Chương 1*:* SƠ LƯỢC LÝ THUYẾT BIỂU DIỄN

I. BIỂU DIỄN CÁC TRẠNG THÁI LƯỢNG TỬ:

Hàm sóng $\Psi(\vec{r})$mà ta thường viết từ trước đến nay là phần phụ thuộc toạ độ của hàm sóng. Hay ta có thể nói đo lẫ hàm sóng trong "biểu diễn tọa độ" hay "r - biểu diễn".

Ví dụ: $\Psi(\vec{r}) = e^{-x^2}$ là hàm sóng trong r - biểu diễn, nó chỉ phụ thuộc toạ độ x. Bởi lẽ cứ cho x một giá trị xác định thì ta xác định được hàm sóng.

Ta biết rằng mỗi toán tử $\hat{L}$ biểu diễn biến số động lực L thì hệ hàm riêng của $\hat{L}$ lập thành một hệ đầy đủ để hàm sóng $\Psi(\vec{r})$ co thể viết dạng một tổ hợp tuyến tính của các hàm riêng này là:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_n C_n U_n(\vec{r})$$

Trong đó C_n là hệ số hằng số, các hàm $U_n(\vec{r})$ là hàm riêng của toán tử $\hat{L}$.

Các hàm riêng này là đã biết. Vậy nếu các hệ số phân tích C_n thì hàm sóng $\Psi(\vec{r})$ hoàn toán được xác định. Như vậy tập hợp các số C_n hoàn tòan có thể thay thế cho$\Psi(\vec{r})$ đê mô tả trạng thái của hạt. Ta nói rằng tập hợp các C_n là hàm sóng mô tả trạng thái của hạt trong L - biểu diễn.

Như vậy, để mô tả trạng thái của hệ lượng tử ta có thể mô tả bằng hàm sóng cho trong toạ độ biểu diễn hay trong biểu diễn nào đó cũng được.

Sau đây, ta sẽ xét hàm sóng trong một số biểu diễn cụ thể và sự biến đổi hàm sóng từ biểu diễn này sang biểu diễn khác.

1.Hàm sóng trong biểu diễn tọa độ (r - biểu diễn):

Trong biểu diễn toạ độ, trạng thái lượng tử của hệ được kí hiệu bằng chỉ số a (trạng thái a) và hàm sóng trong biểu diễn toạ độ ta đã làm quen và thường được viết là $\Psi_a(\vec{r})$. Đó là phần phụ thuộc toạ độ của hàm sóng.

Trong đó $(\vec{r})$ là một tập hợp toạ độ (x,y,z). Ta cũng đã biết $|\psi_a(\vec{r})|^2$ mật độ xác suất tìm thấy hạt có toạ độ $(\vec{r})$ khi hàm sóng đã chuẩn hoá. Thực tế ta đã làm việc với hàm sóng trong biểu diễn toạ độ (r - biểu diễn) từ đầu giáo trình đến giờ.

2. Hàm sóng trong biểu diễn năng lượng (E - biểu diễn):

Để dể hiểu vấn đề, ta xét trạng thái của một hạt chuyển động trong điện trường ngoài, năng lượng củ hạt là âm và do đó năng lượng của hạt là gián đoạn.

Các trị riêng của năng lượng là E_n (n=1,2,3,4...) và hàm riêng tương ứng là $U_n(\vec{r})$. Theo tính chất đủ của hệ hàm riêng ta có:

$$\psi_a(\vec{r}) = \sum_n C_n U_n(\vec{r})$$

Như ta đã nói ở phần trên, tập hợp các C_n là hàm sóng mô tả trạng thái a của hạt trong E - biểu diễn và vì là hàm sóng nên cũng viết là: $\varphi_a(E_n)$.

Như vậy từ tính chất đủ của hệ các hàm riêng, ta có công thức chuyển đổi từ hàm sóng trong E - biểu diễn sang r -biểu diễn như sau:

$$\Psi_a(\vec{r}) = \sum_n \varphi_a(E_n).U_n(\vec{r}) \qquad (1.1)$$

Và từ công thức tính hệ số phân tích, ta có công thức chuyển đổi từ hàm sóng trong r - biểu diễn sang E -biểu diễn như sau:

$$\varphi_a(E_n) = \int U_n^* \psi_a(\vec{r}) d(\vec{r}) \qquad (1.2)$$

Trong đó $U_n(\vec{r})$ hàm riêng của toán tử năng lượng, $\varphi_a(E_n)$, $\Psi_a(\vec{r})$ là hàm sóng mô tả trạng thái a của hệ lượng tử trong E -biểu diễn và r -biểu diễn.

Biết trạng thái $\Psi_a(\vec{r})$ của hệ và các hàm riêng $U_n(\vec{r})$ của năng lượng ta tìm được hàm sóng trong E - biểu diễn mà như sau này ta sẽ biết, nó được mô tả bằng một ma trận k hàng và một cột.

Nếu hàm sóng trong r - biểu diễn đã được chuẩn hoá thì hàm sóng trong E - biểu diễn cũng được chuẩn hoá.

Thật vây, hàm sóng đã được chuẩn hoá nên:

$$\int \Psi_a^* \Psi_a d(\vec{r}) = 1$$

$$\text{Hay } \sum_n C_m^* U_m^*(\vec{r}) \sum_n C_n U_n(\vec{r}) d(\vec{r}) = 1$$

$$\text{Hay } \int_{(\vec{r})} \sum_n \varphi_a^*(E_m) \sum_n \varphi_a(E_n) \int U_m^*(\vec{r}) U_n(\vec{r}) d(\vec{r}) = 1$$

$$\sum_n \varphi_a^*(E_n) \sum_n \varphi_a^*(E_m) \delta_{m,n} = 1$$

$$\Rightarrow \sum_n \varphi_a^*(E_n) \sum_n \varphi_a^*(E_n) = 1$$

$$\Rightarrow \left| \sum_n \varphi_a(E_n) \right|^2 = 1$$

Đẳng thức này chính là điều kiện chuẩn hoá của hàm sóng trong E - biểu diễn.

3. Hàm sóng trong biểu diễn xung lượng (P - biểu diễn):

Tóan tử xung lượng có phổ liên tục nên hàm riêng ứng với trị riêng $\vec{p}$ của toán tử xung lượng trong r - biểu diễn được viết là: $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ và hàm phải được chuẩn hoá về hàm đenta. Tức là:

$$\int \Psi_{\vec{p}}^{*}(\vec{r})\,\Psi_{\vec{p}'}(\vec{r})\,d(\vec{r}) = \delta_{(\vec{p}-\vec{p}')} = \begin{vmatrix} 0 & \text{khi} & \vec{p} \neq \vec{p}' \\ \infty & \text{khi} & \vec{p} = \vec{p}' \end{vmatrix}$$

Tương tự như trong E - biểu diễn, hàm sóng mô tả trạng thái a của hệ lượng tử trong P - biểu diễn cũng được viết là $\varphi_a(\vec{p})$

Do đó ta có công thức chuyển đổi hàm sóng từ P - biểu diễn sang r - biểu diễn như sau:

$$\Psi_a(\vec{r}) = \int \varphi_a(\vec{p})\psi_{\vec{p}}(\vec{r})d(\vec{p}) \qquad (1.3)$$

(Thay công thức $\Psi_a(\vec{r}) = \sum_n C_n U_n(\vec{r})$ đối với toán tử có phổ có phổ gián đoạn).

Từ công thức tính hệ số phân tích ta cũng có:

$$\varphi_a(\vec{p}) = \int \Psi_{\vec{p}}(\vec{r})\Psi_a(\vec{r})d(\vec{r}) \qquad (1.4)$$

(1.4) là công thức chuyển trạng thái từ r - biểu diễn sang p - biểu diễn. Với $|\varphi_a(\vec{p})|^2$ cũng là mật độ xác suất tìm thấy hạt có xung lượng là $\vec{p}$.

Ta lưu ý rằng trong r - biểu diễn thì phương trình trị riêng của toán tử xung lượng, ta có thể tìm được phần phụ toạ độ của hàm riêng là:

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{1}{\hbar}(\vec{p},\vec{r})}$$

II.DẠNG CỦA TOÁN TỬ TRONG CÁC BIỂU DIỄN:

Ta hãy xét toán tử tuyến tính $\hat{A}$. Toán tử này tác dụng lên hàm sóng $\Psi_a(\vec{r})$ (trạng thái a) sẽ cho hàm $\Psi_b(\vec{r})$ như sau:

$$\hat{A}\,\Psi_a(\vec{r}) = \Psi_b(\vec{r}) \qquad (1.5)$$

Ta hãy xét phương trình này trong L - biểu diễn nào đó .Muốn vậy các hàm sóng $\Psi_a(\vec{r})$, $\Psi_b(\vec{r})$ phải được chuyển sang L - biểu diễn (theo các hệ số phân tích bên cạnh các hàm riêng của toán tử $\hat{L}$. Giả sử $\hat{L}$ có phổ gián đoạn thì các hàm $\Psi_a(\vec{r})$, $\Psi_b(\vec{r})$ được viết như sau:

$$\Psi_a(\vec{r}) = \sum_n \varphi_a(L_n) U_n(\vec{r}) \tag{1.6}$$

$$\Psi_b(\vec{r}) = \sum_n \varphi_b(L_n) U_n(\vec{r}) \tag{1.7}$$

Trong đó $U_n(\vec{r})$ là các hàm riêng ứng với trị riêng L_n của toán tử $\hat{L}$. Còn $\varphi_a(L_n), \varphi_b(L_n)$ là các hàm sóng mô tả trạng thái a và trạng thái b trong L- biểu diễn. Ta hãy tìm mối liên hệ giữa $\varphi_a(L_n)$ và $\varphi_b(L_n)$

Viết lại phương trình(1.4) dưới dạng cần quan tâm ta có:

$$\hat{A}\sum_n \varphi_a(L_n) U_n(\vec{r}) = \sum_m \varphi_b(L_n) U_n(\vec{r}) \tag{1.8}$$

Nhân hai vế của phương trình (1.8) với $U_m^*(\vec{r})$ là hàm riêng tương ứng với trị riêng L_m của toán tử $\hat{L}$ ta được:

$$U_m^*(\vec{r})\hat{A}\sum_n \varphi_a(L_n) U_n(\vec{r}) = U_m^*(\vec{r})\sum_m \varphi_b(L_n) U_n(\vec{r})$$

Lấy tích phân theo $\vec{r}$ ta được:

$$\sum_n \left[\int U_m^*(\vec{r})\hat{A} U_n(\vec{r}) d(\vec{r})\right]\varphi_a(L_n) = \sum_n \left[\int U_m^*(\vec{r}) U_n(\vec{r}) d(\vec{r})\right]\varphi_b(L_n)$$

Tích phân ở vế trái giống như trị trung bình của A

Đặt $A_{mn} = \int U_m^*(\vec{r})\hat{A} U_n(\vec{r}) d(\vec{r})$. Thì phương trình trên trở thành:

$$\sum_n A_{mn}\varphi_a(L_n) = \sum_n \varphi_b(L_n)\delta_{mn}$$

Với $\delta_{mn} = \begin{vmatrix} 0 & \text{khi} & m \neq n \\ 1 & \text{khi} & m = n \end{vmatrix}$

Nên: $\sum_n A_{mn}\varphi_a(L_n) = \sum_n \varphi_b(L_m)$ (1.9)

Ta chú ý $U_n(\vec{r})$ là hàm riêng của toán tử $\hat{L}$ chứ không phải của $\hat{A}$. Công thức (1.9) cho ta mối liên hệ của các hàm sóng trong L - biểu diễn mà ta cần tìm.

Quay lại ký hiệu:

$$\varphi_a(L_n) = a_n$$

$$\varphi_b(L_m) = b_m$$

Thì công thức(1.9) sẽ là:

$$\sum_n A_{mn} a_n = b_m$$

Với m, n là chỉ số các hàm riêng của toán tử $\hat{L}$

Nếu $\hat{L}$ có k hàm riêng thì ta có:

$$\sum_{n=1}^{k} A_{mn} a_n = b_m \quad (m=1,2,3...k)$$

Ta có hệ phương trình:

$$\begin{cases} A_{11}a_1 + A_{12}a_2 + ... + A_{1k}a_k = b_1 & (m=1) \\ A_{21}a_1 + A_{22}a_2 + ... + A_{2k}a_k = b_2 & (m=2) \\ .... \\ A_{k1}a_1 + A_{k2}a_2 + ... + A_{kk}a_k = b_k & (m=k) \end{cases} \qquad (1.10)$$

Vế trái của mỗi phương trình tuyến tính của hệ phương trình (1.10) có k số hạng và các hệ số A_{mn} thì đặc trưng cho toán tử $\hat{A}$. Như vậy trong L - biểu diễn, $\hat{A}$ được biểu diễn bằng một ma trận vuông k hàng, k cột với các phần tử A_{mn} như sau:

$$\hat{A} = (A) = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & ... & A_{1k} \\ A_{21} & A_{22} & ... & A_{2k} \\ ... & ... & ... & ... \\ A_{k1} & A_{k2} & ... & A_{kk} \end{vmatrix}$$

Ta mô tả các hàm sóng a_n, b_n trong L- biểu diễn cũng bằng ma trận k hàng, k cột nhưng chỉ có các phần tử của cột thứ nhất là khác không, còn các phần tử khác đều bằng không

$$(a_n) = [\varphi_a(L_n)] = \varphi_a(L) = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & ... & 0 \\ a_{21} & 0 & ... & 0 \\ ... & ... & ... & ... \\ a_{k1} & 0 & ... & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} \\ a_{21} \\ ... \\ a_{k1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ ... \\ a_k \end{vmatrix}$$

Tương tự: $(b_m) = (\varphi_b(L_m)) = (\varphi_b(L)) = \begin{vmatrix} b_1 \\ b_2 \\ ... \\ b_k \end{vmatrix}$

Ta thấy rõ ràng hệ phương trình (1.10) chính là dạng khai triển của phương trình ma trận sau:

$$(A)(a_n) = b_m \qquad (1.11)$$

Hay $(A)(\varphi_a(L)) = (\varphi_b(L)]$

Trong đó (A), (φ_b(L)), (φ_a(L)) là các ma trận biểu diễn toán tử và các hàm sóng trong L- biểu diễn, phương trình này giống như phương trình biến đổi hàm sóng của toán tử $\hat{A}$ trong r- biểu diễn mà ta quen thuộc là:

$$\hat{A}\Psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})$$

Như vậy trong L- biểu diễn ta cũng viết tương tự phương trình biến đổi hàm sóng cho toán tử $\hat{A}$ là:

$$\hat{A}\,\varphi_a(L) = \varphi_b(L) \qquad (1.12)$$

Nhưng trong phương trình (1.12) thì $\hat{A}$, $\varphi_a(L)$, $\varphi_b(L)$ là các ma trận.

Nếu ta xét toán tử $\hat{A}$ trong biểu diễn của chính nó thì các hàm riêng là của $\hat{A}$. Do đó các phần tử ma trận (A) biểu diễn toán tử $\hat{A}$ sẽ là:

$$A_{mn} = \int_{(\vec{r})} U_m^*(\vec{r})\hat{A}\,U_n(\vec{r})d(\vec{r}) = A_n \int_{(\vec{r})} U_m^*(\vec{r})\,U_n(\vec{r})d(\vec{r}) = A_n\delta_{mn}$$

$\Rightarrow A_{mn} = A_n$ khi m = n. Còn khi m ≠ n thì $A_{mn} = 0$. Vậy trong biểu diễn của chính mình toán tử $\hat{A}$ là một ma trận chéo, các phần tử của ma trận là các trị riêng của toán tử $\hat{A}$. Dạng các toán tử trong biểu diễn toạ độ ta đã biết, bây giờ ta hãy nghiên cứu dạng của các toán tử trong một vài biểu diễn quen thuộc.

1.Toán tử năng lượng trong biểu diễn năng lượng:

Như trên ta đã nói, toán tử năng lượng trong biểu diễn năng lượng sẽ là một ma trận chéo có các phần tử là các trị riêng của của năng lượng như sau:

$$\hat{H} = (H) = \begin{vmatrix} E_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & E_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & E_k \end{vmatrix}$$

Phương trình biến đổi hàm sóng trong biểu diễn năng lượng là:

$$\hat{H}\varphi_a(E) = \varphi_a(E) \qquad (1.13)$$

Mặt khác theo mối liên hệ của các hàm sóng trong E- biểu diễn ta lại có:

$$\varphi_b(E_m) = \sum_n H_{mn}\varphi_a(E_n)$$

Trong tổng ở vế phải tất cả các số hạng đều bằng không trừ số hạng có n=m. Do đó ta có:

$$\varphi_b(E_m) = H_{mn}\varphi_a(E_m) = E_m\varphi_a(E_m)$$

Hay ta có thể viết:

$$\varphi_b(E) = E\varphi_a(E)$$

Như vậy (1.13) trở thành:

$$\hat{H}\varphi_a(E) = E\varphi_a(E)$$

Ta thấy trong biểu diễn năng lượng thì toán tử năng lượng chỉ là phép nhân với năng lượng mà thôi. Giống như toán tử toạ độ cũng chỉ là phép nhân với toạ độ.

2. Các toán tử trong biểu diễn xung lượng:

2.1 Toán tử xunglượng:

Phương trình biến đổi hàm sóng của toán tử xung lượng trong biểu diễn xung lượng là:

$$\hat{P}\varphi_a(\vec{p}) = \varphi_b(\vec{p}) \qquad (1.14)$$

Mặt khác mối liên hệ các hàm sóng trong biểu diễn xung lượng cho ta:

$$\varphi_b(\vec{p}') = \int_{\vec{p}} P_{p'p}\varphi_a(\vec{p})d\vec{p}$$

(Tương tự như $\varphi_b(L_m) = \sum_n A_{mn}\varphi_a(L_n)$, p là liên tục)

Trong đó

$$P_{\vec{p}'\vec{p}} = \int_{(\vec{r})} \Psi^*_{\vec{p}'}(\vec{r})\hat{\vec{p}}\,\Psi_{\vec{p}}(\vec{r})d(\vec{r}) = \vec{p}\int_{(\vec{r})} \Psi^*_{\vec{p}'}(\vec{r})\,\Psi_{\vec{p}}(\vec{r})d(\vec{r}) = \vec{p}\delta(\vec{p}-\vec{p}')$$

$$\Rightarrow \varphi_b(\vec{p}') = \int_{(\vec{p})} \vec{P}\varphi_a(\vec{p})\delta(\vec{p}-\vec{p}')d(\vec{p}) = \vec{p}'\varphi_a(\vec{p}')$$

Hay $\varphi_b(\vec{p}) = \vec{p}\varphi_a(\vec{p}) \qquad (1.15)$

Từ (1.14), (1.15) ta suy ra:

$$\hat{\vec{P}}\varphi_b(\vec{p}) = \vec{P}\varphi_a(\vec{p})$$

Tức là trong biểu diễn xung lượng, toán tử xung lượng cũng chỉ là phép nhân với xung lượng mà thôi. Ta lưu ý rằng tóan tử xung lượng có phổ liên tục nên nó là một ma trận chéo liên tục trong biểu diễn xung lượng.

2.2 Toán tử toạ độ:

Xét hạt chuyển động trên trục Ox. Trong (p_x- biểu diễn) thì phương trình biến đổi hàm sóng của toán tử toạ độ $\hat{x}$ là:

$$\hat{x}\varphi_a(p_x) = \varphi_b(p_x) \qquad (1.17)$$

Mối liên hệ hàm sóng cho ta:

$$\varphi_b\left(p'_x\right) = \int\limits_{p_x} X_{p'_x p_x}\varphi_a\left(p_x\right)dp_x$$

Với
$$X_{p'_x p_x} = \int\limits_{(x)} \Psi^*_{p'_x}(x)\hat{x}\Psi_{p_x}(x)dx$$

Chú ý các phần tử dưới dấu tích phân theo (x) là trong biểu diễn toạ độ nên: $\hat{x} = x$ và $\Psi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\eta}}e^{\frac{ip_x x}{\eta}}$

Do đó: $\hat{x}\Psi_{p_x}(x) = \frac{x}{\sqrt{2\pi\eta}}e^{\frac{ip_x x}{\eta}} = -i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\eta}}e^{\frac{ip_x x}{\eta}}\right)$

$$= -i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}\Psi_{p_x}(x)$$

$$\Rightarrow X_{p'_x p_x} = \int\limits_{(x)}\Psi^*_{p'_x}(x)\left[-i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}\Psi_{p_x}(x)\right]dx = -i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}\int\limits_{(x)}\Psi^*_{p'_x}(x)\Psi_{p_x}(x)dx$$

$$\Rightarrow X_{p'_x p_x} = -i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}\delta\left(p'_x - p_x\right)$$

Dựa vào biểu thức của $\varphi_b(p'_x)$ ta được:

$$\Rightarrow \varphi_b(p'_x) = \int\limits_{p_x}\varphi_a(p_x)\left(-i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}\right)\delta\left(p'_x - p_x\right)dp_x$$

$$= -i\eta\int\limits_{p_x}\varphi_a(p_x)d\left[\delta\left(p'_x - p_x\right)\right]$$

$$\Rightarrow \varphi_b(p'_x) = -i\eta\varphi_a(p_x)\delta\left(p_x - p'_x\right)\Big|_{p_x} - (-i\eta)\int\limits_{p_x}\frac{\partial\varphi_a(p_x)}{\partial p_x}\delta\left(p'_x - p_x\right)dp_x$$

Chú ý rằng tích phân lấy theo p_x và trong miền biến thiên của p_x có chứa giá trị p'_x. Như vậy thì số hạn đầu của vế phải bằng không (theo tính chất hàm đenta).

$$\Rightarrow \varphi_b(p'_x) = i\eta\frac{\partial}{\partial p'_x}\varphi_a(p'_x)$$

(Tính chất hàm đenta)

Hay
$$\varphi_b(p_x) = i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}\varphi_a(p_x) \qquad (1.18)$$

So sánh (1.18), (1.17), ta được:

$$\hat{x} = i\eta\frac{\partial}{\partial p_x}$$

Tương tự với các toán tử toạ độ khác và ta có:

$$\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}$$

$$\hat{y} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_y}$$

$$\hat{z} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p_z}$$

Từ đó ta suy ra:

$$\hat{r} = \hat{x}\vec{i} + \hat{y}\vec{j} + \hat{z}\vec{k}$$

$$= i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial p_x}\vec{i} + \frac{\partial}{\partial p_y}\vec{j} + \frac{\partial}{\partial p_z}\vec{k}\right)$$

$$\Rightarrow \vec{r} = i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{p}}$$

Từ dạng các toán tử đã biết trong biểu diễn xung lượng , ta có thể suy ra dạng các toàn tử khác trong biểu diễn xung lượng bằng nguyên lý tương ứng.

Ví dụ năng lượng:

$$H = \frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2m} + V(x, y, z)$$

Ta suy ra toán tử năng lượng có dạng:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}, i\hbar\frac{\partial}{\partial p_y}, i\hbar\frac{\partial}{\partial p_z}\right)$$

Từ đó ta viết được phương trình Schrodinger trong (p- biểu diễn) như sau:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x}, i\hbar\frac{\partial}{\partial p_y}, i\hbar\frac{\partial}{\partial p_z}\right)\right]\varphi_E(\vec{p}) = E\varphi_E(\vec{p})$$

Ta thấy ngay nếu hạt chuyển động tự do thì năng lượng là: $E = \frac{p^2}{2m}$

Chương2: NĂNG LƯỢNG CỦA NGUYÊN TỬ TRONG ĐIỆN TRƯỜNG

Độ biến thiên năng lượng của các trạng thái dừng của các nguyên tử dưới ảnh hưởng của điện trường ngoài gọi là hiệu ứng Stark.

Khi không có điện trường ngoài, các trạng thái dừng tương ứng với một mức năng lượng E_n. Khi có điện trường ngoài với cường độ ε tác dụng, trong toán tử Haminton có xuất hiện số hạng phụ:

$$W=-\varepsilon.d$$

Trong đó: d= e.r là toán tử mômen lưỡng cực điện của electron. Nếu hướng z dọc theo vectơ điện trường thì toán tử Haminton của nguyên tử có dạng:

$$\hat{H} = \hat{H}_O + \hat{W}$$

Trong đó toán tử $\hat{W}$ là một toán tử nhỏ gọi là toán tử nhiễu loạn.

Khi có điện trường ngoài tác dụng, trước hết sự đối xứng của hệ thay đổi, sự đối xứng xuyên tâm thay thế bằng sự đối xứng trục, khi đó tính chất của thế năng thay đổi khi $z \to \pm\infty$. Thế năng giảm khi $z \to -\infty$ (electron<0) nên sẽ xuất hiện xác suất của electron truyền truyền qua hàng rào thế, nghĩa là sự ion hoá tự phát của nguyên tử dưới ảnh hưởng của điện trường ngoài, khả năng của electron truyền qua hàng rào thế xuất hiện trong sự mở rộng của các mức năng lượng.

Các tính toán định lượng về độ biến thiên năng lượng của nguyên tử khi có điện trường ngoài tác dụng có thể tiến hành bằng phương pháp lý thuyết nhiễu loạn, nếu cường độ của trường đủ nhỏ, nghĩa là trong trường hợp độ biến thiên của các mức nhỏ so với khoảng cách của các mức lân cận của nguyên tử khi không có trường.

Trong phép gần đúng cấp một của lý thuyết nhiễu loạn số hiệu chính cho năng lượng của hệ không nhiễu loạn được xác định bởi giá trị trung bình của toán tử nhiễu loạn trong trạng thái đó. Độ biến thiên năng lượng trong thái dưới ảnh hưởng của nhiễu loạn:

$$\Delta E = \varepsilon.d$$

Trạng thái kích thích đầu tiên của nguyên tử Hydro tương ứng với trạng thái này có hàm sóng dưới dạng tổ hợp tuyến tính như sau:

$$\Psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$$

Mômen lưỡng cực trung bình khác không có thể có trong cả các hệ lượng tử có nhóm các trạng thái hầu như suy biến. Nếu một hệ như thế không có năng lượng hoàn toàn xác định. Do đó độ bất định của năng lượng lớn hơn khoảng cách giữa các mức có tính chẳn lẽ khác nhau.

Ta sẽ nghiên cứu hiệu ứng Stark đối với nguyên tử Hydrô trong điện trường trong sự gần đúng phi tương đối tính không tác động lên spin của electron.

Do đó trong phép tính gần đúng cấp một của lý thuyết nhiễu loạn trạng thái cơ bản 1s của nguyên tử Hydro có tính chẵn lẻ dương trong phép tính gần đúng cấp một.

Năng lượng của trạng thái này không đổi khi điện trường tác dụng. Khi nghiên cứu trạng thái kích thích đầu tiên ứng với n=2, cần chú rằng trạng thái này suy biến bội g (bậc 4). Để xác định sự dịch chuyển của các mức trong phép gần đúng cấp một của lý thuyết nhiễu loạn cần phải khảo sát tổ hợp tuyến tính của các trạng thái suy biến.

Chương 3: LÝ THUYẾT NHIỄU LOẠN

I.BÀI TOÁN NHIỄU LOẠN DỪNG KHÔNG SUY BIẾN:

Phần lớn các bài toán trong cơ học lượng tử đều không giải một cách chính xác. Vì vậy, trong nhiều trường hợp ta phải dùng phương pháp gần đúng để tìm các hàm riêng và trị riêng của các toán tử biểu diễn biến số động lực. Phương pháp nhiễu loạn mà ta nghiên cứu dưới đây là một phương pháp quan trọng để giải các bài toán cơ học lượng tử. Phương pháp ấy cụ thể như sau:

Xét hệ lượng tử có toán tử năng lượng $\hat{H}$ không phụ thuộc thời gian thì phương trình Schrodinger không phụ thuộc thời gian là:

$$\hat{H}\psi_k(\vec{r}) = E_k\psi_k(\vec{r}) \qquad (3.1)$$

Đây là phương trình vi phân hạng hai, mức độ phức tạp của phương trình phụ thuộc vào các yếu tố:

Số tọa độ nhiều hay ít.

Dạng của thế năng là phức tạp hay đơn giản.

Các bài toán đơn giản ta đã giải như bài toán chuyển động một chiều, bài toán dao động tử điều hoà, bài toán chuyển động của electron trong nguyên tử hidro. Còn nói chung việc giải phương vi phân trên là phức tạp và không thực hiện được bằng phương pháp giải tích. Khi đó ta phải giải bài toán bằng phương pháp gần đúng.

Nội dung của phương pháp nhiễu loạn để giải phương vi phân trên là ta tìm một toán tử $\hat{H}^0$ gần bằng $\hat{H}$ sau cho phương trình trị riêng $\hat{H}^0\psi_n^0(\vec{r}) = E_n^0\psi_n^0(\vec{r})$ của $\hat{H}^0$ là giải được.

Nghĩa là ta tìm được trị riêng E_n^0 và các hàm riêng $\psi_n^0(\vec{r})$ rồi dựa vào E_n^0 và $\psi_n^0(\vec{r})$ để suy ra E_k và $\psi_k(\vec{r})$ của phương trình (3.1).

Khi đó ta đặt $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}$. Trong đó toán tử $\hat{W}$ là một toán tử nhỏ gọi là nhiễu loạn. Như vậy phương trình (3.1) trở thành:

$$\left(\hat{H}^0 + \hat{W}\right)\Psi_k(\vec{r}) = E_k\Psi_k(\vec{r}) \qquad (3.2)$$

Để giải phương trình này ta hãy chuyển nó sang E^o - biểu diễn

Ta có: $\psi_k(\vec{r}) = \sum_n C_n\psi_k^0(\vec{r})$ và thay vào (3.2) ta được:

$$\left(\hat{H}^0 + \hat{W}\right)\sum_n C_n \psi_n^0(\vec{r}) = E_k \sum_n C_n \psi^0{}_n(\vec{r})$$

Hay $$\sum_n C_n\left(\hat{H}^0\psi_n^0(\vec{r}) + \hat{W}\psi_n^0(\vec{r})\right) = E_k \sum_n C_n \psi^0{}_n(\vec{r}) \qquad (3.2)'$$

Nhân hai vế (3.2) với $\psi_m^{0*}(\vec{r})$ rồi lấy tích phân theo $(\vec{r})$ ta được

$$\sum_n C_n E_n^0 \int_{(\vec{r})} \psi_m^{0*}(\vec{r})\psi_n^0(\vec{r})d(\vec{r}) + \sum_n C_n \int_{(\vec{r})} \psi_m^{0*}(\vec{r})\hat{W}\psi_n^0(\vec{r})d(\vec{r}) = E_k \sum_n C_n \int_{(\vec{r})} \psi_m^{0*}(\vec{r})\psi_n^0(\vec{r})d(\vec{r})$$

Hay $$\sum_n C_n E_n^0 \delta_{mn} + \sum C_n W_{mn} = E_k \sum_n C_n \delta_{mn}$$

Suy ra $$C_m E_m^0 + \sum_n C_n W_{mn} = E_k C_m \qquad (3.3)$$

Trong đó W_{mn} là phần tử ma trận $(\hat{W})$ trong E^0 - biểu diễn các chỉ số m, n là chạy suốt các hàm riêng của $\hat{H}^0$.

Bây giờ ta biểu diễn E_k và các C_n (cũng là C_m) dưới dạng chuỗii và chú ý các E_k^0 là đã biết:

$$E_k = E_k^0 + E_k^1 + E_k^2 + \ldots$$
$$C_n = C_n^0 + C_n^1 + C_n^2 + \ldots$$

Trong đó các E_k^i, C_k^i là các số hiệu chính bậc i, quy định bậc gần đúng của c yếu tố nhiễu loạn, chúng ta có các vô cùng bé bậc i (i= 1,2... và W là các vô bé bậc 1)

Đưa E_k, C_n, C_m vào (3.3) ta được

$$\left(C_m^0 + C_m^1 + C_m^2 + \ldots\right)\left(E_k^0 + E_k^1 + E_k^2 + \ldots - E_m\right) = \sum_n \left(C_n^0 + C_n^1 + C_n^2 + \ldots\right)W_{mn}$$

Khai triển tích thừa số và cân bằng các số hạng cùng bậc ở hai vế được hệ các phương trình:

$$C_m^0\left(E_k^o - E_m^0\right) = 0 \qquad (3.4)$$
$$C_m^0 E_k^1 + C_m^1\left(E_k^0 - E_m^0\right) = \sum_n C_n^0 W_{mn} \qquad (3.5)$$
$$C_m^0 E_k^2 + C_m^1 E_k^1 + C_m^2\left(E_k^0 - E_m^0\right) = \sum_n C_n^1 W_{mn} \qquad (3.6)$$

....

Giải hệ phương trình trên ta tìm được các giá trị E_k^0, C_n^0 và các số hiệu chính bậc 1, bậc 2 ... của chúng. Nếu ta dừng lại ở số hiệu chính bậc nào thì bài toán dừng lại ở gần đúng bậc ấy.

Chẳng hạn ta hãy giải bài toán trong gần đúng bậc một, khi ấy ta phải tìm được : $E_k = E_k^0 + E_k^1$ và $C_n = C_n^0 + C_n^1$ để suy ra hàm sóng tương ứng với E_k là:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_n C_n \psi_n^0(\vec{r})$$

Để tìm E_k^0 ta hãy giải (3.4) là phương trình gần đúng bậc không hay bài toán không có nhiễu loạn.

Mà bài toán không có nhiễu loạn thì ta đã giải được nên các trị riêng E_k^0 và các hàm riêng $\psi_k^0(\vec{r})$ tương ứng là đã biết

Khi đó trong (3.4) ta cho m=k thì $C_m^0 = C_k^0 \neq 0$

Mặt khác khi không có nhiễu loạn thì $\psi_n^0(\vec{r}) = \sum_n C_n^0 \psi_n^0(\vec{r})$.Trong đó tất cả các số hạng có $n \neq k = m$ thì C_n^0 đêù bằng không chỉ có một số duy nhất có $n = k = m$ là $\neq 0$, đó là C_k^0

$$\Rightarrow \psi_n^0(\vec{r}) = C_k^0 \psi_n^0(\vec{r})$$

$$\Rightarrow C_k^0 = 1$$

Vậy ở gần đúng bậc 0, ta có:

$$E_k = E_k^0 - E_m^0$$

$$\psi_k(\vec{r}) = \psi_k^0(\vec{r})$$

là trị riêng và hàm riêng tương ứng của năng lượng khi không có nhiễu loạn mà ta đã biết và $C_k^0 = 1, (n = m = k)$.

Để tìm các hệ số chính E_k^1, C_n^1 ta phải giải phương trình gần đúng (3.5) tiếp theo.

Cho m =k phương trình (3.5) trở thành

$$C_k^0 E_k^1 + C_n^1 \left(E_k^0 - E_k^0\right) = \sum_n C_n^0 W_{kn}$$

Với $n \neq k = m$ thì $C_n^0 = 0$,còn với $n = k = m$ thì $C_n^0 = C_k^0 = C_m^0 = 1$. Từ đó suy ra:

$$E_k^1 = W_{kk} \qquad (3.7)$$

Với $m = n \neq k$ và chú ý khi đó $C_n^0 = 0$, $C_m^0 = 0$ ta có phương trình

$$C_m^1 \left(E_k^0 - E_m^0\right) = \sum_n C_k^0 W_{mk}$$

Mà $C_k^0 = 1$

$$\Rightarrow C_m^1 = \frac{W_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} \quad m \neq k \qquad (3.8)$$

Ở đây ta hiểu vai trò của m và n là như nhau nên ta có thể thay n cho m ở công thức trên.

Như vậy trong gần đúng bậc một thì giá trị của năng lượng và biểu thức của hàm sóng tương ứng là:

$$E_k = E_k^0 + E_k^1 = E_k^0 + W_{kk} \qquad (3.9)$$

(W_{kk} là phần tử ma trận $\hat{W}$ trong E^0 biểu diễn)

Và: $\Psi_k(\vec{r}) = \sum_n \left(C_n^0 + C_n^1\right)\Psi_n^0(\vec{r}) = \sum_n C_n^0 \Psi^0{}_k(\vec{r}) + \sum_n C_n^1 \Psi^0{}_k(\vec{r})$

Chú ý $C_0^0 = 0$ khi $n \neq k$ và $C_n^1 = \dfrac{W_{nk}}{E_k^0 - E_n^0}$ Ta được:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k^0(\vec{r}) + \sum_n \frac{W_{nk}}{E_k^0 - E_m^0}\Psi_n^0(\vec{r}) \qquad (3.10)$$

Để phép tính gần đúng có ý nghĩa thì $W_{nk} << \left|E_k^0 - E_n^0\right|$. Đó cũng là một điều kiện để ta chọn nhiễu loạn W.

Muốn tính các số hiệu chính bậc cao hơn, ta tiếp tục giải các phương trình gần đúng bậc cao hơn.

II.NHIỄU LOẠN DỪNG CÓ SUY BIẾN:

Ở trên ta đã xét bài toán không suy biến, nghĩa là ứng với một mức năng lượng thì có một hàm sóng duy nhất, Bây giờ ta xét trong trường hợp $\hat{H}^0$ có suy biến, tức là ứng với một mức năng lượng thì có nhiều hàm sóng tương ứng khác nhau .

Ta giả sử mức năng lượng của E_n^0 hệ lưởng tử có g hàm sóng tương ứng $\psi_{n1}^0(\vec{r}), \psi_{n2}^0(\vec{r}), \ldots \psi_{ng}^0(\vec{r})$. Ta ký hiệu các hàm sóng đó là $\psi_{n\alpha}^0(\vec{r})$. Như vậy hàm sóng $\psi_k(\vec{r})$ trong E^o - biểu diễn có dạng.

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha}\psi_{na}^0(\vec{r})$$

Đưa vào phương trình (3.2) ta được:

$$(\hat{H}^0 + \hat{W})\sum_n \sum_\alpha C_{n\alpha}\psi_{n\alpha}^0(\vec{r}) = E_k \sum_n \sum_\alpha C_{n\alpha}\psi_{n\alpha}^0(\vec{r})$$

Hay
$$\sum_n \sum_\alpha C_{n\alpha}\left[\hat{H}^0\psi_{n\alpha}^0(\vec{r}) + \hat{W}\psi_{n\alpha}^0(\vec{r})\right] = E_k \sum_n \sum_\alpha C_{n\alpha}\psi_{n\alpha}^0(\vec{r})$$

Nhân cả hai vế phương trình trên với $\psi_{m\beta}^{0*}(\vec{r})$ rồi lấy tích phân theo $(\vec{r})$ ta được:

$$\sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha}E_n^0 \int_{(\vec{r})} \psi_{m\beta}^{0*}(\vec{r})\psi_{n\alpha}^0(\vec{r})d(\vec{r}) + \sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha}\int_{(\vec{r})} \psi_{m\beta}^{0*}(\vec{r})\hat{W}\psi_{n\alpha}^0(\vec{r})d(\vec{r})$$
$$= E_k \sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha}\int_{(\vec{r})} \psi_{m\beta}^{0*}(\vec{r})\psi_{n\alpha}^0(\vec{r})d(\vec{r})$$

Hay
$$\sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha}E_n^0\delta_{m\beta,n\alpha} + \sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha}W_{m\beta,n\alpha} = E_k \sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha}\delta_{m\beta,n\alpha}$$

$$\Rightarrow C_{m\beta}\left(E_k - E_m^0\right) = \sum_n \sum_{,\alpha} C_{n\alpha} W_{m\beta,n\alpha} \qquad (\alpha,\beta = 1 \div g) \qquad (3.11)$$

Trong đó: $W_{m\beta,n\alpha} = \int_{(\vec{r})} \psi^*_{m\beta}(\vec{r})\hat{W}\psi_{n\alpha}(\vec{r})d(\vec{r})$

Bây giờ ta biểu diễn E_k và các $C_{n\alpha}$ (cũng như $C_{m\beta}$) dưới dạng chuỗi và chú ý các E_k^0 là đã biết:

$$E_k = E_k^0 + E_k^1 + E_k^2......$$
$$C_{n\alpha} = C_{n\alpha}^0 + C_{n\alpha}^1 + C_{n\alpha}^2......$$

Đưa $E_k, C_{n\alpha}, C_{m\beta}$ vào (3.11) ta được:

$$\left(C_{m\beta}^0 + C_{m\beta}^1 + C_{m\beta}^2...\right)\left(E_k^0 + E_k^1 + E_k^2... - E_m^0\right) = \sum_n \sum_\alpha \left(C_{n\alpha}^0 + C_{n\alpha}^1 + C_{n\alpha}^2 + ...\right)$$

Khai triển tích các thừa số và cân bằng các số hạng cùng bậc ở hai vế ta được hệ các phương trình gần đúng liên tiếp như sau:

$$C_{m\beta}^0\left(E_k^0 - E_m^0\right) = 0 \qquad (3.12)$$

$$C_{m\beta}^0 E_k^1 + C_{m\beta}^1\left(E_k^0 - E_m^0\right) = \sum_n \sum_\alpha C_{n\alpha}^0 W_{m\beta,n\alpha} \qquad (3.13)$$

Ta hãy tính các trị riêng E_k và các hàm riêng tương ứng $\psi_k(\vec{r})$. Bài toán rất phức tạp nên ta chỉ dừng lại ở gần đúng bậc một thôi.

Khi không có nhiễu loạn (hay nhiễu loạn bậc không) thì phương trinh (3.12) cho ta $E_k^0 = E_m^0 \Rightarrow m = k$. Nhưng ở đây $C_{m\beta}^0 = C_{k\beta}^1 \neq 0$ chứ không bằng một như trước được (vì còn suy biến theo β). Như vậy ta có g giá trị $C_{m\beta}^0 \neq 0$.

Thay m=k vào phương trình (3.13) ta được.

$$C_{k\beta}^0 E_k^1 = \sum_n \sum_\alpha C_{n\alpha}^0 W_{k\beta,n\alpha}$$

$$\Rightarrow E_k^1 = \frac{\sum_n \sum_\alpha C_{n\alpha}^0 W_{k\beta,n\alpha}}{C_{k\beta}^0}$$

Chú ý: $n \neq k$ thì $C_{n\alpha}^0 = 0$ nên $E_k^1 = \dfrac{\sum_\alpha C_{k\alpha}^0 W_{k\beta,k\alpha}}{C_{k\beta}^0}$ (3.14)

Vì $C_{k\beta}^0$ có g có giá trị khác nhau và khác không nói chung số hiệu chính E_k^1 có g giá trị khác nhau, những giá trị này thì gần bằng nhau và ta kí hiệu chúng là:

$$E_k^1(1), E_k^1(2), ..., E_k^1(g)$$

Như vậy trong gần đúng bậc một, mức năng lượng E_k có g giá trị tương ứng là:

$$E_{k1} = \left(E_k^0 + E_{k1}^1\right); E_{k2} = \left(E_k^0 + E_{k2}^1\right); ...; E_{kg} = \left(E_k^0 + E_{kg}^1\right)$$

Có hàm sóng của hệ lượng tử được tìm dưới dạng:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_n \sum_\alpha \left(C^0_{n\alpha} + C^1_{n\alpha}\right)\psi^0_{n\alpha}(\vec{r})$$

Chú ý rằng $n \neq k$ thì $C^0_{n\alpha} = 0$

Suy ra $\psi_k(\vec{r}) = \sum_\alpha C^0_{k\alpha}\psi^0_{k\alpha}(\vec{r}) + \sum_n \sum_\alpha C^1_{n\alpha}\psi^0_{n\alpha}(\vec{r})$

Việc tính các số hiệu chính $C^1_{n\alpha}$ là phức tạp nên với hàm sóng chỉ dừng lại ở gần đúng bậc không. Khi đó hàm sóng có dạng:

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_\alpha C^0_{k\alpha}\psi^0_{k\alpha}(\vec{r}) \qquad (3.15)$$

Chương 4:ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT NHIỄU LOẠN TÌM HÀM SÓNG VÀ NĂNG LƯỢNG CỦA NGUYÊN TỬ HYĐRÔ TRONG ĐIỆN TRƯỜNG

Thực nghiệm cho thấy khi đặt nguyên tử hydro phát xạ trong điện trường thì có hiện tượng một số vạch quang phổ bị tách ra. Hiện tượng này gọi là hiệu ứng Stark. Sự tách vạch trong quang phổ chứng tỏ có sự tách mức năng lượng.

Ta hãy xét điện trường ngoài có cường độ F hướng theo trục Oz. Phần năng có thêm của nguyên tử là W, nó được coi như nhiễu loạn và ta sẽ giải bài toán bằng lí thuyết nhiễu loạn để tìm các trị riêng và hàm riêng tương ứng của năng lượng.

Mức năng lượng của nguyên tử khi không có nhiễu loạn, tức không có điện trường ngoài E_n^0 và hàm sóng tương ứng là $\psi_{n,l,m}$ với l = 0 **y** (n-1). Chú ý rằng chỉ số l có nhiều giá trị ứng với mỗi n xác định, điều đó chứng tỏ rằng mức năng lượng E_n^0 có các trạng thái suy biến theo l và do đó theo cả m. Các trạng thái này được viết là:

$$\psi_{nlm}^0 = R_{nl}(r)P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$$

Trong đó $P_l^m \cos\theta e^{im\varphi} = Y_l^m(\theta,\varphi)$là các hàm cầu ta đã biết.

Bây giờ ta xét mức năng lượng E_2^0 của nguyên tử.

Với n=2 thì nguyên tử có bốn trạng thái:

$\psi_{200}^o = R_{20}Y_0^0$ ta kí hiệu là: ψ_1^o

$\psi_{210}^o = R_{21}Y_1^0$ ta kí hiệu là: ψ_2^o

$\psi_{211}^o = R_{21}Y_1^1$ ta kí hiệu là: ψ_3^o

$\psi_{21-1}^o = R_{21}Y_1^{-1}$ ta kí hiệu là: ψ_4^o

Nghĩa là mức năng lượng E_2^o có suy biến bội bốn.Các hàm R_{nl}, Y_l^m ta đã biết như sau:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_1^{\pm1} = \pm\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2a^3}}(1 - \frac{r}{2a})e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{6a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}$$

Trong đó $a = \frac{\eta^2}{me^2}$ là bán kính Bohr thứ nhất.

1. Giá trị các mức năng lượng :

Khi đặt nguyên tử trong điện trường ngoài thì mức năng lượngếnẽ bị tách thành một số mức. Ta hãy tìm giá trị các mức bị tách ra này trong nhiễu loạn bậc một. Tức là phải tìm các số hiệu chính E_2^1. Vậy ta phải giải trong gần đúng bậc mộ đối với bài toán nhiễu loạn.

Khi không có nhiễu loạn, giải (3.12) thì ta có:

$$C_{m\beta}^0(E_2^0 - E_m^0) = 0 \Rightarrow E_2^0 = E_m^0 \Rightarrow m = 2$$

Thay m = 2 vào phương trình gần đúng bậc một (3.13) và chú ý $n \neq 2$ thì $C_{n\alpha}^0 = 0$ ta được:

$$C_{2\beta}^0 E_2^1 = \sum_{\alpha=1}^{4} C_{2\alpha}^0 W_{2\beta,2\alpha}$$

Ta có thể bỏ chỉ số 2 ở hệ số phân tích và yếu tố nhiễu loạn cho đỡ rườm rà, ta được:

$$\sum_{\alpha=1}^{4} C_\alpha^0 W_{\beta\alpha} - C_\beta^0 E_2^1 = 0 \quad (\beta = 1 \div 4)$$

Cụ thể ta có hệ 4 phương trình sau:

$$\begin{aligned}
&\beta = 1 \Rightarrow C_1^0(W_{11} - E_2^1) + C_2^0 W_{12} + C_3^0 W_{13} + C_4^0 W_{14} = 0 \\
&\beta = 2 \Rightarrow C_1^0 W_{21} + C_2^0(W_{22} - E_2^1) + C_3^0 W_{23} + C_4^0 W_{24} = 0 \qquad (4.16) \\
&\beta = 3 \Rightarrow C_1^0 W_{31} + C_2^0 W_{32} + C_3^0(W_{33} - E_2^1) + C_4^0 W_{34} = 0 \\
&\beta = 4 \Rightarrow C_1^0 W_{41} + C_2^0 W_{42} + C_3^0 W_{43} + C_4^0(W_{44} - E_2^1) = 0
\end{aligned}$$

Đây là hệ phương trình tuyến tính đối với C_α^0. Để bài toán không nhận nghiệm tầm thường ($C_\alpha^0 = 0$) thì định thức của nó phải bằng không. Tức là:

$$\begin{vmatrix}
(W_{11} - E_2^1) & W_{12} & W_{13} & W_{14} \\
W_{21} & (W_{22} - E_2^1) & W_{23} & W_{24} \\
W_{31} & W_{32} & (W_{33} - E_2^1) & W_{34} \\
W_{41} & W_{42} & W_{43} & (W_{44} - E_2^1)
\end{vmatrix} = 0$$

Muốn giải bài tóan định thức trên để tìm E_2^1 ta phải tính các phần tử ma trận $W_{\beta\alpha}$.

$$W_{\beta\alpha} = \int \psi_\beta^{o*} \hat{W} \psi_\alpha^o dv$$

Trong đó các ψ_α^0 là đã biết, đó là: $\psi_1^0, \psi_2^0, \psi_3^0, \psi_4^0$, chúng là các hàm riêng tương ứng với mức năng lượng E_2^0 khi không có nhiễu loạn. Tích phân lấy theo thể tích vì electron chuyển động trong không gian.

Chú ý rằng: $dv = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$. Trong đó: $\theta = 0 \div \pi, \varphi = 0 \div 2\pi, r = 0 \div \infty$

Còn $W = eFz = eFr\cos\alpha$

Ta sẽ tính 16 tích phân trên:

Tích phân thứ 1:

$$W_{11} = \int \psi_1^{o*} \hat{W} \psi_1^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_1^{o*} \hat{W} \psi_1^o r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

Với: $\psi_1^o = R_{20}Y_0^0 = \dfrac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1 - \dfrac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}} = \dfrac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1 - \dfrac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}$

$$W_{11} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right]e.F.r.\cos\theta\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right]r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\frac{1}{8\pi a^3}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)^2 e^{-\frac{r}{a}}e.F..r^3.dr.\cos\theta.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin\theta d\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{8\pi a^3}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)^2 e^{-\frac{r}{a}}e.F.r^3.dr$$

$$= \frac{e.F}{8\pi a^3}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin\theta d\theta\int_0^{\infty}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)^2 e^{-\frac{r}{a}}r^3.dr$$

Do $\displaystyle\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin\theta d\theta = \int_0^{\pi} -\cos\theta d(\cos\theta) = -\frac{\cos^2\theta}{2}\Bigg|_0^{\pi} = 0$

$$\Rightarrow W_{11} = 0$$

Tích phân thứ 2:

$$W_{12} = \int \psi_1^{o*} \hat{W} \psi_2^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_1^{o*} \hat{W} \psi_2^o r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\psi_1^o = R_{21}Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$\psi_2^o = R_{21}Y_1^0 = \frac{1}{\sqrt{6a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta$$

$$W_{12}=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right]e.F.r.\cos\theta\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta\right]r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

$$=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos^2\theta.\sin\theta.d\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{8\pi a^3}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{a}}e.F.r^3.dr$$

$$=\frac{e.F}{8\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}-\cos^2\theta d(\cos\theta)\int_0^{\infty}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r^4}{2a^4}e^{-\frac{r}{a}}.dr$$

$$=-\frac{e.F}{4}\frac{\cos^3\theta}{3}\Bigg|_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r^4}{2a^4}e^{-\frac{r}{a}}dr$$

$$=\frac{e.F}{12}\Bigg|\int_0^{\infty}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r^4}{a^4}e^{-\frac{r}{a}}dr$$

Đặt: $\xi=\frac{r}{a}$ ta được $d\xi=\frac{dr}{a}$

$$W_{12}=\frac{eFa}{12}\int_0^{\infty}\left(1-\frac{\xi}{2}\right)\xi^4e^{-\xi}d\xi$$

Tính: $I=\int_0^{\infty}\left(1-\frac{\xi}{2}\right)\xi^4e^{-\xi}d\xi=\int_0^{\infty}\xi^4e^{-\xi}d\xi-\frac{1}{2}\int_0^{\infty}\xi^5e^{-\xi}d\xi$

Tính $I_1=\int_0^{\infty}\xi^4e^{-\xi}d\xi$

Đặt $\begin{array}{l} u=\xi^4 \quad \Rightarrow du=4\xi^3d\xi \\ dv=e^{-\xi}d\xi\Rightarrow v=-e^{-\xi}\end{array}$

$$\Rightarrow I_1=-\xi^4e^{-\xi}\Big|_0^{\infty}+4\int_0^{\infty}\xi^3e^{-\xi}d\xi$$

$$=\lim_{b\to\infty}\left[-\xi^4e^{-\xi}\right]_0^{\infty}+4\int_0^{\infty}\xi^3e^{-\xi}d\xi$$

Với $\lim_{b\to\infty}\left[-\xi^4e^{-\xi}\right]_0^{b}=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{b^4}{e^b}\right)$ dạng $\frac{\infty}{\infty}$

$$\Rightarrow\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{b^4}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{4b^3}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right)$$

$$=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right)=0$$

$$\Rightarrow I_1=4\int_0^{\infty}\xi^3e^{-\xi}d\xi$$

Đặt $\begin{array}{l} u=\xi^3 \quad \Rightarrow du=3\xi^2d\xi \\ dv=e^{-\xi}d\xi\Rightarrow v=-e^{-\xi}\end{array}$

$$\Rightarrow I_1 = -4\xi^3 e^{-\xi}\Big|_0^{\infty} + 12\int_0^{\infty}\xi^2 e^{-\xi}d\xi$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left[-4\xi^3 e^{-\xi}\right]_0^b + 12\int_0^{\infty}\xi^2 e^{-\xi}d\xi$$

Với $\lim_{b\to\infty}\left[-4\xi^4 e^{-\xi}\right]_0^b = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{4b^3}{e^b}\right)$ dạng $\frac{\infty}{\infty}$

$$\Rightarrow \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{4b^3}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right) = 0$$

$$\Rightarrow I_1 = 12\int_0^{\infty}\xi^2 e^{-\xi}d\xi$$

Đặt $u = \xi^2 \Rightarrow du = 2\xi d\xi$

$dv = e^{-\xi} \Rightarrow v = -e^{-\xi}$

$$\Rightarrow I_1 = -12\xi^2 e^{-\xi}\Big|_0^{\infty} + 24\int_0^{\infty}\xi e^{-\xi}d\xi$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left[-12\xi^2 e^{-\xi}\right]_0^b + 24\int_0^{\infty}\xi e^{-\xi}d\xi$$

Với $\lim_{b\to\infty}\left[-12\xi^2 e^{-\xi}\right]_0^b = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right)$ dạng $\frac{\infty}{\infty}$

$$\Rightarrow \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right) = 0$$

$$\Rightarrow I_1 = 24\int_0^{\infty}\xi e^{-\xi}d\xi$$

Đặt $u = \xi \Rightarrow du = \xi$

$dv = e^{-\xi} \Rightarrow v = -e^{-\xi}$

$$\Rightarrow I_1 = -24\xi e^{-\xi}\Big|_0^{\infty} + 24\int_0^{\infty}e^{-\xi}d\xi$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left[-24\xi e^{-\xi}\right]_0^b + 24\int_0^{\infty}e^{-\xi}d\xi$$

Với $\lim_{b\to\infty}\left[-24\xi e^{-\xi}\right]_0^b = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right)$ dạng $\frac{\infty}{\infty}$

$$\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right) = 0$$

$$\Rightarrow I_1 = 24\int_0^{\infty}e^{-\xi}d\xi = -24e^{-\xi}\Big|_0^{\infty} = 24$$

Tính $I_2 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \xi^5 e^{-\xi} d\xi$

Đặt $\begin{matrix} u = \xi^5 & \Rightarrow du = 5\xi^4 d\xi \\ dv = e^{-\xi}d\xi \Rightarrow v = -e^{-\xi} \end{matrix}$

$$\Rightarrow I_2 = -\frac{1}{2}\xi^5 e^{-\xi}\Big|_0^\infty + \frac{5}{2}\int_0^\infty \xi^4 e^{-\xi} d\xi$$

Với $\lim\limits_{b\to\infty}\left[-\frac{1}{2}\xi^5 e^{-\xi}\right]_0^b = \lim\limits_{b\to\infty}\left(\frac{b^5}{2e^b}\right)$ dạng $\frac{\infty}{\infty}$

$$\Rightarrow \lim_{b\to\infty}\left(\frac{b^5}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{5b^4}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{20b^3}{2e^b}\right)$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left(\frac{60b^2}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{120b}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{120}{2e^b}\right) = 0$$

$$\Rightarrow I_2 = \frac{5}{2}\int_0^\infty \xi^4 e^{-\xi} d\xi = \frac{5}{2} I_1 = \frac{5}{2}24 = 60$$

$$\Rightarrow I = I_1 - I_2 = 24 - 60 = -36$$

$$\Rightarrow W_{12} = \frac{eFa}{12} I = \frac{eFa}{12}(-36) = 3eFa$$

Tích phân thứ 3:

$$W_{13} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_1^{o*}\hat{W}\psi_3^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_1^{o*}\hat{W}\psi_3^o r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

Với: $\psi_1^o = R_{20}Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}$

$$\psi_3^o = R_{21}Y_1^1 = \frac{1}{\sqrt{6a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$W_{13} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right]e.F.r.\cos\theta\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{i\varphi}\right]r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} e^{i\varphi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin^2\theta.d\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{8\sqrt{2\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{a}}e.F.r^3.dr$$

$$= \frac{e.F}{8\sqrt{2\pi a^3}}\int_0^{2\pi} e^{i\varphi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin^2\theta.d\theta\int_0^{\infty}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{a}}.r^3.dr$$

Do $\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin^2\theta.d\theta = \frac{\sin^2\theta}{3}\Big|_0^{\pi} = 0$

$$\Rightarrow W_{13} = 0$$

Tích phân thứ 4:

$$W_{14} = \int_V \psi_1^{o*} \breve{W} \psi_4^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_1^{o*} \breve{W} \psi_4^o r^2 dr \sin\theta d\theta d$$

Với: $\psi_1^o = R_{20} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}$

$$\psi_4^o = R_{21} Y_1^{-1} = \frac{1}{\sqrt{6a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right) = -\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$W_{14} = -\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right]e.F.r.\cos\theta\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right]r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

$$= -\int_0^{2\pi} e^{-i\varphi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin^2\theta.d\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{8\sqrt{2\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{a}}e.F.r^3.dr$$

Do $\int_0^{\pi}\cos\theta.\sin^2\theta.d\theta = \left.\frac{\sin^2\theta}{3}\right|_0^{\pi} = 0$

$\Rightarrow W_{14} = 0$

Tích phân thứ 5:

$$W_{21} = \int_V \psi_2^{o*} \breve{W} \psi_1^o dV = \int_V \psi_2^{o*} \breve{W} \psi_1^o r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

Với $\psi_1^o = R_{20} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}$

$$\psi_2^o = R_{21} Y_1^0 = \frac{1}{\sqrt{6a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta$$

$$W_{21} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta\right]e.F.r.\cos\theta\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right]r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos^2\theta.\sin\theta.d\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{8\pi a^3}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{a}}e.F.r^3.dr$$

$$= \frac{e.F}{8\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}-\cos^2\theta d(\cos\theta)\int_0^{\infty}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r^4}{2a^4}e^{-\frac{r}{a}}.dr$$

$$= -\frac{e.F}{4}\left.\frac{\cos^3\theta}{3}\right|_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r^4}{2a^4}e^{-\frac{r}{a}}dr$$

$$= \frac{e.F}{12}\left|\int_0^{\infty}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r^4}{a^4}e^{-\frac{r}{a}}dr\right.$$

Đặt: $\xi = \frac{r}{a}$ ta được $d\xi = \frac{dr}{a}$

$$W_{12} = \frac{eFa}{12}\int_0^{\infty}\left(1-\frac{\xi}{2}\right)\xi^4 e^{-\xi}d\xi$$

$$\text{Tính: } I=\int_0^\infty\left(1-\frac{\xi}{2}\right)\xi^4e^{-\xi}d\xi=\int_0^\infty\xi^4e^{-\xi}d\xi-\frac{1}{2}\int_0^\infty\xi^5e^{-\xi}d\xi$$

$$\text{Tính } I_1=\int_0^\infty\xi^4e^{-\xi}d\xi$$

Đặt $\begin{matrix} u=\xi^4 & \Rightarrow du=4\xi^3d\xi \\ dv=e^{-\xi}d\xi & \Rightarrow v=-e^{-\xi}\end{matrix}$

$$\Rightarrow I_1=-\xi^4e^{-\xi}\Big|_0^\infty+4\int_0^\infty\xi^3e^{-\xi}d\xi$$

$$=\lim_{b\to\infty}\left[-\xi^4e^{-\xi}\right]_0^\infty+4\int_0^\infty\xi^3e^{-\xi}d\xi$$

$$\text{Với}=\lim_{b\to\infty}\left[-\xi^4e^{-\xi}\right]_0^b=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{b^4}{e^b}\right)\text{ dạng }\frac{\infty}{\infty}$$

$$=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{b^4}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{4b^3}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right)=0$$

$$\Rightarrow I_1=4\int_0^\infty\xi^3e^{-\xi}d\xi$$

Đặt $\begin{matrix} u=\xi^3 & \Rightarrow du=3\xi^2d\xi \\ dv=e^{-\xi}d\xi & \Rightarrow v=-e^{-\xi}\end{matrix}$

$$\Rightarrow I_1=-4\xi^3e^{-\xi}\Big|_0^\infty+12\int_0^\infty\xi^2e^{-\xi}d\xi$$

$$=\lim_{b\to\infty}\left[-4\xi^3e^{-\xi}\right]_0^b+12\int_0^\infty\xi^2e^{-\xi}d\xi$$

$$\text{Với}=\lim_{b\to\infty}\left[-\xi^4e^{-\xi}\right]_0^b=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{4b^3}{e^b}\right)\text{ dạng }\frac{\infty}{\infty}$$

$$=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{4b^3}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right)=\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right)=0$$

$$\Rightarrow I_1=12\int_0^\infty\xi^2e^{-\xi}d\xi$$

Đặt $\begin{matrix} u=\xi^2 & \Rightarrow du=2\xi d\xi \\ dv=e^{-\xi}d\xi & \Rightarrow v=-e^{-\xi}\end{matrix}$

$$\Rightarrow I_1 = -12\xi^3 e^{-\xi}\Big|_0^\infty + 24\int_0^\infty \xi e^{-\xi} d\xi$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left[-12\xi^2 e^{-\xi}\right]_0^b + 24\int_0^\infty \xi e^{-\xi} d\xi$$

$$\text{Với} = \lim_{b\to\infty}\left[-12\xi^4 e^{-\xi}\right]_0^b = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right) \text{ dạng } \frac{\infty}{\infty}$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{12b^2}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right) = 0$$

$$\Rightarrow I_1 = 24\int_0^\infty \xi e^{-\xi} d\xi$$

Đặt $\begin{matrix} u = \xi \Rightarrow du = \xi \\ dv = e^{-\xi} \Rightarrow v = -e^{-\xi} \end{matrix}$

$$\Rightarrow I_1 = -24\xi e^{-\xi}\Big|_0^\infty + 24\int_0^\infty e^{-\xi} d\xi$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left[-24\xi e^{-\xi}\right]_0^b + 24\int_0^\infty e^{-\xi} d\xi$$

$$\text{Với} = \lim_{b\to\infty}\left[-24\xi e^{-\xi}\right]_0^b = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right) \text{ dạng } \frac{\infty}{\infty}$$

$$\lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24b}{e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(-\frac{24}{e^b}\right) = 0$$

$$\Rightarrow I_1 = 24\int_0^\infty e^{-\xi} d\xi = -24e^{-\xi}\Big|_0^\infty = 24$$

Tính $I_2 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \xi^5 e^{-\xi} d\xi$

Đặt $\begin{matrix} u = \xi^5 e \quad \Rightarrow du = 5\xi^4 d\xi \\ dv = e^{-\xi} d\xi \Rightarrow v = -e^{-\xi} \end{matrix}$

$$\Rightarrow I_2 = -\frac{1}{2}\xi^5 e^{-\xi}\Big|_0^\infty + \frac{5}{2}\int_0^\infty \xi^4 e^{-\xi} d\xi$$

$$\text{Với} = \lim_{b\to\infty}\left[-\frac{1}{2}\xi^5 e^{-\xi}\right]_0^b = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{b^5}{2e^b}\right) \text{ dạng } \frac{\infty}{\infty}$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left(\frac{b^5}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{5b^4}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{20b^3}{2e^b}\right)$$

$$= \lim_{b\to\infty}\left(\frac{60b^2}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{120b}{2e^b}\right) = \lim_{b\to\infty}\left(\frac{120}{2e^b}\right) = 0$$

$$\Rightarrow I_2 = \frac{5}{2}\int_0^\infty \xi^4 e^{-\xi} d\xi = \frac{5}{2} I_1 = \frac{5}{2} 24 = 60$$

$$\Rightarrow I = I_1 - I_2 = 24 - 60 = -36$$

$$\Rightarrow W_{21} = \frac{eFa}{12} I = \frac{eFa}{12}(-36) = 3eFa$$

Tích phân thứ 6:

$$W_{22} = \int \psi_2^{o*} \hat{W} \psi_2^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_2^{o*} \hat{W} \psi_2^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Với: $\psi_2^{o*} = \psi_2^o = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta$

$$W_{22} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \frac{e.F}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r^2}{4a^2} e^{-\frac{r}{2a}} \cos^3\theta r^3 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^3\theta.\sin\theta.d\theta \int_0^{\infty} \frac{e.F}{8\pi a^3} \frac{r^2}{4a^2} e^{-\frac{r}{a}} r^3 dr$$

Do $\int_0^{\pi} \cos^3\theta \sin\theta.d\theta = \left.\frac{-\cos^4\theta}{4}\right|_0^{\pi} = 0$

$\Rightarrow W_{22} = 0$

Tích phân thứ 7:

$$W_{23} = \int \psi_2^{o*} \hat{W} \psi_3^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_2^{o*} \hat{W} \psi_3^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Với: $\psi_2^{o*} = \psi_2^o = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta$

$$\psi_3^o = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$W_{23} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta\right] eFr\cos\theta \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin^2\theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{e.F}{8\sqrt{2}\pi a^3} \frac{r^5}{4a^2} e^{-\frac{r}{a}} dr$$

Do: $\int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi \int_0^{2\pi} (\cos\theta + i\sin\theta) d\theta = (\sin\theta - i\cos\theta)\Big|_0^{2\pi} = 0$

$\Rightarrow W_{23} = 0$

Tích phân thứ 8:

$$W_{24} = \int \psi_2^{o*} \breve{W} \psi_4^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_2^{o*} \breve{W} \psi_4^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Với: $\psi_2^{o*} = \psi_2^o = \dfrac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \dfrac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta$

$$\psi_4^o = -\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$W_{24} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} -\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta\right] eFr\cos\theta \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{-i\varphi}\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= -\int_0^{2\pi} e^{-i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin^2\theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{e.F}{8\sqrt{2}\pi a^3} \frac{r^5}{4a^2} e^{-\frac{r}{a}} dr$$

Do $\int_0^{2\pi} e^{-i\varphi} d\varphi \int_0^{2\pi} (\cos\theta - i\sin\theta) d\theta = (\sin\theta + i\cos\theta)\Big|_0^{2\pi} = 0$

$\Rightarrow W_{24} = 0$

Tích phân thứ 9:

$$W_{31} = \int \psi_3^{o*} \breve{W} \psi_1^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_3^{o*} \breve{W} \psi_1^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Với: $\psi_1^o = R_{20} Y_0^0 = \dfrac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \dfrac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$

$$\psi_3^{o*} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$W_{31} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}\right] eFr\cos\theta \left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \frac{e.F}{8\sqrt{2}\pi a^3} \int_0^{2\pi} e^{-i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^2\theta d\theta \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{a}} r^3 dr$$

Do $\int_0^{\pi} \cos\theta \sin^2\theta . d\theta = \dfrac{\sin^3\theta}{3}\Big|_0^{\pi} = 0$

$\Rightarrow W_{31} = 0$

Tích phân thứ 10:

$$W_{32} = \int_V \psi_3^{o*} \breve{W} \psi_2^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_3^{o*} \breve{W} \psi_2^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Với: $\psi_2^o = \dfrac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \dfrac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta$

$$\psi_3^{o*} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$W_{32} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right]eFr\cos\theta\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta\right]r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi}e^{-i\varphi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin^2\theta d\theta\int_0^{\infty}\frac{e.F}{8\sqrt{2}\pi a^3}\frac{r^5}{4a^2}e^{-\frac{r}{a}}dr$$

$$\text{Do } \int_0^{2\pi}e^{-i\varphi}d\varphi\int_0^{2\pi}(\cos\theta - i\sin\theta)d\theta = (\sin\theta + i\cos\theta)\Big|_0^{2\pi} = 0$$

$$\Rightarrow W_{32} = 0$$

Tích phân thứ 11:

$$W_{33} = \int\psi_3^{o*}\hat{W}\psi_3^{o}dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\psi_3^{o*}\hat{W}\psi_3^{o}r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\text{Với: } \psi_3^{o*} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$\psi_3^{o} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$W_{33} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right]eFr\cos\theta\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right]r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\cos\theta\sin^3\theta d\theta\int_0^{\infty}\frac{e.F}{16\pi a^3}\frac{r^5}{4a^2}e^{-\frac{r}{a}}dr$$

$$\text{Do } \int_0^{\pi}\cos\theta\sin^3\theta.d\theta = \frac{\sin^4\theta}{4}\Big|_0^{\pi} = 0$$

$$\Rightarrow W_{33} = 0$$

Tích phân thứ 12:

$$W_{34} = \int_V\psi_3^{o*}\hat{W}\psi_4^{o}dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\psi_3^{o*}\hat{W}\psi_4^{o}r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\text{Với: } \psi_3^{o*} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$\psi_4^{0} = -\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$W_{34} = -\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right]eFr\cos\theta\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right]r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= -\int_0^{2\pi} e^{-2i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^3\theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{e.F}{16\pi a^3} \frac{r^5}{4a^2} e^{-\frac{r}{a}} dr$$

$$\text{Do } \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^3\theta d\theta = \left.\frac{\sin^4\theta}{4}\right|_0^{\pi} = 0$$

$$\Rightarrow W_{34} = 0$$

Tích phân thứ 13:

$$W_{41} = \int \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_1^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_1^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\text{Với: } \psi_1^o = R_{20} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}$$

$$\psi_4^{0^*} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$W_{41} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} -\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}}\right] eFr\cos\theta \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= -\int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^2\theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{1}{8\sqrt{2}\pi a^3} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{a}} e.Fr^3 dr$$

$$\text{Do } \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^2\theta.d\theta = \left.\frac{\sin^3\theta}{3}\right|_0^{\pi} = 0$$

$$\Rightarrow W_{41} = 0$$

Tích phân thứ 14:

$$W_{42} = \int_V \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_2^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_2^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\text{Với: } \psi_2^o = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta$$

$$\psi_4^{o*} = -\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$W_{42} = -\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{-i\varphi}\right] eFr\cos\theta \left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \cos\theta\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= -\int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin^2\theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{e.F}{8\sqrt{2}\pi a^3} \frac{r^5}{4a^2} e^{-\frac{r}{a}} dr$$

$$\text{Do } \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\varphi \int_0^{2\pi} (\cos\theta + i\sin\theta) d\theta = (\sin\theta - i\cos\theta)\Big|_0^{2\pi} = 0$$

$$\Rightarrow W_{42} = 0$$

Tích phân thứ 15:

$$W_{43} = \int_V \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_3^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_3^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Với: $\psi_3^o = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}$

$$\psi_4^{o*} = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$W_{43} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} -\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}\right] eFr\cos\theta \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= -\int_0^{2\pi} e^{2i\varphi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^3\theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{eF}{16\pi a^3} \frac{r^5}{4a^2} e^{-\frac{r}{a}} dr$$

Do $\int_0^{\pi} \cos\theta \sin^3\theta . d\theta = \left.\frac{\sin^4\theta}{4}\right|_0^{\pi} = 0$

$\Rightarrow W_{43} = 0$

Tích phân thứ 16:

$$W_{44} = \int_V \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_4^o dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi_4^{o*} \hat{W} \psi_4^o r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Với: $\psi_4^o = -\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{-i\varphi}$

$$\psi_4^{o*} = -\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$W_{44} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{i\varphi}\right] eFr\cos\theta \left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}} \frac{r}{2a} e^{-\frac{r}{2a}} \sin\theta e^{-i\varphi}\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos\theta \sin^3\theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{eF}{16\pi a^3} \frac{r^5}{4a^2} e^{-\frac{r}{a}} dr$$

Do $\int_0^{\pi} \cos\theta \sin^3\theta . d\theta = \left.\frac{\sin^4\theta}{4}\right|_0^{\pi} = 0$

$\Rightarrow W_{44} = 0$

Như vậy, hệ phương trình (4.2) trở thành:

$$\begin{vmatrix} -E_2^1 & -3eFa & 0 & 0 \\ -3eFa & -E_2^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^1 \end{vmatrix} = 0$$

Dùng phần phụ đại số, ta được:

$$-E_2^1\begin{vmatrix}-E_2^1 & 0 & 0\\ 0 & -E_2^1 & 0\\ 0 & 0 & -E_2^1\end{vmatrix} - (-3eFa)\begin{vmatrix}-3eFa & 0 & 0\\ 0 & -E_2^1 & 0\\ 0 & 0 & -E_2^1\end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow (-E^1)(-E^1)\begin{vmatrix}-E^1 & 0\\ 0 & -E^1\end{vmatrix} + (3eFa)(-3eFa)\begin{vmatrix}-E^1 & 0\\ 0 & -E^1\end{vmatrix} = 0$$

$$\Leftrightarrow (-E_2^1)^4 - (-3eFa)^2(-E_2^1)^2 = 0 \qquad (4.3)$$

Đặt $X=(E^1)^2$ ta được phương trình trùng phương

$$X^2 - (3eFa)^2X = 0$$

Ta giải phương trình

$$\Delta = b^2 - 4ac = (3eFa)^4 - 0(3eFa)^4$$

$$\Rightarrow X_1 = \frac{(3eFa)^2 - (3eFa)^2}{2} = 0$$

$$\Rightarrow X_2 = \frac{(3eFa)^2 + (3eFa)^2}{2} = (3eFa)^2$$

Vậy phương trình (4.3) có nghiệm kép là:

$$E_{21}^1 = E_{22}^1 = 0$$

Và

$$E_{23}^1 = 3eFa$$

$$E_{24}^1 = -3eFa$$

Ta thấy E_2^0 bị tách thành 3 mức là:

$$E_{21} = E_{22} = E_2^0 + 0 = E_2^0$$

$$E_{23} = E_2^0 + 3eFa$$

$$E_{24} = E_2^0 - 3eFa$$

Như vậy mức năng lượng này vẫn còn suy biến bội hai. Bây giờ ta hãy tìm các hàm sóng tương ứng với các mức năng lượng trên.

2. Các hàm sóng tương ứng với các mức năng lượng:

Hàm sóng tương ứng với năng lượng E_{2i} $(i = 1,2,3,4)$ là ψ_i được tính bởi gần đúng bậc không theo công thức:

$$\psi_i = \sum_{\alpha=1}^{4} C_\alpha^0 \psi_\alpha^0$$

Các hàm ψ_α^0 là đã biết. Ta tính C_α^0 tương ứng với các số hiệu chính $E_{2i}\quad (i=1,2,3,4)$. Nghĩa là thay các giá trị E_{2i}^1 vào hệ phương trình (4.1) ta được:

$$\begin{aligned} -E_{2i}^1C_1^0-(3eFa)C_2^0&=0\\ -(3eFa)C_1^0-E_{2i}^1C_2^0&=0\\ -E_{2i}^1C_3^0&=0\\ -E_{2i}^1C_4^0&=0 \end{aligned}\qquad (4.4)$$

Cứ thay một giá trị E_{2i}^1 vào hệ phương trình (4.4) ta sẽ tìm được bộ C_α^0 tương ứng.

Ta hãy tìm các hàm sóng tương ứng với các mức năng lượng $E_{21}=E_{22}=E_2^0$

* i=1. Thay $E_{21}^1=E_{22}^1=0$ vào phương trình (4.3) ta được:

$$\begin{aligned} -(3eFa)C_2^0&=0\\ -(3eFa)C_1^0&=0\\ C_3^0&=0\\ C_4^0&=0 \end{aligned}$$

$\Rightarrow C_1^0=C_2^0=0;C_3^0,C_4^0$ chưa xác định. Và hàm sóng bây giờ có dạng:

$\psi_1=\psi_2=C_3^0\psi_3+C_4^0\psi_4$

Với hai hàm ψ_1,ψ_2 là hai trạng thái ứng với năng lượng E_2^0 nên mỗi hàm chỉ có thể nhận một trong hai hàm $\psi_3^0 \text{hay} \psi_4^0$.

Ta hãy tìm hàm ψ_3 tương ứng với mức năng lượng $E_{23}=E_2^0+3eFa$.

* i=2 thay $E_{23}^1=3eFa$ vào phương trình (4.4) ta được:

$$\begin{aligned} -(3eFa)C_1^0-(3eFa)C_2^0&=0\\ -(3eFa)C_1^0-(3eFa)C_2^0&=0\\ -(3eFa)C_3^0&=0\\ -(3eFa)C_4^0&=0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_1^0=-C_2^0;C_3^0=C_4^0=0$$

$$\Rightarrow \psi_3=C_1^0\left(\psi_1^0-\psi_2^0\right)$$

Áp dụng điều kiện chuẩn hoá:

$$\int_V|\psi_3|^2dV=1$$

$$\int_V\left(C_1^0\right)^2\left|\psi_1^0-\psi_2^0\right|^2dV=1$$

$$C_1^0 = \frac{1}{\sqrt{\int\limits_V \left|\psi_1^0 - \psi_2^0\right|^2 dV}}$$

Mà $\int\limits_V \left|\psi_1^0 - \psi_2^0\right|^2 dV = \int\limits_V \left[\left|\psi_1^0\right|^2 + \left|\psi_2^0\right|^2 - 2\psi_1^0\psi_2^0\right] dV$

$$\int\limits_V \psi_1^0\psi_2^0 dV = \int\limits_0^{2\pi}\int\limits_0^{\pi}\int\limits_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta\right]\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right] r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta d\theta \int\limits_0^{\infty}\frac{1}{8\pi a^3}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}} r^2 dr$$

Do $\int\limits_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta d\theta = 0$

$$\int\limits_V \psi_1^0\psi_2^0 dV = 0$$

Vì ψ_1^0, ψ_2^0 đã chuẩn hoá nên:

$$\int\limits_V \left|\psi_1^0\right|^2 dV = 1 \quad \text{và} \quad \int\limits_V \left|\psi_2^0\right|^2 dV = 1$$

$$\Rightarrow C_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Vậy $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^0 - \psi_2^0\right)$

$$\psi_3 = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{2a}}\left(1 - \frac{r}{2a} - \frac{r}{2a}\cos\theta\right)$$

Ta hãy tìm ψ_4 tương ứng với mức năng lượng $E_{24} = E_2^0 - 3eFa$.

* i=4. Thay $E_{24}^1 = (-3eFa)$ vào phương trình (3.4) ta được:

$$(3eFa)C_1^0 - (3eFa)C_2^0 = 0$$
$$-(3eFa)C_1^0 + (3eFa)C_2^0 = 0$$
$$(3eFa)C_3^0 = 0$$
$$(3eFa)C_4^0 = 0$$
$$\Rightarrow C_3^0 = C_4^0 = 0; C_1^0 = -C_2^0$$
$$\Rightarrow \psi_4 = C_1^0(\psi_1 + \psi_2)$$

Áp dụng điều kiện chuẩn hoá:

$$\int\limits_V \left|\psi_4\right|^2 dV = 1$$

$$\int\limits_V \left(C_1^0\right)^2 \left|\psi_1 + \psi_2\right|^2 dV = 1$$

$$C_1^0 = \frac{1}{\sqrt{\int_V \left|\psi_1^0 + \psi_2^0\right|^2 dV}}$$

Mà $\int_V \left|\psi_1^0 + \psi_2^0\right|^2 dV = \int_V \left[\left|\psi_1^0\right|^2 + \left|\psi_2^0\right| + 2\psi_1^0\psi_{2^2}^0\right] dV$

$$\int_V \psi_1^0\psi_2^0 dV = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\cos\theta\right]\left[\frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}}\left(1-\frac{r}{2a}\right)e^{-\frac{r}{2a}}\right]r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta d\theta \int_0^{\infty}\frac{1}{8\pi a^3}\left(1-\frac{r}{2a}\right)\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}r^2 dr$$

Do $\int_0^{\pi}\cos\theta\sin\theta d\theta = \left.\frac{\sin^2\theta}{2}\right|_0^{\pi} = 0$

$$\Rightarrow \int_V \psi_1^0\psi_2^0 dV = 0$$

Vì ψ_1^0, ψ_2^0 đã chuẩn hoá nên:

$$\int_V \left|\psi_1^0\right|^2 dV = 1 \text{ và } \int_V \left|\psi_2^0\right|^2 dV = 1$$

$$\Rightarrow C_1^0 = C_2^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\Rightarrow \psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1^0 + \psi_2^0\right) = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{2a}}\left(1-\frac{r}{2a}+\frac{r}{2a}\cos\theta\right)$$

Như vậy ta đã tìm được bốn hàm sóng $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ tương ứng với bốn mức năng lượng E_1, E_2, E_3, E_4 và sự suy biến chỉ bị khử một phần vì mức năng lượng ban đầu chỉ bị tách thành ba mức khác nhau.

KẾT LUẬN

Khi nguyên tử hydro vào trong điện trường thì có hiện tượng một số vạch quang phổ bị tách ra, điều này chứng tỏ có sự tách mức năng lượng. Hiện tượng này gọi là hiệu ứng Stark.

Năng lương bị tách thành ba mức là:

$$E_1 = E_2 = E_2^0 + 0$$

$$E_3 = E_2^0 + 3eFa$$

$$E_4 = E_2^0 - 3eFa$$

Tương ứng với các hàm sóng:

$$\psi_1 = \psi_2 = C_3^0\left[\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{i\varphi}\right] + C_4^0\left[-\frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}\frac{r}{2a}e^{-\frac{r}{2a}}\sin\theta e^{-i\varphi}\right]$$

$$\psi_3 = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{2a}}\left(1 - \frac{r}{2a} - \frac{r}{2a}\cos\theta\right)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{4\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{2a}}\left(1 - \frac{r}{2a} + \frac{r}{2a}\cos\theta\right)$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Quang Khang: Cơ học lượng tử

   NXB khoa học xã hội và kỹ thuật Hà Nội-1996.

2. Phạm Quý Tư: Cơ học lượng tử

   NXB giáo dục-1986.

3. Nguyễn Xuân Tư: Giáo trình cơ học lượng tử

   Đại Học Cần Thơ-1999.

4. Võ thị Kim Loan: Niên luận cơ học lượng tử.

5. Cơ học lượng tử

   NXB Đại học và trung học chuyên ngiệp

6. Cơ học lượng tử và cấu trúc nguyên tử

   Tập II - NXB giáo dục-1980.