Các nguyên tử trong phân tử dao động như thế nào?

Lý Lê

Ngày 6 tháng 8 năm 2009

Tóm tắt nội dung

Sự dao động của phân tử hai nguyên tử rất giống với sự dao động điều hòa của con lắc lò xo cực nhỏ. Trong phần này, chúng ta sẽ giải phương trình Schrödinger cho hệ dao động điều hòa để tìm hàm sóng và các mức năng lượng được phép, từ đó áp dụng vào phân tử. Đây là một phương trình vi phân khá phức tạp, thường được giải bằng phương pháp chuỗi lũy thừa. Vì vậy, trước hết, ta bàn về phương pháp chuỗi lũy thừa cho phương trình vi phân.

1 Nghiệm chuỗi lũy thừa của phương trình vi phân

Cho đến thời điểm này, chúng ta chỉ mới xét đến những trường hợp mà hàm thế năng $V(x)$ là hằng số; nghĩa là phương trình Schrödinger là một phương trình vi phân thuần nhất tuyến tính bậc hai với hệ số không đổi. Tuy nhiên, thực tế ta sẽ gặp những trường hợp mà thế năng V thay đổi theo tọa độ. Khi đó, phương trình Schrödinger sẽ trở nên rất khó tìm nghiệm ở dạng tổ hợp của các hàm số sơ cấp xác định. Điều này cũng xảy ra ngay cả khi các phương trình vi phân có dạng rất đơn giản. Chẳng hạn phương trình sau

$$y'' - 3xy' + 2y = 0$$

Đây là phương trình vi phân cấp hai, hệ số hàm nhưng ta không thể tìm được một nghiệm riêng dưới dạng hàm số sơ cấp như đã tiến hành cho hạt trong hộp một chiều. Một trong các phương pháp thông dụng để giải những phương trình vi phân dạng này là ứng dụng lí thuyết chuỗi để tìm nghiệm của phương trình dưới dạng chuỗi lũy thừa

$$y = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \cdots + c_n x^n \tag{1}$$

Sau đây, chúng ta sẽ minh họa bằng cách giải một phương trình vi phân rất đơn giản như sau

$$y'(x) = y(x) \tag{2}$$

với điều kiện biên $y(0) = 1$.

Đây là một phương trình vi phân thuần nhất tuyến tính bậc nhất với hệ số không đổi. Ta có phương trình bổ trợ của (2) là

$$s - 1 = 0 \ \Rightarrow s = 1$$

Vậy nghiệm của (2) là

$$y(x) = e^x \tag{3}$$

Bây giờ, ta giải (2) bằng phương pháp chuỗi lũy thừa. Giả sử nghiệm của nó có dạng

$$y(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + \cdots + c_n x^n = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \tag{4}$$

Lấy đạo hàm bậc nhất (4) ta được

$$y'(x) = c_1 + 2c_2 x + 3c_3 x^2 + \cdots + nc_n x^{n-1} = \sum_{n=1}^{\infty} nc_n x^{n-1} \tag{5}$$

Thế (4) và (5) vào (2), ta được

$$c_1 + 2c_2 x + 3c_3 x^2 + \cdots + nc_n x^{n-1} = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \cdots + c_n x^n \tag{6}$$

Phương trình (6) đúng khi các hệ số ở hai vế với cùng lũy thừa x bằng nhau. Nghĩa là, ta có

$$\begin{aligned} c_1 &= c_0 \\ 2c_2 &= c_1 \\ 3c_3 &= c_2 \\ &\vdots \\ nc_n &= c_{n-1} \end{aligned}$$

Từ đó, ta có

$$\begin{aligned} c_1 &= c_0 \\ c_2 = \frac{c_1}{2} = \frac{c_0}{2} = \frac{c_0}{1 \cdot 2} &= \frac{c_0}{2!} \\ c_3 = \frac{c_2}{3} = \frac{c_0}{6} = \frac{c_0}{1 \cdot 2 \cdot 3} &= \frac{c_0}{3!} \\ &\vdots \\ c_n = \frac{c_{n-1}}{n} = \frac{c_0}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n} &= \frac{c_0}{n!} \end{aligned}$$

Thế các hệ số tìm được ở trên vào phương trình

$$y(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + \cdots + c_n x^n$$

Ta được

$$y(x) = c_0\Big(1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!}\Big)$$

Áp dụng điều kiện $y(0) = 1$, ta suy ra $c_0 = 1$ và do đó nghiệm của (2) là

$$y(x) = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} \tag{7}$$

Từ (3) và (7) ta thấy

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{x^n}{n!} \tag{8}$$

Đây chính là công thức khai triển Taylor cho hàm e^x theo lũy thừa x^n. Kết quả khai triển càng chính xác khi n càng lớn.

2 Dao động điều hòa trong không gian một chiều

2.1 Quan điểm của cơ học cổ điển

Một hạt khối lượng m chuyển động trong trường thế năng $V(x) = \dfrac{1}{2}kx^2$ sẽ chịu một lực tác dụng được xác định như sau

$$F_x = -\frac{dV}{dx} = -kx \tag{9}$$

với k là *hằng số lực*. Theo định luật thứ hai Newton, $F = ma$, ta có

$$-kx = m\frac{dx^2(t)}{dt^2} \tag{10}$$

với t là thời gian. Đặt $\omega = \sqrt{\dfrac{k}{m}}$, phương trình (10), trở thành

$$x''(t) + \omega^2 x(t) = 0 \tag{11}$$

Phương trình bổ trợ của (11) là

$$s^2 + \omega^2 = 0$$

$$\Rightarrow s^2 = -\omega^2 = i^2\omega^2$$

$$\Rightarrow s = \pm i\omega$$

Như vậy, nghiệm của (11) là

$$x(t) = c_1 e^{i\omega t} + c_2 e^{-i\omega t} \tag{12}$$

Áp dụng phương trình dạng mũ của số phức, ta biến đổi (12) thành

$$x(t) = (c_1 + c_2)\cos(\omega t) + i(c_1 - c_2)\sin(\omega t)$$

hay

$$x(t) = C_1\cos(\omega t) + C_2\sin(\omega t) \tag{13}$$

Mặt khác, ta có

$$\sin(a+b) = \sin a\cos b + \cos a\sin b$$

Do đó, ta có thể viết lại (13) như sau

$$x(t) = A\sin(\omega t + \varphi_0) \tag{14}$$

Trong đó, A được gọi là biên độ dao động cực đại của x; φ_0 là hệ số góc. Hai hằng số này được xác định từ điều kiện ban đầu. Đại lượng $T = \dfrac{2\pi}{\omega}$ được gọi là chu kì dao động (Hz). Đại lượng $\nu = \dfrac{1}{T}$ được gọi là tần số (s^{-1})

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{15}$$

Như vậy tần số dao động điều hòa tỉ lệ thuận với hằng số lực k và tỉ lệ nghịch với khối lượng m.

Vận tốc dao động được xác định như sau

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} = A\omega\cos(\omega t + \varphi_0)$$

Năng lượng của hạt bằng tổng động năng và thế năng

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \tag{16}$$

$$E = \frac{1}{2}mA^2\omega^2\cos^2(\omega t + \varphi_0) + \frac{1}{2}kA^2\sin^2(\omega t + \varphi_0) \tag{17}$$

Thế $\omega = \sqrt{k/m}$ và áp dụng $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$, ta được

$$E = \frac{1}{2}kA^2[\cos^2(\omega t + \varphi_0) + \sin^2(\omega t + \varphi_0)] = \frac{1}{2}kA^2 \tag{18}$$

2.2 Quan điểm của cơ học lượng tử

2.2.1 Phương trình Schrödinger của dao động điều hòa

Các toán tử động năng và thế năng của dao động điều hòa trong không gian một chiều như sau

$$\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}; \qquad \widehat{V} = V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \tag{19}$$

Hamiltonian của dao động điều hòa là

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \tag{20}$$

Như vậy, phương trình Schrödinger không phụ thuộc thời gian trong trường hợp này được viết như sau

$$\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\Big]\psi(x) = E\psi(x) \tag{21}$$

Đơn giản phương trình trên bằng cách nhân với $-\frac{2m}{\hbar^2}$, ta được

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \frac{mkx^2}{\hbar^2}\psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \tag{22}$$

hay

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \Big[\frac{mkx^2}{\hbar^2} - \frac{2mE}{\hbar^2}\Big]\psi(x) \tag{23}$$

Đây là một phương trình vi phân không tuyến tính. Nó tương tự như một phương trình vi phân đã được giải bởi Charles Hermite, nhà toán học Pháp.

2.2.2 Hàm sóng của dao động điều hòa ở trạng thái cơ bản

Giả sử tại một số điểm nào đó nghiệm của (23) có dạng

$$\psi(x) = ce^{-bx^2} \tag{24}$$

với b, c là những hằng số. Như vậy, ta có

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -2bcxe^{-bx^2} \tag{25}$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -2bce^{-bx^2} + 4b^2cx^2e^{-bx^2} \tag{26}$$

Thế (24) và (26) vào (23), ta được

$$-2bce^{-bx^2} + 4b^2cx^2e^{-bx^2} = \frac{mkx^2}{\hbar^2}ce^{-bx^2} - \frac{2mE}{\hbar^2}ce^{-bx^2} \tag{27}$$

Chia hai vế (27) cho ce^{-bx^2} ta được

$$4b^2x^2 - 2b = \frac{mk}{\hbar^2}x^2 - \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{28}$$

Từ đó ta suy ra

$$4b^2 = \frac{mk}{\hbar^2} \qquad \text{và} \qquad -2b = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\Rightarrow b = \sqrt{mk}/2\hbar \qquad \text{và} \qquad E = b\frac{\hbar^2}{m} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Mặt khác, ta có tần số dao động điều hòa được tính bởi

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \;\Rightarrow \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu$$

Do đó

$$E = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{\hbar}{2}2\pi\nu = \frac{h}{2\pi}\pi\nu = \frac{1}{2}h\nu \tag{29}$$

Tóm lại, với $b = \sqrt{mk}/2\hbar$ và $E = \frac{1}{2}h\nu$, hàm

$$\psi(x) = ce^{-bx^2}$$

thỏa mãn phương trình Schrödinger cho hệ dao động điều hòa. Sử dụng giá trị b đã tìm được, ta viết lại nghiệm $\psi(x)$ như sau

$$\psi(x) = ce^{-(\sqrt{mk})x^2/2\hbar} \tag{30}$$

Trong đó c là hằng số chuẩn hóa. Đây chính là hàm sóng của dao động điều hòa ở trạng thái cơ bản. Năng lượng của dao động điều hòa ở trạng thái cơ bản là $E = \frac{1}{2}h\nu$.

2.2.3 Các mức năng lượng của dao động điều hòa

Sau đây, chúng ta sẽ giải phương trình Schrödinger của dao động điều hòa một cách có hệ thống hơn so với cách chúng ta đã tiến hành ở trên. Ta viết lại phương trình sóng (23) như sau

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mk}{\hbar^2}x^2\right)\psi = 0 \tag{31}$$

Đặt

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}; \qquad \beta^2 = \frac{mk}{\hbar^2} \tag{32}$$

Phương trình (31) trở thành

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x^2)\psi = 0 \tag{33}$$

Thực hiện đổi biến phương trình (33) bằng cách đặt

$$z = \sqrt{\beta}x \;\Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} = \beta\frac{d^2}{dz^2} \tag{34}$$

Do đó, (33) tương đương với

$$\beta\frac{d^2\psi}{dz^2} + (\alpha - \beta z^2)\psi = 0 \tag{35}$$

hay

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + (\frac{\alpha}{\beta} - z^2)\psi = 0 \tag{36}$$

Nghiệm $\psi(z)$ của (36) có thể được viết dưới dạng tích của hai hàm $u(z)$ và $e^{-z^2/2}$ như sau[1]

$$\psi(z) = u(z)e^{-z^2/2} \tag{37}$$

Từ đó, ta có các đạo hàm bậc nhất $\psi'(z)$ và đạo hàm bậc hai $\psi''(z)$

$$\psi' = u'e^{-z^2/2} - uze^{-z^2/2} \tag{38}$$

$$\psi'' = u''e^{-z^2/2} - u'ze^{-z^2/2} - u'ze^{-z^2/2} - ue^{-z^2/2} + uz^2e^{-z^2/2} \tag{39}$$

Đơn giản (39), ta được

$$\psi'' = u''e^{-z^2/2} - 2u'ze^{-z^2/2} - ue^{-z^2/2} + uz^2e^{-z^2/2} \tag{40}$$

Thế (37) và (40) vào (36), sau khi rút gọn, ta được

$$\frac{d^2u}{dz^2} - 2z\frac{du}{dz} + \Big(\frac{\alpha}{\beta} - 1\Big)u = 0 \tag{41}$$

Nếu ta đặt $\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2n$, thì (41) trở thành

$$\frac{d^2u}{dz^2} - 2z\frac{du}{dz} + 2nu = 0 \tag{42}$$

Phương trình vi phân có dạng như (42) được gọi là ***phương trình Hermite***. Nghiệm của phương trình Hermite được gọi là các ***đa thức Hermite*** (Hermite polynomials).

Trước khi giải (42), chúng ta xét các mức năng lượng của dao động điều hòa. Ta có

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2n \;\Rightarrow \frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1 \tag{43}$$

Với

$$\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}; \qquad \beta = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}}$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1 = \frac{2E}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{k}} \tag{44}$$

Từ đó, ta tính được

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{45}$$

[1]Nghiệm $e^{-z^2/2}$ được gọi là nghiệm tiệm cận, khi $z \to \infty$

Vì $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ và $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k}{m}}$ nên (45) trở thành

$$E = (n + \frac{1}{2})h\nu \tag{46}$$

Phương trình (46) là biểu thức tính năng lượng của dao động điều hòa. Chúng ta lưu ý vì năng lượng được lượng tử hóa nên số lượng tử n của dao động điều hòa nhận những giá trị nguyên không âm. Khi $n = 0$, ta có $E = \dfrac{1}{2}h\nu$ và được gọi là ***năng lượng điểm không*** (zero-point energy).

Năng lượng điểm không có thể được xem là năng lượng của những dao động điều hòa ở không độ tuyệt đối. Nếu năng lượng điểm không bằng zero thì cả động năng và thế năng của nó cũng đều bằng zero. Động năng bằng zero nghĩa là $\Delta p_x = 0$. Thế năng bằng zero nghĩa là hạt sẽ luôn đứng yên tại một điểm, hay $\Delta x = 0$. Tuy nhiên, theo nguyên lí bất định thì Δp_x và Δx không thể đồng thời bằng zero. Như vậy, sự tồn tại của năng lượng điểm không là phù hợp với nguyên lí bất định Heisenberg.

2.2.4 Hàm sóng của dao động điều hòa

Bây giờ chúng ta giải phương trình

$$\frac{d^2u}{dz^2} - 2z\frac{du}{dz} + 2nu = 0 \tag{47}$$

bằng phương pháp chuỗi lũy thừa.

Nghiệm $u(z)$ được viết dưới dạng chuỗi lũy thừa như sau

$$u(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k \tag{48}$$

Lần lượt lấy đạo hàm bậc nhất và đạo hàm bậc hai (48), ta được

$$u'(z) = a_1 + 2a_2 z + 3a_3 z^2 + \cdots = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k z^{k-1} \tag{49}$$

$$u''(z) = 2a_2 + 6a_3 z + 12a_4 z^2 + \cdots = \sum_{k=2}^{\infty} k(k-1) a_k z^{k-2} \tag{50}$$

Thế (49) và (50) vào phương trình (47), ta được

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k z^{k-2} - 2z\sum_{k=1}^{\infty} k a_k z^{k-1} + 2n\sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k = 0 \tag{51}$$

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k z^{k-2} - \sum_{k=1}^{\infty} 2k a_k z^k + \sum_{k=0}^{\infty} 2n a_k z^k = 0 \tag{52}$$

Đặt $\upsilon = k - 2$, suy ra $k = \upsilon + 2$. Khi đó, ta có

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k z^{k-2} = \sum_{\upsilon=0}^{\infty} (\upsilon+2)(\upsilon+1)a_{\upsilon+2} z^{\upsilon} \tag{53}$$

Theo lí thuyết chuỗi, ta có

$$\sum_{\upsilon=0}^{\infty} (\upsilon+2)(\upsilon+1)a_{\upsilon+2} z^{\upsilon} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1)a_{k+2} z^{k} \tag{54}$$

vì υ và k là những ***biến số giả*** (dummy variables). Ví dụ, ta so sánh hai chuỗi

$$\sum_{i=0}^{2} c_i x_i = c_1 x_1 + c_2 x_2 = \sum_{j=0}^{2} c_j x_j = c_1 x_1 + c_2 x_2$$

Mặt khác, ta có

$$\sum_{k=1}^{\infty} 2k a_k z^k = \sum_{k=0}^{\infty} 2k a_k z^k \tag{55}$$

vì khi $k = 0$ thì số hạng đầu tiên trong chuỗi là $2 \times 0 \times a_0 \times t^0 = 0$.

Do đó, phương trình (52) được viết lại như sau

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1)a_{k+2} z^k - \sum_{k=0}^{\infty} 2k a_k z^k + \sum_{k=0}^{\infty} 2n a_k z^k = 0 \tag{56}$$

Từ đó, ta có

$$\sum_{k=0}^{\infty} \Big[(k+2)(k+1)a_{k+2} - 2k a_k + 2n a_k\Big] z^k = 0 \tag{57}$$

Để (57) đúng với mọi giá trị z thì biểu thức trong dấu móc vuông phải bằng zero

$$(k+2)(k+1)a_{k+2} - 2k a_k + 2n a_k = 0 \tag{58}$$

$$a_{k+2} = -\frac{2n-2k}{(k+2)(k+1)} a_k \qquad (k = 0, 1, 2, \dots) \tag{59}$$

Phương trình (59) được gọi là ***công thức hồi qui*** (recursion formula). Dựa vào công thức hồi qui, nếu biết a_0 ta sẽ tính được các giá trị a_{2k}; nếu biết a_1 ta sẽ tính được các giá trị a_{2k+1}. Ví dụ

$$k = 0 : a_2 = -\frac{2n-0}{(0+2)(0+1)} a_0 = -n a_0$$

$$k = 1 : a_3 = -\frac{2n-2}{(1+2)(1+1)} a_1 = -\frac{n-1}{3} a_1$$

$$k = 2 : a_4 = -\frac{2n-4}{(2+2)(2+1)} a_2 = -\frac{n-2}{6} a_2 = \frac{n(n-2)}{6} a_0$$

$$k = 3 : a_5 = -\frac{2n-6}{(3+2)(3+1)} a_3 = -\frac{n-3}{10} a_3 = \frac{(n-3)(n-1)}{30} a_1$$

Sau đây, ta trình bày lại các kết quả trên

$$
\begin{aligned}
a_2 &= -na_0 \\
a_3 = -\frac{n-1}{3}a_1 = -2\frac{n-1}{2\cdot 3}a_1 &= -\frac{2(n-1)}{3!}a_1 \\
a_4 = \frac{n(n-2)}{6}a_0 = 4\frac{n(n-2)}{2\cdot 3\cdot 4}a_0 &= \frac{2^2 n(n-2)}{4!}a_0 \\
a_5 = \frac{(n-3)(n-1)}{30}a_1 = 4\frac{(n-3)(n-1)}{2\cdot 3\cdot 4\cdot 5}a_1 &= \frac{2^2(n-3)(n-1)}{5!}a_1
\end{aligned}
$$

Do đó, nghiệm $u(z)$ được viết như sau

$$
\begin{aligned}
u(z) &= a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + +a_4 z^4 \cdots \\
&= a_0 + a_1 z - na_0 z^2 - \frac{2(n-1)}{3!}a_1 z^3 + \frac{2^2 n(n-2)}{4!}a_0 z^4 + \cdots \\
&= a_0(1 - nz^2 + \frac{2^2 n(n-2)}{4!}z^4 + \cdots) + a_1(z - \frac{2(n-1)}{3!}z^3 + \cdots)
\end{aligned}
$$

Đặt

$$
\begin{aligned}
u_1(z) = 1 - nz^2 + \frac{2^2 n(n-2)}{4!}z^4 + \cdots \\
u_2(z) = z - \frac{2(n-1)}{3!}z^3 + \cdots
\end{aligned}
$$

$$\Rightarrow u(z) = a_0 u_1(z) + a_1 u_2(z) \tag{60}$$

Như vậy, nếu n là số nguyên không âm thì nghiệm của phương trình Hermite là những đa thức, được gọi là ***đa thức Hermite*** và có thể được viết như sau

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2}\frac{d^n}{dz^n}e^{-z^2} \tag{61}$$

Sau đây là một số đa thức Hermite đầu tiên

$$
\begin{aligned}
H_0(z) &= 1 \\
H_1(z) &= 2z \\
H_2(z) &= 4z^2 - 2 \\
H_3(z) &= 8z^3 - 12z \\
H_4(z) &= 16z^4 - 48z^2 + 12
\end{aligned}
$$

Hàm sóng của dao động điều hòa có dạng

$$\psi_n = N_n H_n(z) e^{-z^2/2} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{62}$$

với N_n là hằng số chuẩn hóa hàm sóng. Ta thấy, hàm sóng bằng zero khi $H_n(z) = 0$. Ví dụ, với $n = 1$ thì $H_1(z) = 0$ tại $z = 0$ và hàm sóng có một node. Với $n = 2$ thì $H_2(z) = 0$ tại $z = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ và hàm sóng có hai nodes. Một cách tổng quát, số nodes của hàm sóng dao động điều hòa là n.

Tóm lại, phương trình Schrödinger cho dao động điều hòa cũng được giải một cách chính xác, dù hơi vất vả. Kết quả, năng lượng và hàm sóng được xác định như sau

$$E = (n + \frac{1}{2})h\nu \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$
$$\psi_n(z) = N_n H_n(z) e^{-z^2/2} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

Trong đó, N_n là hằng số chuẩn hóa; $H_n(z)$ là đa thức Hermite bậc n; và

$$z = \sqrt{\beta}x = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}}x$$

Như vậy, hàm sóng của dao động điều hòa viết theo biến x có dạng

$$\psi_n(x) = N_n H_n(x) e^{-\beta x^2/2} \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{63}$$

Ta thấy $e^{-\beta x^2/2}$ là một hàm chẵn vì

$$e^{-\beta(-x)^2/2} = e^{-\beta x^2/2}$$

Do đó, tính chẵn lẻ của hàm sóng phụ thuộc vào $H_n(x)$. Nếu $H_n(x)$ là hàm chẵn thì $\psi_n(x)$ cũng là hàm chẵn và ngược lại.

Đồ thị của hàm số chẵn thì đối xứng qua trục y. Vì vậy, nếu $f(x)$ là hàm số chẵn thì

$$\int_{-a}^{+a} f(x)dx = 2\int_0^a f(x)dx \tag{64}$$

Hàm $g(x)$ nếu thỏa điều kiện

$$g(-x) = -g(x)$$

thì được gọi là hàm số lẻ. Những hàm lẻ luôn nhận gốc tọa độ làm tâm đối xứng. Vì vậy , nếu $g(x)$ là hàm số lẻ thì

$$\int_{-a}^{+a} g(x)dx = 0 \tag{65}$$

3 Phổ dao động của phân tử hai nguyên tử

Một phân tử thông thường có các kiểu chuyển động là *chuyển động tịnh tiến* (translational motion), *chuyển động quay* (rotational motion) và *chuyển động dao động* (vibrational motion). Sự tịnh tiến của phân tử dưới dạng khí lý tưởng được mô tả giống như sự chuyển động của hạt trong hộp ba chiều.

Trong chuyển động quay, phân tử quay quanh trọng tâm của nó và luôn giữ khoảng cách giữa các nguyên tử không thay đổi. Kiểu chuyển động này chúng ta sẽ xét sau. Trong chuyển động dao động, các nguyên tử dao động gần như điều hòa dọc theo trục liên kết hoặc góc liên kết. Vì vậy, năng lượng dao động của phân tử ở những mức năng lượng thấp có thể được xem như năng lượng của dao động điều hòa.

3.1 Sự dao động của phân tử ${}^{1}H^{35}Cl$

Phân tử ${}^{1}H^{35}Cl$ gồm một nguyên tử Cl (chứa 17 proton và 18 notron) và một nguyên tử H (chỉ chứa 1 proton). Khoảng cách cân bằng giữa hai nguyên tử là $1,27 \cdot 10^{-10}\ m$. Khối lượng của proton và notron theo đơn vị khối lượng nguyên tử (atomic mass units - amu) là

$$m_p = 1\ amu; \qquad m_n = 1\ amu$$

với

$$1\ amu = 1,66 \cdot 10^{-27} kg$$

Như vậy

$$m_H = 1\ amu; \qquad m_{Cl} = 35\ amu$$

Sự dao động giữa hai nguyên tử H và Cl trong phân tử HCl rất giống với sự dao động của một con lắc lò xo cực nhỏ với hai đầu là những nguyên tử H và Cl. Giá trị thực nghiệm của hằng số đàn hồi (hằng số lực) k trong phân tử ${}^{1}H^{35}Cl$ là $513\ kg\ s^{-2}$. Theo cơ học cổ điển, sự chuyển động tương đối của hai hạt có khối lượng m_1 và m_2 dọc theo một trục nối thì tương đương với sự chuyển động của một hạt có ***khối lượng rút gọn*** (reduced mass) là

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{66}$$

Trong trường hợp phân tử HCl, ta có khối lượng rút gọn là

$$\mu = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} \simeq 0,97\ amu$$

Tần số của dao động được tính như sau

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 8,9 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$$

Năng lượng điểm không của phân tử HCl

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu = 0,18\ eV$$

Và năng lượng ở trạng thái kích thích thứ nhất là

$$E_1 = (1 + \frac{1}{2}) h\nu = E_0 + h\nu = 0,55\ eV$$

Khi phân tử HCl ở trạng thái kích thích thứ nhất về trạng thái điểm không, nó sẽ phát ra một photon γ có năng lượng là

$$E_\gamma = E_1 - E_0 = 0,36\ eV$$

Photon đó sẽ có tần số

$$\nu = \frac{E_\gamma}{h} = 8,9 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$$

tương ứng với bức xạ trong vùng hồng ngoại (Infra-Red − IR). Phổ dao động của phân tử còn được gọi là phổ IR hay phổ hồng ngoại. Ngược lại, để kích thích phân tử HCl từ trạng thái điểm không lên trạng thái kích thích thứ nhất, ta cần cung cấp một năng lượng $\simeq 0,36\ eV$.

3.2 Xác định hằng số lực của $^{12}C^{16}O$

Phổ hồng ngoại của phân tử $^{12}C^{16}O$ có mũi cực đại tại $\bar{\nu} = 2143\ cm^{-1}$. Chúng ta thử xác định hằng số lực k của $^{12}C^{16}O$, xem sự dao động của hai nguyên tử C và O dọc theo trục liên kết là một dao động điều hòa.

Cũng giống như nhiều phân tử hai nguyên tử khác, ở điều kiện thường thì phân tử CO chủ yếu nằm ở trạng thái điểm không. Khi bị kích thích nó sẽ lên trạng thái thứ nhất, ứng với sự dịch chuyển từ mức năng lượng $E_0 \to E_1$. Như vậy, mũi cực đại này tương ứng với sự dịch chuyển từ $n = 0 \to n = 1$. Năng lượng cần cung cấp cho sự dịch chuyển này được tính như sau

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Do đó

$$\nu = c\bar{\nu} = (2143\ cm^{-1})(2,998 \cdot 10^{-10}\ cm/s) = 6,424 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$$

Khối lượng rút gọn của CO là

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = 6,857\ amu = 11,383 \cdot 10^{-27}\ kg$$

Để tính hằng số lực k, ta dựa vào biểu thức

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

với m là khối lượng rút gọn của CO. Như vậy

$$k = 4\pi^2\nu^2\mu = 4\pi^2(6,424 \cdot 10^{13} s^{-1})^2(11,383 \cdot 10^{-27} kg) = 1855\ N/m$$

4 Phương trình Hermite và đa thức Hermite

Kí hiệu đa thức Hermite bậc n là $H_n(x)$. Xét hàm g gồm hai biến x, t

$$g(x,t) = e^{-t^2+2tx} \tag{67}$$

Giả sử $g(x,t)$ được khai triển theo lũy thừa t^n với các hệ số phụ thuộc vào $H_n(x)$ như sau

$$g(x,t) = e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!} t^n \tag{68}$$

Lấy đạo hàm bậc nhất theo t, ta được

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x,t) = (-2t+2x)e^{-t^2+2tx} = \sum_{n=1}^{\infty} H_n(x) n \frac{t^{n-1}}{n!} \tag{69}$$

Ta có

$$\begin{aligned}
(-2t+2x)e^{-t^2+2tx} &= -2te^{-t^2+2tx} + 2xe^{-t^2+2tx} \\
&= -2t \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!} + 2x \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!} \\
&= -2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^{n+1}}{n!} + 2x \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!}
\end{aligned}$$

Do đó (69) trở thành

$$-2 \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^{n+1}}{n!} + 2x \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!} = \sum_{n=1}^{\infty} H_n(x) n \frac{t^{n-1}}{n!} \tag{70}$$

Vì n là biến số giả nên ta có

$$\sum_{n=1}^{\infty} H_n(x) n \frac{t^{n-1}}{n!} = \sum_{n=1}^{\infty} H_n(x) \frac{t^{n-1}}{(n-1)!} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{n+1}(x) \frac{t^n}{n!}$$

và

$$\sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^{n+1}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) n \frac{t^{n+1}}{(n+1)!} = \sum_{n=1}^{\infty} H_{n-1}(x) \frac{t^n}{n!}$$

Như vậy, (70) tương đương với

$$-2 \sum_{n=1}^{\infty} H_{n-1}(x) \frac{t^n}{n!} + 2x \sum_{n=0}^{\infty} H_n(x) \frac{t^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{n+1}(x) \frac{t^n}{n!} \tag{71}$$

Cho các hệ số trong (71) với cùng số mũ t^n bằng nhau, ta được công thức hồi qui

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x) \qquad (n > 0) \tag{72}$$

Tương tự, lấy đạo hàm (68) theo x, ta được

$$\frac{\partial}{\partial x} g(x,t) = 2te^{-t^2+2tx} = \sum_{n=0}^{\infty} H'_n(x)\frac{t^n}{n!} \tag{73}$$

hay

$$2\sum_{n=0}^{\infty} H_n(x)\frac{t^{n+1}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} H'_n(x)\frac{t^n}{n!} \tag{74}$$

$$\Rightarrow 2\sum_{n=1}^{\infty} H_{n-1}(x)\frac{t^n}{(n-1)!} = \sum_{n=1}^{\infty} H'_n(x)\frac{t^n}{n!} \tag{75}$$

Từ đó, ta có

$$H'_n(x) = 2nH_{n-1}(x) \qquad (n > 0) \tag{76}$$

Kết hợp (72) và (76) ta được

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - H'_n(x) \tag{77}$$

Lấy đạo hàm (77) theo x

$$H'_{n+1}(x) = 2H_n(x) + 2xH'_n(x) - H''_n(x)$$

$$2(n+1)H_n(x) = 2H_n(x) + 2xH'_n(x) - H''_n(x)$$

Suy ra

$$H''_n(x) - 2xH'_n(x) + 2nH_n(x) = 0 \tag{78}$$

Phương trình trên chính là phương trình Hermite. Nghiệm của nó là đa thức Hermite $H_n(x)$. Sau đây, chúng ta xác định một số đa thức Hermite đầu tiên.

Ta có

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!} t^n = H_0(x) + H_1(x)t + H_2(x)\frac{t^2}{2!} + \cdots \tag{79}$$

Mặt khác, áp dụng công thức khai triển Taylor cho hàm e^{-t^2+2tx} theo lũy thừa $(-t^2+2tx)^n$ ta được

$$e^{-t^2+2tx} = 1 + (-t^2+2tx) + \frac{(-t^2+2tx)^2}{2!} + \cdots \tag{80}$$

Do đó, ta có

$$H_0(x) + H_1(x)t + H_2(x)\frac{t^2}{2!} + \cdots = 1 + (-t^2+2tx) + \frac{(-t^2+2tx)^2}{2!} + \cdots \tag{81}$$

Để hai vế phương trình trên bằng nhau thì các hệ số của cùng lũy thừa t phải bằng nhau. Vì vậy

$$H_0(x) = 1; \qquad H_1(x) = 2x \tag{82}$$

Dựa vào (82) và công thức hồi qui

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x)$$

ta sẽ xác định các đa thức Hermite có bậc cao hơn. Ví dụ

$$\begin{aligned} H_2(x) &= 2xH_1(x) - 1 \times 2H_0(x) = 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 2xH_2(x) - 2 \times 2H_1(x) = 2x(4x^2 - 2) - 8x = 8x^3 - 12x \\ H_4(x) &= 2xH_3(x) - 3 \times 2H_2(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12 \end{aligned}$$

Một cách tổng quát, theo Rodrigues các đa thức Hermite được viết như sau

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

Áp dụng công thức trên và kết hợp với một số hiểu biết về đạo hàm ta có thể dễ dàng xác định một đa thức Hermite bậc n bất kì.

Bài tập

1. Tìm mối liên hệ hồi qui cho các hệ số c_n, từ đó tìm biểu thức tính c_4 theo c_0 và tính c_5 theo c_1 trong nghiệm chuỗi lũy thừa của phương trình sau

$$f''(x) - 2xf(x) + f(x) = 0$$

2. Chứng tỏ rằng

$$f(x) = e^{-x^2/2}$$

là nghiệm tiệm cận (nghiệm ứng với $x \to \infty$) của phương trình vi phân

$$u''(x) + (2 - x^2)u(x) = 0$$

3. Hàm sóng của dao động điều hòa ở trạng thái cơ bản và ở trạng thái kích thích thứ nhất như sau

$$\psi_0(x) = c_0 e^{-\beta x^2/2}$$
$$\psi_1(x) = c_1 x e^{-\beta x^2/2}$$

a. Xác định các hằng số c_0 và c_1

b. Chứng minh rằng $\psi_0(x)$ và $\psi_1(x)$ trực giao với nhau.

4. Tính các giá trị trung bình $\langle T \rangle$ và $\langle V \rangle$ của dao động điều hòa ở trạng thái điểm không

$$\langle T \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^* \widehat{T} \psi_0 dx$$

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_0^* \widehat{V} \psi_0 dx$$

Chứng tỏ rằng

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle$$

5. Xác định các nodes của hàm sóng dao động điều hòa ứng với trạng thái $n = 3$.

6. Phổ IR của phân tử LiH có mũi cực đại tại $\bar{\nu} = 1359\ cm^{-1}$. Xác định hằng số lực của liên kết trong phân tử này.