

P271 #16

$$BC = \begin{bmatrix} -1 & 3 & 0 \\ -3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -2 & 2 \\ 2 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -7 & 5 \\ -5 & -1 \\ 4 & 0 \end{bmatrix}$$

$$BC^T = \begin{bmatrix} -1 & 3 & 0 \\ -3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}_{3 \times 3} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 2 \\ 1 & 2 & 0 \end{bmatrix}_{2 \times 3} = \text{undefined}$$

$$Bb = \begin{bmatrix} -1 & 3 & 0 \\ -3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -6 \\ -10 \\ 2 \end{bmatrix}$$

$$b^T B = [3 \ -1 \ 1] \begin{bmatrix} -1 & 3 & 0 \\ -3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} = [0 \ 8 \ 2]$$

氰原子中質子和電子相對運動的 Hamiltonian 是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

氰原子的薛丁格方程式在 xyz 座標下無法做變數分離，因此我們改用球座標。在球座標下，

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

與三度空間旋轉的薛丁格方程式比較，上式可寫成

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2 \quad (3)$$

因此，氰原子的 Hamiltonian 可寫成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

我們現在假設氰原子的波函數可寫成

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (5)$$

將(4),(5)帶入薛丁格方程式中得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(Y \frac{d^2}{dr^2} R + Y \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + R \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 Y - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R Y = E R Y \quad (6)$$

等號兩端同除 RY 得

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R} \frac{d^2}{dr^2} R + \frac{1}{R} \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \frac{1}{Y} \hat{L}^2 Y - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E \quad (7)$$

上式若成立則首先

$$\frac{1}{Y} \hat{L}^2 Y = \text{constant} \quad (8)$$

由三度空間的旋轉得知

$$Y = Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \text{spherical harmonics} \quad (9)$$

$$\hat{L}^2 Y_{l,m_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m_l} \quad (10)$$

因此，(6)式可改寫成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} R + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} R \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = E R \quad (11)$$

(11)式稱為 radial equation，或可看成是在 r 方向運動的有效位能

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (12)$$

下 r 方向運動的薛丁格方程式， $R(r)$ 需要由 (11) 式求解。求解的過程很繁瑣，我們不詳細介紹，但我們可以想像基態波函數中 $R(r)$ 的行為。假設基態是一個 bound state 並假設此系統 $l=0$ ，函數值應該是由原子核往外遞減，因為位能往外越來越高，電子在 bound state 中出現在遠方的機率應趨近於零，且基態波函數應該沒有節點。因此一個合理的猜測是：

$$R(r) = e^{-cr} \quad (13)$$

c 為一個待決定的常數。將 (13) 式帶入 (11) 式得到：

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(c^2 e^{-cr} - \frac{2ce^{-r}}{r} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-cr} = E e^{-cr} \quad (14)$$

此式有解的條件很顯然是：

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{\mu} c &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \\ c &= \frac{Ze^2 \mu}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = \frac{Z}{a} \\ a &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu} \end{aligned} \quad (15)$$

因此

$$R(r) = e^{-Zr/a} \quad (16)$$

其中 a 為波爾半徑 (0.5295 \AA)。由 (14) 式能量 E 為：

$$E = \frac{-\hbar^2 c^2}{2\mu} = \frac{-Z^2 e^4 \mu}{8\epsilon_0^2 h^2} = \frac{-Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a} \quad (17)$$