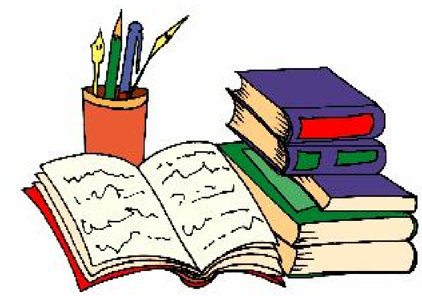

GIÁO TRÌNH NHẬP MÔN HÓA LƯỢNG TỬ

Lâm Ngọc Thiền

Lê Kim Long

NXB ĐHQG Hà Nội

Chương 1. **Cơ cở của cơ học lượng tử rút gọn**

Lâm Ngọc Thiềm
Lê Kim Long

Giáo trình nhập môn hóa lượng tử.

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2004.

Tr 5-39.

Từ khoá: Cơ học lượng tử, lượng tử, lượng tử rút gọn.

Mục lục

Chương 1

Cơ sở của cơ học lượng tử rút gọn

1.1 Lí thuyết tóm lược

Lí thuyết cơ học lượng tử (CHLT) xuất hiện vào nửa đầu của thế kỉ XX đã làm thay đổi cơ bản quan niệm về thế giới vi mô và có tác động không nhỏ đến nhiều ngành khoa học kĩ thuật hiện đại, trong đó có hoá học.

CHLT được xây dựng bằng một hệ các tiên đề dựa trên một loạt các công cụ toán, trong số đó toán tử giữ một vị trí quan trọng.

1.1.1 Định nghĩa toán tử

Một phép tính nào đó cần thực hiện lên một hàm này để cho một hàm khác được gọi là toán tử. Gọi $\hat{A}$ là toán tử tác dụng lên hàm f(x) cho hàm g(x) ta viết: $\hat{A}f(x) = g(x)$

Trong số các thuộc tính của toán tử thì tích của hai toán tử là quan trọng nhất:

$[\hat{A},\hat{B}] = 0$, tức là $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$; $\hat{A}$ và $\hat{B}$ giao hoán với nhau.

$[\hat{A},\hat{B}] \neq 0$, tức là $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$; $\hat{A}$ và $\hat{B}$ không giao hoán với nhau.

1.1.2 Toán tử tuyến tính

Toán tử $\hat{A}$ là tuyến tính nếu chúng thoả mãn các điều kiện:

$$\hat{A}(cf) = c\hat{A}f$$

$$\hat{A}(f_1 + f_2) = \hat{A}f_1 + \hat{A}f_2$$

hoặc

$$\hat{A}(c_1f_1 + c_2f_2) = c_1\hat{A}f_1 + c_2\hat{A}f_2$$

1.1.3 Phương trình hàm riêng và trị riêng

Phương trình dạng: $\hat{A}f = af$ gọi là phương trình hàm riêng, trị riêng.

ở đây: f là hàm riêng của toán tử $\hat{A}$.

a là trị riêng.

– Nếu ứng với mỗi trị riêng ta có một hàm riêng xác định thì phổ trị riêng thu được không bị suy biến.

$$\hat{A}_1f_1 = a_1f_1$$

$$\hat{A}_2 f_2 = a_2 f_2$$

. . . . . .

$$\hat{A}_n f_n = a_n f_n$$

– Nếu tồn tại một dãy các hàm riêng khác nhau cùng ứng với một trị riêng a thì ta nói phổ trị riêng thu được bị suy biến.

$$\hat{A} f_1 = af_1$$

$$\hat{A} f_2 = af_2$$

. . . . . .

$$\hat{A} f_n = af_n$$

1.1.4 Hệ hàm trực chuẩn

Hệ hàm trực giao và chuẩn hoá kết hợp với nhau và được biểu diễn dưới dạng hệ hàm trực chuẩn:

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_j d\tau = \delta_{ij} \qquad \text{(đenta Kronecker)}$$

$$\delta_{ij} = \begin{vmatrix} 0 \text{ khi } i \neq j & \text{hệ trực giao} \\ 1 \text{ khi } i = j & \text{hệ chuẩn hoá} \end{vmatrix}$$

1.1.5 Hệ hàm đầy đủ

Hệ hàm $f_1(x)$, $f_2(x)$ ... $f_n(n)$ được gọi là hệ hàm đầy đủ nếu một hàm bất kì $\psi(x)$ có thể khai triển thành chuỗi tuyến tính của các hàm trên, nghĩa là:

$$\psi(x) = c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x) + ... + c_n f_n(n) = \sum_{i=1}^{n} c_i f_i(x)$$

c_i - hệ số khai triển;

f_i - hệ hàm cơ sở.

1.1.6 Toán tử Hermite

Toán tử $\hat{A}$ được gọi là toán tử Hermite hay toán tử liên hợp nếu chúng thoả mãn điều kiện:

$$\langle g | \hat{A} f \rangle = \langle \hat{A} g | f \rangle$$

hay $$\int g^* \hat{A} f d\tau = \int \hat{A}^* g^* f d\tau$$

Toán tử tuyến tính Hermite có 2 thuộc tính quan trọng là:

– Tất cả các trị riêng của toán tử Hermite đều là những số thực.

– Những hàm riêng của toán tử Hermite tương ứng với những trị riêng khác nhau lập thành một hệ hàm trực giao

$$\langle f_i | f_j \rangle = \int f_i^* f_j d\tau = 0$$

1.1.7 Hệ tiên đề

– ***Tiên đề 1***. Hàm sóng

Mỗi trạng thái của một hệ lượng tử đều được đặc trưng đầy đủ bằng một hàm xác định $\psi(q,t)$, nói chung là hàm phức. Hàm $\psi(q,t)$ gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái của hệ.

Từ hàm $\psi(q,t)$ ta nhận thấy:

- Hàm sóng nói chung là hàm phức, đơn trị, hữu hạn, liên tục, khả vi
- Mọi thông tin cần thiết về hệ đều suy ra từ hàm này.
- $|\psi(q,t)^2| = |\psi\,\psi^*|$ chỉ mật độ xác suất của hệ vi hạt tại toạ độ q và thời điểm t. Vậy xác suất tìm thấy hạt là:

$$d\omega = |\psi(q,t)|^2 d\tau\ ;$$

$$d\tau = dv = dxdydz$$

- Điều kiện chuẩn hoá của hàm $\psi(q,t)$:

$$\int_\infty |\psi|^2 d\tau = 1$$

- Hàm sóng $\psi(q,t)$ thoả mãn nguyên lí chồng chất trạng thái, hay hàm này lập thành một tổ hợp tuyến tính:

$$\psi = c_1f_1 + c_2f_2 + c_3f_3 + \ldots + c_nf_n = \sum_{i=1}^{n} c_if_i$$

– ***Tiên đề 2***. Toán tử

Trong cơ học lượng tử, ứng với mỗi đại lượng vật lí là một toán tử tuyến tính Hermite.

Liệt kê một số toán tử quan trọng thường hay sử dụng

Đại lượng	Toán tử tương ứng
Toạ độ x, y, z	$\hat{x} = x;\ \hat{y} = y;\ \hat{z} = z$
Động lượng thành phần p_x, p_y, p_z $p = p_x + p_y + p_z$	$\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\ ;\ \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\ ;\ \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$ $\hat{p} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right) = -i\hbar\nabla$ $\hat{p}^2 = -\hbar^2\nabla^2$ $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ Toán tử Laplace
Momen động lượng thành phần M_x, M_y, M_z Momen động lượng M	$\hat{M}_x = -i\hbar\ (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)$ $\hat{M}_y = -i\hbar\ (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)$ $\hat{M}_z = -i\hbar\ (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)$ $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$
Thế năng U(x, y, z)	$\hat{U} = U$

Động năng $T = \dfrac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
Năng lượng E = T + U	$\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$

Toán tử spin thành phần và spin bình phương:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix};\ \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix};\ \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

– ***Tiên đề 3***. Phương trình Schrủdinger

Trong cơ học lượng tử, sự biến đổi trạng thái của hệ vi mô theo toạ độ được xác định bởi phương trình:

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q)$$

$\psi(q)$- hàm sóng chỉ phụ thuộc toạ độ gọi là hàm sóng ở trạng thái dừng.

Phương trình Schrủdinger là phương trình vi phân tuyến tính thuần nhất nên các nghiệm độc lập f_1, f_2,... cũng lập thành một nghiệm chung dưới dạng tổ hợp tuyến tính:

$$\psi = c_1f_1 + c_2f_2 + ... + c_nf_n$$

Nếu ψ đã chuẩn hoá thì:

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 + ... + |c_n|^2 = \sum_{i=1}^{n} |c_i|^2 = 1$$

– ***Tiên đề 4***. Trị riêng và trị trung bình

Những giá trị đo lường một đại lượng vật lí A chỉ có thể là phổ các trị riêng a_n của toán tử tuyến tính Hermite $\hat{A}$ tương ứng theo phương trình trị riêng ở thời điểm t.

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

Nếu hàm ψ_n không trùng với bất kỳ hàm riêng nào thì đại lượng vật lí A vẫn có thể nhận một trong những giá trị a_1, a_2, a_3, … , a_n. Trong trường hợp này, đại lượng A không xác định, nó chỉ có thể xác định bằng trị trung bình $\bar{a}$ theo hệ thức:

$$\bar{a} = \langle\ a\ \rangle = \frac{\langle\psi_n|\ \hat{A}\psi_n\rangle}{\langle\psi_n|\ \psi_n\rangle} = \frac{\int \psi_n^*\hat{A}\psi_n d\tau}{\int \psi_n^*\psi_n d\tau}$$

1.1.8 Điều kiện để hai đại lượng vật lí có giá trị đồng thời xác định ở cùng một trạng thái

Điều kiện cần và đủ để hai đại lượng vật lí có giá trị xác định đồng thời ở cùng một trạng thái là những toán tử của chúng phải giao hoán.

Nguyên lí bất định Heisenberg là một ví dụ về động lượng liên hợp chính tắc với toạ độ không đồng thời xác định.

$$\hat{x}\,\hat{p}_x - \hat{p}_x\,\hat{x} = i\hbar$$

$$\hat{y}\,\hat{p}_y - \hat{p}_y\,\hat{y} = i\hbar$$

$$\hat{z}\,\hat{p}_z - \hat{p}_z\,\hat{z} = i\hbar$$

Một số hệ thức giao hoán thường gặp:

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar\,\hat{M}_z$$

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar\,\hat{M}_x$$

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar\,\hat{M}_y$$

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\,\hat{S}_z$$

$$[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\,\hat{S}_x$$

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\,\hat{S}_y$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$$

Một số biểu thức giao hoán tử hay sử dụng:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\,\hat{B} - \hat{B}\,\hat{A} = 0$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\,\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{A}\,\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

1.1.9 Một số biểu thức cần ghi nhớ

- Định luật Planck về sự lượng tử hoá năng lượng dòng photon.

$$E_n = nh\nu; \quad \text{với } n = 1, 2, 3...$$

- Hiệu ứng quang điện:

$$h\nu = h\nu_o + \frac{1}{2}mv^2$$

trong đó: ν - tần số ánh sáng tới;

ν_o - tần số ngưỡng quang điện.

- Hiệu ứng Compton:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_o = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta) = 2\frac{h}{mc}\sin^2\frac{\theta}{2},$$

trong đó: λ_o - bước sóng tới ban đầu;

λ - bước sóng khuếch tán;

$\Delta\lambda$ - độ tăng bước sóng λ của photon khuếch tán.

• Hệ thức de Broglie với lưỡng tính sóng - hạt của photon:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Khi mở rộng cho bất kì hệ vi hạt nào:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$$

• Nếu electron chuyển động trong một điện trường với hiệu điện thế là U von thì:

$$\lambda = \frac{h}{(2mqU)^{1/2}}$$

với: m - khối lượng hạt;

q - điện tích hạt;

$h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s là hằng số Planck.

• Hệ thức bất định Heisenberg:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$

hay: $$\Delta x \Delta v_x \geq \frac{\hbar}{m}$$

với: $\hbar = \dfrac{h}{2\pi} = 1{,}05.10^{-34}$ J.s là hằng số Planck rút gọn;

Δx - độ bất định về toạ độ theo phương x;

Δp_x - độ bất định về động lượng theo phương x;

Δv_x - độ bất định về vận tốc theo phương x.

• Sự áp dụng CHLT vào một số hệ lượng tử cụ thể sẽ được đề cập ở các chương tiếp theo.

1.2 Bài tập áp dụng

1. Thực hiện các phép tính sau đây:

a) $\hat{A}(2x)$, $\hat{A} = \dfrac{d^2}{dx^2}$

b) $\hat{A}\left(x^2\right)$, $\hat{A} = \dfrac{d^2}{dx^2} + 2\dfrac{d}{dx} + 3$

c) $\hat{A}\left(xy^3\right)$, $\hat{A} = \dfrac{d}{dy}$

d) $\hat{A}\left(e^{ikx}\right)$, $\hat{A} = -i\hbar\dfrac{d}{dx}$

Trả lời

a) $\hat{A}(2x) = \dfrac{d^2}{dx^2}(2x) = \dfrac{d}{dx}(2) = 0$

b) $\hat{A}\left(x^2\right) = \dfrac{d^2}{dx^2}x^2 + 2\dfrac{d}{dx}x^2 + 3x^2$

$= 2 + 4x + 3x^2$

c) $\hat{A}\left(xy^3\right) = \dfrac{d}{dy}\left(xy^3\right) = 3xy^2$

d) $\hat{A}\left(e^{ikx}\right) = -i\hbar\dfrac{d}{dx}\left(e^{ikx}\right) = -i^2k\hbar e^{ikx} = k\hbar e^{ikx}$

2. Hỏi các toán tử cho dưới đây có phải là toán tử tuyến tính hay không?

a) $\hat{A}f(x) = \sqrt{f(x)}$ mà $f(x) = c_1f_1(x) + c_2f_2(x)$

b) $\hat{A}f(x) = x^2.f(x)$ mà $f(x) = c_1f_1(x) + c_2f_2(x)$

c) $\hat{A}f(x) = [f(x)]^2$ mà $f(x) = c_1f_1(x) + c_2f_2(x)$

Trả lời

a) $\hat{A}f(x) = \left(\sqrt{c_1f_1(x) + c_2f_2(x)}\right) \neq \sqrt{c_1f_1(x)} + \sqrt{c_2f_2(x)}$

$\Rightarrow \hat{A}$ không phải là toán tử tuyến tính.

b) $\hat{A}f(x) = x^2\left(c_1f_1(x) + c_2f_2(x)\right) = x^2c_1f_1(x) + x^2c_2f_2(x)$

$= x^2\left(c_1f_1(x) + c_2f_2(x)\right)$

$\Rightarrow \hat{A}$ là toán tử tuyến tính.

c) $\hat{A}f(x) = \left(c_1f_1(x) + c_2f_2(x)\right)^2$

$= \left(c_1^2f_1^2(x) + c_2^2f_2^2(x) + 2c_1c_2f_1(x)f_2(x)\right)$

$\neq c_1f_1^2(x) + c_2f_2^2(x)$

$\Rightarrow \hat{A}$ là không phải là toán tử tuyến tính.

3. Chứng minh rằng $e^{\alpha x}$ là hàm riêng của toán tử $\dfrac{d^n}{dx^n}$. Trị riêng trong trường hợp này là bao nhiêu?

Trả lời

Ta thực hiện phép đạo hàm $\dfrac{d^n}{dx^n}$ đối với hàm $e^{\alpha x}$ sẽ có kết quả sau:

$$\frac{d^n}{dx^n}e^{\alpha x} = \alpha^n e^{\alpha x}$$

Vậy $e^{\alpha x}$ là hàm riêng của toán tử $\dfrac{d^n}{dx^n}$ và trị riêng là α^n.

4. Cho $f(x) = e^{ikx}$ là hàm riêng của toán tử $\hat{p}_x$. Hãy tìm trị riêng bằng bao nhiêu?

Trả lời

Thực hiện phép $\hat{p}_x f(x)$ ta có: $-i\hbar\frac{d}{dx}\left(e^{ikx}\right)=-i^2k\hbar e^{ikx}=k\hbar e^{ikx}$

Trị riêng là $k\hbar$.

5. Cho toán tử $\hat{A}=\frac{d}{dx}$, $\hat{B}=x^2$ và f(x). Hãy chứng minh:

a) $\hat{A}^2 f(x)\neq\left[\hat{A}f(x)\right]^2$

b) $\hat{A}\hat{B}f(x)\neq\hat{B}\hat{A}f(x)$

Trả lời

a) $\hat{A}^2 f(x)=\hat{A}\left[\hat{A}f(x)\right]=\frac{d}{dx}\left[\frac{d}{dx}f(x)\right]=\frac{d^2f}{dx^2}$

$\left[\hat{A}f(x)\right]^2=\left[\frac{d}{dx}f(x)\right]^2=\left(\frac{df}{dx}\right)^2\neq\frac{d^2f}{dx^2}$

b) $\hat{A}\hat{B}f(x)=\frac{d}{dx}\left(x^2\right)f=2xf(x)+x^2\frac{df}{dx}$

$\hat{B}\hat{A}f(x)=x^2\frac{d}{dx}(f)=x^2\frac{df}{dx}$

Như thế: $\hat{A}\hat{B}f(x)\neq\hat{B}\hat{A}f(x)$ hay $\hat{A}$ & $\hat{B}$ không giao hoán với nhau.

6. Hãy xác định hàm g(x) thu được khi cho toán tử $\hat{U}$ tác dụng lên hàm f(x) trong các trường hợp dưới đây:

a) $\hat{u}=\hat{x}$; $f(x)=e^{-x^2}$

b) $\hat{u}=\frac{d}{dx}$; $f(x)=e^{-x^2}$

c) $\hat{u}=\hat{i}$ (toán tử nghịch đảo); $f(x)=x^2-3x+5$

d) $\hat{u}=\hat{c}_4$ (toán tử quay quanh trục z một góc bằng 90°); $f(x, y, z) = xy - xz + yz$

Trả lời

Theo định nghĩa về toán tử ta có: $\hat{u}f(x)=g(x)$

a) Nếu $\hat{u}=x$ và $f(x)=e^{-x^2}$ ta viết: $x.e^{-x^2}=g(x)$

b) Nếu $\hat{u}=\frac{d}{dx}$; $f(x)=e^{-x^2}$ thì toán tử g(x) có dạng:

$$\frac{d}{dx}(e^{-x^2})=-2xe^{-x^2}=g(x)$$

c) Khi $\hat{u}=\hat{i}$ là toán tử nghịch đảo thì có nghĩa các trục toạ độ được chuyển từ x sang –x; y sang – y. Vậy:

$$\hat{i}(x^2-3x+5)=x^2+3x+5=g(x)$$