Các định lí và định đề của cơ học lượng tử

Lý Lê

Ngày 8 tháng 12 năm 2009

Tóm tắt nội dung

Trong những phần trước, chúng ta đã áp dụng cơ học lượng tử để khảo sát những hệ hóa học học đơn giản như hạt chuyển động trong hộp, sự dao động và sự quay của phân tử hai nguyên tử, nguyên tử hydro và giống hydro. Trong phần này, chúng ta sẽ tóm tắt những định lí và định đề đã được đề cập trước đó. Đây là cơ sở để phát triển cơ học lượng tử xa hơn nhằm giải quyết những hệ hóa học phức tạp thường gặp trong thực tế.

1 Kí hiệu bra − ket

Tích vô hướng của hai hàm số $\varphi_m(x)$ và $\varphi_n(x)$ được xác định như sau

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m^*(x)\varphi_n(x)dx \tag{1}$$

Đối với những hàm của các tọa độ (x, y, z), tích vô hướng của hai hàm $\varphi_m(x, y, z)$ và $\varphi_n(x, y, z)$ là

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m^*(x, y, z)\varphi_n(x, y, z)dxdydz \tag{2}$$

Đối với những hàm của các tọa độ (r, θ, φ), tích vô hướng của hai hàm $\varphi_m(r, \theta, \varphi)$ và $\varphi_n(r, \theta, \varphi)$ là

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_m^*(r, \theta, \varphi)\varphi_n(r, \theta, \varphi)r^2 \sin\theta drd\theta d\varphi \tag{3}$$

Một cách tổng quát, chúng ta sử dụng $\int d\tau$ để chỉ tích phân toàn phần của tất cả những tọa độ trong hệ đang xét và viết tích vô hướng của hai hàm φ_m, φ_n dưới dạng

$$\int \varphi_m^*\varphi_n d\tau \tag{4}$$

Đơn giản hơn, ta sử dụng các kí hiệu ***ket*** và ***bra*** cho các tích phân. Theo đó, tích phân hàm ψ_i được gọi là *ket* và kí hiệu như sau

$$\int \psi_i d\tau = \Big|\psi_i\Big\rangle = \Big|i\Big\rangle \tag{5}$$

Tích phân của hàm liên hợp phức ψ_j^* được gọi là *bra*

$$\int \psi_j^* d\tau = \Big\langle\psi_j\Big| = \Big\langle j\Big| \tag{6}$$

Ví dụ:

$$\int \psi_j^*(x)\psi_i(x)dx = \Big\langle\psi_j\Big|\psi_i\Big\rangle = \Big\langle j\Big|i\Big\rangle$$

$$\int \varphi_m^*(x,y,z)\varphi_n(x,y,z)dxdydz = \Big\langle\varphi_m\Big|\varphi_n\Big\rangle = \Big\langle m\Big|n\Big\rangle$$

Chúng ta có

$$\Big(\int \varphi_m^*\varphi_n d\tau\Big)^* = \int (\varphi_m^*)^*(\varphi_n)^* d\tau = \int \varphi_n^*\varphi_m d\tau \tag{7}$$

Do đó

$$\Big\langle\varphi_m\Big|\varphi_n\Big\rangle^* = \Big\langle\varphi_n\Big|\varphi_m\Big\rangle \qquad \text{hay} \qquad \Big\langle m\Big|n\Big\rangle^* = \Big\langle n\Big|m\Big\rangle \tag{8}$$

Đặt biệt

$$\Big\langle\varphi_m\Big|\varphi_m\Big\rangle^* = \Big\langle\varphi_m\Big|\varphi_m\Big\rangle \qquad \text{hay} \qquad \Big\langle m\Big|m\Big\rangle^* = \Big\langle m\Big|m\Big\rangle \tag{9}$$

Vì tích phân $\Big\langle\varphi_m\Big|\varphi_m\Big\rangle^* = \Big\langle\varphi_m\Big|\varphi_m\Big\rangle$ nên tích vô hướng $\Big\langle\varphi_m\Big|\varphi_m\Big\rangle$ là một kết quả thực. Tương tự, ta có

$$\Big\langle\varphi_m\Big|c\varphi_n\Big\rangle = c\Big\langle\varphi_n\Big|\varphi_m\Big\rangle; \qquad \Big\langle c\varphi_m\Big|\varphi_n\Big\rangle = c^*\Big\langle\varphi_n\Big|\varphi_m\Big\rangle \tag{10}$$

Với c là hằng số bất kì. Trong kí hiệu bra - ket

$$\Big\langle\psi_m\Big|\psi_n\Big\rangle$$

hàm được viết trước là hàm liên hợp phức của ψ_m.

Nếu các đặc hàm ψ_i của toán tử $\widehat{A}$ tuân theo phương trình

$$\Big\langle\psi_i\Big|\psi_j\Big\rangle = 0 \qquad \text{với mọi giá trị } i \neq j \tag{11}$$

thì ta nói các hàm ψ_i là một bộ trực giao (orthogonal). Hơn nữa, nếu tích vô hướng của ψ_i với chính nó bằng đơn vị thì ψ_i được gọi là đã chuẩn hóa.

Một bộ những hàm vừa trực giao với nhau vừa chuẩn hóa được gọi là bộ hàm trực chuẩn (orthonormal)

$$\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \delta_{ij} \tag{12}$$

với δ_{ij} được gọi là *Kronecker delta*; nó bằng 1 khi $i = j$ và bằng zero khi $i \neq j$.

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{nếu } i \neq j \\ 1 & \text{nếu } i = j \end{cases} \tag{13}$$

Khi giải quyết những bài toán liên quan đến hệ nhiều electron, ta thường gặp những tích phân của một toán tử nằm giữa hai hàm f_m và f_n như sau

$$\int f_m^* \widehat{A} f_n d\tau \tag{14}$$

Có rất nhiều kí hiệu được dùng để chỉ tích phân kiểu *sandwich* như trên. Sau đây là một số ví dụ

$$\int f_m^* \widehat{A} f_n d\tau = \left\langle f_m \middle| \widehat{A} \middle| f_n \right\rangle = \left\langle m \middle| \widehat{A} \middle| n \right\rangle = A_{mn} \tag{15}$$

Tích phân này còn được gọi là ***phần tử ma trận*** của toán tử $\widehat{A}$.

2 Toán tử Hermitian

2.1 Định nghĩa

Toán tử tuyến tính $\widehat{A}$ được gọi là toán tử Hermitian nếu có tính chất sau

$$\int f_m^* \widehat{A} f_n d\tau = \int f_n (\widehat{A} f_m)^* d\tau \tag{16}$$

Trong đó f_m và f_n là những hàm *hoàn hảo* tùy ý. Lưu ý, phương trình trên không có nghĩa là

$$f_m^* \widehat{A} f_n = f_n (\widehat{A} f_m)^*$$

Sử dụng kí hiệu *ket* và *bra*, ta viết lại (16) như sau

$$\left\langle f_m \middle| \widehat{A} \middle| f_n \right\rangle = \left\langle f_n \middle| \widehat{A} \middle| f_m \right\rangle^* = \left\langle \widehat{A} f_m \middle| f_n \right\rangle \tag{17}$$

hay

$$\left\langle m \middle| \widehat{A} \middle| n \right\rangle = \left\langle n \middle| \widehat{A} \middle| m \right\rangle^* = \left\langle \widehat{A} m \middle| n \right\rangle \tag{18}$$

Ví dụ: Xét hai toán tử đạo hàm bậc nhất $\dfrac{d}{dx}$ và toán tử đạo hàm bậc hai $\dfrac{d^2}{dx^2}$, với hai hàm $f(x)$ và $g(x)$ là những hàm thực, xác định trong khoảng $0 \leq x \leq 1$ và thỏa mãn điều kiện biên là $f(0) = f(1) = 0$.

Vì $f(x)$ là hàm thực nên $f^*(x) = f(x)$, ta có

$$\int_0^1 f^*(x)\frac{d}{dx}g(x)dx = \int_0^1 f(x)g'(x)dx$$

Áp dụng công thức tính tích phân từng phần, đặt

$$u = f(x) \qquad dv = g'(x)dx$$

Ta có

$$du = f'(x)dx \qquad v = g(x)$$

Do đó

$$\begin{aligned}\int_0^1 f(x)g'(x)dx &= f(x)g(x)\Big|_0^1 - \int_0^1 g(x)f'(x)dx \\ &= -\int_0^1 g(x)f'(x)dx \\ &= -\int_0^1 g^*(x)\frac{d}{dx}f(x)dx\end{aligned}$$

Ta thấy

$$\int_0^1 f^*(x)\frac{d}{dx}g(x)dx = -\int_0^1 g^*(x)\frac{d}{dx}f(x)dx \tag{19}$$

Như vậy, toán tử $\dfrac{d}{dx}$ không phải toán tử Hermitian, mà là *anti-Hermitian*.

Tiếp theo, chúng ta xét

$$\int_0^1 f^*(x)\frac{d^2}{dx^2}g(x)dx = \int_0^1 f(x)g''(x)dx$$

Đặt

$$u = f(x) \qquad dv = g''(x)dx$$

Ta có

$$du = f'(x)dx \qquad v = g'(x)$$

Do đó

$$\begin{aligned}\int_0^1 f(x)g''(x)dx &= f(x)g'(x)\Big|_0^1 - \int_0^1 f'(x)g'(x)dx \\ &= -\int_0^1 f'(x)g'(x)dx\end{aligned}$$

Đặt $f'(x) = h(x)$ và áp dụng kết quả từ (19)

$$\int_0^1 f(x)g'(x)dx = -\int_0^1 g(x)f'(x)dx$$

Ta có

$$\int_0^1 f'(x)g'(x)dx = \int_0^1 h(x)g'(x)dx = -\int_0^1 g(x)h'(x)dx$$

với $h'(x) = f''(x)$, nên

$$\int_0^1 f'(x)g'(x)dx = -\int_0^1 g(x)h'(x)dx = -\int_0^1 g(x)f''(x)dx$$

Do đó

$$\int_0^1 f(x)g''(x)dx = -\int_0^1 f'(x)g'(x)dx = \int_0^1 g(x)f''(x)dx$$

hay

$$\int_0^1 f^*(x)\frac{d^2}{dx^2}g(x)dx = \int_0^1 g^*(x)\frac{d^2}{dx^2}f(x)dx$$

Như vậy, trong điều kiện đã xét thì $\frac{d^2}{dx^2}$ là toán tử Hermitian.

2.2 Tính Hermitian của các toán tử trong cơ học lượng tử

Nếu $\widehat{A}$ là toán tử tuyến tính mô tả thuộc tính vật lí A. Giá trị trung bình thu được khi thực hiện phép đo A được tính như sau

$$\langle A\rangle = \int \Psi^*\widehat{A}\Psi d\tau \tag{20}$$

với Ψ là hàm trạng thái của hệ. Giá trị trung bình của một thuộc tính vật lí phải là một số thực; do đó, ta có

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle^* \tag{21}$$

hay

$$\int \Psi^*\widehat{A}\Psi d\tau = \Big(\int \Psi^*\widehat{A}\Psi d\tau\Big)^* = \int \Psi(\widehat{A}\Psi)^* d\tau \tag{22}$$

Phương trình trên có thể biểu diễn bằng kí hiệu ket - bra

$$\left\langle \Psi \middle| \widehat{A} \middle| \Psi \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \widehat{A} \middle| \Psi \right\rangle^* \tag{23}$$

Như vậy, ***nếu $\widehat{A}$ là toán tử tuyến tính mô tả thuộc tính vật lí thì nó là toán tử Hermitian.***

Ví dụ: Chúng ta chứng minh toán tử $\widehat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$ là toán tử Hermitian; nghĩa là chứng minh

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\widehat{p}_x\psi_j(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j(x)\Big(\widehat{p}_x\psi_i(x)\Big)^* dx \tag{24}$$

Ta có

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*(x)\widehat{p}_x\psi_j(x)dx &= \int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*(x)\Big(-i\hbar\frac{d}{dx}\psi_j(x)\Big)dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*(x)(-i\hbar)\psi_j'(x)dx\end{aligned}$$

Đặt

$$u = \psi_i^*(x) \qquad dv = -i\hbar\psi_j'(x)dx$$

Ta có

$$du = (\psi_i^*(x))'dx; \qquad v = -i\hbar\psi_j(x)$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*(x)(-i\hbar)\psi_j'(x)dx &= \psi_i^*(x)(-i\hbar)\psi_j(x)\Big|_{-\infty}^{\infty} \\ &\quad -\int_{-\infty}^{\infty}(-i\hbar)\psi_j(x)(\psi_i^*(x))'dx \\ &= 0+\int_{-\infty}^{\infty}\psi_j(x)(i\hbar)(\psi_i^*(x))'dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\psi_j(x)\Big(-i\hbar\frac{d\psi_i(x)}{dx}\Big)^*dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\psi_j(x)\Big(\widehat{p}_x\psi_i(x)\Big)^*dx\end{aligned}$$

Vì $\psi(x)$ là những hàm mô tả trạng thái của hệ nên chúng bị triệt tiêu khi $x = \pm\infty$, do đó ta có

$$\psi_i^*(x)(-i\hbar)\psi_j(x)\Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$$

Như vậy, ta có

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*(x)\widehat{p}_x\psi_j(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_j(x)\Big(\widehat{p}_x\psi_i(x)\Big)^*dx$$

Đây chính là điều cần chứng minh.

3 Các định lí về toán tử Hermitian

3.1 Định lí 1

Vì phép đo một thuộc tính vật lí A được mô tả bởi toán tử Hermitian $\widehat{A}$ phải cho kết quả dương nên ***đặc trị của toán tử Hermitian phải là số thực.*** Thật vậy, chúng ta xét phương trình đặc trị

$$\widehat{A}\psi_i = \alpha_i\psi_i$$

Trong đó $\widehat{A}$ là toán tử Hermitian; ψ_i là đặc hàm của $\widehat{A}$ với α_i là đặc trị tương ứng. Nhân hai vế phương trình với ψ_i^* rồi lấy tích phân toàn phần, ta được

$$\int \psi_i^* \widehat{A}\psi_i d\tau = \int \psi_i^* \alpha\psi_i d\tau = \alpha_i \int \psi_i^* \psi_i d\tau = \alpha_i \int |\psi_i|^2 d\tau$$

Vì $\widehat{A}$ là toán tử Hermitian nên

$$\begin{aligned}\int \psi_i^* \widehat{A}\psi_i d\tau &= \int \psi_i (\widehat{A}\psi_i)^* d\tau \\ &= \int \psi(\alpha_i\psi)^* d\tau = \alpha_i^* \int \psi_i\psi_i^* d\tau \\ &= \alpha^* \int |\psi_i|^2 d\tau\end{aligned}$$

Như vậy

$$\int \psi_i^* \widehat{A}\psi_i d\tau = \alpha_i \int |\psi_i|^2 d\tau = \alpha_i^* \int |\psi_i|^2 d\tau$$

Suy ra

$$(\alpha_i - \alpha_i^*) \int |\psi_i|^2 d\tau = 0 \tag{25}$$

Vì $\int |\psi_i|^2 d\tau$ không thể bằng zero tại mọi điểm nên $\alpha_i - \alpha_i^* = 0$ hay $\alpha_i = \alpha_i^*$. Nghĩa là, đặc trị α_i là số thực.

Chúng ta cũng có thể sử dụng kí hiệu *ket - bra* để chứng minh. Ta có

$$\left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle = \left\langle \psi_i \middle| \alpha_i \middle| \psi_i \right\rangle = \alpha_i \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle$$

Mặt khác, ta có

$$\left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle = \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle^* = \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle$$

Do đó

$$\left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle^* = \alpha^* \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle^* = \alpha_i^* \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle$$

Vì $\widehat{A}$ là toán tử Hermitian nên

$$\left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle = \left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle^*$$

$$\alpha_i \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle = \alpha_i^* \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle$$

Suy ra

$$\alpha_i = \alpha_i^*$$

Phương trình đúng khi α_i là số thực.

Tóm lại, các đặc trị của toán tử Hermitian là số thực.

3.2 Định lí 2

Chúng ta đã chứng minh rằng nếu ψ_i và ψ_j là hai hàm sóng mô tả hai trạng thái khác nhau của hạt trong hộp thì chúng trực giao với nhau

$$\left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = 0$$

Sau đây ta chứng minh một định lí tổng quát về sự trực giao đó là ***các đặc hàm không suy biến*** (nondegenerate eigenfunctions) ***của một toán tử Hermitian thì trực giao với nhau***.

Gọi ψ_1 và ψ_2 là những đặc hàm của toán tử Hermitian $\widehat{A}$ với những đặc trị α_1 và α_2 khác nhau. Ta có

$$\widehat{A}\psi_1 = \alpha_1\psi_1; \qquad \widehat{A}\psi_2 = \alpha_2\psi_2 \tag{26}$$

Nhân $\widehat{A}\psi_1$ với ψ_2^* rồi lấy tích phân toàn phần, ta được

$$\left\langle \psi_2 \middle| \widehat{A} \middle| \psi_1 \right\rangle = \left\langle \psi_2 \middle| \alpha_1 \middle| \psi_1 \right\rangle = \alpha_1 \left\langle \psi_2 \middle| \psi_1 \right\rangle \tag{27}$$

Mặt khác, vì $\widehat{A}$ là toán tử Hermitian nên

$$\left\langle \psi_2 \middle| \widehat{A} \middle| \psi_1 \right\rangle = \left\langle \psi_1 \middle| \widehat{A} \middle| \psi_2 \right\rangle^* = \alpha_2^* \left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle^*$$

Do đặc trị α_2 là số thực nên

$$\left\langle \psi_2 \middle| \widehat{A} \middle| \psi_1 \right\rangle = \alpha_2^* \left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle^* = \alpha_2 \left\langle \psi_2 \middle| \psi_1 \right\rangle \tag{28}$$

Từ (27) và (28), ta có

$$\alpha_2 \left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle = \alpha_1 \left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle$$

$$(\alpha_2 - \alpha_1) \left\langle \psi_2 \middle| \psi_1 \right\rangle = 0$$

vì α_1 và α_2 khác nhau nên

$$\left\langle \psi_2 \middle| \psi_1 \right\rangle = 0 \tag{29}$$

Đây chính là điều chúng ta cần chứng minh.

Trong trường hợp đặc trị suy biến, nghĩa là $\alpha_2 = \alpha_1$, và do đó

$$(\alpha_2 - \alpha_1) \left\langle \psi_2 \middle| \psi_1 \right\rangle$$

bằng zero dù ψ_1 và ψ_2 không trực giao với nhau. Tuy nhiên, ta vẫn có thể xây dựng được ít nhất một đặc hàm mới từ ψ_1 và ψ_2 với cùng đặc trị và trực giao với ψ_1 và ψ_2. Thật vậy, gọi ψ_1 và ψ_2 là những đặc hàm độc lập của toán tử Hermitian $\widehat{A}$ với cùng đặc trị α

$$\widehat{A}\psi_1 = \alpha\psi_1; \qquad \widehat{A}\psi_2 = \alpha\psi_2$$

Chúng ta sẽ tổ hợp tuyến tính ψ_1 và ψ_2 thành hàm ϕ_2 có dạng

$$\phi_2 = \psi_2 + c\psi_1 \tag{30}$$

Ta thấy ϕ_2 cũng là một đặc hàm của $\widehat{A}$ với đặc trị α

$$\widehat{A}\phi_2 = \widehat{A}(\psi_2 + c\psi_1) = \widehat{A}\psi_2 + c\widehat{A}\psi_1 = \alpha(\psi_2 + c\psi_1) = \alpha\phi_2$$

Để ϕ_2 trực giao với ψ_1 thì hằng số c phải được chọn sao cho

$$\int \psi_1^*\phi_2 d\tau = 0$$

$$\int \psi_1^*(\psi_2 + c\psi_1)d\tau = \int \psi_1^*\psi_2 + c\int \psi_1^*\psi_1 = 0$$

$$\Rightarrow c = -\frac{\int \psi_1^*\psi_2}{\int \psi_1^*\psi_1} = -\frac{\left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle}{\left\langle \psi_1 \middle| \psi_1 \right\rangle} = -\left\langle \psi_1 \middle| \psi_2 \right\rangle \tag{31}$$

Phương pháp này còn được gọi là *phép chuẩn hóa trực giao Schmidt* (Schmidt orthogonalization procedure) và có thể được mở rộng để xây dựng các đặc hàm độc lập tuyến tính trực giao với nhau khi đặc trị suy biến bậc n.

4 Đặc hàm đồng thời

4.1 Định lí 3

Nếu hàm trạng thái ψ là một đặc hàm đồng thời của hai toán tử $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$ với các đặc trị là α và β thì phép đo thuộc tính vật lí A cho kết quả là α và phép đo thuộc tính vật lí B cho kết quả là β. Như vậy, hai tính chất A và B đều có những giá trị xác định khi ψ là một đặc hàm đồng thời của $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$. ***Khi hai toán tử tuyến tính có chung một bộ đặc hàm thì chúng sẽ giao hoán với nhau.*** Sau đây, chúng ta chứng minh định lí này.

Gọi $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ là các đặc hàm chung của hai toán tử $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$

$$\widehat{A}\psi_i = \alpha_i\psi_i \qquad \widehat{B}\psi_i = \beta_i\psi_i$$

với $i = 1, 2, \ldots, n$. Ta cần phải chứng minh

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0 \qquad \text{hay} \qquad (\widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A})f = 0 \tag{32}$$

trong đó, f là một hàm tùy ý có cùng điều kiện biên với ψ_i.

Chúng ta bắt đầu bằng cách khai triển f theo ψ_i như sau

$$f = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + \cdots = \sum_i a_i\psi_i \tag{33}$$

Ta có

$$(\widehat{B}\widehat{A} - \widehat{A}\widehat{B})f = (\widehat{B}\widehat{A} - \widehat{A}\widehat{B})\sum_i a_i\psi_i$$

Vì $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$ đều là những toán tử tuyến tính nên

$$\begin{aligned}
(\widehat{B}\widehat{A} - \widehat{A}\widehat{B})\sum_i a_i\psi_i &= \sum_i a_i(\widehat{B}\widehat{A} - \widehat{A}\widehat{B})\psi_i = \sum_i a_i(\widehat{B}\widehat{A}\psi_i - \widehat{A}\widehat{B}\psi_i) \\
&= \sum_i a_i(\widehat{B}\alpha_i\psi_i - \widehat{A}\beta_i\psi_i) = \sum_i a_i(\alpha_i\widehat{B}\psi_i - \beta_i\widehat{A}\psi_i) \\
&= \sum_i a_i(\alpha_i\beta_i\psi_i - \beta_i\alpha_i\psi_i) \\
&= 0
\end{aligned}$$

Từ đó, ta có

$$[\widehat{A}, \widehat{B}]f = (\widehat{B}\widehat{A} - \widehat{A}\widehat{B})\sum_i a_i\psi_i = 0 \tag{34}$$

Đây là điều ta cần chứng minh. Như vậy, $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$ sẽ giao hoán với nhau nếu chúng có chung một bộ các đặc hàm hoàn chỉnh.

4.2 Định lí 4

Sau đây, chúng ta sẽ chứng minh điều ngược lại với định lí 3. Nghĩa là, ***nếu hai toán tử Hermitian $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$ giao hoán với nhau, chúng ta có thể xây dựng một tập hợp các đặc hàm hoàn chỉnh chung cho chúng.***

Gọi ψ_i và α_i là đặc hàm và đặc trị của $\widehat{A}$

$$\widehat{A}\psi_i = \alpha_i\psi_i$$

Từ đó, ta có

$$\widehat{B}\widehat{A}\psi_i = \widehat{B}(\alpha_i\psi_i)$$

Vì $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$ giao hoán với nhau và vì $\widehat{B}$ là toán tử tuyến tính nên

$$\widehat{A}(\widehat{B}\psi_i) = \alpha_i(\widehat{B}\psi_i) \tag{35}$$

Điều này có nghĩa hàm $\widehat{B}\psi_i$ là một đặc hàm của $\widehat{A}$ với đặc trị α_i.

Đến đây, có hai khả năng: các đặc trị α_i của $\widehat{A}$ có thể suy biến hoặc cũng có thể không suy biến. Nếu α_i không suy biến, nó là đặc trị của một hàm độc lập ψ_i, nên hàm $\widehat{B}\psi_i$ tỉ lệ với ψ_i

$$\widehat{B}\psi_i = \beta_i\psi_i$$

với β_i là đặc trị của $\widehat{B}$. Như vậy, rõ ràng ψ_i là đặc hàm chung của hai toán tử hoán vị $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$.

Trong trường hợp các đặc trị α_i suy biến, chúng ta vẫn có thể xây dựng được các đặc hàm mới của $\widehat{B}$, đồng thời chúng cũng là các đặc hàm của $\widehat{A}$, bằng cách tổ hợp tuyến tính các hàm ψ_i. Để đơn giản, chúng ta xét trường hợp đặc trị α_i suy biến bậc hai.

Gọi ψ_{i1} và ψ_{i2} là hai đặc hàm độc lập của $\widehat{A}$ với đặc trị α_i; ψ_i là hàm tổ hợp tuyến tính của hai hàm này

$$\psi_i = c_1\psi_{i1} + c_2\psi_{i2} \tag{36}$$

Chúng ta cần phải xác định các hệ số c_1 và c_2 sao cho

$$\widehat{B}\psi_i = \beta_i\psi_i$$

nghĩa là

$$c_1\widehat{B}\psi_{i1} + c_2\widehat{B}\psi_{i2} = \beta_i(c_1\psi_{i1} + c_2\psi_{i2}) \tag{37}$$

Nhân hai vế phương trình trên với ψ_{i1}^* rồi lấy tích phân toàn phần, ta được

$$\left\langle \psi_{i1} \middle| (c_1\widehat{B}\psi_{i1} + c_2\widehat{B}\psi_{i2}) \right\rangle = \left\langle \psi_{i1} \middle| \beta_i(c_1\psi_{i1} + c_2\psi_{i2}) \right\rangle$$

$$c_1\left\langle \psi_{i1} \middle| \widehat{B} \middle| \psi_{i1} \right\rangle + c_2\left\langle \psi_{i1} \middle| \widehat{B} \middle| \psi_{i2} \right\rangle = \beta_i c_1\left\langle \psi_{i1} \middle| \psi_{i1} \right\rangle + \beta_i c_2\left\langle \psi_{i1} \middle| \psi_{i2} \right\rangle \tag{38}$$

Vì ψ_{i1} và ψ_{i2} chuẩn hóa và trực giao với nhau nên (38) trở thành

$$c_1(B_{11} - \beta_i) + c_2B_{12} = 0 \tag{39}$$

với

$$B_{11} = \left\langle \psi_{i1} \middle| \widehat{B} \middle| \psi_{i1} \right\rangle \qquad B_{12} = \left\langle \psi_{i1} \middle| \widehat{B} \middle| \psi_{i2} \right\rangle$$

Tương tự, nhân hai vế phương trình (37) với ψ_{i2}^* rồi lấy tích phân toàn phần, ta được

$$c_1B_{21} + c_2(B_{22} - \beta_i) = 0 \tag{40}$$

với

$$B_{21} = \left\langle \psi_{i2} \middle| \widehat{B} \middle| \psi_{i1} \right\rangle \qquad B_{22} = \left\langle \psi_{i2} \middle| \widehat{B} \middle| \psi_{i2} \right\rangle$$

Từ (39) và (40), ta có hệ phương trình

$$\begin{aligned} c_1(B_{11} - \beta_i) + c_2B_{12} &= 0 \\ c_1B_{21} + c_2(B_{22} - \beta_i) &= 0 \end{aligned}$$

Hệ phương trình trên có nghiệm *không tầm thường* (non-trivial) khi định thức sau bị triệt tiêu

$$\begin{vmatrix} (B_{11} - \beta_i) & B_{12} \\ B_{21} & (B_{22} - \beta_i) \end{vmatrix} = 0$$

Khai triển định thức trên ta được phương trình bậc hai sau

$$\beta_i^2 - (B_{11} + B_{22})\beta_i + B_{11}B_{22} - B_{12}B_{21} = 0$$

Phương trình bậc hai này có hai nghiệm $\beta_i^{(1)}$ và $\beta_i^{(2)}$ nên tương ứng sẽ có hai bộ $c_1^{(1)}, c_2^{(1)}$ và $c_1^{(2)}, c_2^{(2)}$. Vì vậy, có hai hàm riêng biệt $\psi_i^{(1)}$ và $\psi_i^{(2)}$

$$\psi_i^{(1)} = c_1^{(1)}\psi_{i1} + c_2^{(1)}\psi_{i2}$$
$$\psi_i^{(2)} = c_1^{(2)}\psi_{i1} + c_2^{(2)}\psi_{i2}$$

đều thỏa mãn phương trình

$$\widehat{B}\psi_i^{(1)} = \beta_i^{(1)}\psi_i^{(1)}$$
$$\widehat{B}\psi_i^{(2)} = \beta_i^{(2)}\psi_i^{(2)}$$

Do đó, chúng là những đặc hàm đồng thời của các toán tử hoán vị $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$. Như vậy, khi $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$ giao hoán với nhau, chúng ta sẽ xây dựng được các đặc hàm chung cho chúng.

4.3 Định lí 5

Định lí này còn được gọi là *định lí trực giao mở rộng*, được phát biểu như sau

Nếu ψ_i và ψ_j là các đặc hàm của toán tử Hermitian $\widehat{A}$ với các đặc trị khác nhau, nghĩa là

$$\widehat{A}\psi_i = \alpha_i\psi_i \qquad \widehat{A}\psi_j = \alpha_j\psi_j \qquad (\alpha_i \neq \alpha_j)$$

và nếu $\widehat{B}$ là toán tử tuyến tính giao hoán với $\widehat{A}$ thì ta có

$$\left\langle \psi_i \middle| \widehat{B} \middle| \psi_j \right\rangle = 0 \tag{41}$$

Sau đây, chúng ta sẽ chứng minh định lí này.

Ta có

$$[\widehat{A}, \widehat{B}] = 0$$

hay

$$\widehat{A}\widehat{B}\psi_j = \widehat{B}\widehat{A}\psi_j = \widehat{B}\alpha_j\psi_j = \alpha_j\widehat{B}\psi_j \tag{42}$$

Nhân $\alpha_j\widehat{B}\psi_j$ với ψ_i^* rồi lấy tích phân toàn phần, ta được

$$\alpha_j\left\langle \psi_i \middle| \widehat{B} \middle| \psi_j \right\rangle = \alpha_j\left\langle \psi_i \middle| \widehat{B}\psi_j \right\rangle \tag{43}$$

Vì $\widehat{A}$ và $\widehat{B}$ giao hoán với nhau nên chúng sẽ có chung những đặc hàm, theo định lí 4. Do đó, nếu ψ_j là đặc hàm của $\widehat{A}$ thì nó cũng sẽ là đặc hàm của $\widehat{B}$. Gọi β_j là đặc trị của $\widehat{B}$, ta có

$$\widehat{B}\psi_j = \beta_j\psi_j \tag{44}$$

Từ (43) và (44) ta được

$$\alpha_j \left\langle \psi_i \middle| \widehat{B} \middle| \psi_j \right\rangle = \alpha_j \left\langle \psi_i \middle| \beta_j \psi_j \right\rangle = \alpha_j \beta_j \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = 0 \tag{45}$$

vì các đặc hàm ψ_i và ψ_j là những đặc hàm của toán tử Hermtian với các đặc trị khác nhau nên trực giao với nhau, theo định lí 2.

5 Phép đo và những trạng thái chồng chất

Gọi ψ là hàm sóng mô tả trạng thái của hệ, $\widehat{A}$ là toán tử mô tả thuộc tính vật lí A. Nếu ψ là đặc hàm của $\widehat{A}$ với đặc trị k

$$\widehat{A}\psi = k\psi$$

thì điều này có nghĩa là khi thực hiện phép đo thuộc tính vật lí A, ta luôn thu được kết quả là k. Ví dụ, hàm sóng của hạt trong hộp một chiều như sau

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\frac{n\pi x}{l})$$

$\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ là toán tử mô tả động năng của hạt. Ta có

$$\begin{aligned}
\widehat{T}\psi &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Big(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\frac{n\pi x}{l})\Big) \\
&= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}\Big(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\frac{n\pi x}{l})\Big) \\
&= \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}\psi
\end{aligned}$$

Như vậy, khi ta đo động năng của hạt trong hộp một chiều trong điều kiện như trên thì kết quả thu được

$$T = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2} = \frac{n^2h^2}{8ml^2}$$

Cũng có trường hợp ψ không phải là đặc hàm của $\widehat{A}$

$$\widehat{A}\psi \neq \text{constant} \cdot \psi$$

Ví dụ, ta xét $\widehat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$ và $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\frac{n\pi x}{l})$

$$-i\hbar\frac{d}{dx}\sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\frac{n\pi x}{l}) = -i\hbar\frac{n\pi}{l}\sqrt{\frac{2}{l}} \cos(\frac{n\pi x}{l})$$

Ta thấy

$$\widehat{p}_x\psi \neq \text{constant} \cdot \psi$$

Như vậy, $\psi(x)$ không phải là đặc hàm của toán tử động lượng $\widehat{p}_x$. Do đó, khi thực hiện mỗi phép đo p_x, ta sẽ thu được một giá trị ngẫu nhiên. Tuy $\psi(x)$ không phải là đặc hàm của $\widehat{p}_x$ nhưng nó vẫn có thể được tạo nên bằng cách tổ hợp tuyến tính những đặc hàm của $\widehat{p}_x$ (xem lại bài toán hạt trong hộp một chiều)

$$\psi_1(x) = c_1 e^{i\alpha x} \quad \text{và} \quad \psi_2(x) = c_2 e^{-i\alpha x} \quad (\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar})$$

Từ đó, ta có nhận xét rằng *cho dù hàm trạng thái ψ không phải là đặc hàm của toán tử $\widehat{A}$ mô tả thuộc tính vật lí A ta vẫn có thể biểu diễn ψ dưới dạng tổ hợp tuyến tính các đặc hàm cụ thể của $\widehat{A}$ và được gọi là trạng thái chồng chất.*

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots = \sum_i c_i\psi_i \tag{46}$$

trong đó c_i là các hệ số khai triển; ψ_i là những đặc hàm của $\widehat{A}$

$$\widehat{A}\psi_i = \alpha_i\psi_i \tag{47}$$

Ta có điều kiện chuẩn hóa

$$\left\langle \psi \middle| \psi \right\rangle = 1$$

Thế (46) vào điều kiện chuẩn hóa, ta được

$$\left\langle \sum_i c_i\psi_i \middle| \sum_i c_i\psi_i \right\rangle = 1 \tag{48}$$

Thay biến số giả $i = j$, ta được

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_i c_i\psi_i \middle| \sum_i c_i\psi_i \right\rangle &= \left\langle \sum_i c_i\psi_i \middle| \sum_j c_j\psi_j \right\rangle \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = 1 \end{aligned}$$

Chúng ta phải sử dụng biến số giả khác nhau vì

$$\sum_i c_i\psi_i \sum_j c_j\psi_j = \sum_i \sum_j c_i c_j \psi_i\psi_j$$

Nếu ta sử dụng biến số giả giống nhau thì

$$\sum_i c_i\psi_i \sum_i c_i\psi_i \neq \sum_i \sum_i c_i c_i \psi_i\psi_i$$

Thật vậy, để đơn giản, chúng ta xét

$$\sum_{i=1}^{2} a_i \sum_{i=1}^{2} b_i = (a_1 + a_2)(b_1 + b_2) = a_1 b_1 + a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_2 b_2$$

$$\sum_{i=1}^{2}\sum_{i=1}^{2} a_i b_i = \sum_{i=1}^{2}(a_1 b_1 + a_2 b_2) = 2(a_1 b_1 + a_2 b_2)$$

$$\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2} a_i b_j = \sum_{i=1}^{2}(a_i b_1 + a_i b_2) = a_1 b_1 + a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_2 b_2$$

Như vậy, ta có

$$\left\langle \sum_i c_i \psi_i \middle| \sum_i c_i \psi_i \right\rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = 1 \tag{49}$$

$\widehat{A}$ là toán tử Hermitian, vì nó mô tả thuộc tính vật lí của hệ, nên các đặc hàm của nó chuẩn hóa và trực giao với nhau; nghĩa là

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle &= 0 \qquad \text{khi } i \neq j \\ &= 1 \qquad \text{khi } i = j \end{aligned}$$

Do đó

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij}$$

Ta có

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} &= \sum_i \Big(c_i^* c_1 \delta_{i1} + c_i^* c_2 \delta_{i2} + c_i^* c_3 \delta_{i3} + \cdots + c_i^* c_i \delta_{ii} + \cdots \Big) \\ &= \sum_i \Big(c_i^* c_1 \times 0 + c_i^* c_2 \times 0 + \cdots + c_i^* c_i \times 1 + \cdots \Big) \end{aligned}$$

vì $\delta_{ij} = 0$ khi $i \neq j$ và $\delta_{ij} = 1$ khi $i = j$. Do đó

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 \tag{50}$$

Như vậy, để ψ chuẩn hóa, các hệ số khai triển c_i phải được chọn sao cho

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \tag{51}$$

Giá trị trung bình của phép đo một thuộc tính vật lí A được mô tả bởi toán tử $\widehat{A}$ được tính bởi

$$\langle A \rangle = \left\langle \psi \middle| \widehat{A} \middle| \psi \right\rangle$$

với

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i$$

nên

$$\langle A \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_j \right\rangle \tag{52}$$

Thay $\widehat{A}\psi_j = \alpha_j \psi_j$, ta được

$$\langle A \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \alpha_j \left\langle \psi_i \middle| \psi_j \right\rangle \tag{53}$$

Áp dụng điều kiện hàm trực chuẩn và thay biến số giả $j = i$, ta được

$$\langle A \rangle = \sum_i |c_i|^2 \alpha_i \tag{54}$$

Mặt khác, ta có biểu thức tính giá trị trung bình theo xác suất như sau

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i \alpha_i \tag{55}$$

trong đó α_i là các giá trị ngẫu nhiên thu được khi thực hiện phép đo thuộc tính A; khi số lần đo đủ lớn thì P_i là xác suất để A nhận giá trị α_i. So sánh hai phương trình trên ta thấy $|c_i|^2$ chính là xác suất để A nhận giá trị α_i khi thực hiện phép đo thuộc tính vật lí A được mô tả bởi $\widehat{A}$.

Như vậy, ta có thể xem trạng thái

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i$$

là một trạng thái chồng chất của các trạng thái ψ_i của toán tử $\widehat{A}$. Mỗi trạng thái ψ_i tương ứng với một đặc trị α_i cho thuộc tính A được mô tả bởi $\widehat{A}$. Mức độ đóng góp của mỗi trạng thái ψ_i trong trạng thái chồng chất ψ được xác định bởi $|c_i|^2$. Nó cũng chính là xác suất để A nhận giá trị α_i khi thực hiện phép đo thuộc tính vật lí A được mô tả bởi $\widehat{A}$.

Để xác định các giá trị $|c_i|^2$, từ đó tính các hệ số khai triển c_i, chúng ta nhân (46) với ψ_j^* rồi lấy tích phân, ta được

$$\left\langle \psi_j \middle| \psi \right\rangle = \left\langle \psi_j \middle| \sum_i c_i \psi_i \right\rangle = c_i \sum_i \delta_{ij} = c_i$$

Suy ra

$$c_i = \left\langle \psi_i \middle| \psi \right\rangle \tag{56}$$

Xác suất để thuộc tính A được mô tả bởi $\widehat{A}$ nhận giá trị α_i là

$$P_i = |c_i|^2 = \left| \left\langle \psi_i \middle| \psi \right\rangle \right|^2 \tag{57}$$

Như vậy, nếu biết trạng thái của một hệ, được mô tả bởi hàm sóng ψ, chúng ta có thể dự đoán được xác suất khi thực hiện phép đo thuộc tính vật lí A, dựa vào (57).

6 Các định đề của cơ học lượng tử

Sau đây, chúng ta sẽ tóm tắt lại những định đề mà chúng ta đã khảo sát.

6.1 Định đề 1

Trạng thái của một hệ được mô tả bởi một hàm Ψ của các tọa độ và thời gian. Hàm này, được gọi là hàm trạng thái hay hàm sóng, chứa đựng mọi thông tin cần biết của hệ. Nó là hàm đơn trị, liên tục và khả tích bình phương.

Bình phương hàm sóng

$$\left|\Psi\right|^2 = \Psi^*\Psi$$

được gọi là mật độ xác suất tìm thấy hạt trong không gian. Vì xác suất tìm thấy hạt trong toàn bộ không gian nên ta có yêu cầu hàm sóng chuẩn hóa

$$\left\langle \Psi \middle| \Psi \right\rangle = 1$$

6.2 Định đề 2

Mỗi thuộc tính vật lí được đặc trưng bởi một toán tử. Các toán tử này có hai tính chất đặc trưng quan trọng là tuyến tính và Hermitian

$$\widehat{A}(\alpha_i\psi_i + \alpha_j\psi_j) = \alpha_i\widehat{A}\psi_i + \alpha_j\widehat{A}\psi_j$$

$$\left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_j \right\rangle = \left\langle \psi_j \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle^* = \left\langle \widehat{A}\psi_i \middle| \psi_j \right\rangle$$

6.3 Định đề 3

Giá trị được phép α_i của một thuộc tính vật lí A được đặc trưng bởi toán tử $\widehat{A}$ là các đặc trị của phương trình

$$\widehat{A}\psi_i = \alpha_i\psi_i$$

Nhân hai vế phương trình trên với ψ_i^* rồi lấy tích phân toàn phần, ta được

$$\left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle = \alpha_i \left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle$$

Từ đó, ta có

$$\alpha_i = \frac{\left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle}{\left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle}$$

Nếu ψ_i là hàm trạng thái của hệ thì $\left\langle \psi_i \middle| \psi_i \right\rangle = 1$. Do đó

$$\alpha_i = \left\langle \psi_i \middle| \widehat{A} \middle| \psi_i \right\rangle$$

và nếu ψ_i là đặc hàm của $\widehat{A}$ thì các phép đo thuộc tính A luôn cho một giá trị duy nhất. Ngược lại, nếu ψ_i không phải là đặc hàm của $\widehat{A}$ thì mỗi phép đo thuộc tính A luôn cho một giá trị ngẫu nhiên.

6.4 Định đề 4

Hàm sóng mô tả trạng thái của một hệ là nghiệm của phương trình Schrödinger

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi$$

với $\widehat{H}$ là toán tử Hamiltonian và E là năng lượng của hệ.

Một hạt trong trạng thái không phụ thuộc thời gian trong không gian một chiều được mô tả bởi hàm sóng $\psi(x)$ là nghiệm của phương trình vi phân sau

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Những áp dụng của cơ học lượng tử vào hóa học chủ yếu sử dụng phương trình Schrödinger không phụ thuộc thời gian.

Bài tập

1. Chứng minh $\widehat{A} = -i\dfrac{d}{dx}$ và $\widehat{B} = \widehat{A}^2$ là những toán tử Hermitian.

2. Trạng thái của một hệ được mô tả bởi

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

với α là hằng số chuẩn hóa. Chứng minh

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)\psi''(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Big(\psi'(x)\Big)^2 dx$$

3. Cho ψ_i và ψ_j là hai đặc hàm của toán tử Hermitian $\widehat{A}$ với đặc trị α_i và α_j khác nhau; nghĩa là

$$\widehat{A}\psi_i = \alpha_i\psi_i; \qquad \widehat{A}\psi_j = \alpha_i\psi_j \qquad \text{với } \alpha_i \neq \alpha_j$$

Giả sử $\widehat{B}$ là một toán tử tuyến tính giao hoán với $\widehat{A}$. Chứng minh

$$\Big\langle \psi_j \Big| \widehat{B} \Big| \psi_i \Big\rangle = 0$$

4. Trạng thái ψ_1 được mô tả bởi

$$\psi_1 = c_1 d_{z^2} + \frac{i\sqrt{3}}{2} d_{x^2-y^2}$$

Cho biết d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ chuẩn hóa và trực giao với nhau. Xác định hệ số khai triển c_1 để ψ_1 chuẩn hóa. So sánh năng lượng của trạng thái trên với trạng thái ψ_2 được mô tả bởi

$$\psi_2 = c_1 d_{z^2} - \frac{i\sqrt{3}}{2} d_{x^2-y^2}$$

5. Hai trạng thái suy biến ψ_1 và ψ_2 được xác định như sau

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2f_1 - f_2 - f_3)$$
$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2f_2 - f_1 - f_3)$$

Trong đó f_1, f_2, f_3 là những hàm chuẩn hóa và trực giao với nhau.

a. Chứng tỏ rằng ψ_1 và ψ_2 chuẩn hóa nhưng không trực giao với nhau.

b. Áp dụng phương pháp trực chuẩn Schmidt, xây dựng hàm trạng thái ψ_3 chuẩn hóa và trực giao với ψ_1.