

分子科学アーカイブス

AC0001

角運動量の公式（前編）

田中武彦 著

公開日 2007年 6月 29日 第1版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(edit-office@j-molsci.jp)で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。

著者紹介

田中武彦（たなかたけひこ）

所属：九州大学名誉教授（理学研究院化学部門）

専門分野：分子分光

角運動量の公式(前編)

田中武彦

は し が き

このたび分子科学会のアーカイブとして拙稿を公表させていただけることになり嬉しく思っています。関係の諸先生方にお礼を申し上げます。

この文書は、公式集と教科書との中間の性格をもっています。もともと私自身の便利のために公式などを折にふれ書き抜いて集めておいたものから出発していますが、部分的に講義資料として使うため説明を加えたり証明を付けたりした TeX 文書が次第に蓄積していました。現在のものに近い形にまとめたのは、ある大学院の集中講義の依頼を受けたのがきっかけでした。こういう経緯で公式集とも教科書ともつかぬ文書になった次第ですが、どちらかという公式集としての性格が強いように思うので「角運動量の公式」という題名にしてあります。

ベテランの先生方には公式集としてこの文書をお役立ていただければと思っています。著者自身も式の確認のため第3章や第5章などの部分をしばしばめくっています。公式集では、収録されている式の間には矛盾が無いことが絶対条件ですが、この文書には著者自らが確認した公式だけを載せていますので安心してください。

学生や若い研究者の方々には、本書が自習書として役立つのではないかと思います。その観点から原則としてすべての式に証明を付けました。論旨を進めるのに直ちに必要な証明は本文中に書きましたが、それ以外のものや込み入っていて論旨をぼやけさせる恐れのあるものは、独立の証明の部(第6章)を設けてそこに収めました。

角運動量に関しては既刊書が多数あって(日本語の本は多くはない)、本書にはこれらの記述を超える内容はあまりありませんが、敢えて特色をあげるとすれば、上に述べた証明を丁寧に与えたことに加えて、対称コマ分子の角運動量固有関数に関する記述および種々の角運動量の分子固定方向成分に関する話題を多くしたことです。これは最近の分子分光学で重要性が高い部分ではないかと思います。

なお、証明の部(第6章)は必要でない場合が多いと思いますので、第1章から第5章を前編として本号に掲載していただき、第6章を後編として次号に掲載していただくこととしました。

最後に、間違いや不正確ないし不十分な記述、書き加えると良い話題、あるいはもっと分かり易い説明や証明があるなど、お気づきのことがあれば著者まで是非お知らせくださるようお願いいたします。幸いインターネット上の文書なので、書き改めるのは簡単ですから、なるべく頻繁に改訂していきたいと思っています。

2007年3月 田中武彦

目次

第 1 章	微小回転操作と角運動量演算子	1
1.1	角運動量の量子力学は方向性の理論である	1
1.2	回転操作の定義	2
1.3	分子固定軸およびオイラーの角	6
1.4	オイラーの角で表した角運動量演算子	9
1.5	角運動量の交換関係など	12
第 2 章	角運動量の固有関数	14
2.1	角運動量固有関数の一般論	14
2.2	対称コマ固有関数	20
2.3	対称コマ固有関数の諸性質	27
第 3 章	角運動量の合成	34
3.1	合成角運動量	34
3.2	Clebsch-Gordan 係数	36
3.3	3- j 記号	39
3.4	角運動量合成理論の応用	41
3.4.1	Legendre 多項式の加法定理	41
3.4.2	対称コマ固有関数の積の公式及び積分公式	42
3.5	3つの角運動量の合成と 6- j 記号	45
3.6	9- j 記号	48
3.7	球テンソル演算子	50
3.8	Wigner-Eckart の定理	52
3.9	球テンソル演算子の合成	53
3.10	合成球テンソル演算子の行列要素	54
3.10.1	$T(k_1, q_1)$ と $U(k_2, q_2)$ が同じ変数で記述される場合	54
3.10.2	$T(k_1, q_1)$ と $U(k_2, q_2)$ が異なる変数で記述される場合	55

第 4 章	応用例	59
4.1	多電子系の電子スピン	59
4.2	原子におけるスピン軌道相互作用	64
4.3	電子スピンの分子固定方向成分と関連事項	68
4.3.1	電子スピンの分子固定方向成分の固有関数	68
4.3.2	Case (a) 及び Case (b) 基底関数	69
4.3.3	オイラー角で表された角運動量演算子の再定義	72
4.4	スピン回転相互作用	75
4.5	電子スピンと核スピンの相互作用	76
4.6	核四極子相互作用	78
4.6.1	核四極子テンソル	78
4.6.2	電場勾配テンソル	81
4.6.3	相互作用の行列要素	84
4.7	微細構造及び超微細構造成分のスペクトル強度	85
第 5 章	資料	87
5.1	球面調和関数の表	87
5.2	対称コマ固有関数の表	88
5.3	3- j 記号の表	92
5.4	6- j 記号の表	94
第 6 章	証明の部	97
6.1	証明：対称コマ固有関数 [(2.130) 式]	97
6.2	証明：対称コマ固有関数と回転行列 [(2.131) 式]	98
6.3	証明：対称コマ固有関数と回転行列の実例 [(2.131) 式]	101
6.4	証明：回転行列の直交性 [(2.139)、(2.140) 式]	104
6.5	証明：対称コマ固有関数の複素共役 [(2.143) 式]	104
6.6	証明：対称コマ固有関数と Legendre 多項式 [(2.163) 式]	105
6.7	証明：対称コマ固有関数と球面調和関数 [(2.168) 式]	106
6.8	証明：Clebsch-Gordan 係数の具体的な値 1 [(3.31) 式]	107
6.9	証明：Clebsch-Gordan 係数の具体的な値 2 [(3.33) 式]	107
6.10	証明：Clebsch-Gordan 係数の具体的な値 3 [(3.34) 式]	109
6.11	証明：Clebsch-Gordan 係数の直交性 [(3.35) 式]	110
6.12	証明：合成角運動量の固有関数 [(3.37) 式]	111
6.13	証明：Clebsch-Gordan 係数の漸化式 [(3.38) 式]	111

6.14	証明：3- j 記号の対称性（列の置換に関する対称性）	112
6.15	証明：3- j 記号の対称性（ m の符号の反転に関する対称性）	114
6.16	証明：3- j 記号の漸化式 [(3.47) 式]	116
6.17	証明：6- j 記号の意味付け [(3.88) 式]	117
6.18	証明：6- j 記号の対称性	119
6.19	証明：6- j 記号の簡単化 [(3.92) 式]	120
6.20	証明：6- j 記号の具体的な値 [(3.94) 式]	121
6.21	証明：6- j 記号の漸化式 [(3.95) 式]	124
6.22	証明：9- j 記号の対称性	132
6.23	証明：9- j 記号の簡単化 [(3.102) 式]	132
6.24	証明：9- j 記号の意味付け [(3.103) 式]	134
6.25	証明：Wigner-Eckart の定理	136
6.26	証明：既約行列要素 [(3.130) 式]	138
6.27	証明：既約行列要素の複素共役 [(3.131) 式]	138
6.28	証明：合成球テンソル演算子の既約行列要素 1 [(3.149) 式]	139
6.29	証明：合成球テンソル演算子の既約行列要素 2 [(3.156) 式]	141
6.30	証明： n 電子系のスピン関数の数	142
6.31	証明：電子スピンの分子固定方向成分の固有関数	143
6.32	証明：Case (a) 基底関数	147
6.33	証明：Case (a) 基底関数と Case (b) 基底関数の関係	150
6.34	証明：ユニタリー変換	152
6.35	証明：電子スピン・核スピン双極子相互作用	155

目次には、後編（次号掲載予定）の内容も含めています。

第1章 微小回転操作と角運動量演算子

1.1 角運動量の量子力学は方向性の理論である

古典力学における角運動量を考えるために、コマまわしのコマを想像してみよう。この場合、角運動量は、コマの慣性モーメントと回転の角速度の積で計算される。したがって、角運動量はものが回転する勢いを表す量の一種と理解される。しかし、量子力学においては、角運動量は回転する勢いというイメージにはあまり結びつかず、むしろ状態を表す波動関数の方向性と密接な関連がある。良く知られている水素原子の波動関数を例にとって少し説明してみよう。水素原子の定常状態の固有関数は、3つの量子数 n, l, m を用いて指定することができる。このうち方位量子数と呼ばれる l と磁気量子数と呼ばれる m が角運動量に関係している。すなわち、角運動量の大きさの2乗は $l(l+1)\hbar^2$ であり、その Z 軸方向成分は $m\hbar$ である。 $n = 2$ に属する4つの固有関数の具体的な形を書き下すと

$$\Psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad (1.1)$$

$$\Psi_{2,1,1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\theta e^{i\phi} \quad (1.2)$$

$$\Psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta \quad (1.3)$$

$$\Psi_{2,1,-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin\theta e^{-i\phi} \quad (1.4)$$

ここで Ψ の添字は n, l, m の順である。最初のものは $l = 0$ に、後の3つは $l = 1$ に対応するから、後者は前者より大きな角運動量の値をもつことは確かにそうなのであるが、角運動量の大小よりもっと重要な違いは、前者は球対称であって方向性をもたない(等方的である)のに対して、後の3者は方向性をもつすなわち角度変数 θ, ϕ に依存することである。

上の4つの関数を次のように組み換えれば、もう少し詳細な議論ができる。

$$\Psi(2s) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad (1.5)$$

$$\Psi(2p_z) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) Z \quad (1.6)$$

$$\Psi(2p_x) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) X \quad (1.7)$$

$$\Psi(2p_Y) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) Y \quad (1.8)$$

ここで、 $Z = r \cos \theta$, $X = r \sin \theta \cos \phi$, $Y = r \sin \theta \sin \phi$ である。また、 $\Psi(2s)$ と $\Psi(2p_Z)$ は、それぞれ $\Psi_{2,0,0}$ および $\Psi_{2,1,0}$ と同じものである。さらに、 $\Psi(2p_X)$ および $\Psi(2p_Y)$ はいずれも、 $\Psi_{2,1,1}$ と $\Psi_{2,1,-1}$ の一次結合である。 $2s$ 軌道関数 $\Psi(2s)$ は $l=0$ に対応するが、これは球対称である。「角運動量がゼロの状態の波動関数は等方的である」ことが一般的に成り立つので憶えておくと良い。(1.6)、(1.7) および (1.8) 式を見比べれば、 $l=1$ に対応する3つの $2p$ 軌道関数は実質的に同じであって方向性だけが異なることが明らかである。すなわち $\Psi(2p_Z)$ は Z 軸のまわりに円筒対称な関数であり、 $\Psi(2p_X)$ および $\Psi(2p_Y)$ は形は全く同じで対称軸だけがそれぞれ X 軸、 Y 軸になっている関数である。このように実質は同じで方向性だけが異なる波動関数の組を取り扱わねばならない場合が、物理や化学の問題においてしばしば起こる。そのとき実質的な部分がからむ計算と方向性だけから求められる計算とをうまく切り分けることができれば大変便利である。このような目的に役立つ理論が角運動量の量子力学である。

1.2 回転操作の定義

関数の方向性を調べるには、その関数が回転操作によってどう変化するかを見ればよい。Figure 1.1 は、 Z 軸のまわりの角度 α の回転によって、最初 (X, Y, Z) にあった粒子が、 (X', Y', Z') に移された様子を示している。この回転と同じ向きに右ネジを回すとネジは Z 軸の正の方向に進む。この場合に正の回転という。ただし、 X, Y, Z 軸は右手系にとられているものとする。回転操作の前後における粒子の座標の関係は

$$X' = X \cos \alpha - Y \sin \alpha \quad Y' = X \sin \alpha + Y \cos \alpha \quad Z' = Z \quad (1.9)$$

である。

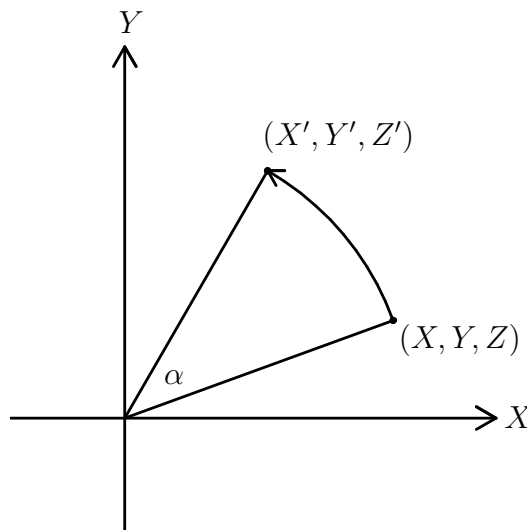


Figure 1.1: 回転操作

(X, Y, Z) の関数 $\Psi(X, Y, Z)$ があるとき、 (X, Y, Z) を (X', Y', Z') で置き換え、さらに (X', Y', Z') を (X, Y, Z) で書き直すことによって得られる関数を、回転操作によって変換された関数 $\Psi'(X, Y, Z)$ とする。これは 関数に対する回転操作の定義 である。すなわち

$$\begin{aligned} \Psi(X, Y, Z) &\longrightarrow \Psi(X', Y', Z') = \Psi(X \cos \alpha - Y \sin \alpha, X \sin \alpha + Y \cos \alpha, Z) \\ &= \Psi'(X, Y, Z) \end{aligned} \quad (1.10)$$

また、 Z 軸のまわりの角度 α の回転操作を $R_Z(\alpha)$ という記号で表すことにし、上の Ψ' をこの回転操作を Ψ に施した結果出来た関数であるという意味で $R_Z(\alpha) \Psi$ のように表記する。すなわち

$$R_Z(\alpha) \Psi(X, Y, Z) = \Psi'(X, Y, Z) = \Psi(X', Y', Z') \quad (1.11)$$

上で行った関数に対する回転操作の定義については、混乱を招きやすいことがあるので、誤解を避けるため、予め実例を用いて説明しておく。Figure 1.1 で粒子を 反時計まわり に 45° 回転させるものとする ($\alpha = +45^\circ$)。よって

$$X' = \frac{1}{\sqrt{2}}(X - Y) \quad Y' = \frac{1}{\sqrt{2}}(X + Y) \quad Z' = Z \quad (1.12)$$

関数の実例としては、

$$\Psi(X, Y, Z) = X \quad (1.13)$$

を考えよう。回転操作によって変換された関数は

$$\Psi'(X, Y, Z) = X' = \frac{1}{\sqrt{2}}(X - Y) \quad (1.14)$$

となる。 Ψ と Ψ' の関数の形を頭に描いてみよう。 Ψ は $X > 0$ の領域 (Figure 1.1 の右半分) で正の値をもち、 $X < 0$ の領域 (Figure 1.1 の左半分) で負の値をもち、正負の境界は YZ 面 (図では原点を通過して上と下を結ぶ直線に見える) である。変換後の Ψ' は、図の右下の半分 ($X - Y > 0$ の領域) で正の値をもち、左上の半分 ($X - Y < 0$ の領域) で負の値をもち、正負の境界は $X = Y$ の面 (図では原点を通過して右上と左下を結ぶ直線に見える) である。よって、 Ψ' の形は Ψ を 時計まわり に 45° 回転した形になっていることがわかる。すなわち、粒子の回転方向と関数の形の回転方向は逆向きになるので、ごちゃごちゃにしないよう用心していただきたい。

粒子の回転方向と関数の形の回転方向が同じになるように、関数の変換を定義する方法はないかということ、それは可能で実際そのような定義を採用している著者もかなりある。しかし、変換後の関数の具体的な形を求める手続きは、本稿の方法がより簡単であり間違いが生じにくい。要するに、一長一短であるが、大切なことは、いずれかの定義を一貫して用いることである。決して、両方をごちゃまぜにしてはならない。

議論をもとに戻して、 α に微小角 ϵ を代入すれば、 $\cos \alpha \rightarrow 1$ 、 $\sin \alpha \rightarrow \epsilon$ となるので、

$$\begin{aligned} R_Z(\epsilon) \Psi(X, Y, Z) &= \Psi(X - \epsilon Y, Y + \epsilon X, Z) = \Psi(X, Y, Z) - \epsilon Y \frac{\partial \Psi}{\partial X} + \epsilon X \frac{\partial \Psi}{\partial Y} \\ &= \Psi + i\epsilon \frac{1}{i} \left(X \frac{\partial}{\partial Y} - Y \frac{\partial}{\partial X} \right) \Psi \end{aligned} \quad (1.15)$$

ここで

$$\hat{l}_Z = \frac{1}{i} \left(X \frac{\partial}{\partial Y} - Y \frac{\partial}{\partial X} \right) \quad (1.16)$$

は、良く知られた角運動量の Z 軸方向成分の演算子である。ただし、本稿では角運動量を \hbar を単位として表す。よって、次の演算子の等価関係が示された。

$$R_Z(\epsilon) = 1 + i\epsilon \hat{l}_Z \quad (1.17)$$

X 軸ないし Y 軸まわりの微小回転についても同様の関係が成り立つ。

微小回転と角運動量の関係になじんでもらうために、この関係を利用して角運動量の極座標表示を導く演習問題を考えてみよう。微小回転前の粒子の直交座標を (X, Y, Z) 対応する極座標を (r, θ, ϕ) 、微小回転後のものをそれぞれ (X', Y', Z') 、 (r, θ', ϕ') とする。すなわち

$$X = r \sin \theta \cos \phi \quad Y = r \sin \theta \sin \phi \quad Z = r \cos \theta \quad (1.18)$$

$$X' = r \sin \theta' \cos \phi' \quad Y' = r \sin \theta' \sin \phi' \quad Z' = r \cos \theta' \quad (1.19)$$

Z 軸まわりの微小角 ϵ の回転は、 $\phi' = \phi + \epsilon$ 、 $\theta' = \theta$ で実現できるから

$$\hat{R}_Z(\epsilon)\Psi(\theta, \phi) = \Psi(\theta', \phi') = \Psi(\theta, \phi + \epsilon) = \Psi + \epsilon \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} = \left(1 + i\epsilon \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \Psi \quad (1.20)$$

よって

$$\hat{l}_Z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.21)$$

次に、 X 軸まわりの回転を考える。 $X' = X$ 、 $Z' = Z + \epsilon Y$ より

$$\sin \theta' \cos \phi' = \sin \theta \cos \phi \quad (1.22)$$

$$\cos \theta' = \cos \theta + \epsilon \sin \theta \sin \phi \quad (1.23)$$

が得られる。(1.23) 式の左辺の $\cos \theta'$ を次のように変形する。なお、 $\theta' - \theta$ は微小角である。

$$\cos \theta' = \cos[\theta + (\theta' - \theta)] = \cos \theta + (\theta' - \theta) \frac{\partial \cos \theta}{\partial \theta} = \cos \theta - (\theta' - \theta) \sin \theta \quad (1.24)$$

(1.23)、(1.24) 式を比べれば

$$\theta' - \theta = -\epsilon \sin \phi \quad (1.25)$$

が得られる。次に

$$\sin \theta' \cos \phi' = \sin[\theta + (\theta' - \theta)] \cos[\phi + (\phi' - \phi)]$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\sin \theta + (\theta' - \theta) \frac{\partial \sin \theta}{\partial \theta} \right] \left[\cos \phi + (\phi' - \phi) \frac{\partial \cos \phi}{\partial \phi} \right] \\
&= [\sin \theta + (\theta' - \theta) \cos \theta] [\cos \phi - (\phi' - \phi) \sin \phi] \\
&= \sin \theta \cos \phi + (\theta' - \theta) \cos \theta \cos \phi - (\phi' - \phi) \sin \phi \sin \theta
\end{aligned} \tag{1.26}$$

(1.22)、(1.26) 式より

$$\phi' - \phi = \frac{\cos \theta \cos \phi}{\sin \theta \sin \phi} (\theta' - \theta) = -\epsilon \cot \theta \cos \phi \tag{1.27}$$

が得られる。その結果

$$\begin{aligned}
\hat{R}_X(\epsilon) \Psi(\theta, \phi) &= \Psi(\theta', \phi') = \Psi(\theta - \epsilon \sin \phi, \phi - \epsilon \cot \theta \cos \phi) \\
&= \Psi - \epsilon \sin \phi \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - \epsilon \cot \theta \cos \phi \frac{\partial \Psi}{\partial \phi}
\end{aligned} \tag{1.28}$$

よって

$$\hat{l}_X = -\frac{1}{i} \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \tag{1.29}$$

同様に Y 軸まわりの微小回転を考えれば

$$\hat{l}_Y = \frac{1}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \tag{1.30}$$

が得られる。当然のことながら、(1.21)、(1.29)、(1.30) 式の結果は (1.16) 式および類似の式を偏微分の関係式を用いて座標変換して得られる結果と一致している。

角運動量演算子と回転操作の密接な関係

上では、角運動量演算子の形を導くために、微小回転演算子と角運動量演算子の関係 [(1.17) 式] を利用したが、この式についてもう少し考察しておくが良い。この式は、角運動量演算子によってある関数がどのような影響を受けるかがわかれば、その関数を微小回転したときにどのように変換されるかがわかることを表している。一般の（微小でない）回転は、微小回転の繰り返しによって実現できるはずである。したがって、関数に対する角運動量演算子の効果がわかれば、その関数が回転操作によってどのように変換されるかが完全に決定されることになる。逆に、関数の回転操作による変換性がわかれば、その関数に角運動量演算子がどのような影響を与えるかは決定される。特に、等方的な関数は、回転操作によって不変である。よって、角運動量の X 、 Y 、 Z いずれの成分を演算してもゼロを与える。逆に、角運動量の X 、 Y 、 Z いずれの成分を演算してもゼロを与える関数は等方的である（スカラーともいう）。

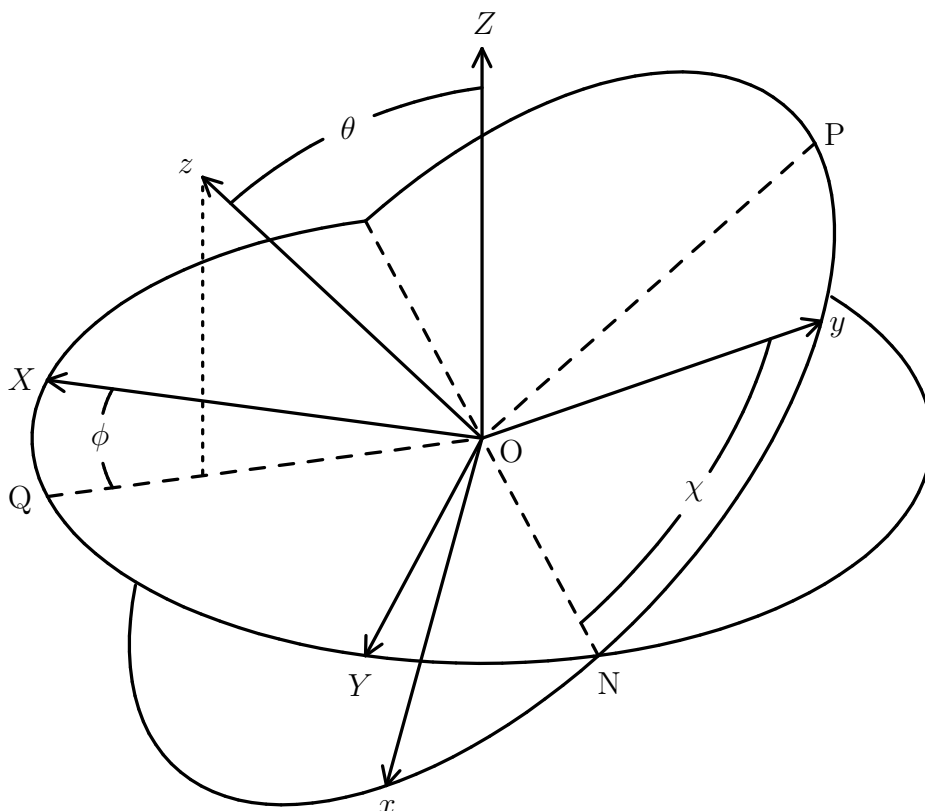


Figure 1.2: オイラーの角

1.3 分子固定軸およびオイラーの角

分子のように多数の粒子の集合からなる系の角運動量を考察する場合には、その系に何らかの意味で固定された直交軸を考えることができ、構成粒子の位置をその軸を基準として記述できると便利である。対象となる系は必ずしも分子ではないかも知れないが、ここでは拡張された意味で上のような基準軸を分子固定軸と呼ぶことにする。

分子固定軸系を xyz で表す。 xyz 軸系と空間固定軸系 XYZ との相対的な向きは、オイラーの角 θ, ϕ, χ によって指定される。オイラーの角の定義を図示したものが Figure 1.2 である (ただし、向きだけが重要なので、見やすくするため、 xyz 軸系と XYZ 軸系の原点を一致させて図示してある)。この図において、破線 OQ は z 軸の XY 面への射影を表す。 z 軸の向きは、角度 θ と ϕ によって決まることがわかる。 z 軸の向きが定まっても、 x 軸の (y 軸も) 向きは決まらない (z 軸の回りに回転できる)。これを定めるのが角度 χ である。破線 ON は XY 面と xy 面の交線であるが、 $\chi = 0$ のとき y 軸は ON と重なる。 χ を増加させると y 軸は (x 軸も) z 軸の回りに回転して行く。 ϕ または χ を 2π だけ変化させても分子固定軸の向きは元と同じである。よって、これらの角度の定義域は、たとえば $0 \leq \phi < 2\pi$ 、 $0 \leq \chi < 2\pi$ と考えれば良い。 θ の定義域は、 $0 \leq \theta \leq \pi$ である。

分子固定軸の向きは、Table 1.1 の方向余弦を用いて定義することもできる。空間固定の $F (= X, Y, Z)$ 軸と、分子固定の $g (= x, y, z)$ 軸の成す角のコサインを Φ_{Fg} で表す。Table 1.1 では、たとえば、 Φ_{Yx} が $F = Y$ の行と $g = x$ の列が交差するところに与えら

Table 1.1: 方向余弦 Φ_{Fg}

	$g = x$	$g = y$	$g = z$
$F = X$	$-\sin \phi \sin \chi + \cos \theta \cos \phi \cos \chi$	$-\sin \phi \cos \chi - \cos \theta \cos \phi \sin \chi$	$\sin \theta \cos \phi$
$F = Y$	$\cos \phi \sin \chi + \cos \theta \sin \phi \cos \chi$	$\cos \phi \cos \chi - \cos \theta \sin \phi \sin \chi$	$\sin \theta \sin \phi$
$F = Z$	$-\sin \theta \cos \chi$	$\sin \theta \sin \chi$	$\cos \theta$

れている。 Φ_{Fg} は、 F 軸方向の単位ベクトル (e_F) と g 軸方向の単位ベクトル (e_g) のスカラー積 (内積) であるといっても良い。さらに F 軸方向の単位ベクトルの g 軸方向の成分、あるいは逆に g 軸方向の単位ベクトルの F 軸方向の成分、ということもできる。すなわち

$$e_F = \Phi_{Fx} e_x + \Phi_{Fy} e_y + \Phi_{Fz} e_z \quad (F = X, Y, Z) \quad (1.31)$$

$$e_g = \Phi_{Xg} e_X + \Phi_{Yg} e_Y + \Phi_{Zg} e_Z \quad (g = x, y, z) \quad (1.32)$$

Table 1.1 と Figure 1.2 はもちろん無矛盾である。これは、たとえば次のようにして確かめることができる。 y 軸方向の単位ベクトル e_y を考えよう。ON 方向の単位ベクトルを e_N で、OP 方向の単位ベクトルを e_P で表す。ただし、OP は Z 軸、 z 軸、および OQ を含む面と xy 面との交線である。 e_y を e_N に平行な成分と e_P に平行な成分に分けて表せば (e_N と e_P は直交していることに注意)

$$e_y = \cos \chi e_N + \sin \chi e_P \quad (1.33)$$

同様に

$$e_N = \cos \phi e_Y - \sin \phi e_X \quad (1.34)$$

$$e_P = \sin \theta e_Z - \cos \theta e_Q \quad (1.35)$$

$$e_Q = \cos \phi e_X + \sin \phi e_Y \quad (1.36)$$

ただし、 e_Q は、OQ 方向の単位ベクトルを表す。これらより

$$\begin{aligned} e_y &= \cos \chi (\cos \phi e_Y - \sin \phi e_X) + \sin \chi [\sin \theta e_Z - \cos \theta (\cos \phi e_X + \sin \phi e_Y)] \\ &= (-\sin \phi \cos \chi - \cos \theta \cos \phi \sin \chi) e_X + (\cos \phi \cos \chi - \cos \theta \sin \phi \sin \chi) e_Y \\ &\quad + \sin \theta \sin \chi e_Z \end{aligned} \quad (1.37)$$

この式は、 y 軸方向の単位ベクトルの X 軸方向の成分が $-\sin \phi \cos \chi - \cos \theta \cos \phi \sin \chi$ 、 Y 軸方向の成分が $\cos \phi \cos \chi - \cos \theta \sin \phi \sin \chi$ 、 Z 軸方向の成分が $\sin \theta \sin \chi$ であることを示しており、Table 1.1 の $g = y$ の列の内容と一致している。

Table 1.1 に与えられた Φ_{Fg} の要素は次の関係を満足する。

$$\Phi_{Xg}\Phi_{Xg'} + \Phi_{Yg}\Phi_{Yg'} + \Phi_{Zg}\Phi_{Zg'} = \delta_{gg'} \quad (1.38)$$

$$\Phi_{Fx}\Phi_{F'x} + \Phi_{Fy}\Phi_{F'y} + \Phi_{Fz}\Phi_{F'z} = \delta_{FF'} \quad (1.39)$$

ここで、 $\delta_{gg'}$ は、 $g = g'$ のとき 1、 $g \neq g'$ のとき 0 ($\delta_{FF'}$ の定義も同様) である。(1.38)、(1.39) 式は、 Φ_{Fg} を要素とする行列が直交行列であることを示す。直交行列については、転置が逆行列に等しいことを憶えておこう。方向余弦を要素とする行列式の値は 1 である。すなわち

$$\begin{vmatrix} \Phi_{Xx} & \Phi_{Xy} & \Phi_{Xz} \\ \Phi_{Yx} & \Phi_{Yy} & \Phi_{Yz} \\ \Phi_{Zx} & \Phi_{Zy} & \Phi_{Zz} \end{vmatrix} = 1 \quad (1.40)$$

また、以下の関係は後で役に立つ。

$$\Phi_{Xx} = \Phi_{Yy}\Phi_{Zz} - \Phi_{Yz}\Phi_{Zy} \quad (1.41)$$

$$\Phi_{Xy} = \Phi_{Yz}\Phi_{Zx} - \Phi_{Yx}\Phi_{Zz} \quad (1.42)$$

$$\Phi_{Xz} = \Phi_{Yx}\Phi_{Zy} - \Phi_{Yy}\Phi_{Zx} \quad (1.43)$$

$$\Phi_{Yx} = \Phi_{Zy}\Phi_{Xz} - \Phi_{Zz}\Phi_{Xy} \quad (1.44)$$

$$\Phi_{Yy} = \Phi_{Zz}\Phi_{Xx} - \Phi_{Zx}\Phi_{Xz} \quad (1.45)$$

$$\Phi_{Yz} = \Phi_{Zx}\Phi_{Xy} - \Phi_{Zy}\Phi_{Xx} \quad (1.46)$$

$$\Phi_{Zx} = \Phi_{Xy}\Phi_{Yz} - \Phi_{Xz}\Phi_{Yy} \quad (1.47)$$

$$\Phi_{Zy} = \Phi_{Xz}\Phi_{Yx} - \Phi_{Xx}\Phi_{Yz} \quad (1.48)$$

$$\Phi_{Zz} = \Phi_{Xx}\Phi_{Yy} - \Phi_{Xy}\Phi_{Yx} \quad (1.49)$$

(1.38–1.49) 式の関係は、Table 1.1 に与えられた要素を用いて直接計算することによって容易に確かめることができる。

Table 1.1 の方向余弦の要素は、面白い対称性をもっている。角度 ϕ と χ を入れ換える操作を考えてみよう。例として、 Φ_{Xy} を取り上げる。

$$\begin{aligned} \Phi_{Xy} &= -\sin \phi \cos \chi - \cos \theta \cos \phi \sin \chi \xrightarrow{\phi \leftrightarrow \chi} -\sin \chi \cos \phi - \cos \theta \cos \chi \sin \phi \\ &= -\Phi_{Yx} \end{aligned} \quad (1.50)$$

ここで $\overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longrightarrow}$ は ϕ と χ の入れ換え、すなわち左辺にある ϕ および χ をそれぞれ χ および ϕ に書き替えることを意味する。明らかに

$$\Phi_{Yx} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longrightarrow} -\Phi_{Xy} \quad (1.51)$$

も成り立つので

$$\Phi_{Yx} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longleftarrow} -\Phi_{Xy} \quad (1.52)$$

と書こう。他の要素も併せてまとめれば

$$\Phi_{Xx} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longrightarrow} \Phi_{Xx} \quad \Phi_{Yy} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longrightarrow} \Phi_{Yy} \quad \Phi_{Zz} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longrightarrow} \Phi_{Zz} \quad (1.53)$$

$$\Phi_{Xy} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longleftarrow} -\Phi_{Yx} \quad \Phi_{Xz} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longleftarrow} -\Phi_{Zx} \quad \Phi_{Yz} \overset{\phi \leftrightarrow \chi}{\longleftarrow} \Phi_{Zy} \quad (1.54)$$

「 ϕ と χ の入れ換えによって、大文字と小文字が入れ替わる。ただし X または x が1つだけ含まれる場合は符号も変わる。」と憶えておけばよい。 Φ_{Xx} の場合は、 X および x が1つずつ含まれるので、 $-$ と $-$ が打ち消しあうために符号が変わらないと解釈するのも良いでしょう。

1.4 オイラーの角で表した角運動量演算子

分子を構成する粒子の位置が、分子固定座標系の原点の位置、分子固定座標軸の向きを表すオイラー角、および分子固定軸を基準とする各粒子の座標で指定できると考える。このとき、他の座標は固定しておいて、オイラー角だけを少し変化させれば、これは分子を構成するすべての粒子を（分子全体をと表現しても良い）分子固定座標系の原点を通るある軸のまわりに回転させたことになる。たとえば $\theta' = \theta$ 、 $\phi' = \phi + \epsilon$ 、 $\chi' = \chi$ となるようオイラー角を変化させれば、これは Z 軸に平行で分子固定座標系の原点を通る軸のまわりの角度 ϵ の回転となる。波動関数が上のような座標を用いて表されているならば、それは次のように変換される。

$$\begin{aligned} \Psi'(\theta, \phi, \chi, \dots) &= \Psi(\theta, \phi', \chi, \dots) = \Psi(\theta, \phi + \epsilon, \chi, \dots) = \Psi + \epsilon \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \\ &= \left(1 + \epsilon \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \Psi = \left(1 + i\epsilon \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \Psi \end{aligned} \quad (1.55)$$

ただし、ここではオイラー角以外の座標は変化しないので、... と省略して書いた。微小回転操作と角運動量演算子の関係から

$$\hat{J}_Z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.56)$$

が導かれる。 Z 軸に平行な軸のまわりに微小回転を行ったので、角運動量の Z 成分を得る。しかし今回は、回転が Z 軸そのもののまわりで行われたのでないことに注意しなければならない。したがって、上に得られた角運動量の成分は、分子固定座標系の原点から見た角運動量の Z 成分と解釈される。

次に、対応する X 成分の演算子を導いてみよう。そのためには、分子固定座標系の原点を通して X 軸に平行な軸のまわりに分子全体を角度 ϵ 回転させたとき、 θ, ϕ, χ がどのように変化するかを知らなければならない。これを直感的に求めることは、容易ではないが、次のように考えれば良い。回転前のオイラー角を θ, ϕ, χ 、回転後のそれらを θ', ϕ', χ' とする。 X 軸に平行な軸のまわりの回転なので、方向余弦 Φ_{Xz} 、 Φ_{Xx} 、 Φ_{Xy} は不変に保たなければならない。前の 2 つのものの不変性は

$$\sin \theta' \cos \phi' = \sin \theta \cos \phi \quad (1.57)$$

$$-\sin \phi' \sin \chi' + \cos \theta' \cos \phi' \cos \chi' = -\sin \phi \sin \chi + \cos \theta \cos \phi \cos \chi \quad (1.58)$$

を意味する。これらから

$$(\theta' - \theta) \cos \theta \cos \phi - (\phi' - \phi) \sin \theta \sin \phi = 0 \quad (1.59)$$

$$\begin{aligned} & -(\theta' - \theta) \sin \theta \cos \phi \cos \chi - (\phi' - \phi) [\cos \phi \sin \chi + \cos \theta \sin \phi \cos \chi] \\ & -(\chi' - \chi) [\sin \phi \cos \chi + \cos \theta \cos \phi \sin \chi] = 0 \end{aligned} \quad (1.60)$$

が得られる。また z 軸上にあつて分子固定座標系の原点から距離 1 の点の Z および Y 座標を考えれば

$$Z = Z_0 + \cos \theta \quad Y = Y_0 + \sin \theta \sin \phi \quad (1.61)$$

ただし、 Z_0 、 Y_0 は分子固定座標系の原点の位置を表す座標である。回転を行った後では

$$Z' = Z_0 + \cos \theta' \quad Y' = Y_0 + \sin \theta' \sin \phi' \quad (1.62)$$

となる。分子固定座標系の原点を通して X 軸に平行な軸のまわりの回転なので

$$(Z' - Z_0) = (Z - Z_0) + \epsilon(Y - Y_0) \quad (1.63)$$

の関係が成り立たなければならない。よって

$$\cos \theta' = \cos \theta + \epsilon \sin \theta \sin \phi \quad (1.64)$$

これより

$$-(\theta' - \theta) \sin \theta = \epsilon \sin \theta \sin \phi \quad (1.65)$$

(1.59)、(1.60)、(1.65) 式より

$$\theta' - \theta = -\epsilon \sin \phi \quad \phi' - \phi = -\epsilon \cot \theta \cos \phi \quad \chi' - \chi = \epsilon \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \quad (1.66)$$

を得る。よって

$$\begin{aligned}
\Psi' &= \Psi - \epsilon \sin \phi \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - \epsilon \cot \theta \cos \phi \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} + \epsilon \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \chi} \\
&= 1 + i\epsilon \frac{1}{i} \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \Psi
\end{aligned} \tag{1.67}$$

よって

$$\hat{J}_X = \frac{1}{i} \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \tag{1.68}$$

同様に

$$\hat{J}_Y = \frac{1}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \tag{1.69}$$

以上で求めた \hat{J}_Z 、 \hat{J}_X 、 \hat{J}_Y は角運動量ベクトル \hat{J} の空間固定方向成分である。分子固定方向成分は

$$\hat{J}_g = \sum_F \Phi_{Fg} \hat{J}_F \tag{1.70}$$

によって定義される。上式は、方向余弦を用いて一般のベクトルの成分の変換を行うやりかたと全く同じ形である。例えば

$$\begin{aligned}
\hat{J}_z &= \Phi_{Zz} \hat{J}_Z + \Phi_{Xz} \hat{J}_X + \Phi_{Yz} \hat{J}_Y \\
&= \frac{1}{i} \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{1}{i} \sin \theta \cos \phi \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \\
&\quad + \frac{1}{i} \sin \theta \sin \phi \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \chi}
\end{aligned} \tag{1.71}$$

同様に

$$\hat{J}_x = \frac{1}{i} \left[\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \tag{1.72}$$

$$\hat{J}_y = \frac{1}{i} \left[\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \tag{1.73}$$

また

$$\begin{aligned}
\hat{J}^2 &= \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \\
&= - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \chi} \right) \right]
\end{aligned} \tag{1.74}$$

なる関係が導かれる。

1.5 角運動量の交換関係など

前節で求めた角運動量の演算子について少しまとめて見ておこう。空間固定方向成分は以下のである。

$$\hat{J}_X = \frac{1}{i} \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (1.75)$$

$$\hat{J}_Y = \frac{1}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (1.76)$$

$$\hat{J}_Z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.77)$$

分子固定方向成分は以下のである。

$$\hat{J}_x = \frac{1}{i} \left[\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (1.78)$$

$$\hat{J}_y = \frac{1}{i} \left[\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (1.79)$$

$$\hat{J}_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (1.80)$$

これらは、 ϕ と χ の入れ換えの操作によって次のように関係付けられる。

$$\hat{J}_X \xleftrightarrow{\phi \leftrightarrow \chi} -\hat{J}_x \quad \hat{J}_Y \xleftrightarrow{\phi \leftrightarrow \chi} \hat{J}_y \quad \hat{J}_Z \xleftrightarrow{\phi \leftrightarrow \chi} \hat{J}_z \quad (1.81)$$

ふたたび、大文字と小文字の入れ換えが起こり、 X または x が含まれると符号も変わるという関係が見られる。 \hat{J}^2 は ϕ と χ の入れ換えによって変化を受けない [(1.74) 式]。

空間固定方向成分同士の交換関係は次のようになる。

$$[\hat{J}_X, \hat{J}_Y] = i\hat{J}_Z \quad [\hat{J}_Y, \hat{J}_Z] = i\hat{J}_X \quad [\hat{J}_Z, \hat{J}_X] = i\hat{J}_Y \quad (1.82)$$

これらは、角運動量の成分の普通の交換関係である。(1.82) 式から

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_X] = [\hat{J}^2, \hat{J}_Y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_Z] = 0 \quad (1.83)$$

を導出するのは容易である。分子固定方向成分については

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = -i\hat{J}_z \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = -i\hat{J}_x \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = -i\hat{J}_y \quad (1.84)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (1.85)$$

(1.82) 式と異なって i の前にマイナス符号が付いていることに注意すること。これは、異常な符号と呼ばれている。これらを (1.78)、(1.79)、(1.80) 式から直接確かめることはもちろんできるが、(1.82) 式の両辺において ϕ と χ の入れ換えを行うと、簡単に導くこと

ができることを指摘しておこう。空間固定方向成分と分子固定方向成分は任意の成分同士が交換する。

$$[\hat{J}_F, \hat{J}_g] = 0 \quad (1.86)$$

さらに回転の角運動量と方向余弦の交換関係は次のようである。

$$[\hat{J}_X, \Phi_{Xg}] = 0 \quad [\hat{J}_X, \Phi_{Yg}] = i\Phi_{Zg} \quad [\hat{J}_X, \Phi_{Zg}] = -i\Phi_{Yg} \quad (1.87)$$

$$[\hat{J}_Y, \Phi_{Xg}] = -i\Phi_{Zg} \quad [\hat{J}_Y, \Phi_{Yg}] = 0 \quad [\hat{J}_Y, \Phi_{Zg}] = i\Phi_{Xg} \quad (1.88)$$

$$[\hat{J}_Z, \Phi_{Xg}] = i\Phi_{Yg} \quad [\hat{J}_Z, \Phi_{Yg}] = -i\Phi_{Xg} \quad [\hat{J}_Z, \Phi_{Zg}] = 0 \quad (1.89)$$

$$[\hat{J}_x, \Phi_{Fx}] = 0 \quad [\hat{J}_x, \Phi_{Fy}] = -i\Phi_{Fz} \quad [\hat{J}_x, \Phi_{Fz}] = i\Phi_{Fy} \quad (1.90)$$

$$[\hat{J}_y, \Phi_{Fx}] = i\Phi_{Fz} \quad [\hat{J}_y, \Phi_{Fy}] = 0 \quad [\hat{J}_y, \Phi_{Fz}] = -i\Phi_{Fx} \quad (1.91)$$

$$[\hat{J}_z, \Phi_{Fx}] = -i\Phi_{Fy} \quad [\hat{J}_z, \Phi_{Fy}] = i\Phi_{Fx} \quad [\hat{J}_z, \Phi_{Fz}] = 0 \quad (1.92)$$

煩雑そうに見えるが、角運動量の交換関係（正常な符号と異常な符号）と関連付けて憶えれば簡単である。

第2章 角運動量の固有関数

本章では、準備として角運動量の固有関数の一般論を述べ、それを応用して \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 、および \hat{J}_z の同時固有関数について解説する。

2.1 角運動量固有関数の一般論

エルミート演算子の組 $(\hat{j}_X, \hat{j}_Y, \hat{j}_Z)$ が次のような交換関係を満足するとき

$$[\hat{j}_X, \hat{j}_Y] = i\hat{j}_Z \quad [\hat{j}_Y, \hat{j}_Z] = i\hat{j}_X \quad [\hat{j}_Z, \hat{j}_X] = i\hat{j}_Y \quad (2.1)$$

これらを、一般化された角運動量の成分とみなす。既に出てきた例では、 $(\hat{l}_X, \hat{l}_Y, \hat{l}_Z)$ および $(\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z)$ がこれに該当する。ただし $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ は、交換関係の符号が異常であるので該当しないことに注意しよう。

この節では、これらの演算子がエルミート演算子であることと、(2.1) 式の交換関係を仮定するだけで、固有関数や固有値に関して様々なことが一般的に言えることを示す。角運動量の2乗は

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_X^2 + \hat{j}_Y^2 + \hat{j}_Z^2 \quad (2.2)$$

で定義される。これは、任意の成分と交換可能である。

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_X] = [\hat{j}^2, \hat{j}_Y] = [\hat{j}^2, \hat{j}_Z] = 0 \quad (2.3)$$

上式の3番目の交換関係は、 \hat{j}^2 と \hat{j}_Z の同時固有関数を求めることが可能であることを示す。これに関しては、2つの演算子の双方の固有関数になっている基底関数系を作れるときは、これらの演算子は交換可能でなければならないこと、またその逆も成り立つことを思い出していただきたい。

また、一般に

$$[\hat{A}, \hat{j}_X] = [\hat{A}, \hat{j}_Y] = [\hat{A}, \hat{j}_Z] = [\hat{A}, \hat{j}^2] = 0 \quad (2.4)$$

を満足するエルミート演算子 \hat{A} が存在する場合があるので、これを仮定しておく。 \hat{A} に相当するものが存在しないときは、以下の記述で \hat{A} に関わる部分を無視して読めば良い。またそのようなものが2つ以上考えられる場合に拡張して考えるのは容易であろう。

以上の前提により、 \hat{j}^2 、 \hat{j}_Z 、 \hat{A} の同時固有関数を求めることが可能であることになるので、これを $\psi_{\lambda, m, \alpha}$ と書く。すなわち

$$\hat{j}^2 \psi_{\lambda, m, \alpha} = \lambda \psi_{\lambda, m, \alpha} \quad (2.5)$$

$$\hat{j}_Z \psi_{\lambda,m,\alpha} = m \psi_{\lambda,m,\alpha} \quad (2.6)$$

$$\hat{A} \psi_{\lambda,m,\alpha} = \alpha \psi_{\lambda,m,\alpha} \quad (2.7)$$

ここで、 λ 、 m 、 α は固有値であって、もちろん実数でなければならない。 λ 、 m 、 α を指定すれば系の状態は完全に定まる、すなわち同じ固有値の組に対応する状態が2つ以上存在することはないと仮定する。また $\psi_{\lambda,m,\alpha}$ は規格化されているものとする。すなわち

$$\int |\psi_{\lambda,m,\alpha}|^2 d\tau = \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau = 1 \quad (2.8)$$

最初に、

$$\lambda \geq m^2 \quad (2.9)$$

という関係が成り立つことを示そう。(2.2) 式より

$$\begin{aligned} & \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}^2 \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau \\ &= \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_X^2 \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau + \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_Y^2 \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau + \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_Z^2 \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau \end{aligned} \quad (2.10)$$

を得る。後に示すように、この式の左辺は λ に等しい。また、右辺の最後の項は m^2 に等しい。さらに、右辺の第1および第2項は、それぞれ負でない実数であることが示されるので(2.9)式の成立は明らかである。

これらを確認する。

$$\int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}^2 \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau = \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \lambda \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau = \lambda \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau = \lambda \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_Z^2 \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau &= \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_Z (\hat{j}_Z \psi_{\lambda,m,\alpha}) d\tau = \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_Z (m \psi_{\lambda,m,\alpha}) d\tau \\ &= m \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_Z \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau = m \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* m \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau = m^2 \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau = m^2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

(2.10) 式中の \hat{j}_X^2 または \hat{j}_Y^2 を含む積分が正またはゼロであることは、「エルミート演算子の2乗の期待値(平均値)は正またはゼロ」という定理の一例であるが、念のため確かめる。 \hat{j}_X はエルミート演算子であるから、任意の関数 ψ 及び ϕ に対して

$$\int \psi^* \hat{j}_X \phi d\tau = \left[\int \phi^* \hat{j}_X \psi d\tau \right]^* \quad (2.13)$$

なる関係を満足する。よって

$$\begin{aligned} \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_X^2 \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau &= \int \psi_{\lambda,m,\alpha}^* \hat{j}_X (\hat{j}_X \psi_{\lambda,m,\alpha}) d\tau = \left[\int (\hat{j}_X \psi_{\lambda,m,\alpha})^* \hat{j}_X \psi_{\lambda,m,\alpha} d\tau \right]^* \\ &= \int (\hat{j}_X \psi_{\lambda,m,\alpha}) (\hat{j}_X \psi_{\lambda,m,\alpha})^* d\tau = \int |\hat{j}_X \psi_{\lambda,m,\alpha}|^2 d\tau \geq 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

以上により (2.9) 式は確かめられた。また $\lambda \geq 0$ であることも明らかである。

ここで、後の便利のために、ちょっとした書き換えを行っておく。

$$j = \frac{\sqrt{1+4\lambda} - 1}{2} \quad (2.15)$$

とおけば、 $\lambda \geq 0$ だから $j \geq 0$ 、また

$$\lambda = j(j+1) \quad (2.16)$$

が成り立つ。 λ と j は 1 対 1 対応の関係にあるから、以後固有関数を $\psi_{\lambda, m, \alpha}$ と書く代りに $\psi_{j, m, \alpha}$ と書く。よって

$$\hat{j}^2 \psi_{j, m, \alpha} = j(j+1) \psi_{j, m, \alpha} \quad (2.17)$$

$$\hat{j}_Z \psi_{j, m, \alpha} = m \psi_{j, m, \alpha} \quad (2.18)$$

$$\hat{A} \psi_{j, m, \alpha} = \alpha \psi_{j, m, \alpha} \quad (2.19)$$

また、(2.9) 式は

$$j(j+1) \geq m^2 \quad (2.20)$$

となる。

次に、上昇演算子 $\hat{j}_X + i\hat{j}_Y$ および下降演算子 $\hat{j}_X - i\hat{j}_Y$ について述べる。これらが、この名前と呼ばれる理由は以下のようなのである。 $\hat{j}_X + i\hat{j}_Y$ を $\psi_{j, m, \alpha}$ に演算すると $\psi_{j, m+1, \alpha}$ の定数倍が生成する。また、 $\hat{j}_X - i\hat{j}_Y$ を $\psi_{j, m, \alpha}$ に演算すると $\psi_{j, m-1, \alpha}$ の定数倍が生成する。すなわち、 m の値を 1 だけ上昇させたり下降させたりする効果をもつことが命名の由来である。上昇演算子について、上記のことを確かめてみよう。

$$\phi = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} \quad (2.21)$$

を考える。

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 \phi &= \hat{j}^2 (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \hat{j}^2 \psi_{j, m, \alpha} = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) j(j+1) \psi_{j, m, \alpha} \\ &= j(j+1) (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} = j(j+1) \phi \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \hat{A} \phi &= \hat{A} (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \hat{A} \psi_{j, m, \alpha} = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \alpha \psi_{j, m, \alpha} \\ &= \alpha (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} = \alpha \phi \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \hat{j}_Z \phi &= \hat{j}_Z (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} = (\hat{j}_Z \hat{j}_X + i\hat{j}_Z \hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} \\ &= (\hat{j}_X \hat{j}_Z + i\hat{j}_Y + i\hat{j}_Y \hat{j}_Z + \hat{j}_X) \psi_{j, m, \alpha} = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) (\hat{j}_Z \psi_{j, m, \alpha} + \psi_{j, m, \alpha}) \\ &= (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) (m \psi_{j, m, \alpha} + \psi_{j, m, \alpha}) = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) (m+1) \psi_{j, m, \alpha} \\ &= (m+1) (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j, m, \alpha} = (m+1) \phi \end{aligned} \quad (2.24)$$

(2.22–2.24) 式は、 ϕ がもし恒等的にゼロであるのでなければ、それは \hat{j}^2 、 \hat{A} および \hat{j}_Z の固有関数であり、固有値はそれぞれ $j(j+1)$ 、 α 、 $m+1$ であることを示す。したがって ϕ は $\psi_{j,m+1,\alpha}$ とたかだか定数倍の違いがあるだけである。すなわち、

$$\psi_{j,m+1,\alpha} = c(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} \quad (2.25)$$

ただし、 c は規格化の定数である。

上で $\phi = (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}$ がゼロでなければという条件をつけた。では、これがゼロになることがあるのか、またゼロになるとしたらいかなる場合かを検討する。

$$(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} = 0 \quad (2.26)$$

が成り立っているとすれば

$$(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} = 0 \quad (2.27)$$

演算子の部分を変形して

$$(\hat{j}^2 - \hat{j}_Z^2 - \hat{j}_Z)\psi_{j,m,\alpha} = 0 \quad (2.28)$$

よって

$$[j(j+1) - m^2 - m]\psi_{j,m,\alpha} = (j-m)(j+m+1)\psi_{j,m,\alpha} = 0 \quad (2.29)$$

$\psi_{j,m,\alpha}$ は恒等的にゼロではないので、上式が成り立つためには $j = m$ または $j = -m - 1$ とならなければならない。このうち、後者は不適当である。なぜなら、このとき $m = j + 1$ だから $m^2 = (j+1)^2 = j(j+1) + j + 1 > j(j+1)$ ということになり、(2.20) 式に反するからである。よって $j = m$ であるときだけ、 $(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}$ は恒等的にゼロになる。

同様の検討を、下降演算子 $\hat{j}_X - i\hat{j}_Y$ について行くと $(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}$ が恒等的にゼロになるのは $m = -j$ の場合のみであり、これがゼロにならないときには

$$\psi_{j,m-1,\alpha} = c'(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} \quad (2.30)$$

が成り立つことが示される。

次に、 $j - m$ は 0 または正の整数でなければならない、また $j + m$ も 0 または正の整数でなければならないことを確かめる。これは、背理法を用いて証明することができる。たとえば、前者を証明するためには、 $j - m$ が 0 でも正整数でもないという前提から出発すると矛盾に陥ることを示せばよい。具体的には次のように議論する。(2.25) 式は、 $\psi_{j,m,\alpha}$ から $(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}$ を計算し、それがゼロでなければ適当な定数係数を乗じることにより $\psi_{j,m+1,\alpha}$ を作ることができることを示す。さらに $\psi_{j,m+1,\alpha}$ に上昇演算子を作用させ結果がゼロでなければ適当な係数を掛ける手続きによって $\psi_{j,m+2,\alpha}$ を作ることができる。同じ手続きを繰り返せば、次々に $\psi_{j,m+3,\alpha}$ 、 $\psi_{j,m+4,\alpha}$ 、 \dots を作ることができる。この連鎖は、いずれかの段階で演算結果がゼロになればそこで終わりになるが、演算結果がゼロになるためには j の値とそのときの m の値が一致する必要がある。しかし、今の前提、すなわち $j - m$ が 0 でも正整数でもないという前提ではこの要件は決して満足され

ないから、連鎖は永久に続くことになる。そうすると m の値はいくらでも大きくなるわけで、どこかで (2.20) 式と矛盾するようになる。よって $j - m$ は 0 または正の整数でなければならない。 $j + m$ が 0 または正の整数でなければならないことも同様の議論により証明される。

以上をまとめると

$$j - m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.31)$$

$$j + m = 0, 1, 2, \dots \quad (2.32)$$

上の 2 式を加えれば

$$2j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.33)$$

以上より、角運動量の量子数の取り得る値について良く知られた結果

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots \quad (2.34)$$

$$m = j, j - 1, j - 2, \dots, -j \quad (2.35)$$

が導かれる。

次に行うべき作業は、(2.25) 式に現れた規格化定数を定めることである。ただし、固有関数はすべて規格化されているものとする。(2.25) の両辺の絶対値の 2 乗の積分を計算する。左辺は規格化積分そのものであるので、結果は当然 1 である。右辺は

$$\begin{aligned} \int |c(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}|^2 d\tau &= |c|^2 \int [(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}]^* (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} d\tau \\ &= |c|^2 \int [(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}]^* \hat{j}_X \psi_{j,m,\alpha} d\tau + |c|^2 i \int [(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}]^* \hat{j}_Y \psi_{j,m,\alpha} d\tau \\ &= |c|^2 \left[\int \psi_{j,m,\alpha}^* \hat{j}_X (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} d\tau \right]^* + |c|^2 i \left[\int \psi_{j,m,\alpha}^* \hat{j}_Y (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} d\tau \right]^* \\ &= |c|^2 \left[\int \psi_{j,m,\alpha}^* (\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} d\tau \right]^* \\ &= |c|^2 \left[\int \psi_{j,m,\alpha}^* (\hat{j}^2 - \hat{j}_Z^2 - \hat{j}_Z)\psi_{j,m,\alpha} d\tau \right]^* \\ &= |c|^2 \left[\int \psi_{j,m,\alpha}^* [j(j+1) - m(m+1)]\psi_{j,m,\alpha} d\tau \right]^* \\ &= |c|^2 [j(j+1) - m(m+1)] \left[\int \psi_{j,m,\alpha}^* \psi_{j,m,\alpha} d\tau \right]^* \\ &= |c|^2 [j(j+1) - m(m+1)] \end{aligned} \quad (2.36)$$

これが1に等しくなければならないのだから、

$$c = \frac{1}{\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}} \quad (2.37)$$

と定めれば良い。よって

$$\psi_{j,m+1,\alpha} = \frac{(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha}}{\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}} \quad (2.38)$$

または

$$(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\psi_{j,m+1,\alpha} \quad (2.39)$$

前式の両辺に $(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)$ を演算すると

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= (\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} = (\hat{j}^2 - \hat{j}_Z^2 - \hat{j}_Z)\psi_{j,m,\alpha} \\ &= [j(j+1) - m(m+1)]\psi_{j,m,\alpha} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\text{右辺} = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)\psi_{j,m+1,\alpha} \quad (2.41)$$

これらを等しいとおくと

$$(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)\psi_{j,m+1,\alpha} = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}\psi_{j,m,\alpha} \quad (2.42)$$

m を1だけずらして書くと

$$(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}\psi_{j,m-1,\alpha} \quad (2.43)$$

よって (2.30) 式の規格化定数は $c' = [j(j+1) - m(m-1)]^{-1/2}$ と定められたことになる。なお、(2.39) および (2.43) 式は、それぞれ $m = j$ および $m = -j$ の場合、厳密には正しくない。というのは、 $\psi_{j,j+1,\alpha}$ ないし $\psi_{j,-j-1,\alpha}$ という実際には存在しない固有関数が右辺に現れるからである。幸い右辺の係数部分はゼロになるから、これらの式は

$$(\hat{j}_X \pm i\hat{j}_Y)\psi_{j,\pm j,\alpha} = 0 \quad (2.44)$$

を表しているものと解釈することにしよう。

重要な関係式をまとめて再度掲げる。

$$\hat{j}^2 \psi_{j,m,\alpha} = j(j+1)\psi_{j,m,\alpha} \quad (2.45)$$

$$\hat{j}_Z \psi_{j,m,\alpha} = m\psi_{j,m,\alpha} \quad (2.46)$$

$$\hat{A} \psi_{j,m,\alpha} = a\psi_{j,m,\alpha} \quad (2.47)$$

$$(\hat{j}_X \pm i\hat{j}_Y)\psi_{j,m,\alpha} = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}\psi_{j,m \pm 1,\alpha} \quad (2.48)$$

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (2.49)$$

$$m = j, j-1, j-2, \dots, -j \quad (2.50)$$

繰り返すが、以上の結果は、 $\hat{j}_X, \hat{j}_Y, \hat{j}_Z$ がエルミート演算子であることと (2.1) 式の交換関係を満足することだけを仮定して導かれたものである。したがって、同じ交換関係を満たすエルミート演算子の組にならいつでも適用して良い。

ところで、(2.45)、(2.46)、(2.48) の3式は冗長な関係になっている。たとえば、(2.43) 式を導いた手続きは、(2.45)、(2.46) 式と (2.48) 式の上側から (2.48) 式の下側を導いたことになっている。また、(2.46) 式と (2.48) 式からは次のようにして (2.45) 式が導かれる。

$$\begin{aligned}
\hat{j}^2 \psi_{j,m,\alpha} &= (\hat{j}_Z^2 + \hat{j}_X^2 + \hat{j}_Y^2) \psi_{j,m,\alpha} = \hat{j}_Z^2 \psi_{j,m,\alpha} + \frac{1}{2}(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y)(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y) \psi_{j,m,\alpha} \\
&\quad + \frac{1}{2}(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y)(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j,m,\alpha} \\
&= \hat{j}_Z m \psi_{j,m,\alpha} + \frac{1}{2}(\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \psi_{j,m-1,\alpha} \\
&\quad + \frac{1}{2}(\hat{j}_X - i\hat{j}_Y) \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \psi_{j,m+1,\alpha} \\
&= m \hat{j}_Z \psi_{j,m,\alpha} + \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} (\hat{j}_X + i\hat{j}_Y) \psi_{j,m-1,\alpha} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} (\hat{j}_X - i\hat{j}_Y) \psi_{j,m+1,\alpha} \\
&= mm \psi_{j,m,\alpha} + \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \psi_{j,m,\alpha} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \psi_{j,m,\alpha} \\
&= m^2 \psi_{j,m,\alpha} + \frac{1}{2} [j(j+1) - m(m-1)] \psi_{j,m,\alpha} + \frac{1}{2} [j(j+1) - m(m+1)] \psi_{j,m,\alpha} \\
&= j(j+1) \psi_{j,m,\alpha} \quad (2.51)
\end{aligned}$$

よって、(2.46) 式と (2.48) 式を確認しさえすれば、(2.45) 式を確かめる必要はないことを指摘しておく。

2.2 対称コマ固有関数

この節では、オイラー角で表された角運動量演算子 \hat{J}^2 、 \hat{J}_Z 、および \hat{J}_z の同時固有関数を求める。結果は、次節に示すように、対称コマの回転エネルギーの固有関数になるので、一般に対称コマ固有関数とも呼ばれる。あらためて、オイラー角で表された角運動量演算子の成分等を書き下すと

$$\hat{J}_X = -\frac{1}{i} \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (2.52)$$

$$\hat{J}_Y = \frac{1}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (2.53)$$

$$\hat{J}_Z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.54)$$

$$\hat{J}_x = \frac{1}{i} \left[\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (2.55)$$

$$\hat{J}_y = \frac{1}{i} \left[\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (2.56)$$

$$\hat{J}_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 &= \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \\ &= - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \chi} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.58)$$

これらの演算子の交換関係については、1.5 節で取り扱った。交換関係のうち注目してほしいのは

$$[\hat{J}_X, \hat{J}_Y] = i\hat{J}_Z \quad [\hat{J}_Y, \hat{J}_Z] = i\hat{J}_X \quad [\hat{J}_Z, \hat{J}_X] = i\hat{J}_Y \quad (2.59)$$

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_X] = [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_Y] = [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_Z] = 0 \quad (2.60)$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_X] = [\hat{J}_z, \hat{J}_Y] = [\hat{J}_z, \hat{J}_Z] = [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0 \quad (2.61)$$

これらと、一般論 (2.1 節) の交換関係、(2.1, 2.3, 2.4) 式とを見比べれば、 $\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z$ をそれぞれ $\hat{j}_X, \hat{j}_Y, \hat{j}_Z, \hat{j}^2, \hat{A}$ に対応づけて考えれば良いことがわかる。その結果、直ちに以下のような一連の規格化された固有関数 $\Psi_{J,M,K}$ が存在することがわかる。

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Psi_{J,M,K} = J(J+1) \Psi_{J,M,K} \quad (2.62)$$

$$\hat{J}_Z \Psi_{J,M,K} = M \Psi_{J,M,K} \quad (2.63)$$

$$\hat{J}_z \Psi_{J,M,K} = K \Psi_{J,M,K} \quad (2.64)$$

$$(\hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y) \Psi_{J,M,K} = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \Psi_{J,M \pm 1, K} \quad (2.65)$$

ただし

$$J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (2.66)$$

$$M = J, J-1, J-2, \dots, -J \quad (2.67)$$

K は分子固定の z 成分の固有値であるが、ここまでの段階では、この量子数がどのような値をとり得るかは不明である。この問題は以下のようにして解決される。 $\Psi_{J,M,K}$ (具体的な関数形は後で求めるが、明らかに θ, ϕ, χ だけの関数である) において ϕ と χ の入れ換えを行ったものを $\tilde{\Psi}_{J,M,K}$ とする。すなわち

$$\Psi_{J,M,K} \xrightarrow{\phi \leftrightarrow \chi} \tilde{\Psi}_{J,M,K} \quad (2.68)$$

(2.62) および (2.64) 式において ϕ と χ の入れ換えを行えば、 \hat{J}_z は \hat{J}_Z になり \hat{J}^2 は不変なので、次式を得る。

$$\hat{J}^2 \tilde{\Psi}_{J,M,K} = J(J+1) \tilde{\Psi}_{J,M,K} \quad (2.69)$$

$$\hat{J}_Z \tilde{\Psi}_{J,M,K} = K \tilde{\Psi}_{J,M,K} \quad (2.70)$$

これらの式は、 $\tilde{\Psi}_{J,M,K}$ は \hat{J}^2 および \hat{J}_Z の固有関数で固有値 $J(J+1)$ および K に対応することを示す。 \hat{J}_Z の固有値は $J, J-1, J-2, \dots, -J$ に限られるから

$$K = J, J-1, J-2, \dots, -J \quad (2.71)$$

でなければならない。すなわち K がとり得る値の範囲は M のそれと同じである。

あらためて、固有値に関してまとめておくと

$$\left. \begin{array}{lll} \hat{J}^2 & J(J+1) & J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ \hat{J}_Z & M & M = J, J-1, J-2, \dots, -J \\ \hat{J}_z & K & K = J, J-1, J-2, \dots, -J \end{array} \right\} \quad (2.72)$$

固有関数の具体的な形を決定する作業に移ろう。まず

$$\hat{J}_Z \Psi_{J,M,K} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \Psi_{J,M,K} = M \Psi_{J,M,K} \quad (2.73)$$

$$\hat{J}_z \Psi_{J,M,K} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \chi} \Psi_{J,M,K} = K \Psi_{J,M,K} \quad (2.74)$$

から

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \Psi_{J,M,K} = iM \Psi_{J,M,K} \quad (2.75)$$

$$\frac{\partial}{\partial \chi} \Psi_{J,M,K} = iK \Psi_{J,M,K} \quad (2.76)$$

を得る。これらを満足する関数は一般に

$$\Psi_{J,M,K} = \Theta_{J,M,K}(\theta) \exp(iM\phi) \exp(iK\chi) \quad (2.77)$$

の形をとる。上式において $M = K = J$ の場合の関数

$$\Psi_{J,J,J} = \Theta_{J,J,J}(\theta) \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi) \quad (2.78)$$

は、(2.65) 式より

$$(\hat{J}_X + i\hat{J}_Y)\Psi_{J,J,J} = 0 \quad (2.79)$$

を満足しなければならない。

$$\hat{J}_X + i\hat{J}_Y = \exp(i\phi) \left[\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{i\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \right] \quad (2.80)$$

であるので

$$\exp(i\phi) \left[\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{i\sin\theta} \left(\frac{\partial}{\partial\chi} - \cos\theta \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \right] \Theta_{J,J,J}(\theta) \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi) = 0 \quad (2.81)$$

$$\frac{d\Theta_{J,J,J}}{d\theta} + \frac{1}{\sin\theta} (J - J\cos\theta)\Theta_{J,J,J} = 0 \quad (2.82)$$

$$\frac{1}{\Theta_{J,J,J}} \frac{d\Theta_{J,J,J}}{d\theta} = -J \frac{1 - \cos\theta}{\sin\theta} = J \frac{-\sin\theta}{1 + \cos\theta} \quad (2.83)$$

$$\frac{d}{d\theta} \ln |\Theta_{J,J,J}| = J \frac{d}{d\theta} \ln |1 + \cos\theta| \quad (2.84)$$

$$\ln |\Theta_{J,J,J}| = J \ln |1 + \cos\theta| + C \quad (2.85)$$

$$\Theta_{J,J,J} = N_{J,J,J} (1 + \cos\theta)^J \quad (2.86)$$

$N_{J,J,J}$ は規格化条件

$$\int |\Psi_{J,J,J}|^2 d\tau = 1 \quad (2.87)$$

によって定まる規格化定数である。上の積分の積分素片は $d\tau = \sin\theta d\theta d\phi d\chi$ で、積分範囲は $0 \leq \theta \leq \pi$ 、 $0 \leq \phi < 2\pi$ 、 $0 \leq \chi < 2\pi$ である。

$$\begin{aligned} I &= \iiint |\Psi_{J,J,J}|^2 \sin\theta d\theta d\phi d\chi \\ &= \iiint |N_{J,J,J} (1 + \cos\theta)^J \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi)|^2 \sin\theta d\theta d\phi d\chi \\ &= |N_{J,J,J}|^2 \iiint (1 + \cos\theta)^{2J} \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sin\theta d\theta d\phi d\chi \\ &= |N_{J,J,J}|^2 \int_0^\pi (1 + \cos\theta)^{2J} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} 1 d\phi \int_0^{2\pi} 1 d\chi \\ &= 4\pi^2 |N_{J,J,J}|^2 \int_0^\pi (1 + \cos\theta)^{2J} \sin\theta d\theta \end{aligned} \quad (2.88)$$

$t = 1 + \cos \theta$ 、 $dt = -\sin \theta d\theta$ なる変数変換を行って

$$I = -4\pi^2 |N_{J,J,J}|^2 \int_2^0 t^{2J} dt = -4\pi^2 |N_{J,J,J}|^2 \left[\frac{t^{2J+1}}{2J+1} \right]_2^0 = \frac{8\pi^2 4^J}{2J+1} |N_{J,J,J}|^2 \quad (2.89)$$

よって

$$N_{J,J,J} = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{1}{2^J}} \quad (2.90)$$

とおけば、規格化できる ($I = 1$)。よって

$$\Psi_{J,J,J} = \frac{1}{2^J} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} (1 + \cos \theta)^J \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi) \quad (2.91)$$

以上のようにして $\Psi_{J,J,J}$ は定められた。

続いて、 $\Psi_{J,M,J}$ を求める。(2.65) 式より

$$(\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)\Psi_{J,M,K} = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)}\Psi_{J,M-1,K} \quad (2.92)$$

よって

$$\Psi_{J,M-1,K} = \frac{1}{\sqrt{(J+M)(J-M+1)}} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)\Psi_{J,M,K} \quad (2.93)$$

$K = J$ において

$$\Psi_{J,M-1,J} = \frac{1}{\sqrt{(J+M)(J-M+1)}} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)\Psi_{J,M,J} \quad (2.94)$$

$M = J$ とおけば

$$\Psi_{J,J-1,J} = \frac{1}{\sqrt{(2J)(1)}} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)\Psi_{J,J,J} \quad (2.95)$$

(2.94) 式において $M = J - 1$ とおけば

$$\begin{aligned} \Psi_{J,J-2,J} &= \frac{1}{\sqrt{(2J-1)(2)}} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)\Psi_{J,J-1,J} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(2J)(2J-1)(1)(2)}} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^2 \Psi_{J,J,J} \end{aligned} \quad (2.96)$$

上の手続きの繰り返しにより

$$\begin{aligned}\Psi_{J,M,J} &= \frac{1}{\sqrt{(2J)(2J-1)\cdots(J+M+1)(1)(2)\cdots(J-M)}} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} \Psi_{J,J,J} \\ &= \left[\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} \Psi_{J,J,J}\end{aligned}\quad (2.97)$$

以上で $\Psi_{J,M,J}$ が $M = J, J-1, \dots, -J$ について定まる。なお、(2.65) 式やそれから導かれた (2.93)、(2.94) 式はいずれも規格化された固有関数の間の関係なので、上で求められた $\Psi_{J,M,J}$ は規格化された固有関数になっている。すなわち

$$\iiint |\Psi_{J,M,J}|^2 \sin\theta d\theta d\phi d\chi = 1 \quad (2.98)$$

次に、 $\Psi_{J,J,K}$ を定める作業に移ろう。上で求めた $\Psi_{J,M,J}$ において ϕ と χ の入れ換えを行ったものを $\tilde{\Psi}_{J,M,J}$ とする [(2.68) 式参照]。

$$\Psi_{J,M,J} \xrightarrow{\phi \leftrightarrow \chi} \tilde{\Psi}_{J,M,J} \quad (2.99)$$

(2.91) 式は

$$\tilde{\Psi}_{J,J,J} = \Psi_{J,J,J} \quad (2.100)$$

であることを示す。(2.62–2.64) 式から導かれる

$$\hat{J}^2 \Psi_{J,M,J} = J(J+1) \Psi_{J,M,J} \quad (2.101)$$

$$\hat{J}_Z \Psi_{J,M,J} = M \Psi_{J,M,J} \quad (2.102)$$

$$\hat{J}_z \Psi_{J,M,J} = J \Psi_{J,M,J} \quad (2.103)$$

において ϕ と χ の入れ換えを行えば

$$\hat{J}^2 \tilde{\Psi}_{J,M,J} = J(J+1) \tilde{\Psi}_{J,M,J} \quad (2.104)$$

$$\hat{J}_z \tilde{\Psi}_{J,M,J} = M \tilde{\Psi}_{J,M,J} \quad (2.105)$$

$$\hat{J}_Z \tilde{\Psi}_{J,M,J} = J \tilde{\Psi}_{J,M,J} \quad (2.106)$$

が得られる [ϕ と χ の入れ換えによって \hat{J}_Z は \hat{J}_z に、 \hat{J}_z は \hat{J}_Z になる：(2.54)、(2.57) 式参照]。これらの式は $\tilde{\Psi}_{J,M,J}$ が \hat{J}^2 、 \hat{J}_Z 、 \hat{J}_z の同時固有関数であることを示している。また \hat{J}^2 の固有値は $J(J+1)$ 、 \hat{J}_Z の固有値は J 、 \hat{J}_z の固有値は M である。よって $\tilde{\Psi}_{J,M,J}$ と $\Psi_{J,J,M}$ は定数倍の関係にある。すなわち

$$\Psi_{J,J,M} = \text{const} \tilde{\Psi}_{J,M,J} \quad (2.107)$$

(2.98) 式において ϕ と χ の入れ換えを行って得られる

$$\iiint |\tilde{\Psi}_{J,M,J}|^2 \sin\theta d\theta d\chi d\phi = 1 \quad (2.108)$$

は、 $\tilde{\Psi}_{J,M,J}$ が規格化されていることを示す。よって (2.107) 式の $\Psi_{J,J,M}$ を規格化された固有関数とするためには const の絶対値は 1 でなければならない。そこでこの定数を $(-1)^{J-M}$ ととる [このとりかたは、(2.100) 式と矛盾しない]。その結果

$$\begin{aligned}
\Psi_{J,J,M} &= (-1)^{J-M} \tilde{\Psi}_{J,M,J} = (-1)^{J-M} \left[\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} \tilde{\Psi}_{J,J,J} \\
&= (-1)^{J-M} \left[\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!} \right]^{1/2} (-\hat{J}_x - i\hat{J}_y)^{J-M} \Psi_{J,J,J} \\
&= \left[\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{J-M} \Psi_{J,J,J} \tag{2.109}
\end{aligned}$$

なお、 \hat{J}_X および \hat{J}_Y は \hat{J}_X 及び \hat{J}_Y において ϕ と χ の入れ換えを行ったもので、それぞれ $-\hat{J}_x$ 及び \hat{J}_y に等しい [(2.52)、(2.53)、(2.55)、(2.56) 式参照]。M を K に書き換えて

$$\Psi_{J,J,K} = \left[\frac{(J+K)!}{(2J)!(J-K)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{J-K} \Psi_{J,J,J} \tag{2.110}$$

以上で $\Psi_{J,J,K}$ は定められた。

最後は、一般の $\Psi_{J,M,K}$ を定める作業であるが、これは $\Psi_{J,J,K}$ から出発して (2.93) 式を繰り返して適用することによって行うことができる。結果は

$$\begin{aligned}
\Psi_{J,M,K} &= \left[\frac{(J+M)!}{(2J)!(J-M)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} \Psi_{J,J,K} \\
&= \frac{1}{(2J)!} \left[\frac{(J+M)! (J+K)!}{(J-M)! (J-K)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{J-K} \Psi_{J,J,J} \\
&= \frac{1}{2^J} \frac{1}{(2J)!} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{(J+M)! (J+K)!}{(J-M)! (J-K)!} \right]^{1/2} \\
&\quad \times (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{J-K} (1 + \cos \theta)^J \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi) \tag{2.111}
\end{aligned}$$

上式において ϕ と χ の入れ換えを行えば

$$\begin{aligned}
\tilde{\Psi}_{J,M,K} &= \frac{1}{2^J} \frac{1}{(2J)!} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{(J+M)! (J+K)!}{(J-M)! (J-K)!} \right]^{1/2} \\
&\quad \times (-\hat{J}_x - i\hat{J}_y)^{J-M} (-\hat{J}_X + i\hat{J}_Y)^{J-K} (1 + \cos \theta)^J \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi) \\
&= \frac{1}{2^J} \frac{1}{(2J)!} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{(J+M)! (J+K)!}{(J-M)! (J-K)!} \right]^{1/2} (-1)^{J-M} (-1)^{J-K} \\
&\quad \times (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-K} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{J-M} (1 + \cos \theta)^J \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi)
\end{aligned}$$

$$= (-1)^{J-M}(-1)^{J-K}\Psi_{J,K,M} = (-1)^{M-K}\Psi_{J,K,M} \quad (2.112)$$

なお、上の式変形では $(\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-K}$ と $(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{J-M}$ が交換可能であることを使っている。交換可能であることは、(1.86) 式よりわかる。

(2.112) 式は、 $\Psi_{J,M,K}$ と $\Psi_{J,K,M}$ の間の面白い関係を示している。すなわちこれらは ϕ と χ の入れ換えによって互いに入れ換わる。ただし M と K の差が奇数である場合は符号が変わる。このことを利用して K についての上昇演算子、下降演算子の関係を簡単に導くことができる。(2.65) 式において ϕ と χ の入れ換えを行えば

$$(-\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y)(-1)^{M-K}\Psi_{J,K,M} = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}(-1)^{M-K \pm 1}\Psi_{J,K,M \pm 1} \quad (2.113)$$

よって

$$(\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y)\Psi_{J,K,M} = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}\Psi_{J,K,M \pm 1} \quad (2.114)$$

M と K を入れ換えて書くと

$$(\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y)\Psi_{J,M,K} = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}\Psi_{J,M,K \pm 1} \quad (2.115)$$

上式は、 $(\hat{J}_x - i\hat{J}_y)$ および $(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)$ がそれぞれ \hat{J}_z に対応する量子数 K を 1 つ増加ないし減少させる演算子になることを示している。

半整数の J, M, K

量子数 J, M, K が半整数の値をとる場合についてはコメントが必要である。1.4 節において、 \hat{J}_z などの演算子がオイラー角でどのように表現されるかを調べた際には、波動関数が分子を構成する粒子（原子核及び電子）の位置座標の関数であることが暗黙の前提になっていた。そのうえで、これらの粒子の位置が分子の質量中心の座標、オイラーの角、及び各粒子の分子固定軸系に対する相対座標で表されているとして演算子の形を導いたわけである。

分子を任意の軸の周りに 1 回転（360 度）したとき、波動関数の値は元に戻らなければならない。これは今の場合 360 度回転に相当する変化をオイラー角に与えたとき、 $\Psi_{J,M,K}$ の値が元に戻らなければならないことを意味する。しかしながら、この条件を満足するのは J が整数（当然、 M と K も整数）の場合だけで、 J が半整数（当然、 M と K も半整数）のときは、 $\Psi_{J,M,K}$ は符号を反転（ -1 倍）する（たとえば、 ϕ または χ を 2π だけ変化させたときを調べてみよう）。しからば、半整数の量子数をもつ $\Psi_{J,M,K}$ は、実在の状態に対応しないものとして捨て去るべきなのであろうか。

実は、後に述べるように（4.3.2 節）、たとえば電子スピンの分子固定方向成分の固有関数と組み合わせて用いられる場合には、奇数の電子をもつ分子については、360 度回転によって符号を反転する $\Psi_{J,M,K}$ 、すなわち半整数の量子数をもつものが必要となる。

2.3 対称コマ固有関数の諸性質

あらためて、対称コマ固有関数 $\Psi_{J,M,K}$ についてまとめておこう。まず、これらが満足する固有値方程式は

$$\hat{J}^2\Psi_{J,M,K} = J(J+1)\Psi_{J,M,K} \quad (2.116)$$

$$\hat{J}_Z \Psi_{J,M,K} = M \Psi_{J,M,K} \quad (2.117)$$

$$\hat{J}_z \Psi_{J,M,K} = K \Psi_{J,M,K} \quad (2.118)$$

量子数の範囲は

$$J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (2.119)$$

$$M = J, J-1, J-2, \dots, -J \quad (2.120)$$

$$K = J, J-1, J-2, \dots, -J \quad (2.121)$$

上昇下降演算子の関係

$$(\hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y) \Psi_{J,M,K} = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \Psi_{J, M \pm 1, K} \quad (2.122)$$

$$(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) \Psi_{J,M,K} = \sqrt{J(J+1) - K(K \mp 1)} \Psi_{J, M, K \mp 1} \quad (2.123)$$

$\Psi_{J,M,K}$ は対称コマの回転エネルギーの固有関数となる。剛体分子の回転エネルギーは、次のハミルトニアンで与えられる。

$$\hat{H}_R = \frac{\hbar^2}{2I_z} \hat{j}_z^2 + \frac{\hbar^2}{2I_x} \hat{j}_x^2 + \frac{\hbar^2}{2I_y} \hat{j}_y^2 \quad (2.124)$$

ただし、分子固定軸 x 、 y 、 z は慣性主軸に一致するようにとられているものとする。 I_x 、 I_y 、 I_z は、対応する軸のまわりの慣性モーメントである。 $I_x = I_y$ が成り立つ分子を対称コマ分子という。このとき

$$\hat{H}_R^{\text{sym}} = \frac{\hbar^2}{2I_z} \hat{j}_z^2 + \frac{\hbar^2}{2I_x} (\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2) = \frac{\hbar^2}{2I_x} \hat{\mathbf{J}}^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2I_z} - \frac{\hbar^2}{2I_x} \right) \hat{j}_z^2 \quad (2.125)$$

となる。よって、(2.116)、(2.118) 式より

$$\hat{H}_R^{\text{sym}} \Psi_{J,M,K} = \left[\frac{\hbar^2}{2I_x} J(J+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_z} - \frac{\hbar^2}{2I_x} \right) K^2 \right] \Psi_{J,M,K} \quad (2.126)$$

が成り立つ、すなわち $\Psi_{J,M,K}$ が \hat{H}_R^{sym} の固有関数であることがわかる。

規格化された固有関数の具体的な形は次のように表すことができる。

$$\Psi_{J,M,K} = \frac{1}{2^J} \frac{1}{(2J)!} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{(J+M)! (J+K)!}{(J-M)! (J-K)!} \right]^{1/2} \times (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)^{J-K} (1 + \cos \theta)^J \exp(iJ\phi) \exp(iJ\chi) \quad (2.127)$$

ここで

$$\hat{J}_X - i\hat{J}_Y = \exp(-i\phi) \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{i \sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (2.128)$$

$$\hat{J}_x + i\hat{J}_y = \exp(-i\chi) \left[\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{i \sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (2.129)$$

なお、 $\hat{J}_X - i\hat{J}_Y$ と $\hat{J}_x + i\hat{J}_y$ は交換可能である。

$\Psi_{J,M,K}$ は次の形に書くこともできる (証明の部 6.1 節参照)

$$\Psi_{J,M,K} = \frac{1}{2^J} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{(J+M)!}{(J-M)! (J+K)! (J-K)!} \right]^{1/2} (-1)^{J-K} \times (\hat{J}_X - i\hat{J}_Y)^{J-M} (1 + \cos \theta)^{\frac{J+K}{2}} (1 - \cos \theta)^{\frac{J-K}{2}} \exp(iJ\phi) \exp(iK\chi) \quad (2.130)$$

さらに別の表し方は (証明の部 6.2 節参照)

$$\Psi_{J,M,K} = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \exp(iM\phi) \exp(iK\chi) \langle J, K | \exp(i\theta \hat{j}_Y) | J, M \rangle \quad (2.131)$$

ここで、 \hat{j}_Y はオイラーの角で書かれた $\hat{J}_X, \hat{J}_Y, \hat{J}_Z$ とは関係のない任意の角運動量の空間固定 Y 成分である。たとえば、2.1 節に出てきた \hat{j}_Y がそのままここでの \hat{j}_Y であると考えてもよい。 $\langle J, K | \exp(i\theta \hat{j}_Y) | J, M \rangle$ はその角運動量の固有関数を用いて計算される行列要素である。また $\exp(i\theta \hat{j}_Y)$ は

$$\exp(i\theta \hat{j}_Y) = 1 + i\theta \hat{j}_Y + \frac{(i\theta \hat{j}_Y)^2}{2!} + \frac{(i\theta \hat{j}_Y)^3}{3!} + \frac{(i\theta \hat{j}_Y)^4}{4!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\theta \hat{j}_Y)^k}{k!} \quad (2.132)$$

を意味する。これは、指数関数の展開式

$$\exp(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \quad (2.133)$$

と関連づけて理解してほしい。なお、(2.131) 式の表現の理解を助けるため、簡単な例 ($J = 1/2$ とし \hat{j}_Y として 1 電子のスピン成分 \hat{s}_Y を使う例他) を 6.3 節で説明しているので、参考にしてほしい。

(2.131) 式の表現は、回転群の理論に出てくる回転行列との関係を表すものである。

$$d_{M',M}^J(\theta) = \langle J, M' | \exp(-i\theta \hat{j}_Y) | J, M \rangle \quad (2.134)$$

として

$$D_{M',M}^J(\phi, \theta, \chi) = \exp(-iM'\phi) d_{M',M}^J(\theta) \exp(-iM\chi) \quad (2.135)$$

を M' 行 M 列要素とする行列を回転行列という。(2.131) 式の複素共役をとれば

$$\begin{aligned} \Psi_{J,M,K}^* &= \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \exp(-iM\phi) \exp(-iK\chi) \langle J, K | \exp(i\theta \hat{j}_Y) | J, M \rangle^* \\ &= \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \exp(-iM\phi) \exp(-iK\chi) \langle J, M | \exp(-i\theta \hat{j}_Y) | J, K \rangle \\ &= \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} D_{M,K}^J(\phi, \theta, \chi) \end{aligned} \quad (2.136)$$

が得られる。 $\theta = \phi = \chi = 0$ のとき

$$D_{M',M}^J(0, 0, 0) = d_{M',M}^J(0) = \langle J, M' | J, M \rangle = \delta_{M,M'} \quad (2.137)$$

よって、直ちに

$$\Psi_{J,M,K}(\theta = \phi = \chi = 0) = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{1/2} \delta_{M,K} \quad (2.138)$$

回転行列は、ユニタリー行列である。すなわち

$$\sum_M D_{M',M}^J(\phi, \theta, \chi) D_{M'',M}^J(\phi, \theta, \chi)^* = \delta_{M',M''} \quad (2.139)$$

$$\sum_M D_{M,M'}^J(\phi, \theta, \chi) D_{M,M''}^J(\phi, \theta, \chi)^* = \delta_{M',M''} \quad (2.140)$$

を満足する（証明の部 6.4 節参照）。よって

$$\sum_M \Psi_{J,M,K} \Psi_{J,M,K'}^* = \frac{2J+1}{8\pi^2} \sum_M D_{M,K}^J(\phi, \theta, \chi)^* D_{M,K'}^J(\phi, \theta, \chi) = \frac{2J+1}{8\pi^2} \delta_{K,K'} \quad (2.141)$$

$$\sum_K \Psi_{J,M,K} \Psi_{J,M',K}^* = \frac{2J+1}{8\pi^2} \sum_K D_{M,K}^J(\phi, \theta, \chi)^* D_{M',K}^J(\phi, \theta, \chi) = \frac{2J+1}{8\pi^2} \delta_{M,M'} \quad (2.142)$$

さらに、次の関係も確かめられる（証明の部 6.5 節参照）。

$$\Psi_{J,M,K}^* = (-1)^{M-K} \Psi_{J,-M,-K} \quad (2.143)$$

次式は (2.112) 式で既に示した関係であるが、まとめとして再掲しておこう。

$$\Psi_{J,M,K} \xleftrightarrow{\phi \leftrightarrow \chi} (-1)^{M-K} \Psi_{J,K,M} \quad (2.144)$$

特に整数の J について成り立つ関係

$\Psi_{1,M,K}$ は、次のように方向余弦と関係づけられる。

$$\Psi_{1,0,0} = \sqrt{\frac{3}{8\pi^2}} \Phi_{Zz} \quad (2.145)$$

$$\Psi_{1,\pm 1,0} = \mp \sqrt{\frac{3}{16\pi^2}} (\Phi_{Xz} \pm i\Phi_{Yz}) \quad (2.146)$$

$$\Psi_{1,0,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{16\pi^2}} (\Phi_{Zx} \mp i\Phi_{Zy}) \quad (2.147)$$

$$\Psi_{1,1,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{32\pi^2}} (\Phi_{Xx} \mp i\Phi_{Xy} + i\Phi_{Yx} \pm \Phi_{Yy}) \quad (2.148)$$

$$\Psi_{1,-1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{32\pi^2}} (\Phi_{Xx} \mp i\Phi_{Xy} - i\Phi_{Yx} \mp \Phi_{Yy}) \quad (2.149)$$

また、 $\Psi_{2,M,K}$ は、次のように方向余弦と関係づけられる。

$$\Psi_{2,0,0} = \sqrt{\frac{5}{32\pi^2}} (3\Phi_{Zz}^2 - 1) \quad (2.150)$$

$$\Psi_{2,\pm 1,0} = \mp \sqrt{\frac{15}{16\pi^2}} \Phi_{Zz} (\Phi_{Xz} \pm i\Phi_{Yz}) \quad (2.151)$$

$$\Psi_{2,\pm 2,0} = \sqrt{\frac{15}{64\pi^2}} (\Phi_{Xz} \pm i\Phi_{Yz})^2 \quad (2.152)$$

$$\Psi_{2,0,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{16\pi^2}} \Phi_{Zz} (\Phi_{Zx} \mp i\Phi_{Zy}) \quad (2.153)$$

$$\Psi_{2,0,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{64\pi^2}} (\Phi_{Zx} \mp i\Phi_{Zy})^2 \quad (2.154)$$

$$\Psi_{2,1,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{5}{32\pi^2}} [(\Phi_{Xz} + i\Phi_{Yz})(\Phi_{Zx} \mp i\Phi_{Zy}) + \Phi_{Zz}(\Phi_{Xx} + i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \pm \Phi_{Yy})] \quad (2.155)$$

$$\Psi_{2,1,\pm 2} = -\sqrt{\frac{5}{32\pi^2}} (\Phi_{Zx} \mp i\Phi_{Zy})(\Phi_{Xx} + i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \pm \Phi_{Yy}) \quad (2.156)$$

$$\Psi_{2,2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{5}{32\pi^2}} (\Phi_{Xz} + i\Phi_{Yz})(\Phi_{Xx} + i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \pm \Phi_{Yy}) \quad (2.157)$$

$$\Psi_{2,2,\pm 2} = \sqrt{\frac{5}{128\pi^2}} (\Phi_{Xx} + i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \pm \Phi_{Yy})^2 \quad (2.158)$$

$$\Psi_{2,-1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{5}{32\pi^2}} [(\Phi_{Xz} - i\Phi_{Yz})(\Phi_{Zx} \mp i\Phi_{Zy}) + \Phi_{Zz}(\Phi_{Xx} - i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \mp \Phi_{Yy})] \quad (2.159)$$

$$\Psi_{2,-1,\pm 2} = \sqrt{\frac{5}{32\pi^2}} (\Phi_{Zx} \mp i\Phi_{Zy})(\Phi_{Xx} - i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \mp \Phi_{Yy}) \quad (2.160)$$

$$\Psi_{2,-2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{5}{32\pi^2}} (\Phi_{Xz} - i\Phi_{Yz})(\Phi_{Xx} - i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \mp \Phi_{Yy}) \quad (2.161)$$

$$\Psi_{2,-2,\pm 2} = \sqrt{\frac{5}{128\pi^2}} (\Phi_{Xx} - i\Phi_{Yx} \mp i\Phi_{Xy} \mp \Phi_{Yy})^2 \quad (2.162)$$

$M = K = 0$ のとき

$$\Psi_{J,0,0} = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{1/2} P_J(\cos\theta) \quad (2.163)$$

が成り立つ (証明の部 6.6 節参照)。ここで、 $P_J(x)$ は Legendre の多項式で、次式で定義される。

$$P_J(x) = \frac{(-1)^J}{2^J J!} \left(\frac{d}{dx}\right)^J (1-x^2)^J \quad (2.164)$$

(2.122)、(2.123) 式からそれぞれ導かれる

$$\Psi_{J,M\pm 1,K} = \frac{1}{\sqrt{(J \mp M)(J \pm M + 1)}} (\hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y) \Psi_{J,M,K} \quad (2.165)$$

$$\Psi_{J,M,K\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{(J \mp K)(J \mp K + 1)}} (\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y) \Psi_{J,M,K} \quad (2.166)$$

を (2.163) 式に必要な回数適用することにより、次式が得られる。

$$\Psi_{J,M,K} = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{(J-|M|)!(J-|K|)!}{(J+|M|)!(J+|K|)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y)^{|M|} (\hat{J}_x \mp i\hat{J}_y)^{|K|} P_J(\cos\theta) \quad (2.167)$$

ただし、上式において \pm は M の符号と同じものを、 \mp は K の符号と反対のものをとる。
また、 $K = 0$ のとき

$$\begin{aligned} \Psi_{J,M,0} &= (-1)^{\frac{M+|M|}{2}} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \frac{(J-|M|)!}{(J+|M|)!} \right]^{1/2} P_J^{|M|}(\cos\theta) \exp(iM\phi) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} Y_{J,M}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (2.168)$$

が成り立つ（証明の部 6.7 節参照）。ここで、 $Y_{J,M}(\theta, \phi)$ は球面調和関数、 $P_J^{|M|}(\cos \theta)$ は Legendre の陪多項式

$$P_n^m(\cos \theta) = (\sin \theta)^m \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^m P_n(\cos \theta) \quad (2.169)$$

である。(2.168) 式から出発して、(2.166) 式を必要な回数適用すれば次式が得られる。

$$\Psi_{J,M,K} = \left[\frac{1}{2\pi} \frac{(J - |K|)!}{(J + |K|)!} \right]^{1/2} (\hat{J}_x \mp i \hat{J}_y)^{|K|} Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (2.170)$$

ただし、上式において \mp は K の符号と反対のものをとる。

一粒子の角運動量を極座標表示したものは次のようである [(1.21)、(1.29)、(1.30) 式参照]。

$$\hat{l}_X = -\frac{1}{i} \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (2.171)$$

$$\hat{l}_Y = \frac{1}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \quad (2.172)$$

$$\hat{l}_Z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.173)$$

良く知られているように、球面調和関数 $Y_{J,M}(\theta, \phi)$ は $\hat{l}^2 = \hat{l}_X^2 + \hat{l}_Y^2 + \hat{l}_Z^2$ と \hat{l}_Z の同時固有関数である [下の (2.174)、(2.175) 式参照]。 $K = 0$ に対応する $\Psi_{J,M,0}$ は χ に依存しないので、これに対しては、(2.52) 式の \hat{J}_X は (2.171) 式の \hat{l}_X と等価である。同様に、 \hat{J}_Y は \hat{l}_Y と、 \hat{J}_Z は \hat{l}_Z と等価である。(2.168) 式の関係は、上記の事実と矛盾が無い。ただし、 $\sqrt{2\pi}$ 倍の違いは、 $\Psi_{J,M,K}$ は、体積素片 $\sin \theta d\theta d\phi d\chi$ を用いて規格化が行われるのに対して、 $Y_{J,M}$ の規格化には体積素片 $\sin \theta d\theta d\phi$ が用いられることによる。

ついでに、(2.168) 式の関係から導かれる $Y_{J,M}$ の諸性質をまとめておこう。

$$\hat{l}^2 Y_{J,M}(\theta, \phi) = J(J+1) Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (2.174)$$

$$\hat{l}_Z Y_{J,M}(\theta, \phi) = M Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (2.175)$$

$$(\hat{l}_X \pm i \hat{l}_Y) Y_{J,M} = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} Y_{J,M \pm 1} \quad (2.176)$$

$$Y_{J,M}(\theta = \phi = 0) = \left[\frac{2J+1}{4\pi} \right]^{1/2} \delta_{M,0} \quad (2.177)$$

$$Y_{J,M}^* = (-1)^M Y_{J,-M} \quad (2.178)$$

$$Y_{J,0} = \left(\frac{2J+1}{4\pi} \right)^{1/2} P_J(\cos \theta) \quad (2.179)$$

第3章 角運動量の合成

3.1 合成角運動量

系が2つの部分から構成されているものとする。部分1の角運動量を \hat{j}_1 、その成分を \hat{j}_{1X} 、 \hat{j}_{1Y} 、 \hat{j}_{1Z} で表す。また、部分2の角運動量を \hat{j}_2 、その成分を \hat{j}_{2X} 、 \hat{j}_{2Y} 、 \hat{j}_{2Z} とする。各部分の角運動量については、2.1節で解説した一般の角運動量の要件がすべて満足されているものとする。たとえば、 \hat{j}_1 の成分は、次の交換関係を満足する。

$$[\hat{j}_{1X}, \hat{j}_{1Y}] = i\hat{j}_{1Z} \quad [\hat{j}_{1Y}, \hat{j}_{1Z}] = i\hat{j}_{1X} \quad [\hat{j}_{1Z}, \hat{j}_{1X}] = i\hat{j}_{1Y} \quad (3.1)$$

$$[\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1X}] = [\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1Y}] = [\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1Z}] = 0 \quad (3.2)$$

$$[\hat{A}_1, \hat{j}_{1X}] = [\hat{A}_1, \hat{j}_{1Y}] = [\hat{A}_1, \hat{j}_{1Z}] = [\hat{A}_1, \hat{j}_1^2] = 0 \quad (3.3)$$

ただし

$$\hat{j}_1^2 = \hat{j}_{1X}^2 + \hat{j}_{1Y}^2 + \hat{j}_{1Z}^2 \quad (3.4)$$

また、固有関数は以下の関係を満足するものとする。

$$\hat{j}_1^2 |\alpha_1, j_1, m_1\rangle = j_1(j_1 + 1) |\alpha_1, j_1, m_1\rangle \quad (3.5)$$

$$\hat{j}_{1Z} |\alpha_1, j_1, m_1\rangle = m_1 |\alpha_1, j_1, m_1\rangle \quad (3.6)$$

$$\hat{j}_{1\pm} |\alpha_1, j_1, m_1\rangle = \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |\alpha_1, j_1, m_1 \pm 1\rangle \quad (3.7)$$

$$\hat{A}_1 |\alpha_1, j_1, m_1\rangle = \alpha_1 |\alpha_1, j_1, m_1\rangle \quad (3.8)$$

ただし

$$\hat{j}_{1\pm} = \hat{j}_{1X} \pm i\hat{j}_{1Y} \quad (3.9)$$

また、 $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle$ は、部分1の基底関数を成す、すなわち、部分1の任意の状態の波動関数は $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle$ の一次結合で表すことができるものとする。また、(3.1)式以降において、添字の1を2に置き換えた関係が \hat{j}_2 について成り立っているものとする。部分1に関係する演算子と部分2に関係する演算子とは当然交換可能である。

\hat{j}_1 と \hat{j}_2 をベクトル的に加算したものを合成角運動量 \hat{j} とする。すなわち

$$\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 \quad (3.10)$$

または

$$\hat{j}_X = \hat{j}_{1X} + \hat{j}_{2X} \quad \hat{j}_Y = \hat{j}_{1Y} + \hat{j}_{2Y} \quad \hat{j}_Z = \hat{j}_{1Z} + \hat{j}_{2Z} \quad (3.11)$$

合成角運動量の成分については、容易に次のような交換関係を導くことができる。

$$[\hat{j}_X, \hat{j}_Y] = i\hat{j}_Z \quad [\hat{j}_Y, \hat{j}_Z] = i\hat{j}_X \quad [\hat{j}_Z, \hat{j}_X] = i\hat{j}_Y \quad (3.12)$$

よって、これらは 2.1 節で述べた一般の角運動量の要件を満足している。また、 \hat{j}_X 、 \hat{j}_Y 、 \hat{j}_Z のいずれも次に挙げる演算子と交換可能である。すなわち、 \hat{j}^2 、 \hat{j}_1^2 、 \hat{j}_2^2 、 \hat{A}_1 、および \hat{A}_2 である。ただし

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_X^2 + \hat{j}_Y^2 + \hat{j}_Z^2 \quad (3.13)$$

よって、これら 5 個の演算子に \hat{j}_Z を加えた 6 個の演算子は互いに交換可能な演算子の組を構成する。量子力学の定理はこれら 6 個の演算子の同時固有関数が存在しなければならないことを示す。これを $|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle$ と表記し、2.1 節の結果を適用すれば

$$\hat{A}_1|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = \alpha_1|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (3.14)$$

$$\hat{A}_2|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = \alpha_2|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (3.15)$$

$$\hat{j}_1^2|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = j_1(j_1 + 1)|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (3.16)$$

$$\hat{j}_2^2|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = j_2(j_2 + 1)|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (3.17)$$

$$\hat{j}^2|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = j(j + 1)|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (3.18)$$

$$\hat{j}_Z|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = m|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle \quad (3.19)$$

$$\hat{j}_\pm|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = \sqrt{j(j + 1) - m(m \pm 1)}|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m \pm 1\rangle \quad (3.20)$$

を満足する固有関数が存在するはずである。ただし

$$\hat{j}_\pm = \hat{j}_X \pm i\hat{j}_Y \quad (3.21)$$

以下においては、固有関数 $|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle$ と $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle$ 、 $|\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ の関係を調べるが、その前に (3.7) 式の重要性を指摘しておく。この式は、 α_1 と j_1 が同じで m_1 だけが異なる固有関数の間の相対的な位相を決めている。これをきちんと定義しておかないと以下の議論において混乱が生じる。(3.7) 式からは、容易に \hat{j}_{1X} の行列要素が正の実数になることがわかる。この位相の関係は、しばしば「 \hat{j}_{1X} の行列要素が正の実数になるように定められている」と表現される。(3.20) は、合成角運動量の X 成分の行列要素が正の実数になるよう、固有関数の位相がとられていることを示す。以下の議論で出てくる固有関数の位相は、すべて対応する角運動量の X 成分の行列要素を正の実数にするよう定められている約束にする。

3.2 Clebsch-Gordan 係数

固有関数 $|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle$ は $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle$ と $|\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ の積の一次結合で表されなければならない。なぜなら、 $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle$ と $|\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ は、それぞれ部分 1 と部分 2 の基底関数であることを仮定しているからである。すなわち

$$|\alpha_1, \alpha_2, j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \quad (3.22)$$

ここでの総和は、 m_1 と m_2 についてとれば十分である。その理由はほとんど自明であろう。 $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle$ は Clebsch-Gordan 係数と呼ばれ、 α_1 、 α_2 には依らない。さらに簡略な次のような表記も用いることにする。

$$|\alpha, j, m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \quad (3.23)$$

ここでの α は α_1 、 j_1 、 α_2 、 j_2 をまとめて表す。

$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle$ がゼロでない値をもつためには、 $m = m_1 + m_2$ なる条件が満足されなければならない。これを以下に示す。 $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ に \hat{j}_Z を演算する。

$$\begin{aligned} \hat{j}_Z |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle &= (\hat{j}_{1Z} + \hat{j}_{2Z}) |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \\ &= |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \hat{j}_{1Z} |\alpha_1, j_1, m_1\rangle + |\alpha_1, j_1, m_1\rangle \hat{j}_{2Z} |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \\ &= |\alpha_2, j_2, m_2\rangle m_1 |\alpha_1, j_1, m_1\rangle + |\alpha_1, j_1, m_1\rangle m_2 |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2) |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \end{aligned} \quad (3.24)$$

この結果は、 $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ が \hat{j}_Z の固有関数であって、固有値は $m_1 + m_2$ であることを示す。 $|\alpha, j, m\rangle$ は固有値 m に対応する \hat{j}_Z の固有関数であるから、 $m = m_1 + m_2$ を満足する $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ の一次結合でなければならない。よって、上記のことは証明された。

また、 $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle$ がゼロでない値をもつためには、 j の値は下式のいずれかでなければならない。

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| \quad (3.25)$$

この条件は、「 j_1 、 j_2 、 j の長さをもつ 3 辺で三角形が作れる」と言い換えることができる (j_1 、 j_2 、 j のうち 1 つ以上がゼロである場合、三角形はつぶれた三角形になる。また、 j が j_1 と j_2 の和または差にちょうど等しい場合もつぶれた三角形になる。このようなつぶれた三角形でも良いと考える)。

(3.25) 式の意味は、具体例で説明すると分かりやすいと思われる。Figure 3.1 は、 $j_1 = 3$ 、 $j_2 = 2$ の具体例を説明するための図である。上半分の各柁は、積 $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ の各々に対応している。柁内には $m = m_1 + m_2$ の値が与えられている。

$(m_1, m_2) = (3, 2)$ の積は $m = 5$ を与える。他には同じ m の値に対応するものは無いから、この積はそのまま $m = 5$ に属する合成角運動量の固有関数でなければならない。

このとき j の値も 5 でなければならない。なぜなら、もし j の値が 5 よりも大きければ 5 より大きな m の値が存在しなければならず、逆にもし j の値が 5 よりも小さければ $m = 5$ はありえないからである。

次に、 $m = 4$ を与える積は、 $(m_1, m_2) = (3, 1)$ と $(m_1, m_2) = (2, 2)$ がある。これらの一次結合により $m = 4$ に属する合成角運動量の固有関数を 2 つ作ることができる。このうち 1 つは、 $j = 5$ に属するものでなければならない。なぜなら $j = 5$ は、 $m = 5, 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4, -5$ の成分をもつはずだからである。これらの一次結合から作られる合成角運動量の固有関数の別の 1 つは、 $j = 4$ に属するものでなければならないことは少し検討すればあきらかである。

もう一步進めて、 $m = 3$ のものを考えると、 $(m_1, m_2) = (3, 0)$ 、 $(m_1, m_2) = (2, 1)$ 、 $(m_1, m_2) = (1, 2)$ の 3 つがあり、これらの一次結合から、 $j = 5$ 、 $j = 4$ 、 $j = 3$ に属する固有関数が 1 つずつ作られることがわかる。同様に、 $m = 2$ に対応する積の一次結合から、 $j = 5$ 、 $j = 4$ 、 $j = 3$ 、 $j = 2$ に属するものが、 $m = 1$ に対応する積の一次結合から、 $j = 5$ 、 $j = 4$ 、 $j = 3$ 、 $j = 2$ 、 $j = 1$ に属するものが作られる。

$$j_2 = 2, m_2 = \begin{matrix} & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \end{matrix}$$

$$j_1 = 3, m_1 = \left\{ \begin{array}{c|ccccc} 3 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 3 & 2 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ -1 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\ -2 & 0 & -1 & -2 & -3 & -4 \\ -3 & -1 & -2 & -3 & -4 & -5 \end{array} \right.$$

$$j = \left\{ \begin{array}{c} 5 \\ 4 \\ 3 \\ 2 \\ 1 \end{array} \right. \begin{array}{cccccccccccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 & -4 & -5 \\ & 4 & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 & -4 & \\ & & 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 & & \\ & & & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & & & \\ & & & & 1 & 0 & -1 & & & & \end{array}$$

Figure 3.1: $j_1 = 3$ と $j_2 = 2$ の組み合わせから $j = 5, 4, 3, 2, 1$ を得る例。枳の中は $m = m_1 + m_2$ の値。

Figure 3.1 の下半分は、このようにして得られる固有関数を j と m で整理して並べたものである。上で具体的に説明したのは、 $m = 5$ から $m = 1$ までの列についてであるが、これより右側の列が図のようになることは、容易に理解できるであろう。

積 $|\alpha_1, j_1, m_1\rangle|\alpha_2, j_2, m_2\rangle$ の一次結合から作れる合成角運動量の固有関数は、以上すべてである。なぜなら、作られた固有関数は合計 35 個であり、これは材料となる積の総数と等しい(すべての材料は使い尽くされた)からである。最も小さい j の値は $|j_1 - j_2|$ に対応する。

なお、上記の一次結合の係数(すなわち Clebsch-Gordan 係数)は位相因子を除いて一意に決まる。位相因子は、「 $|\alpha, j, j\rangle$ に対応する一次結合において $|\alpha_1, j_1, j_1\rangle|\alpha_2, j_2, j - j_1\rangle$ の係数を正にとる(すなわち $\langle j_1, j_1, j_2, j - j_1 | j, j \rangle$ を正にとる)」という約束事にしたがって決められる。

次に、比較的簡単な式で表すことができる係数の値をまとめておく。

$$\langle j_1, m_1, 0, 0 | j_1, m_1 \rangle = \langle 0, 0, j_2, m_2 | j_2, m_2 \rangle = 1 \quad (3.26)$$

これらは、それぞれ

$$|\alpha, j_1, m_1\rangle = |\alpha_1, j_1, m_1\rangle|\alpha_2, 0, 0\rangle \quad (3.27)$$

$$|\alpha, j_2, m_2\rangle = |\alpha_1, 0, 0\rangle|\alpha_2, j_2, m_2\rangle \quad (3.28)$$

なる関係に対応する。

$$\langle j_1, j_1, j_2, j_2 | j_1 + j_2, j_1 + j_2 \rangle = 1 \quad (3.29)$$

これは

$$|\alpha, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |\alpha_1, j_1, j_1\rangle|\alpha_2, j_2, j_2\rangle \quad (3.30)$$

に対応する。

$$\langle j_1, m_1, j_1, -m_1 | 0, 0 \rangle = (-1)^{j_1 - m_1} (2j_1 + 1)^{-1/2} \quad (3.31)$$

これは

$$|\alpha, 0, 0\rangle = (2j_1 + 1)^{-1/2} \sum_{m_1} (-1)^{j_1 - m_1} |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_1, -m_1\rangle \quad (3.32)$$

を意味する(証明の部 6.8 節参照)

さらに(証明の部 6.9 節参照)

$$\begin{aligned} \langle j_1, m_1, j_2, j - m_1 | j, j \rangle &= (-1)^{j_1 - m_1} \\ &\times \left[\frac{(2j + 1)!(j_1 + j_2 - j)!(j_1 + m_1)!(j_2 + j - m_1)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)!(j_1 - j_2 + j)!(-j_1 + j_2 + j)!(j_1 - m_1)!(j_2 - j + m_1)!} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.33)$$

よって、 $(-1)^{j_1 - m_1} \langle j_1, m_1, j_2, j - m_1 | j, j \rangle$ の値は正である。また(証明の部 6.10 節参照)

$$\langle j_1, j_1, j_2, m - j_1 | j, m \rangle$$

$$= \left[\frac{(2j+1)(2j_1)!(-j_1+j_2+j)!(j_1+j_2-m)!(j+m)!}{(j_1+j_2+j+1)!(j_1+j_2-j)!(j_1-j_2+j)!(-j_1+j_2+m)!(j-m)!} \right]^{1/2} \quad (3.34)$$

よって、 $\langle j_1, j_1, j_2, m - j_1 | j, m \rangle$ の値は正である。

直交関係（証明の部 6.11 節参照）

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j', m' \rangle \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'} \quad (3.35)$$

よって Clebsch-Gordan 係数の行列は直交行列を成す。従って

$$\sum_j \sum_m \langle j_1, m'_1, j_2, m'_2 | j, m \rangle \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2} \quad (3.36)$$

これより（証明の部 6.12 節参照）

$$|\alpha_1, j_1, m_1 \rangle |\alpha_2, j_2, m_2 \rangle = \sum_j \sum_m \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle |\alpha, j, m \rangle \quad (3.37)$$

漸化式（証明の部 6.13 節参照）

$$\begin{aligned} & \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \pm 1 \rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \langle j_1, m_1 \mp 1, j_2, m_2 | j, m \rangle \\ & \quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 \mp 1 | j, m \rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

3.3 3-j 記号

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-1/2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_3, -m_3 \rangle \quad (3.39)$$

をもって 3-j 記号の定義とする。よって

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_3, m_3 \rangle = (-1)^{j_1-j_2+m_3} (2j_3+1)^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

3-j 記号がゼロでない値をもつには下記の条件が満足されなければならない。

- m の合計がゼロ
- 3つの j で三角形が作れる（つぶれた三角形でも良い）
- j の1つがゼロのときは、残りの2つが等しい

最後の場合、具体的な値としては

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = \langle j, m, j, -m | 0, 0 \rangle = (-1)^{j-m} (2j+1)^{-1/2} \quad (3.41)$$

(3.35) 及び (3.36) 式の直交関係は 3-j 記号を用いて次のように表される。

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = (2j_3+1)^{-1} \delta_{j_3, j'_3} \delta_{m_3, m'_3} \quad (3.42)$$

$$\sum_{j_3} \sum_{m_3} (2j_3+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2} \quad (3.43)$$

以下に掲げる対称性は極めて有用である。列の輪換によって、値が不変（証明の部 6.14 節参照）。例えば

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

任意の 2 列の交換によって、値が $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ 倍 ($j_1 + j_2 + j_3$ の偶奇により +1 倍または -1 倍) される（証明の部 6.14 節参照）。例えば

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

すべての m の符号を反転すると、値が $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ 倍される（証明の部 6.15 節参照）。

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

よって、 $j_1 + j_2 + j_3$ が偶数のときは、いかように列を置換しても、すべての m の符号を反転しても値は変わらない。

(3.38) 式に対応する漸化式（証明の部 6.16 節参照）

$$\begin{aligned} & \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 \pm 1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \\ & + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 \pm 1 & m_3 \end{pmatrix} \\ & + \sqrt{j_3(j_3+1) - m_3(m_3 \pm 1)} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \pm 1 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

(3.33) 及び (3.34) 式は統合されて次式となる。

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & -m_1 - j_3 & j_3 \end{pmatrix}$$

$$= (-1)^{j_1+m_1+2j_2} \left[\frac{(2j_3)!(s-2j_3)!(j_1-m_1)!(j_2-m_2)!}{(s+1)!(s-2j_1)!(s-2j_2)!(j_1+m_1)!(j_2+m_2)!} \right]^{1/2} \quad (3.48)$$

但し、 $s = j_1 + j_2 + j_3$ 、 $m_2 = -m_1 - j_3$

(3.48) 式と、漸化式 [(3.47) 式] で下の符号をとったものおよび対称性を組み合わせて用いれば任意の $3-j$ 記号の値を求めることができる。

$|\alpha_1, j_1, m_1\rangle|\alpha_2, j_2, m_2\rangle|\alpha_3, j_3, m_3\rangle$ の一次結合

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle |\alpha_3, j_3, m_3\rangle \quad (3.49)$$

は合成角運動量がゼロ ($j = m = 0$) の状態の規格化された固有関数となる (証明の部 6.14 節参照)。これは $3-j$ 記号に別の意味付けを与える。

3.4 角運動量合成理論の応用

2つの重要な公式を導く。これらは角運動量合成の理論のやや特殊な応用例である。

3.4.1 Legendre 多項式の加法定理

2つの粒子からなる系を考える (たとえば、ヘリウム原子の2つの電子：原子核は原点に固定されているものとして)。粒子1および2の位置を、極座標 (r_1, θ_1, ϕ_1) および (r_2, θ_2, ϕ_2) でそれぞれ表す。粒子1および2のそれぞれの角運動量の固有関数は、球面調和関数 $Y_{l_1, m_1}(\theta_1, \phi_1)$ および $Y_{l_2, m_2}(\theta_2, \phi_2)$ で表される。このとき2粒子の角運動量を合成したものの固有関数は

$$\psi_{J, M} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle l_1, m_1, l_2, m_2 | J, M \rangle Y_{l_1, m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_2, m_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.50)$$

のような形に求められる。

l_1 と l_2 が等しいときは、合成角運動量がゼロの状態 ($J = M = 0$) を作るができる。以下では、 $l_1 = l_2 = l$ 、 $m_1 = m$ と置き換える。

$$\begin{aligned} \psi_{0,0} &= \sum_m \sum_{m_2} \langle l, m, l, m_2 | 0, 0 \rangle Y_{l, m}(\theta_1, \phi_1) Y_{l, m_2}(\theta_2, \phi_2) \\ &= \sum_m \langle l, m, l, -m | 0, 0 \rangle Y_{l, m}(\theta_1, \phi_1) Y_{l, -m}(\theta_2, \phi_2) \\ &= \sum_m (-1)^{l-m} (2l+1)^{-1/2} Y_{l, m}(\theta_1, \phi_1) Y_{l, -m}(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (3.51)$$

この固有関数は、角運動量 (この場合は合成角運動量) の X 、 Y 、 Z 成分のいずれの演算に対してもゼロを与える。1.2 節の最後の議論を勘案すれば、この関数は等方的である、すなわち回転操作によって不変である。 θ_1 、 ϕ_1 、 θ_2 、 ϕ_2 の関数で、回転操作によって不変

である量は、原点からこれらの粒子に向かう2つのベクトルのなす角 γ の関数しかない。
ただし

$$\cos \gamma = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \quad (3.52)$$

よって

$$f(\gamma) = \sum_m (-1)^{l-m} (2l+1)^{-1/2} Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1) Y_{l,-m}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.53)$$

$f(\gamma)$ の形は、 $\theta_1 = 0$ 、 $\phi_1 = 0$ 、 $\theta_2 = \gamma$ 、 $\phi_2 = 0$ を上式に代入すれば確定できる。

$$\begin{aligned} f(\gamma) &= \sum_m (-1)^{l-m} (2l+1)^{-1/2} Y_{l,m}(0,0) Y_{l,-m}(\gamma,0) \\ &= \sum_m (-1)^{l-m} (2l+1)^{-1/2} \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} \delta_{m,0} Y_{l,-m}(\gamma,0) \\ &= (-1)^l \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} Y_{l,0}(\gamma,0) = (-1)^l \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} P_l(\cos \gamma) \\ &= (-1)^l \frac{\sqrt{2l+1}}{4\pi} P_l(\cos \gamma) \end{aligned} \quad (3.54)$$

よって

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m (-1)^m Y_{l,m}(\theta_1, \phi_1) Y_{l,-m}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.55)$$

この式は、Legendre 多項式の加法定理として知られている。

3.4.2 対称コマ固有関数の積の公式及び積分公式

2つの分子からなる系を考え、それぞれの向きがオイラー角 $(\theta_1, \phi_1, \chi_1)$ および $(\theta_2, \phi_2, \chi_2)$ で表されるものとする。角運動量の固有関数は、それぞれ $\Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta_1, \phi_1, \chi_1)$ および $\Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta_2, \phi_2, \chi_2)$ で表される。このとき2つの分子の角運動量を合成したものの固有関数を

$$\psi_{J,M} = \sum_{M_1} \sum_{M_2} \langle J_1, M_1, J_2, M_2 | J, M \rangle \Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta_1, \phi_1, \chi_1) \Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta_2, \phi_2, \chi_2) \quad (3.56)$$

のような形に得ることができる。

ここで、 $\theta_1 = \theta_2 = \theta$ 、 $\phi_1 = \phi_2 = \phi$ 、 $\chi_1 = \chi_2 = \chi$ と置いてみる。

$$\psi_{J,M}(\theta, \phi, \chi) = \sum_{M_1} \sum_{M_2} \langle J_1, M_1, J_2, M_2 | J, M \rangle \Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta, \phi, \chi) \quad (3.57)$$

このとき、 $\psi_{J,M}(\theta, \phi, \chi)$ は合成角運動量の固有関数という性格を失ってはいるが、回転操作に対する変換性は、量子数 J, M に属する固有関数と同じである。回転操作に対する変換性が同じであれば、角運動量演算子を演算したとき同じ振舞いをしなければならない。これは、 $\psi_{J,M}(\theta, \phi, \chi)$ が、 $\Psi_{J,M,K}(\theta, \phi, \chi)$ の一次結合でなければならないことを意味する。よって

$$\begin{aligned} & \sum_{M_1} \sum_{M_2} \langle J_1, M_1, J_2, M_2 | J, M \rangle \Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta, \phi, \chi) \\ &= \sum_K c_K \Psi_{J, M, K}(\theta, \phi, \chi) \end{aligned} \quad (3.58)$$

定数 c_K は、 $\theta = \phi = \chi = 0$ と置くことによって定めることができる。

$$\Psi_{J, M, K}(0, 0, 0) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \delta_{M, K} \quad (3.59)$$

だから

$$\begin{aligned} & \sum_{M_1} \sum_{M_2} \langle J_1, M_1, J_2, M_2 | J, M \rangle \left(\frac{2J_1+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \delta_{M_1, K_1} \left(\frac{2J_2+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \delta_{M_2, K_2} \\ &= \langle J_1, K_1, J_2, K_2 | J, M \rangle \left(\frac{2J_1+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2J_2+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \\ &= (-1)^{J_1-J_2+M} (2J+1)^{1/2} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & -M \end{pmatrix} \left(\frac{2J_1+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2J_2+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \\ &= \sum_K c_K \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \delta_{M, K} = c_M \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.60)$$

これより

$$c_M = (-1)^{J_1-J_2+M} \sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)}{8\pi^2}} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & -M \end{pmatrix} \quad (3.61)$$

よって

$$\begin{aligned} & \sum_{M_1} \sum_{M_2} \langle J_1, M_1, J_2, M_2 | J, M \rangle \Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta, \phi, \chi) \\ &= \sum_K (-1)^{J_1-J_2+K} \sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)}{8\pi^2}} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & -K \end{pmatrix} \Psi_{J, M, K}(\theta, \phi, \chi) \end{aligned} \quad (3.62)$$

Clebsch-Gordan 係数の直交性 [(3.35–3.37) 式] により

$$\begin{aligned} & \Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta, \phi, \chi) \\ &= \sum_K (-1)^{J_1-J_2+K} \sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)}{8\pi^2}} \sum_J \sum_M \langle J_1, M_1, J_2, M_2 | J, M \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & -K \end{pmatrix} \Psi_{J,M,K}(\theta, \phi, \chi) \\
& = \sum_J \sum_M \sum_K (-1)^{J_1-J_2+K} (-1)^{J_1-J_2+M} \sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)(2J+1)}{8\pi^2}} \\
& \quad \times \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & -K \end{pmatrix} \Psi_{J,M,K}(\theta, \phi, \chi) \tag{3.63}
\end{aligned}$$

上式は次の形にしておく方が便利な場合もある。

$$\begin{aligned}
& \Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta, \phi, \chi) \\
& = \sum_J (-1)^{K_1+K_2-M_1-M_2} \sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)(2J+1)}{8\pi^2}} \\
& \quad \times \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & -M_1-M_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & -K_1-K_2 \end{pmatrix} \Psi_{J, M_1+M_2, K_1+K_2}(\theta, \phi, \chi) \tag{3.64}
\end{aligned}$$

(3.63) 式より直ちに

$$\begin{aligned}
& \iiint \Psi_{J,M,K}(\theta, \phi, \chi)^* \Psi_{J_1, M_1, K_1}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{J_2, M_2, K_2}(\theta, \phi, \chi) \sin \theta d\theta d\phi d\chi \\
& = (-1)^{M-K} \sqrt{\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)(2J+1)}{8\pi^2}} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ K_1 & K_2 & -K \end{pmatrix} \tag{3.65}
\end{aligned}$$

次のような形に整理しておこう。

$$\begin{aligned}
& \langle J', M', K' | \sqrt{\frac{8\pi^2}{2k+1}} \Psi_{k,q,p}(\theta, \phi, \chi) | J, M, K \rangle \\
& = \iiint \Psi_{J', M', K'}(\theta, \phi, \chi)^* \sqrt{\frac{8\pi^2}{2k+1}} \Psi_{k,q,p}(\theta, \phi, \chi) \Psi_{J,M,K}(\theta, \phi, \chi) \sin \theta d\theta d\phi d\chi \\
& = (-1)^{M'-K'} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -K' & p & K \end{pmatrix} \tag{3.66}
\end{aligned}$$

この式は、対称コマ固有関数と同じ形に書かれる演算子の行列要素の計算に便利である。

3.5 3つの角運動量の合成と 6- j 記号

この節では、3つの角運動量 \hat{j}_1 、 \hat{j}_2 、 \hat{j}_3 の合成について考察する。その前に2つの角運動量の合成において、合成方式 (coupling scheme) $\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$ と $\hat{j} = \hat{j}_2 + \hat{j}_1$ とを区別しておこう。これらはいずれも \hat{j}_1 と \hat{j}_2 の合成によって \hat{j} を作ることを意味するが、 \hat{j}_1 と \hat{j}_2 の役割が交換された関係になっている。すなわち、前者の方式で合成された角運動量の固有関数は

$$\begin{aligned} |j_1, j_2, j, m\rangle &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \\ &= (-1)^{j_1-j_2+m} \sqrt{2j+1} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \end{aligned} \quad (3.67)$$

後者の方式で合成された角運動量の固有関数は

$$\begin{aligned} |j_2, j_1, j, m\rangle &= \sum_{m_2} \sum_{m_1} \langle j_2, m_2, j_1, m_1 | j, m \rangle |j_2, m_2\rangle |j_1, m_1\rangle \\ &= (-1)^{j_2-j_1+m} \sqrt{2j+1} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j \\ m_2 & m_1 & -m \end{pmatrix} |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \end{aligned} \quad (3.68)$$

であるとする。なお、簡単のため α 等は省略して書いている。3- j 記号の対称性を考慮すれば、容易に

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = (-1)^{j_1+j_2-j} |j_2, j_1, j, m\rangle \quad (3.69)$$

なる関係があることがわかる。すなわち、 j_1 、 j_2 、 j の値により、両者は同一であったり、 -1 倍であったりする。

\hat{j}_1 、 \hat{j}_2 、 \hat{j}_3 を合成して \hat{j} を得るには、12 の合成方式が可能である。以下に、合成方式とそれに対応する固有関数の表記を列挙する。

$$\hat{j}_{12} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 \quad \hat{j} = \hat{j}_{12} + \hat{j}_3 \quad |(j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m\rangle \quad (3.70)$$

$$\hat{j}_{12} = \hat{j}_2 + \hat{j}_1 \quad \hat{j} = \hat{j}_{12} + \hat{j}_3 \quad |(j_2, j_1)j_{12}, j_3, j, m\rangle \quad (3.71)$$

$$\hat{j}_{12} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 \quad \hat{j} = \hat{j}_3 + \hat{j}_{12} \quad |j_3, (j_1, j_2)j_{12}, j, m\rangle \quad (3.72)$$

$$\hat{j}_{12} = \hat{j}_2 + \hat{j}_1 \quad \hat{j} = \hat{j}_3 + \hat{j}_{12} \quad |j_3, (j_2, j_1)j_{12}, j, m\rangle \quad (3.73)$$

$$\hat{j}_{23} = \hat{j}_2 + \hat{j}_3 \quad \hat{j} = \hat{j}_{23} + \hat{j}_1 \quad |(j_2, j_3)j_{23}, j_1, j, m\rangle \quad (3.74)$$

$$\hat{j}_{23} = \hat{j}_3 + \hat{j}_2 \quad \hat{j} = \hat{j}_{23} + \hat{j}_1 \quad |(j_3, j_2)j_{23}, j_1, j, m\rangle \quad (3.75)$$

$$\hat{j}_{23} = \hat{j}_2 + \hat{j}_3 \quad \hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_{23} \quad |j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m\rangle \quad (3.76)$$

$$\hat{j}_{23} = \hat{j}_3 + \hat{j}_2 \quad \hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_{23} \quad |j_1, (j_3, j_2)j_{23}, j, m\rangle \quad (3.77)$$

$$\hat{j}_{13} = \hat{j}_3 + \hat{j}_1 \quad \hat{j} = \hat{j}_{13} + \hat{j}_2 \quad |(j_3, j_1)j_{13}, j_2, j, m\rangle \quad (3.78)$$

$$\hat{j}_{13} = \hat{j}_1 + \hat{j}_3 \quad \hat{j} = \hat{j}_{13} + \hat{j}_2 \quad |(j_1, j_3)j_{13}, j_2, j, m\rangle \quad (3.79)$$

$$\hat{j}_{13} = \hat{j}_3 + \hat{j}_1 \quad \hat{j} = \hat{j}_2 + \hat{j}_{13} \quad |j_2, (j_3, j_1)j_{13}, j, m\rangle \quad (3.80)$$

$$\hat{j}_{13} = \hat{j}_1 + \hat{j}_3 \quad \hat{j} = \hat{j}_2 + \hat{j}_{13} \quad |j_2, (j_1, j_3)j_{13}, j, m\rangle \quad (3.81)$$

上に列挙した 12 個の固有関数は、いずれも \hat{j}_1^2 、 \hat{j}_2^2 、 \hat{j}_3^2 、 \hat{j}^2 、 \hat{j}_Z の同時固有関数である。さらに、最初の 4 個は $(\hat{j}_1 + \hat{j}_2)^2$ の、次の 4 個は $(\hat{j}_2 + \hat{j}_3)^2$ の、最後の 4 個は $(\hat{j}_1 + \hat{j}_3)^2$ の固有関数でもある。

(3.69) 式の関係を検討すれば、最初の 4 個は符号を除いて一致することが分かる。すなわち実質的に同じ状態である。

$$\begin{aligned} |(j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m\rangle &= (-1)^{j_1+j_2-j_{12}} |(j_2, j_1)j_{12}, j_3, j, m\rangle \\ &= (-1)^{j_3+j_{12}-j} |j_3, (j_1, j_2)j_{12}, j, m\rangle = (-1)^{j_1+j_2+j_3-j} |j_3, (j_2, j_1)j_{12}, j, m\rangle \end{aligned} \quad (3.82)$$

次の 4 個および最後の 4 個も同様の関係で結ばれる。

(3.70) 式と (3.76) 式の固有関数は実質的に異なるものである。なぜなら、これらは異なる演算子の固有関数になっているからである。しかし、これらは互いに一次結合で関係づけられる。

$$\begin{aligned} &|(j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m\rangle \\ &= \sum_{j_{23}} \langle j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m | (j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m \rangle |j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m\rangle \end{aligned} \quad (3.83)$$

$$\begin{aligned} &|j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m\rangle \\ &= \sum_{j_{12}} \langle (j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m | j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m \rangle |(j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m\rangle \end{aligned} \quad (3.84)$$

これらの一次結合の係数は、 m には依存しない。すべて実数であり、したがって

$$\begin{aligned} &\langle j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m | (j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m \rangle \\ &= \langle (j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m | j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m \rangle \end{aligned} \quad (3.85)$$

の関係を満たす。また、直交関係

$$\begin{aligned} &\sum_{j_{12}} \langle j_1, (j_2, j_3)j_{23}, j, m | (j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m \rangle \langle j_1, (j_2, j_3)j'_{23}, j, m | (j_1, j_2)j_{12}, j_3, j, m \rangle \\ &= \delta_{j_{23}, j'_{23}} \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{j_{23}} \langle j_1, (j_2, j_3) j_{23}, j, m | (j_1, j_2) j_{12}, j_3, j, m \rangle \langle j_1, (j_2, j_3) j_{23}, j, m | (j_1, j_2) j'_{12}, j_3, j, m \rangle \\ & = \delta_{j_{12}, j'_{12}} \end{aligned} \quad (3.87)$$

を満足する。

これらの係数は 6- j 記号と次式のように関係づけられる (証明の部 6.17 節参照)。

$$\begin{aligned} & \langle (j_1, j_2) j_{12}, j_3, j, m | j_1, (j_2, j_3) j_{23}, j, m \rangle \\ & = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j} [(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (3.88)$$

ただし、6- j 記号は次式で定義される。

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \sum_{\text{all } m} (-1)^{j_4-m_4+j_5-m_5+j_6-m_6} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.89)$$

6- j 記号がゼロでない値をもつための条件: (j_1, j_2, j_3) 、 (j_1, j_5, j_6) 、 (j_4, j_2, j_6) 、 (j_4, j_5, j_3) の 4 組のすべてについて、3 つの j で三角形が作れること。最初の組は、上の行にある 3 つの j をとったもの、残りの 3 組は、任意の 1 列から上の j をとり、残りの 2 列から下の j をとったものと憶えればよい。このことは、3- j 記号を用いた定義より直ちに明らかである。

6- j 記号の対称性 (証明の部 6.18 節参照): 6- j 記号の値は、任意の 2 列を交換しても不変に保たれる。例えば

$$\begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ j_5 & j_4 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} \quad (3.90)$$

また、任意の 2 列の上下の変数を同時に交換しても不変に保たれる。例えば

$$\begin{Bmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ j_1 & j_2 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} \quad (3.91)$$

6 つの j のうちの 1 つが 0 の場合は、例えば $j_6 = 0$ の場合、 $j_2 = j_4$ かつ $j_1 = j_5$ のときのみ考えて (これ以外はゼロになる) (証明の部 6.19 節参照)

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_2 & j_1 & 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_1 & 0 \\ j_2 & j_2 & j_3 \end{Bmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} [(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)]^{-1/2} \quad (3.92)$$

(3.86)、(3.87) 式の直交関係は、6- j 記号により次のように表される。

$$\sum_{j_3} (2j_3 + 1)(2j_6 + 1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j'_6 \end{matrix} \right\} = \delta_{j_6, j'_6} \quad (3.93)$$

6- j 記号の具体的な値を求めるには、以下の2式（証明の部 6.20、6.21 節参照）と対称性とを組み合わせると便利である。

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k & j_3 - k & j_2 + n \end{matrix} \right\} \\ &= (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \left[\frac{(2k)!}{(k-n)!(k+n)!} \frac{(2j_2 - k + n)!}{(2j_2 + k + n + 1)!} \frac{(2j_3 - 2k)!}{(2j_3 + 1)!} \right]^{1/2} \\ & \quad \times \left[\frac{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!}{(j_1 + j_2 + j_3 - k + n + 1)!} \frac{(-j_1 + j_2 + j_3)!}{(-j_1 + j_2 + j_3 - k + n)!} \right]^{1/2} \\ & \quad \times \left[\frac{(j_1 - j_2 + j_3)!}{(j_1 - j_2 + j_3 - k - n)!} \frac{(j_1 + j_2 - j_3 + k + n)!}{(j_1 + j_2 - j_3)!} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.94)$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k & j_3 + l & j_2 + n \end{matrix} \right\} = [(k+l)(k+n)(2j_2 + k + n + 1)(2j_3 + k + l + 1)]^{-1/2} \\ & \quad \times \left[\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k-1 & j_3 + l & j_2 + n \end{matrix} \right\} \sqrt{(k-l)(k-n)(2j_2 - k + n + 1)(2j_3 - k + l + 1)} \right. \\ & \quad \left. - \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ k-1/2 & j_3 + l - 1/2 & j_2 + n - 1/2 \end{matrix} \right\} \right. \\ & \quad \left. \times 2k \sqrt{(j_1 + j_2 + j_3 + l + n + 1)(-j_1 + j_2 + j_3 + l + n)} \right] \end{aligned} \quad (3.95)$$

3.6 9- j 記号

9- j 記号を次式で定義する。

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{matrix} \right\} &= \sum_{\text{all } m} \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_4 & j_5 & j_6 \\ m_4 & m_5 & m_6 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_7 & j_8 & j_9 \\ m_7 & m_8 & m_9 \end{matrix} \right) \\ & \quad \times \left(\begin{matrix} j_1 & j_4 & j_7 \\ m_1 & m_4 & m_7 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_2 & j_5 & j_8 \\ m_2 & m_5 & m_8 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_3 & j_6 & j_9 \\ m_3 & m_6 & m_9 \end{matrix} \right) \end{aligned} \quad (3.96)$$

9- j 記号がゼロでない値をもつための条件：行および列のすべてについて、3つの j で三角形が作れること。このことは、3- j 記号を用いた定義より直ちに明らかである。

対称性（証明の部 6.22 節参照）：9- j 記号の値は、行または列の輪換によって変化しない。
例えば

$$\begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{pmatrix} \quad (3.97)$$

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ j_5 & j_6 & j_4 \\ j_8 & j_9 & j_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{pmatrix} \quad (3.98)$$

また、転置によって変化しない。

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_4 & j_7 \\ j_2 & j_5 & j_8 \\ j_3 & j_6 & j_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{pmatrix} \quad (3.99)$$

任意の2行または2列の交換によって $(-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4+j_5+j_6+j_7+j_8+j_9}$ 倍される。例えば

$$\begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_6 \\ j_1 & j_2 & j_3 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4+j_5+j_6+j_7+j_8+j_9} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{pmatrix} \quad (3.100)$$

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ j_5 & j_4 & j_6 \\ j_8 & j_7 & j_9 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+j_4+j_5+j_6+j_7+j_8+j_9} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{pmatrix} \quad (3.101)$$

9つの j のうちの1つが0の場合は6- j 記号に簡略化される。例えば $j_9 = 0$ の場合、 $j_7 = j_8$ かつ $j_3 = j_6$ のときのみ考えて（これ以外はゼロになる）（証明の部 6.23 節参照）

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_3 \\ j_7 & j_7 & 0 \end{pmatrix} = [(2j_3 + 1)(2j_7 + 1)]^{-1/2} (-1)^{j_2+j_3+j_4+j_7} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_5 & j_4 & j_7 \end{pmatrix} \quad (3.102)$$

9- j 記号は、次式のように4つの角運動量の合成と関係づけられる（証明の部 6.24 節参照）。

$$\begin{aligned} & \langle (j_1, j_2)j_{12}, (j_3, j_4)j_{34}, j, m | (j_1, j_3)j_{13}, (j_2, j_4)j_{24}, j, m \rangle \\ & = [(2j_{12} + 1)(2j_{34} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.103)$$

3.7 球テンソル演算子

演算子の組 $T(k, q); q = k, k-1, \dots, -k$ の回転操作による変換性が、角運動量の固有関数の組 $|\alpha, k, q\rangle; q = k, k-1, \dots, -k$ の変換性と同じであるとき、 $T(k, q)$ は k 階の球テンソル演算子の q 番目の成分であるという。1.2 節では、微小回転操作による任意の波動関数 ψ の変換について考察し、

$$R_F(\epsilon)\psi = \psi + i\epsilon\hat{j}_F\psi \quad (3.104)$$

という関係を得た。ただし、 $F = X, Y, Z$ である。微小回転操作による演算子の変換については、どのように考えればよいであろうか。 \hat{A} を任意の演算子とし、 $\hat{A}\psi$ が微小回転操作によってどのように変換されるかを考える。 $\hat{A}\psi$ はただの関数であるから

$$\begin{aligned} R_F(\epsilon)\hat{A}\psi &= (1 + i\epsilon\hat{j}_F)\hat{A}\psi = \hat{A}\psi + i\epsilon\hat{j}_F\hat{A}\psi = \hat{A}\psi + i\epsilon\hat{j}_F\hat{A}\psi + i\epsilon\hat{A}\hat{j}_F\psi - i\epsilon\hat{A}\hat{j}_F\psi \\ &= \hat{A}\psi + i\epsilon\hat{A}\hat{j}_F\psi + i\epsilon[\hat{j}_F, \hat{A}]\psi = (\hat{A} + i\epsilon[\hat{j}_F, \hat{A}])(\psi + i\epsilon\hat{j}_F\psi) \end{aligned} \quad (3.105)$$

上の結果は、 $R_F(\epsilon)$ によって ψ が $\psi + i\epsilon\hat{j}_F\psi$ へ変換され、 \hat{A} が $\hat{A} + i\epsilon[\hat{j}_F, \hat{A}]$ へ変換されると解釈される。よって、演算子の微小回転による変換は

$$R_F(\epsilon)\hat{A} = \hat{A} + i\epsilon[\hat{j}_F, \hat{A}] \quad (3.106)$$

のようになると考えればよい。固有関数 $|\alpha, k, q\rangle$ に対する角運動量演算子の作用は次の 2 式に要約される。

$$\hat{j}_Z|\alpha, k, q\rangle = q|\alpha, k, q\rangle \quad (3.107)$$

$$\hat{j}_\pm|\alpha, k, q\rangle = \sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}|\alpha, k, q\pm 1\rangle \quad (3.108)$$

ただし、 $\hat{j}_\pm = \hat{j}_X \pm i\hat{j}_Y$ である。よって、 $T(k, q)$ の変換性が $|\alpha, k, q\rangle$ と同じであるためには

$$[\hat{j}_Z, T(k, q)] = qT(k, q) \quad (3.109)$$

$$[\hat{j}_\pm, T(k, q)] = \sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}T(k, q\pm 1) \quad (3.110)$$

が満足されなければならない。

下は球テンソル演算子の一例である。(3.109) 及び (3.110) 式が満たされていることは、容易に確かめられるであろう。

$$j_0^{(0)} = 1 \quad (3.111)$$

$$j_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{j}_\pm \quad (3.112)$$

$$j_0^{(1)} = \hat{j}_Z \quad (3.113)$$

$$j_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2} \hat{j}_{\pm}^2 \quad (3.114)$$

$$j_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{1}{2} \hat{j}_{\pm} (2\hat{j}_Z \pm 1) \quad (3.115)$$

$$j_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3\hat{j}_Z^2 - \hat{j}^2) \quad (3.116)$$

$$j_{\pm 3}^{(3)} = \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} \hat{j}_{\pm}^3 \quad (3.117)$$

$$j_{\pm 2}^{(3)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{j}_{\pm}^2 (\hat{j}_Z \pm 1) \quad (3.118)$$

$$j_{\pm 1}^{(3)} = \mp \frac{\sqrt{30}}{20} \hat{j}_{\pm} (5\hat{j}_Z^2 - \hat{j}^2 \pm 5\hat{j}_Z + 2) \quad (3.119)$$

$$j_0^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{10}} (5\hat{j}_Z^2 - 3\hat{j}^2 + 1) \hat{j}_Z \quad (3.120)$$

$$j_{\pm 4}^{(4)} = \frac{1}{4} \hat{j}_{\pm}^4 \quad (3.121)$$

$$j_{\pm 3}^{(4)} = \mp \frac{1}{2\sqrt{2}} \hat{j}_{\pm}^3 (2\hat{j}_Z \pm 3) \quad (3.122)$$

$$j_{\pm 2}^{(4)} = \frac{1}{2\sqrt{7}} \hat{j}_{\pm}^2 (7\hat{j}_Z^2 - \hat{j}^2 \pm 14\hat{j}_Z + 9) \quad (3.123)$$

$$j_{\pm 1}^{(4)} = \mp \frac{1}{2\sqrt{14}} \hat{j}_{\pm} (14\hat{j}_Z^3 - 6\hat{j}^2 \hat{j}_Z \pm 21\hat{j}_Z^2 \mp 3\hat{j}^2 + 19\hat{j}_Z \pm 6) \quad (3.124)$$

$$j_0^{(4)} = \frac{1}{2\sqrt{70}} (35\hat{j}_Z^4 - 30\hat{j}^2 \hat{j}_Z^2 + 3\hat{j}^4 + 25\hat{j}_Z^2 - 6\hat{j}^2) \quad (3.125)$$

球面調和関数（ただし演算子として現れるとき）も、球テンソル演算子の一例である。

$$T(k, q) = Y_{k,q}(\theta, \phi) \quad (3.126)$$

演算子としての $Y_{k,q}(\theta, \phi)$ が固有関数としての $Y_{k,q}(\theta, \phi)$ と同じ変換性をもつことは言うまでもなからう。球面調和関数のエルミート共役は

$$[Y_{k,q}(\theta, \phi)]^\dagger = (-1)^q Y_{k,-q}(\theta, \phi) \quad (3.127)$$

となる。一般に球テンソル演算子は、球面調和関数と同様に

$$T(k, q)^\dagger = (-1)^q T(k, -q) \quad (3.128)$$

を満足するように選ぶほうが便利である。(3.111)–(3.125) 式の演算子もこの関係を満足している。

3.8 Wigner-Eckart の定理

球テンソル演算子の行列要素については次式が成り立つ（証明の部 6.25 節参照）

$$\langle \alpha', j', m' | T(k, q) | \alpha, j, m \rangle = (-1)^{j'-m'} \langle \alpha', j' || T^{(k)} || \alpha, j \rangle \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \quad (3.129)$$

但し、 $\langle \alpha', j' || T^{(k)} || \alpha, j \rangle$ は既約行列要素と呼ばれる m' 、 q 、 m に依存しない定数で、次式で定義される（証明の部 6.26 節参照）。

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j' || T^{(k)} || \alpha, j \rangle \\ &= \sum_{m'} \sum_q \sum_m (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \langle \alpha', j', m' | T(k, q) | \alpha, j, m \rangle \end{aligned} \quad (3.130)$$

$T(k, q)$ が (3.128) 式の関係満足するときは

$$\langle \alpha', j' || T^{(k)} || \alpha, j \rangle^* = (-1)^{j-j'} \langle \alpha, j || T^{(k)} || \alpha', j' \rangle \quad (3.131)$$

が成り立つ（証明の部 6.27 節参照）

球面調和関数の既約行列要素は

$$\langle l' || Y^{(k)} || l \rangle = (-1)^{l'} \left[\frac{(2l'+1)(2k+1)(2l+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.132)$$

$j_q^{(k)}$ の既約行列要素は、量子数 j について対角的であり

$$\langle j || j^{(0)} || j \rangle = (2j+1)^{1/2} \quad (3.133)$$

$$\langle j || j^{(1)} || j \rangle = \left[\frac{(2j+2)!}{4(2j-1)!} \right]^{1/2} \quad (3.134)$$

$$\langle j || j^{(2)} || j \rangle = \left[\frac{(2j+3)!}{24(2j-2)!} \right]^{1/2} \quad (3.135)$$

$$\langle j || j^{(3)} || j \rangle = \left[\frac{(2j+4)!}{160(2j-3)!} \right]^{1/2} \quad (3.136)$$

$$\langle j || j^{(4)} || j \rangle = \left[\frac{(2j+5)!}{1120(2j-4)!} \right]^{1/2} \quad (3.137)$$

前出の積分公式 [(3.66) 式] も、Wigner-Eckart の定理の一例になっていることを指摘しておこう。ここで既約行列要素は

$$\begin{aligned} & \langle J', K' || \sqrt{\frac{8\pi^2}{2k+1}} \Psi_p^{(k)} || J, K \rangle \\ &= (-1)^{J'-K'} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -K' & p & K \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.138)$$

となる。

3.9 球テンソル演算子の合成

$T(k_1, q_1)$ 及び $U(k_2, q_2)$ が球テンソル演算子であるとき

$$\begin{aligned} X(k, q) &= \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle k_1, q_1, k_2, q_2 | k, q \rangle T(k_1, q_1) U(k_2, q_2) \\ &= (-1)^q \sqrt{2k+1} \sum_{q_1} \sum_{q_2} (-1)^{k_1-k_2} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} T(k_1, q_1) U(k_2, q_2) \end{aligned} \quad (3.139)$$

も球テンソル演算子である。

球テンソル演算子のスカラー積を次のように定義する。

$$\mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} = \sum_q (-1)^q T(k, q) U(k, -q) \quad (3.140)$$

(3.139) 式において $k = 0$ 、 $k_1 = k_2$ とおき、その後 k_1 及び k_2 を k に書きかえれば

$$\begin{aligned} X(0, 0) &= \sum_q \langle k, q, k, -q | 0, 0 \rangle T(k, q) U(k, -q) \\ &= \sum_q (-1)^{k-q} (2k+1)^{-1/2} T(k, q) U(k, -q) = (-1)^k (2k+1)^{-1/2} \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} \end{aligned} \quad (3.141)$$

よって

$$\mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} = (-1)^k (2k+1)^{1/2} X(0, 0) \quad (3.142)$$

ベクトル (A_X, A_Y, A_Z) 及び (B_X, B_Y, B_Z) に対応する 1 階の球テンソル演算子は

$$A(1, 0) = A_Z \quad (3.143)$$

$$A(1, \pm 1) = \mp \frac{A_X \pm iA_Y}{\sqrt{2}} \quad (3.144)$$

などの要素をもつから

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{(1)} \cdot \mathbf{B}^{(1)} &= A_Z B_Z + \frac{(A_X + iA_Y)(B_X - iB_Y) + (A_X - iA_Y)(B_X + iB_Y)}{2} \\ &= A_X B_X + A_Y B_Y + A_Z B_Z \end{aligned} \quad (3.145)$$

となり、ベクトルのスカラー積の通常定義に一致する。

3.10 合成球テンソル演算子の行列要素

3.10.1 $T(k_1, q_1)$ と $U(k_2, q_2)$ が同じ変数で記述される場合

(3.139) 式において $T(k_1, q_1)$ 、 $U(k_2, q_2)$ が同じ変数で記述され

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j', m' | T(k_1, q_1) | \alpha'', j'', m'' \rangle \\ &= (-1)^{j'-m'} \langle \alpha', j' | |T^{(k_1)}| | \alpha'', j'' \rangle \begin{pmatrix} j' & k_1 & j'' \\ -m' & q_1 & m'' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.146)$$

$$\begin{aligned} & \langle \alpha'', j'', m'' | U(k_2, q_2) | \alpha, j, m \rangle \\ &= (-1)^{j''-m''} \langle \alpha'', j'' | |U^{(k_2)}| | \alpha, j \rangle \begin{pmatrix} j'' & k_2 & j \\ -m'' & q_2 & m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.147)$$

であるとすれば

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j', m' | X(k, q) | \alpha, j, m \rangle \\ &= (-1)^{j'-m'} \langle \alpha', j' | |X^{(k)}| | \alpha, j \rangle \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.148)$$

の既約行列要素は

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j' | |X^{(k)}| | \alpha, j \rangle = (-1)^{j+j'+k} (2k+1)^{1/2} \\ & \times \sum_{\alpha''} \sum_{j''} \langle \alpha', j' | |T^{(k_1)}| | \alpha'', j'' \rangle \langle \alpha'', j'' | |U^{(k_2)}| | \alpha, j \rangle \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ j & j' & j'' \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (3.149)$$

で与えられる (証明の部 6.28 節参照)。

(3.149) 式において $k = 0$ 、 $j' = j$ 、 $k_1 = k_2$ とおき、その後 k_1 及び k_2 を k に書きかえれば

$$\begin{aligned} & \langle \alpha', j | |X^{(0)}| | \alpha, j \rangle \\ &= (-1)^{2j} \sum_{\alpha''} \sum_{j''} \langle \alpha', j | |T^{(k)}| | \alpha'', j'' \rangle \langle \alpha'', j'' | |U^{(k)}| | \alpha, j \rangle \begin{Bmatrix} k & k & 0 \\ j & j & j'' \end{Bmatrix} \\ &= (-1)^k [(2k+1)(2j+1)]^{-1/2} \\ & \times \sum_{\alpha''} \sum_{j''} (-1)^{j-j''} \langle \alpha', j | |T^{(k)}| | \alpha'', j'' \rangle \langle \alpha'', j'' | |U^{(k)}| | \alpha, j \rangle \end{aligned} \quad (3.150)$$

よって

$$\begin{aligned}
& \langle \alpha', j, m | \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} | \alpha, j, m \rangle \\
&= (-1)^k (2k+1)^{1/2} \langle \alpha', j, m | X(0,0) | \alpha, j, m \rangle \\
&= (-1)^k (2k+1)^{1/2} (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 0 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle \alpha', j | X^{(0)} | \alpha, j \rangle \\
&= (-1)^k (2k+1)^{1/2} (-1)^{j-m} (-1)^{j-m} (2j+1)^{-1/2} (-1)^k [(2k+1)(2j+1)]^{-1/2} \\
&\quad \times \sum_{\alpha''} \sum_{j''} (-1)^{j-j''} \langle \alpha', j | T^{(k)} | \alpha'', j'' \rangle \langle \alpha'', j'' | U^{(k)} | \alpha, j \rangle \\
&= (2j+1)^{-1} \sum_{\alpha''} \sum_{j''} (-1)^{j-j''} \langle \alpha', j | T^{(k)} | \alpha'', j'' \rangle \langle \alpha'', j'' | U^{(k)} | \alpha, j \rangle \tag{3.151}
\end{aligned}$$

3.10.2 $T(k_1, q_1)$ と $U(k_2, q_2)$ が異なる変数で記述される場合

(3.139) 式において $T(k_1, q_1)$ 、 $U(k_2, q_2)$ が異なる変数で記述され

$$\begin{aligned}
& \langle \alpha'_1, j'_1, m'_1 | T(k_1, q_1) | \alpha_1, j_1, m_1 \rangle \\
&= (-1)^{j'_1 - m'_1} \langle \alpha'_1, j'_1 | T^{(k_1)} | \alpha_1, j_1 \rangle \begin{pmatrix} j'_1 & k_1 & j_1 \\ -m'_1 & q_1 & m_1 \end{pmatrix} \tag{3.152}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \langle \alpha'_2, j'_2, m'_2 | U(k_2, q_2) | \alpha_2, j_2, m_2 \rangle \\
&= (-1)^{j'_2 - m'_2} \langle \alpha'_2, j'_2 | U^{(k_2)} | \alpha_2, j_2 \rangle \begin{pmatrix} j'_2 & k_2 & j_2 \\ -m'_2 & q_2 & m_2 \end{pmatrix} \tag{3.153}
\end{aligned}$$

であるとする。合成角運動量の固有関数を

$$|\alpha, j, m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j, m \rangle |\alpha_1, j_1, m_1\rangle |\alpha_2, j_2, m_2\rangle \tag{3.154}$$

とすれば

$$\langle \alpha', j', m' | X(k, q) | \alpha, j, m \rangle = (-1)^{j' - m'} \langle \alpha', j' | X^{(k)} | \alpha, j \rangle \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \tag{3.155}$$

の既約行列要素は

$$\begin{aligned}
\langle \alpha', j' | X^{(k)} | \alpha, j \rangle &= \langle \alpha'_1, j'_1 | T^{(k_1)} | \alpha_1, j_1 \rangle \langle \alpha'_2, j'_2 | U^{(k_2)} | \alpha_2, j_2 \rangle \\
&\times \sqrt{(2j' + 1)(2j + 1)(2k + 1)} \begin{Bmatrix} j'_1 & j'_2 & j' \\ j_1 & j_2 & j \\ k_1 & k_2 & k \end{Bmatrix} \quad (3.156)
\end{aligned}$$

で与えられる（証明の部 6.29 節参照）。

(3.156) 式において $k = 0$ 、 $j' = j$ 、 $k_1 = k_2$ とおき、その後 k_1 及び k_2 を k に書きかえれば

$$\begin{aligned}
&\langle \alpha', j | X^{(0)} | \alpha, j \rangle \\
&= (2j + 1) \langle \alpha'_1, j'_1 | T^{(k)} | \alpha_1, j_1 \rangle \langle \alpha'_2, j'_2 | U^{(k)} | \alpha_2, j_2 \rangle \begin{Bmatrix} j'_1 & j'_2 & j \\ j_1 & j_2 & j \\ k & k & 0 \end{Bmatrix} \\
&= (2j + 1) \langle \alpha'_1, j'_1 | T^{(k)} | \alpha_1, j_1 \rangle \langle \alpha'_2, j'_2 | U^{(k)} | \alpha_2, j_2 \rangle \\
&\quad \times [(2j + 1)(2k + 1)]^{-1/2} (-1)^{j'_2 + j + j_1 + k} \begin{Bmatrix} j'_1 & j'_2 & j \\ j_2 & j_1 & k \end{Bmatrix} \quad (3.157)
\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
&\langle \alpha', j, m | \mathbf{T}^{(k)} \cdot \mathbf{U}^{(k)} | \alpha, j, m \rangle \\
&= (-1)^k (2k + 1)^{1/2} \langle \alpha', j, m | X(0, 0) | \alpha, j, m \rangle \\
&= (-1)^k (2k + 1)^{1/2} (-1)^{j-m} \langle \alpha', j | X^{(0)} | \alpha, j \rangle \begin{pmatrix} j & 0 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \\
&= \langle \alpha'_1, j'_1 | T^{(k)} | \alpha_1, j_1 \rangle \langle \alpha'_2, j'_2 | U^{(k)} | \alpha_2, j_2 \rangle (-1)^{j'_2 + j + j_1} \begin{Bmatrix} j'_1 & j'_2 & j \\ j_2 & j_1 & k \end{Bmatrix} \quad (3.158)
\end{aligned}$$

U がスカラーである場合、すなわち

$$X(k, q) = T(k, q) U(0, 0) \quad (3.159)$$

のとき、(3.156) 式において $k_2 = 0$ 、 $k_1 = k$ 、 $j'_2 = j_2$ とおけば

$$\begin{aligned}
\langle \alpha', j' | X^{(k)} | \alpha, j \rangle &= \delta_{j_2, j'_2} [(2j' + 1)(2j + 1)(2k + 1)]^{1/2} \\
&\times \langle \alpha'_1, j'_1 | T^{(k)} | \alpha_1, j_1 \rangle \langle \alpha'_2, j_2 | U^{(0)} | \alpha_2, j_2 \rangle \begin{Bmatrix} j'_1 & j_2 & j' \\ j_1 & j_2 & j \\ k & 0 & k \end{Bmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \delta_{j_2, j'_2} [(2j' + 1)(2j + 1)(2k + 1)]^{1/2} \langle \alpha'_1, j'_1 || T^{(k)} || \alpha_1, j_1 \rangle \\
&\quad \times (2j_2 + 1)^{1/2} \langle \alpha'_2, j_2, m_2 | U(0, 0) | \alpha_2, j_2, m_2 \rangle \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j_2 & j' \\ j_1 & j_2 & j \\ k & 0 & k \end{array} \right\} \\
&= \delta_{j_2, j'_2} [(2j' + 1)(2j + 1)(2k + 1)(2j_2 + 1)]^{1/2} \langle \alpha'_1, j'_1 || T^{(k)} || \alpha_1, j_1 \rangle \\
&\quad \times \langle \alpha'_2, j_2, m_2 | U(0, 0) | \alpha_2, j_2, m_2 \rangle (-1)^{j' - j + j_1 - j'_1} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j' & j_2 \\ j_1 & j & j_2 \\ k & k & 0 \end{array} \right\} \\
&= \delta_{j_2, j'_2} \langle \alpha'_1, j'_1 || T^{(k)} || \alpha_1, j_1 \rangle \langle \alpha'_2, j_2, m_2 | U(0, 0) | \alpha_2, j_2, m_2 \rangle \\
&\quad \times (-1)^{j + j'_1 + j_2 + k} \sqrt{(2j + 1)(2j' + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j' & j_2 \\ j & j_1 & k \end{array} \right\} \tag{3.160}
\end{aligned}$$

特に、 $U(0, 0) = 1$ の場合、すなわち $X(k, q) = T(k, q)$ のときは

$$\begin{aligned}
\langle \alpha', j' || X^{(k)} || \alpha, j \rangle &= \delta_{j_2, j'_2} \delta_{\alpha_2, \alpha'_2} \langle \alpha'_1, j'_1 || T^{(k)} || \alpha_1, j_1 \rangle \\
&\quad \times (-1)^{j + j'_1 + j_2 + k} \sqrt{(2j + 1)(2j' + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_1 & j' & j_2 \\ j & j_1 & k \end{array} \right\} \tag{3.161}
\end{aligned}$$

T がスカラーである場合、すなわち

$$X(k, q) = T(0, 0) U(k, q) \tag{3.162}$$

であるとき、(3.156) 式において $k_1 = 0$ 、 $k_2 = k$ 、 $j'_1 = j_1$ とおけば

$$\begin{aligned}
\langle \alpha', j' || X^{(k)} || \alpha, j \rangle &= \delta_{j_1, j'_1} [(2j' + 1)(2j + 1)(2k + 1)]^{1/2} \\
&\quad \times \langle \alpha'_1, j_1 || T^{(0)} || \alpha_1, j_1 \rangle \langle \alpha'_2, j'_2 || U^{(k)} || \alpha_2, j_2 \rangle \left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j'_2 & j' \\ j_1 & j_2 & j \\ 0 & k & k \end{array} \right\} \\
&= \delta_{j_1, j'_1} [(2j' + 1)(2j + 1)(2k + 1)(2j_1 + 1)]^{1/2} \\
&\quad \times \langle \alpha'_1, j_1, m_1 | T(0, 0) | \alpha_1, j_1, m_1 \rangle \langle \alpha'_2, j'_2 || U^{(k)} || \alpha_2, j_2 \rangle \left\{ \begin{array}{ccc} j'_2 & j' & j_1 \\ j_2 & j & j_1 \\ k & k & 0 \end{array} \right\} \\
&= \delta_{j_1, j'_1} \langle \alpha'_1, j_1, m_1 | T(0, 0) | \alpha_1, j_1, m_1 \rangle \langle \alpha'_2, j'_2 || U^{(k)} || \alpha_2, j_2 \rangle \\
&\quad \times (-1)^{j' + j_1 + j_2 + k} \sqrt{(2j + 1)(2j' + 1)} \left\{ \begin{array}{ccc} j'_2 & j' & j_1 \\ j & j_2 & k \end{array} \right\} \tag{3.163}
\end{aligned}$$

特に、 $T(0, 0) = 1$ の場合、すなわち $X(k, q) = U(k, q)$ のときは

$$\begin{aligned} \langle \alpha', j' | X^{(k)} | \alpha, j \rangle &= \delta_{j_1, j'_1} \delta_{\alpha_1, \alpha'_1} \langle \alpha'_2, j'_2 | U^{(k)} | \alpha_2, j_2 \rangle \\ &\times (-1)^{j'+j_1+j_2+k} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \begin{Bmatrix} j'_2 & j' & j_1 \\ j & j_2 & k \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (3.164)$$

また、 T も U もスカラーである場合、すなわち

$$X(0, 0) = T(0, 0) U(0, 0) \quad (3.165)$$

のときは

$$\begin{aligned} \langle \alpha', j', m' | X(0, 0) | \alpha, j, m \rangle &= \delta_{j, j'} \delta_{m, m'} \delta_{j_1, j'_1} \delta_{j_2, j'_2} \\ &\times \langle \alpha'_1, j_1, m_1 | T(0, 0) | \alpha_1, j_1, m_1 \rangle \langle \alpha'_2, j_2, m_2 | U(0, 0) | \alpha_2, j_2, m_2 \rangle \end{aligned} \quad (3.166)$$

第4章 応用例

4.1 多電子系の電子スピン

多電子系を考え、 k 番目の電子のスピンを \hat{s}_k とし、対応する固有関数を $\alpha(k)$ 及び $\beta(k)$ とする。すなわち

$$\hat{s}_{kZ} \alpha(k) = \frac{1}{2} \alpha(k) \quad \hat{s}_{kZ} \beta(k) = -\frac{1}{2} \beta(k) \quad (4.1)$$

$$(\hat{s}_{kX} + i\hat{s}_{kY}) \alpha(k) = 0 \quad (\hat{s}_{kX} + i\hat{s}_{kY}) \beta(k) = \alpha(k) \quad (4.2)$$

$$(\hat{s}_{kX} - i\hat{s}_{kY}) \alpha(k) = \beta(k) \quad (\hat{s}_{kX} - i\hat{s}_{kY}) \beta(k) = 0 \quad (4.3)$$

$$\hat{s}_k^2 \alpha(k) = \frac{3}{4} \alpha(k) \quad \hat{s}_k^2 \beta(k) = \frac{3}{4} \beta(k) \quad (4.4)$$

全電子のスピン総和

$$\hat{S} = \sum_k \hat{s}_k \quad (4.5)$$

に対応する固有関数を求めることを考える。便利のため、予め次の Clebsch-Gordan 係数を用意しておく。

$$\langle j+1/2, m-1/2, 1/2, 1/2 | j, m \rangle = -\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}} \quad (4.6)$$

$$\langle j+1/2, m+1/2, 1/2, -1/2 | j, m \rangle = \sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}} \quad (4.7)$$

$$\langle j-1/2, m-1/2, 1/2, 1/2 | j, m \rangle = \sqrt{\frac{j+m}{2j}} \quad (4.8)$$

$$\langle j-1/2, m+1/2, 1/2, -1/2 | j, m \rangle = \sqrt{\frac{j-m}{2j}} \quad (4.9)$$

2 電子系

最初に 2 電子系を考える。合成方式 $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ によって \hat{S} の固有関数を求める。 $s_1 = 1/2$ 、 $s_2 = 1/2$ だから、 $S = 1$ 及び $S = 0$ に対応する合成固有関数が以下のように得られる。ただし、左辺の表記は $|S, M_S\rangle$ を表す。

$$|1, 1\rangle = \langle 1/2, 1/2, 1/2, 1/2 | 1, 1 \rangle \alpha(1)\alpha(2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} |1, 0\rangle &= \langle 1/2, 1/2, 1/2, -1/2 | 1, 0 \rangle \alpha(1)\beta(2) \\ &+ \langle 1/2, -1/2, 1/2, 1/2 | 1, 0 \rangle \beta(1)\alpha(2) = \sqrt{\frac{1}{2}} \alpha(1)\beta(2) + \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\alpha(2) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$|1, -1\rangle = \langle 1/2, -1/2, 1/2, -1/2 | 1, -1 \rangle \beta(1)\beta(2) = \beta(1)\beta(2) \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle &= \langle 1/2, 1/2, 1/2, -1/2 | 0, 0 \rangle \alpha(1)\beta(2) \\ &+ \langle 1/2, -1/2, 1/2, 1/2 | 0, 0 \rangle \beta(1)\alpha(2) = \sqrt{\frac{1}{2}} \alpha(1)\beta(2) - \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\alpha(2) \end{aligned} \quad (4.13)$$

結果は、おなじみの3重項及び1重項のスピン固有関数である。 $|1, 0\rangle$ 及び $|1, -1\rangle$ は、下降演算子

$$\hat{S}_X - i\hat{S}_Y = (\hat{s}_{1X} - i\hat{s}_{1Y}) + (\hat{s}_{2X} - i\hat{s}_{2Y}) \quad (4.14)$$

を $|1, 1\rangle$ に必要な回数演算することによって求めることもできる。たとえば

$$\begin{aligned} |1, 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\hat{S}_X - i\hat{S}_Y) |1, 1\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} (\hat{S}_X - i\hat{S}_Y) \alpha(1)\alpha(2) \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} [(\hat{s}_{1X} - i\hat{s}_{1Y})\alpha(1)\alpha(2) + (\hat{s}_{2X} - i\hat{s}_{2Y})\alpha(1)\alpha(2)] \\ &= \sqrt{\frac{1}{2}} [\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)] \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} |1, -1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\hat{S}_X - i\hat{S}_Y) |1, 0\rangle = \frac{1}{2} (\hat{S}_X - i\hat{S}_Y) [\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)] \\ &= \frac{1}{2} \{(\hat{s}_{1X} - i\hat{s}_{1Y})[\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)] + (\hat{s}_{2X} - i\hat{s}_{2Y})[\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)]\} \\ &= \frac{1}{2} [\beta(1)\beta(2) + \beta(1)\beta(2)] = \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \quad (4.16)$$

電子1と2の交換に対して、 $|1, M_S\rangle$ は不変に保たれる（対称）が、 $|0, 0\rangle$ は符号が反転する（反対称）。よって、Pauliの原理を満足するためには、 $|1, M_S\rangle$ は反対称な軌道関数との、 $|0, 0\rangle$ は対称な軌道関数との積としなければならない。電子の交換に対する変換性は、 M_S には依らないことに注意しよう。これは、(4.14)式の下降演算子が電子の交換によって変化しないことの直接の帰結である。

3 電子系

次に、3 電子系について考察する。合成方式 $\hat{S}_{12} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ 、 $\hat{S} = \hat{S}_{12} + \hat{s}_3$ によって考える。 \hat{S}_{12} の合成手続きは、2 電子系の場合に行ったのと同じである。よって、 S_{12} は $S_{12} = 1$ と $S_{12} = 0$ の 2 とおりがある。 $S_{12} = 1$ の場合は、 $S = 3/2$ (4 重項) と $S = 1/2$ (2 重項) が生じる。また $S_{12} = 0$ の場合は、 $S = 1/2$ (2 重項) が生じる。2 重項の固有関数が 2 組得られるが、これらは全く独立の関数である。 $S_{12} = 1$ から生じたものか $S_{12} = 0$ から生じたものかを区別するため、 $|S_{12}, S, M_S\rangle$ のような表記を用いる。4 重項の関数のうち最大の M_S のものは

$$\begin{aligned} |1, 3/2, 3/2\rangle &= \langle 1, 1, 1/2, 1/2 | 3/2, 3/2 \rangle |1, 1\rangle \alpha(3) = |1, 1\rangle \alpha(3) \\ &= \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \end{aligned} \quad (4.17)$$

これに下降演算子を適用して

$$\begin{aligned} |1, 3/2, 1/2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}} (\hat{S}_X - i\hat{S}_Y) \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} [(\hat{s}_{1X} - i\hat{s}_{1Y}) + (\hat{s}_{2X} - i\hat{s}_{2Y}) + (\hat{s}_{3X} - i\hat{s}_{3Y})] \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + \sqrt{\frac{1}{3}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \sqrt{\frac{1}{3}} \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) \end{aligned} \quad (4.18)$$

同様に

$$|1, 3/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \sqrt{\frac{1}{3}} \beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \sqrt{\frac{1}{3}} \beta(1)\beta(2)\alpha(3) \quad (4.19)$$

$$|1, 3/2, -3/2\rangle = \beta(1)\beta(2)\beta(3) \quad (4.20)$$

を得る。

2 重項の関数の 1 組は

$$\begin{aligned} |1, 1/2, 1/2\rangle &= \langle 1, 1, 1/2, -1/2 | 1/2, 1/2 \rangle |1, 1\rangle \beta(3) \\ &\quad + \langle 1, 0, 1/2, 1/2 | 1/2, 1/2 \rangle |1, 0\rangle \alpha(3) = \sqrt{\frac{2}{3}} |1, 1\rangle \beta(3) - \sqrt{\frac{1}{3}} |1, 0\rangle \alpha(3) \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \alpha(3) \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \end{aligned} \quad (4.21)$$

及びこれに下降演算子を演算して得られる

$$\begin{aligned}
& |1, 1/2, -1/2\rangle \\
&= (\hat{S}_X - i\hat{S}_Y) \left[\sqrt{\frac{2}{3}} \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \right] \\
&= \sqrt{\frac{2}{3}} \beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \sqrt{\frac{2}{3}} \alpha(1)\beta(2)\beta(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} \beta(1)\beta(2)\alpha(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} \alpha(1)\beta(2)\beta(3) \\
&\quad - \sqrt{\frac{1}{6}} \beta(1)\beta(2)\alpha(3) - \sqrt{\frac{1}{6}} \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \\
&= \sqrt{\frac{1}{6}} \alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \sqrt{\frac{1}{6}} \beta(1)\alpha(2)\beta(3) - \sqrt{\frac{2}{3}} \beta(1)\beta(2)\alpha(3) \tag{4.22}
\end{aligned}$$

である。2重項の関数の別の1組は

$$\begin{aligned}
|0, 1/2, 1/2\rangle &= \langle 0, 0, 1/2, 1/2 | 1/2, 1/2 \rangle |0, 0\rangle \alpha(3) = |0, 0\rangle \alpha(3) \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \tag{4.23}
\end{aligned}$$

及び

$$\begin{aligned}
|0, 1/2, -1/2\rangle &= (\hat{S}_X - i\hat{S}_Y) \left[\sqrt{\frac{1}{2}} \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \right] \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\beta(2)\alpha(3) + \sqrt{\frac{1}{2}} \alpha(1)\beta(2)\beta(3) - \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\beta(2)\alpha(3) - \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}} \alpha(1)\beta(2)\beta(3) - \sqrt{\frac{1}{2}} \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \tag{4.24}
\end{aligned}$$

である。

ふたたび、電子の交換に対する変換性は M_S に依らないことが確かめられる。電子の交換 (1,2)、(2,3)、(1,3) に対して $|1, 3/2, M_S\rangle$ は不変である。よって Pauli の原理を満たすためには、(1,2)、(2,3)、(1,3) のすべてに対して反対称な軌道関数との積を考えなければならない。2重項の関数の変換はもっと複雑である。すなわち

$$(1, 2) |1, 1/2, M_S\rangle = |1, 1/2, M_S\rangle \tag{4.25}$$

$$(1, 2) |0, 1/2, M_S\rangle = -|0, 1/2, M_S\rangle \tag{4.26}$$

$$(2, 3) |1, 1/2, M_S\rangle = -\frac{1}{2} |1, 1/2, M_S\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |0, 1/2, M_S\rangle \tag{4.27}$$

$$(2, 3) |0, 1/2, M_S\rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} |1, 1/2, M_S\rangle + \frac{1}{2} |0, 1/2, M_S\rangle \tag{4.28}$$

$$(1, 3) |1, 1/2, M_S\rangle = -\frac{1}{2} |1, 1/2, M_S\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |0, 1/2, M_S\rangle \quad (4.29)$$

$$(1, 3) |0, 1/2, M_S\rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} |1, 1/2, M_S\rangle + \frac{1}{2} |0, 1/2, M_S\rangle \quad (4.30)$$

よって、 $|1, 1/2, M_S\rangle$ または $|0, 1/2, M_S\rangle$ 単独では、軌道関数を掛けても Pauli の原理を満足する波動関数を作ることはできない。正しい波動関数は

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) |1, 1/2, M_S\rangle + g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) |0, 1/2, M_S\rangle$$

の形で得られる。ただし、軌道関数 $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ 及び $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ は、電子の交換に対して、次のような変換性をもたなければならない。

$$f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) = -f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (4.31)$$

$$g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (4.32)$$

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \frac{\sqrt{3}}{2} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (4.33)$$

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) = -\frac{\sqrt{3}}{2} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \frac{1}{2} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (4.34)$$

$$f(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \frac{1}{2} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \frac{\sqrt{3}}{2} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (4.35)$$

$$g(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \frac{\sqrt{3}}{2} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - \frac{1}{2} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \quad (4.36)$$

さらに多くの電子をもつ系

3電子系の固有関数に4番目の電子を加えて、合成固有関数を作る。4重項 ($S_{123} = 3/2$) からは、 $S = 2$ と $S = 1$ が1組ずつ得られる。2組の2重項 ($S_{123} = 1/2$) からは、 $S = 1$ と $S = 0$ が2組ずつ得られる。都合、 $S = 2$ が1組、 $S = 1$ が3組、 $S = 0$ が2組となる。同様の考察を続ければ、 n 電子系において得られる組数 ($f_S^{(n)}$ で表す) は Table 4.1 のようになることが分かる。

また $f_S^{(n)}$ は、一般式

$$f_S^{(n)} = \frac{n!(2S+1)}{(n/2+S+1)!(n/2-S)!} \quad (4.37)$$

で表すことができる (証明の部 6.30 節参照)。

1組の (S, M_S) に属する $f_S^{(n)}$ 個のスピン固有関数は、電子の置換により、 $f_S^{(n)}$ 個の範囲内で一次結合に変換される。その変換行列は、一般に、置換群 S_n の既約表現の1つの表現行列になる。すなわち、これら $f_S^{(n)}$ 個のスピン固有関数は、置換群 S_n の既約表現の基底をなす。したがって、この既約表現の付随表現に属する軌道関数と組み合わせることにより反対称な固有関数を1つだけ得ることができる。

Table 4.1: n 電子系におけるスピン関数の組数 $f_S^{(n)}$

	$S = 0$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	4	$\frac{9}{2}$	5
$n = 1$		1									
2	1		1								
3		2		1							
4	2		3		1						
5		5		4		1					
6	5		9		5		1				
7		14		14		6		1			
8	14		28		20		7		1		
9		42		48		27		8		1	
10	42		90		75		35		9		1

4.2 原子におけるスピン軌道相互作用

原子内の電子の運動を支配するハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} + \sum_{j>k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} + \sum_j \xi(r_j) \hat{\mathbf{l}}_j \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \quad (4.38)$$

と書ける。ただし、 j 、 k は電子の番号、 r_j は核から j 番目の電子までの距離、 r_{jk} は j 番目の電子と k 番目の電子との距離、 $\hat{\mathbf{l}}_j$ は j 番目の電子の軌道角運動量、 $\hat{\mathbf{s}}_j$ は j 番目の電子のスピン角運動量である。第 1 項は電子の運動エネルギーを、第 2 項は電子と核のクーロン相互作用のエネルギーを、第 3 項は電子同士のクーロン相互作用のエネルギーを、第 4 項はスピン軌道相互作用のエネルギーを表す。 \hat{H} から第 4 項を取り除いたものを \hat{H}_0 とすれば、これは

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_j \hat{\mathbf{l}}_j \quad (4.39)$$

および

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_j \hat{\mathbf{s}}_j \quad (4.40)$$

の各成分 (X, Y, Z) と交換可能である。よって、 \hat{H}_0 、 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 、 \hat{L}_Z 、 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 、 \hat{S}_Z の同時固有関数 $|n, L, M_L, S, M_S\rangle$ を求めることができる。 $|n, L, M_L, S, M_S\rangle$ は、一般に軌道部分とスピン部分の積の一次結合の形に書くことができる (4.1 節参照)。

$$|n, L, M_L, S, M_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{f_S^{(n)}}} \sum_i |n, L, M_L, i\rangle |S, M_S, i\rangle \quad (4.41)$$

ここで、 $|n, L, M_L, i\rangle$ は

$$\hat{H}_0 |n, L, M_L, i\rangle = E_n |n, L, M_L, i\rangle \quad (4.42)$$

$$\hat{L}^2|n, L, M_L, i\rangle = L(L+1)|n, L, M_L, i\rangle \quad (4.43)$$

$$\hat{L}_Z|n, L, M_L, i\rangle = M_L|n, L, M_L, i\rangle \quad (4.44)$$

$$(\hat{L}_X \pm i\hat{L}_Y)|n, L, M_L, i\rangle = \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L \pm 1)}|n, L, M_L \pm 1, i\rangle \quad (4.45)$$

を満足する。また $|S, M_S, i\rangle$ は

$$\hat{S}^2|S, M_S, i\rangle = S(S+1)|S, M_S, i\rangle \quad (4.46)$$

$$\hat{S}_Z|S, M_S, i\rangle = M_S|S, M_S, i\rangle \quad (4.47)$$

$$(\hat{S}_X \pm i\hat{S}_Y)|S, M_S, i\rangle = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)}|S, M_S \pm 1, i\rangle \quad (4.48)$$

を満足する。異なる i に対応する $|S, M_S, i\rangle$ は電子の交換によって相互に変換される関係にある。 $|n, L, M_L, i\rangle$ も同様で、これらは一次結合をなすことによって反対称化された関数を作る（4.1 節参照）。

$$\begin{aligned} &|n, L, S, J, M_J, i\rangle \\ &= \sum_{M_L} \sum_{M_S} \langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle |n, L, M_L, i\rangle |S, M_S, i\rangle \end{aligned} \quad (4.49)$$

は $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ の 2 乗および Z 方向成分の固有関数となる。

$$\hat{H}_0|n, L, S, J, M_J, i\rangle = E_n|n, L, S, J, M_J, i\rangle \quad (4.50)$$

$$\hat{L}^2|n, L, S, J, M_J, i\rangle = L(L+1)|n, L, S, J, M_J, i\rangle \quad (4.51)$$

$$\hat{S}^2|n, L, S, J, M_J, i\rangle = S(S+1)|n, L, S, J, M_J, i\rangle \quad (4.52)$$

$$\hat{J}^2|n, L, S, J, M_J, i\rangle = J(J+1)|n, L, S, J, M_J, i\rangle \quad (4.53)$$

$$\hat{J}_Z|n, L, S, J, M_J, i\rangle = M_J|n, L, S, J, M_J, i\rangle \quad (4.54)$$

$$(\hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y)|n, L, S, J, M_J, i\rangle = \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)}|n, L, S, J, M_J \pm 1, i\rangle \quad (4.55)$$

また

$$\begin{aligned} |n, L, S, J, M_J\rangle &= \frac{1}{\sqrt{f_S^{(n)}}} \sum_i |n, L, S, J, M_J, i\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{f_S^{(n)}}} \sum_i \sum_{M_L} \sum_{M_S} \langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle |n, L, M_L, i\rangle |S, M_S, i\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{f_S^{(n)}}} \sum_{M_L} \sum_{M_S} \langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle \sum_i |n, L, M_L, i\rangle |S, M_S, i\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{f_S^{(n)}}} \sum_{M_L} \sum_{M_S} \langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle |n, L, M_L, S, M_S\rangle
\end{aligned} \tag{4.56}$$

は、反対称化された固有関数である。

このとき、

$$\hat{H}' = \sum_j \xi(r_j) \hat{\mathbf{l}}_j \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \tag{4.57}$$

の行列要素 $\langle n', L', S', J, M_J | \hat{H}' | n, L, S, J, M_J \rangle$ を求める問題を考える。なお、 \hat{H}' はスカラーであるから、 J, M_J については対角的である。

まず、 $\langle n', L', S', J, M_J, i' | \xi(r_j) \hat{\mathbf{l}}_j \cdot \hat{\mathbf{s}}_j | n, L, S, J, M_J, i \rangle$ を求める。1階の球テンソル演算子を

$$u_j(1, 0) = \xi(r_j) \hat{l}_{jZ} \quad u_j(1, \pm 1) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \xi(r_j) (\hat{l}_{jX} \pm i \hat{l}_{jY}) \tag{4.58}$$

$$t_j(1, 0) = \hat{s}_{jZ} \quad t_j(1, \pm 1) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{s}_{jX} \pm i \hat{s}_{jY}) \tag{4.59}$$

で定義すれば、Wigner-Eckart の定理により

$$\begin{aligned}
&\langle n', L', M'_L, i' | u_j(1, q) | n, L, M_L, i \rangle \\
&= (-1)^{L'-M'_L} \langle n', L', i' | |u_j^{(1)}| | n, L, i \rangle \begin{pmatrix} L' & 1 & L \\ -M'_L & q & M_L \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.60}$$

$$\begin{aligned}
&\langle S', M'_S, i' | t_j(1, q) | S, M_S, i \rangle \\
&= (-1)^{S'-M'_S} \langle S', i' | |t_j^{(1)}| | S, i \rangle \begin{pmatrix} S' & 1 & S \\ -M'_S & q & M_S \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.61}$$

(3.158) 式を用いて

$$\begin{aligned}
&\langle n', L', S', J, M_J, i' | \xi(r_j) \hat{\mathbf{l}}_j \cdot \hat{\mathbf{s}}_j | n, L, S, J, M_J, i \rangle \\
&= \langle n', L', S', J, M_J, i' | \mathbf{u}_j^{(1)} \cdot \mathbf{t}_j^{(1)} | n, L, S, J, M_J, i \rangle \\
&= \langle n', L', i' | |u_j^{(1)}| | n, L, i \rangle \langle S', i' | |t_j^{(1)}| | S, i \rangle (-1)^{S'+J+L} \begin{Bmatrix} L' & S' & J \\ S & L & 1 \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{4.62}$$

よって

$$\begin{aligned}
& \langle n', L', S', J, M_J | \hat{H}' | n, L, S, J, M_J \rangle \\
& = \zeta(n', L', S'; n, L, S) (-1)^{S'+J+L} \begin{Bmatrix} L' & S' & J \\ S & L & 1 \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{4.63}$$

ただし

$$\zeta(n', L', S'; n, L, S) = \frac{1}{f_S^{(n)}} \sum_j \sum_i \sum_{i'} \langle n', L', i' | u_j^{(1)} | n, L, i \rangle \langle S', i' | t_j^{(1)} | S, i \rangle \tag{4.64}$$

一方、 $n = n'$ 、 $L = L'$ 、 $S = S'$ のとき

$$\begin{aligned}
& \langle n, L, S, J, M_J | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n, L, S, J, M_J \rangle \\
& = \langle L || L^{(1)} || L \rangle \langle S || S^{(1)} || S \rangle (-1)^{S+J+L} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{4.65}$$

だから、対角要素だけを考えればよい場合には

$$\hat{H}' = \xi_{\text{SO}} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \tag{4.66}$$

のように置き換えることができる。ただし

$$\begin{aligned}
\xi_{\text{SO}} & = \frac{\zeta(n, L, S; n, L, S)}{\langle L || L^{(1)} || L \rangle \langle S || S^{(1)} || S \rangle} \\
& = \frac{1}{f_S^{(n)} \sqrt{L(L+1)(2L+1)S(S+1)(2S+1)}} \\
& \quad \times \sum_j \sum_i \sum_{i'} \langle n, L, i' | u_j^{(1)} | n, L, i \rangle \langle S', i' | t_j^{(1)} | S, i \rangle
\end{aligned} \tag{4.67}$$

(4.65) 式の行列要素は、6- j 記号等に値を代入して計算すれば

$$\langle n, L, S, J, M_J | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n, L, S, J, M_J \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \tag{4.68}$$

となる。この結果は、次のような直感的な方法によって算出することもできる。 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ の両辺の2乗をとれば

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \tag{4.69}$$

これより

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} [\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2] \tag{4.70}$$

これは、直ちに (4.68) 式と同じ結果を与える。

なお、電子の固有関数は、多くの場合 (4.41) 式のように軌道部分とスピン部分の積の一次結合の形に書かれるが、仮に上の取り扱いにおいて電子の固有関数が単一の軌道関数と単一のスピン関数の積であるとして進めても本質的に正しい結果に到達することができることがわかる。以降しばしばそのような取り扱いをする。

4.3 電子スピンの分子固定方向成分と関連事項

4.3.1 電子スピンの分子固定方向成分の固有関数

電子スピンの空間固定方向成分を \hat{S}_X 、 \hat{S}_Y 、 \hat{S}_Z とする。分子固定方向成分は

$$\hat{S}_z = \Phi_{Zz}\hat{S}_Z + \Phi_{Xz}\hat{S}_X + \Phi_{Yz}\hat{S}_Y \quad (4.71)$$

$$\hat{S}_x = \Phi_{Zx}\hat{S}_Z + \Phi_{Xx}\hat{S}_X + \Phi_{Yx}\hat{S}_Y \quad (4.72)$$

$$\hat{S}_y = \Phi_{Zy}\hat{S}_Z + \Phi_{Xy}\hat{S}_X + \Phi_{Yy}\hat{S}_Y \quad (4.73)$$

で定義される。これより、容易に次の交換関係等を導くことができる。

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hat{S}_z \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hat{S}_x \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hat{S}_y \quad (4.74)$$

$$\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_X^2 + \hat{S}_Y^2 + \hat{S}_Z^2 = \hat{S}^2 \quad (4.75)$$

したがって、2.1 節の角運動量固有関数の一般論に照らして、次のような関係を満足する固有関数が求められるはずである。

$$\hat{S}^2|S, K_S\rangle_m = S(S+1)|S, K_S\rangle_m \quad (4.76)$$

$$\hat{S}_z|S, K_S\rangle_m = K_S|S, K_S\rangle_m \quad (4.77)$$

$$(\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y)|S, K_S\rangle_m = \sqrt{S(S+1) - K_S(K_S \pm 1)}|S, K_S \pm 1\rangle_m \quad (4.78)$$

固有関数 $|S, K_S\rangle_m$ は、次のようにとることができる。

$$\begin{aligned} |S, K_S\rangle_m &= \sqrt{\frac{8\pi^2}{2S+1}} \sum_{M_S} (-1)^{K_S-M_S} \Psi_{S,-M_S,-K_S}(\theta, \phi, \chi) |S, M_S\rangle \\ &= \sqrt{\frac{8\pi^2}{2S+1}} \sum_{M_S} \Psi_{S,M_S,K_S}(\theta, \phi, \chi)^* |S, M_S\rangle = \sum_{M_S} D_{M_S,K_S}^S(\phi, \theta, \chi) |S, M_S\rangle \end{aligned} \quad (4.79)$$

ここで、 $\Psi_{S,-M_S,-K_S}(\theta, \phi, \chi)$ は対称コマ固有関数、 $D_{M_S,K_S}^S(\phi, \theta, \chi)$ は回転行列の要素である。また $|S, M_S\rangle$ は

$$\hat{S}^2|S, M_S\rangle = S(S+1)|S, M_S\rangle \quad (4.80)$$

$$\hat{S}_z|S, M_S\rangle = M_S|S, M_S\rangle \quad (4.81)$$

$$(\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y)|S, M_S\rangle = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)}|S, M_S \pm 1\rangle \quad (4.82)$$

を満足する空間固定方向成分の固有関数である。(4.79) 式が (4.76–4.78) 式を満足することを証明の部 6.31 節に示す。(4.79) 式の逆の関係は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} |S, M_S\rangle &= \sqrt{\frac{8\pi^2}{2S+1}} \sum_{K_S} \Psi_{S,M_S,K_S}(\theta, \phi, \chi) |S, K_S\rangle_m \\ &= \sum_{K_S} D_{M_S,K_S}^S(\phi, \theta, \chi)^* |S, K_S\rangle_m \end{aligned} \quad (4.83)$$

4.3.2 Case (a) 及び Case (b) 基底関数

この節では、核と電子の軌道運動による角運動量を \hat{N} で表す。これは、1.4、1.5、2.2 及び 2.3 節では \hat{J} で表されていたのと同じものである。すなわち

$$\hat{N}_X = \frac{1}{i} \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (4.84)$$

$$\hat{N}_Y = \frac{1}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \quad (4.85)$$

$$\hat{N}_Z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.86)$$

$$\hat{N}_x = \frac{1}{i} \left[\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (4.87)$$

$$\hat{N}_y = \frac{1}{i} \left[\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (4.88)$$

$$\hat{N}_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (4.89)$$

$$\begin{aligned} \hat{N}^2 &= \hat{N}_X^2 + \hat{N}_Y^2 + \hat{N}_Z^2 = \hat{N}_x^2 + \hat{N}_y^2 + \hat{N}_z^2 \\ &= - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \chi} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.90)$$

である。そのかわり、 \hat{J} を \hat{N} と電子スピン \hat{S} を加えたもの、すなわち $\hat{J} = \hat{N} + \hat{S}$ を表すために用いる。よって

$$\hat{J}_X = \hat{N}_X + \hat{S}_X \quad \hat{J}_Y = \hat{N}_Y + \hat{S}_Y \quad \hat{J}_Z = \hat{N}_Z + \hat{S}_Z \quad (4.91)$$

$$\hat{J}_x = \hat{N}_x + \hat{S}_x \quad \hat{J}_y = \hat{N}_y + \hat{S}_y \quad \hat{J}_z = \hat{N}_z + \hat{S}_z \quad (4.92)$$

電子スピンを含めた角運動量と含めないものとを明確に区別する必要がある場合には、このような表記法を用いるのが習慣になっているので、それに従っている。

\hat{N} の固有関数は、対称コマ固有関数 $\Psi_{N,M_N,K_N}(\theta, \phi, \chi)$ で与えられる。

$$\hat{N}^2 \Psi_{N,M_N,K_N} = N(N+1) \Psi_{N,M_N,K_N} \quad (4.93)$$

$$\hat{N}_Z \Psi_{N,M_N,K_N} = M_N \Psi_{N,M_N,K_N} \quad (4.94)$$

$$(\hat{N}_X \pm i \hat{N}_Y) \Psi_{N,M_N,K_N} = \sqrt{N(N+1) - M_N(M_N \pm 1)} \Psi_{N,M_N \pm 1, K_N} \quad (4.95)$$

$$\hat{N}_z \Psi_{N,M_N,K_N} = K_N \Psi_{N,M_N,K_N} \quad (4.96)$$

$$(\hat{N}_x \pm i\hat{N}_y)\Psi_{N,M_N,K_N} = \sqrt{N(N+1) - K_N(K_N \mp 1)}\Psi_{N,M_N,K_N \mp 1} \quad (4.97)$$

Ψ_{N,M_N,K_N} には、分子固定軸を 360 度回転させたとき関数の値が元に戻るという境界条件が課せられている。したがって、量子数 N 、 M_N 、 K_N は整数に制限される。

Ψ_{N,M_N,K_N} と $|S, M_S\rangle$ の積の一次結合により \hat{J} の固有関数を作ることができる。

$$\begin{aligned} |N, K_N, S, J, M_J\rangle &= \sum_{M_N} \sum_{M_S} \langle N, M_N, S, M_S | J, M_J \rangle \Psi_{N,M_N,K_N} |S, M_S\rangle \\ &= \sum_{M_N} \sum_{M_S} (-1)^{N-S+M_J} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} N & S & J \\ M_N & M_S & -M_J \end{pmatrix} \Psi_{N,M_N,K_N} |S, M_S\rangle \end{aligned} \quad (4.98)$$

この関数は、次の関係を満足する。

$$\hat{N}^2 |N, K_N, S, J, M_J\rangle = N(N+1) |N, K_N, S, J, M_J\rangle \quad (4.99)$$

$$\hat{N}_z |N, K_N, S, J, M_J\rangle = K_N |N, K_N, S, J, M_J\rangle \quad (4.100)$$

$$\begin{aligned} (\hat{N}_x \pm i\hat{N}_y) |N, K_N, S, J, M_J\rangle \\ = \sqrt{N(N+1) - K_N(K_N \mp 1)} |N, K_N \mp 1, S, J, M_J\rangle \end{aligned} \quad (4.101)$$

$$\hat{S}^2 |N, K_N, S, J, M_J\rangle = S(S+1) |N, K_N, S, J, M_J\rangle \quad (4.102)$$

$$\hat{J}^2 |N, K_N, S, J, M_J\rangle = J(J+1) |N, K_N, S, J, M_J\rangle \quad (4.103)$$

$$\hat{J}_Z |N, K_N, S, J, M_J\rangle = M_J |N, K_N, S, J, M_J\rangle \quad (4.104)$$

$$\begin{aligned} (\hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y) |N, K_N, S, J, M_J\rangle \\ = \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)} |N, K_N, S, J, M_J \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (4.105)$$

すなわち、これは \hat{N}^2 、 \hat{N}_z 、 \hat{S}^2 、 \hat{J}^2 及び \hat{J}_Z の固有関数である。しかし、 \hat{J}_z 、 \hat{N}_Z 、 \hat{S}_Z 、 \hat{S}_z の固有関数ではない。この形の固有関数は、2 原子分子における Hund の Coupling case (b) の基底関数を対称コマ分子に拡張したものである。

次に $\Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m$ なる関数を考える。この関数は、以下の関係を満足する (証明の部 6.32 節参照)。

$$\hat{S}^2 \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = S(S+1) \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \quad (4.106)$$

$$\hat{S}_z \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = K_S \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \quad (4.107)$$

$$\begin{aligned} (\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y) \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \\ = \sqrt{S(S+1) - K_S(K_S \pm 1)} \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S \pm 1\rangle_m \end{aligned} \quad (4.108)$$

$$\hat{J}^2 \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = J(J+1) \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \quad (4.109)$$

$$\hat{J}_z \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = K_J \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \quad (4.110)$$

$$(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y) \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = \sqrt{J(J+1) - K_J(K_J \mp 1)} \Psi_{J,M_J,K_J \mp 1} |S, K_S\rangle_m \quad (4.111)$$

$$\hat{J}_Z \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = M_J \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \quad (4.112)$$

$$(\hat{J}_X \pm i\hat{J}_Y) \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)} \Psi_{J,M_J \pm 1, K_J} |S, K_S\rangle_m \quad (4.113)$$

よって、これは \hat{S}^2 、 \hat{S}_z 、 \hat{J}^2 、 \hat{J}_z 及び \hat{J}_Z の固有関数になっていることがわかる。しかし、 \hat{N}^2 、 \hat{N}_Z 、 \hat{S}_Z の固有関数ではない。(4.107)、(4.110) 式から

$$\begin{aligned} \hat{N}_z \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m &= (\hat{J}_z - \hat{S}_z) \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \\ &= (K_J - K_S) \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = K_N \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \end{aligned} \quad (4.114)$$

よって、この関数は \hat{N}_z の固有関数でもある。対応する固有値は、 $K_N = K_J - K_S$ である。この形の固有関数は、2原子分子における Hund の Coupling case (a) の基底関数を対称コマ分子に拡張したものである。 S の値が半整数の場合、分子固定軸を 360 度回転させたとき、 $|S, K_S\rangle_m$ はその符号を反転する [(4.79) 式参照]。このとき、 $\Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m$ 全体としてはその値が不変に保たれなければならないから、 Ψ_{J,M_J,K_J} も符号を反転しなければならない。よって、 J の半整数の値だけが可能となる。このことは、(4.98) 式にしたがって作られる case (b) 基底関数の J の値が半整数になることと整合している。

Case (a) と Case (b) の基底関数の相互の関係は次のようである (証明の部 6.33 節参照)。

$$\begin{aligned} &|N, K_N, S, J, M_J\rangle \\ &= \sqrt{2N+1} \sum_{K_J} \sum_{K_S} (-1)^{N-S+K_J} \begin{pmatrix} N & S & J \\ K_N & K_S & -K_J \end{pmatrix} \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \end{aligned} \quad (4.115)$$

この式は、(4.98) 式に酷似していることに注意しよう。上の式の逆の関係は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} &\Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m \\ &= \sum_N \sum_{K_N} \sqrt{2N+1} (-1)^{N-S+K_J} \begin{pmatrix} N & S & J \\ K_N & K_S & -K_J \end{pmatrix} |N, K_N, S, J, M_J\rangle \end{aligned} \quad (4.116)$$

4.3.3 オイラー角で表された角運動量演算子の再定義

ところで、(4.84–4.90) 式の演算子が \hat{N} ではなく \hat{J} の各成分等を表すものとし、かつオイラー角による微分演算を $|S, K_S\rangle_m$ に作用させないとすれば、(4.106–4.113) 式の関係はすべて満足されることに注目しよう。これは、単なる偶然であろうか。実は、この事実は下に述べるユニタリー変換と関係がある。

演算子 \hat{U} を

$$\hat{U} = \exp(-i\phi\hat{S}_Z) \exp(-i\theta\hat{S}_Y) \exp(-i\chi\hat{S}_Z) \quad (4.117)$$

と定義する。そのエルミート共役は

$$\hat{U}^\dagger = \exp(i\chi\hat{S}_Z) \exp(i\theta\hat{S}_Y) \exp(i\phi\hat{S}_Z) \quad (4.118)$$

である。

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1 \quad (4.119)$$

なる関係が成り立っているので、 \hat{U} はユニタリー演算子である。任意の状態関数 ψ のユニタリー変換を

$$\psi' = \hat{U}^\dagger\psi = \exp(i\chi\hat{S}_Z) \exp(i\theta\hat{S}_Y) \exp(i\phi\hat{S}_Z)\psi \quad (4.120)$$

で定義する。また任意の演算子 \hat{O} のユニタリー変換を

$$\begin{aligned} \hat{O}' &= \hat{U}^\dagger\hat{O}\hat{U} \\ &= \exp(i\chi\hat{S}_Z) \exp(i\theta\hat{S}_Y) \exp(i\phi\hat{S}_Z)\hat{O} \exp(-i\phi\hat{S}_Z) \exp(-i\theta\hat{S}_Y) \exp(-i\chi\hat{S}_Z) \end{aligned} \quad (4.121)$$

で定義する。(4.106–4.113) 式は、いずれも

$$\hat{O}\psi_1 = a\psi_2 \quad (4.122)$$

なるパターンに当てはまる式である。ただし、 a は定数とする。

$$\hat{O}'\psi'_1 = \hat{U}^\dagger\hat{O}\hat{U}\hat{U}^\dagger\psi_1 = \hat{U}^\dagger\hat{O}\psi_1 = \hat{U}^\dagger a\psi_2 = a\hat{U}^\dagger\psi_2 = a\psi'_2 \quad (4.123)$$

が成り立つので、ユニタリー変換後の演算子と関数の関係は、変換前の演算子と関数の関係と同じ形になることが分かる。

それでは、このユニタリー変換がスピンの空間固定方向成分の固有関数 $|S, M_S\rangle$ をどのように変えるかを見よう。

$$\begin{aligned} \hat{U}^\dagger|S, M_S\rangle &= \exp(i\chi\hat{S}_Z) \exp(i\theta\hat{S}_Y) \exp(i\phi\hat{S}_Z)|S, M_S\rangle \\ &= \sum_{M'_S} \exp(iM'_S\chi) \langle S, M'_S| \exp(i\theta\hat{S}_Y) |S, M_S\rangle \exp(iM_S\phi) |S, M'_S\rangle \\ &= \sqrt{\frac{8\pi^2}{2S+1}} \sum_{M'_S} \Psi_{S, M_S, M'_S} |S, M'_S\rangle \end{aligned} \quad (4.124)$$

ただし、(2.131) 式を用いた。分子固定方向成分の固有関数の変換は

$$\begin{aligned}
\hat{U}^\dagger |S, K_S\rangle_m &= \sqrt{\frac{8\pi^2}{2S+1}} \sum_{M_S} (-1)^{K_S-M_S} \Psi_{S,-M_S,-K_S} \hat{U}^\dagger |S, M_S\rangle \\
&= \frac{8\pi^2}{2S+1} \sum_{M_S} (-1)^{K_S-M_S} \Psi_{S,-M_S,-K_S} \sum_{M'_S} \Psi_{S,M_S,M'_S} |S, M'_S\rangle \\
&= \sum_{M'_S} \frac{8\pi^2}{2S+1} \sum_{M_S} \Psi_{S,M_S,K_S}^* \Psi_{S,M_S,M'_S} |S, M'_S\rangle = \sum_{M'_S} \delta_{K_S,M'_S} |S, M'_S\rangle \\
&= |S, K_S\rangle
\end{aligned} \tag{4.125}$$

ただし、(4.79) 及び (2.141) 式を用いた。 $|S, K_S\rangle$ はスピンの空間固定方向成分の固有関数（ユニタリー変換前のもの）で \hat{S}_Z の固有値が K_S に等しいものである。すなわち、このユニタリー変換によって $|S, K_S\rangle_m$ はユニタリー変換前の空間固定方向成分の固有関数と同じものに変換される。したがって、オイラー角に依存しない関数になる。逆に空間固定方向成分の固有関数は、このユニタリー変換によって、オイラー角に依存する関数に変換される [(4.124) 式]。

よって、 $\Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m$ は次のように変換される。

$$\hat{U}^\dagger \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle_m = \Psi_{J,M_J,K_J} \hat{U}^\dagger |S, K_S\rangle_m = \Psi_{J,M_J,K_J} |S, K_S\rangle \tag{4.126}$$

次に、このユニタリー変換が角運動量演算子をどのように変えるかを見よう。

$$\begin{aligned}
\hat{J}'_Z &= \hat{U}^\dagger \hat{J}_Z \hat{U} = \hat{U}^\dagger \hat{S}_Z \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{N}_Z \hat{U} = \hat{S}'_Z \\
&\quad + \frac{1}{i} \exp(i\chi \hat{S}_Z) \exp(i\theta \hat{S}_Y) \exp(i\phi \hat{S}_Z) \frac{\partial}{\partial \phi} \exp(-i\phi \hat{S}_Z) \exp(-i\theta \hat{S}_Y) \exp(-i\chi \hat{S}_Z) \\
&= \hat{S}'_Z + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
&\quad - \exp(i\chi \hat{S}_Z) \exp(i\theta \hat{S}_Y) \exp(i\phi \hat{S}_Z) \hat{S}_Z \exp(-i\phi \hat{S}_Z) \exp(-i\theta \hat{S}_Y) \exp(-i\chi \hat{S}_Z) \\
&= \hat{S}'_Z + \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} - \hat{S}'_Z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}
\end{aligned} \tag{4.127}$$

同様に（詳細は証明の部 6.34 節参照）

$$\hat{J}'_X = \frac{1}{i} \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \tag{4.128}$$

$$\hat{J}'_Y = \frac{1}{i} \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \chi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right] \tag{4.129}$$

が得られる。オイラー角の関数はこのユニタリー変換によって不変であるから分子固定方向成分についても

$$\hat{J}'_x = \frac{1}{i} \left[\sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (4.130)$$

$$\hat{J}'_y = \frac{1}{i} \left[\cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - \cos \theta \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right] \quad (4.131)$$

$$\hat{J}'_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (4.132)$$

が得られる。このように、ユニタリー変換後は、オイラー角で表された角運動量演算子は、 \hat{J} の各成分を表すようになる。同時に、スピンの分子固定方向成分の固有関数はオイラーの角に依存しない関数になる。よって、本節の最初に述べたことが成り立つのは当然であることが理解されるであろう。

スピンの空間固定方向成分の演算子は次のように変換される (証明の部 6.34 節参照)。

$$\hat{S}'_z = \Phi_{Zx} \hat{S}_X + \Phi_{Zy} \hat{S}_Y + \Phi_{Zz} \hat{S}_Z \quad (4.133)$$

$$\hat{S}'_X = \Phi_{Xx} \hat{S}_X + \Phi_{Xy} \hat{S}_Y + \Phi_{Xz} \hat{S}_Z \quad (4.134)$$

$$\hat{S}'_Y = \Phi_{Yx} \hat{S}_X + \Phi_{Yy} \hat{S}_Y + \Phi_{Yz} \hat{S}_Z \quad (4.135)$$

方向余弦は、このユニタリー変換によって変化しないから

$$\begin{aligned} \hat{S}'_z &= \Phi_{Xz} \hat{S}'_X + \Phi_{Yz} \hat{S}'_Y + \Phi_{Zz} \hat{S}'_Z = \Phi_{Xz} (\Phi_{Xx} \hat{S}_X + \Phi_{Xy} \hat{S}_Y + \Phi_{Xz} \hat{S}_Z) \\ &\quad + \Phi_{Yz} (\Phi_{Yx} \hat{S}_X + \Phi_{Yy} \hat{S}_Y + \Phi_{Yz} \hat{S}_Z) + \Phi_{Zz} (\Phi_{Zx} \hat{S}_X + \Phi_{Zy} \hat{S}_Y + \Phi_{Zz} \hat{S}_Z) \\ &= \hat{S}_Z \end{aligned} \quad (4.136)$$

同様に

$$\hat{S}'_x = \hat{S}_X \quad \hat{S}'_y = \hat{S}_Y \quad (4.137)$$

すなわち、このユニタリー変換は、スピンの分子固定方向成分の演算子を、変換前の空間固定方向成分の演算子と同じ形に変換するものであることが分かる。したがって、変換後の分子固定方向成分の演算子は、オイラー角に依存しない。このことは、(4.125) 式の結果と整合している。

このユニタリー変換は、スピンの取り扱いを空間固定座標系を基準とするものから分子固定座標系を基準とするものに変更することに対応すると解釈される。その結果、オイラー角の変化は、粒子の位置だけでなくスピンをも回転させるようになるので、オイラー角で書かれた角運動量演算子は、電子スピンを含んだ角運動量 \hat{J} の成分を表すようになると考えれば合理的に理解できるであろう。

4.4 スピン回転相互作用

対称コマ分子におけるスピン回転相互作用は

$$\hat{H}_{\text{SR}} = \epsilon_{zz} \hat{N}_z \hat{S}_z + \epsilon_{xx} (\hat{N}_x \hat{S}_x + \hat{N}_y \hat{S}_y) \quad (4.138)$$

のように表される。本節では、基底関数

$$|N, K_N, S, J, M_J\rangle = \sum_{M_N} \sum_{M_S} \langle N, M_N, S, M_S | J, M_J \rangle \Psi_{N, M_N, K_N} |S, M_S\rangle \quad (4.139)$$

を用いて \hat{H}_{SR} の行列要素を計算する。まず次のように書き換える。

$$\hat{H}_{\text{SR}} = \epsilon_{xx} \hat{N} \cdot \hat{S} + (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}) \hat{N}_z \hat{S}_z \quad (4.140)$$

第1項の $\hat{N} \cdot \hat{S}$ は、(4.70) 式と同様に

$$\hat{N} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} [\hat{J}^2 - \hat{N}^2 - \hat{S}^2] \quad (4.141)$$

と書き換えられるから、行列要素は対角要素だけが存在し

$$\langle N, K_N, S, J, M_J | \hat{N} \cdot \hat{S} | N, K_N, S, J, M_J \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - N(N+1) - S(S+1)] \quad (4.142)$$

となる。第2項の $\hat{N}_z \hat{S}_z$ は、 \hat{N}_z と \hat{S}_z の積として取り扱う。(4.139) 式の基底関数は \hat{N}_z の固有関数であるから、 \hat{N}_z の行列要素は対角要素だけがあり、

$$\langle N, K_N, S, J, M_J | \hat{N}_z | N, K_N, S, J, M_J \rangle = K_N \quad (4.143)$$

である。一方 \hat{S}_z は、

$$\begin{aligned} \hat{S}_z &= \Phi_{Zz} \hat{S}_Z + \Phi_{Xz} \hat{S}_X + \Phi_{Yz} \hat{S}_Y \\ &= \Phi_{Zz} \hat{S}_Z + \frac{1}{2} (\Phi_{Xz} + i\Phi_{Yz}) (\hat{S}_X - i\hat{S}_X) + \frac{1}{2} (\Phi_{Xz} - i\Phi_{Yz}) (\hat{S}_X + i\hat{S}_X) \\ &= \sqrt{\frac{8\pi^2}{3}} \left[\Psi_{1,0,0} \hat{S}_Z - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1,1,0} (\hat{S}_X - i\hat{S}_X) + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{1,-1,0} (\hat{S}_X + i\hat{S}_X) \right] \\ &= T(1,0) S_0^{(1)} - T(1,1) S_{-1}^{(1)} - T(1,-1) S_1^{(1)} \end{aligned} \quad (4.144)$$

なるスカラー積である。ここで

$$T(1,q) = \sqrt{\frac{8\pi^2}{3}} \Psi_{1,q,0} \quad (4.145)$$

とおいた。(3.158) 式を適用して

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J, M_J | \hat{S}_z | N, K_N, S, J, M_J \rangle \\
&= \langle N', K'_N || T^{(1)} || N, K_N \rangle \langle S || S^{(1)} || S \rangle (-1)^{S+J+N} \begin{Bmatrix} N' & S & J \\ S & N & 1 \end{Bmatrix} \\
&= (-1)^{N'-K'_N} (-1)^{S+J+N} \sqrt{(2N'+1)(2N+1)S(S+1)(2S+1)} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ -K'_N & 0 & K_N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' & S & J \\ S & N & 1 \end{Bmatrix} \tag{4.146}
\end{aligned}$$

ただし、(3.134) 及び (3.138) 式を用いた。よって

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J, M_J | \hat{N}_z \hat{S}_z | N, K_N, S, J, M_J \rangle \\
&= (-1)^{N'-K'_N} (-1)^{S+J+N} K'_N \sqrt{(2N'+1)(2N+1)S(S+1)(2S+1)} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ -K'_N & 0 & K_N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' & S & J \\ S & N & 1 \end{Bmatrix} \tag{4.147}
\end{aligned}$$

4.5 電子スピンと核スピンの相互作用

対称コマ分子において電子スピンと核スピンのともに存在するとき、合成方式 $\hat{J} = \hat{N} + \hat{S}$ 、 $\hat{F} = \hat{J} + \hat{I}$ による基底関数は

$$\begin{aligned}
& |N, K_N, S, J, I, F, M_F \rangle \\
&= \sum_{M_J} \sum_{M_I} \langle J, M_J, I, M_I | F, M_F \rangle |N, K_N, S, J, M_J \rangle |I, M_I \rangle \tag{4.148}
\end{aligned}$$

ここで

$$|N, K_N, S, J, M_J \rangle = \sum_{M_N} \sum_{M_S} \langle N, M_N, S, M_S | J, M_J \rangle \Psi_{N, M_N, K_N} |S, M_S \rangle \tag{4.149}$$

である。このとき

$$\hat{H}_{SI} = a \hat{S} \cdot \hat{I} + b(3\hat{S}_z \hat{I}_z - \hat{S} \cdot \hat{I}) \tag{4.150}$$

の行列要素を計算する。

まず $\hat{S} \cdot \hat{I}$ は、(3.158) 式を適用して

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J', I, F, M_F | \hat{S} \cdot \hat{I} | N, K_N, S, J, I, F, M_F \rangle \\
&= \langle N', K'_N, S, J' || S^{(1)} || N, K_N, S, J \rangle \langle I || I^{(1)} || I \rangle (-1)^{I+F+J} \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & 1 \end{Bmatrix} \tag{4.151}
\end{aligned}$$

次に、(3.164) 式を適用して

$$\begin{aligned} \langle N', K'_N, S, J' || S^{(1)} || N, K_N, S, J \rangle &= \delta_{N,N'} \delta_{K_N, K'_N} \langle S || S^{(1)} || S \rangle \\ &\times (-1)^{J'+N+S+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} S & J' & N \\ J & S & 1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (4.152)$$

よって

$$\begin{aligned} \langle N', K'_N, S, J', I, F, M_F | \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} | N, K_N, S, J, I, F, M_F \rangle \\ &= \delta_{N,N'} \delta_{K_N, K'_N} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)S(S+1)(2S+1)I(I+1)(2I+1)} \\ &\times (-1)^{I+F+J} (-1)^{J'+N+S+1} \begin{Bmatrix} S & J' & N \\ J & S & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & 1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (4.153)$$

次に、 $3\hat{S}_z\hat{I}_z - \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$ は

$$\begin{aligned} 3\hat{S}_z\hat{I}_z - \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} &= 3(\Phi_{Zz}\hat{S}_Z + \Phi_{Xz}\hat{S}_X + \Phi_{Yz}\hat{S}_Y)(\Phi_{Zz}\hat{I}_Z + \Phi_{Xz}\hat{I}_X + \Phi_{Yz}\hat{I}_Y) \\ &\quad - \hat{S}_Z\hat{I}_Z - \hat{S}_X\hat{I}_X - \hat{S}_Y\hat{I}_Y \\ &= (3\Phi_{Zz}^2 - 1)\hat{S}_Z\hat{I}_Z + 3\Phi_{Zz}\Phi_{Xz}\hat{S}_Z\hat{I}_X + 3\Phi_{Zz}\Phi_{Yz}\hat{S}_Z\hat{I}_Y \\ &\quad + 3\Phi_{Xz}\Phi_{Zz}\hat{S}_X\hat{I}_Z + (3\Phi_{Xz}^2 - 1)\hat{S}_X\hat{I}_X + 3\Phi_{Xz}\Phi_{Yz}\hat{S}_X\hat{I}_Y \\ &\quad + 3\Phi_{Yz}\Phi_{Zz}\hat{S}_Y\hat{I}_Z + 3\Phi_{Yz}\Phi_{Xz}\hat{S}_Y\hat{I}_X + (3\Phi_{Yz}^2 - 1)\hat{S}_Y\hat{I}_Y \\ &= -\sqrt{16\pi^2}[T(1,0)I_0^{(1)} - T(1,1)I_{-1}^{(1)} - T(1,-1)I_1^{(1)}] \end{aligned} \quad (4.154)$$

なるスカラー積となる (詳細は 6.35 節参照)。ただし

$$T(1, q) = \sum_{q_1} \sum_{q_2} \langle 2, q_1, 1, q_2 | 1, q \rangle \Psi_{2, q_1, 0} S_{q_2}^{(1)} \quad (4.155)$$

と定義した。(3.158) 式を適用して

$$\begin{aligned} \langle N', K'_N, S, J', I, F, M_F | 3\hat{S}_z\hat{I}_z - \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} | N, K_N, S, J, I, F, M_F \rangle \\ &= -\sqrt{16\pi^2} \langle N', K'_N, S, J' || T^{(1)} || N, K_N, S, J \rangle \langle I || I^{(1)} || I \rangle \\ &\quad \times (-1)^{I+F+J} \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & 1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (4.156)$$

ここで、(3.156)、(3.138)、(3.134) 式を用いて

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J' || T^{(1)} || N, K_N, S, J \rangle \\
&= \langle N', K'_N || \Psi_0^{(2)} || N, K_N \rangle \langle S || S^{(1)} || S \rangle \sqrt{3(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} N' & S & J' \\ N & S & J \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \\
&= \sqrt{\frac{5}{8\pi^2}} (-1)^{N'-K'_N} \sqrt{3(2J+1)(2J'+1)(2N+1)(2N'+1)S(S+1)(2S+1)} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} N' & 2 & N \\ -K'_N & 0 & K_N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' & S & J' \\ N & S & J \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \tag{4.157}
\end{aligned}$$

よって

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J', I, F, M_F | 3\hat{S}_z \hat{I}_z - \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{I}} | N, K_N, S, J, I, F, M_F \rangle \\
&= \sqrt{30(2J+1)(2J'+1)(2N+1)(2N'+1)S(S+1)(2S+1)I(I+1)(2I+1)} \\
&\quad \times (-1)^{N'-K'_N+1} (-1)^{I+F+J} \begin{pmatrix} N' & 2 & N \\ -K'_N & 0 & K_N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' & S & J' \\ N & S & J \\ 2 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & 1 \end{Bmatrix} \\
&\tag{4.158}
\end{aligned}$$

4.6 核四極子相互作用

4.6.1 核四極子テンソル

原子核内の陽子と核外電荷とのクーロン相互作用を考える。核の中心を座標原点にとり、 k 番目の陽子の位置を極座標 (r_k, θ_k, ϕ_k) で、 j 番目の核外電荷 Q_j の位置を (R_j, Θ_j, Φ_j) で表す。このときクーロン相互作用エネルギーは

$$\begin{aligned}
W &= \sum_k \sum_j \frac{eQ_j}{r_{kj}} = e \sum_k \sum_j Q_j [R_j^2 + r_k^2 - 2R_j r_k \cos \gamma_{kj}]^{-1/2} \\
&= e \sum_k \sum_j \frac{Q_j}{R_j} \left[1 - 2 \frac{r_k}{R_j} \cos \gamma_{kj} + \left(\frac{r_k}{R_j} \right)^2 \right]^{-1/2} \tag{4.159}
\end{aligned}$$

ここで、 e は陽子の電荷、 r_{kj} は k 番目の陽子と j 番目の核外電荷との距離、 γ_{kj} は原点から k 番目の陽子および j 番目の核外電荷に向かう2つのベクトルの成す角である。Legendre の多項式の母関数の式

$$(1 - 2xy + y^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) y^l \tag{4.160}$$

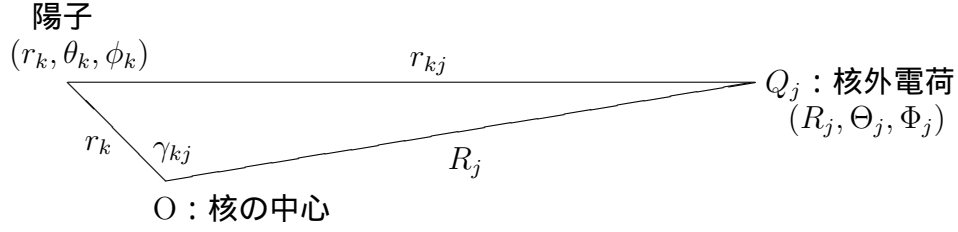


Figure 4.1: 陽子と核外電荷のクーロン相互作用

を利用すれば

$$W = e \sum_k \sum_j \frac{Q_j}{R_j} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \gamma_{kj}) \left(\frac{r_k}{R_j} \right)^l = e \sum_{l=0}^{\infty} \sum_k \sum_j \frac{Q_j}{R_j^{l+1}} r_k^l P_l(\cos \gamma_{kj}) \quad (4.161)$$

が得られる。

$l = 0$ の部分を取り出せば

$$W_0 = e \sum_k \sum_j \frac{Q_j}{R_j} P_0(\cos \gamma_{kj}) = e \sum_k \sum_j \frac{Q_j}{R_j} = \sum_j \frac{ZeQ_j}{R_j} \quad (4.162)$$

ただし、 $P_0(\cos \gamma_{kj})$ は 1 に等しい。また、 Ze は核の電荷である。よって、この項は核を点電荷と見たときのクーロンエネルギーに相当する。 $l = 1$ の部分は核の電気双極子モーメントと外部電荷の相互作用に対応するが、核の電気双極子モーメントは平均するとゼロになるので、この項は無視される。

$l = 2$ の部分を取り出せば

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q &= e \sum_k \sum_j \frac{Q_j}{R_j^3} r_k^2 P_2(\cos \gamma_{kj}) = e \sum_k \sum_j \frac{Q_j}{R_j^3} r_k^2 \frac{4\pi}{5} \sum_q (-1)^q Y_{2,q}(\theta_k, \phi_k) Y_{2,-q}(\Theta_j, \Phi_j) \\ &= \sum_q (-1)^q V(2, q) Q(2, -q) = \mathbf{V}^{(2)} \cdot \mathbf{Q}^{(2)} \end{aligned} \quad (4.163)$$

ただし、Legendre の多項式の加法定理 [(3.55) 式] を用いた。また

$$V(2, q) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_j Q_j R_j^{-3} Y_{2,q}(\Theta_j, \Phi_j) \quad (4.164)$$

は、核外電荷の座標で書かれた 2 階の球テンソル演算子であり、

$$Q(2, q) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \sum_k e r_k^2 Y_{2,q}(\theta_k, \phi_k) \quad (4.165)$$

は、陽子の座標で書かれた 2 階の球テンソル演算子である。

$Q(2, q)$ の行列要素は、Wigner-Echart の定理により

$$\langle I, M'_I | Q(2, q) | I, M_I \rangle = (-1)^{I-M'_I} \langle I || Q^{(2)} || I \rangle \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -M'_I & q & M_I \end{pmatrix} \quad (4.166)$$

と書ける。既約行列要素を定めるために、上式で $q = 0$ 、 $M'_I = M_I = I$ とおけば、左辺は

$$\begin{aligned} \langle I, I | Q(2, 0) | I, I \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{5}} e \langle I, I | \sum_k r_k^2 Y_{2,0}(\theta_k, \phi_k) | I, I \rangle \\ &= \frac{1}{2} e \langle I, I | \sum_k r_k^2 (3 \cos^2 \theta_k - 1) | I, I \rangle = \frac{1}{2} e Q \end{aligned} \quad (4.167)$$

ただし

$$Q = \langle I, I | \sum_k r_k^2 (3 \cos^2 \theta_k - 1) | I, I \rangle \quad (4.168)$$

と置いた。これは、核四極子モーメントと呼ばれる量である。右辺は

$$\langle I || Q^{(2)} || I \rangle \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} = \langle I || Q^{(2)} || I \rangle \sqrt{\frac{(2I)(2I-1)}{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}} \quad (4.169)$$

両辺を等しいとおけば

$$\langle I || Q^{(2)} || I \rangle = \frac{1}{2} e Q \sqrt{\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}{(2I)(2I-1)}} \quad (4.170)$$

が得られる。よって

$$\begin{aligned} \langle I, M'_I | Q(2, q) | I, M_I \rangle \\ = (-1)^{I-M'_I} \frac{1}{2} e Q \sqrt{\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}{(2I)(2I-1)}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -M'_I & q & M_I \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.171)$$

ところで (3.114)、(3.115)、(3.116) 式の j を I に書き換えて得られる 2 階の球テンソル演算子

$$I_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2} \hat{I}_{\pm}^2 \quad (4.172)$$

$$I_{\pm 1}^{(2)} = \mp \frac{1}{2} \hat{I}_{\pm} (2\hat{I}_Z \pm 1) \quad (4.173)$$

$$I_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2) \quad (4.174)$$

の行列要素は

$$\begin{aligned}
\langle I, M_I' | I_q^{(2)} | I, M_I \rangle &= (-1)^{I-M_I'} \langle I || I^{(2)} || I \rangle \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -M_I' & q & M_I \end{pmatrix} \\
&= (-1)^{I-M_I'} \sqrt{\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)(2I)(2I-1)}{24}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -M_I' & q & M_I \end{pmatrix} \quad (4.175)
\end{aligned}$$

(4.171) 式と (4.175) 式を比べれば

$$Q(2, q) = \frac{\sqrt{6} e Q}{2I(2I-1)} I_q^{(2)} \quad (4.176)$$

なる等価関係が示される。

4.6.2 電場勾配テンソル

$V(2, q)$ は (核外電荷による) 電場の勾配と関係づけられる。核の内部における核外電荷による静電ポテンシャルを求めるには、1 個の陽子に注目して核外電荷との相互作用エネルギーを陽子の電荷 e で割ってやればよい。

$$\begin{aligned}
V(r, \theta, \phi) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_j \frac{Q_j}{R_j^{l+1}} r^l P_l(\cos \gamma_j) = (r \text{ の } 0 \text{ 次および } 1 \text{ 次の項}) \\
&\quad + \sum_j \frac{Q_j}{R_j^3} r^2 \frac{4\pi}{5} \sum_q (-1)^q Y_{2,q}(\theta, \phi) Y_{2,-q}(\Theta_j, \Phi_j) + (r \text{ の } 3 \text{ 次以上の項}) \\
&= (r \text{ の } 0 \text{ 次および } 1 \text{ 次の項}) + \sum_q (-1)^q \sqrt{\frac{4\pi}{5}} r^2 Y_{2,q}(\theta, \phi) V(2, -q) \\
&\quad + (r \text{ の } 3 \text{ 次以上の項}) \quad (4.177)
\end{aligned}$$

すなわち、この式は核の内部の (r, θ, ϕ) で指定される場所における核外電荷による静電ポテンシャルを与える。直交座標で表示するため

$$X = r \sin \theta \cos \phi \quad Y = r \sin \theta \sin \phi \quad Z = r \cos \theta \quad (4.178)$$

を代入すれば

$$\begin{aligned}
V(X, Y, Z) &= (X, Y, Z \text{ の } 0 \text{ 次および } 1 \text{ 次の項}) + \sqrt{\frac{3}{8}} (X + iY)^2 V(2, -2) \\
&\quad + \sqrt{\frac{3}{2}} Z (X + iY) V(2, -1) + (Z^2 - \frac{1}{2} X^2 - \frac{1}{2} Y^2) V(2, 0) \\
&\quad - \sqrt{\frac{3}{2}} Z (X - iY) V(2, 1) + \sqrt{\frac{3}{8}} (X - iY)^2 V(2, 2) \\
&\quad + (X, Y, Z \text{ の } 3 \text{ 次以上の項}) \quad (4.179)
\end{aligned}$$

よって、核の中心 ($X = Y = Z = 0$) における 2 次微係数を計算すれば

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_0 = 2V(2, 0) \quad (4.180)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_0 = -V(2, 0) + \sqrt{\frac{3}{2}}[V(2, 2) + V(2, -2)] \quad (4.181)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2}\right)_0 = -V(2, 0) - \sqrt{\frac{3}{2}}[V(2, 2) + V(2, -2)] \quad (4.182)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z \partial X}\right)_0 = -\sqrt{\frac{3}{2}}[V(2, 1) - V(2, -1)] \quad (4.183)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z \partial Y}\right)_0 = \sqrt{\frac{3}{2}}i[V(2, 1) + V(2, -1)] \quad (4.184)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Y}\right)_0 = -\sqrt{\frac{3}{2}}i[V(2, 2) - V(2, -2)] \quad (4.185)$$

を得る。静電ポテンシャルの 1 次微分は電場に等しいから、2 次微分は電場の変化率ということで、電場勾配とよばれる。(4.180)、(4.181)、(4.182) 式より

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2}\right)_0 = 0 \quad (4.186)$$

なる関係がわかる。 $V(2, q)$ を電場勾配で表せば

$$V(2, 0) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_0 = \frac{1}{6} \left[2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2}\right)_0 \right] \quad (4.187)$$

$$V(2, \pm 1) = \mp \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z \partial X}\right)_0 \pm i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z \partial Y}\right)_0 \right] \quad (4.188)$$

$$V(2, \pm 2) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2}\right)_0 \pm 2i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Y}\right)_0 \right] \quad (4.189)$$

(4.163) 式に (4.176)、(4.187)、(4.188)、(4.189) 式を代入すれば、四極子相互作用エネルギーを次の形に表すこともできる。

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q = & \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}\right)_0 I_Z^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2}\right)_0 I_X^2 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Y^2}\right)_0 I_Y^2 \right. \\ & + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z \partial X}\right)_0 (I_Z I_X + I_X I_Z) + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Z \partial Y}\right)_0 (I_Z I_Y + I_Y I_Z) \\ & \left. + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X \partial Y}\right)_0 (I_X I_Y + I_Y I_X) \right] \quad (4.190) \end{aligned}$$

原点が原子核の中心にあり分子固定軸に平行な軸を基準として位置を表す座標を、 x, y, z とすれば、

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\right)_0$$

は電場勾配の分子固定方向成分である。これらは、分子の向きを変えても変化しないから、スカラーである。よって、(4.187)–(4.189) 式の X, Y, Z を x, y, z に書き変えて次のように定義される $V_m(2, p)$, $p = 2, 1, 0, -1, -2$ もスカラーである。

$$V_m(2, 0) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 = \frac{1}{6} \left[2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 \right] \quad (4.191)$$

$$V_m(2, \pm 1) = \mp \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x}\right)_0 \pm i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y}\right)_0 \right] \quad (4.192)$$

$$V_m(2, \pm 2) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}\right)_0 \pm 2i \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y}\right)_0 \right] \quad (4.193)$$

$V_m(2, p)$ と $V(2, q)$ とは、互いに一次結合で関係づけられるはずである。また、その一次結合の係数はオイラー角だけの関数になるはずである。 $V(2, q)$ は、2階の球テンソル演算子であるから

$$V(2, q) = \sum_p c_p \Psi_{2,q,p}(\theta, \phi, \chi) V_m(2, p) \quad (4.194)$$

でなければならない。 c_p は定数係数、 $\Psi_{2,q,p}(\theta, \phi, \chi)$ は対称コマ固有関数である。 c_p を定めるには、 $\theta = \phi = \chi = 0$ とおけばよい。このとき分子固定軸と空間固定軸は平行になるから、 $V(2, q)$ は $V_m(2, q)$ に等しくなる。また、(2.138) 式により

$$\Psi_{2,q,p}(\theta = \phi = \chi = 0) = \sqrt{\frac{5}{8\pi^2}} \delta_{q,p} \quad (4.195)$$

だから、

$$V_m(2, q) = \sum_p c_p \sqrt{\frac{5}{8\pi^2}} \delta_{q,p} V_m(2, p) = c_q \sqrt{\frac{5}{8\pi^2}} V_m(2, q) \quad (4.196)$$

よって

$$c_p = \sqrt{\frac{8\pi^2}{5}} \quad (4.197)$$

よって、(4.194) 式は

$$V(2, q) = \sum_p \sqrt{\frac{8\pi^2}{5}} \Psi_{2,q,p}(\theta, \phi, \chi) V_m(2, p) \quad (4.198)$$

となる。

簡単のため、問題を対称コマ分子に絞ることとする。対称コマ分子の回転の状態は、対称コマ固有関数 $\Psi_{J,M,K}$ によって記述される。 $V(2, q)$ の行列要素を計算しよう。(3.66) 式を用いて

$$\begin{aligned}
& \langle J', M', K' | V(2, q) | J, M, K \rangle \\
&= \sum_p \langle J', M', K' | \sqrt{\frac{8\pi^2}{5}} \Psi_{2,q,p}(\theta, \phi, \chi) | J, M, K \rangle V_m(2, p) \\
&= (-1)^{M'-K'} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \sum_p \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \sum_p \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -K' & p & K \end{pmatrix} V_m(2, p)
\end{aligned} \tag{4.199}$$

対応する既約行列要素は

$$\begin{aligned}
& \langle J', K' || V^{(2)} || J, K \rangle \\
&= (-1)^{J'-K'} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} \sum_p \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -K' & p & K \end{pmatrix} V_m(2, p)
\end{aligned} \tag{4.200}$$

となる。

4.6.3 相互作用の行列要素

回転の角運動量 \hat{J} と核スピン \hat{I} を合成した角運動量を $\hat{F} = \hat{J} + \hat{I}$ とする。合成角運動量の固有関数は

$$|J, K, I, F, M_F\rangle = \sum_M \sum_{M_I} \langle J, M, I, M_I | F, M_F \rangle \Psi_{J,M,K} |I, M_I\rangle \tag{4.201}$$

このとき、 \hat{H}_Q のゼロでない行列要素は、(3.158) 式を用いて

$$\begin{aligned}
& \langle J', K', I, F, M_F | \hat{H}_Q | J, K, I, F, M_F \rangle \\
&= \langle J', K', I, F, M_F | \mathbf{V}^{(2)} \cdot \mathbf{Q}^{(2)} | J, K, I, F, M_F \rangle \\
&= \langle J', K' || V^{(2)} || J, K \rangle \langle I || Q^{(2)} || I \rangle (-1)^{I+F+J} \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & 2 \end{Bmatrix} \\
&= \frac{1}{2} eQ \sqrt{\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}{(2I)(2I-1)}} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-K'} (-1)^{I+F+J} \\
&\quad \times \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & 2 \end{Bmatrix} \sum_p \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -K' & p & K \end{pmatrix} V_m(2, p)
\end{aligned} \tag{4.202}$$

純正の対称コマ分子の場合は、 $V_m(2,0)$ 以外はゼロである（ここまでは、非対称コマ分子への適用の便を考慮して $p \neq 0$ の項も残しておいた）。よって、以下の要素のみがゼロでない。

$$\begin{aligned}
& \langle J', K, I, F, M_F | \hat{H}_Q | J, K, I, F, M_F \rangle \\
&= \frac{1}{4} eQ \sqrt{\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}{(2I)(2I-1)}} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)} (-1)^{J'-K} (-1)^{I+F+J} \\
&\quad \times \begin{Bmatrix} J' & I & F \\ I & J & 2 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -K & 0 & K \end{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \tag{4.203}
\end{aligned}$$

さらに、異なる J を結びつける要素の影響が無視できる場合は

$$\begin{aligned}
& \langle J, K, I, F, M_F | \hat{H}_Q | J, K, I, F, M_F \rangle \\
&= \frac{1}{4} eQ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \sqrt{\frac{(2I+3)(2I+2)(2I+1)}{(2I)(2I-1)}} (2J+1) (-1)^{I+F+K} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ I & J & 2 \end{Bmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -K & 0 & K \end{pmatrix} \\
&= -eQ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \frac{[J(J+1) - 3K^2][3C(C+1) - 4J(J+1)I(I+1)]}{(2I)(2I-1)(2J+3)(2J+2)(2J)(2J-1)} \tag{4.204}
\end{aligned}$$

ただし、

$$C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) \tag{4.205}$$

4.7 微細構造及び超微細構造成分のスペクトル強度

スペクトル強度を計算するためには Φ_{Zz} 、 Φ_{Zx} 、 Φ_{Zy} 等の行列要素が必要となる。

$$\Phi_{Zz} = \sqrt{\frac{8\pi^2}{3}} \Psi_{1,0,0} \tag{4.206}$$

$$\Phi_{Zx} = -\sqrt{\frac{4\pi^2}{3}} (\Psi_{1,0,1} - \Psi_{1,0,-1}) \tag{4.207}$$

$$\Phi_{Zy} = -i\sqrt{\frac{4\pi^2}{3}} (\Psi_{1,0,1} + \Psi_{1,0,-1}) \tag{4.208}$$

等の関係があるから、 $\Psi_{1,q,p}$ の行列要素が計算できればよい。微細構造及び超微細構造成分のスペクトル強度を算出することを想定して (4.148) 式の基底関数を用いて $\Psi_{1,q,p}$ の行列要素を求めてみよう。Wigner-Eckart の定理により

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J', I, F', M'_F | \Psi_{1,q,p} | N, K_N, S, J, I, F, M_F \rangle \\
&= (-1)^{F'-M'_F} \langle N', K'_N, S, J', I, F' | \Psi_p^{(1)} | N, K_N, S, J, I, F \rangle \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M'_F & q & M_F \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.209}$$

次に、(3.161)、(3.138) 式により

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J', I, F' | \Psi_p^{(1)} | N, K_N, S, J, I, F \rangle \\
&= \langle N', K'_N, S, J' | \Psi_p^{(1)} | N, K_N, S, J \rangle \\
&\quad \times (-1)^{F+J'+I+1} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix} \\
&= \langle N', K'_N | \Psi_p^{(1)} | N, K_N \rangle (-1)^{J+N'+S+1} (-1)^{F+J'+I+1} \\
&\quad \times \sqrt{(2J+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)} \begin{Bmatrix} N' & J' & S \\ J & N & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix} \\
&= \sqrt{\frac{3}{8\pi^2}} \sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2J+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)} \\
&\quad \times (-1)^{N'-K'_N} (-1)^{J+N'+S+1} (-1)^{F+J'+I+1} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ -K'_N & p & K_N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' & J' & S \\ J & N & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix}
\end{aligned} \tag{4.210}$$

よって

$$\begin{aligned}
& \langle N', K'_N, S, J', I, F', M'_F | \Psi_{1,q,p} | N, K_N, S, J, I, F, M_F \rangle \\
&= \sqrt{\frac{3}{8\pi^2}} \sqrt{(2N+1)(2N'+1)(2J+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)} \\
&\quad \times (-1)^{F'-M'_F} (-1)^{N'-K'_N} (-1)^{J+N'+S+1} (-1)^{F+J'+I+1} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} N' & 1 & N \\ -K'_N & p & K_N \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} N' & J' & S \\ J & N & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} F' & 1 & F \\ -M'_F & q & M_F \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.211}$$

第5章 資料

5.1 球面調和関数の表

$$Y_{0,0} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$Y_{1,1} = -\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \exp(i\phi)$$

$$Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

$$Y_{1,-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \exp(-i\phi)$$

$$Y_{2,2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(2i\phi)$$

$$Y_{2,1} = -\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \exp(i\phi)$$

$$Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,-1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \exp(-i\phi)$$

$$Y_{2,-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \exp(-2i\phi)$$

5.2 対称コマ固有関数の表

対称コマ固有関数 $\Psi_{J,M,K}$ の具体的な関数形を、 $J \leq 2$ について表にした。ただし、表記を簡潔にするため、 $\sqrt{8\pi^2/(2J+1)}$ 倍を与えた。

J	M	K	$\sqrt{\frac{8\pi^2}{2J+1}} \Psi_{J,M,K}$
0	0	0	1
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\cos \frac{\theta}{2} \exp(\frac{1}{2}i\phi) \exp(\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\sin \frac{\theta}{2} \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \exp(\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\sin \frac{\theta}{2} \exp(\frac{1}{2}i\phi) \exp(-\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\cos \frac{\theta}{2} \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \exp(-\frac{1}{2}i\chi)$
1	1	1	$\frac{1}{2}(1 + \cos \theta) \exp(i\phi) \exp(i\chi)$
1	0	1	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \exp(i\chi)$
1	-1	1	$\frac{1}{2}(1 - \cos \theta) \exp(-i\phi) \exp(i\chi)$
1	1	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \exp(i\phi)$
1	0	0	$\cos \theta$
1	-1	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \exp(-i\phi)$
1	1	-1	$\frac{1}{2}(1 - \cos \theta) \exp(i\phi) \exp(-i\chi)$
1	0	-1	$-\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \theta \exp(-i\chi)$
1	-1	-1	$\frac{1}{2}(1 + \cos \theta) \exp(-i\phi) \exp(-i\chi)$

J	M	K	$\sqrt{\frac{8\pi^2}{2J+1}} \Psi_{J,M,K}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) \exp(\frac{3}{2}i\phi) \exp(\frac{3}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) \exp(\frac{1}{2}i\phi) \exp(\frac{3}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 - \cos \theta) \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \exp(\frac{3}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 - \cos \theta) \exp(-\frac{3}{2}i\phi) \exp(\frac{3}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) \exp(\frac{3}{2}i\phi) \exp(\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 - 3 \cos \theta) \exp(\frac{1}{2}i\phi) \exp(\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + 3 \cos \theta) \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \exp(\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 - \cos \theta) \exp(-\frac{3}{2}i\phi) \exp(\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 - \cos \theta) \exp(\frac{3}{2}i\phi) \exp(-\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + 3 \cos \theta) \exp(\frac{1}{2}i\phi) \exp(-\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 - 3 \cos \theta) \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \exp(-\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) \exp(-\frac{3}{2}i\phi) \exp(-\frac{1}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 - \cos \theta) \exp(\frac{3}{2}i\phi) \exp(-\frac{3}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 - \cos \theta) \exp(\frac{1}{2}i\phi) \exp(-\frac{3}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) \exp(-\frac{1}{2}i\phi) \exp(-\frac{3}{2}i\chi)$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2} \cos \frac{\theta}{2} (1 + \cos \theta) \exp(-\frac{3}{2}i\phi) \exp(-\frac{3}{2}i\chi)$

J	M	K	$\sqrt{\frac{8\pi^2}{2J+1}} \Psi_{J,M,K}$
2	2	2	$\frac{1}{4}(1 + \cos \theta)^2 \exp(2i\phi) \exp(2i\chi)$
2	1	2	$\frac{1}{2} \sin \theta (1 + \cos \theta) \exp(i\phi) \exp(2i\chi)$
2	0	2	$\frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \exp(2i\chi)$
2	-1	2	$\frac{1}{2} \sin \theta (1 - \cos \theta) \exp(-i\phi) \exp(2i\chi)$
2	-2	2	$\frac{1}{4}(1 - \cos \theta)^2 \exp(-2i\phi) \exp(2i\chi)$
2	2	1	$-\frac{1}{2} \sin \theta (1 + \cos \theta) \exp(2i\phi) \exp(i\chi)$
2	1	1	$-\frac{1}{2}(1 + \cos \theta) (1 - 2 \cos \theta) \exp(i\phi) \exp(i\chi)$
2	0	1	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta \exp(i\chi)$
2	-1	1	$\frac{1}{2}(1 - \cos \theta) (1 + 2 \cos \theta) \exp(-i\phi) \exp(i\chi)$
2	-2	1	$\frac{1}{2} \sin \theta (1 - \cos \theta) \exp(-2i\phi) \exp(i\chi)$
2	2	0	$\frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \exp(2i\phi)$
2	1	0	$-\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta \exp(i\phi)$
2	0	0	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$
2	-1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta \exp(-i\phi)$
2	-2	0	$\frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \exp(-2i\phi)$

J	M	K	$\sqrt{\frac{8\pi^2}{2J+1}} \Psi_{J,M,K}$
2	2	-1	$-\frac{1}{2} \sin \theta (1 - \cos \theta) \exp(2i\phi) \exp(-i\chi)$
2	1	-1	$\frac{1}{2} (1 - \cos \theta) (1 + 2 \cos \theta) \exp(i\phi) \exp(-i\chi)$
2	0	-1	$-\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta \exp(-i\chi)$
2	-1	-1	$-\frac{1}{2} (1 + \cos \theta) (1 - 2 \cos \theta) \exp(-i\phi) \exp(-i\chi)$
2	-2	-1	$\frac{1}{2} \sin \theta (1 + \cos \theta) \exp(-2i\phi) \exp(-i\chi)$
2	2	-2	$\frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2 \exp(2i\phi) \exp(-2i\chi)$
2	1	-2	$-\frac{1}{2} \sin \theta (1 - \cos \theta) \exp(i\phi) \exp(-2i\chi)$
2	0	-2	$\frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \exp(-2i\chi)$
2	-1	-2	$-\frac{1}{2} \sin \theta (1 + \cos \theta) \exp(-i\phi) \exp(-2i\chi)$
2	-2	-2	$\frac{1}{4} (1 + \cos \theta)^2 \exp(-2i\phi) \exp(-2i\chi)$

5.3 3- j 記号の表

記号

$$D(X, n) = \left[\frac{X!}{(X-n)!} \right]^{-1/2} \quad (5.1)$$

$$N(X, n) = \left[\frac{X!}{(X-n)!} \right]^{1/2} \quad (5.2)$$

$j_1 = 0$

$$\begin{pmatrix} 0 & j & j \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} = D(2j+1, 1)(-1)^{j-m}$$

$j_1 = 1/2$

$$\begin{pmatrix} 1/2 & j & j+1/2 \\ 1/2 & m & -m-1/2 \end{pmatrix} = D(2j+2, 2)N(j+m+1, 1)(-1)^{j-m+1}$$

$j_1 = 1$

$$\begin{pmatrix} 1 & j & j+1 \\ 1 & m & -m-1 \end{pmatrix} = D(2j+3, 3)N(j+m+2, 2)(-1)^{j-m}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & j & j \\ 1 & m & -m-1 \end{pmatrix} = D(2j+2, 3)N(j+m+1, 1)N(j-m, 1)(-1)^{j-m}\sqrt{2}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & j & j+1 \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} = D(2j+3, 3)N(j+m+1, 1)N(j-m+1, 1)(-1)^{j-m+1}\sqrt{2}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & j & j \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} = D(2j+2, 3)(-1)^{j-m}2m$$

$j_1 = 3/2$

$$\begin{pmatrix} 3/2 & j & j+3/2 \\ 3/2 & m & -m-3/2 \end{pmatrix} = D(2j+4, 4)N(j+m+3, 3)(-1)^{j-m+1}$$

$$\begin{pmatrix} 3/2 & j & j+1/2 \\ 3/2 & m & -m-3/2 \end{pmatrix} = D(2j+3,4)N(j+m+2,2)N(j-m,1)(-1)^{j-m+1}\sqrt{3}$$

$$\begin{pmatrix} 3/2 & j & j+3/2 \\ 1/2 & m & -m-1/2 \end{pmatrix} = D(2j+4,4)N(j+m+2,2)N(j-m+1,1)(-1)^{j-m} \\ \times \sqrt{3}$$

$$\begin{pmatrix} 3/2 & j & j+1/2 \\ 1/2 & m & -m-1/2 \end{pmatrix} = D(2j+3,4)N(j+m+1,1)(-1)^{j-m}(j-3m)$$

$j_1 = 2$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j+2 \\ 2 & m & -m-2 \end{pmatrix} = D(2j+5,5)N(j+m+4,4)(-1)^{j-m}$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j+1 \\ 2 & m & -m-2 \end{pmatrix} = D(2j+4,5)N(j+m+3,3)N(j-m,1)(-1)^{j-m} 2$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j \\ 2 & m & -m-2 \end{pmatrix} = D(2j+3,5)N(j+m+2,2)N(j-m,2)(-1)^{j-m}\sqrt{6}$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j+2 \\ 1 & m & -m-1 \end{pmatrix} = D(2j+5,5)N(j+m+3,3)N(j-m+1,1)(-1)^{j-m+1} 2$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j+1 \\ 1 & m & -m-1 \end{pmatrix} = D(2j+4,5)N(j+m+2,2)(-1)^{j-m+1} 2(j-2m)$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j \\ 1 & m & -m-1 \end{pmatrix} = D(2j+3,5)N(j+m+1,1)N(j-m,1)(-1)^{j-m}$$

$$\times \sqrt{6}(2m+1)$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j+2 \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} = D(2j+5,5)N(j+m+2,2)N(j-m+2,2)(-1)^{j-m}\sqrt{6}$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j+1 \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} = D(2j+4,5)N(j+m+1,1)N(j-m+1,1)(-1)^{j-m+1} 2\sqrt{6}m$$

$$\begin{pmatrix} 2 & j & j \\ 0 & m & -m \end{pmatrix} = D(2j+3,5)(-1)^{j-m+1} 2(j^2+j-3m^2)$$

5.4 6- j 記号の表

記号

$$D(X, n) = \left[\frac{X!}{(X-n)!} \right]^{-1/2}$$

$$N(X, n) = \left[\frac{X!}{(X-n)!} \right]^{1/2}$$

$$C = j_1(j_1 + 1) - j_2(j_2 + 1) - j_3(j_3 + 1)$$

$j_4 = 0$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & j_3 & j_2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 1, 1) D(2j_3 + 1, 1)$$

$j_4 = 1/2$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 1/2 & j_3 - 1/2 & j_2 - 1/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 1, 2) D(2j_3 + 1, 2) N(s + 1, 1) \\ \times N(s - 2j_1, 1)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 1/2 & j_3 - 1/2 & j_2 + 1/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 2, 2) D(2j_3 + 1, 2) N(s - 2j_2, 1) \\ \times N(s - 2j_3 + 1, 1)$$

$j_4 = 1$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 1 & j_3 - 1 & j_2 - 1 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 1, 3) D(2j_3 + 1, 3) N(s + 1, 2) N(s - 2j_1, 2)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 1 & j_3 - 1 & j_2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 2, 3) D(2j_3 + 1, 3) N(s + 1, 1) N(s - 2j_1, 1) \\ \times N(s - 2j_2, 1) N(s - 2j_3 + 1, 1) \sqrt{2}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 1 & j_3 - 1 & j_2 + 1 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 3, 3) D(2j_3 + 1, 3) N(s - 2j_2, 2) \\ \times N(s - 2j_3 + 2, 2)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 1 & j_3 & j_2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 2, 3) D(2j_3 + 2, 3) 2C$$

$j_4 = 3/2$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 3/2 & j_3 - 3/2 & j_2 - 3/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 1, 4) D(2j_3 + 1, 4) N(s + 1, 3) \\ \times N(s - 2j_1, 3)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 3/2 & j_3 - 3/2 & j_2 - 1/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 2, 4) D(2j_3 + 1, 4) N(s + 1, 2) \\ \times N(s - 2j_1, 2) N(s - 2j_2, 1) N(s - 2j_3 + 1, 1) \sqrt{3}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 3/2 & j_3 - 3/2 & j_2 + 1/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 3, 4) D(2j_3 + 1, 4) N(s + 1, 1) \\ \times N(s - 2j_1, 1) N(s - 2j_2, 2) N(s - 2j_3 + 2, 2) \sqrt{3}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 3/2 & j_3 - 3/2 & j_2 + 3/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 4, 4) D(2j_3 + 1, 4) N(s - 2j_2, 3) \\ \times N(s - 2j_3 + 3, 3)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 3/2 & j_3 - 1/2 & j_2 - 1/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 2, 4) D(2j_3 + 2, 4) N(s + 1, 1) \\ \times N(s - 2j_1, 1) [2(2j_2 - 1)(2j_3 - 1) - 3s(s - 2j_1 - 1)]$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 3/2 & j_3 - 1/2 & j_2 + 1/2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 3, 4) D(2j_3 + 2, 4) N(s - 2j_2, 1) \\ \times N(s - 2j_3 + 1, 1) [(2j_2)(2j_3 - 1) - 3(s + 1)(s - 2j_1)]$$

$$\mathbf{j_4 = 2}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 2 & j_2 - 2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 1, 5) D(2j_3 + 1, 5) N(s + 1, 4) N(s - 2j_1, 4)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 2 & j_2 - 1 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 2, 5) D(2j_3 + 1, 5) N(s + 1, 3) N(s - 2j_1, 3) \\ \times N(s - 2j_2, 1) N(s - 2j_3 + 1, 1) 2$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 2 & j_2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 3, 5) D(2j_3 + 1, 5) N(s + 1, 2) N(s - 2j_1, 2) \\ \times N(s - 2j_2, 2) N(s - 2j_3 + 2, 2) \sqrt{6}$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 2 & j_2 + 1 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 4, 5) D(2j_3 + 1, 5) N(s - 2j_2, 3) \\ \times N(s - 2j_3 + 3, 3) N(s + 1, 1) N(s - 2j_1, 1) 2$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 2 & j_2 + 2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 5, 5) D(2j_3 + 1, 5) N(s - 2j_2, 4) \\ \times N(s - 2j_3 + 4, 4)$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 1 & j_2 - 1 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 2, 5) D(2j_3 + 2, 5) N(s + 1, 2) N(s - 2j_1, 2) \\ \times [3(2j_2 - 2)(2j_3 - 2) - 4(s - 1)(s - 2j_1 - 2)]$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 1 & j_2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 3, 5) D(2j_3 + 2, 5) N(s + 1, 1) N(s - 2j_1, 1) \\ \times N(s - 2j_2, 1) N(s - 2j_3 + 1, 1) \sqrt{6} [(2j_2 - 1)(2j_3 - 2) - 2s(s - 2j_1 - 1)]$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 - 1 & j_2 + 1 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 4, 5) D(2j_3 + 2, 5) N(s - 2j_2, 2) \\ \times N(s - 2j_3 + 2, 2) [(2j_2)(2j_3 - 2) - 4(s + 1)(s - 2j_1)]$$

$$\left\{ \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ 2 & j_3 & j_2 \end{array} \right\} = (-1)^s D(2j_2 + 3, 5) D(2j_3 + 3, 5) \\ \times 2 [3C(C + 1) - 4j_2(j_2 + 1)j_3(j_3 + 1)]$$