§1　1 中心 1 電子系におけるエネルギー状態

中心力場内で一個の電子が定常運動している状態は，水素原子で陽子に束縛された電子の運動状態が該当する．或いはこれと類似の状況がある場合，これらは 1 中心 1 電子系と呼ばれ，その電子の状態は，**1**) 電子のエネルギー，**2**)電子の角運動量の大きさ，**3**)ある一つの軸（通常は z 軸を指定）に関する電子の角運動量成分，で記述される．これら三つの量は，それぞれ，**1**）主量子数（*n*），**2**）方位量子数（*l*），**3**）磁気量子数（*m*）に対応する．ただし，この結論に到る道のりは短くはない.

（1−1）水素様原子・イオンにおける電子とその古典的全エネルギー

水素原子は 1 中心 1 電子系の典型である．水素原子には 1 個の電子しか存在しないが，多電子系においても，中心原子核の陽電荷と閉殻電子の外に一個の価電子が存在する場合は, 中心原子核の陽電荷と閉殻電子を一つの中心芯（core）と考え，この廻りを一個の価電子が，水素原子の場合のように運動していると考えて良い. このような 1 中心 1 電子系を水素様原子・イオン（hydrogen-like atom or ion）と言う．例えば，Na 原子で中心芯（核陽電荷と閉殻電子）と 3s 価電子は，このような 1 中心 1 電子系と見なすことができる．Ce^{3+}イオンの場合， 4 f 電子は一個存在するものの，中心芯から遠く離れた価電子との描像は当てはまらない．しかし，中心力場近似（central field approximation）を用いて，この場合も水素様原子・イオンとして取り扱うことができる．ここでは，水素様原子・イオンをやや広い意味に捕らえることを前提にして, 1 中心 1 電子系における電子エネルギー状態を考える.

正電荷を持つ 1 中心 1 電子系の中心芯は静止しているものとして，これを座標原点に置き（図 1−1），電子の古典的全エネルギー，即ち，運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和を求めれば,

$$\mathrm{H} = \frac{1}{2\mathrm{m_e}}(\mathrm{p_x^2} + \mathrm{p_y^2} + \mathrm{p_z^2}) + \mathrm{V(r)} \qquad (1\text{-}1\text{-}1)$$

となる．この「電子の古典的全エネルギー」は，解析力学で Hamilton 関数（Hamiltonian）と呼ばれるので，その頭文字 H が使われる．第 1 項は運動エネルギー を表す． $\mathrm{p_x} = \mathrm{m_e v_x}$は運動量の x 成分を表し，他も同様である.

$(1/2)m_e v_x^2 = (1/2m_e)\,p_x^2$　であるから，第 1 項が電子の運動エネルギーである.

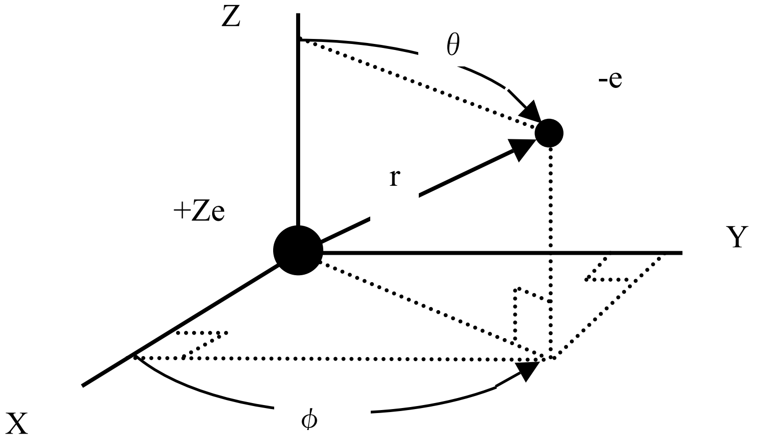

図 1-1-1.　水素様原子・イオンにおける電子の空間座標

第 2 項は中心正電荷（＋Ze）と電子の電荷（− e）の間のクーロン相互作用による電子の位置エネルギーで，CGS ガウス単位系で表すと，

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \qquad (1\text{-}1\text{-}2)$$

となる．（1-1-1）(1-1-2)は，あくまでも「中心芯は静止している」との仮定による．この仮定の「不自然さ」については次節で議論するとして，ここでは(1-1-2)の位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）について，以下の２点を注意しておこう．

第一点は，真空中での電荷間に作用する力はクーロン則で表現されるが，用いる単位系によってその表現式の係数が異なることである．現在では，国際単位系(SI 単位系)を採用することが奨励されている．これは MKSA 有理単位系と考えて良い．MKSA 有理単位系の基本単位は，

長さ＝meter（m），質量＝kilogram（kg），時間＝秒（s），電流＝ampere(A)

であり, 国際単位系(SI 単位系)の基本単位は, 上記の他に, 熱力学的温度（Kelvin, K），物質量(mole，mol)などをさらに含む．従って，これらの単位系で力とエネルギーと電荷の単位は,

［力］＝［質量］・［長さ］／[時間]^2＝［kg］・［m］／[s]^2＝newton (N)

［エネルギー］＝［質量］・［長さ］^{2}／[時間]^2＝［kg］・［m］^{2}／[s]^2＝joul (J)

［電荷］＝［電流］・［時間］＝［A］・［s］＝クーロン，coulomb (C)

である．二つの点電荷（それぞれ Q_1，Q_2 クーロン）が位置 $\vec{r}_1$ と $\vec{r}_2$ にあり，両者の距離が $r=\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|$ である時，Q_1 の点電荷が Q_2 の電荷から受ける力は，

$$\vec{F}_{12}=\frac{Q_1Q_2}{4\pi\varepsilon_0\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|^2}\cdot\frac{\vec{r}_1-\vec{r}_2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}\quad (\mathrm{N}) \tag{1-1-3}$$

である． $\dfrac{\vec{r}_1-\vec{r}_2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}$ は Q_2 から Q_1 に向かう大きさ 1 の単位ベクトル．ε_0 は「真空の誘電率」で，ε_0＝8.85412［$C^2N^{-1}m^{-2}$］である．「真空の透磁率，μ_0」と「真空の光速度，c」と次のように結び付いている，

$$\mu_0\cdot\varepsilon_0=1/c^2 \tag{1-1-4}$$

一方，CGS ガウス単位系では，

長さ＝centimeter（m），質量＝gram（g），時間＝秒（s）

を基本単位とする．この単位系での力とエネルギーの単位は，

［力］＝［質量］・［長さ］／[時間］^{2}＝［g］・［cm］／[s]^2＝dyne (dyn)

［エネルギー］＝［質量］・［長さ］^{2}／[時間］^{2}＝［g］・［cm］^{2}／[s]^2＝erg (erg)

である．(A1-1-3)に対応するクーロン則は，

$$\vec{F}_{12}=\frac{q_1q_2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|^2}\cdot\frac{\vec{r}_1-\vec{r}_2}{\left|\vec{r}_1-\vec{r}_2\right|}\quad (\mathrm{dyn}) \tag{1-1-5}$$

と表現される．CGS ガウス単位系の電荷の単位は，electrostatic uint of charge (esu) である．この esu は「CGS 静電単位系」の電荷単位を受け入れたものである．「真空の誘電率 ε_0 を無次元の値 1 とし，真空中で 1cm の距離にある 1(esu)の二つの電荷に作用する力が 1 dyn である」と定義される．CGS ガウス単位系での(1-1-5)では，比例係数が 1 で，国際単位(SI)系のように $1/(4\pi\varepsilon_0)$ が現れない．表記上の簡便さから，ここでのクーロン相互作用は全て CGS ガウス単位系の(1-1-5)に基づくものとする．（1-1-2）も後に述べるように(1-1-5)に繋がっている．(1-1-5)の国際単位系への形式的変換は，

$$q_1\rightarrow\frac{Q_1}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}},\quad q_2\rightarrow\frac{Q_2}{\sqrt{4\pi\varepsilon_0}} \tag{1-1-6}$$

とすれば良い．しかし，本当はこれだけでは済まされない問題がある．

CGS ガウス単位系で磁気を取り扱う場合には，「CGS 電磁単位系」の磁荷（磁極の強さ）の単位，emu（electromagnetic unit），が採用される．ここでは「真空

の透磁率，μ_0」を無次元量の１とし，「1 emu の二つの磁荷（磁極の強さ）が 1cm 距離だけ隔たって直接的に及ぼしあう力は 1 dyn である」と定義される．CGS ガウス単位系は，電荷の単位(esu)を「CGS 静電単位系」から，磁荷（磁極の強さ）の単位(emu)を「CGS 電磁単位系」から，各々借用している．しかし，CGS ガウス単位系で電場と磁場を同時に取り扱う時には，(1-1-4)の関係から，比例定数に真空中の光速度 c が忽然と現れる．一方，MKSA 有理単位系（国際単位系）での電荷と磁気（磁場の強さ）の単位は，共に，定常電流に作用する力から定義され比較的スッキリしたものである．単位系の問題，特に電磁気学での単位は重要であるので，各自，一度は整理しておいた方が良い．その中で，なぜ国際単位系(SI 単位系)が奨励されているかも理解できると良い．この単位系の整理は§13 で議論する．

注意の第２点は，力と位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）の関係である．図 A1-1 を参照して，電子の受ける力は，CGS ガウス単位系では，(1-1-5)で $\bar{r}_1 = \bar{r}$, $\bar{r}_2 = 0$, $q_1 = -e$, $q_2 = +Ze$ とすれば良いから，

$$\bar{F} = \frac{(+Ze)(-e)}{r^2}\left(\frac{\bar{r}}{r}\right) = -\frac{Z(e)^2}{r^2}\left(\frac{\bar{r}}{r}\right) \qquad (1\text{-}1\text{-}7)$$

となる．$(\frac{\bar{r}}{r})$に負符号がついた形になるので，引力である．一般に，力と移動距離の内積である仕事が経路によらない時，ポテンシャルと力の関係は，

$$V(\bar{r}) = -\int_{\bar{r}_0}^{\bar{r}} \bar{F}\cdot d\bar{r} = \int_{\bar{r}}^{\bar{r}_0} \bar{F}\cdot d\bar{r} \qquad (1\text{-}1\text{-}8)$$

である．$\bar{r}_0$はポテンシャルの基準位置であり，これと$\bar{r}$のみによってスカラーのポテンシャル$V(\bar{r})$が定まる．点電荷がつくる中心力場の場合もこれがあてはまる．電荷間の相互作用がゼロとなる無限遠点が$\bar{r}_o$の基準位置に採用されることに留意して，(1-1-7)を(1-1-8)に代入して積分すれば，(1-1-2)が得られる．中心力場で$\bar{r}$は方向に依存しないから，$V(\bar{r}) = V(r) = -Z(e)^2/r$ である．

(1-2)　Schrödinger 方程式への移行

古典力学の Hamiltonian （1-1-1） における電子の運動量成分を，以下のような微分演算子に読み替えれば，量子力学での Hamiltonian　が得られる．位置座標成分（x，y，z）についてはそのままで良い．この量子力学での H は，演算子なので $\hat{H}$ と書いて古典力学の H と区別する．

$$\begin{aligned} p_x &\to \left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\to \left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\to \left(\frac{h}{2\pi i}\right)\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \qquad (1\text{-}2\text{-}1)$$

もちろん，h はプランク定数，$\hbar = h/(2\pi)$（英語では h bar），$i = \sqrt{-1}$ である．即ち，(1-1-1)の H は，

$$H = \frac{1}{2m_e}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(r) \qquad (1\text{-}1\text{-}1)$$

であったから，上記の読み替えを行うと

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m_e}\{(\frac{\hbar}{i})^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + (\frac{\hbar}{i})^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + (\frac{\hbar}{i})^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\} + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(r) \end{aligned} \qquad (1\text{-}2\text{-}2)$$

ここで，$\Delta \equiv (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$　はラプラス演算子（Laplacian）と呼ばれる（英語では delta と読む）．そして，この $\hat{H}$ を左から波動関数 ψ に作用させ，これを左辺に置き，右辺にはエネルギー固有値 E と波動関数 ψ の積を置く，

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (1\text{-}2\text{-}3)$$

これが定常運動状態にある電子の Schrödinger 方程式である．これは結局

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(r)\}\psi = E\psi \qquad (1\text{-}2\text{-}4)$$

である．「なぜこの手続きで良いのか？」との疑問はしばし押し殺すこと．章末で関連事項を少し述べる．　非定常状態に対する Schrödinger 方程式は§17 での

べる．それまでは議論しないことにする．

一方，$\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ をｘ，ｙ，ｚ方向の単位ベクトルとして，次のようなベクトル微分演算子

$$\nabla \equiv \vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z} \qquad (1\text{-}2\text{-}5)$$

は，ナブラと呼ばれる（英語では del）．　ナブラは，形式的に“ベクトル”であるから，これの２乗，即ち，同一ナブラの内積は，形式的に“スカラー“であり，ラプラス演算子に一致する，

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad (1\text{-}2\text{-}6)$$

この∇^2は，英語では（del　squared）と読むが，ラプラス演算子Δの代わりに用いられ，(1-2-4)は，

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(r)\}\psi = E\psi \qquad (1\text{-}2\text{-}4')$$

と書かれることもある．∇^2を用いると，2 階の偏微分であることをより直接的に示すので好まれることもある．どちらを用いても良い．

(1-2-4)が，定常運動状態にある 1 中心 1 電子系の電子に対する Schrödinger 方程式である．「時間に依存しない Schrödinger 方程式」とも呼ばれる．Schrödinger 方程式を解くことは，実際は，この微分方程式を満足する「エネルギー固有値Ｅと波動関数ψ」の組みを求めることになるが，波動関数には，量子力学に特有な次のような条件が附随していることに留意しなければならない．

量子力学の前提の一つとして，波動関数$\psi(x,y,z)$の絶対値の２乗と（x，y，z）近傍の微少体積要素 dxdydz との積

$$|\psi(x,y,z)|^2 dxdydz = \psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z)dxdydz \qquad (1\text{-}2\text{-}7)$$

は，その粒子（この場合は電子）を（x，y，z）近傍の微少体積要素 dxdydz 内に見い出す確率を意味する．波動関数ψは一般には複素数であるので，その複素共役（元のｉ→－ｉと置き換えたもの）との積が用いられる．このことに依り，波動関数は以下の性質を満足しなければならない．

（１）　規格化条件 : (1-2-7)を全空間で積分すればその値は 1 でなければならない．全空間のどこかに存在する確率は 1 である．即ち，

$$\iiint \psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z)dxdydz = 1 \qquad (1\text{-}2\text{-}8)$$

これは，波動関数の規格化条件と呼ばれる．波動関数$\psi(x,y,z)$が(1-2-4)を満足するなら，これを定数倍した$C\cdot\psi(x,y,z)$もこれを満足するが，規格化条件から，両者は区別されない．

（２） 位相因子の不定性：$\psi(x,y,z)$が(1-2-4)を満足する規格化された波動関数なら，これと位相角 δ（実数）だけ異なる$e^{i\delta}\psi(x,y,z)$もやはり(1-2-4)を満足する規格化された波動関数であることがわかる．

$$
\begin{aligned}
&\{e^{i\delta}\psi(x,y,z)\}^{*}\cdot e^{i\delta}\psi(x,y,z)=\psi(x,y,z)^{*}e^{-i\delta}e^{i\delta}\psi(x,y,z)\\
&=\psi(x,y,z)^{*}\psi(x,y,z)=|\psi(x,y,z)|^{2}
\end{aligned}
\tag{1-2-9}
$$

波動関数$\psi(x,y,z)$と位相因子$e^{i\delta}$だけ異なる$e^{i\delta}\psi(x,y,z)$は同じ存在確率を表すから，両者は同じ状態を表すと考える．位相因子$e^{i\delta}$の区別はされず，この不定性は許容される．

量子力学では，(1-2-1)にあるように，物理量が演算子に変わる．この演算子に関連して，波動関数や固有値に関する量子力学の重要な前提はまだあるが，これらは必要に応じて後に述べる．また，量子力学の前提自体も，本来,「時間に依存する Schrödinger 方程式」に対して述べるのがより一般的である．しかし，ここでは「時間に依存しない Schrödinger 方程式」の場合にとどめる．始めからあまり一般的命題をならべると，かえって意欲を削ぐことになると思うからである．

次は，(1-2-4)を満足する「エネルギー固有値Ｅと波動関数ψ」を実際に求めることになるが，その前に,「中心芯は静止している」とした前節での「不自然な仮定」について考える．

図 1-1-1 では，中心陽電荷を座標原点に置いたが，図 1-2-1 では，中心陽電荷も一般の位置ベクトル $\vec{r}_2=$（x_2，y_2，z_2）を持つとし，その質量をm_2とする．電子の質量をm_1とし，その位置ベクトルを $\vec{r}_1=$（x_1，y_1，z_1）とすると，中心正電荷から電子に向かうベクトルはベクトルは

$$\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2=(x_1-x_2, y_1-y_2, z_1-z_2) \tag{1-2-9}$$

となる．m_2とm_1の重心は$\vec{r}$上にあり，この系の重心の位置ベクトル$\vec{R}$は,

$$\vec{R}=\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)\vec{r}_1+\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)\vec{r}_2 \tag{1-2-10}$$

である．この$\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2$と$\vec{R}$を用いて，$\vec{r}_1$と$\vec{r}_2$を表せば,

$$\vec{r}_1=\vec{R}+\left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)\vec{r},\quad \vec{r}_2=\vec{R}-\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)\vec{r} \tag{1-2-11}$$

となる．

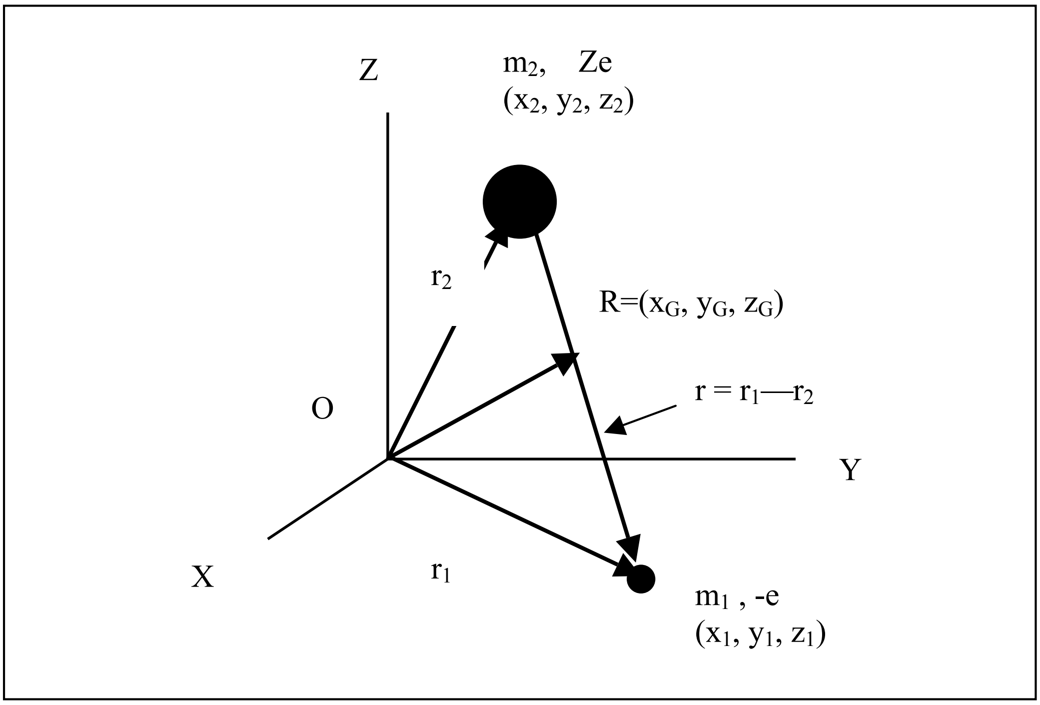

図 1-2-1．中心芯と電子の座標

$\bar{v}_1 = d\bar{r}_1/dt = \dot{\bar{r}}_1$, $\bar{v}_2 = d\bar{r}_2/dt = \dot{\bar{r}}_2$　であるから, 系全体の運動エネルギーT は, (1-2-11) を用いると,

$$
\begin{aligned}
T &= \frac{1}{2}m_1\left|\dot{\vec{r}}_1\right|^2 + \frac{1}{2}m_2\left|\dot{\vec{r}}_2\right|^2 \\
&= \frac{1}{2}m_1\left|\dot{\vec{R}} + \left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)\dot{\vec{r}}\right|^2 + \frac{1}{2}m_2\left|\dot{\vec{R}} - \left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)\dot{\vec{r}}\right|^2 \qquad (1\text{-}2\text{-}12) \\
&= \frac{1}{2}(m_1+m_2)\left|\dot{\vec{R}}\right|^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}\right)\left|\dot{\vec{r}}\right|^2
\end{aligned}
$$

系全体の位置エネルギーは$\bar{r} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$のみに依存し，図 1-1-1 の場合と同じ V（r）であるから，古典的ハミルトニアンH' は,

$$
\mathrm{H'} = \frac{1}{2}(\mathrm{m}_1 + \mathrm{m}_2)\left|\dot{\mathrm{R}}\right|^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{m}_1\mathrm{m}_2}{\mathrm{m}_1 + \mathrm{m}_2}\right)\left|\dot{\mathrm{r}}\right| + \mathrm{V(r)} \qquad (1\text{-}2\text{-}13)
$$

となる．ここで，全質量(total mass) を$\mathrm{M} = (\mathrm{m}_1 + \mathrm{m}_2)$，換算質量（reduced mass）

を$\mu = (\dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2})$と定義し，さらに，運動量もこの二つに分けて考える．

$$\bar{p}_M = M\dot{\bar{R}}, \quad \bar{p}_\mu = \mu\dot{\bar{r}} \qquad (1\text{-}2\text{-}14)$$

このように運動量を分けて考えれば，(1-2-13)のH' は

$$H' = \frac{1}{2M}|\bar{p}_M|^2 + \frac{1}{2\mu}|\bar{p}_\mu|^2 + V(r) \qquad (1\text{-}2\text{-}15)$$

となる．この結果を，「中心正電荷を座標原点に固定した場合」の(1-1-1)と比べると，　R に関する重心の運動エネルギー項が加わっているが，残りの 2 項は，(1-1-1)での電子の質量（m_e）を換算質量（μ）に変更すれば，$\bar{r} = (x, y, z)$であり，そのまま対応する．

水素様原子・イオン全体を考える場合は，重心の運動も考えねばならない．R に関する位置エネルギー項は無いので，重心の運動は自由粒子の運動となる．しかし，中心正電荷に対する電子の定常運動を記述する場合には，重心の運動は考えず，Schrödinger 方程式(1-2-4)の電子の質量（m_e）を換算質量（μ）に変更するだけでよい．この点に注意さえすれば，「中心正電荷は座標原点に静止しており，換算質量（μ）の電子がこのまわりを運動している」と考えてよい．

水素原子の場合，陽子の質量は電子の 1836 倍であるから，

$$\mu = (\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}) = (\frac{1}{1 + m_1/m_2})m_1 = (\frac{1}{1 + m_e/m_p})m_e = 0.99946\ m_e \qquad (1\text{-}2\text{-}16)$$

となる．重元素の水素様原子・イオンでは$\mu \approx m_e$として良い，以後の水素様原子・イオンの議論では，換算質量（μ）を単にm と書くことにする．

「量子力学の命題を受け入れる際の問題」

Schrödinger 方程式を得るための「手続き」や「物理量が演算子になること」などについては，何か釈然としないものが残る．従って，Schrödinger 方程式自体についても，同様な感覚が付きまとう．このような違和感を払拭するには，Pauling and Wilson (1935)　”Introduction to Quantum Mechanics” 3 章，p.　52-53 の記述が参考になる．「Schrödinger 方程式とこれに関連する波動関数に関する命題は，量子力学の基本的前提であり，これを受け入れることは，種々の実験結果を承認することと同じである」と強調されている．「このような科学の基本命題は他にもあり，例えば，我々は熱力学の第二法則を種々の実験結果の総括と

して受け入れている．そして，熱力学の第二法則が何か別の原理から説明されないものであることも我々は認めている」と述べている．即ち，種々の実験結果は Schrödinger 方程式と関連命題から直ちに理解出来る訳ではなく，そこには何段階もの議論を積み重ねが必要である．しかし，ともかく Schrödinger 方程式と関連命題を種々の原子論的観測事実を説明出来る原理と信じてこれを承認しようということである．「もし，これらの基本的命題を承認しないならば，種々の実験結果を承認しないことになる」とまでは Pauling and Wilson (1935)は記していないが, ほぼ, そのような主張と理解しても良いであろう. 我々も Pauling and Wilson (1935)と同じように，このような気持ちで Schrödinger 方程式とその関連命題を受け入れることにしよう．熱力学の第二法則を受け入れるように．

ただし，量子力学を「完成された理論」と考えるかそれとも「未完成の理論」とするかは，現在でも議論がある．前者の立場は「Bohr-Heisenberg-Born などのコペンハー ゲン解釈」で，後者の立場は「Einstein-Schrödinger などの立場」に繋がっている. 我々が Pauling and Wilson (1935)と同じよう信じることにしたのは, 前者の「量子力学のコペンハー ゲン解釈」で,「量子力学の教科書」はほぼ全てこの立場から記されている．しかし，この二つの立場の対立は，Bohr-Einstein 論争として有名で，現在でもこの論争が終った訳ではない.「コペンハー ゲン解釈」を基本的に支持する立場でも,「量子力学の観測問題」の理解は解決していないとする研究者もいる． Schrödinger 方程式の提唱者である Schrödinger 自身が，量子力学を完成された理論と考えなかったことや，Dirac 自身が後年「量子力学は未完成」との感想を述べていることも知っておいた方が良い．この問題に関する文献は,「K. “正統”量子力学とこれに対する疑問と異論」に掲げておいた．“正統”量子力学（コペンハー ゲン解釈）を一通り勉強し，少し精神的余裕を得た後に，このような文献も読むことを勧める．特に，並木（1992）や長澤（2003）の著書は非専門の人々を対象に書かれているので，ある程度判った気分にしてくれるので面白い.

(1-3)　極座標系への変換

Schrödinger 方程式のポテンシャルエネルギーには球対称性があるので，

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}) \quad -\frac{Ze^2}{r}\}\psi = E\psi \qquad (1\text{-}2\text{-}4)$$

ラプラス演算子を極座標系で表しておくと見通しが良くなる．両座標系は図 A1-1-1 に示した通りであるから，(x, y, z)を(r,θ,ϕ)で表すと，

$$\begin{aligned} x &= r\cos\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \qquad (1\text{-}3\text{-}1)$$

逆に，(r,θ,ϕ)を(x, y, z)で表すと，

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \tan\theta &= \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z} \\ \tan\phi &= \frac{y}{x} \end{aligned} \qquad (1\text{-}3\text{-}2)$$

これらを用いて，$\Delta=\nabla^2=(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2})$ を求めれば良い．結果は，

$$\Delta=\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad (1\text{-}3\text{-}3)$$

である．この結果はどの量子力学や量子化学テキストにもあるし，数学の教科書にも与えられえいるが，自ら紙と鉛筆でこれを確認しておくことは良い経験になる．偏微分記号に対する「免疫力」が得られる．その為の解説を少し記す．

ある関数$f(r,\theta,\phi)$を考えた時，(1-3-2)からすると，(r,θ,ϕ)はそれぞれ(x, y, z)の関数であるから，これは，

$$g(x,y,z)=f(r(x,y,z),\theta(x,y,z),\phi(x,y,z)) \qquad (1\text{-}3\text{-}4)$$

であることを意味する．この両辺を x，y，z で偏微分すると，「偏微分の連鎖則」から，

$$\begin{aligned} \frac{\partial g}{\partial x} &= \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial x}, \\ \frac{\partial g}{\partial y} &= \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial y}+\frac{\partial f}{\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial y}, \\ \frac{\partial g}{\partial z} &= \frac{\partial f}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial z}+\frac{\partial f}{\partial\theta}\frac{\partial\theta}{\partial z}+\frac{\partial f}{\partial\phi}\frac{\partial\phi}{\partial z}. \end{aligned} \qquad (1\text{-}3\text{-}5)$$

となる．この(1-3-5)をもう一度各々x．y，z で偏微分して，その結果を加えれば $\Delta g = (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})g$ が得られる．

ところで，g はどのような関数でも良いので，あらわに書かなくても良い．これは(A1-3-5)の微分でも同じことである．(1-3-5)の左辺の g を省略することは，(1-3-5)の右辺で f を省略することを意味する．さらに, f に作用するのは(r,θ,ϕ)であり，(x, y, z)は f に作用しないので，偏微分の積の順序を入れ替えても良い．従って，(1-3-5)は

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}} &= \frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{x}}\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} + \frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{x}}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial \mathrm{x}}\frac{\partial}{\partial \phi},\\
\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}} &= \frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{y}}\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} + \frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{y}}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial \mathrm{y}}\frac{\partial}{\partial \phi},\\
\frac{\partial}{\partial \mathrm{z}} &= \frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{z}}\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} + \frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{z}}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial \mathrm{z}}\frac{\partial}{\partial \phi}.
\end{aligned}
\qquad (1\text{-}3\text{-}6)
$$

となる．

まず， (1-3-6)を具体的に求めることにしよう．そのために（1-3-1）と(1-3-2)から，以下の偏微分を求めておく，

１．$\left(\frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{x}}\right), \left(\frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{y}}\right), \left(\frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{z}}\right)$について：

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ であるから，これらを x，y，z で偏微分すれば,

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{x}}\right) &= \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \sin\theta\cos\phi,\\
\left(\frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{y}}\right) &= \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \sin\theta\sin\phi,\\
\left(\frac{\partial \mathrm{r}}{\partial \mathrm{z}}\right) &= \frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = \cos\theta,
\end{aligned}
\qquad (1\text{-}3\text{-}7)
$$

が得られる

２．$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{x}}\right), \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{y}}\right), \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{z}}\right)$について：

$\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{x}}\right),\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{y}}\right)$の場合は，$r\sin\theta = \sqrt{x^2 + y^2}$ の両辺を x，y で偏微分し,

$\left(\dfrac{\partial\theta}{\partial \mathrm{z}}\right)$の場合は，$r\cos\theta = z$を，z で偏微分して，これらを整理すれば以下の結果を得る．

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\theta}{\partial \mathrm{x}}\right) &= \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}, \\
\left(\frac{\partial\theta}{\partial \mathrm{y}}\right) &= \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}, \\
\left(\frac{\partial\theta}{\partial \mathrm{z}}\right) &= -\frac{\sin\theta}{r}.
\end{aligned}
\tag{1-3-8}
$$

３．$\left(\dfrac{\partial\phi}{\partial \mathrm{x}}\right), \left(\dfrac{\partial\phi}{\partial \mathrm{y}}\right), \left(\dfrac{\partial\phi}{\partial \mathrm{z}}\right)$について：

$x = r\sin\theta\cos\phi$　と　$y = r\sin\theta\sin\phi$　であるから，これを各々x と y で偏微分して，整理すれば以下のようになる．$\left(\dfrac{\partial\phi}{\partial \mathrm{z}}\right) = 0$　はすぐに判る．

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\phi}{\partial \mathrm{x}}\right) &= -\frac{1}{r}\cdot\frac{\sin\phi}{\sin\theta}, \\
\left(\frac{\partial\phi}{\partial \mathrm{y}}\right) &= \frac{1}{r}\cdot\frac{\cos\phi}{\sin\theta}, \\
\left(\frac{\partial\phi}{\partial \mathrm{z}}\right) &= 0
\end{aligned}
\tag{1-3-9}
$$

以上を整理すると，

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathrm{x}} &= (\sin\theta\cos\phi)\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} + \left(\frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(-\frac{1}{r}\cdot\frac{\sin\phi}{\sin\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\phi}, \\
\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}} &= (\sin\theta\sin\phi)\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} + \left(\frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta} + \left(\frac{1}{r}\cdot\frac{\cos\phi}{\sin\theta}\right)\frac{\partial}{\partial\phi}, \\
\frac{\partial}{\partial \mathrm{z}} &= (\cos\theta)\frac{\partial}{\partial \mathrm{r}} + \left(-\frac{\sin\theta}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta}.
\end{aligned}
\tag{1-3-10}
$$

これを用いて，面倒だが愚直に，$\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} = \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$のように２回繰り返し，これらの和を取れば良い．殆どの項は消えて，以下の項だけが残る．r, θ, ϕ ごとにまとめれば（1-3-3)が得られる．

$$\Delta = \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$
$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad (1\text{-}3\text{-}3)$$

(1-3-3)を(1-2-4)に代入すれば，極座標系で表現したSchrödinger方程式が得られる．

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}})\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\}\psi \; - (\frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}})\psi - \mathrm{E}\psi = 0$$

$\mathrm{V(r)} = -\frac{\mathrm{Ze}^2}{\mathrm{r}}$ なので，また V(r) に戻して書くことにして，

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}})\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\}\psi \; + \{\mathrm{V}(r) - \mathrm{E}\}\psi = 0$$

両辺を$(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{mr}^2})$で割ると，

$$\{\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\}\psi \; + (\frac{2mr^2}{\hbar^2})\{\mathrm{E} - \mathrm{V}(r)\}\psi = 0 \qquad (1\text{-}3\text{-}11)$$

となる．これが極座標で表した Schrödinger 方程式である．r に関する微分と角度(θ, ϕ)に関する微分に別れているので，変数を r と(θ, ϕ)に分離し，各々の方程式を求めるのが次のステップである．

(1-4)　変数分離：動径方程式と角度方程式

極座標で表現したSchrödinger方程式(1-3-11)が得られたので，次は，波動関数はrのみの関数と(θ, ϕ)のみの関数の積に等しいとして変数分離を行う．

$$\psi(r,\theta,\phi) = \mathrm{R}(r)\cdot \mathrm{Y}(\theta,\phi) \qquad (1\text{-}4\text{-}4)$$

r に関する微分は$\mathrm{R}(r)$のみに作用し，$\mathrm{Y}(\theta,\phi)$には作用しない．また，(θ,ϕ)に関する微分は$\mathrm{Y}(\theta,\phi)$のみに作用し$\mathrm{R}(r)$には作用せず，定数と扱えば良いので，

$$\mathrm{Y}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + \mathrm{R}\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 \mathrm{Y}}{\partial\phi^2}\} \quad + (\frac{2mr^2}{\hbar^2})\{\mathrm{E}-\mathrm{V}(r)\}\mathrm{R}\cdot\mathrm{Y} = 0$$

この両辺を$\psi(r,\theta,\phi) = \mathrm{R}(r)\cdot \mathrm{Y}(\theta,\phi)$で割ると，

$$\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + \frac{1}{\mathrm{Y}}\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 \mathrm{Y}}{\partial\phi^2}\} \quad + (\frac{2mr^2}{\hbar^2})\{\mathrm{E}-\mathrm{V}(r)\} = 0$$

となる．　$\mathrm{Y}(\theta,\phi)$が関係する第２項を右辺に移項すると，

$$\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + (\frac{2mr^2}{\hbar^2})\{\mathrm{E}-\mathrm{V}(r)\} = -\frac{1}{\mathrm{Y}}\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 \mathrm{Y}}{\partial\phi^2}\} \qquad (1\text{-}4\text{-}5)$$

となる．この等式の左辺は r だけの関数で右辺は(θ,ϕ)だけの関数である．この両者が等しいためには，左辺も右辺もただの定数でなければならない．この定数をλとおこう．従って，左辺より

$$\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + (\frac{2mr^2}{\hbar^2})\{\mathrm{E}-\mathrm{V}(r)\} = \lambda \qquad (1\text{-}4\text{-}6)$$

が得られ，右辺より

$$-\frac{1}{\mathrm{Y}}\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 \mathrm{Y}}{\partial\phi^2}\} = \lambda \qquad (1\text{-}4\text{-}7)$$

が得られる．これらが，各々，動径方程式と角度方程式の基となる．しかし，定数としたλは単なる定数ではないことが重要である．(1-4-7)の両辺に$\hbar^2\mathrm{Y}$を掛ければ，

$$-\hbar^2\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 \mathrm{Y}}{\partial\phi^2}\} = \lambda\hbar^2\mathrm{Y} \qquad (1\text{-}4\text{-}8)$$

となるが，これは，　$\mathrm{Y}(\theta,\phi)$に角運動量の２乗演算子$(\hat{l}^2)$を作用させた結果に等しい．このことは取りあえず受け入れること．後に角運動量について考える際にこの意味は明確になる，

$$\hat{l}^2\mathrm{Y}(\theta,\phi) = -\hbar^2\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 \mathrm{Y}}{\partial\phi^2}\} = l(l+1)\hbar^2\mathrm{Y}(\theta,\phi) \qquad (1\text{-}4\text{-}9)$$

l は軌道角運動量の量子数である．従って，λ は単なる定数ではなく，

$$\lambda = l(l+1) \qquad (1\text{-}4\text{-}10)$$

である．これを用いて(1-4-6)の方も書き直すと，

$$\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial \mathrm{R}}{\partial r}) + (\frac{2mr^2}{\hbar^2})\{\mathrm{E} - \mathrm{V}(r)\}\mathrm{R} = l(l+1)\mathrm{R}$$

なり，さらにこの両辺を$(-2mr^2/\hbar^2)$で割り，移項すると，

$$(-\frac{\hbar^2}{2mr^2})\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial R}{\partial r}) + \{\mathrm{V}(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \mathrm{E}\}\mathrm{R} = 0$$

これは r だけの１変数に関する微分方程式であるから，偏微分記号は不要である，

$$(-\frac{\hbar^2}{2mr^2})\frac{d}{dr}(r^2\frac{d\mathrm{R}}{dr}) + \{\mathrm{V}(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - E\}\mathrm{R} = 0 \qquad (1\text{-}4\text{-}11)$$

となる．これが動径方程式である．

角度方程式は既に得た(1-4-9)である．

$$\hat{l}^2\mathrm{Y} = -\hbar^2\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial \mathrm{Y}}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 \mathrm{Y}}{\partial\phi^2}\} = l(l+1)\hbar^2\mathrm{Y} \qquad (1\text{-}4\text{-}9)$$

角度方程式 (1-4-9)にはV(r)が含まれていないので，どのような中心力ポテンシャルの場合も同じ方程式である．　一方, 動径方程式には, $\{\mathrm{V}(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\}$ が含まれており，この項全体は，角度方程式を解いて得られる l に依存するポテンシャルを表す. 第２項の$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}$は, 回転運動に伴う遠心力に起因するポテンシャルを意味する.

(1-4-11)の動径方程式で,

$$\mathrm{R(r)} = \frac{1}{\mathrm{r}}\cdot\mathrm{P(r)} \qquad (1\text{-}4\text{-}9)$$

とおくと,

$$\frac{1}{\mathrm{r}^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}(\mathrm{r}^2\frac{\mathrm{dR}}{\mathrm{dr}}) = \frac{1}{\mathrm{r}^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dr}}\{-\mathrm{P} + \mathrm{r}\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{dr}}\} = \frac{1}{\mathrm{r}}\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{P}}{\mathrm{dr}^2}$$

であるから，(1-4-11)の動径方程式は次のように少し簡単になる,

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}})\frac{\mathrm{d}^2\mathrm{P}}{\mathrm{dr}^2} + \{\mathrm{V}(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mathrm{mr}^2} - \mathrm{E}\}\mathrm{P} = 0 \qquad (1\text{-}4\text{-}12)$$

この形の動径方程式もよく使われる．これを使った場合，元々の波動関数との関係は，

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\cdot Y(\theta,\phi) = \frac{1}{r}\cdot P(r)\cdot Y(\theta,\phi) \tag{1-4-13}$$

であることを忘れてはいけない．Condon and Shortley (1953)による The Theory of Atomic Spectra で使用されている R(r)は，(A1-4-13)の P(r)である．記号が同じでも，著者が異なると内容が異なることはよくあるので混乱しないように．

変数を極座標系に変換したので，電子が$(r,\ r+dr)$, $(\theta,\ \theta+d\theta)$, $(\phi,\ \phi+d\phi)$で指定される微小体積内に存在する確立の規格化積分を考えることになる．極座標系での微小体積 dv は$dv = dr\cdot rd\theta\cdot rsin\theta d\phi = r^2dr(sin\theta)d\theta d\phi$であること．叉，変数域にも注意して，

$$\begin{aligned}\iiint \psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z)\,dxdydz &= \iiint |R(r)|^2\cdot|Y(\theta,\phi)|^2 r^2dr\cdot sin\theta d\theta d\phi\\
&= \int_{r=0}^{\infty}|R(r)|^2r^2dr\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|Y(\theta,\phi)|^2 sin\theta d\theta d\phi\\
&= \int_{r=0}^{\infty}|P(r)|^2dr\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|Y(\theta,\phi)|^2 sin\theta d\theta d\phi = 1\end{aligned} \tag{1-4-14}$$

となる．動径と角度の変数が分離されているから，結局，規格化積分も二つに分けて別々に書くことができる，

$$\int_{r=0}^{\infty}|R(r)|^2r^2dr = \int_{r=0}^{\infty}|P(r)|^2dr = 1,\qquad \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}|Y(\theta,\phi)|^2 sin\theta d\theta d\phi = 1 \tag{1-4-15}$$

動径関数として，R(r)ではなく，P(r)を用いると規格化積分に r の 2 乗が現れない．P(r)を用いる方が規格化積分式も簡単である．

以上のように，$Y(\theta,\phi)$に関する角度方程式，R(r)叉は P(r)に関する動径方程式が得られたので，後は，これらを実際に解けば良いことになる．しかし，既に述べたように，$Y(\theta,\phi)$は軌道角運動量につながっている．即ち，定数の *l(l+1)*が現れる問題である．まず，角運動量について考え，$Y(\theta,\phi)$に関する角度方程式の解を求めることにする．動径方程式の解はさらにその後で調べることにする．角運動量に関する内容は，「１中心１電子系」に限定されない一般的で重要なものが多いので，章を改めて述べる．