Phương trình Schrödinger
3 chiều (3D)

Giải phương trình
bằng phương pháp tách biến

Tọa độ cầu

Tọa độ Descartes

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

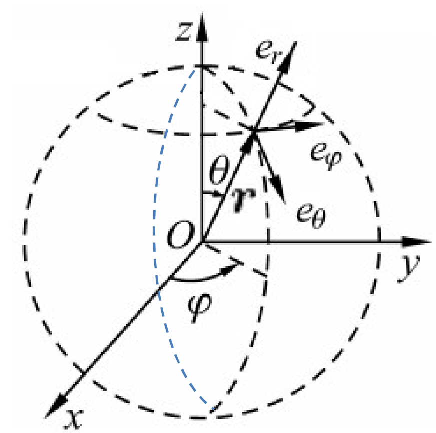
$$\boxed{H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(x,y,z)\,\psi}$$

Nghiệm: $\psi(x,y,z)$

Tọa độ cầu

- 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)

Tọa độ cầu



Tọa độ cầu

- Toán tử Laplacian trong tọa độ cầu có dạng

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

Tọa độ cầu

- PT Schroedinger:

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

Tọa độ cầu

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

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

Tọa độ cầu

- PT Schroedinger:

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

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

Tọa độ cầu

- 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:

$$\underbrace{\left\{\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}[V(r)-E]\right\}}_{A(r)} + \underbrace{\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right\}}_{B(\theta,\phi)} = 0$$

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

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

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

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

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

Tọa độ cầu

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

→ 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)

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

Tọa độ cầu – Ph. trình góc

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

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

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

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

Tọa độ cầu – Ph. trình góc

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

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

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

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

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

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

Tọa độ cầu – Ph. trình góc ϕ

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

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

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 .

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

$$\rightarrow e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} \rightarrow e^{im2\pi} = 0$$

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

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

Tọa độ cầu – Ph. trình góc θ

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

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

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

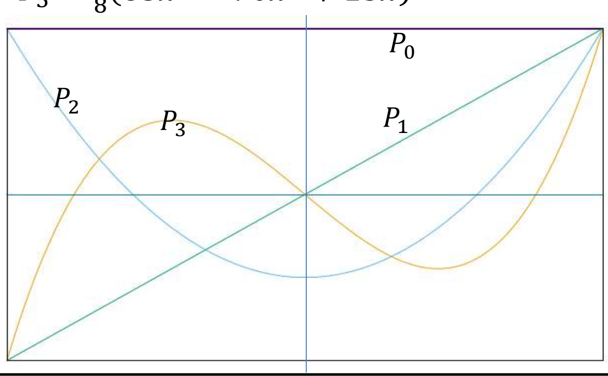
$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l (x^2-1)^l \qquad [4.28]$$

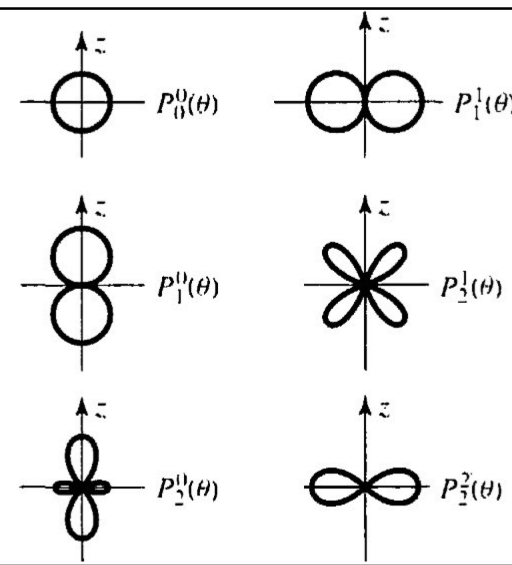
P_0=1 $\quad P_1 = x$

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

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

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



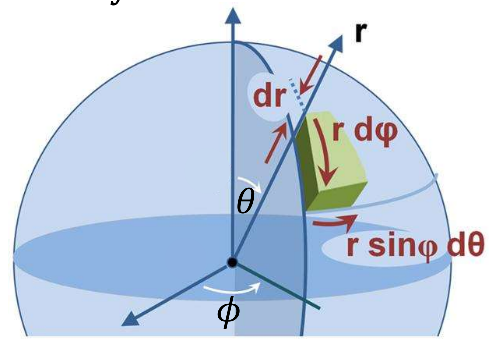


- $l \geq 0$.
- Với l đã cho thì có $2l+1$ giá trị của m

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

[4.29]

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



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

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

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

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

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

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

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

[4.32]

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

Trực giao:

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

$$= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \qquad [4.33]$$

Tọa độ cầu – Ph. trình bán kính

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

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

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

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

Tọa độ cầu – Ph. trình bán kính

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

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

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

Biết thế năng V → u

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

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!

Bên ngoài giếng: HS=0

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

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

Xét trường hợp $l=0$

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

Xét trường hợp $l = 0$

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

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

Tượng tự trường hợp giếng thế vô hạn:

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

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.

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

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

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!