

CHƯƠNG 9 - VẬT LÝ NGUYÊN TỬ

I. MỤC ĐÍCH - YÊU CẦU

1. Vận dụng cơ học lượng tử để nghiên cứu những tính chất của nguyên tử hiđrô và các nguyên tử kim loại kiềm. Từ đó rút ra những kết luận cơ bản.
2. Giải thích được hiệu ứng Zeeman.
3. Hiểu được khái niệm spin của electron và vai trò của nó trong việc tách vạch quang phổ.
4. Giải thích được qui luật phân bố các electron trong bảng tuần hoàn Mendeleev.

II. TÓM TẮT NỘI DUNG

1. Nguyên tử hiđrô

Chúng ta nghiên cứu chuyển động của electron trong nguyên tử hiđrô trên cơ sở phương trình Schrodinger, phương trình cơ bản của cơ học lượng tử

$$\Delta\psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} (E - U)\psi = 0$$

trong đó U là thế năng tương tác giữa hạt nhân và electron. Bài toán đặt ra là tìm năng lượng của electron và hàm sóng của nó. Giải phương trình Schrodinger trong hệ tọa độ cầu, ta thu được một số kết luận sau:

- a. Năng lượng của electron trong nguyên tử hiđrô phụ thuộc vào số nguyên n , gọi là số lượng tử chính:

$$E_n = -\frac{Rh}{n^2}$$

trong đó R là hằng số Rydberg. Ta nói rằng năng lượng đã bị lượng tử hóa.

- b. Năng lượng ion hóa là năng lượng cần thiết để bứt electron ra khỏi nguyên tử

$$E = E_\infty - E_1 = Rh = 13,5\text{eV}$$

c. Khi không có kích thích bên ngoài, electron ở trạng thái năng lượng thấp nhất, gọi là trạng thái cơ bản. Đó là trạng thái bền. Khi có kích thích bên ngoài, electron thu thêm năng lượng và nhảy lên mức năng lượng cao hơn gọi là mức kích thích. Nhưng electron chỉ ở trạng thái này trong một thời gian ngắn (10^{-8}s), sau đó trở về trạng thái năng lượng E_n thấp hơn và phát ra bức xạ điện từ mang năng lượng $h\nu$, nghĩa là phát ra vạch quang phổ có tần số ν :

$$\nu_{nn'} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Với $n'=1, n=2,3,4\ldots$ ta được dãy Lyman nằm trong vùng tử ngoại.

Với $n' = 2, n = 3, 4, \dots$ ta được dãy Balmer trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Với $n' = 3, n = 4, 5, \dots$ ta được dãy Paschen nằm trong vùng hồng ngoại....

d. Ứng với một số lượng tử n , tức là với mỗi mức năng lượng E_n , ta có n^2 trạng thái lượng tử khác nhau khi chưa xét đến spin, ta nói E_n suy biến bậc n^2 .

e. Hàm sóng của electron trong nguyên tử H

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

trong đó n là số lượng tử chính, ℓ là số lượng tử quỹ đạo và m là số lượng tử từ.

Từ biểu thức của hàm sóng ta tìm được xác suất tìm thấy electron theo khoảng cách và theo góc θ, φ ứng với các trạng thái lượng tử khác nhau.

Tính toán cho thấy xác suất tìm electron trong nguyên tử H tại khoảng cách tính từ tâm $r = a = 0,53\text{\AA}$ có giá trị lớn nhất. Giá trị này trùng với bán kính cổ điển của nguyên tử H. Từ đây người ta hình dung electron chuyển động quanh hạt nhân nguyên tử H như một đám mây. Đám mây này dày đặc nhất ở khoảng cách ứng với xác suất tồn tại electron cực đại. Khái niệm quỹ đạo được thay thế bằng khái niệm xác suất tìm hạt. Nguyên nhân là do lưỡng tính sóng hạt của electron.

2. Nguyên tử kim loại kiềm

Nguyên tử kim loại kiềm hóa trị một và khá dễ dàng bị iôn hóa. Chúng có một electron ở vòng ngoài cùng, electron này chuyển động trong trường thế hiệu dụng tạo bởi lõi nguyên tử (gồm hạt nhân và $(Z-1)$ electron ở các vòng trong). Tính chất hóa học của kim loại kiềm về cơ bản giống của nguyên tử H, nhưng năng lượng của electron hóa trị phụ thuộc thêm cả vào số lượng tử ℓ :

$$E_{n\ell} = -\frac{R_h}{(n + \Delta_\ell)^2}$$

Trong vật lý nguyên tử trạng thái lượng tử được kí hiệu bằng $n\ell$, còn mức năng lượng là nX , n là số lượng tử chính, còn x và X tùy thuộc số lượng tử orbital:

$\ell =$	0	1	2
$x =$	s	p	d
$X =$	S	P	D

Sự chuyển mức năng lượng tuân theo qui tắc: $\Delta \ell = \pm 1$

Ví dụ đối với Na, tần số bức xạ tuân theo các công thức:

$$\begin{aligned} h\nu &= 3S - nP & n &= 4, 5, 6, \dots \quad \text{và} \quad \Delta \ell = 1 \\ h\nu &= 3P - nS & n &= 4, 5, 6, \dots \quad \text{và} \quad \Delta \ell = -1 \end{aligned}$$

3. Mômen động lượng và mômen từ

Electron quay quanh hạt nhân không theo quỹ đạo xác định, do đó ở mỗi trạng thái vector \vec{L} không có hướng xác định, nhưng có độ lớn xác định: $L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$ và hình chiếu của mômen động lượng orbital \vec{L} lên một phương z bất kì luôn được xác định theo hệ thức: $L_z = m\hbar$, trong đó m là số nguyên gọi là số lượng tử từ, có các trị số $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \ell$, nghĩa là với mỗi trị số cho trước của

ℓ có $2\ell + 1$ trị số của m . Electron quay quanh hạt nhân tạo thành dòng điện, giữa mômen từ orbital và mômen động lượng orbital có mối liên hệ

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

và hình chiếu lên phương z bất kì:

$$\mu_z = -\frac{e}{2m_e} L_z = -m\mu_B$$

$\mu_B = e\hbar/2m_e$ là manhêton Bohr. Khi electron chuyển trạng thái thì m phải tuân theo qui tắc lựa chọn: $\Delta m = 0, \pm 1$.

4. Hiệu ứng Zeeman:

Hiện tượng tách vạch quang phổ khi nguyên tử phát sáng đặt trong từ trường được gọi là hiện tượng Zeeman.

Giải thích: Khi nguyên tử H đặt trong từ trường ngoài, electron có thêm năng lượng phụ

$$\Delta E = -\mu_z B = m\mu_B B$$

Năng lượng E' của electron lúc này còn phụ thuộc vào số lượng tử từ m :

$$E' = E + m\mu_B B$$

Khi electron chuyển trạng thái, tần số vạch quang phổ phát ra bằng:

$$\nu' = \frac{E'_2 - E'_1}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} + \frac{(m_2 - m_1)\mu_B B}{h}$$

$m_2 - m_1 = \Delta m = 0, \pm 1$, do đó ν' sẽ có thể có ba giá trị tương ứng với sự tạo thành ba vạch quang phổ.

5. Spin:

Ngoài chuyển động quay quanh hạt nhân electron còn tham gia thêm chuyển động do vận động nội tại, được đặc trưng bởi spin, kí hiệu \vec{S} . Độ lớn của S và hình chiếu của nó lên phương z được xác định theo các hệ thức:

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad \text{và} \quad S_z = m_s \hbar$$

trong đó s là số lượng tử spin ($s=1/2$), còn m_s là số lượng tử hình chiếu spin. Khác với số lượng tử từ m_s chỉ lấy hai giá trị $\pm 1/2$.

Spin là đại lượng thuần túy lượng tử, nó không có sự tương đương cổ điển. Dựa vào khái niệm spin, người ta giải thích được vạch kép đôi của quang phổ Na và cấu tạo bội của các vạch quang phổ.

6. Trạng thái và năng lượng của electron trong nguyên tử

Do có spin nên mômen động lượng toàn phần \vec{J} của electron bằng: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

với giá trị của \vec{J} bằng: $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$

trong đó j là số lượng tử toàn phần được xác định bởi: $j = \left| \ell \pm \frac{1}{2} \right|$

Do có xét đến spin nên trạng thái lượng tử của electron phụ thuộc vào bốn số lượng tử: n, ℓ, m, m_s hay n, ℓ, m, j . Hai trạng thái lượng tử được coi là khác nhau nếu ít nhất một trong bốn số lượng tử n, ℓ, m, m_s khác nhau. Trên đây ta đã tính được: ứng với mỗi số lượng tử chính có n^2 trạng thái lượng tử khác nhau. Nếu kể đến spin thì do m_s có 2 giá trị: $\pm 1/2$ nên ứng với số lượng tử chính n , có $2n^2$ trạng thái lượng tử khác nhau:

$$2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2n^2$$

Sự có mặt mômen từ spin của electron cho phép giải thích vạch kép đôi trong quang phổ của kim loại kiềm. Các electron chuyển động quanh hạt nhân tạo ra một từ trường đặc trưng bởi mômen từ orbital của các electron. Mômen từ spin của electron tương tác với từ trường đó, tương tác này được gọi là tương tác spin-orbitat (tương tác spin-quỹ đạo). Do tương tác này, sẽ có một năng lượng phụ bổ sung vào biểu thức năng lượng của electron. Năng lượng phụ này phụ thuộc vào sự định hướng của mômen spin và như vậy năng lượng còn phụ thuộc vào số lượng tử toàn phần j . Nói cách khác, năng lượng toàn phần của electron phụ thuộc vào ba số lượng tử n, ℓ và j : $E_{n\ell j}$. Mỗi mức năng lượng xác định tách thành hai mức $j = \ell - 1/2$ và $j = \ell + 1/2$, trừ mức S chỉ có một mức, vì khi đó $\ell = 0$. Khoảng cách giữa hai mức năng lượng này rất nhỏ. Cấu trúc như vậy gọi là cấu trúc tế vi của các mức năng lượng.

Khi chuyển từ mức năng lượng cao sang mức năng lượng thấp, các số lượng tử ℓ, j phải tuân theo qui tắc lựa chọn: $\Delta \ell = \pm 1$ và $\Delta j = 0, \pm 1$. Dựa vào các qui tắc lựa chọn trên, ta giải thích được các vạch kép đôi và bội ba khi có xét đến spin.

7. Giải thích bảng tuần hoàn Mendeleev

Dựa trên cơ sở của cơ học lượng tử, chúng ta có thể giải thích qui luật phân bố các electron trong bảng hệ thống tuần hoàn. Sự phân bố các electron trong bảng tuần hoàn dựa trên hai nguyên lý: nguyên lý cực tiểu năng lượng và nguyên lý loại trừ Pauli. Cấu hình electron là sự phân bố theo các trạng thái với các số lượng tử n, ℓ khác nhau.

Tập hợp các electron có cùng số lượng tử chính n tạo thành lớp của nguyên tử. Ví dụ: Lớp K ứng với $n = 1$, lớp L ứng với $n = 2$... Số electron tối đa có trong một lớp bằng $2n^2$ (theo nguyên lý Pauli). Năng lượng lớp K nhỏ hơn lớp L. Các electron sẽ lấp đầy lớp K trước rồi mới đến lớp L.

Mỗi lớp lại chia nhỏ thành những lớp con với ℓ khác nhau. Tập hợp các electron có cùng giá trị ℓ tạo thành một lớp con. Trong mỗi lớp con có tối đa $2(2\ell+1)$ electron. Ví dụ:

Lớp con S ($\ell = 0$) có tối đa $2(0+1) = 2e^-$

Lớp con P ($\ell = 1$) có tối đa $2(2+1) = 6e^-$...

Dựa vào bảng Mendeleev, ta viết được cấu hình electron trong nguyên tử. Ví dụ cấu hình electron của nguyên tử C: $1s^2 2s^2 2p^2$ (có $2e^-$ ở lớp 1S, $2e^-$ ở lớp 2S và $2e^-$ ở lớp 2P, các e^- chưa xếp kín lớp con P, vì lớp con này có thể chứa tối đa $6e^-$).

8. Hệ hạt đồng nhất là hệ gồm những vi hạt có những đặc trưng giống nhau (khối lượng, điện tích, spin...) và những động thái giống nhau.

Ví dụ hệ các hạt electron, proton, neutron...

Do đó các vi hạt đồng nhất trong cơ học lượng tử không thể phân biệt được.

Các hạt đồng nhất có spin bán nguyên (e, p, n) tuân theo thống kê Fermi – Dirac và được gọi là các fermion.

Các hạt có spin nguyên, ví dụ hạt photon, meson... tuân theo quy luật thống kê Bose – Einstein và được gọi là các hạt Bose.

III. CÂU HỎI LÝ THUYẾT

- Hãy nêu các kết luận của cơ học lượng tử trong việc nghiên cứu nguyên tử Hidrô về:
 - Năng lượng của electron trong nguyên tử Hidrô.
 - Cấu tạo vạch của quang phổ Hidrô.
 - Độ suy biến của mức E_n .
- Nêu sự khác nhau giữa nguyên tử Hidrô và nguyên tử kim loại kiềm về mặt cấu tạo. Viết biểu thức năng lượng của electron hóa trị trong nguyên tử Hidrô và nguyên tử kim loại kiềm. Nêu sự khác nhau giữa hai công thức đó.
- Viết qui tắc lựa chọn đối với số lượng tử orbital ℓ . Vận dụng qui tắc này để viết các dãy vạch chính và dãy vạch phụ của nguyên tử Li.
- Viết biểu thức mômen động lượng orbital \vec{L} của electron quanh hạt nhân và hình chiếu L_z của nó lên phương z. Nêu ý nghĩa của các đại lượng trong các công thức đó. Viết qui tắc lựa chọn cho m. Biểu diễn bằng sơ đồ các đại lượng L và L_z trong các trường hợp $\ell=1$ và $\ell=2$.
- Viết biểu thức mômen từ orbital $\vec{\mu}$ của electron quay quanh hạt nhân và hình chiếu của nó theo phương z.
- Trình bày và giải thích hiện tượng Zeeman.
- Trình bày những sự kiện thực nghiệm nói lên sự tồn tại của spin electron.
- Viết biểu thức xác định mômen spin electron \vec{S} và hình chiếu của nó trên phương z. Từ đó dựa vào thí nghiệm Einstein và de Haas, viết biểu thức của mômen từ $\vec{\mu}_s$ và biểu diễn hình chiếu của $\vec{\mu}_s$ qua manhêton Bohr.
- Hãy chứng tỏ rằng, nếu xét đến spin thì ứng với mức năng lượng E_n của electron trong nguyên tử H, có thể có $2n^2$ trạng thái lượng tử khác nhau ít nhất ở một trong bốn số lượng tử n, ℓ , m, s_z .

10. Định nghĩa cấu hình electron.
11. Sự phân bố các electron trong bảng tuần hoàn Mendeleev tuân theo những nguyên lý nào?
12. Viết cấu hình electron cho các nguyên tố O, Al... Giải thích cách viết và nêu ý nghĩa.
13. Định nghĩa hệ hạt đồng nhất. Trình bày thống kê lượng tử Bose-Einstein và Fermi-Dirac.

IV. BÀI TẬP

Thí dụ 1: Xác định bước sóng của vạch quang phổ thứ hai, thứ ba trong dãy Paschen trong quang phổ hiđrô.

Bài giải: Dãy Paschen $n = 3$. Bước sóng của vạch thứ hai trong dãy Paschen:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2} \right)} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Bước sóng của vạch thứ ba trong dãy Paschen:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} \right)} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Thí dụ 2: Tìm số bổ chính Rydberg đối với số hạng 3P của nguyên tử Na, biết rằng thế kích thích đối với trạng thái thứ nhất bằng 2,1V và năng lượng liên kết của electron hoá trị ở trạng thái 3S bằng 5,14eV.

Bài giải:

Electron hóa trị trong nguyên tử Na thuộc lớp M ($n = 3$). Trạng thái cơ bản là 3s ứng với mức năng lượng 3S, trạng thái kích thích thứ nhất là 3p, ứng với mức năng lượng 3P. Theo đầu bài:

$$\frac{R_h}{(3 + \Delta_s)^2} = 5,14 \text{ eV}, \quad \frac{R_h}{(3 + \Delta_s)^2} - \frac{R_h}{(3 + \Delta_p)^2} = 2,1 \text{ eV} \rightarrow \frac{R_h}{(3 + \Delta_p)^2} = 3,04 \text{ eV}$$

Thay R và h ta tìm được: $\Delta_p = -0,88$

Thí dụ 3: Trong nguyên tử, xác định số trạng thái electron thuộc $n = 4$ có cùng những số lượng tử sau:

- a. Cùng m_s ,
- b. Cùng $m = +1$,
- c. Cùng $m = -1$ và $m_s = -1/2$

Bài giải:

- a. Cùng m_s

Các trạng thái electron chỉ khác nhau ở 3 số lượng tử n, l, m . Với n và m_s xác định thì số trạng thái electron bằng n^2 . Nếu $n = 4$ thì $4^2 = 16$

- b. Cùng $m = +1$

Khi n và m xác định thì $l = |m|, |m| + 1, \dots, n - 1$. Vậy khi n và m xác định thì có $n - |m|$ trạng thái của electron khác nhau bởi các giá trị của l và số các trạng thái electron khác nhau bởi các giá trị của l và m_s là $2(n - |m|)$

Vậy $n = 4, m = 1$ thì $2(n - |m|) = 2(4 - 1) = 6$

c. Cùng $m = -1$ và $m_s = -1/2$

Khi n, m và m_s xác định thì có $n - |m|$ trạng thái của electron khác nhau bởi các giá trị của l . Vậy $n = 4, m = -1, m_s = -1/2$ thì $n - |m| = 4 - 1 = 3$

Bài tập tự giải

1. Cho bước sóng của bốn vạch trong dãy Balmer của quang phổ hiđrô là:

Vạch đỏ (H_α): $0,656 \mu\text{m}$; Vạch lam (H_β): $0,486 \mu\text{m}$

Vạch chàm (H_γ): $0,434 \mu\text{m}$; Vạch tím (H_δ): $0,410 \mu\text{m}$

Tìm bước sóng ánh sáng của 3 vạch trong dãy Paschen của quang phổ hồng ngoại.

2. Xác định bước sóng lớn nhất và nhỏ nhất trong dãy Paschen trong quang phổ hiđrô.

3. Xác định bước sóng của vạch quang phổ thứ hai, thứ ba trong dãy Balmer trong quang phổ hiđrô.

4. Xác định bước sóng của vạch quang phổ thứ hai và thứ ba trong dãy Lyman trong quang phổ hiđrô.

5. Electron trong nguyên tử hiđrô chuyển từ mức năng lượng thứ ba về mức năng lượng thứ nhất. Xác định bước sóng của bức xạ điện từ do nó phát ra.

6. Xác định bước sóng lớn nhất và nhỏ nhất trong dãy Lyman trong quang phổ hiđrô.

7. Xác định giá trị lớn nhất và giá trị nhỏ nhất của năng lượng photon phát ra trong quang phổ tử ngoại của nguyên tử hiđrô (dãy Lyman).

8. Nguyên tử hiđrô ở trạng thái cơ bản ($n=1$) được kích thích bởi một ánh sáng đơn sắc có bước sóng λ xác định. Kết quả nguyên tử hiđrô đó chỉ phát ra ba vạch sáng quang phổ. Xác định bước sóng của ba vạch sáng đó và nói rõ chúng thuộc dãy vạch quang phổ nào?

9. Tìm năng lượng nhỏ nhất (tính ra eV) của các electron để khi kích thích các nguyên tử hiđrô, quang phổ của nguyên tử hiđrô có ba vạch. Tìm bước sóng của ba vạch đó.

10. Nguyên tử hiđrô đang ở trạng thái kích thích ứng với mức năng lượng thứ n ($n > 1$). Tính số vạch quang phổ nó có thể phát ra.

11. Photon có năng lượng $16,5 \text{ eV}$ làm bật electron ra khỏi nguyên tử đang ở trạng thái cơ bản. Tính vận tốc của electron khi bật ra khỏi nguyên tử.

12. Tìm năng lượng tối thiểu (ra eV) mà các electron phải có để có thể làm xuất hiện tất cả các vạch quang phổ hiđrô khi cho electron này va chạm với các nguyên tử hiđrô.

- 13.** Xác định điện thế kích thích đầu tiên đối với nguyên tử hiđrô
- 14.** Xác định các giá trị khả dĩ của mômen động lượng quỹ đạo của electron trong nguyên tử hiđrô bị kích thích, cho biết năng lượng kích thích bằng $E = 12\text{eV}$.
- 15.** Gọi α là góc giữa phương từ trường ngoài và mômen quỹ đạo \vec{L} của electron trong nguyên tử. Tính góc α nhỏ nhất, cho biết electron trong nguyên tử ở trạng thái d.
- 16.** Tính độ lớn của mô men động lượng quỹ đạo và giá trị hình chiếu của mômen động lượng quỹ đạo của electron trong nguyên tử ở trạng thái f.
- 17.** Nguyên tử hiđrô ở trạng thái cơ bản hấp thụ photon mang năng lượng $10,2\text{eV}$ và nhảy lên trạng thái kích thích n. Tìm độ biến thiên mômen động lượng quỹ đạo của electron, biết trạng thái kích thích của electron ở trạng thái p.
- 18.** Năng lượng liên kết của electron hoá trị trong nguyên tử Liti ở trạng thái 2s bằng $5,59\text{eV}$, ở trạng thái 2p bằng $3,54\text{eV}$. Tính các số bổ chính Rydberg đối với các số hạng quang phổ s và p của liti.
- 19.** Tìm bước sóng của các bức xạ phát ra khi nguyên tử Li chuyển trạng thái $3S \rightarrow 2S$ cho biết các số bổ chính Rydberg đối với nguyên tử Li: $\Delta_s = -0,41$, $\Delta_p = -0,04$
- 20.** Nguyên tử Na chuyển từ trạng thái năng lượng $4S \rightarrow 3S$. Tìm bước sóng của các bức xạ phát ra. Cho số bổ chính Rydberg đối với Na bằng $\Delta_s = -1,37$, $\Delta_p = -0,9$
- 21.** Các chuyển dời nào dưới đây bị cấm bởi các qui tắc lựa chọn
- a. $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ b. $^2S_{1/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ c. $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ d. $^2D_{5/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$
- e. $^2F_{7/2} \rightarrow ^2D_{3/2}$ f. $^2D_{3/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ g. $^2F_{5/2} \rightarrow ^2P_{5/2}$
- 22.** Tính giá trị hình chiếu mômen động lượng quỹ đạo của electron ở trạng thái d
- 23.** Trong nguyên tử Na, electron hóa trị ở trạng thái ứng với $n = 3$. Tìm những trạng thái năng lượng có thể chuyển về trạng thái này (có xét đến spin).
- 24.** Bước sóng của vạch cộng hưởng của nguyên tử kali ứng với sự chuyển dời $4P \rightarrow 4S$ bằng 7665\AA . Bước sóng giới hạn của dãy chính bằng 2858\AA . Tìm số bổ chính Rydberg Δ_s và Δ_p đối với kali.
- 25.** Khảo sát sự tách vạch quang phổ: mD – nP trong từ trường yếu.
- 26.** Có bao nhiêu electron s, electron p và electron d trong lớp K ? L ? M?