

7.4 氫原子之體積與徑向機率密度

若一實驗所觀測到的量，不是分離值而為連續值，譬如原子中電子所在之位置。則我們將無法像在處理對能量或角動量測量，可使用或明顯指出電子位於某一能階或狀態之機率的方法，來描述電子被測得在某一特定位置的機率（因位置不可被分割為有限的分離值）。而只能說電子被測得在某一小段位置的機率，或說在一特定位置上的機率密度。

【量子公設四（連續且非簡併的情況）】

若對一個處於歸一化狀態 $|\varphi\rangle$ 進行物理量 A 的測量，則獲得觀測結果介於 α 和 $\alpha + d\alpha$ 之間的機率大小為

$$dP(\alpha) = |\langle u_\alpha | \varphi \rangle|^2 d\alpha$$

此處 $|u_\alpha\rangle$ 為對應於物理量 A 可產生固有值為 α 的固有向量。

因機率之差分 (*differential*)

$$dP = |\langle u_\alpha | \varphi \rangle|^2 d\alpha = \rho(\alpha) d\alpha \quad (7.80)$$

則

$$\rho(\alpha) = \frac{dP}{d\alpha} = |\langle u_\alpha | \varphi \rangle|^2 \quad (7.81)$$

代表質點被觀測到介於 α 和 $\alpha + d\alpha$ 之機率，除以觀測寬度 $d\alpha$ 之比值，又稱之為**機率密度** (*probability density*)。

例 7.2

在一維空間上狀態為 $|\varphi\rangle$ 之運動粒子，求此粒子被觀測到位置介於 x 與 $x + dx$ 之間的機率為何？

解 因給出位置觀測結果為 x 之固有狀態為 $|u_\alpha\rangle = |x\rangle$ ，由上述量子公設四，此粒子被觀測到介於 x 至 $x + dx$ 之間的機率為

$$dP(x) = |\langle x | \varphi \rangle|^2 dx = |\varphi(x)|^2 dx$$

或說此狀態處在位置 x 上之機率密度為 $\rho(x) = |\varphi(x)|^2$ 。

例 7.3.

一狀態為 $|\varphi\rangle$ 在直線上運動之粒子，求觀測到此粒子介於 0 至 a 之間的機率為多少？

解 由於觀測到粒子介於 0 至 a 之間的機率 $P(0 \leq x \leq a)$ ，為觀測到粒子在 x 至 $x+dx$ 之間的機率 $dP(x)$ 之總和，其中 $0 \leq x \leq a$ ，即

$$P(0 \leq x \leq a) = \int_{P(0)}^{P(a)} dP(x) = \int_0^a |\langle x | \varphi \rangle|^2 dx = \int_0^a |\varphi(x)|^2 dx$$

例 7.4.

一狀態為 $|\varphi\rangle$ 在三維空間運動之粒子，求在 x 軸上之 $[x_1, x_2]$ 區間中，發現此粒子的機率為何？

解 找到此粒子介於 $x_1 \leq x \leq x_2$ ，而在 y 與 z 上不受限制，其機率為

$$\begin{aligned} P(x_1 \leq x \leq x_2) &= P(x_1 \leq x \leq x_2, -\infty \leq y \leq \infty, -\infty \leq z \leq \infty) \\ &= \int dP(x, y, z) = \int_{x_2}^{x_1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\langle x, y, z | \varphi \rangle|^2 dz dy dx \\ &= \int_{x_2}^{x_1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x, y, z)|^2 dz dy dx \end{aligned}$$

例 7.5.

在時間 $t=0$ 時，有 1000 個中子局限在 10^{-5} 公分的一維空間裡，其中有 100 個中子的能量處於 $4E_1$ ，900 個中子的能量攜帶 $225E_1$ ， E_1 為基態的能量。

(a) 建立一個具有上述性質之中子的狀態函數。

(b) 有多少個中子會在此空間的左半邊？

解 假設所有的中子都在 0 到 $a=10^{-5}$ 公分之間運動，則由式知可能之能階與波函數為

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 = n^2 E_1, \quad \varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

- (a) 能量為 $4E_1$ 與 $225E_1$ 的中子，分別代表處在 $n=2$ 與 $n=15$ 之狀態，其出現機率分別為 $1/10$ 與 $9/10$ ，故其中任一中子的狀態函數，由量子公設四，得

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{1}{10}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{2\pi}{a} x + \sqrt{\frac{9}{10}} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{15\pi}{a} x$$

- (b) 出現在左半邊之機率為各點機率點之總和或積分，即

$$\begin{aligned} P(0 \leq x \leq \frac{a}{2}) &= \int_0^{a/2} |\varphi(x)|^2 dx \\ &= \frac{1}{10\pi} \int_0^{a/2} \sin^2 \frac{2\pi}{a} x d(\frac{2\pi}{a} x) + \frac{6}{5\pi} \int_0^{a/2} \sin \frac{2\pi}{a} x \sin \frac{15\pi}{a} x d(\frac{\pi}{a} x) \\ &\quad + \frac{9}{5\pi} \int_0^{a/2} \sin^2 \frac{15\pi}{a} x d(\frac{\pi}{a} x) = \frac{1}{20} + \frac{3}{5\pi} \left[\frac{1}{13} - \frac{1}{17} \right] + \frac{9}{20} \cong 0.5 \end{aligned}$$

對於在三維空間中運動的質點，如原子中之電子，當對它從事某一物理量（如位置）之觀測結果為連續值時，由量子公設四，所能明白掌握的是機率差分 $dP(r, \theta, \varphi)$ ，而觀測到出現在較大範圍的機率，則為此機率差分之和，即

$$P = \int dP \quad (7.82)$$

若欲求得電子出現在體積範圍 ΔV 之機率，由例 7.4 則為

$$P = \int_{\Delta V} dP(r, \theta, \varphi) = \int_{\Delta V} |\langle r, \theta, \phi | \psi \rangle|^2 dV = \int_{\Delta V} \int_{\Omega} |\psi(r, \theta, \phi)|^2 d\Omega r^2 dr \quad (7.83)$$

另一方面，由**體積機率密度**（probability volume density） ρ_v 之定義

$$\rho_v = \frac{dP}{dV} \quad (7.84)$$

及機率差分 dP 之意義，有

$$P = \int_{\Delta V} dP = \int_{\Delta V} \frac{dP}{dV} dV = \int_{\Delta V} \rho_v dV = \int_{\Delta V} \rho_v r^2 dr d\Omega \quad (7.85)$$

比較式(7.83)與(7.85)，故體積機率密度

$$\rho_v = \frac{dP}{dV} = |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 \quad (7.86)$$

對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，由式(7.76)，則為

$$\rho_v = |R(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 \quad (7.87)$$

代表此電子出現在體積範圍 $\Delta V = r^2 dr d\Omega$ 之機率大小，除上其體積值 ΔV ，如式(7.84)所示。

而由徑向機率密度 (Probability radial density) ρ_r 之定義

$$\rho_r = \frac{dP}{dr} \quad (7.88)$$

及機率差分 dP 之意義，

$$P = \int_{\Delta V} dP = \int_{\Delta V} \frac{dP}{dr} dr = \int_{\Delta V} \rho_r dr \quad (7.89)$$

比較式(7.83)與(7.89)，故徑向機率密度

$$\rho_r = \frac{dP}{dr} = r^2 \int_{\Omega} |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (7.90)$$

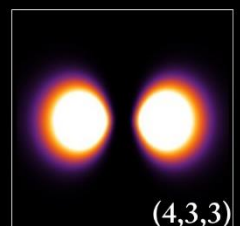
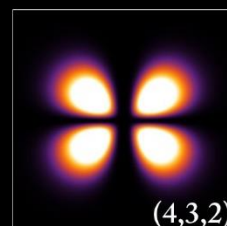
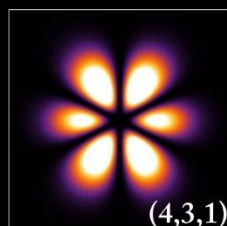
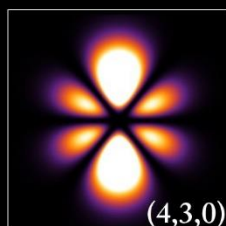
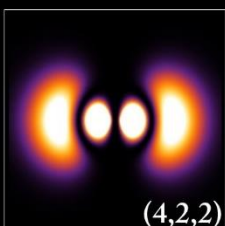
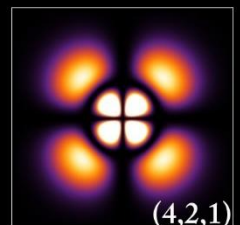
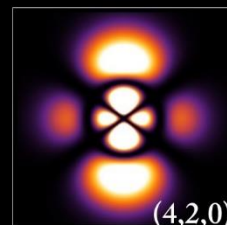
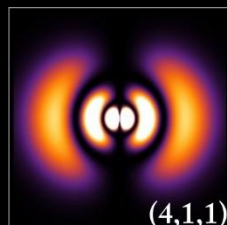
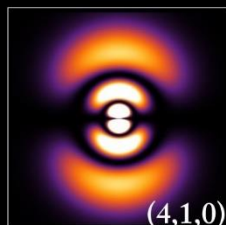
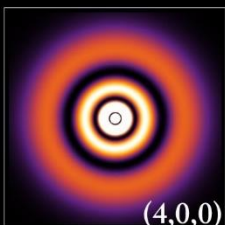
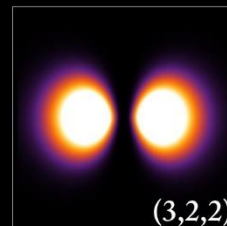
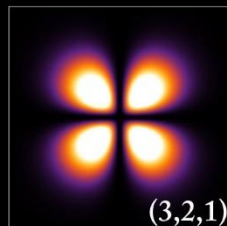
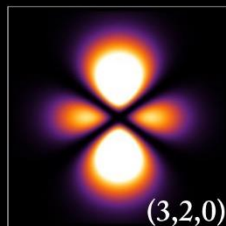
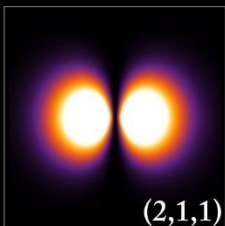
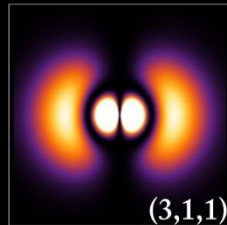
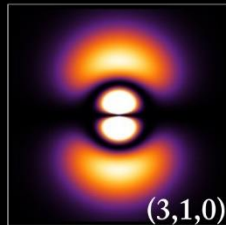
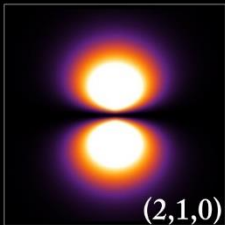
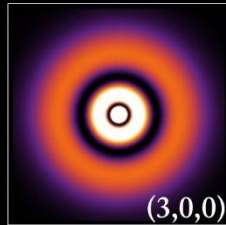
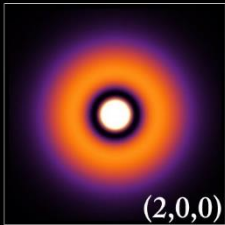
對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，則為

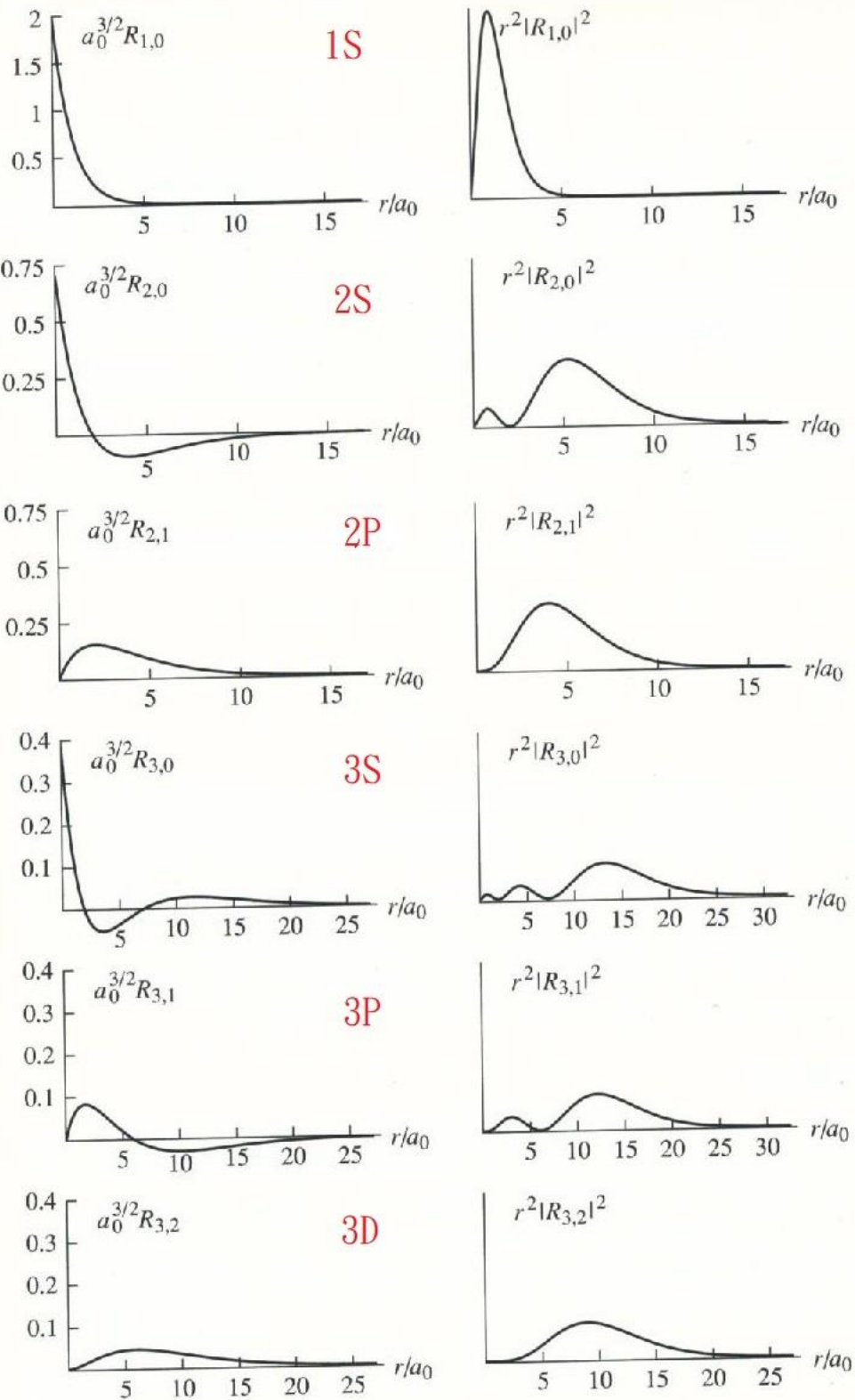
$$\begin{aligned} \rho_r &= r^2 \int_{\Omega} |R(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \\ &= r^2 |R(r)|^2 \int_{\Omega} |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = r^2 |R(r)|^2 = |u(r)|^2 \end{aligned} \quad (7.91)$$

代表此電子出現在半徑範圍在 r 至 $r + \Delta r$ (或落在由半徑 r 至半徑 $r + \Delta r$ 之球殼內) 的機率值，除以其厚度 Δr 。

氫原子波函數(機率密度)

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$





Plots of the radial wave function $R_{n,l}(r)$ and the radial probability density $r^2 |R_{n,l}(r)|^2$ for the wave functions in (10.43), (10.44), and (10.45).