中心力でのシュレーディンガー方程式

中心力によるポテンシャルを含むシュレーディンガー方程式を見ていきます。ここでは波動関数の角度依存部分を扱います。「波動関数の動径部分」で続きの話をしています。
特殊関数が出てきますが、ここではあまり気にする必要はないです。
力学の「極座標での波動方程式」とほぼ同じことをしているので、そっちで求めている途中式は飛ばしています。

中心力のときのポテンシャル V は原点からの距離 r のみに依存するので $V(r)$ と書けます。これは球対称であることを意味するので (角度依存がないため)、シュレーディンガー方程式を極座標にします。
質量 m_p(後で m を負でない整数として使うので m_p としているだけ) の粒子のハミルトニアン演算子を

$$\hat{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_p} + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla^2 + V(r)$$

と与え、∇^2 は極座標 (r, θ, ϕ) では

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

そうすると、時間依存性がないとして、シュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r})$ は

$$\begin{aligned}
\Big(-\frac{\hbar^2}{2m_p}(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}) + V(r)\Big)\psi(\boldsymbol{r}) &= E\psi(\boldsymbol{r}) \\
(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} - \frac{2m_pV(r)}{\hbar^2})\psi(\boldsymbol{r}) &= -\frac{2m_pE}{\hbar^2}\psi(\boldsymbol{r})
\end{aligned}$$

波動関数が動径 $r = |\boldsymbol{r}|$ のみに依存する部分と角度 θ, ϕ のみに依存する部分に分離できると仮定して

$$\psi(\boldsymbol{r}) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

としてみると

$$\begin{aligned}
\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})R + \frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})Y + \frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y - \frac{2m_pV}{\hbar^2}RY &= -\frac{2m_pE}{\hbar^2}RY \\
\frac{1}{r^2}\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})R + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})Y + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y - \frac{2m_pV}{\hbar^2} &= -\frac{2m_pE}{\hbar^2} \\
\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})R + \frac{2m_pr^2}{\hbar^2}(E - V) &= -\frac{1}{\sin\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})Y - \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{Y}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}Y
\end{aligned}$$

左辺は r、右辺は θ, ϕ に依存するので、両辺は同じ定数になっている必要があります。それを a として、R と Y の式に分けると

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{R(r)}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})R(r) + \frac{2m_pr^2}{\hbar^2}(E - V(r)) = a \\
&\frac{1}{Y(\theta,\phi)}(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})Y(\theta, \phi) = -a \qquad (1)
\end{aligned}$$

ここでは角度部分を見ていきます。

ここから $Y(\theta,\phi)$ を求めていきます。まず、さらに分離させて $Y(\theta,\phi)=A(\theta)B(\phi)$ と仮定すると

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{Y(\theta,\phi)}(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})Y(\theta,\phi)=&\ \frac{1}{A(\theta)B(\phi)}(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})A(\theta)B(\phi)\\
=&\ \frac{1}{A(\theta)B(\phi)}(\frac{B(\phi)}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})A(\theta)+\frac{A(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}B(\phi))\\
=&\ \frac{1}{A(\theta)}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})A(\theta)+\frac{1}{B(\phi)}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}B(\phi)
\end{aligned}
$$

となるので

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{A(\theta)}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})A(\theta)+\frac{1}{B(\phi)}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}B(\phi)=&\ -a\\
\frac{1}{A(\theta)}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})A(\theta)+\frac{1}{B(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}B(\phi)=&\ -a\sin^2\theta\\
\frac{1}{A(\theta)}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})A(\theta)+a\sin^2\theta=&\ -\frac{1}{B(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}B(\phi)
\end{aligned}
$$

これも両辺で同じ定数になる必要があるので、それを b^2 として

$$
\begin{aligned}
&\frac{1}{A(\theta)}\sin\theta\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{dA(\theta)}{d\theta})+a\sin^2\theta=b^2\\
&\frac{d^2B(\phi)}{d\phi^2}=-b^2B(\phi)
\end{aligned}
$$

というわけで、角度部分は

$$
\begin{aligned}
&\sin\theta\frac{d}{d\theta}(\sin\theta\frac{dA(\theta)}{d\theta})+(a\sin^2\theta-b^2)A(\theta)=0\\
&\frac{d^2B(\phi)}{d\phi^2}+b^2B(\phi)=0
\end{aligned}
$$

として、2 つの式になります。後はそれぞれの解を求めればいいです。

B の解は簡単に分かって

$$B(\phi)=e^{ib\phi}$$

任意定数は省いてます。極座標での ϕ は $0\leq\phi<2\pi$ で、2π でもとの位置に戻ってくるので

$$B(\phi)=B(\phi+2\pi)\ \Rightarrow\ e^{ib\phi}=e^{ib(\phi+2\pi)}$$

という条件が付くことから、$b=0,\pm1,\pm2,\ldots$ となります。$|b|=m$ とします。m とすると質量と紛らわしいですが、m が使われることが多いのでここでもそうします。

$A(\theta)$ はかなり面倒です。この解を求めるときに注意すべきなのは、波動関数の要求を満たす解でなければいけない点です。要求は、空間全体で有限の値を持ち、無限遠で 0 になるということです。ただし、ここでは角度依存部分なので無限遠の要求は関係ないです。

途中計算を飛ばしている部分は力学の「極座標での波動方程式」を見てください。まず、$z = \cos\theta$ と置き換えると

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dz}{d\theta}\frac{d}{dz} = -\sin\theta\frac{d}{dz} = -\sqrt{1-z^2}\frac{d}{dz}$$

から

$$(1-z^2)\frac{d^2A(z)}{dz^2} - 2z\frac{dA(z)}{dz} + (a - \frac{m^2}{1-z^2})A(z) = 0 \quad (b^2 = m^2) \tag{2}$$

これはルジャンドル陪方程式と呼ばれ、$z = \pm 1$ $(\theta = 0, \pi)$ で確定特異点を持ちます。まともに解けないので級数解を求めます。$x = 0$ は確定特異点になっているので、フロベニウス級数から

$$A(x) = x^s\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \tag{3}$$

と仮定します。

先に確定特異点付近がどうなっているのか近似的に見ておきます。$z = 1$ 付近に近似するために、$x = 1 - z$ として、x^2 の項を無視すると

$$x(2-x)\frac{d^2A(x)}{dx^2} + 2(1-x)\frac{dA(x)}{dx} + (a - \frac{m^2}{x(2-x)})A(x) = 0$$
$$\Rightarrow\ 2x\frac{d^2A_0(x)}{dx^2} + 2(1-x)\frac{dA_0(x)}{dx} + (a - \frac{m^2}{2x})A_0(x) = 0$$

(3) を第 1 項に入れると

$$2x\frac{d^2A_0(x)}{dx^2} = 2x\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)(s+n-1)c_n x^{s+n-2} = 2\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)(s+n-1)c_n x^{s+n-1}$$
$$= 2s(s-1)c_0x^{s-1} + 2\sum_{n=1}^{\infty}(s+n)(s+n-1)c_n x^{s+n-1}$$

第 2 項では

$$2(1-x)\frac{dA_0(x)}{dx} = 2(1-x)\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)c_n x^{s+n-1} = 2\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)c_n x^{s+n-1} - 2\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)c_n x^{s+n}$$
$$= 2\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)c_n x^{s+n-1} - 2\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)c_n x^{s+n}$$
$$= 2sc_0x^{s-1} + \sum_{n=1}^{\infty}(s+n)c_n x^{s+n-1} - 2\sum_{n=0}^{\infty}(s+n)c_n x^{s+n}$$

第 3 項では

$$(a - \frac{m^2}{2x})A_0(x) = (a - \frac{m^2}{2x})\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{s+n} = a\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{s+n} - \frac{m^2}{2x}\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{s+n}$$
$$= a\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^{s+n} - \frac{m^2}{2}c_0 x^{s-1} - \sum_{n=1}^{\infty} c_n x^{s+n-1}$$

これらでの x^{s-1} の項を取り出すと

$$2s(s-1)c_0x^{s-1} + 2sc_0x^{s-1} - \frac{m^2}{2}c_0x^{s-1} = (2s^2 - \frac{m^2}{2})c_0x^{s-1}$$

$x^{s-1} \neq 0,\ c_0 \neq 0$ とすれば

$$s = \pm\frac{m}{2} \qquad (m = |b|)$$

$-m/2$ では $x = 0$ のとき発散してしまうので、$s = m/2$ と選べば

$$A_0(z) = x^{m/2}\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = (1-z)^{m/2}\sum_{n=0}^{\infty} c_n(1-z)^n = (1-z)^{m/2}\sum_{n=0}^{\infty} c'_n z^n$$

$(1-z)^n$ を展開したとき出てくる係数を c_n に加えたものを c'_n としています。$z = -1$ でも同様の結果になります。なので、どちらの場合でも $s = m/2$ とすることで発散しない級数解が作れます。

この結果から、$z = \pm 1$ を合わせた形として

$$A(z) = (1-z^2)^{m/2}\sum_{j=0}^{\infty} c_j z^j$$

と仮定して解を求めます。これを

$$A(z) = (1-z^2)^{m/2}v(z)$$

として、ルジャンドル陪方程式 (2) に入れると

$$(1-z^2)\frac{d^2v(z)}{dz^2} - 2(m+1)z\frac{dv(z)}{dz} + (a - m(m+1))v(z) = 0$$

このときの v の級数解における c_j の漸化式は

$$c_{j+2} = \frac{(j+m)(j+m+1) - a}{(j+2)(j+1)}c_j$$

$m = 0, 1, 2, \ldots$ なので、j の増加によって $c_{j+2} > c_j$ です。このため、$|z| = 1$ のとき級数は発散します。しかし、a が負でない整数であるなら

$$(j+m)(j+m+1)=a \tag{4}$$

となったとき 0 になるので、そこで漸化式が止まります。漸化式が止まるために、級数は

$$\sum_{j=0}^{\infty}c_jz^j \ \Rightarrow\ \sum_{j=0}^{j_0}c_jz^j$$

として、有限の項までになり、有限で終わることで発散しなくなります。なので、波動関数を空間全体で有限の値にするために、漸化式が止まる場合を解として使います。

(4) になるときの j を j_0 として、負でない整数 a は

$$a=(j_0+m)(j_0+m+1)=l(l+1) \quad\ (l=j_0+m)$$

と与えられます。v の解は a で指定され、a は l と m によるので、v を v_l^m として A を P_l^m と書くことにすれば (m は m 乗でなく区別の添え字)、ルジャンドル陪方程式 (2) の解として

$$A(z)=P_l^m(z)=(1-z^2)^{m/2}v_l^m(z) \quad\ (l\geq m\ ,\ m=0,1,2,\dots\ ,\ z=\cos\theta)$$

P_l^m をルジャンドル陪関数 (associated Legendre function) と言い、今の波動関数の要求を満たす解となります。ルジャンドル陪方程式の解がルジャンドル陪関数であることは、力学の「極座標での波動方程式」や数学の「ルジャンドル方程式」を見てください。

ルジャンドル陪関数はルジャンドル多項式から求められます。ルジャンドル多項式 P_l から、ルジャンドル陪関数は

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

と与えられ、ルジャンドル多項式はロドリゲスの公式

$$P_n(z)=\frac{1}{2^nn!}\frac{d^n}{dz^n}(z^2-1)^n$$

によって与えられます (数学の「ルジャンドル多項式」参照)、例えば、P_2 までは

$$P_0=1\ ,\ P_1(z)=z\ ,\ P_2(z)=\frac{1}{2}(3z^2-1)$$

となり、ルジャンドル陪関数は

$$P_0^0 = P_0 = 1$$

$$P_1^0(z) = P_1 = z = \cos\theta$$

$$P_1^1(z) = (1-z^2)^{1/2}\frac{dP_1}{dz} = (1-z^2)^{1/2} = (1-\cos^2\theta)^{1/2} = \sin\theta$$

$$P_2^0(z) = P_2 = \frac{1}{2}(3z^2-1) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$P_2^1(z) = (1-z^2)^{1/2}\frac{dP_2}{dz} = 3z(1-z^2)^{1/2} = 3\sin\theta\cos\theta$$

$$P_2^2(z) = (1-z^2)\frac{d^2P_2}{dz^2} = 3(1-z^2) = 3\sin^2\theta$$

と求められます。ちなみに、これらからルジャンドル陪関数は多項式になっていないのが分かります。また、ルジャンドル陪関数はルジャンド多項式の微分なので、P_l^{-m} は定義できないように思えますが、ロドリゲスの公式から

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

となるために、$l-m \geq 0$ の範囲なら定義できます。なので、今の $m \leq l$ の制限において、P_l^{-m} が定義できます。

というわけで、中心力での波動関数の角度部分は

$$Y_l^m(\theta,\phi) = A(\theta)B(\phi) = P_l^m(\cos\theta)e^{ib\phi} \qquad (|b| = m)$$

と与えられ、これを球面調和関数 (spherical harmonics) と言います。球面調和関数の添え字は $Y_{l,m}$ と書かれたりもします。

規格化をします。波動関数の規格化は極座標において

$$\int_0^\infty dr\ r^2 \int_0^\pi d\theta\sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi|\psi(\boldsymbol{x})|^2 = 1$$

なので、動径部分と角度部分の規格化定数 N_r, N を

$$N_r^2\int_0^\infty dr\ r^2|R(r)|^2 = 1\ ,\ N^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi} d\phi\ |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 = 1$$

とします。そうすると、θ, ϕ 部分に対して規格化定数を N_θ, N_ϕ として

$$N_\theta^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta|P_l^m(\theta)|^2 = 1\ ,\ N_\phi^2\int_0^{2\pi} d\phi|B_m(\phi)|^2 = 1$$

ϕ 部分は

$$\int_0^{2\pi} d\phi|B(\phi)|^2 = \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi \ \Rightarrow\ N_\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

θ 部分は、$z=\cos\theta$ $(dz=-\sin\theta d\theta)$ なので

$$\int_0^\pi d\theta\sin\theta|P_l^m(\theta)|^2=\int_{-1}^1 dzP_l^m(z)P_l^m(z)=\frac{2}{(2l+1)}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\ \Rightarrow\ N_\theta=\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$$

これは最後に示します。また、m は整数なので $m\neq m'$ のとき

$$\int_0^{2\pi}d\phi B_{m'}^*(\phi)B_m(\phi)=\int_0^{2\pi}d\phi e^{i(m-m')\phi}=0$$

このため、$m=m'$ が要求されるので、球面調和関数の直交性は

$$N^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi\ (Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi))^*Y_l^m(\theta,\phi)=\delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

として書かれます。

よって、規格化を含めた球面調和関数は

$$Y_l^m(\theta,\phi)=(-1)^m\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}\qquad(-l\leq m\leq l\ ,\ l=0,1,2,\ldots)$$

$(-1)^m$ は任意ですが、量子力学の話ではほぼ付けて定義されています。これをルジャンドル陪関数に含めて

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

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

と定義することも多いです。球面調和関数は、例えば

$$Y_0^0(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{1}{4\pi}}\qquad(\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi=1\ \Rightarrow\ \sqrt{\frac{1}{4\pi}})$$

$$Y_1^0(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\qquad(\int_0^\pi d\theta\sin\theta\cos^2\theta\int_0^{2\pi}d\phi=1\ \Rightarrow\ \sqrt{\frac{3}{4\pi}})$$

$$Y_1^1(\theta,\phi)=-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\phi}$$

$$Y_1^{-1}(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\phi}$$

$$Y_2^0(\theta,\phi)=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$$

となっています。

角運動量演算子との関係を簡単に示しておきます。z 方向の角運動量演算子 $\hat{L}_z$ は

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x})$$

デカルト座標と極座標の偏微分の関

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
\frac{\partial}{\partial z} &= \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}
\end{aligned}$$

から

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x \\
&= -i\hbar(r\sin\theta\cos\phi(\sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \\
&\quad - r\sin\theta\sin\phi(\sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}) \\
&= -i\hbar(r\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin\theta\cos\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cos^2\phi\frac{\partial}{\partial\phi} \\
&\quad - (r\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \sin\theta\cos\theta\sin\phi\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \sin^2\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) \\
&= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}
\end{aligned}$$

そうすると、$l = 0, 1, 2, \dots$ に対して

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) = -i\hbar P_l^m(\cos\theta)\frac{\partial}{\partial\phi}e^{im\phi} = \hbar m P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} = \hbar m Y_l^m(\theta,\phi) \quad (-l \le m \le l)$$

となるので、角運動量演算子の z 成分の固有関数になっています。
　同様に計算していくと

$$\begin{aligned}
&\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -i\hbar(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) \\
&\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -i\hbar(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}) \\
&\hat{\boldsymbol{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_y^2 = -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}) = -\hbar^2(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi})
\end{aligned}$$

と求まります。$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ は下の補足で求めています。(1) の微分部分は $\hat{\boldsymbol{L}}^2$ に対応してるので、$a = l(l+1)$ から

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi)$$

となっています。このように、$Y_l^m(\theta,\phi)$ は $\hat{\boldsymbol{L}}^2, \hat{L}_z$ の固有関数で、「角運動量演算子」での話に対応しています。
　パリティを見ておきます。「シュレーディンガー方程式の解」で少し触れましたが、演算子としての定義を与えます。波動関数に対しては空間反転 $\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$ を起こす演算子を $\hat{P}$ とすれば

$$\hat{P}\psi(\boldsymbol{r})=\psi(-\boldsymbol{r})$$

$\hat{P}$ をパリティ演算子 (parity operator) と呼びます。もう 1 回作用させると

$$\hat{P}\hat{P}\psi(\boldsymbol{r})=\hat{P}\psi(-\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})$$

なので、$\hat{P}^2=1$ が要求されます。そうすると、$\hat{P}$ の固有値を λ、波動関数 $\psi(\boldsymbol{r})$ がその固有関数であるなら

$$\begin{aligned}\hat{P}\psi(\boldsymbol{r})&=\lambda\psi(\boldsymbol{r})\\ \hat{P}^2\psi(\boldsymbol{r})&=\lambda^2\psi(\boldsymbol{r})\\ \psi(\boldsymbol{r})&=\lambda^2\psi(\boldsymbol{r})\end{aligned}$$

となるので、固有値は ±1 です。固有値が $+1$ のときを正のパリティ、-1 のときを負のパリティと定義されます。関数で言えば、正のパリティなら偶関数、負のパリティなら奇関数です。
　パリティ演算子をルジャンドル陪関数に作用させます。$\boldsymbol{r}$ から $-\boldsymbol{r}$ へは、θ から $\pi-\theta$ に動かし、ϕ から $\phi+\pi$ に動かせば行けるので

$$\begin{aligned}\hat{P}P_l^m(\cos\theta)=P_l^m(\cos(\pi-\theta))=P_l^m(-\cos\theta)=P_l^m(-z)&=\frac{1}{2^nn!}(1-z^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{d(-z)^{l+m}}(z^2-1)^l\\&=(-1)^{l+m}\frac{1}{2^nn!}(1-z^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{dz^{l+m}}(z^2-1)^l\\&=(-1)^{l+m}P_l^m(\cos\theta)\end{aligned}$$

$B(\phi)$ では ϕ が $\phi+\pi$ になるので

$$\hat{P}e^{im\phi}=e^{im(\phi+\pi)}=e^{im\pi}e^{im\phi}=\cos(m\pi)e^{im\phi}=(-1)^me^{im\phi}$$

よって、球面調和関数では

$$\hat{P}Y_l^m=(-1)^{l+m}(-1)^mP_l^me^{im\phi}=(-1)^lY_l^m$$

規格化定数は省いています。このように、波動関数の角度部分のパリティは l に依存します。
　最後に、ルジャンドル陪関数の直交関係が

$$\int_{-1}^1dxP_l^m(x)P_k^m(x)=\frac{2}{(2l+1)}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{lk}$$

となるのを示します。まず、$l \neq k$ としまず。ルジャンドル多項式 P_n のロドリゲスの公式は

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!}\frac{d^n}{dx^n}(x^2-1)^n$$

これとルジャンドル陪関数との関係

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

から

$$\int_{-1}^{1} dx P_l^m(x)P_k^m(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{1}{2^k k!}\int_{-1}^{1} dx(1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l \frac{d^{m+k}}{dx^{m+k}}(x^2-1)^k$$

部分積分をくり返すと

$$\begin{aligned}
&\int_{-1}^{1} dx(1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l \frac{d^{m+k}}{dx^{m+k}}(x^2-1)^k \\
&\quad = \big[(1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l \frac{d^{m+k-1}}{dx^{m+k-1}}(x^2-1)^k\big]_{-1}^{1} \\
&\qquad + (-1)^{-1}\int dx \frac{d}{dx}\big((1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l\big)\frac{d^{m+k-1}}{dx^{m+k-1}}(x^2-1)^k \\
&\quad = (-1)^{-(m+k)}\int dx \frac{d^{m+k}}{dx^{m+k}}\big((1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l\big)(x^2-1)^k
\end{aligned}$$

微分部分で最も x のオーダが高い項は

$$\frac{d^{m+k}}{dx^{m+k}}\big(x^{2m}\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}x^{2l}\big) = \frac{d^{m+k}}{dx^{m+k}}(x^{2m}x^{l-m}) = \frac{d^{m+k}}{dx^{m+k}}x^{m+l}$$

このため、$k > l$ なら 0 になります。そして、どちらを l, k にするかは任意なので

$$\int_{-1}^{1} dx P_l^m p_k^m = 0 \quad (l \neq k)$$

$l = k$ では

$$\int_{-1}^{1} dx P_l^m(x)P_l^m(x) = \frac{(-1)^{-(m+l)}}{2^{2l}(l!)^2}\int dx \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}\big((1-x^2)^m \frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l\big)(x^2-1)^l$$

ライプニッツ則

$$\frac{d^n}{dx^n}(f(x)g(x)) = \sum_{k=0}^{n}\frac{n!}{k!(n-k)!}\frac{d^k f}{dx^k}\frac{d^{n-k}g}{dx^{n-k}}$$

から

$$\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}\big((1-x^2)^m\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l\big)=\sum_{j=0}^{m+l}\frac{(m+l)!}{j!(m+l-j)!}\frac{d^j}{dx^j}(1-x^2)^m\frac{d^{m+l-j}}{dx^{m+l-j}}\frac{d^{m+l}}{dx^{m+l}}(x^2-1)^l$$
$$=\sum_{j=0}^{m+l}\frac{(m+l)!}{j!(m+l-j)!}\frac{d^j}{dx^j}(1-x^2)^m\frac{d^{2m+2l-j}}{dx^{2m+2l-j}}(x^2-1)^l$$

$(1-x^2)^m$ では x^{2m} が最大のオーダなので $j\leq 2m$、$(x^2-1)^l$ では x^{2l} なので $2m+2l-j\leq 2l$ が要求されます。これらは

$$j\leq 2m\ ,\ 2m\leq j$$

となっているので、$j=2m$ のみで成立します。よって

$$\int_{-1}^{1}dxP_l^m(x)P_l^m(x)=\int_{-1}^{1}dx(1-x^2)^m\frac{d^mP_l}{dx^m}\frac{d^mP_l}{dx^m}$$
$$=(-1)^{-(m+l)}\frac{1}{2^{2l}(l!)^2}\int_{-1}^{1}dx(x^2-1)^l\sum_{j=0}^{m+l}\frac{(m+l)!}{j!(m+l-j)!}\frac{d^j}{dx^j}(1-x^2)^m\frac{d^{2m+2l-j}}{dx^{2m+2l-j}}(x^2-1)^l$$
$$=(-1)^{-(m+l)}\frac{1}{2^{2l}(l!)^2}\int_{-1}^{1}dx(x^2-1)^l\frac{(m+l)!}{(2m)!(m+l-2m)!}\frac{d^{2m}}{dx^{2m}}(1-x^2)^m\frac{d^{2m+2l-2m}}{dx^{2m+2l-2m}}(x^2-1)^l$$
$$=(-1)^{-(m+l)}\frac{1}{2^{2l}(l!)^2}\int_{-1}^{1}dx(x^2-1)^l\frac{(l+m)!}{(2m)!(l-m)!}(-1)^m\frac{d^{2m}}{dx^{2m}}x^{2m}\frac{d^{2l}}{dx^{2l}}x^{2l}$$
$$=(-1)^{-(m+l)}\frac{(-1)^m}{2^{2l}(l!)^2}\int_{-1}^{1}dx(x^2-1)^l\frac{(l+m)!}{(2m)!(l-m)!}(2m)!(2l)!$$
$$=(-1)^{-(m+l)}\frac{(-1)^m}{2^{2l}(l!)^2}\frac{(2l)(l+m)!}{(l-m)!}\int_{-1}^{1}dx(x^2-1)^l$$
$$=(-1)^{-(m+l)}\frac{(-1)^{m+l}}{2^{2l}(l!)^2}\frac{(2l)(l+m)!}{(l-m)!}\int_{-1}^{1}dx(1-x^2)^l$$
$$=\frac{1}{2^{2l}(l!)^2}\frac{(2l)!(l+m)!}{(l-m)!}\int_{-1}^{1}dx(1-x^2)^l$$

残っている積分は

$$
\begin{aligned}
J_l = \int dx (1-x^2)^l = & \int dx\ 1 \times (1-x^2)^l \\
& = \left[x(1-x^2)^l \right]_{-1}^{1} - \int_{-1}^{1} dx\ x(-2lx)(1-x^2)^{l-1} \\
& = \int_{-1}^{1} dx\ 2lx^2 (1-x^2)^{l-1} \\
& = \int_{-1}^{1} dx\ (2l - 2l + 2lx^2)(1-x^2)^{l-1} \\
& = \int_{-1}^{1} dx\ (2l - 2l(1-x^2))(1-x^2)^{l-1} \\
& = 2l \int_{-1}^{1} dx (1-x^2)^{l-1} - 2l \int_{-1}^{1} dx (1-x^2)^l \\
& = 2l J_{l-1} - 2l J_l
\end{aligned}
$$

これから漸化式として

$$
J_l = \frac{2l}{2l+1} J_{l-1}
$$

そうすると

$$
\begin{aligned}
J_1 &= \frac{2}{3} J_0 \\
J_2 &= \frac{4}{5} J_1 = \frac{4}{5}\frac{2}{3} J_0 = 2^2 \frac{2 \times 1}{5 \times 3} J_0 \\
J_3 &= \frac{6}{7} J_2 = \frac{6 \times 4 \times 2}{7 \times 5 \times 3} J_0 = 2^3 \frac{3 \times 2 \times 1}{7 \times 5 \times 3} J_0
\end{aligned}
$$

となっているので

$$
J_l = 2^l \frac{l!}{(2l+1)!!} J_0
$$

二重階乗 $n!! = n(n-2)(n-4)\cdots$ は

$$
\begin{aligned}
(2n)!! &= 2n(2n-2)(2n-4)\cdots = 2n \times 2(n-1) \times 2(n-2) \cdots = 2^n n! \\
(2l+1)!! &= (2l+1)(2l-1)(2l-3)\cdots = \frac{(2l+1)!}{(2l)!!} = \frac{(2l+1)!}{2^l l!}
\end{aligned}
$$

となるので

$$
J_l = (2^l)^2 \frac{(l!)^2}{(2l+1)!} J_0 = 2^{2l+1} \frac{(l!)^2}{(2l+1)!} \qquad (J_0 = \int_{-1}^{1} dx = 2)
$$

これを入れて

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

よって、ルジャンドル陪関数の直交関係は

$$\int_{-1}^{1} dx P_l^m(x) P_k^m(x) = \frac{2}{(2l+1)} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{lk}$$

・補足

$\hat{\boldsymbol{L}}^2$ を求めます。$\hat{\boldsymbol{L}}$ は

$$\hat{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{x} \times \hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar(\boldsymbol{x} \times \nabla)$$

なので

$$\hat{\boldsymbol{L}}^2 = -\hbar^2 (\boldsymbol{x} \times \nabla) \cdot (\boldsymbol{x} \times \nabla)$$

極座標 (r, θ, ϕ) での基底を $\boldsymbol{e}_r, \boldsymbol{e}_\theta, \boldsymbol{e}_\phi$ として

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{x} \times \nabla &= (r\boldsymbol{e}_r) \times (\boldsymbol{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \boldsymbol{e}_\phi \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}) \\
&= (\boldsymbol{e}_r \times \boldsymbol{e}_\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + (\boldsymbol{e}_r \times \boldsymbol{e}_\phi) \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\
&= \boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}
\end{aligned}$$

極座標の基底は直交基底なので、ベクトル積は $\boldsymbol{e}_r, \boldsymbol{e}_\theta, \boldsymbol{e}_\phi$ を $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3$ とすれば、レヴィ・チビタ記号 ϵ_{ijk} $(\epsilon_{123} = +1)$ を使って

$$\boldsymbol{e}_i \times \boldsymbol{e}_j = \epsilon_{ijk} \boldsymbol{e}_k$$

となっています。内積を取って

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{L}}^2 =& -\hbar^2 (\boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}) \cdot (\boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}) \\
=& -\hbar^2 \big(\boldsymbol{e}_\phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta}) + \boldsymbol{e}_\theta \cdot \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi} (\boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}) - \boldsymbol{e}_\phi \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} (\boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}) - \boldsymbol{e}_\theta \cdot \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \phi} (\boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial \theta}) \big)
\end{aligned}$$

これの基底の微分で 0 にならないのは

$$\frac{\partial \boldsymbol{e}_\theta}{\partial \theta} = -\boldsymbol{e}_r \ , \ \frac{\partial \boldsymbol{e}_\theta}{\partial \phi} = \boldsymbol{e}_\phi \cos\theta \ , \ \frac{\partial \boldsymbol{e}_\phi}{\partial \phi} = -\boldsymbol{e}_r \sin\theta - \boldsymbol{e}_\theta \cos\theta$$

なので

$$
\begin{aligned}
&\boldsymbol{e}_\phi \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}(\boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial\theta}) = \boldsymbol{e}_\phi \cdot \frac{\partial \boldsymbol{e}_\phi}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \boldsymbol{e}_\phi \cdot \boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} = \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} \\
&\boldsymbol{e}_\theta \cdot \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}(\boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}) = \boldsymbol{e}_\theta \cdot \frac{\partial \boldsymbol{e}_\theta}{\partial\phi}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \boldsymbol{e}_\theta \cdot \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \\
&\boldsymbol{e}_\phi \cdot \frac{\partial}{\partial\theta}(\boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}) = \boldsymbol{e}_\phi \cdot \frac{\partial \boldsymbol{e}_\theta}{\partial\theta}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} + \boldsymbol{e}_\phi \cdot \boldsymbol{e}_\theta \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} = 0 \\
&\boldsymbol{e}_\theta \cdot \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}(\boldsymbol{e}_\phi \frac{\partial}{\partial\theta}) = \boldsymbol{e}_\theta \cdot \frac{\partial \boldsymbol{e}_\phi}{\partial\phi}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \boldsymbol{e}_\theta \cdot \boldsymbol{e}_\phi \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\theta} = -\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}
\end{aligned}
$$

よって

$$
\hat{\boldsymbol{L}}^2 = -\hbar^2(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}) = -\hbar^2(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) - \frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2})
$$

となります。