

Chapter 12. The hydrogen Atom \rightarrow 3rd edition chapter 8

* General properties of the Radial equation (第10章 p175-185)

讓我們複習一下：當 $V(r) = V(r)$ (向心力時) 這裏是比較層
化討論

$$\psi = \psi_{E, l, m} = R_{Elm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

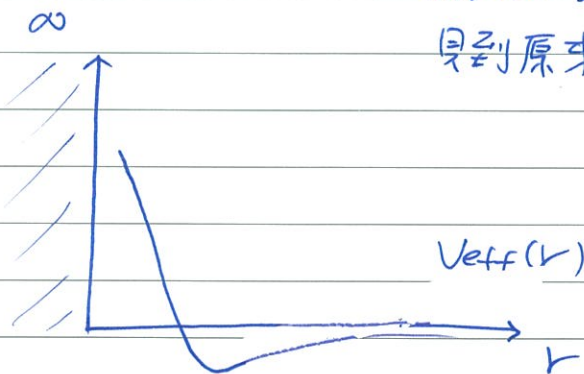
其中 $R_{Elm}(r)$ 為 radial part $u(r) \equiv r R_{Elm}(r)$

滿足一維 Schrödinger 方程式

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}(r) u(r) = E u(r) \quad \text{--- (1)}$$

$$r < \infty, \quad V_{\text{eff}} = \infty \quad (\therefore u(0) = 0)$$

$$r > 0 \quad V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

離心力之負窮大，只有 $l=0$ ，在 $r > 0$ 見到原來的位能 \hookrightarrow 古典時直線向
運動a) $r \rightarrow 0$ (假設 $r^2 V(r) \rightarrow 0$)

$$\text{①式} \Rightarrow \frac{d^2 u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} u \approx 0$$

$$\text{Ansatz: } u \sim r^s, \quad s(s-1)r^{s-2} - l(l+1)r^{s-2} = 0$$

$$\therefore s(s-1) = l(l+1), \quad \therefore s = l+1 \text{ 或 } s = -l$$

不滿足 $u(r=0)=0$ (不被允許) 12-2

$\therefore u(r) \sim r^{l+1}$ 或 r^{-l} as $r \rightarrow 0$

regular irregular solutions. 若 $r=0$, 則 r^{-l} 可被允許

粒子到不了

$R(r) = \frac{u}{r} \sim r^l$ or $\frac{1}{r^{l+1}}$

(ii) $r \rightarrow \infty$, 假設 $V(r) \rightarrow 0$

$\therefore \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} u = 0$

$E < 0 \Rightarrow$ bound state $\frac{2mE}{\hbar^2} = -\alpha^2$

$u \sim e^{-\alpha r}$

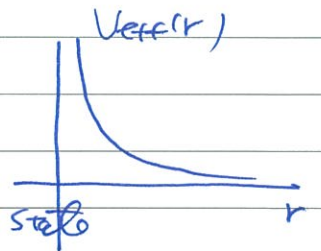
$E > 0 \Rightarrow$ scattering state $\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2$

$u(r) \sim A e^{i k r} + B e^{-i k r}$

二個基礎的例子:

① free particles

此時 $V=0$ $V_{eff}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \Rightarrow$ 沒有 bound state



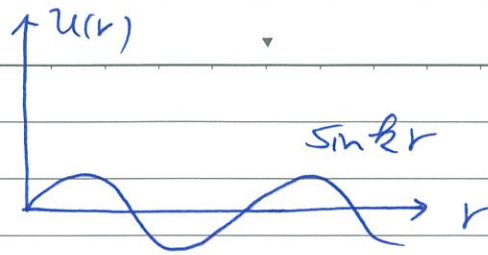
$E > 0$ $l=0$ 時 $V_{eff}=0$ $u(r) = A e^{i k r} + B e^{-i k r}$

$u(0)=0 \therefore B=-A$

$\therefore u(r) \propto e^{i k r} - e^{-i k r}$

$R(r) \propto \frac{1}{r} (e^{i k r} - e^{-i k r}) \propto \frac{1}{r} \sin k r$

↑ outgoing ↑ ingoing



當 $l \neq 0$, 只有在 $r \rightarrow \infty$ 時, 才可忽略 $V(r)$

$u(r)$ 才為平面波 $\Rightarrow A e^{i k r} + B e^{-i k r}$

或是 $A' \sin k r + B' \cos k r \propto \sin(kr - \beta_e)$

$\therefore R(r) \propto \frac{1}{r} \sin(kr - \beta_e)$ ↙ 即 $u(r) \sim \sin(kr - \beta_e)$ --- ②

其中 β_e 是受到 $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2}$ 影響所產生的相位, β_e 之

求法中須靠仔細的解 ① 式, 在此不詳論, 其

解為所謂的 spherical Bessel function $r j_l(kr)$,

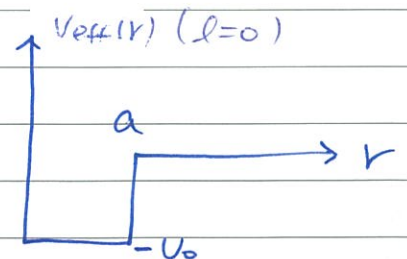
在 $r \rightarrow \infty$ 時, $R \sim j_l(kr) \sim \frac{1}{r} \sin(kr - l\pi/2)$

$\therefore \beta_e = l\pi/2$ --- ③

② potential well ($l=0$ $\beta_e=0!$)

$U(r) = 0 \quad r > a$

$= -V_0 \quad r < a$



可能有 bound states,

在 $l=0$ 時, $V_{eff}(r)$ 為一半個有限位能井, $\therefore u(r=0) = 0$

\therefore 其解為整個有限位能井 ($-a < r < a$) 之奇函數解
(bound state)

只有在 $\frac{2m V_0 a^2}{\hbar^2} > \pi^2/4$ 才有解

對於 scattering state, $\therefore r \rightarrow \infty, V(r) = 0$

\therefore ②式仍對!

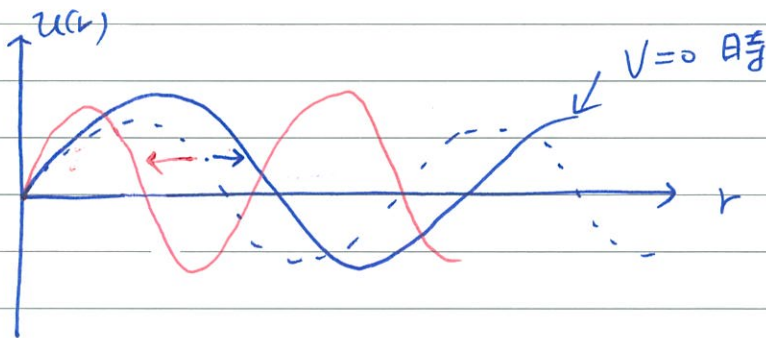
只是 β_2 不再是 $2\pi/2$! 一般而言,

$$\beta_2 = 2\pi/2 + \delta_2(k)$$

修正, 此修正與相位與能量 ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$) 有關, 稱為 **phase shift**.

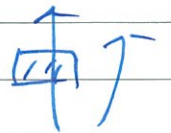
Phase shift 是帶有位能 資訊之重要數據!

下圖可以說明這點:



\Leftrightarrow 與高中光學
路程差之相比

\leftarrow 與 \rightarrow 為不同 V 時 $u(r)$ 之移動
($= \delta/k$)



$n = \text{index of refraction}$

顯然的, $\leftarrow \Rightarrow V$ is attractive

$\rightarrow \Rightarrow V$,, repulsive

* The Hydrogen Atom $Z=1$ for H

(i) 此時 $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ $m \Rightarrow \mu$ (reduced mass), $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m_e}$
↑
proton mass



①式 $\Rightarrow \frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] u(r) = 0$

首先, 先變成 dimensionless:

set $r = bp$, $E = -|E| < 0$

$\therefore \frac{d^2u}{dp^2} + \left[\underbrace{-\frac{2\mu|E|b^2}{\hbar^2}}_{\equiv \beta^2} + \underbrace{\frac{2\mu Ze^2 b}{\hbar^2 p}}_{\equiv \lambda/p} - \frac{l(l+1)}{p^2} \right] u = 0$

$\therefore \frac{d^2u}{dp^2} + \left[-\beta^2 + \frac{\lambda}{p} - \frac{l(l+1)}{p^2} \right] u = 0 \quad \text{--- ④}$

$p \rightarrow \infty$, $\frac{d^2u}{dp^2} - \beta^2 u \approx 0$
 $\therefore u \approx e^{-\beta p} \sim e^{-\sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}} r}$
 \Rightarrow suggest $b^{-1} = \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}}$, 此時 $\beta = 1$

因此, 我們作以下之變換 (類似解薛定諤方程時之技巧)

$u = e^{-\beta p} g(p)$ ($g(p) = p \cdot G(p) \leftarrow$ 書本上之 G .)

$\frac{du}{dp} = -\beta e^{-\beta p} g(p) + e^{-\beta p} g'(p)$

$\frac{d^2u}{dp^2} = \beta^2 e^{-\beta p} g(p) - 2\beta e^{-\beta p} g'(p) + e^{-\beta p} g''(p)$

代入 (4) 式

$$\Rightarrow g''(\rho) - 2\beta g'(\rho) + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right) g(\rho) = 0 \quad \text{--- (5)}$$

如 page 12-2 所述, $u(\rho) \sim \rho^{\ell+1}$ ($\rho \rightarrow 0$, 即 $r \rightarrow 0$)

所以, 我們進一步的設 $g(\rho) = \rho^{\ell+1} H(\rho)$

$$\text{此時, } g'(\rho) = (\ell+1)\rho^\ell H(\rho) + \rho^{\ell+1} \frac{dH}{d\rho}$$

$$g''(\rho) = \ell(\ell+1)\rho^{\ell-1} H(\rho) + 2(\ell+1)\rho^\ell \frac{dH}{d\rho} + \rho^{\ell+1} \frac{d^2 H}{d\rho^2}$$

$$\text{代入 (5) 式} \Rightarrow \frac{d^2 H}{d\rho^2} + \left[\frac{2\ell+2}{\rho} - 2\beta\right] \frac{dH}{d\rho} + \frac{\lambda - 2\beta(\ell+1)}{\rho} H(\rho) = 0$$

--- (6)

要解 (6) 式, 可以試 $H(\rho) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$ 之級數解

(6) 式

$$\Rightarrow \sum_n \left[n(n-1)a_n \rho^{n-2} + n a_n \rho^{n-1} \left(\frac{2\ell+2}{\rho} - 2\beta\right) + [\lambda - 2\beta(\ell+1)] a_n \rho^{n-1} \right] = 0$$

||

$$\left[(n(n-1)a_n + n(2\ell+2)a_n) \rho^{n-2} + [\lambda - 2\beta(\ell+1) - 2\beta n] a_n \rho^{n-1} \right]$$

適當的重新定義 n 之後

$$\Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (n+1)(n+2\ell+2) a_{n+1} + [\lambda - 2\beta(n+\ell+1)] a_n \right\} \rho^{n-1} = 0$$

$$\text{因此} \quad \frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{2\beta(n+\ell+1) - \lambda}{(n+1)(n+2\ell+2)} \quad \text{--- (7)}$$

$\therefore n \rightarrow \infty \quad \frac{a_{n+1}}{a_n} \rightarrow \frac{z\beta}{n}$, 因此, 若級數是無限長時,

$$H(\rho) = \sum_n a_n \rho^n \sim e^{+z\beta\rho}$$

$$u = e^{-\beta\rho} g(\rho) = e^{-\beta\rho} \rho^{2l+1} H(\rho) \sim e^{z\beta\rho} \rightarrow \infty$$

是發散的!

正如簡諧振盪子一般, 若要得到有限的 u (即波函數), 級數一定要終止。設終止在 $n = n_r$ 時, $a_{n_r+1} = 0$

$$\text{則} \quad z\beta(n_r + l + 1) = \lambda$$

$$\therefore z \sqrt{\frac{2\mu|E|}{\hbar^2}} \not\sim (n_r + l + 1) = \frac{z\mu z e^2}{\hbar^2} \not\sim b$$

$n \rightarrow$ 主量子數

得知, b 之選取與結論無關

\Downarrow

$$|E| = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{(\mu z e^2)^2}{\hbar^4 n^2}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{1}{n^2} \left(z \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = -\frac{1}{2} \mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2$$

$\therefore n_r \geq 0, l \geq 0$ 為 integers $\therefore n \geq l+1$, 為 integer

此結果與 b 之選取無關, 不過一般都選

$$b = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu|E|}} \quad \text{或} \quad \sqrt{\frac{\hbar^2}{\mu|E|}}$$

我們得採取此選擇! 

(iii) degeneracy

$$\because n \geq l+1$$

$$\therefore \text{Given } n, \quad 0 \leq l \leq n-1$$

Spectroscopic notations

1s 2s 3s 4s

2p 3p 4p

3d 4d


4f

$$\therefore \text{共有 } \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \cdot \frac{(n-1) \times n}{2} = n^2 \text{ 個狀態}$$

有相同之能量 $-\frac{1}{2} \mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2$

注意: 能量与 l 無關是 $\frac{1}{r}$ 位能一個特色, 一般

之向心力並不具有此 degeneracy!

古典上, 如果位能是 $\frac{1}{r}$, 軌道為 橢圓, 

一旦偏離 $\frac{1}{r}$, 軌道可以 precess! 

著名的例子為水星近日點之旋進, 加上
相對論之修正後, 位能有 $\frac{1}{r^2}$ 之項!

在量子物理中, 當 $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ 時, 除了 L_z , L^2 是

守恒量之外, 長軸方向的向量也成為一個新的

守恒量 (所謂的 Runge-Lenz vector), 造成 E_n 与

l 無關. 一旦 $V(r)$ 有其他之修正, 則長軸方向不再固

定, 因此, E_n 与 l 可以有關係!

例: $V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{g^2}{r^2}$

此時 ④ 式中 $\frac{l(l+1)}{r^2}$ 改為 $\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{g^2}{r^2}$

若定 $l^*(l^*+1) = l(l+1) + g^2 > 0$

則 $l^* = -\frac{1}{2} + \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 + g^2}$

所有的計算皆同，最後

$$E = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{(nr + l^* + 1)^2}$$

$$= -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{[nr + \frac{1}{2} + \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 + g^2}]^2}$$

$$= -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{[n + \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 + g^2} - (l+\frac{1}{2})]^2}$$

$$n = nr + l + 1$$

$\therefore E$ 與 n 及 l 都有關!

注意: E 與 m 無關 是因為 V 只與 $|r|$ 有關 (即旋轉不變)

(使得 \hat{H} 只與 L^2 有關, 而無 L_z 一次方之項!)

(iii) Eigenfunctions $\frac{\hbar^2}{2\mu c^2 Z\alpha}$

若取 $b = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu c^2 Z\alpha}}$, 則 $\beta^2 = \frac{2\mu c^2 Z\alpha b^2}{\hbar^2} = \frac{1}{4}$, $\beta = \frac{1}{2}$

$$\lambda = \frac{2\mu c^2 Z\alpha b^2}{\hbar^2} = n$$

$$\therefore \textcircled{1} \text{式} \Rightarrow \frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{k+l+1-n}{(k+1)(k+2l+2)}$$

如果不選定 b , 則 β 代入
 b^k 正比於 b^k
 $\textcircled{1} \text{式} \Rightarrow \frac{a_{k+1}}{a_k} \propto b$
 $a_k \propto b^k \Rightarrow$ 用以消去 b^k
 a_0
 \downarrow
 2^k
 $\text{因} \text{此} \text{得} \text{到}$
 $\text{最} \text{高} \text{次} \text{的} \text{項} \text{式}$

$$a_{k+1} = (-1)^{k+1} \frac{n-(k+l+1)}{(k+1)(k+2l+2)} \frac{n-(k+l)}{k(k+2l+1)} \dots \frac{n-(l+1)}{1 \cdot (2l+2)} a_0$$

如此得到 $\hat{H}(p) = L_{n-l-1}^{2l+1}(p)$

associate Laguerre polynomials

$$R_{nl}(r)$$

最高次 = nr
 $= n-l-1$

$$\therefore \psi_{n, l, m} \propto \rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\rho = r/b = r \sqrt{\frac{2\mu E_n}{\hbar^2}}$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu E_n} = \frac{\hbar^2}{2\mu \cdot \frac{1}{2} \mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{4(\mu c^2 Z\alpha)^2}$$

$$\therefore \rho = \frac{2Zr}{na_0}, \quad a_0 = \frac{\hbar}{\mu c \alpha} = \text{Bohr radius}$$

A few eigenfunctions :

Radial

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad \checkmark$$

$$R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$$

⋮

features:

① $\because R_{nl}(r) \propto r^l$

$\therefore l$ 愈大, 愈不容易接近原子核

② $H(p)$ 為一多項式, 次數 = $n_r = n - l - 1$

可以有 n_r 個根! ^{形成} "馬鞍波"

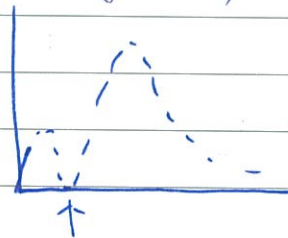
因此, $P(r) \equiv r^2 |R_{nl}|^2$



有 $n_r + 1 = n - l$ 個 "包". 3D 圖相 \Rightarrow $n - l$ 個球殼

Check: page 210 & 211 (Fig 12.2)

$n=2, l=0$
 $n_r=1$



↑
1 個根!

$n=2, l=1, n_r=0$ no root!

③ circular orbits $R_{n,n-1} = \left[\frac{1}{(2n)!} \left(\frac{Zz}{na_0} \right)^{2n+1} \right]^{\frac{1}{2}} r^{n+1} e^{-\frac{Zr}{na_0}}$

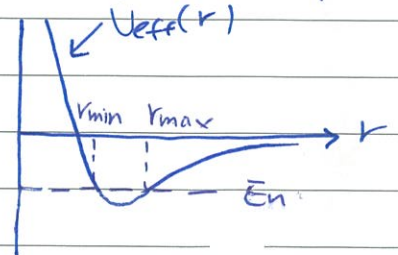
當 $l = n - 1$ 時 ψ 在 r 方向上沒有根! 只有一個 peak, 因此可視為古典中之 circular

orbitals 之量子對應之狀態.

不同的 l 有不同
 \downarrow 的 shape

此時,
$$V_{eff}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + \frac{-Ze^2}{r}$$

$$= -\frac{Ze^2}{r} + \frac{n(n-1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$



$\therefore E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \left(\frac{Z\alpha}{n} \right)^2$

$\downarrow \uparrow$ $(r_{\max} - r_{\min}) \downarrow$

$\rightarrow O(r) \sim \frac{Z a_0}{Z}$ 12-12

$$r_{\min, \max} = a_0 n^2 \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{l(l+1)}{n^2}} \right) \quad (Z=1 \text{ 時})$$

$$\text{又 } R_{n, l=n-1} \propto r^{n-1} e^{-Zr/na_0} \rightarrow n^2, l(l+1)$$

$\therefore n \gg l(l+1)$ (說明了)

$$\therefore P(r) = |r^2 R_{n, l}|^2 \propto r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{na_0}} \quad \text{why } 0 \leq l \leq n-1$$

$$\frac{dP}{dr} = 0 \rightarrow 2n r^{2n-1} e^{-\frac{2Zr}{na_0}} - \frac{2Z}{na_0} r^{2n} e^{-\frac{2Zr}{na_0}} = 0$$

$$\therefore r_0 = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

\therefore 在 $n \rightarrow \infty$ 時 $r_{\min} = r_{\max} = r_0, (l=n-1)$

\rightarrow 類似古典之 circular orbit!

要完全 recover circular orbit, 我們還要設 $m=l$, 此時 $n \rightarrow \infty, l$ 也 $\rightarrow \infty$, 電子集中在 $\theta = \pi/2$, 為古典極限!

(4) 有用的平均值:

$$\langle r^k \rangle \equiv \int_0^\infty dr r^{2+k} (R_{n, l}(r))^2$$

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$$

$$\langle \frac{1}{r} \rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} \quad \left(\begin{array}{l} \text{利用} \\ \text{EX 12-4} \\ \text{REX 12-P} \end{array} \right)$$

$$\langle \frac{1}{r^2} \rangle = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l+1/2)}$$

new edition
EX A-12,
EX B-P

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle \text{ (見 EX 12-11)}$$

* 氫原子能譜

transition



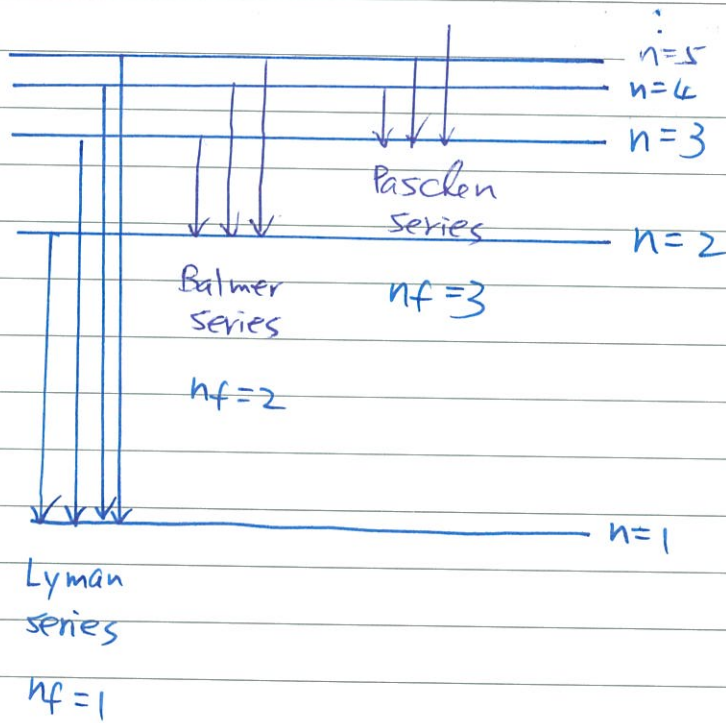
$$E_i - E_f = h\nu \rightsquigarrow$$

$$= \frac{hc}{\lambda}$$

$$\therefore \frac{hc}{\lambda} = -13.6 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

\equiv Rydberg Const.



or hydrogenic

* 類氫原子 (hydrogen-like atoms)

除了氫原子外，有許多系統也是由二個
電荷組成，因此也可以用以上的結果描述。

① Rydberg Atoms — many-electron atoms with one electron highly excited.

如 Sodium (see Fig 12-1, fixed n , l , m , 軌道愈向外，其
能量愈接近 $z=1$)

Fig 12-2 為另一證據

② Muonic Atoms

muon (μ): charge = $-e$, mass $\approx 207 m_e$

muon 很不穩定, $\mu \rightarrow e + \nu_\mu + \bar{\nu}_e$ 但 $\tau_\mu \approx 2 \times 10^{-6} \text{ sec}$

比起 muon 被原子核捕獲之 lifetime ($10^{-13} - 10^{-14} \text{ sec}$) 甚大，

因此，在 captured 前，它可以與原子核形成 muonic

atoms! (由於 muon beam 強度通常不夠，因此，只能
形成單 muon Atom)

muonic Bohr radius $a_0^\mu = a_0 \frac{m_e}{m_\mu} \approx 0.0025 \text{ \AA} = 250 \text{ f}$
(10^{-15} m)

對於大-質的原子核 (如 Bi^{209} , $z=83$)，基態之

radius = $\frac{a_0^\mu}{83} \approx 3 \text{ f}$ 而 Bi^{209} 之原子核半徑就有 7 f ，
因此，不能再將原子核視為點電荷! (必須視為有
電荷分佈之球體)

③ positronium

e^+ (positron) — e^- , $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$ (annihilation)
 电子之反物质
 $\tau \sim 10^{-10} \text{ sec} \gg \text{classical period}$

$$\mu = \frac{m_e}{2} , \quad a_0^{(P)} = 2a_0 \approx 1.06 \text{ \AA}$$

④ excitons

以上皆為由電磁力所造成之類氫原子。

⑤ 除了電磁力外，類氫原子也可由非電磁力造成，
 一個著名的例子為 bound quark-antiquark (如 $\psi - (c\bar{c})$)

其位能 $V_{q\bar{q}}(r) = -\frac{4}{3} \frac{\alpha_s \hbar c}{r} + Kr$ 即有 $\frac{1}{r}$ 成份，

所以亦可算是類氫原子。

強作用常數
 K

3D \rightarrow 1D 注意事項 $\langle \hat{O}(r) \rangle \neq \int_0^\infty dr \, \tilde{u}^*(r) \hat{O} u(r)$

$$= \int d^2 \int r^2 dr \, \psi^* \hat{O} \psi$$

$R^* Y^* \hat{O} R Y$

Fig 12-1

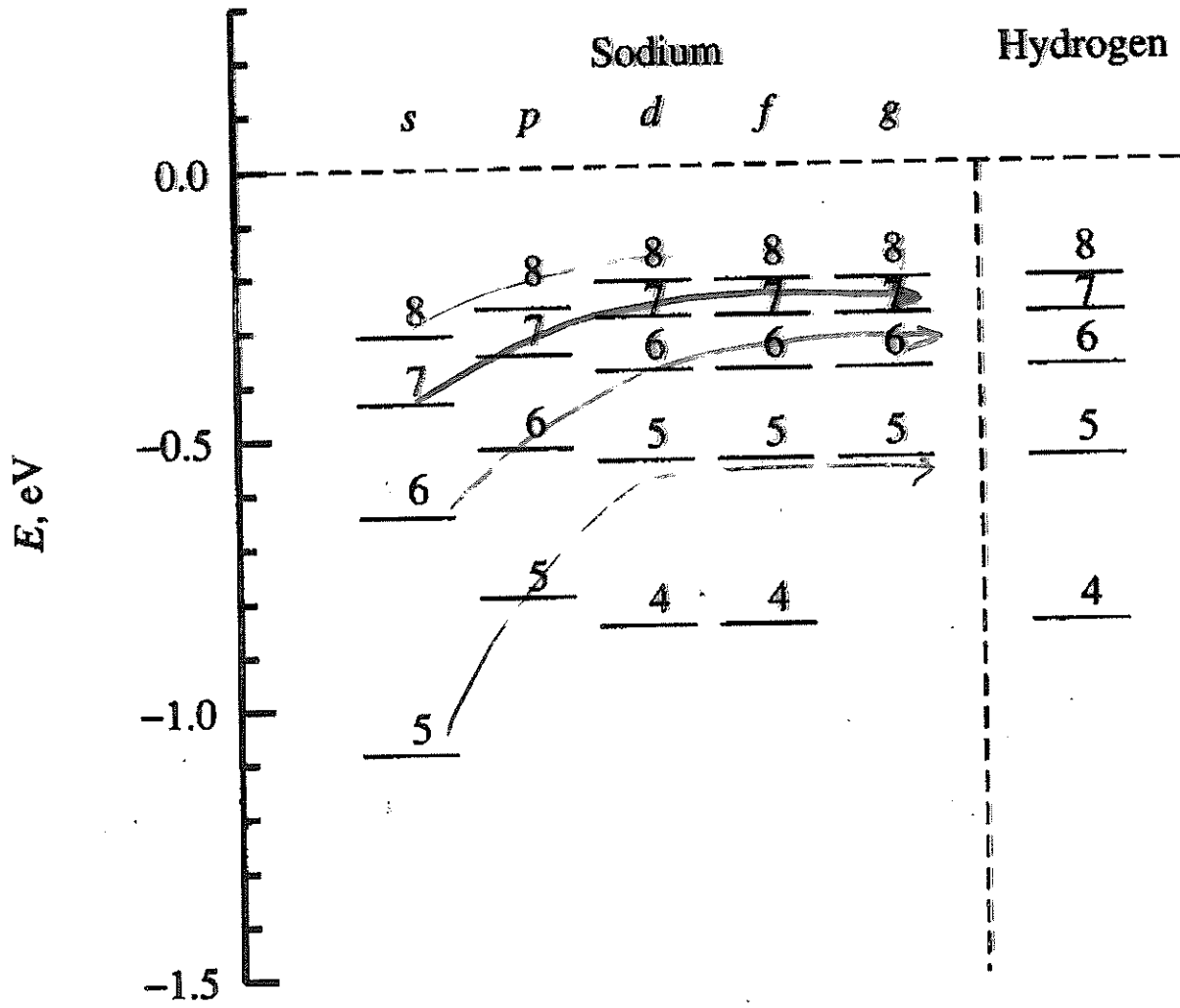
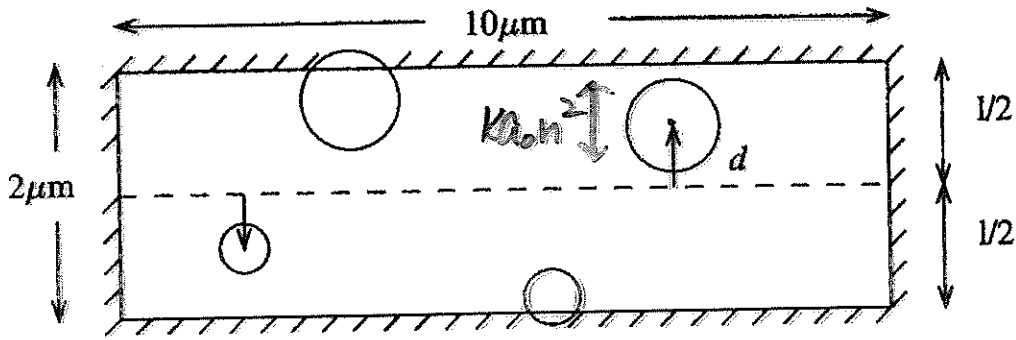


Fig. 12-2



Rydberg atom sieve (篩子)

Fabre et. Al. J. of Phys. B 16, L671

使用 Na 原子，經過 Laser 激發後射入 sieve

若 $d > \frac{d}{2} - ka_0 n^2$ 則不通過， $\therefore T = \frac{d}{2} = \frac{1}{A} - Bn^2$

Rydberg atom 之 d $0 \leq d \leq \frac{d}{2} - ka_0 n^2$

