比較式(7.83)與(7.85)，故體積機率密度

$$\boxed{\rho_V = \frac{dP}{dV} = |\psi(r,\theta,\varphi)|^2} \tag{7.86}$$

對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，由式(7.76)，則為

$$\boxed{\rho_V = |R(r)Y_\ell^m(\theta,\varphi)|^2} \tag{7.87}$$

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

$$\rho_r = \frac{dP}{dr} \tag{7.88}$$

及機率差分 dP 之意義，

$$P = \int_{\Delta V} dP = \int_{\Delta V} \frac{dP}{dr} dr = \int_{\Delta V} \rho_r dr \tag{7.89}$$

比較式(7.83)與(7.89)，故徑向機率密度

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

對似氫原子中處於某一穩定態之電子而言，則為

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

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 。

例 7.6

在時間 $t=0$ 時，氫原子處於組合態：

$$\psi(r,0)=\frac{4}{(2a_0)^{3/2}}\left[\frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{4\pi}}+A\cdot\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}(-iY_1^1+Y_1^{-1}+\sqrt{7}Y_1^0)\right]$$

求電子出現於與質子距離 r ，厚度為 dr 的球殼上的機率密度 ρ_r 為何？

解 電子出現在距離質子 r 至 $r+dr$ 球殼上的機率密度，即為徑向機率密度，

故 $\rho_r=r^2\int_\Omega|\psi(r,\theta,\varphi)|^2\,d\Omega$

$$=r^2\cdot\frac{16}{(2a_0)^3}\int_\Omega\left[\frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{4\pi}}+A\cdot\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}(-iY_1^1+Y_1^{-1}+\sqrt{7}Y_1^0)\right]^2 d\Omega$$

$$=\frac{16\,r^2}{(2a_0)^3}\left[e^{-2r/a_0}+A^2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2e^{-r/a_0}(1+1+7)\right]$$

$$=\frac{2}{a_0^3}\cdot r^2\,e^{-r/a_0}\left(e^{-r/a_0}+9A^2(r/a_0)^2\right)$$（式中使用 $\int_\Omega Y_\ell^{m*}Y_\ell^n d\Omega=\delta_{mn}$）

例 7.7

具有能量為 E_2 狀態的氫原子，求其徑向機率密度的表示式。

解 因能量 E_2 之氫原子含有四個狀態，設其平均分配於其中，則

$$\psi_{n=2}(r,\theta,\varphi)=(\psi_{200}+\psi_{211}+\psi_{210}+\psi_{21-1})/\sqrt{4}$$

則由式(7.90)徑向機率密度

$$\rho_r=r^2\int_\Omega|\psi(\mathrm{r},\theta,\varphi)|^2\,d\Omega=\frac{r^2}{4}\int_\Omega|\psi_{200}+\psi_{211}+\psi_{210}+\psi_{21-1}|^2\,d\Omega$$

$$=\frac{r^2}{4}\left\{\int_\Omega\psi_{200}^*\psi_{200}\,d\Omega+\int_\Omega\psi_{211}^*\psi_{211}\,d\Omega+\int_\Omega\psi_{210}^*\psi_{210}\,d\Omega+\int_\Omega\psi_{21-1}^*\psi_{21-1}\,d\Omega\right\}$$

$$=\frac{r^2}{4}\{R_{20}^2(\mathrm{r})+3R_{21}^2(\mathrm{r})\}$$

$$=\frac{r^2}{4}\left\{\left(\frac{1}{2a_0}\right)^3\cdot4\cdot\left(1-\frac{r}{2a_0}\right)^2\cdot e^{-r/a_0}+3\cdot\left(\frac{1}{2a_0}\right)^3\cdot\frac{1}{3}\cdot\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\cdot e^{-r/a_0}\right\}$$

$$=\frac{r^2}{32}\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\cdot e^{-r/a_0}\left[\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2+\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right]$$

7.5 有解練習題

問題 7.1

今有一似氫原子的波函數為

$$\psi(r,\theta)=\frac{1}{18}\sqrt{\frac{2}{\pi}}Z^{3/2}(6-Zr)Zre^{-Zr/3}\cos\theta$$

其中 r 是以 a_0 為單位

(a) 求出各量子數 n，ℓ 和 m 的值

(b) 由 $\psi(r,\theta)$ 建立另一個波函數，具有相同的 $n\ \ell$，但磁量子數為 $m+1$。

(c) 對處於狀態 ψ 且 $Z=1$ 的電子而言，若只問徑向距離，求此電子最可能出現在何處？

解 (a) 因 $\psi(r,\theta,\varphi)$ 的指數部分均具有 $e^{-Zr/na}$ 或 $e^{-Zr/n}$ (若 r 是以 a_0 為單位) 的型式，故由 $e^{-Zr/3}$ 可知此狀態處於 $n=3$，而角動量量子數 ℓ，可由 $\hat{L}^2$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 上後，得

$$\hat{L}^2\psi(r,\theta)=\hat{L}^2 f(r)\cos\theta=\hbar^2\ f(r)\ (-\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\frac{\partial}{\partial\theta}\cos\theta))$$

$$=\hbar^2 f(r)(\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta)^2)=2\hbar^2 f(r)\cos\theta=\ell(\ell+1)\hbar^2\psi(r,\theta)$$

故 $2=\ell(\ell+1)$ 或 $\ell=1$。

磁量子數 m，則利用 $\hat{L}_z$ 作用在 $\psi(r,\theta)$ 後，得

$$\hat{L}_z\psi(r,\theta)=-i\ \hbar\ \frac{\partial}{\partial\varphi}(f(r)\cos\theta)=0=m\ \hbar\ \psi(r,\theta)$$

故 $m=0$。$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\psi_{m+1}=\sqrt{2}\psi_{m+1}$

(b) 若要建立一個新的似氫原子，且磁量子數為 $m+1$ 的波函數，我們可以利用上升運算子 $\hat{L}_+$ 來處理。因為 $\ell=1$，$m=0$

$$\hat{L}_+\psi_m=\sqrt{(\ell-m)(\ell+m+1)}\ \hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)=\sqrt{2}\hbar\ \psi_{m+1}(r,\theta)$$

又 $\hat{L}_+=\hat{L}_x+iL_y=i\ (\sin\varphi-i\cos\varphi)\dfrac{\partial}{\partial\theta}+i\ \hbar\ (\cos\varphi+i\sin\varphi)\cot\theta\dfrac{\partial}{\partial\varphi}$

可得 $\hat{L}_+\psi_{m=0}=\hbar\ e^{i\varphi}\dfrac{\partial}{\partial\theta}f(r)\cos\theta=-\ \hbar e^{i\varphi}f(r)\sin\theta$

量子公設四:測量值的機率

106-3-28 yao

(量子力學中的積分)

情況	量子化值(單一態)	量子化值(多重態)	連續值
機率	$P(a_n)=\vert\langle u_n\vert\varphi\rangle\vert^2$	$P(a_n)=\sum_{i=1}^{\ell}\vert\langle u_n^i\vert\varphi\rangle\vert^2$	$dP(x)=\vert\langle x\vert\varphi\rangle\vert^2\,dx=\vert\varphi(x)\vert^2\,dx$ $P(a\le x\le b)=\int\ \vert\varphi(x)\vert^2\,dx$
機率密度	(無)	(無)	$\rho=dP(x)/dx=\vert\varphi(x)\vert^2$ $\rho_v=dP/dV=\vert\varphi(r,\theta,\varphi)\vert^2$
積分	**有**—對能量測量 **有**—對角動量測量, 狀態為$Y_l^m(\theta,\varphi)$時 **無**—對自旋角動量測量 狀態為$\vert s,m_s\rangle$時	(同左)	**必定要積分**
原因	連續函數的**內積**定義	(同左)	對差分機率**累加求和**
程序	**兩不同波函數** $\varphi(x)$, $u_n(x)$ 相乘平方後積分	(同左)	對給定的**單一波函數**$\varphi(x)$平方後 在不同位置上累加而積

~~~~~~

◎註: 在之後的**躍遷機率**

$$P_{if}(t)=\vert\langle\varphi_f\vert\hat{\mathbf{H}}'\vert\varphi_i\rangle\vert^2$$

是一種因內積而需積分的更普遍的例子。
~~~~~~