# 三維空間球殼上的運動

一個粒子在三維空間中的動能 operator 以球座標可寫成

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\hat{\Lambda}^2\right)$$
$$\hat{\Lambda}^2 = \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} \qquad (1)$$

當粒子被限制在一球殼上運動時，$r$ 為定值；若系統並無位能，則薛丁格方程式可簡化為

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\hat{\Lambda}^2\psi = E\psi$$
$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\hat{\Lambda}^2 \qquad (2)$$

我們設

$$\psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad (3)$$

由 (2) 式，求能量的 eigenvalues 和 eigenfunctions 就等於求角動量平方的 eigenvalue 和 eigenfunctions。

$$\hat{L}^2\psi = c\psi \qquad (4)$$

由 (1), (2), (3) 我們得到：

$$-\hbar^2\left(\frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi + \frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta\right) = c\Theta\Phi \qquad (5)$$

二側同除 $\Theta\Phi$

$$\frac{1}{\Phi \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi + \frac{1}{\Theta \sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta = \frac{-c}{\hbar^2}$$

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi + \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta = \frac{-c}{\hbar^2}\sin^2\theta \tag{6}$$

上式若要成立，第一項必須爲一負的常數

$$\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi = -m^2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi = -m^2\Phi \tag{7}$$

$$\Phi = Ae^{im\phi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$$

(7) 式與二維空間圓周運動能量(或 z 軸角動量)的 eigenfunction 是一樣的，$m$ 必須是整數 (0, ±1, ±2, …) 才合理。

將 (7) 式代入 (5) 式：

$$-\hbar^2\left(\frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}e^{im\phi} + \frac{e^{im\phi}}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\Theta\right) = c\Theta e^{im\phi} \tag{8}$$

$$\frac{-m^2\Theta}{\sin^2\theta} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\sin\theta\frac{d}{d\theta}\Theta = -\frac{c}{\hbar^2}\Theta$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \cot\theta\frac{d\Theta}{d\theta} - \frac{-m^2\Theta}{\sin^2\theta} = -\frac{c}{\hbar^2}\Theta \tag{9}$$

令 $w = \cos\theta$ (10)

$$\Theta(\theta) = G(w) \tag{11}$$

利用 chain rule 的代換，(9) 式可改寫成

$$(1-w^2)\frac{d^2G}{dw^2}-2w\frac{dG}{dw}+\left[\frac{c}{\hbar^2}-\frac{m^2}{1-w^2}\right]G=0 \qquad (12)$$

令

$$G(w)=(1-w^2)^{|m|/2}H(w) \qquad (13)$$

將 $G, G', G''$ 帶入(12)式

$$(1-w^2)H''-2(|m|+1)wH'+\left[\frac{c}{\hbar^2}-|m|(|m|+1)\right]H=0 \qquad (14)$$

接下來我們使用多項式解法來求 $H$

$$H(w)=\sum_0^\infty a_j w^j \qquad (15)$$

將 $H,H',H''$ 帶入(14)式

$$\sum_{j=0}^\infty\left[(j+2)(j+1)a_{j+2}+(-j^2-j-2|m|j+\frac{c}{\hbar^2}-|m|^2-|m|)a_j\right]w^j=0 \qquad (16)$$

讓各項係數爲零，我們得到係數間的關係要滿足：

$$a_{j+2}=\frac{(j+|m|)(j+|m|+1)-c/\hbar^2}{(j+1)(j+2)}a_j \qquad (17)$$

(15)-(17) 是所代表的無窮多項式並不是合理的波函數，但在某些 $c$ 值下，(16)可以變成有限項的多項式。

若要(16)式在第 $k$ 項以後爲零

$$c=\hbar^2(k+|m|)(k+|m|+1),\ k=0,1,2,\cdots \qquad (18)$$

令

$$l\equiv k+|m|,\ l=0,1,2,\cdots \qquad (19)$$

$$c = l(l+1)\hbar^2,\ l = 0, 1, 2, \cdots \tag{20}$$

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi \tag{21}$$

因此，角動量的平方是量子化的，而波函數可以寫成：

$$\psi(\theta,\phi) = \Theta_{l,m}(\theta)\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = Y_{l,m} \tag{22}$$

通常也稱爲 spherical harmonics

由 (19), $m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$ (23)

$$\Theta(\theta) = G(\cos\theta)$$

$$= \sin^{|m|}\theta \sum_{j=0,2,\cdots}^{k} a_j \cos^j\theta,\ k = l - |m| = \text{even, or} \tag{24}$$

$$= \sin^{|m|}\theta \sum_{j=1,3,\cdots}^{k} a_j \cos^j\theta,\ k = l - |m| = \text{odd} \tag{25}$$

(23), (24) 分別代表 $k$ 爲偶數或奇數時 $\Theta(\theta)$ 的解。

$l = 0$ 時，$m = 0$, $\Theta(\theta)$ 爲一常數，normalized wavefunction 是：

$$\Theta_{0,0}(\theta) = \frac{\sqrt{2}}{2} \tag{26}$$

$l = 1$ 時，$m = 0, \pm 1$：

$$\Theta_{1,0}(\theta) = \frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta \tag{27}$$

$$\Theta_{1,\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta \tag{28}$$

$l = 2$ 時，$m = 0, \pm 1, \pm 2$：

$$\Theta_{2,0}(\theta) = \frac{\sqrt{10}}{4}(3\cos^2\theta - 1) \tag{29}$$

$$\Theta_{2,\pm 1}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin\theta \cos\theta \tag{30}$$

$$\Theta_{2,\pm 2}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{2} \sin^2\theta \tag{31}$$

因爲

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \tag{32}$$

由 (7), (32) 我們可以得到

$$\hat{L}_z Y_{l,m} = m\hbar \ Y_{l,m} \tag{33}$$

$m$ 的物理意義爲 z-component angular momentum

三維空間球殼上運動，或雙原子分子的旋轉能量的 eigenvalues 爲：

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \frac{\hat{L}^2}{2I}\psi = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}\psi \\ E_l &= \frac{l(l+1)}{2I}, l = 0, 1, 2, \cdots \end{aligned} \tag{34}$$

其中 $I = \mu r^2$ 爲轉動慣量。

依此能階公式，雙原子分子的鍵長可以很容易由微波光譜的譜線求得。