§10　角運動量の合成

1中心多電子系の Hamiltonian（$\hat{H}$）は0次近似$\hat{H}_0$と電子反発エネルギーの摂動（$\hat{H}_{ee}$）からなると考える限りでは，$\hat{H}$と全軌道角運動量（$\hat{L}$）と全スピン角運動量（$\hat{S}$）は相互に可換であり，　この多電子系エネルギー状態はこれらの量子数L, Sにより分類できる．しかし，$\hat{H}$にスピン・軌道相互作用の摂動（$\hat{H}_{so}$）が更に加わると，$\hat{H}$，$\hat{L}$，$\hat{S}$の間の可換関係はなくなり，全角運動量$\hat{J}=\hat{L}+\hat{S}$が$\hat{H}$と可換となる．従って，この多電子系エネルギー状態は$\hat{J}=\hat{L}+\hat{S}$の量子数 Jにより分類される．このような問題を考えるには，$\hat{L}$，$\hat{S}$，$\hat{J}=\hat{L}+\hat{S}$などの「合成された角運動量」一般について予め考えておく必要がある．

(10-1)　合成された角運動量

「角運動量についての復習」

(§2-2～4)で行った角運動量についての議論を思い起しておこう．量子力学では，角運動量一般を$\hat{J}$とした時，

$$[\hat{J}_x,\hat{J}_y]=i\hbar\hat{J}_z,\quad [\hat{J}_y,\hat{J}_z]=i\hbar\hat{J}_x,\quad [\hat{J}_z,\hat{J}_x]=i\hbar\hat{J}_y \qquad (2\text{-}2\text{-}15)$$

なる交換関係が成立することにより，角運動量$\hat{J}$の定義とした．そして，角運動量（の大きさ）の２乗演算子を次のように定義した，

$$\hat{J}^2\equiv\hat{J}\hat{J}=\hat{J}_x^2+\hat{J}_y^2+\hat{J}_z^2 \qquad (2\text{-}3\text{-}1)$$

この角運動量の２乗演算子（$\hat{J}^2$）は，$\hat{J}_x$，$\hat{J}_y$，$\hat{J}_z$の各成分と可換で，

$$[\hat{J}^2,\hat{J}_x]=0,\quad [\hat{J}^2,\hat{J}_y]=0,\quad [\hat{J}^2,\hat{J}_z]=0 \qquad (2\text{-}3\text{-}2)$$

が成り立つ．しかし，$\hat{J}_x$，$\hat{J}_y$，$\hat{J}_z$は相互に可換ではなく，(2-2-15)の交換関係を満足するだけであるので，通常は，$\hat{J}^2$と$\hat{J}_z$のみが可換として，両者に共通な同時固有関数を考える．このような同時固有関数が存在する時，

１）$\hat{J}^2$の固有値は$J(J+1)\hbar^2$で，J は角運動量の量子数で，
　　J＝0，1/2，1，3/2，・・・を取る．

２）$\hat{J}_z$の固有値は$m\hbar$で，m＝-J，-J+1，-J+2，・・・，（J-1），J
　　であり，（2J＋1）個の異なる値を取る．

３）J が０又は整数である時は m＝0 が必ず含まれるが，
　　J が半整数である時は，m＝0 は含まれない．　(2-4-17)

が成立する．この結果を得るに当たっては，上昇演算子（$\hat{J}_+$）と下降演算子（$\hat{J}_-$）を次のように定義し，

$$\hat{J}_+=\hat{J}_x+i\hat{J}_y,\qquad \hat{J}_-=\hat{J}_x-i\hat{J}_y \qquad (2\text{-}3\text{-}3)$$

$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ とまとめて昇降演算子と呼んだ．そして，角運動量の２乗演算子と昇降演算子に関する以下の代数的関係式を使った．

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_+] = \hbar\hat{J}_+,\ [\hat{J}_z, \hat{J}_-] = \hbar\hat{J}_-,\ [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar\hat{J}_z \tag{2-3-5}$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \tag{2-3-6}$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z - \hbar),\ \hat{J}_-\hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z + \hbar) \tag{2-3-7}$$

「$\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ から合成された演算子 $\hat{J}$」

以下の議論では，上記の性質をもつ二つの角運動量演算子 $\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ を考え，$\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ は相互に独立で可換であるとする．そして，次の和で定義される演算子 $\hat{J}$

$$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2 \tag{10-1-1}$$

を「$\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ から合成された演算子 $\hat{J}$」と呼ぶ．この和を繰り返せば，二つ以上の多数の角運動量演算子を合成できる．これは「古典力学での角運動量のベクトル和」を量子力学の言語（演算子）で表現することに当たる．

このような $\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ としては，異なる二つの電子の軌道角運動演算子（$\hat{l}_1$，$\hat{l}_2$），スピン角運動量演算子（$\hat{s}_1$，$\hat{s}_2$），全軌道角運動量演算子（$\hat{L}$）と全スピン角運動量演算子（$\hat{S}$），などを考えれば良い．座標変数は相互に独立であるから，両演算子は可換である．従って，$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ もまた(2-2-15)の交換関係を満足し，やはり一つの角運動量演算子である．このことは，（§2-2）で，N 粒子系の全軌道角運動量演算子（$\hat{L}$）について既に述べてある．

(2-4-17)から，$\hat{J}_1^2$ と $\hat{J}_{1z}$ の同時固有関数 $\psi_{j_1,m_1} \equiv \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)$ が存在し，

$$\begin{aligned} &\hat{J}_1^2\psi_{j_1}^{m_1}(r_1) = j_1(j_1+1)\hbar^2\psi_{j_1}^{m_1}(r_1) \\ &\hat{J}_{1z}\psi_{j_1}^{m_1}(r_1) = m_1\hbar\psi_{j_1}^{m_1}(r_1),\quad (m_1 = j_1, j_1-1, \cdots, -(j_1-1), -j_1) \end{aligned} \tag{10-1-2}$$

である．これまでは，$\psi_{j_1m_1}$ のように固有関数の変数を省略し，$\hat{J}_z$ の量子数 m を下付き添字として表記して来たが，以下では，$\psi_{j_1m_1} \equiv \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)$ のように，変数(r_1)を明記し，量子数 m は可能な限り上付き添字とする．上付き添字は単に表記スペースを節約する為で，冪乗を意味するものではない．又，$\hat{J}^2$ の量子数を J ではなく j と小文字で書く．後に，$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ を考える際に J を使うので，ここではすべて小文字の j を使う．

$\hat{J}_2$ についても (2-4-17)から，$\hat{J}_2^2$ と $\hat{J}_{2z}$ の同時固有関数 $\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ が存在し，

$$\begin{aligned} &\hat{J}_2^2\psi_{j_2}^{m_2}(r_2) = j_2(j_2+1)\hbar^2\psi_{j_2}^{m_2}(r_2) \\ &\hat{J}_{2z}\psi_{j_2}^{m_2}(r_2) = m_2\hbar\psi_{j_2}^{m_2}(r_2),\quad (m_2 = j_2, j_2-1, \cdots, -(j_2-1), -j_2) \end{aligned} \tag{10-1-3}$$

一方，$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ もまた一つの角運動量演算子であるから，$\hat{J}^2$ と $\hat{J}_z$ の同時固有関数 $\psi_{jm} \equiv \psi_j^m(r_1,r_2)$ を考えることができる：

$$\begin{aligned} \hat{J}^2\psi_j^m(r_1,r_2) &= j(j+1)\hbar^2\psi_j^m(r_1,r_2) \\ \hat{J}_z\psi_j^m(r_1,r_2) &= m\hbar\psi_j^m(r_1,r_2), \quad (m = j, j-1, \cdots, -(j-1), -j) \end{aligned} \tag{10-1-4}$$

$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$ は合成系に対する演算子であるから，$\hat{J}^2$ と $\hat{J}_z$ の同時固有関数 $\psi_{jm} \equiv \psi_j^m(r_1,r_2)$ の座標変数は (r_1,r_2) と考えねばならない．

「直積の固有関数と合成系の固有関数」

$\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ は相互に可換で，(10-1-2)と(10-1-3)は $[\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}] = 0$，$[\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}] = 0$ を意味するから，$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ の四つの演算子は相互に可換である．故に，$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ に共通の一つの固有関数が存在する．その変数は二つの演算子を同時に考えるから (r_1,r_2) である．そこで，次の積関数（直積）を考え，

$$\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2) \tag{10-1-5}$$

これに $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ の各演算子を作用させてみる．1 の演算子は 1 の変数を持つ波動関数，2 の演算子は 2 の変数を持つ波動関数のみに作用するから，

$$\hat{J}_1^2\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2) = j_1(j_1+1)\hbar^2\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2), \quad \hat{J}_{1z}\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2) = m_1\hbar\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2)$$

$$\hat{J}_2^2\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2) = j_2(j_2+1)\hbar^2\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2), \quad \hat{J}_{2z}\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2) = m_2\hbar\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2)$$

となる．$\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ は，確かに，$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ に共通な一つの固有関数である．m_1 と m_2 の異なる値からすれば，このような固有関数は 全部で $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 個だけ存在する．相互に独立な $\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ を同時に考えるには，これだけの基底固有関数が必要になるのは当然である．

一方，(A10-1-4)は $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$ を意味し，$\hat{J}_1$ と $\hat{J}_2$ が可換で $\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2 = \hat{J}_2 \cdot \hat{J}_1$ であるから，$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)(\hat{J}_1 + \hat{J}_2) = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2$ である．従って，

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] = 0 \tag{10-1-6}$$

が成立し，$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ に共通の一つの固有関数が存在することを意味する．故に，(10-1-4)の固有関数 $\psi_j^m(r_1,r_2)$ は，$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ に共通の固有関数である．これを明示する為には，$\psi_j^m(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1j_2jm}(r_1,r_2)$ と表記した方が良いことが判る．

では，合成系の $\psi_j^m(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1j_2jm}(r_1,r_2)$ と直積の $\psi_{j_1j_2}^{m_1m_2}(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ はどのように結び付くのであろうか？

「直積基底と合成系基底：Clebsch-Gordan 係数」

$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ であるから，直積の固有関数は，

$$\hat{J}_z \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) = (m_1 + m_2)\hbar \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) = m\hbar \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) \qquad (10\text{-}1\text{-}7)$$

を満足する．直積の固有関数は，合成系の $\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$ の固有値 m＝m$_1$＋m$_2$の固有関数になっている．$\hat{J}^2, \hat{J}_z$ が可換であること（$\hat{J}^2 \hat{J}_z = \hat{J}_z \hat{J}^2$）に留意して，この両辺に合成系の $\hat{J}^2$ を左から作用させると，

$$\hat{J}_z \hat{J}^2 \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) = (m_1 + m_2)\hbar \hat{J}^2 \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) = m\hbar \hat{J}^2 \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) \qquad (10\text{-}1\text{-}8)$$

である．これは，$\hat{J}^2 \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) \equiv \hat{J}^2 \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ も(A10-1-7)の固有関数であることを意味している．もし，(10-1-7)の固有値 m＝m$_1$＋m$_2$が縮重していなければ，このような固有関数はただ一つしかないはずであるから，

$$\hat{J}^2 \psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) \equiv \hat{J}^2 \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2) = （定数）\cdot \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2) \qquad (10\text{-}1\text{-}9)$$

であり，直積の固有関数 $\psi_{j_1 j_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) \equiv \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ は，$(\hat{J}^2, \hat{J}_z)$ の同時固有関数となっている．即ち，

1）固有値 m＝m$_1$＋m$_2$が縮重していなければ，$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ 系の直積固有関数 $\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_1}^{m_1}(r_2)$ は $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 系の固有関数である．

例えば，m＝(j$_1$+j$_2$)は（m$_1$＝j$_1$，m$_2$＝j$_2$）の場合に限られ，m＝-(j$_1$+j$_2$)も（m$_1$＝-j$_1$，m$_2$＝-j$_2$）の場合しかない．このような m$_1$，m$_2$は j$_1$と j$_2$が与えられた時の最大，最小固有値だからである．

しかし，多くの場合，m＝m$_1$＋m$_2$を満足する（m$_1$，m$_2$）の組みは複数存在し，固有値 m＝m$_1$＋m$_2$は縮重している．　m＝j$_1$＋j$_2$-1 の場合を考えた時，（m$_1$＝j$_1$-1，m$_2$＝j$_2$）と（m$_1$＝j$_1$，m$_2$＝j$_2$-1）のどちらの組みもこれを満足するからである．従って，この場合には，$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ 系の直積固有関数 $\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ は直ちに $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 系の固有関数にならない．しかしながら，摂動法を縮重系に用いる際に議論したように，縮重している場合は，「満足する全ての解の一次結合」を作れば良い．即ち，

2）固有値 m＝m$_1$＋m$_2$が縮重している場合は，m＝m$_1$＋m$_2$を満足する直積の固有関数 $\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ を全部集めて，その適当な１次結合から正規直交基底を作れば，それは $\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$ 系の固有関数となるはずである．

$$\psi_j^m(r_1, r_2) = \sum_{m = m_1 + m_2} c(m_1)\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m - m_1}(r_2) \qquad (10\text{-}1\text{-}10)$$

が正規直交基底となるように係数を決めれば良いわけである．

係数は $c(m_1)$ は，$j, m, j_1, j_2, m_1, m_2 = m - m_1$ が与えられた時に決まる係数であるから，

$c(m_1) \equiv c(j_1, m_1, j_2, m_2 = m - m_1, j, m)$の意味である．これは,

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle \tag{10-1-11}$$

のように表現され，Clebsch-Gordan 係数と呼ばれる．

$$\psi_j^m(r_1 r_2) = \sum_{m=m_1+m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle \psi_{j_1}^{m_1}(r_1) \psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$$

$$= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle \psi_{j_1}^{m_1}(r_1) \psi_{j_2}^{m_2}(r_2) \tag{10-1-12}$$

である．ただし二番面の 2 重和で書いた場合は，$m = m_1 + m_2$を満足しない場合の Clebsch-Gordan 係数は 0 と約束する．m_1と m_2の許される範囲を考えれば，直積固有関数は全部で$(2j_1+1)(2j_2+1)$個ある．従って，合成系の固有関数は$(2j_1+1)(2j_2+1)$個の直積固有関数の 1 次結合で作られ，その 1 次結合係数が Clebsch-Gordan 係数で，相互に直交する 1 次結合を与える．

ところで，$\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$の z 成分については，$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$であることを使った．ここでは，$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2$の演算子について考え，上記の 1 次結合を作るための準備とする．両者は可換で$\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2 = \hat{J}_2 \cdot \hat{J}_1$であるから，

$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2$　また，$\hat{J}_1 \cdot \hat{J}_2 = \hat{J}_{1x} \cdot \hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y} \cdot \hat{J}_{2y} + \hat{J}_{1z} \cdot \hat{J}_{2z}$

である．故に，

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2(\hat{J}_{1x} \cdot \hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y} \cdot \hat{J}_{2y}) + 2\hat{J}_{1z} \cdot \hat{J}_{2z} \tag{10-1-13}$$

となる．一方，

$$\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} = (\hat{J}_{1x} + i\hat{J}_{1y})(\hat{J}_{2x} - i\hat{J}_{2y}) = \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y} + i\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x} - i\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y}$$

$$\hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} = (\hat{J}_{1x} - i\hat{J}_{1y})(\hat{J}_{2x} + i\hat{J}_{2y}) = \hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y} - i\hat{J}_{1y}\hat{J}_{2x} + i\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2y}$$

であるから，この和をとれば，

$$\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+} = 2(\hat{J}_{1x}\hat{J}_{2x} + \hat{J}_{1y}\hat{J}_{2y}) \tag{10-1-14}$$

である．従って，(10-1-13)と(10-1-14)から，合成系角運動量の２乗演算子は，

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + (\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}) + 2\hat{J}_{1z} \cdot \hat{J}_{2z} \tag{10-1-15}$$

となる．右辺の全ての演算子は$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$系の固有関数と固有値から記述できることが判る．第二項の$(\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+})$については（2-5-9）を参照のこと．従って，合成系の$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2$演算子も$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$系の固有関数と固有値で記述できる．

次節では，$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2$，$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}$，$\hat{J}_\pm = (\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm})$を使って，合成系の$|j_1, j_2; j, m\rangle = \psi_j^m(r_1, r_2)$固有関数を直積固有関数から具体的に作ってみる．

(10-2)　直積基底から合成系基底を作る

（j$_1$，j$_2$）が与えられたとして，$\left|j_1,m_1,j_2,m_2\right\rangle=\left|j_1,m_1\right\rangle\left|j_2,m_2\right\rangle=\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$を考える．（m$_1$=j$_1$，m$_2$=j$_2$）である m$_1$，m$_2$ が最大である状態は各々ただ一つしかないから，m＝j$_1$＋j$_2$ であるような$\left|j_1,j_2;j,m\right\rangle=\psi_j^m(r_1,r_2)$もただ一つしかない．故に，

$$\left|j_1,j_2;j,m\right\rangle=\psi_j^{j_1+j_2}(r_1,r_2)=\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)=\left|j_1,j_1\right\rangle\left|j_2,j_2\right\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}1)$$

である． m$_1$=j$_1$,m$_2$=j$_2$ で最大であるから，m＝j$_1$＋j$_2$ も最大である．一般に m の最大値は＋j であるから， j＝(j$_1$＋j$_2$)＝m でなければならない「(2-4-17)の 2）を参照のこと」． (10-2-1)の固有関数に$\hat{J}^2$を作用させれば，これを確認できる．

$$\begin{aligned}\hat{J}^2\psi_j^m(r_1,r_2)&=\{\hat{J}_1^2+\hat{J}_2^2+(\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-}+\hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+})+2\hat{J}_{1z}\cdot\hat{J}_{2z}\}\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)\\&=\{j_1(j_1+1)+j_2(j_2+1)+2j_1j_2\}\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)\\&=(j_1+j_2)(j_1+j_2+1)\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)\end{aligned} \qquad (10\text{-}2\text{-}2)$$

$(\hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-}+\hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+})$は上昇演算子を含むので，m$_1$=j$_1$,m$_2$=j$_2$ の最大量子数を持つ固有関数直積に作用すればその結果は０である．最後の等式は，(10-2-1)の固有関数が j＝(j$_1$＋j$_2$)＝m の量子数を持つことを意味している．即ち，

$$\left|j_1,j_2;j_1+j_2,j_1+j_2\right\rangle=\psi_{j_1+j_2}^{j_1+j_2}(r_1,r_2)=\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)=\left|j_1,j_1\right\rangle\left|j_2,j_2\right\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}1)$$

である．この j＝m＝(j$_1$＋j$_2$)を持つ合成系固有関数に昇降演算子$\hat{J}_\pm=(\hat{J}_{1\pm}+\hat{J}_{2\pm})$を作用させてみる．個々の昇降演算子は (2-5-9)で論じたように，

$$\begin{aligned}\hat{J}_{1+}\psi_{j_1}^{m_1}&=\sqrt{(j_1-m_1)(j_1+m_1+1)}\hbar\psi_{j_1}^{m_1+1}\\\hat{J}_{1-}\psi_{j_1}^{m_1}&=\sqrt{(j_1+m_1)(j_1-m_1+1)}\hbar\psi_{j_1}^{m_1-1}\end{aligned} \qquad (10\text{-}2\text{-}3)$$

であり，$\hat{J}_{2\pm}$に関しても同様である．上昇演算子$\hat{J}_+=(\hat{J}_{1+}+\hat{J}_{2+})$を(10-2-1)に作用させれば，当然これは０となる． m＝(j$_1$＋j$_2$)は最大量子数だからである．

$$\hat{J}_+\psi_{j_1+j_2}^{j_1+j_2}(r_1,r_2)=(\hat{J}_{1+}+\hat{J}_{2+})\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)=0 \qquad (10\text{-}2\text{-}4)$$

一方，$\hat{J}_-=(\hat{J}_{1-}+\hat{J}_{2-})$の下降演算子を作用させると，

$$\hat{J}_-\psi_{j_1+j_2}^{j_1+j_2}(r_1,r_2)=(\hat{J}_{1-}+\hat{J}_{2-})\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)$$

であるから，左辺と右辺は各々次のように具体的に表現できる，

$$\hat{J}_-\psi_{j_1+j_2}^{j_1+j_2}(r_1,r_2)=\hbar\sqrt{2(j_1+j_2)}\psi_{j_1+j_2}^{j_1+j_2-1}(r_1,r_2)$$

$$(\hat{J}_{1-}+\hat{J}_{2-})\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)=\hbar\sqrt{2j_1}\psi_{j_1}^{j_1-1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)+\hbar\sqrt{2j_2}\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2-1}(r_2)$$

左辺＝右辺であるから，これを整理すると，

$$\psi_{j_1+j_2}^{j_1+j_2-1}(r_1,r_2)=\frac{1}{\sqrt{(j_1+j_2)}}\{\sqrt{j_1}\cdot\psi_{j_1}^{j_1-1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)+\sqrt{j_2}\cdot\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2-1}(r_2)\} \qquad (10\text{-}2\text{-}5)$$

となる．(10-2-5)は j＝(j$_1$＋j$_2$), m＝(j$_1$＋j$_2$)-1 を持つ固有関数である．このように，

$\hat{J}_- = (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-})$ の下降演算子を次々に作用させて行けば，j＝ (j$_1$＋j$_2$)は共通で，m＝(j$_1$＋j$_2$)，(j$_1$＋j$_2$)-1，・・・，-(j$_1$＋j$_2$)の，2(j$_1$＋j$_2$)+1 個の合成系固有関数が得られる．

次は，m＝(j$_1$＋j$_2$)-1 の $|j_1, j_2; j, m\rangle = \psi_j^m(r_1, r_2)$ を考えよう．m＝(j$_1$＋j$_2$)-1 を満足する直積固有関数は，既に指摘しておいたように，次ぎの二つしかない，

$$\psi_{j_1}^{j_1-1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2) = |j_1, j_1-1\rangle|j_2, j_2\rangle,\quad \psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2-1}(r_2) = |j_1, j_1\rangle|j_2, j_2-1\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}6)$$

二つの直交基底から作ることができる直交する１次結合は二つしかない．(A10-2-5)はその一つで既に得ている，これと直交するもう一つの１次結合は，(A10-2-5)の係数を入れ替えて，和を差にしたものである．これを取りあえず j は何だか判らないとして，$\psi^{j_1+j_2-1}(r_1, r_2)$ と書くことにすると，

$$\psi^{j_1+j_2-1}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{(j_1+j_2)}}\{\sqrt{j_2}\cdot\psi_{j_1}^{j_1-1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2) - \sqrt{j_1}\cdot\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2-1}(r_2)\} \qquad (10\text{-}2\text{-}7)$$

である．(10-2-5)と(10-2-7)は m＝(j$_1$＋j$_2$)-1 が同じで，直交する訳だから，(10-2-7)の j は j＝(j$_1$＋j$_2$)の固有関数ではない．最大の j＝ (j$_1$+j$_2$)を除いて，m＝(j$_1$＋j$_2$)-1 を与える j は j＝(j$_1$＋j$_2$)-1 しかない．従って，(A10-2-7)は j＝(j$_1$＋j$_2$)-1，m＝(j$_1$＋j$_2$)-1 の固有関数でなければならない．即ち，

$$\psi_{j_1+j_2-1}^{j_1+j_2-1}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{(j_1+j_2)}}\{\sqrt{j_2}\cdot\psi_{j_1}^{j_1-1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2) - \sqrt{j_1}\cdot\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2-1}(r_2)\} \qquad (10\text{-}2\text{-}8)$$

である．これは， j＝(j$_1$＋j$_2$)-1＝m なる固有関数であるから，(10-2-8)に上昇演算子 $\hat{J}_+ = (\hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+})$ を作用させれば

$$\hat{J}_+\psi_{j_1+j_2-1}^{j_1+j_2-1}(r_1, r_2) = (\hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+})\psi_{j_1+j_2-1}^{j_1+j_2-1}(r_1, r_2) = 0 \qquad (10\text{-}2\text{-}9)$$

となる．一方， $\hat{J}_- = (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-})$ の下降演算子を(10-2-8)の $\psi_{j_1+j_2-1}^{j_1+j_2-1}(r_1, r_2)$ に次々に作用させれば，j＝ (j$_1$＋j$_2$)-1 は共通で，m＝(j$_1$＋j$_2$)-1，(j$_1$＋j$_2$)-2，・・・，-(j$_1$＋j$_2$)+1 の，2(j$_1$＋j$_2$− 1)+1 個の合成系固有関数が得られる．

次ぎは， m＝(j$_1$＋j$_2$)-2 である $|j_1, j_2; j, m\rangle = \psi_j^m(r_1, r_2)$ を考える．m＝(j$_1$＋j$_2$)-2 を満足する直積固有関数は次の三つしかない．省略形で書くと，

$$|j_1, j_1-2\rangle|j_2, j_2\rangle,\quad |j_1, j_1-1\rangle|j_2, j_2-1\rangle,\quad |j_1, j_1\rangle|j_2, j_2-2\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}10)$$

である．この１次結合からは，相互に直交する三つの $|j_1, j_2; j, m\rangle = \psi_j^m(r_1, r_2)$ を作ることがでる．これらを簡略化して $|j, m\rangle$ と書くと，このうちの $|j_1+j_2, j_1+j_2-2\rangle$，$|j_1+j_2-1, j_1+j_2-2\rangle$ の二つは，既に j＝(j$_1$＋j$_2$)，j＝(j$_1$＋j$_2$)-1 の合成系固有関数として得られているので，三番目の合成系固有関数は，$|j_1+j_2-2, j_1+j_2-2\rangle$ でなければならない．これは j＝(j$_1$＋j$_2$)-2＝m の固有関数であり， $\hat{J}_+ = (\hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+})$ を

作用させればその結果は０となる．一方，$\hat{J}_{-}=(\hat{J}_{1-}+\hat{J}_{2-})$の下降演算子を次々に作用させて行けば，j＝ ($j_1$＋$j_2$)-2 は共通で，m＝($j_1$＋$j_2$)-2，($j_1$＋$j_2$)-3，・・・，-($j_1$＋$j_2$)+2 の，2($j_1$＋$j_2$− 2)+1 個の合成系固有関数が得られる．

以上のように，$\left|j_1+j_2,j_1+j_2\right\rangle=\psi_{j_1+j_2}^{j_1+j_2}(r_1,r_2)$＝$\psi_{j_1}^{j_1}(r_1)\psi_{j_2}^{j_2}(r_2)$＝$\left|j_1,j_1\right\rangle\left|j_2,j_2\right\rangle$から出発して，m＝($j_1$＋$j_2$)，($j_1$＋$j_2$)-1，・・の直積固有関数の組みを考えて行けば， j＝(j_1＋j_2)，(j_1＋j_2)-1，・・の順で 1 づつ小さな j の合成系固有関数が得られる．j は何処まで小さくなるのであろうか？

「合成系 j の最大値と最小値」

(j_1＋j_2)が j の最大値であることは，既に確認した．j_1＞j_2として j の最小値を考えよう．m＝(j_1＋j_2)-n を満足する直積固有関数の組みは，j_1，j_2 は十分大きいとして，

$$\left|j_1,j_1-n\right\rangle\left|j_2,j_2\right\rangle,\ \left|j_1,j_1-n+1\right\rangle\left|j_2,j_2-1\right\rangle,\ \cdots,$$
$$\cdots\cdots,\ \left|j_1,j_1-1\right\rangle\left|j_2,j_2-n+1\right\rangle,\ \left|j_1,j_1\right\rangle\left|j_2,j_2-n\right\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}11)$$

である．全部で(n+1)個ある．もう一つだけ小さな m＝(j_1＋j_2)− (n+1)を考え，これを満足する直積固有関数の組みを書けば，

$$\left|j_1,j_1-n-1\right\rangle\left|j_2,j_2\right\rangle,\ \left|j_1,j_1-n\right\rangle\left|j_2,j_2-1\right\rangle,\ \cdots,$$
$$\cdots\cdots,\ \left|j_1,j_1-1\right\rangle\left|j_2,j_2-n\right\rangle,\ \left|j_1,j_1\right\rangle\left|j_2,j_2-n-1\right\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}12)$$

である．全部で(n+2)個となる．

しかし， n=0，1, 2, ・・・と増加させてゆくと，j は 1 づつ減少して行くが，(10-2-11)でいつかはj_2− n＝$m_{2\ (min)}$ ＝-j_2が実現する． j_1＞j_2の仮定から，これは j_1− n＝$m_{1\ (min)}$ ＝-j_1 の実現に先行する． n=2 j_2 を意味するから，この時 m＝(j_1 − j_2)＞０である．この時新たに加わった合成系固有関数は，j＝(j_1− j_2)＝m を持つ． $m_{2\ (min)}$ ＝-j_2を超える$\left|j_2,m_2\right\rangle$は存在しないので，m＝($j_1$− j_2)より一つ小さな(10-2-12)の直積固有関数のうち，$\left|j_1,j_1\right\rangle\left|j_2,j_2-n-1\right\rangle$は存在しない． j＝($j_1$− j_2)＝m より小さな j は実現しないので，j＝(j_1− j_2)が最小値である．j_1<j_2として考えれば，j＝(j_2− j_1)＝m が最小値となる．即ち，j の最大値と最小値は，

$$|\,j_1-j_2\,|\leqq j\leqq(j_1+j_2) \qquad (10\text{-}2\text{-}13)$$

である．j の最大値と最小値が判ったので，合成系固有関数の総数は次式から，

$$\sum_{j_{\min}=|j_1-j_2|}^{j_{\max}=j_1+j_2}(2j+1)=(j_1+j_2+1)^2-(j_1-j_2)^2=(2j_1+1)(2j_2+1) \qquad (10\text{-}2\text{-}14)$$

となる．直積固有関数の総数に等しいことが判る．

(10-3)　合成系固有関数を求める手続き

以上の合成系固有関数を求める手続きは，図 10-1 のように模式的に表現出来る．各行は m が同一，各列は j が同一である．最初に考える固有関数は(10-2-1)の$\left|j_1+j_2,j_1+j_2\right\rangle=\psi^{j_1+j_2}_{j_1+j_2}(r_1,r_2)=\psi^{j_1}_{j_1}(r_1)\psi^{j_2}_{j_2}(r_2)=\left|j_1,j_1\right\rangle\left|j_2,j_2\right\rangle$であり，↓は下降演算子の作用，$\perp$は直交化を意味する．直交化で得られる固有関数は常に$\left|j_1+j_2-n,j_1+j_2-n\right\rangle$であり，上昇演算子を作用させると 0 となるものである．

m=j	j_1+j_2	j_1+j_2-1	・・・・	$\lvert j_1-j_2\rvert$
j_1+j_2	$\lvert j_1+j_2,j_1+j_2\rangle$			
	↓			
j_1+j_2-1	$\lvert j_1+j_2,j_1+j_2-1\rangle$ $\perp$	$\lvert j_1+j_2-1,j_1+j_2-1\rangle$		
	↓	↓		
j_1+j_2-2	$\lvert j_1+j_2,j_1+j_2-2\rangle$	$\lvert j_1+j_2-1,j_1+j_2-2\rangle$ $\perp$ ・		
	↓	↓		
・			・ $\perp$	$\lvert \lvert j_1-j_2\rvert,\lvert j_1-j_2\rvert\rangle$
				↓
・				・
				↓
				$\lvert \lvert j_1-j_2\rvert,-\lvert j_1-j_2\rvert\rangle$
	↓	↓		
・	$\lvert j_1+j_2,-(j_1+j_2-1)\rangle$	$\lvert j_1+j_2-1,-(j_1+j_2-1)\rangle$		
	↓			
・	$\lvert j_1+j_2,-(j_1+j_2)\rangle$			
$-(j_1+j_2-1)$				
$-(j_1+j_2)$				

図 10-1．合成系固有関数を求める手続き．

図 10-1 左下の$\left|j_1+j_2,-(j_1+j_2)\right\rangle=\left|j_1,-j_1\right\rangle\left|j_2,-j_2\right\rangle$から始めることもできる．この場合は，↓が反対の↑に変わるから，上昇演算子を使うことになる．直交化で得られる固有関数は，下降演算子を作用させれば 0 となるものである．

図 10-1 の手続きから判るように，直交化で得られる m＝j の$\left|j,j\right\rangle$を j＝j_1＋j_2～｜j_1− j_2｜について求めておけば，各々に下降演算子を作用させ，全ての合成系固有関数を直積固有関数から求めることが出来る．

m＝j である$|j,j\rangle$は，上昇演算子を作用させると０となるから，この条件を用いて$|j,j\rangle$の展開係数（Clebsch-Gordan 係数）を漸化式の形で求めることができる．表 A10-1 に示すように，合成系$|j,j\rangle = |j_1+j_2-p, j_1+j_2-p\rangle$に結び付く直積基底の数は限られているから，次のような１次結合で表現できる：

$$|j_1+j_2-p, j_1+j_2-p\rangle = \sum_{q=0}^{p} c_q |j_1, j_1-p+q\rangle |j_2, j_2-q\rangle \qquad \text{(A10-3-1)}$$

$j_1 > j_2$の場合は，$0 \le p \le 2j_2$　である．

表 10-1．合成系固有関数と直積固有関数の結合

m	$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$合成系基底	$\{\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$直積系基底
m =j1＋j2	$\|j_1+j_2, j_1+j_2\rangle$	$\|j_1, j_1\rangle\|j_2, j_2\rangle$
m =j1＋j2−1	$\|j_1+j_2, j_1+j_2-1\rangle$ $\|j_1+j_2-1, j_1+j_2-1\rangle$	$\|j_1, j_1-1\rangle\|j_2, j_2\rangle$ $\|j_1, j_1\rangle\|j_2, j_2-1\rangle$
m =j1＋j2−2	$\|j_1+j_2, j_1+j_2-2\rangle$ $\|j_1+j_2-1, j_1+j_2-2\rangle$ $\|j_1+j_2-2, j_1+j_2-2\rangle$	$\|j_1, j_1-2\rangle\|j_2, j_2\rangle$ $\|j_1, j_1-1\rangle\|j_2, j_2-1\rangle$ $\|j_1, j_1\rangle\|j_2, j_2-2\rangle$
m =j1＋j2−3	$\|j_1+j_2, j_1+j_2-3\rangle$ $\|j_1+j_2-1, j_1+j_2-3\rangle$ $\|j_1+j_2-2, j_1+j_2-3\rangle$ $\|j_1+j_2-3, j_1+j_2-3\rangle$	$\|j_1, j_1-3\rangle\|j_2, j_2\rangle$ $\|j_1, j_1-2\rangle\|j_2, j_2-1\rangle$ $\|j_1, j_1-1\rangle\|j_2, j_2-2\rangle$ $\|j_1, j_1\rangle\|j_2, j_2-3\rangle$
·	· ·	· ·

上昇演算子は，

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+} \quad \text{であり，} \quad \hat{J}_+|j,m\rangle = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}\cdot\hbar\cdot|j,m+1\rangle$$

であるから，これを(10-2-15)の両辺に作用させた結果＝0 とすれば良い．

$$\hat{J}_+|j_1+j_2-p, j_1+j_2-p\rangle = \hat{J}_+ c_0 |j_1, j_1-p\rangle|j_2, j_2\rangle + \hat{J}_+ c_p |j_1, j_1\rangle|j_2, j_2-p\rangle + \hat{J}_+\sum_{q=1}^{p} c_q |j_1, j_1-p+q\rangle|j_2, j_2-q\rangle \qquad \text{(10-3-2)}$$

右辺側で q=0，p の項は最大の m_1，m_2 を持つので，$\hat{J}_+ = \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}$ を作用させた後に一つの直積項しか残らない．これらを，二つの直積項を残す一般項から予め分離しておくと都合が良い．(10-3-2)の右辺は，

$$(10\text{-}3\text{-}2)\text{の右辺} = \sum_{q=0}^{p-1} c_q \sqrt{(p-q)(2j-p+q+1)}\,\big|j_1, j_1-p+q+1\big\rangle\big|j_2, j_2-q\big\rangle$$

$$+\sum_{q=1}^{p} c_q \sqrt{q(2j-q+1)}\,\big|j_1, j_1-p+q\big\rangle\big|j_2, j_2-q+1\big\rangle \qquad (10\text{-}3\text{-}3)$$

となる. 第 1 項で $q \to (q-1)$，$\sum_{q=0}^{p-1} \to \sum_{q=1}^{p}$ の変更を同時に行えば内容は不変で，直積基底は第 2 項と同一表現となる．従って，(10-3-2)＝0 は，

$$\sum_{q=1}^{p}\{c_{q-1}\sqrt{(p-q+1)(2j-p+q)} + c_q\sqrt{q(2j-q+1)}\}\big|j_1, j_1-p+q\big\rangle\big|j_2, j_2-q+1\big\rangle = 0$$

であり，係数が 0 であることを意味している．故に，次の係数に関する漸化式，

$$c_q = -\sqrt{\frac{(p-q+1)(2j_1-p+q)}{q(2j_2-q+1)}}\cdot c_{q-1} \qquad (10\text{-}3\text{-}4)$$

を得る．この漸化式から

$$\big|j_1+j_2-p, j_1+j_2-p\big\rangle = \sum_{q=0}^{p} c_q \big|j_1, j_1-p+q\big\rangle\big|j_2, j_2-q\big\rangle \qquad (10\text{-}3\text{-}5)$$

である．このように，j＝m の合成系基底は直積の 1 次結合として具体的に表現できる．これらの係数を規格化し，あとは下降演算子を作用させれば，Clebsch-Gordan 係数を決めることができる． $0 \le p \le 2j_2$（$j_1 > j_2$ の場合）であるから，p＝0，1, 2,・・と順番に求めて行くことになる．

「合成系固有関数を求める手続き」が威力を発揮する具体例は，(§11-4)，(§12-4，-5，6)で述べるので，ぜひ，これらの節も含めて読んで頂きたい．そこでは，Clebsh-Gordan 係数 $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | (j_1, j_2)\, j\, m\rangle$ で $j_2 = 1/2$，$j_2 = 1$ の場合が利用されるので，以下に具体的な係数値を掲げておく：

$$\left\langle j_1 m_1, \frac{1}{2} m_2 \middle| (j_1, \frac{1}{2})\, j\, m \right\rangle \qquad (10\text{-}3\text{-}6)$$

	$j = j_1 + 1/2$	$j = j_1 - 1/2$
$m_2 = 1/2$	$\sqrt{\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}}$	$-\sqrt{\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}}$
$m_2 = -1/2$	$\sqrt{\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}}$	$\sqrt{\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}}$

$$\left\langle j_1 m_1, 1 m_2 \middle| (j_1, 1)\, j\, m \right\rangle \tag{10-3-7}$$

	$j = j_1 + 1$	$j = j_1$	$j = j_1 - 1$
$m_2 = 1$	$\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1+m)(j_1-m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{2j_1(2j_1+2)}}$
$m_2 = 0$	$\sqrt{\frac{(j_1-m+1)(j_1+m+1)}{(2j_1+1)(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{m}{j_1(j_1+1)}}$	$-\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m)}{j_1(2j_1+1)}}$
$m_2 = -1$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1-m+1)}{(2j_1+1)(2j_1+2)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1-m)(j_1+m+1)}{2j_1(j_1+1)}}$	$\sqrt{\frac{(j_1+m+1)(j_1+m)}{2j_1(2j_1+1)}}$

（10-4）Clebsch-Gordan 係数と Wigner の 3n-j 記号， Racah の V，W 係数

以上のように，二つの角運動量の合成とは， j_1 と j_2 が与えられた時，(j，m) で指定される $\psi_j^m(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1 j_2 j m}(r_1,r_2)$ の固有関数を， $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 個の $\{\hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$ 系直積固有関数 $\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$ の 1 次結合で表現することである．この 1 次結合の係数が Clebsch-Gordan 係数である．合成系の角運動量の量子数は，$|j_1 - j_2| \leqq j \leqq (j_1 + j_2)$ の異なる値を取り，この j により m の範囲が決まる．量子数 $j = (j_1 + j_2)$ は，二つの「角運動量ベクトルの向き」が同じである場合，$j = |j_1 - j_2|$ は「向き」が反対である場合，と思えば「古典力学の角運動量ベクトルの和」とのアナロジーから理解しやすい． Clebsch-Gordan 係数は「角運動量のベクトル結合係数」とも呼ばれる．

(10-2-14)から判るように，$\psi_j^m(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1 j_2 j m}(r_1,r_2)$ もまた $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 次元の正規直交基底をなす．図 10-2 に示すように，独立な $\hat{J}_1, \hat{J}_2$ から成る系の運動状態は $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 次元の状態空間で表現されるから，異なる (j, m) の固有関数も，やはり，$(2j_1+1)(2j_2+1)$ 個だけ存在することになる．表現の仕方は違っても，考えている対象は同じだからである．

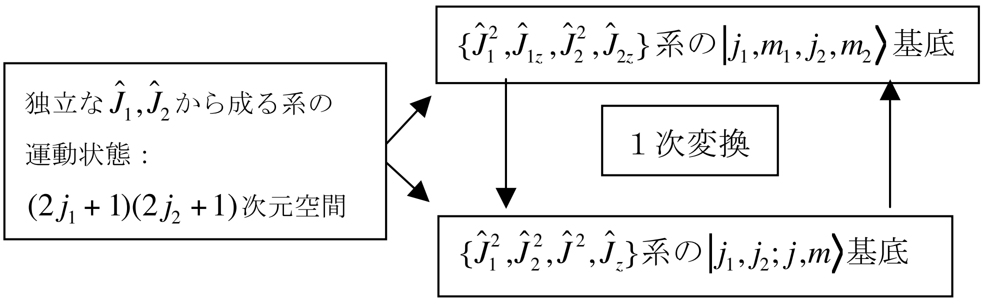

図 10-2．独立な $\hat{J}_1, \hat{J}_2$ 合成系の運動空間とその基底

(10-1-12), (10-2-15) の Clebsch-Gordan 係数は，二つの $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 次元の正規直交基底の間の 1 次変換係数であるから，$(2j_1+1)(2j_2+1)$x$(2j_1+1)(2j_2+1)$ 次元のユニタリー変換行列をなす．この逆変換であるユニタリー変換行列も当然存在することになる． 表 10-1 に示したように，m が同じである基底だけが 1 次変換で結ばれるので，両基底の順序を，表 10-1 のように取れば，$(2j_1+1)(2j_2+1)$x$(2j_1+1)(2j_2+1)$ 次元のユニタリー変換行列はブロック対角化されたものとなる．また，図 10-1 の合成系固有関数を求める手続きに従えば，実数要

素を持つユニタリー変換行列が得られるので，変換行列はブロック対角化された直交変換行列である．

Clebsch-Gordan 係数が$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$と表記されることは(§10-1)で述べた．これらは１次結合係数として(10-1-12)や(10-2-15)に示しておいた．しかし，$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$は基底の１次変換係数であるから，旧基底に右側から掛かる係数として，

$$\psi_j^m(r_1r_2)=\sum_{m=m_1+m_2}\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$$

$$=\sum_{m_1}\sum_{m_2}\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle \qquad (10\text{-}1\text{-}12')$$

のように書く方がより好ましい表現である．単なる係数であるから，基底関数の右左のどちら側に置いても良いのは当然であるが，この表記法の方が良い．

また，Clebsch-Gordan 係数が$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$のスカラ－ 積の形式で記述されることも次のように考えれば理解できる． (10-1-12’)の両辺に，一つの$\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$を左から掛けて変数で積分すれば，$\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$の直交性により，右辺では$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$のみが残り，左辺は文字通りスカラ－ 積$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$である． Clebsch-Gordan 係数が$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$と表記される理由である．

一般の Clebsch-Gordan 係数$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle$を，漸化式ではなく，直接書き下すことができることは，Wigner と Racah によって示されている（Condon and Shortley, 1953, 75p）：

$$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle=\delta(m,m_1+m_2)$$
$$\times\sqrt{\frac{(j+j_1-j_2)!(j-j_1+j_2)!(j_1+j_2-j)!(j+m)!(j-m)!(2j+1)}{(j+j_1+j_2+1)!(j_1-m_1)!(j_1+m_1)!(j_2-m_2)!(j_2+m_2)!}}$$
$$\times\sum_k\frac{(-1)^{k+j_2+m_2}(j+j_2+m_1-k)!(j_1-m_1+k)!}{(j-j_1+j_2-k)!(j+m-k)!k!(k+j_1-j_2-m)!} \qquad (10\text{-}2\text{-}19)$$

ここでの k の和は，階乗に負の整数が現れない範囲の全ての正の整数に関する和を取ることを意味する．(10-2-19)は実数であり，

$$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle=\langle j,m|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}20)$$

が成り立つ．既に述べたように，Clebsch-Gordan 係数は，二つの$(2j_1+1)(2j_2+1)$次元の正規直交基底の間の１次変換係数であるから，$(2j_1+1)(2j_2+1)$x$(2j_1+1)(2j_2+1)$次元の直交変換行列をなす．この逆変換である直交変換行列も当然存在し，

$\langle j,m|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$は，以下のような(10-1-12')の逆変換の係数である：

$$\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)=\sum_{m=m_1+m_2}\psi_j^m(r_1r_2)\langle j,m|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle \qquad (10\text{-}2\text{-}21)$$

(10-2-20)は，直交行列の逆行列が転置行列であることに対応している．故に，

$$\sum_{m_1,m_2}\langle j',m'|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle=\delta(j,j')\delta(m',m)$$

$$\sum_{j,,m}\langle j_1,m_1',j_2,m_2'|j,m\rangle\langle j,m|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle=\delta(m_1',m_1)\delta(m'_2,m_2) \qquad (10\text{-}2\text{-}22)$$

である．

Clebsch-Gordan 係数を対称性を考慮して表記法を少し書き換えたものが，次の Wigner の 3j-記号（3j symbol）や Racah の V 係数（Racah V coefficients）である．二つの角運動量の合成の定量的議論では，Clebsch-Gordan 係数よりもむしろ，Wigner の 3j-記号や Racah の V 係数がよく使われる．Clebsch-Gordan 係数と 3j-記号，V 係数の関係は以下の通りである，

$$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle=\langle j,m|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle=(-1)^{-j_1+j_2-m}\sqrt{2j+1}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \qquad (10\text{-}2\text{-}23)$$

$$\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j,m\rangle=(-1)^{l+m}\sqrt{2j+1}\,V(j_1j_2j;m_1m_2-m) \qquad (10\text{-}2\text{-}24)$$

従って，Wigner の 3j-記号と Racah の V 係数の関係は.

$$V(j_1j_2j;m_1m_2m)=(-1)^{-j_1+j_2+j}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \qquad (10\text{-}2\text{-}25)$$

となる． Clebsch-Gordan 係数の直接表現式(A10-2-19)と(A10-2-23)，(A10-2-24)の関係から，Wigner の 3j-記号も Racah の V 係数も，Clebsch-Gordan 係数と同様にその直接表現が可能である． また， Clebsch-Gordan 係数に直交性に関する関係式(A10-2-22)が成立するように，類似の直交関係は 3j-記号や V 係数にも存在する．次節でこの点を少し補足する．

三つ以上の角運動量の合成は，二つの角運動量の合成を繰り返すことによって可能となる．三つの角運動量の合成についての具体的議論には，Wigner の 6j-記号や Racah の W 係数が使われ，四つの角運動量の合成には，Wigner の 9j-記号が使われる．一般には，Wigner の 3n-j 記号（Wigner 3n-j symbols）と呼ばれ， n=1 の 3j が 2 つの合成の場合，n=2 の 6j が 3 つの合成の場合，n=3 の 9j が 4 つの合成の場合，・・・，となる．このような三つ以上の角運動量の合成に関する一般論は易しくはない．ここでは，「二つの角運動量の合成を繰り返すことにより，

三つ以上の角運動量の合成ができる」との概念的に理解するにとどめよう．次節に，Wigner の 3-j 記号などについて若干の補足を記すが，詳しくは Condon and Odabasi(1980), Cowan(1981)，Sobelman(1991)などの原子分光学の教科書の該当個所，或いは Zare(1988), Rose (1957), Edmonds(1957)などの「角運動量」に関する専門書を参照して頂くことにしよう．

角運動量演算子の諸性質やこれから派生する問題は, 3 次元空間に関する回転群の議論から見通しが良くなる（山内, 1957）. 犬井他（1980）, Tinkham, M. (1964) にも回転群の解説がある．ただし，この種の議論は有用ではあるが敷き居が高く，群論の原子分光学への応用を述べた Condon and Odabasi(1980)と同様に，この修得は容易ではない．分光学の専門家を目指さない限り，$(nl)^q$ 電子配置のエネルギーレベルについて群論の応用結果をまとめた Nielsen and Koster (1963) を利用する立場で良いと思う.

群論の教科書は，山内（1957）の名著の他にも，物理系の学生を対象にした吉川（1996）や非物理系の学生を対象にした藤永・成田（2001）の教科書が出版されている．化学系学生を対象にした高木(2010)のテキストの 1~5 章は，$3d^n$ 金属錯体への群論応用の入門書である．Harris and Bertolucci (1989)は振動分光学を主体に群論の化学への応用を解説している．分子軌道法や振電相互作用の説明のあり，優れた入門書である．高木(2010)や Harris and Bertolucci (1989)を足掛かりにして，上記の専門書にも挑むことを奨励したい.

ところで，図 10-2 に示したように，どちらの「基底（固有関数）」を用いても話しは同じなら，判りやすい「基底（固有関数）」を用いて議論すれば良いではないかと思う．$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}\}$系の直積基底$\psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$は，一粒子的で，人間の頭にはこちらの方が断然判りやすい．では何故「面倒な合成系基底」をわざわざ考えねばならないのであろうか？１中心多電子系の$\hat{H}$と可換であるのは, 残念ながら, 個々の電子の$\hat{l}_i, \hat{s}_i$ではない. 初めに記したように, 可換であるのは, 全軌道・スピン角運動量$\hat{L}$，$\hat{S}$，全角運動量$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$である．これらは全て，一粒子的なものから「合成された角運動量」である. このことが, 合成$\{\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$系の固有関数$\psi_j^m(r_1,r_2) \equiv \psi_{j_1 j_2 j m}(r_1,r_2)$を考えねばならない理由である. 我々は，合成系の$\left|j_1, j_2; j, m\right\rangle = \psi_j^m(r_1,r_2)$基底が，１粒子的な直積基底

$$\left|j_1, m_1, j_2, m_2\right\rangle = \left|j_1, m\right\rangle\left|j_2, m_2\right\rangle = \psi_{j_1}^{m_1}(r_1)\psi_{j_2}^{m_2}(r_2)$$

からどのように作られるかを知ることで満足するしかないのである．この作り方を指定するのが, 二つの角運動量の合成の場合は Clebsch-Gordan 係数である.

次章では，一中心多電子系の$\hat{H}$と可換である全軌道・スピン角運動量$\hat{L}$，$\hat{S}$，全角運動量$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$を考えるが, その前に Wigner の 3-j 記号について補足する.

(10-5)　電子反発エネルギーと Wigner の 3j–記号

原子スペクトルの理論では, Wigner の 3n-j 記号は Clebsch-Gordon 係数や Racah の V，W 係数とともに多用されるが，これを日常的に必須としない立場からすると，面倒な内容であり出来れば深入りしたくはない．しかし，§**8-3** で考えた 2 電子演算子のスカラ− 積，即ち，一中心多電子系の電子反発エネルギーの平均値，

$$\langle\Psi|\sum_{i>}\sum_{j}^{N}\hat{g}_{ij}|\Psi\rangle=\sum_{i>}\sum_{j}^{N}[\langle i\,j|\hat{g}|i\,j\rangle-\langle i\,j|\hat{g}|j\,i\rangle] \tag{8-3-14}$$

が 3-j 記号を用いて簡単に表現されることは重要である．このスカラ− 積は，第一項のク− ロン積分と第二項の交換積分からなり，

$$\langle a\,b|\hat{g}|c\,d\rangle\equiv\iint\psi_a{}^*(\xi_i)\psi_b{}^*(\xi_j)\hat{g}(\xi_i,\xi_j)\psi_c(\xi_i)\psi_d(\xi_j)d\xi_i d\xi_j \tag{8-3-13}$$

の積分で定義した． 2 電子間の静電相互作用エネルギーはルジャンドルの多項式で表現され (A3-1-10)，さらに球面調和関数の加法定理(A4-4-6)に留意すると，ク− ロン積分と交換積分は 3-j 記号を用いて簡単に表現できる. この内容は後に述べるように，電子反発エネルギーを指定する Slater 積分（Slater-Condon パラメーター，Racah パラメーター）の定義とも繋がっている．従って，原子スペクトルの理論枠組みを理解するだけの目的であっても，3-j 記号のこの利用法については知っておいた方が良い．この観点から，Cowan（1981）に従い 3-j 記号のみについて少し補足する．

「3-j 記号の定義」

直接的な定義は以下の通りである，

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\equiv\delta(m_1+m_2+m_3,0)\cdot(-1)^{j_1-j_2-m_3}$$
$$\times\left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!}\right.$$
$$\left.\overline{(j_1-m_1)!(j_1+m_1)!(j_2-m_2)!(j_2+m_2)!(j_3-m_3)!(j_3+m_3)!}\right]^{1/2}$$
$$\times\sum_k\left[\frac{(-1)^k}{k!(j_1+j_2-j_3-k)!(j_1-m_1-k)!(j_2+m_2-k)!}\right.$$
$$\left.\frac{}{(j_3-j_2+m_1+k)!(j_3-j_1-m_2+k)!}\right] \tag{10-5-1}$$

この関数は，j$_i$ と m$_i$ （i＝1, 2, 3）で与えられる階乗の引き数が 0 以上の整数である時にのみ意味のある値を持つ．j$_i$ と m$_i$ （i＝1, 2, 3）は $j_i \geq |m_i| \geq 0$ を満足する整数または半整数でなければならない．また，$j_1 + j_2 + j_3, m_1 + m_2 + m_3$ と $j_1 - j_2 - m_3$ は整数であると同時に，j$_i$ （i＝1, 2, 3）は次の三角関係（triangle relations）と呼ばれる三つの不等式を満足していなければならない，

$$j_1 + j_2 \geq j_3, \quad j_2 + j_3 \geq j_1, \quad j_3 + j_1 \geq j_2 \qquad (10\text{-}5\text{-}2)$$

この三角関係は $\delta(j_1 j_2 j_3)$ と表現され，満足されている場合は，$\delta(j_1 j_2 j_3) = +1$ とし，満足されていない場合は $\delta(j_1 j_2 j_3) = 0$ とする．この条件は二つ角運動量の合成における量子数 j$_1$，j$_2$，j の三つの関係を考えれば良い．(A10-5-1)における k の和は有限であり，

$$\max.(0, j_2 - j_3 - m_1, j_1 - j_3 + m_2) \leq k \leq min.(j_1 + j_2 - j_3, j_1 - m_1, j_2 + m_2) \qquad (10\text{-}5\text{-}3)$$

の範囲の整数をとる．

「**3-j 記号の対称性**」

次のような対称性を持つ，

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_2 \\ m_1 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \qquad (10\text{-}5\text{-}4)$$

従って，

$$\begin{pmatrix} j_i & j_k & j_n \\ m_i & m_k & m_n \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \qquad (10\text{-}5\text{-}5)$$

である．ここで，(ikn)が（123）の偶置換であるか奇置換であるかによって，ε＝＋1，$(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$ となる．また，

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \qquad (10\text{-}5\text{-}6)$$

が成立する．

よく現れる特別な 3-j 記号としては，以下のようなものがる：

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} (2j+1)^{-1/2} \qquad (10\text{-}5\text{-}7)$$

$$\begin{pmatrix} j & j-1/2 & 1/2 \\ -m & -m-1/2 & 1/2 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m-1} \left[\frac{j-m}{2j(2j+1)} \right]^{1/2} \qquad (10\text{-}5\text{-}8)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^J \left[\frac{(2J-2j_1)!(2J-2j_2)!(2J-2j_3)!}{(2J+1)!} \right]^{1/2} \cdot \frac{J!}{(J-j_1)!(J-j_2)!(J-j_3)!} \qquad (10\text{-}5\text{-}9)$$

(10-5-9)は，$2J = j_1 + j_2 + j_3$ が偶数の限り意味のある値を持つ．もし奇数であれば(A10-5-9)は 0 である．

また，以下の通りの直交性を持つ，

$$\sum_{j_3}\sum_{m_3}(2j_3+1)\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m_3 \end{pmatrix} = \delta(m_1, m'_1)\cdot\delta(m_2, m'_2) \qquad (10\text{-}5\text{-}10)$$

$$\sum_{m_1}\sum_{m_2}(2j_3+1)\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \delta(j_3, j'_3)\cdot\delta(m_3, m'_3)\cdot\delta(j_1 j_2 j_3)$$

(10-5-11)

「二つの球面調和関数の積と **3j** 記号」

同一の角度座標を持つ二つの球面調和関数の積に関して，

$$Y_{l_1 m_1}(\theta,\phi)Y_{l_2 m_2}(\theta,\phi) = \sum_{l}\sum_{m}\left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l+1)}{4\pi}\right]^{1/2}$$
$$\times\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} Y^*_{l\,m}(\theta,\phi)\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (10\text{-}5\text{-}12)$$

が成り立つ． Edomond (1960) chap. 4 にこの証明が与えられている．これは次のようにさらに書き改めることができる，

$$\left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2}\cdot Y_{k\,q}(\theta,\phi)Y_{l'm'}(\theta,\phi)$$
$$= (2l'+1)^{1/2}\sum_{j}\sum_{m_j}(-1)^{-m_j}(2j+1)^{1/2}\begin{pmatrix} j & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} j & k & l' \\ -m_j & q & m' \end{pmatrix} Y_{j\,m_j}(\theta,\phi) \qquad (10\text{-}5\text{-}13)$$

この右辺の二重和で 0 とならない項は，

$$m_j = q + m',\quad j \geq |m_j|,\quad j + k + l' = even$$

を満足するものである．

「三つの球面調和関数の積と **3j** 記号」

(10-5-13)の左辺側に現れた $[4\pi/(2k+1)]^{1/2}\cdot Y_{k\,q}(\theta,\phi)$ は，再規格化された球面調和関数（renormalized spherical harmonic function）と呼ばれる．波動関数の角度成分が関与する計算式に多用されるので，次のような特別の記号が使われる，

$$C_q^{(k)} \equiv \left[\frac{4\pi}{2k+1}\right]^{1/2}\cdot Y_{k\,q}(\theta,\phi) \equiv \left[\frac{4\pi}{2k+1}\right]^{1/2}\cdot Y_{k\,q} \qquad (10\text{-}5\text{-}14)$$

角度変数を省略して表記する場合が多い. k→l, q→m の対応であることに注意.

波動関数の角度成分は球面調和関数で与えられる．この種の二つの球面調和関数（$Y_{lm}, Y_{l'm'}$）に関する $C_q^{(k)} \equiv [4\pi/(2k+1)]^{1/2} \cdot Y_{kq}(\theta,\phi)$ の行列要素は，$C_q^{(k)}$ を $Y_{lm}, Y_{l'm'}$ で挟む次のようなスカラー積で与えられるが，これは 3j-記号を用いると表現上は簡単になる：

$$\langle l\, m | C_q^{(k)} | l'\ m' \rangle \equiv [4\pi/(2k+1)]^{1/2} \cdot \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*{}_{l\,m}\, Y_{k\,q} Y_{l'\,m'}\, sin\theta d\theta d\phi$$

$$= (-1)^{-m}\left[(2l+1)(2l'+1)\right]^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}$$

$$\equiv \delta(q, m-m') \cdot c^k(l\, m;\, l'\, m') \qquad (10\text{-}5\text{-}15)$$

この結果は (10-5-13)の両辺に $Y^*{}_{l\,m}(\theta,\phi)$ を左から掛けて，$Y_{lm}(\theta,\phi)$ の直交性を使う．ϕ に関する積分は δ 因子を与えるが，θ に関する積分結果は $c^k(l\,m;\, l'm')$ と表記される．$c^k(l\,m;\, l'm')$ は Gaunt の式と呼ばれる長い式となるので，通常は表にまとめられた結果として利用する. (10-5-15)における k は, (10-5-9)から, $(l+l')$ の奇偶により奇数または偶数となる．さらに三角関係(10-5-2)から，k の取りうる値は次のように制限される.

$$k = |l-l'|\ , |l-l'|+2,\ |l-l'|+4,\ \cdots\ ,\ l+l'-2,\ l+l'. \qquad (10\text{-}5\text{-}16)$$

また，(10-5-5)から，

$$c^k(l'\ m';\, l\ m) = (-1)^{m-m'} c^k(l\ m;\, l'\ m') \qquad (10\text{-}5\text{-}17)$$

である.

Gaunt の式は Condon and Shortley (1953)の p．176，l＝0～3（s，p，d，f）に関する $c^k(l\,m;\, l'm')$ の値は，Condon and Shortley (1953)の Table 1[6]，Condon and Odabasi(1980)の Table 6[4]，犬井他（1980）の表 6-4 に掲げられているので参照されたい.

後の§12-7 で, 電子反発エネルギーが Slater 積分により与えられることを述べるが, その際に(10-5-14)～(10-5-16)の結果を思い出してほしい．(8-3-13), (8-3-14)のクー ロン積分と交換積分を評価する際に $c^k(l\,m;\, l'm')$ と Slater 積分が使われ，この中で Slater 積分が定義される．そして Slater-Condon パラメーター，Racah パラメーターは Slater 積分の特定の一次結合として与えられる道筋になっている.