

CHAPTER 6

氫原子的量子理論

Quantum Theory of the Hydrogen Atom

6.1 氫原子的薛丁格方程式

Schrödinger's Equation for the Hydrogen Atom

電子在三維空間中的薛丁格方程式，也是我們在氫原子中必須使用的方程式為

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (6.1)$$

在此位能為

電位能

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (6.2)$$

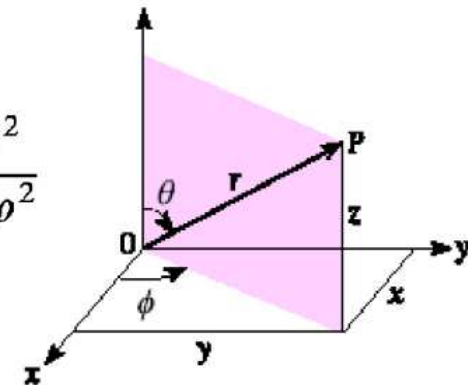
負電荷 $-e$ 與另一個電荷 $+e$ 的距離為 r 時的電位能。

Laplacian operator or "del squared" $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$$\text{Laplacian operator or "del squared"} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

球面座標系

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



$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

將式 (6.2) 中的位能 U 帶入且將整個方程式乘上 $r^2 \sin^2 \theta$ ，我們得到

氫原子

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)$$

$$+ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \psi = 0$$

(6.4)

6.2 變數分離 Separation of Variables

以球狀極座標來表示氫原子之薛丁格方程式的好處為在此形式中，方程式可分離為三個獨立的方程式，每個方程式僅和單一座標有關，在此這樣的分離是可能的，因為波函數 $\psi(r, \theta, \phi)$ 為三個不同函數的乘積形式： $R(r)$ 只和 r 有關， $\Theta(\theta)$ 僅和 θ 有關，而 $\Phi(\phi)$ 僅和 ϕ 有關。當然，我們並不知道這樣的分離是可能的，但我們可以藉著假設

$$\text{氫原子波函數} \quad \underline{\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)} \quad (6.5)$$

然後看它是否推導出我們想要的變數分離。

$$\sin^2 \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \psi = 0 \quad (6.4)$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \Theta \Phi \frac{\partial R}{\partial r} = \Theta \Phi \frac{dR}{dr} \\ \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = R \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = R \Phi \frac{d\Theta}{d\theta} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} = R \Theta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = R \Theta \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \end{array} \right.$$

當我們將 ψ 以 $R\Theta\Phi$ 帶入氫原子的薛丁格方程式並且將整個方程式除以 $R\Theta\Phi$ ，我們發現

$$\begin{aligned} \frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \\ + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \end{aligned}$$

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = \underbrace{-\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi^2}{d\phi^2}}_{=m_l^2} \quad (6.7)$$

此方程式僅在兩邊都等於相同的常數時才會正確，因為它們為不同變數的函數。如我們所看到的，將此常數表示為 m_l^2 是很方便的，因此函數 Φ 的微分方程式為

$$\underbrace{-\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi^2}{d\phi^2}}_{=m_l^2} = m_l^2 \quad (6.8)$$

再來我們將 m_l^2 代入式 (6.7) 的右邊，並將整個方程式除以 $\sin^2 \theta$ ，且排列不同項目可得到

$$\underbrace{\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right)}_{\text{left side}} = \underbrace{\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)}_{\text{right side}} \quad (6.9)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad \boxed{= l(l+1)} \quad (6.9)$$

同樣地我們得到不同變數出現在兩邊的方程式，且兩邊都等於相同的常數，此常數為 $l(l+1)$ ，同樣地選擇此常數的原因將會在後面的章節中變得更為明顯，因此 Θ 和 R 函數的方程式為

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1) \\ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1) \end{array} \right. \quad (6.10)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1) \quad (6.11)$$

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi^2}{d\phi^2} = m_l^2$$

$$\frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = l(l+1)$$

式 (6.8), (6.10) 和 (6.11) 通常可寫成

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = l(l+1)$$

Φ 的方程式

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m_l^2 \Phi = 0 \quad (6.12)$$

Θ 的方程式

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (6.13)$$

R 的方程式

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (6.14)$$

每個方程式都為單一變數之單一函數的常微分方程式，只有 R 的方程式和位能 $U(r)$ 有關。

我們已經完成簡化氫原子的薛丁格方程式的工作，起初是由擁有三個變數之函數 ψ 的偏微分方程式開始，很顯然地，式 (6.5) 中的假設是有效的。

6.3 量子數 Quantum Numbers

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m_l^2\Phi = 0 \quad \Phi \text{ 的方程式} \quad (6.12)$$

這些方程式中的第一個方程式 (6.12) 很容易就可以解出來，結果為

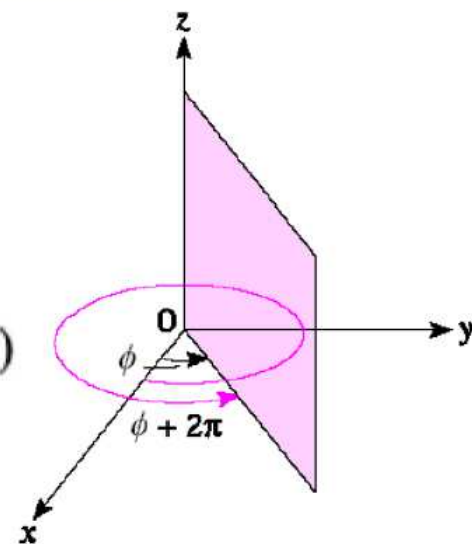
$$\Phi(\phi) = Ae^{im_l\phi}$$

如我們所知道的，完整波函數 ψ 中的分量 Φ ，必須遵守的條件之一為在空間中的某一點時只能有單一值。從圖 6.2 中， ϕ 和 $\phi + 2\pi$ 都指到了相同的經線，因此 $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$

$$\Rightarrow 1 = e^{im_l 2\pi}$$

$$\Rightarrow m_l \text{ 為 } 0 \text{ 或是正負整數}$$

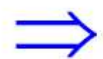
稱為氫原子的磁量子數(magnetic quantum number)



$$\text{\textbf{\textit{\theta}} 的方程式} \quad \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (6.13)$$

式 (6.13) 為 $\Theta(\theta)$ 的微分方程式，可得到常數 l 為大於或等於 $|m_l|$ 的整數解
 常數 l 稱為軌道量子數(orbital quantum number) $|m_l| \leq l$

$\Theta(\theta)$ are polynomials in $\cos\theta$ known as **associated Legendre polynomials**
 (見表6.1)



$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

l	m_l	$\Phi(\phi)$	$\Theta(\theta)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$
2	± 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm 2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$

$$R \text{ 的方程式} \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (6.14)$$

最後一道方程式 (6.14) 為氫原子波函數 ψ 的半徑部分 $R(r)$ ，也需要特殊的條件才能解出，此條件是 E 必須為正或是為 E_n 中的其中一個值（表示電子束縛於原子），如下所示

$$E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{E_1}{n^2} \quad n=1, 2, 3, \dots \quad (6.16)$$

我們認出這個式子與波耳的氫原子能階公式完全一樣。
Eq. (4.15)

解出式 (6.14) 的另一個必須遵守的條件為 n （principal quantum number：主量子數）必須等於或大於 $l+1$ ，這個條件可以表示為對於 l 的限制條件

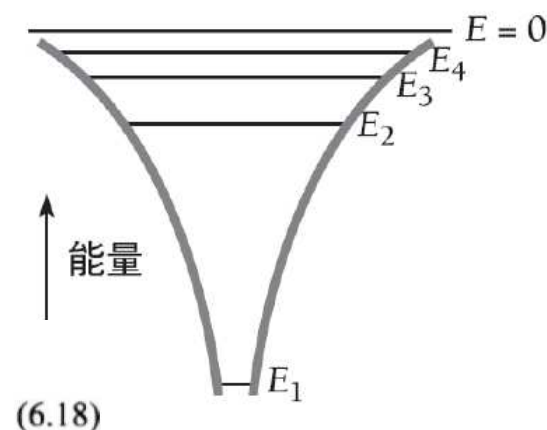
$$l \leq (n-1)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$\Rightarrow E_n$ 的簡併度（degeneracy）為 n^2

$$\psi = R_{nl} \Theta_{lm_l} \Phi_{m_l}$$

$n=1, 2, 3$ 的波函數 R , Θ , Φ 和 ψ 都列在表 6.1 中



我們可將三個量子數 n, l, m 允許的值列出：

主量子數
principal quantum number

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

電子能量的量子化

軌道量子數
orbital quantum number

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

軌道角動量的大小的量子化

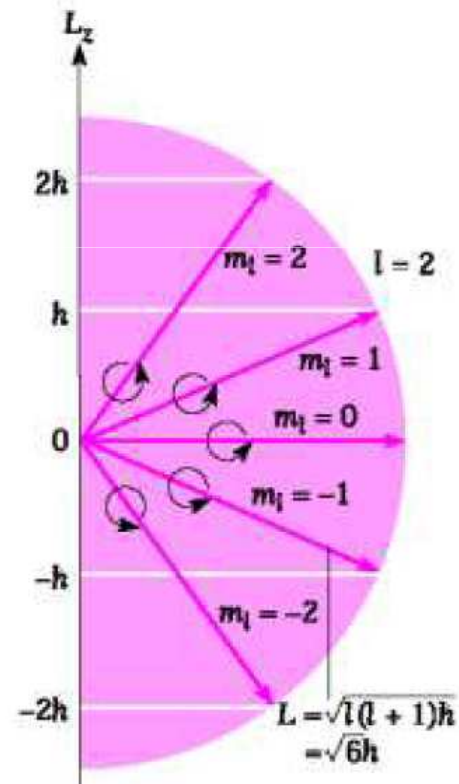
磁量子數
magnetic quantum number

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

軌道角動量的方向的量子化

軌道角動量的大小 $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$

軌道角動量的 z 方向分量 $L_z = m_l \hbar$



ORBITAL ANGULAR MOMENTUM

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$
$$L_x = yp_z - zp_y$$
$$L_y = zp_x - xp_z$$
$$L_z = xp_y - yp_x$$

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

球面座標系

$$\hat{L}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$
$$\hat{L}_y = i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$
$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad \rightarrow \quad \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \psi_{nlm_l} &= -i\hbar \frac{\partial \psi_{nlm_l}}{\partial \varphi} = R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \left[-i\hbar \frac{d\Phi_{m_l}(\varphi)}{d\varphi} \right] \quad \Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi} \\ &= R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) [-i\hbar im_l \Phi_{m_l}(\varphi)] = m_l \hbar R_{nl}(r) \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi) \end{aligned}$$

$$\hat{L}_z \psi_{nlm_l} = m_l \hbar \psi_{nlm_l} \quad \Leftrightarrow \quad L_z = m_l \hbar$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{L}^2 \psi_{nlm_l} = l(l+1) \hbar^2 \psi_{nlm_l} \quad \Leftrightarrow \quad L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$$

$$\text{\textbf{\textit{\theta}} 的方程式} \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (6.13)$$

6.5 軌道量子數 Orbital Quantum Number

$$R \text{ 的方程式} \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (6.14)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} R(r) + U(r) R(r) = ER(r)$$

$$\text{KE}_{\text{radial}} + \text{KE}_{\text{orbital}} + U = E$$

$$\Rightarrow \text{KE}_{\text{orbital}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

因為電子的軌道動能和角動量的大小分別為

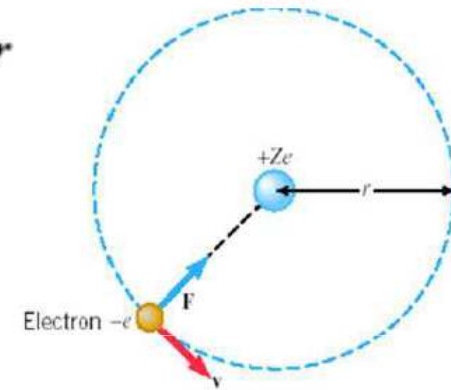
$$KE_{\text{orbital}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

$$KE_{\text{orbital}} = \frac{1}{2}mv_{\text{orbital}}^2$$

$$L = mv_{\text{orbital}}r$$

我們可以將軌道動能寫成

$$KE_{\text{orbital}} = \frac{L^2}{2mr^2}$$



$\Rightarrow$ 軌道角動量的大小

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

角動量能階的命名

我們通常以字母將電子角動量能階分類， s 對應到 $l=0$ ， p 對應到 $l=1$ ，依此類推，根據以下的排列規則

	$l = 0$	1	2	3	4	5	$6 \dots$
角動量能階	s	p	d	f	g	h	$i \dots$

這個特別的編碼是由實驗上許多被分類的序列而來，它們被稱為銳線(sharp)、主線(principal)、散線(diffuse)和基線(fundamental)，且在氫原子理論發展出來之前就已經存在了。因此一個 s 能階並沒有角動量， p 能階的角動量為 $\sqrt{2}\hbar$ ，依此類推。

象徵軌道角動量的總量子數和字母結合，提供了原子電子能階方便且廣泛使用的符號，舉例來說，在這個符號中， $n=2$ 且 $l=0$ 的能階為 $2s$ 能階，而 $n=4$ 且 $l=2$ 的能階為 $4d$ 能階，表 6.2 列出了 $n=1$ 至 6， $l=0$ 至 5 時，原子中電子能階的表示符號。

表 6.2 原子的電子能階。

	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	$l=5$
$n=1$	$1s$					
$n=2$	$2s$	$2p$				
$n=3$	$3s$	$3p$	$3d$			
$n=4$	$4s$	$4p$	$4d$	$4f$		
$n=5$	$5s$	$5p$	$5d$	$5f$	$5g$	
$n=6$	$6s$	$6p$	$6d$	$6f$	$6g$	$6h$

6.6 磁量子數 Magnetic Quantum Number

如果我們讓磁場方向和 z 軸平行時， $\mathbf{L}$ 在此方向上的分量為

$$\text{空間量子化} \quad L_z = m_l \hbar \quad m_l = \pm 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (6.22)$$

space quantization

在特定 l 值的情況中， m_l 值可能的範圍從 $+l$ 至 $-l$ ，故在磁場中的角動量向量 $\mathbf{L}$ 的可能轉向數量為 $2l+1$ 。當 $l=0$ 時， L_z 僅可能為 0；當 $l=1$ ， L_z 可能為 $\hbar$ ，0 或 $-\hbar$ ；當 $l=2$ ， L_z 可能為 $2\hbar$ ， $\hbar$ ，0， $-\hbar$ 或 $-2\hbar$ 等數值。

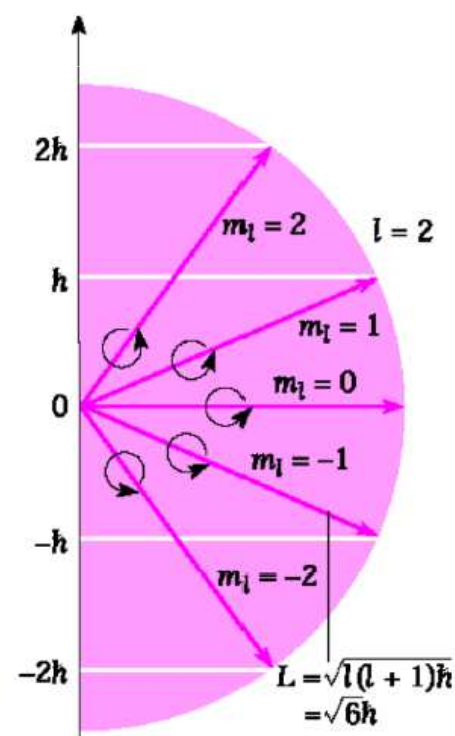
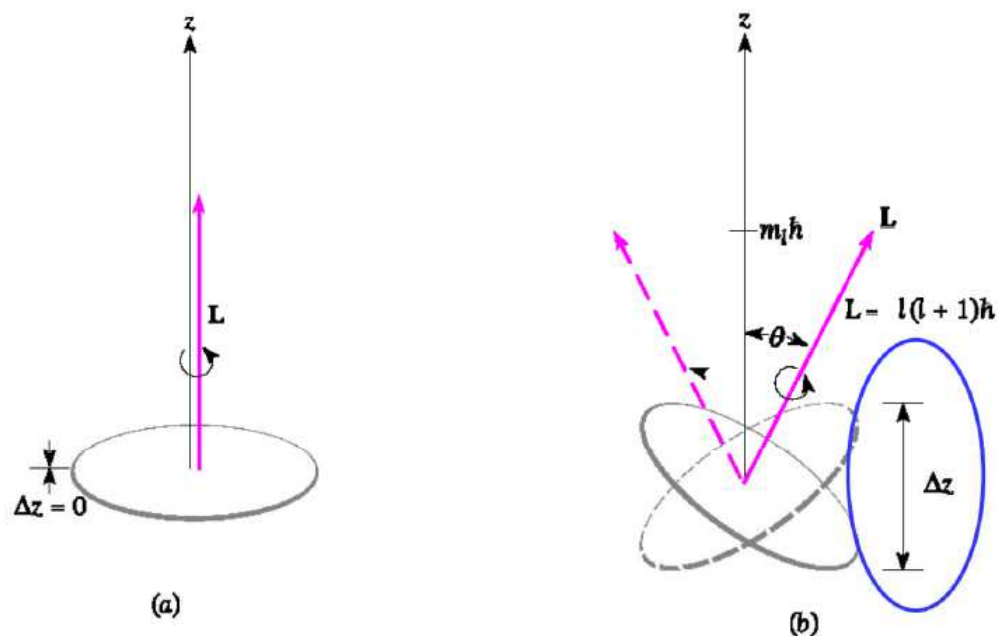


圖6.4 軌道角動量的空間量子化。在此軌道量子數為 $l=2$ ，故磁量子數 m_l 將有 $2l+1=5$ 個可能值，每個值對應到相對於 z 軸之不同的轉向。

測不準原理和空間量子化

為何只有一個 $\mathbf{L}$ 的分量被量子化，答案是 $\mathbf{L}$ 不能指向任意特定方向，但是可以指向空間的角錐使其投影量 $L_z = m_l \hbar$ 。如果不是這樣的話，將會違背測不準原理。如果 $\mathbf{L}$ 固定在空間中， L_x ， L_y 和 L_z 具有明確值，電子將會被限制於某一特定平面。舉例來說，如果 L 在 z 方向上，電子將永遠在 xy 平面上（圖 6.5a），這僅會發生於電子動量在 z 方向上的分量 p_z 永遠不確定時，且當然，如果它是氫原子的一部分時，這將永遠不可能發生。

圖6.5 測不準原理禁止角動量向量 $\mathbf{L}$ 在空間中具有確定的方向。



6.7 電子機率密度 Electron Probability Density

氫原子中對應到電子波函數 $\psi = R\Theta\Phi$ 的機率密度 $|\psi|^2$ 為

$$|\psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 \quad (6.23)$$

因此在無限小體積 dV 中發現電子的機率為 $|\psi|^2 dV$

其中在球面座標中的體積元素(volume element)

$$dV = (dr)(r d\theta)(r \sin \theta d\phi) = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

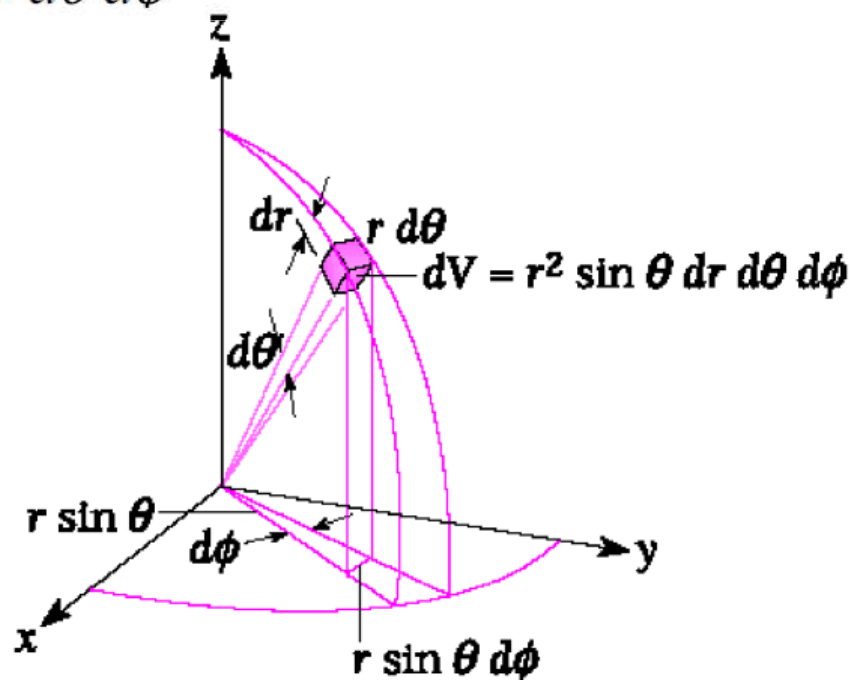


圖6.9 在球面座標中的體積元素。

電子雲圖

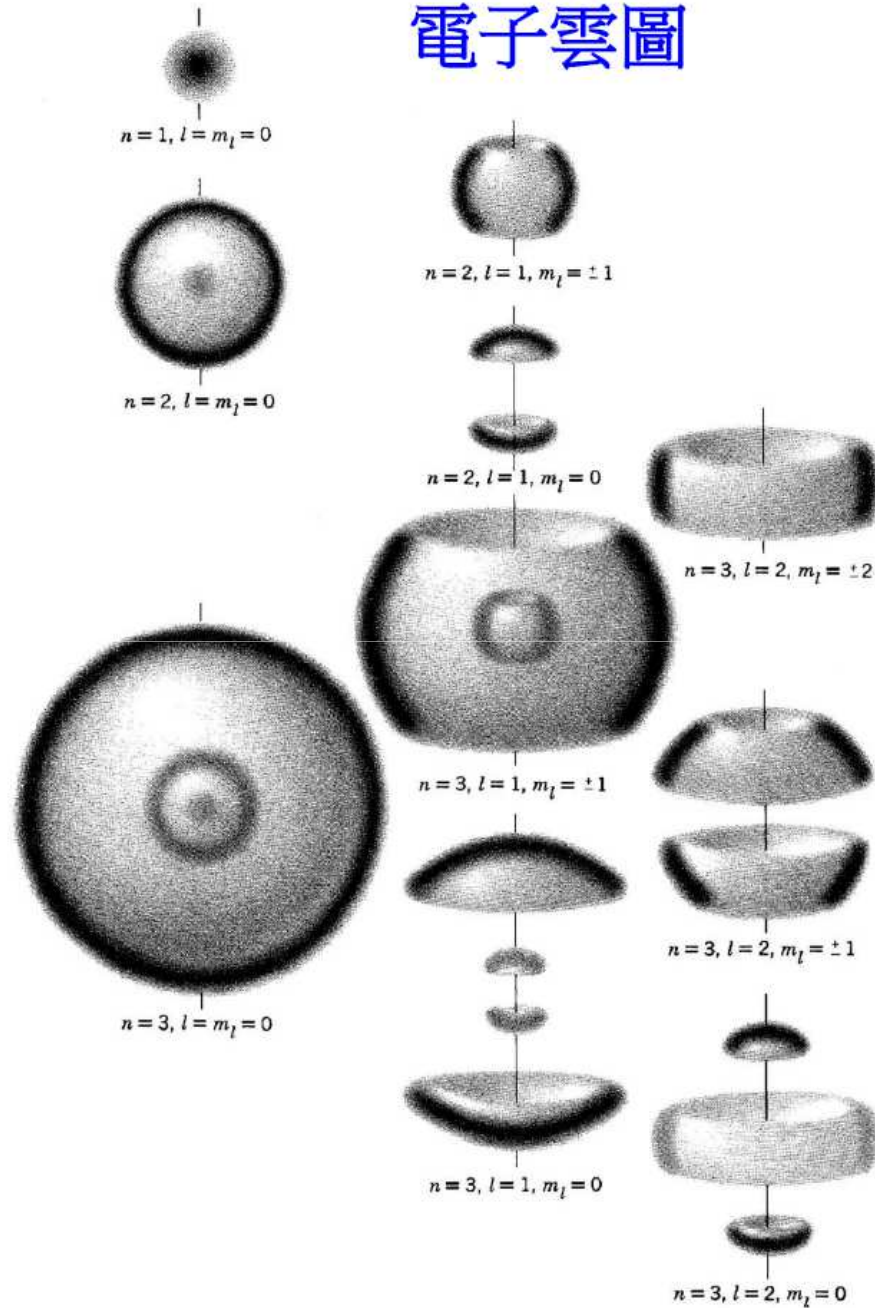


Figure 7-10 An artist's conception of the three-dimensional appearance of several one-electron atom probability density functions. For each of the drawings a line represents the z axis. If **all** the probability densities for a given n and l are combined, the result is **spherically symmetrical**.

(see also Beiser's Fig.6.12)

以下將分別討論徑向 r 和角度 θ , ϕ 的相關性

$$|\psi|^2 dV$$

$$|\psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2$$

$$dV = (dr)(r d\theta)(r \sin \theta d\phi)$$

徑向機率密度 (radial probability density) $P(r)$

其中 $P(r) dr$ 為在 r 和 $r + dr$ 之間的球狀殼層中發現電子的機率

$$\begin{aligned} P(r) dr &= r^2 |R|^2 dr \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\phi \\ &= r^2 |R|^2 dr \end{aligned}$$

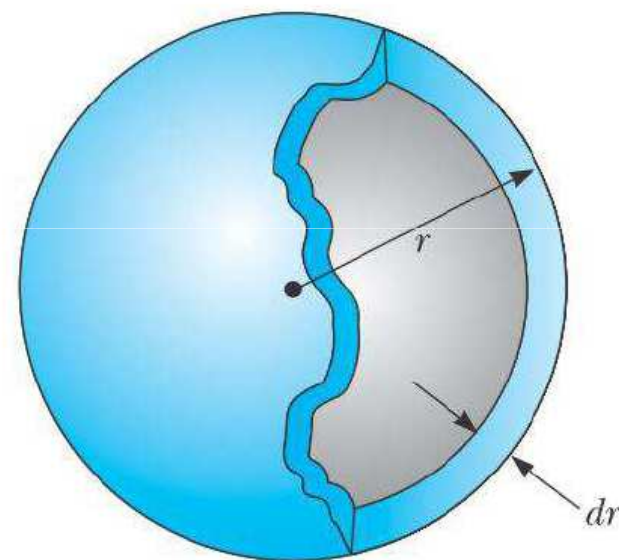


圖6.10 在氫原子的球狀殼層中，距離原子核為 r 和 $r + dr$ 之間找到電子的機率為 $P(r) dr$ 。

對於1s電子而言，徑向機率密度 $P(r)$ 的極大值發生於 $r = a_0$ 處 (習題 6-15)，但 r 的平均值為 $1.5a_0$ (習題 6-20)

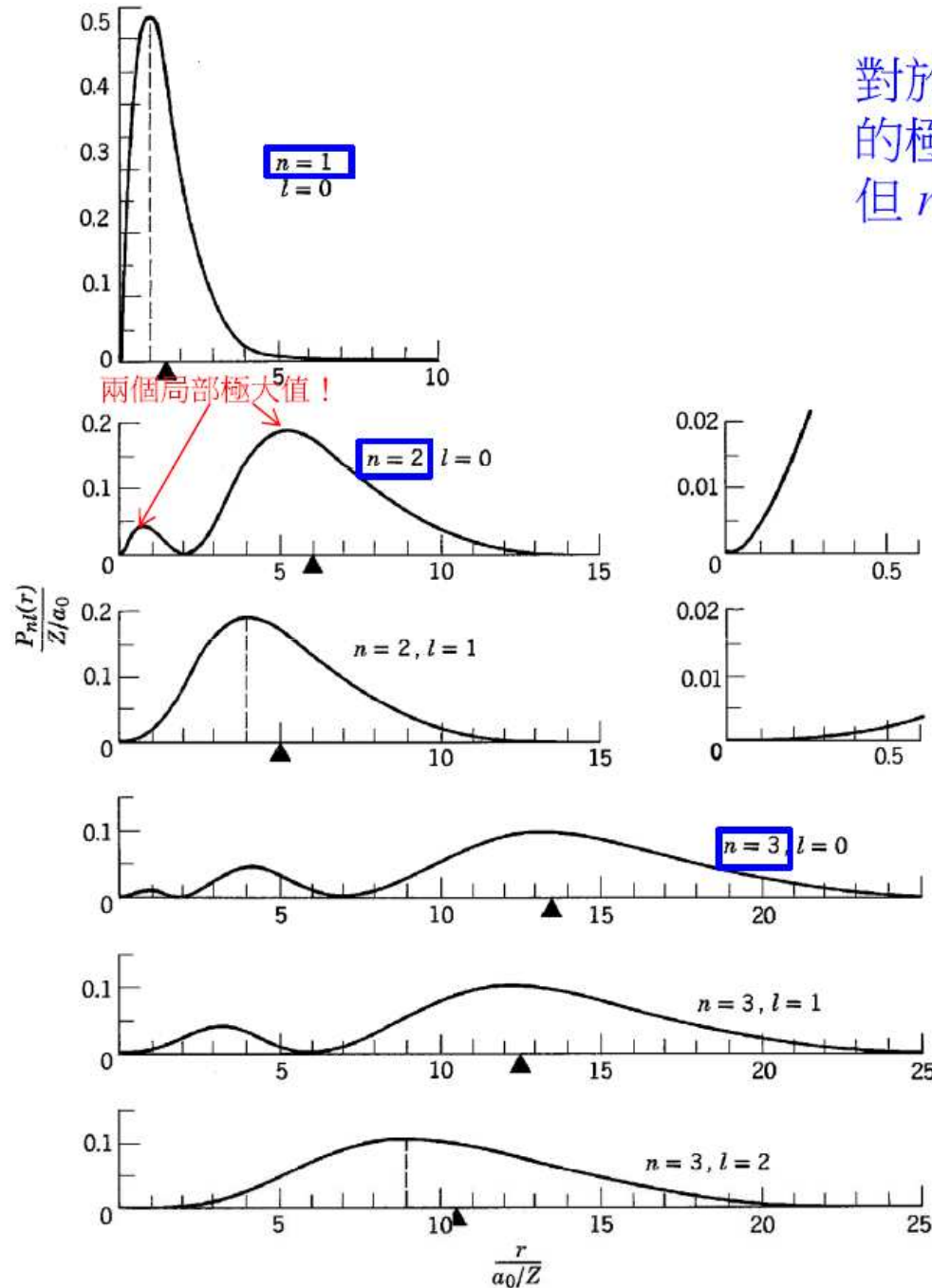


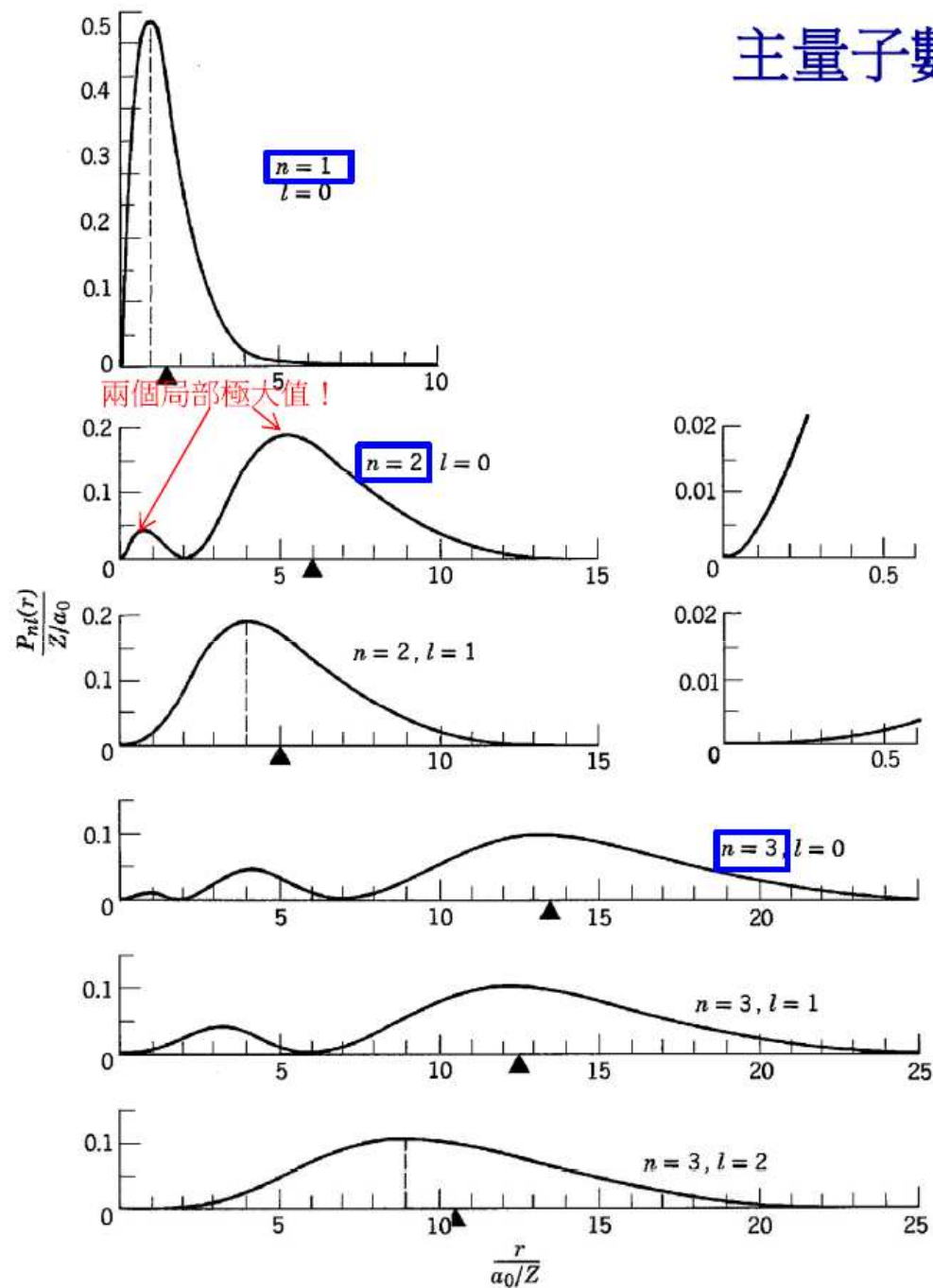
Figure 7-5 The radial probability density for the electron in a one-electron atom for $n = 1, 2, 3$ and the values of l shown. The triangle on each abscissa indicates the expectation value of the radial coordinate of the electron.

主量子數 n 愈大，電子離原子核愈遠！

1s電子： $r_{\max} = a_0$

2p電子： $r_{\max} = 2^2 a_0$

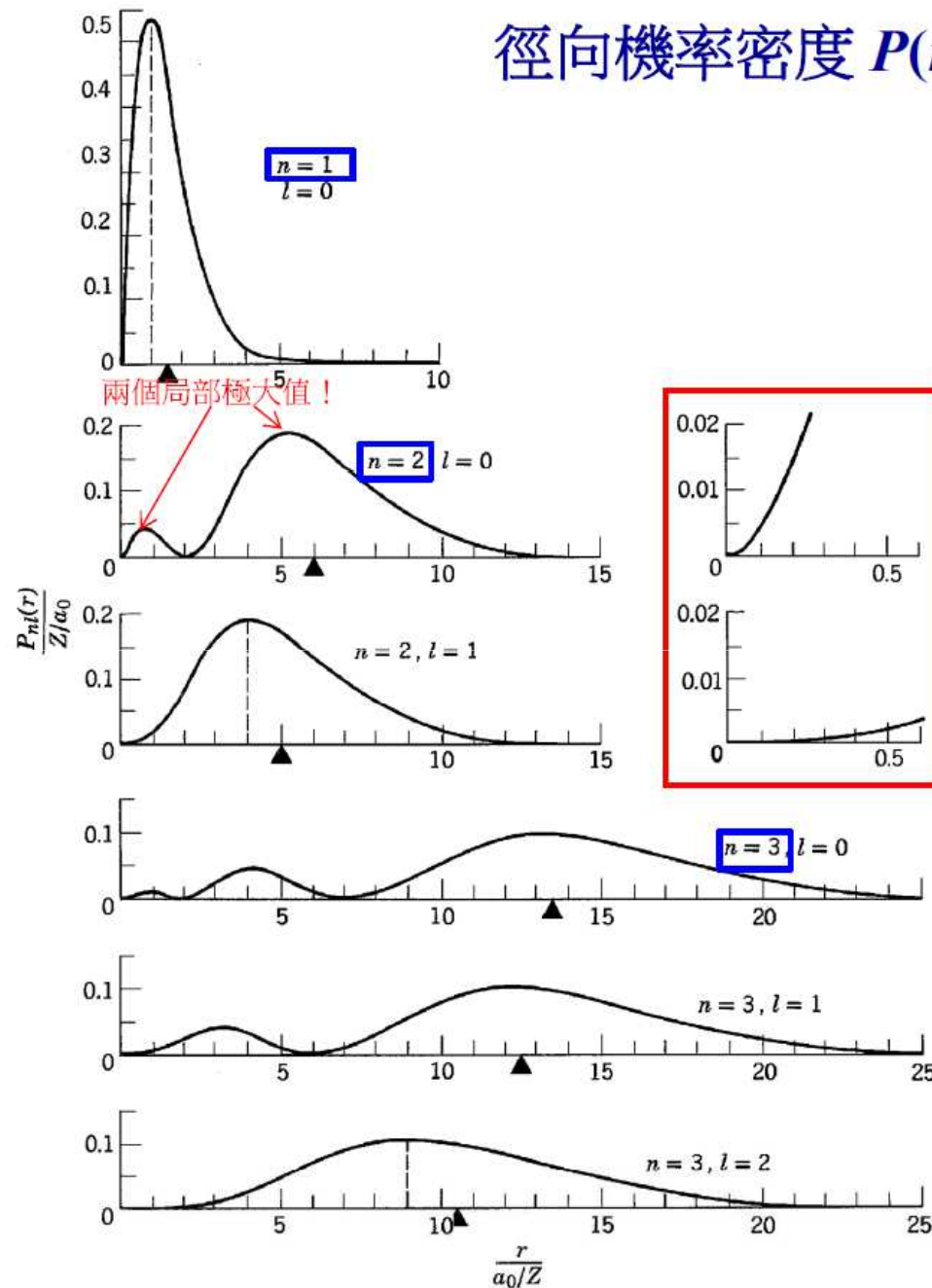
3d電子： $r_{\max} = 3^2 a_0$



徑向機率密度 $P(r)$ 的函數行為與量子數 l 有關！

只有當 $l = 0$ 時，在原子核附近 ($r \approx 0$) 發現電子的機率才有較大的值。

對於**多電子原子**，這會使得 $l = 0$ 的能量較低！（見7.5小節）



角度機率密度 (angular probability density)

$$P(\theta, \phi) = |\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)|^2$$

$$\therefore \Phi_{m_l}^*(\phi)\Phi_{m_l}(\phi) \propto e^{-im_l\phi}e^{im_l\phi} = 1$$

$\therefore$ 機率密度具有圓柱對稱性 (cylindrical symmetry) ,
亦即其大小與方位角 ϕ 無關 !

當 $l = 0$ 時, $|\Theta|^2 = 1/2$,

此時機率密度甚至具有球對稱性 (spherical symmetry) ,
亦即在各個方向上的大小均相同 !

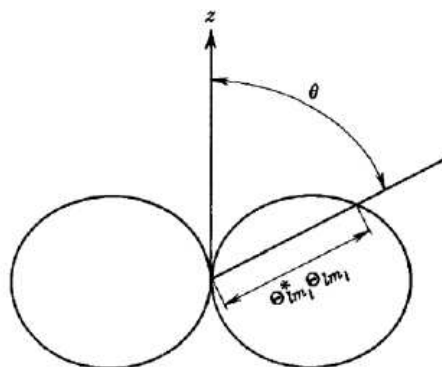


Figure 7-7 A polar diagram of the factor which determines the directional dependence of the one-electron atom probability density.

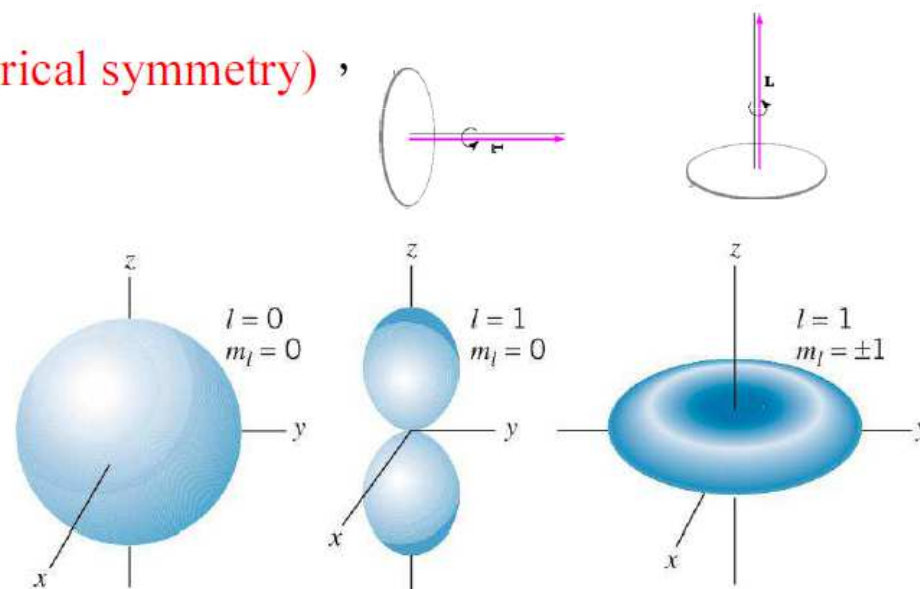


FIGURE 7.11 The angular dependence of the $l = 0$ and $l = 1$ probability densities.

角度機率密度 (angular probability density)

$$P(\theta, \phi) = |\Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi)|^2$$

$$\therefore \Phi_{m_l}^*(\phi)\Phi_{m_l}(\phi) \propto e^{-im_l\phi}e^{im_l\phi} = 1$$

$\therefore$ 機率密度具有圓柱對稱性 (cylindrical symmetry) ,
亦即其大小與方位角 ϕ 無關 !

當 $l=0$ 時, $|\Theta|^2 = 1/2$,

此時機率密度甚至具有球對稱性 (spherical symmetry) ,
亦即在各個方向上的大小均相同 !

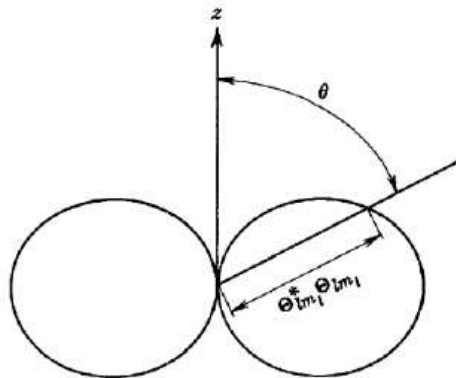


Figure 7-7 A polar diagram of the factor which determines the directional dependence of the one-electron atom probability density.

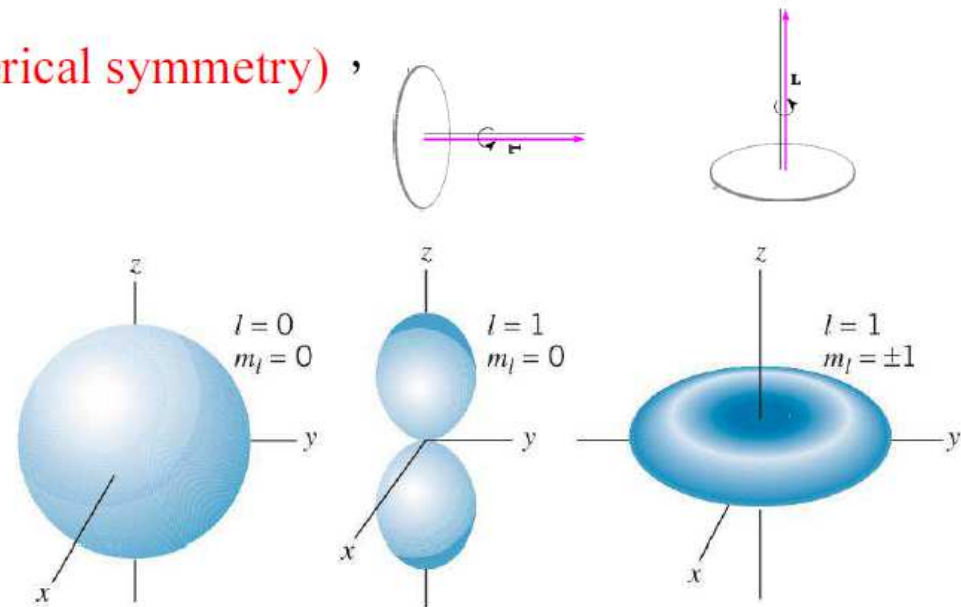


FIGURE 7.11 The angular dependence of the $l=0$ and $l=1$ probability densities.

在量子理論中，電偶極矩 p_0 應換成期望值 $\langle p \rangle = -e \langle r \rangle$!

(1) 若電子處於單一穩態 $\Psi_n = \psi_n e^{-(iE_n/\hbar)t}$

則電子位置的期望值 $\langle x \rangle$ 為

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi_n^* \Psi_n dV = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_n^* \psi_n e^{[(iE_n/\hbar)-(iE_n/\hbar)]t} dV = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_n^* \psi_n dV = 0$$

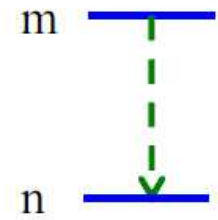
因此處於單一穩態的系統不會產生電磁輻射！

$\because |\psi|^2$ 具有
圓柱對稱性

(2) 若電子由初量子態 Ψ_m 躍遷至末量子態 Ψ_n

在躍遷過程中，電子的波函數為 $\Psi = a\Psi_n + b\Psi_m$

則電子位置的期望值 $\langle x \rangle$ 為



$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x(a^*\Psi_n^* + b^*\Psi_m^*)(a\Psi_n + b\Psi_m) dV$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x(a^2\Psi_n^*\Psi_n + b^*a\Psi_m^*\Psi_n + a^*b\Psi_n^*\Psi_m + b^2\Psi_m^*\Psi_m) dV$$

$$= a^2 \int_{-\infty}^{\infty} x \cancel{\psi_n^*} \psi_n dV + b^* a \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_m^* e^{+(iE_m/\hbar)t} \psi_n e^{-(iE_n/\hbar)t} dV$$

$$+ a^* b \int_{-\infty}^{\infty} x \psi_n^* e^{+(iE_n/\hbar)t} \psi_m e^{-(iE_m/\hbar)t} dV + b^2 \int_{-\infty}^{\infty} x \cancel{\psi_m^*} \psi_m dV$$

$$= 2 \operatorname{Re} \left\{ a^* b \exp \left(-i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t \right) \int x \psi_n^* \psi_m dV \right\}$$

此描述一個以頻率 $\nu = \frac{E_m - E_n}{h}$ 振盪的電偶極子，因而產生頻率為 ν 的電磁波！

6.9 選擇規則 Selection Rules

由於總輻射功率 $\bar{R} = \frac{4\pi^3\nu^4}{3\epsilon_0 c^3} p_0^2$

且 $\langle p_x \rangle = -e\langle x \rangle = -2e \operatorname{Re} \left\{ a^* b \exp \left(-i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t \right) \int x \psi_n^* \psi_m dV \right\}$

$\int x \psi_n^* \psi_m dV \neq 0 \quad \leftrightarrow \quad \text{允許躍遷 (allowed transition)}$

$\int x \psi_n^* \psi_m dV = 0 \quad \leftrightarrow \quad \text{禁止躍遷 (forbidden transition)}$

允許躍遷發生的條件為

選擇定理

$\because$ 光子的角動量為 $\pm\hbar$

$$\Delta l = \pm 1$$

(6.36)

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

(6.37)

總量子數 n 的變化卻不受限制，式 (6.36) 和 (6.37) 被稱為允許躍遷的選擇定理 (selection rules)，參閱圖 6.13。

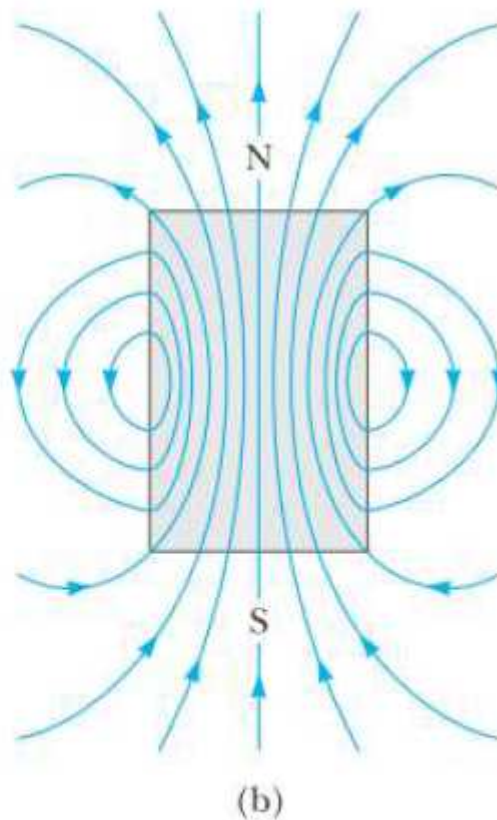
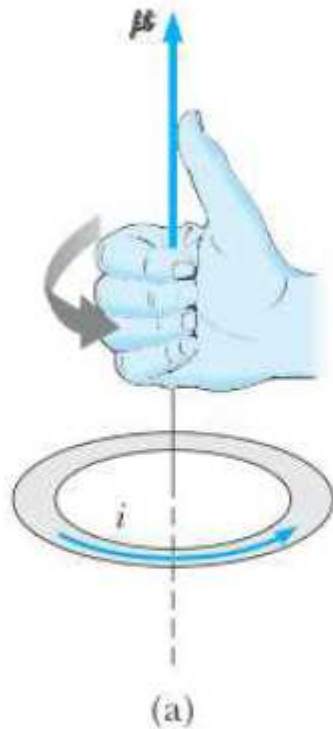
6.10 塞曼效應 Zeeman Eff

原子如何與磁場相互作用

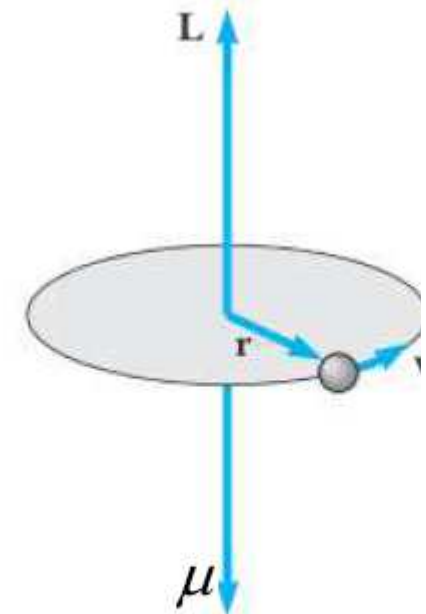
由於電子的軌
因而產生磁矩

磁矩 (magnetic moment)

$$\mu = i A$$



$$\mu = -\left(\frac{e}{2m}\right)$$



$$i = \frac{e}{\pi} = \frac{ev}{\pi}$$

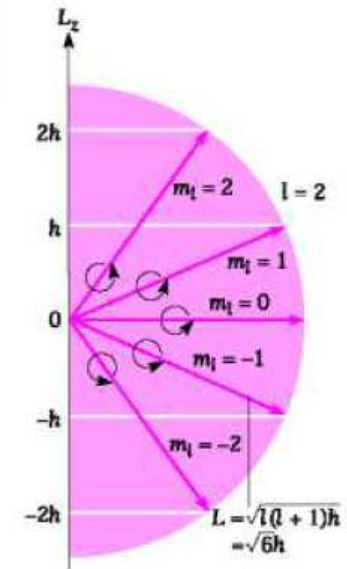
$$\mu_z = -\frac{e}{2m} L_z = -m_l \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) = -m_l \mu_B$$

$$\mu = -\left(\frac{e}{2m} \right) \mathbf{L}$$

$$L_z = m_l \hbar$$

其中波耳磁子 (Bohr magneton) μ_B 定義為

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T} = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$$



在外加磁場 $\mathbf{B}$ 中，具有磁矩 μ 的磁偶極的磁位能 U_m 為

$$U_m = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B$$

因此在外加磁場 $\mathbf{B}$ 中，量子數 n, l 相同但 m_l 不同的能階不再簡併！
因而造成光譜線的分裂！

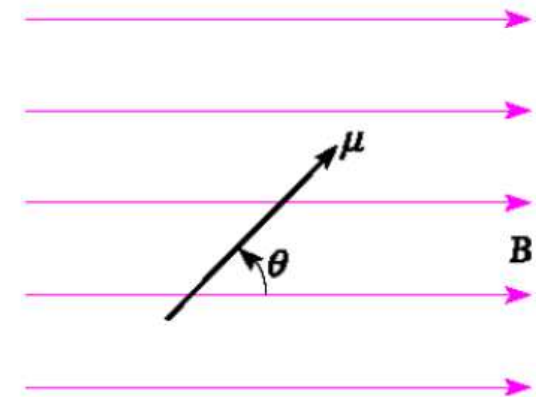


圖6.15 磁矩 μ 的磁偶極和磁場 $\mathbf{B}$ 的角度為 θ 。

在外加磁場 $\mathbf{B}$ 中，具有磁矩 μ 的磁偶極的磁位能 U_m 為

$$U_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B$$

因此在外加磁場 $\mathbf{B}$ 中，量子數 n, l 相同但 m_l 不同的能階不再簡併！
因而造成光譜線的分裂！

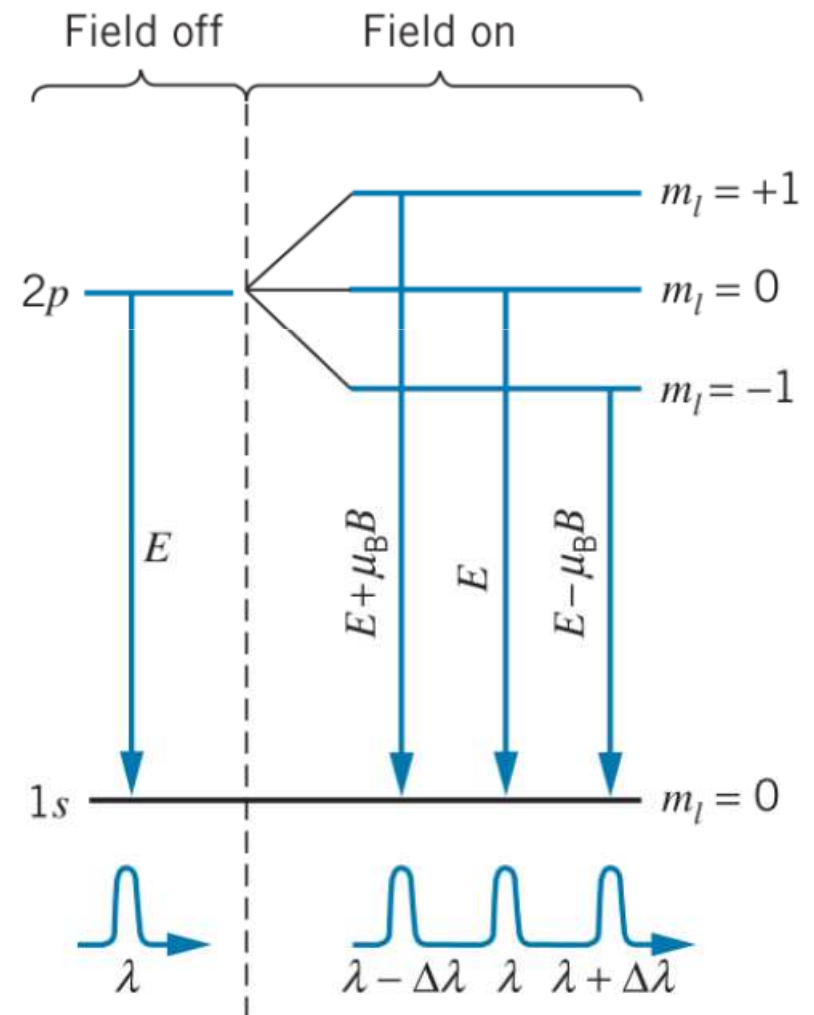
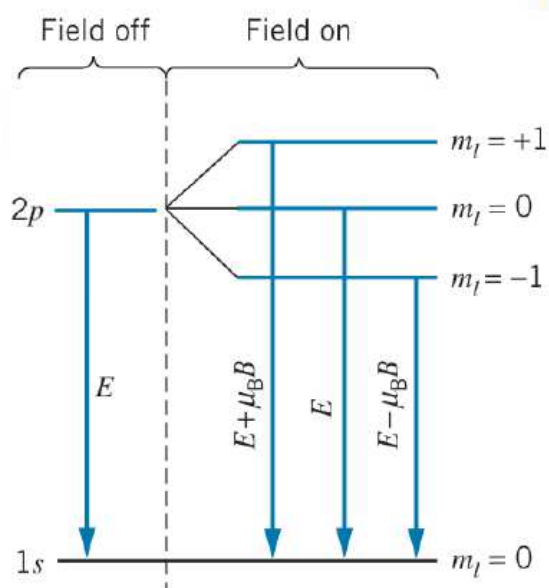


FIGURE 7.21 The normal Zeeman effect. When the field is turned on, the original wavelength λ becomes **three** separate wavelengths.

因為 m_l 可擁有從 $+l$ 經過 0 至 $-l$ 共 $2l+1$ 個值，當原子在磁場中，某特定軌道量子數 l 可分裂為 $2l+1$ 個子狀態，並且能量差為 $\mu_B B$ 。然而，因為 m_l 的變化被嚴格地限制在 $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ，我們預期從兩個不同 l 間的躍遷的光譜線僅能分裂為三個成份，如圖 6.17 所示。正常塞曼效應(normal Zeeman effect)由頻率 ν_0 的光譜線分裂為三個頻率成份為

正常塞曼效應



$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 = \nu_0 - \mu_B \frac{B}{h} = \nu_0 - \frac{e}{4\pi m} B \\ \nu_2 = \nu_0 \\ \nu_3 = \nu_0 + \mu_B \frac{B}{h} = \nu_0 + \frac{e}{4\pi m} B \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \Delta m_l = 1 \\ \Delta m_l = 0 \\ \Delta m_l = -1 \end{array} \quad (6.43)$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$