§4　１中心１電子系角度方程式の解

ルジャンドルの多項式を用いて$Y_{l,0}$が表現できるので，これに昇降演算子を繰り返し作用させて，m≠０の$Y_{l,m}$を求める．必要な準備は終わっているので機械的にやれば良い．これにより１中心１電子系角度方程式の解$Y_{l,m}$が得られる．$Y_{l,m}(\theta,\phi)$はルジャンドルの陪多項式$P_l^m(\cos\theta)$と$e^{im\phi}$の積で表現できる．$P_l^m(\cos\theta)$はルジャンドルの陪微分方程式の解である．これらの直交性から$Y_{l,m}(\theta,\phi)$の直交性を確認する．

(4-1)　$Y_{l,0}$に昇降演算子を繰り返し作用させた結果：$Y_{l,m}$

一般の$Y_{l,m}$に昇降演算子を作用させた結果は，(2-8-1)である．

$$Y_{l,m\pm1} = \frac{1}{\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}}\cdot\frac{1}{\hbar}\cdot\hat{l}_\pm Y_{l,m} \tag{2-8-1}$$

まず，$Y_{l,0}$に上昇演算子を作用させて，m＝1 から l までを求める．

$$Y_{l,1} = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}}\cdot\frac{1}{\hbar}\cdot\hat{l}_+(0)Y_{l,0}$$

$$Y_{l,2} = \frac{1}{\sqrt{(l-1)(l+2)}}\cdot\frac{1}{\hbar}\cdot\hat{l}_+(1)Y_{l,1} = \frac{1}{\sqrt{l(l-1)(l+1)(l+2)}}\cdot(\frac{1}{\hbar})^2\cdot\hat{l}_+(1)\hat{l}_+(0)Y_{l,0}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\frac{l!}{(l-2)!}\cdot\frac{(l+2)!}{l!}}}\cdot(\frac{1}{\hbar})^2\cdot\hat{l}_+(1)\hat{l}_+(0)Y_{l,0} = \sqrt{\frac{(l-2)!}{(l+2)!}}(\frac{1}{\hbar})^2\cdot\hat{l}_+(1)\hat{l}_+(0)Y_{l,0}$$

.

.

.

$$Y_{l,m} = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\cdot(\frac{1}{\hbar})^m\cdot\hat{l}_+(m-1)\cdot\hat{l}_+(m-2)\cdots\hat{l}_+(1)\hat{l}_+(0)Y_{l,0} \tag{4-1-1}$$

繰り返し m 回作用させた結果は以上の通りである．

一方，(2-8-10)より，上昇演算子を k 回繰り返した結果は，

$$(\hat{l}_+)^k = (\hbar)^k\cdot(-1)^k\cdot e^{ik\phi}\cdot\sin^{k+\mu}\theta\cdot\frac{\partial^k}{\partial(\cos\theta)^k}(\sin^{-\mu}\theta) \tag{2-8-10}$$

であった．　$\mu=0$であること，k＝m として，(4-1-1)に代入すれば，$Y_{l,m}$の具体的関数形（ただし，l≧m≧0）を得る．

$$Y_{l,m} = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\cdot(-1)^m\cdot e^{im\phi}\cdot\sin^{\mathrm{m}}\theta\frac{d^m}{d(\cos\theta)^m}Y_{l,0}$$

$$= (-1)^m \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot e^{im\phi} \cdot \sin^{\mathrm{m}}\theta \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta) \qquad (4\text{-}1\text{-}2)$$

次に，$Y_{l,0}$に下降演算子を m 回作用させて， $Y_{l,-m}$ を求める．0≧− m≧− l である．

$$Y_{l,-1} = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \hat{l}_-(0) Y_{l,0}$$

$$Y_{l,-2} = \frac{1}{\sqrt{(l-1)(l+2)}} \cdot \frac{1}{\hbar} \cdot \hat{l}_+(-1) Y_{l,-1} = \frac{1}{\sqrt{l(l-1)(l+1)(l+2)}} \cdot (\frac{1}{\hbar})^2 \cdot \hat{l}_-(-1)\hat{l}_-(0) Y_{l,0}$$

$$= \sqrt{\frac{(l-2)!}{(l+2)!}} \cdot (\frac{1}{\hbar})^2 \cdot \hat{l}_-(\text{-}1)\hat{l}_-(0) Y_{l,0}$$

.

.

.

$$Y_{l,-m} = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot (\frac{1}{\hbar})^m \cdot \hat{l}_-(-\mathrm{m}+1) \cdot \hat{l}_-(\text{-}m+2) \cdots \hat{l}_-(\text{-}1)\hat{l}_-(0) Y_{l,0} \qquad (4\text{-}1\text{-}3)$$

下降演算子を k 回繰り返した場合は，(2-8-11)でああるから，

$$(\hat{l}_-)^k = (\hbar)^k \cdot e^{-ik\phi} \cdot \sin^{k-\mu}\theta \cdot \frac{\partial^k}{\partial(\cos\theta)^k} (\sin^{\mu}\theta) \qquad (2\text{-}8\text{-}11)$$

$\mu = 0$であり k＝m≧0 であることに注意して，

$$Y_{l,-m} = \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot e^{-im\phi} \cdot \sin^m\theta \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} Y_{l,0}$$

$$= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot e^{-im\phi} \cdot \sin^{\mathrm{m}}\theta \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta) \qquad (4\text{-}1\text{-}4)$$

(4-1-2)と(4-1-4)を，何れも m≧0 であることに注意して比べると，

$$Y_{l,-m} = (-1)^m \cdot Y_{l,m}{}^* \qquad (4\text{-}1\text{-}5)$$

となっている．m≧0 である$Y_{l,m}$の複素共役を取るには，$e^{im\phi}$の部分を$e^{-im\phi}$とするだけである．従って，(4-1-5)の関係と(4-1-2)を使えば，(4-1-4)は不要．
全体をとまとめるには，次ぎのように書けば良いことになる．

l≧m≧0 であるとして

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = (-1)^m \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot e^{im\phi} \cdot \sin^{\mathrm{m}}\theta \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta)$$

$$Y_{l,-m} = (-1)^m \cdot Y_{l,m}{}^* \qquad (4\text{-}1\text{-}6)$$

もし，m に条件を付けないで，一般の m に対する表現にしたいのであれば，
$-l \le m \le +l$ の整数に対して，

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \cdot e^{im\phi} \cdot \sin^{|m|}\theta \frac{d^{|m|}}{d(\cos\theta)^{|m|}} P_l(\cos\theta) \qquad \text{(4-1-7)}$$

と書けば良い．ここでは確かに

$$\begin{aligned}(-1)^{(m+|m|)/2} &= (-1)^m \quad \text{for } m \ge 0 \\ &= 1 \qquad\quad \text{for } m < 0\end{aligned}$$

である．

以上で 1 中心 1 電子系の角度方程式の解 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ が具体的に得られたことになる．$Y_{l,m}(\theta,\phi)$ は球面調和関数と呼ばれる．この $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ については，規格化に際し

$$Y_{l,0}(0,0) = \text{正の実数},$$
$$e^{i\delta} = 1$$

の約束を採用している．(4-1-6)または(4-1-7)の $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ に附随する約束として忘れてはならない．いずれにせよ，$Y_{l,m}(\theta,\phi)$ で，$e^{im\phi}$ と $(-1)^{(m+|m|)/2}$ 部分を別にすれば，他の定数と $\cos\theta$ が絡んでくる部分は，m の絶対値が同じならば±m で全く同じである．m≧0 の場合のみを議論すれば良い．

やや機械的にやってきた反省を一言．ルジャンドルの多項式 $P_l(\cos\theta)$ に昇降演算子を m 回繰り返し作用させることは, その演算子の結果(A2-8-10)から見ると, $\mu = 0$ であるとして考えれば良いから，$P_l(\cos\theta)$ を $\cos\theta$ で m 回微分することである．$\sin^m\theta = (\sin\theta)^m$ がその前に付くのは，$Y_{l,m}(\theta,\phi)$ の変数は θ であるから，$\cos\theta$ による微分を θ による微分に直さねばならない．その為に $(-\sin\theta)^m$ として変換係数 $(-\sin\theta)$ を m 回掛けねばならない．$(-\sin\theta)^m = (-1)^m(\sin\theta)^m$ であるから，$\sin^m\theta = (\sin\theta)^m$ が現れ同時に $(-1)^m$ も附随する．$\sqrt{(l-m)!/(l+m)!}$ の係数は，$Y_{l,m}$ が規格化されていることを(2-7-1)で漸化式の形で与えたので, その結果は階乗の形でなって現れる．$\sqrt{(2l+1)/4\pi}$ は，$\sqrt{(2l+1)/2}/\sqrt{2\pi}$ であるから，$P_l(\cos\theta)$ の規格化定数と ϕ に関する規格化定数の積である．このように考えれば，$Y_{l,m}$ の具体的表現 (A4-1-6)は理解しやすい．次節では $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ をルジャンドルの陪多項式 $P_l^m(\cos\theta)$ と $e^{im\phi}$ の積で表すが，上記の内容は，$P_l^m(\cos\theta)$ がルジャンドルの陪微分方程式の解であることを通じて，再度確認される．

(4-2)　Legendre の陪微分方程式と陪多項式：$Y_{l,m}$ との関係

角度方程式の解である$Y_{l,m}$は，定数を別にすれば，$\cos\theta$の l 次の多項式であるルジャンドル多項式を$\cos\theta$で m 回微分したものに$e^{im\phi}\sin^m\theta$　を掛けた形になっている. $e^{im\phi}$ は分離できるので, $\sin^m\theta\cdot\dfrac{d^m}{d(\cos\theta)^m}P_l(\cos\theta)$ は$\cos\theta$の関数である.

これは，(2-7-3)で

$$Y_{l,m} = e^{im\phi}\cdot f_{l,m}(\cos\theta) \qquad (2\text{-}7\text{-}3)$$

としたことと同じである.

ルジャンドルの微分方程式を得た時のように，軌道角運動量の 2 乗演算子の固有値と固有関数の関係(2-6-6),

$$\hat{l}^2 Y_{l,m}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2\cdot Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\} \qquad (2\text{-}6\text{-}6)$$

に (2-7-3)を代入してみる．整理すると，

$$\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{d}{d\theta}) + l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\}f_{l,m}(\cos\theta) = 0 \qquad (4\text{-}2\text{-}1)$$

が得られる．$e^{im\phi}$は分離されるので，1 変数の微分方程式であるが，ルジャンドル微分方程式の場合と比べると，　$-m^2/\sin^2\theta$　の項が付け加わっている.

第一項は，$\dfrac{d}{d\theta} = -\sin\theta\dfrac{d}{d(\cos\theta)}$ であるから，$\dfrac{d}{d\cos\theta}(\sin^2\theta\dfrac{d}{d\cos\theta})$となる.

従って，$\cos\theta = z$　とすると，(4-2-1)は

$$\{\frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{d}{dz} + l(l+1) - \frac{m^2}{(1-z^2)}\}f_{l,m}(z) = 0 \qquad (4\text{-}2\text{-}2)$$

である．これはルジャンドルの陪微分方程式と呼ばれる．±m で全く同じ方程式となる．$f_{l,m}(\cos\theta)$はこの解である．一般には，この微分方程式の意味のある解はルジャンドルの陪多項式と呼ばれ，$P_l^m(z)$と記される．従って，$f_{l,m}(\cos\theta)$ は $P_l^m(z)$のことである．(2-7-3)と(4-1-6)或いは(4-1-7)と比べれば，定数係数だけの任意性はあるとして，

$$P_l^m(z) = c_1\cdot\sin^m\theta\cdot\frac{d^m}{d(\cos\theta)^m}P_l(\cos\theta) = c_1\cdot(1-z^2)^{m/2}\cdot\frac{d^m}{dz^m}P_l(z) \qquad (4\text{-}2\text{-}3)$$

であり,

$$Y_{l,m} = c_2 \cdot e^{im\phi} \cdot P_l^m(z) \qquad (4\text{-}2\text{-}4)$$

であることが判る．$P_l^m(z)$の m は，$P_l(z)$を m 回微分することを意味する．以下ではこれらの係数を決め，$P_l^m(z)$の直交性，$Y_{l,m}$の直交性を確かめる．

m＝０の時は$P_l^m(z) = P_l(z)$であるから，(4-2-3)の係数c_1は 1 である．即ち，Rodrigues の公式も使えば，

$$P_l^m(z) = \sin^m\theta \cdot \frac{d^m}{d(\cos\theta)^m} P_l(\cos\theta) = (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dz^m} P_l(z)$$

$$= \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}} (z^2-1)^l \qquad (4\text{-}2\text{-}3')$$

である．これを$P_l^m(z)$の定義式と考えても良い．$z \to -z$　すると，Legendre 多項式の奇偶性，(3-1-10')　$P_l(-z) = (-1)^l \cdot P_l(z)$　を利用して，

$$P_l^m(-z) = (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{d(-z)^m} P_l(-z) = (-1)^{l+m} (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^m}{dz^m} P_l(z)$$

となる．従って，

$$P_l^m(-z) = (-1)^{l+m} P_l^m(z) \qquad (4\text{-}2\text{-}5)$$

である．また，(4-2-3')より，

m>0 では，$P_l^m(\pm 1) = 0$

m＝0 では，$P_l^m(\pm 1) = P_l(\pm 1)$　であり，$P_l(1) = 1$，$P_l(-1) = (-1)^l P_l(1) = (-1)^l$．

z=1 の場合を$m \geq 0$としてまとめて書くと，

$$P_l^m(1) = \delta_{m,0} \qquad (4\text{-}2\text{-}6)$$

となる．

(4-2-4)の係数c_2は，(4-1-6)と比べれば，

$$c_2 = (-1)^m \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\,.$$

である．従って，(4-2-4)は，Legendre 陪多項式$P_l^m(\cos\theta)$を用いて

$l \geq m \geq 0$として，

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = (-1)^m \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{im\phi}\right) \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta) \qquad (4\text{-}2\text{-}7)$$

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

となる．$1/\sqrt{2\pi}$は，$Y_{l,0}(\theta,\phi)$の規格化積分における変数ϕの 0～2π の積分に由来しているので，ここでは，$(1/\sqrt{2\pi}) \cdot e^{im\phi}$　として，変数θの部分から分離した．

ところで，(4-2-3')の$P_l(z)$を m 回微分する式で$P_l^m(z)$を考えると，$m \geq 0$の条件

は最もらしい．しかし，(4-2-3')後半の Rodrigues の公式を使った$P_l(z)$の表現を見ると，$m \geq 0$と制限する必要はなく，$l \geq 0$の整数として$-l \leq m \leq l$で良いことが判る．$P_l^m(z) = \dfrac{1}{2^l \cdot l!} \cdot (1-z^2)^{m/2} \cdot \dfrac{d^{l+m}}{dz^{l+m}}(z^2-1)^l$を

$$\frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}}(z^2-1)^l = \frac{1}{2^l \cdot l!} \cdot (1-z^2)^{m/2} \cdot \frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}}\{(z+1)^l(z-1)^l\}$$

として，(**§3-3**)でやったように，積の微分に関するライプニッツの定理を用いれば，

$$P_l^{-m}(z) = (-1)^m \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)¡} \cdot P_l^m(z) \tag{4-2-8}$$

を証明できる．しかし，我々は，(4-2-7)で既に，$P_l^m(\cos\theta)$を使った$Y_{l,m}(\theta,\phi)$の関数形を知っているので，これから (4-2-8)を直接示すことができる．

(4-2-7)の第１式$Y_{l,m}(\theta,\phi)$で$m \to -m$として，これが第２式の$Y_{l,-m}(\theta,\phi)$に等しいとの条件を求めると，

$$Y_{l,-m}(\theta,\phi) = (-1)^{-m} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-im\phi}\right) \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{(l+m)!}{(l-m)!}} \cdot P_l^{-m}(\cos\theta)$$

$$= (-1)^m \cdot (-1)^m \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-im\phi}\right) \cdot \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta)$$

となる．この等式から，$P_l^{-m}(z) = (-1)^m \cdot \dfrac{(l-m)!}{(l+m)¡} \cdot P_l^m(z)$　が得られる．

「**Legendre 陪多項式の直交性**」

$P_l^m(z)$の直交性を考える．$l \geq m \geq 0$に限定して良いが，$m = 0$は$P_l^m(z) = P_l(z)$であるから，この Legendre 多項式$P_l(z)$の直交性は確認済みである（§3-4）．$P_l^m(z)$の直交性も$P_l(z)$と同じようにして確認できる．(3-4-2)を使う．

$$\int_{-1}^{1}\{(1-z^2)a'(z)\}'\,b(z)dz = -\int_{-1}^{1}(1-z^2)a'(z)b'(z)dz \tag{3-4-2}$$

(3-4-2)の左辺側で，$a(z)$と$b(z)$を入れ替えても，結果は同じであるから，

$$a(z) = P_l^m(z),\ \ b(z) = P_{l'}^m(z)$$

として，(3-4-2)の左辺側をつくれば，これらを入れ替えたものは等しい．

$$\int_{-1}^{1}\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_l^m\}' \cdot P_{l'}^m dz = \int_{-1}^{1}\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_{l'}^m\}' \cdot P_l^m dz \tag{4-2-9}$$

である． $P_l^m(z)$, $P_{l'}^m(z)$ は共に Legendre の陪微分方程式(A4-2-２)を満足しているから，

$$\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_l^m\}' = \{-l(l+1)+\frac{m^2}{(1-z^2)}\}P_l^m(z)$$

$$\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_{l'}^m\}' = \{-l'(l'+1)+\frac{m^2}{(1-z^2)}\}P_{l'}^m(z)$$

が成り立つ．これを(4-2-9)に代入し移項すると， $\dfrac{m^2}{(1-z^2)}$ は消えて，

$$\{l'(l'+1)-l(l+1)\}\int_{-1}^{1}P_{l'}^m(z)\cdot P_l^m(z)dz = 0 \qquad (4\text{-}2\text{-}10)$$

となる．従って $l' \neq l$ の時，

$$\int_{-1}^{1}P_{l'}^m(z)\cdot P_l^m(z)dz = 0 \qquad (4\text{-}2\text{-}11)$$

である．共通の m を持つ Legendre の陪多項式は直交する．

「Legendre 陪多項式の直交性： $l' = l$ の場合」

次に， $l' = l$ の場合を考える．その為に Legendre の微分方程式の両辺 $\{\frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{d}{dz}+l(l+1)\}P_l(z) = 0$ を(m-1)回微分した結果を利用する．(m-1)回である理由は，この微分方程式が，

$$\frac{d}{dz}\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_l(z)\}+l(l+1)\}P_l(z) = 0$$

の形で $(1-z^2)\dfrac{d}{dz}P_l(z)$ を既に一回微分した形になっているからである． (m-1)回微分すると，

$$\frac{d^m}{dz^m}\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_l(z)\}+l(l+1)\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z) = 0 \qquad (4\text{-}2\text{-}12)$$

であり，第一項は m 回微分した形になる．第一項について，積の微分に関するライプニッツの定理（§3-3）を用いると，

$$\frac{d^m}{dz^m}\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_l(z)\} = \sum_{\lambda=0}^{m}\frac{m!}{\lambda!(m-\lambda)!}[\frac{d^\lambda}{dz^\lambda}(1-z^2)]\cdot\{\frac{d^{m-\lambda}}{dz^{m-\lambda}}[\frac{d}{dz}P_l(z)]\}$$

となる． $\dfrac{d^\lambda}{dz^\lambda}(1-z^2)$ を考えれば， $\lambda \geqq 3$ の項は全て 0 となるので，残る項は λ

＝2, 1, 0　だけである．従って，

$$\frac{d^m}{dz^m}\{(1-z^2)\frac{d}{dz}P_l(z)\} = (1-z^2)\cdot\frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}}P_l(z) - 2zm\frac{d^m}{dz^m}P_l(z) - m(m-1)\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z)$$

である．これを(4-2-12)に代入して，さらに両辺に$(1-z^2)^{m-1}$　を掛けると，

$$(1-z^2)^m\cdot\frac{d^{m+1}}{dz^{m+1}}P_l(z) - 2zm(1-z^2)^{m-1}\frac{d^m}{dz^m}P_l(z) + (l+m)(l-m+1)(1-z^2)^{m-1}\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z) = 0$$

となる．この第１項と第２項を一つにまとめる．そして，第３項を右辺に移項すると，

$$\frac{d}{dz}\{(1-z^2)^m\cdot\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)\} = -(l+m)(l-m+1)(1-z^2)^{m-1}\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z) \qquad (4\text{-}2\text{-}13)$$

が得られる．

(4-2-13)の結果は，$l' = l$ の場合の $P_l^m(z)\cdot P_l^m(z)$ の定積分に関係している．

$$I_m \equiv \int_{-1}^{1} P_l^m(z)\cdot P_l^m(z)dz = \int_{-1}^{1}\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)\cdot(1-z^2)^m\cdot\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)dz \qquad (4\text{-}2\text{-}14)$$

これを部分積分すれば，

$$I_m = \int_{-1}^{1}\frac{d}{dz}\{\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z)\}\cdot\{(1-z^2)^m\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)\}dz$$

$$= \left|\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z)\cdot(1-z^2)^m\cdot\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)\right|_{-1}^{1} - \int_{-1}^{1}\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z)\cdot\frac{d}{dz}\{(1-z^2)^m\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)\}dz$$

である．第１項は$(1-z^2)^m$があるから０となり，結局

$$I_m = -\int_{-1}^{1}\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z)\cdot\frac{d}{dz}\{(1-z^2)^m\frac{d^m}{dz^m}P_l(z)\}dz \qquad (4\text{-}2\text{-}15)$$

である．ここで(4-2-13)を利用すると，

$$I_m = (l+m)(l-m+1)\int_{-1}^{1}\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z)\cdot(1-z^2)^{m-1}\cdot\frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}}P_l(z)dz$$

$$= (l+m)(l-m+1)I_{m-1} \qquad (4\text{-}2\text{-}16)$$

である．この漸化式を使えば，

$$I_{m-1} = (l+m-1)(l-m+2)I_{m-2}$$

$$I_{m-2} = (l+m-2)(l-m+3)I_{m-3}$$

.

.

$$I_{k+1} = (l+k+1)(l-k)I_k$$

である．従って，

$$I_m = \{(l+m)(l-m+1)\cdots(l+k+1)\}\cdot\{(l-m+1)(l-m+2)\cdots(l-k)\}I_k$$

となる．k は k=0 まで変化できる．また，I_0 は $P_l^m(z) = P_l(z)$ の定積分を意味するから，(A3-4-13)から，$I_0 = 2/(2l+1)$ である．従って，

$$I_m = \frac{(l+m)!}{(l+k)!}\cdot\frac{(l-k)!}{(l-m)!}I_k = \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\cdot I_0 = \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\cdot\left(\frac{2}{2l+1}\right) \qquad (4\text{-}2\text{-}17)$$

となる．

この $l' = l$ の場合と(4-2-11)の $l' \neq l$ の場合を含めて，

$$\int_{-1}^{1} P_{l'}^m(z)\cdot P_l^m(z)dz = \left(\frac{2}{2l+1}\right)\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\cdot\delta_{l,l'} \qquad (4\text{-}2\text{-}18)$$

と書くことができる．

両辺を $\delta_{l,l'}$ の係数で割れば，

$$\int_{-1}^{1}\left\{\sqrt{\frac{2l'+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l'-m)!}{(l'+m)!}}P_{l'}^m(z)\right\}\cdot\left\{\sqrt{\frac{2l+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(z)\right\}dz = \delta_{l,l'} \qquad (4\text{-}2\text{-}19)$$

となる．$P_l^m(z)$ は直交関数ではあるが，規格化はされていない．しかし，

$\sqrt{\frac{2l+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(z)$ は規格化された直交関数となる．

(4-3) $Y_{l,m}(\theta,\phi)$:球面調和関数

角度方程式の解$Y_{l,m}(\theta,\phi)$は，与えられた l に対して m＝0，±1，±2，・・・±l の$(2l+1)$個の関数である．具体的には，$Y_{l,0}(0,0)=$正の実数，$e^{i\delta}=1$の約束を前提すると，

$l \geq m \geq 0$ として

$$Y_{l,m}(\theta,\phi)=(-1)^m\cdot\{\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cdot e^{im\phi}\}\cdot\sqrt{\frac{2l+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\cdot P_l^m(\cos\theta) \qquad (4\text{-}2\text{-}5)$$

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

特別な場合の$Y_{l,m}(\theta,\phi)$の値は,

$$Y_{l,0}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\cdot P_l(\cos\theta),\quad Y_{l,m}(0,\phi)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\cdot\delta_{m,0} \qquad (4\text{-}2\text{-}5')$$

などである．

これで良いのではあるが，多くの場合，変数(θ,ϕ)が分離できることを強調して，次のような形で表現される．

変数ϕに関しては，mの正負に関わらず

$$\Phi(m)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \qquad (4\text{-}3\text{-}1)$$

と表現する．$\Phi(m)$は

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*(m)\Phi(m')d\phi=\delta(m,m') \qquad (4\text{-}3\text{-}2)$$

が成立し，規格化された直交関数である．このことは,

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{i(m-m')\phi}d\phi=\frac{1}{2\pi}\cdot\int_0^{2\pi}\{\cos(m-m')\phi+i\sin(m-m')\phi\}d\phi$$

で，m＝m’ の場合は 1 である．m≠m’の場合は，（m− m’）＝n が整数であり，0 ～2πの定積分であるから，$\sin 2n\pi=0$ で$\cos 2n\pi=1$であることから，定積分全体は 0 となる．

変数θに関しては，$l \geq m \geq 0$として,

$$\Theta(l,m)=(-1)^m\cdot\sqrt{\frac{2l+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}\cdot P_l^m(\cos\theta)$$

$$\Theta(l,-m)=(-1)^m\cdot\Theta(l,m) \qquad (4\text{-}3\text{-}3)$$

と書く．$\Theta(l,m)$は実数の関数であるから，複素共役は元の関数に同じであり,

$$\int_0^{\pi}\Theta^*(l',m)\Theta(l,m)\sin\theta d\theta = \int_0^{\pi}\Theta(l',m)\Theta(l,m)\sin\theta d\theta = \delta(l, l') \qquad (4\text{-}3\text{-}4)$$

である．(4-3-4)の左辺は，$z=\cos\theta$として，変数を z に直すと，$dz=-\sin\theta d\theta$であるから，以下のようになる．

$$(-1)^{2m}(-1)\int_{+1}^{-1}\{\sqrt{\frac{2l'+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l'-m)!}{(l'+m)!}}P_{l'}^{m}(z)\}\cdot\{\sqrt{\frac{2l+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_{l}^{m}(z)\}dz$$

$$=\int_{-1}^{+1}\{\sqrt{\frac{2l'+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l'-m)!}{(l'+m)!}}P_{l'}^{m}(z)\}\cdot\{\sqrt{\frac{2l+1}{2}}\cdot\sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_{l}^{m}(z)\}dz = \delta_{l,l'}$$

定積分の範囲を逆にすることによる(-1)と，$dz=-\sin\theta d\theta$に由来する(-1)から，全体の係数は$(-1)^{2(m+1)}=1$であり，省略できる．これは(4-2-14)で見た規格化された$P_l^m(z)$の直交関係である．

このように，角度方程式の解$Y_{l,m}(\theta,\phi)$である球面調和関数は，

$$Y_{l,m}(\theta,\phi)=\Phi(m)\Theta(l,m) \qquad (4\text{-}3\text{-}5)$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y_{l',m'}{}^{*}(\theta,\phi)Y_{l,m}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi = \delta(l,l')\cdot\delta(m,m') \qquad (4\text{-}3\text{-}6)$$

で，規格化された直交関数である．

小さな(l, m)を持つ$Y_{l,m}(\theta,\phi)$の具体的な関数形は以下の通りである．

$l=0$ $\quad Y_{0,0}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$l=1$ $\quad Y_{1,0}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta,\qquad Y_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\cdot e^{\pm i\phi}\cdot\sin\theta$

$l=2$ $\quad Y_{2,0}=\sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}\cdot(2\cos^2\theta-\sin^2\theta)$

$Y_{2,\pm1}=\mp\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\cdot e^{\pm i\phi}\cdot\sin\theta\cos\theta,\qquad Y_{2,\pm2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\cdot e^{\pm2i\phi}\cdot\sin^2\theta$

$l=3$ $\quad Y_{3,0}=\sqrt{\dfrac{7}{16\pi}}\cdot(2\cos^3\theta-3\cos\theta\sin^2\theta)$

$Y_{3,\pm1}=\mp\sqrt{\dfrac{21}{64\pi}}\cdot e^{\pm i\phi}\cdot(4\cos^2\theta\sin\theta-\sin^3\theta),\qquad Y_{3,\pm2}=\sqrt{\dfrac{105}{32\pi}}\cdot e^{\pm2i\phi}\cdot\sin^2\theta\cos\theta$

$Y_{3,\pm3}=\mp\sqrt{\dfrac{35}{64\pi}}\cdot e^{\pm3i\phi}\cdot\sin^3\theta$

後に，s（l＝０），p（l＝１），d（l＝２），f（l＝３）と呼ばれることを述べる．

(4-4)　球面調和関数の加法定理

角度方程式の解$Y_{l,m}(\theta,\phi)$は，(A2-6-6)から，

$$\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{m^2}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+l(l+1)\}Y_{l,m}(\theta,\phi)=0 \qquad (2\text{-}6\text{-}6)$$

の解である．与えられた l に対して m＝0, ±1, ±2, ・・・±l の$(2l+1)$個だけ存在する. 各々が解であるから, これら$(2l+1)$個の$Y_{l,m}(\theta,\phi)$を重ね合わせたもの,

$$f(\theta,\phi)=\sum_{m=-l}^{+l}A_{l,m}Y_{l,m}(\theta,\phi) \qquad (4\text{-}4\text{-}1)$$

もまた，角度方程式(2-6-6)の解である．一方，(4-4-1)の$f(\theta,\phi)$が角度方程式の解であるなら，$Y_{l,m}(\theta,\phi)$は(4-3-6)で見たように, 規格化された直交関数であるから,

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y_{l',m'}{}^{*}(\theta,\phi)Y_{l,m}(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi=\delta(l,l')\cdot\delta(m,m') \qquad (4\text{-}3\text{-}6)$$

が成り立つ. 従って, (A4-4-1)の両辺に$Y^{*}{}_{l',m'}(\theta,\phi)$を掛けて上記の積分を行えば,

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y^{*}{}_{l,m}(\theta,\phi)\cdot f(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi$$

$$=\sum_{m=-l}^{+l}A_{l,m}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}Y^{*}{}_{l',m'}(\theta,\phi)\cdot Y_{l,m}(\theta,\phi)\cdot\sin\theta d\theta d\phi=A_{l,m} \qquad (4\text{-}4\text{-}2)$$

となる．このようにして定まる係数$A_{l,m}$と「正規直交関数」$Y_{l,m}(\theta,\phi)$を用いて，$f(\theta,\phi)$ は(4-4-1)のように展開できる.

そこで，図 4-4-1 の二つの位置ベクトル$\vec{r}_1, \vec{r}_2$を考える．これらを極座標成分で表すと,

$$\vec{r}_1=(r_1,\ \theta_1,\ \phi_1), \qquad \vec{r}_2=(r_2,\ \theta_2,\ \phi_2) \qquad (4\text{-}4\text{-}3)$$

であるとする．従って，これらのベクトルのデカルト座標系での成分は,

$$\begin{aligned}\vec{r}_1&=(r_1\sin\theta_1\cos\phi_1,\ r_1\sin\theta_1\sin\phi_1,\ r_1\cos\theta_1)\\ \vec{r}_2&=(r_2\sin\theta_2\cos\phi_2,\ r_2\sin\theta_2\sin\phi_2,\ r_2\cos\theta_2)\end{aligned} \qquad (4\text{-}4\text{-}4)$$

となる.

これら二つのベクトルがなす角度が ω である時，二つのベクトルの内積を取れば,

$$\vec{r}_1\cdot\vec{r}_2=r_1r_2\cos\omega=(\vec{r}_1)_x\cdot(\vec{r}_2)_x+(\vec{r}_1)_y\cdot(\vec{r}_2)_y+(\vec{r}_1)_z\cdot(\vec{r}_2)_z$$

であるから,

$$\cos\omega=\cos\theta_1\cos\theta_2+\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_1-\phi_2) \qquad (4\text{-}4\text{-}5)$$

となる．この時,

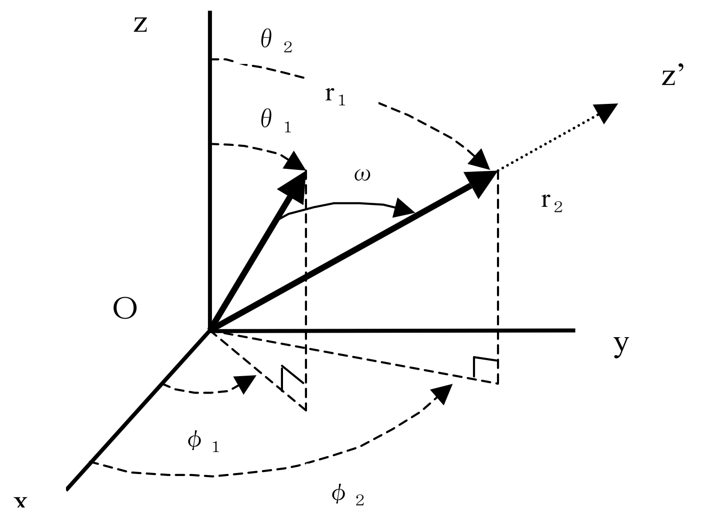

図 4-4-1．二つの位置ベクトル r_1 と r_2

$$P_l(\cos\omega) = (\frac{4\pi}{2l+1})\sum_{m=-l}^{+l} Y^*_{l,m}(\theta_2,\phi_2)\cdot Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1) \qquad (4\text{-}4\text{-}6)$$

が成立する．これは球面調和関数の加法定理(spherical harmonics addition theorem)と呼ばれる．(4-4-5)で(θ_1, ϕ_1)と(θ_2, ϕ_2)を入れ替えても変化はないから，(4-4-6)の右辺で，(θ_1, ϕ_1)と(θ_2, ϕ_2)を入れ替えても良い．

ところで，§3-1 で 2 電子間の静電反発エネルギーは Legendre の多項式で表現できることを説明した．この加法定理を用いると，2 電子間の静電反発エネルギーは，2 電子の極座標を用いて球面調和関数で表現るすことができる．後に 1 中心多電子系を考える際に重要となる．この定理がどのように導けるのかを以下で考える．

与えられた前提は二つある．一つは，$\cos\omega = z$ として，

$$z = \cos\omega = \cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_1-\phi_2) \qquad (4\text{-}4\text{-}5)$$

もう一つは，(4-4-6)の左辺は$P_l(z)$であるから，これは l 次の Legendre の微分方程式の解になっていることである．

$$\{\frac{d}{dz}(1-z^2)\frac{d}{dz}+l(l+1)\}P_l(z)=0$$

or (4-4-7)

$$\{(1-z^2)\frac{d^2}{dz^2}-2z\frac{d}{dz}+l(l+1)\}P_l(z)=0$$

この二つの条件から，(θ_1,ϕ_1) を変数と考え，(θ_2,ϕ_2) を与えられたパラメーターとすれば,

$$\{\frac{1}{\sin\theta_1}\frac{\partial}{\partial\theta_1}(\sin\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1})+\frac{1}{\sin^2\theta_1}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}+l(l+1)\}P_l(z)=0 \qquad (4\text{-}4\text{-}8)$$

が成立しており， $P_l(z)$ は(2-6-6)の角度方程式の解になっていることを示すことができる．これが成立するなら，(A4-4-1)のように，$P_l(z)$ は $Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1)$ で展開できることになる．

$$P_l(z)=\sum_{m=-l}^{+l}A_{l,m}Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1) \qquad (4\text{-}4\text{-}9)$$

$A_{l,m}$ は (θ_2,ϕ_2) で与えられることとなるので， $A_{l,m}(\theta_2,\phi_2)$ である．加法定理は

$$A_{l,m}(\theta_2,\phi_2)=(\frac{4\pi}{2l+1})Y_{l,m}^*(\theta_2,\phi_2) \qquad (4\text{-}4\text{-}10)$$

であることを述べていることになる．従って，(4-4-8)と(4-4-10)が成立することを確認すれば良い．(θ_2,ϕ_2) と (θ_1,ϕ_1) は入れ替えても良いから，どちらかの場合のみを考えれば良い．

まず, (4-4-8)が成立すること： 二つの前提を利用して(4-4-8)の左辺側を作り，これが 0 となることを示せばよい．実際的には

$$\frac{1}{\sin\theta_1}\frac{\partial}{\partial\theta_1}(\sin\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1})+\frac{1}{\sin^2\theta_1}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}=(1-z^2)\frac{d}{dz}-2z\frac{d}{dz} \qquad (4\text{-}4\text{-}11)$$

であることを示せば良い．この左辺は

$$\frac{\partial^2}{\partial\theta_1{}^2}+\cot\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1}+\frac{1}{\sin^2\theta_1}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

である．また，(4-4-5)の関係があるから，偏微分の連鎖則を使って，

$$\frac{\partial}{\partial\theta_1}=\frac{\partial}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\theta_1}=(\frac{\partial z}{\theta_1})\cdot\frac{\partial}{\partial z}, \qquad \frac{\partial}{\partial\phi_1}=\frac{\partial}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial\phi_1}=(\frac{\partial z}{\partial\phi_1})\cdot\frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\theta_1{}^2}=\frac{\partial}{\partial\theta_1}(\frac{\partial}{\partial\theta_1})=\frac{\partial}{\partial\theta_1}\{(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})\cdot\frac{\partial}{\partial z}\}=(\frac{\partial^2 z}{\partial\theta_1{}^2})\cdot\frac{\partial}{\partial z}+(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})^2\cdot\frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

となる．同様にして,

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}=(\frac{\partial^2 z}{\partial{\phi_1}^2})\cdot\frac{\partial}{\partial z}+(\frac{\partial z}{\partial\phi_1})^2\cdot\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

が得られる．これらに現れる z に対する(θ_1,ϕ_1) の偏微分やその二乗は，(4-4-5)の関係から具体的に求めることができる．

(4-4-11)の左辺は，$\frac{\partial^2}{\partial z^2}$と$\frac{\partial}{\partial z}$の二つのの項にまとめることができる：

$$(\frac{\partial^2 z}{\partial{\theta_1}^2})\cdot\frac{\partial}{\partial z}+(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})^2\cdot\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\cot\theta_1(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})\cdot\frac{\partial}{\partial z}+\frac{1}{\sin^2\theta_1}\{(\frac{\partial^2 z}{\partial{\phi_1}^2})\cdot\frac{\partial}{\partial z}+(\frac{\partial z}{\partial\phi_1})^2\cdot\frac{\partial^2}{\partial z^2}\}$$

$$=[(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})^2+\frac{1}{\sin^2\theta_1}(\frac{\partial z}{\partial\phi_1})^2]\frac{\partial^2}{\partial z^2}+[(\frac{\partial^2 z}{\partial{\theta_1}^2})+\cot\theta_1(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})+\frac{1}{\sin^2\theta_1}(\frac{\partial^2 z}{\partial{\phi_1}^2})]\frac{\partial}{\partial z}$$

であるから，$\frac{\partial^2}{\partial z^2}$と$\frac{\partial}{\partial z}$の係数を(4-4-5)から具体的に求めると，確かに

$$[(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})^2+\frac{1}{\sin^2\theta_1}(\frac{\partial z}{\partial\phi_1})^2]=1-z^2,\quad [(\frac{\partial^2 z}{\partial{\theta_1}^2})+\cot\theta_1(\frac{\partial z}{\partial\theta_1})+\frac{1}{\sin^2\theta_1}(\frac{\partial^2 z}{\partial{\phi_1}^2})]=-2z$$

となっている．従って，(4-4-9)の展開が可能である．

$$P_l(z)=P_l(\cos\omega)=\sum_{m=-l}^{+l}A_{l,m}Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1) \qquad (4\text{-}4\text{-}9)$$

(3-4-20)或いは(4-1-6)で m＝0 であるとすると，

$$Y_{l,0}(\omega,\alpha)=\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos\omega)$$

であるから，逆に書いて，

$$P_l(\cos\omega)=\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}Y_{l,0}(\omega,\alpha) \qquad (4\text{-}4\text{-}12)$$

この場合の(ω,α)は，図 4-4-1 において，$\bar{r}_2$の方向を新しい z’軸に選んだ時の$\bar{r}_1$の天頂角と方位角である．ω は元々の x,y,z 系でも新しい x’,y’,z’系でも同じである．(4-4-9)と(4-4-12)から

$$Y_{l,0}(\omega,\alpha)=\sum_{m=-l}^{+l}B_{l,m}Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1) \qquad (4\text{-}4\text{-}13)$$

と展開できることになる．

x',y',z'系の z'軸は$\bar{r}_2$に一致させて考える．x', y'軸は，（ω， α）のうちのαの角度を具体的に指定すれば決まる．今，x,y,z 系での成分を(l_x, l_y, l_z)とする角運動量ベクトル$\bar{l}$を考え，その$\bar{l}$の x',y',z'系での$(\bar{l})_{z'}$成分のみを考えると，これは，x,y,z 系での成分(l_x, l_y, l_z)と z'軸（＝$\bar{r}_2$の方向）を x,y,z 系で指定する二つの角度（θ$_2$， φ$_2$）を用いて，次の式で与えられる．$(\bar{l})_{z'}$は演算子として$\hat{l}_{z'}$と書く．

$$\begin{aligned}\hat{l}_{z'} &= \sin\theta_2\cos\phi_2\hat{l}_x + \sin\theta_2\sin\phi_2\hat{l}_y + \cos\theta_2\hat{l}_z \\ &= \cos\theta_2\hat{l}_z + \frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{-i\phi_2}(\hat{l}_x + i\hat{l}_y) + \frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{i\phi_2}(\hat{l}_x - i\hat{l}_y) \qquad (4\text{-}4\text{-}14)\end{aligned}$$

である．第１行目の等式を納得する為には，「Euler 角と座標系の回転」に関する知識が必要であろう．次節(§4-5)に説明を与えておくので参照されたい．
第２行目は，昇降演算子の定義(A2-3)，$\hat{l}_\pm = \hat{l}_x \pm i\cdot\hat{l}_y$に基づき，

$$\hat{l}_x = (\hat{l}_+ + \hat{l}_-)/2, \qquad \hat{l}_y = \frac{1}{i}(\hat{l}_+ - \hat{l}_-)/2 = -i(\hat{l}_+ - \hat{l}_-)/2$$

であることを使うと得られる．第１行目の二つの項は，

$$\begin{aligned}&\sin\theta_2\cos\phi_2\hat{l}_x + \sin\theta_2\sin\phi_2\hat{l}_y \\ &= \frac{1}{2}\sin\theta_2\cos\phi_2(\hat{l}_+ + \hat{l}_-) - \frac{1}{2}i\cdot\sin\theta_2\sin\phi_2(\hat{l}_+ - \hat{l}_-) \\ &= \frac{1}{2}\sin\theta_2(\cos\phi_2 - i\cdot\sin\phi_2)\hat{l}_+ + \frac{1}{2}\sin\theta_2(\cos\phi_2 + i\cdot\sin\phi_2)\hat{l}_- \\ &= \frac{1}{2}\sin\theta_2\cdot e^{-i\phi_2}\cdot\hat{l}_+ + \frac{1}{2}\sin\theta_2\cdot e^{i\phi_2}\cdot\hat{l}_-\end{aligned}$$

となるからである．

(4-4-14)の左辺を, (4-4-13)の左辺の$Y_{l,0}(\omega,\alpha)$に作用させれば m=0 であるから，

$$\hat{l}_{z'}\cdot Y_{l,0}(\omega,\alpha) = m\hbar Y_{l,0}(\omega,\alpha) = 0$$

(4-4-13)に(4-4-14)を作用させた結果は 0 である．従って， (4-4-13)の右辺に(4-4-14)の右辺を作用させた結果も 0 でなければならない．即ち，

$$\begin{aligned}0 = \sum_{m=-l}^{+l} B_{l,m}\{&m\hbar\cos\theta_2 Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1) \\ &+ \frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{-i\phi_2}\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}Y_{l,m+1}(\theta_1,\phi_1) \\ &+ \frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{i\phi_2}\hbar\sqrt{(l+m)(l-m-1)}Y_{l,m-1}(\theta_1,\phi_1)\}\end{aligned}$$

$Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1)$は正規直交関数であるから，これが恒等的に成立する為には，$Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1)$の各係数が全て 0 でなければならない．$Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1)$の係数をまとめると，

$$m\hbar\cos\theta_2 B_{l,m}+\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{-i\phi_2}\hbar\sqrt{(l-m+1)(l+m)}B_{l,m-1}$$
$$+\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{i\phi_2}\hbar\sqrt{(l+m+1)(l-m)}B_{l,m+1}=0 \tag{4-4-15}$$

となる．$B_{l,m}$ はこの条件を満足するものでなければならない．そこで，$f(\theta_2,\phi_2)$ を任意の関数として，

$$B_{l,m}=f(\theta_2,\phi_2)Y^*_{l,m}(\theta_2,\phi_2)=(-1)^m f(\theta_2,\phi_2)Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2) \tag{4-4-16}$$

を考えてみると，これは確かに(4-4-15)を満足する． (4-4-15)に代入してこれを確認してみる． $B_{l,m\pm1}$ に関連する $Y_{l,-(m\pm1)}=Y_{l,-(m)\mp1}$ の項には，係数として $(-1)^{-(m)\mp1}=(-1)^m\cdot(-1)$ が付くことに注意して，

$$(-1)^m f(\theta_2,\phi_2)\{m\hbar\cos\theta_2 Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)$$
$$-\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{-i\phi_2}\hbar\sqrt{(l-m+1)(l+m)}Y_{l,-m+1}(\theta_2,\phi_2)$$
$$-\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{i\phi_2}\hbar\sqrt{(l+m+1)(l-m)}Y_{l,-m-1}(\theta_2,\phi_2)\}$$

となる． $Y_{l,-m}$ に作用する昇降演算子は，

$$(\hat{l}_x-i\hat{l}_y)Y_{l,-m}=\hbar\sqrt{(l-m)(l+m+1)}Y_{l,-m-1}$$
$$(\hat{l}_x+i\hat{l}_y)Y_{l,-m}=\hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)}Y_{l,-m+1}$$

であるから，

$$(-1)^m f(\theta_2,\phi_2)\{m\hbar\cos\theta_2 Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)$$
$$-\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{-i\phi_2}(\hat{l}_x+i\hat{l}_y)Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)-\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{i\phi_2}(\hat{l}_x-i\hat{l}_y)Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)\}$$

$$=(-1)^m f(\theta_2,\phi_2)\{m\hbar\cos\theta_2-\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{-i\phi_2}(\hat{l}_x+i\hat{l}_y)-\frac{1}{2}\sin\theta_2 e^{i\phi_2}(\hat{l}_x-i\hat{l}_y)\}Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)$$

（昇降演算子の極座標表現(2-6-2)を使って）

$$=(-1)^m f(\theta_2,\phi_2)\{m\hbar\cos\theta_2-i\hbar\cos\theta_2\frac{\partial}{\partial\phi_2}\}Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)=0$$

最後は等号は， $\frac{\partial}{\partial\phi_2}Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)=-imY_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)$ に基づく． (4-4-16)の $B_{l,m}$ は確かに(4-4-15)の条件を満足している．

従って，(4-4-13)に(4-4-16)を代入すると，

$$Y_{l,0}(\omega,\alpha)=f(\theta_2,\phi_2)\sum_{m=-l}^{+l}(-1)^m Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2)Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1) \tag{4-4-17}$$

である．(θ_1, ϕ_1) と (θ_2, ϕ_2) を入れ替えても良いから．

$$Y_{l,0}(\omega,\alpha) = f(\theta_1,\phi_1)\sum_{m=-l}^{+l}(-1)^m Y_{l,-m}(\theta_1,\phi_1)Y_{l,m}(\theta_2,\phi_2)$$

$$= f(\theta_1,\phi_1)\sum_{m=+l}^{-l}(-1)^m Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1)Y_{l,-m}(\theta_2,\phi_2) \qquad (4\text{-}4\text{-}18)$$

第２の等号は，$m=-l\to+l$ を $m=+l\to-l$ に変化させた表現にすぎない．

(4-4-17)と(4-4-18)がどのような (θ_1, ϕ_1) と (θ_2, ϕ_2) に対しても成立する為には，

$$f(\theta_2,\phi_2) = f(\theta_1,\phi_1) = f = const.$$

でなければならない．どのような (θ_1, ϕ_1) と (θ_2, ϕ_2) には，当然，$\theta_2 = \theta_1 = \omega = 0$ の場合も含まれる．$\omega = 0$ の場合，(4-4-17)の左辺は，$Y_{l,0}(0,\alpha) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$ である．

(4-4-17)の右辺は，$f(\theta_2,\phi_2)\sum_{m=-l}^{+l}(-1)^m Y_{l,-m}(0,\phi_2)Y_{l,m}(0,\phi_1)$

$$= f(\theta_2,\phi_2)\sum_{m=-l}^{+l}(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m,0}\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m,0} = f\cdot(\frac{2l+1}{4\pi})$$

従って，$f = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}$ となる．

(4-4-12)は　$P_l(\cos\omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}Y_{l,0}(\omega,\alpha)$　であったから，

$$P_l(\cos\omega) = (\frac{4\pi}{2l+1})\sum_{m=-l}^{+l}Y^*_{l,m}(\theta_2,\phi_2)\cdot Y_{l,m}(\theta_1,\phi_1) \qquad (4\text{-}4\text{-}6)$$

となることが判る．

$$P_l(\cos\omega) = (\frac{4\pi}{2l+1})\sum_{m=-l}^{+l}Y^*_{l,m}(\theta_1,\phi_1)\cdot Y_{l,m}(\theta_2,\phi_2) \qquad (4\text{-}4\text{-}6')$$

も成立する．このようにして，球面調和関数の加法定理が得られる．

(4-5) Euler 角と座標系の回転

「座標系の回転」

図 4-5-1 に示す（x，y，z）座標系では，z(+)軸は紙面上側にあるとする．いま xy 平面上のベクトルは，（x，y，z）座標成分（X，Y，Z＝0）を持つとする．このベクトルの極座標成分が（r，θ）である時，（X，Y，Z＝0）との関係は，

$$X = r\cos\theta$$
$$Y = r\sin\theta$$

である．

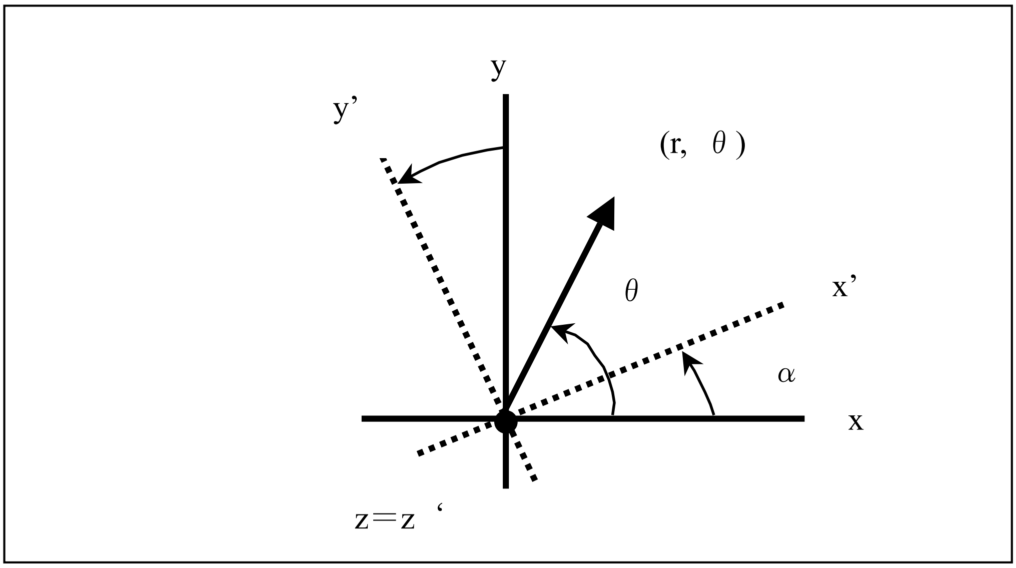

図 4-5-1．z 軸に関する座標系の回転

ベクトルは空間に固定して，（x，y，z）座標系を z 軸のまわりに反時計まわりに角度αだけ回転させる操作 R（α，z）を考える．この回転操作により（x，y，z）座標系は（x'，y'，z'）座標系に移る．この時，新座標系でのこのベクトル成分（X'，Y'，Z'＝0）は旧座標系の成分（X，Y，Z＝0）と次の様に結び付く，

$$\begin{aligned} X' &= r\cos(\theta-\alpha) = r\cos\theta\cos\alpha + r\sin\theta\sin\alpha = \cos\alpha\cdot X + \sin\alpha\cdot Y \\ Y' &= r\sin(\theta-\alpha) = r\sin\theta\cos\alpha - r\cos\theta\sin\alpha = -\sin\alpha\cdot X + \cos\alpha\cdot Y \end{aligned} \qquad (4\text{-}5\text{-}1)$$

これを行列で書けば，

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \qquad (4\text{-}5\text{-}1')$$

である．z 軸のまわりに反時計まわりに角度αだけ回転させる際の，回転軸と回

転角の関係は，右ネジの進行方向と右ネジの回転角の関係に対応している．回転軸と回転角の関係は以後すべてこの様に定める．

回転操作が z 軸に関するものである限り z 成分は変化しないから，xy 平面上のベクトルに限定せず，一般のベクトルの成分（X，Y，Z）に対しても，(A4-5-1’)の変換行列は拡張できる． z＝z’軸に関する角度αの座標系の回転操作 R(α, z)では，空間に固定されているベクトルの成分は，

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \quad \text{これは} \quad \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = M(\alpha, z) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \qquad \text{(4-5-2)}$$

の様に変換する． M(α， z)は座標回転操作 R(α， z)に伴う座標成分の変換を表現する行列である．

同様に考えれば，x 軸に関する角度αの座標回転操作 R(α，x)では，(4-5-1)の（X，Y）を（Y，Z）と読み替えればよい．

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & \sin\alpha \\ 0 & -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = M(\alpha, x) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \qquad \text{(4-5-3)}$$

y 軸に関する角度αの座標回転操作 R(α, y)では，(A4-5-1)の（X，Y）を（Z，X）と読み替えればよいから，

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & -\sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = M(\alpha, y) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \qquad \text{(4-5-4)}$$

が得られる．

各座標回転の逆操作を考えると面白い．例えば，R(α, z)の逆操作，R^{-1}(α, z), は，座標系を z 軸に関して角度−αだけ回転させることである．座標変換では，(A4-5-1)，(A4-5-1’)で，旧座標値を新座標値で表すことである．三次元では，

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = M^{-1}(\alpha, z) \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = M(-\alpha, z) \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix}$$ である変換行列が R^{-1}(α, z)に対応する．

$$M^{-1}(\alpha, z) = M(-\alpha, z) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = M^T(\alpha, z)$$

$M^T(\alpha, z)$は$M(\alpha, z)$の転置行列である．逆行列が転置行列に等しい．一般に，

(i)　$M^{-1}(\alpha, z)=M^{T}(\alpha, z)$

(ii)　$M^{T}(\alpha, z)\,M(\alpha, z)=M(\alpha, z)\,M^{T}(\alpha, z)=E$（単位行列）

(iii)　$\det|M(\alpha, z)|=\det|M^{T}(\alpha, z)|=+1$

が成立している．(iii)の+1 は右ネジ系（右手系）の特徴で，左ネジ系で回転を定義すると− 1 となる．M (α , x)，M (α , y)についても同様である．座標系をどう取るかは任意であるから, 特定の軸 n の廻りの角度 α の回転操作 R (α , n)に伴う座標変換行列 M(α , n)はこの性質を備えている．(i)〜(iii)の条件を備えた実数を成分とする正方行列は正の直交行列と呼ばれる．直交行列によって実ベクトルが変換される時，その実ベクトルの大きさは不変である．確かに，

$$X^2+Y^2+Z^2=(X,Y,Z)\begin{pmatrix}X\\Y\\Z\end{pmatrix}=(X,Y,Z)M^{-1}(\alpha,z)M(\alpha,z)\begin{pmatrix}X\\Y\\Z\end{pmatrix}$$

$$=(\vec{X})^T\cdot M^T(\alpha,z)\cdot M(\alpha,z)\cdot(\vec{X})=[M(\alpha,z)\cdot(\vec{X})]^T M(\alpha,z)\cdot(\vec{X})=(X',Y',Z')\begin{pmatrix}X'\\Y'\\Z'\end{pmatrix}$$

である．ベクトルを固定して，座標系のみを回転させているので，これは当然の結果である．直交行列による一次変換は直交変換と呼ばれる．この議論を，復素数を成分とするベクトルに拡張することができる．復素ベクトルの大きさの２乗は，列ベクトルを転置し復素共役に変えた行ベクトルを左からその列ベクトルに掛けたものである．従って，上の直交変換の $M^{T}(\alpha, z)$を $M^{T*}(\alpha, z)$に替えて理解すれば良い．(i)〜(iii)の条件で，$M^{T}(\alpha, z)\to M^{T*}(\alpha, z)$とした結果は，ユニタリー行列の定義となる．M (α , z)はユニタリー行列となり，これによる座標変換はユニタリー変換と呼ばれ，復素ベクトルの大きさを不変に保つ．

「**Euler 角による座標系の回転**」

上述の座標系の回転は, (x, y, z)系を一つの直交軸で回転させるものであった．しかし，一回の回転では, (x, y, z)系を別の任意の座標系の移すことは出来ない．これには, 少なくとも引続く 3 回の座標回転操作が必要である. Euler 角(α , β , γ)による座標系の回転操作 R （ α , β , γ)により，これを実現することができる．この回転操作 R (α , β , γ)は次の様に定義される：

(1)　z 軸に関する角度 α の回転,

(2)　操作(1)で y 軸は y'軸となり，この y'軸に関する角度 β の回転,

(3)　操作(1), (2)で z 軸は z''軸となり，この z''軸に関する角度 γ の回転.

$$R(\alpha,\beta,\gamma)=R(\gamma,\ z'')\cdot R(\beta,\ y')\cdot R(\alpha,\ z) \qquad (4\text{-}5\text{-}5)$$

図 4-5-2 は，この Euler 角（α，β，γ）による回転操作を示している.

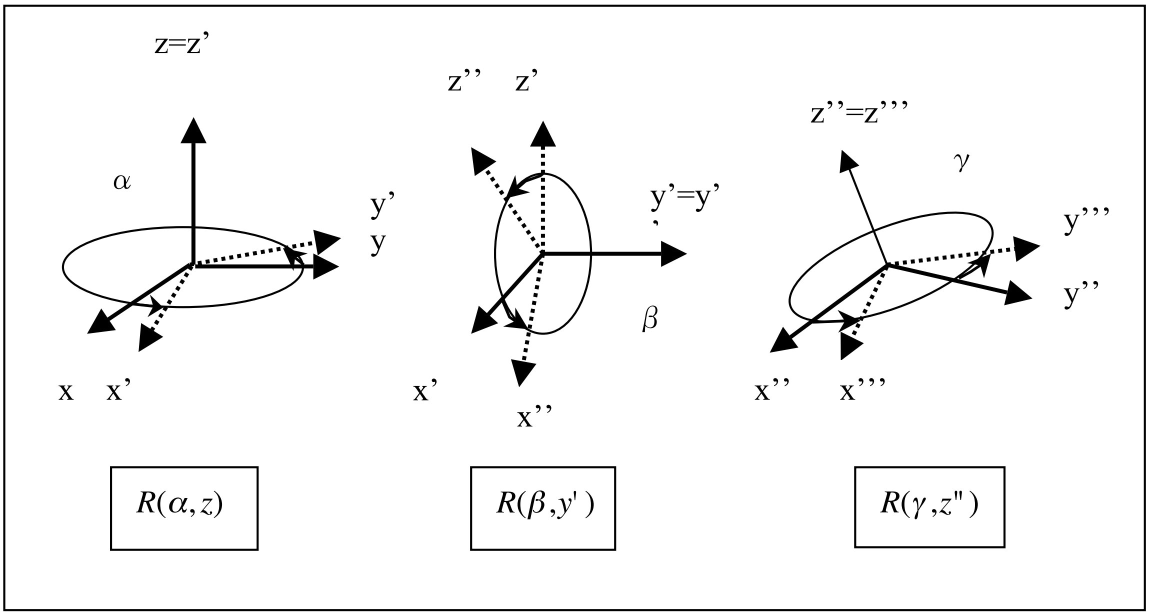

図 4-5-2.　Euler 角（α，β，γ）による回転操作.

初めの（x，y，z）座標系のベクトル成分は(x''', y''', z'''=z'')座標系での成分に変換される．具体的には,

$$\begin{pmatrix} X''' \\ Y''' \\ Z''' \end{pmatrix} = M[R(\alpha,\beta,\gamma)] \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

$$= M(\gamma, z'')\begin{pmatrix} X'' \\ Y'' \\ Z'' \end{pmatrix} = M(\gamma, z'')\cdot M(\beta, y')\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = M(\gamma, z'')\cdot M(\beta, y')\cdot M(\alpha, z)\cdot\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

A4-5-6)

となる．Euler 角（α，β，γ）の回転操作に対応する変換行列は,

$$M[R(\alpha,\beta,\gamma)] = M(\gamma, z'')\cdot M(\beta, y')\cdot M(\alpha, z) \qquad (4\text{-}5\text{-}6')$$

である．回転操作としては　$R(\gamma, z'') \neq R(\gamma, z)$,　$R(\beta, y') \neq R(\beta, y)$　であるが,

変換行列としては，$M(\gamma,z'')=M(\gamma,z)$，　$M(\beta,y')=M(\beta,y)$　であることに注意しよう．　従って，(4-5-2)～(4-5-4)を使えば，具体的な変換行列が得られる．

$$M[R(\alpha,\beta,\gamma)]=M(\gamma,z'')\cdot M(\beta,y')\cdot M(\alpha,z)=M(\gamma,z)\cdot M(\beta,y)\cdot M(\alpha,z)$$

$$=\begin{pmatrix} \cos\gamma\cos\beta\cos\alpha-\sin\gamma\sin\alpha & \cos\gamma\cos\beta\sin\alpha+\sin\gamma\cos\alpha & -\cos\gamma\sin\beta \\ -\sin\gamma\cos\beta\cos\alpha-\cos\gamma\sin\alpha & -\sin\gamma\cos\beta\sin\alpha+\cos\gamma\cos\alpha & \sin\gamma\sin\beta \\ \sin\beta\cos\alpha & \sin\beta\sin\alpha & \cos\beta \end{pmatrix} \tag{4-5-8}$$

である．各回転操作を行うに従って，座標系自体が

$$(x,y,z)\to(x',y',z=z')\to(x'',y'=y'',z'')\to(x''',y''',z''=z''')$$

変わって行くこと，即ち，移動して行く軸の廻りの回転であることに注意．

ここで，前節(4-4-14)について考える．初めの（x，y，z）系を z 軸の廻りに ϕ_2だけ回転させ，その後に， y'軸の廻りにθ_2の回転を行うと，z 軸は$\bar{r}_2$に一致することがわかる．即ち，$\bar{r}_2$を，元々の（x，y，z）系から見ると，その天頂角はθ_2で，方位角はϕ_2となっている．これはオイラー角の流儀で考えれば，図 A4-5-3 に示した 2 回の座標系の回転操作を行うことに相当している．

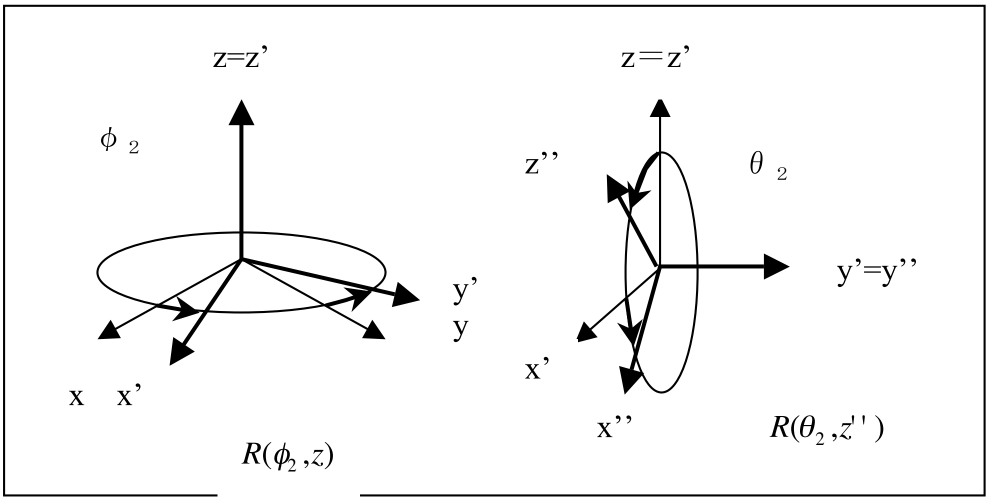

図 4-5-3．z 軸でのϕ_2の回転後，y'軸でのθ_2の回転を行う座標系の変換操作.

その変換行列，$M(\theta_2,y')\cdot M(\phi_2,z)$，は

$$M(\theta_2,y')\cdot M(\phi_2,z)=\begin{pmatrix} \cos\theta_2 & 0 & -\sin\theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta_2 & 0 & \cos\theta_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\phi_2 & \sin\phi_2 & 0 \\ -\sin\phi_2 & \cos\phi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\theta_2\cos\phi_2 & \cos\theta_2\sin\phi_2 & -\sin\theta_2 \\ -\sin\phi_2 & \cos\phi_2 & 0 \\ \sin\theta_2\cos\phi_2 & \sin\theta_2\sin\phi_2 & \cos\theta_2 \end{pmatrix} \qquad \text{(4-5-9)}$$

となる．

図 4-5-3 では 2 回しか回転操作を行っていない．しかし，通常の Euler 角（α，β，γ）による回転では 3 回操作を繰り返すが，その変換行列(4-5-8)で，z 成分に関係する第 3 行を見ると，そこには三番目の回転角γは入っていない．この第 3 行でα＝φ$_2$，β＝θ$_2$とした結果は，2 回の変換行列(A4-5-9)の z 成分を決める第 3 行と一致している．三番目のオイラー回転は z’’軸に関する回転であるから， z’’軸成分を変更しない．z 成分だけを考えると，図 4-5-3 の(4-5-9)と図 4-5-2 の(4-5-8)は同じことである．

従って，角運動量$\vec{l}$ベクトルの元の（x，y，z）座標系成分と新しい座標系（x’’，y’’, z’’）の z’’成分には，

$$\hat{l}_{z''}(=\hat{l}_{z'}) = \sin\theta_2\cos\phi_2\hat{l}_x + \sin\theta_2\sin\phi_2\hat{l}_y + \cos\theta_2\hat{l}_z \qquad \text{(4-5-10)}$$

の関係が成立する．これが(4-4-14)の 1 行目の等式である．

図 A4-5-3 では, オイラー流の座標回転は 2 回しかやっていないので, 確かに, 正式のオイラー角回転ではない． z’’成分については正式のオイラー角回転の変換と一致はしているものの，座標系の変換としては， x’’, y’’軸も定めないといけないのは当然で，三番目のオイラー回転$R(\gamma, z'')$はやはり必要になる．新しい z 軸の廻りの回転角γを与えれば良い．(4-4-14)に関する議論では， z 軸を$\vec{r}_2$に一致させることだけが目的であるから，三番目のオイラー回転$R(\gamma, z'')$のγは任意としておけば良いのである．

以下の(§4-6)，(§4-7)の節は，オイラー回転に関する付け足し事項であるので，本論の流れからは外れている．しかし，回転群の議論を学ぶ準備としては少し意味があるかも知れない．

（4-6）Euler 角での座標系回転：回転操作と変換行列

座標系を回転する操作，例えば R(α，z)と，この操作に伴う座標系成分の変換行列 M(α，z)を区別して書いて来た．Euler 角（α，β，γ）の座標系回転では，

$$R(\alpha,\beta,\gamma) \equiv R(\gamma,z'') \cdot R(\beta,y') \cdot R(\alpha,z) \qquad \text{(A4-5-5)}$$

$$M[R(\alpha,\beta,\gamma)] \equiv M(\gamma,z'') \cdot M\beta,y') \cdot M(\alpha,z)$$

$$= M(\gamma,z) \cdot M\beta,y) \cdot M(\alpha,z) \qquad \text{(A4-5-6)}$$

この時，(x”,y”,z”)系→(x’’’,y’’’,z’’’)系の回転でも，(x,y,z)系→(x’,y’,z’)系の回転でも，回転角が同じで，回転軸の対応が同じであれば，新座標値と旧座標値の間の関係は同じであることに注意した．

$$M(\gamma,z'') = M(\gamma,z), \quad M(\beta,y') = M(\beta,y) \qquad \text{(A4-6-1)}$$

が成り立つ．しかし，回転操作としては，回転させる軸が違うから，

$$R(\gamma,z'') \neq R(\gamma,z), \quad R(\beta,y') \neq R(\beta,y) \qquad \text{(A4-6-2)}$$

であり，もちろん「同等の操作」とは言えない．では，回転角は同じだが回転軸が異なる二つの回転操作はどのような形でなら「同等の操作」となるのであろうか？

$R(\beta,y')$ と $R(\beta,y)$ がどの様に結び付くかを図 A4-6-1 で考える．少し考えれば単純なことである．初めに y’軸を y 軸に戻し，y 軸でβの回転をやり，あとで y 軸を y’軸に戻せば，y’軸でβの回転をやったことと同じである．

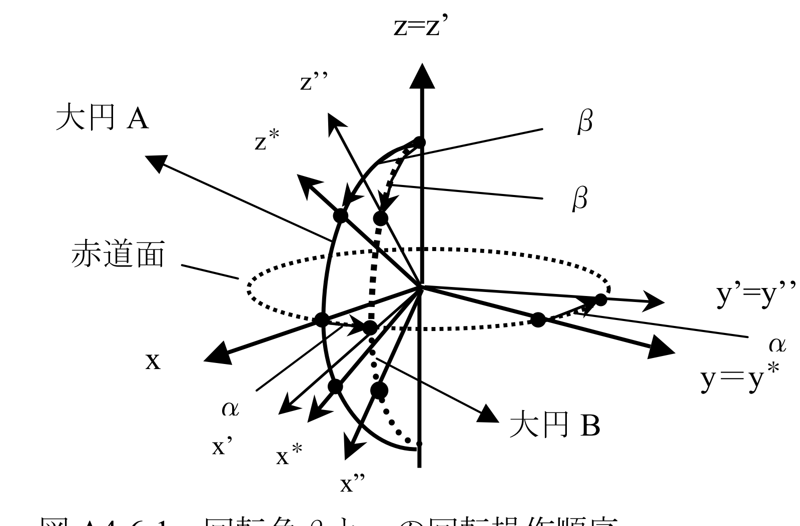

図 A4-6-1．回転角βとαの回転操作順序

丁寧に見てみると以下の様になる．

$$R(\beta, y')\text{の操作:}\quad \begin{array}{l} \text{x'軸→x''軸} \\ \text{y'軸→y'=y''軸} \\ \text{z'軸→z''軸} \end{array}$$

図 A4-6-1 では，y'=y''軸を極とする大円 B 上に z＝z'軸，z''軸，x'軸，x''軸がある．

この軸の移動を $R(\beta, y)$ の操作を使って実現しようとすれば，

$$R(-\alpha, z) = R^{-1}(\alpha, z)\text{の操作:}\quad \begin{array}{l} \text{x'軸→x 軸} \\ \text{y'軸→y 軸} \\ \text{z'=z 軸→z 軸} \end{array}$$

の y'軸→y 軸に戻す操作を初めにやって，次に，

$$R(\beta, y)\text{の操作:}\quad \begin{array}{l} \text{x 軸→x*軸} \\ \text{y 軸→y=y*軸} \\ \text{z 軸→z*軸} \end{array}$$

を行う．この時，y 軸を極とする大円 A の上に，x 軸，x*軸，z 軸，z*軸がある．最後に， $R(\alpha, z)$ を行い y 軸を y'軸に戻す．これで大円 A は大円 B に一致する．

$$R(\alpha, z)\text{の操作:}\quad \begin{array}{l} \text{x*軸→x''軸} \\ \text{y=y*軸→y'=y''軸} \\ \text{z*軸→z''軸} \end{array}$$

予め戻す操作と，後からまた元に戻す操作が前後に入るが，全体としては，

$$R(\alpha, z)\, R(\beta, y)\, R^{-1}(\alpha, z)\text{の操作：}\quad \begin{array}{l} \text{x'軸→x''軸} \\ \text{y'軸→y'=y''軸} \\ \text{z'軸→z''軸} \end{array} \quad = \quad R(\beta, y')\text{の操作}$$

は同一であることがわかる．これを

$$R(\beta, y') = R(\alpha, z)\, R(\beta, y)\, R^{-1}(\alpha, z) \qquad \text{(A4-6-3)}$$

と「操作の等式」の形に書いてよい． $R(\beta, y') \neq R(\beta, y)$ ではあるが，回転角 β が等しいので，y 軸→y'軸とする軸移動の操作 $R(\alpha, z)$ を使って，(A4-6-3)右辺側の操作を行えば「操作の等式」になる．この右辺側に現れる y，z の軸は初めの座標系の軸である．

(A4-4-2)のもう一つ不等式も, z=z'軸→z''軸に移す軸移動の操作 $R(\beta, y')$ を用いて，同様に

$$R(\gamma, z'') = R(\beta, y') \cdot R(\gamma, z) \cdot R^{-1}(\beta, y') \qquad \text{(A4-6-4)}$$

が成り立つ．

もう一つ，軸を動かさない場合は，$R(\gamma,z) = R(\alpha + \gamma - \alpha,z) = R(-\alpha + \gamma + \alpha,z)$ であるから，

$$R(\gamma,z) = R(\alpha,z)\cdot R(\gamma,z)\cdot R^{-1}(\alpha,z) = R^{-1}(\alpha,z)\cdot R(\gamma,z)\cdot R(\alpha,z) \qquad \text{(A4-6-5)}$$

となる．

以上の，(A4-5-3, -4,　-5)を Euler 角（α，β，γ）の座標系回転操作

$$R(\alpha,\beta,\gamma) \equiv R(\gamma,z'')\cdot R(\beta,y')\cdot R(\alpha,z) \qquad \text{(A4-5-5)}$$

の右辺側に代入すると，

$$\begin{aligned} R(\alpha,\beta,\gamma) &\equiv R(\gamma,z'')\cdot R(\beta,y')\cdot R(\alpha,z) \\ &= \{R(\beta,y')\cdot R(\gamma,z)\cdot R^{-1}(\beta,y')\}\cdot R(\beta,y')\cdot R(\alpha,z) \\ &= R(\beta,y')\cdot R(\gamma,z)\cdot R(\alpha,z) \\ &= \{R(\alpha,z)\cdot R(\beta,y)\cdot R^{-1}(\alpha,z)\}\cdot R(\gamma,z)\cdot R(\alpha,z) \\ &= R(\alpha,z)\cdot R(\beta,y)\cdot \{R^{-1}(\alpha,z)\cdot R(\gamma,z)\cdot R(\alpha,z)\} \\ &= R(\alpha,z)\cdot R(\beta,y)\cdot R(\gamma,z) \end{aligned}$$

即ち，Euler 角（α，β，γ）の座標系の回転操作は，座標系の回転と共に移動して行く軸のまわりの回転として定義した．しかし，上記のように．

$$R(\alpha,\beta,\gamma) \equiv R(\gamma,z'')\cdot R(\beta,y')\cdot R(\alpha,z) = R(\alpha,z)\cdot R(\beta,y)\cdot R(\gamma,z) \qquad \text{(A4-6-6)}$$

であるから，初めの座標系の(x,y,z)系の y 軸，z 軸の廻りの回転操作，即ち「動かない軸」の回転操作，によっても同一の座標系回転を実現できる．ただし，この場合は，操作の順番が逆になる．しかし，初めに述べたように，座標成分の変換行列では，個々の変換行列の積の順序は，

$$M[R(\alpha,\beta,\gamma)] \equiv M(\gamma,z'')\cdot M(\beta,y')\cdot M(\alpha,z) = M(\gamma,z)\cdot M(\beta,y)\cdot M(\alpha,z) \qquad \text{(A4-5-6)}$$

であり，積の順序はそのままである．

(A4-6-6)と(A4-5-6)を混同してはいけない．R(α, z)のように座標系を回転する操作と，この操作に伴う座標系成分の変換行列 M(α, z)を区別して書いて来た理由は，(A4-6-6) の最後の等式と(A4-5-6) の最後の等式のこの違いにある．

$$R(\alpha,\beta,\gamma) = R(\alpha,z)\cdot R(\beta,y)\cdot R(\gamma,z) \qquad \text{(A4-6-6)}$$

$$M[R(\alpha,\beta,\gamma)] = M(\gamma,z)\cdot M(\beta,y)\cdot M(\alpha,z) \qquad \text{(A4-5-6)}$$

初めの軸での回転操作の順番と初めの軸での変換行列の積の順序が一致していない．この不一致の原因は，もちろん，Euler 角（α，β，γ）の座標系の回転操作を，座標系の回転と共に移動して行く軸のまわりの回転と定義しておきながら，動かない初めの軸の廻りの回転で表現したからである．

しかしながら，このような状況は本当は困ることである．「何かの操作」が，一つの「行列」に，積の順序も含めて，対応してくれないのは大変都合が悪い．郡論の助けを借りる時は，一つの「回転などの操作」と一つの「行列」が，積の順序も含めて，対応して欲しい．この問題を次に考える．

(4-7) 固定座標系でベクトルを回転させる操作

座標系を固定し，ベクトルを回転させる操作とその時の新旧座標値の変換を考える（図 4-7-1）．回転角と回転軸の関係は右ネジの様にとり，座標系は

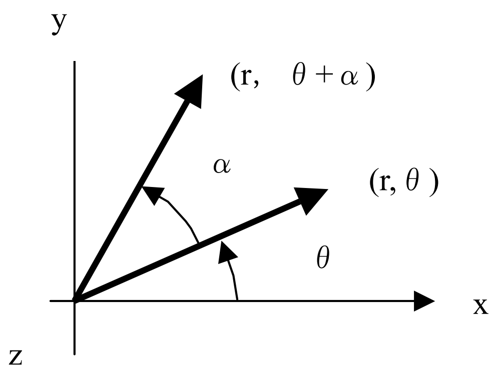

図 4-7-1．座標系を固定たベクトルの回転操作

（x, y, z）系で固定しておき，ベクトルを角度 α だけ回転させる操作を $R_a(\alpha, z)$，これに伴うベクトルの新旧座標値間の変換行列を $M_a(\alpha, z)$と記すことにする．下付きの a は，「座標系は（x, y, z）系で固定しておき，ベクトルを能動的（active）に回転させる」ことを表す．これまで論じて来た「ベクトルを空間に固定して，座標系を回転させる」操作は．受動的(passive)回転と考え，以後は下付きの p を添えて区別する．

$R_a(\alpha, z)$ の回転操作により，3 次元空間のベクトル r　は別のベクトル r'に移る．動径は不変で，角度のみ θ →（θ ＋ α）に変わるので，$X = r\cos\theta$，$Y = r\sin\theta$ であるから，

$$
\begin{aligned}
X' &= r\cos(\theta+\alpha) = r\cos\theta\cos\alpha - r\sin\theta\sin\alpha = \cos\alpha\cdot X - \sin\alpha\cdot Y \\
Y' &= r\sin(\theta+\alpha) = r\cos\theta\sin\alpha + r\sin\theta\cos\alpha = \sin\alpha\cdot X + \cos\alpha\cdot Y \qquad (4\text{-}7\text{-}1) \\
Z' &= Z
\end{aligned}
$$

即ち，$R_a(\alpha, z)$ の回転操作を作用させれば，

$$
\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \qquad (4\text{-}7\text{-}2)
$$

のように，座標成分は変換するから，座標成分を変換する行列は，

$$M_a(\alpha, z) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (4\text{-}7\text{-}3)$$

である．この行列は，ベクトルを固定して座標系を回転させた場合の変換行列の逆行列=転置行列になっていることはすぐに判る．

$$M_a(\alpha, z) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = M_p^{-1}(\alpha, z) = M_p^T(\alpha, z) = M_p(-\alpha, z)$$

(4-7-4)

或いは，

$$M_p(\alpha, z)M_a(\alpha, z) = M_a(\alpha, z)M_p(\alpha, z) = E \qquad (4\text{-}7\text{-}5)$$

である．能動的回転と受動的回転における座標成分の変換行列の関係は，どのような回転であっても正行列と逆行列=転置行列の関係にある．同様に考えれば，$R_a(\alpha, x)$： x 軸のまわりの角度 α の能動的回転の座標成分の変換行列は，

$$M_a(\alpha, x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} = M_p^{-1}(\alpha, x) = M_p^T(\alpha, x) = M_p(-\alpha, x)$$

(4-7-6)

であり，$R_a(\alpha, y)$ ：y 軸のまわりの角度 α の能動的回転における座標成分の変換行列は

$$M_a(\alpha, y) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} = M_p^{-1}(\alpha, y) = M_p^T(\alpha, y) = M_p(-\alpha, y)$$

(4-7-7)

となる．

分子などの対称性を考える際には，座標系を動かして考えるよりは，「分子そのもの」を回転させて考えた方が判りやすい．例えば，ある軸で（2π/3）＝120°だけその分子を回転させた結果は，元の分子にぴったりと一致し，元の分子と区別がつかないとする．ならばもう一回同じ操作をやっても区別がつかないはずである．何故なら，回転させたものと元のものが同等だからである．結局，（2π/3）x2＝240° 回転しても区別がつかないことになる．ならばもう一回やっても区別がつかないはずだ．しかし，3 回回転させた結果は，(2π/3)x3＝2π=360°

回転しているので，元の状態に戻っており，「区別がつかない」のは自明であるから，分子自身の対称性を特徴付けるものとは言えない．以下このような回転操作を考えよう．

ベクトル r に $R_a(\gamma, z)$の操作を行い r’とし，これに $R_a(\beta, y)$の操作をし，r’’とし，これに更に $R_a(\alpha, z)$の操作をを施し，r’’’を得たとすれば,

$$r' = R_a(\gamma, z)\, r, \quad r'' = R_a(\beta, y)\, r', \quad r''' = R_a(\alpha, z)\, r'' \qquad (4\text{-}7\text{-}8)$$

逐次代入すれば,

$$r''' = R_a(\alpha, z)\, R_a(\beta, y)\, R_a(\gamma, z)\, r \qquad (4\text{-}7\text{-}9)$$

これに対応する成分の変換行列は,

$$\begin{pmatrix} X''' \\ Y''' \\ Z''' \end{pmatrix} = M_a(\alpha, z) M_a(\beta, y) M_a(\gamma, z) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \qquad (4\text{-}7\text{-}10)$$

である．ベクトルに対する回転操作とそのベクトルの座標成分の変換行列には，積の順序が対応している．

座標軸を固定して，ベクトルを回転させる三つの操作を順次行ったとする．この時の $R_a(\alpha, z)\, R_a(\beta, y)\, R_a(\gamma, z)$を一つの回転操作と見なして，これを Euler 角(α,β,γ)による「能動的(active)な回転操作」$R_a(\alpha,\beta,\gamma)$と定義することも出来る．この$R_a(\alpha,\beta,\gamma)$に対応する成分の変換行列は,

$$M_a[R_a(\alpha,\beta,\gamma)] = M_a(\alpha, z) M_a(\beta, y) M_a(\gamma, z) =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\gamma\cos\beta\cos\alpha - \sin\gamma\sin\alpha & -\sin\gamma\cos\beta\cos\alpha - \cos\gamma\sin\alpha & \sin\beta\cos\alpha \\ \cos\gamma\cos\beta\sin\alpha + \sin\gamma\cos\alpha & -\sin\gamma\cos\beta\sin\alpha + \cos\gamma\cos\alpha & \sin\beta\sin\alpha \\ -\cos\gamma\sin\beta & \sin\gamma\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$$

$$= \{M_p[R_p(\alpha,\beta,\gamma)]\}^T \qquad (4\text{-}7\text{-}11)$$

となる．(4-7-11)は，ベクトルを固定して座標軸を回転させた「passive な Euler 回転」の変換行列(4-5-8)を転置したものに等しい.

「座標系を固定し，分子・原子の座標ベクトルを回転させる操作」は，分子などの対称性を議論する際に都合が良い． Euler 角(α,β,γ)による回転は，$R_a(\alpha,\beta,\gamma)$なのか，それとも，$R_p(\alpha,\beta,\gamma)$なのかを明確にしておかねばならない．座標成分の変換行列が異なるからである．変換行列の第 3 行に γ が現れるのが，$M_a[R_a(\alpha,\beta,\gamma)]$であり，α と β のみで γ が現れないのが$M_p[R_p(\alpha,\beta,\gamma)]$である．回転群の議論(大井他，1980)では，$M_a[R_a(\alpha,\beta,\gamma)]$が使われている．