

ỦY BAN NHÂN DÂN TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG

LÝ THUYẾT NHIỀU LOẠN VÀ MỘT SỐ ỨNG
DỤNG CHO BÀI TOÁN NGUYÊN TỬ

Chủ nhiệm đề tài : **ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG**
Đơn vị công tác: Khoa Tự nhiên

Ninh Bình - 04/2018

ỦY BAN NHÂN DÂN TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG

LÝ THUYẾT NHIỀU LOẠN VÀ MỘT SỐ ỨNG DỤNG
CHO BÀI TOÁN NGUYÊN TỬ

Chủ nhiệm đề tài : **ThS. VÕ THỊ LAN PHƯƠNG**

Đơn vị công tác: **Khoa Tự nhiên**

Thành viên:

ThS. Nguyễn Thị Lan Phương – Khoa Tự nhiên

ThS. Trần Ngọc Tú – Khoa GDTX

ThS. Phạm Thị Ngà – Trung tâm TVTB

Ninh Bình - 04/2018

MỤC LỤC

Mục lục	i
Danh mục các bảng biểu và hình vẽ.....	ii
Thông tin chung về đề tài.....	iii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: CƠ SỞ LÝ THUYẾT	4
1.1. Phương trình Schrodinger	4
1.1.1. Phương trình Schrodinger cho nguyên tử Hydro	5
1.1.1. Phương trình Schrodinger cho nguyên tử Heli	7
1.2. Lý thuyết nhiễu loạn	9
1.2.1. Nhiễu loạn dừng không suy biến	10
1.2.1.1. Bỏ chính bậc 1 của năng lượng và hàm sóng	11
1.2.1.2. Bỏ chính bậc 2 của năng lượng và hàm sóng	13
1.2.1.3. Bỏ chính bậc cao của năng lượng	15
1.2.2. Nhiễu loạn dừng có suy biến	15
Chương 2: ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT NHIỄU LOẠN CHO NGUYÊN TỬ'	19
2.1. Bài toán nhiễu loạn cho nguyên tử Hydro khi đặt trong trường ngoài	19
2.1.1. Nguyên tử Hydro trong điện trường	19
2.1.1.1. Hiệu ứng Stark với $n = 2$	21
2.1.1.2. Hiệu ứng Stark với $n = 3$	22
2.1.2. Nguyên tử Hydro trong từ trường	24
2.1.2.1. Cấu trúc tinh tế của nguyên tử Hydro	24
2.1.2.1. Hiệu ứng Zeeman	30
2.2. Bài toán nhiễu loạn cho nguyên tử Heli	34
KẾT LUẬN	40
TÀI LIỆU THAM KHẢO	41

Danh mục các hình vẽ và bảng biểu

Hình 1.1: Mô hình nguyên tử Hydro	5
Bảng 1.1: Các hàm sóng mô tả trạng thái ứng với $n = 1, 2, 3$ của nguyên tử Hydro	6
Hình 1.2: Mô hình nguyên tử Heli	7
Bảng 2.1: Tổng các phần tử ma trận trong hiệu ứng Stark trong nguyên tử Hydro khi $n = 2, 3, 4$	20
Hình 2.1: Hiệu ứng Stark cho nguyên tử Hydro với $n = 2$ và $n = 3$	23
Bảng 2.2: Các mức năng lượng ở cấu trúc tinh tế của Hydro ứng với $n = 1, 2, 3$	29
Hình 2.2: Sự tách mức năng lượng ứng với $n = 1, 2, 3$ ở cấu trúc tinh tế của nguyên tử Hydro	30
Bảng 2.3: Năng lượng toàn phần của Hydro khi xét đến cấu trúc tinh tế và hiệu ứng Zeeman với $n = 1, 2, 3$	32
Hình 2.3: Hiệu ứng Zeeman ứng với $n = 1, 2$ của nguyên tử Hydro	34

Thông tin chung về đề tài

- + Tên đề tài: **Lý thuyết nhiễu loạn và một số ứng dụng cho bài toán nguyên tử**
- + Lĩnh vực nghiên cứu: Tự nhiên.
- + Thời gian thực hiện: 8 tháng (Từ tháng 9 năm 2018 đến tháng 4 năm 2019)
- + Chủ nhiệm đề tài, đơn vị công tác: Võ Thị Lan Phương – Khoa Tự nhiên.
- + Các thành viên tham gia:

ThS. Nguyễn Thị Lan Phương – Khoa Tự nhiên

ThS. Trần Ngọc Tú – Khoa GDTX

ThS. Phạm Thị Ngà – Trung tâm TVTB

- + Các đơn vị phối hợp: Không

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong lĩnh vực cơ học lượng tử, ký hiệu Dirac hay kí hiệu bra-ket là biểu diễn chuẩn dùng để mô tả trạng thái lượng tử. Kí hiệu này được giới thiệu bởi nhà toán học Paul Dirac năm 1939. Ngày nay kí hiệu Dirac được dùng phổ biến trong cơ học lượng tử. Nó thuận tiện hơn ở chỗ là tính độc lập trong biểu diễn trừu tượng của đối tượng mà nó kí hiệu, cộng thêm tính linh hoạt khi tạo ra những biểu diễn đặc thù (toạ độ, xung lượng, hàm riêng) một cách dễ dàng, hoặc không phụ thuộc quá nhiều vào không gian tuyến tính có liên quan.

Đối với các bài toán nguyên tử đơn giản nhất là nguyên tử Hydro việc tìm ra hàm sóng và các mức năng lượng bằng phương pháp đại số và giải tích cũng cần một khối lượng tính toán phức tạp và công phu. Khi nguyên tử chuyển động trong trường điện từ thì do sự phức tạp của toán tử Hamiton trong phương trình Schrodinger nên không thể giải quyết bằng phương pháp đại số hay giải tích thông thường. Một trong những phương pháp mạnh và phổ biến có thể kể đến là phương pháp lý thuyết nhiễu loạn. Ý tưởng chính của lý thuyết nhiễu loạn là tách Hamiltonian của bài toán thành hai thành phần: một phần có thể xác định được nghiệm chính xác, phần còn lại là “nhiễu loạn” sẽ đóng góp vào kết quả thông qua các bậc chính. Độ chính xác của bài toán thể hiện ở bậc của các bậc chính.

Việc ứng dụng lý thuyết nhiễu loạn cho các bài toán nguyên tử ở các bậc chính bậc cao hay các trạng thái kích thích lớn còn được ít nghiên cứu. Chúng tôi áp dụng tối ưu phương pháp toán tử và kí hiệu Dirac trong lý thuyết nhiễu loạn để tính toán các bậc chính trên cơ sở đó tính toán chính xác và ngắn gọn các mức năng lượng của nguyên tử khi chuyển động trong trường ngoài ở các trạng thái kích thích lớn hơn...

Xuất phát từ những đòi hỏi cấp thiết nêu trên, chúng tôi lựa chọn đề tài: **”Lý thuyết nhiễu loạn và một số ứng dụng cho bài toán nguyên tử”**.

2. Tổng quan tình hình nghiên cứu thuộc lĩnh vực của đề tài

Trong các giáo trình: “Cơ học lượng tử” - Phạm Quý Tư, Đỗ Đình Thanh; “Giáo trình cơ học lượng tử” – Phan Đình Kiên; “Giáo trình cơ học lượng tử” – Nguyễn Duy Hưng..., lý thuyết nhiễu loạn đã được tiếp cận bằng biểu diễn Schrodinger. Đây là một phương pháp truyền thống giúp ta nhìn rõ được sự phụ thuộc của trạng thái lượng tử theo không gian tuyến tính (hàm sóng và các toán tử biểu diễn các biến số động lực phụ thuộc vào các tọa độ không gian và thời gian). Từ đó việc tính toán dựa trên các phương pháp đại số và giải tích được áp dụng. Nhưng cách tiếp cận này dẫn đến cách biến đổi dài dòng, những công thức đồ sộ và khối lượng tính toán khổng lồ. Do đó các bổ chính về năng lượng và hàm sóng ở các bậc gần đúng cao hơn (lớn hơn 2) không được đề cập. Một số nghiên cứu gần đây nhất về lý thuyết nhiễu loạn và bài toán nguyên tử ở trong nước hiện nay như luận văn thạc sĩ “Lý thuyết nhiễu loạn và một số ứng dụng” – Phạm Thị Thanh Huyền năm 2016 cũng đã xây dựng lại lý thuyết nhiễu loạn dựa trên cơ học sóng Schrodinger. Bổ chính bậc cao (bậc ba) về năng lượng và một số bài toán như: hiệu chỉnh năng lượng ở trạng thái cơ bản dao động tử điều hòa; năng lượng và hàm sóng trong phép gần đúng bậc nhất của hạt chuyển động trong trường xuyên tâm hay giếng thế đã được trình bày...

Trong đề tài này chúng tôi muốn tiếp cận lý thuyết nhiễu loạn bằng phương pháp toán tử và kí hiệu bra - ket nhằm đơn giản hoá công thức và giảm bớt khối lượng tính toán khi tính toán các gần đúng bậc cao – bậc ba trở lên. Bên cạnh đó việc sử dụng phương pháp này để giải bài toán chuyển động của nguyên tử Hydro trong trường điện từ như hiệu ứng Stark, hiệu ứng Zeeman hay bài toán nguyên tử Heli sẽ khá dễ dàng và thuận tiện hơn.

3. Mục tiêu nghiên cứu

Nghiên cứu lý thuyết nhiễu loạn ứng dụng giải một số bài toán cho nguyên tử trong cơ học lượng tử.

4. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

4.1. Đối tượng nghiên cứu

- Phương trình Schrodinger.
- Lý thuyết nhiễu loạn.

4.2. Phạm vi nghiên cứu

- Phương trình Schrodinger cho nguyên tử.
- Lý thuyết nhiễu loạn dừng: các bổ chính về năng lượng và hàm sóng.

5. Cách tiếp cận và phương pháp nghiên cứu

5.1. Cách tiếp cận

- Vận dụng kí hiệu Dirac và các công cụ tính toán của giải tích như tích phân suy rộng, tích phân để nghiên

5.2. Phương pháp nghiên cứu

- Nghiên cứu lý thuyết: Nghiên cứu tài liệu, phân tích, tổng hợp.

6. Đóng góp mới của đề tài

- Đóng góp lớn nhất của đề tài là làm rõ được quá trình vận dụng kí hiệu Dirac vào phương pháp lý thuyết nhiễu loạn từ đó ứng dụng để giải các bài toán nguyên tử chuyển động trong trường ngoài với độ chính xác cao.

7. Kết cấu của đề tài

Ngoài phần mở đầu, kết luận, danh mục tài liệu tham khảo, Đề tài gồm có hai chương:

1. Chương 1: Cơ sở lý thuyết. Đề tài đã trình bày một cách logic và hệ thống phương trình Schrodinger cho nguyên tử, phương pháp lý thuyết nhiễu loạn bằng cách vận dụng tối ưu kí hiệu Ket – bra.

2. Chương 2: Ứng dụng lý thuyết nhiễu loạn cho nguyên tử. Đề tài đã làm rõ được việc vận dụng lý thuyết nhiễu loạn để tính toán chính xác và rõ ràng các mức năng lượng bị tách ra khi nguyên tử đặt trong trường ngoài cũng như mức năng lượng ở trạng thái cơ bản của nguyên tử Heli.

Chương 1

CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1. PHƯƠNG TRÌNH SCHRODINGER.

Phương trình Schrodinger là một phương trình cơ bản của vật lý lượng tử mô tả sự biến đổi trạng thái lượng tử của một hệ vật lý theo thời gian, thay thế cho các định luật Newton và biến đổi Galileo trong vật lý cổ điển. Phương trình Schrodinger là nền tảng của vật lý lượng tử và chi phối tất cả các hiện tượng của thế giới vi mô. Nghiệm của phương trình Schrodinger không chỉ mô tả các hệ nguyên tử (nguyên tử, phân tử, hạt nhân, điện tử và các hạt cơ bản khác) mà cả các hệ vĩ mô, thậm chí có thể là toàn bộ vũ trụ. Phương trình này được đặt theo tên của nhà vật lý người Áo E. Schrodinger, người đã lần đầu tiên thiết lập nó vào năm 1926 [1-5].

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(r,t) \quad (1.1)$$

Trong đó: $\hat{H}$ là toán tử Hamilton của hệ gồm toán tử động năng chuyển động và thế năng tương tác $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(r,t)$ (1.2)

+ $\psi(r,t)$ là hàm sóng mô tả trạng thái của hệ.

Khi hệ lượng tử ở trạng thái dừng – trạng thái mà toán tử Hamilton của hệ không phụ thuộc tường minh vào thời gian thì phương trình Schrodinger trở thành:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.3)$$

$$\text{Hay: } \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (1.4)$$

Đối với bất cứ một hệ lượng tử nào: ion, nguyên tử, phân tử... lời giải phương trình Schrodinger cho hệ phải bao gồm đồng thời hai kết quả: hàm riêng $\psi(r)$ và trị riêng năng lượng E ứng với hàm riêng đó của $\hat{H}$. Về nguyên tắc,

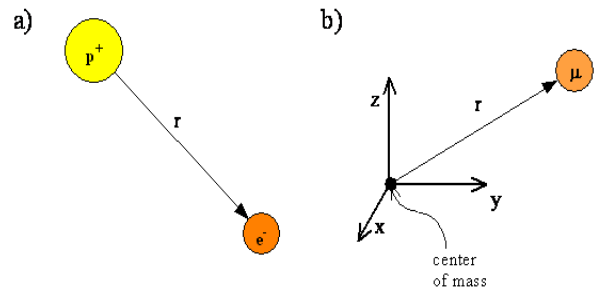
phương trình Schrodinger là một phương trình vi phân tuyến tính cấp hai chỉ giải được chính xác đối với một số ít hệ lượng tử, các trường hợp hệ lượng tử có nhiều electron chỉ giải được gần đúng.

1.1.1. Phương trình Schrodinger cho nguyên tử Hydro

Nguyên tử Hydro và các ion tương tự - nguyên tử có một electron là một hệ gồm một hạt nhân tích điện dương với điện tích $+Ze$ và một electron tích điện $-e$ chuyển động quanh hạt nhân. Một ion tương tự Hydro là một ion bao gồm một hạt nhân và chỉ có một electron, hạt nhân có thể có hai hay nhiều proton. Các ion He^+ , ion Li^{2+} ... là các ion tương tự Hydro [1-4]. Để thống nhất trong toàn bộ quá trình tính toán, các bài toán xây dựng cho nguyên tử Hydro và các ion tương tự hay nguyên tử Heli và các ion tương tự thì chúng tôi gọi ngắn gọn là bài toán cho nguyên tử Hydro hay bài toán cho nguyên tử Heli với chú ý rằng các kết quả thu được mang tính tổng quát hoàn toàn áp dụng được cho nguyên tử và các ion tương tự nó.

Nguyên tử Hydro là một hệ gồm hai hạt chuyển động xung quanh tâm khối lượng của chúng tương đương với chuyển động của một hạt có khối

lượng rút gọn $\mu = \frac{m_p + m_e}{m_p m_e}$. Hạt này



Hình 1.1: Mô hình nguyên tử Hydro

được xác định bởi bán kính vector $\vec{r}$ là vector xác định vị trí của electron so với hạt nhân (Hình 1.1).

Khi đó biểu thức thế năng Coulomb cho nguyên tử Hydro là:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.5)$$

Do đó Hamilton của hệ gồm động năng chuyển động và thế năng tương tác

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.6)$$

Từ (1.4) phương trình Schrodinger cho hệ có một electron này là:

$$\hat{H}\psi = E\psi \text{ hay } \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi \quad (1.7)$$

Phương trình Schrodinger cho nguyên tử Hydro đã được giải chính xác [1 - 4, 8]. Lời giải chính xác này là một mô hình lý tưởng cho việc kiểm chứng hiệu quả của các phương pháp gần đúng giải phương trình Schrodinger cho bài toán nguyên tử hay cụ thể hơn là phương pháp lý thuyết nhiễu loạn sử dụng trong nghiên cứu này. Lời giải phương trình (1.7) thu được biểu thức năng lượng của nguyên tử Hydro phụ thuộc vào số nguyên n được gọi là số lượng tử chính và hàm sóng phụ thuộc vào bộ số lượng tử n, l, m . Với l là số lượng tử quỹ đạo $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ và m là số lượng tử từ $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. Hay cụ thể hơn:

+ Năng lượng của electron trong nguyên tử Hydro:

$$E_n^0 = - \left[\frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = - \frac{1}{2a} \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) \quad (1.8)$$

với a là bán kính Bohr: $a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,529.10^{-10} m \quad (1.9)$

+ Các hàm sóng mô tả trạng thái của electron trong nguyên tử Hydro phụ thuộc vào bộ số lượng tử n, l, m : $\psi = \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ [8-10]:

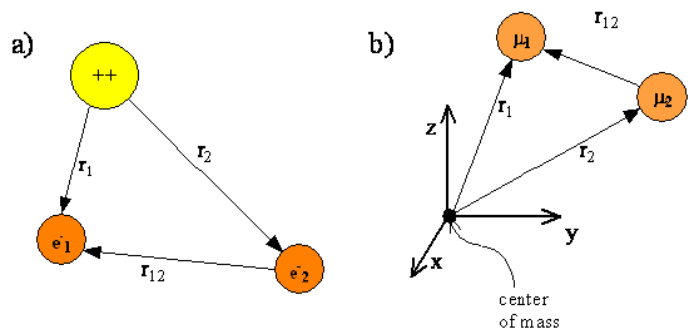
Bảng 1.1: Các hàm sóng mô tả trạng thái ứng với $n = 1, 2, 3$ của nguyên tử Hydro

n	l	m	Trạng thái	Hàm sóng ψ_{nlm}
1	0	0	1s	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a}}$
2	0	0	2s	$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-\frac{Zr}{2a}}$

	1	0	2p ₀	$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} re^{-\frac{Zr}{2a}} \cos \theta$
		± 1	2p _{± 1}	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} re^{-\frac{Zr}{2a}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
3	0	0	3s	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a} + 2\left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \right) e^{-\frac{Zr}{3a}}$
	1	0	3p ₀	$\psi_{310} = \frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(6\frac{Zr}{a} - \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \right) e^{-\frac{Zr}{3a}} \cos \theta$
		± 1	3p _{± 1}	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(6\frac{Zr}{a} - \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \right) e^{-\frac{Zr}{3a}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
	2	0	3d ₀	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a}} (3\cos^2 \theta - 1)$
		± 1	3d _{± 1}	$\psi_{32\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
		± 2	3d _{± 2}	$\psi_{32\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

1.1.2. Phương trình Schrodinger cho nguyên tử nhiều electron.

Nguyên tử nhiều electron đơn giản nhất là nguyên tử Heli. Nguyên tử Heli có hai electron với hệ tọa độ được xác định bởi hai bán kính vectơ $\vec{r}_1$ và $\vec{r}_2$ (Hình 1.2). Góc của hệ tọa độ được cố định tại hạt nhân. Cũng như nguyên tử



Hình 1.2: Mô hình nguyên tử Heli [8]

Hydro, hạt nhân của các nguyên tử nhiều electron nặng hơn nhiều so với electron nên hạt nhân được coi là tâm của khối lượng. Việc đưa gốc của hệ tọa độ tại hạt nhân cho phép loại trừ chuyển động tịnh tiến của tâm khối lượng khi

giải bài toán. Toán tử Hamilton cho nguyên tử Hydro đóng vai trò là điểm tham chiếu để viết toán tử Hamilton cho các nguyên tử có nhiều hơn một electron. Bắt đầu với hình thức chung giống như đã sử dụng cho nguyên tử Hydro, Hamilton của nguyên tử Heli gồm động năng chuyển động cho mỗi electron và thế năng Coulomb tương tác của mỗi electron tích điện âm với hạt nhân mang điện tích dương và thế năng tương tác lẫn nhau của từng cặp electron tích điện âm.

Hamilton của nguyên tử Heli là [1-4]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(r_1) + V(r_2) + V(r_{12}) \quad (1.10)$$

$$\text{trong đó } V(r_1) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}; V(r_2) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}; V(r_{12}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.11)$$

Dựa trên lời giải cho bài toán nguyên tử Hydro, chúng ta sẽ dự đoán được rằng lời giải chính xác cho phương trình Schrodinger nhiều electron trong phương trình (1.3) sẽ bao gồm một họ các hàm sóng nhiều electron, mỗi loại có một giá trị năng lượng riêng. Các hàm sóng và năng lượng này sẽ mô tả trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của nguyên tử nhiều electron, giống như các hàm sóng Hydro và năng lượng liên kết của chúng mô tả trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích của nguyên tử Hydro. Việc các electron tương tác thông qua lực đẩy Coulomb của chúng có nghĩa là một hàm sóng chính xác cho hệ nhiều electron sẽ là một hàm duy nhất phụ thuộc đồng thời vào tọa độ của tất cả các electron $\psi(r_1, r_2, \dots)$.

Tuy phần thế năng trong Hamilton của nguyên tử chỉ phụ thuộc vào bán kính vectơ nhưng việc tìm ra một lời giải chính xác cho phương trình Schrödinger cho các nguyên tử và phân tử nhiều electron ngay cả khi chỉ có hai electron là rất khó khăn. Các gần đúng cơ bản nhất đối với việc tìm ra lời giải chính xác là viết hàm sóng nhiều electron là một sản phẩm đơn giản của các hàm sóng đơn electron và lấy năng lượng của nguyên tử ở trạng thái được mô tả bởi hàm sóng đó là tổng năng lượng của mỗi electron riêng rẽ. Bằng cách làm như vậy, chúng tôi đã biến đổi một nguyên tử nhiều electron thành một tập hợp

các electron riêng lẻ nằm trong các quỹ đạo riêng lẻ do đó có thể xác định được các đặc tính và năng lượng của chúng. Các tính toán cụ thể sẽ được chúng tôi trình bày ở phần sau của đề tài.

1.2. LÝ THUYẾT NHIỄU LOẠN

Trong cơ học lượng tử, lý thuyết nhiễu loạn là một tập hợp các chuỗi gần đúng liên quan trực tiếp đến nhiễu loạn toán học để mô tả một hệ lượng tử phức tạp theo cách đơn giản hơn. Ý tưởng là bắt đầu với một hệ lượng tử đơn giản, trong đó một lời giải toán học đã được biết đến và thêm một Hamilton "nhiều loạn" bổ sung thể hiện sự nhiễu loạn yếu gây ra cho hệ. Nếu "nhiều" là không quá lớn, các đại lượng vật lý liên quan đến hệ nhiễu loạn (ví dụ: mức năng lượng và trạng thái riêng của nó) có thể được biểu thị dưới dạng "bổ chính" đối với các hệ đơn giản. Những bổ chính này là rất nhỏ và có thể được tính bằng các phương pháp gần đúng như chuỗi tiệm cận. Do đó, hệ vi mô phức tạp có thể được nghiên cứu dựa trên kiến thức về cái đơn giản hơn. Trong thực tế, lý thuyết này mô tả một hệ phức tạp chưa được giải quyết bằng cách sử dụng một hệ đơn giản hơn, đã được giải quyết [1-7].

Lý thuyết nhiễu loạn là một công cụ quan trọng để mô tả các hệ lượng tử thực, vì rất khó tìm ra các giải pháp chính xác cho phương trình Schrodinger với Hamilton có độ phức tạp vừa phải. Phương trình Schrodinger mà chúng ta biết các lời giải chính xác như nguyên tử Hydro, dao động điều hòa lượng tử và hạt trong hố thế là quá lý tưởng để mô tả đầy đủ hầu hết các trạng thái của hệ vi mô. Sử dụng lý thuyết nhiễu loạn, chúng ta có thể sử dụng các kết quả đã biết của những Hamilton đơn giản này để tạo ra các lời giải cho một loạt các hệ lượng tử phức tạp hơn. Lý thuyết nhiễu loạn được áp dụng nếu bài toán hiện tại không thể giải quyết chính xác, nhưng có thể được hình thành bằng cách thêm một thuật ngữ "nhiều" vào mô tả toán học của bài toán để có thể tìm lời giải chính xác.

Ví dụ, bằng cách thêm một thế nhiễu loạn vào mô hình cơ học lượng tử của nguyên tử Hydro, có thể tính được những thay đổi nhỏ trong các vạch quang phổ của Hydro do sự hiện diện của điện trường (hiệu ứng Stark) hay từ trường (hiệu ứng Zeeman) ...

1.2.1. Nhiều loạn dừng không suy biến

Bắt đầu với phương trình Schrodinger cho hệ lượng tử không bị nhiễu loạn và không phụ thuộc vào thời gian:

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (1.13)$$

Kí tự trên (0) để đặc trưng cho các đại lượng của hệ không bị nhiễu loạn. Các hàm riêng ψ_n^0 của Hamilton không bị nhiễu loạn $\hat{H}^0$ thỏa mãn điều kiện trực giao và chuẩn hoá $\langle \psi_n^0 | \psi_m^0 \rangle = \delta_{nm}$. Bây giờ đưa vào một nhiễu loạn cho Hamilton. Đặt $\hat{H}'$ là một Hamilton đại diện cho một nhiễu loạn vật lý yếu, chẳng hạn như thế năng tương tác được tạo ra bởi một trường bên ngoài và ε là một tham số nhỏ tùy ý $0 < \varepsilon < 1$ khi đó Hamilton toàn phần của hệ là:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \varepsilon \hat{H}' \quad (1.14)$$

Các mức năng lượng và trạng thái riêng của Hamilton bị nhiễu loạn một lần nữa được đưa ra bởi phương trình Schrodinger:

$$(\hat{H}^0 + \varepsilon \hat{H}') \psi_n = E_n \psi_n \quad (1.15)$$

Mục đích là biểu diễn E_n và ψ_n về năng lượng và hàm sóng của Hamilton không nhiễu loạn thông qua các bổ chính. Nếu nhiễu loạn là đủ yếu, có thể viết chúng như là một chuỗi lũy thừa của ε :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \varepsilon E_n^1 + \varepsilon^2 E_n^2 + \varepsilon^3 E_n^3 + \dots \\ \psi_n &= \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1 + \varepsilon^2 \psi_n^2 + \varepsilon^3 \psi_n^3 + \dots \end{aligned} \quad (1.16)$$

Các kí tự trên 0, 1, 2... để đặc trưng cho bậc của nhiễu loạn.

Vì nhiễu loạn là yếu, các mức năng lượng và hàm trạng thái không sai lệch quá nhiều so với các giá trị không bị nhiễu loạn của chúng và các giá trị này sẽ trở nên nhỏ hơn khi chúng ta xét đến các lũy thừa cao hơn của ε .

Thay thế việc mở rộng chuỗi lũy thừa vào phương trình Schrodinger (1.15), chúng ta thu được:

$$\begin{aligned} &(\hat{H}^0 + \varepsilon \hat{H}') (\psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1 + \varepsilon^2 \psi_n^2 + \varepsilon^3 \psi_n^3 + \dots) \\ &= (E_n^0 + \varepsilon E_n^1 + \varepsilon^2 E_n^2 + \varepsilon^3 E_n^3 + \dots) (\psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1 + \varepsilon^2 \psi_n^2 + \varepsilon^3 \psi_n^3 + \dots) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Khai triển phương trình này và so sánh các hệ số của mỗi lũy thừa ε dẫn đến một chuỗi các phương trình vô hạn.

$$\begin{aligned} & \hat{H}^0 \psi_n^0 + \varepsilon \left(\hat{H}^0 \psi_n^1 + \hat{H}^1 \psi_n^0 \right) + \varepsilon^2 \left(\hat{H}^0 \psi_n^2 + \hat{H}^1 \psi_n^1 \right) + \varepsilon^3 \left(\hat{H}^0 \psi_n^3 + \hat{H}^1 \psi_n^2 \right) + \dots \\ &= E_n^0 \psi_n^0 + \varepsilon \left(E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0 \right) + \varepsilon^2 \left(E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0 \right) + \\ &+ \varepsilon^3 \left(E_n^0 \psi_n^3 + E_n^1 \psi_n^2 + E_n^2 \psi_n^1 + E_n^3 \psi_n^0 \right) + \dots \end{aligned} \quad (1.18)$$

Phương trình bậc không đơn giản là phương trình Schrodinger cho hệ không bị nhiễu loạn. Phương trình bậc nhất, bậc hai, bậc ba,... là:

$$\begin{aligned} (\varepsilon^0) \dots & \quad \hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \\ (\varepsilon^1) \dots & \quad \hat{H}^0 \psi_n^1 + \hat{H}^1 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0 \\ (\varepsilon^2) \dots & \quad \hat{H}^0 \psi_n^2 + \hat{H}^1 \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0 \\ (\varepsilon^3) \dots & \quad \hat{H}^0 \psi_n^3 + \hat{H}^1 \psi_n^2 = E_n^0 \psi_n^3 + E_n^1 \psi_n^2 + E_n^2 \psi_n^1 + E_n^3 \psi_n^0 \\ & \dots \end{aligned} \quad (1.19)$$

1.2.1.1. Bỏ chính bậc 1 của năng lượng và hàm sóng

Phương trình Schrodinger cho gần đúng bậc nhất:

$$\hat{H}^0 \psi_n^1 + \hat{H}^1 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0 \quad (1.20a)$$

Đưa kí hiệu Ket $|\rangle$ vào phương trình trên ta được:

$$\hat{H}^0 |\psi_n^1\rangle + \hat{H}^1 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^1\rangle + E_n^1 |\psi_n^0\rangle \quad (1.20b)$$

Nhân về bên trái của (1.20b) với $\langle \psi_n^0 |$ ta được:

$$\langle \psi_n^0 | \hat{H}^0 | \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_n^0 | \hat{H}^1 | \psi_n^0 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle \quad (1.21)$$

Vì toán tử không nhiễu loạn Hamilton $\hat{H}^0$ là ecmit nên:

$$\langle \psi_n^0 | \hat{H}^0 | \psi_n^1 \rangle = \langle \hat{H}^0 \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle = E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle \quad (1.22)$$

và các hàm riêng của toán tử không nhiễu loạn Hamilton $\hat{H}^0$ đã được chuẩn hoá $\langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle = 1$ nên:

$$0 = E_n^1 - \langle \psi_n^0 | \hat{H}^1 | \psi_n^0 \rangle \quad (1.23)$$

Vậy bổ chính gần đúng bậc nhất về năng lượng là:

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \quad (1.24)$$

Đây chỉ đơn giản là giá trị trung bình của Hamilton nhiễu loạn trong khi hệ lượng tử đang ở trạng thái không bị nhiễu loạn. Kết quả này có thể được diễn giải theo cách sau: giả sử nhiễu loạn được áp dụng, nhưng ta giữ cho hệ ở trạng thái lượng tử $|\psi_n^0\rangle$ đó là một trạng thái lượng tử hợp lệ mặc dù không còn là nguồn gốc năng lượng. Sự nhiễu loạn làm cho năng lượng trung bình của trạng thái này tăng lên một lượng $\langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$. Tuy nhiên, sự thay đổi năng lượng thực sự khác nhau, bởi vì hàm sóng của hệ khi bị nhiễu loạn không hoàn toàn giống như $|\psi_n^0\rangle$.

Tiếp theo chúng tôi thiết lập bổ chính gần đúng bậc nhất về hàm sóng:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \psi_n^0 + \hat{H}' \psi_n^0 &= E_n^0 \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^0 \\ \rightarrow (\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_n^1 &= -\hat{H}' \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^0 \end{aligned} \quad (1.25)$$

$$\text{Khai triển hàm sóng } \psi_n^1 \text{ theo các hàm } \psi_m^0: \psi_n^1 = \sum_{m \neq n} C_m^1 \psi_m^0 \quad (1.26)$$

với C_m^1 là hệ số khai triển hàm sóng trong gần đúng bậc nhất. Thế (1.26) vào (1.25) thu được:

$$\begin{aligned} (\hat{H}^0 - E_n^0) \sum_m C_m^1 \psi_m^0 &= -\hat{H}' \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^0 \\ \rightarrow \sum_m C_m^1 (\hat{H}^0 - E_n^0) \psi_m^0 &= -\hat{H}' \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^0 \\ \rightarrow \sum_m C_m^1 (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 &= -\hat{H}' \psi_n^0 + E_n^1 \psi_n^0 \end{aligned} \quad (1.27)$$

Nhân về bên trái của (1.27) với $\langle \psi_k^0 |$ ta được:

$$\begin{aligned} \sum_m C_m^1 (E_m^0 - E_n^0) \langle \psi_k^0 | \psi_m^0 \rangle &= -\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle + E_n^1 \langle \psi_k^0 | \psi_n^0 \rangle \\ \rightarrow \sum_m C_m^1 (E_m^0 - E_n^0) \delta_{km} &= -\langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle + E_n^1 \delta_{kn} \end{aligned} \quad (1.28)$$

Khi $k = m$ ta được:

$$C_m^1(E_m^0 - E_n^0) = E_n^1 \delta_{mn} - \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

Khi $m = n$ ta thu được bổ chính gần đúng bậc nhất về năng lượng E_n^1 như (1.24),
khi $m \neq n$ ta được:

$$\begin{aligned} \rightarrow C_m^1(E_m^0 - E_n^0) &= -\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \\ \rightarrow C_m^1 &= \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \end{aligned} \quad (1.29)$$

Do vậy:

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad (1.30)$$

ở đây $H'_{mn} = \langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$ là yếu tố ma trận của Hamilton nhiễu loạn

Vậy năng lượng và hàm sóng của hệ lượng tử ở gần đúng bậc nhất là:

$$E_n = E_n^0 + \varepsilon E_n^1 = E_n^0 + \varepsilon \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \quad (1.31)$$

$$\psi_n^1 = \psi_n^0 + \varepsilon \psi_n^1 = \psi_n^0 + \varepsilon \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 = \psi_n^0 + \varepsilon \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad (1.32)$$

1.2.1.2. Bổ chính bậc 2 của năng lượng và hàm sóng.

Phương trình Schrodinger cho gần đúng bậc hai

$$\hat{H}^0 \psi_n^2 + \hat{H}' \psi_n^1 = E_n^0 \psi_n^2 + E_n^1 \psi_n^1 + E_n^2 \psi_n^0 \quad (1.33)$$

Khai triển hàm sóng ψ_n^2 và ψ_n^1 theo các hàm ψ_n^0 :

$$\psi_n^2 = \sum_{m \neq n} C_m^2 \psi_m^0 \quad \text{và} \quad \psi_n^1 = \sum_{m \neq n} C_m^1 \psi_m^0 \quad (1.34)$$

với C_m^2 là hệ số khai triển hàm sóng trong gần đúng bậc hai. Thế (1.34) vào (1.33) ta được:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \sum_m C_m^2 \psi_m^0 + \hat{H}' \sum_m C_m^1 \psi_m^0 &= E_n^0 \sum_m C_m^2 \psi_m^0 + E_n^1 \sum_m C_m^1 \psi_m^0 + E_n^2 \psi_n^0 \\ \rightarrow \sum_m C_m^2 (\hat{H}^0 \psi_m^0 - E_n^0 \psi_m^0) + \hat{H}' \sum_m C_m^1 \psi_m^0 &= E_n^1 \sum_m C_m^2 \psi_m^0 + E_n^2 \psi_n^0 \\ \rightarrow \sum_m C_m^2 (E_m^0 - E_n^0) \psi_m^0 + \hat{H}' \sum_m C_m^1 \psi_m^0 &= E_n^1 \sum_m C_m^2 \psi_m^0 + E_n^2 \psi_n^0 \end{aligned} \quad (1.35)$$

Nhân về bên trái của (1.35) với $\langle \psi_k^0 |$ ta được:

$$\begin{aligned} \sum_m C_m^2 (E_m^0 - E_n^0) \langle \psi_k^0 | \psi_m^0 \rangle + \sum_m C_m^1 \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle &= \sum_m C_m^1 E_n^1 \langle \psi_k^0 | \psi_m^0 \rangle + E_n^2 \langle \psi_k^0 | \psi_n^0 \rangle \\ \sum_m C_m^2 (E_m^0 - E_n^0) \delta_{km} + \sum_m C_m^1 H'_{km} &= \sum_m C_m^1 E_n^1 \delta_{km} + E_n^2 \delta_{kn} \end{aligned} \quad (1.36)$$

Nếu $k = m \rightarrow \delta_{km} = 1$ từ (1.36) ta được:

$$(E_k^0 - E_n^0) C_k^2 + \sum_m C_k^1 H'_{km} = C_k^1 E_n^1 + E_n^2 \delta_{kn} \quad (1.37)$$

Khi $k = n \rightarrow \delta_{kn} = 1$ ta thu được biểu thức cho bổ chính bậc 2 của năng lượng:

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^1 \rangle \quad (1.38)$$

Với bổ chính bậc một của hàm sóng ψ_n^1 được tính ở (1.30) ta được:

$$E_n^2 = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^1 \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (1.39)$$

$$\rightarrow E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

Khi $k \neq n \rightarrow \delta_{kn} = 0$ ta thu được biểu thức của hệ số khai triển cho bổ chính bậc

2 của hàm sóng:

$$\begin{aligned} (E_k^0 - E_n^0) C_k^2 &= -\sum_m C_m^1 \langle \psi_k^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle + C_k^1 \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \\ \rightarrow (E_k^0 - E_n^0) C_k^2 &= -\sum_m C_m^1 H'_{km} + C_k^1 H'_{nn} \\ \rightarrow C_k^2 &= -\sum_m C_m^1 \frac{H'_{km}}{E_k^0 - E_n^0} + C_k^1 \frac{H'_{nn}}{E_k^0 - E_n^0} \\ \rightarrow C_k^2 &= -\sum_m C_m^1 \frac{H'_{km}}{E_k^0 - E_n^0} + C_k^1 \frac{H'_{nn}}{E_k^0 - E_n^0} \\ \rightarrow C_k^2 &= \sum_m \frac{H'_{mn} H'_{km}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} + \frac{H'_{kn} H'_{nn}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Điều này có nghĩa là phương pháp này áp dụng tốt khi các yếu tố ma trận của toán tử nhiễu loạn là nhỏ so với khoảng cách giữa các miền năng lượng của hệ không nhiễu loạn.

Vậy năng lượng và hàm sóng của hệ ở gần đúng bậc hai là:

$$\begin{aligned}
E_n &= E_n^0 + \varepsilon E_n^1 + \varepsilon^2 E_n^2 = E_n^0 + \varepsilon \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle + \varepsilon^2 \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \\
&= E_n^0 + \varepsilon H'_{nn} + \varepsilon^2 \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^0 - E_m^0} \\
\psi_n &= \psi_n^0 + \varepsilon \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \\
&\quad + \varepsilon^2 \sum_{m \neq n} \left(\sum_{k \neq n} \frac{H'_{mn} H'_{km}}{(E_n^0 - E_m^0)(E_n^0 - E_k^0)} + \frac{H'_{kn} H'_{nn}}{(E_n^0 - E_k^0)^2} \right) \psi_m^0
\end{aligned} \tag{1.41}$$

1.2.1.3. Bỏ chính bậc cao của năng lượng.

Bằng cách làm tương tự ta xác định được bỏ chính bậc 3 của năng lượng như sau:

$$\hat{H}^0 \psi_n^3 + \hat{H}' \psi_n^2 = E_n^0 \psi_n^3 + E_n^1 \psi_n^2 + E_n^2 \psi_n^1 + E_n^3 \psi_n^0 \tag{1.42}$$

Nhân về bên trái của với $\langle \psi_n^0 |$ ta được:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_n^0 | \hat{H}^0 | \psi_n^3 \rangle + \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^2 \rangle &= E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^3 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + \\
&\quad + E_n^2 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^3 \langle \psi_n^0 | \psi_n^0 \rangle
\end{aligned} \tag{1.43}$$

Chú ý tới tính chất ecmit của toán tử Haminton $\hat{H}^0$ và tính chuẩn hoá của các hàm ψ_n^0 ta được:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^2 \rangle &= E_n^0 \langle \psi_n^0 | \psi_n^3 \rangle + E_n^1 \langle \psi_n^0 | \psi_n^2 \rangle + E_n^2 \langle \psi_n^0 | \psi_n^1 \rangle \\
\rightarrow E_n^3 &= \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^2 \rangle
\end{aligned} \tag{1.44}$$

Tương tự ta có các bỏ chính bậc cao của năng lượng

$$\begin{aligned}
E_n^4 &= \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^3 \rangle \\
E_n^5 &= \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^4 \rangle \\
&\dots
\end{aligned} \tag{1.45}$$

Như vậy các bổ chính bậc cao hoàn toàn tìm được khi biết các bổ chính bậc thấp hơn của nó. Độ chính xác của nghiệm sẽ phụ thuộc vào bậc của bổ chính.

1.2.2. Nhiễu loạn dừng có suy biến

Bây giờ chúng ta hãy phát triển lý thuyết nhiễu loạn để xác định phổ năng lượng và các hàm sóng của một hệ có các trạng thái bị nhiễu loạn và đang suy biến. Sự suy biến xảy ra khi có nhiều hơn một trạng thái có thể có của một hệ có cùng một giá trị năng lượng. Nếu thực hiện phép đo năng lượng của một trong những trạng thái suy biến này, và sau đó đo năng lượng của trạng thái suy biến khác, mặc dù cả hai đều là trạng thái phân biệt, ta sẽ chỉ nhận được kết quả tương tự. Như vậy sẽ không thể phân biệt được hai trạng thái này và theo tính toán hai trạng thái sẽ xuất hiện giống hệt nhau [1-5].

Mặt khác, khi có suy biến lý thuyết nhiễu loạn mà chúng ta đã nghiên cứu trước đây sẽ không sử dụng được. Để thấy điều này, chúng ta chỉ cần nhìn vào bổ chính bậc hai của năng lượng:

$$\begin{aligned}
E_n &= E_n^0 + \varepsilon E_n^1 + \varepsilon^2 E_n^2 \\
&= E_n^0 + \varepsilon \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle + \varepsilon^2 \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_m^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}
\end{aligned}$$

Nếu hai trạng thái riêng của Haminton $\hat{H}_0$ là $|\psi_n^0\rangle$ và $|\psi_m^0\rangle$ có cùng trị riêng năng lượng hay $E_n^0 = E_m^0$ thì $\frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \rightarrow \infty$

Giả sử rằng trạng thái cơ bản của $\hat{H}^0$ có f trạng thái suy biến (suy biến bậc f) tức là trị riêng E_n^0 tương ứng với f hàm sóng ψ_{nk}^0 . Nếu một thế năng nhiễu loạn được đưa vào để phá hủy tính đối xứng cho phép suy biến này, trạng thái cơ bản E_n^0 sẽ phân tách thành f mức năng lượng riêng biệt E_{nk}^0 , mỗi mức

con này tương ứng với một hàm sóng ψ_{nk}^0 . Một trong những mục đích chính của lý thuyết nhiễu loạn dừng có suy biến là cho phép chúng ta tính toán những mức năng lượng mới này, chúng đã trở nên khác biệt do ảnh hưởng của nhiễu loạn. Như trong trường hợp không suy biến, chúng ta bắt đầu bằng cách mở rộng các hàm sóng không bị nhiễu loạn.

Từ (1.20) phương trình Schrodinger trong gần đúng bậc nhất có dạng:

$$\hat{H}^0 \psi_n^1 + \hat{H}' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \psi_n^0$$

Nhận thấy mỗi hàm sóng ψ_n^0 là tổ hợp tuyến tính các hàm sóng ψ_{nk}^0 của toán tử Hamilton $\hat{H}^0$:

$$\psi_n^0 = \sum_k a_{nk} \psi_{nk}^0 \quad (1.46)$$

Thế (1.46) vào ta có:

$$\hat{H}^0 \psi_n^1 + \hat{H}' \sum_k a_{nk} \psi_{nk}^0 = E_n^0 \psi_n^1 + E_n^1 \sum_k a_{nk} \psi_{nk}^0 \quad (1.47)$$

Nhân về bên trái của (1.47) với $\langle \psi_{nj}^0 |$, $j \neq n$ ta được:

$$\langle \psi_{nj}^0 | \hat{H}^0 \psi_n^1 \rangle + \langle \psi_{nj}^0 | \hat{H}' \sum_k a_{nk} \psi_{nk}^0 \rangle = E_n^0 \langle \psi_{nj}^0 | \psi_n^1 \rangle + E_n^1 \sum_k a_{nk} \langle \psi_{nj}^0 | \psi_{nk}^0 \rangle$$

Vì toán tử Hamilton là toán tử ecmit nên:

$$\langle \psi_{nj}^0 | \hat{H}^0 \psi_n^1 \rangle = \langle \hat{H}^0 \psi_{nj}^0 | \psi_n^1 \rangle = E_n^0 \langle \psi_{nj}^0 | \psi_n^1 \rangle$$

Do vậy:

$$\begin{aligned} \sum_k a_{nk} \langle \psi_{nj}^0 | \hat{H}' \psi_{nk}^0 \rangle &= \sum_k a_{nk} E_n^1 \langle \psi_{nj}^0 | \psi_{nk}^0 \rangle \\ \sum_k a_{nk} \left(\langle \psi_{nj}^0 | \hat{H}' \psi_{nk}^0 \rangle - E_n^1 \langle \psi_{nj}^0 | \psi_{nk}^0 \rangle \right) &= 0 \\ \sum_k \left(H'_{jk} - E_n^1 \delta_{jk} \right) a_{nk} &= 0 \end{aligned} \quad (1.48)$$

$$\text{Ở đây } H'_{jk} = \langle \psi_{nj}^0 | \hat{H}' \psi_{nk}^0 \rangle \text{ và } \delta_{jk} = \langle \psi_{nj}^0 | \psi_{nk}^0 \rangle \quad (1.49)$$

Đây là hệ phương trình tuyến tính có thể viết dưới dạng tường minh:

$$\begin{aligned}
(H'_{11} - E_n^1)a_{n1} + H'_{12}a_{n2} + \dots + H'_{1f}a_{nf} &= 0 \\
H'_{21}a_{n1} + (H'_{22} - E_n^1)a_{n2} + \dots + H'_{2f}a_{nf} &= 0 \\
\dots & \\
H'_{f1}a_{n1} + H'_{f2}a_{n2} + \dots + (H'_{ff} - E_n^1)a_{nf} &= 0
\end{aligned} \tag{1.50}$$

Hệ phương trình trên có nghiệm khi định thức của hệ bằng không:

$$\begin{vmatrix}
H'_{11} - E_n^1 & H'_{12} & \dots & H'_{1f} \\
H'_{21} & H'_{22} - E_n^1 & \dots & H'_{2f} \\
\dots & \dots & \dots & \dots \\
H'_{f1} & H'_{f2} & \dots & H'_{ff} - E_n^1
\end{vmatrix} = 0 \tag{1.51}$$

Giải phương trình trên ta được f nghiệm đối với E_n^1 từ đó tìm được:

$$E_{nk} = E_n^0 + E_{nk}^1 \quad \begin{cases} E_{n1} = E_n^0 + E_{n1}^1 \\ E_{n2} = E_n^0 + E_{n2}^1 \\ \dots \\ E_{nf} = E_n^0 + E_{nf}^1 \end{cases} \tag{1.52}$$

Hay:

Không có nhiễu loạn

$$E_n^0 \quad \begin{vmatrix} \psi_{n1}^0 \\ \psi_{n2}^0 \\ \dots \\ \psi_{nf}^0 \end{vmatrix}$$

Có nhiễu loạn

$$E_n^0 \quad \begin{vmatrix} E_{n1} & \psi_{n1}^0 \\ E_{n2} & \psi_{n2}^0 \\ \dots & \dots \\ E_{nf} & \psi_{nf}^0 \end{vmatrix}$$

Như vậy trong chương này chúng tôi đã áp dụng tối ưu phương pháp toán tử và kí hiệu Dirac để tìm các bổ chính bậc 1, bậc 2 và bậc 3 của lý thuyết nhiễu loạn. Bên cạnh đó ma trận hiệu chỉnh mức năng lượng ở trạng thái suy biến cũng được thiết lập. Phương pháp này là ngắn gọn và rất thuận tiện khi áp dụng cho bài toán nguyên tử ở chương 2.

Chương 2

ỨNG DỤNG LÝ THUYẾT NHIỄU LOẠN CHO NGUYÊN TỬ

Trong chương này, chúng ta sẽ áp dụng lý thuyết nhiễu loạn cho trường hợp thực tế cơ bản và đơn giản nhất đó là nguyên tử Hydro và các ion tương tự trong trường ngoài. Điều này sẽ cho phép chúng ta hiểu cấu trúc tinh tế của các vạch quang phổ của nguyên tử Hydro, sự tách mức năng lượng trong hiệu ứng Stark, hiệu ứng Zeeman... Ngoài ra còn có thể tính được mức năng lượng ở trạng thái cơ bản của nguyên tử hai electron – Heli.

2.1. BÀI TOÁN NHIỄU LOẠN CHO NGUYÊN TỬ HYDRO KHI ĐẶT TRONG TRƯỜNG NGOÀI.

Các electron trong nguyên tử được đặc trưng bởi một tập hợp các giá trị năng lượng ở các trạng thái khác nhau. Khi bị kích thích bởi quá trình đốt nóng hoặc bắn phá electron trong ống phóng điện... nguyên tử được kích thích đến một mức trên trạng thái cơ bản. Khi trở về trạng thái năng lượng thấp hơn, nó phát ra một photon có năng lượng tương ứng với sự chênh lệch năng lượng giữa hai mức này. Photon này ứng với một phổ rời rạc, phản ánh bản chất lượng tử của các mức năng lượng. Với sự có mặt của trường ngoài như điện trường hay từ trường, những mức năng lượng này bị tách ra thành nhiều mức năng lượng khác nhau. Bằng lý thuyết nhiễu loạn hoàn toàn tính toán được các mức năng lượng bị tách ra này.

2.1.1. Nguyên tử Hydro trong điện trường.

Sự phân tách các vạch quang phổ của một nguyên tử với sự có mặt của một điện trường bên ngoài được gọi là hiệu ứng Stark. Hiệu ứng Stark lần đầu tiên được nhà vật lý người Đức J. Stark chú ý vào năm 1913, và là do sự phân tách một phần sự suy biến n^2 của các nguyên tử một electron. Ông đã quan sát sự phân tách của các dãy Balmer trong điện trường cỡ 100.000 V/cm [1-4,9,10]. Trong bài toán này, chúng tôi sử dụng lý thuyết nhiễu loạn để làm rõ quá trình tính toán các mức năng lượng bị chia tách khi Hamilton của nguyên tử một electron trong điện trường ξ không đổi, đồng nhất, chỉ theo hướng z.

Khi đặt nguyên tử Hydro vào điện trường đều có cường độ yếu ξ ($\xi < 10^5 \text{ V/cm}$) và giả sử điện trường hướng theo trục z thì Hamilton của hệ có dạng:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - e\xi z \quad (2.1)$$

Trong đó $\hat{H}' = -e\xi z$ là Hamilton nhiễu loạn.

Theo (1.8) các mức năng lượng không nhiễu loạn của nguyên tử Hydro phụ thuộc vào số lượng tử chính n :

$$E_n^0 = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (2.2)$$

nên độ suy biến tổng quát của các mức năng lượng này là n^2 . Do đó số các yếu tố ma trận trong phương trình (1.51) là n^2 . Bảng hiển thị dưới đây tương ứng với hiệu ứng Stark trong nguyên tử Hydro trong trường hợp $n = 2, 3, 4$.

Bảng 2.1: Tổng các phần tử ma trận trong hiệu ứng Stark trong nguyên tử Hydro khi $n = 2, 3, 4$.

n	l	m	Ma trận	Tổng các phần tử
2	0; 1	0; ± 1	4x4	16
3	0; 1; 2	0; ± 1 ; ± 2	9x9	81
4	0; 1; 2; 3	0; ± 1 ; ± 2 ; ± 3	16x16	256

Các phần tử ma trận (1.51) được tính theo (1.49) và biểu diễn hàm sóng qua các số lượng tử nên (1.49) trở thành: $H'_{jk} = \langle nlm | \hat{H}' | nl'm' \rangle$. (2.3)

Hay:

$$\langle nlm | \hat{H}' | nl'm' \rangle = \langle nlm | -e\xi z | nl'm' \rangle = -e\xi \int_0^\infty R_{nl}(r) r^3 R_{nl'}(r) dr \cdot \int_\Omega Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin\theta \cos\theta d\Omega \quad (2.4)$$

Do tính đối xứng của hàm sóng ψ_{nlm} và trường ngoài $\hat{H}'$ nên các phần tử của ma trận (1.49) sẽ:

- (i.) Triệt tiêu khi $m = m'$;
- (ii.) Triệt tiêu khi $l' = l \pm 1$;
- (iii.) Giống nhau trong trường hợp m và $-m$.

(2.5)

Khi nguyên tử Hydro ở trạng thái cơ bản $n = 1$ năng lượng không bị suy biến. Xét sự tách mức năng lượng thứ hai và thứ ba của nguyên tử và bài toán chỉ xét đến bổ chính bậc nhất cho năng lượng.

2.1.1.1. Hiệu ứng Stark với $n = 2$

Khi $n = 2$, mức năng lượng E_2^0 có độ suy biến là $n^2 = 4$ các hàm sóng tương ứng là:

$$|1\rangle = |211\rangle, |2\rangle = |21-1\rangle, |3\rangle = |210\rangle, |4\rangle = |200\rangle$$

Các mức năng lượng bị tách ra được tính theo phương trình:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_2^1 & H'_{12} & H'_{13} & H'_{14} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_2^1 & H'_{23} & H'_{24} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} - E_2^1 & H'_{34} \\ H'_{41} & H'_{42} & H'_{43} & H'_{44} - E_2^1 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.6)$$

Theo (2.5) các yếu tố của ma trận (2.6) là: $H'_{34} = H'_{43} \neq 0$ còn các yếu tố ma trận khác bằng không nên (2.6) trở thành:

$$\begin{vmatrix} -E_2^1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -E_2^1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^1 & H'_{34} \\ 0 & 0 & H'_{43} & -E_2^1 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.7)$$

Các yếu tố của ma trận (2.7) được tính:

$$\begin{aligned} H'_{34} = H'_{43} &= \langle 3 | H | 4 \rangle \\ &= e\xi \frac{1}{2\pi a} \frac{1}{8a^3} \int \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a} r e^{-r/2a} \cos\theta (r \cos\theta) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= \frac{e\xi}{2\pi a \cdot 8a^3} \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/a} r^4 dr \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e\xi}{2\pi a.8a^3} 2\pi \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/a} r^4 dr \int_0^\pi \cos^2\theta d(-\cos\theta) \\
&= \frac{e\xi}{8a^4} \left(-\frac{\cos^3\theta}{3}\right) \Big|_0^\pi \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/a} r^4 dr \\
&= \frac{e\xi}{8a^4} \frac{2}{3} \left[\int_0^\infty e^{-r/a} r^4 dr - \frac{1}{2a} \int_0^\infty e^{-r/a} r^5 dr \right]
\end{aligned}$$

Sử dụng kết quả của tích phân Poisson ta được

$$H'_{34} = H'_{43} = \frac{e\xi}{12a^4} \left(4!a^5 - \frac{1}{2a}5!a^6\right) = -3ae\xi \quad (2.8)$$

Như vậy các yếu tố của ma trận (2.7) là: $H'_{34} = H'_{43} = -3ae\xi$ còn các yếu tố ma trận khác bằng không. Thế vào phương trình (2.7) thu được

$$E_{21} = E_2^0, E_{22} = E_2^0 + 3e\xi a, E_{23} = E_2^0 - 3e\xi a \quad (2.9)$$

Kết quả là do có nhiều loạn một vạch E_2^0 suy biến bội 4 đã tách thành ba vạch.

2.1.1.2. Hiệu ứng Stark với $n = 3$

Tiếp theo xét sự phân tách mức năng lượng thứ ba của nguyên tử Hydro. Mức năng lượng E_3^0 có độ bội suy biến $n^2 = 9$ nên các hàm sóng tương ứng:

$$\begin{aligned}
|1\rangle &= |322\rangle, |2\rangle = |32-2\rangle, |3\rangle = |321\rangle, |4\rangle = |311\rangle, |5\rangle = |32-1\rangle \\
|6\rangle &= |31-1\rangle, |7\rangle = |320\rangle, |8\rangle = |310\rangle, |9\rangle = |300\rangle
\end{aligned} \quad (2.10)$$

Theo (2.5) phương trình (1.51) trở thành:

$$\begin{pmatrix}
-E_3^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -E_3^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -E_3^1 & A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & A & -E_3^1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -E_3^1 & B & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & B & -E_3^1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -E_3^1 & C & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C & -E_3^1 & D \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & -E_3^1
\end{pmatrix} = 0 \quad (2.11)$$

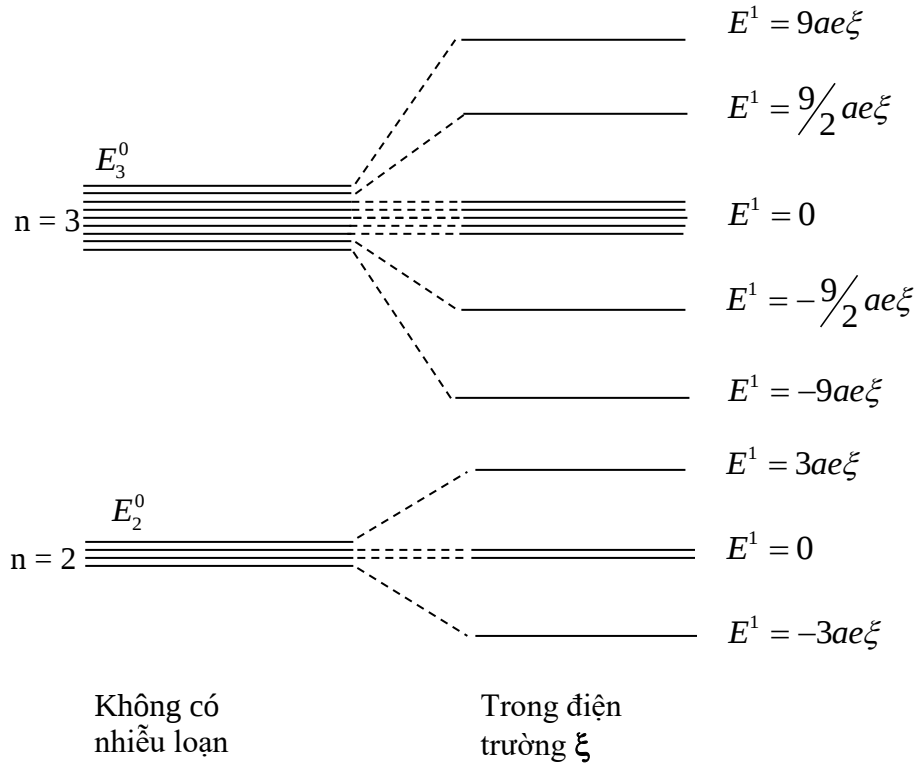
Theo (1.49) các yếu tố của ma trận được tính:

$$\begin{aligned}
A &= \langle 4 | \hat{H}' | 3 \rangle = \langle 311 | \hat{H}' | 321 \rangle = -e\xi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{31} R_{32} Y_{11}^* Y_{21} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\
&= e\xi \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \frac{1}{(3a)^3} \frac{4\sqrt{2}}{9} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{6a}\right) r^3 \left(\frac{r}{a}\right)^3 e^{-2r/3a} dr \times \\
&\quad \times \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin^2 \theta d(\cos \theta) \int_0^{2\pi} e^{-i\phi} e^{i\phi} d\phi \\
&= 2\pi \frac{2e\xi a}{3^7 \pi} \int_0^\infty \left(1 - \frac{r}{6a}\right) r^6 \left(\frac{r}{a}\right)^3 e^{-2r/3a} dr \int_0^\pi \cos^2 \theta (1 - \cos^2 \theta) d(\cos \theta) \\
&= -\frac{16e\xi a}{3^8 \cdot 5} \left(\frac{6!}{(2/3)^7} - \frac{1}{6} \frac{7!}{(2/3)^8} \right) = \frac{9}{2} e\xi a
\end{aligned} \tag{2.12}$$

$$\text{Tương tự ta có: } B = \frac{9}{2} e\xi a, \quad C = 3\sqrt{3}e\xi a, \quad D = 3\sqrt{6}e\xi a \tag{2.13}$$

Như vậy dưới tác dụng của điện trường đều, mức năng lượng suy biến bậc 9 tách thành 5 mức năng lượng

$$E = E_3^0, E = E_3^0 \pm \frac{9}{2} e\xi a, E = E_3^0 \pm 9e\xi a \tag{2.14}$$



Hình 2.1: Hiệu ứng Stark cho nguyên tử Hydro với $n = 2$ và $n = 3$

Như vậy sau khi xem xét hiệu ứng Stark với $n = 2$ và $n = 3$ nhận thấy khi nguyên tử Hydro đặt trong điện trường ngoài sự suy biến các mức năng lượng đã giảm xuống (Hình 2.1). Nhiễu loạn đã không khử hoàn toàn sự suy biến. Các mức năng lượng bị tách ra do nhiễu loạn tỉ lệ với độ lớn của cường độ điện trường ξ nên gọi là hiệu ứng Stark tuyến tính.

2.1.2. Nguyên tử Hidro trong từ trường

Trước khi xét phổ của nguyên tử Hydro trong từ trường ngoài chúng tôi xét đến sự ảnh hưởng hiệu ứng tương đối tính và tương tác spin – quỹ đạo đến cấu trúc phổ của nguyên tử Hydro. Hay áp dụng lý thuyết nhiễu loạn để tính toán cấu trúc tinh tế của nguyên tử Hydro.

2.1.2.1. Cấu trúc tinh tế của nguyên tử Hydro

Khi chú ý đến hiệu ứng tương đối tính thì hạt electron có khối lượng nghỉ m chuyển động với vận tốc v có năng lượng và động lượng được biểu diễn như sau[7,9,10]:

$$E = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} c^2; \quad p = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} v \quad (2.15)$$

$$\text{Mối liên hệ giữa chúng là: } E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (2.16)$$

Khi đó toán tử động năng của electron:

$$\hat{T} = \hat{E} - m_e c^2 = \sqrt{\hat{p}^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 = m_e c^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\hat{p}}{m_e c} \right)^2} - 1 \right) \quad (2.17)$$

Khai triển theo chuỗi lũy thừa thu được:

$$\hat{T} = m_e c^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\hat{p}}{m_e c} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\hat{p}}{m_e c} \right)^4 + \dots \right] = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \dots \quad (2.18)$$

Số hạng đầu tiên của chuỗi chính là động năng trong vật lý cổ điển. Số hạng thứ hai là gần đúng bậc thấp nhất – bậc 1 của toán tử động năng khi xét đến hiệu

ứng tương đối tính. Chúng tôi xem xét ảnh hưởng của loại hiệu chỉnh này đến mức năng lượng của nguyên tử Hydro.

Như vậy Hamilton của nguyên tử Hydro khi xét đến gần đúng bậc 1 của hiệu ứng tương đối tính là:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \text{ với } \hat{H}' = -\frac{\hat{p}^4}{8m_e^3c^2} \quad (2.19) \text{ là Hamilton nhiễu loạn}$$

Theo lý thuyết nhiễu loạn bổ chính gần đúng bậc nhất về năng lượng:

$$\begin{aligned} E_r^1 &= \langle nlm | \hat{H}' | nlm \rangle = -\langle nlm | \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3c^2} | nlm \rangle \\ &= -\frac{1}{8m_e^3c^2} \langle nlm | \hat{p}^2 | \hat{p}^2 | nlm \rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

Mặt khác ta có:

$$\hat{H}_0 | nlm \rangle = E_n^0 | nlm \rangle$$

$$\text{Hay: } \left(\frac{\hat{p}^2}{2m_e} + \hat{V} \right) | nlm \rangle = E_n^0 | nlm \rangle$$

$$\rightarrow \hat{p}^2 | nlm \rangle = 2m \left(E_n^0 - \hat{V} \right) | nlm \rangle$$

Do đó:

$$\begin{aligned} E_r^1 &= -\frac{1}{8m_e^3c^2} \langle nlm | \left(E_n^0 - \hat{V} \right)^2 | nlm \rangle \\ &= -\frac{1}{8m_e^3c^2} \langle nlm | \left(E_n^0 \right)^2 - 2E_n^0 \hat{V} + \hat{V}^2 | nlm \rangle \\ &= -\frac{1}{8m_e^3c^2} \langle nlm | \left(E_n^0 \right)^2 + 2E_n^0 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^2} | nlm \rangle \\ &= -\frac{1}{8m_e^3c^2} \left[\left(E_n^0 \right)^2 + 2E_n^0 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\text{Ở đây: } \langle r^k \rangle = \int_0^\infty r^{2+k} |R_{nl}(r)|^2 dr \quad (2.22)$$

$$\text{Do vậy: } \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{1}{n^2 a} \text{ và } \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{1}{\left(l + \frac{1}{2}\right) n^3 a^2} [5,10] \quad (2.23)$$

Thế vào (2.21) ta có:

$$\begin{aligned} E_r^1 &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[\left(E_n^0\right)^2 + 2E_n^0 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{n^2 a} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{\left(l + \frac{1}{2}\right) n^3 a^2} \right] \\ &= -\frac{\left(E_n^0\right)^2}{2m_e c^2} \left(\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\text{Hay: } E_r^1 = E_n^0 \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \quad (2.25) \text{ với } \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \text{ là hằng số tinh tế.}$$

Có thể so sánh năng lượng của nguyên tử Hydro khi không nhiễu loạn và năng lượng khi xét đến gần đúng bậc nhất khi hiệu chỉnh do hiệu ứng tương đối tính như sau:

$$\text{Nhận thấy: } E_n^0 \approx \alpha^2 m_e c^2 \text{ và } E_r^1 \approx \frac{\left(E_n^0\right)^2}{m_e c^2} = \alpha^4 m_e c^2. \text{ Do đó:}$$

$$\frac{E_r^1}{E_n^0} \approx \frac{\alpha^4 m_e c^2}{\alpha^2 m_e c^2} = \alpha^2 = \frac{1}{137,036^2} \approx 10^{-4} \quad (2.26)$$

Như vậy lý thuyết nhiễu loạn hoàn toàn áp dụng tốt trong trường hợp này. Vậy năng lượng của nguyên tử Hydro khi xét đến sự hiệu chỉnh hiệu ứng tương đối là:

$$E_{nlm} = E_n^0 + E_r^1 = E_n^0 - \frac{\left(E_n^0\right)^2}{2m_e c^2} \left(\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right) + \dots \quad (2.27)$$

Tiếp theo chúng tôi xét sự ảnh hưởng của tương tác spin – quỹ đạo lên cấu trúc phổ của nguyên tử. Tương tác spin – quỹ đạo hay tương tác giữa spin và momen động lượng quỹ đạo (orbital) của electron. Electron chuyển động quanh hạt nhân được xem như một dòng điện và sinh ra từ trường có cảm ứng từ liên hệ với vectơ momen quỹ đạo $\vec{L}$ như sau [8,10]:

$$\vec{B} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{L}}{m_e c^2 r^3} \quad (2.28)$$

Nếu xét trong hệ quy chiếu gắn với electron thì chính electron chịu tác dụng của một từ trường B gây bởi chuyển động của hạt nhân quay quanh nó. Từ trường này tác dụng lên mômen từ riêng của electron khi đó Hamilton tương tác spin – quỹ đạo có dạng:

$$\hat{H}_{so} = -\vec{\mu}_s \vec{B} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_e^2 c^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L} \quad (2.29)$$

$$\text{với } \vec{\mu}_s \text{ là mômen từ spin } \vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \hat{S} \quad (2.30)$$

Khi electron có cả momen quỹ đạo và momen spin thì mômen động lượng toàn phần $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Các phương trình trị riêng của các toán tử $\hat{L}, \hat{S}$ và $\hat{J}$ là [1-4]:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |n, l, s, j, m_j\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |n, l, s, j, m_j\rangle \\ \hat{S}^2 |n, l, s, j, m_j\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |n, l, s, j, m_j\rangle \\ \hat{J}^2 |n, l, s, j, m_j\rangle &= j(j+1)\hbar^2 |n, l, s, j, m_j\rangle \\ \hat{J}_z |n, l, s, j, m_j\rangle &= m_j \hbar |n, l, s, j, m_j\rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

Trong đó: + s là số lượng tử spin, đối với electron $s = 1/2$

+ j là số lượng tử momen động lượng toàn phần, $j = l + s$

+ m_j là số lượng tử hình chiếu của momen động lượng toàn phần lên trục z, $m_j = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j$

Bình phương hai vế của $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ và chuyển vế ta được:

$$\hat{S}.\hat{L} = \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{2} \quad (2.32)$$

Trị riêng của toán tử $\hat{S}.\hat{L}$ là: $\frac{\hbar^2}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$

Hamilton tương tác spin – quỹ đạo được viết lại:

$$\hat{H}_{so} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{r^3} \quad (2.33)$$

Theo lý thuyết nhiễu loạn bậc chính gần đúng bậc nhất về năng lượng trong trường hợp này được tính:

$$\begin{aligned} E_{so}^1 &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2}{r^3} \right\rangle \\ &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{2m_e^2 c^2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \end{aligned}$$

Theo (2.22) ta được: $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})n^3 a^3}$ Do đó:

$$\begin{aligned} E_{so}^1 &= \frac{e^2 \hbar^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{m_e^2 c^2} \frac{1}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})n^3 a^3} \\ \text{Hay: } E_{so}^1 &= \frac{(E_n^0)^2}{m_e c^2} \frac{n[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})} \quad (2.34) \end{aligned}$$

Hiệu chỉnh năng lượng của nguyên tử Hydro khi xét đến hiệu ứng tương đối tính và tương tác spin – quỹ đạo thu được biểu thức hoàn chỉnh của cấu trúc tinh tế của nguyên tử Hydro:

$$E_{fs}^1 = E_r^1 + E_{so}^1$$

$$\text{Hay: } E_{fs}^1 = -\frac{(E_n^0)^2}{2m_e c^2} \left(\frac{4n}{l + 1/2} - 3 \right) + \frac{(E_n^0)^2}{m_e c^2} \frac{n \left[j(j+1) - l(l+1) - 3/4 \right]}{l(l+1)(l + 1/2)} \quad (2.35)$$

Mà: $j = l + 1/2$ nên:

$$\begin{aligned} E_{fs}^1 &= -\frac{(E_n^0)^2}{2m_e c^2} \left(\frac{4n}{j} - 3 \right) + \frac{(E_n^0)^2}{m_e c^2} \frac{n \left[j(j+1) - (j - 1/2)(j + 1/2) - 3/4 \right]}{(j - 1/2)(j + 1/2)} \\ &= \frac{(E_n^0)^2}{2m_e c^2} \left(-\frac{4n}{j} + 3 + \frac{2n}{j(j + 1/2)} \right) = \frac{(E_n^0)^2}{2m_e c^2} \left(3 - \frac{4n}{j + 1/2} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Hay: } E_{fs}^1 = E_n^0 \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \quad (2.36)$$

Vậy năng lượng của nguyên tử Hydro khi xét đến cấu trúc tinh tế là:

$$E_{nj} = E_n^0 + E_{fs}^1 = E_n^0 + \frac{(E_n^0)^2}{2m_e c^2} \left(3 - \frac{4n}{j + 1/2} \right) \quad (2.37)$$

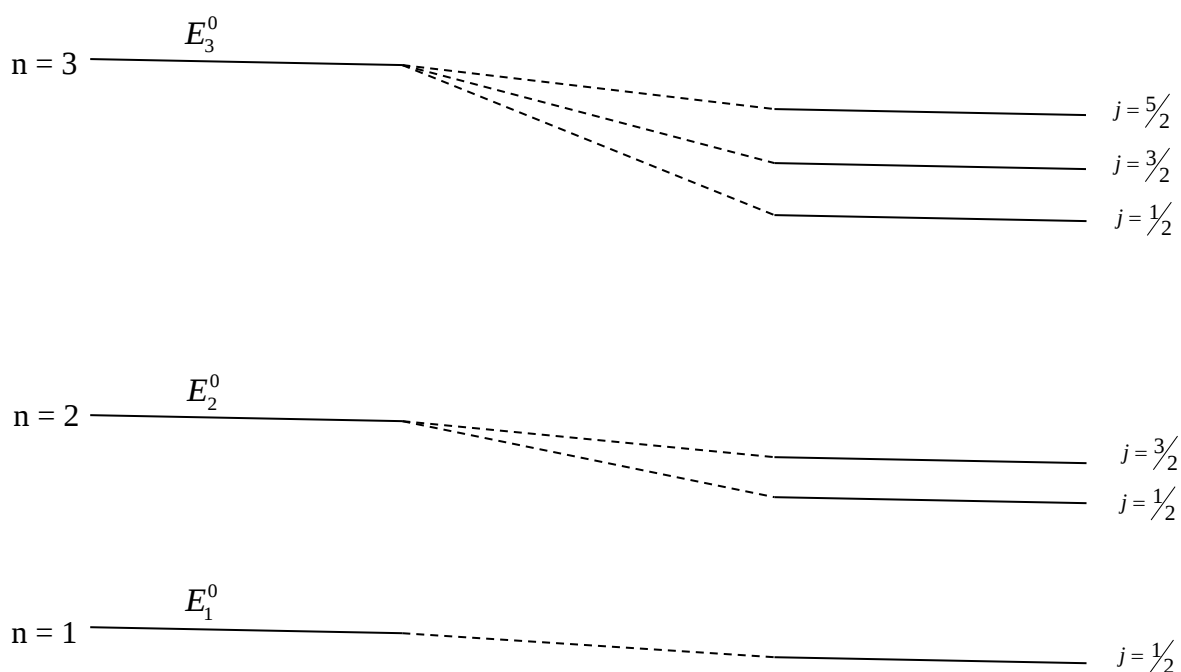
$$\rightarrow E_{nj} = -\frac{13,6\text{eV}}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (2.38)$$

Bảng 2.3: Các mức năng lượng ở cấu trúc tinh tế của Hydro ứng với $n = 1, 2, 3$

n	l	j	E_{fs}^1
1	0	$1/2$	$E_1^1 = -\frac{(E_1^0)^2}{2m_e c^2}$
2	0	$1/2$	$E_2^1 = -\frac{5(E_2^0)^2}{2 m_e c^2} = -\frac{5(E_1^0)^2}{32 m_e c^2}$
	1	$3/2$	$E_2^1 = -\frac{(E_1^0)^2}{2m_e c^2} = -\frac{1(E_1^0)^2}{32 m_e c^2}$

3	0	$\frac{1}{2}$	$E_3^1 = -9 \frac{(E_3^0)^2}{m_e c^2} = -\frac{1}{18} \frac{(E_1^0)^2}{m_e c^2}$
	1	$\frac{3}{2}$	$E_3^1 = -\frac{3}{2} \frac{(E_3^0)^2}{m_e c^2} = -\frac{1}{54} \frac{(E_1^0)^2}{m_e c^2}$
	2	$\frac{5}{2}$	$E_3^1 = -\frac{1}{2} \frac{(E_3^0)^2}{m_e c^2} = -\frac{1}{162} \frac{(E_1^0)^2}{m_e c^2}$

Nhận thấy cấu trúc tinh tế của nguyên tử có xu hướng giảm các mức năng lượng ở các trạng thái xuống một lượng rất nhỏ (hệ số hiệu chỉnh cỡ $\alpha^2 \approx 10^{-4}$ vào khoảng 0,01%). Khi j càng nhỏ thì sự hiệu chỉnh này càng lớn. Vì vậy ở trạng thái s ($l = 0$) có sự hiệu chỉnh lớn nhất. Ở các trạng thái có $l > 0$ (trạng thái $p, d, \dots$) chúng bị tách thành hai mức năng lượng khác nhau với $j = l + \frac{1}{2}$ và $j = l - \frac{1}{2}$ (Hình 2.2)



Hình 2.2: Sự tách mức năng lượng ứng với $n = 1, 2, 3$ ở cấu trúc tinh tế của nguyên tử Hydro

2.1.2.2. Hiệu ứng Zeeman

Những thay đổi trong quang phổ nguyên tử với sự hiện diện của từ trường lần đầu tiên được quan sát vào năm 1896 bởi nhà vật lý người Hà Lan, P.

Zeeman. Khi nguyên tử đặt trong từ trường ngoài thì các mức năng lượng của nó bị tách ra và được gọi là hiệu ứng Zeeman [1-4]. Sau đây chúng tôi sẽ áp dụng lý thuyết nhiễu loạn để tính sự tách mức năng lượng này.

Khi đặt nguyên tử trong từ trường thì Hamilton có dạng:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \hat{H}'_Z \quad (2.39)$$

trong đó $\hat{H}'_Z$ là Hamilton nhiễu loạn do tương tác của nguyên tử với từ trường

$\hat{B}_{\text{ex}}$, $\hat{H}'_Z = -\hat{\mu}\hat{B}_{\text{ex}}$, $\hat{\mu}$ là mômen từ $\hat{\mu} = \hat{\mu}_L + \hat{\mu}_S$ với:

$$\hat{\mu}_L \text{ là mômen từ quỹ đạo } \hat{\mu}_L = -\frac{e}{2m} \hat{L} \quad (2.40)$$

Do đó:

$$\hat{H}'_Z = \frac{e}{2m_e} (\hat{L} + 2\hat{S}) \hat{B}_{\text{ex}} = \mu_B \frac{(\hat{L} + 2\hat{S})}{\hbar} \hat{B}_{\text{ex}} \quad (2.41)$$

$$\text{với } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \text{ là manheton Bohr} \quad (2.42)$$

Sự tách vạch trong hiệu ứng Zeeman phụ thuộc vào cường độ của từ trường ngoài đặt vào. Khi từ trường ngoài là yếu có thể xem $\hat{H}'_Z$ là một nhiễu loạn nhỏ. Theo lý thuyết nhiễu loạn, bỏ chính gần đúng bậc nhất của năng lượng trong hiệu ứng Zeeman là:

$$E_{Ze}^1 = \langle nlm_j | \hat{H}'_Z | nlm_j \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{B}_{\text{ex}} \langle \hat{L} + 2\hat{S} \rangle \quad (2.43)$$

$$\text{Mặt khác: } \hat{L} + 2\hat{S} = \hat{J} + \hat{S} \Rightarrow \langle \hat{L} + 2\hat{S} \rangle = \langle \hat{J} + \hat{S} \rangle = \left\langle \left(1 + \frac{\hat{S}\hat{J}}{J^2} \right) \hat{J} \right\rangle$$

$$\text{Bên cạnh đó, từ: } \hat{L} = \hat{J} - \hat{S} \Rightarrow \hat{L}^2 = \hat{J}^2 + \hat{S}^2 - 2\hat{S}\hat{J}$$

$$\Rightarrow \hat{S}\hat{J} = \frac{1}{2} [\hat{J}^2 + \hat{S}^2 - \hat{L}^2] \quad (2.44)$$

$$\text{Trị riêng của } \hat{S}\hat{J} \text{ là: } \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)] \quad (2.45)$$

Do đó:

$$\begin{aligned}\langle \hat{L} + 2\hat{S} \rangle &= \left\langle \left(1 + \frac{\hat{S}\hat{J}}{J^2} \right) \hat{J} \right\rangle = \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)} \right] \langle \hat{J} \rangle \\ \Rightarrow \langle \hat{L} + 2\hat{S} \rangle &= g_j \langle \hat{J} \rangle\end{aligned}\quad (2.46)$$

Với $g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + \frac{3}{4}}{2j(j+1)}$ (2.47) là hệ số Lande [8,10]

Chọn từ trường hướng dọc theo trục z ta được:

$$E_{ze}^1 = \frac{eh}{2m} g_j B_{\text{ex}} m_j = \mu_B g_j B_{\text{ex}} m_j \quad (2.48)$$

Năng lượng toàn phần của nguyên tử khi xét đến cấu trúc tinh tế và hiệu ứng Zeeman là:

$$E_{n,j} = -\frac{13,6\text{eV}}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] + \mu_B g_j B_{\text{ex}} m_j \quad (2.49)$$

Ứng với $n = 1, 2, 3$ năng lượng toàn phần của nguyên tử Hydro khi xét đến cấu trúc tinh tế và hiệu ứng Zeeman như sau:

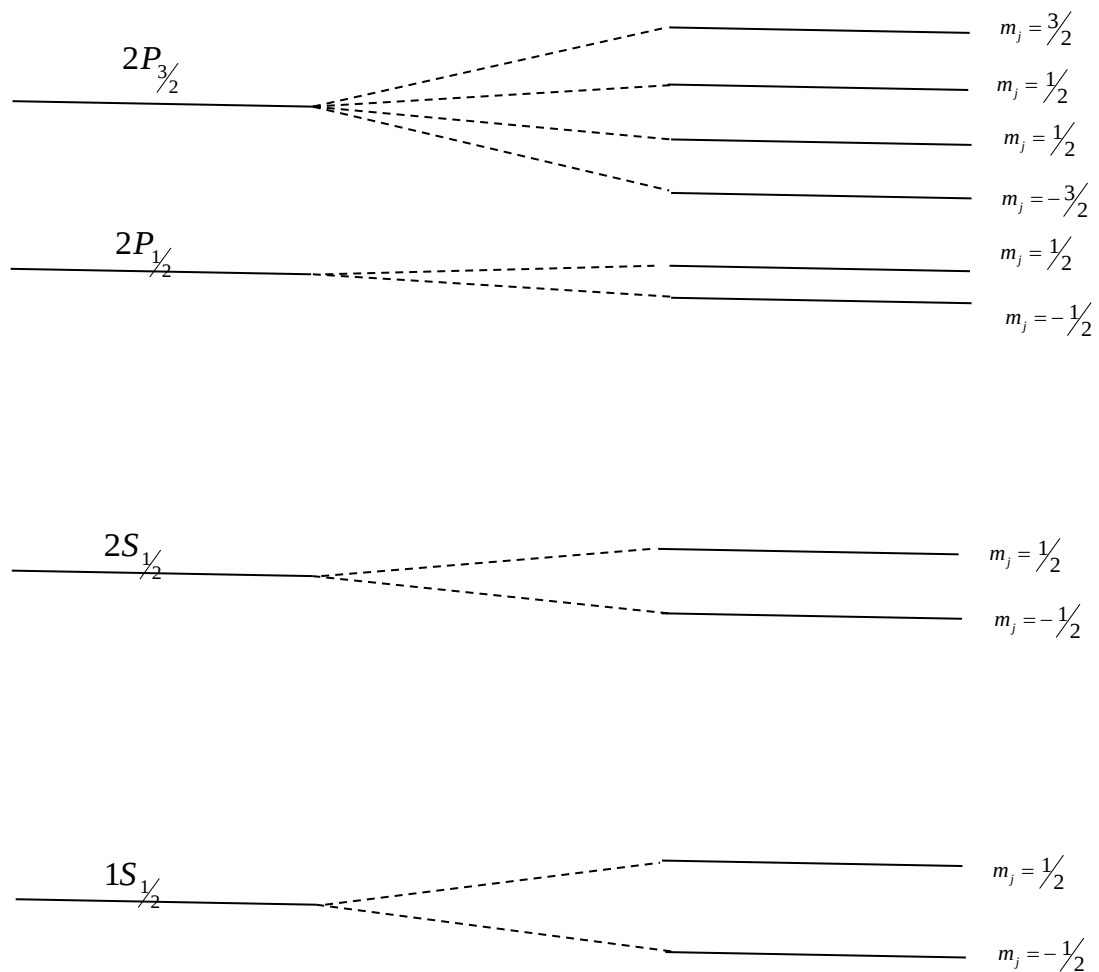
Bảng 4: Năng lượng toàn phần của Hydro khi xét đến cấu trúc tinh tế và hiệu ứng Zeeman với $n = 1, 2, 3$.

n	l	j	m_j	g_j	E_{nj}
1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2	$-13,6\text{eV} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \right) - \mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-13,6\text{eV} \left(1 + \frac{\alpha^2}{4} \right) + \mu_B B_{\text{ex}}$
2	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2	$-3,4\text{eV} \left(1 + \frac{5}{16} \alpha^2 \right) - \mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-3,4\text{eV} \left(1 + \frac{5}{16} \alpha^2 \right) + \mu_B B_{\text{ex}}$
	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$-3,4\text{eV} \left(1 + \frac{5}{16} \alpha^2 \right) - \frac{1}{3} \mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-3,4\text{eV} \left(1 + \frac{5}{16} \alpha^2 \right) + \frac{1}{3} \mu_B B_{\text{ex}}$

3		$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$-3,4eV(1+\frac{1}{16}\alpha^2)-2\mu_B B_{\text{ex}}$
			$-\frac{1}{2}$		$-3,4eV(1+\frac{1}{16}\alpha^2)-\frac{2}{3}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-3,4eV(1+\frac{1}{16}\alpha^2)+\frac{2}{3}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{3}{2}$		$-3,4eV(1+\frac{1}{16}\alpha^2)+2\mu_B B_{\text{ex}}$
	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2	$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{4})-\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{4})+\mu_B B_{\text{ex}}$
	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{4})-\frac{1}{3}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{4})+\frac{1}{3}\mu_B B_{\text{ex}}$
		$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})-2\mu_B B_{\text{ex}}$
			$-\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})-\frac{2}{3}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})+\frac{2}{3}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{3}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})+2\mu_B B_{\text{ex}}$
		$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{4}{5}$	$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})-\frac{6}{5}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$-\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})-\frac{2}{5}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})+\frac{2}{5}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$\frac{3}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{12})+\frac{6}{5}\mu_B B_{\text{ex}}$
	2	$\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{2}$	$\frac{6}{5}$	$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{36})-3\mu_B B_{\text{ex}}$
			$-\frac{3}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{36})-\frac{9}{5}\mu_B B_{\text{ex}}$
			$-\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{36})-\frac{3}{5}\mu_B B_{\text{ex}}$

			$\frac{1}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{36})+\frac{3}{5}\mu_B B_{ex}$
			$\frac{3}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{36})+\frac{9}{5}\mu_B B_{ex}$
			$\frac{5}{2}$		$-1,51eV(1+\frac{\alpha^2}{36})+3\mu_B B_{ex}$

Do đó ta có các mức năng lượng của nguyên tử Hydro khi xét đến cấu trúc tinh tế và hiệu ứng Zeeman.



Hình 2.3: Hiệu ứng Zeeman ứng với $n = 1, 2$ của nguyên tử Hydro

Như vậy trong hiệu ứng Zeeman mỗi mức năng lượng được tách thành $2j + 1$ mức, tương ứng với các giá trị có thể của m_j . Đối với các từ trường yếu so với từ trường bên trong nguyên tử, sự tách mức trên là khá nhỏ so với cấu trúc tinh tế của nguyên tử.

2.2. BÀI TOÁN NHIỀU LOẠN CHO NGUYÊN TỬ HELI

Nguyên tử Heli gồm một hạt nhân điện tích $+2e$ và hai electron [1-4].

Theo (1.10) và (1.11) Hamilton của nguyên tử Heli là:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.50)$$

Số hạng thứ nhất là động năng của hai electron. Ba số hạng sau lần lượt là thế năng tương tác tĩnh điện giữa hạt nhân và electron thứ nhất, hạt nhân và electron thứ hai, và giữa hai electron.

Hamilton cho electron thứ nhất:

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} \quad (2.51)$$

$$\text{cho electron thứ hai: } \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} \quad (2.52)$$

$$\text{và Hamilton tương tác giữa hai electron: } \hat{H}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.53)$$

Ta viết lại Hamilton của nguyên tử Heli thành 3 phần:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{ee} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ee} \quad (2.54)$$

trong đó $\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ là tổng Hamilton của từng electron và thế năng tương tác giữa hai electron $\hat{H}_{ee}$ được xem như là Hamilton nhiễu loạn.

Bài toán lượng tử cho nguyên tử Heli trở thành bài toán cho hai nguyên tử Hydro và phần thế năng tương tác giữa hai electron $\hat{H}_{ee}$ được coi là Hamilton nhiễu loạn đóng góp vào lời giải thông qua các bổ chính.

Phương trình Schrodinger cho nguyên tử Heli khi không tính đến thế năng tương tác giữa hai electron: $\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$ hay:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_2} \right) \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (2.55)$$

Trên cơ sở lời giải chính xác cho bài toán nguyên tử Hydro nhận thấy hàm sóng ψ_n^0 mô tả trạng thái của nguyên tử Heli là hàm số phụ thuộc vào tọa độ của

mỗi electron $\psi_n^0 = \psi_n^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_n^0(\vec{r}_1)\psi_n^0(\vec{r}_2)$ và là kết quả của hai hàm sóng của nguyên tử Hydro. Ở trạng thái cơ bản $n = 1$ hàm sóng của nguyên tử Heli có dạng:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2)$$

$$\text{Hay: } \psi_0(r_1, r_2) = \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)} \quad (2.56)$$

Năng lượng của nguyên tử Heli ở trạng thái cơ bản $n = 1$:

$$E_1^0 = -13,6 \frac{Z^2}{1^2} - 13,6 \frac{Z^2}{1^2} \quad (eV) \quad (2.57)$$

Bây giờ chúng tôi vận dụng lý thuyết nhiễu loạn để tính phần hiệu chỉnh năng lượng do Hamilton tương tác giữa hai electron gây ra.

Theo (1.24) bỏ chính gần đúng bậc 1 về năng lượng:

$$\begin{aligned} E_1^1 &= \left\langle \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \hat{H}_{ee} \right| \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H}_{ee} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \int d\vec{r}_1 \int \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)} d\vec{r}_2 \\ &= \frac{Z^6}{\pi^2 a^6} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_1 \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\text{Ta tính } I = \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (2.59)$$

Với tích phân này không làm mất tính tổng quát giả sử $\vec{r}_1$ nằm dọc theo trục z và chuyển tích phân về toạ độ cầu ta được:

$$d\vec{r}_2 = r_2^2 dr_2 d\Omega = r_2^2 dr_2 \sin\theta d\theta d\phi$$

$$|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta}$$

Tích phân (2.59) trở thành:

$$I = \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta}} d\phi$$

Nhận thấy $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$ nên

$$\begin{aligned}
 I &= 2\pi \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta}} \sin\theta d\theta \\
 &= 2\pi \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta}} d(-\cos\theta) \\
 &= 2\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{\sqrt{2r_1r_2}} r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \frac{1}{\sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1r_2} - \cos\theta}} d(-\cos\theta)
 \end{aligned}$$

Ta biết rằng $\int \frac{dx}{\sqrt{a+x}} = 2\sqrt{a+x} + \text{const}$

Do đó:

$$\begin{aligned}
 \int_0^\pi \frac{1}{\sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1r_2} - \cos\theta}} d(-\cos\theta) &= 2\sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1r_2} - \cos\theta} \Big|_{\theta=0}^{\theta=\pi} \\
 &= 2\sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1r_2} + 1} - 2\sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1r_2} - 1} = 2\left(\sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2}{2r_1r_2}} - \sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2}{2r_1r_2}}\right) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2r_1r_2}}(r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|)
 \end{aligned}$$

Vì vậy:

$$\begin{aligned}
 I &= \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{|r_1 - r_2|} dr_2 = 2\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{\sqrt{2r_1r_2}} r_2^2 \frac{2}{\sqrt{2r_1r_2}}(r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2 \\
 I &= 2\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}}{r_1r_2} r_2^2 (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2
 \end{aligned}$$

Nhận thấy nếu: $r_1 > r_2$, $r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| = r_1 + r_2 - r_1 + r_2 = 2r_2$

$r_1 < r_2$, $r_1 + r_2 - |r_1 - r_2| = r_1 + r_2 + r_1 - r_2 = 2r_1$

Do đó ta có:

$$\begin{aligned}
I &= 2\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}}{r_1 r_2} r_2^2 (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2 \\
&= 2\pi \int_0^{r_1} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}}{r_1 r_2} r_2^2 (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2 + 2\pi \int_{r_1}^\infty \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}}{r_1 r_2} r_2^2 (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) dr_2 \\
&= 2\pi \int_0^{r_1} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}}{r_1 r_2} r_2^2 2r_2 dr_2 + 2\pi \int_{r_1}^\infty \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}}{r_1 r_2} r_2^2 2r_1 dr_2 \\
&= 4\pi \int_0^{r_1} \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}}{r_1} r_2^2 dr_2 + 4\pi \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)} r_2 dr_2 \\
&= 4\pi \frac{e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1}}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-\frac{2Z}{a}r_2} r_2^2 dr_2 + 4\pi e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \int_{r_1}^\infty e^{-\frac{2Z}{a}r_2} r_2 dr_2 \\
&= 4\pi \frac{e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1}}{r_1} \left[\frac{a^3}{32} - \frac{a}{32} e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} (a^2 + 4ar_1 + 8r_1^2) \right] + 4\pi e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \left[\frac{a}{16} e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} (a + 4r_1) \right] \\
&= \frac{\pi a^3 e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1}}{8r_1} \left[1 - e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) \right]
\end{aligned}$$

Ta thể tích phân I đã tính được như trên vào công thức tính bổ chính gần đúng bậc 1 của năng lượng:

$$\begin{aligned}
E_1^1 &= \left\langle \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| \hat{H}_{\text{ee}} \right| \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle = \frac{Z^6}{\pi^2 a^6} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{e^{-\frac{2Z}{a}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \\
&= \frac{Z^6}{\pi^2 a^6} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}_1 \frac{\pi a^3 e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1}}{8r_1} \left[1 - e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) \right] \\
&= \frac{Z^6}{\pi^2 a^6} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\pi a^3}{8} \int_0^\infty \frac{r_1^2}{r_1} e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \left[1 - e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) \right] dr_1 \int d\Omega \\
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty r_1 e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \left[1 - e^{-\frac{2Z}{a}\mathbf{r}_1} \left(1 + \frac{2r_1}{a} \right) \right] dr_1 \\
&= -\frac{5Z}{4} \left(-\frac{1}{2a} \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \right) = -\frac{5Z}{4} E_1^0
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Chú ý tới (2.57) ta được năng lượng của nguyên tử Heli ở trạng thái cơ bản khi có sự hiệu chỉnh năng lượng do thế năng tương tác giữa hai electron gây ra là:

$$E_1 = -13,6Z^2 - 13,6Z^2 + \frac{5Z}{4}13,6 \quad (2.61)$$

Đối với nguyên tử Heli $Z = 2$ ta có:

$$E_1 = -13,6.2^2 - 13,6.2^2 + \frac{5.2}{4}13,6 = -75eV \quad (2.62)$$

So sánh với kết quả thực nghiệm $E_g = -78.795eV$ [8]. nhận thấy kết quả trên có độ chính xác tới 5%.

Trên cơ sở lý thuyết nhiễu loạn và lời giải chính xác của bài toán nguyên tử Hydro, trong nghiên cứu này chúng tôi đã làm rõ được quá trình tính toán để đưa ra kết quả chính xác của sự hiệu chỉnh mức năng lượng của bài toán nguyên tử Hydro trong trường điện từ. Bên cạnh đó làm rõ được quá trình tính toán năng lượng của nguyên tử Heli ở trạng thái cơ bản với độ chính xác cao.

KẾT LUẬN

Qua quá trình nghiên cứu đề tài đã đạt được:

1. Trình bày lý thuyết nhiễu loạn một cách hệ thống, logic và ngắn gọn so với các giáo trình cơ học lượng tử hiện hành trong nước bằng cách sử dụng phương pháp toán tử và kí hiệu Dirac. Trên cơ sở đó bên cạnh việc thiết lập biểu thức cho các bổ chính bậc 1 và bậc 2 chúng tôi đã đưa ra phương pháp để xây dựng các bổ chính bậc cao hơn như: bậc 3, bậc 4...

2. Ứng dụng lý thuyết nhiễu loạn để giải bài toán nguyên tử trong cơ học lượng tử:

- Tính được hiệu chỉnh năng lượng của nguyên tử Hydro khi đặt trong điện từ trường ngoài ứng với các trạng thái lượng tử $n = 1, 2, 3$.
- Tính được năng lượng ở trạng thái cơ bản của nguyên tử Heli với độ chính xác cao.

Lý thuyết nhiễu loạn đã được áp dụng cho các hệ thực như nguyên tử Hydro trong trường ngoài, nguyên tử Heli nhưng mới dừng lại ở gần đúng bậc nhất trong khi đó phần cơ sở lý thuyết đã đưa ra công thức cho các gần đúng bậc cao hơn như bậc hai, bậc ba... Bên cạnh đó lý thuyết nhiễu loạn chỉ áp dụng trong trường hợp “nhiều” là khá nhỏ. Với các nhiễu loạn có cường độ lớn thì cần phải áp dụng các lý thuyết khác như: phương pháp biến phân, gần đúng Hatree Fork, phương pháp toán tử FK... Những hạn chế này sẽ là mục tiêu để chúng tôi mở rộng nghiên cứu trong các công trình tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Phan Đình Kiên (2005), *Giáo trình cơ học lượng tử*, NXB Đại học Sư phạm.
- [2] Vũ Văn Hùng (2008), *Cơ học lượng tử*, NXB Đại học Sư phạm.
- [3] Phạm Quý Tư (1986), *Cơ học lượng tử*, NXB GD Hà Nội.
- [4] Trần Thái Hoa (2008), *Cơ học lượng tử*, NXB Đại học Sư phạm Hà Nội.
- [5] Nguyễn Xuân Hy (2005), *Cơ học lượng tử là gì*, NXB GD Hà Nội.
- [6] Vũ Văn Hùng (2008), *Bài tập cơ học lượng tử*, NXB Đại học Sư phạm.
- [7] Phạm Thị Thanh Huyền (2016), *Lý thuyết nhiễu loạn và một số ứng dụng*, luận văn thạc sĩ, Đại học Sư phạm Hà Nội 2.
- [8] David J. Griffiths (1992), *Introduction to quantum mechanics*, Prentice Hall, Upper Saddle, New Jersey 07458.
- [9] Peter Atkins (2005), *Molecular quantum mechanics*, University of Oxford.
- [10] Lev I. Deych (2018), *Advanced Undergraduate Quantum Mechanics*, Springer International Publishing AG.