

Hạt trong hộp một chiều

Lý Lê

Ngày 12 tháng 7 năm 2009

Tóm tắt nội dung

Hàm sóng ở trạng thái tĩnh và các mức năng lượng của hệ một hạt trong không gian một chiều có thể được xác định thông qua việc giải phương trình Schrödinger sau

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

Đây là một phương trình vi phân, nên trước hết chúng ta sẽ tìm hiểu một số vấn đề có liên quan đến phương trình vi phân.

1 Phương trình vi phân

Phương trình vi phân là một phương trình chứa một hàm ẩn và các đạo hàm của nó. Nghiệm của một phương trình vi phân là hàm ẩn chứ không phải là những hằng số như trường hợp của phương trình đại số. Ví dụ

$$\frac{d^2y(x)}{dx^2} + \frac{dy(x)}{dx} - 2y(x) = 0$$

Phương trình trên chứa hàm ẩn $y(x)$ và các đạo hàm của nó $y''(x)$, $y'(x)$. Nghiệm cần tìm là $y(x)$. Đây là một phương trình vi phân bậc hai. Một cách tổng quát, bậc của phương trình vi phân là bậc đạo hàm cao nhất của hàm ẩn.

Với những áp dụng của cơ học lượng tử vào hóa học, chúng ta thường chỉ quan tâm đến những phương trình vi phân dạng cơ bản đó là phương trình liên quan đến biến độc lập x , biến phụ thuộc $y(x)$ và đạo hàm bậc nhất, bậc hai, ..., bậc n của y

$$f(x, y, y', y'', \dots, y^{(n)}) = 0 \quad (2)$$

Một dạng đặc biệt của phương trình vi phân là phương trình vi phân tuyến tính, có dạng

$$A_n(x)y^{(n)} + A_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \dots + A_0(x)y = g(x) \quad (3)$$

với $A_i (i = 0, 1, \dots, n)$ là hàm thay đổi theo biến x . Nếu trong (3) $g(x) = 0$ thì ta có phương trình vi phân tuyến tính thuần nhất. Phương trình Schrödinger không phụ thuộc thời gian, trong không gian một chiều là một phương trình vi phân tuyến tính thuần nhất bậc hai.

Bằng cách chia cho hệ số của y'' , ta có thể biến phương trình vi phân thuần nhất tuyến tính bậc hai trở thành

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \quad (4)$$

Nếu y_1 và y_2 là nghiệm của (4) thì

$$y = c_1y_1 + c_2y_2 \quad (5)$$

cũng là nghiệm của (4); y_1 và y_2 gọi là nghiệm riêng; y gọi là nghiệm tổng quát; c_1 và c_2 là các hằng số.

Thật vậy, ta có thể chứng minh (5) là nghiệm của (4) như sau. Thế (5) vào (4), ta có

$$c_1y_1'' + c_2y_2'' + P(x)c_1y_1' + P(x)c_2y_2' + Q(x)c_1y_1 + Q(x)c_2y_2 = 0$$

hay

$$c_1[y_1'' + P(x)y_1' + Q(x)y_1] + c_2[y_2'' + P(x)y_2' + Q(x)y_2] = c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 = 0$$

do y_1 và y_2 là các nghiệm của (4) nên các biểu thức trong dấu [] phải bằng zero

$$[y_1'' + P(x)y_1' + Q(x)y_1] = [y_2'' + P(x)y_2' + Q(x)y_2] = 0$$

Thông thường, nghiệm tổng quát của một phương trình vi phân bậc n sẽ chứa n hằng số. Để tìm những hằng số đó, ta sẽ phải áp dụng các điều kiện biên, trong đó đưa ra các giá trị của y hoặc đạo hàm của y tại một điểm hoặc một số điểm mà y phải bằng zero. Chúng ta sẽ bàn đến điều kiện biên cho phương trình Schrödinger trong phần sau.

Một trường hợp quan trọng là phương trình vi phân thuần nhất tuyến tính bậc hai với hệ số không đổi

$$y'' + py' + qy = 0 \quad (6)$$

với p và q là các hằng số. Để giải (6), ta giả sử phương trình có nghiệm là $y = e^{sx}$. Từ đó, ta có

$$y'(x) = se^{sx}; \quad y''(x) = s^2e^{sx} \quad (7)$$

Thế (7) vào (6), ta được

$$s^2e^{sx} + pse^{sx} + qe^{sx} = 0 \quad (8)$$

hay

$$s^2 + ps + q = 0 \quad (9)$$

Phương trình (9) được gọi là **phương trình bổ trợ** (*auxiliary equation*) của (6). Nếu (9) có hai nghiệm phân biệt là s_1 và s_2 thì nghiệm tổng quát của (6) là

$$y = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x} \quad (10)$$

Ví dụ: Cho phương trình vi phân

$$y''(x) + 6y'(x) - 7 = 0$$

Ta có phương trình bổ trợ là

$$s^2 + 6s - 7 = 0 \Rightarrow s_1 = 1; s_2 = -7$$

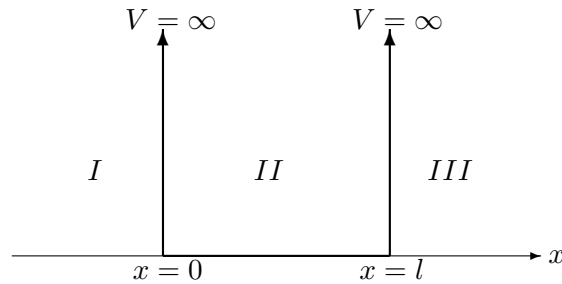
Như vậy, nghiệm tổng quát của phương trình vi phân đã cho

$$y(x) = c_1 e^x + c_2 e^{-7x}$$

với c_1 và c_2 là những hằng số.

2 Hạt trong hộp một chiều

Hạt trong hộp (hạt trong giếng thế vô hạn) là bài toán liên quan đến sự chuyển động của một hạt trong một giếng thế sâu vô hạn. Bên trong hộp, không có bất cứ lực nào tác dụng lên hạt. Thế năng bên trong hộp được giả sử bằng zero và bên ngoài hộp là vô cùng. Với điều kiện này thì hạt bị "nhốt" hoàn toàn trong hộp. Để đơn giản, chúng ta xét trường hợp hạt chuyển động trong không gian một chiều.



Một hệ được mô tả như trên có vẻ không thực tế về mặt vật lí, tuy nhiên chúng ta sẽ thấy rằng đây là một mô hình có thể áp dụng cho các phân tử liên hợp.¹

Chúng ta cần xét 3 vùng. Đối với vùng *I* và vùng *III*, vùng có thế năng bằng vô cùng, phương trình Schrödinger (1) cho những vùng này là

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \infty] \psi(x) = 0 \quad (11)$$

¹phân tử có electron π có thể di chuyển trên toàn bộ phân tử, ví dụ butadiene, benzene

Bỏ qua E so với ∞ , ta có

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\psi \quad (12)$$

$$\Rightarrow \psi = \frac{1}{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (13)$$

Như vậy, ta kết luận rằng ψ bằng zero tức là bị triệt tiêu ở bên ngoài hộp

$$\psi_I = \psi_{III} = 0 \quad (14)$$

Chúng ta không tìm thấy hạt bên ngoài hộp vì

$$\psi_I^*\psi_I = \psi_{III}^*\psi_{III} = 0$$

Đối với vùng II , x từ 0 đến l , thế năng $V = 0$, phương trình Schrödinger trở thành

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) = 0 \quad (15)$$

Với m là khối lượng của hạt và E là tổng năng lượng của hệ. Ta thấy (15) là một phương trình vi phân thuần nhất tuyến tính bậc hai với hệ số không đổi. Nghiệm của nó có dạng

$$\psi(x) = e^{sx} \quad (16)$$

Từ (16) lấy đạo hàm bậc nhất $\psi'(x)$ rồi bậc hai $\psi''(x)$ và thế vào (15), ta được

$$[s^2 + 2mE/\hbar^2]e^{sx} = 0 \quad (17)$$

vì $e^{sx} > 0$ với mọi giá trị x nên (17) bằng không khi

$$[s^2 + 2mE/\hbar^2] = 0 \quad (18)$$

Vậy

$$s = \pm\sqrt{-2mE/\hbar} \quad (19)$$

Năng lượng E bằng thế năng cộng với động năng, với thế năng bằng zero còn động năng thì lớn hơn không; do đó E có giá trị dương. Như vậy s có giá trị ảo, ta có thể viết dưới dạng

$$s = \pm i\sqrt{2mE/\hbar} \quad (20)$$

Vậy nghiệm tổng quát của (15) là

$$\psi = c_1 e^{i(\sqrt{2mE/\hbar})x} + c_2 e^{-i(\sqrt{2mE/\hbar})x} \quad (21)$$

Đặt $\theta = (\sqrt{2mE/\hbar})x$. Ta có

$$\psi = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta} \quad (22)$$

Từ phương trình dạng mũ của số phức

$$(\cos \theta + i \sin \theta) = e^{i\theta} \quad (23)$$

Ta suy ra

$$\psi = c_1 \cos \theta + ic_1 \sin \theta + c_2 \cos \theta - ic_2 \sin \theta \quad (24)$$

hay

$$\psi = (c_1 + c_2) \cos \theta + (ic_1 - ic_2) \sin \theta = A \cos \theta + B \sin \theta \quad (25)$$

Với A và B là những hằng số mới. Như vậy

$$\psi_{II} = A \cos[(\sqrt{2mE}/\hbar)x] + B \sin[(\sqrt{2mE}/\hbar)x] \quad (26)$$

cũng là nghiệm tổng quát của (15).

Bây giờ chúng ta xác định A và B bằng cách áp dụng *điều kiện biên*. Trước hết, chúng ta yêu cầu hàm sóng liên tục tại mọi điểm trên trục x . Nếu ψ liên tục tại $x = 0$, thì ta có

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_I = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II} \quad (27)$$

Vì $\psi_I = 0$, nên

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_{II} = 0 \quad (28)$$

hay

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(A \cos[(\sqrt{2mE}/\hbar)x] + B \sin[(\sqrt{2mE}/\hbar)x] \right) = A \cos 0 + B \sin 0 = 0$$

Với $\cos 0 = 1$ và $\sin 0 = 0$, ta tìm được một giá trị là $A = 0$.

Tiếp theo, chúng ta xác định B . Với $A = 0$, phương trình (26) trở thành

$$\psi_{II} = B \sin[(\sqrt{2mE}/\hbar)x] \quad (29)$$

Áp dụng tiếp điều kiện liên tục tại $x = l$, ta có

$$B \sin[(\sqrt{2mE}/\hbar)l] = 0 \quad (30)$$

Giá trị B không thể bằng zero, vì như thế hàm sóng sẽ bằng zero tại mọi điểm, trong hộp sẽ không chứa gì cả. Do đó

$$\sin[(\sqrt{2mE}/\hbar)l] = 0 \quad (31)$$

$$\Rightarrow (\sqrt{2mE}/\hbar)l = \pm n\pi \quad (32)$$

trong đó $n = 1, 2, 3, \dots$. Ta **không nhận** giá trị $n = 0$ vì nếu $n = 0$ thì $E = 0$ và khi đó phương trình Schrödinger trở thành $\frac{d^2\psi_{II}}{dx^2} = 0$, nên $\frac{d\psi_{II}}{dx} = c$ và $\psi_{II} = cx + d$, với c và d là những hằng số. Điều kiện biên cho ta $\psi_{II} = 0$ tại

$x = 0$ thì $d = 0$; điều kiện biên cho ta $\psi_{II} = 0$ tại $x = l$ thì $c = 0$. Như thế hàm sóng sẽ bằng zero tại mọi điểm. Vậy $E = 0$ là một giá trị năng lượng không được phép. Thế $\hbar = h/2\pi$ vào (32), ta được

$$[\sqrt{2mE}(2\pi)/h]l = \pm n\pi \quad (33)$$

$$\Rightarrow E = n^2 \frac{h^2}{8ml^2} \quad (34)$$

Chỉ những giá trị năng lượng được tính theo (34) mới cho phép ψ thỏa mãn điều kiện biên (liên tục) tại $x = l$. Nhìn vào (34) ta thấy giá trị năng lượng được **lượng tử hóa**, chỉ nhận những giá trị gián đoạn chứ không liên tục. Đây là điểm khác biệt rõ ràng giữa cơ học cổ điển và cơ học lượng tử. Theo cơ học cổ điển, năng lượng của hạt trong hộp nhận mọi giá trị không âm tùy ý. Chú ý là giá trị năng lượng nhỏ nhất của hạt luôn lớn hơn zero. Trạng thái có năng lượng thấp nhất được gọi là **trạng thái cơ bản** (ground state). Những trạng thái có năng lượng lớn hơn trạng thái cơ bản được gọi là **trạng thái kích thích** (excited states).

Ví dụ: Một hạt có khối lượng $2,00 \times 10^{-26} \text{ g}$ chuyển động trong một hộp dài $4,00 \text{ nm}$. Tính độ dài sóng của photon mà hạt này hấp thụ khi nó chuyển từ mức năng lượng $n = 2$ lên $n = 3$.

Hướng dẫn: Bởi vì năng lượng được bảo toàn, nên năng lượng $E = h\nu$ của photon bị hấp thụ phải bằng chênh lệch năng lượng giữa hai trạng thái. Do đó, ta có

$$h\nu = E_4 - E_3 = \frac{(n_3^2 - n_2^2)h^2}{8ml^2}$$

hay

$$\nu = E_4 - E_3 = \frac{(n_3^2 - n_2^2)h}{8ml^2}$$

Thế các giá trị bài toán đã cho vào, ta được:

$$\nu = \frac{(3^2 - 2^2)(6,626 \times 10^{-34} \text{ Js})}{8(2 \times 10^{-29} \text{ kg})(4,00 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 1,29 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

Vì vận tốc của ánh sáng $c = \nu\lambda$, ta suy ra $\lambda = 2,32 \times 10^{-4} \text{ m}$. Ngược lại, khi hạt chuyển từ mức năng lượng $n = 3$ về mức năng lượng $n = 2$ nó sẽ phát ra một photon có tần số là $\nu = 1,29 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$.

Cuối cùng, chúng ta xác định giá trị B . Thế (33) vào (30), ta có phương trình sóng trong vùng II như sau

$$\psi_{II} = B \sin\left(\pm \frac{n\pi x}{l}\right) = \pm B \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (35)$$

vì $\sin(-\theta) = -\sin(\theta)$.

Áp dụng điều kiện chuẩn hóa

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \quad (36)$$

hay

$$\int_{-\infty}^0 |\psi_I|^2 dx + \int_0^l |\psi_{II}|^2 dx + \int_l^{\infty} |\psi_{III}|^2 dx = 1 \quad (37)$$

vì $\psi_I = \psi_{III} = 0$, nên (37) trở thành

$$|B|^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1 \quad (38)$$

Áp dụng

$$2 \sin^2 x = 1 - \cos 2x \quad (39)$$

$$\int \cos ax dx = \frac{1}{a} \sin ax \quad (40)$$

ta tính được

$$B = \pm \sqrt{\frac{2}{l}} \quad (41)$$

Theo nguyên lý chồng chất, hai trạng thái ứng với $B = \sqrt{\frac{2}{l}}$ và $B = -\sqrt{\frac{2}{l}}$ là tương đương nhau. Để đơn giản, chúng ta chọn $B = \sqrt{\frac{2}{l}}$. Vậy phương trình sóng trong vùng II có dạng

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (42)$$

Tóm lại, phương trình Schrödinger của hạt trong hộp một chiều đã được giải một cách chính xác bằng thủ thuật toán học thuần túy kết hợp với các điều kiện biên. Kết quả, năng lượng của hệ và hàm sóng mô tả trạng thái của hệ được xác định như sau

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8ml^2}$$

Trong đó, $n = 1, 2, 3, \dots$ được gọi là **số lượng tử**. Với các giá trị n khác nhau, ta có những hàm sóng và những mức năng lượng khác nhau.

Hàm sóng có thể bằng zero tại một số điểm. Những điểm này được gọi là **nodes**. Khi đi qua các *nodes*, hàm sóng sẽ đổi dấu. Ví dụ, xét $n = 2$, ta có

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) = 0 \Rightarrow \frac{2\pi x}{l} = k\pi$$

Từ đó, ta có

$$k = 2 \times \frac{x}{l} \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

Khi $x = 0$ và $x = l$ thì hàm sóng hiển nhiên bằng zero. Vì $x \leq l$, nên để k nhận giá trị nguyên thì $\frac{x}{l} = \frac{1}{2}$. Thật vậy, khi $\frac{x}{l} = \frac{1}{2}$, ta có

$$k = 2 \times \frac{1}{2} = 1$$

Nghĩa là hàm sóng có một node tại $x = \frac{l}{2}$. Tương tự, với $n = 3$, ta có

$$k = 3 \times \frac{x}{l} \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

Hàm sóng bằng zero tại $\frac{x}{l} = \frac{1}{3}$ ($k = 1$) và tại $\frac{x}{l} = \frac{2}{3}$ ($k = 2$). Như vậy, khi $n = 3$, hàm sóng có 2 nodes. Một cách tổng quát, số nodes của hàm sóng là $(n - 1)$.

3 Tính chuẩn hóa và trực giao của hàm sóng

Tùy thuộc vào giá trị của số lượng tử n , ta sẽ có một bộ các hàm sóng; mỗi hàm sóng có một giá trị năng lượng tương ứng và được đặc trưng bởi số lượng tử n . Đặt ψ_i là hàm sóng ứng với giá trị n_i , và ψ_j là hàm sóng ứng với giá trị n_j . Trong vùng $0 < x < l$, ta có

$$\psi_i = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) \quad \psi_j = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_j \pi x}{l}\right) \quad (43)$$

Ta có

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_j \pi x}{l}\right) dx \quad (44)$$

nếu $i = j$ thì

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_i dx = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) dx = 1 \quad (45)$$

Khi $i \neq j$, ta có

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \int_0^l \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n_j \pi x}{l}\right) dx \quad (46)$$

Đặt $t = \frac{\pi x}{l}$, ta có khi $x = 0$ thì $t = 0$; khi $x = l$ thì $t = \pi$; và

$$dt = \frac{\pi}{l} dx \Rightarrow dx = \frac{l}{\pi} dt$$

Do đó, (46) trở thành

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \frac{2}{l} \frac{l}{\pi} \int_0^{\pi} \sin(n_i t) \sin(n_j t) dt \quad (47)$$

Áp dụng công thức

$$\sin(n_i t) \sin(n_j t) = \frac{1}{2} \cos[(n_i - n_j)t] - \frac{1}{2} \cos[(n_i + n_j)t] \quad (48)$$

ta được

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \cos[(n_i - n_j)t] dt - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{2} \cos[(n_i + n_j)t] dt = 0 \quad (49)$$

vì $\sin(k\pi) = 0$ với mọi giá trị nguyên k . Như vậy, khi $i \neq j$, thì

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 0 \quad (50)$$

Ta nói rằng ψ_i và ψ_j trực giao với nhau khi $i \neq j$. Kết hợp (45) và (50), ta được

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij} \quad (51)$$

Kí hiệu δ_{ij} được gọi là hàm *Kronecker delta* (Kronecker là tên một nhà toán học); nó bằng 1 khi $i = j$ và bằng zero khi $i \neq j$.

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{nếu } i \neq j \\ 1 & \text{nếu } i = j \end{cases} \quad (52)$$

Những hàm tuân theo phương trình (52) được gọi là ***hàm trực chuẩn***, nghĩa là vừa trực giao vừa chuẩn hóa. Hàm sóng của hạt trong hộp đã được chứng minh là chuẩn hóa và trực giao. Tính trực chuẩn của các hàm sóng sẽ được chứng minh một cách tổng quát hơn trong những phần sau.

4 Phổ electron của phân tử liên hợp

Một cách gần đúng khá thô sơ, chúng ta có thể xem các electron π trong những phân tử liên hợp như đang chuyển động trong hộp một chiều. Chiều dài của hộp và của phân tử gần bằng nhau. Theo nguyên lý Pauli, mỗi "hộp" chứa tối đa hai electron với spin ngược nhau. Khi bị kích thích, ví dụ bởi ánh sáng, electron sẽ di chuyển từ "hộp" có năng lượng thấp lên "hộp" có năng lượng cao hơn. Năng lượng cần cung cấp để đưa một electron từ mức năng lượng E_n lên mức năng lượng E_{n+1} là

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{n+1} - E_n \\ &= (n+1)^2 \frac{h^2}{8ml^2} - n^2 \frac{h^2}{8ml^2} \\ &= [(n+1)^2 - n^2] \frac{h^2}{8ml^2} \end{aligned}$$

Dựa vào sự chênh lệch năng lượng trên, ta có thể tính được độ dài sóng của photon đã bị hấp thụ.

Chúng ta lấy phân tử $CH_2 = CH - CH = CH_2$ làm ví dụ minh họa. Ta thấy phân tử có hai liên kết π . Như vậy, có tất cả bốn electron π chuyển động trên toàn bộ phân tử có chiều dài là l . Theo thực nghiệm, chiều dài của phân tử là $7,0 \text{ \AA}$. Ở trạng thái cơ bản, bốn electron π này sẽ được phân bố vào hai "hộp" ứng với $n = 1$ và $n = 2$. Vậy, "hộp" có năng lượng tiếp theo không chứa electron ứng với $n = 3$. Khi bị kích thích, một electron sẽ di chuyển từ mức năng lượng $n = 2$ lên mức năng lượng $n = 3$. Năng lượng cần cung cấp cho sự di chuyển này là

$$\begin{aligned} \Delta E &= [3^2 - 2^2] \frac{h^2}{8ml^2} \\ &= 5 \times \frac{6,63 \times 10^{-34} Js}{[8 \times 9,11 \times 10^{-31} kg] \times [(7,0 \times 10^{-10} m)^2]} \\ &= 6,15 \times 10^{-19} J \end{aligned}$$

Nếu năng lượng được cung cấp dưới dạng ánh sáng thì

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 323 \text{ nm}$$

Ánh sáng này thuộc vùng tử ngoại. Ta có thể kết luận hợp chất này không màu.

Từ biểu thức

$$\Delta E = [(n+1)^2 - n^2] \frac{h^2}{8ml^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

ta thấy khi l càng lớn thì năng lượng của photon bị hấp thụ càng nhỏ và do đó độ dài sóng λ càng lớn. Khi mạch liên hợp càng dài, ánh sáng bị hấp thụ sẽ càng gần với vùng khả kiến hơn hoặc cũng có thể thuộc vùng khả kiến. Khi đó hợp chất có thể có màu.

5 Xác suất tìm thấy hạt và số lượng tử n

Xét một hạt trong hộp chiều dài l đang ở trạng thái được mô tả bởi hàm sóng

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$$

Xác suất tìm thấy hạt trong vùng $(0 \leq x \leq l/4)$ được tính như sau

$$P = \int_0^{l/4} \left(\sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l} \right)^2 dx \quad (53)$$

Ta có

$$\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$$

Do đó

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{2}{l} \int_0^{l/4} \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{l} \right) dx \\
 &= \frac{2}{l} \left(\frac{x}{2} - \frac{l}{4n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{l} \right) \Big|_0^{l/4} \\
 &= \frac{1}{4} - \frac{1}{2n\pi} \sin \frac{n\pi}{2}
 \end{aligned}$$

Như vậy, xác suất tìm thấy hạt phụ thuộc vào số lượng tử n .

n	P
1	$\frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi} \times 1 = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi}$
2	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4\pi} \times 0 = \frac{1}{4}$
3	$\frac{1}{4} - \frac{1}{6\pi} \times (-1) = \frac{1}{4} + \frac{1}{6\pi}$
4	$\frac{1}{4} - \frac{1}{8\pi} \times 0 = \frac{1}{4}$
5	$\frac{1}{4} - \frac{1}{10\pi} \times 1 = \frac{1}{4} - \frac{1}{10\pi}$
6	$\frac{1}{4} - \frac{1}{6\pi} \times (0) = \frac{1}{4}$
7	$\frac{1}{4} - \frac{1}{14\pi} \times (-1) = \frac{1}{4} + \frac{1}{14\pi}$
6	$\frac{1}{4} - \frac{1}{8\pi} \times (0) = \frac{1}{4}$

Ta thấy, xác suất tìm thấy hạt lớn nhất khi $n = 3$. Khi n càng lớn thì xác suất càng gần với $\frac{1}{4}$. Nghĩa là cơ học lượng tử và cơ học cổ điển gần như giống nhau trong giới hạn của số lượng tử n lớn.²

²Nguyên lý tương ứng Bohr

Bài tập

1. Tìm nghiệm tổng quát của phương trình $y''(x) + y'(x) - 2y(x) = 0$.
2. Cho phương trình

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$$

Đặt $y = e^{sx}$. Nếu $s_1 = s_2 = s$ thì chúng ta chỉ mới tìm được một nghiệm là $y = e^{sx}$. Chứng tỏ rằng trong trường hợp này $y = xe^{sx}$ là nghiệm thứ hai và nghiệm tổng quát là $y = e^{sx} + xe^{sx}$.

3. Một hạt trong hộp đang ở trạng thái

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

a) Tính xác suất tìm thấy hạt trong đoạn $0,5a \leq x \leq 0,75a$; với a là chiều dài của hộp.

- b) Giả sử các trạng thái ψ_s và ψ_a của hạt được mô tả như sau

$$\begin{aligned} \psi_s &= c_s(\psi_1 + \psi_2) \\ \psi_a &= c_a\left(\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2\right) \end{aligned}$$

Dựa vào điều kiện chuẩn hóa và trực giao của ψ_n , ψ_s và ψ_a hãy xác định các hệ số c_s và c_a .

4. Xét một electron di chuyển trong một hộp dài $1,0 \text{ \AA}$. Cho biết chênh lệch năng lượng giữa hai mức thấp nhất? Tính độ dài sóng của photon có năng lượng đúng bằng năng lượng chênh lệch này. Photon này nằm trong vùng nào của sóng điện từ?

5. Một cách gần đúng chúng ta có thể xem các electron π trong các hợp chất liên hợp giống như hạt trong hộp. Áp dụng mô hình hạt trong hộp, dự đoán độ dài sóng của ánh sáng bị hấp thụ khi một electron π bị kích thích và di chuyển lên mức năng lượng gần nhất cho anion $\text{CH}_2\text{CHCHCHCH}_2^-$. Chúng ta có thể tính chiều dài của hộp dựa vào độ dài các liên kết $C = C$ là $1,35$; $C - C$ là $1,54$; và $C - H$ là $0,77 \text{ \AA}$.