Phương trình Schrödinger
3 chiều (3D)

Giải phương trình
bằng phương pháp tách biến

Tọa độ cầu

8

Tọa độ Descartes (x, y, z)

Phương trình Schrödinger tổng quát

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V(\mathbf{r}, t)\Psi$$

Xét thế năng có dạng $V(\mathbf{r}) = V(x, y, z)$.

PT Schrödinger không phụ thuộc thời gian

$$\boxed{H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(x, y, z)\psi = E\psi}$$

Nghiệm: $\psi(x, y, z)$

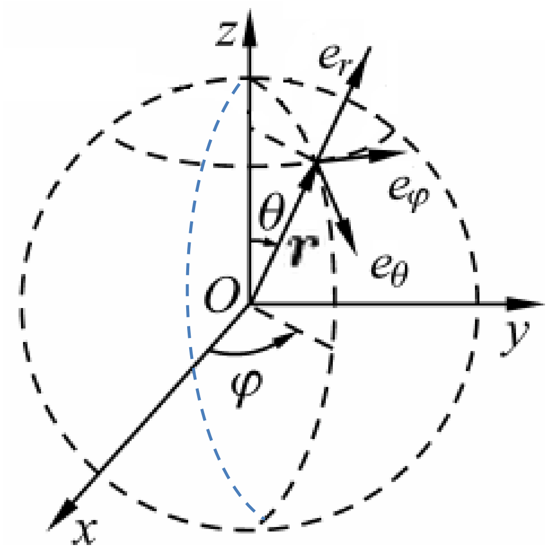
9

Tọa độ cầu (r, θ, ϕ)

- Thế năng V chỉ phụ thuộc vào khoảng cách từ 1 gốc (tâm): $V(\boldsymbol{r}) = V(|\boldsymbol{r}|)$
- → Thường dùng tọa độ cầu (r, θ, ϕ)

10

Tọa độ cầu



11

Tọa độ cầu

- Toán tử Laplacian trong tọa độ cầu có dạng

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \qquad [4.13]$$

12

Tọa độ cầu

- PT Schroedinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right)\right] + V(r)\psi = E\psi \qquad [4.14]$$

13

Tọa độ cầu

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\boldsymbol{L}^2 \qquad [4.13a]$$

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

$\boldsymbol{L}^2$ là toán tử chỉ liên quan đến các góc quay. Và nó chính là toán tử mômen động lượng.

Tọa độ cầu

- PT Schroedinger viết theo toán tử $\boldsymbol{L}^2$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2mr^2}\boldsymbol{L}^2 + V(r)\right]\psi = E\psi \qquad [4.14a]$$

→ Phương trình trên có dạng có thể tách biến

PT Schroedinger viết theo toạ độ cầu

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right)\right] + V(r)\psi = E\psi$$

Tọa độ cầu

- PT Schroedinger viết theo toán tử $\boldsymbol{L}^2$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{1}{2mr^2}\boldsymbol{L}^2+V(r)\right]\psi=E\psi \qquad [4.14a]$$

Nếu nhân phương trình trên với $\left(-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\right)$ thì thu được dạng như sau

$$\left[r\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{1}{\hbar^2}\boldsymbol{L}^2-\frac{2mr^2}{\hbar^2}V(r)\right]\psi=-E\frac{2mr^2}{\hbar^2}\psi$$

$$\left[-\underbrace{r\frac{\partial^2}{\partial r^2}r-\frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E]}_{\textit{Hàm chỉ phụ thuộc } r}\underbrace{\frac{1}{\hbar^2}\boldsymbol{L}(\theta,\varphi)^2}_{\textit{Hàm } (\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi})}\right]\psi=0$$

→ Phương trình trên có dạng có thể tách biến

Tọa độ cầu

- Dùng phương pháp tách biến

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi) \qquad [4.15]$$

- PT Schroedinger: $/RY$ $\quad * \left(-\frac{2mr^2}{\hbar^2}\right)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{Y}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{R}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{R}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right)\right]$$

$$+V(r)RY=ERY$$

Tọa độ cầu

- PT Schroedinger:

$$\boxed{\left\{\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E]\right\}}\ A(r)$$

$$+\boxed{\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\}}=0$$

$B(\theta,\phi)$

$$A(r)+B(\theta,\phi)=0$$

$$\rightarrow A(r)=c=const, B(\theta,\phi)=-c$$

$$c\equiv l(l+1)\quad l\in\mathbb{C}$$

18

Tọa độ cầu

$$\rightarrow A(r)=l(l+1), B(\theta,\phi)=-l(l+1)$$

→ Hệ phương trình

Bán kính (Radial)

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E]=l(l+1)\qquad[4.16]$$

Góc (angular)

$$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\}=-l(l+1)\qquad[4.17]$$

20

Tọa độ cầu – Ph. trình góc

$$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\} = -l(l+1) \qquad [4.17]$$

$* \, Y\sin^2\theta$

$$\underline{\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)}+\underline{\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}} = \underline{-l(l+1)Y\sin^2\theta} \qquad [4.18]$$

Tách biến: $Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ [4.19]

Tọa độ cầu – Ph. trình góc

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} = -l(l+1)Y\sin^2\theta \qquad [4.18]$$

$Y(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$

$chia\ cho\ \Theta(\theta)\Phi(\phi)$

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)\right]+l(l+1)\sin^2\theta + \frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = 0$$

Tọa độ cầu – Ph. trình góc

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\ \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)\right] + l(l+1)\sin^2\theta$$

$$+\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = 0$$

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\ \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)\right] + l(l+1)\sin^2\theta = m^2 \qquad [4.20]$$

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \qquad [4.21]$$

24

Tọa độ cầu – Ph. trình góc ϕ

$$\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \qquad [4.21]$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2\Phi \Rightarrow \Phi(\phi) = e^{im\phi} \qquad [4.22]$$

Đúng ra có 2 nghiệm: $e^{im\phi}$ và $e^{-im\phi}$, nhưng ta chọn m chạy cả + và – nên nghiệm đầu bao cả nghiệm sau. Còn hằng số thì được gộp vào nghiệm của Θ .

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \qquad [4.23]$$

$$\rightarrow e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} \rightarrow e^{im2\pi} = 1$$

$$\rightarrow\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad [4.24]$$

25

Tọa độ cầu – Ph. trình góc θ

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\ \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)\right] + l(l+1)\sin^2\theta = m^2$$

$$\sin\theta\ \frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)$$
$$+l(l+1)[\sin^2\theta - m^2]\Theta = 0 \qquad [4.25]$$

Nghiệm: $\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos\theta)$ [4.26]

với $P_l^m(x)$ là hàm Legendre liên kết

26

Tọa độ cầu – Ph. trình góc θ

Hàm Legendre liên kết $P_l^m(x)$ cho bởi

$$P_l^m(x) \equiv \left(1-x^2\right)^{\frac{|m|}{2}}\left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_l(x) \qquad [4.27]$$

$P_l(x)$ là đa thức Legendre thứ l,
định nghĩa bởi công thức Rodrigues

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l \left(x^2-1\right)^l \qquad [4.28]$$

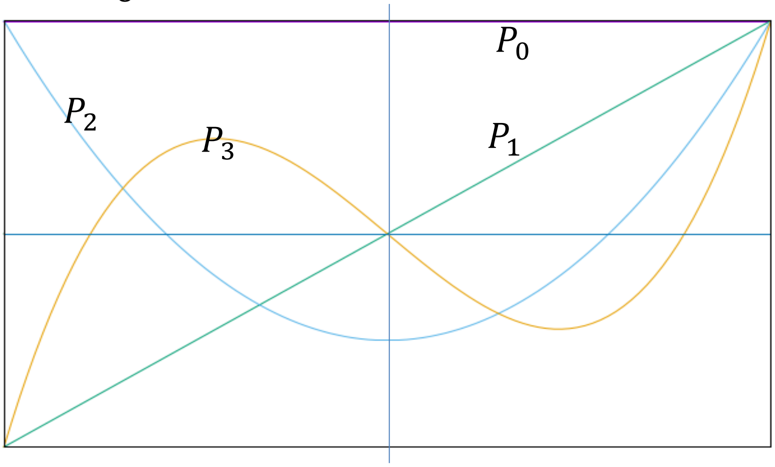
27

$P_0=1 \qquad\qquad P_1 = x$

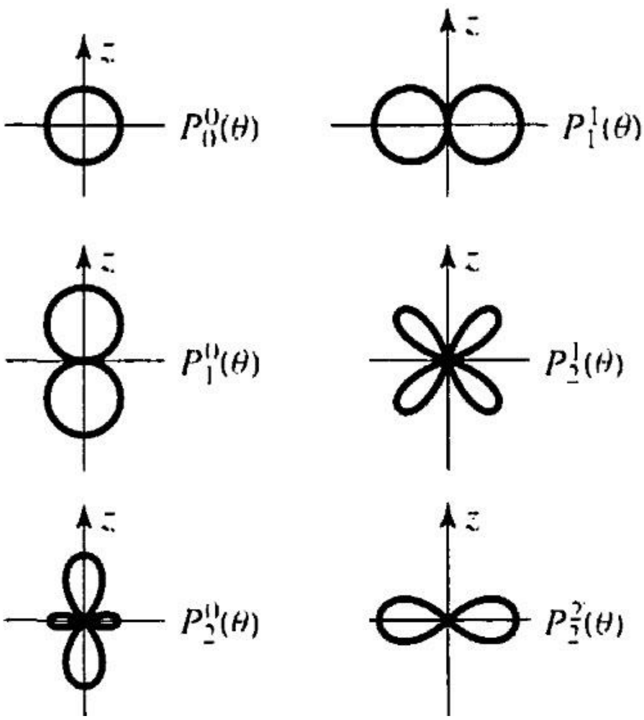
$P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \qquad P_3 = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$

$P_4 = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$

$P_5 = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$



29



30

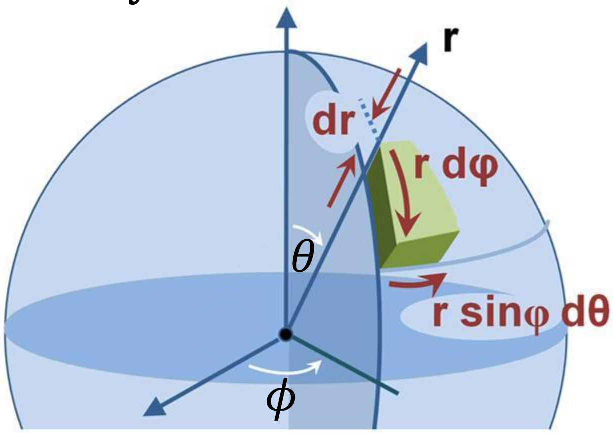
- $l = 0,1,2 \ldots;$
- $m = -l, -l+1, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, l-1, l$

$$[4.29]$$

- Với l đã cho thì có $2l + 1$ giá trị của m

31

$$\int |\Psi|^2 d^3\boldsymbol{r} = 1$$



$$d^3\boldsymbol{r} = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi \qquad [4.30]$$

32

Chuẩn hóa: $\int |\Psi|^2 d^3\boldsymbol{r} = 1$

$$\int |\psi|^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

$$= \int |R|^2 r^2 dr \, |Y|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

$$= \int |R|^2 r^2 dr \int |Y|^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

$$\begin{cases} \int_0^{\infty} |R|^2 r^2 dr = 1 \\ \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y|^2 \sin\theta \, d\theta d\phi = 1 \end{cases} \qquad [4.31]$$

33

$$\boxed{Y_l^m(\theta,\phi) = \epsilon \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta)}$$

[4.32]

$\epsilon = (-1)^m$ nếu $m \geq 0$ và $\epsilon = 1$ nếu $m \leq 0$.

Trực giao:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta,\phi)]^* \left[Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi)\right] \sin\theta \, d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \qquad [4.33]$$

34

$$P_l^m(x) \equiv \left(1-x^2\right)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_l(x) \qquad [4.27]$$

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l \left(x^2-1\right)^l \qquad [4.28]$$

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \epsilon\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\, e^{im\phi} P_l^m(\cos\theta) \qquad [4.32]$$

$\epsilon = (-1)^m$ nếu $m \geq 0$ và $\epsilon = 1$ nếu $m \leq 0$.

Tính Y_0^0 và Y_2^1

35

Tọa độ cầu – Ph. trình bán kính

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E]R = l(l+1)R \qquad [4.35]$$

$u(r) \equiv rR(r)$ [4.36]

$$R = \frac{u}{r}, \frac{dR}{dr} = \frac{r\frac{du}{dr}-u}{r^2}, \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) = r\frac{d^2u}{dr^2}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left[V + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right]u = Eu \qquad [4.37]$$

V_{eff}

36

Tọa độ cầu – Ph. trình bán kính

$$V_{eff} = V + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} \qquad [4.38]$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + V_{eff}u = Eu$$

Điều kiện chuẩn hóa: $\int_0^\infty |u|^2 du = 1$

Biết thế năng V → u

$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$: số hạng ly tâm

37

Bài tập (Ví dụ 4.1)

$$V(r) = \begin{cases} 0 \text{ nếu } r \le a \\ \infty \text{ nếu } r > a \end{cases}$$

Tìm hàm sóng và năng lượng

Xin trình bày chi tiết!

38

Bên ngoài giếng: Hàm sóng=0

Bên trong giếng: $V = 0 \rightarrow V_{eff} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + V_{eff}u = Eu$$

$$\frac{d^2u}{dr^2} = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2\right]u \qquad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Xét trường hợp $l = 0$

$$\frac{d^2u}{dr^2} = -k^2 u$$ Nghiệm & năng lượng?

39

Xét trường hợp $l = 0$

$u(r) = Asin(kr) + Bcos(kr) \qquad R(r) = \frac{u(r)}{r}$

$\cos(kr)/r \rightarrow \infty$ khi $r \rightarrow 0$ nên chọn $B = 0$

Tượng tự trường hợp giếng thế vô hạn:

$$u(r) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{n\pi}{a}r) \qquad E_{n0} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Như vậy u phụ thuộc số lượng tử n và $l(= 0)$

→Cần viết đầy đủ là u_{n0}. Cũng thế cho R và E.

$Y_0^0(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$

$$\psi_{n00} = R_{n0}(r)Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}}\frac{\sin(n\pi r/a)}{r}$$

40

Xét trường hợp $l > 0$

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - k^2\right]u = Eu \qquad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Xin xem sách!

41

Số nguyên tùy ý l

$$u_{nl}(r) = Arj_l(kr) + Brn_l(kr) \qquad R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

$j_l(x)$ là hàm Bessel cầu bậc l,

$n_l(x)$ là hàm Neumann cầu bậc l:

$$j_l(x) \equiv (-x)^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\sin(x)}{x}$$

$$n_l(x) \equiv -(-x)^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\cos(x)}{x} \qquad [4.46]$$

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi) = \frac{1}{r}u_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

42

Số nguyên tùy ý l

$u_{nl}(r) = Arj_l(kr) + Brn_l(kr)$

$x \to 0$: $j_l(x)$ hữu hạn, $n_l(x) \to \infty$ → loại B

→ $u_{nl}(r) = A_{nl} r j_l(kr), R_{nl}(r) = A_{nl} j_l(kr)$

$k = \beta_{nl}/a \qquad E_{nl} = \dfrac{\hbar^2 {\beta_{nl}}^2}{2ma^2}$

β_{nl} là điểm 0 thứ n của hàm Bessel cầu bậc l

$\psi_{nlm} = A_{nl} j_l(\beta_{nl} r/a) Y_l^m(\theta, \phi)$

A_{nl} được xác định bởi điều kiện chuẩn hóa.

43