振动+转动

振动回顾

振动

量子谐振子对应的薛定谔方程：

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\left|\psi\right\rangle+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\left|\psi\right\rangle=E\left|\psi\right\rangle$$

令$\xi=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x,\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}},\lambda=\frac{2E}{\hbar\omega}$，可以将该方程写为：

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}+(\lambda-\xi^2)\psi=0$$

由于自然边界条件要求波函数载无穷远处收敛，令ξ趋于无穷，可以得到渐进解$\psi\sim e^{-\xi^2/2}$,由此可以将波函数的解写作：

$$\psi=e^{-\xi^2/2}H(\xi)$$

将该解代回原方程，可以得到如下二阶常微分方程：

$$\frac{d^2H}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH}{d\xi}+(\lambda-1)H=0$$

可以使用级数解法求得该常微分方程，该方程的解记为**埃尔米特多项式**，几个常用的形式见下：

$$\begin{cases}H_0=1\\H_1=2\xi\\H_2=4\xi^2-2\\H_3=8\xi^3-12\xi\\H_n=(-1)^ne^{x^2}\dfrac{d^n}{dx^n}e^{-x^2}\end{cases}$$

最后波函数的解（归一化后）见下：

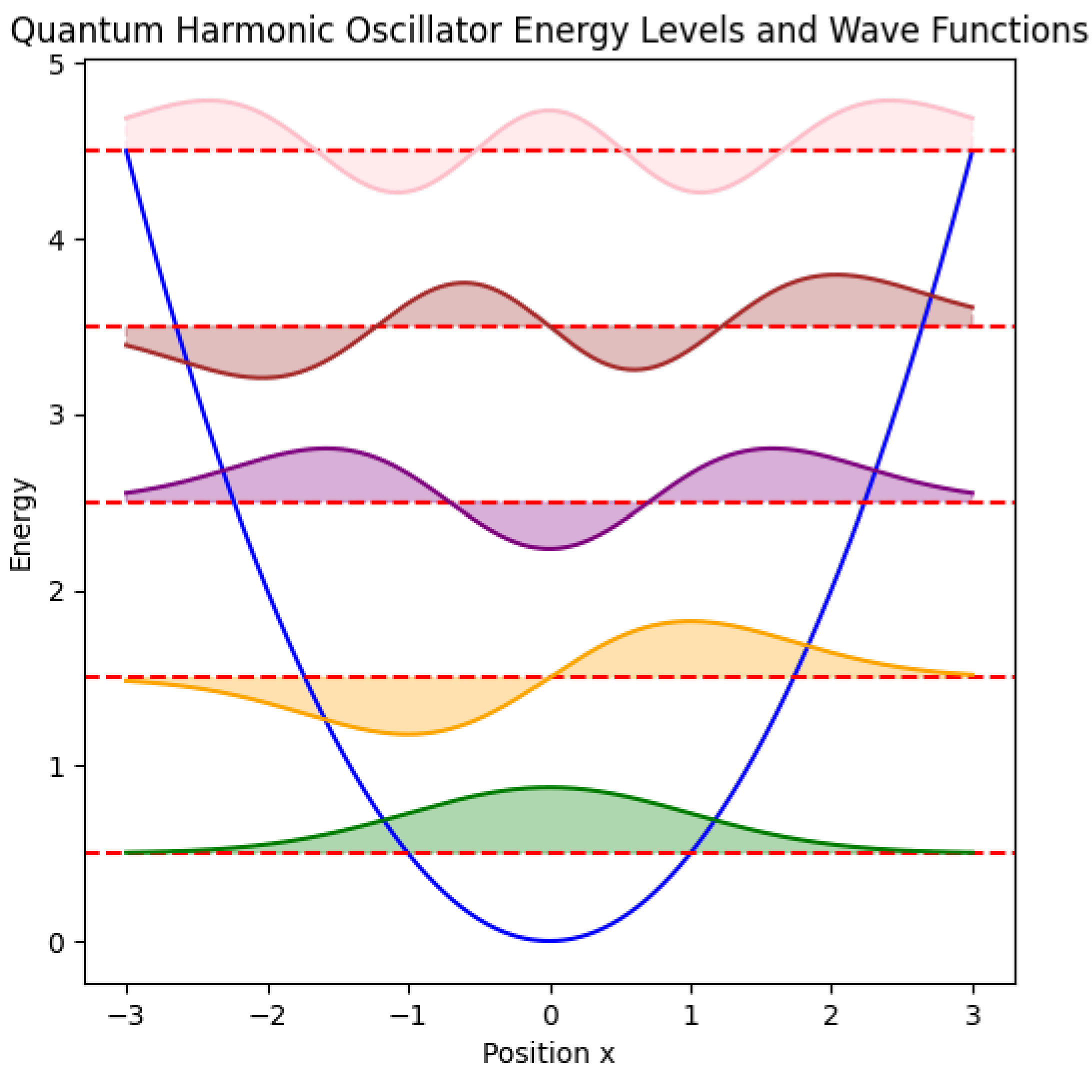
$$\psi_n(x)=(\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{\frac{1}{4}}\frac{1}{\sqrt{2^nn!}}H_n(\xi)e^{-\xi^2/2}$$

其**本征能量**

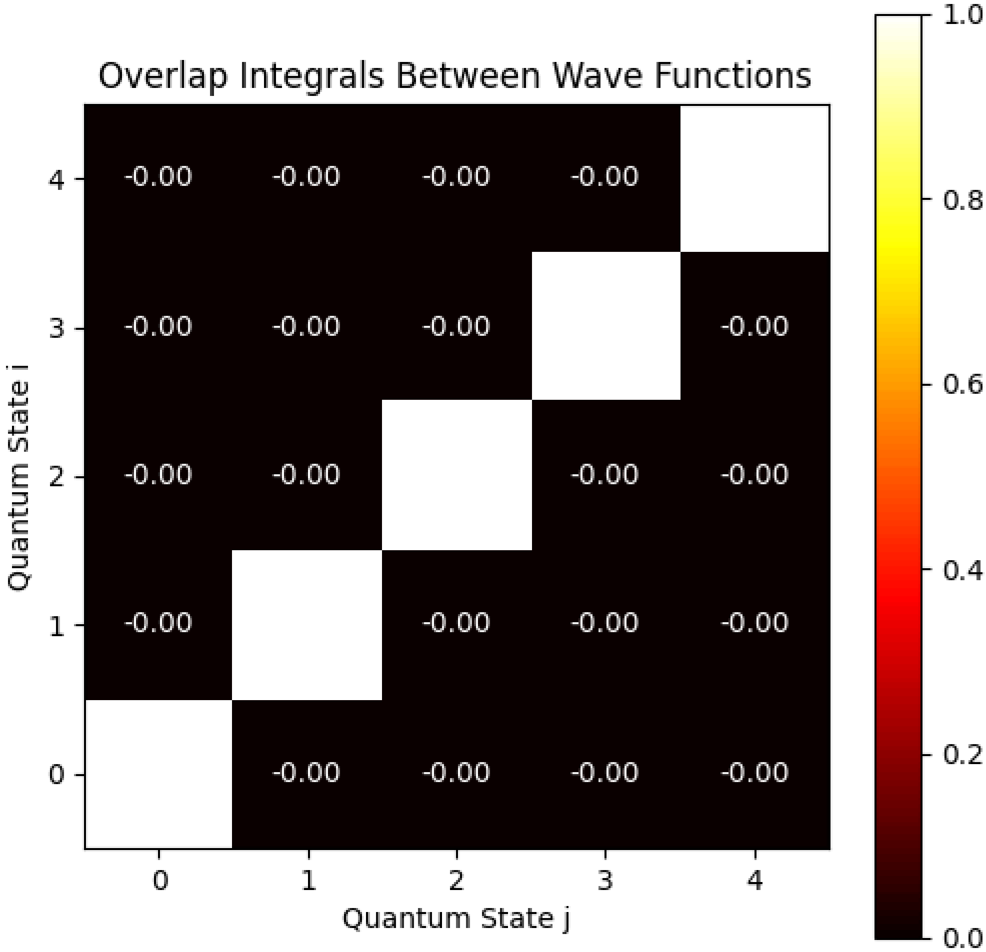
$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

（这里本征能量的选取涉及到截断条件$\lambda = 2n + 1$,真有兴趣的同学可以参看维基百科）

（还有一种使用升降算符求振动本征态的神奇的方法感兴趣也可以找知乎/维基百科）



其中r是径向坐标，θ是极角，ϕ是方位角。



转动回顾

转动

考虑三维拉普拉斯方程：

$$\Delta u = 0$$

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

其中r是径向坐标，θ是极角，ϕ是方位角。

假设u可以分解为径向和角向分量：

$$u(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi)$$

则三维拉普拉斯方程变为：

$$\frac{Y}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr}+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial^2\phi}=0$$

接下来是分离变量的步骤：

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr}+\frac{1}{Y\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}+\frac{1}{Y\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial^2\phi}=0$$

令$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}r^2\frac{dR}{dr}=l(l+1)$，则可以得到：

$$\begin{cases} r^2\dfrac{d^2R}{dr^2}+2r\dfrac{dR}{dr}-l(l+1)R=0 \\ \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\dfrac{\partial Y}{\partial\theta}+\dfrac{1}{\sin^2\theta}\dfrac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}+l(l+1)Y=0 \end{cases}$$

这里第一个方程就是欧拉方程，解的形式为$R(r)=Cr^l+\frac{D}{r^{l+1}}$，第二个方程可以进一步做变量代换，这里直接给出变量代换后的结果：

$$\begin{cases} \dfrac{1}{\sin\theta}\dfrac{d}{d\theta}\sin\theta\dfrac{d\Theta}{d\theta}+[l(l+1)-\dfrac{m^2}{\sin^2\theta}]\Theta=0 \\ \dfrac{d^2\Phi}{d\phi^2}+m^2\Phi=0 \end{cases}$$

这里进行了$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi)$的变量分离，其中第三个方程的解为$\Phi=e^{im\phi}$，第二个方程为连带勒让德方程，其一个有限解为连带勒让德多项式，记做$P_l^m(x)$：

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

其中$|m|<l, x=\cos\theta$（有关该**常微分**方程解法可以参考常点领域的级数解法），略去归一化步骤，我们最终可以得到方程

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}+l(l+1)Y=0$$

的解为球函数

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

值得注意的是，~~如果大家没有忘掉结谱1的内容~~角动量算符的平方正是：

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

由此我们可以解刚体转动的薛定谔方程：

$$\frac{\hat{L}^2}{2I} \left|\psi\right\rangle = E \left|\psi\right\rangle$$

令$E = J(J+1)/2I$，对照形式易得该薛定谔方程的本征态即为球函数$Y_J^m(\theta, \phi)$，本征能量即为$E = J(J+1)\hbar^2/2I$。