad (1.51)$$

$$a_n = \int_{-1}^1 f(t) P_n(t) dt \quad (1.52)$$

と展開できることを示す。

$m \leq n$ としても一般性を失わない。ロドリゲスの公式を代入して部分積分を繰り返していく。

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 P_m(x) \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n (x^2 - 1)^n dx \\ &= \frac{1}{2^n n!} \left(\underbrace{\left[P_m(x) \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} (x^2 - 1)^{n-1} \right]_{-1}^1}_{=0} - \int_{-1}^1 P'_m(x) \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} (x^2 - 1)^{n-1} dx \right) \end{aligned} \quad (1.53)$$

$$= -\frac{1}{2^n n!} \int_{-1}^1 P'_m(x) \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} (x^2 - 1)^{n-1} dx \quad (1.54)$$

$$= \frac{(-1)^n}{2^n n!} \int_{-1}^1 P_m^{(n)}(x) (1 - x^2)^n dx \quad (1.55)$$

$P_m(x)$ は m 次の多項式である。そのため $m < n$ のときには $P_m^{(n)}(x) = 0$ である。 $m = n$ のときにはルジャンドル多項式の級数表示により

$$P_n^{(n)}(x) = \frac{(2n)!}{2^n (n!)^2} \times n! = \frac{(2n)!}{2^n n!} \quad (1.56)$$

となる。よって

$$\int_{-1}^1 P_m(x)P_n(x)dx = \frac{\delta_{mn}(2n)!}{(2n)!!} \int_{-1}^1 (1-x^2)^n dx \quad (1.57)$$

後の積分を求める。 $x = \sin \theta$ と変数変換してウォリスの公式を使うと

$$\int_{-1}^1 (1-x^2)^n dx = \int_{-\pi}^{\pi} \cos^{2n+1} \theta d\theta = 2 \times \frac{(2n)!!}{(2n+1)!!} = 2 \times \frac{(2n)!!}{(2n+1)!}. \quad (1.58)$$

以上より

$$\int_{-1}^1 P_m(x)P_n(x)dx = \frac{2}{2n+1} \delta_{mn} \quad (1.59)$$

という直交性を示せた。

ルジャンドル多項式で関数 $f(x)$ が

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(x) \quad (1.60)$$

と展開できたとする。ルジャンドル多項式の直交性により

$$\int_{-1}^1 f(x)P_m(x)dx = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \int_{-1}^1 P_n(x)P_m(x)dx \quad (1.61)$$

$$= \frac{2a_m}{2m+1} \quad (1.62)$$

となるので定義域が $[-1, 1]$ の関数 $f(x)$ は

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{2} a_n P_n(x) \quad (1.63)$$

$$a_n = \int_{-1}^1 f(t)P_n(t)dt \quad (1.64)$$

というように展開できる。

1.2 球面調和関数

ポアソン方程式の解としてグリーン関数経路でルジャンドル多項式が存在を確かめた。ではそんな回りくどいことをせず直接微分方程式を解くことで得られないかを考えてみよう。

まず初めに3次元極座標のラプラシアンの導出をしよう。微分幾何によるとラプラシアンは空間の計量テンソルを g_{ij} として

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sqrt{\det g_{ij}}} \partial_i \sqrt{\det g_{ij}} \partial^i \quad (1.65)$$

となる。3次元極座標では

$$g_{ij} = \text{diag}(1, r^2, r^2 \sin^2 \theta) \quad (1.66)$$

よりラプラシアンは

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(r^2 \sin \theta \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(r^2 \sin \theta \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \quad (1.67)$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1.68)$$

となる。これよりポアソン方程式は次のように書ける。

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \phi(r, \theta, \varphi) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} \quad (1.69)$$

一般解を求めることを考えるため $\rho(\mathbf{r}) = 0$ とする。この偏微分方程式は

$$\phi(r, \theta, \varphi) = \frac{R(r)}{r} Y(\theta, \varphi) \quad (1.70)$$

というように変数分離できる。これらの元ポアソン方程式に入れていって整理すると

$$\frac{r}{R(r)} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left\{ +\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y(\theta, \varphi) \quad (1.71)$$

右辺と左辺の関数の引数は独立なのでこの等号が成り立つためには定数でなければならない。よって

$$\lambda_1 = -\frac{r}{R(r)} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} \quad (1.72)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y(\theta, \varphi) \quad (1.73)$$

というよう動径方向と角度方向に分けることができた。

次に角度方向だけに注目しよう。同じように

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1.74)$$

というように変数分離して整理すると

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \lambda_1 \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \quad (1.75)$$

またこの等式が成り立つことから分離定数を λ_2 とおいて整理すると

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \lambda_2 \Phi = 0 \quad (1.76)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda_1 - \frac{\lambda_2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (1.77)$$

方位角については解は

$$\Phi = e^{i\sqrt{\lambda_2}\varphi}, e^{-i\sqrt{\lambda_2}\varphi} \quad (1.78)$$

となる。これは減衰する解ではなく周期解になっている。また関数の一価性により $\sqrt{\lambda_2}$ は整数である必要があることがわかる。そこで改めて $m^2 = \lambda_2$ とおく。またこれは

$$\int_0^{2\pi} (e^{im_1\varphi})^* e^{im_2\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{m_1 m_2} \quad (1.79)$$

というように直交している。規格直交にしたいので方位角方向の解は

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1.80)$$

というようにおく。

天頂角についての方程式を考える。方位角での結果を使うと

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda_1 - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (1.81)$$

この式は $m = 0$ としてやれば

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} P_n(\cos \theta) \right) + n(n+1) P_n(\cos \theta) = 0 \quad (1.39) \text{ 再掲}$$

と同じ形になっている。これより $\lambda_1 = l(l+1)$, ($l \geq 0$) というように置きなおすとよいことがわかる。この l を軌道量子数という。 $m = 0$ ということは、解に方位角の依存性を落としたものに相当している。なのでルジャンドル多項式はポアソン方程式の一般解の一部にはなっていることがわかる。ということはルジャンドル多項式は拡張できることが示唆される。そうして拡張されたルジャンドル多項式をルジャンドル陪多項式という。

1.2.1 ルジャンドル陪多項式と角運動量代数

ルジャンドル多項式からルジャンドル陪多項式へと拡張する際、微分方程式を解くというアプローチがあるが、これは何をやっているかわからなくなりがちである。

そこで量子力学の手助けを借りよう。量子力学の角運動量における代数的な操作により、(1.81) 式の解の持つ性質やその関数形がわかる。今考えている微分方程式は量子力学の言葉で言うと、角運動量の 2 乗の大きさの演算子 \hat{L}^2 に関する固有値方程式になっている。実際、角運動量は

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (1.82)$$

$$= r \mathbf{e}_r \times (-i\nabla) \quad (1.83)$$

$$= -i \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (1.84)$$

であり*2、基底の微分も考慮しなければならないことを注意しながら次の量を計算すると

$$\hat{L}^2 = - \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (1.85)$$

$$= - \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (1.86)$$

というように 3 次元ラプラシアン の角度成分が得られる。これを使うと角度方向の微分方程式は

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = l(l+1) Y(\theta, \varphi) \quad (1.87)$$

という $l(l+1)$ の固有値を持った固有値方程式だとみなせる。固有値 $l(l+1)$, m を持った固有状態を

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \Theta_l^m(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (1.88)$$

というように書く。そしてこれは

$$\int d\Omega, Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) = 1 \quad (1.89)$$

というように規格化されているものとする。

なのでいったんルジャンドル陪多項式とは何だろうかという疑問からはいったん離れて角運動量演算子の代数的性質を見ていく。

角運動量の各成分を計算するには $\hat{\mathbf{L}}$ と $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ の内積をとればよい。すると

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= -i(\sin \theta \cos \varphi \mathbf{e}_r + \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_\theta - \sin \theta \mathbf{e}_\varphi) \cdot \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= i \left(\cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (1.90)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_y &= -i(\sin \theta \sin \varphi \mathbf{e}_r + \cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_\theta + \cos \theta \mathbf{e}_\varphi) \cdot \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= i \left(\cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} - \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_z &= -i(\cos \theta \mathbf{e}_r - \sin \theta \mathbf{e}_\theta) \cdot \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &= -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (1.92)$$

となる。これより Φ_m というのは \hat{L}_z 角運動量の z 成分の演算子の固有値 m の固有状態になっていることがわかる。角運動量の z 成分は磁場との相互作用をし、その大きさは分離定数 m に比例するものから、 m を磁気量子数という。これらの演算子は次の交換関係を満たす

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\epsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (1.93)$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0. \quad (1.94)$$

*2 $\hbar = 1$ としている

唐突だが、この角運動量演算子を組み合わせる次の演算子を新に定義する。

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y = e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (1.95)$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (1.96)$$

この後に使うのでこの演算子の持つ性質を調べていこう。これらの演算子はエルミート共役をとるともう一方の演算子となる。演算子 \hat{A} のエルミート共役とは

$$\int dx \left(\hat{A}g(x) \right) f(x) = \int dx g^*(x) \hat{A}^\dagger f(x) \quad (1.97)$$

という関係が成り立つような演算子 \hat{A}^\dagger のことである。また

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \left(\hat{L}_x - i\hat{L}_y \right) \left(\hat{L}_x + i\hat{L}_y \right) \quad (1.98)$$

$$= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z^2 + i \left[\hat{L}_x, \hat{L}_y \right] \quad (1.99)$$

$$= \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z \quad (1.100)$$

という関係も成り立っていることがわかる。

このこの演算子と \hat{L}_z との交換関係を調べてみると

$$\left[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm \right] = \pm \hat{L}_\pm \quad (1.101)$$

というのが成り立っている。^{*3}これを使ってやると次のような変形ができる。

$$\hat{L}_z \hat{L}_+ \Phi_m = \left(\hat{L}_+ \hat{L}_z + \hat{L}_+ \right) \Phi_m \quad (1.102)$$

$$= (m+1) \hat{L}_+ \Phi_m. \quad (1.103)$$

この式は何を意味しているかというと

$$\hat{L}_+ \Phi_m = a \Phi_{m+1} \quad (1.104)$$

というように \hat{L}_+ は磁気量子数を 1 つ増やす演算子になっていることである (a は比例定数)。同様に \hat{L}_- ついても計算していくと

$$\hat{L}_- e^{im\varphi} = b e^{i(m-1)\varphi}. \quad (1.105)$$

これより \hat{L}_- は磁気量子数を 1 つ減らす演算子とわかる。なので \hat{L}_+ , \hat{L}_- という演算子を昇降演算子と呼ぶ。

では比例定数を求めてみよう。

$$\int d\Omega \left(\hat{L}_+ Y_l^m(\theta, \varphi) \right)^* \left(\hat{L}_+ Y_l^m(\theta, \varphi) \right) = \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \hat{L}_- \hat{L}_+ Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.106)$$

$$|a|^2 = \int d\Omega Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \left(\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.107)$$

$$= (l-m)(l+m+1) \quad (1.108)$$

となるので

$$a = \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \quad (1.109)$$

$$\hat{L}_+ Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_l^{m+1}(\theta, \varphi) \quad (1.110)$$

となる。これより $m \leq l$ がわかる。また同様に考えていくと

$$b = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} \quad (1.111)$$

$$\hat{L}_- Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_l^{m-1}(\theta, \varphi) \quad (1.112)$$

となる。これより $-l \leq m$ がわかる。2 つの結果をまとめると $-l \leq m \leq l$ というのが m のとる条件である。これで量子力学パートは終了だ。

^{*3} これは微分演算子の交換関係を直接用いるのではなく、 $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$ を使って計算するとよい。

1.2.2 球面調和関数と昇降演算子

もとの解きたい微分方程式は

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \right] \Theta_{\lambda_1}^m = 0 \quad (1.81 \text{ 再掲})$$

であった。このとき $m = 0$ としたときの解がルジャンドル多項式と同じであった。規格化定数を a とすると

$$\Theta_l^0(\theta) = a P_l(\cos \theta) \quad (1.113)$$

である。規格化定数は

$$1 = \int_0^\theta \left\{ a P_l(\cos \theta) \right\}^* \left\{ a P_l(\cos \theta) \right\} \sin \theta d\theta \quad (1.114)$$

$$= |a|^2 \int_{-1}^1 P_l^2(x) dx \quad (1.115)$$

$$= |a|^2 \frac{2}{2l+1} \quad (1.116)$$

より

$$a = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \quad (1.117)$$

$$\Theta_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\cos \theta) \quad (1.118)$$

となる。なので

$$Y_l^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i0\varphi} \quad (1.119)$$

0 だった磁気量子数を上昇演算子に作用させていこう。

$$Y_l^1(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{(l-0)(l+0+1)}} \left\{ e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (1.120)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \quad (1.121)$$

$$Y_l^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{(l-1)(l+1+1)}} \left\{ e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} \quad (1.122)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{l(l-1)(l+1)(l+2)}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \right) \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\varphi} \quad (1.123)$$

$$Y_l^3(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{l!}{(l+3)!} \frac{(l-3)!}{l!}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - 2 \cot \theta \right) \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \right) \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{3i\varphi} \quad (1.124)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{l!}{(l+m)!} \frac{(l-m)!}{l!}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \prod_{k=0}^{m-1} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - k \cot \theta \right) P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1.125)$$

$$= \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \prod_{k=0}^{m-1} \left\{ \sin^k \theta \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{1}{\sin^k \theta} \right) \right\} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1.126)$$

$$= \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \prod_{k=0}^{m-1} \left\{ -\sin^{k+1} \theta \left(\frac{\partial}{\partial(\cos \theta)} \frac{1}{\sin^k \theta} \right) \right\} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1.127)$$

$$= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \frac{\partial^m P_l(\cos \theta)}{\partial(\cos \theta)^m} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1.128)$$

となる。また同様に $P_l(\cos \theta)$ に下降演算子を作用させていこう。

$$Y_l^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{(l+0)(l-0+1)}} \left\{ e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad (1.129)$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \quad (1.130)$$

$$Y_l^{-2}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{\sqrt{(l+2)(l-2+1)}} \left\{ e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right\} \sqrt{l(l+1)} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi} \quad (1.131)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{l(l-1)(l+1)(l+2)}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \right) \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\varphi} \quad (1.132)$$

$$Y_l^{-3}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{l!}{(l+3)!} \frac{(l-3)!}{l!}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - 2 \cot \theta \right) \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \frac{\partial}{\partial \theta} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-3i\varphi} \quad (1.133)$$

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{l!}{(l+m)!} \frac{(l-m)!}{l!}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \prod_{k=0}^{m-1} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - k \cot \theta \right) P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \quad (1.134)$$

$$= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \prod_{k=0}^{m-1} \left\{ \sin^k \theta \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \frac{1}{\sin^k \theta} \right) \right\} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \quad (1.135)$$

$$= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \prod_{k=0}^{m-1} \left\{ -\sin^{k+1} \theta \left(\frac{\partial}{\partial(\cos \theta)} \frac{1}{\sin^k \theta} \right) \right\} P_l(\cos \theta) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \quad (1.136)$$

$$= \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \frac{\partial^m P_l(\cos \theta)}{\partial(\cos \theta)^m} \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \quad (1.137)$$

となる。よって変数分離して得られた天頂角成分の固有関数は

$$\Theta_l^m(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \sin^{|m|} \theta \frac{\partial^{|m|} P_l(\cos \theta)}{\partial(\cos \theta)^{|m|}} \quad (1.138)$$

となる。この式の形を決めている部分を $x = \cos \theta$ として

$$P_l^m(\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{\partial^m P_l(\cos \theta)}{\partial(\cos \theta)^m} \quad (1.139)$$

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} \quad (1.140)$$

とやる。これがルジャンドル陪多項式である。 m が負のとき、微分がよくわからなくなるように見える。これはロドリゲスの公式をつかってルジャンドル多項式を展開してあげると意味のある式になっていることがわかる。天頂角成分の解は

$$\Theta_l^m(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) \quad (1.141)$$

となる。以上よりポアソン方程式の一般解のうち角度成分の関数形がわかった。それを書くと、

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1.142)$$

というようになる。これが球面調和関数と呼ばれるものである。

1.2.3 球面調和関数の関数形の覚え方・導出の仕方

多極子を扱う上で球面調和関数の形や関数形は覚えておくといよい。おそらく f 電子系までの多極子であるため $l = 4$ まで覚えた方がよいのだろう。球面調和関数の形を覚える・導出するうえで便利な関係式をまとめる。

まず初めに、 $m = l$ の状態を考える。これは上昇演算子を作用させたときに 0 となる関数であるので、

$$e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_l^l(\theta, \varphi) = 0. \quad (1.143)$$

球面調和関数に ∂_φ を作用させると im が下りてくるので、

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \right) Y_l^l(\theta, \varphi) = 0 \quad (1.144)$$

$$\sin^l \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin^l \theta} Y_l^l(\theta, \varphi) \right) = 0 \quad (1.145)$$

これより

$$Y_l^l = a \sin^l \theta e^{il\varphi} \quad (1.146)$$

とわかる。規格化定数 a を求める。ちょっと考えると規格化の積分の式は次のようになる。

$$1 = |a|^2 \int_0^\pi d\theta \sin^{2l+1} \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (1.147)$$

$$= 4\pi |a|^2 \int_0^\pi \cos^{2l+1} \theta d\theta \quad (1.148)$$

$$a = \sqrt{\frac{1}{4\pi} \times \frac{(2l+1)(2l-1)\cdots 3 \cdot 1}{2l(2l-2)\cdots 4 \cdot 2}} \quad (1.149)$$

とわかる。最後の行へはウォリスの公式を使った。というようにして -1 の分の位相も考慮して

$$Y_l^l(\theta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{1}{4\pi} \times \frac{(2l+1)(2l-1)\cdots 3 \cdot 1}{2l(2l-2)\cdots 4 \cdot 2}} \sin^l \theta e^{il\varphi} \quad (1.150)$$

だとわかる。また磁気量子数を $-m$ へとしたものは元の球面調和関数を見てやると

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_l^{m*}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{-im\varphi} \quad (1.151)$$

だとわかる。つまり方位角のところを $-m$ にして、天頂角はそのまま、規格化定数は $(-1)^m$ を無視してやればよい。

つぎに $m = l-1$ をやってみる。これは下降演算子を作用させればよい。下降演算子が効くところだけ抜き出すと

$$\frac{1}{\sqrt{(l+l)(l-l+1)}} e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \sin^l \theta e^{il\varphi} \quad (1.152)$$

$$= \frac{-1}{\sqrt{2l}} \left(l \cos \theta \sin^{l-1} \theta + l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \sin^l \theta \right) 1 e^{i(l-1)\varphi} \quad (1.153)$$

$$= -\sqrt{2l} \cos \theta \sin^{l-1} \theta e^{i(l-1)\varphi}. \quad (1.154)$$

つまり $\sin^l \theta \rightarrow (-\sqrt{2l} \cos \theta) \sin^{l-1} \theta$ というように、 \sin の l を 1 つ減らして、かわりに $-\sqrt{2l} \cos \theta$ を付け加えればよいことがわかる。よって

$$Y_l^{l-1}(\theta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{1}{4\pi} \times \frac{(2l+1)(2l-1)\cdots 3 \cdot 1}{2l(2l-2)\cdots 4 \cdot 2}} \left(-\sqrt{2l} \cos \theta \right) \sin^{l-1} \theta e^{i(l-1)\varphi} \quad (1.155)$$

さらに下げていこう。これまた下降演算子が効くところだけ抜き出して、

$$\begin{aligned} & \frac{-\sqrt{2l}}{\sqrt{(l+(l-1))(l-(l-1)+1)}} e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cos \theta \sin^{l-1} \theta e^{i(l-1)\varphi} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2l-1}} \left\{ \cos \theta \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \sin^{l-1} \theta \right) - \sin^{l-1} \theta \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial (\cos \theta)} \cos \theta \right) + (l-1) \cot \theta \cos \theta \sin^{l-1} \theta \right\} e^{i(l-2)\varphi} \end{aligned} \quad (1.156)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2l-1}} \sin^{l-2} \theta \left\{ (2l-1) \cos^2 \theta - 1 \right\} e^{i(l-2)\varphi} \quad (1.157)$$

つまり、 $Y_l^l(\theta, \varphi)$ の結果を \sin の l を 2 つ減らして、代わりに $\{(2l-1) \cos^2 \theta - 1\} / \sqrt{2l-1}$ を付け加えればよい。

$$Y_l^{l-2}(\theta, \varphi) = (-1)^l \sqrt{\frac{1}{4\pi} \times \frac{(2l+1)(2l-1)\cdots 3 \cdot 1}{2l(2l-2)\cdots 4 \cdot 2}} \frac{1}{\sqrt{2l-1}} \sin^{l-2} \theta \left\{ (2l-1) \cos^2 \theta - 1 \right\} e^{i(l-2)\varphi} \quad (1.158)$$

そして $Y_l^0(\theta, \varphi)$ であるが、これはルジャンドル多項式の引数を $\cos \theta$ にしたものである。なのでルジャンドル多項式を $l = 4$ まで覚えよう。規格化因子は方位角からくる $1/\sqrt{2\pi}$ とルジャンドル多項式の直交性からくる $\sqrt{(2l+1)/2}$ があるので

$$Y_l^0 = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) \quad (1.159)$$

である。 $Y_l^1(\theta, \varphi)$ はこれに上昇演算子を作用させるとよい。 $m = 0$ に注意すると

$$Y_l^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sin \theta \frac{\partial P_l(\cos \theta)}{\partial(\cos \theta)} e^{i\varphi} \quad (1.160)$$

となる。これらの関係式とルジャンドル多項式を覚えれば $l = 4$ まではその場で計算して導出できるだろう。

表 1.2: 球面調和関数の関数形を $0 \leq l \leq 4$ まですべて書き下したもの。

球面調和関数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$	
$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	
$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
$Y_2^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
$Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$	
$Y_3^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{4\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$	$Y_3^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$
$Y_3^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}$	$Y_3^{\pm 3}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$
$Y_4^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{9}{4\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$	
$Y_4^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{45}{64\pi}} \sin \theta (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) e^{\pm 2i\varphi}$	$Y_4^{\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{45}{64\pi}} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 2i\varphi}$
$Y_4^{\pm 3}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{315}{64\pi}} \sin^3 \theta \cos \theta e^{\pm 3i\varphi}$	$Y_4^{\pm 4}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{315}{512\pi}} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\varphi}$

1.2.4 ルジャンドル陪多項式と球面調和関数のパリティ

球面調和関数のパリティというのは物理的にも重要なものである。そのためパリティを調べていこう。まず初めにルジャンドル陪多項式をロドリゲスの公式を使って書くと

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(x)}{dx^m} \quad (1.161)$$

これより

$$P_l^m(-x) = (-1)^{l+m} P_l^m(x) \quad (1.162)$$

だとわかる。

3次元極座標において原点に関して反転させる操作は

$$(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi \pm \pi) \quad (1.163)$$

で与えられる。これを使ってもルジャンドル陪多項式のパリティは

$$P_l^m(\cos(\pi - \theta)) = \sin^m(\pi - \theta) \frac{\partial^m}{\partial(\cos(\pi - \theta))^m} P_l(\cos(\pi - \theta)) \quad (1.164)$$

$$P_l^m(-\cos \theta) = (-1)^{l+m} \sin \theta \frac{\partial^m}{\partial(\cos \theta)^m} P_l(\cos \theta) = (-1)^{l+m} P_l^m(\cos \theta) \quad (1.165)$$

と示せる。また、球面調和関数のパリティは

$$Y_l^m(\pi - \theta, \varphi \pm \pi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(-\cos \theta) e^{im(\varphi \pm \pi)} \quad (1.166)$$

$$= (-1)^{l+2m} (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1.167)$$

$$= (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.168)$$

というようなパリティを持つ。

1.2.5 球面調和関数の直交性

球面調和関数は直交性を持っている。実際 $e^{im\varphi}$ の部分はフーリエ級数からもわかるように正規直交系をなしている。残るルジャンドル陪多項式の直交性を見ていこう。ルジャンドル陪多項式はルジャンドル多項式のロドリゲスの公式も組み合わせる

$$P_l^m(x) = \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (1.169)$$

である。 $e^{im\varphi}$ の直交性により $P_l^m, P_{l'}^m$ の直交性だけ調べればよい。 $l \leq l'$ としても一般性を失わない。部分積分を繰り返して

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 P_{l'}^m(x) \left\{ (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \right\} dx \\ = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \int_{-1}^1 \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left\{ (1-x^2)^{m/2} P_{l'}^m(x) \right\} (x^2-1)^l dx \end{aligned} \quad (1.170)$$

$$\frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \int_{-1}^1 \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left\{ (1-x^2)^m \frac{d^{l'+m}}{dx^{l'+m}} (x^2-1)^l \right\} (x^2-1)^l dx \quad (1.171)$$

$$\frac{(-1)^{l+m}}{2^{l+l'} l! l'!} \sum_{k=0}^{l+m} \frac{(l+m)!}{k!(l+m-k)!} \int_{-1}^1 \left(\frac{d^{l+m-k}}{dx^{l+m-k}} (1-x^2)^m \right) \left(\frac{d^{l'+m+k}}{dx^{l'+m+k}} (x^2-1)^l \right) (x^2-1)^l dx \quad (1.172)$$

微分の次数に注目すると

$$l+m-k \leq 2m, \quad l'+m+k \leq 2l \quad (1.173)$$

これより総和で生き残る k は

$$l-m \leq k \leq 2l-l'-m \quad (1.174)$$

$l < l'$ ではそもそもこれは満たさない。これより $l = l'$ でなければ個の積分の値は残らないことがわかる。その積分の値は $k = l - m$ を入れて

$$\int_{-1}^1 (P_l^m(x))^2 dx = \frac{(-1)^{l+m}}{2^{2l} l! l!} \frac{(l+m)!}{(l-m)!(2m)!} \int_{-1}^1 \left(\frac{d^{2m}}{dx^{2m}} (1-x^2)^m \right) \left(\frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2-1)^l \right) (x^2-1)^l dx \quad (1.175)$$

$$= \frac{(-1)^l}{2^{2l} l! l!} \frac{(l+m)!}{(l-m)! m!} (2l)! \int_{-1}^1 (x^2-1)^l dx \quad (1.176)$$

$$= \frac{(-1)^l}{2^{2l} l! l!} \frac{(l+m)!}{l! m!} (2l)! \frac{(-1)^l 2^{2l+1} l! l!}{(2l+1)!} \quad (1.177)$$

$$= \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \quad (1.178)$$

となる。よって

$$\begin{aligned} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} Y_{l'}^{m'*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) \\ = (-1)^{m+|m|} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{(4\pi)^2} \frac{(l-|m|)!(l'-|m'|)!}{(l+|m|)!(l+|m'|)!}} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m-m')\varphi} \int_0^\pi d(\cos \theta) P_{l'}^{m'}(\cos \theta) P_l^m(\cos \theta) \end{aligned} \quad (1.179)$$

$$= \delta_{m, m'} \delta_{l, l'} \quad (1.180)$$

となり直交性を示せた。

また、球面調和関数は完全系をなしているため任意の角度方向の関数は

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=l}^l a_{lm} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (1.181)$$

$$a_{lm} = \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi f(\theta, \varphi) Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \quad (1.182)$$

というように展開できる。

1.2.6 球面調和関数の加法定理

もとのポアソン方程式を解くときの座標の取り方を思い出そう。このとき、極座標の軸は \mathbf{r} の方向としていた。座標系の取り方に恣意性があるのはあまりよくはないと考えるのは物理である。なので座標系によらない表示を考える。

ある 3 次元極座標のもと 2 点 $(r_1, \theta_1, \varphi_1)$, $(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ に電荷 q_1, q_2 があるとし、この二点の間の角度を γ とする。 $r_1 > r_2$ のとき q_1 の感じる位置エネルギーはルジャンドル多項式による展開を用いて

$$\phi = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r_1} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \gamma) \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l \quad (1.183)$$

というように書ける。この式が

$$\phi = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r_1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l \quad (1.184)$$

と書ける、つまり

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.185)$$

が成り立つことを示すのがこの節の目標である。証明の過程でわかるが、球面調和関数についている $*$ はどちらの球面調和関数についてもよい。

いま

$$P_l(\cos \gamma) = \sum_{m=-l}^l A_{lm} Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) \quad (1.186)$$

というように l 次のルジャンドル多項式であるため、 l 次の球面調和関数で展開できるとする。球面調和関数の直交性より

$$A_{lm} = \int_0^{\pi} d\theta_1 \sin \theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) P_l(\cos \gamma). \quad (1.187)$$

$(r_2, \theta_2, \varphi_2)$ の点の方向を軸とした極座標系で e_1 の置かれた点の座標を書くと方位角は適当に ψ として (r_1, γ, ψ) とおける。すると球面調和関数 $Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1)$ は

$$Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) = \sum_{m'=-l}^l a_{lm'} Y_l^{m'}(\gamma, \psi) \quad (1.188)$$

である。右辺を $\gamma = 0$ としたとき左辺の引数は (θ_2, φ_2) となっているはずなので

$$Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) = \sum_{m'=-l}^l a_{lm'} Y_l^{m'}(0, \psi) \quad (1.189)$$

である。 $m' \neq 0$ の時には必ず $\sin \theta$ の項が入るので

$$Y_l^{m'}(0, \psi) = 0 \quad (m' \neq 0) \quad (1.190)$$

$$Y_l^0(0, \psi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \quad (1.191)$$

となる。これより

$$Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) = a_{l0} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \quad (1.192)$$

$$a_{l0} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.193)$$

これを A_{lm} の展開係数の式に入れると θ_1, φ_1 の引数が γ, ψ に変換されていることに注意すると

$$A_{lm} = \int_0^\pi d\gamma \sin \gamma \int_0^{2\pi} d\psi P_l(\cos \gamma) \sum_{m'=-l}^l a_{lm'} Y_l^{m'}(\gamma, \psi) \quad (1.194)$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} a_{l0} \quad (1.195)$$

$$= \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.196)$$

式変形の途中で球面調和関数の直交性を使った。以上より

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\theta_1, \varphi_1) Y_l^{m*}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.197)$$

というのが言えた。この式は多極子を考える際にはよく使うものである。すると因子 $4\pi/(2l+1)$ がうっとうしくなるので

$$Z_l^m(\theta, \varphi) := \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1.198)$$

という Racah の規格化をとることが多い。

おまけに、この加法定理は実関数を用いて表すと

$$P_l(\cos \gamma) = P_l(\cos \theta_1) P_l(\cos \theta_2) + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_1) P_l^m(\cos \theta_2) \cos m(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (1.199)$$

と書ける。

1.2.7 ルジャンドル陪多項式と球面調和関数の位相 (余談)

ルジャンドル陪多項式の位相の付け方については文献や数値計算ライブラリでの表記ゆれがとくにひどい。この (-1) の位相をルジャンドル陪多項式やもっと前のルジャンドル多項式に押し付けている文献もあれば、 m の符号で球面調和関数の定義を分けるものもある。ルジャンドル陪多項式の m を負の符号で定義するかしないかもなのでルジャンドル多項式やルジャンドル陪多項式を数値計算で利用する際には、ライブラリの使用を確認しなければならない。ただ表記ゆれはあるが、球面調和関数の値自体は合うようにできている。ここで話が済めばよいのだが、ランダウは係数に i^l をさらに付け加えている。これを導入すると角運動量の合成の観点からもっとも自然であるそうだが、よくわからない。まったく、統一してほしいものだ。

第 2 章

角運動量の理論

角運動量の理論は束縛電子系では大事なように思われる。そこで多極子に関係しそうな部分を J.J. Sakurai [4] の第 3 章をつまみ食いして勉強したのでここにまとめる。

2.1 回転変換

2.1.1 無限小回転変換

回転する演算子を R とし、 i 軸方向に θ だけ回転させる演算子を $R_i(\theta)$ とする。またこの章では回転といったとき、実際の物理系は回転しているのではなく、座標系が回転するものとする。回転 R が量子力学的な状態 $|\alpha\rangle$ にどう作用していくか見ていく。回転によりケットに作用する演算子 $\mathcal{D}(R)$ を

$$|\alpha\rangle_R = \mathcal{D}(R) |\alpha\rangle \quad (2.1)$$

とする。もちろんケットの空間の次元に応じて $\mathcal{D}(R)$ の表現行列の次元は変わる。

状態の変換は無限小変換から考えるものである。空間並進であれば大雑把な導出としては

$$|x + dx\rangle = |x\rangle + \frac{d}{dx} |x\rangle dx \quad (2.2)$$

$$= \left(1 - i \frac{\hat{p}}{\hbar} dx\right) |x\rangle \quad (2.3)$$

$$= \exp\left(-i \frac{\hat{p}}{\hbar} dx\right) |x\rangle \quad (2.4)$$

というようにして無限小変換から導出できる。無限小変換は無限小変換パラメータ ε とエルミート演算子 G を用いて

$$U(\varepsilon) = 1 - iG\varepsilon \quad (2.5)$$

と表せる。 G は生成子と呼ばれ、空間併進の場合、位置に共役な運動量演算子を \hbar で割ったものになっている。なので回転の無限小変換も角度に共役な運動量である角運動量演算子 \hat{J} を \hbar で割ったものと推測される。

回転の場合は回転軸の指定が必要であるため、回転演算子は回転軸を \mathbf{n} として

$$\mathcal{D}(\mathbf{n}, d\theta) = 1 - i \left(\frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}}{\hbar} \right) d\phi \quad (2.6)$$

とできる。ここで古典力学と違うのは角運動量は軌道角運動量 \mathbf{L} とスピン角運動量 \mathbf{S} が合わさったものになっている。J.J. の本ではこれが角運動量の定義であるとしている。

回転演算は群をなしている。ケット空間の回転も同様に群をなす。式にすると次である。

$$R \cdot 1 = R \rightarrow \mathcal{D}(R) \cdot R = \mathcal{D}(R) \quad (2.7)$$

$$R_1 R_2 = R_3 \rightarrow \mathcal{D}(R_1) \mathcal{D}(R_2) = \mathcal{D}(R_1 R_2) \quad (2.8)$$

$$R R^{-1} = 1 \rightarrow \mathcal{D}(R) \mathcal{D}^{-1}(R) = 1 \quad (2.9)$$

$$R_1 (R_2 R_3) = (R_1 R_2) R_3 \rightarrow \mathcal{D}(R_1) [\mathcal{D}(R_2) \mathcal{D}(R_3)] = [\mathcal{D}(R_1) \mathcal{D}(R_2)] \mathcal{D}(R_3) \quad (2.10)$$

2.1.2 回転演算子の表現

角運動量の固有状態 $|j, m\rangle$ の回転を考える。これを行列表現するとき、その行列要素は

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R) = \langle j, m' | \exp\left(\frac{-i\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}}{\hbar} \theta\right) | j, m \rangle \quad (2.11)$$

と書ける。この行列要素はウィグナー関数とも呼ばれる。このとき、ブラとケットで同じ j となっているが、これは次のようにしてわかる。回転演算の中身はある一方向の角運動量演算子 $\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}$ のべき乗になっているため、 \mathbf{J}^2 とは可換となっている。これより同時固有状態となっていることから $\mathcal{D}(R) |j, m\rangle$ は $|j, m\rangle$ と同じ固有値を持つため、違う $j' \neq j$ でである場合

$$\langle j', m' | \exp\left(\frac{-i\mathbf{J} \cdot \mathbf{n}}{\hbar} \theta\right) | j, m \rangle = 0 \quad (2.12)$$

となるためである。

$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R)$ によって作られる $(2j+1) \times (2j+1)$ 行列を $\mathcal{D}(R)$ の既約表現と呼ばれることが多い。適当な基底を取ればブロック対角化される。

あるきまった j で特徴づけられる回転行列は群を作る。演算は

$$\sum_{m'=-j}^j \mathcal{D}_{m''m'}^{(j)}(R_1) \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R_2) = \mathcal{D}_{m''m}^{(j)}(R_1 R_2) \quad (2.13)$$

としてやると単位元、逆元、結合則が成り立つことがわかる。また回転演算子はユニタリ行列であることから

$$\mathcal{D}_{m''m}^{(j)}(R^{-1}) = \mathcal{D}_{m'm}^{(j)*}(R) \quad (2.14)$$

という関係が成り立つ。

回転演算子を状態 $|j, m\rangle$ に作用させると角運動量の大きさは変わらないが、向きは変わることから推測できるように j は変わらないものの、 m は変わる。では $|j, m'\rangle$ が見いだされる確率を求めるため回転後の状態を次のように展開する。

$$\mathcal{D}(R) = \sum_{m'=-l}^l |j, m'\rangle \langle j, m' | \mathcal{D}(R) | j, m \rangle \quad (2.15)$$

$$= \sum_{m'=-l}^l |j, m'\rangle \mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(R) \quad (2.16)$$

また、任意の剛体の姿勢はオイラー角 (α, β, γ) を使って表せる。どのような操作かというと

$$R_z(\alpha) R_y(\beta) R_z(\gamma) \quad (2.17)$$

というように右から順に作用させていく。これを量子力学的な状態に適用すると

$$\mathcal{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle j, m' | \exp\left(\frac{-iJ_z}{\hbar} \alpha\right) \exp\left(\frac{-iJ_y}{\hbar} \beta\right) \exp\left(\frac{-iJ_z}{\hbar} \gamma\right) | j, m \rangle \quad (2.18)$$

$$= e^{-i(m'\alpha+m\gamma)} \langle j, m' | \exp\left(\frac{-iJ_y}{\hbar} \beta\right) | j, m \rangle \quad (2.19)$$

となる。残った部分は新しい行列

$$d_{m'm}^{(j)}(\beta) = \langle j, m' | \exp\left(\frac{-iJ_y}{\hbar} \beta\right) | j, m \rangle \quad (2.20)$$

を導入するとのちのち便利になる。

2.2 角運動量の合成

2.2.1 角運動量 1/2 の系の合成

スピン角運動量 1/2 の粒子が 2 つある系の状態をどのように記述するかというのを考える。素直に考えれば各粒子の全角運動量 $\mathbf{S}_1^2, \mathbf{S}_2^2$ と、ある方向の角運動量 S_{1z}, S_{2z} を指定する方法である。この方法だと状態は両方とも $j = 1/2$ であり、 $m = \pm 1/2$ なのでこれの符号で状態を書く

$$|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle \quad (2.21)$$

となる。もう 1 つ別の表示があって、それは系全体の角運動量と磁気量子数で状態を指定する方法である。全体の角運動量演算子は

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \equiv \mathbf{S}_1 \otimes I_2 + I_1 \otimes \mathbf{S}_2 \quad (2.22)$$

と書ける。これより全角運動量 \mathbf{S}^2 は

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 \quad (2.23)$$

$$= \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.24)$$

$$= \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+} \quad (2.25)$$

と書ける。

第 3 章

多極子展開

3.1 古典多極子

3.1.1 電気多極子

スカラーポテンシャル

cgs-Gauss 単位におけるスカラーポテンシャルのポアソン方程式は

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

である。この解はルジャンドル多項式と球面調和関数の加法定理を用いて

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.2)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{r^{l+1}} \int d\mathbf{r}' r'^l P_l(\cos \theta') \quad (3.3)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{r^{l+1}} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') r'^l Z_l^m(\theta, \varphi) Z_l^{m*}(\theta', \varphi') \quad (3.4)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{r^{l+1}} Z_l^m(\theta, \varphi) \left[\int d\mathbf{r}' O_l^m(\theta', \varphi') \rho(\mathbf{r}') \right] \quad (3.5)$$

$$=: \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{r^{l+1}} Z_l^m(\theta, \varphi) Q_l^m \quad (3.6)$$

というように整理できる。Notation が増えて申しわけないが、途中で導入した $O_l^m(\theta, \varphi)$, Q_l^m は

$$O_l^m(\mathbf{r}) := r^l Z_l^{m*}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} r^l Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \quad (3.7)$$

$$Q_l^m := \int d\mathbf{r}' O_l^m(\theta', \varphi') \rho(\mathbf{r}') \quad (3.8)$$

というのを導入した。これは電気多極子モーメントになっている。実際展開して計算してみよう。 $l=0, m=0$ は

$$Q_0^0 = \int d\mathbf{r}' Z_0^0(\theta', \varphi') \rho(\mathbf{r}') \quad (3.9)$$

$$= \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \quad (3.10)$$

で全電荷になっている。電気双極子に相当するものとして $l=1$ のものがある。 $l=1, m=1$ では

$$Q_1^1 = \int d\mathbf{r}' r' Z_1^{1*}(\theta', \varphi') \rho(\mathbf{r}') \quad (3.11)$$

$$= \int d\mathbf{r}' \left\{ -\frac{r' \sin \theta'}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi'} \right\} \rho(\mathbf{r}') \quad (3.12)$$

$$= \int d\mathbf{r}' \left\{ -\frac{x+iy}{\sqrt{2}} \right\} \rho(\mathbf{r}'), \quad (3.13)$$

$l = 1, m = 0$ では

$$Q_1^0 = \int d\mathbf{r}' r' Z_1^0(\theta', \varphi') \rho(\mathbf{r}') \quad (3.14)$$

$$= \int d\mathbf{r}' r' \cos \theta' \rho(\mathbf{r}') \quad (3.15)$$

$$= \int d\mathbf{r}' z \rho(\mathbf{r}'), \quad (3.16)$$

$l = 1, m = -1$ では

$$Q_1^{-1} = \int d\mathbf{r}' r' Z_1^{-1*}(\theta', \varphi') \rho(\mathbf{r}') \quad (3.17)$$

$$= \int d\mathbf{r}' \frac{r' \sin \theta'}{\sqrt{2}} e^{-i\varphi'} \rho(\mathbf{r}') \quad (3.18)$$

$$= \int d\mathbf{r}' \frac{x + iy}{\sqrt{2}} \rho(\mathbf{r}'), \quad (3.19)$$

というようになっている。これは $m = 0$ では電気双極子モーメントの z 成分、 $m = 1$ では電気双極子モーメントの $-(x + iy)/\sqrt{2}$ 成分、 $m = -1$ では電気双極子モーメントの $(x - iy)/\sqrt{2}$ 成分、を表している。ここで変な方向の成分が出てきた。これは Spherical basis と呼ばれる基底である。通常の光を直線変更で表したものに對し、円偏光で表したものに相当すると思われる。

また、上の計算を見てわかるように $O_l^{m*}(\mathbf{r})$ というのが多極子モーメントの形を決めるのがわかる。 $l = 2$ の電気四重極子の形を見るため、 O_l^m を整理していこう。 $l = 2, m = 2$ のとき、

$$O_2^2(\mathbf{r}) = r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{2*}(\theta, \varphi) \quad (3.20)$$

$$= r^2 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi)^2 \quad (3.21)$$

$$= r^2 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi - 2i \cos \varphi \sin \varphi) \quad (3.22)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{8}} (x^2 - y^2 - 2ixy) = \sqrt{\frac{3}{8}} (x - iy)^2, \quad (3.23)$$

$l = 2, m = 1$ のとき

$$O_2^1(\mathbf{r}) = r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{1*}(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{2}} r^2 \sin \theta \cos \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) \quad (3.24)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}} (-xz + iyz) = -\sqrt{\frac{3}{2}} z(x - iy), \quad (3.25)$$

$l = 2, m = 0$ のとき

$$O_2^0 = r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{0*}(\theta, \varphi) \quad (3.26)$$

$$= \frac{r^2}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{3z^2 - r^2}{2}, \quad (3.27)$$

$l = 2, m = -1$ のとき

$$O_2^{-1}(\mathbf{r}) = r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{-1*}(\theta, \varphi) \quad (3.28)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}} r^2 \sin \theta \cos \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (3.29)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}} (xz + iyz) = \sqrt{\frac{3}{2}} z(x + iy), \quad (3.30)$$

$l = 2, m = -2$ のとき、

$$O_2^{-2}(\mathbf{r}) = r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^{2*}(\theta, \varphi) = r^2 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi)^2 \quad (3.31)$$

$$= r^2 \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi + 2i \cos \varphi \sin \varphi) \quad (3.32)$$

$$= \sqrt{\frac{3}{8}} (x^2 - y^2 + 2ixy) = \sqrt{\frac{3}{8}} (x + iy)^2, \quad (3.33)$$

というようになっていく。くどいようだが、最終的には f 電子の物性を考えたいため $l = 3$ の電気八極子も展開していく。
 $l = 3, m = 3$ のとき

$$O_3^3(\mathbf{r}) = r^3 \sqrt{\frac{4\pi}{7}} Y_3^{3*}(\theta, \varphi) = -\frac{\sqrt{5}r^3}{4} \sin^3 \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi)^3 \quad (3.34)$$

$$= -\frac{\sqrt{5}r^3}{4} \sin^3 \theta (\cos^3 \varphi - 3 \cos \varphi \sin^2 \varphi + i(\sin^3 \varphi - 3 \cos^2 \varphi \sin \varphi)) \quad (3.35)$$

$$= -\frac{\sqrt{5}}{4} \{x^3 - 3xy^2 + i(y^3 - 3x^2y)\} = -\frac{\sqrt{5}}{4} (x - iy)^3, \quad (3.36)$$

$l = 3, m = 2$ のとき

$$O_3^2(\mathbf{r}) = r^3 \sqrt{\frac{4\pi}{7}} Y_3^{2*}(\theta, \varphi) = \frac{\sqrt{30}r^3}{8} \sin^2 \theta \cos \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi)^2 \quad (3.37)$$

$$= \frac{\sqrt{30}r^3}{8} \sin^2 \theta \cos \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi - 2i \cos \varphi \sin \varphi) \quad (3.38)$$

$$= \frac{\sqrt{30}}{8} \{zx^2 - zy^2 - 2ixyz\} = \frac{\sqrt{30}}{8} z(x - iy)^2, \quad (3.39)$$

$l = 3, m = 1$ のとき

$$O_3^1(\mathbf{r}) = r^3 \sqrt{\frac{4\pi}{7}} Y_3^{1*}(\theta, \varphi) \quad (3.40)$$

$$= -r^3 \sqrt{\frac{3}{16}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) (\cos \varphi - i \sin \varphi) \quad (3.41)$$

$$= -r^3 \sqrt{\frac{3}{16}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \{ \cos \varphi - i \sin \varphi \} \quad (3.42)$$

$$= -\sqrt{\frac{3}{16}} (5z^2 - r^2)(x - iy), \quad (3.43)$$

$l = 3, m = 0$ のとき

$$O_3^0(\mathbf{r}) = r^3 \sqrt{\frac{4\pi}{7}} Y_3^0(\theta, \varphi) \quad (3.44)$$

$$= \frac{r^3}{2} (5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta) \quad (3.45)$$

$$= \frac{z(5z^2 - 3r^2)}{2}, \quad (3.46)$$

$l = 3, m = -1$ のとき

$$O_3^{-1}(\mathbf{r}) = r^3 \sqrt{\frac{4\pi}{7}} Y_3^{-1*}(\theta, \varphi) \quad (3.47)$$

$$= r^3 \sqrt{\frac{3}{16}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) (\cos \varphi + i \sin \varphi) \quad (3.48)$$

$$= r^3 \sqrt{\frac{3}{16}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \{ \cos \varphi + i \sin \varphi \} \quad (3.49)$$

$$= -\sqrt{\frac{3}{16}} (5z^2 - r^2)(x + iy), \quad (3.50)$$

$l = 3, m = -2$ のとき

$$O_3^{-2}(\mathbf{r}) = r^3 \sqrt{\frac{4\pi}{7}} Y_3^{-2*}(\theta, \varphi) = \frac{\sqrt{30}r^3}{8} \sin^2 \theta \cos \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi)^2 \quad (3.51)$$

$$= \frac{\sqrt{30}r^3}{8} \sin^2 \theta \cos \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi + 2i \cos \varphi \sin \varphi) \quad (3.52)$$

$$= \frac{\sqrt{30}}{8} \{zx^2 - zy^2 + 2ixyz\} = \frac{\sqrt{30}}{8} z(x + iy)^2, \quad (3.53)$$

$l = 3, m = -3$ のとき

$$O_3^3(\mathbf{r}) = r^3 \sqrt{\frac{4\pi}{7}} Y_3^{3*}(\theta, \varphi) = \frac{\sqrt{5}r^3}{4} \sin^3 \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi)^3 \quad (3.54)$$

$$= \frac{\sqrt{5}r^3}{4} \sin^3 \theta (\cos^3 \varphi - 3 \cos \varphi \sin^2 \varphi + i(-\sin^3 \varphi - 3 \cos^2 \varphi \sin \varphi)) \quad (3.55)$$

$$= \frac{\sqrt{5}}{4} \{x^3 - 3xy^2 + i(-y^3 - 3x^2y)\} = \frac{\sqrt{5}}{4} (x + iy)^3, \quad (3.56)$$

というようになる。これで多極子展開したときのスカラーポテンシャル

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q_l^m \frac{Z_l^m(\theta, \varphi)}{r^{l+1}} \quad (3.57)$$

の中身がわかった。

電場

スカラーポテンシャルがわかったら、電場を調べたくなるものである。なので電場を調べよう。電場はスカラーポテンシャルの勾配であるので、多極子展開したスカラーポテンシャルをいれて計算していくと

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \phi(\mathbf{r}) \quad (3.58)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q_l^m \nabla \left(\frac{Z_l^m(\theta, \varphi)}{r^{l+1}} \right) \quad (3.59)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Q_l^m \left(-\frac{(l+1)Z_l^m(\theta, \varphi)}{r^{l+2}} \mathbf{e}_r + \frac{\nabla Z_l^m(\theta, \varphi)}{r^{l+1}} \right) \quad (3.60)$$

$$(3.61)$$

ここで球面調和関数の微分を行う前に角運動量演算子を思い出そう。3次元極座標における角運動量演算子は

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (3.62)$$

$$= -i \left(\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.63)$$

であった。これを次のようにする。

$$\frac{i}{r} \mathbf{e}_r \times \hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{r} \left(\mathbf{e}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (3.64)$$

これはまさに3次元極座標における勾配の θ, φ 成分である。よって電場は

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{Q_l^m}{r^{l+2}} \left(\frac{(l+1)\mathbf{r}Z_l^m(\theta, \varphi) + i\mathbf{r} \times (\hat{\mathbf{L}}Z_l^m(\theta, \varphi))}{r} \right) \quad (3.65)$$

となる。後ろの括弧で囲まれた項がベクトル球面調和関数の1つとして知られ、都合によりこれを $\sqrt{l+1}$ で割ったもの、

$$\mathbf{Z}_{lm}^{(l+1)}(\theta, \varphi) := -\frac{(l+1)\mathbf{r}Z_l^m(\theta, \varphi) + i\mathbf{r} \times (\hat{\mathbf{L}}Z_l^m(\theta, \varphi))}{r\sqrt{2l+1}} \quad (3.66)$$

$$\mathbf{Y}_{lm}^{(l+1)}(\theta, \varphi) := -\frac{(l+1)\mathbf{r}Y_l^m(\theta, \varphi) + i\mathbf{r} \times (\hat{\mathbf{L}}Y_l^m(\theta, \varphi))}{r\sqrt{(l+1)(2l+1)}} \quad (3.67)$$

$$(3.68)$$

で定義される。これを使うと電場は

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{Q_l^m}{r^{l+2}} \boldsymbol{Z}_{lm}^{(l+1)}(\theta, \varphi) \quad (3.69)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sqrt{4\pi(l+1)} \frac{Q_l^m}{r^{l+2}} \boldsymbol{Y}_{lm}^{(l+1)}(\theta, \varphi) \quad (3.70)$$

$$(3.71)$$

と書ける。

参考文献

- [1] Hans J. Weber Gerge R. Arfken. 特殊関数. 講談社, 第 4 版, 2001.
- [2] 砂川重信. 理論電磁気学. 紀伊国屋書店, 第 3 版, 1999.
- [3] 前野昌弘. よくわかる量子力学. 東京図書, 2011.
- [4] Jim Napolitano J.J. Sakurai. 現代の量子力学 (上). 吉岡書店, 第二版, 2014.