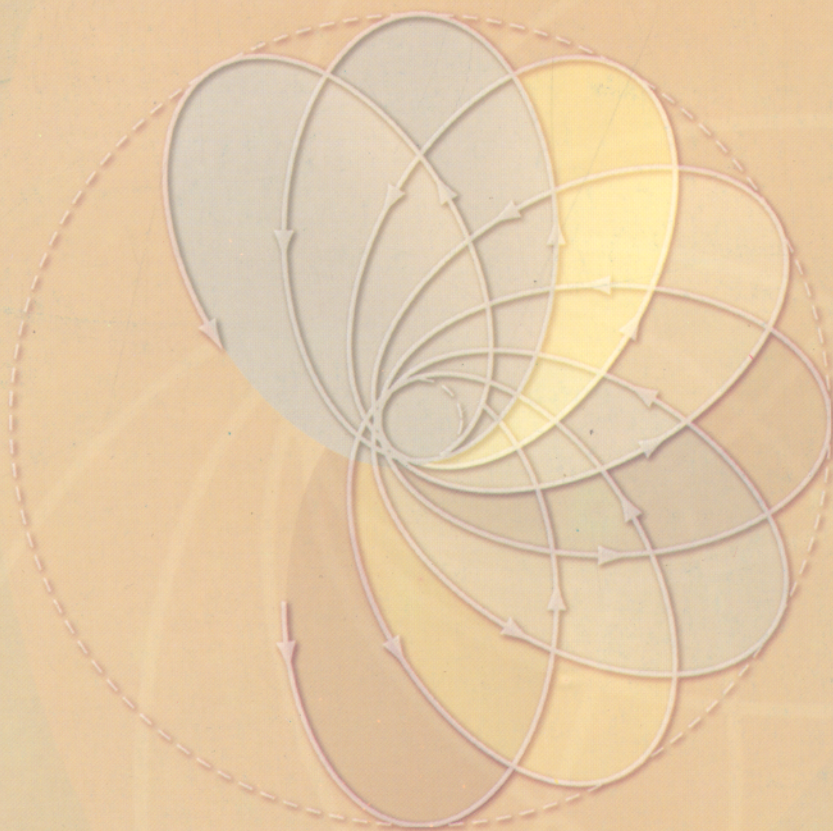


ĐÀO ĐÌNH THỨC

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC

Tập I



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

ĐÀO ĐÌNH THỨC

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

TẬP I

(Tái bản lần thứ hai)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

LỜI MỞ ĐẦU

Hoá học nghiên cứu các chất và sự biến đổi của chúng.

Về cơ bản, tương tác hoá học là tương tác giữa các nguyên tử, phân tử và tính chất hoá học của các chất chủ yếu do cấu tạo nguyên tử, phân tử quyết định.

Vì vậy, lý thuyết về cấu tạo nguyên tử, phân tử hay nói cách chung là lý thuyết về cấu tạo chất là vấn đề cơ sở nhất trong hệ thống lý thuyết hoá học.

Vì sự chuyển động của điện tử trong nguyên tử, phân tử tuân theo các quy luật của cơ học lượng tử nên lý thuyết về cấu tạo nguyên tử, phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Việc vận dụng cơ học lượng tử trong lý thuyết về cấu tạo nguyên tử, phân tử nói riêng và trong lý thuyết hoá học nói chung đã làm hoá học thoát ly tính chất mô tả trước kia và giúp các nhà Hoá học đi sâu vào bản chất của các hiện tượng vi mô trong hoá học.

Trong vài chục năm gần đây, sự đẩy mạnh việc vận dụng cơ học lượng tử, trong hoá học cùng với sự ứng dụng rộng rãi những phương pháp nghiên cứu hiện đại trong hoá học đã thúc đẩy ngành khoa học này phát triển nhanh chóng.

Sự phát triển nhanh chóng của hoá học, đặc biệt về mặt lý thuyết, đòi hỏi phải cải cách hệ thống chương trình giảng dạy môn Hoá học và trước hết là việc đưa vào trong chương trình hoá học cơ sở môn cấu tạo chất mà nội dung chủ yếu là lý thuyết về cấu tạo nguyên tử và phân tử hay lý thuyết về liên kết hoá học trên cơ sở của cơ học lượng tử.

Về việc đưa môn cấu tạo chất vào trong chương trình có mục đích trước mắt là trang bị cho học sinh những kiến thức cần thiết về các mặt lý thuyết trên để cơ sở đó học có thể tiếp thu dễ dàng hơn những vấn đề về lý thuyết trong các giáo trình hoá học khác cũng như những lý thuyết cơ sở của các phương pháp nghiên cứu mới trong hoá học (thí dụ, phương pháp quang phổ phân tử, nguyên tử, phương pháp cộng hưởng từ v. v...).

Tài liệu này được soạn ra nhằm phục vụ yêu cầu và mục đích trên. Các bạn làm công tác nghiên cứu về hoá học mà trước đây không có điều kiện học tập một cách có hệ thống lý thuyết về nguyên tử, phân tử trên cơ sở của cơ học lượng tử cũng có thể sử dụng tài liệu này làm tài liệu tham khảo.

Để thuận tiện trong việc sử dụng, chúng tôi chia tài liệu thành hai tập. Tập I là phần nguyên tử và tập II dành cho các phần về liên kết hoá học (phân tử) và các hệ thống tập hợp. Phần trọng tâm của tập I là chương IV. Ở đây một số kiến thức cơ sở về cơ học lượng tử tối thiểu cần thiết cho lý thuyết về nguyên tử được tóm tắt trong phần đầu của chương và tiếp đó là phần vận dụng những lý thuyết cơ sở trên vào bài toán về cấu tạo

nguyên tử. Chúng tôi đã cố gắng trình bày các nội dung trên một cách ngắn gọn, dễ hiểu với hy vọng là bạn đọc có thể nắm bắt được một cách không khó khăn lắm một số điểm quan trọng trong chương này như xuất phát điểm của cơ học lượng tử, cách giải quyết vấn đề của cơ học lượng tử và sự vận dụng cơ học lượng tử vào bài toán nguyên tử hydro, bài toán có tính chất cơ sở của lý thuyết cấu tạo nguyên tử cũng như cách giải quyết bài toán về nguyên tử nhiều điện tử trên cơ sở của mô hình trường xuyên tâm...

Hiện tại, trong giai đoạn có tính chất chuyển tiếp, việc soạn một tài liệu về lý thuyết cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học trên cơ sở của cơ học lượng tử là một vấn đề rất khó khăn. Hơn nữa vì trình độ và kinh nghiệm của chúng tôi còn nhiều hạn chế, do đó tài liệu này không tránh khỏi có nhiều sai sót. Chúng tôi rất mong có sự góp ý xây dựng của bạn đọc.

TÁC GIẢ

PHẦN THỨ NHẤT

NGUYÊN TỬ

CHƯƠNG I

KHÁI QUÁT VỀ NGUYÊN TỬ

§1. Nguyên tử

Sắt, đồng, thủy ngân, ôxy, hydro... là những *nguyên tố hoá học*.

Khái niệm nguyên tố hoá học đã được Robert Boyle (Rô-bốt Bôi-lơ, 1627 – 1691, người Anh) đưa ra từ giữa thế kỉ XVII.

Theo Robert Boyle : *Nguyên tố hoá học là những chất cơ sở, đơn giản nhất, không thể phân tích thành những chất khác bằng phương pháp hóa học^(*)*.

Theo giả thuyết nguyên tử của Dalton (Đan-ton, người Anh, 1807) thì những nguyên tố hoá học không thể phân chia được đến vô cùng tận mà cấu tạo bởi những hạt nhỏ nhất không thể phân chia hơn nữa bằng những phương pháp hoá học. Những hạt này được gọi là *nguyên tử*. Nguyên tử của những nguyên tố hoá học khác nhau thì có cấu tạo khác nhau và do đó những nguyên tố hoá học khác nhau thì có những tính chất khác nhau.

Như vậy, *nguyên tử là phần tử nhỏ nhất của một nguyên tố hoá học còn mang tính chất hoá học của nguyên tố đó*.

Khái niệm nguyên tử thực ra đã được nói đến từ thế kỉ thứ V trước công nguyên trong những giả thuyết giải thích về vũ trụ và vật chất.

Trong thời kì cổ Hy-Lạp, đối lập với những học thuyết duy tâm thần bí, giải thích vũ trụ bằng những lực lượng siêu tự nhiên, phi vật chất, một số nhà triết học đã cố gắng đi từ cơ sở vật chất để giải thích vũ trụ, lấy bản thân giới tự nhiên để giải thích tự nhiên.

Một số nhà triết học này chủ trương *thuyết nguyên thể vật chất*. Theo quan điểm của những nhà triết học này thì mọi biến đổi trong vũ trụ đều giải thích bằng sự vận động vĩnh viễn, sự biến hoá vô cùng tận của những nguyên thể vật chất. Những nguyên thể vật chất này là cơ sở của mọi vật trong vũ trụ. Theo Thalès (Ta-lét, thế kỉ thứ VI trước công nguyên) thì nguyên thể vật chất đó là *nước*, theo Anaxième (A-na-xi-em) thì là *không khí* và theo Héraclite (Hê-ra-clơ-lit) thì vũ trụ phát triển một cách hợp quy luật do sự bùng cháy và tắt đi của *lửa*. Sang thế kỉ sau (thế kỉ thứ V trước công nguyên) Empédocle (Em-pê-đô-clơ) lại đưa ra thuyết 4 yếu tố. Theo Empédocle thì cơ sở vật chất không phải là một mà là sự tổng hợp của 4 yếu tố đầu tiên khác nhau là : *đất, nước, lửa và không khí*.

^(*) Trong số các nguyên tố tìm thấy chỉ có 88 nguyên tố tồn tại trong tự nhiên còn những nguyên tố khác được điều chế nhân tạo qua các phản ứng hạt nhân (4 nguyên tố có số thứ tự nhỏ hơn số thứ tự của uran và tất cả các nguyên tố có số thứ tự lớn hơn số thứ tự của uran). Uran là nguyên tố có số thứ tự lớn nhất ($Z = 92$) được tìm thấy trong tự nhiên.

Cũng trong thời đại này, về phía Á-đông cũng có những thuyết tương tự.

Ở Ấn-Độ, phái Cha-vơ-rắc (= bốn chữ) cũng chủ trương thuyết bốn yếu tố : đất, nước, lửa, và không khí.

Ở Trung-Quốc, theo Vương Sung (nhà triết học duy vật cổ Trung Hoa) thì nguyên thể đầu tiên là những vật chất cực nhỏ mà ông gọi là "khí" tồn tại trong tự nhiên dưới dạng ngũ hành : kim, mộc, thủy, hoả, thổ (kim khí, gỗ, nước, lửa, đất).

Khác với những nhà triết học trên, quan niệm rằng những hiện tượng muôn màu muôn vẻ của tự nhiên đều là sự thay hình đổi dạng của một hay một số nguyên thể nào đó, Leucippe (Lơ-xip, thế kỉ thứ V trước công nguyên) đã đưa ra thuyết nguyên tử để giải thích vũ trụ. Học thuyết này được Démocrite (Đê-mô-crit) phát triển thêm và được xây dựng thành một hệ thống triết học duy vật nguyên tử luận cổ Hy-Lạp.

Theo Leucippe và Démocrite thì vật chất không thể chia cắt đến vô cùng tận được; phần tử nhỏ nhất không thể chia sẽ được gọi là nguyên tử (tiếng Hy-Lạp : *atomos* = không thể chia sẽ được). Nguyên tử của các chất khác nhau có kích thước, hình dạng và sự sắp xếp khác nhau, thí dụ nguyên tử sắt thì cứng chắc và có những móc để móc vào nhau, nguyên tử nước thì mềm và dễ trượt, nguyên tử muối thì nhọn và chọc được vào lưới.

Ta thấy học thuyết này hoàn toàn có tính chất thuần lý, không xây dựng trên các dữ kiện thực nghiệm nên còn mang nặng tính chất phỏng đoán sơ. Tuy vậy, đối với thời đại đó, học thuyết này có thể coi là một phỏng đoán thiên tài về cấu tạo chất.

Sau này với sự phát triển của khoa học, một mặt quan điểm về các nguyên thể vật chất và phi vật chất được nhà bác học Anh Robert Boyle phê phán một cách có hệ thống, mặt khác khi thuyết nguyên tử hoá học của Robert Boyle được công thức hoá một cách rõ ràng thì quan niệm nguyên tử được phát triển và trở thành một giả thuyết có căn cứ vững vàng.

Theo thuyết nguyên tử hoá học của Robert Boyle thì những nguyên thể vật chất đơn giản nhất về phương diện hoá học chính là những nguyên tố hóa học (ôxy, nitơ, hiđrô, cacbon ...). Để xây dựng lý thuyết về nguyên tố hóa học, Robert Boyle đã đi từ quan niệm về nguyên tử của thuyết nguyên tử trên. Theo Boyle thì mỗi nguyên tố hóa học bao gồm những hạt có độ lớn, hình dạng và chuyển động xác định. Những hạt này hay những nguyên tử của các nguyên tố hoá học có khả năng kết hợp lại thành những tập hợp lớn hơn mà Boyle gọi là những hạt thứ cấp.

Nguyên tử của các nguyên tố hoá học đều có một hạt nhân và những điện tử (electron) chuyển động xung quanh hạt nhân.

Những điện tử chuyển động trong một không gian lớn hơn nhiều (hàng vạn lần) so với thể tích của hạt nhân và tạo thành một "lớp vỏ điện tử". Đường kính nguyên tử d_A có độ lớn vào khoảng 10^{-8} cm và hạt nhân có đường kính d_n độ 10^{-12} cm :

$$d_A \approx 10^{-8} \text{ cm}; d_n \approx 10^{-12} \text{ cm}$$

Hạt nhân lại được cấu tạo bằng những hạt proton và neutron. Vì các hạt như điện tử, proton, neutron được coi là những đơn vị nhỏ nhất của vật chất, những hạt cơ sở hay sơ cấp nhất nên chúng được gọi là những hạt sơ đẳng hay những hạt cơ bản^(*) (Ngoài những hạt proton, neutron hay điện tử, trong thời gian độ 30 năm gần đây người ta còn tìm thấy độ 200 hạt cơ bản khác, thường có đời sống ngắn).

(*) Hiện nay những hạt cơ bản đang được nghiên cứu. Những công trình mới nhất cho biết những hạt như proton, neutron không thể coi như là những đơn vị nhỏ nhất mà chúng được cấu tạo từ những hạt nhỏ hơn gọi là quark, có điện tích là bội số của $e/3$.

Proton được tạo thành từ hai hạt quark u (+ $2e/3$) và một hạt quark d ($-e/3$) kí hiệu là p = (u, u, d).

Neutron được tạo thành từ một hạt quark u và hai hạt quark d, được kí hiệu là n = (u, d, d).

Điện tử có khối lượng (khối lượng nghỉ) :

$$m_e = 9,1091.10^{-28} \text{g.}$$

Khối lượng này được kí hiệu là m_e . Mỗi điện tử mang một điện tích âm e^- :

$$e^- = 1,6021.10^{-19} \text{C}$$

Giá trị của điện tích này trùng với giá trị điện tích nhỏ nhất đến nay được tìm thấy bằng thực nghiệm, điện tích nhỏ nhất này được gọi là *điện tích sơ đẳng* và thường được kí hiệu là e_0 .

Trong vật lý nguyên tử người ta thường dùng đơn vị điện tích là điện tích sơ đẳng e_0 và đơn vị khối lượng là khối lượng m_e .

Prôton có khối lượng :

$$m_p = 1,672.10^{-24} \text{g} = 1836,12 m_e$$

và mang điện tích dương bằng điện tích sơ đẳng e_0 .

Notron có khối lượng xấp xỉ bằng khối lượng của prôton và không mang điện tích :

$$m_n = 1,675.10^{-24} \text{g} = 1838,65 m_e$$

Vì khối lượng của điện tử rất nhỏ so với khối lượng của prôton và notron nên khối lượng của nguyên tử có thể coi như tập trung tại hạt nhân nguyên tử và do số notron và prôton quyết định.

Người ta gọi tổng số prôton và notron là *số khối nguyên tử*. Nếu gọi A là số khối nguyên tử, Z là số prôton và N là số notron, ta có :

$$A = Z + N$$

Trong nguyên tử, số điện tử bằng số prôton (Z) nên nguyên tử là một hệ trung hoà điện.

Những nguyên tử của cùng một nguyên tố hóa học đều có cùng một số prôton xác định, thí dụ nguyên tử hiđrô có 1 prôton, nguyên tử nguyên tử hêli có 2 prôton. Số prôton này còn được gọi là *số điện tích hạt nhân*. Vì lý do đó mỗi nguyên tố hoá học được đặc trưng bằng một số điện tích hạt nhân xác định.

Các nguyên tố hoá học được xếp thứ tự trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố theo số điện tích hạt nhân, vì vậy số điện tích hạt nhân còn được gọi là *số thứ tự* của nguyên tố tương ứng (Trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, hiđrô được xếp ở vị trí thứ nhất, hêli được xếp ở vị trí thứ hai ...)

Vì $A = Z + N$ nên trong nguyên tử nếu biết được số khối nguyên tử A và số thứ tự hay số điện tích hạt nhân Z, người ta sẽ biết được số điện tử và số notron. Trong trường hợp cần thiết, bên cạnh kí hiệu các nguyên tố người ta ghi thêm trị số của A và Z, thí dụ ${}^4_2\text{He}$ hay ${}^4_2\text{He}^4$.

Vì tính chất của nguyên tử trong các phản ứng hoá học thực tế chỉ phụ thuộc vào cấu trúc lớp vỏ điện tử và do đó chỉ phụ thuộc vào số prôton nên số notron trong nguyên tử ít được chú ý về phương diện hoá học. Cũng vì lý do này nên trước đây người ta hiểu là ứng với một nguyên tố hoá học chỉ có một loại nguyên tử hoàn toàn giống hệt nhau (cả về số notron).

Sau này, với những phương pháp vật lý chính xác, xác định khối lượng nguyên tử người ta thấy rằng, ứng với một nguyên tố hoá học trong tự nhiên có thể có (không phải là đối với tất cả các nguyên tố) hai hay nhiều loại nguyên tử với số neutron khác nhau.

Những dạng khác nhau của một nguyên tố hoá học có số neutron trong nguyên tử khác nhau và do đó có khối lượng nguyên tử khác nhau được gọi là **những đồng vị^(*)** của nguyên tố đó. Thí dụ, hiđrô có 3 đồng vị là ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ và ${}^3_1\text{H}$.

§2. Khối lượng nguyên tử và kích thước nguyên tử

I. HỆ THỐNG KHỐI LƯỢNG NGUYÊN TỬ, PHÂN TỬ

Đầu tiên, người ta chọn khối lượng nguyên tử H, sau đó là 1/16 khối lượng nguyên tử O và từ năm 1961 người ta chọn 1/12 khối lượng nguyên tử ${}^{12}\text{C}$ làm cơ sở cho hệ thống khối lượng nguyên tử, phân tử.

1. Số Avogadro

Số Avogadro là số nguyên tử ${}^{12}\text{C}$ có trong 12 g cacbon 12 (${}^{12}\text{C}$).

$$N = 6,022 \cdot 10^{23}$$

(giá trị chính xác là $6,022045 \cdot 10^{23}$)

Tỉ số N/mol được gọi là hằng số Avogadro N_A :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2. Đơn vị khối lượng nguyên tử

• Theo công ước quốc tế:

Đơn vị khối lượng nguyên tử (u) bằng 1/12 khối lượng của một nguyên tử ${}^{12}\text{C}$.

$$u = \frac{1}{12} m_C = \frac{1}{12} \cdot \frac{12\text{g}}{N} = \frac{1\text{g}}{N} = 1,66056 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Đơn vị khối lượng nguyên tử còn được gọi là đơn vị cacbon đvC (thuật ngữ này ít được sử dụng).

Khối lượng nguyên tử (tuyệt đối) thường được kí hiệu là m_A .

Ví dụ: $m_{\text{H}} = 1,0074 \text{ u} = 1,673 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Khối lượng phân tử (tuyệt đối) thường được kí hiệu là m_M , bằng tổng khối lượng của các nguyên tử trong phân tử.

Ví dụ: $m_{\text{H}_2} = 2,0158 \text{ u} = 3,346 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

(*) Dịch từ tiếng Hy-Lạp "isotop = cùng chỗ", các đồng vị của một nguyên tố có cùng số điện tích hạt nhân và do đó có tính chất hoá học giống nhau nên cùng được sắp xếp vào một vị trí trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố.

• Các nhà hoá học thường làm việc với một lượng chất lớn mà không làm việc với từng nguyên tử nên khái niệm này ít được sử dụng. Tuy nhiên, vì khối lượng là một đại lượng vật lý có thứ nguyên, không thể bằng một hư số nên khi nói đến khối lượng nguyên tử, phân tử thì phải biểu thị khối lượng đó ra đơn vị khối lượng.

3. Nguyên tử khối, phân tử khối (*)

Khối lượng nguyên tử tương đối (A_r) hay **nguyên tử khối của nguyên tử X** cho biết **khối lượng của nguyên tử X gấp bao nhiêu lần khối lượng được chọn làm đơn vị**, nghĩa là gấp bao nhiêu lần $1/12$ khối lượng của nguyên tử ^{12}C .

$$A_r(X) = \frac{m_X}{u}$$

Vì là tỉ số của hai khối lượng nên nguyên tử khối không có thứ nguyên.

Ví dụ : $A_r(\text{H}) = 1,0079$.

Người ta cũng có thể định nghĩa (định nghĩa của vật lý) **nguyên tử khối của nguyên tử X** là số đo của khối lượng nguyên tử X khi khối lượng nguyên tử này tính ra đơn vị khối lượng nguyên tử :

Ví dụ : $m_C = 12u \rightarrow A_r(\text{C}) = 12$.

Phân tử khối của một phân tử bằng tổng nguyên tử khối của các nguyên tử tạo thành.

Ví dụ : $M_r(\text{H}_2) = 2,0158$.

Khái niệm nguyên tử khối, phân tử khối được sử dụng một cách rất phổ biến trong hoá học. Chẳng hạn khi biết nguyên tử khối của clo bằng 35,5, của hiđrô bằng 1 (xấp xỉ) thì khi tổng hợp HCl người ta có thể sử dụng một khối lượng bất kì (g, kg, tạ, tấn...) của hiđrô cho tác dụng với 35,5 khối lượng tương ứng của clo.

4. Mol

Các tương tác trong hoá học là các tương tác giữa các hạt vi mô, tuy nhiên, trong thực tế các nhà hoá học thường làm việc với một lượng chất lớn (lượng chất vĩ mô). Vì vậy, năm 1971 Hội nghị Đo lường quốc tế đã quy định sử dụng mol làm đơn vị lượng chất (đơn vị thứ 7 của hệ SI).

Mol là lượng chất chứa $N (= 6,022 \cdot 10^{23})$ hạt vi mô (nguyên tử, phân tử, điện tử,...)

1 mol H = $6,022 \cdot 10^{23}$ nguyên tử H

1 mol H_2 = $6,022 \cdot 10^{23}$ phân tử H_2 .

(*) Ở nước ta, thuật ngữ này đã được thông dụng từ nửa thế kỉ qua mà lúc đầu được gọi là nguyên tử lượng, phân tử lượng.

5. Khối lượng mol

Các đại lượng vật lí ứng với một đơn vị chất (mol) được gọi là **đại lượng mol**, ví dụ khối lượng mol, thể tích mol, nhiệt phản ứng mol, ...

Khối lượng mol M_X của một loại hạt X (nguyên tử, phân tử...) là đại lượng được xác định bằng hệ thức

$$M_X = \frac{m_X}{n_X} [\text{g/mol}]$$

Trong đó, n_X là lượng chất X (tính ra mol) có khối lượng là m_X (thường tính ra gam).

• Hằng số Avogadro được sử dụng trong việc chuyển đổi các đại lượng vật lí ứng với từng hạt vi mô (nguyên tử, phân tử, ...) ra các đại lượng mol tương ứng.

Nếu m_X là khối lượng của hạt vi mô X thì khối lượng mol M_X được tính theo hệ thức :

$$M_X = m_X \cdot N_A$$

Sở dĩ ngoài số Avogadro người ta phải đưa thêm khái niệm hằng số Avogadro (có thứ nguyên) là để bảo đảm nguyên tắc đồng nhất thứ nguyên.

Ví dụ : khối lượng mol nguyên tử của ^{12}C :

$$M_C = 1,99 \cdot 10^{-23} (\text{g}) \times 6,022 \cdot 10^{23} (\text{mol}^{-1}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$$

6. Quan hệ giữa nguyên tử khối (phân tử khối) và khối lượng mol

• Từ định nghĩa về nguyên tử khối : $A_r(X) = m_X/u$ và từ các hệ thức : $m_X \cdot N = M_X$, $u \cdot N_A = 1 \text{ g/mol}$ ta có :

$$A_r(X) = \frac{m_X}{u} = \frac{m_X \cdot N_A}{u \cdot N_A} = \frac{M_X}{1 \text{ g/mol}}$$

hay $A_r(X) \text{ g/mol} = M_X$

Ta thấy, nếu thêm đơn vị g/mol vào nguyên tử khối ta được khối lượng mol (nguyên tử). Nói một cách khác : **Số đo của khối lượng mol (nguyên tử) M_X đồng nhất với nguyên tử khối $A_r(X)$.**

Ví dụ : Nguyên tử khối của hydro : $A_r(\text{H}) = 1,0079$ thì khối lượng mol (nguyên tử) của hydro :

$$M_{\text{H}} = 1,0079 \text{ g/mol}$$

Trước đây người ta sử dụng khái niệm nguyên tử gam, phân tử gam để tính một khối lượng vi mô.

Vì đối với oxi thì một nguyên tử gam bằng 16 g nhưng đối với cacbon thì một nguyên tử gam lại bằng 12 g nên nguyên tử gam hay phân tử gam là một đơn vị khối lượng riêng biệt (unité individuelle de masse). Xét về định nghĩa cũng như về thứ nguyên, khái niệm này không đồng nhất với khái niệm khối lượng mol nguyên tử, phân tử mặc dù chúng có số trị tương ứng giống nhau.

Bảng I-1. Tóm tắt một số đặc trưng định lượng về nguyên tử, phân tử

Khái niệm	Ý nghĩa	Kí hiệu	Ví dụ
Khối lượng nguyên tử	Đại lượng vật lí	m_A	$m_H = 1,673.10^{-24}g$
Khối lượng phân tử	Đại lượng vật lí	m_M	$m_{H_2} = 3,346.10^{-24}g$
Nguyên tử khối	Đại lượng tương đối	A_r	$A_r(H) = 1,0079$
Phân tử khối	Đại lượng tương đối	M_r	$M_r(H_2) = 2,0158$
Khối lượng mol nguyên tử	Đại lượng vật lí	M_A	$M_H = 1,0079 \text{ g/mol}$
Khối lượng mol phân tử	Đại lượng vật lí	M_M	$M_{H_2} = 2,0158 \text{ g/mol}$

7. Thể tích mol phân tử của các chất khí

- **Thể tích mol** (phân tử) V_0 (hay V_m) của một chất khí là đại lượng xác định bằng hệ thức :

$$V_0 = \frac{V}{n} \quad [l/mol \text{ hay } dm^3/mol],$$

trong đó n là lượng chất khí tính ra mol có thể tích là V (thường tính ra lít hay dm^3).

- Từ định luật Avogadro người ta suy ra :

Trong cùng những điều kiện về nhiệt độ và áp suất như nhau thì thể tích mol (phân tử) của các chất khí đều như nhau (vì số phân tử giống nhau : $N = 6,022.10^{23}$).

Thực nghiệm cho biết : Ở điều kiện chuẩn ($p = 1 \text{ atm}$, $t = 0^\circ C$) thể tích mol (phân tử) của các chất khí bằng **22,41 l/mol**.

II. KÍCH THƯỚC NGUYÊN TỬ

Như chúng ta đã biết, nguyên tử gồm có một hạt nhân với một kích thước vô cùng nhỏ bé, và một "lớp vỏ điện tử", được coi là khu vực chuyển động của điện tử. Vì sự chuyển động của điện tử trong "lớp vỏ điện tử" dưới tác dụng của trường lực hạt nhân lại là một chuyển động phức tạp, tuân theo những quy luật của một chuyển động sóng nên nếu nói một cách chặt chẽ thì không có một giới hạn rõ rệt giữa nguyên tử và không gian chung quanh. Tuy nhiên, khi nghiên cứu về cấu trúc tinh thể cũng như cấu trúc phân tử người ta thấy, trong những điều kiện xác định (bản chất nguyên tử, lực liên kết giữa các nguyên tử, trạng thái tập hợp, nhiệt độ, áp suất v. v...), khoảng cách giữa các nguyên tử cạnh nhau có một giá trị xác định. Vì vậy người ta thừa nhận nguyên tử có một *thể tích hữu hiệu* nào đó.

Do tính chất phân bố một cách đối xứng những nguyên tử trong một tinh thể đơn chất, nên một cách gần đúng người ta thừa nhận thể tích hữu hiệu của nguyên tử là một hình cầu. Bằng phương pháp nhiễu xạ rơnghen người ta có thể xác định vị trí và khoảng cách các nguyên tử trong một thể tích sơ đẳng trong tinh thể. Kết quả cho thấy là, đối với

đa số tinh thể kim loại, trong tinh thể (mạng lưới) các nguyên tử được sắp xếp theo một mẫu được gọi là cách sắp xếp các quả cầu đặc khít nhất, trong đó các "quả cầu" nguyên tử cạnh nhau được coi là tiếp xúc nhau và từ đó bán kính nguyên tử được coi bằng nửa khoảng cách giữa 2 nguyên tử cạnh nhau.

Trong những chương sau, chúng ta còn gặp lại những khái niệm thể tích phân, nguyên tử, bán kính phân, nguyên tử và ion. Chúng ta sẽ hiểu những khái niệm này với ý nghĩa đã nói trên. Trên thực tế, nguyên tử không phải là những quả cầu cứng chắc có một ranh giới rõ ràng.

Dưới đây là một vài ví dụ về giá trị của bán kính nguyên tử, xác định bằng phương pháp nhiễu xạ rơnghen :

$$\text{Cu} : r = 1,27 \cdot 10^{-8} \text{cm}$$

$$\text{Ag} : r = 1,44 \cdot 10^{-8} \text{cm}$$

Từ việc đo độ nhớt của các khí trơ người ta cũng xác định được bán kính của các khí này với những giá trị trong khoảng $1,1 \cdot 10^{-8} - 2,4 \cdot 10^{-8} \text{cm}$. Nhìn chung người ta thấy nguyên tử, cấu tử sơ đẳng của vật chất, có bán kính với độ lớn khoảng 10^{-8}cm ;

$$r_A \approx 10^{-8} \text{cm} \approx 1 \text{\AA}$$

Ngoài những phương pháp chính xác, người ta cũng có thể đánh giá một cách phỏng chừng kích thước nguyên tử bằng những phương pháp đơn giản. Dưới đây là vài ví dụ :

1. Khi nhỏ một giọt dầu với một thể tích đã biết lên trên mặt nước, giọt dầu sẽ loang ra trên mặt nước; nếu xác định diện tích của vết dầu, người ta có thể biết được bề dày của vết dầu. Kết quả cho thấy vết dầu có bề dày khoảng 10^{-7}cm . Vì vết dầu có thể được tạo thành bởi nhiều lớp dầu nên người ta có thể nói đường kính nguyên tử có giá trị nhỏ hơn hay bằng 10^{-7}cm .

2. Khi chia thể tích mol V một nguyên tố ở dạng tinh thể cho hằng số Avogadro người ta có thể biết được thể tích v ứng với một nguyên tử của nguyên tố đó. Một cách đơn giản, người ta có thể coi nguyên tử (hình cầu) nằm tiếp xúc trong các hình lập phương có thể tích v và từ đó người ta có thể biết một cách phỏng chừng đường kính của nguyên tử. Thí dụ, đối với đồng thì $V = 7,10 \text{ cm}^3$. Từ đó :

$$v = \frac{7,10}{6,023 \cdot 10^{23}} \text{ cm}^3 = 1,178 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ và } d_{Cu} = 2r_{Cu} \approx \sqrt[3]{v} \approx \sqrt[3]{1,178 \cdot 10^{-23}} \text{ cm} \approx 2,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

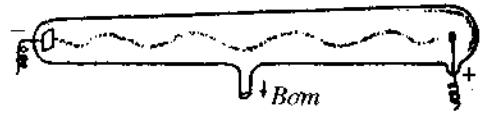
§3. Sự phát minh ra tia âm cực và tia dương cực

I. SỰ PHÁT MINH RA TIA ÂM CỰC

Cuối thế kỉ XIX, nhiều nhà Vật lí học, đặc biệt là Crookes (Cruck) và Lenard (Lê-na) đi sâu vào việc nghiên cứu hiện tượng phóng điện trong khí loãng.

Trong việc nghiên cứu này người ta dùng một ống thủy tinh kín (ống Crookes), dài khoảng 50 cm , trong chứa một chất khí, hai đầu có hai điện cực kim loại.

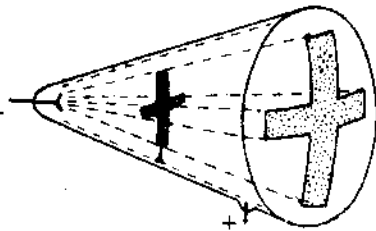
Giữa hai điện cực người ta đặt một thể hiệu tương đối lớn (khoảng vài nghìn vôn). Bằng một máy bơm người ta có thể làm giảm dần áp suất bên trong ống. Khi áp suất giảm xuống khoảng dưới 6 mm Hg, sự phóng điện bắt đầu thực hiện và người ta thấy xuất hiện trong ống một dải sáng chạy từ âm cực đến dương cực (h.1). Nếu tiếp tục giảm áp suất xuống dưới 1 mm Hg thì dưới những áp suất khác nhau trong ống lại thấy xuất hiện những miền tối sáng khác nhau (lớp sáng dương, miền tối Faraday, lớp sáng catốt, miền tối Crookes...).



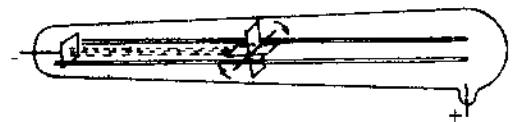
Hình 1
Sự phóng điện trong khí loãng

Khi áp suất bên trong ống xuống dưới 0,01 mm Hg thì những miền sáng trông thấy đều biến mất. Tuy nhiên, lúc này trên thành thủy tinh đối diện với âm cực vẫn có vết sáng (do hiện tượng huỳnh quang). Điều này chứng tỏ âm cực vẫn còn phát ra một thứ tia đặc biệt không trông thấy có khả năng gây ra hiện tượng huỳnh quang ở thành ống đối diện.

Loại tia này được Lenard phát hiện ra năm 1894 và được gọi là tia âm cực. "Tia" âm cực thực ra là một thông lượng những hạt vật chất phát ra từ âm cực và chuyển động thẳng với một vận tốc rất lớn có khả năng làm chuyển động một bánh xe đặt trên đường đi của nó. Vận tốc của những hạt vật chất này phụ thuộc vào thế hiệu ở hai điện cực.



Hình 2
Quỹ đạo thẳng của tia âm cực



Hình 3
Tia âm cực gồm những hạt vật chất

Khi cho tác dụng một điện trường hay một từ trường, tia âm cực bị lệch hướng. Từ sự nghiên cứu về sự lệch hướng này, năm 1895 Perrin (Pe-ranh) chứng minh được rằng tia âm cực gồm những hạt vật chất mang một điện tích âm sơ đẳng e_0 và có khối lượng m xác định.

Hạt vật chất này được Thomson (Tôm-xơn) đặt tên là electron (điện tử).

Trong hiện tượng phóng điện trong khí loãng ở trên, các điện tử xuất hiện do hiện tượng ion hoá các phân tử khí và do sự va chạm các ion dương với âm cực mà bị đánh bật ra khỏi âm cực.

Các phương pháp xác định điện tích và khối lượng của điện tử cho kết quả :

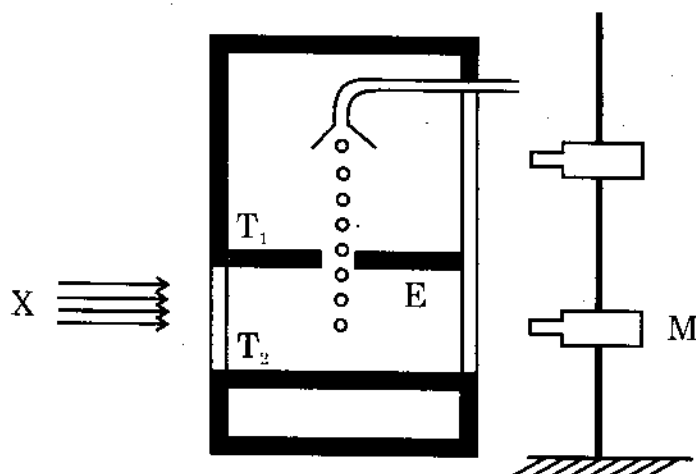
$$e_0 = 1,6021 \cdot 10^{-19} C$$

và

$$m_e = 9,1091 \cdot 10^{-28} g = 9,1091 \cdot 10^{-31} kg.$$

Xác định điện tích e_0 của điện tử : Thí nghiệm giọt dầu của Millikan (Mi-li-ken, 1911).

Để xác định điện tích e_0 của điện tử, Millikan cho phun những giọt dầu rất nhỏ vào giữa hai bản tụ điện T_1 và T_2 . Tụ điện được đặt trong một hộp kín để có thể điều chỉnh được áp suất không khí và giữ được áp suất cố định. Không khí bên trong được ion hoá bằng cách chiếu tia rơnghe-n (tia X) từ thành bên.



Hình 4
Thí nghiệm giọt dầu của Millikan

Những điện tử được giải phóng sẽ bị các giọt dầu đoạt lấy và những giọt dầu này bấy giờ mang điện tích âm. Khi chưa có điện trường, lúc đầu các giọt dầu rơi với vận tốc tăng dần, nhưng vì sức cản của không khí tăng theo với vận tốc (Theo định luật Stokes, sức cản này bằng $K = 6\pi\eta r v$, với r là bán kính, v là vận tốc của giọt dầu và η là hệ số độ nhớt của không khí) nên đến một lúc nào đó, sức cản này sẽ cân bằng với trọng lực và khi đó giọt dầu sẽ rơi với vận tốc không đổi v_0 . Lúc này ta có hệ thức :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_{kk}) g = 6\pi\eta r v_0$$

trong đó, d là tỷ trọng của giọt dầu và d_{kk} là tỷ trọng của không khí.

Bằng kính hiển vi có thước trắc vi người ta có thể đo được vận tốc v_0 và do đó tính được bán kính r của giọt dầu.

Sau đó, người ta đặt một thế hiệu V giữa hai bản máy tụ điện. Khi đã có điện trường E , lực tác dụng vào giọt dầu sẽ là $\frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_{kk}) g \pm eE$. Khi đã có điều kiện cân bằng, giọt dầu bấy giờ rơi với vận tốc không đổi v và lúc này ta có hệ thức :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_{kk}) g \pm eE = 6\pi\eta r v$$

Khi đó được vận tốc v , người ta dễ dàng tính ra e .

Bằng cách đo vận tốc của những giọt dầu khác nhau, Millikan thấy rằng, trị số của e thu được xấp xỉ bằng trị số tính theo công thức $e = \frac{F}{N_A}$. Trong một số ít trường hợp, trị số điện tích xác định được gấp hai hay gấp ba lần giá trị điện tích trên, vì trong những trường hợp này hai hay ba điện tử đã tụ trên cùng một giọt dầu.

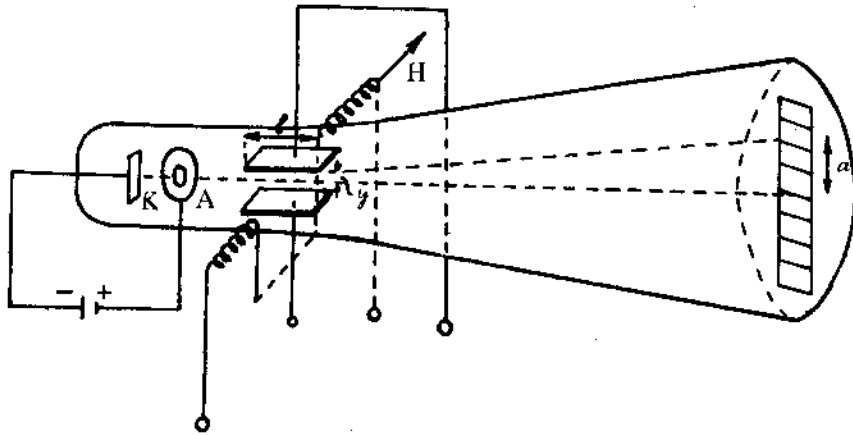
Xác định vận tốc v và điện tích riêng $\frac{e}{m}$ của điện tử : Thí nghiệm Thomson (1897).

Muốn xác định vận tốc v và điện tích riêng $\frac{e}{m}$ của điện tử người ta cho một chùm tia âm cực với vận tốc ban đầu v đi qua đồng thời một điện trường E và một từ trường H thẳng góc với nhau. Trong thí nghiệm thứ nhất, người ta điều chỉnh điện trường và từ trường thế nào để tác dụng của chúng triệt tiêu nhau, chùm tia âm cực sẽ không bị lệch. (Đường đi của điện tử được theo dõi bằng cách dùng một màn huỳnh quang). Khi đó ta có :

$$eE = evH.$$

Từ hệ thức này ta có thể dễ dàng tìm được vận tốc v của điện tử :

$$v = \frac{E}{H}$$



Hình 5

Sơ đồ thiết bị xác định vận tốc v và điện tích

riêng $\frac{e}{m}$ của điện tử.

Trong một thí nghiệm thứ hai, người ta chỉ cho điện trường E tác dụng. Lúc này điện tử sẽ chuyển động với một gia tốc $b = \frac{eE}{m}$. Nếu gọi l là chiều dài của tụ điện và y là độ lệch của chùm điện tử khi đi qua tụ điện thì

khi qua tụ điện, điện tử sẽ mất một thời gian $t = \frac{l}{v}$ và do đó :

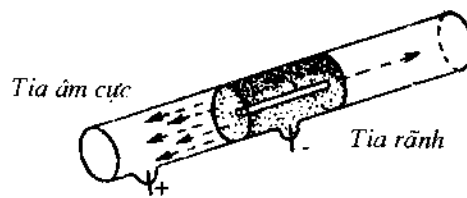
$$y = \left(\frac{1}{2} b t^2 \right) = \frac{eE}{2m} \cdot \frac{l^2}{v^2}$$

Từ hệ thức trên, sau khi đo độ lệch y , người ta sẽ tính ra được điện tích riêng $\frac{e}{m}$ của điện tử.

Để việc xác định độ lệch y được chính xác, người ta thường đo độ lệch a trên màn huỳnh quang, chiều dài l của tụ điện và khoảng cách L từ tụ điện đến màn và từ đó tính ra độ lệch y : $y = \frac{l}{L} a$ (áp dụng định lý về tam giác đồng dạng). Khi biết được điện tích riêng $\frac{e}{m}$ và sau khi xác định được e (bằng phương pháp giọt dầu) sẽ tính ra được khối lượng m của điện tử.

II. SỰ PHÁT MINH RA TIA DƯƠNG CỰC

Cũng trong việc nghiên cứu về hiện tượng phóng điện trong khí loãng người ta còn phát hiện ra rằng, trong ống âm cực, đồng thời với sự xuất hiện các điện tử (tia âm cực) còn xuất hiện những phần tử đi ngược chiều với điện tử nghĩa là đi từ phía dương cực (anốt) về âm cực (catốt). Nếu âm cực có khe hở (rãnh) thì những phần tử này có thể đi thẳng ra phía sau âm cực. Loại tia này được nhà bác học Đức Goldstein (Gôn-đơ-xtai) tìm ra năm 1886 và được gọi là *tia dương cực* hay *tia rãnh*.



Hình 6
Tia dương cực

Tia dương cực cũng bị lệch hướng dưới tác dụng của điện trường hay từ trường. Vì chiều lệch của tia dương cực ngược với chiều lệch của tia âm cực nên những phần tử này phải mang điện tích trái dấu với điện tử nghĩa là mang điện tích dương. Kết quả nghiên cứu cho thấy là điện tích này có giá trị bằng bội số nguyên điện tích của điện tử và khối lượng của các phần tử tạo nên tia dương cực lớn xấp xỉ bằng khối lượng nguyên tử hay phân tử khí trong ống âm cực. Do những đặc điểm trên, người ta có thể kết luận là tia dương cực gồm những ion dương. Do sự phóng điện trong khí loãng, các nguyên tử hay phân tử khí trong ống bị ion hoá, các điện tử được giải phóng đi về dương cực tạo thành tia âm cực, còn các ion dương chạy về âm cực và tạo thành tia dương cực.

Điện tích riêng và khối lượng của các ion tạo thành tia dương cực được xác định bằng phương pháp khối phổ ký (phương pháp parabôn của Thomson – xem phần hạt nhân).

§4. Sự phát minh ra tia Rơnghen và các tia phóng xạ

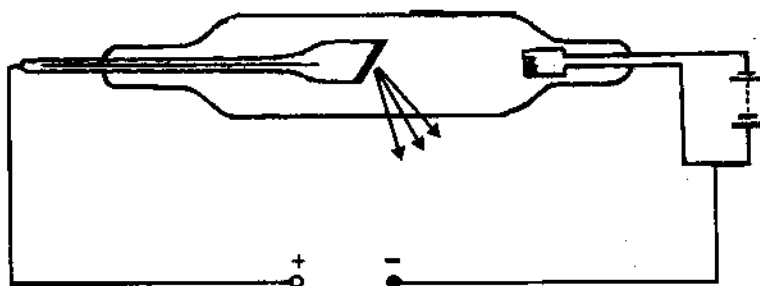
I. SỰ PHÁT MINH RA TIA RƠNGHEN (TIA X)

Khi nghiên cứu về tia âm cực, năm 1895 nhà bác học Đức Röntgen phát hiện ra rằng : Khi tia âm cực đập vào thành ống phóng điện thì từ thành ống xuất hiện một thứ tia mới. Tia này có khả năng đi qua được nhiều chất như giấy đen, bìa, gỗ v. v..., có tác dụng lên kính ảnh và gây huỳnh quang ở nhiều chất như Ba $[Pt(CN)_4]$. Röntgen đặt tên cho tia này là tia X.

Khác với tia âm cực và tia dương cực, tia X không bị lệch hướng bởi điện trường hay từ trường. Do sự khám phá ra hiện tượng nhiễu xạ của tia X khi cho đi qua tinh thể, năm 1903, Max von Laue (Đức) đã chứng minh được bản chất điện từ của tia này, với bước sóng từ 0,1 đến 100 Å.

Sau này, muốn sản xuất ra tia X người ta dùng một ống thuỷ tinh (ống Coolidge) bên trong đã được thực hiện một chân không gần hoàn toàn. Hai đầu ống được gắn với hai điện cực. Âm cực thường là một sợi dây xoắn ốc bằng vonfram. Dương cực còn gọi là đối âm cực. Đối âm cực thường cũng bằng vonfram. Giữa hai điện cực, người ta đặt một hiệu điện thế độ mấy chục kilô von (kV). Ngoài dòng điện chính, âm cực còn được đốt nóng bằng một dòng điện phụ.

Do hiệu quả nhiệt, các điện tử được phóng ra khỏi mặt kim loại và do tác dụng của điện trường các điện tử được bắn thẳng vào đối âm cực với vận tốc rất lớn. Khi gặp đối âm cực, một phần động năng ($\frac{1}{2}mv^2$) của điện tử chuyển sang dạng nhiệt năng và một phần được chuyển sang thành năng lượng bức xạ. Bức xạ phát ra chính là tia rơnghen.



Dòng điện cao thế

Hình 7

Nguyên tắc sản xuất tia Rơnghen

Tia rơnghen có khả năng đi qua được nhiều chất. Trong y học người ta áp dụng tính chất này để chụp ảnh các bộ phận bên trong cơ thể. Trong kĩ nghệ luyện kim hay trong các nhà máy cơ khí, tính chất này được ứng dụng trong việc kiểm tra cấu trúc bên trong của các tấm kim loại và các bộ phận máy móc. Ngoài ra, hiện tượng nhiễu xạ của tia rơnghen khi cho qua tinh thể còn được ứng dụng trong lĩnh vực nghiên cứu về cấu tạo phân tử và tinh thể (Sự phân tích cấu trúc bằng phương pháp rơnghen).

II. SỰ PHÁT MINH RA CÁC TIA PHÓNG XẠ α , β , γ

Hiện tượng phóng xạ được nhà bác học Pháp Henri Becquerel (Hăng-ri Bêch-co-ren) tìm ra năm 1896. Khi để những tinh thể muối uran bên cạnh tập kính ảnh bọc giấy đen, Becquerel phát hiện ra là, từ những tinh thể này xuất hiện một loại tia đặc biệt có tác dụng lên kính ảnh. Loại tia đặc biệt này được gọi là *tia phóng xạ* và tính chất phát ra tia phóng xạ của muối uran được gọi là *tính phóng xạ*.

Tiếp tục công trình của Becquerel, trong vài năm sau ông bà Pierre (Pi-e) và Marie Curie (Ma-ri Quy-ri) còn tìm ra những nguyên tố phóng xạ mới khác như thori (Th), pôlôni (Po) và radi (Ra).

Bà Curie cũng phát minh rằng, tính phóng xạ có tính chất nguyên tử : cường độ của tia phóng xạ chỉ hoàn toàn phụ thuộc vào số nguyên tử trong hợp chất uran mà không phụ thuộc vào dạng của hợp chất đó.

Trong khi nghiên cứu về tính chất của tia phóng xạ, nhà bác học Anh Rutherford (Rơ-zơ-pho) đã khám phá ra ba dạng khác nhau của tia phóng xạ và đặt tên là tia α , tia β , tia γ . Tia α là một thông lượng ion hêli (He^{2+}), tia β là một thông lượng điện tử và tia γ là bức xạ điện từ với bước sóng rất nhỏ, độ từ 0,005 đến 0,05 Å.

§5. Định luật liên hệ giữa khối lượng và năng lượng, giữa khối lượng và vận tốc của hạt chuyển động

Khối lượng và năng lượng là những thuộc tính của vật chất. Khối lượng là thước đo quán tính của vật chất và năng lượng là thước đo vận tốc của vật chất.

Theo thuyết tương đối của Einstein (1903) thì giữa khối lượng m và năng lượng E của một vật thể có hệ thức :

$$E = mc^2$$

trong đó, c là vận tốc của ánh sáng trong chân không :

$$c = 2,998.10^{10} \text{ cm/s} = 2,998.10^8 \text{ m/s}.$$

Trong mọi quá trình, sự biến thiên về năng lượng (ΔE) của một hệ thống nào đó luôn luôn kèm theo sự biến thiên về khối lượng (Δm) của hệ. Ở đây giữa ΔE và Δm có hệ thức :

$$\Delta E = \Delta m.c^2$$

Theo hệ thức này, nếu $\Delta E = 1 \text{ J}$, ta có $\Delta m = \frac{1}{(3.10^8)^2} = 1,1.10^{-17} \text{ kg} = 1,1.10^{-14} \text{ g}$, hay ngược lại

nếu $\Delta m = 1 \text{ g}$, ta có $\Delta E = 10^{-3} \times (3.10^8)^2 = 9.10^{13} \text{ J} = \frac{9.10^{13}}{3,6.10^6} = 25.10^6 \text{ kWh}$. Vì c có giá trị rất

lớn nên ta thấy sự biến thiên khối lượng Δm chỉ đáng kể trong những quá trình có kèm theo sự biến thiên năng lượng ΔE lớn, thí dụ trong các phản ứng hạt nhân. Còn đối với những phản ứng hoá học thông thường với hiệu ứng năng lượng (thu hay phát) quá nhỏ, sự biến thiên Δm hoàn toàn vô nghĩa.

Cũng từ thuyết tương đối của Einstein, giữa khối lượng m và vận tốc v của một vật thể có hệ thức :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

trong đó, c là vận tốc của ánh sáng trong chân không, m_0 là khối lượng nghỉ của vật và m là khối lượng của vật khi chuyển động với vận tốc là v .

Theo hệ thức này ta thấy, khi vận tốc v của một vật tăng thì khối lượng của nó cũng tăng (vì có sự tăng năng lượng) và m tiến tới vô cực khi v tiến tới c . (Khi $v = 99,9\% c$ thì $m = 22,4 m_0$). Tuy nhiên, vì vận tốc c của ánh sáng quá lớn nên sự hiệu chỉnh khối lượng chỉ cần chú ý trong trường hợp vật (thí dụ điện tử trong nguyên tử) có vận tốc v rất lớn, còn đối với sự chuyển động của các vật thể thông thường như viên đạn, máy bay, sự hiệu chỉnh khối lượng cũng hoàn toàn vô nghĩa. Hệ thức trên của Einstein cũng cho biết là không thể có một vật nào mà lại có vận tốc lớn hơn vận tốc của ánh sáng ($v > c \rightarrow 1 - \frac{v^2}{c^2} < 0$). Vật thể có vận tốc bằng vận tốc của ánh sáng chính là những hạt ánh sáng hay photon.

CHƯƠNG II

VẬT LÝ HỌC KINH ĐIỂN VÀ MẪU NGUYÊN TỬ RUTHERFORD (1911)

§1. Mở đầu

Mẫu nguyên tử Rutherford có thể được coi là mẫu đầu tiên về nguyên tử. Mẫu này còn gọi là *mẫu nguyên tử có hạt nhân* hay *mẫu nguyên tử hành tinh*. Mẫu nguyên tử Rutherford hoàn toàn được xây dựng trên những quan điểm của cơ học kinh điển. Tuy nhiên, mẫu này lại tỏ ra hoàn toàn mâu thuẫn với thuyết điện từ của vật lý học kinh điển. (Thuyết điện từ không giải thích được sự tồn tại của chính mẫu nguyên tử Rutherford và tính chất bất liên tục của quang phổ phát xạ nguyên tử trên cơ sở của mẫu nguyên tử Rutherford). Điều này nói lên sự hạn chế hay sự không ứng dụng được của vật lý học kinh điển trong lĩnh vực nguyên tử.

Để giải quyết mâu thuẫn trên, trong giai đoạn quá độ, Bohr (Bo) đã dựa trên cơ sở của thuyết lượng tử Planck (Plăng, 1900), một thuyết đã giải quyết có kết quả bế tắc của vật lý học kinh điển trong lĩnh vực bức xạ năng lượng có liên quan đến sự dao động của những vi hạt tích điện, và xây dựng nên *thuyết Bohr về nguyên tử*.

Tuy nhiên, thuyết Bohr không phải là một lý thuyết hoàn chỉnh và nhất quán. Vì vậy sau đó người ta phải đi xa hơn và nghĩ đến việc phải xây dựng một ngành cơ học mới cho các vi hạt tức là *ngành cơ học lượng tử*.

Trong phần này chúng ta tìm hiểu về mẫu nguyên tử Rutherford và trước đó tìm hiểu một cách khái quát các quan điểm của cơ học kinh điển về chuyển động của các hạt cũng như quan điểm của thuyết điện từ về bức xạ để thấy rõ sự không áp dụng được của vật lý học kinh điển trong lĩnh vực nguyên tử cũng như để thấy rõ hơn quá trình phát triển của các thuyết về nguyên tử.

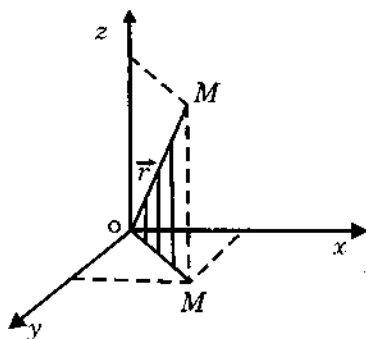
Được xây dựng trên cơ sở của giả thuyết về sóng vật chất của De Broglie, cơ học lượng tử cũng sử dụng những khái niệm về chuyển động sóng như sóng phẳng, sóng đơn sắc, nhóm sóng, nguyên lý chồng chất sóng, phương trình sóng v. v... những khái niệm mà chúng ta tìm thấy trong cơ học kinh điển. Ngoài ra, với tính chất của một ngành cơ học, cơ học lượng tử cũng sử dụng những khái niệm, những định nghĩa, những hệ thức, những phương trình (động lượng, mômen động lượng, tích phân chuyển động, định luật bảo toàn, phương trình chuyển động, dấu ngoặc Poisson...) có dạng tương tự như trong cơ học kinh điển. Vì vậy, trong chương này, một cách sơ lược, chúng ta tìm hiểu một số quan điểm của vật lý học kinh điển có liên quan để có thể nắm một cách dễ dàng hơn một số khái niệm mở đầu về cơ học lượng tử.

§2. Khái quát về cơ học kinh điển

Các vật chuyển động được nghiên cứu trong cơ học kinh điển như viên đạn, chiếc xe, vệ tinh v. v... đều có một kích thước nhất định và được gọi là những hạt vĩ mô. Tuy nhiên, kích thước này trở nên không đáng kể so với khoảng không gian mà trong đó các vật chuyển động (thí dụ, kích thước của mặt đất so với khoảng cách từ quả đất đến mặt trời). Vì vậy, khi xét chuyển động của các vật này, để đơn giản hoá vấn đề khảo sát người ta bỏ qua kích thước của các vật và coi chúng như những *khối điểm*, *chất điểm* hay *hạt điểm*.

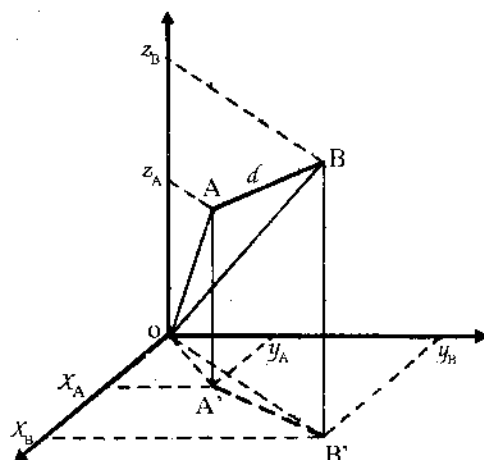
Trong cơ học kinh điển, vị trí của một hạt trong không gian có thể được xác định một cách hoàn toàn chính xác. Vị trí này được xác định bằng một vectơ $\vec{r}$ được gọi là *vectơ toạ độ*. Nếu chiếu vectơ này lên các trục thuộc hệ toạ độ vuông góc ba chiều x, y, z (hệ toạ độ Đề-các) thì các thành phần của vectơ trên trùng với ba toạ độ x, y, z. (hình 8).

Để xác định vị trí của khối điểm, ngoài hệ toạ độ Đề-các, tùy trường hợp để thuận tiện, người ta có thể sử dụng một hệ thống toạ độ khác thích hợp hơn như toạ độ cực, toạ độ trụ hay toạ độ cầu (xem phụ lục 1).



Hình 8

Hệ toạ độ Đề-các



Hình 9

Các toạ độ độc lập

Một cách khái quát, trong cơ học người ta gọi *toạ độ khái quát* hay *toạ độ suy rộng* (q_1, q_2, q_3) là những thông số bất kì xác định hoàn toàn cấu hình hình học của hệ.

Giả sử có hệ thống gồm hai khối điểm A và B cách nhau một khoảng cách xác định d (h.9) thì giữa toạ độ Đề-các của hai hạt đó ta có hệ thức :

$$(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 + (z_B - z_A)^2 = d^2$$

Nhờ hệ thức này mà một trong 6 toạ độ có thể được xác định từ 5 toạ độ còn lại. Như vậy trong trường hợp này cấu hình hình học của hệ hoàn toàn được xác định bởi 5 thông số độc lập. Nói chung, nếu hệ thống gồm n hạt điểm và có k hệ thức liên hệ giữa những toạ độ của chúng thì trong số 3n toạ độ sẽ có $f = 3n - k$ toạ độ độc lập.

Số thông số độc lập f cần thiết để xác định cấu hình hình học của một hệ thống hạt điểm được gọi là *số bậc tự do* của hệ thống đó.

∴

Trong cơ học kinh điển, như chúng ta đã biết, tại từng thời điểm, hạt có một vị trí xác định. Vì vậy sự chuyển động của hạt có thể được mô tả bằng một *quỹ đạo* xác định.

– Dưới tác dụng của những lực tương tác, các hạt chuyển động tuân theo *các định luật Newton* (Niu-ton), trong đó định luật quan trọng nhất là định luật chuyển động :
lực = khối lượng × gia tốc :

$$\vec{F} = m\vec{b}$$

– Chuyển động của hạt còn được đặc trưng bằng đại lượng $\vec{p} = m\vec{v}$ gọi là *động lượng* của hạt.
– Đối với chuyển động quay, tác dụng của lực tiếp tuyến còn phụ thuộc khoảng cách tới trục quay.

– Tích hai vectơ $\vec{r}$ và $\vec{p}$ được gọi là *mômen động lượng* của hạt (h 10)

$$\vec{M} = [\vec{p} \times \vec{r}]$$

– *Cơ năng* của hạt gồm hai thành phần : động năng T và thế năng U .

Động năng của hạt được xác định theo hệ thức :

$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

Do tác dụng của một trường lực ngoài nào đó, thí dụ trường hấp dẫn, trường Coulomb v. v..., hạt có một *thế năng* xác định. Biểu thức tính thế năng phụ thuộc vào tính chất của trường ngoài.

Thí dụ, đối với chuyển động dao động điều hoà một chiều ta có $U = \frac{1}{2}kx^2$; đối với chuyển động của một hạt mang điện tích q trong trường Coulomb của một điện tích Q biểu thức tính thế năng có dạng :

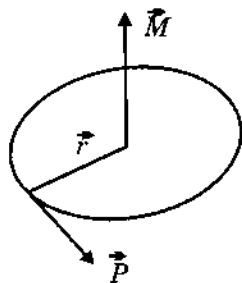
$$U = \frac{qQ}{r}$$

– Nếu trường lực không phụ thuộc vào thời gian thì hiệu thế năng của một hạt tại vị trí A và B nào đó trong trường lực là công cần thiết để đưa hạt từ vị trí A đến vị trí B.

– Một hạt được gọi là *tự do* nếu không có tác dụng của trường ngoài, khi đó $U = 0$.

– Trường hợp mà chúng ta thường gặp là trường hợp mà thế năng chỉ phụ thuộc vào vị trí mà không phụ thuộc tường minh vào thời gian $U = U(\vec{r})$.

Thí dụ, bài toán về dao động điều hoà một chiều hay bài toán về chuyển động trong trường Coulomb trên.



Hình 10
Vectơ mômen động lượng

– Nói chung, trong trường hợp mà thế năng không phụ thuộc tường minh vào thời gian thì tổng động năng và thế năng của hạt chuyển động luôn luôn không đổi (năng lượng bảo toàn) :

$$E = T + U = \text{const.}$$

Trường lực khi ấy được gọi là *trường bảo toàn* ⁽¹⁾.

Trong trường hợp mà thế năng không thay đổi theo một phương x chẳng hạn $\left(\frac{\partial U}{\partial x} = 0\right)$ thì động lượng của hạt theo phương này cũng được bảo toàn : $p_x = \text{const.}$

– Một trường gọi là *trường xuyên tâm* khi phương của lực tác dụng luôn luôn qua một điểm gọi là tâm và giá trị của lực chỉ phụ thuộc vào khoảng cách r tới tâm đó. Thế năng như vậy cũng chỉ phụ thuộc vào r .

Trong trường hợp này, ngoài năng lượng toàn phần, vectơ mômen động lượng cũng được bảo toàn :

$$\vec{M} = [\vec{r} \times \vec{p}] = \text{const.} \quad (2)$$

⁽¹⁾ Ngược lại, trong trường hợp mà thế năng phụ thuộc tường minh vào thời gian thì năng lượng không được bảo toàn. Thí dụ, trường hợp một hạt tích điện chuyển động giữa hai tấm của máy tụ điện có thế hiệu V biến đổi tuần hoàn theo thời gian chẳng hạn theo định luật cosin ($V = V_0 \cos \omega t$). Hệ thống này được gọi là một hệ thống không kín.

⁽²⁾ Viết phương trình chuyển động Newton ở dạng vectơ :

$$\dot{\vec{p}} = m\vec{v} = \vec{F} \quad (1)$$

Nhân hai vế với $\vec{r}$:

$$[\vec{r}, \vec{p}] = [\vec{r}, m\vec{v}] = [\vec{r}, \vec{F}] \quad (2)$$

Lấy đạo hàm của tích $[\vec{r}, \vec{p}]$ theo t ta có :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[\vec{r}, \vec{p}] &= \frac{d}{dt}[\vec{r}, m\vec{v}] = m[\dot{\vec{r}}, \vec{v}] + m[\vec{r}, \dot{\vec{v}}] = \\ &= m[\vec{v}, \vec{v}] + [\vec{r}, \vec{F}] \end{aligned} \quad (3)$$

Vì $[\vec{v}, \vec{v}]$, tích của hai vectơ cùng giá, bằng không nên kết quả trên sẽ là :

$$\frac{d}{dt}[\vec{r}, \vec{p}] = m[\vec{r}, \vec{v}] \quad (4)$$

Vì theo (2) $[\vec{r}, \vec{v}] = [\vec{r}, \vec{F}]$ nên ta có :

$$\frac{d}{dt}[\vec{r}, \vec{p}] = [\vec{r}, \vec{F}] \quad (5)$$

Mặt khác, vì trong trường xuyên tâm $\vec{r}$ và $\vec{F}$ luôn luôn cùng phương trực đối nên $[\vec{r}, \vec{F}] = 0$ và do đó :

$$\frac{d}{dt}[\vec{r}, \vec{p}] = 0 \text{ hay } [\vec{r}, \vec{p}] = \vec{M} = \text{const.}$$

Điều đó cũng có nghĩa là, quỹ đạo của hạt chuyển động trong trường xuyên tâm nằm trong một mặt phẳng, bởi vì chỉ như vậy phương của vectơ $\vec{M}$ mới được bảo toàn trong suốt thời gian chuyển động.

*

* *

Sự phát triển cao nhất của cơ học kinh điển là cơ học giải tích, trong đó người ta đưa ra những hàm tổng quát mô tả các hệ cơ học và những phương trình tổng quát để giải các bài toán về chuyển động của hệ cần khảo sát (các phương trình chuyển động được xác định từ phương trình tổng quát trên).

Ở mức độ phát triển này cách giải các bài toán cơ học được tổng quát hoá và mang tính chất hình như là cơ giới hay "hình thức" và vì vậy được gọi là những hệ hình thức. Có hai hệ hình thức : Hệ hình thức Lagrange (La-gờ-răng-zơ) và hệ hình thức Hamilton (Ha-min-ton).

Trong hệ hình thức Lagrange, hệ cơ học được mô tả bởi hàm Lagrange :

$$L = T - U$$

Trong đó, T là động năng của hệ, $T = \frac{1}{2}mv^2$ (để đơn giản ta xem hệ như chỉ gồm một hạt điểm) và U là thế năng của hệ, $U = U(q_i, t)$ (q_i là các toạ độ suy rộng, t là thời gian). Ở đây, động lượng p_i và lực F_i được định nghĩa bằng các hệ thức :

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

$$F_i = - \frac{\partial U}{\partial q_i}$$

Các phương trình của các hệ được xác định bởi phương trình Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

Dưới đây là một số ví dụ :

1. Chuyển động tự do : $U = 0$

Hàm Lagrange có dạng :

$$L = T - U = T = \frac{1}{2}m(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2)$$

(Ở đây, $q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z$)

Áp dụng phương trình Lagrange, ta có :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0$$

(Vì trong hàm Lagrange ở đây không chứa q_i nên $\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$) hay $m\ddot{q}_i = 0$. Ta có định luật thứ nhất của Newton.

2. Chuyển động trong trường thế không phụ thuộc tường minh vào thời gian : ($U = U(q_i)$).

Ở đây hàm Lagrange có dạng :

$$L = T - U = \frac{1}{2} m \dot{q}_i^2 - U(q_i)$$

Áp dụng phương trình Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

ta được :

$$\frac{d}{dt} (m\dot{q}_i) + \frac{\partial U}{\partial q_i} = 0$$

hay :

$$m \frac{d\dot{q}_i}{dt} = F$$

Ta có định luật thứ hai của Newton :

lực = khối lượng $\times$ gia tốc.

3. Dao động tử điều hoà một chiều : $U = k \frac{x^2}{2}$

$$\text{Ở đây } L = T - U = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - k \frac{x^2}{2}$$

Áp dụng phương trình Lagrange, ta có :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

$$\frac{d}{dt} (m\dot{x}) + kx = 0$$

hay

$$m\ddot{x} + kx = 0$$

và

$$x = a \cos \omega t + b \sin \omega t \quad \text{với } \omega^2 = \frac{k}{m}$$

4. Chuyển động của hạt trong trường xuyên tâm với $U = \frac{qQ}{r}$

Do tính đối xứng của trường lực, để thuận tiện, ta dùng hệ toạ độ cực $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$.

Ở đây hàm Lagrange có dạng :

$$L = T - U = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{qQ}{r}$$

Các phương trình Lagrange sẽ là :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \right) - \frac{\partial L}{\partial r} = 0; \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \varphi} = 0.$$

Trước hết ta tính các đạo hàm riêng phần trong các phương trình trên :

$$\frac{\partial L}{\partial r} = mr;$$

$$\frac{\partial L}{\partial \varphi} = mr^2 \dot{\varphi}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = 0;$$

$$\frac{\partial L}{\partial r} = mr \dot{\varphi}^2 + \frac{qQ}{r^2}$$

Thay các giá trị này vào các phương trình Lagrange ta sẽ được :

$$\frac{d}{dt} mr - mr \dot{\varphi}^2 + \frac{qQ}{r^2} = 0$$

và
$$\frac{d}{dt} (mr^2 \dot{\varphi}) = 0$$

hay
$$mr = -\frac{qQ}{r^2} + mr \dot{\varphi}^2 \quad (1)$$

và
$$mr^2 \dot{\varphi} = c \text{ (} c = \text{hằng số)} \quad (2)$$

Trong phương trình (1), vế bên phải biểu diễn lực tác dụng dọc theo bán kính vector, trong đó số hạng thứ nhất biểu thị lực Coulomb và biểu thức thứ hai biểu thị lực quán tính ly tâm. Trong phương trình (2) ta có $mr^2 \dot{\varphi}$ bằng một hằng số. Điều đó không có gì khác là định luật bảo toàn mômen động lượng.

*

* *

Trong hệ hình thức Hamilton, hệ cơ học được hoàn toàn xác định bởi hàm Hamilton :

$$H = T + U$$

trong đó, động năng không biểu thị theo vận tốc mà theo động lượng p :

$$H = T + U = \frac{p^2}{2m} + U.$$

Ta có thể tìm mối quan hệ giữa hàm Lagrange L và hàm Hamilton H . Để đơn giản, ta lấy ví dụ về trường hợp đơn giản nhất là trường hợp hạt chuyển động thẳng đều dọc theo trục x . Ở đây, vị trí của hạt được xác định bởi một toạ độ duy nhất $q = x$ với động lượng $p = mx$.

Khi biểu thị động năng T ở dạng $T = \frac{p^2}{2m} = \frac{(mx)^2}{2m} = \frac{1}{2} px$ ta có thể dễ dàng thấy rằng :

$$px - L = px - T + U = px - \frac{1}{2}px + U = \frac{1}{2}px + U = H.$$

Như vậy giữa hàm L và hàm H có hệ thức :

$H = xp - L$, đối với một toạ độ hay

$H = \sum_{i=1}^f q_i p_i - L$, suy rộng cho trường hợp hệ xác định bởi f bậc tự do.

Các phương trình chuyển động ở đây được xác định bởi các phương trình Hamilton :

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\dot{p}_i = \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial p_i}$$

Như vậy ở đây, trong trường hợp có f bậc tự do, ta có một hệ gồm $2f$ phương trình vi phân cấp 1. Các phương trình này được gọi là *những phương trình chính tắc Hamilton*. Hệ $2f$ phương trình cấp 1 ở đây thay cho hệ f phương trình cấp 2 trong hệ thức Lagrange.

Dưới đây là một số ví dụ :

1. Hạt chuyển động theo một phương x

Ở đây ta có hai phương trình Hamilton :

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

Vi
$$H = \frac{p^2}{2m} + U$$

nên :
$$\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x} \quad \text{và} \quad \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

Thay các giá trị này vào hai phương trình Hamilton trên ta được :

$$\dot{x} = \frac{p}{m} \quad (1)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad (2)$$

Hệ thức (1) cho $p = mx$, tức là định nghĩa của động lượng.

Hệ thức (2) biểu thị phương trình chuyển động của hạt theo trục x : $mb = F$.

2. Dao động tử điều hoà một chiều

Ở đây ta có hàm Hamilton:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + k \frac{x^2}{2}$$

và các phương trình Hamilton :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_x} \text{ hay } x = \frac{p_x}{m} \rightarrow p_x = mx$$

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} \text{ hay } p_x = -kx$$

Từ đó ta có phương trình chuyển động :

$$mx + kx = 0$$

Trong cơ học, ngoài các phương trình chuyển động thì các định luật bảo toàn cũng đóng vai trò rất quan trọng. Để tìm các định luật bảo toàn, trong cơ học giải tích người ta cần khảo sát một biểu thức được gọi là dấu ngoặc Poisson (Poisson-xông).

Ta giả thiết có một hàm bất kì của tọa độ, động lượng và thời gian : $F(p, q, t)$. Trước hết, để đơn giản, ta xét trường hợp một bậc tự do và lấy đạo hàm toàn phần của hàm trên theo t :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial q} \cdot \frac{dq}{dt} + \frac{\partial F}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dt}$$

Thay các giá trị của $\frac{dq}{dt}$ và $\frac{dp}{dt}$ theo phương trình Hamilton :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \text{ và } \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

vào hệ thức trên ta được :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \left\{ \frac{\partial H}{\partial p} \cdot \frac{\partial F}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \cdot \frac{\partial F}{\partial p} \right\}$$

Biểu thức trong dấu ngoặc được gọi là dấu ngoặc Poisson của hàm Hamilton H và hàm F trên và được kí hiệu là $\{H, F\}$.

Trong trường hợp tổng quát với f bậc tự do, dấu ngoặc Poisson của hàm Hamilton và hàm F sẽ là :

$$\{H, F\} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial F}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial F}{\partial p_i} \right)$$

và nói chung dấu ngoặc Poisson của hai hàm bất kì $f(p, q)$ và $g(p, q)$ sẽ được định nghĩa là :

$$\{f, g\} = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial q_i} - \frac{\partial f}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial g}{\partial p_i} \right)$$

Với kí hiệu trên, đạo hàm toàn phần của mỗi hàm $F(q, p, t)$ theo thời gian có thể được viết dưới dạng :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{H, F\}$$

Theo hệ thức này, ta thấy điều kiện để F được bảo toàn ($F = \text{const}$) là :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \{H, F\} = 0$$

Trong trường hợp F không phụ thuộc tường minh vào thời gian $\left(\frac{\partial F}{\partial t} = 0\right)$ thì điều kiện trên được rút lại là :

$$\{H, F\} = 0$$

Như vậy trong trường hợp đặc biệt này (F không phụ thuộc tường minh vào t) thì điều kiện để F được bảo toàn là dấu ngoặc Poisson của hàm F và hàm Hamilton H phải bằng không. Chính đặc tính này thường được sử dụng để tìm các định luật bảo toàn. Ví dụ, trong trường hợp :

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z),$$

(H không phụ thuộc tường minh vào t)

vì
$$\{H, H\} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0$$

nên $H = \text{const}$. Năng lượng ở đây như vậy được bảo toàn.

Dưới đây là một số định luật bảo toàn :

a) Nếu U không phụ thuộc vào t (ví dụ trên) : $\frac{\partial U}{\partial t} = 0$ thì năng lượng E được bảo toàn.

b) Nếu U không phụ thuộc vào x : $\frac{\partial U}{\partial x} = 0$ thì p_x được bảo toàn.

c) Nếu U không phụ thuộc vào φ : $\frac{\partial U}{\partial \varphi} = 0$ thì M_z được bảo toàn.

d) Nếu U chỉ phụ thuộc vào r : $\frac{\partial U}{\partial \theta} = 0$; $\frac{\partial U}{\partial \varphi} = 0$, ngoài năng lượng E , mômen động

lượng $\vec{M} = [\vec{r} \times \vec{p}]$ cũng được bảo toàn.

Đối với dao động tử điều hoà, vì $\frac{\partial U}{\partial t} = 0$ nên năng lượng E được bảo toàn.

Trong chuyển động xuyên tâm, vì $\frac{\partial U}{\partial t} = 0$, và $\frac{\partial U}{\partial \theta} = 0$, $\frac{\partial U}{\partial \varphi} = 0$ (U chỉ phụ thuộc vào r)

nên năng lượng E và mômen động lượng $\vec{M}$ được bảo toàn.

Trong phần trên chúng ta đã tìm hiểu một cách khái quát về cơ học kinh điển áp dụng cho những hạt vĩ mô.

Để thấy sự khác nhau giữa những đặc tính của các hạt vĩ mô và các hạt vi mô cũng như để thấy sự hạn chế của cơ học kinh điển đối với thế giới vi mô chúng ta cần chú ý mấy điểm sau :

1. Trong cơ học kinh điển, tại một thời điểm xác định, hạt có một vị trí xác định, vì vậy người ta có thể hoàn toàn xác định được quỹ đạo của hạt chuyển động.
2. Ở một trạng thái hay một thời điểm nào đó, trong cơ học kinh điển, ngoài toạ độ, các đại lượng cơ học khác như năng lượng, động lượng, mômen động lượng v. v... đều có một giá trị xác định. Tùy theo trạng thái của hạt, các đại lượng trên có thể nhận bất cứ giá trị nào.
3. Các đại lượng cơ học đều có thể xác định được đồng thời.

§3. Khái quát về dao động và sóng

I. CHUYỂN ĐỘNG TUẦN HOÀN

Trong cơ học, một chuyển động được gọi là chuyển động tuần hoàn nếu sau những khoảng thời gian xác định chuyển động lại được lặp lại như cũ.

Khoảng thời gian cần thiết ngắn nhất, không đổi để chuyển động được lặp lại gọi là chu kì T . Số chu kì trong một đơn vị thời gian được gọi là tần số ν .

Giữa các chu kì và tần số có hệ thức :

$$\nu = \frac{1}{T} \rightarrow T = \frac{1}{\nu}$$

(Nếu T tính ra s thì ν tính ra s^{-1} hay Hz (héc). Một cách tổng quát, người ta gọi một đại lượng S biến thiên một cách tuần hoàn với chu kì T nếu ta có :

$$S = f(t) = f(t + T) = f(t + 2T) \dots = f(t + kT).$$

II. DAO ĐỘNG

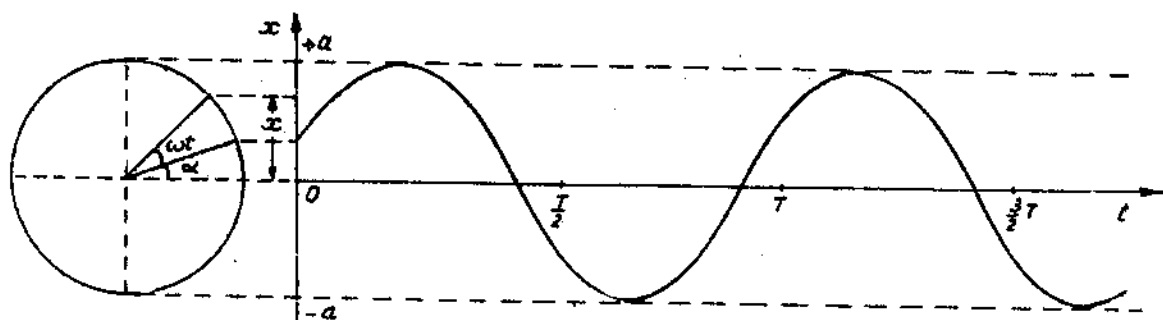
Trong cơ học, chuyển động tuần hoàn du đưa của một vật thể (quả lắc, lò xo...) qua một vị trí cân bằng là một ví dụ về chuyển động dao động.

Dao động đơn giản và cơ bản nhất là dao động điều hoà.

Dao động điều hoà là một quá trình tuần hoàn trong đó một đại lượng S nào đó biến thiên theo định luật sin (hay cosin) :

$$S = a \sin(\omega t \pm \alpha)$$

Hình chiếu của một động tử chuyển động đều trên một vòng tròn lên một trục song song với một đường kính nào đó là một ví dụ về dao động điều hoà tuyến tính hay dao động thẳng hình sin. (h.11).



Hình 11

Dao động điều hoà

Nếu gọi trục trên là trục x ta sẽ có :

$$x = a \sin (\omega t \pm \alpha)$$

Ở đây x được gọi là ly độ tức là khoảng cách của dao động tử tại thời điểm t tới vị trí cân bằng 0. Như vậy trong trường hợp này, đại lượng S chính là ly độ trên. Vì $\sin (\omega t \pm \alpha)$ biến thiên từ -1 đến $+1$ nên x sẽ biến thiên từ $-a$ đến $+a$. Trị số cực đại a của ly độ x được gọi là biên độ của dao động.

ω được gọi là tần số góc (hay mạch số) của dao động điều hoà.

Góc $\varphi = (\omega t \pm \alpha)$ được gọi tương hay pha của dao động ở thời điểm t . α là pha ở thời điểm $t = 0$.

Nếu chọn gốc thời gian một cách thích hợp (chọn $t = 0$ khi $\alpha = 0$) để cho $\alpha = 0$ thì phương trình trên có dạng đơn giản hơn :

$$x = a \sin \omega t$$

Vì sau một chu kì T góc $\varphi = \omega t$ tăng được 2π nên ta có :

$$\omega (t + T) = \omega t + 2\pi$$

hay

$$\omega T = 2\pi$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu$$

Đây là hệ thức chung giữa ω , T và ν .

Nếu thay giá trị của ω vào phương trình trên thì ta còn có thể viết :

$$x = a \sin 2\pi \nu t \quad \text{hay} \quad x = a \sin 2\pi \frac{t}{T}$$

Ta đã biết, đối với dao động điều hoà, nếu dao động tử dao động trên một trục x quanh vị trí cân bằng với tần số góc ω , ta có : $x = a \sin (\omega t \pm \alpha)$. Nếu lấy đạo hàm của ly độ x theo t , ta được :

$$\frac{dx}{dt} = v = \omega a \cos (\omega t \pm \alpha)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = a = -\omega^2 a \sin (\omega t \pm \alpha) = -\omega^2 x$$

hay

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2x = 0$$

Đây là phương trình chuyển động tổng quát của dao động điều hoà bậc nhất.

Cuối cùng chúng ta cần xét năng lượng của dao động tử có khối lượng m dao động điều hoà với tần số góc ω theo quan điểm của cơ học kinh điển.

Vì gia tốc $b = \ddot{x} = -\omega^2x$ nên theo định luật Newton ta có :

$F = mb = -m\omega^2x = -kx$ (với $k = m\omega^2$). Điều đó có nghĩa là, đối với dao động điều hoà, lực tác dụng tỷ lệ với ly độ hay độ dời x và hướng ngược chiều với x . Hệ số tỷ lệ $k = m\omega^2$ được gọi là hằng số lực hay hệ số đàn hồi, vì nói chung các lực đàn hồi đều có tính chất trên : $F = -kx$.

Vì $k = m\omega^2$ nên

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

hay

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

Theo cơ học kinh điển, nếu m càng nhỏ và lực tác dụng $F = -kx$ càng lớn thì tần số dao động càng lớn.

Nếu đưa dao động tử từ vị trí cân bằng 0 đến một vị trí x ta phải thực hiện một công :

$$A = \int_0^x kxdx = \frac{kx^2}{2}$$

Nếu chọn $U_0 = 0$ thì công này chính bằng thế năng U của dao động tử ở vị trí x :

$$U = \frac{kx^2}{2}$$

Đường cong thế năng như vậy là một parabol mà đỉnh là vị trí cân bằng.

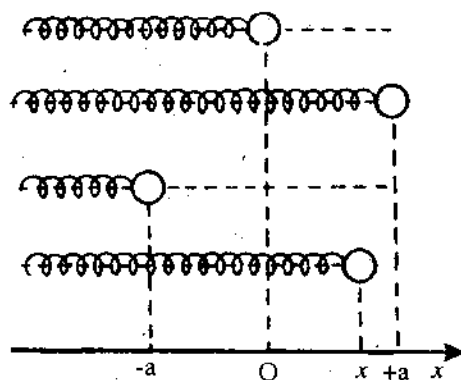
Năng lượng toàn phần của dao động tử bằng tổng động năng và thế năng.

$$E = T + U = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{kx^2}{2}$$

Trong quá trình dao động luôn luôn có sự biến đổi năng lượng từ dạng động năng sang thế năng hay ngược lại, nhưng năng lượng toàn phần luôn luôn không đổi. (h.12).

Ở điểm cân bằng 0, thế năng $U = 0$ và động năng T có giá trị cực đại. Điều đó có nghĩa là, khi qua điểm cân bằng, dao động tử có vận tốc cực đại.

Ngược lại, khi dao động tử bắt đầu đổi chiều



Hình 12
Dao động đàn hồi của lò xo

chuyển động (khi $x = a$) thì $v = 0$ hay $T = \frac{1}{2}mv^2 = 0$. Khi đó thế năng chính là năng lượng toàn phần :

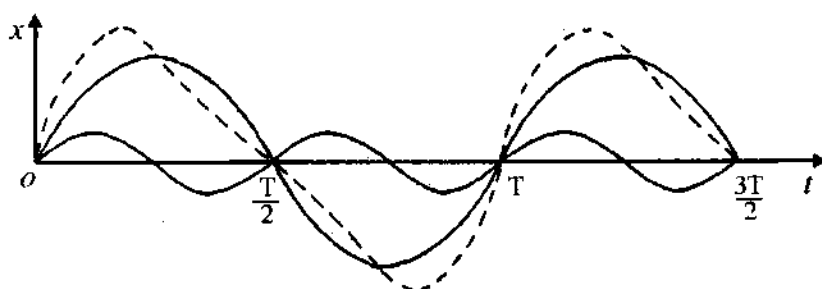
$$E = \frac{1}{2} ka^2$$

Theo hệ thức này ta thấy năng lượng toàn phần của dao động tử tỉ lệ với bình phương biên độ a . Vì a có thể nhận những giá trị liên tục nên theo cơ học kinh điển (áp dụng cho những hạt vĩ mô) năng lượng của dao động tử có thể nhận *những giá trị liên tục*.

Dao động điều hoà bậc nhất là trường hợp đơn giản nhất của các quá trình tuần hoàn. Trong thực tế ta hay gặp những quá trình tuần hoàn không điều hoà. Tuy nhiên, theo định lí Fourier thì một hàm bất kì $F(t)$ biểu thị một quá trình tuần hoàn với chu kì T (ứng với tần số ν và tần số góc ω) có thể coi như là tổng những hàm biểu thị các quá trình điều hoà đơn giản với các chu kì $T, \frac{T}{2}, \dots, \frac{T}{n}$ ứng với những tần số góc $\omega, 2\omega, \dots, n\omega$ hay những tần số $\nu_0, 2\nu, \dots, n\nu$ (h.13), trong đó tần số $\nu_0 = \frac{1}{T}$ gọi là *tần số cơ bản* và những tần số $\nu_1 = \frac{2}{T}, \nu_2 = \frac{3}{T}, \dots, \nu_n = \frac{n+1}{T}$ là những *họa tần* của tần số cơ bản :

$$F(t) = a_1 \sin(\omega t + \alpha_1) + a_2 \sin(2\omega t + \alpha_2) + \dots + a_n \sin(n\omega t + \alpha_n).$$

(Nếu những chu kì và tần số của những dao động đơn giản có những giá trị liên tục thì thay cho cấp số Fourier ta có một tích phân Fourier).



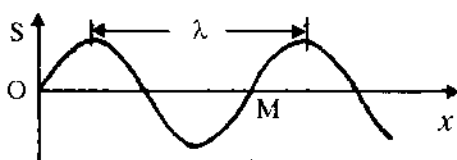
Hình 13

Tổng hợp các dao động điều hoà

III. SÓNG

Dao động phát sinh từ một nguồn được truyền từ điểm này qua điểm khác trong không gian tạo thành *sóng*.

Tập hợp những điểm tại đó dao động có pha giống nhau tạo thành mặt sóng. Nếu mặt sóng là một mặt phẳng thì sóng được gọi là *sóng phẳng*.



Hình 14
Sóng và bước sóng

Ta xét một quá trình lan truyền dao động dọc theo đường thẳng Ox (h.14).

Giả sử tại gốc tọa độ O ở vào hai thời điểm $t = 0$ bắt đầu một dao động dọc theo trục OS thẳng góc với Ox theo định luật sin với một tần số góc ω xác định :

$$S = a \sin \omega t$$

Ta thí dụ dao động được truyền đi với vận tốc u . Sau một thời gian bằng một chu kì T (tại O thực hiện một dao động hoàn toàn) sóng sẽ đi được một đoạn $\lambda = uT$, λ được gọi là *bước sóng*. Nói chung, bước sóng là khoảng cách giữa hai điểm gần nhau nhất dao động cùng pha.

Khi đi đến một điểm M nào đó với $OM = x$ sóng sẽ mất một thời gian $\tau = \frac{x}{u}$. Li độ dao động ở điểm M tại thời điểm t như vậy sẽ bằng li độ dao động ở điểm O tại thời điểm $t - \tau$ hay $t - \frac{x}{u}$. Vì li độ dao động tại gốc O ở thời điểm t là $S = a \sin \omega t$ nên li độ dao động ở điểm M cũng tại thời điểm t sẽ là $S = a \sin \omega \left(t - \frac{x}{u} \right)$. Phương trình trên được gọi là *phương trình tia*,

Phương trình này xác định li độ S của dao động tại một điểm bất kì với tọa độ x và tại một thời điểm t nào đó.

Nếu thay $\omega = \frac{2\pi}{T}$ và $\lambda = uT$ phương trình trên có thể viết :

$$S = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right)$$

hay $S = a \sin 2\pi (vt - \bar{v} x)$

và $S = a \sin (\omega t - kx)$

trong đó $\bar{v} = \frac{1}{\lambda}$ (tính ra cm^{-1}) được gọi là *số sóng*. Số sóng $\bar{v}$ biểu thị số bước sóng trên một đơn vị dài là $1cm$.

$k = 2\pi \bar{v}$ cũng được gọi là số sóng, nhưng ở đây k biểu thị số bước sóng trên một đoạn dài là $2\pi cm$.

Sóng đứng. Thí dụ ta có hai sóng với phương trình tia : $S = a \sin (\omega t \pm \alpha)$. Hai sóng này có cùng biên độ a , cùng tần số góc ω và cùng chuyển động trên phương x nhưng theo hai chiều khác nhau (h.15a). Ta sẽ tìm sóng tổng hợp của hai sóng trên. Ta chọn điểm gốc O sao cho ở đó hai sóng có cùng pha và chọn gốc thời gian $t = 0$ khi pha đó bằng không. Với điều kiện đó thì tại điểm M cách gốc O một đoạn là x li độ của hai sóng là :

$$S_1 = a \sin (\omega t - kx);$$

$$S_2 = a \sin (\omega t + kx).$$

Sóng tổng hợp : $S = S_1 + S_2$ sẽ là $S = 2\cos kx \sin \omega t$

Đây là phương trình chuyển động sin với tần số góc ω mà biên độ không phải là một số cố định mà là một hàm số của x :

$$S(x, t) = S(x) \sin \omega t \text{ với } S(x) = 2a \cos kx = 2a \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}.$$

Khi $2\pi \frac{x}{\lambda} = (2n + 1) \frac{\pi}{2}$ (n là số nguyên) hay $x = (2n + 1) \frac{\lambda}{4}$ thì biên độ $S(x) = 0$, nghĩa là $S(x, t) = 0$. Ta thấy như vậy trên phương x có những điểm mà ở đó $S(x, t)$ luôn luôn bằng không. Vì lí do này, người ta gọi sóng tổng hợp trên là *sóng đứng*. Những điểm mà ở đó $S(x, t)$ luôn luôn bằng không được gọi là *điểm nút*.

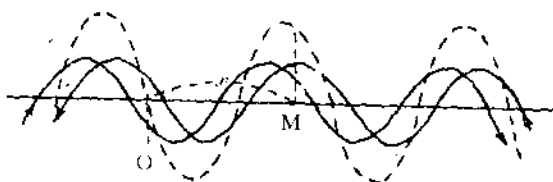
Khoảng cách giữa hai nút là $\frac{\lambda}{2}$.

Ngược lại, khi $\frac{2\pi x}{\lambda} = n\pi$ hay $x = n \frac{\lambda}{2}$ thì biên độ $S(x)$ sẽ cực đại vì $\cos \frac{2\pi x}{\lambda}$ khi đó bằng ± 1 . Người ta gọi những điểm có biên độ cực đại $S(x) = 2a$ là những *điểm bụng*. Ta thấy những điểm bụng nằm giữa các điểm nút và cách nhau một khoảng bằng $\frac{\lambda}{2}$.

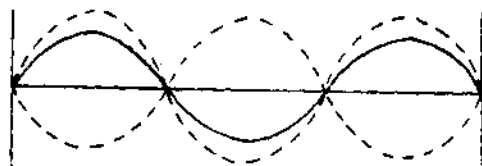
Nhìn vào phương trình :

$$S(x, t) = S(x) \sin \omega t$$

ta thấy pha không phụ thuộc vào x . Điều đó có nghĩa là tại một thời điểm t nào đó, dao động tại mọi điểm trên phương x đều có pha ($\varphi = \omega t$) như nhau. Trong trường hợp sóng truyền trên những dây dao động thì khi đến đầu dây, sóng sẽ phản xạ trở lại và tổng hợp của sóng tới và sóng phản xạ sẽ tạo thành sóng đứng.



15a



15b

Hình 15

Sóng đứng và sự xuất hiện sóng đứng

Nếu hai đầu dây cố định thì hai đầu dây là hai nút (h. 15b). Nếu gọi m là số nút tổng cộng trên dây và l là chiều dài của dây thì $l = (m - 1) \frac{\lambda}{2}$ hay $l = n \frac{\lambda}{2}$ với n là một số nguyên, $n = 1, 2, 3, \dots$

IV. PHƯƠNG TRÌNH SÓNG

Ta đã biết khi một sóng phẳng đơn sắc (có tần số ω xác định) truyền theo phương x với vận tốc $u = \frac{\lambda}{T}$ thì phương trình có dạng :

$$S = a \sin (\omega t - kx) \quad (1)$$

Lấy đạo hàm riêng cấp hai của S theo l ta được :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t} = \omega a \cos (\omega t - kx)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = -\omega a \sin(\omega t - kx) = -\omega^2 S \quad (2)$$

Lấy đạo hàm riêng cấp hai theo x ta có :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x} &= -k a \cos(\omega t - kx) \\ \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} &= -k^2 a \sin(\omega t - kx) = -k^2 S \end{aligned} \quad (3)$$

Chia (3) cho (2) :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = \frac{k^2}{\omega^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial t^2}$$

Vì $\frac{k}{\omega} = \frac{1}{v\lambda} = \frac{1}{u}$ nên cuối cùng ta được :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} \quad (4)$$

Đây là phương trình tổng quát của chuyển động sóng phẳng đơn sắc truyền trên một phương x với vận tốc u .

Trong trường hợp sóng truyền trong không gian ba chiều, phương trình trên có dạng :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 S}{\partial t^2}$$

ở đây $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ với u_x, u_y, u_z là ba thành phần của vận tốc pha u trên ba trục tọa độ Đề-các.

$$\text{Với kí hiệu } \Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$\text{ta sẽ có :} \quad \Delta S = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} \quad (5)$$

Δ (đọc là đenta) là *toán tử Laplace*.

Phương trình trên là phương trình tổng quát cho mọi sóng phẳng đơn sắc.

(Đối với sóng điện từ ta có : $\Delta E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$ và $\Delta H = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 H}{\partial t^2}$, trong đó E là cường độ điện trường, H là cường độ từ trường và c là vận tốc ánh sáng).

Phương trình sóng trên (4) và (5) là phương trình vi phân cấp 2 (đạo hàm cấp cao nhất là 2) bậc nhất hay tuyến tính (lũy thừa của đạo hàm là lũy thừa 1) và thuần (nếu chuyển những số hạng chứa S kể cả đạo hàm của S sang một vế thì vế khác bằng không).

Loại phương trình này có vô số nghiệm. Hàm $S = a \sin(\omega t - kx)$ trên chỉ là một trong những nghiệm của phương trình sóng một chiều (4).

Đặc biệt đối với những phương trình tuyến tính và thuần, nếu $S_1, S_2, \dots, S_n$ là những nghiệm độc lập của phương trình thì tổ hợp tuyến tính của chúng :

$$S = c_1 S_1 + c_2 S_2 + \dots c_n S_n$$

(với $c_1, c_2 \dots c_n$ là những hằng số bất kì, thực cũng như phức) cũng là nghiệm của phương trình.

Đặc tính trên của phương trình sóng dẫn đến một nguyên lí đặc biệt quan trọng trong lí thuyết về sóng được gọi là *nguyên lí chồng chất sóng*. Nguyên lí này phản ánh tính độc lập của các sóng. Theo nguyên lí này thì một sóng phức tạp có thể phân chia thành những sóng đơn giản điều hoà hay ngược lại sự cộng (tổng hợp) những sóng đơn giản sẽ cho một sóng phức tạp hơn.

Ta đã biết $S_1 = a \sin(\omega t - kx)$ và $S_2 = a \cos(\omega t - kx)$ là những nghiệm riêng của phương trình sóng một chiều (4). Theo nguyên lí trên thì $S = c_1 S_1 + c_2 S_2$ với $c_1 = 1$ và $c_2 = -i$ cũng là nghiệm của phương trình sóng trên. Áp dụng định lí Euler : $\cos \alpha \pm i \sin \alpha = e^{\pm i \alpha}$ ta sẽ có :

$$S = a e^{-i(\omega t - kx)} = a e^{-i 2\pi(vt - vx)}$$

Đây là biểu thức thường được dùng để biểu diễn những sóng phẳng đơn sắc với tần số là ω hay v truyền về một phương x (*)

Trong trường hợp chung (sóng truyền trong không gian ba chiều), sóng phẳng đơn sắc thường được diễn tả bằng biểu thức :

$$S = a e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

trong đó, $\vec{k}$ được gọi là vectơ sóng.

Vì liên hiệp phức của S là :

$$S^* = a e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$$

nên ta có :

$$|S|^2 = S \cdot S^* = a^2$$

Ta thấy bình phương môđun của S bằng bình phương biên độ.

Cũng tương tự như trên, các sóng đứng thường được diễn tả bằng biểu thức :

$$S(x, t) = S(x) e^{j\omega t} = S(x) e^{i 2\pi vt} (*)$$

(*) Biểu thức phức của sóng thường được sử dụng vì nó có dạng đơn giản hơn biểu thức lượng giác, ngoài ra với biểu thức phức các phép tính cũng thuận tiện hơn.

(*) S được chọn là tổ hợp ảo của hai sóng S_1 và S_2 với $S_1 = 2a \cos kx \cos \omega t$,

$S_2 = 2a \cos kx \sin \omega t$.

hay

$$S(\vec{r}, t) = S(\vec{r}) e^{j\omega t} = S(\vec{r}) e^{i2\pi \nu t}$$

Ở đây ta cũng có :

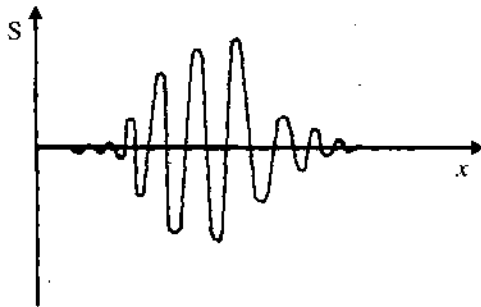
$$|S(\vec{r}, t)|^2 = S^2(\vec{r})$$

V. NHÓM SÓNG VÀ VẬN TỐC NHÓM

Trong thực tế không thực hiện được sóng hoàn toàn đơn sắc mà chỉ có thể có sóng gần đơn sắc được gọi là *nhóm sóng*. Nhóm sóng như vậy được hiểu là sự chồng chất của nhiều sóng có số sóng chỉ khác nhau rất ít quanh trị số trung bình k_0 .

Đối với nhóm sóng như vậy ta có biểu thức :

$$S(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} c(k) e^{i(\omega t - kx)} dk$$



Hình 16
Nhóm sóng

Trong trường hợp chung, vận tốc pha u phụ thuộc vào số sóng, do đó mỗi sóng sẽ được lan truyền với một vận tốc pha u khác nhau. Vì vận tốc pha u của các sóng không giống nhau nên nói chung các sóng sẽ tới một điểm nào đó với những pha khác nhau và sóng tổng hợp ở điểm này phải phụ thuộc vào quan hệ pha giữa các sóng. Nếu các pha gần hoàn toàn ngược nhau thì li độ tổng hợp là cực tiểu. Ngược lại, nếu các pha ở điểm nào đó trùng nhau thì li độ tổng hợp là cực đại. Điểm này được gọi là *tâm* hay *trung tâm* của nhóm sóng (năng lượng sóng hầu như tập trung ở tâm của nhóm). Vì quan hệ pha giữa các sóng

không ngừng biến đổi nên tâm của nhóm sóng sẽ di chuyển trong không gian (năng lượng sóng cũng di chuyển theo).

Dưới đây ta tìm vận tốc di chuyển của trung tâm nhóm. Mặc dù số sóng k của các sóng khác nhau, nhưng ở trung tâm nhóm, pha của chúng hầu như trùng nhau. Điều đó có nghĩa là ở trung tâm nhóm, thực tế pha của các sóng không phụ thuộc vào số sóng k .

Về mặt toán học, điều này có nghĩa là đạo hàm của φ theo k (hay theo λ) khi đó bằng không :

$$\frac{d\varphi}{dk} = \frac{d(\omega t - kx)}{dk} = \frac{d\omega}{dk} t - x = 0$$

Nếu gọi x_N là toạ độ của tâm nhóm ở thời điểm t ta sẽ có :

$$x_N = \frac{d\omega}{dk} t = v_N t$$

trong đó, v_N là vận tốc chuyển dịch của tâm nhóm, được gọi là *vận tốc nhóm*.

Từ đó suy ra :

$$v_N = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dv}{d\bar{v}}$$

Bây giờ chúng ta xét sự liên hệ giữa vận tốc nhóm v_N tức là vận tốc của trung tâm nhóm và vận tốc pha u hay vận tốc của từng sóng. Từ hệ thức trên ta có :

$$v_N = \frac{dv}{d\bar{v}} ; \text{ với } v = \frac{u}{\lambda} \text{ và } \bar{v} = \frac{1}{\lambda}$$

và từ đó suy ra :

$$v_N = -\lambda^2 \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{u}{\lambda} \right)$$

hay

$$v_N = u - \lambda \frac{du}{d\lambda}$$

Trong trường hợp chung, ta có $\frac{du}{d\lambda} \neq 0$ hay từ đó $\frac{du}{dk} \neq 0$, nghĩa là vận tốc pha u phụ thuộc vào số sóng k hay bước sóng λ . Khi đó ta có $v_N \neq u$. Trong trường hợp này, kích thước của nhóm sóng tăng dần và sóng sẽ bị tan rã. Vì vậy người ta nói có *sự tán sắc*.

Sóng biển, sóng ánh sáng trong môi trường vật chất đều có hiện tượng tán sắc.

Ngược lại, trong trường hợp đặc biệt, khi vận tốc pha u không phụ thuộc vào λ , nghĩa là $\frac{du}{d\lambda} = 0$ thì theo hệ thức trên $v_N = u$. Đó là trường hợp của sóng ánh sáng truyền trong chân không.

§4. Đại cương về bức xạ điện từ và quang phổ

Một bộ phận chủ yếu khác nhau của vật lí học kinh điển là *lí thuyết điện từ của Maxwell* (Mắc-xoen). Theo thuyết điện từ của Maxwell thì mỗi biến thiên của điện trường đều làm phát sinh ra một từ trường và ngược lại, mỗi biến thiên của từ trường đều làm xuất hiện một điện trường trong không gian chung quanh. Vì vậy khi một điện tích dao động với tần số ν thì sẽ làm xuất hiện một điện trường và một từ trường biến thiên cùng với tần số ν . Trường tổng hợp của điện trường và từ trường được gọi là *trường điện từ*. Trường điện từ truyền đi trong không gian với vận tốc không đổi tạo thành *sóng điện từ*⁽¹⁾. Chính Maxwell đầu tiên đã tiên đoán ra rằng sóng điện từ, với những tần số thích hợp, phải đồng nhất với ánh sáng thấy được. Điều đó có nghĩa là ánh sáng thấy được có bản chất là sóng điện từ.

(1) Trong không gian tự do cả điện trường và từ trường đều thoả mãn phương trình :

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t^2} - \nabla^2 \right) \begin{cases} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{cases} = 0$$

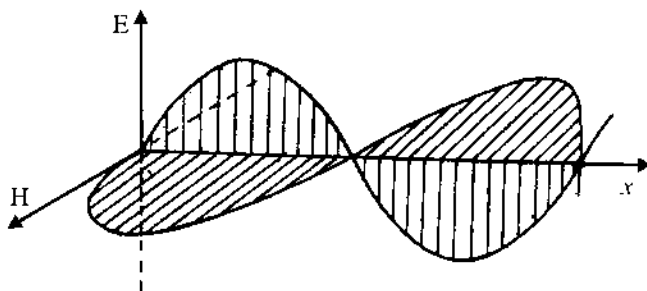
Trong sóng điện từ, điện trường E và từ trường H luôn luôn có phương thẳng góc với nhau và thẳng góc với phương truyền sóng điện từ (*) (hình 17).

Quãng đường mà sóng điện từ chuyển dời được trong một chu kì được gọi là *bước sóng* λ của sóng điện từ.

Nếu gọi c là vận tốc truyền sóng điện từ (trong chân không $c = 2,997925 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) và T là chu kì thì bước sóng λ được tính theo hệ thức :

$$\lambda = cT \text{ hay } \lambda = \frac{c}{\nu}$$

ν là tần số hay số chu kì trong một giây. Bước sóng thường được tính ra $m, cm, mm, \mu m, nm, \text{\AA}$. Tần số ν thường được tính ra Hz (héc), kHz, MHz .



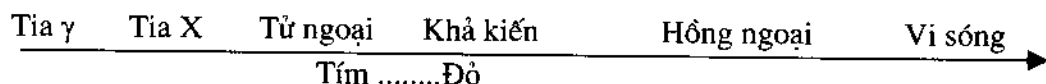
Hình 17
Sóng điện từ

Sóng vô tuyến truyền thanh, vi sóng, bức xạ hồng ngoại, ánh sáng nhìn thấy (bức xạ khả kiến), bức xạ tử ngoại, tia rơnghen, tia γ đều là những sóng điện từ, bản chất của chúng giống nhau, chúng chỉ khác nhau về độ lớn của bước sóng. Trong các sóng điện từ trên thì chỉ một miền rất hẹp (bức xạ có bước sóng nằm trong khoảng $3900 \text{\AA}$ đến $7700 \text{\AA}$) có thể thu nhận được bằng mắt. Bức xạ miền này gọi là *bức xạ khả kiến* hay là *ánh sáng nhìn thấy*. Miền khả kiến lại chia ra bảy miền nhỏ với màu sắc khác nhau. Nếu đi từ miền có bước sóng ngắn đến miền có bước sóng dài ta sẽ có miền tím, chàm, xanh, da trời (lam), xanh lá cây (lục), vàng, da cam và đỏ.

Nối tiếp với phần đỏ (hồng) của miền bức xạ khả kiến này về phía bước sóng dài là miền *bức xạ hồng ngoại*, và nối tiếp với phần tím (tử) của miền bức xạ khả kiến về phía bước sóng ngắn là miền *bức xạ tử ngoại*. Tia γ , tia rơnghen (tia X) là những bức xạ điện từ có bước sóng rất ngắn (tia γ có bước sóng nhỏ hơn $1 \text{\AA}$, tia X có bước sóng vào khoảng từ $10^{-1} \text{\AA}$ đến $100 \text{\AA}$).

(*) Những dao động điện trường hay từ trường có thể xảy ra trong những mặt phẳng khác nhau. Đối với ánh sáng, trong trường hợp dao động của trường xảy ra trong một mặt phẳng, người ta nói là ánh sáng bị phân cực. Mặt dao động của từ trường khi ấy được gọi là mặt phẳng phân cực của ánh sáng.

Tiếp theo miền hồng ngoại là miền *vi sóng* và tiếp theo miền *vi sóng* là miền *sóng vô tuyến truyền thanh*.



Dưới đây là bảng phân loại các sóng điện từ. Chúng ta cần lưu ý rằng, đây chỉ là sự phân chia một cách phỏng chừng vì thực ra giữa các miền bức xạ không có một ranh giới thật dứt khoát.

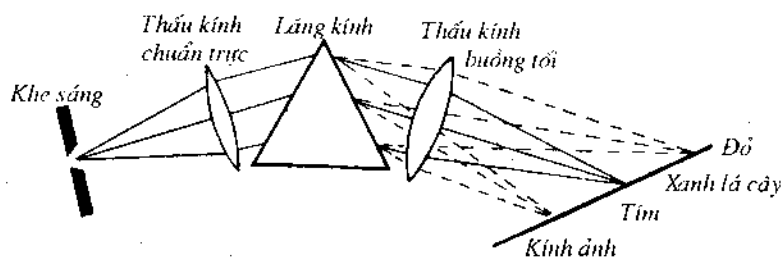
Bảng 3

Bước sóng	Phân loại sóng điện từ	
$10^{-2} \text{ \AA} - 1 \text{ \AA}$	Tia γ	
$10^{-1} \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$	Tia X	
$20 \text{ \AA} - 1800 \text{ \AA}$ $1800 \text{ \AA} - 2900 \text{ \AA}$ $2900 \text{ \AA} - 3900 \text{ \AA}$	Bức xạ tử ngoại (UV)	Tử ngoại chân không Tử ngoại xa Tử ngoại gần
$3900 \text{ \AA} - 7700 \text{ \AA}$	Bức xạ khả kiến (Ánh sáng nhìn thấy)	
$7700 \text{ \AA} - 5 \mu\text{m}$ $5 \mu\text{m} - 25 \mu\text{m}$ $25 \mu\text{m} - 1 \text{ mm}$	Bức xạ hồng ngoại (IR)	Hồng ngoại gần Hồng ngoại giữa Hồng ngoại xa
$1 \text{ mm} - 1 \text{ cm}$ $1 \text{ cm} - 1 \text{ m}$	Vi sóng	Sóng radar Sóng vô tuyến truyền hình
$1 \text{ m} - 10 \text{ m}$ $10 \text{ m} - 100 \text{ m}$ $100 \text{ m} - 1 \text{ km}$ $1 \text{ km} - 10 \text{ km}$	Sóng vô tuyến truyền thanh	Sóng cực ngắn Sóng ngắn Sóng trung Sóng dài

Khi cho một chùm bức xạ với những bước sóng khác nhau qua một hệ thống phân li quang học, thí dụ cho qua một lăng kính thì chùm bức xạ sẽ được phân li (vì chiết suất n của lăng kính phụ thuộc vào độ dài bước sóng λ), những bức xạ có bước sóng ngắn sẽ bị đi lệch về phía đáy lăng kính nhiều hơn. Nếu dùng một bộ phận ghi nhận bức xạ được phân li ta sẽ thu được *quang phổ* của chùm bức xạ đó. Quang phổ như vậy là tập hợp các tần số hay số sóng của các bức xạ được phân li. Nếu phân li bức xạ miền khả kiến người ta có thể quan sát trực tiếp bằng mắt quang phổ miền này. Quang phổ ở đây gồm có bảy miền nhỏ với màu sắc khác nhau : tím, chàm, xanh da trời (lam), xanh lá cây (lục), vàng ; da cam và đỏ.

Một cách đại cương người ta phân biệt hai loại quang phổ : *quang phổ phát xạ* và *quang phổ hấp thụ*.

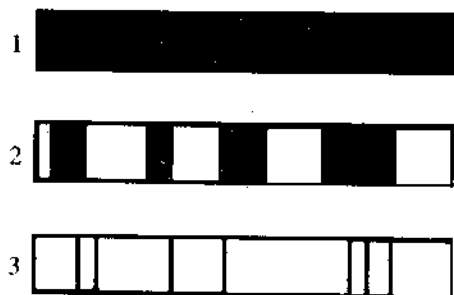
Quang xạ phát xạ : Khi cung cấp năng lượng cho một chất rắn hay một chất khí thì những chất này sẽ phát ra bức xạ. Nếu cho bức xạ này qua một máy quang phổ (máy quang phổ phát xạ) thì người ta thu được quang phổ của chất đó. Quang phổ thu được gọi là *quang phổ phát xạ*. Nói chung quang phổ phát xạ là quang phổ thu được khi phân li bức xạ của một vật thể tự phát quang. Hình 18 là sơ đồ của một máy quang phổ phát xạ lăng kính. Thông thường người ta dùng chùm bức xạ thành mảnh bằng cách sử dụng một chắn sáng có một khe nhỏ đặt trước lăng kính. Trước khi vào lăng kính bức xạ được qua một thấu kính hội tụ, thấu kính này được đặt sao cho tiêu điểm nằm trùng với khe sáng, vì vậy sau thấu kính ta được những chùm bức xạ song song. Sau khi qua lăng kính những chùm bức xạ này được phân li theo bước sóng, nghĩa là mỗi màu sắc hay mỗi bức xạ có bước sóng khác nhau sẽ đi theo một phương khác nhau. Một thấu kính hội tụ thứ hai được gọi là thấu kính buồng tối đặt sau lăng kính sẽ hội tụ các chùm sáng với bước sóng khác nhau tại những vị trí khác nhau trên tiêu diện của thấu kính. Bức xạ với cùng bước sóng sẽ hội tụ tại cùng một vị trí và vì khe sáng có hình chữ nhật hẹp nên trên tiêu diện của thấu kính buồng tối, ứng với mỗi bước sóng trên ta được một vạch quang phổ.



Hình 18

Phân li ánh sáng nhìn thấy bằng lăng kính
và sơ đồ máy quang phổ phát xạ lăng kính

– Trong trường hợp chùm bức xạ được phân li chỉ gồm tất cả các bước sóng trong một miền nào đó, quang phổ thu được là một dải (băng) liên tục và quang phổ khi đó được gọi là *quang phổ liên tục*.



Hình 19

Các loại quang phổ phát xạ.

1. Quang phổ liên tục
2. Quang phổ đám.
3. Quang phổ vạch.

– Trong trường hợp chùm bức xạ được phân li chỉ gồm những bức xạ với những bước sóng xác định, gián đoạn $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$, trên quang phổ sẽ xuất hiện những vạch ứng với những bước sóng trên. Quang phổ thu được gọi là *quang phổ vạch*.

– Trong trường hợp trung gian, quang phổ gồm nhiều đám vạch nằm sát nhau tạo thành những băng hẹp nằm cách biệt nhau. Quang phổ thu được gọi là *quang phổ đám*.

– Quang phổ liên tục thường thu được khi vật thể được nung nóng là một chất rắn (Thí dụ dây tóc

bóng đèn, mặt trời v.v...) Quang phổ của ánh sáng nhìn thấy (ánh sáng trắng) được nói ở trên là một thí dụ về quang phổ phát xạ liên tục.

– Nếu chất được kích thích ở trạng thái khí (hay đã được chuyển sang trạng thái khí ta thu được quang phổ bất liên tục. Quang phổ này có thể là quang phổ vạch hay quang phổ đám.

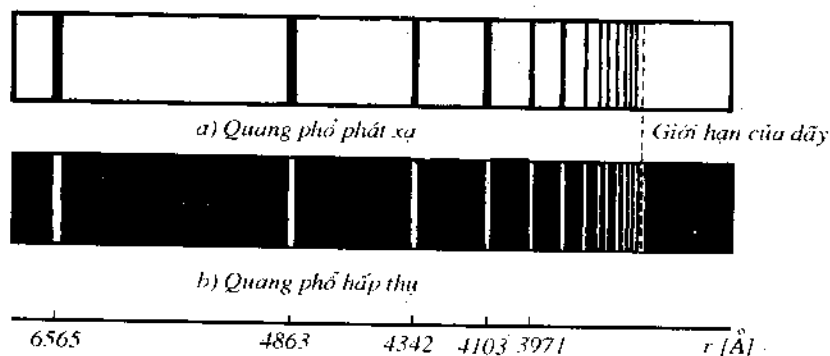
Nói chung, người ta thu được quang phổ vạch khi chất khí ở trạng thái nguyên tử, vì vậy quang phổ vạch còn được gọi là *quang phổ nguyên tử*. Nếu chất khí ở trạng thái phân tử, quang phổ thu được thường là quang phổ đám, vì vậy quang phổ đám còn được gọi là *quang phổ phân tử*.

Quang phổ hấp thụ : Khi bức xạ liên tục từ một nguồn sáng qua một chất khí, lỏng hay rắn (với một bề dày nhỏ) và sau đó được phân li thành phổ thì trên nền của quang phổ liên tục người ta sẽ quan sát thấy những vạch hấp thụ tối (tại chỗ đó bức xạ đã bị hấp thụ). Quang phổ thu được gọi là *quang phổ hấp thụ*. Theo định luật Kirchhoff (Kiếc-sốp, 1824 – 1887) thì *các nguyên tử hấp thụ đúng những bước sóng mà chúng đã phát ra*. Khi được kích thích, hơi hiđrô chẳng hạn sẽ phát ra những bức xạ với những bước sóng :

$$\lambda = 6562,784 \text{ \AA} \text{ (vạch } H_{\alpha}) ; \lambda = 4861,327 \text{ \AA} \text{ (vạch } H_{\beta}) ;$$

$$\lambda = 4340,466 \text{ \AA} \text{ (vạch } H_{\gamma}) ; \lambda = 4101,736 \text{ \AA} \text{ (vạch } H_{\delta}), \text{ v. v...}$$

Ứng với mỗi bước sóng này ta sẽ có một vạch trên quang phổ phát xạ của hiđrô (h. 20a). Ngược lại, khi cho chùm bức xạ liên tục qua hơi hiđrô thì hơi hiđrô sẽ hấp thụ những bức xạ với những bước sóng trên. Ứng với mỗi bức xạ này ta được một vạch tối trên quang phổ hấp thụ của hiđrô (h. 20b).



Hình 20

Quang phổ phát xạ và hấp thụ của hiđrô (dãy Balmer).

Nếu chất hấp thụ là chất rắn hay chất lỏng người ta thường thu được những vùng hấp thụ lớn, liên tục. Nếu chất hấp thụ là chất khí người ta có thể thu được những quang phổ vạch hay quang phổ đám.

Nguồn gốc và cấu trúc của quang phổ nguyên tử và phân tử gắn liền với cấu tạo của nguyên tử và phân tử. Trong những phần sau, chúng ta sẽ thấy rằng, từ những dữ kiện về quang phổ phát xạ nguyên tử người ta thiết lập được những thuyết về *cấu tạo nguyên tử*.

Trong lĩnh vực nghiên cứu về *cấu tạo phân tử* thì quang phổ hấp thụ, đặc biệt là quang phổ hấp thụ hồng ngoại giữ một vai trò đặc biệt quan trọng.

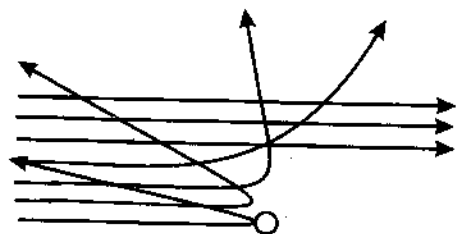
Ngoài ra, vì mỗi nguyên tố hay mỗi hợp chất cho một quang phổ đặc trưng cho nguyên tố hay hợp chất đó và vì cường độ bức xạ hay cường độ hấp thụ phụ thuộc vào nồng độ chất nghiên cứu nên quang phổ học còn được sử dụng trong việc *phân tích định tính* và *định lượng* các nguyên tố hay các hợp chất hoá học.

§5. Mô hình nguyên tử Rutherford (1911)

– Cuối thế kỉ thứ XIX, từ kết quả nghiên cứu về hiện tượng phóng xạ, về hiện tượng phóng điện trong khí loãng, từ việc phát minh ra tia âm cực, tia dương cực và đặc biệt là từ việc khám phá ra hiệu ứng quang điện, người ta đã xác minh sự tồn tại của điện tử trong nguyên tử, và trong những điều kiện xác định những điện tử này có thể được giải phóng ra khỏi nguyên tử.

– Vì tính chất trung hoà của nguyên tử nên ngoài những điện tử mang điện tích âm người ta có thể khẳng định là trong nguyên tử còn có những phần tử mang điện tích dương.

– Lúc đầu người ta còn cho rằng, những phần tử tích điện dương và những điện tử chiếm tất cả thể tích của nguyên tử. Nhưng trong quá trình nghiên cứu về đường đi của tia α khi cho gặp những tấm kim loại mỏng, người ta thấy rằng những hạt nhân của heli (tia α) này có thể xuyên qua được vật chất, nghĩa là có thể đi qua được nguyên tử. Điều đó có nghĩa là, trong nguyên tử còn có những khoảng trống. Trên cơ sở những nhận thức đó, năm 1904, Thomson (Tôm-xon) đề ra giả thuyết đầu tiên về mô hình nguyên tử. Theo giả thuyết này thì các phần tử tích điện dương cũng như các điện tử phân tán đều trong một khối cầu trên các lớp vỏ đồng tâm khác nhau.



Hình 21
Sự phát xạ tia α

– Tuy nhiên, khi nghiên cứu chính xác hơn về đường đi của tia α trong thí nghiệm trên, Rutherford nhận thấy rằng đa số các hạt đều đi thẳng nhưng cũng có những hạt đi lệch theo hướng khác và có khi bị bật trở lại. Kết quả thí nghiệm trên đã chứng minh là giả thuyết của Thomson không hoàn toàn chính xác. Vì khối lượng của hạt nhân heli rất lớn so với khối lượng của điện tử (7500 lần) và vận tốc của chúng được

phóng ra cũng rất lớn (độ 20 000 km/s) nên nếu các hạt mang điện tích dương (điện tích cùng dấu với điện tích của tia α) ở trạng thái khuếch tán như giả thuyết Thomson thì ảnh hưởng của chúng đến độ lệch của tia α sẽ không đáng kể. Điều này trái với những kết quả thí nghiệm thu được ở trên.

Để giải thích hiện tượng khuếch tán của tia α trên cơ sở những kết quả thực nghiệm của mình, năm 1911, Rutherford đề ra mô hình *nguyên tử có hạt nhân*. Theo mẫu này, nguyên tử được coi như hợp bởi một hạt nhân tích điện dương và xung quanh hạt nhân có

những điện tử quay trên những quỹ đạo khác nhau. Mẫu nguyên tử Rutherford có thể được hình dung như một thái dương hệ nhỏ bé với những điện tử chuyển động xung quanh hạt nhân như những hành tinh quay xung quanh mặt trời. Vì lí do này mà mẫu nguyên tử Rutherford còn được gọi là mô hình *nguyên tử hành tinh*.

Sự thành công của Rutherford là xác minh được sự tồn tại của hạt nhân trong nguyên tử. Tuy nhiên, với sự mô tả chuyển động của điện tử xung quanh hạt nhân, sự ứng dụng vật lí học kinh điển gặp những bế tắc và mâu thuẫn. Sự bế tắc này nói lên sự hạn chế của vật lí học kinh điển trong lĩnh vực nguyên tử.

Theo cơ học kinh điển thì khi điện tử quay xung quanh hạt nhân trên một quỹ đạo bán kính r xác định sẽ có sự cân bằng giữa sức hút tĩnh điện và lực li tâm :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{(Ze)e^2}{r^2} \quad (1)$$

(m là khối lượng, v là vận tốc và e là điện tích của điện tử, Z là số điện tích hạt nhân).

Từ hệ thức (1) ta suy ra :

$$v^2 = \frac{Ze^2}{mr} \quad (2)$$

Nếu gọi ν là tần số hay số vòng quay trong một đơn vị thời gian ta sẽ có :

$$v = 2\pi r \nu \quad (3)$$

hay
$$\nu^2 = \frac{v^2}{4\pi^2 r^2} \quad (4)$$

Thay trị số của v^2 trong hệ thức (2) vào hệ thức (4), ta được :

$$\nu^2 = \frac{Ze^2}{4\pi^2 m r^3} \quad (5)$$

Mặt khác, khi chuyển động trên một quỹ đạo với bán kính r , điện tử sẽ có một động năng T , tính theo hệ thức :

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{Ze^2}{2r} \quad (6)$$

và một thế năng U .

Vì sức hút tĩnh điện giữa hạt nhân và điện tử được tính theo hệ thức $F = \frac{Ze^2}{r^2}$ nên nếu gọi A là công cần thiết để đưa ra điện tử từ khoảng cách r đến vô tận, nghĩa là ra ngoài trường lực của hạt nhân, ta sẽ có :

$$A = \int_r^\infty \frac{Ze^2}{r^2} dr = Ze^2 \int_r^\infty \frac{1}{r^2} dr = Ze^2 \left[-\frac{1}{r} \right]_r^\infty$$

$$= Ze^2 \left[-\frac{1}{\infty} - \left(-\frac{1}{r} \right) \right] = \frac{Ze^2}{r} \quad (7)$$

Ngược lại, khi tiến từ ∞ đến khoảng cách r đối với hạt nhân, điện tử sẽ thực hiện được một công A trên, nghĩa là năng lượng giảm đi một trị số bằng $\frac{Ze^2}{r}$.

Nếu gọi U_{∞} là thế năng của điện tử ở khoảng cách xa vô cực ∞ và U_r là thế năng của điện tử khi ở quỹ đạo có bán kính r , ta sẽ có :

$$U_r = U_{\infty} - A = U_{\infty} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Người ta quy ước gán cho thế năng của điện tử ở xa ∞ có giá trị bằng không ($U_{\infty} = 0$) và do đó thế năng của điện tử khi ở trên quỹ đạo bán kính r được tính theo hệ thức :

$$U_r = -\frac{Ze^2}{r} \quad (8)$$

Vì năng lượng toàn phần E bằng tổng động năng T và thế năng U_r nên ta sẽ có :

$$E_r = T_r + U_r = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}$$

$$E_r = -\frac{Ze^2}{2r} \quad (9)$$

Theo động điện học kinh điển thì khi điện tử với điện tích e quay quanh hạt nhân sẽ phát ra sóng điện từ có tần số bằng tần số ν của điện tử.

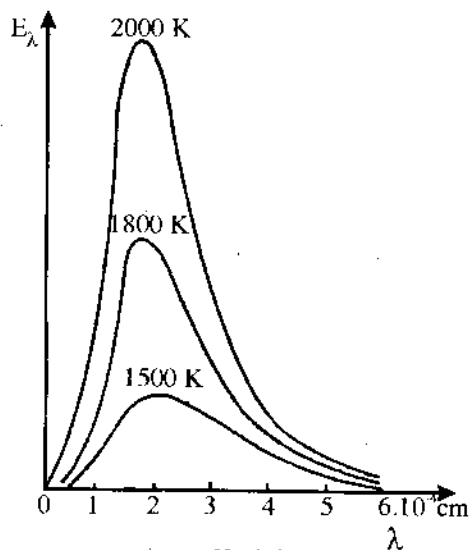
Vì khi phát ra sóng điện từ (bức xạ) thì năng lượng của điện tử sẽ giảm và theo kết quả trên ($E_r = -\frac{Ze^2}{2r}$) bán kính của quỹ đạo cũng giảm theo. Cũng theo vật lí học kinh điển, năng lượng biến thiên một cách liên tục nên bán kính của quỹ đạo cũng giảm một cách liên tục, nghĩa là điện tử chuyển động theo một đường xoắn ốc và rơi xập ngay vào hạt nhân. Nguyên tử của Rutherford do đó sẽ không tồn tại nữa.

Mô hình nguyên tử Rutherford được xây dựng trên cơ sở của vật lí học kinh điển nhưng chính theo vật lí học kinh điển thì nguyên tử Rutherford lại là một hệ thống không bền vững.

Mặc khác, vì bán kính r giảm một cách liên tục theo hệ thức (5), tần số quay của điện tử và do đó tần số của bức xạ được phát ra cũng tăng thêm một cách liên tục, nghĩa là quang phổ phát xạ nguyên tử phải là quang phổ liên tục.

Trên thực tế người ta thấy rằng, chẳng những không có hiện tượng “tắt” nguyên tử mà cũng không có hiện tượng phát xạ nguyên tử với những bước sóng liên tục.

Để giải quyết những mâu thuẫn trên (trong giai đoạn quá độ), nhà bác học Đan-mạch Niels Bohr dựa trên thuyết lượng tử năng lượng Planck đã đưa ra một số tiên đề và xây dựng nên mô hình nguyên tử Bohr.



Hình 23
Sự phân bố năng lượng trên quang phổ
của vật tuyệt đối đen.

Hình 23 là quang phổ của vật tuyệt đối đen tại những nhiệt độ khác nhau theo dữ kiện thực nghiệm của Lummer và Pringsheim (Lu-mơ, Pring-xhai-mơ). Trên quang phổ này, tổng năng lượng bức xạ E tại một nhiệt độ nào đó được biểu thị bằng diện tích giới hạn bởi đường biểu diễn tương ứng và trục hoành.

Nhìn vào quang phổ trên, ta thấy rằng, tổng năng lượng bức xạ E tăng theo nhiệt độ và khả năng bức xạ quang phổ E_λ đối với mỗi nhiệt độ có một trị số cực đại tại một sóng nhất định. Bước sóng này được kí hiệu là $\lambda_{\max}$.

Theo định luật Stefan-Boltzmann (Xtê-phan-Bôn-xơ-man) thì tổng năng lượng bức xạ E tỉ lệ với lũy thừa bậc bốn của nhiệt độ :

$$E = kT^4$$

Trong hệ thức trên, T là nhiệt độ tuyệt đối và k là hằng số tỷ lệ. Do kết quả thực nghiệm người ta tìm thấy

$$k = 0,56687 \cdot 10^{-7} J \cdot m^2 \cdot K^{-4} \cdot s^{-1}$$

Theo định luật chuyển dịch Wien (Viên, 1894) thì tích số của bước sóng có E_λ cực đại và nhiệt độ tuyệt đối tương ứng là một hằng số :

$$T \cdot \lambda_{\max} = c$$

$$c = 0,289782 \cdot 10^{-2} m \cdot K$$

Thí dụ : Tại nhiệt độ $T = 2000K$ thì E_λ sẽ có trị số cực đại khi

$$\lambda_{\max} = \frac{0,289782 \cdot 10^{-2} m \cdot K}{2000K} = 0,14489 \cdot 10^{-5} m = 14489 \text{ Å}$$

$$\text{Tại nhiệt độ } T = 5000 K \text{ thì } \lambda_{\max} = 5797 \text{ Å}$$

Vì khi nhiệt độ tăng, $\lambda_{\max}$ và E chuyển dịch và tập trung về phía bước sóng ngắn nên khi đốt nóng dần một khối kim loại chẳng hạn (thí dụ quặng trong lò luyện kim) màu sắc sẽ thay đổi theo thứ tự từ đỏ sẫm, đỏ sáng, vàng, da cam rồi trắng.

Đối với quang phổ mặt trời thì $\lambda_{\max}$ có giá trị vào khoảng 5000 Å . Theo định luật Wien thì nhiệt độ mặt trời sẽ là $T \approx 5797 K$.

II. SỰ “KHỦNG HOẢNG TỬ NGOẠI”

Hai định luật Stefan-Boltzmann và Wien có thể giải thích được bằng vật lí học kinh điển nhưng vật lí học kinh điển không giải thích được sự phân bố năng lượng trong quang phổ của vật tuyệt đối đen, nghĩa là không tìm được một hàm $E_\lambda = f(T, \lambda)$, biểu thị sự phụ thuộc của cường độ bức xạ E_λ vào nhiệt độ T và bước sóng bức xạ λ .

Một số nhà bác học như Wien và Rayleigh (Rê-lây) cố gắng sử dụng vật lí học kinh điển để thiết lập hệ thức đó nhưng tất cả những cố gắng này đều đi đến thất bại. Những hệ thức tìm thấy không phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm của Lummer và Pringsheim.

Những bức xạ từ vật tuyệt đối đen được phát ra là do sự dao động của các phân tử tích điện (ion hay điện tử) ở những vách xoang được đốt nóng. Những dao động tử này dao động thẳng xung quanh những vị trí cân bằng với những tần số và biên độ khác nhau.

Theo thuyết điện tử kinh điển của Maxwell (Mắc-xoen) thì một điện tích dao động với tần số ν sẽ phát ra hay hấp thụ những bức xạ cùng tần số. Nếu gọi $\bar{E}$ là năng lượng trung bình của một dao động tử thẳng đã phát ra một sóng điện từ λ thì cường độ bức xạ sẽ được tính theo hệ thức :

$$E_\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \bar{E}$$

(c là vận tốc của ánh sáng).

Theo nguyên lí phân bố đều năng lượng thì tại một nhiệt độ T , mỗi dao động tử sẽ có một năng lượng trung bình $\bar{E} = kT$ ($\frac{1}{2} kT$ cho động năng và $\frac{1}{2} kT$ cho thế năng), trong đó k là hằng số Boltzmann :

$$k = \frac{R}{N} = 1,38055 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Năng lượng trung bình như vậy không phụ thuộc vào tần số dao động. Mặc dù dao động với những tần số khác nhau, tất cả các dao động tử đều có một năng lượng trung bình như nhau.

Thay trị số $\bar{E} = kT$ vào hệ thức trên, trên cơ sở của vật lí học kinh điển ta sẽ có hệ thức :

$$E_\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^4} kT$$

Hệ thức này được gọi là hệ thức Rayleigh.

Nhìn vào hệ thức này ta thấy khi λ giảm thì E_λ tăng rất nhanh.

Ở miền bước sóng lớn, sự phụ thuộc của E_λ vào λ theo hệ thức trên phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm, nhưng ở miền bước sóng nhỏ ứng với miền tử ngoại của quang phổ thì theo hệ thức này, khi λ giảm E_λ tiếp tục tăng nhanh. Điều này hoàn toàn trái với các dữ kiện thực nghiệm của Lummer và Pringsheim.

Như vậy, việc ứng dụng vật lí học kinh điển vào việc giải thích quang phổ của vật tuyệt đối đen có liên quan đến sự bức xạ năng lượng của các phần tử dao động tích điện có kích thước nguyên tử hoàn toàn thất bại. Sự kiện này được các nhà vật lí gọi là một “thảm họa” hay một “khủng hoảng tử ngoại”.

III. THUYẾT LƯỢNG TỬ PLANCK (1900)

Theo vật lí học kinh điển thì tự nhiên không có những bước nhảy vọt (nature non facit saltum). Trong trường hợp chung, các đại lượng vật lí đều có thể biến thiên một cách liên tục, nghĩa là có thể nhận bất cứ giá trị nào. Đối với trường hợp bức xạ điện từ thì một dao động tử tích điện sẽ có thể phát ra hay hấp thụ năng lượng một cách liên tục, nghĩa là với bất cứ giá trị năng lượng nào. Để đưa vật lí học ra khỏi bế tắc về sự “khủng hoảng tử ngoại”, Max Planck đã đưa ra một quan điểm khác nhau với quan điểm trên và cho rằng *một dao động tử dao động với tần số ν chỉ có thể bức xạ hay hấp thụ năng lượng từng đơn vị gián đoạn, từng lượng nhỏ một nguyên vẹn, gọi là lượng tử năng lượng ϵ ; lượng tử năng lượng này tỉ lệ thuận với tần số ν của dao động tử*:

$$\epsilon = h\nu$$

Hệ số tỉ lệ h gọi là *hằng số Planck*. Vì $h = \frac{\epsilon}{\nu} = \epsilon T$ (T = chu kì) nên thứ nguyên của nó là “năng lượng $\times$ thời gian”. Đây cũng là thứ nguyên của một đại lượng trong cơ học được gọi là *tác dụng*. Vì vậy hằng số Planck h còn được gọi là *lượng tử tác dụng*:

$$h = 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ éc.s} = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$$

Ý nghĩa quan trọng của thuyết lượng tử Planck là đã phát hiện ra tính chất gián đoạn hay tính chất lượng tử của năng lượng trong các hệ vi mô. Năng lượng của điện tử trong nguyên tử, năng lượng quay, năng lượng dao động của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử trong phân tử, v.v... đều nhận những giá trị gián đoạn xác định^(*).

Riêng đối với trường hợp dao động trên, theo thuyết lượng tử Planck thì năng lượng của dao động tử dao động với tần số ν chỉ có thể nhận những giá trị gián đoạn:

$$0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, 4h\nu, \dots$$

nghĩa là bội số nguyên lần lượng tử năng lượng $\epsilon = h\nu$:

$$E = n\epsilon = nh\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$(\text{Chính xác hơn, theo cơ học lượng tử thì } E = \frac{1}{2} h\nu + nh\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu).$$

^(*) Tiếp theo thuyết lượng tử Planck, người ta còn phát hiện ra là tính chất gián đoạn hay tính chất lượng tử không phải chỉ là đặc tính riêng của năng lượng mà là tính chất chung của nhiều đại lượng vật lí khác. Thí dụ, đối với chuyển động của điện tử trong nguyên tử thì ngoài năng lượng, các đại lượng vật lí khác như mômen động lượng, hình chiếu của mômen động lượng đều nhận những giá trị gián đoạn xác định.

Đi từ định luật lượng tử trên, Planck đã tính ra năng lượng trung bình của dao động tử thay cho trị số $\bar{E} = kT$ tính từ vật lý học kinh điển và từ đấy thiết lập được phương trình bức xạ phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm của Lummer và Pringsheim :

$$E_{\lambda,T} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

Ta gọi N là số dao động tử có tần số ν và N_0 là số dao động tử có mức năng lượng là 0. Theo định luật Boltzmann thì số dao động tử N_n có mức năng lượng là $n h \nu$ (hay $n \epsilon$) sẽ được tính theo hệ thức :

$$N_n = N_0 \cdot e^{-\frac{n h \nu}{kT}}$$

Cho n lần lượt những trị số $n = 0, 1, 2, \dots$, ta được :

$$N_0 = N_0 \cdot e^{-\frac{0}{kT}} = N_0$$

$$N_1 = N_0 \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

$$N_2 = N_0 \cdot e^{-\frac{2h\nu}{kT}}$$

.....

Vì tổng số dao động tử có tần số ν là N nên ta có :

$$N = N_0 + N_1 + N_2 \dots = N_0 + N_0 e^{-h\nu/kT} + N_0 e^{-2h\nu/kT} + \dots$$

Để đơn giản, ta đặt $x = e^{-h\nu/kT}$

$$N = N_0 + N_0 x + N_0 x^2 + \dots$$

$$N = N_0 (1 + x + x^2 + \dots)$$

$$\text{Vì } x < 1 \text{ nên } 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

Như vậy ta có :

$$N = \frac{N_0}{1-x}$$

Mặt khác, năng lượng tổng cộng của tất cả các dao động tử dao động với tần số ν sẽ bằng :

$$E = 0 \cdot N_0 + h \nu N_0 e^{-h\nu/kT} + 2 h \nu N_0 e^{-2h\nu/kT} + \dots$$

hay

$$E = h \nu N_0 x (1 + 2x + 3x^2 + \dots)$$

Nhưng vì một mặt $1 + 2x + 3x^2 + \dots$ là đạo hàm của $1 + x + x^2 + x^3 + \dots$ nghĩa là đạo hàm của $\frac{1}{1-x}$, và

mặt khác $\frac{1}{(1-x)^2}$ cũng là đạo hàm của $\frac{1}{1-x}$ nên ta có : $1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{1}{(1-x)^2}$

Do đó :

$$E = h \nu N_0 x \frac{1}{(1-x)^2}$$

Năng lượng trung bình của mỗi dao động tử sẽ được tính theo hệ thức :

$$\bar{E} = \frac{E}{N}$$

Thay các trị số của E và N ở trên vào đây, ta có :

$$\bar{E} = \frac{h\nu N_0 x}{(1-x)^2} \cdot \frac{1-x}{N_0} = \frac{h\nu x}{1-x} = \frac{h\nu}{\frac{1}{x} - 1} = \frac{h\nu}{x^{-1} - 1}$$

hay

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Đây là công thức tính năng lượng trung bình của một dao động tử dao động với tần số ν theo thuyết lượng tử Planck.

Thay trị số này cho trị số kT tính theo nguyên lý chia đều năng lượng trong công thức của Rayleigh $\left(E_\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \bar{E} \right)$, Planck tìm ra được định luật đúng về bức xạ của vật tuyệt đối đen.

$$E_{(\lambda,T)} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

hay

$$E_{(\lambda,T)} = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)}$$

với

$$c_1 = 2\pi hc^2$$

và

$$c_2 = \frac{hc}{k}$$

§2. Thuyết hạt và tính chất nhĩ nguyên của ánh sáng

I. THUYẾT LƯỢNG TỬ ÁNH SÁNG

Trong phần trên chúng ta đã nói đến thuyết điện từ về ánh sáng của Maxwell. Theo thuyết này thì ánh sáng có bản chất sóng (sóng điện từ). Bản chất sóng của ánh sáng được chứng minh một cách vững chắc bằng các hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa v.v... Tuy nhiên thuyết điện từ về ánh sáng không đủ để giải thích nhiều hiện tượng như hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton (Côm-ton), những tác dụng tương hỗ giữa bức xạ và vật chất như sự phát xạ và hấp thụ bức xạ của nguyên tử hay phân tử v.v...

Theo thuyết lượng tử năng lượng Planck thì ánh sáng phát ra từ nguồn sáng chính là những lượng tử năng lượng ϵ . Vì vậy thuyết này còn được gọi là *thuyết lượng tử ánh sáng*.

Theo thuyết lượng tử ánh sáng thì ánh sáng (*hay bức xạ nói chung*) là một thông lượng các hạt vật chất được gọi là *photon* (*quang tử*) hay lượng tử ánh sáng với một lượng tử năng lượng :

$$\epsilon_\nu = h \nu$$

(trong đó, ν là tần số của ánh sáng hay của bức xạ nói chung, và h là hằng số Planck, $h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$).

Năng lượng của lượng tử bức xạ như vậy tỉ lệ thuận với tần số hay tỉ lệ nghịch với bước sóng λ của bức xạ (vì $\nu = \frac{c}{\lambda}$).

Thí dụ, đối với bức xạ có $\lambda = 6562,8 \text{ \AA}$ (vạch H_{α} , màu đỏ) ta có :

$$\varepsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6,6256 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{2,9979 \cdot 10^8}{6562,8 \cdot 10^{-10}} = 3 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Đối với bức xạ có $\lambda = 4861,3 \text{ \AA}$ (vạch H_{β} , màu xanh da trời), ta có :

$$\varepsilon = h \frac{c}{\lambda} = 6,6256 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{2,9979 \cdot 10^8}{4861,3 \cdot 10^{-10}} = 4,085 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Theo hệ thức tương đối của Einstein, giữa khối lượng m của một vật thể và năng lượng E của nó có hệ thức :

$$E = mc^2$$

(c là vận tốc ánh sáng).

Mặt khác, theo thuyết lượng tử ánh sáng, năng lượng của photon được tính theo hệ thức : $\varepsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$, do đó đối với photon, ứng với bước sóng λ , ta có :

$$mc^2 = h \frac{c}{\lambda}$$

hay
$$m = \frac{h}{c\lambda}$$

(m : khối lượng của photon).

và
$$p = mc = \frac{h}{\lambda}$$

(p : động lượng của photon).

Thay giá trị của các hằng số h , c vào trên ta có :

$$m = \frac{2,209}{\lambda} \cdot 10^{-42} \text{ kg}$$

và
$$p = \frac{6,6256 \cdot 10^{-34}}{\lambda} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Chúng ta đã biết, theo vật lý học kinh điển thì ánh sáng có bản chất sóng (sóng điện từ) mà tần số quyết định màu sắc của ánh sáng và hình phương biên độ quyết định cường độ ánh sáng.

Ở đây, theo thuyết lượng tử ánh sáng thì màu sắc của ánh sáng phụ thuộc vào độ lớn năng lượng của quang tử ($\varepsilon = h\nu$) và cường độ phụ thuộc vào số quang tử.

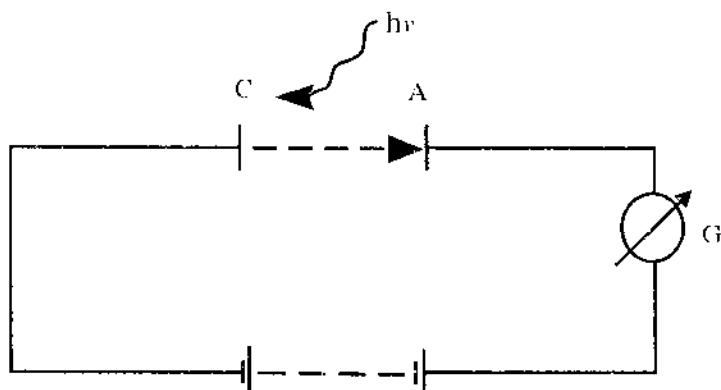
II. THUYẾT LƯỢNG TỬ ÁNH SÁNG VÀ HIỆU ỨNG QUANG ĐIỆN. PHƯƠNG TRÌNH EINSTEIN

Hiện tượng giải phóng các điện tử ra khỏi kim loại (hoặc các chất bán dẫn) dưới tác dụng của ánh sáng (hay của bức xạ nói chung) được gọi là *hiệu ứng quang điện*.

Hiệu ứng quang điện được Hertz (Hec) khám phá ra năm 1887 và được Stoletov, Lenard nghiên cứu chi tiết. Muốn nghiên cứu về hiệu ứng quang điện người ta thực hiện thí nghiệm với sơ đồ như hình 24. Trong một mạch điện có điện cực kim loại C và A để cách xa nhau. Bức xạ được chiếu vào bề mặt điện cực C. Trong trường hợp có hiệu ứng quang điện (bức xạ chiếu vào điện cực C có tần số đủ lớn), điện tử được giải phóng ra khỏi bề mặt điện cực C và phóng qua điện cực A với một vận tốc ban đầu v_0 . Mạch điện khi đó được đóng kín. Với một điện kế G người ta có thể biết cường độ dòng điện.

Nếu điện cực A nối với dương cực của máy phát điện thì điện trường giữa A và C sẽ làm tăng vận tốc của điện tử.

Ngược lại, nếu A nối với âm cực của máy phát điện thì vận tốc của điện tử sẽ bị điện trường giữa A và C kìm chậm lại. Khi điện năng eV (e là điện tích của điện tử, V là hiệu điện thế giữa A và C) bằng động năng ban đầu $\frac{1}{2}mv_0^2$ của điện tử thì điện tử bắt đầu ngừng lại không chuyển qua A. Theo nguyên tắc này người ta có thể xác định được vận tốc ban đầu của điện tử.



Hình 24

Sơ đồ thí nghiệm về hiệu ứng quang điện

Kết quả nghiên cứu bằng thực nghiệm cho những định luật sau đây về hiệu ứng quang điện :

1. Đối với một chất (thường là kim loại) nhất định thì bức xạ được chiếu vào bề mặt phải có một tần số tối thiểu ν_0 xác định mới có hiệu ứng quang điện. Như vậy, đối với một chất xác định, điều kiện để có hiệu ứng quang điện là : $\nu \geq \nu_0$.

Tần số tối thiểu ν_0 , ứng với bước sóng giới hạn $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$, còn được gọi là *ngưỡng quang điện* hay *giới hạn đỏ* của hiệu ứng quang điện. Đối với những chất có tính dương

điện mạnh nghĩa là những chất dễ dàng bỏ điện tử thì chỉ cần bức xạ với tần số thấp cũng đã có hiệu ứng quang điện, thí dụ đối với những kim loại kiềm, đặc biệt là xêsi (Cs) thì chỉ cần sử dụng ánh sáng thường hay cả với bức xạ hồng ngoại.

Dưới đây là trị số ν_0 và λ_0 đối với một số kim loại :

Bảng 4

Kim loại	Cs	K	Ca	Zn	Ag
$\nu_0 (\text{s}^{-1})$	$4,7 \cdot 10^{14}$	$5,1 \cdot 10^{14}$	$7,1 \cdot 10^{14}$	$10,4 \cdot 10^{14}$	$11,6 \cdot 10^{14}$
$\lambda_0 (\text{\AA})$	6400	5400	4200	2900	2600

2. Hiệu ứng quang điện hầu như không có quán tính, nghĩa là không đòi hỏi một thời gian giữa lúc bắt đầu được chiếu sáng và lúc xuất hiện các quang điện tử.

3. Động năng của điện tử được phóng ra tỉ lệ với tần số bức xạ và không phụ thuộc vào cường độ bức xạ

4. Số điện tử được giải phóng trong một đơn vị thời gian (xác định bằng cường độ dòng điện bão hòa) thì tỉ lệ với cường độ bức xạ.

Những định luật trên không thể giải thích được bằng thuyết điện tử (thuyết sóng) về bức xạ.

Trước hết, theo thuyết điện tử thì vì điện tử có kích thước quá nhỏ bé nên năng lượng do các sóng điện từ truyền cho điện tử rất nhỏ và phép tính toán cho thấy rằng, nếu bức xạ được sử dụng là ánh sáng trắng thì sau một khoảng thời gian nhiều giờ, điện tử mới tích lũy năng lượng để được giải phóng ra khỏi kim loại. Trên thực tế như ta đã thấy (định luật 2) hiệu ứng quang điện không có quán tính.

Tuy nhiên, khó khăn chính của thuyết sóng là việc giải thích sự tỉ lệ giữa động năng của điện tử và tần số bức xạ.

Theo thuyết điện tử thì động năng của điện tử phải phụ thuộc vào cường độ mà không phụ thuộc vào tần số bức xạ.

Ngược lại, với thuyết điện tử, những định luật trên được giải thích một cách dễ dàng bằng thuyết lượng tử ánh sáng.

Trong hiệu ứng quang điện, khi một quang tử với năng lượng $\epsilon = h\nu$ đủ lớn gặp bề mặt kim loại thì một phần năng lượng này dùng để tách điện tử ra khỏi nguyên tử và phần năng lượng dùng để giải phóng điện tử và ν_0 là vận tốc ban đầu của nó, ta sẽ có hệ thức :

$$h\nu = E_0 + \frac{1}{2} m\nu_0^2$$

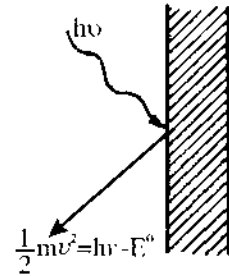
Phương trình này được gọi là *phương trình Einstein* về hiệu ứng quang điện (1905). Muốn có hiệu ứng quang điện thì năng lượng tối thiểu của điện tử phải bằng E_0 ứng với một tần số tối thiểu ν_0 :

$$E_0 = h \nu_0$$

ệ thức này được suy ra từ phương trình Einstein khi $v_0 = 0$ (nghĩa là động năng của điện tử bằng không). Tần số v_0 chính là tần số giới hạn. Khi biết được v_0 hay $\lambda_0 = \frac{c}{v_0}$ ta có thể tính ra năng lượng E_0 cần thiết để tách điện tử ra khỏi kim loại được sử dụng :

$$E_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

E_0 còn được gọi là công bứt điện tử. Từ tần số hay bước sóng giới hạn v_0, λ_0 ghi trong bảng (4) ta tính ra được công bứt điện tử của các kim loại tương ứng.



Hình 25
Hiệu ứng quang điện

Bảng 5

Kim loại	Cs	K	Ca	Zn	Ag
E_0 (eV)	1,95	2,25	3,0	4,3	4,7

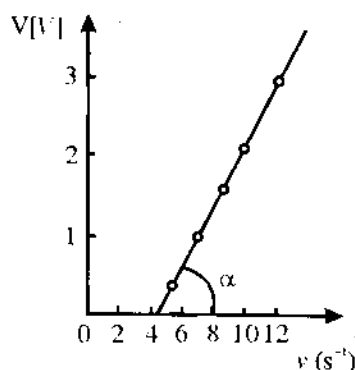
Từ phương trình Einstein ta dễ dàng thấy rằng, động năng của điện tử $\left(\frac{1}{2}mv_0^2\right)$ tỉ lệ với tần số v của bức xạ chứ không phụ thuộc vào cường độ bức xạ.

Theo thuyết lượng tử ánh sáng thì cường độ bức xạ được quyết định bởi số photon. Mặt khác, trong hiệu ứng quang điện khi số photon tương tác càng lớn thì số điện tử được giải phóng càng nhiều. Do đó, số điện tử được giải phóng trong một đơn vị thời gian sẽ tỉ lệ với cường độ bức xạ. Tần số hay năng lượng của photon không ảnh hưởng đến số điện tử được giải phóng vì khi gặp điện tử, mỗi photon chỉ có thể làm tách một điện tử ra khỏi nguyên tử.

Chúng ta cũng cần ghi chú là trong phương trình Einstein : $h\nu = e_0 + \frac{1}{2}mv_0^2, \frac{1}{2}mv_0^2$ là động năng cực đại mà điện tử có thể có, vì có thể có trường hợp mà trong đó một phần năng lượng của điện tử thu được từ photon được truyền sang các nguyên tử kim loại.

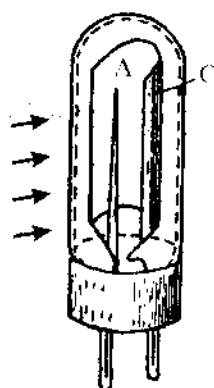
Động năng của điện tử, như chúng ta đã biết, có thể được xác định bằng thực nghiệm $\left(\frac{1}{2}mv_0^2 = eV\right)$, với V là hiệu thế điện tối thiểu cần thiết phải đặt giữa hai điện cực C và A để làm ngừng dòng quang điện). Trên cơ sở phương trình Einstein, bằng việc xác định các trị số V ứng với các tần số v khác nhau của bức xạ chiếu vào một kim loại nào đó, người ta có thể xác định chính xác hằng số Planck bằng phương pháp đồ thị. Hình 26 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của V vào tần số v của bức xạ chiếu vào xêsi. Hằng số Planck sẽ được tính từ việc xác định độ dốc của đường thẳng biểu diễn trên : $\text{tg}\alpha = \frac{h}{e}$.

Tế bào quang điện (h.27) là một bóng đèn bằng thạch anh trong đó một tấm kim loại C (catốt) thường bằng xêsi hay kali và một anốt A đặt trước tấm kim loại trên. Khi bức xạ có tần số đủ lớn được chiếu vào điện cực C, điện tử sẽ được phóng sang điện cực A; mạch điện khi đó được đóng kín và có dòng điện chạy. Như chúng ta đã biết, cường độ dòng điện này sẽ phụ thuộc vào cường độ bức xạ. Dòng điện này thường được khuếch đại và có thể dùng để kích động nhiều máy đo khác nhau.



Hình 26

Xác định hằng số Planck từ hiệu ứng quang điện



Hình 27

Tế bào quang điện

Tế bào quang điện có thể dùng để ghi nhận tự động những báo hiệu ánh sáng, để đo cường độ bức xạ (thí dụ đo độ đen của các vạch quang phổ trên phim hay trên kính ảnh và do đó xác định được cường độ các vạch quang phổ), phổ âm trong phim nói, làm những máy báo hiệu phóng hoả, báo hiệu khi có kẻ trộm, thay người soát vé ở các cửa ga, ghi tự động số người qua lại hay ghi tự động số sản phẩm được sản xuất trong một nhà máy v.v...

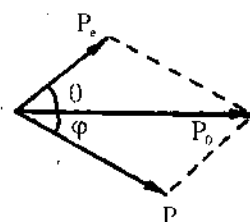
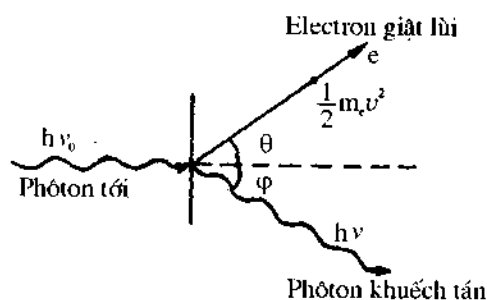
III. THUYẾT LƯỢNG TỬ ÁNH SÁNG VÀ HIỆU ỨNG COMPTON (*)

Bản chất hạt của ánh sáng còn được chứng minh trong hiện tượng khuếch tán Compton.

Theo thuyết điện từ về bức xạ, khi bức xạ gặp điện tử thì dưới tác dụng của điện trường các điện tử sẽ thực hiện những chấn động cưỡng bức cùng tần số với tia sơ cấp, nghĩa là không thay đổi ($\nu_{kt} = \nu_{sc}$). Hiện tượng này được gọi là hiện tượng *khuếch tán kinh điển*.

Khi nghiên cứu về hiện tượng khuếch tán tia X qua tinh thể graphit, năm 1923 Compton còn nhận thấy rằng, bên cạnh hiện tượng khuếch tán kinh điển, trong đó tần số hay bước sóng của bức xạ không đổi, còn có hiện tượng khuếch tán mà trong đó có sự giảm tần số và độ giảm tần số phụ thuộc vào phương khuếch tán. Hiệu ứng này gọi là *hiệu ứng Compton*.

Hiệu ứng Compton không thể giải thích



Hình 28

Hiệu ứng Compton

(*)Arther Holly Compton (Côm-ton), nhà vật lí Mỹ.

được bằng thuyết điện từ về bức xạ nhưng người ta có thể dễ dàng giải thích bằng thuyết lượng tử ánh sáng.

Theo thuyết lượng tử ánh sáng thì hiệu ứng Compton xuất hiện do tác dụng tương hỗ giữa quang tử với điện tử tự do hay với những điện tử có liên kết yếu với nguyên tử (thí dụ trong graphit, parafin v.v...).

Người ta có thể coi sự va chạm giữa photon và điện tử như sự va chạm đàn hồi giữa hai hòn bi (năng lượng (*) và động lượng được bảo toàn). Khi va chạm, photon và điện tử được bắn đi theo hai phương khác nhau và một phần năng lượng $h\nu_0$ của photon được truyền cho điện tử dưới dạng động năng :

$$h\nu_0 = m_e v^2 + h\nu \quad (1)$$

Vì photon đã mất đi một phần năng lượng nên ta dễ dàng thấy rằng tần số ν của photon sau khi va chạm phải nhỏ hơn tần số ν_0 ban đầu. Photon này được gọi là photon khuếch tán và điện tử khi đó được gọi là điện tử giật lùi. Vì $\nu = \frac{c}{\lambda}$ nên ứng với sự giảm tần số sẽ có sự tăng bước sóng của photon khuếch tán.

Độ tăng bước sóng λ phụ thuộc vào phương khuếch tán và được xác định theo hệ thức :

$$\lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda = \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (2)$$

Hệ thức trên có thể được chứng minh như sau :

Theo định luật bảo toàn năng lượng, ta có :

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2m_e} p_e^2 = -h(\nu - \nu_0) = -h \Delta\nu \quad (3)$$

với p_e là động lượng của điện tử giật lùi.

Từ đó ta có thể viết :

$$p_e^2 = -2mh \Delta\nu \quad (4)$$

Mặt khác, theo định luật bảo toàn động lượng, tổng vector động lượng của photon khuếch tán p và động lượng của điện tử giật lùi p_e thì bằng động lượng ban đầu p_0 của photon (h.28). Áp dụng định luật cosin, ta được :

$$p_e^2 = p_0^2 + p^2 - 2p_0 p \cos\varphi \quad (5)$$

Vì các trị số p_0 và p không khác nhau nhiều, nên một cách gần đúng ta có thể coi : $p_0^2 = p^2$.

Từ đó ta có thể viết :

$$p_e^2 = 2p_0^2 - 2p_0^2 \cos\varphi = 2p_0^2 (1 - \cos\varphi) \quad (6)$$

(*) Khi tính năng lượng của hệ cần phải chú ý đến sự tăng khối lượng của điện tử sau khi va chạm (theo hệ thức tương đối Einstein : $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$), vì vận tốc lùi v của điện tử có độ lớn vào cỡ vận tốc c của ánh sáng.

Vì $1 - \cos\varphi = 2\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ nên hệ thức trên có thể được viết dưới dạng :

$$p_e^2 = 4 p_o^2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (7)$$

Ngoài ra, như chúng ta đã biết, đối với photon ta có :

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c} \quad (8)$$

Thay giá trị này vào hệ thức trên ta có thể viết :

$$p_e^2 = \frac{4h^2\nu^2}{c^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (9)$$

Cân bằng giá trị của p_e^2 tìm được theo hệ thức (4) và hệ thức (9), ta có :

$$-2mh\Delta\nu = \frac{4h^2\nu^2}{c^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (10)$$

Mặt khác, nếu lấy vi phân hệ thức $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ta được :

$$d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad (11)$$

Ngoài ra vì $\Delta\nu$ nhỏ so với ν nên một cách gần đúng, ta có thể viết :

$$\Delta\nu = -\frac{c}{\lambda^2} \Delta\lambda \quad (12)$$

Thay giá trị này và giá trị $\nu = \frac{c}{\lambda}$ vào hệ thức (10), cuối cùng ta được công thức trên :

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

Trong đó đại lượng $\lambda = \frac{h}{m_e c}$ có thứ nguyên chiều dài ($\lambda = 0,0242 \text{ \AA}$) được gọi là *bước sóng Compton của điện tử*.

IV. TÍNH CHẤT NHỊ NGUYÊN CỦA ÁNH SÁNG

Cuối thế kỉ thứ XVII, nhà bác học Hà-Lan Huygens (Huy-ghe), người đầu tiên nghiên cứu về bản chất của ánh sáng, trong một công trình được gọi là “khảo luận về ánh sáng” (viết năm 1678 và xuất bản năm 1690) đã đưa *thuyết sóng về ánh sáng*. Theo thuyết này, ánh sáng được coi như một xung đàn hồi lan truyền trong một môi trường đặc biệt được gọi là “ête”, lấp đầy toàn bộ không gian và thấm được vào các chất (để giải thích sự lan truyền ánh sáng trong chân không và trong nhiều chất). Như vậy thuyết sóng này đã hình dung sóng ánh sáng trong “ête” giống như sóng âm học trong không khí.

Sau đó ít lâu cũng vào thời kì cuối thế kỉ XVII, Newton đưa ra thuyết hạt về ánh sáng đối lập với thuyết sóng của Huygens. Theo Newton, ánh sáng gồm những hạt vật chất, phát

sinh từ nguồn sáng, lan truyền thẳng trong môi trường đồng chất và tuân theo đúng những định luật về cơ học.

Vì có hai thuyết đối lập, nên lúc này đã xảy ra sự tranh cãi gay gắt về bản chất sóng hay hạt của ánh sáng. Nhiều nhà bác học như Lomonosov (Lơ-ma-nô-xốp, Nga) đã phê phán sâu sắc thuyết hạt của Newton và bênh vực cho thuyết sóng.

Đầu thế kỉ XIX, Fresnel (Fret-nen), nhà bác học Pháp, phát triển quan điểm của Huygens, giải thích có kết quả hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa ánh sáng và kết thúc cuộc tranh cãi trên về ánh sáng. Tuy nhiên, quan điểm về sóng ánh sáng trong môi trường “ête” hay ánh sáng là những chấn động “ête” đã gặp ngay khó khăn khi hiện tượng phân cực ánh sáng cho biết ánh sáng là một sóng ngang (1817) và mặt khác trên thực tế các sóng đàn hồi ngang chỉ có thể có trong vật rắn.

Sau này, do việc đi sâu nghiên cứu về những hiện tượng điện từ, năm 1865 nhà vật lí học người Anh Maxwell đã chứng minh rằng các trường điện từ biến thiên lan truyền trong không gian với vận tốc của ánh sáng. Từ đó Maxwell đã đồng nhất ánh sáng với sóng điện từ và gây nên thuyết sóng mới về ánh sáng (sóng điện từ). Từ đấy đến đầu thế kỉ thứ XX người ta vẫn coi ánh sáng là sóng điện từ truyền đi trong không gian với phương thẳng góc với trường điện từ. Bản chất sóng điện từ của ánh sáng được chứng minh một cách vững chắc bằng hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa.

Tuy nhiên, thuyết sóng điện từ không thể giải thích được những định luật về hiệu ứng quang điện, về hiệu ứng Compton v.v...

Đầu thế kỉ XX, Albert Einstein đã phát hiện thuyết lượng tử năng lượng Planck thành *thuyết hạt về ánh sáng*. Theo thuyết này, phát sinh từ nguồn sáng và truyền theo mọi chiều trong không gian. Hiệu ứng quang điện và hiệu ứng Compton đã củng cố vững chắc cho thuyết hạt.

Lúc đầu, người ta cố gắng loại bỏ tính chất nhị nguyên của ánh sáng và bàn cãi rất nhiều về bản chất của ánh sáng. Những người bênh vực cho thuyết hạt cố gắng giải thích tính chất hạt của ánh sáng bằng thuyết sóng điện từ.

Tuy nhiên, tất cả những cố gắng này đều đi đến thất bại.

Louis de Broglie (Lui-đờ-Broi), nhà bác học Pháp, người đã đặt cơ sở cho cơ học lượng tử, năm 1924 đã đứng ra thống nhất giữa thuyết hạt và thuyết sóng và chấm dứt cuộc tranh cãi về bản chất sóng hạt của ánh sáng. Theo De Broglie, chính thuyết hạt về ánh sáng cũng đã thừa nhận tính chất sóng, vì thuyết này đã xác định năng lượng của quang tử bằng hệ thức $\epsilon = h\nu$, trong đó có chứa tần số ν , một đại lượng đặc trưng cho bản chất sóng. Vì vậy theo De Broglie không thể đơn thuần coi ánh sáng là hạt mà còn phải thừa nhận tính chất sóng của ánh sáng. *Tính chất nhị nguyên* (sóng và hạt) không chỉ là tính chất riêng cho ánh sáng mà những hạt vật chất khác như điện tử, prôtôn, notron v.v... khi gặp những mạng lưới tinh thể với kích thước thích hợp cũng gây ra hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa chẳng khác gì tia X, một bức xạ điện từ. Tính chất nhị nguyên sóng và hạt là một tính chất chung của vật chất.

§3. Thuyết nguyên tử Bohr (1913)

I. NHỮNG TIÊN ĐỀ BOHR

Dựa trên cơ sở những phát minh về cuối thế kỉ XIX trong lĩnh vực nguyên tử và những kết quả của việc nghiên cứu về sự tán xạ của tia α khi cho đi qua nguyên tử. Rutherford đã đưa ra mô hình nguyên tử có hạt nhân. Thành công của Rutherford trong công trình này là việc chứng minh sự tồn tại hạt nhân trong nguyên tử. Về mặt lí luận, đối với sự chuyển động của điện tử chung quanh hạt nhân, mô hình nguyên tử Rutherford được xây dựng hoàn toàn trên cơ sở các quan điểm của vật lí học kinh điển. Nhưng chính theo vật lí học kinh điển thì mô hình nguyên tử Rutherford lại là hệ thống không bền vững hay nói một cách khác, chính vật lí học kinh điển lại phủ nhận sự tồn tại của nguyên tử Rutherford. Ngoài ra, vật lí học kinh điển cũng không giải thích được tính chất gián đoạn hay tính chất lượng tử của năng lượng bức xạ phát ra từ nguyên tử thể hiện tính chất gián đoạn của quang phổ phát xạ nguyên tử. Điều bế tắc không thể giải quyết nổi này của vật lí học kinh điển nói lên sự hạn chế của việc ứng dụng vật lí học kinh điển trong lĩnh vực nguyên tử.

Để giải quyết khó khăn trên, năm 1913, nhà bác học Đan-mạch Niels Bohr, một mặt đã sử dụng một số định luật của cơ học kinh điển và những thành tựu của Rutherford và mặt khác đưa ra điều kiện lượng tử đối với sự chuyển động của điện tử trên cơ sở của thuyết lượng tử Planck và một số tiên đề khác hoàn toàn trái ngược với tinh thần điện động học kinh điển.

Dưới đây là nội dung những tiên đề trên, cơ sở của lí thuyết Bohr về nguyên tử :

Tiên đề thứ nhất : Trong nguyên tử, các điện tử không thể chuyển động trên bất kì quỹ đạo nào mà chỉ được phép chuyển động trên những quỹ đạo xác định với điều kiện là mômen động lượng M của điện tử đối với các quỹ đạo đó bằng một số nguyên lần $\hbar = \frac{h}{2\pi}$:

$$M = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Đây là điều kiện lượng tử hoá quỹ đạo hay điều kiện lượng tử hoá mômen động lượng : n được gọi là *số lượng tử* và $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ được gọi là *đơn vị lượng tử* của mômen động lượng.

Như chúng ta đã biết, hằng số Planck hay lượng tử tác dụng h (năng lượng $\times$ thời gian) có thứ nguyên là $J \cdot s$ (hay $kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$) và mômen động lượng hay động lượng quay (mômen quán tính $\times$ vận tốc góc) $M = mr^2\omega = mvr$ cũng có thứ nguyên trên. Chính vì nhận thấy mômen động lượng có cùng thứ nguyên với hằng số Planck nên Bohr đã đưa ra điều kiện lượng tử hoá trên.

Tiên đề thứ hai : Khi chuyển động theo những quỹ đạo lượng tử trên, điện tử không bức xạ, nghĩa là không mất năng lượng. (Điều này trái với định luật bức xạ của điện động học kinh điển).

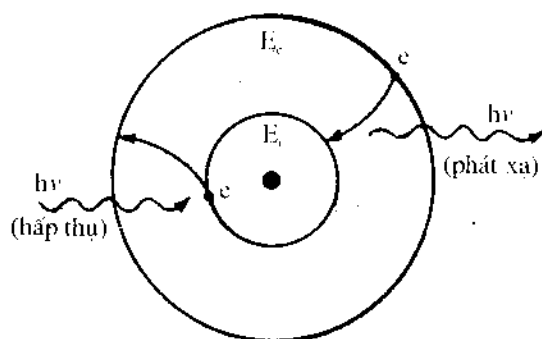
Quỹ đạo hay trạng thái mà năng lượng của điện tử có một giá trị xác định không đổi gọi là *quỹ đạo dừng* hay *trạng thái dừng*.

Tiên đề thứ ba : Nguyên tử (hay điện tử) chỉ phát xạ hay hấp thụ bức xạ khi nguyên tử (hay điện tử) chuyển từ trạng thái dừng này sang trạng thái dừng khác.

Năng lượng $h\nu$ của quang tử được phát ra hay bị hấp thụ bằng hiệu số năng lượng ứng với hai trạng thái trên. (h. 29) :

$$\Delta E = E_c - E_t = h\nu$$

(E_c = năng lượng của điện tử ở trạng thái có năng lượng cao, E_t = năng lượng của điện tử ở trạng thái có năng lượng thấp).



Hình 29

Sự xuất hiện quang phổ hấp thụ và phát xạ theo thuyết Bohr .

Tiên đề 3 cho phép giải thích nguồn gốc của quang phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử cũng như cấu tạo vạch của quang phổ nguyên tử.

Từ điều kiện lượng tử hoá mômen động lượng (tiên đề 1) dẫn đến sự lượng tử hoá năng lượng : năng lượng nguyên tử chỉ có thể nhận những trị giá gián đoạn xác định phụ thuộc vào số lượng tử n .

Bình thường nguyên tử ở trạng thái có năng lượng thấp nhất (trạng thái cơ bản). Khi được cung cấp năng lượng (thí dụ do sự va chạm nguyên tử, sự va chạm điện tử, do sự hấp thụ bức xạ v. v...) nguyên tử chuyển từ trạng thái năng lượng thấp lên trạng thái năng lượng cao (trạng thái kích thích). Trạng thái kích thích là trạng thái không bền vững. Nguyên tử có xu hướng chuyển trở về trạng thái cơ bản. Nếu giữa hai mức năng lượng trên còn có những mức năng lượng khả dĩ khác thì trước khi chuyển về trạng thái cơ bản, nguyên tử có thể chuyển về những trạng thái trung gian. Ứng với mỗi “bước nhảy” trên, nguyên tử phát ra một quang tử với một tần số xác định, tính theo hệ thức trên : $\nu = \frac{E_c - E_t}{h}$. Ứng với một

quang tử này ta được một vạch trên quang phổ phát xạ nguyên tử. Vì năng lượng nguyên tử được lượng tử hoá nên các tần số của bức xạ phát ra cũng nhận những giá trị gián đoạn. Điều này dẫn đến cấu tạo vạch của quang phổ phát xạ nguyên tử.

Ngược lại, khi chiếu một chùm bức xạ liên tục qua nguyên tử thì nguyên tử có thể hấp thụ chọn lọc những quang tử khi chuyển từ những trạng thái năng lượng thấp lên trạng thái năng lượng cao. Tần số của bức xạ hấp thụ này cũng được tính theo hệ thức trên

$$\nu = \frac{E_c - E_t}{h}$$

Ứng với một tần số này ta được một vạch trên quang phổ hấp thụ nguyên tử.

II. MÔ HÌNH NGUYÊN TỬ HIĐRÔ (H) CỦA BOHR

Nguyên tử hiđrô, nguyên tử đơn giản nhất, có một điện tử duy nhất và một prôtôn.

Theo lí thuyết Bohr, điện tử này chuyển động trên những quỹ đạo xác định ứng với điều kiện lượng tử :

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (1)$$

Trên những quỹ đạo này, sự chuyển động của điện tử tuân theo định luật động học kinh điển và định luật hấp dẫn Coulomb. Khi chuyển động trên một quỹ đạo tròn bán kính r ,

điện tử sẽ chịu một lực hút tĩnh điện $\frac{e^2}{r^2}$ tác dụng bởi prôtôn (bỏ qua lực hấp dẫn vạn vật)

và lực li tâm $\frac{m_e v^2}{r}$.

Ở điều kiện cân bằng, ta có :

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (2)$$

Từ (1), ta có :

$$v = \frac{nh}{2\pi m_e r} \quad (3)$$

Thay giá trị này vào (2), ta được :

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} \quad (4)$$

Từ hệ thức này ta thấy bán kính quỹ đạo r tỉ lệ với bình phương số lượng tử n và do đó lập thành những tỉ số :

$$1 : 4 : 9 : 16 \dots$$

Với $n = 1$, ta có bán kính quỹ đạo lượng tử thứ nhất của hiđrô :

$$r_1 = 1^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2}$$

$$r_1 = 1^2 \frac{(6,6 \cdot 10^{-34})^2}{4(3,14)^2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2}$$

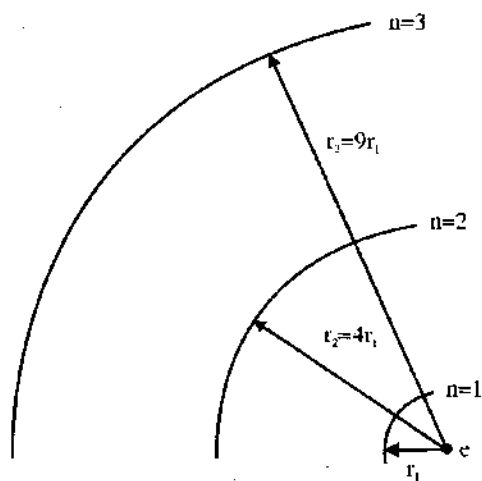
$$= 0,53 \cdot 10^{-10} m = 0,53 \text{ \AA}$$

r_1 thường được kí hiệu là a_0 với giá trị chính xác $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$.

Khi điện tử chuyển động trên quỹ đạo lượng tử $n = 1$, nguyên tử hiđrô như vậy có đường kính $d = 1,058 \text{ \AA}$.

Thay giá trị của r vào hệ thức (3) ta tính được vận tốc v_n của điện tử trên quỹ đạo lượng tử n :

$$v_n = \frac{2\pi e^2}{nh}$$



Hình 30
Bán kính của các quỹ đạo tròn Bohr (5)

Hệ thức này cho ta thấy vận tốc của điện tử giảm khi số lượng tử hay bán kính quỹ đạo tăng. Trên quỹ đạo lượng tử $n = 1$, vận tốc của điện tử có giá trị vào khoảng $\frac{7}{1000}$ vận tốc của ánh sáng.

Vì $v = 2\pi r \nu$ nên tần số chuyển động của điện tử ν_n trên quỹ đạo lượng tử n được tính theo hệ thức:

$$\nu_n = \frac{4\pi^2 m_e e^4}{n^3 h^3} \quad (6)$$

Ta thấy khi n càng nhỏ (hay r càng nhỏ) thì tần số chuyển động của điện tử càng lớn.

Chúng ta đã biết, thế năng U_n của điện tử trên quỹ đạo bán kính r_n được tính theo hệ thức:

$$U_n = \int_{\infty}^{r_n} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r_n}$$

Vì động năng $T = \frac{1}{2} mv^2$ nên từ hệ thức (2) ta có:

$$T_n = \frac{1}{2} mv_n^2 = \frac{e^2}{2r_n}$$

Năng lượng E_n của điện tử trên quỹ đạo lượng tử n bằng tổng động năng T_n và thế năng U_n của điện tử trên quỹ đạo đó:

$$E_n = -\frac{e^2}{r_n} + \frac{e^2}{2r_n} = -\frac{e^2}{2r_n}$$

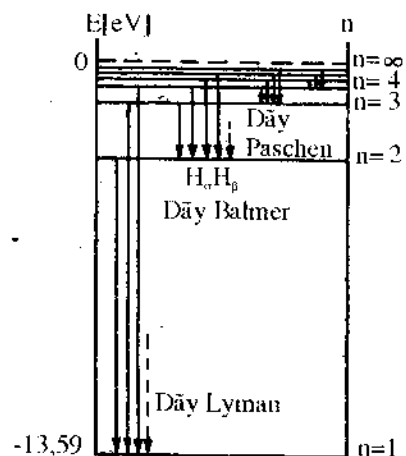
Thay giá trị của r_n (hệ thức 4) vào đây, ta có :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

Nhìn vào hệ thức này ta thấy năng lượng của điện tử phụ thuộc vào số lượng tử n ($E_n = \sim -\frac{1}{n^2}$). Ứng với mỗi giá trị của n , điện tử có một năng lượng xác định.

Do quy ước $U_\infty = 0$ nên năng lượng E_n có giá trị âm.

Năng lượng này có giá trị cực tiểu khi nguyên tử ở trạng thái ứng với $n = 1$, tăng cùng với số lượng tử n và tiến tới không khi $n \rightarrow \infty$ ($r \rightarrow \infty$). Hình 31 là sơ đồ các mức năng lượng trong nguyên tử hiđrô. Nhìn vào sơ đồ này ta thấy khi số lượng tử n càng lớn các mức năng lượng càng nằm xít liền nhau, nghĩa là hiệu số năng lượng giữa các mức cạnh nhau càng giảm.



Hình 31

Sơ đồ các mức năng lượng trong nguyên tử hiđrô xác định theo hệ

$$\text{thức : } E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

III. QUANG PHỔ (PHÁT XẠ) NGUYÊN TỬ CỦA HIĐRÔ

Chúng ta đã biết nguyên tử chỉ có thể phát ra bức xạ khi điện tử được chuyển từ mức năng lượng cao về mức năng lượng thấp. Năng lượng $h\nu$ của quang tử được phát ra sẽ bằng hiệu số năng lượng của hai trạng thái trên ($h\nu = E_c - E_t$). Ứng với mỗi quang tử được phát ra ta được một vạch trên quang phổ phát xạ. Nếu gọi n_c là số lượng tử đặc trưng cho trạng thái năng lượng cao và n_t là số lượng tử đặc trưng cho trạng thái năng lượng thấp ta sẽ có hệ thức :

$$h\nu = E_c - E_t = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

hay

$$hc \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

và từ đó số sóng $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ của bức xạ phát ra hay của vạch quang phổ thu được sẽ được tính theo hệ thức :

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^2}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

hay
$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_l^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

trong đó
$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} = 109737,35 \text{ cm}^{-1}.$$

Hằng số R_H được gọi là *hằng số Rydberg* (Rit-be).

Năm 1885, trước khi có mô hình nguyên tử Bohr, từ việc đo số sóng của các vạch quang phổ của hiđrô trong miền quan sát được bằng mắt (ứng với các bước nhảy của điện tử từ các trạng thái năng lượng cao $n > 2$ về trạng thái năng lượng với số lượng tử $n = 2$), nhà bác học Balmer (Ban-me, 1885) đã tìm ra hệ thức thực nghiệm: $\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$; $n = 3, 4, 5 \dots$ với $R_H = 109676,43 \text{ cm}^{-1}$ (trị số chính xác là $R_H = 109677,576 \text{ cm}^{-1}$).

Ta thấy trị số của R_H tính bằng lí thuyết dựa trên cơ sở của mô hình nguyên tử Bohr phù hợp rất tốt với trị số thực nghiệm trên. Sở dĩ có một hiệu số nhỏ giữa hai trị số trên là vì khi tính R theo hệ thức

$$R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}$$

người ta đã coi không có sự chuyển động của hạt nhân nguyên tử mà chỉ có sự chuyển động

của điện tử chung quanh hạt nhân cố định, (hạt nhân được coi như có khối lượng vô cùng lớn so với điện tử). Một cách chính xác hơn, người ta phải chú ý đến sự chuyển động của hạt nhân, vì trên thực tế hạt nhân và điện tử cùng quay chung quanh một trọng điểm chung. Khi đó trong công thức tính R_H trên, khối lượng của

điện tử m phải được thay bằng khối lượng rút gọn $\mu = \frac{m \cdot m_p}{m + m_p}$, trong đó m là khối lượng của điện tử và m_p là

khối lượng của hạt nhân tức là của prôtôn. Do đó, nếu gọi R_H là trị số của hằng số Rydberg tính được khi chú ý đến chuyển động của hạt nhân và $R_{H\infty}$ là trị số của hằng số này tính được bằng hệ thức trên (coi khối lượng của hạt nhân vô cùng lớn so với khối lượng của điện tử), thì giữa R_H và $R_{H\infty}$ có hệ thức:

$$R_H = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3 c} = \frac{2\pi^2 e^4}{h^3 c} \cdot \frac{m \cdot m_p}{m + m_p} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \cdot \frac{m_p}{m + m_p} = R_{H\infty} \cdot \frac{m_p}{m + m_p}$$

Chúng ta biết rằng, ở điều kiện bình thường, điện tử duy nhất của nguyên tử hiđrô chuyển động trên quỹ đạo gần hạt nhân nhất ứng với $n = 1$ (quỹ đạo K). Khi cung cấp năng lượng cho nguyên tử, điện tử này sẽ được chuyển lên những mức năng lượng cao hơn tức là những quỹ đạo xa hạt nhân hơn ứng với $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots$ (quỹ đạo L, M, N, O, P, Q...). Khi đó nguyên tử có xu hướng trở về nhưng trạng thái bền vững hơn ứng với những mức năng lượng thấp hơn và cuối cùng thì trở về trạng thái cơ bản ($n = 1$). Ứng với mỗi bước nhảy của điện tử, nguyên tử phát ra một quang tử và ta thu được một vạch quang phổ. Có rất nhiều bước nhảy, vì vậy quang phổ gồm rất nhiều vạch.

Tuỳ theo vị trí (quỹ đạo) của điện tử sau mỗi bước nhảy người ta phân biệt nhiều dãy vạch quang phổ khác nhau:

1. Những bức xạ được phát ra do sự chuyển điện tử từ một quỹ đạo ứng với số lượng tử $n \geq 2$ về quỹ đạo K ($n = 1$) tạo thành dãy Lyman (Lai-man). Dãy này do Lyman tìm ra năm 1916.

Số sóng của những vạch quang phổ thuộc dãy Lyman được xác định theo hệ thức:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 2, 3, 4 \dots$$

hay

$$\bar{\nu} = R_H \left(1 - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

Năng lượng của bức xạ phát ra trong các bước chuyển điện tử này được tính theo hệ thức :

$$E_c - E_l = \Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = R_H hc \left(1 - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

Vì hiệu số các mức năng lượng ΔE ở đây lớn (xem sơ đồ các mức năng lượng) nên những bức xạ trong dãy Lyman có bước sóng $\left(\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \right)$ nhỏ, ứng với miền tử ngoại.

Tuỳ theo trị số của n_c , ΔE có những giá trị khác nhau.

Khi $n_c = \infty$, ứng với bước nhảy từ quỹ đạo xa nhất về quỹ đạo gần hạt nhân nhất, ΔE có giá trị cực đại.

$$\text{Khi đó, } \Delta E = R_H hc = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = 2,178 \cdot 10^{-11} \text{ éc} = 13,59 \text{ eV}$$

Năng lượng này chính là năng lượng liên kết của điện tử ở trạng thái cơ bản.

Về trị số tuyệt đối thì giá trị cực đại của ΔE trên cũng chính bằng năng lượng ion hoá của hiđrô, nghĩa là bằng năng lượng tối thiểu cần thiết để tách điện tử của nguyên tử hiđrô ở trạng thái cơ bản ra khỏi nguyên tử.

Ứng với giá trị cực đại của ΔE trên, bức xạ phát ra sẽ có một bước sóng cực tiểu :

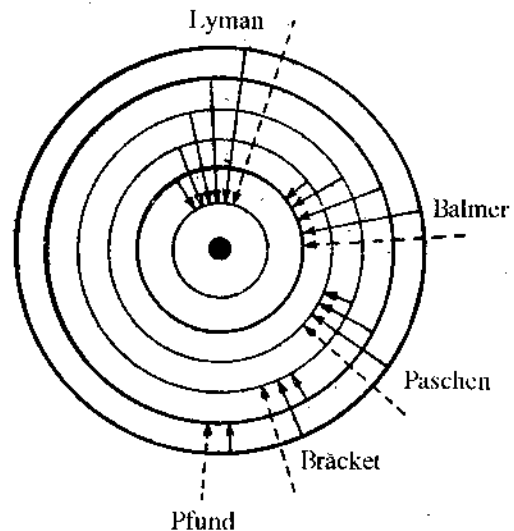
$$\lambda = \frac{1}{R_H} = 912 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 912 \text{ Å}$$

Với hệ thức này ta thấy, bằng thực nghiệm, từ việc xác định bước sóng cực tiểu này (giới hạn của dãy Lyman) người ta có thể xác định được hằng số Rydberg R_H .

2. Những bức xạ được phát ra do sự chuyển điện tử từ một quỹ đạo lượng tử với $n \geq 3$ về quỹ đạo L ($n = 2$) tạo thành dãy *Balmer* (Ban-me). Dãy này được Balmer tìm ra năm 1885. Số sóng của những bức xạ thuộc dãy này được tính theo hệ thức :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 3, 4, 5 \dots$$

Những bức xạ này nằm trong miền khả kiến.



Hình 32
Sự xuất hiện các dãy vạch quang phổ của hiđrô theo thuyết Bohr

Những vạch quang phổ thu được ứng với những bước nhảy lượng tử với $n_c = 3, 4, 5, 6$ được gọi là những vạch $H_\infty, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$.

Bảng 6

Vạch quang phổ	Bước nhảy lượng tử	Bước sóng (Å)	Màu sắc của vạch quang phổ
H_∞	$n = 3 \rightarrow n = 2$	6562,8	đỏ
H_β	$n = 4 \rightarrow n = 2$	4861,3	xanh da trời
H_γ	$n = 5 \rightarrow n = 2$	4340,5	tím
H_δ	$n = 6 \rightarrow n = 2$	4101,7	tím

Theo hệ thức trên, khi $n_c = \infty$ (ứng với bước nhảy từ quỹ đạo xa nhất của nguyên tử), ta sẽ có :

$$\bar{\nu} = \frac{R_H}{4} \text{ hay } \lambda = \frac{4}{R_H} = 3647 \text{ Å}$$

Bước sóng này là bước sóng giới hạn của dãy Balmer. Vì năng lượng của điện tử tự do không được lượng tử hoá nên ngoài giới hạn trên, quang phổ trở nên liên tục ứng với những bước nhảy của điện tử từ trạng thái tự do về quỹ đạo L (xem hình 20).

3. Những bức xạ được phát ra do những bước nhảy của điện tử từ quỹ đạo lượng tử với $n \geq 4$ về quỹ đạo M ($n = 3$) hợp thành dãy Paschen (Pat-xen). Dãy này do Paschen tìm ra năm 1908. Số sóng của những bức xạ này được tính theo hệ thức :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 4, 5, 6...$$

Những bức xạ này nằm trong *miền hồng ngoại* của quang phổ.

4. Những bức xạ được phát ra do những bước nhảy của điện tử từ quỹ đạo lượng tử với $n \geq 5$ về quỹ đạo N ($n = 4$) tạo thành dãy Bracket (Brac-ket) do Brackett tìm ra năm 1992. Số sóng của những bức xạ này được tính theo hệ thức :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 5, 6, 7...$$

Ứng với những số sóng được tính theo hệ thức trên, những bức xạ thuộc dãy này nằm trong *miền hồng ngoại* xa.

5. Dãy *Pfund* (Pfun), được Pfund tìm ra năm 1924, được tạo thành bởi những bức xạ được phát ra do những bước nhảy điện tử từ những quỹ đạo với $n \geq 6$ về quỹ đạo O ($n = 5$). Số sóng của những bức xạ thuộc dãy này được tính theo hệ thức :

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 6, 7, 8...$$

Một vạch đầu của dãy này được tìm thấy ở *miền hồng ngoại* xa.

IV. NHỮNG ION GIỐNG HIĐRÔ VÀ QUANG PHỔ CỦA CHÚNG

Những ion giống hiđrô như He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ... là những ion mà chung quanh hạt nhân cũng chỉ có một điện tử duy nhất như nguyên tử hiđrô. Nếu gọi Z là số thứ tự hay số điện tích hạt nhân thì hạt nhân sẽ có điện tích bằng Ze . Vì điện tích hạt nhân bằng Ze nên sức hút tĩnh điện Coulomb giữa hạt nhân và điện tử sẽ bằng $\frac{Ze \cdot e}{r^2}$. Từ đó các hệ thức tính r_n , v_n , E_n hay số sóng $\bar{\nu}$ của các vạch quang phổ đều có chứa thừa số Z :

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 mZe^2}$$

$$v_n = \frac{2\pi Ze^2}{nh} ; v_n = \frac{4\pi^2 mZ^2 e^4}{n^3 h^3}$$

$$E_n = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2}$$

$$\bar{\nu} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Trong hệ thức cuối, vì hạt nhân của các ion giống hiđrô có khối lượng khác khối lượng của hiđrô nên hằng số R cũng có trị số hơi khác hằng số R_H và ứng với mỗi ion sẽ có một trị số xác định. Đối với ion He^+ ($Z=2$), ta có:

$$\bar{\nu} = 4R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

với

$$R_{\text{He}} = 109722,236 \text{ cm}^{-1}.$$

Bằng phương pháp kích thích hồ quang điện người ta được quang phổ phát xạ của ion He^+ . Những số sóng của các vạch tìm thấy phù hợp với trị số lí thuyết.

Trên quang phổ, người ta đã tìm thấy bốn dãy vạch khác nhau:

$$\bar{\nu} = 4R_{\text{He}} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 2, 3, 4... \text{ (dãy Lyman)}$$

$$\bar{\nu} = 4R_{\text{He}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 3, 4, 5... \text{ (dãy Lyman)}$$

$$\bar{\nu} = 4R_{\text{He}} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 4, 5... \text{ (dãy Fowler)}$$

$$\bar{\nu} = 4R_{\text{He}} \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_c^2} \right); n_c = 5, 6... \text{ (dãy Pickering)}$$

Hai dãy đầu, ứng với hai dãy Lyman và Balmer của nguyên tử hiđrô, do Lyman tìm ra năm 1924.

Hai dãy cuối đã được Fowler và Pickering tìm ra trước khi có lí thuyết Bohr, nhưng khi đó người ta tưởng là những vạch của nguyên tử hiđrô. Mãi đến năm 1916, áp dụng lí thuyết Bohr, Paschen mới chứng minh được đó là những vạch của He^+ .

Cũng bằng phương pháp hồ quang, người ta có thể thu được quang phổ phát xạ của ion Li^{2+} .

Áp dụng công thức chúng ta $\bar{\nu} = RZ^2 \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$, vào đây ($Z = 3$) ta có :

$$\bar{\nu} = 9R_{Li} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

V. THUYẾT BOHR VÀ HỆ NHIỀU ĐIỆN TỬ ; QUANG PHỔ QUANG HỌC, QUANG PHỔ RÖNTGEN

Trong phần trên, chúng ta đã thấy rằng, kết quả tính toán về tần số các vạch quang phổ của những hệ có một điện tử ($H, He^+, Li^{2+} \dots$) theo thuyết Bohr về căn bản phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm.

Đối với hệ có từ hai điện tử trở lên ($He, Li \dots$) do tương tác giữa các hạt với nhau, vấn đề trở nên rất phức tạp.

Lý thuyết Bohr chỉ cho biết một cách khái quát là trong hệ nhiều điện tử, các điện tử cũng chuyển động trên những quỹ đạo lượng tử và khi chuyển từ một quỹ đạo ứng với mức năng lượng cao về một quỹ đạo ứng với mức năng lượng thấp hơn, nguyên tử sẽ phát ra một bức xạ đơn sắc với $\nu = \frac{E_c - E_t}{h}$.

Bản thân những tiên đề Bohr không cho biết gì về sự phân bố các điện tử trên các quỹ đạo. Tuy nhiên, từ các dữ kiện về quang phổ phát xạ nguyên tử, người ta có thể rút ra một vài chi tiết về cấu trúc điện tử của nguyên tử trên cơ sở của lý thuyết Bohr.

Trước hết, một mặt, cũng như hiđrô, các kim loại kiềm ($Li, Na, K \dots$) đều có hoá trị I và mặt khác, thực nghiệm cũng cho biết rằng, quang phổ của chúng có cấu tạo gần giống quang phổ của hiđrô, nên người ta có thể giả thiết là những nguyên tử của các kim loại kiềm có một điện tử ở quỹ đạo ngoài cùng và quang phổ của chúng xuất hiện do sự chuyển dời của điện tử ngoài cùng trên từ các quỹ đạo này sáng các quỹ đạo khác. Trên cơ sở đó, những nguyên tử này có thể hình dung như gồm có một điện tử (điện tử hoá trị) và một "trung tâm" hay một "khung" nguyên tử gồm hạt nhân và $Z - 1$ điện tử còn lại tương tác với điện tử hoá trị giống như sự tương tác giữa hạt nhân và điện tử trong nguyên tử hiđrô.

Với sự hình dung một cách đã được đơn giản hóa này, trong sự tính toán về tần số những vạch quang phổ, một cách gần đúng sơ bộ, người ta có thể áp dụng những phép tính đã được sử dụng trong trường hợp nguyên tử hiđrô. Tuy nhiên, ở đây cần chú ý là không phải tất cả điện tích Ze của hạt nhân tương tác tĩnh điện với điện tử hoá trị mà một phần điện tích đã bị che bởi $Z - 1$ điện tử còn lại trong "trung tâm" nguyên tử trên. Hiện tượng này được gọi là *hiệu ứng chắn*. Điện tích thực sự Z' với $Z' = Z - b$ có tác dụng lên điện tử hoá trị được gọi là *điện tích hiệu dụng*. Hằng số b ở đây được gọi là *hằng số chắn*. Đối với những nguyên tử kim loại kiềm, b có giá trị gần bằng $Z - 1$, nghĩa là gần bằng số điện tử trong "khung" nguyên tử.

Quang phổ vừa được nói đến xuất hiện do những bước nhảy của điện tử ngoài cùng trên các quỹ đạo ngoài được gọi là *quang phổ ngoại*. Vì hiệu số giữa các mức năng lượng

ứng với các quỹ đạo xa hạt nhân có giá trị nhỏ và do đó bức xạ được phát ra có bước sóng lớn nằm trong miền quang học (chủ yếu là miền khả kiến), nên quang phổ ngoại còn được gọi là *quang phổ quang học*.

Đối với hệ có nhiều điện tử thì ngoài quang phổ quang học người ta nói đến *quang phổ X* hay *quang phổ rơnghen*.

Chúng ta đã biết, khi cho chùm tia âm cực (chùm điện tử) bắn phá vào đối âm cực (h. 7) thì từ đối âm cực sẽ phát ra bức xạ rơnghen. Nếu động năng của điện tử khá lớn thì ngoài quang phổ liên tục, tia rơnghen còn cho quang phổ vạch, được gọi là quang phổ X hay quang phổ rơnghen.

Do sự bắn phá của tia âm cực, các điện tử ở những quỹ đạo sâu bên trong nguyên tử cũng có thể bị kích thích nghĩa là bị bắn ra ngoài. Khi một điện tử ở quỹ đạo K chẳng hạn bắn đi thì lập tức sẽ có điện tử từ một quỹ đạo xa hơn nhảy vào thay thế. Khi nhảy xuống mức năng lượng thấp hơn như vậy, điện tử này sẽ phát ra bức xạ đơn sắc với tần số

$$\nu = \frac{E_c - E_t}{h}. \text{ Ứng với mỗi tần số này ta được một vạch trên quang phổ.}$$

Những bức xạ xuất hiện do những bước nhảy của điện tử từ những quỹ đạo ngoài về quỹ đạo K hợp thành một dãy quang phổ được gọi là dãy K. Ứng với những bước nhảy từ các quỹ đạo L, M, N,... về quỹ đạo K ta được các vạch $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots$

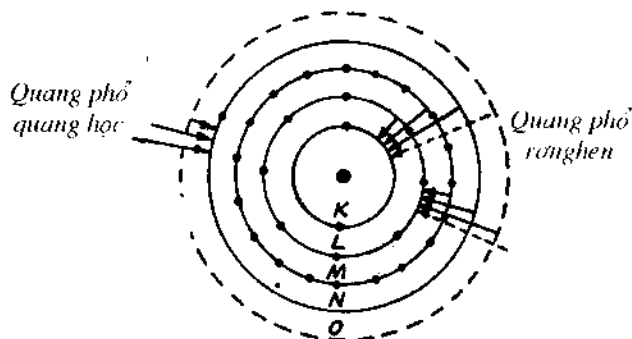
Cũng như vậy, ứng với những bước nhảy từ các quỹ đạo M, N, O ... về quỹ đạo L ta được các tia $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, \dots$. Tập hợp các vạch này tạo thành dãy L.

Vì hiệu số năng lượng của điện tử trên quỹ đạo sâu bên trong nguyên tử lớn nên bức xạ phát ra có bước sóng λ nhỏ. Mặt khác, vì quang phổ rơnghen xuất hiện do sự kích thích những điện tử nằm sâu bên trong nguyên tử nên ngược với quang phổ quang học, quang phổ rơnghen còn được gọi là *quang phổ nội*.

Năm 1913, do kết quả thực nghiệm, Moseley (mô-dơ-li) đưa ra hệ thức sau đây liên hệ giữa số sóng của các vạch quang phổ rơnghen và số điện tích hạt nhân Z của các nguyên tố :

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\nu} = a(Z - b)$$

hay
$$\frac{1}{\lambda} = \nu = a^2(Z - b)^2$$



Hình 33

Sự xuất hiện quang phổ quang học và quang phổ rơnghen theo thuyết Bohr.

trong đó, a và b là những hằng số. Đối với mỗi vạch (thí dụ, vạch K_α) của tất cả các nguyên tố thì a và b có một trị số xác định. Đối với vạch K_α thì $a^2 = 82300$ và $b = 1$, do đó :

$$\frac{1}{\lambda K_\alpha} = \bar{\nu}_{K_\alpha} = 82300(Z - 1)^2$$

Như vậy, số sóng của vạch K_α của các nguyên tố tỉ lệ thuận với bình phương của số điện tích hạt nhân trừ 1.

Khi nghiên cứu hệ thức trên của Moseley, Bohr nhận thấy rằng $82300 \approx \frac{3}{4} \cdot 109677,6 \approx \frac{3}{4} R$ (R : Hằng số Rydberg) và viết hệ thức này dưới dạng :

$$\bar{\nu}_{K_\alpha} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

So sánh hệ thức này với hệ thức tính số sóng của bức xạ do bước nhảy điện tử từ quỹ đạo L về quỹ đạo K trong hệ đơn điện tử, ta thấy Z^2 đã được thay bằng $(Z - 1)^2$. Điều đó có nghĩa là, không phải tất cả Z điện tích dương của hạt nhân đã tác dụng vào điện tử khi điện tử này nhảy từ quỹ đạo L về quỹ đạo K mà điện tích hiện dụng trong trường hợp này chỉ bằng $Z - 1$. Một điện tích dương như vậy đã bị che (hiệu ứng chắn) bởi một điện tích âm khác ở quỹ đạo K. Từ đó người ta có thể kết luận là ở quỹ đạo K còn có một điện tử thứ hai khác, nghĩa là tổng số số điện tử ở quỹ đạo K là 2.

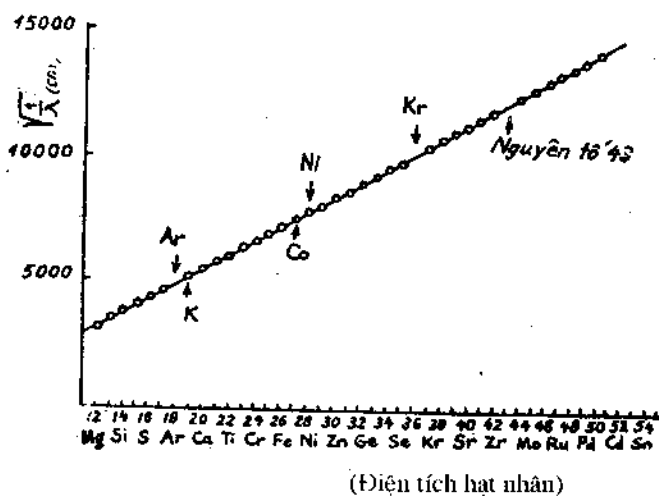
Đối với vạch L_α , theo Moseley, có hệ thức :

$$\bar{\nu}_{L_\alpha} = 15233(Z - 7,4)^2$$

vì $15233 \approx \frac{5}{36} \cdot 109677,6 \approx \frac{5}{36} R$ nên hệ thức này cũng có thể được viết dưới dạng:

$$\bar{\nu}_{L_\alpha} = (Z - 7,4)^2 R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

Sau này người ta được biết rằng, ở quỹ đạo K có 2 điện tử và ở quỹ đạo L còn 7 điện tử. Vì các điện tử ở quỹ đạo L nằm tương đối xa hạt nhân nên hằng số chắn của cả 9 điện tử này chỉ bằng 7,4.



Hình 34

Sự phụ thuộc của $\sqrt{\bar{\nu}_{K_\alpha}}$ vào số điện tích hạt nhân

Từ hệ thức Moseley ta thấy nếu trên trục tung ghi $\sqrt{\bar{\nu}}$ và trên trục hoành ghi số điện tích hạt nhân Z thì đường biểu diễn thu được là một đường thẳng $\sqrt{\bar{\nu}} = (aZ - ab)$.

Từ đường biểu diễn này, thí dụ từ đường biểu diễn $\sqrt{\bar{\nu}_{K_\alpha}} = aZ - ab$ (h.34) người ta có thể xác định được số điện tích hạt nhân Z của một nguyên tố bằng việc xác định số sóng của vạch K_α của nguyên tố đó.

Từ đường biểu diễn này người ta dễ dàng biết được số điện tích Z của những nguyên tố mà trước đây chưa được tìm ra ($Z = 43, 61, 85$ và 87). Đúng như dự đoán, sau đó người ta tìm ra những nguyên tố với số điện

tích Z trên (Tecnexi Te có $Z = 43$ tìm ra năm 1937 ; prômeti Pm có $Z = 61$ tìm ra năm 1945 ; Atatin At có $Z = 85$ tìm ra năm 1940 và franxi Fr có $Z = 87$ tìm ra năm 1939).

Trước đây, trong bảng tuần hoàn các nguyên tố người ta sắp xếp các nguyên tố theo thứ tự khối lượng nguyên tử tăng dần. Khi sắp xếp theo nguyên tắc này, người ta thấy có một số trường hợp ngoại lệ như những trường hợp K, Co, Te. Để phù hợp với định luật tuần hoàn, K phải xếp sau Ar ; Ni phải xếp sau Co ; I phải xếp sau Te, mặc dù khối lượng nguyên tử của K (39,069) nhỏ hơn khối lượng nguyên tử của Ar (39,944) ; khối lượng nguyên tử của Ni (58,69) nhỏ hơn khối lượng nguyên tử của Co (58,94) và khối lượng nguyên tử của I (126,92) nhỏ hơn khối lượng nguyên tử của Te (127,61). Sau khi xác định được số điện tích hạt nhân Z của các nguyên tố dựa vào định luật Moseley người ta thấy rằng, nếu sắp xếp các nguyên tố theo Z thì các trường hợp ngoại lệ trên được loại trừ, vì vậy sau này trong bảng hệ thống tuần hoàn, các nguyên tố được sắp xếp thứ tự theo số điện tích hạt nhân tăng dần. Số điện tích hạt nhân hay số proton trong hạt nhân do đó còn được gọi là *số thứ tự* của nguyên tố.

VI. NGUYÊN LÝ TƯƠNG ỨNG CỦA BOHR(1916)

Trên cơ sở của lí thuyết lượng tử, Bohr đã xây dựng được mô hình nguyên tử Bohr và trên cơ sở đó giải thích có kết quả tính chất lượng tử của những đại lượng cơ học đặc trưng cho hệ có kích thước nguyên tử cũng như giải thích được tính chất gián đoạn của tần số bức xạ phát xạ nguyên tử mà vật lí học kinh điển không giải thích được.

Đối với những hệ đơn điện tử (H, He^+ ...), lí thuyết Bohr đã đưa ra những hệ thức định lượng về các đại lượng cơ học và trên cơ sở đó tính được tần số các vạch quang phổ phát xạ nguyên tử.

Tuy nhiên, lí thuyết Bohr không cho biết gì về cường độ bức xạ cũng như không giải thích được sự phân cực của bức xạ.

Để khắc phục chỗ yếu này, Bohr cố gắng tìm ra một sự liên quan hay một sự tương ứng nào đó giữa vật lí học kinh điển và vật lí học lượng tử trong những điều kiện đặc biệt và từ đó suy rộng, tìm cách vận dụng những định luật kinh điển để giải thích những hiện tượng mà bản thân lí thuyết Bohr gặp khó khăn.

Theo động điện lực học kinh điển thì khi điện tử chuyển động trên những quỹ đạo xung quanh hạt sẽ phát ra bức xạ điện từ với tần số đúng bằng tần số chuyển động của điện tử.

Ngược lại, theo thuyết Bohr thì điện tử chỉ chuyển động trên những quỹ đạo xác định theo điều kiện lượng tử và sự phát ra bức xạ chỉ xảy ra khi có sự chuyển quỹ đạo của điện tử.

Ta thấy sự giải thích về bức xạ theo hai quan điểm trên hoàn toàn khác nhau.

Tuy nhiên, ta cũng cần xét trường hợp giới hạn, trường hợp khi điện tử ở những trạng thái ứng với số lượng tử n lớn.

Theo công thức tính năng lượng (của Bohr)

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

$$(n = 1, 2, 3, \dots),$$

khi n khá lớn, hiệu số năng lượng của hai hệ mức kế tiếp nhau sẽ trở nên rất nhỏ so với giá trị lớn của các mức năng lượng đó thì tính chất lượng tử hóa hầu như không còn ý nghĩa nữa, năng lượng có thể coi như biến thiên một cách liên tục.

Theo thuyết Bohr thì tần số chuyển động của điện tử trên quỹ đạo n được tính theo công thức :

$$\nu_n = \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{n^3 h^3} \quad (1)$$

Theo động điện học kinh điển thì khi điện tử chuyển động trên quỹ đạo này bức xạ phát ra cũng có tần số trên :

$$\nu_{kd} = \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{n^3 h^3} \quad (2)$$

Bây giờ ta tính tần số của bức xạ theo quan điểm của thuyết Bohr khi điện tử chuyển từ quỹ đạo $n + 1$ về quỹ đạo n trong trường hợp n lớn.

$$\nu_{lt} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \cdot \frac{n^2 + 2n + 1 - n^2}{n^2 (n+1)^2}$$

Vì n lớn, nên

$$\nu_{lt} \approx \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 n^3} \quad (3)$$

So sánh hai công thức (2) và (3), ta thấy tần số ν_{kd} tính theo quan điểm của vật lí học kinh điển trùng với tần số ν_{lt} tính theo thuyết Bohr. Tóm lại, khi n lớn $\nu_{lt} = \nu_{kd}$.

Nói chung, ứng với những bước nhảy $\Delta n = 1, 2, 3, \dots$ ($\Delta n \leq n$) ta đều có :

$$\nu_{lt} \cdot \Delta n = \nu_{kd} \Delta n$$

Điều đó có nghĩa là, với những bước nhảy $\Delta n = 2, 3, 4, \dots$ thì tần số bức xạ phát ra tính theo thuyết Bohr trùng với những họa tần của tần số kinh điển.

Kết quả trên cho thấy rằng, ở trường hợp giới hạn, khi n lớn (hiệu số năng lượng giữa các mức nhỏ) hay nói một cách khác khi trị số của hằng số Planck h so với những trị số của các đại lượng được lượng tử hóa cùng thứ nguyên trở nên không đáng kể thì các định luật của vật lí học kinh điển vẫn có thể sử dụng được, nghĩa là có một sự "tương ứng" giữa vật lí học kinh điển và vật lí học lượng tử. Đó là nội dung của *nguyên lí tương ứng của Bohr*.

Áp dụng nguyên lí tương ứng với sự thừa nhận là cả với trường hợp n nhỏ, các định luật kinh điển vẫn cho những kết quả gần đúng, Bohr tính được gần đúng các đặc trưng của bức xạ và quang phổ (cường độ bức xạ, qui tắc chọn lọc...) mà bản thân lí thuyết Bohr không đưa đến những qui tắc để xác định.

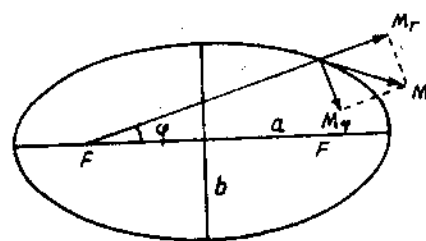
§4. Thuyết quỹ đạo elip của Sommerfeld (1916)

I. QUĨ ĐẠO ELIP (BẦU DỤC) CỦA SOMMERFELD VÀ CÁC SỐ LƯỢNG TỬ CHÍNH n , SỐ LƯỢNG TỬ PHỤ l

Theo thuyết Bohr, trong những hệ có một điện tử, ứng với một trạng thái xác định đặc trưng bằng số lượng tử n , điện tử sẽ có một năng lượng E_n xác định và chuyển động trên một quỹ đạo lượng tử với một bán kính r_n xác định.

Khi chuyển từ một quỹ đạo lượng tử xa hạt nhân ứng với một giá trị năng lượng cao E_c về một quỹ đạo gần hạt nhân hơn ứng với một giá trị năng lượng thấp E_t , nguyên tử sẽ phát ra một bức xạ điện từ đơn sắc với tần số ν tính theo hệ thức $\nu = \frac{E_c - E_t}{h}$. Ứng với mỗi bước nhảy lượng tử như vậy sẽ có một vạch trên quang phổ phát xạ nguyên tử.

Tuy nhiên, sau này những máy quang phổ có độ tán sắc lớn, người ta nhận thấy rằng ứng với một vạch trên thực ra là nhiều vạch nằm sát nhau (tần số ν khác nhau rất ít). Điều đó có nghĩa là, ứng với một số lượng tử n của Bohr thực ra là có thể có nhiều quỹ đạo với những mức năng lượng nằm gần nhau. Trên cơ sở đó, nhà bác học Sommerfeld năm 1916 đưa ra thuyết quỹ đạo elip. Theo Sommerfeld thì bên cạnh mỗi quỹ đạo tròn Bohr còn có thể có một số quỹ đạo elip khác.



Hình 35
Các hợp phần của mômen động lượng

Khi chuyển động trên quỹ đạo elip, vận tốc v cũng như mômen động lượng M của điện tử có thể phân tích thành hai hợp phần: một hợp phần xuyên tâm v_r hay M_r và một hợp phần phương vị v_ϕ hay M_ϕ .

Ứng với tiên đề thứ nhất của Bohr, ở đây đối với quỹ đạo elip, Sommerfeld cũng đưa ra những điều kiện lượng tử hoá về mômen động lượng (*)

$$M_r = n_r \frac{h}{2\pi}, \quad (n_r = 0, 1, 2 \dots) \quad (1)$$

(*) Điều kiện lượng tử hoá của Sommerfeld được đưa ra dưới dạng:

$$\oint p_r dr = n_r h \quad \text{và} \quad \int_0^{2\pi} p_\phi d\phi = k h$$

với

$$p_r = mv_r \quad \text{và} \quad p_\phi = mv_\phi r$$

Một mặt vì trong cơ học giải tích người ta có thể chứng minh được rằng đối với những chuyển động hữu hạn (toạ độ của khối điểm có giá trị hữu hạn) thì tích phân $\oint p_i dq_i$ là một đại lượng không đổi và mặt khác vì hai tích phân trên đều có thứ nguyên của tác dụng (năng lượng . thời gian) nghĩa là cùng thứ nguyên với hằng số Planck h nên Sommerfeld đã đưa ra các điều kiện lượng tử trên.

$$M_{\varphi} = k \frac{h}{2\pi}, (k = 0, 1, 2 \dots) \quad (2)$$

n_r được gọi là *số lượng tử xuyên tâm* và k được gọi là *số lượng tử phương vị*.

Đối với chuyển động elip, khi nói đến mômen động lượng quỹ đạo người ta hiểu đó là hợp phần mômen động lượng phương vị trên.

Áp dụng những định luật học kinh điển vào trường hợp hệ có một điện tử, Sommerfeld tìm ra hệ thức dưới đây :

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n_r + k} \quad (3)$$

với a là nửa trục lớn và b là nửa trục nhỏ của quỹ đạo elip.

Vì $a \geq b$ nên $n_r + k \geq k$; do đó $n_r \geq 0$ ($n_r = 0, 1, 2 \dots$)

Mặt khác, theo quan điểm của cơ học kinh điển, quỹ đạo không thể là một đường thẳng xuyên qua hạt nhân, nghĩa là b không thể bằng không. Từ đó $b > 0$ và như vậy $k > 0$ ($k = 1, 2, 3 \dots$).

Từ những điều kiện lượng tử trên, Sommerfeld (khi chưa hiện chính khối lượng của điện tử theo thuyết tương đối Einstein) tìm ra hệ thức tính năng lượng của điện tử trên quỹ đạo elip đặc trưng bởi hai số lượng tử n_r và k trong hệ có một điện tử :

$$E = - \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 (n_r + k)^2} \quad (4)$$

Ta thấy năng lượng này phụ thuộc vào tổng số ($n_r + k$) mà không phụ thuộc vào từng số lượng tử.

Vì n_r có thể bằng không hoặc là một số nguyên và k là một số nguyên nên tổng số này cũng là một số nguyên và được kí hiệu là n :

$$n = n_r + k \quad (5)$$

n được gọi là *số lượng tử chính*. Thay giá trị này vào hệ thức trên ta được :

$$E = - \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (6)$$

Như vậy, biểu thức tính năng lượng mà Sommerfeld bước đầu thu được hoàn toàn giống biểu thức tính năng lượng của Bohr. Điều này cũng hoàn toàn không phù hợp với điều mà Sommerfeld chờ đợi.

Việc tính toán cũng cho kết quả là biểu thức tính nửa trục lớn a của quỹ đạo elip cũng hoàn toàn đồng nhất với biểu thức tính bán kính quỹ đạo tròn Bohr :

$$a = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2} = n^2 \cdot r_1 \quad (7)$$

r_1 = bán kính quỹ đạo lượng tử thứ nhất của Bohr.

Vì $n = n_r + k$ nên hệ thức (3) được viết dưới dạng :

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n} \quad (8)$$

Theo hệ thức này, vì $b \leq a$ nên $k \leq n$. Do đó k nhận những giá trị $k = 1, 2, 3, \dots, n$.

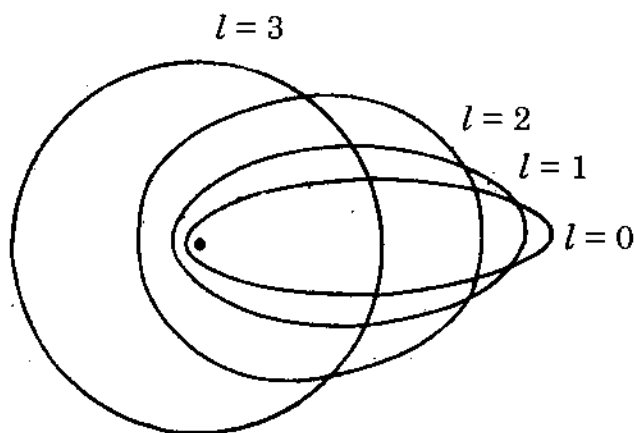
Sau này, trên cơ sở thực nghiệm về quang phổ nguyên tử, năm 1925, hai nhà bác học Hà-Lan là Uhlenbeck (U-len-bếch) và Goudsmit (Gao-xmit) cho biết là biểu thức tính mômen động lượng quỹ đạo cần được biết dưới dạng :

$$M = l \frac{h}{2\pi} \quad (*) \text{ với } l = k - 1 \quad (9)$$

(thay cho biểu thức $M = k \frac{h}{2\pi}$ với $k = 1, 2, \dots, n$).

Vì $k = 1, 2, \dots, n$ nên l nhận những giá trị $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$; l được gọi là *số lượng tử phụ*. Theo hệ thức (9), l xác định mômen động lượng quỹ đạo và do đó còn được gọi là *số lượng tử mômen động lượng quỹ đạo*.

Hệ thức (7) cho biết nửa trục lớn a của quỹ đạo elip chỉ phụ thuộc vào số lượng chính n . Ứng với mỗi giá trị của n chỉ có một giá trị của a .



Hình 36

Các quỹ đạo thuộc lớp $N(n=4)$

Vì ứng với một giá trị của n , l có thể nhận n giá trị ($l = 0, 1, \dots, n - 1$) nên theo hệ thức $\frac{b}{a} = \frac{l+1}{n}$, b cũng có thể nhận n giá trị, nghĩa là ta có n quỹ đạo, trong đó có $(n - 1)$ quỹ đạo

(*) Theo thuyết Bohr thì mômen từ quỹ đạo $\mu = n\mu_B$. Ở đây, theo Sommerfeld thì cũng như mômen động lượng quỹ đạo, mômen từ quỹ đạo cũng được xác định bằng số lượng tử phụ l : $\mu = l\mu_B$ (Ta cần chú ý là theo cơ học lượng tử: $M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$ và $\mu = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$).

elip với $b = \frac{a}{n}$; $b = \frac{2a}{n}$; ...; $b = \frac{(n-1)a}{n}$; và 1 quỹ đạo tròn với $b = a$ (khi đó $l = n - 1$).

Ứng với $n = 4$ sẽ có 4 quỹ đạo với $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$ và $l = 3$.

Những quỹ đạo này hợp thành một lớp, đặc trưng bằng số lượng tử chính n . Số lượng tử chính n cũng xác định kích thước của các quỹ đạo của lớp ($a = n^2 r_1$) và đặc trưng cho năng lượng trung bình (năng lượng được xác định khi chưa có sự hiệu chỉnh khối lượng theo thuyết tương đối) của điện tử trên các quỹ đạo của lớp.

Các quỹ đạo trong cùng một lớp thì được đặc trưng bằng những số lượng tử phụ l . Ứng với những giá trị của $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ các quỹ đạo được gọi là quỹ đạo $s, p, d, f, \dots$ (Các điện tử trên các quỹ đạo này cũng được gọi là các điện tử $s, p, d, f, \dots$)

Số lượng tử l được đặc trưng cho dạng của quỹ đạo và xác định mômen động lượng quỹ đạo.

Theo định luật Kepler (Kê-plơ), khi điện tử chuyển động trên quỹ đạo elip, vận tốc của nó luôn luôn thay đổi và tăng dần khi điện tử tiến về phía hạt nhân. Như vậy, vận tốc này có giá trị lớn nhất ở đầu trục lớn gần hạt nhân (Perihel) và nhỏ nhất ở đầu trục lớn xa hạt nhân (Aphel).

Theo hệ thức tương đối của Einstein :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

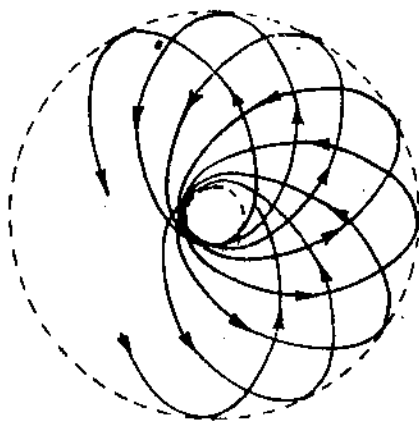
khối lượng của điện tử biến thiên theo vận tốc. Vì vậy, cũng như vận tốc, khối lượng chuyển động của điện tử tăng dần khi nó tiến về phía hạt nhân. Do đó (vì $r \sim \frac{1}{m}$) ở đầu

trục lớn gần hạt nhân đường đi bị cong nhiều hơn là ở phía đầu trục xa hạt nhân. Vì lí do này nên quỹ đạo của điện tử thực hiện một chuyển động chu sai (h. 37).

Vì năng lượng phụ thuộc vào khối lượng và vì sự biến thiên của vận tốc cũng như của khối lượng càng lớn khi quỹ đạo càng dẹt, nên trong cùng một lớp (ứng với một trị số của n) năng lượng trên các quỹ đạo khác nhau có giá trị hơi khác nhau.

Năng lượng tính được

$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$ khi chưa có sự hiệu chỉnh khối lượng của điện tử theo thuyết



Hình 37

Chuyển động chu sai của quỹ đạo elip

tương đối gọi là *năng lượng phi tương đối Sommerfeld* hay *năng lượng của nguyên tử chưa bị nhiễu loạn*. Trị giá của năng lượng này chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính n . Do sự biến đổi tương đối tính của khối lượng điện tử nên ngoài số lượng tử chính n năng lượng của điện tử còn phụ thuộc vào số lượng tử phụ l .

Áp dụng thuyết tương đối để hiệu chỉnh khối lượng của điện tử, Sommerfeld đã tính ra năng lượng $E_{n,l}$ của điện tử ứng với số lượng tử chính n và số lượng tử phụ l :

$$E_{n,l} = -\frac{RhcZ^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right) \dots \right]$$

trong đó, hằng số α được gọi là *hằng số cấu tạo tinh vi Sommerfeld*:

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

Trong hệ thức trên, thừa số thứ nhất chính là biểu thức tính năng lượng phi tương đối hay năng lượng tính theo thuyết Bohr:

$$-\frac{RhcZ^2}{n^2} = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2 n^2} = E_B$$

và số hạng còn lại trong móc (thường được kí hiệu là ϵ)

$$\epsilon = \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right)$$

biểu thị sự hiệu chỉnh theo thuyết tương đối. Như vậy, ta có:

$$E_{n,l} = E_B (1 + \epsilon)$$

trong đó, số hạng hiệu chỉnh ϵ có giá trị rất nhỏ so với giá trị của E_B .

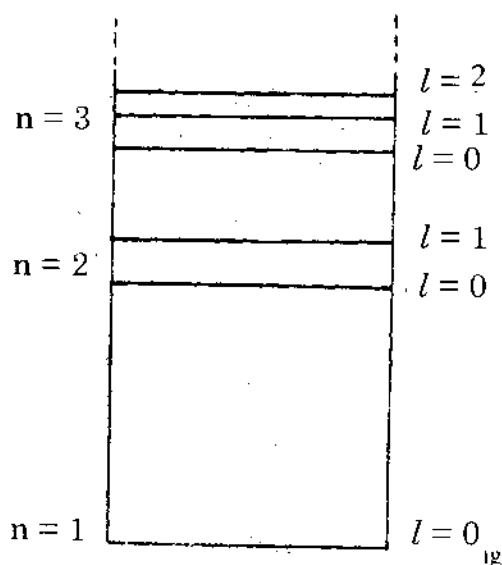
Nhìn vào biểu thức trên ta thấy ứng với giá trị xác định của n , về trị số tuyệt đối, ϵ càng lớn hơn thì l càng nhỏ. Vì năng lượng E có giá trị âm, nên ta thấy rằng năng lượng E càng bé (càng âm) khi l càng nhỏ, nghĩa là khi quỹ đạo càng dẹt. Trong cùng một lớp như vậy, quỹ đạo tròn có mức năng lượng cao nhất.

Hiệu số năng lượng giữa hai mức ứng với những quỹ đạo l và l' trong cùng một lớp n sẽ là:

$$\Delta E = E_{n,l} - E_{n,l'} = \frac{Rhc\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{l - l'}{(l+1)(l'+1)} \right)$$

Thí dụ, ứng với lớp L ($n = 2$) trong nguyên tử hiđrô ($Z = 1$) thì hiệu số ΔE của hai quỹ đạo $l = 1$ và $l = 0$ sẽ là:

$$\Delta E = \frac{Rhc\alpha^2}{2^4}$$



Hình 38
Sơ đồ các mức năng lượng
 $E_{n,l}$ (theo Sommerfeld)

Vì có thêm những mức năng lượng phụ nên ta dễ dàng thấy là sự tăng số vạch quang phổ. Ngoài ra, vì các mức năng lượng giữa các quỹ đạo trong cùng một lớp khác nhau rất ít nên các vạch quang phổ ứng với những bước nhảy điện tử từ quỹ đạo của cùng một lớp này sang những quỹ đạo của cùng một lớp khác nằm rất sát nhau. Người ta chỉ có thể quan sát được sự tách các vạch quang phổ này khi máy quang phổ được sử dụng có độ tán sắc lớn. Quang phổ thu được trong trường hợp đó gọi là *quang phổ tinh vi*.

II. HIỆU ỨNG ZEEMAN, HIỆU ỨNG STARK VÀ SỰ LƯỢNG TỬ HOÁ KHÔNG GIAN, SỐ LƯỢNG TỬ TỪ M_l

Khi nghiên cứu về quang phổ phát xạ nguyên tử, người ta nhận thấy rằng, nếu đặt chất phát xạ vào một từ trường hay một điện trường thì có những vạch quang phổ được tách thành hai hay nhiều vạch. Điều này có nghĩa là, dưới tác dụng của từ trường hay điện trường thì mỗi mức năng lượng $E_{n,l}$ có thể được tách ra làm nhiều mức khác nhau. Điện trường hay từ trường khi tác dụng vào nguyên tử như vậy đã làm xuất hiện thêm những trạng thái mới. Hiệu ứng từ được gọi là *hiệu ứng Zeeman* (De-man) do Zeeman tìm ra năm 1896. Hiệu ứng điện được gọi là *hiệu ứng Stark* (Xtác) do Stark khám phá ra năm 1910.

Theo Sommerfeld thì dưới tác dụng của điện trường E hay từ trường H vào lớp vỏ nguyên tử, mặt phẳng quỹ đạo được định hướng và sự định hướng này cũng được lượng tử hoá, nghĩa là đối với phương của từ trường hay điện trường (thường được gọi là phương z) mặt phẳng quỹ đạo chỉ được định hướng theo những phương xác định, qui định bởi điều kiện lượng tử. Ứng với cùng một số lượng tử l khi có tác dụng của điện trường hay từ trường những điện tử trên các quỹ đạo định hướng khác nhau sẽ có những năng lượng khác nhau. Đó là nguyên nhân sự tách mức năng lượng $E_{n,l}$ thành nhiều mức năng lượng nằm gần nhau.

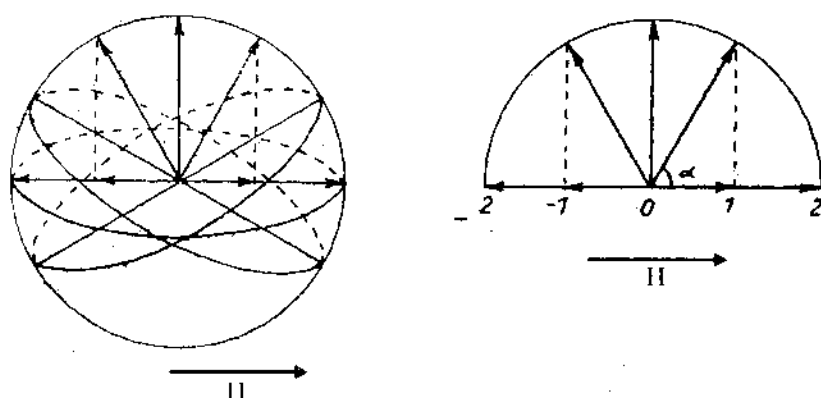
Chúng ta đã biết rằng, theo Sommerfeld, mômen động lượng quỹ đạo được xác định theo hệ thức :

$$M = l \frac{h}{2\pi}$$

Mômen này được biểu diễn bằng một vectơ có phương thẳng góc với mặt phẳng quỹ đạo. Nếu lấy đơn vị là $\frac{h}{2\pi}$ thì chiều dài của vectơ này sẽ bằng l .

Theo điều kiện lượng tử hoá của Sommerfeld thì khi có tác dụng của điện trường hay từ trường mặt phẳng quỹ đạo chỉ có thể nhận những vị trí sao cho hình chiếu của vectơ mômen động lượng quỹ đạo xuống phương của từ trường hay điện trường có trị số bằng số nguyên lần đơn vị lượng tử $\frac{h}{2\pi}$:

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (m_l = \text{số nguyên})$$



Hình 39
Sự định hướng của mặt phẳng quỹ đạo d ($l = 2$)

Nếu gọi α là góc tạo bởi phương của vectơ mômen động lượng và phương của từ trường hay điện trường (phương z), ta có thể viết :

$$m_l = l \cos \alpha$$

Số nguyên m_l được gọi là *số lượng tử từ*. Ứng với một giá trị của l , m_l có thể nhận được những giá trị : $m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l-1, l$ nghĩa là $2l+1$ giá trị.

Theo điều kiện lượng tử không gian trên ta thấy, khi có điện trường hay từ trường, đối với một quỹ đạo đặc trưng bằng số lượng tử l sẽ có $2l+1$ cách định hướng của mặt phẳng quỹ đạo.

Tuỳ theo sự định hướng này mà điện tử nhận những giá trị năng lượng hơi khác nhau. Vì vậy mỗi mức năng lượng $E_{n,l}$ được tách ra làm $2l+1$ phân mức khác nhau. Đó là nguyên nhân của sự tách vạch quang phổ khi có tác dụng của điện trường hay từ trường.

Ngược lại, khi không có tác dụng của từ trường hay điện trường, $2l+1$ mức năng lượng ứng với cùng số lượng tử l sẽ chập làm một. Người ta nói khi đó có sự *suy biến năng lượng* (bậc $2l+1$). Hiệu ứng Zeeman và Stark đã làm mất sự suy biến đó.

III. SỐ LƯỢNG TỬ SPIN M_s

Chúng ta đã biết, để giải thích cấu tạo tinh vi của các vạch quang phổ, Sommerfeld đã đưa thêm số lượng tử l . Ứng với mỗi mức năng lượng E_n của Bohr thì theo Sommerfeld sẽ có n mức năng lượng khác nhau $E_{n,l}$ ⁽¹⁾. Tuy nhiên, với những mức năng lượng này của Sommerfeld người ta vẫn chưa giải thích được một đặc điểm của quang phổ phát xạ nguyên tử là sự tồn tại những vạch kép hay nói chung là những vạch bội.

Để giải thích đầy đủ hơn về cấu tạo quang phổ, năm 1925 hai nhà bác học Hà-lan Uhlenbeck (U-len-bêch) và Goudsmit (Gao-smit) đã đưa ra giả thuyết cho rằng ngoài mômen động lượng quỹ đạo M đặc trưng bằng số lượng tử l , điện tử còn có một mômen động lượng phụ thêm được gọi là *mômen động lượng riêng, mômen động lượng spin hay spin* điện tử M_s ⁽²⁾. Mômen động lượng riêng này cũng được đặc trưng bằng một số lượng tử được gọi là *số lượng tử spin* s . $M_s = s \frac{h}{2\pi}$ (Chú ý : Theo cơ học lượng tử $M_s = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$. Từ thực nghiệm (thí nghiệm Stern (Stéc) – Gerlach (Ghe-lắc)), người ta xác định được là số lượng tử s ở đây chỉ nhận một giá trị $s = \frac{1}{2}$ và hình chiếu của vectơ mômen spin trên một phương z của

một trường nào đó chỉ có thể có hai giá trị $+\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ và $-\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$, nghĩa là $M_{s(z)} = m_s \frac{h}{2\pi}$ với $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (Hệ thức này được xác nhận bởi cơ học lượng tử).

⁽¹⁾ Sự phân mức năng lượng E_n thành $2l + 1$ phân mức đặc trưng bằng số lượng tử từ m_l chỉ xảy ra trong trường hợp đặc biệt, khi có tác dụng của điện trường hay từ trường. Trong trường hợp không có điện trường hay từ trường thì có sự suy biến năng lượng nghĩa là không có sự phân mức năng lượng này.

⁽²⁾ Một cách hình tượng Uhlenbeck và Goudsmit coi mômen động lượng spin xuất hiện do sự "tự quay" (tiếng Anh : *spin* = quay) của điện tử. Cũng như chuyển động của quả đất xung quanh mặt trời, ngoài chuyển động quỹ đạo, điện tử còn có chuyển động riêng "tự quay" hay chuyển động spin. Vì điện tử có một kích thước xác định nên khi chuyển động "tự quay" điện tử có một mômen chuyển động riêng M_s trên.

Trong chuyển động quỹ đạo, hình chiếu của mômen động lượng quỹ đạo trên phương của một điện trường hay từ trường ngoài được lượng tử hoá. Ở đây, dưới tác dụng của từ trường nội nguyên tử xuất hiện do chuyển động quỹ đạo của điện tử, mômen động lượng spin cũng được định hướng đối với phương z của từ trường nội nguyên tử trên và sự định hướng này cũng được lượng tử hoá $M_{s(z)} = m_s \frac{h}{2\pi}$ với $m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$. Tuy nhiên, chúng ta cần hiểu là chuyển động "tự quay" của điện tử thực tế là không thể có được.

Nếu giả dụ có hiện tượng tự quay thì ứng với giá trị của mômen trên, sự tính toán bằng các phương trình trên điện động lực học cho biết là những điểm xích đạo trên bề mặt của điện tử phải có một vận tốc lớn hơn vận tốc của ánh sáng đến khoảng 300 lần. Điều này hoàn toàn trái với lý thuyết tương đối của Einstein.

Quan điểm về sự "tự quay" hay cả về sự chuyển động quỹ đạo của điện tử cũng hoàn toàn trái với tinh thần của cơ học lượng tử.

Vì m_s chỉ nhận hai giá trị $+\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{2}$ nên theo thuyết này vectơ mômen động lượng spin chỉ có thể được định hướng hoặc là cùng chiều hoặc là ngược chiều với chiều của vectơ mômen động lượng quỹ đạo. Nói một cách khác, mômen động lượng toàn phần có giá trị bằng tổng hay hiệu giá trị của mômen quỹ đạo và mômen spin. Mômen này được đặc trưng bằng số lượng tử được gọi là số lượng tử nội với $j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$.

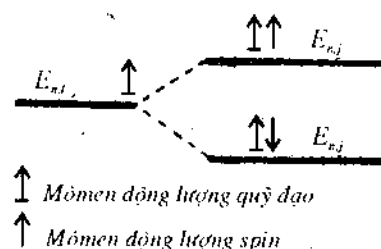
Trong trường hợp chung, ứng với mỗi giá trị của l sẽ có hai giá trị của j với $j = l + \frac{1}{2}$ và $j = l - \frac{1}{2}$.

Riêng trong trường hợp $l = 0$, vì không có mômen quỹ đạo nên cũng không có sự định hướng tương đối của mômen spin đối với mômen động lượng quỹ đạo. Khi đó j chỉ có một giá trị $j = \frac{1}{2}$.

Do sự tồn tại của mômen spin nên nói chung mỗi mức năng lượng $E_{n,l}$ được tách làm hai phân

mức nằm gần nhau $E_{n,j}$ với $j = l + \frac{1}{2}$ và $E_{n,j}$ với $j = l - \frac{1}{2}$.

Theo Uhlenbeck và Goudmit thì đó là nguyên nhân của sự xuất hiện các vạch kép trên quang phổ.



Hình 40
Hiệu ứng Spin

§5. Thành công và hạn chế của thuyết Borh – Sommerfeld

Suy rộng thuyết lượng tử năng lượng Planck, Bohr đã đưa ra tiên đề về sự lượng tử hoá mômen động lượng trong nguyên tử. Từ đó dẫn đến sự lượng tử hoá bán kính quỹ đạo, vận tốc, tần số, năng lượng của điện tử trong nguyên tử.

Đặc biệt là Bohr đã tìm ra được biểu thức tính năng lượng của điện tử trong nguyên tử H và trong những ion giống H :

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

Biểu thức này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán của cơ học lượng tử phi tương đối Schrodinger.

Để giải thích quang phổ nguyên tử và để giải thích tính chất bền vững của hệ thống nguyên tử, Bohr đã đưa ra tiên đề về quỹ đạo dừng trong nguyên tử.

Điều này hoàn toàn trái với tinh thần của vật lý học kinh điển. Ngược lại, mặc dù cơ học lượng tử không nói đến quỹ đạo nhưng kết quả của cơ học lượng tử cũng dẫn đến những trạng thái dừng trong nguyên tử, tức là những trạng thái mà điện tử có một năng

lượng xác định. Đối với H hoặc ion giống H, theo cơ học lượng tử phi tương đối, các giá trị năng lượng này, chính là những giá trị năng lượng thu được từ biểu thức trên.

Phát triển lí thuyết Bohr ; Sommerfeld, Uhlenbock và Goudsmit đã đưa ra những tiên đề bổ sung về quỹ đạo e-líp, về sự lượng tử hoá thành phần của mômen động lượng trên một phương xác định, về sự lượng tử hoá spin và từ đó dẫn đến những số lượng tử phụ l , số lượng tử từ m_l , số lượng tử spin m_s . Mặc dù với cách mô tả chuyển động của điện tử bằng những quỹ đạo không phù hợp với lí thuyết của cơ học lượng tử nhưng từ những cơ sở thực nghiệm, đặc biệt là từ những dữ kiện về quang phổ nguyên tử, lí thuyết Bohr (nói chung) đã phát hiện ra được các số lượng n, l, m_l, m_s , đặc trưng cho những trạng thái của điện tử trong nguyên tử, phù hợp với kết quả của cơ học lượng tử (Đối với các đại lượng cơ học như mômen động lượng, mômen spin, mômen từ, mômen từ spin, cơ học lượng tử cho những biểu thức hơi khác với biểu thức rút ra từ thuyết Bohr – Sommerfeld ; riêng đối với hợp phần của đại lượng trên trên một phương nào đó thì hai thuyết cho kết quả phù hợp ^(*))

Áp dụng lí thuyết tương đối của Einstein, Sommerfeld cũng đã thành công trong việc tìm ra biểu thức tính năng lượng của điện tử trên quỹ đạo elíp :

$$E_{n,l} = E_B (1 + \varepsilon) \text{ với } \varepsilon = \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right)$$

Kết hợp với tiên đề về spin của Uhlenbeck và Goudsmit, lí thuyết Bohr cũng đã giải thích và xác định được tần số những vạch quang phổ của nguyên tử H và những ion giống H.

Trên cơ sở của 4 số lượng nguyên tử n, l, m_l, m_s và trên cơ sở của nguyên lí Pauli, nguyên lí vững bền, quy tắc Hund, thuyết Bohr – Sommefeld cũng đã tính được số điện tử trên những lớp và phân lớp quỹ đạo bão hoà và trên cơ sở đó, giải thích được sự phân bố

^(*) Bohr-Sommerfeld

$$M = l \frac{h}{2\pi}$$

$$M_s = s \frac{h}{2\pi}$$

$$\hbar = l \mu_B$$

$$\hbar_s = \mu_B$$

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

$$\hbar_z = m_l \mu_B$$

$$\hbar_{sz} = m_s \frac{h}{2\pi}$$

Cơ học lượng tử

$$M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$\hbar = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

$$\hbar_s = 2\sqrt{s(s+1)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B$$

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

$$\hbar_z = m_l \mu_B$$

$$\hbar_{sz} = m_s \frac{h}{2\pi}$$

các điện tử trong nguyên tử của các nguyên tố, cũng như giải thích được sự phân bố một cách định tính các quy luật về sự biến đổi các tính chất của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn Mendeleev. Lí thuyết nguyên tử Bohr – Sommerfeld cũng được vận dụng trong lí thuyết về phân tử. Các thuyết Lewis (Li-uyt), Kossel (Côt-xen) về liên kết hoá học được xây dựng hoàn toàn trên cơ sở của lí thuyết nguyên tử Bohr – Sommerfeld.

Nhìn chung, chúng ta thấy thuyết nguyên tử Bohr-Sommerfeld đã có một đóng góp khá quan trọng trong quá trình phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử. Một mặt, nó chứng minh sự hạn chế của vật lí học kinh điển trong những hiện tượng nội nguyên tử và mặt khác lí thuyết Bohr đã xác minh tính chất lượng tử trong những hệ thống vi mô, đề xuất ra được nhiều vấn đề và thúc đẩy sự phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử-phân tử nói riêng cũng như lí thuyết về các hệ vật lí vi mô nói chung.

Tuy nhiên, bên cạnh những thành công trên, lí thuyết Bohr có nhiều khó khăn hay bế tắc trước hết là sự mâu thuẫn trong bản thân lí luận của lí thuyết, vì thuyết Bohr không phải là một lí thuyết nhất quán. Khi thì nó phủ nhận vật lí kinh điển, khi thì nó kết hợp lí thuyết của vật lí kinh điển với lí thuyết lượng tử một cách gò bó. Theo câu nói bông đùa của Bragg thì ngày thứ hai, thứ tư, thứ sáu, lí thuyết Bohr dùng những định luật kinh điển còn ngày thứ ba, thứ năm, thứ bảy lại sử dụng các định luật lượng tử. Một thuyết như vậy không thể coi là một lí thuyết hoàn chỉnh được. Vì vậy sau một số thành tựu ban đầu chính bản thân thuyết nguyên tử Bohr đã phát hiện sự thiếu sót của bản thân nó. Ngay cả đối với trường hợp đơn giản là trường hợp nguyên tử hiđrô, lí thuyết Bohr cũng chỉ xác định được tần số các vạch quang phổ chứ không tính được cường độ của chúng. Để tính cường độ các vạch quang phổ, lí thuyết Bohr đã mở rộng việc sử dụng nguyên lí tương ứng, nghĩa là áp dụng điện động lực học kinh điển trong cả các trường hợp ứng với những số lượng tử nhỏ.

Mọi cố gắng của lí thuyết Bohr để xây dựng lí thuyết về nguyên tử nhiều điện tử ngay cả đối với nguyên tử trung hoà hêli đứng ngay sau nguyên tử hiđrô với hai điện tử đều không đi đến thành công.

Chính vì những lí do trên mà sự phát triển của thuyết Bohr chỉ có thể được coi là một giai đoạn quá độ để đi đến cơ học lượng tử, một ngành cơ học mới, hoàn chỉnh, áp dụng cho mọi hệ vật lí vi mô.

CHƯƠNG IV

CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VÀ CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

§1. Khái niệm cơ sở về cơ học lượng tử

I. MỞ ĐẦU

Cuối thế kỉ XIX, sự phát triển của khoa học đã cho phép các nhà vật lí đi sâu vào lĩnh vực nghiên cứu về cấu tạo nguyên tử và những hiện tượng có liên quan đến các hạt có kích thước nguyên tử. Những cố gắng đầu tiên để giải thích nhiều đặc điểm phát hiện được trong lĩnh vực này bằng vật lí học kinh điển đều gặp khó khăn.

Sự mâu thuẫn giữa những định luật của vật lí học kinh điển và những dữ kiện thực nghiệm về sự phân bố năng lượng trên quang phổ của vật tuyệt đối đen hay nói chung về những hiện tượng hấp thụ và bức xạ năng lượng có liên quan đến sự dao động của những phân tử tích điện có kích thước nguyên tử đã dẫn đến thuyết lượng tử Planck. Thuyết lượng tử Planck là thuyết đầu tiên đã phát hiện ra tính chất gián đoạn hay tính chất lượng tử của năng lượng nói riêng và của các đại lượng cơ học nói chung, một tính chất đặc trưng cho thế giới của các hạt vi mô.

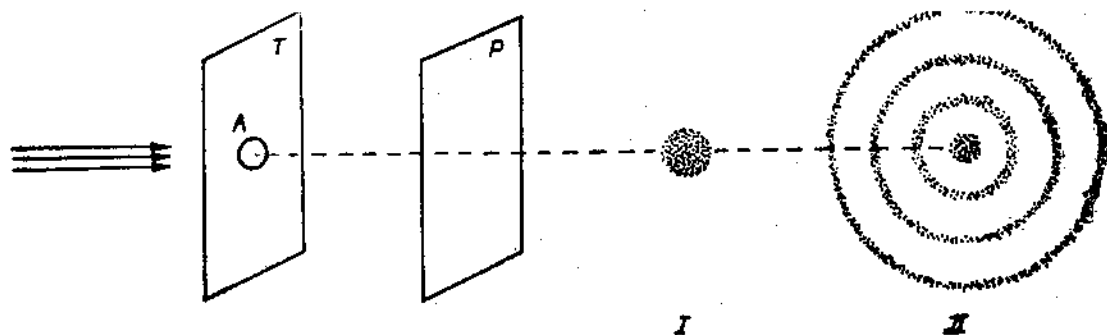
Áp dụng thuyết lượng tử vào quang học, Planck, Einstein đã đưa ra lí thuyết lượng tử hay thuyết hạt về ánh sáng và trên cơ sở đó người ta giải thích được hàng loạt vấn đề như hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton, quang phổ phát xạ nguyên tử mà lí thuyết sóng về ánh sáng không giải thích nổi.

Từ những kết quả thực nghiệm khám phá trong lĩnh vực nguyên tử, đặc biệt là từ các dữ kiện về quang phổ phát xạ nguyên tử trên và trên cơ sở của quan điểm lượng tử, Bohr và Sommerfeld đã đưa ra những điều kiện lượng tử cũng như một số tiên đề trái với tinh thần của vật lí học kinh điển và xây dựng nên mô hình nguyên tử Bohr-Sommerfeld. Như đã nói ở trên, thuyết Bohr – Sommerfeld đã có những đóng góp quan trọng trong quá trình phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử, đặc biệt là đã tổng hợp được những kết quả thực nghiệm trong lĩnh vực nguyên tử và đề xuất ra được các số lượng tử đặc trưng cho các trạng thái nguyên tử. Tuy nhiên, thuyết Bohr – Sommerfeld không phải là một lí thuyết hoàn chỉnh (những tiên đề đưa ra có tính chất nửa lí thuyết nửa kinh nghiệm) và cũng không phải là một lí thuyết nhất quán (một mặt thuyết này vẫn sử dụng các định luật kinh điển và mặt khác thì lại đưa ra những tiên đề trái với tinh thần của vật lí kinh điển). Vì vậy, sự phát triển lí thuyết Bohr – Sommerfeld chỉ được coi là một giai đoạn quá độ để đi đến một lí thuyết nhất quán hoàn chỉnh có cơ sở vững chắc hơn.

Trong những năm sau, thuộc đầu thế kỉ XX (1924) Louis de Broglie, nhà bác học Pháp đã mở rộng quan điểm về sự thống nhất giữa sóng và hạt của ánh sáng cho các hạt vật chất khác, đưa ra khái niệm sóng vật chất và hệ thức cơ bản của sóng vật chất, đặt nền móng cho ngành cơ học mới được gọi là *cơ học lượng tử*.

Để có một sự hình dung khái quát về sóng vật chất và về vị trí của cơ học lượng tử chúng ta xét thí nghiệm minh họa sau đây :

Ta đặt một tấm chắn T (h.41) có một lỗ tròn A và một phòng P song song với nhau. Trong thí nghiệm thứ nhất ta dùng những viên bi bắn thẳng góc với tấm chắn T và qua lỗ tròn A. Như chúng ta đã biết, vì chuyển động của viên bi tuân theo những định luật của cơ học kinh điển nên ta thấy ngay là những viên bi sẽ để lại những vết trên phòng P như hình I.



Hình 41

Sơ đồ minh họa về sự nhiễu xạ điện tử

Trong thí nghiệm thứ hai, ta thay những viên bi bằng những vi hạt như điện tử chẳng hạn và với lỗ tròn A đủ nhỏ thì trên phòng P ta sẽ thu được một hình ảnh khác hẳn. Ở đây ta sẽ không thu được hình I mà, giống như trường hợp ánh sáng, ta thu được những vân nhiễu xạ, đặc trưng cho một quá trình sóng (h.II). Trong cùng những điều kiện hoàn toàn như nhau, các điện tử không đến gặp phòng tại một điểm xác định mà được phân bố theo những qui luật có tính chất thống kê.

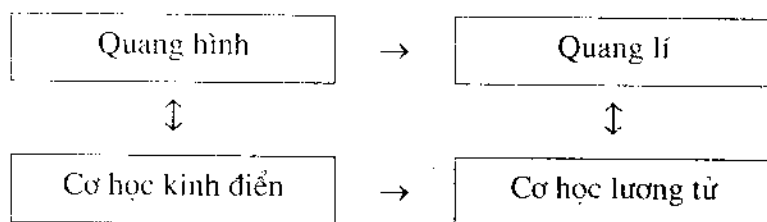
Qua thí nghiệm minh họa trên ^(*) ta thấy rõ là với cơ học kinh điển người ta không thể giải thích được hiện tượng nhiễu xạ điện tử trên và mọi cố gắng để giải thích những đặc điểm về chuyển động của các vi hạt bằng cơ học kinh điển đều đi đến thất bại.

Sự chuyển động của các vi hạt phải tuân theo những định luật khác với những định luật của cơ học kinh điển.

Xuất phát từ những đặc điểm của điện tử trong nguyên tử, từ tính chất sóng của các vi hạt, từ một số những sự tương tự giữa cơ và quang học và từ mối liên hệ giữa quang hình và quang sóng, năm 1926, nhà vật lý Schrodinger ⁽¹⁾ đã đề xuất ra ý kiến cho là phải xây dựng một ngành cơ học mới cho các vi hạt với một công cụ toán học mới. Sự tương quan giữa môn cơ học mới này và cơ học kinh điển phải giống như sự tương quan giữa quang sóng và quang hình. Đồng thời mối quan hệ giữa quang lý và môn cơ học này cũng tương tự như mối quan hệ giữa quang hình và cơ học kinh điển.

^(*) Trên thực tế muốn có hiện tượng nhiễu xạ điện tử ta phải dùng những mạng lưới nhiễu xạ tự nhiên trong tinh thể.

⁽¹⁾ Schrodinger (Srô-đin-gơ), người Áo, giáo sư trường đại học Berlin



Trên cơ sở đó và với sự sử dụng hệ thức De Broglie, Schroedinger đã tìm ra được phương trình cơ bản (phương trình Schroedinger) của ngành cơ học mới được gọi là *cơ học lượng tử*.

Cơ học lượng tử được phát triển nhờ những công trình của Heisenberg ⁽²⁾ Born ⁽³⁾, Dirac ⁽⁴⁾ ... và trở thành ngành cơ học tổng quát giải thích được những tính chất đặc thù của thế giới vi mô mà vật lí học kinh điển tỏ ra bất lực. Các định luật lượng tử trong thuyết lượng tử cũ trở thành trường hợp giới hạn của cơ học lượng tử với phạm vi ứng dụng giới hạn trong thế giới của những vật thể có kích thước lớn (thế giới vĩ mô).

Cơ học lượng tử là một môn cơ học hoàn chỉnh xây dựng trên một cơ sở lí thuyết vững chắc có hệ thống và nhất quán. Vì vậy trong vấn đề về cấu tạo nguyên tử, khác với thuyết Bohr-Sommerfeld, ngoài những giả thuyết cơ sở, cơ học lượng tử không cần phải đưa ra những qui tắc có tính chất nửa lí thuyết, nửa kinh nghiệm và kết hợp với những quan điểm của vật lí học kinh điển một cách gò bó.

Trong những phần dưới đây, chúng ta sẽ tìm hiểu một số luận điểm cơ bản và cách giải quyết bài toán về cấu tạo nguyên tử của cơ học lượng tử.

II. SÓNG VẬT CHẤT DE BROGLIE

Chúng ta đã biết, ánh sáng có tính chất nhị nguyên : sóng và hạt.

Tính chất sóng của ánh sáng thể hiện trong các hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa. Tính chất hạt của ánh sáng thể hiện trong các hiệu ứng quang điện, hiệu ứng Compton.

Giữa năng lượng E cũng như động lượng p của hạt ánh sáng (photon) và tần số ν cũng như bước sóng λ của sóng ánh sáng (sóng điện từ) có những hệ thức :

$$E = h\nu, \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

Xuất phát từ những đặc điểm của điện tử trong nguyên tử⁽⁵⁾, năm 1924, Louis de Broglie đã suy rộng tính chất nhị nguyên (sóng, hạt) cho các hạt vật chất bất kì khác như

⁽²⁾ Hai-den-bee, người Đức

⁽³⁾ Booc-nơ

⁽⁴⁾ Đê-rac

⁽⁵⁾ Trong diễn văn nhân dịp nhận giải thưởng Nobel (1929), De Broglie đã phát biểu về nguyên nhân đã dẫn ông đến quan niệm về sóng vật chất như sau : "... Sự xác định chuyển động bên của điện tử trong nguyên tử đã làm xuất hiện những số nguyên và về mặt này, những hiện tượng duy nhất có bao gồm những số

điện tử, neutron, proton v.v... và đưa ra giả thuyết cho rằng sự chuyển động của một hạt vật chất bất kỳ đều phải liên kết với một quá trình sóng gọi là *sóng vật chất*.

Cụ thể là, với mỗi chuyển động của một hạt *chuyển động* tự do với năng lượng E và động lượng p xác định, De Broglie đem liên kết với một sóng phẳng đơn sắc :

$$\psi(x, t) = ae^{i2\pi(vt - vx)}$$

trong đó, v là tần số và $\bar{v} = \frac{1}{\lambda}$ là số sóng của sóng vật chất trên. (Để đơn giản, ta chọn phương x trùng với phương truyền của sóng).

Theo De Broglie, tần số v cũng như bước sóng λ của sóng phẳng trên được xác định bởi năng lượng E và động lượng p của hạt bằng những hệ thức :

$$v = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{p}. \quad (1)$$

Những hệ thức này được gọi là những hệ thức *De Broglie* hay *những phương trình cơ bản của sóng vật chất De Broglie*.

Ta dễ dàng thấy rằng, những hệ thức De Broglie cho sóng vật chất chính là những hệ thức Einstein cho photon được viết theo thứ tự ngược lại ⁽²⁾.

Thay những hệ thức De Broglie vào phương trình sóng trên ta được :

$$\psi(x, t) = a \cdot e^{\frac{i2\pi}{h}(Et - px)}$$

Một sóng như vậy gọi là sóng *De Broglie*.

Đối với điện tử ($m_e = 9,1091 \cdot 10^{-28}g$) chuyển động trong một điện trường dưới một hiệu điện thế U (vì $\frac{1}{2} m_e v^2 = eU$), bước sóng De Broglie sẽ được tính theo hệ thức :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$$

nguyên trong vật lý học là những hiện tượng giao thoa và sóng đứng. Điều này làm cho tôi nảy ra ý kiến cho là không thể đơn thuần chỉ coi điện tử là hạt mà còn phải gán cho nó một hiện tượng tuần hoàn nữa ..."

⁽¹⁾ Nếu thay $\omega = 2\pi v$ và $k = 2\pi \bar{v}$, phương trình sóng và các hệ thức trên còn được viết dưới dạng :

$$\psi(x, t) = a \cdot e^{i(\omega t - kx)}$$

và

$$\omega = \frac{E}{\hbar}, \quad k = \frac{p}{\hbar} \quad \text{với } \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

⁽²⁾ Đối với ánh sáng, vì tính chất hạt được phát hiện sau tính chất sóng nên các đặc trưng của hạt (p, E) được xác định qua các đặc trưng của sóng (λ, v). Ngược lại, ở đây, đối với hạt vật chất, vì tính chất sóng được tìm ra sau, nên các đặc trưng sóng (λ, v) do đó được xác định qua các đặc trưng hạt (p, E).

Nếu tính λ ra angstrôm ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$), U ra vôn ta sẽ có :

$$\lambda (\text{A}) = \sqrt{\frac{150}{U(\text{V})}} = \frac{12,25}{\sqrt{U(\text{V})}}$$

Nếu điện tử có một động năng bằng 1 eV thì sóng liên kết với điện tử có bước sóng $\lambda = 12,25 \text{ \AA}$.

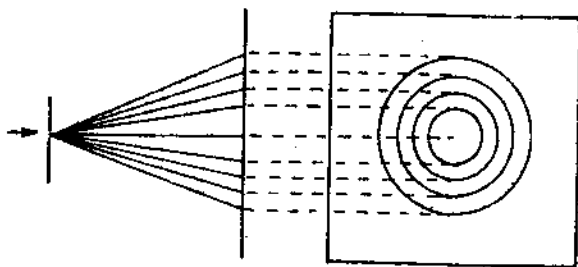
Với $U = 150 \text{ V}$, ta sẽ có : $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

Với $U = 1000 \text{ V}$, ta sẽ có : $\lambda = 0,38 \text{ \AA}$.

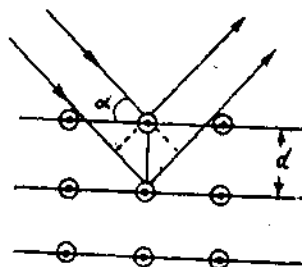
Giải thuyết về sóng vật chất De Broglie và hệ thức De Broglie sau đó (năm 1927) đã chứng minh bằng thực nghiệm qua thí nghiệm về hiện tượng nhiễu xạ điện tử của Davisson và Germer (Đa-vi-sơn, Gicc-mơ).

Thí nghiệm về hiện tượng nhiễu xạ điện tử cũng được thực hiện giống như thí nghiệm về hiện tượng nhiễu xạ tia X. Vì vậy trước khi đi đến thí nghiệm của Davisson và Germer ta nhắc lại hiện tượng nhiễu xạ của ánh sáng và của tia X.

Nếu cho một chùm sáng qua một lỗ hẹp có kích thước xấp xỉ bằng bước sóng của ánh sáng thì trên một phông đặt phía sau ta sẽ quan sát thấy những vòng tròn đồng tâm sáng tối, gọi là những vân nhiễu xạ (h.42). Hiện tượng nhiễu xạ là một đặc trưng cho quá trình sóng.



Hình 42
Hiện tượng nhiễu xạ ánh sáng



Hình 43
Mạng lưới tinh thể và phương trình Bragg

Vì bước sóng tia X rất nhỏ ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$), nên muốn có hiện tượng nhiễu xạ, người ta sử dụng mạng lưới nhiễu xạ tự nhiên bằng cách cho tia X đi qua một tinh thể, vì khoảng cách mạng lưới tinh thể cũng có kích thước vào khoảng kích thước của bước sóng tia X. (Phương pháp Laue hay phương pháp Debye-Scherrer). Từ những bức ảnh nhiễu xạ thu được, người ta có thể xác định được bước sóng λ của tia X theo phương trình Bragg (h.43) :

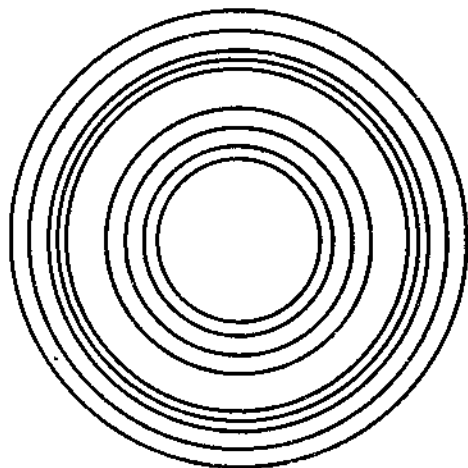
$$n \lambda = 2d \sin \alpha$$

Để chứng minh giả thuyết về sóng vật chất De Broglie, hai nhà bác học Mỹ Davisson và Germer đã áp dụng phương pháp trên, cho chiếu chùm điện tử qua một tinh thể niken

(Ni) và cũng nhận thấy có hiện tượng nhiễu xạ điện tử giống như trường hợp nhiễu xạ tia X. Hình 44 là ảnh nhiễu xạ điện tử qua một tấm bạc mỏng (động năng của điện tử trong thí nghiệm này bằng 36 keV).

Kết quả thực nghiệm cũng cho biết là bước sóng λ xác định được hoàn toàn phù hợp với trị số lí thuyết tính theo hệ thức De Broglie trên :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}}$$



Hình 14

Nhiễu xạ điện tử qua tinh thể bạc

Thí nghiệm Davisson và Germer như vậy đã chứng minh một cách hết sức vững vàng giả thuyết về sóng vật chất De Broglie. Hiện tại hiện tượng nhiễu xạ điện tử, nhiễu xạ neutron v.v... đã trở thành một sự kiện hiển nhiên quen thuộc và được sử dụng rộng rãi trong việc nghiên cứu cấu trúc các chất.

Ở đây chúng ta cần chú ý là tính chất sóng chỉ được thể hiện khi các hạt vật chất có khối lượng nhỏ (ví hạt) như điện tử, neutron v.v... Ngược lại, đối với những hạt có kích thước lớn (hạt vĩ mô), bước sóng λ tính theo hệ thức De Broglie có giá trị vô cùng bé (thí dụ một hạt có khối lượng là 1g chuyển động với một vận tốc là 1 cm/s thì λ có giá trị bằng $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27}$ cm) và do đó tính chất sóng trở nên hoàn toàn vô nghĩa.

Qua phần trên, chúng ta đã biết, các thí nghiệm đã chứng minh sự tồn tại của sóng De Broglie là một thực tế khách quan. Bây giờ chúng ta cần tìm hiểu về quan hệ giữa chuyển động của hạt và chuyển động của sóng liên kết với hạt.

Trước hết, ta xét trường hợp của một sóng phẳng đơn sắc với một tần số hoàn toàn xác định ν :

$$\psi(x, t) = ae^{i(2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda}))}$$

Đối với một sóng đơn sắc trên, vận tốc truyền sóng u (vận tốc pha) cũng được tính theo hệ thức $u = \lambda \nu$.

Thay $\lambda = \frac{h}{mv}$ và $v = \frac{mc^2}{h}$ vào hệ thức trên, ta có : $u \cdot v = c^2$.

Theo thuyết tương đối Einstein, mọi hạt vật chất không thể có vận tốc lớn hơn vận tốc của ánh sáng trong chân không. Vì vậy theo hệ thức trên, trừ trường hợp photon (vận tốc chuyển động của hạt cũng như vận tốc pha chính bằng c) còn đối với tất cả các hạt vật chất khác, vận tốc truyền sóng đều lớn hơn vận tốc của ánh sáng ($u > c$).

Điều đó có ý nghĩa là, trừ trường hợp photon còn nói chung đối với sóng đơn sắc De Broglie, vận tốc truyền sóng không trùng với vận tốc của hạt.

Sau đây chúng ta xét trường hợp một sóng gần đơn sắc được gọi là *nhóm sóng* hay *bó sóng* (xem chương II, §3, V). Một cách tổng quát ta hiểu nhóm sóng là sự chồng chất của nhiều sóng có số sóng chỉ khác nhau rất ít quanh trị số trung bình k . Ở đây trị số trung bình k được xác định từ hệ thức De Broglie $\left(p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \right)$:

$$\psi(x, t) = \int a(k) e^{i(\omega t - kx)} dk$$

Trong trường hợp nhóm sóng, vận tốc của trung tâm nhóm được gọi là vận tốc nhóm v_n :

$$v_n = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar}{2m} k^2 \right) = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v \quad (*)$$

Theo kết quả này ta thấy đối với nhóm sóng, mà số sóng trung tâm k có trị số được xác định từ hệ thức De Broglie, thì vận tốc chuyển động của hạt chính bằng vận tốc nhóm. Đến đây chúng ta có thể đi sâu hơn và tìm hiểu ý nghĩa vật lí của sóng vật chất De Broglie. Đầu tiên với một quan điểm còn mang nhiều tính chất kinh điển, người ta đồng nhất hạt với sóng (bó sóng) và coi chính các hạt như là được tạo thành từ các sóng, phân bố trong một phạm vi nào đó trong không gian. Tuy nhiên, vì vận tốc pha phụ thuộc vào số sóng ($u = \frac{\hbar k}{2m}$) nên khi

nói đến nhóm sóng người ta phải nghĩ đến sự tán sắc, sự “tan rã” hay sự “chảy lan” của các nhóm sóng trong không gian. Ngoài ra khi nói đến sóng người ta cũng nghĩ đến hiện tượng khúc xạ, phản xạ. Điều đó có nghĩa là nếu đồng nhất hạt với sóng người ta phải nghĩ đến sự tăng kích thước của hạt lên vô hạn, sự không bền hay sự chia nhỏ các hạt.

Điều này vi phạm đến nguyên lí không thể phân chia các hạt hay tính nguyên tử của các hạt, vì trong việc quan sát các hiện tượng trong thế giới vi mô, những hạt sơ đẳng như điện tử, neutron luôn luôn tác dụng như một cái gì nguyên vẹn, một cái gì toàn bộ.

Đối với ánh sáng (hay đối với bức xạ nói chung) thì theo thuyết sóng, cường độ ánh sáng tỉ lệ với bình phương môđun của sóng điện từ hay bình phương biên độ của cường độ

(*) Từ hệ thức De Broglie $\hbar\omega = E$, ta có $\hbar\omega = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, và từ đó : $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$

điện trường. Mặc khác, theo thuyết hạt thì cường độ ánh sáng lại được xác định bởi số photon. Như vậy, số photon tại một vị trí nào đó được xác định bởi bình phương biên độ của sóng ánh sáng và đối với một photon thì bình phương biên độ hay cường độ của sóng điện từ xác định xác suất tìm thấy photon tại toạ độ tương ứng.

Cũng tương tự như vậy, đối với sóng vật chất, theo sự giải thích của Born (1926) thì cường độ của sóng De Broglie tỉ lệ với xác suất tìm thấy hạt tại vị trí tương ứng trong không gian.

Xác suất $d\omega$ tìm thấy hạt trong một phần tử thể tích dV sẽ được tính bằng :

$$d\omega = |\psi|^2 dV = \psi\psi^* dV$$

và mật độ xác suất của hạt sẽ xác định bằng hệ thức :

$$\frac{d\omega}{dV} = |\psi|^2$$

Ta thấy sóng De Broglie mô tả một cách thống kê chuyển động của hạt. Nó xác định xác suất tìm thấy hạt vật chất tại một thời điểm và tại một vị trí nào đó trong không gian. Sau này, bằng phương pháp điện tử kí người ta đã chứng minh bằng thực nghiệm giả thuyết trên của Born.

III. HỆ THỨC BẤT ĐỊNH HEISENBERG

Trong cơ học kinh điển, khi khảo sát chuyển động của các hạt người ta phải nói đến quỹ đạo của chúng. Khi nói đến quỹ đạo người ta nghĩ đến sự phụ thuộc của toạ độ vào thời gian. Điều đó cũng có nghĩa là sự thừa nhận rằng tại một thời điểm xác định hạt có một toạ độ xác định và một động lượng xác định. Toạ độ xác định vị trí của hạt và động lượng p xác định sự chuyển động hay sự thay đổi vị trí của hạt.

Tuy nhiên, khi nói đến tính chất sóng của hạt thì khái niệm quỹ đạo không còn ý nghĩa nữa. Theo hệ thức De Broglie :

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

thì p là một hàm số của bước sóng λ . Dù rằng bản chất thế nào chăng nữa thì λ cũng không thể là hàm số của toạ độ. Câu nói “độ dài sóng hay bước sóng tại toạ độ x bằng λ ” không còn ý nghĩa, vì khi nói đến sóng người ta nghĩ đến một quá trình tuần hoàn với một chu kì xác định. Chu kì hay bước sóng λ không thể là một đại lượng biến thiên theo toạ độ hay thời gian. Cũng tương tự, ta cũng không thể nói “tần số dao động của một con lắc tại một thời điểm t là ν ”, vì rằng chính khi định nghĩa về khái niệm tần số ta đã giả thiết rằng cần phải theo dõi nhiều dao động của con lắc (*). Vì vậy, theo hệ thức trên, p không thể là một hàm số của toạ độ. Trong thế giới vi mô, câu nói “động lượng của hạt tại toạ độ x bằng p ” cũng không có ý nghĩa. Điều đó có ý nghĩa là khi thừa nhận tính chất sóng của hạt thì toạ độ và động lượng không thể đồng thời có giá trị xác định.

(*) Sự so sánh của Mandelstam

Kết luận trên được diễn tả qua một hệ thức gọi là *hệ thức bất định Heisenberg* được Heisenberg tìm ra năm 1927 :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar$$

trong đó, Δx là mức độ không xác định hay độ bất định của toạ độ x và Δp_x là độ bất định của thành phần động lượng trên trục tạo độ x .

(Đối với các toạ độ y, z và các thành phần động lượng tương ứng p_y, p_z ta cũng có hệ thức tương tự : $\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar$ và $\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar$).

Theo hệ thức này, nếu toạ độ của hạt càng được xác định (Δx càng nhỏ) thì động lượng của hạt càng kém xác định ($\Delta p_x \approx 0$) thì động lượng hoàn toàn bất định ($\Delta p_x \approx \infty$), và ngược lại nếu động lượng có giá trị xác định ($\Delta p_x \approx 0$) thì toạ độ hoàn toàn bất định ($\Delta x \approx \infty$).

Hệ thức Heisenberg là một trong số những luận đề cơ bản của cơ học lượng tử (*) và là một trong những hệ quả căn bản nhất phản ánh tính chất sóng của các hạt vật chất chuyển động. Nó cũng nói lên tính chất thống kê của cơ học lượng tử.

Cơ học lượng tử không nói đến quỹ đạo hay vị trí xác định của hạt mà chỉ nói đến xác suất khám phá ra hạt tại một vị trí nào đó hay xác suất mà toạ độ của hạt nhận một giá trị xác định. Các đại lượng như toạ độ, động lượng v.v... nói chung không nhận những giá trị xác nhận mà chỉ nhận những giá trị tuân theo định luật xác suất.

Sự mô tả có tính chất xác suất hay tính chất thống kê là một đặc điểm của cơ học lượng tử.

Vì hệ thức bất định Heisenberg phản ánh thuộc tính sóng của các hạt vật chất chuyển động nên trong những trường hợp mà hạt có động lượng rất lớn, nghĩa là trong những trường hợp mà tính chất sóng không quan trọng thì hệ thức bất định không có ý nghĩa thực tế. Khi ấy người ta có thể mô tả chuyển động của hạt bằng quỹ đạo, nghĩa là vẫn áp dụng các định luật của cơ học kinh điển. Như vậy, hệ thức bất định có thể dùng làm tiêu chuẩn xác định giới hạn phạm vi ứng dụng của cơ học kinh điển.

Dưới đây ta xét một số ví dụ :

1. Trường hợp điện tử trong nguyên tử H :

($m_e \approx 9.10^{-31}$ g, kích thước của nguyên tử : $d \approx 10^{-8}$ cm). Theo hệ thức Heisenberg, ta có :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \text{ hay } \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{\hbar}{m} \text{ và } \Delta x = \frac{\hbar}{m \cdot \Delta v}$$

(*) Chẳng những đối với toạ độ và động lượng, trong cơ học lượng tử ta sẽ thấy nhiều đại lượng khác cũng có mối quan hệ "trừ khử lẫn nhau" như trên. Bằng lí thuyết người ta chứng minh tính chất này bằng cách dựa vào tính chất của toán tử không giao hoán : Hai đại lượng L và M không thể đồng thời có giá trị xác định khi và chỉ khi chúng được biểu diễn bởi những toán tử $\hat{L}$ và $\hat{M}$ không giao hoán với nhau ($\hat{L}\hat{M} \neq \hat{M}\hat{L}$).

Vì $\hbar = 1,0545 \cdot 10^{-27} \text{ ec.s}$, nên $\frac{\hbar}{m} \approx 1,6 \text{ cm}^2/\text{s}$. Trong trường hợp này, mặc dù ta cho

Δv một giá trị vào cỡ vận tốc của ánh sáng ($\Delta v = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$), nghĩa là lớn hơn nhiều so với giá trị số có thể có của điện tử (theo thuyết tương đối $v < c$) thì độ bất định về tọa độ Δx vẫn có giá trị lớn hơn 10^{-8} cm (vẫn có kích thước của nguyên tử). Điều đó có nghĩa là, ở đây tọa độ và động lượng không đồng thời có giá trị xác định. Khái niệm quỹ đạo như vậy không còn có nghĩa nữa và sự chuyển động của hạt trong trường hợp này không tuân theo những qui luật của cơ học kinh điển.

2. Trái lại, đối với chuyển động của các hạt vĩ mô như viên đạn, hòn bi vì khối lượng của hạt có giá trị rất lớn nên theo hệ thức Heisenberg $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{\hbar}{m}$, Δx và Δv có thể có

giá trị vô cùng nhỏ so với giá trị của chính tọa độ và vận tốc của hạt. Do đó, tọa độ và vận tốc của hạt có thể đồng thời nhận những giá trị xác định. Sự chuyển động của hạt khi ấy có thể được mô tả bằng những quỹ đạo xác định và hoàn toàn tuân theo những định luật của cơ học kinh điển.

Từ những kết quả trên chúng ta có một số nhận xét sau :

1. Cơ học kinh điển là trường hợp giới hạn của cơ học lượng tử khi giá trị của hằng số Planck trở nên rất nhỏ so với giá trị của các đại lượng cơ học cùng thứ nguyên đặc trưng cho hạt cần khảo sát (người ta thường nói cơ học kinh điển là trường hợp giới hạn của cơ học lượng tử khi $\hbar \rightarrow 0$).

2. Sự xuất hiện cơ học lượng tử không có nghĩa là sự bác bỏ hoàn toàn lí thuyết cơ học kinh điển. Trong quá trình phát triển biện chứng của khoa học, chúng ta thấy luôn luôn xuất hiện những thuyết mới, thường là những thuyết tổng quát hơn chứa đựng cả thuyết cũ và các thuyết cũ trở nên là trường hợp giới hạn của thuyết mới.

3. Vấn đề tọa độ và động lượng không nhận đồng thời những giá trị xác định được biểu thị thông qua hệ thức Heisenberg là một vấn đề thuộc về nguyên tắc trong cơ học lượng tử cũng như định luật bảo toàn năng lượng được phát biểu dưới dạng phủ nhận sự tồn tại của động cơ vĩnh cửu trong nhiệt động học. Hệ thức Heisenberg không nói gì đến sự hạn chế khả năng nhận thức của con người.

IV. HÀM SỐNG

Trong cơ học lượng tử người ta thừa nhận tiên đề (tiên đề 1) sau :

Mỗi trạng thái của một hệ vật lí vĩ mô (hệ lượng tử) được đặc trưng bằng một hàm xác định phụ thuộc vào tọa độ và thời gian $\psi(r, t)$ được gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái. (*)

(*) Trong trường hợp đơn giản hạt chuyển động tự do với động lượng xác định p thì $\psi(r, t)$ là một sóng phẳng đơn sắc. Còn nói chung $\psi(r, t)$ là một hàm phức tạp cần xác định.

Mọi thông tin về hệ lượng tử chỉ có thể thu được từ hàm sóng $\psi(r, t)$ mô tả trạng thái của hệ.

Theo tiên đề trên, ứng với hai trạng thái khác nhau sẽ có hai hàm sóng khác nhau đặc trưng cho hai trạng thái đó. Trong cơ học lượng tử $\psi(r, t)$ và $c\psi(r, t)$ không được coi là hai hàm khác nhau. Người ta nói hàm sóng chỉ xác định được đến một thừa số không đổi.

Như chúng ta đã biết, dựa trên cơ sở thực nghiệm người ta thừa nhận đề nghị của Born : *Bình thường môđun của hàm sóng biểu thị mật độ xác suất tìm thấy hạt tại toạ độ tương ứng.*

Xác suất tìm thấy hạt trong phần tử thể tích dV chung quanh một điểm nào đó trong không gian sẽ bằng

$$d\omega = |\psi|^2 dV = \psi \cdot \psi^* dV.$$

và mật độ xác suất sẽ được tính theo hệ thức :

$$\frac{d\omega}{dV} = |\psi|^2$$

Nếu lấy tích phân của $|\psi|^2$ trong toàn bộ không gian ta sẽ có xác suất tìm thấy hạt trong toàn không gian. Đây là xác suất của một biến cố chắc chắn. Theo lí thuyết xác suất thì xác suất này bằng 1. Do đó ta có :

$$\int |\psi|^2 dV = 1$$

Điều kiện này được gọi là *điều kiện chuẩn hoá* của hàm sóng và hàm sóng thoả mãn điều kiện này được gọi là *hàm định chuẩn* hay *hàm chuẩn hoá*.

Ngoài ra, ứng với ý nghĩa vật lí trên, hàm sóng ψ phải thoả mãn một số điều kiện sau :

1. *Tính đơn trị* : Vì $|\psi|^2$ biểu thị mật độ xác suất của hạt và xác suất là một đại lượng hoàn toàn xác định nên ψ phải là một hàm đơn trị của toạ độ, nếu không, tại một toạ độ xác định ta sẽ thu được nhiều giá trị xác suất và điều này hoàn toàn không có ý nghĩa vật lí.

2. *Tính hữu hạn* : Vì xác suất là hữu hạn nên hàm sóng ψ phải hữu hạn tại mọi vị trí.

3. *Tính liên tục* : Vì trạng thái của hệ lượng tử phải biến đổi liên tục trong không gian, nên hàm sóng ψ mô tả trạng thái của hạt phải là một hàm liên tục.

Cuối cùng, xuất phát từ bản chất sóng, trong cơ học lượng tử người ta thừa nhận một nguyên lí được gọi là *nguyên lí chồng chất trạng thái*, một trong những nguyên lí cơ bản của cơ học lượng tử.

Theo nguyên lí này nếu một hệ lượng tử nào đó có thể ở những trạng thái mô tả bởi những hàm sóng $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ thì nó cũng có thể ở trạng thái biểu diễn bởi một hàm sóng ψ viết dưới dạng tổ hợp tuyến tính của các hàm sóng trên :

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n = \sum_n c_n\psi_n$$

trong đó, $c_1, c_2 \dots$ là những số tùy ý.

Nếu những trạng thái tham gia sự chồng chất khác nhau rất ít thì thay cho tổng ở trên ta sẽ có một tích phân.

Nguyên lí chồng chất phản ánh tính chất độc lập của một trạng thái này đối với một trạng thái khác.

Một hệ quả rất quan trọng được rút ra từ nguyên lí này là : mỗi trạng thái bất kì biểu diễn bằng hàm sóng $\psi(r, t)$ có thể coi là sự chồng chất của những sóng De Broglie

$\psi(r, t) = c \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(Et - pr)}$ đặc trưng cho các trạng thái của các hạt có động lượng p xác định hay nói chung là sự chồng chất những trạng thái mà trong đó có một đại lượng cơ học nào đó có một giá trị xác định.

V. TOÁN TỬ

1. Định nghĩa

Theo định nghĩa, *toán tử* là một phép toán (*) cần phải thực hiện lên một hàm số để thu được một hàm số khác.

Thí dụ khi cho toán tử lũy thừa bậc hai, được biểu diễn bằng $()^2$, tác dụng lên một hàm số, chẳng hạn $u(x) = x + a$ ta thu được một hàm số mới $v(x) = x^2 + 2ax + a^2$.

$$(x + a)^2 = x^2 + 2ax + a^2$$

Dưới đây là một thí dụ về toán tử :

Bảng 7

<i>Toán tử</i>	<i>Hàm số</i>	<i>Hàm số mới</i>
Toán tử nhân c	$x^3 + 2x$	$cx^3 + 2cx$
Toán tử lũy thừa $()^2$	$x + a$	$x^2 + 2ax + a^2$
Toán tử căn số $\sqrt{\quad}$	x^4	x^2
Toán tử vi phân $\frac{d}{dx}$	$x^3 + a$	$3x^2$

Người ta thường kí hiệu các toán tử bằng $\hat{A}, \hat{F}, \hat{L}, \hat{M} \dots$ và viết các kết quả dưới dạng một phương trình :

Toán tử Hàm số = Hàm số mới

(*) Mathematische Vorschrift (Đức) ; mathematical procedure (Anh)

$$\hat{L}u(x) = v(x)$$

Trong những phần sau, các hàm số $u(x)$, $v(x)$ được viết đơn giản là u , v .

2. Tổng các toán tử

Tổng các toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là một toán tử $\hat{C}$ sao cho kết quả tác dụng của nó lên một hàm tùy ý bằng tổng các kết quả tác dụng của các toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ lên hàm đó.

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}, \text{ nếu } \hat{C}u = \hat{A}u + \hat{B}u$$

Thí dụ, nếu $\hat{A} = i \frac{\partial}{\partial x}$ và $\hat{B} = x$, thì từ hệ thức trên ta có: $\hat{C} = i \frac{\partial}{\partial x} + x$.

3. Tích các toán tử

Tích hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là một toán tử $\hat{C}$ hay $\hat{C}'$ sao cho:

$$\hat{C}u = \hat{A}(\hat{B}u)$$

hay
$$\hat{C}'u = \hat{B}(\hat{A}u)$$

Toán tử $\hat{C}$ được kí hiệu là $\hat{A} \hat{B}$ và toán tử $\hat{C}'$ được kí hiệu là $\hat{B} \hat{A}$.

Thí dụ, nếu $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ và $\hat{B} = x$ (với $u = u(x)$) ta sẽ có:

$$\hat{C}u \text{ hay } \hat{A} \hat{B}u = \hat{A}(\hat{B}u) = \frac{d}{dx}(xu) = x \frac{du}{dx} + u \quad (1)$$

và
$$\hat{C}'u \text{ hay } \hat{B} \hat{A}u = \hat{B}(\hat{A}u) = x \left(\frac{d}{dx}u \right) = x \frac{du}{dx} \quad (2)$$

Từ (1) ta suy ra: $\hat{C} = \hat{A} \hat{B} = x \frac{d}{dx} + 1$.

Từ (2) ta suy ra: $\hat{C}' = \hat{B} \hat{A} = x \frac{d}{dx}$.

Ta thấy trong thí dụ này

$$\hat{C} \neq \hat{C}' \text{ hay } \hat{A} \hat{B} \neq \hat{B} \hat{A}$$

nghĩa là tích hai toán tử phụ thuộc vào thứ tự của các thừa số. Ở đây, người ta nói $\hat{A}$ và $\hat{B} \left(\frac{d}{dx} \text{ và } x \right)$ là hai toán tử *không giao hoán*.

Trong trường hợp ngược lại, nếu $\hat{C} = \hat{C}'$ hay $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ ta nói $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là hai toán tử giao hoán.

Người ta gọi kí hiệu $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ (kí hiệu là $[\hat{A}, \hat{B}]$) là *giao hoán tử* của hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$. Như vậy, nếu hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là giao hoán thì ta có : $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$.

Trong trường hợp ngược lại, nếu $\hat{A}$ và $\hat{B}$ không giao hoán, ta có :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0.$$

Thí dụ về các toán tử giao hoán :

$$c \text{ và } \frac{d}{dx},$$

$$x \text{ và } \frac{\partial}{\partial y},$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \text{ và } \frac{\partial}{\partial y},$$

Những qui tắc được thiết lập trên cho phép ta thực hiện các phép tính cộng, trừ, nhân với các toán tử giống hệt như khi thực hiện với các số đại số thông thường, chỉ trừ một điểm là trong trường hợp chung, đối với những toán tử không giao hoán, ta không thể thay đổi thứ tự các thừa số. Thí dụ :

$$\hat{C} = (\hat{A} - \hat{B})(\hat{A} + \hat{B}) = \hat{A}^2 + \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} - \hat{B}^2,$$

chứ không phải là $\hat{A}^2 - \hat{B}^2$.

4. Luỹ thừa của toán tử

Luỹ thừa toán tử $\hat{A}$ chẳng hạn được định nghĩa như sau :

$$\hat{A}^2 u = \hat{A}(\hat{A}u)$$

$$\hat{A}^3 u = \hat{A}[\hat{A}(\hat{A}u)], \text{ v.v...}$$

Thí dụ, $\hat{A} = \frac{d}{dx}$ thì $\hat{A}^2 = \frac{d^2}{dx^2}$.

5. Toán tử tuyến tính

Một toán tử $\hat{L}$ là một toán tử tuyến tính nếu hai hệ thức sau đây được nghiệm đúng :

$$\hat{L}(u + v) = \hat{L}u + \hat{L}v$$

$$\hat{L}(a u) = a \hat{L}u \quad (a \text{ là một hằng số})$$

Hai điều kiện trên có thể tóm tắt dưới một hệ thức duy nhất sau đây :

$$\hat{L}(a u + b v) = a \hat{L}u + b \hat{L}v \quad (a, b \text{ là những hằng số})$$

Đối với những toán tử tuyến tính, ta có định lý : “Nếu hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ là tuyến tính thì tổ hợp tuyến tính của chúng.

$$\hat{S} = c_1 \hat{A} + c_2 \hat{B}$$

và tích chúng của nhân với một số :

$$\hat{P} = c \hat{A} \hat{B}$$

(trong đó c_1, c_2 và c là những hằng số tùy ý)

cũng là những toán tử tuyến tính.

Thí dụ về những toán tử tuyến tính:

– Toán tử nhân (với một số, một biến số hay một hàm số thứ dụ hàm $U(x, y, z)$).

– Toán tử tích phân .

– Toán tử vi phân : $\frac{d}{dx}, \frac{d^2}{dx^2}, \text{ v.v...}$

– Toán tử Laplace :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

– Toán tử Hamilton :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z)$$

Ngược lại, những toán tử $()^n, \sqrt{}, \dots$ ($n \neq 1$) là những toán tử phi tuyến tính.

6. Các hàm riêng và trị riêng của toán tử

Nếu có phương trình :

$$\hat{L}u = Lu$$

trong đó, $\hat{L}$ là một toán tử nào đó, L là một tham số và u là một hàm thỏa mãn phương trình trên ($u \neq 0$), thì L được gọi là *trị riêng*, u được gọi là *hàm riêng* và phương trình trên được gọi là *phương trình trị riêng* của toán tử $\hat{L}$.

Trong cơ học lượng tử ta thường gặp những phương trình trị riêng mà trong đó $\hat{L}$ là một toán tử vi phân và phương trình trên là một phương trình vi phân tuyến tính và thuần nhất. Giải phương trình này tức là tìm những hàm riêng u và những trị riêng L .

Tập hợp những trị riêng L của toán tử $\hat{L}$ gọi là *phổ trị riêng* của toán tử đó.

Trong trường hợp phương trình trị riêng $\hat{L}u = Lu$ chỉ có những nghiệm với một số giá trị chọn lọc, gián đoạn, rời rạc của L ta nói có một *phổ gián đoạn*. Ngược lại, khi L có thể nhận những giá trị liên tục, ta nói có một *phổ liên tục*.

Trong trường hợp riêng nếu ứng với một trị riêng ta có một hàm riêng xác định thì với phổ gián đoạn người ta thường viết :

$$\hat{L}u_1 = L_1 u_1$$

$$\hat{L}u_2 = L_2 u_2$$

.....

$$\hat{L}u_n = L_n u_n$$

Trong nhiều trường hợp thì ứng với cùng một trị riêng L_n ta có nhiều hàm riêng khác nhau. Nếu có f hàm riêng khác nhau cùng ứng với một trị riêng L_n ta nói L_n có sự suy biến bậc f :

$$\hat{L}u_{n_1} = L_n u_{n_1}$$

$$\hat{L}u_{n_2} = L_n u_{n_2}$$

.....

$$\hat{L}u_{n_r} = L_n u_{n_r}$$

Đối với một phương trình vi phân tuyến tính, nghiệm của phương trình chỉ được xác định một cách duy nhất trong trường hợp cho trước một số điều kiện mà trong toán học kinh điển gọi là *điều kiện bờ*. Khi đã có điều kiện bờ thì nói chung phương trình vi phân $\hat{L}u = Lu$ chỉ có nghiệm với một số giá trị gián đoạn của L , nghĩa là ta có một *phổ gián đoạn*.

Để cụ thể hoá về bài toán trị riêng trên, người ta thường lấy thí dụ *bài toán kinh điển về dao động của một sợi dây căng*, có hai đầu gắn chặt (dây đàn).

Nếu gọi S là biên độ của dao động thì như chúng ta đã biết, phương trình chuyển động có dạng :

$$\frac{d^2 S}{dx^2} + k^2 S = 0$$

Ở đây như vậy $\hat{L} = \frac{d^2}{dx^2}$ và $L = k^2$. Nếu gọi l là chiều dài của dây thì ta sẽ có $0 \leq x \leq l$.

Vì cả hai đầu dây gắn chặt nên biên độ ở đấy bằng không và ta có điều kiện bờ :

$$1. \quad S = 0 \text{ khi } x = 0 \text{ hay } S(0) = 0.$$

2. $S = 0$ khi $x = l$ hay $S(l) = 0$.

Khi chưa chú ý đến điều kiện bờ, nghiệm của phương trình trên có dạng tổng quát :

$$S(x) = a \cos kx + b \sin kx$$

– Từ điều kiện (1) : $S(0) = 0$, ta có :

$$a \cos k(0) + b \sin k(0) = 0$$

Vì $\cos(0) = 1$ nên muốn đẳng thức trên được nghiệm đúng, a phải bằng không.

Từ điều kiện (2) : $S(l) = 0$, ta có :

$$b \sin(kl) = 0$$

(khi $b = 0$, đẳng thức trên được nghiệm đúng nhưng khi đó ta có nghiệm tầm thường : $S(x) \equiv 0$).

Như vậy, đẳng thức trên được nghiệm đúng khi $\sin(kl) = 0$ hay $kl = n\pi$. Do đó, ta được những trị riêng L gián đoạn :

$$L = k^2 = n^2 \frac{\pi^2}{l^2}, \text{ với } n = 1, 2, 3, \dots$$

và những hàm riêng tương ứng :

$$S(x) = b \sin n \frac{\pi}{l} x,$$

(với $n = 0$ ta có nghiệm tầm thường).

Ứng với những trị riêng $L_1 = 1^2 \frac{\pi^2}{l^2}$, $L_2 = 2^2 \frac{\pi^2}{l^2} \dots$ ta có những trạng thái dao động của dây căng :

$$S_1 = b \sin \left(1 \cdot \frac{\pi}{l} x \right), S_2 = b \sin \left(2 \cdot \frac{\pi}{l} x \right), \dots$$

Trong cơ học lượng tử, những điều kiện bờ thường không phát biểu một cách cụ thể như trong bài toán kinh điển, nhưng xuất phát từ những ý nghĩa vật lý của ψ ta suy ra một số yêu cầu tự nhiên đối với hàm sóng (đơn trị, giới nội, liên tục) và những điều kiện này tương đương với những điều kiện bờ trong bài toán kinh điển. Những điều kiện trên sẽ dẫn đến kết quả là, nói chung những nghiệm có đủ những tính chất trên chỉ tồn tại với một số giá trị chọn lọc, gián đoạn của L ($L_1, L_2, \dots, L_n$).

Ta sẽ thấy, trong cơ học lượng tử, ứng với mỗi đại lượng cơ học L (năng lượng, momen động lượng v.v...) có một toán tử $\hat{L}$. Giải phương trình trị riêng :

$$\hat{L}\psi = L\psi$$

có nghĩa là tìm những giá trị khả dĩ của đại lượng L và những hàm sóng ψ mô tả những trạng thái của hệ ứng với những giá trị trên.

Trong trường hợp L nhận những giá trị gián đoạn $L_1, L_2, \dots, L_n$ và phụ thuộc vào những số nguyên $n, l, \dots$ nào đó ta nói đại lượng L được lượng tử hoá và các số nguyên n, l , được gọi là các số lượng tử.

7. Những định lý về hàm riêng của toán tử tuyến tính

1. Nếu u_n là hàm riêng của toán tử tuyến tính $\hat{L}$ ứng với trị riêng L_n và a là một hằng số tùy ý $\neq 0$ thì au_n cũng là hàm riêng của $\hat{L}$ ứng với cùng trị riêng L_n .

Thực vậy, theo giả thiết ta có :

$$\hat{L}u_n = L_n u_n$$

Nhân hai vế với a :

$$a\hat{L}u_n = aL_n u_n$$

và do tính chất tuyến tính của $\hat{L}$ ta có : $\hat{L}(au_n) = L_n(au_n)$.

Đó là điều phải chứng minh.

2. Trong trường hợp L_n là một trị riêng suy biến của một toán tử tuyến tính $\hat{L}$ nghĩa là ứng với một trị riêng L_n có f hàm riêng $u_{n_1}, u_{n_2}, \dots, u_{n_f}$:

$$\hat{L}u_{n_1} = L_n u_{n_1},$$

$$\hat{L}u_{n_2} = L_n u_{n_2},$$

.....

$$\hat{L}u_{n_f} = L_n u_{n_f}$$

thì bất cứ một tổ hợp tuyến tính nào của các hàm riêng trên cũng là hàm riêng của toán tử $\hat{L}$ ứng với trị riêng L_n .

Thực vậy, theo định nghĩa về toán tử tuyến tính ta có :

$$\hat{L}(a_1 u_{n_1} + a_2 u_{n_2} + \dots + a_f u_{n_f}) = a_1 \hat{L}u_{n_1} + a_2 \hat{L}u_{n_2} + \dots + a_f \hat{L}u_{n_f}$$

Nhưng từ giả thiết trên và từ định lý 1 ta sẽ có :

$$\hat{L}(a_1 u_{n_1} + a_2 u_{n_2} + \dots + a_f u_{n_f}) = L_n (a_1 u_{n_1} + a_2 u_{n_2} + \dots + a_f u_{n_f}).$$

Điều đó có nghĩa là, tổ hợp :

$$(a_1 u_{n_1} + a_2 u_{n_2} + \dots + a_f u_{n_f})$$

cũng là hàm riêng của toán tử $\hat{L}$ ứng với trị riêng L_n .

3. Điều kiện cần và đủ để hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ có cùng chung những hàm riêng là hai toán tử ấy giao hoán với nhau.

Điều kiện cần :

$$\text{Giả thiết : } \begin{cases} \hat{A}u = au & (1) \\ \hat{B}u = bu & (2) \end{cases}$$

Kết luận : $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$.

Chứng minh :

Từ giả thiết, ta có :

$$\hat{B}\hat{A}u = \hat{B}(\hat{A}u) = \hat{B}(au) = a\hat{B}u = abu$$

$$\hat{A}\hat{B}u = \hat{A}(\hat{B}u) = \hat{A}(bu) = b\hat{A}u = bau = abu.$$

Do đó : $\hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{B}$

Điều kiện đủ :

$$\text{Giả thiết : } \begin{cases} \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} & (1) \\ \hat{A}u = au & (2) \end{cases}$$

Kết luận : $\hat{B}u = bu$

Chứng minh :

Từ giả thiết (1) và (2) ta có :

$$\hat{B}\hat{A}u = \hat{B}(\hat{A}u) = \hat{B}(au) = a\hat{B}u.$$

$$\hat{B}\hat{A}u = \hat{A}\hat{B}u.$$

Do đó : $\hat{A}\hat{B}u = a\hat{B}u$

Ta đặt : $\hat{B}u = v$ (3)

và như vậy ta có : $\hat{A}v = av$ (4)

Theo (2) u là hàm riêng của $\hat{A}$ ứng với giá trị riêng a . Nhưng theo (4) $v (= \hat{B}u)$ cũng là hàm riêng của $\hat{A}$ ứng với trị riêng a . Vì đây không phải là trường hợp suy biến nên như vậy u và v trùng nhau. Như đã biết, khi nói u và v trùng nhau ta hiểu u và v có thể sai khác nhau một hằng số. Do đó ta có thể viết $v = bu$, và như vậy theo (3) ta có :

$$\hat{B}u = bu$$

Đó là điều phải chứng minh.

8. Toán tử tuyến tính tự liên hợp

Một toán tử tuyến tính được gọi là tự liên hợp (hermitic) nếu nó thỏa mãn đẳng thức :

$$\int v^* \hat{L} u dx = \int u \hat{L}^* v^* dx \quad (\text{với mọi } u \text{ và } v)$$

trong đó, tích phân lấy theo tất cả cảnh giới biến thiên của biến số x .

(Phép tự liên hợp như vậy rút về việc hoán vị các hàm u và v^* và thay $\hat{L}$ bằng $\hat{L}^*$).

Thí dụ :

$$\hat{L} = i \frac{d}{dx}, \quad (\hat{L}^* = -i \frac{d}{dx}; dx^* = dx; u, v = 0 \text{ tại } \pm \infty).$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} v^* \hat{L} u dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} v^* i \frac{d}{dx} u dx = i v^* u \Big|_{-\infty}^{+\infty} - i \int_{-\infty}^{+\infty} u \frac{dv^*}{dx} dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} u \hat{L}^* v^* dx \quad (\text{vì } v^*(\pm \infty) = u^*(\pm \infty) = 0) \end{aligned}$$

Như vậy, $\hat{L} = i \frac{d}{dx}$ là toán tử tự liên hợp.

Ngược lại, $\hat{L} = \frac{d}{dx}$ không phải là toán tử tự liên hợp.

Những thí dụ khác về toán tử hermitic (*)

(*) Đối với toán tử hermitic ta có một số định lý sau :

1. Nếu $\hat{L}$ là toán tử hermitic và c là một hằng số thực thì toán tử $\hat{F} = c\hat{L}$ cũng là toán tử hermitic.

Thí dụ : Toán tử $-i \frac{\partial}{\partial x}$ là toán tử hermitic, do đó toán tử $-i \hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ($= \hat{P}_x$) cũng là toán tử hermitic.

2. Tích của hai toán tử hermitic cũng là toán tử hermitic nếu hai toán tử trên giao hoán với nhau.

Từ định lý này ta suy ra hệ quả : Nếu toán tử $\hat{L}$ là toán tử hermitic thì $\hat{L}^2$ cũng là toán tử hermitic.

Thí dụ : Toán tử $-i \frac{\partial}{\partial x}$ là toán tử hermitic, do đó toán tử $\left(-i \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ cũng là toán tử hermitic.

Ngoài ra theo định lý 1 thì toán tử $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ cũng là toán tử hermitic ($c = -1$).

3. Tổng của những toán tử hermitic cũng là toán tử hermitic.

Thí dụ : Những toán tử $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ là những toán tử hermitic, do đó toán tử $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$

(toán tử Laplace) cũng là toán tử hermitic.

$$\hat{L} = x \quad (\text{Phép nhân với biến số thực } x)$$

$$\hat{L} = U(x, y, z) \quad (U \text{ là một hàm thực của } x, y, z)$$

$$\hat{L} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{Toán tử động lượng } \hat{P}_x)$$

$$\hat{L} = \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{L} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta \quad (\text{Toán tử Laplace})$$

$$\hat{L} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (\text{Toán tử động năng})$$

$$\hat{L} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z) \quad (\text{Toán tử Hamilton})$$

9. Hàm riêng và trị riêng của toán tử liên hợp

Định lý 1 : Các trị riêng của toán tử tự liên hợp là thực.

Thực vậy, theo giả thiết ta có :

$$\hat{L} \psi_n = L_n \psi_n \quad (1)$$

$$\hat{L}^* \psi_n^* = L_n^* \psi_n^* \quad (2)$$

$$\int \psi_n^* \hat{L} \psi_n dx = \int \psi_n^* \hat{L}^* \psi_n^* dx \quad (3)$$

Từ (1) ta có :

$$\int \psi_n^* \hat{L} \psi_n dx = \int \psi_n^* L_n \psi_n dx = L_n \int \psi_n^* \psi_n dx \quad (4)$$

Từ (2) và (3) ta có :

$$\int \psi_n^* \hat{L} \psi_n dx = \int \psi_n^* L_n^* \psi_n^* dx = L_n^* \int \psi_n^* \psi_n dx \quad (5)$$

So sánh (4) và (5) ta được : $L_n = L_n^*$.

Một số chính bằng liên hiệp phức của nó, thì phải thực.

Định lý 2 : Những hàm riêng của một toán tử tự liên hợp $\hat{L}$ ứng với những trị riêng khác nhau hợp thành một hệ hàm trực giao.

Theo định nghĩa, hai hàm v và u được gọi là trực giao nếu có $\int v^* u dx = \int u^* v dx = 0$. Ở đây, nếu gọi ψ_n và ψ_m là hai hàm riêng bất kỳ ứng với những trị riêng L_n và L_m , ta cần phải chứng minh : $\int \psi_m^* \psi_n dx = 0$.

Thật vậy, theo giả thiết, ta có :

$$\hat{L} \psi_m = L_m \psi_m \quad (6)$$

$$\hat{L} \psi_n = L_n \psi_n, (L_m \neq L_n) \quad (7)$$

Từ (6) ta có :

$$\hat{L}^* \psi_m^* = L_m^* \psi_m^* = L_m \psi_m^* \quad (8)$$

Nhân (7) với ψ_m^* và (8) với ψ_n rồi trừ đi cho nhau ta được :

$$\psi_m^* \hat{L} \psi_n - \psi_n \hat{L}^* \psi_m^* = (L_n - L_m) \psi_m^* \psi_n \quad (9)$$

Lấy tích phân đẳng thức này theo tất cả cảnh giới biến thiên của các biến số, ta có :

$$\int \psi_m^* \hat{L} \psi_n dx - \int \psi_n \hat{L}^* \psi_m^* dx = (L_n - L_m) \int \psi_m^* \psi_n dx$$

Vì theo giả thiết $\hat{L}$ là toán tử tự liên hợp, nên vế trái bằng không. Do đó ta có :

$$(L_n - L_m) \int \psi_m^* \psi_n dx = 0$$

Vì $L_n \neq L_m$ nên $\int \psi_m^* \psi_n dx = 0$.

Đó là điều phải chứng minh ^(*)

10. Hệ hàm trực chuẩn

Một hàm ψ được chuẩn hoá về đơn vị, nếu :

$$\int \psi^* \psi dx = 1$$

Trong trường hợp hàm ψ chưa chuẩn hoá :

$$\int \psi^* \psi dx = N, \quad (N < \infty)$$

thì có thể chuẩn hoá như sau :

^(*) Trong trường hợp có sự suy biến : có f hàm riêng khác nhau $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots, \psi_m, \dots, \psi_f$ ứng với cùng một giá trị riêng L thì vì $L_n = L_m = L$ nên theo sự chứng minh trên ta chưa thể kết luận các hàm trên là trực giao với nhau. Tuy nhiên, ta có thể lập những tổ hợp tuyến tính của chúng (cũng là hàm riêng của $\hat{L}$) trực giao với nhau.

Hàm đặc biệt trên được gọi là *hàm Dirac*, thường được kí hiệu là $\delta(x - a)$ hay $\delta(x)$ khi $a = 0$.
Hàm Dirac là hàm riêng của toán tử toạ độ $\hat{x}$ có những tính chất sau :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1; \quad \delta(x - a) = \begin{cases} 0 & \text{với } x \neq a \\ \infty & \text{với } x = a \end{cases};$$

$$\int_c^d f(x) \delta(x - a) dx = \begin{cases} f(a) & \text{nếu } c < a < d \\ 0 & \text{nếu } a < c \text{ hay } a > d. \end{cases}$$

11. Hệ hàm đầy đủ

Một hệ hàm $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_n(x), \dots$ được gọi là một hệ hàm đầy đủ, nếu một hàm bất kì $\psi(x)$ có thể khai triển thành chuỗi tuyến tính theo những hàm của hệ :

$$\psi(x) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x) + \dots = \sum_n c_n \psi_n(x).$$

Những hằng số $c_1, c_2, \dots, c_n$ được gọi là *những hệ số khai triển của chuỗi*.

Nếu hệ hàm $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$ là hệ hàm trực giao thì ta có thể xác định dễ dàng các hệ số khai triển trên của chuỗi.

Thực vậy, muốn xác định c_m ta nhân phương trình trên với ψ_m^* thuộc hệ và lấy tích phân theo toàn không gian :

$$\int \psi_m^* \psi dx = c_1 \int \psi_m^* \psi_1 dx + c_2 \int \psi_m^* \psi_2 dx + \dots +$$

$$+ c_m \int \psi_m^* \psi_m dx + \dots + c_n \int \psi_m^* \psi_n dx.$$

Vì theo giả thiết hệ hàm là trực giao nên tất cả các tích phân ở vế phải đều bằng không, trừ tích phân $c_m \int \psi_m^* \psi_m dx$. Như vậy, ta có :

$$c_m = \frac{\int \psi_m^* \psi dx}{\int \psi_m^* \psi_m dx}$$

Ngoài ra, nếu hệ hàm là chuẩn hoá thì :

$$c_m = \int \psi_m^* \psi dx$$

Ta đã biết các hàm riêng của toán tử tự liên hợp lập thành một hệ trực giao. Nếu hệ hàm này được chuẩn hoá và là một hệ đầy đủ thì đối với phổ gián đoạn, một hàm bất kì $\psi(x)$ có thể triển khai thành chuỗi những hàm riêng của toán tử tự liên hợp đó :

$$\psi(x) = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n = \sum_n c_n \psi_n$$

$$c_n = \int \psi_n^* \psi(x) dx$$

Đây là một trong những đặc tính rất quan trọng của toán tử tự liên hợp.

Đối với phổ liên tục, một hàm $\psi(x)$ bất kỳ có thể biểu diễn theo các hàm riêng dưới dạng :

$$\psi(x) = \int c(L) \psi_L(x) dL$$

và các hệ số $c(L)$ được xác định bằng :

$$c(L) = \int \psi_L^*(x) \psi(x) dx$$

VI. BIỂU DIỄN CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ HỌC BẰNG TOÁN TỬ

Chúng ta đã biết, toán tử là một phép toán nào đó thực hiện lên các hàm số.

Để có thể thu được những giá trị của một đại lượng cơ học từ hàm sóng, trong cơ học lượng tử, người ta thừa nhận dưới hình thức một tiên đề (tiên 2) là :

Ứng với mỗi đại lượng cơ học L có một toán tử tự liên hợp $\hat{L}$ tác dụng lên hàm sóng ψ :

$$L \rightarrow \hat{L}$$

Khi đó, giữa các toán tử cũng có những hệ thức giống như các hệ thức giữa các đại lượng kinh điển.

Việc xác định dạng của các toán tử ứng với các đại lượng cơ học được thực hiện như sau :

Trước hết thừa nhận ^(*):

1. Toán tử tọa độ chính là tọa độ (toán tử nhân) :

$$\hat{r} = r \quad (\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z)$$

2. Toán tử của động lượng có dạng :

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla \quad \left(\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

Sau đó, theo tiên đề trên, với sự thừa nhận là giữa các toán tử cũng có những hệ thức giống như những hệ thức giữa các đại lượng cơ học trong vật lí kinh điển, người ta xác định dạng của các toán tử ứng với các đại lượng cơ học khác.

Thí dụ, ứng với những hệ thức $\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}$; $M_z = xp_y - yp_x$; $T = \frac{p^2}{2m}$, ta có :

Toán tử mômen động lượng : $\hat{M} = \hat{r} \times \hat{p} = -i\hbar \mathbf{r} \nabla$

Toán tử của thành phần mômen động lượng M_z :

$$\hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

^(*) Dạng của toán tử các đại lượng cơ học có thể được xác định một cách chặt chẽ trên cơ sở của lí thuyết nhóm.

Toán tử động năng :

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Dưới đây là dạng của một số toán tử quan trọng :

Toán tử tọa độ : $\hat{r} = r$; $\hat{x} = x$; $\hat{y} = y$; $\hat{z} = z$.

Toán tử thế năng :

$$\hat{U}_{(x,y,z)} = U_{(x,y,z)}$$

Toán tử động lượng :

$$\hat{p} = -i\hbar \nabla; \quad \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}.$$

Toán tử mômen động lượng :

$$\begin{aligned} \hat{M} &= -i\hbar \vec{r} \times \nabla; & \hat{M}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{M}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); & \hat{M}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

Toán tử bình phương mômen động lượng :

$$\begin{aligned} \hat{M}^2 &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \\ &= -\hbar^2 \left[\left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Toán tử động năng :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \text{ hay } \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta,$$

Toán tử Hamilton :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U.$$

VII. NHỮNG TRỊ RIÊNG CỦA TOÁN TỬ VÀ CÁC GIÁ TRỊ KHẢ DĨ CỦA ĐẠI LƯỢNG CƠ HỌC

Trong cơ học lượng tử người ta cũng thừa nhận tiên đề sau (tiên đề 3) :

Tập hợp những trị riêng của toán tử $\hat{L}$ là đồng nhất với tập hợp tất cả những giá trị khả dĩ của đại lượng cơ học L .

Nói một cách khác, tiên đề này có nghĩa là, mỗi đại lượng cơ học chỉ có thể có những giá trị được chứa trong phổ các trị riêng của toán tử của nó.

Tiên đề này như vậy đã đem lại cho những trị riêng của các toán tử dùng trong cơ học lượng tử một ý nghĩa vật lí và cho phép ta tìm được mọi giá trị có thể có của mỗi đại lượng cơ học trong những điều kiện cụ thể của bài toán.

Như chúng ta đã biết :

Phổ các giá trị có thể là *liên tục*; khi đó mọi giá trị L (thuộc phổ) đều là những giá trị khả dĩ.

Phổ có thể là *gián đoạn*; khi đó đại lượng L chỉ có thể có những giá trị gián đoạn, rời rạc : $L_1, L_2, \dots, L_n$ ứng với những hàm riêng $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Trong trường hợp này người ta nói đại lượng L được *lượng tử hoá*.

Lí thuyết nguyên tử Bohr – Sommerfeld không có những phương pháp tổng quát để giải quyết nói chung vấn đề tìm những giá trị khả dĩ của các đại lượng cơ học và nói riêng vấn đề lượng tử hoá những giá trị của các đại lượng này.

Cơ học lượng tử đã hoàn toàn giải quyết được vấn đề trên bằng cách chuyển vấn đề này thành bài toán thuần tuý toán học, tìm những hàm riêng và trị riêng của những toán tử biểu diễn những đại lượng cơ học.

Đến đây chúng ta cũng dễ dàng thấy là, trong cơ học lượng tử, sở dĩ phải dùng lớp toán tử đặc biệt là toán tử tự liên hợp để biểu diễn các đại lượng vật lí là vì toán tử tự liên hợp có những trị riêng là những trị thực, phù hợp với những giá trị thực của đại lượng cơ học.

Dưới đây ta xét bài toán trị riêng của toán tử động lượng $\hat{p}_x$ làm ví dụ :

Phương trình trị riêng ở đây có dạng :

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_{p_x}(x) = p_x \psi_{p_x}(x) \quad (\text{vì } \hat{p}_x = i\hbar \frac{d}{dx})$$

Để tìm hàm riêng và trị riêng của $\hat{p}$ ta giải phương trình trên :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{ip_x}{\hbar} \psi$$

$$\frac{d\psi}{\psi} = \frac{ip_x}{\hbar} dx$$

Lấy tích phân và gọi $\ln c$ là hằng số tích phân, ta có :

$$\ln \psi = \frac{i}{\hbar} p_x x + \ln c$$

$$\ln \frac{\psi}{c} = \frac{i}{\hbar} p_x x$$

$$\frac{\psi}{c} = e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$$

114
113
112
111
110
109
108
107
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
95
94
93
92
91
90
89
88
87
86
85
84
83
82
81
80
79
78
77
76
75
74
73
72
71
70
69
68
67
66
65
64
63
62
61
60
59
58
57
56
55
54
53
52
51
50
49
48
47
46
45
44
43
42
41
40
39
38
37
36
35
34
33
32
31
30
29
28
27
26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

$$\psi_{p_x}(x) = ce^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$$

Hàm chuẩn hoá có dạng :

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$$

Đây chính là hàm riêng của toán tử động lượng $\hat{p}_x$ với trị riêng p_x hợp thành một phổ liên tục những trị thực ^(*). Những trị này chính là những trị khả dĩ của động lượng.

VIII. GIÁ TRỊ TRUNG BÌNH CỦA MỘT ĐẠI LƯỢNG CƠ HỌC

Trong cơ học lượng tử người ta thừa nhận (tiên đề 4) là ở một trạng thái của hệ lượng tử đặc trưng bằng hàm sóng ψ thì giá trị trung bình $\bar{L}$ của một đại lượng cơ học L (thí dụ toạ độ, động lượng...) được xác định bởi hệ thức :

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi dx$$

Thí dụ :

$$\bar{x} = \int \psi^* x \psi dx^{(*)}; \quad \bar{p}_x = \int \psi^* (-i\hbar \frac{d}{dx}) \psi dx$$

Tiên đề này như vậy đã liên hệ toán tử của đại lượng cơ học và các giá trị trung bình của đại lượng đó.

Dựa vào tính chất tự liên hợp của toán tử $\hat{L}$ ta có thể viết hệ thức trên dưới dạng :

$$\bar{L} = \int \psi \hat{L}^* \psi^* dx$$

và do đó :

$$\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi dx$$

So sánh hệ thức này với công thức tổng quát trên, ta có :

$$\bar{L} = \bar{L}$$

Điều này có nghĩa là, *giá trị trung bình của mọi đại lượng biểu diễn bằng toán tử tự liên hợp là một giá trị thực.*

Trong cơ học lượng tử người ta gọi

$$\Delta L = L - \bar{L}$$

^(*) Trị thực được chứng minh từ điều kiện giới nội của hàm sóng.

^(*) Biểu thức tính giá trị của $\bar{x}$ và $\bar{p}_x$ có thể tìm ra một cách trực tiếp từ ý nghĩa vật lí của hàm sóng. Vì vậy thực ra tiên đề 4 chỉ là sự tổng quát hoá của biểu thức cho giá trị trung bình của $\bar{x}$ và $\bar{p}$.

là độ lệch của một giá trị L nào đó của đại lượng L so với giá trị trung bình và $\overline{(\Delta L)^2} = \overline{(L - \bar{L})^2}$ (trung bình của bình phương độ lệch) là *độ lệch toàn phương trung bình*. Đại lượng này đặc trưng cho độ lệch chung cho toàn bộ các giá trị của L .

Vì $\Delta L = L - \bar{L}$ nên $\widehat{\Delta L} = \hat{L} - \bar{L}$.

Ngoài ra, vì $(\Delta L)^2 = (L - \bar{L})^2$ nên toán tử ứng với $(\Delta L)^2$ sẽ là :

$$(\widehat{\Delta L})^2 = (\hat{L} - \bar{L})^2$$

Từ hệ thức tổng quát về giá trị trung bình, ta có :

$$(\overline{\Delta L})^2 = \int \psi^* (\widehat{\Delta L})^2 \psi dx$$

Như vậy, khi biết toán tử $\hat{L}$ ta xác định được cả $(\overline{\Delta L})^2$ (Độ lệch toàn phương trung bình).

Hệ thức trên còn có thể viết :

$$(\overline{\Delta L})^2 = \int \psi^* \widehat{\Delta L} (\widehat{\Delta L} \psi) dx$$

Vì L là một số thực nên $\widehat{\Delta L}$ cũng là một toán tử tự liên hợp. Do đó, ta có :

$$(\overline{\Delta L})^2 = \int (\widehat{\Delta L} \psi) (\widehat{\Delta L}^* \psi^*) dx = \int |\widehat{\Delta L} \psi|^2 dx$$

Vì bình phương môđun của một hàm không thể âm nên ta có $|\widehat{\Delta L} \psi|^2 \geq 0$ và như vậy :

$$(\overline{\Delta L})^2 \geq 0$$

Độ lệch toàn phương trung bình luôn luôn dương hoặc bằng không.

IX. NHỮNG TRẠNG THÁI ψ MÀ Ở ĐÓ ĐẠI LƯỢNG CƠ HỌC L CÓ GIÁ TRỊ XÁC ĐỊNH

Ta đã biết độ lệch toàn phương trung bình luôn luôn dương hoặc bằng không :

$$(\overline{\Delta L})^2 \geq 0$$

Trong trường hợp, đại lượng vật lí L không nhận những giá trị xác định mà chỉ nhận những giá trị tuân theo định luật xác suất thì :

$$(\overline{\Delta L})^2 > 0$$

Bây giờ ta xét xem, với điều kiện nào, với trạng thái như thế nào, một đại lượng cơ học L có một giá trị xác định.

Ta kí hiệu trạng thái đó là ψ_L . Nếu L là một đại lượng xác định thì nó có một giá trị không đổi :

$$L = \bar{L}$$

Giá trị trung bình của đại lượng đó chính là nó.

Do đó ta có : $\Delta L = 0$

hay $(\overline{\Delta L})^2 = 0$

Nghĩa là : $\int |\widehat{\Delta L} \psi_L|^2 dx = 0$

Vì biểu thức dưới dấu tích phân trên là một đại lượng dương nên ta suy ra :

$$\int |\widehat{\Delta L} \psi_L|^2 dx = 0$$

Vì bình phương môđun của một hàm phức chỉ bằng không khi chính hàm ấy bằng không, nên :

$$\widehat{\Delta L} \psi_L = 0$$

hay $(\hat{L} - \bar{L}) \psi_L = (\hat{L} - L) \psi_L = 0$

Do đó ta có :

$$\hat{L} \psi_L = L \psi_L$$

Điều đó có nghĩa là :

Những trạng thái ψ_L mà ở đó một đại lượng vật lí L có giá trị xác định là những trạng thái thoả mãn phương trình trị riêng của toán tử ứng $\hat{L}$.

Nói một cách khác, điều trên cũng có nghĩa là, nếu hệ lượng tử ở vào trạng thái ψ , với ψ là hàm riêng của ψ_L của toán tử $\hat{L}$ thì đại lượng L có một giá trị xác định L .

Trong phần trên ta đã giải phương trình trị riêng của toán tử động lượng $\hat{p}_x$; những hàm riêng thu được có dạng :

$$\psi_{p_x}(x) = c \cdot e^{\frac{i}{\hbar} p_x x}$$

Ta giả dụ nếu những trạng thái của một hệ lượng tử đặc trưng bằng hàm sóng $\psi(x)$ trùng với những hàm riêng trên của toán tử động lượng $\hat{p}_x$ thì động lượng p_x của hệ sẽ có những giá trị xác định.

Bài toán tìm những trạng thái riêng ψ_L và những giá trị của đại lượng L khi hệ ở những trạng thái riêng đó, như vậy rút lại là bài toán giải phương trình trị riêng của toán tử $\hat{L}$.

Như đã nói ở phần trên, **phổ các giá trị riêng** của các toán tử có thể là liên tục hay gián đoạn.

Trong cơ học lượng tử, **những yêu cầu về hàm sóng** (giới nội, liên tục và đơn trị) thường dẫn đến kết quả là **trong nhiều trường hợp** những nghiệm thoả mãn các điều kiện trên chỉ tồn tại với một số **giá trị gián đoạn** nào đó của $L : L_1, L_2, \dots, L_n$. Khi đó ta có sự lượng tử hoá đại lượng L .

Trong cơ học lượng tử, **một phương trình đặc biệt quan trọng** là phương trình trị riêng của toán tử năng lượng $\hat{H}$:

$$\hat{H} \psi_E = E \psi_E$$

Khi một hệ lượng tử ở **những trạng thái** ψ_E thoả mãn phương trình trị riêng trên thì năng lượng của hệ có **những giá trị xác định**. (Phương này chính là phương trình Schroedinger cho những trạng thái dừng.)

Việc giải phương trình này, **trong những bài toán cụ thể** (thí dụ bài toán về nguyên tử hiđrô), có nghĩa là tìm **những trạng thái** ψ_E ($\psi_{E1}, \psi_{E2}, \dots, \psi_{En}$) trong đó năng lượng của hệ có **những giá trị xác định** và **những giá trị năng lượng** E của hệ ($E_1, E_2, \dots, E_n$) khi hệ ở những trạng thái trên.

X. XÁC SUẤT ĐỂ MỘT ĐẠI LƯỢNG L CÓ MỘT GIÁ TRỊ L_n

Chúng ta đã biết, từ phương trình trị riêng :

$$\hat{L} \psi_L = L \psi_L$$

Ta có thể xác định được **những trạng thái riêng** ψ_L (hay ψ_n) và những giá trị khả dĩ L_n của đại lượng vật lí L .

Phương trình trên cũng **có nghĩa** là, nếu trạng thái của một hệ vi hạt được khảo sát là những trạng thái ψ_L trên thì **đại lượng cơ học** L của hệ có những giá trị xác định L_n (trường hợp $(\Delta L)^2 = 0$). Bây giờ ta **xét trường hợp chung**, trường hợp mà trạng thái của hệ biểu diễn bằng một hàm sóng ψ **không** trùng với hàm riêng ψ_L của toán tử $\hat{L}$.

Trong trường hợp này, ở trạng thái ψ trên, đại lượng L không có một giá trị xác định. Ở đây, xuất phát từ nguyên lí **chống chất** trạng thái và dựa vào tính đầy đủ, trực giao của những hàm riêng ψ_n của toán tử $\hat{L}$, ta có thể biểu diễn hàm sóng ψ , mô tả trạng thái của hệ, dưới dạng chồng chất những **hàm** ψ_n , tức là khai triển hàm ψ thành chuỗi theo những hàm riêng ψ_n của toán tử $\hat{L}$. Như vậy, trong trường hợp toán tử $\hat{L}$ có phổ gián đoạn, ta sẽ có :

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n = \sum c_n \psi_n^{(*)}$$

^(*) Sự chuyển trạng thái $\psi = \sum c_n \psi_n$ về những trạng thái với những trị riêng L_n được gọi là sự rút gọn bó sóng do tác dụng của dụng cụ đo vào vi hạt.

Trạng thái ψ của hệ do đó được coi là sự chồng chất những trạng thái riêng ψ_n của toán tử $\hat{L}$ mà như chúng ta đã biết, ứng với mỗi trạng thái riêng ψ_n trên, đại lượng L có một giá trị xác định L_n .

Trong trường hợp này ta có thể chứng minh được là, ở trạng thái ψ của hệ, xác suất mà đại lượng L có một giá trị L_n xác định sẽ bằng bình phương môđun của biên độ (hệ số khai triển) của trạng thái riêng ψ_n trong trạng thái ψ .

$$\omega(L_n) = |c_n|^2$$

với
$$\sum_n |c_n|^2 = 1$$

($\omega(L_n)$ là xác suất để đại lượng L nhận một trong những giá trị có thể có L_n).

Thật vậy, theo giả thiết, ta có :

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (1)$$

và đối với hàm liên hợp, ta có :

$$\psi^* = \sum_m c_m^* \psi_m^* \quad (2)$$

(trong đó, m cũng chạy qua tất cả những giá trị giống như n).

Mặt khác, vì $\bar{L} = \int \psi^* \hat{L} \psi dx$ nên $\bar{L} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \psi_m^* \hat{L} \psi_n dx$.

Từ tính trực giao của các hàm ψ_m^*, ψ_n và vì $\hat{L} \psi_n = L_n \psi_n$

nên
$$\bar{L} = \sum_n \sum_m c_m^* c_n L_n \delta_{nm} = \sum_n c_n^* c_n L_n \quad (2)$$

hay
$$\bar{L} = \sum_n |c_n|^2 L_n \quad (3)$$

Mặt khác, sau khi nhân (1) với (2) và lấy tích phân theo toàn không gian, ta được :

$$\int \psi^* \psi dx = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n dx = \sum_n \sum_m c_m^* c_n \delta_{mn} = \sum_n |c_n|^2.$$

Vì
$$\int \psi^* \psi dx = 1 \text{ nên } \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (4)$$

Mặt khác, theo định nghĩa tổng quát về giá trị trung bình, ta có :

$$\bar{L} = \sum_n \omega(L_n) L_n \quad (5)$$

với điều kiện :
$$\sum_n \omega(L_n) = 1 \quad (6)$$

So sánh (3) và (5) ta sẽ được :

$$\omega(L_n) = |c_n|^2$$

Đó là điều cần chứng minh.

Đối với trường hợp phổ liên tục ta cũng có kết quả tương tự (thay kí hiệu $\sum_n$ bằng

dấu $\int() dL$) :

với
$$\psi = \int c(L) \psi(x, L) dL$$

và
$$c(L) = \int \psi^*(x, L) \psi dx$$

ta cũng được :

$$\bar{L} = \int |c(L)|^2 L dL$$

và
$$\omega(L) dL = |c(L)|^2 dL = d\omega$$

với
$$\int \omega(L) dL = 1$$

$d\omega = \omega(L) dL$ là xác suất để đại lượng L có giá trị trong khoảng L và $L + dL$,

$$\frac{d\omega}{dL} = \omega(L) = |c(L)|^2$$

XI. ĐIỀU KIỆN ĐỂ CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ HỌC CÓ GIÁ TRỊ ĐỒNG THỜI XÁC ĐỊNH

Chúng ta đã biết, điều kiện cần và đủ để hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ có cùng chung những hàm riêng ψ là hai toán tử ấy phải giao hoán với nhau.

Theo ý nghĩa vật lí của phương trình trị riêng, trong cơ học lượng tử điều đó có nghĩa là nếu $\hat{A}$ và $\hat{B}$ giao hoán thì khi hệ ở vào những trạng thái riêng ψ chung của hai toán tử trên thì hai đại lượng vật lí A và B đồng thời có những giá trị xác định.

Ngược lại, nếu hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ không giao hoán thì hai đại lượng A và B không thể đồng thời có những giá trị xác định.

Muốn biết hai toán tử $\hat{A}$ và $\hat{B}$ có giao hoán với nhau hay không chúng ta tìm giao hoán tử của chúng :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}.$$

Thí dụ, xét hai toán tử :

$$\hat{x} = x \text{ và } \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{x} \hat{p}_x \psi = \hat{x} \left(\hat{p}_x \psi \right) = x \left(-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x}.$$

$$\hat{p}_x \hat{x} \psi = \hat{p}_x (x \psi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} (x \psi) = -i\hbar x \frac{\partial \psi}{\partial x} - i\hbar \psi$$

Trừ dòng thứ nhất cho dòng thứ hai, ta có :

$$(\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x}) \psi = i\hbar \psi$$

$$\text{Do đó, ta có : } [\hat{x} \hat{p}_x] = \hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar$$

và nói chung, ta có :

$$\hat{x} \hat{p}_x - \hat{p}_x \hat{x} = i\hbar,$$

$$\hat{y} \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{y} = i\hbar,$$

$$\hat{z} \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{z} = i\hbar.$$

Những hệ thức trên gọi là những *hệ thức giao hoán Heisenberg*.

Từ kết quả trên ta thấy toán tử của một tọa độ và toán tử của thành phần động lượng tương ứng với tọa độ đó không giao hoán với nhau.

Điều đó dẫn đến kết quả là, những đại lượng trên không thể đồng thời có giá trị xác định. Khi đại lượng này có giá trị xác định thì đại lượng kia sẽ bất định hoặc cả hai chỉ được xác định gần đúng với độ bất định nào đó. Đó chính là nội dung của *hệ thức bất định Heisenberg*. Thực chất những hệ thức giao hoán Heisenberg là những hệ thức bất định mà ta đã biết được viết dưới dạng toán tử.

Ngoài tọa độ và động lượng, trong cơ học lượng tử, nhiều đại lượng khác cũng có mối quan hệ trừ khử lẫn nhau như trên, vì những toán tử của chúng không giao hoán.

Dưới đây là một số thí dụ về những toán tử giao hoán và những toán tử không giao hoán (giao hoán tử các toán tử cũng được xác định như trường hợp $\hat{x}$ và $\hat{p}_x$) :

1. *Tọa độ* : Các toán tử $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ giao hoán với nhau từng đôi một. Do đó các tọa độ x , y , z của một hạt có thể đồng thời có giá trị xác định.

2. *Động lượng* : Các toán tử $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$, $\hat{p}_z$ cũng giao hoán với nhau từng đôi một. Như vậy các thành phần động lượng p_x , p_y , p_z nhận những giá trị đồng thời xác định.

3. *Động lượng và tọa độ* : Như chúng ta đã biết, các tọa độ và thành phần động lượng tương ứng với tọa độ ấy không thể đồng thời có giá trị xác định.

Tuy nhiên, một tọa độ và thành phần động lượng ứng với một tọa độ khác lại có thể nhận những giá trị đồng thời xác định, vì toán tử của chúng giao hoán.

Thí dụ :
$$[\hat{x}, \hat{p}_y] = \hat{x} \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{x} = 0$$

4. *Mômen động lượng* : Khác với trường hợp động lượng, các toán tử của những thành phần mômen động lượng không giao hoán với nhau từng đôi một :

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i \hbar \hat{M}_z,$$

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i \hbar \hat{M}_x,$$

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i \hbar \hat{M}_y.$$

Do đó các thành phần M_x, M_y, M_z của mômen động lượng không thể có những giá trị xác định đồng thời.

Tuy nhiên, toán tử bình phương mômen động lượng :

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$$

giao hoán với toán tử của mỗi thành phần mômen động lượng :

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

Điều đó có nghĩa là, toán tử của từng thành phần mômen động lượng, chẳng hạn $\hat{M}_z$ và toán tử bình phương mômen động lượng $\hat{M}^2$ có thể có những hàm riêng chung. Khi đó ta có :

$$\begin{cases} \hat{M}^2 \psi = M^2 \psi \\ \hat{M}_z \psi = M_z \psi \end{cases}$$

và ở những trạng thái của một hệ vi mô được mô tả bởi những hàm riêng chung này thì bình phương mômen động lượng M^2 và thành phần M_z của mômen động lượng có những giá trị xác định đồng thời.

(Điều này chúng ta cần chú ý trong bài toán về chuyển động xuyên tâm).

XII. SỰ BIẾN ĐỔI CÁC TRẠNG THÁI VÀ CÁC ĐẠI LƯỢNG CƠ HỌC THEO THỜI GIAN

1. Phương trình Schroedinger

Trong vật lí kinh điển, chuyển động của các vật thể vĩ mô tuân theo các phương trình của cơ học kinh điển (phương trình Hamilton hay các phương trình Lagrange), chuyển động của các sóng tuân theo các phương trình truyền sóng (các phương trình của lí thuyết đàn hồi, các phương trình Maxwell).

Trong cơ học lượng tử, sự biến đổi trạng thái của vật lí vi mô theo thời gian được xác định bởi phương trình Schroedinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

Như chúng ta đã biết, phương trình này là phương trình cơ bản của cơ học lượng tử, được Schroedinger tìm ra năm 1926.

Với tính chất là một phương trình cơ bản hay nguyên lí của một cơ học mới, nên cũng như những phương trình cơ bản vật lí khác, phương trình Schroedinger không thể “được suy ra” từ một nguyên lí nào khác mà được đưa vào cơ học lượng tử với tính chất là một tiên đề (tiên đề 5).

Tuy nhiên, trong việc xây dựng phương trình này, Schroedinger đã xuất phát từ trường hợp hạt chuyển động tự do biểu diễn bằng sóng phẳng De Broglie và coi trường hợp này như là một cơ sở logic nào đó cho tiên đề trên.

Đối với hạt chuyển động tự do ($U = 0$) trong đó động lượng p và do đó năng lượng E ($E = T = \frac{p^2}{2m}$) có giá trị xác định, chuyển động của hạt được mô tả bởi *sóng phẳng De Broglie* :

$$\psi(\vec{r}, t) = ae^{i/h(\vec{p}\vec{r} - Et)} \quad (1)$$

với $E = \hbar \omega$ và $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

$$\text{hay } \psi(x, y, z, t) = ae^{i/h(p_x x + p_y y + p_z z - Et)} \quad (2)$$

$$\text{với } p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2.$$

Lấy đạo hàm riêng hai lần của ψ theo các toạ độ x, y, z , ta được :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2} \psi; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\frac{p_y^2}{\hbar^2} \psi; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{p_z^2}{\hbar^2} \psi.$$

Cộng các đạo hàm riêng này, ta được :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi$$

$$\text{hay } \Delta \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi \quad \text{và} \quad \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = -\frac{p^2}{2m} \psi \quad (3)$$

Lấy đạo hàm riêng một lần theo t , ta được :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi = \frac{E \psi}{i\hbar} \quad \text{hay} \quad i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E \psi \quad (4)$$

. Cộng (3) và (4), ta có :

$$\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (5)$$

Ở đây $U = 0$ nên $E = \frac{p^2}{2m}$.

Do đó từ (3), ta có : $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E\psi$ (6)

và từ (5), ta có : $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi$ (7)

Cũng vì $U = 0$ nên ở đây ta có : $\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ (8)

Do đó (6) có thể viết dưới dạng :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

và từ (7) ta có :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \text{ hay } \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi \quad (9)$$

Phương trình này còn có thể viết :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{L}\psi \quad (10)$$

với $\hat{L} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}$, $\hat{L}$ được gọi là *toán tử chuyển dịch*.

Phương trình trên như vậy là phương trình vi phân của sóng phẳng De. Broglie mô tả chuyển động của hạt tự do với $U = 0$ hay $\hat{H} = \hat{T}$.

Suy rộng từ trường hợp đặc biệt này, trong cơ học lượng tử người ta thừa nhận là trong mọi trường hợp, khi hạt chuyển động trong một trường thế U bất kì với $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U$, toán tử chuyển dịch $\hat{L}$ luôn luôn bằng :

$$\hat{L} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}$$

Nghĩa là ta có phương trình Schroedinger trên :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

Như chúng ta đã biết, đây là phương trình cơ bản của cơ học lượng tử, được Schroedinger tìm ra và đưa vào cơ học lượng tử với tính chất là một tiên đề.

Phương trình Schroedinger là một phương trình vi phân cấp một theo thời gian. Phương trình này cho biết sự phụ thuộc của hàm sóng mô tả trạng thái của hệ theo thời gian.

Nếu biết hàm sóng (trạng thái của hệ) từ một thời điểm t nào đó (thí dụ, tại thời điểm $t = 0$), ta có thể xác định một cách đơn trị hàm sóng (hay trạng thái của hệ) tại những thời điểm tiếp theo. Về bản chất, hàm sóng là một đại lượng không đo được. Muốn xác định trạng thái của một hệ người ta phải đi từ những giá trị của các đại lượng cơ học $L, M, N \dots$ là những đại lượng đo được. Trong cơ học kinh điển, tất cả các đại lượng cơ học đều có giá trị xác định đồng thời. Nhưng đối với hệ vi mô, như chúng ta đã biết, các đại lượng cơ học chỉ có thể đồng thời có giá trị xác định khi các toán tử của chúng giao hoán với nhau (Thí dụ trong bài toán về nguyên tử H thì M_z, M_y và E là những đại lượng đồng thời có giá trị xác định). Tập hợp các toán tử giao hoán với nhau, đặc trưng cho các đại lượng độc lập với nhau đủ để đặc trưng cho trạng thái của hệ gọi là *một tập hợp toán tử đầy đủ*. Các trị riêng đồng thời được xác định của tập hợp đó được gọi là *tập hợp số lượng tử đầy đủ*. Số các biến số cơ học phải bằng số bậc tự do của hệ. Vì vậy số biến số cơ học được gọi là *bậc tự do của hệ lượng tử*.

2. Sự bảo toàn số hạt

Từ phương trình Schroedinger, ta có :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi) = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi = \frac{1}{i\hbar} \left[\psi^* (\hat{H} \psi) - (\hat{H}^* \psi^*) \psi \right]$$

Lấy tích phân cả hai vế theo toàn không gian :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\infty} \psi^* \psi dV = \frac{1}{i\hbar} \int_{\infty} \left[\psi^* (\hat{H} \psi) - (\hat{H}^* \psi^*) \psi \right] dV$$

Vì $\hat{H}$ là toán tử tự liên hợp, nên tích phân vế phải bằng không.

$$\text{Do đó :} \quad \frac{\partial}{\partial t} \int_{\infty} \psi^* \psi dV = 0 \quad (1)$$

Điều đó có nghĩa là, xác suất toàn phần để tìm thấy hạt trong toàn không gian thì không phụ thuộc vào thời gian. Do đó số hạt không biến đổi theo thời gian, nghĩa là được bảo toàn.

Từ (1) ta còn có :

$$\int_{\infty} \psi^* \psi dV = N = \text{const.}$$

Điều đó có nghĩa là, chuẩn của hàm ψ cũng được bảo toàn. Nếu hàm ψ được chuẩn ở một thời điểm nào đó thì hàm này vẫn được chuẩn hoá ở các thời điểm khác.

3. Trạng thái dừng

Khi hệ ở vào một trường thế không phụ thuộc vào thời gian : $U = U(x)$ thì toán tử Hamilton $\hat{H}$ không phụ thuộc vào thời gian và trùng với toán tử năng lượng toàn phần $\hat{H}(x)$.

Khi đó nghiệm của phương trình Schroedinger :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}(x) \psi(x,t) \quad (1)$$

có thể phân tích thành hai thừa số : một thừa số chỉ phụ thuộc vào tọa độ và một thừa số chỉ phụ thuộc vào thời gian :

$$\psi(x,t) = \psi(x) \cdot f(t)$$

Thay (2) vào (1), ta được :

$$\frac{i\hbar}{f} \frac{df}{dt} = \frac{\hat{H}(x)\psi(x)}{\psi(x)} \quad (2)$$

Vì hai vế của đẳng thức này phụ thuộc vào hai biến số t và x khác nhau nên đẳng thức này chỉ có thể có (chỉ được nghiệm đúng) với các giá trị của x và t khi cả hai vế đều bằng một hằng số.

Ta kí hiệu hằng số đó là E . Khi đó, ta có :

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\frac{df}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} f(t)$$

Phương trình thứ nhất như vậy trùng với phương trình trị riêng của toán tử năng lượng $\hat{H}$. Giải phương trình thứ hai ta được :

$$f(t) = c e^{-iEt/\hbar}$$

Như vậy nghiệm tổng quát sẽ là :

$$\psi(x,t) = \psi(x) \cdot e^{-iEt/\hbar}$$

Nếu kí hiệu hàm riêng và trị riêng của phương trình trên là $\psi_n(x)$ và E_n ta sẽ có :

$$\psi(x,t) = \psi_n(x) \cdot e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3)$$

Biểu thức này cho ta thấy rằng, những trạng thái có năng lượng xác định E_n phụ thuộc điều hoà vào thời gian ứng với một tần số (góc) bằng :

$$\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$$

Hệ thức De Broglie lúc đầu áp dụng cho hạt tự do thì bây giờ có thể mở rộng cho mọi hệ bất kì :

Những trạng thái (3) trong đó năng lượng có giá trị xác định được gọi là những trạng thái dừng và phương trình :

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (4)$$

là phương trình Schrodinger cho những trạng thái dừng.

Phương trình này thường viết dưới dạng : (*)

$$\Delta\psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2m}{h^2} [E - U(x, y, z)] \psi(x, y, z) = 0 \quad (5)$$

Vì hàm sóng mô tả trạng thái dừng của hệ có dạng $\psi(x, t) = \psi_n(x) \cdot e^{-iEt/\hbar}$ nên ta có :

$$|\psi(x, t)|^2 = |\psi_n(x)|^2$$

Điều đó có nghĩa là, ở những trạng thái dừng, mật độ xác suất không phụ thuộc vào thời gian và bằng $|\psi(x)|^2$.

Trong hàm sóng $\psi(x, t) = \psi(x) \cdot e^{-iEt/\hbar}$ mô tả những trạng thái dừng thì thừa số $f(t) = e^{-iEt/\hbar}$ được gọi là thừa số đơn sắc hoặc thừa số pha.

Khi xác định được $\psi(x)$ và nhân $\psi(x)$ với thừa số pha ta sẽ có $\psi(x, t)$.

Áp dụng phương trình Schrodinger cho những trạng thái dừng (4 hoặc 5) vào trường hợp cụ thể nào đó (đưa biểu thức tính thế năng U vào (5) hoặc vào biểu thức của $\hat{H}$ ở (4) và

(*) Trong trường hợp mà yêu cầu không cần đi sâu hơn vào một số khái niệm của cơ học lượng tử, người ta có thể trình bày sự thành lập phương trình Schrodinger cho những trạng thái dừng từ phương trình kinh điển của sóng âm học điều hoà :

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0$$

(Trong đó, ψ là biên độ sóng và λ là bước sóng).

Từ việc đưa hệ thức De Broglie $\lambda = \frac{h}{mv}$ vào phương trình sóng kinh điển trên ta được phương trình sóng vật chất :

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2} \psi = \Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \cdot \frac{1}{2}mv^2 \psi = \Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U) \psi = 0$$

trong đó, ψ là biên độ của hàm sóng, E là năng lượng toàn phần, U là thế năng của vi hạt.

Tuy nhiên, ta cần chú ý là, vì sóng vật chất hoàn toàn có bản chất khác các sóng kinh điển nên việc đưa hệ thức $\lambda = \frac{h}{mv}$ vào phương trình sóng kinh điển không phải là một sự "suy" nào đó mà hoàn toàn có tính chất là sự xây dựng một tiên đề.

giải phương trình này ta sẽ tìm được những hàm riêng $\psi_n(x)$ và những giá trị năng lượng E_n ứng với những trạng thái dừng của hệ.

Nếu những hàm sóng mô tả những trạng thái dừng, đồng thời là những hàm riêng của một toán tử $\hat{L}$ ứng với một đại lượng L nào đó ($\hat{L}$ và $\hat{H}$ phải giao hoán) thì ở những trạng thái này đại lượng L cũng có những giá trị xác định.

Trong trường hợp ngược lại, nếu những trạng thái dừng không trùng với những hàm riêng của toán tử $\hat{L}$ ứng với một đại lượng cơ học L bất kì thì ở những trạng thái dừng, L không nhận những giá trị xác định. Tuy nhiên, đối với những trạng thái dừng, ta có thể chứng minh được những giá trị trung bình $\bar{L}$ và xác suất $\omega(L)$ mà một đại lượng cơ học bất kì L (không phụ thuộc tường minh vào thời gian) có một giá trị L nào đó cũng không phụ thuộc vào thời gian.

Thực vậy, ta đã biết trong trường hợp chung, ta có :

$$c(L) = \int \psi^*(x, L) \psi dx$$

$$\omega(L) = |c(L)|^2$$

và

$$\bar{L} = \int |c(L)|^2 dL$$

(trong đó, $c(L)$ là biên độ trong khai triển của $\psi(x, t)$ theo các hàm riêng $\psi_L(x)$ của toán tử $\hat{L}$).

Vì ở đây ta có :

$$c(L) = \int \psi_L^*(x) \psi_n(x, t) dx = e^{-iE_n t/\hbar} \int \psi_L^*(x) \psi_n(x) dx$$

nên :

$$|c(L)|^2 = \left| \int \psi_L^*(x) \cdot \psi_n(x) dx \right|^2 = \text{const.}$$

và do đó :

$$\omega(L) = \text{const.},$$

$$\bar{L} = \text{const.}$$

4. Sự biến đổi các đại lượng cơ học theo thời gian

Từ phương trình Schroedinger người ta có thể thiết lập những quy tắc đơn giản để xét sự biến đổi giá trị trung bình của một đại lượng cơ học L theo thời gian, nghĩa là xét đạo

hàm $\frac{d\bar{L}}{dt}$.

Chúng ta đã biết công thức tổng quát về giá trị trung bình có dạng :

$$\bar{L} = \int \psi^*(x, t) \hat{L} \psi(x, t) dx$$

Lấy vi phân ta được :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi dx + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{L} \psi dx + \int \psi^* \hat{L} \frac{\partial \psi}{\partial t} dx$$

Từ phương trình Schroedinger ta có :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \psi \quad \text{và} \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}^* \psi^*$$

Thay các giá trị này vào phương trình trên, ta được :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi dx + \frac{i}{\hbar} \int (\hat{H}^* \psi^*) \hat{L} \psi dx - \frac{i}{\hbar} \int \psi^* \hat{L} \hat{H} \psi dx$$

Từ tính chất tự liên hợp của $\hat{H}$ ta có :

$$\int (\hat{H}^* \psi^*) \hat{L} \psi dx = \int \psi^* (\hat{H} \hat{L}) \psi dx$$

Do đó :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \left[\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{L} - \hat{L} \hat{H}) \right] \psi dx$$

(Vì $\int \psi^* \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} \psi dx = \frac{\partial \bar{L}}{\partial t}$ nên phương trình trên còn có thể viết dưới dạng :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \frac{\partial \bar{L}}{\partial t} + \int \psi^* \left[\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{L} - \hat{L} \hat{H}) \right] \psi dx).$$

Trong cơ học lượng tử, toán tử $\frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{L} - \hat{L} \hat{H})$ được gọi là *dấu ngoặc Poisson lượng tử*

và kí hiệu là $\{\hat{H}, \hat{L}\}$:

$$\{\hat{H}, \hat{L}\} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{L} - \hat{L} \hat{H}).$$

$\{\hat{H}, \hat{L}\} = 0$ nếu $\hat{L}$ giao hoán với $\hat{H}$.

Với kí hiệu này phương trình trên còn có thể viết :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \left[\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \{\hat{H}, \hat{L}\} \right] \psi dx = \frac{\partial \bar{L}}{\partial t} + \int \psi^* \{\hat{H}, \hat{L}\} \psi dx$$

Trong cơ học lượng tử, toán tử $\frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H})$ được gọi là *dấu ngoặc Poisson lượng tử* và kí hiệu là $\{\hat{H}, \hat{L}\}$:

$$\{\hat{H}, \hat{L}\} = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{L} - \hat{L}\hat{H}).$$

$\{\hat{H}, \hat{L}\} = 0$ nếu $\hat{L}$ giao hoán với $\hat{H}$.

Với kí hiệu này phương trình trên còn có thể viết :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \left[\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \{\hat{H}, \hat{L}\} \right] \psi dx = \frac{\partial \bar{L}}{\partial t} + \int \psi^* \{\hat{H}, \hat{L}\} \psi dx$$

Nếu $\hat{L}$ hay L không phụ thuộc vào t ta sẽ có :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \{\hat{H}, \hat{L}\} \psi dx \quad (1)$$

Phương trình này cho biết sự biến thiên của $\bar{L}$ theo t và được gọi là *phương trình chuyển động lượng tử*.

Trong cơ học người ta định nghĩa.

$$\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \{\hat{H}, \hat{L}\} \equiv \frac{d\hat{L}}{dt}$$

là toán tử đạo hàm theo thời gian của đại lượng L .

Với định nghĩa này, phương trình chuyển động trên còn được viết dưới dạng :

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \frac{d\hat{L}}{dt} \psi dx = \frac{d\bar{L}}{dt}$$

Như vậy, đạo hàm theo thời gian của giá trị trung bình $\bar{L}$ bằng trung bình của đạo hàm của L theo thời gian.

Với định nghĩa trên, nếu $\hat{L}$ không phụ thuộc tường minh vào t $\left(\frac{\partial \hat{L}}{\partial t} = 0 \right)$ ta cũng có :

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \{\hat{H}, \hat{L}\} \quad (2)$$

Phương trình này cũng gọi là phương trình chuyển động lượng tử.

Trong cơ học lượng tử cũng có những tích phân chuyển động như trong cơ học kinh điển. Một đại lượng L được gọi là một tích phân chuyển động nếu :

$$\frac{d\hat{L}}{dt} \equiv \frac{\partial \hat{L}}{\partial t} + \{\hat{H}, \hat{L}\} = 0$$

Trường hợp đặc biệt cần chú ý là trường hợp mà đại lượng L hay toán tử $\hat{L}$ không phụ thuộc tường minh vào t . Khi đó đối với tích phân chuyển động, ta có :

$$\{\hat{H}, \hat{L}\} = 0 \text{ và từ (1) ta có :}$$

$$\frac{d\bar{L}}{dt} = 0 \rightarrow \bar{L} = \text{const.}$$

Nói một cách khác, trong trường hợp đại lượng L (hay toán tử $\hat{L}$) không phụ thuộc tường minh vào thời gian thì điều kiện để giá trị trung bình $\bar{L}$ được bảo toàn (hay L là một tích phân chuyển động) là toán tử $\hat{L}$ giao hoán với toán tử $\hat{H}$ của hệ.

Đối với một tích phân chuyển động thì chẳng những giá trị trung bình $\bar{L} = \text{const}$ mà ta còn chứng minh được rằng, xác suất $w(L_n, t)$ mà L nhận một giá trị L_n nào đó cũng không phụ thuộc vào thời gian : $w(L_n, t) = \text{const}$.

Thật vậy, vì $\hat{L}$ và $\hat{H}$ giao hoán với nhau nên chúng có cùng những hàm riêng chung ψ_n :

$$\hat{L}\psi_n = L_n\psi_n$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

Trạng thái $\psi(x, t)$ bất kì của hệ có thể phân tích theo những hàm riêng ψ_n trên, tức là những hàm sóng của những trạng thái dừng :

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) \cdot e^{-iE_n t / \hbar}$$

hay
$$\psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(x)$$

với
$$c_n(t) = c_n e^{-iE_n t / \hbar}$$

và do đó
$$w(L_n, t) = |c_n(t)|^2 = \text{const.}$$

Từ kết luận trên ta có thể rút ra một số hệ quả cần chú ý sau đây đối với trường hợp mà L hay $\hat{L}$ không phụ thuộc tường minh vào t và $\hat{L}$ và giao hoán với $\hat{H}$:

a) Trong trường hợp chung, khi hệ thống không ở vào trạng thái riêng của $\hat{L}$ thì

$$\bar{L} = \text{const}, w(L_n, t) = \text{const.}$$

b) Nếu trạng thái của hệ chính là trạng thái riêng của $\hat{L}$ thì vì L có giá trị xác định, nghĩa là $\bar{L} = L$ nên chính giá trị riêng của L_n của đại lượng L được bảo toàn.

c) Vì toán tử $\hat{H}$ giao hoán với chính nó nên trong trường hợp $\hat{H}$ không phụ thuộc tường minh vào t và khi hệ ở vào những trạng thái dừng thì những giá trị riêng E không biến đổi theo thời gian : $E = \text{const}$.

Đối với một chuyển động tự do, ta có $U = 0$:

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

Vì
$$\{\hat{H}, \hat{p}_x\} = \{\hat{H}, \hat{p}_y\} = \{\hat{H}, \hat{p}_z\} = 0$$

nên cũng giống như trong cơ học kinh điển, động lượng là một tích phân chuyển động.

Đối với chuyển động xuyên tâm $U = U(r)$ ta có :

$$\{\hat{H}, \hat{M}^2\} = \{\hat{H}, \hat{M}_x\} = \{\hat{H}, \hat{M}_y\} = \{\hat{H}, \hat{M}_z\} = 0$$

Do đó mômen động lượng là một tích phân chuyển động.

5. Các phương trình chuyển động trong cơ học lượng tử. Định lý Ehrenfest

Như chúng ta đã biết đối với những đại lượng L (hay $\hat{L}$) không phụ thuộc tường minh vào t , ta có :

$$\frac{d\hat{L}}{dt} = \{\hat{H}, \hat{L}\}$$

và
$$\frac{d\bar{L}}{dt} = \int \psi^* \frac{d\bar{L}}{dt} \psi dx$$

Áp dụng những hệ thức này vào trường hợp toạ độ và động lượng là những đại lượng không phụ thuộc tường minh vào t , ta được :

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \{\hat{H}, \hat{x}\}; \frac{d\hat{y}}{dt} = \{\hat{H}, \hat{y}\}; \frac{d\hat{z}}{dt} = \{\hat{H}, \hat{z}\}$$

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = \{\hat{H}, \hat{p}_x\}; \frac{d\hat{p}_y}{dt} = \{\hat{H}, \hat{p}_y\}; \frac{d\hat{p}_z}{dt} = \{\hat{H}, \hat{p}_z\}$$

Với dạng giống như những phương trình Hamilton kinh điển, những phương trình này được gọi là những phương trình Hamilton lượng tử.

Ngoài ra, ứng với những phương trình liên hệ giữa vận tốc và động lượng cũng như những phương trình biểu diễn sự biến đổi của động lượng theo thời gian trong cơ kinh điển, ở đây ta có những phương trình tương tự giữa các toán tử hay giữa các giá trị trung bình của các đại lượng trên :

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{\hat{p}_x}{m} \rightarrow \hat{p}_x = m \frac{d\hat{x}}{dt}$$

$$\frac{d\hat{p}_x}{dt} = -\frac{\partial \hat{U}}{\partial x} = \hat{F}_x \quad (\text{Phương trình Newton lượng tử})$$

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\bar{p}_x}{m} \rightarrow \bar{p}_x = m \frac{d\bar{x}}{dt}$$

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt} = -\frac{\partial \bar{U}}{\partial x} = \bar{F}_x$$

hay
$$\hat{F}_x = m \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial t^2} = -\frac{\partial \bar{U}}{\partial x} \quad (\text{Phương trình Newton lượng tử})$$

Ta thấy các giá trị trung bình của các đại lượng vật lý tuân theo định luật của cơ học kinh điển. Đó là nội dung *định lý Ehrenfest*.

XIII. VÀI BÀI TOÁN ỨNG DỤNG

1. Hạt tự do

Một phần tử vật chất được gọi là hạt tự do khi nó không chịu tác dụng của một trường lực nào, nghĩa là thế năng $U = \text{const} = 0$.

Ta giả thiết vi hạt chuyển động theo phương x .

Phương trình Schroedinger áp dụng trong trường hợp này có dạng :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (1)$$

Nếu đặt
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \text{ hay } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2)$$

ta sẽ có :
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0 \quad (3)$$

Đây là một loại phương trình vi phân cấp hai đơn giản với những nghiệm :

$$\psi_1 = a \cos kx, \quad \psi_2 = b \sin kx$$

Vì là phương trình vi phân tuyến tính và thuần nhất nên tổ hợp các nghiệm số trên cũng là nghiệm của phương trình :

$$\psi = a \cos kx + b \sin kx \quad (4)$$

hay
$$\psi = a \cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x + b \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \quad (5)$$

Ta thấy ứng với bất kỳ trị số dương nào của E ($E > 0$), nghiệm của phương trình đều thỏa mãn các điều kiện liên tục, hữu hạn và đơn trị. Điều đó có nghĩa là, năng lượng của hạt tự do không bị lượng tử hay nói một cách khác hạt tự do có một phổ giá trị năng lượng liên tục.

Nên viết nghiệm trên (5) dưới dạng (với $b = \pm ia$):

$$\psi = a \left(\cos \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \pm i \sin \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x \right) = a e^{\pm i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x}$$

ta dễ dàng thấy rằng nghiệm này đồng thời là hàm riêng của toán tử động lượng $\hat{p}_x$ với trị riêng $p_x = \pm \hbar k = \pm \sqrt{2mE}$ (dấu $\pm$ ứng với hai chiều chuyển động trên phương x). Vì ở đây, toán tử $\hat{H}$ hay toán tử $\hat{p}_x$ có chung hàm riêng trên, nên năng lượng E và động lượng p_x đồng thời có giá trị xác định.

Vì xác suất tìm thấy hạt trong khoảng x và $x + dx$ bằng $\psi^* \psi dx = aa^* dx$, nghĩa là hoàn toàn như nhau tại mọi điểm trên phương x , nên tọa độ của hạt hoàn toàn bất định. Điều này, phù hợp với nguyên lý bất định Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ (Hạt có p_x xác định: $\Delta p_x = 0$, do đó $\Delta x \approx \infty$).

2. Hạt trong hộp thế

a) “Hộp thế” một chiều

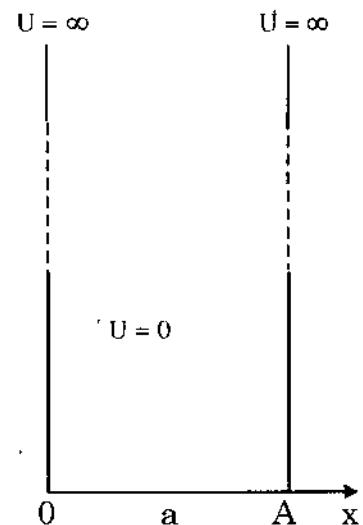
Ta giả thiết, có một vi hạt (thí dụ, điện tử) chuyển động tự do ($U = 0$) trong một khu vực không gian hữu hạn, thí dụ trong một không gian hình hộp với cạnh là a, b, c và ngoài khu vực này, do có một trường lực đặc biệt nào đó, U tác dụng lên hạt tăng lên vô tận vô tận, do đó hạt không thể vượt ra khỏi giới hạn trên (vì muốn vượt ra khỏi khu vực này, hạt phải có một năng lượng vô cùng lớn).

Mô hình trên có thể được hình dung như một chiếc hộp giới hạn bởi “thành” thế năng và được gọi là *hộp thế*.

Nếu giả thiết hạt chỉ chuyển động trên một phương x và trong một khu vực OA , với $OA = a$ ta có mô hình “hộp thế” một chiều. (h.45)

Mô hình hộp thế thực ra chỉ là một mô hình tương tượng hay một trường hợp lí tưởng. Vì việc giải phương trình Schroedinger trong các bài toán về nguyên tử hay phân tử rất phức tạp nên trong cơ học lượng tử người ta đưa ra mô hình lí tưởng trên và giải bài toán trong trường hợp đơn giản này để cụ thể hoá về ý nghĩa cũng như về cách giải quyết vấn đề của cơ học lượng tử trước khi đi đến các bài toán thực tế phức tạp khác mà việc trình bày thường được giới hạn trong việc đưa ra những kết quả cuối cùng.

Ngoài mô hình hộp thế trên, trong cơ học lượng tử người ta còn đưa ra những mô hình lí tưởng khác. Trên cơ sở



Hình 45
“Hộp thế” một chiều

kết quả thu được từ trường hợp lí tưởng này người ta giải các bài toán thực tế phức tạp hơn bằng phương pháp tính gần đúng.

Mô hình hộp thế một chiều cũng được sử dụng trong việc giải một cách gần đúng các bài toán thực tế, thí dụ bài toán về chuyển động của các điện tử π trong hệ liên kết đôi luân hợp trong các hợp chất hữu cơ.

Phương trình Schrodinger áp dụng trong trường hợp “hộp thế” một chiều có dạng :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0$$

với điều kiện $0 \leq x \leq a$. Giải phương trình này có nghĩa là tìm hàm sóng $\psi(x)$ và giá trị của năng lượng E thoả mãn phương trình trên.

Hàm sóng $\psi(x)$ phải hữu hạn, đơn trị và giới nội. Ngoài ra, vì xác suất tìm thấy hạt ở ngoài giới hạn OA bằng không nên chính ở những điểm $x = 0$ và $x = a$ (thành của “hộp thế”) hàm sóng $\psi(x)$ cũng bằng không :

$$\psi(0) = 0 \text{ và } \psi(a) = 0$$

Điều kiện này gọi là *điều kiện bờ* hay *điều kiện biên* :

Phương trình trên còn có thể viết :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0 \text{ với } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Phương trình này đã được gặp trong bài toán về hạt tự do. Nghiệm tổng quát của phương trình này có dạng

$$\psi(x) = A\sin kx + B\cos kx$$

Từ điều kiện biên thứ nhất (khi $x = a$ thì $\psi = 0$), ta có $B = 0$. DO đó nghiệm của phương trình có dạng :

$$\psi = A\sin kx$$

Mặt khác, từ điều kiện biên thứ hai (khi $x = a$ thì $\psi = 0$), ta có $\psi(a) = A\sin ka = 0$ hay $ka = n\pi$, với n là một số nguyên ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Hàm sóng thoả mãn điều kiện trên như vậy sẽ là :

$$\psi(x) = A\sin \frac{n\pi}{a} x, \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

(Trị số $n = 0$ bị loại trừ, vì nếu $n = 0$ thì ψ luôn luôn bằng 0 và do đó $\psi^2 = 0$. Điều này có nghĩa là trong hộp không có hạt).

Về mặt toán học, A là một hằng số bất kì. Tuy nhiên, ứng với ý nghĩa vật lý của ψ^2 , A phải được chọn sao cho tổng xác suất tìm thấy hạt trên đoạn OA bằng 1, nghĩa là nghiệm trên phải thỏa mãn điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng :

$$\int_0^a \psi^2 dx = 1 \text{ hay } A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1$$

Từ điều kiện này ta xác định được giá trị của A (thực hiện phép tính tích phân) :

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Như vậy cuối cùng ta có :

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

Vì $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ và mặt khác $k = \frac{n\pi}{a}$ nên ta có :

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$

Ta thấy (khác với trường hợp không có điều kiện biên) hàm sóng hay trạng thái và năng lượng của hạt phụ thuộc vào số nguyên n .

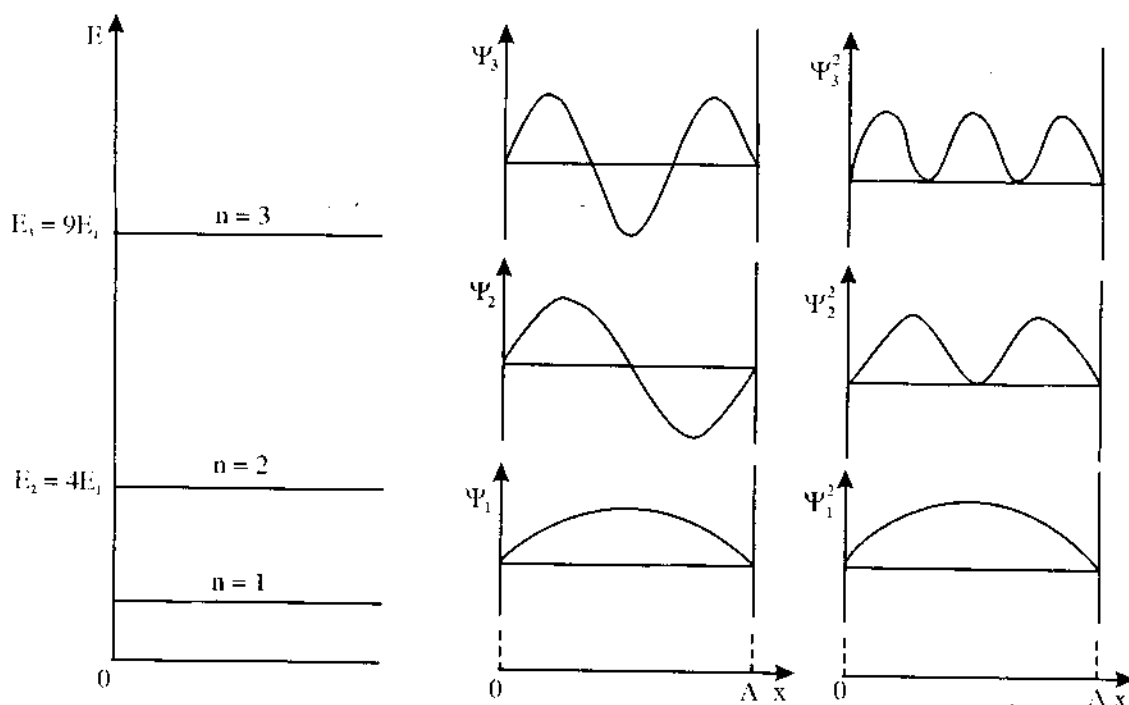
Ứng với $n = 1$, ta có : $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x$ và $E_1 = 1^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$

với $n = 2$: $\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin 2 \frac{\pi}{a} x$ và $E_2 = 2^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = 4E_1$

với $n = 3$: $\psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin 3 \frac{\pi}{a} x$ và $E_3 = 3^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = 9E_1$

Với mỗi giá trị của n ta có một hàm sóng ψ_n đặc trưng cho một trạng thái của hạt và từ đó có một sự phân bố xác suất của hạt xác định. Ứng với mỗi trạng thái đó, hạt cũng có một năng lượng E_n xác định.

Sự phụ thuộc năng lượng của hạt vào n cũng như sự phụ thuộc của hàm sóng $\Psi(x)$ và mật độ xác suất $|\Psi(x)|^2 = \Psi^2(x)$ vào toạ độ của hạt ứng với ba trạng thái đầu được biểu diễn trên hình 46.



Hình 46

Sự phụ thuộc hàm sóng, mật độ xác suất vào tọa độ của hạt ứng với ba trạng thái đầu và các mức năng lượng tương ứng.

Trong cơ học kinh điển, khi mà sự chuyển động của các hạt vĩ mô tuân theo các định luật Newton thì xác suất tìm thấy trên mỗi điểm là như nhau và năng lượng của hạt có thể nhận bất cứ giá trị nào. Ở đây, đối với những hạt vi mô khi mà sự chuyển động của chúng tuân theo những định luật của cơ học lượng tử thì ứng với mỗi trạng thái có một sự phân bố xác suất của hạt xác định và có một giá trị năng lượng xác định. Các giá trị năng lượng phụ thuộc vào số nguyên n được gọi là *số lượng tử* và hợp thành một phổ rời rạc, gián đoạn. Sự lượng tử hóa năng lượng và sự xuất hiện số lượng tử n là một hệ quả tất yếu của việc giải phương trình Schrodinger trong trường hợp hạt chuyển động trong một không gian giới hạn.

Xét biểu thức tính năng lượng :

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Ta thấy khi khối lượng m của hạt lớn thì thừa số $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ có giá trị nhỏ, do đó các mức năng lượng nằm sát vào nhau và thực tế có thể coi như năng lượng biến thiên một cách liên tục, sự lượng tử hoá sẽ mất ý nghĩa. Cơ học lượng tử dẫn đến những kết quả giống như cơ học kinh điển.

(Đối với sự phân bố xác suất của hạt ta thấy cũng có sự liên hệ giữa số lượng tử n và số nút của hàm sóng : Nếu không kể những nút ở hai thành thế năng thì số nút sẽ bằng $n - 1$).

b) Hộp thế ba chiều

Trong các bài toán thực tế về cấu tạo nguyên tử, các điện tử không phải chỉ chuyển động trên một phương xác định mà khu vực chuyển động của chúng là một vùng không gian hữu hạn. Để hiểu một cách khái quát về cách giải những bài toán trên chúng ta khảo sát mô hình hộp thế ba chiều với giả thiết là khu vực chuyển động của vi hạt là một hình hộp với các cạnh là a, b, c . Thế năng ở đây có thể biểu diễn dưới dạng tổng của ba số hạng, mỗi số hạng là một hàm của một tọa độ :

$$U = U_x(x) + U_y(y) + U_z(z)$$

hay (viết tắt) : $U = U_x + U_y + U_z$

Cũng tương tự, năng lượng toàn phần E có thể viết :

$$E = E_x + E_y + E_z$$

Phương trình Schroedinger áp dụng ở đây có dạng :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

Để giải phương trình này, ta đặt :

$$\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$

hay (viết tắt) : $\psi = X \cdot Y \cdot Z$

Thay trị số này vào phương trình trên, ta có :

$$YZ \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_x + E_y + E_z - U_x - U_y - U_z) X \cdot Y \cdot Z = 0$$

Chia tất cả cho $X \cdot Y \cdot Z$ ta được :

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_x + E_y + E_z - U_x - U_y - U_z) = 0$$

Phương trình này có thể xem như là tổng của ba phương trình có dạng hoàn toàn giống nhau :

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_x - U_x) X = 0$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_y - U_y) Y = 0$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_z - U_z) Z = 0$$

Theo giả thiết về hộp thế, ta có : $U_x = U_y = U_z = 0$.

Lời giải của mỗi phương trình trên ta đã biết (giống như trường hợp hộp thế một chiều) :

$$X(x) = A_x \sin \frac{n_x \pi}{a} x ; (n_x = 1, 2, 3 \dots)$$

$$Y(y) = A_y \sin \frac{n_y \pi}{b} y ; (n_y = 1, 2, 3 \dots)$$

$$Z(z) = A_z \sin \frac{n_z \pi}{c} z ; (n_z = 1, 2, 3 \dots)$$

Do đó, theo điều kiện đặt ở trên, hàm sóng thu được sẽ là tích của ba hàm trên :

$$\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$$

Tương ứng, ta có :

$$E = E_x + E_y + E_z = n_x^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} + n_y^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} + n_z^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mc^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Ở trong bài toán về hộp thế ba chiều ta thấy xuất hiện ba số lượng tử n_x, n_y, n_z . Số các số lượng tử như vậy bằng số bậc tự do của hạt chuyển động.

3. Quay tử với trục quay cứng chắc

Dưới đây ta xét bài toán về mô hình lí tưởng của chuyển động quay của các nguyên tử trong phân tử hai nguyên tử được gọi là quay tử với trục quay cứng chắc.

(Bài toán về chuyển động quay của hai nguyên tử với khối lượng là m_1 và m_2 và với khoảng cách là r chung quanh trọng tâm có thể qui về bài toán chuyển động của một hạt duy nhất với khối lượng $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ và với khoảng cách đến trục quay là r).

Ta giả dụ có một vi hạt khối lượng μ , chuyển động trên một mặt phẳng, cách một tâm điểm cố định O một khoảng r cố định (h. 47).

Vì ở đây $U = 0$, nên phương trình Schroedinger có dạng :

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E \psi = 0$$

Để đơn giản, trong trường hợp này ta có thể dùng hệ tọa độ cực :

$$\Delta \psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$

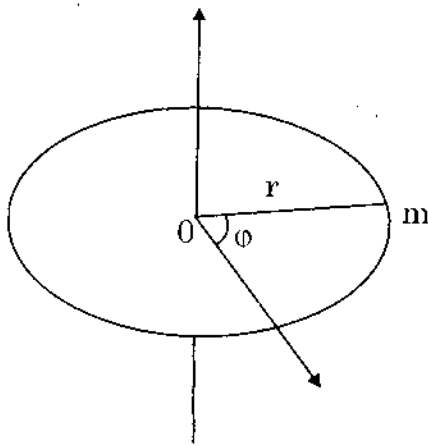
Như vậy, ta có :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 \mu r^2}{h^2} E \psi = 0$$

Hay thay $\mu r^2 = I$ (mômen quán tính) và đặt $m^2 = \frac{8\pi^2 I}{h^2} E$ ta được :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} E \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + m^2 \psi = 0$$

Nghiệm của phương trình có dạng :



Hình 47
Quay từ với trục quay cứng chắc

$$\psi(\phi) = a e^{im\phi}$$

với $a = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ (xem phụ lục 3).

Từ yêu cầu về tính đơn trị của $\psi(\phi)$, ta có điều kiện sau :

Khi hạt quay được một góc là 2π thì $\psi(\phi)$ phải trở về trạng thái ban đầu, nghĩa là :

$$e^{im\phi} = e^{im(\phi + 2\pi)}$$

$$\text{hay } e^{im\phi} = e^{im\phi} \cdot e^{im2\pi}$$

$$\text{Do đó : } e^{im2\pi} = 1$$

Áp dụng hệ thức Euler, ta có :

$$e^{im2\pi} = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m = 1 \quad (3)$$

Vế phải (bảng 1) không chứa số ảo nên $i \sin 2\pi m = 0$.

Để thoả mãn điều kiện này, ta có :

$$2\pi m = k\pi \quad (k \text{ là những số nguyên})$$

hay $m = \frac{k}{2}$; m như vậy là những số nguyên hay bán nguyên (a).

Mặt khác, từ (3) ta có : $\cos 2\pi m = 1$. Muốn vậy $2\pi m = 2k\pi$ (với k là những số nguyên) hay $m = k$; m như vậy phải là những số nguyên (b). Muốn thoả mãn đồng thời cả hai điều kiện (a) và (b) thì m phải là những số nguyên.

Từ (1), ta có :

$$E = m^2 \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

với $m = 0, 1, 2 \dots$

Ta thấy do điều kiện đơn trị của hàm $\psi(\varphi)$ mà năng lượng E của quay tử chỉ nhận những giá trị gián đoạn :

$$E_1 = 1 \frac{h^2}{8\pi^2 I} ; E_2 = 2 \frac{h^2}{8\pi^2 I} \dots \text{Ta nói năng lượng được lượng tử}$$

hoá và số nguyên m được gọi là số lượng tử. Sự lượng tử hoá năng lượng và sự xuất hiện số lượng tử m như vậy là kết quả của điều kiện đơn trị của hàm sóng ψ và được suy ra một cách tự nhiên từ việc giải phương trình Schroedinger.

Cuối cùng, ứng với những giá trị $E_1, E_2 \dots$ trên, từ (2) ta được những hàm sóng :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi} ; \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\varphi} ; \dots$$

với dạng tổng quát :

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

(trong đó, $m = 0, 1, 2, \dots$) mô tả những trạng thái của hạt.

4. Dao động điều hoà tuyến tính

Hai bài toán cơ bản của cơ học lượng tử là bài toán về dao động điều hoà bậc nhất và hai bài toán về chuyển động trong trường xuyên tâm. Hai vấn đề này là cơ sở của việc giải các bài toán chủ yếu của cơ học lượng tử.

Một cách gần đúng, chuyển động dao động trong phân tử hai nguyên tử có thể coi là một chuyển động dao động điều hoà tuyến tính và chuyển động của điện tử trong nguyên tử có thể được coi là chuyển động trong trường xuyên tâm.

Chúng ta đã xét bài toán về dao động điều hoà theo quan điểm của cơ học kinh điển.

Vì lực tác dụng lên dao động tử được tính theo hệ thức $F = -m\omega^2 x = -kx$ nên biểu thức tính thế năng U có dạng $U = \frac{k}{2} x^2 = \frac{m\omega^2}{2} x^2$ và đường biểu diễn thế năng U theo x là một parabol.

Theo cơ học kinh điển, dao động tử có năng lượng toàn phần $E = \frac{1}{2} k a^2$.

Vì biên độ a có thể nhận bất kì giá trị nào nên năng lượng E của dao động tử cũng có thể nhận được những giá trị liên tục bất kì. Cũng theo cơ học kinh điển, tần số dao động của dao động tử được tính theo hệ thức : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Theo thuyết lượng tử Planck, đối với những dao động tử có kích thước nguyên tử, năng lượng E được lượng tử hoá $E = nh\nu$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

Điều này không hoàn toàn phù hợp với lý thuyết của cơ học lượng tử. Theo hệ thức trên, khi $n = 0$, ta có $E = 0$, nghĩa là dao động tử ở trạng thái nghỉ hoàn toàn. Do đó, khi đó, vị trí của hạt được hoàn toàn xác định $\Delta x = 0$. Nhưng theo hệ thức bất định Heisenberg thì khi đó $\Delta p_x = m\Delta v_x = \infty$, nghĩa là ở trạng thái nghỉ dao động tử lại có một vận tốc và một động lượng vô cùng lớn. Đây là một điều mâu thuẫn. Vì vậy $m\hbar\omega$ chỉ có thể được coi là hiệu các mức năng lượng hay sự biến thiên năng lượng ΔE của dao động tử. Phù hợp với hệ thức bất định Heisenberg, dao động tử không thể ở trạng thái nghỉ hoàn toàn, mà ngay ở trạng thái dao động thấp nhất, dao động tử cũng có một năng lượng xác định nào đó gọi là *năng lượng không*.

Trong cơ học lượng tử, bài toán về dao động điều hoà rút lại là việc giải phương trình Schroedinger :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right) \psi = 0 \quad (1)$$

Đặt :

$$a = \frac{8\pi^2mE}{h^2} \quad (2)$$

$$b = \frac{2\pi m\omega}{h} \quad (3)$$

ta sẽ có :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (a - b^2 x^2) \psi = 0 \quad (4)$$

Bằng cách thay thế số $z = \sqrt{b} x$ (5)

ta có :

$$\frac{dz}{dx} = \sqrt{b} \text{ và } \frac{d}{dx} = \frac{d}{dz} \cdot \frac{dz}{dx} = \sqrt{b} \frac{d}{dz} \quad (6)$$

hay

$$\frac{d^2}{dx^2} = b \frac{d^2}{dz^2} \quad (7)$$

Thay vào (4), ta được :

$$b \frac{d^2\psi}{dz^2} + (a - bz^2) \psi = 0 \quad (8)$$

hay

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \left(\frac{a}{b} - z^2 \right) \psi = 0 \quad (9)$$

Trước hết ta xét trường hợp giới hạn :

$$\frac{a}{b} \ll z^2$$

Khi đó, ta có :

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - z^2 \psi = 0 \quad (10)$$

Đối với trường hợp giới hạn này, ta có :

$$\psi = e^{\pm z^2/2}$$

Vì ψ phải hữu hạn với mọi giá trị của z ($-\infty$ đến $+\infty$) nên nghiệm không thể là $\psi = e^{+z^2/2}$.

Như vậy, nghiệm đúng của (9) có thể được viết dưới dạng :

$$\psi = u(z) e^{-z^2/2} \quad (11)$$

Cuối cùng ta cần phải xác định $u(z)$. Muốn vậy, ta đặt :

$$y = \frac{z^2}{2} \rightarrow y' = z.$$

Từ (11), ta có :

$$\psi' = u' \cdot e^{-y} + u(e^{-y})'$$

$$\psi'' = u'' e^{-y} + u' (e^{-y})' + u' (e^{-y})' + u(e^{-y})'' \quad (12)$$

Vì

$$(e^{-y})' = -y' e^{-y} = e^{-y} \quad (13)$$

và

$$(e^{-y})'' = (-ze^{-z^2/2})' = z^2 e^{-z^2/2} - e^{-z^2/2} = e^{-y}(z^2 - 1) \quad (14)$$

nên (12) được viết :

$$\psi'' = u'' e^{-y} - 2zu' (e^{-y}) + (z^2 - 1) u e^{-y}.$$

và như vậy phương trình (9) cần giải có dạng :

$$e^{-y} \{ u'' - 2zu' + (z^2 - 1)u \} + \left(\frac{a}{b} - z^2 \right) u e^{-y} = 0 \quad (15)$$

hay

$$u'' - 2zu' + \left(\frac{a}{b} - 1 \right) u = 0$$

Bây giờ ta đặt :

$$\frac{a}{b} - 1 = 2v \quad (16)$$

ta sẽ được phương trình Hermite (phụ lục 2) :

$$u'' - 2zu' + 2vu = 0,$$

với nghiệm là đa thức Hermite :

$$u = H_v(z) = (-1)^v e^{z^2} \frac{d^v}{dz^v} (e^{-z^2}) \quad (17)$$

trong đó $v = 0, 1, 2, \dots$

Cuối cùng, theo (11), ta có hàm sóng :

$$\psi_v(z) = c_v e^{-z^2/2} H_v(z) \quad (18)$$

với
$$z = \sqrt{b} x = \sqrt{\frac{2m\pi\omega}{h}} \cdot x$$

và
$$c_v = \frac{1}{\sqrt{n}} = \frac{1}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}} \quad (\text{đối với } z)$$

hay
$$c_v = \sqrt{\frac{2\pi m v}{h}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}} \quad (\text{đối với } x).$$

Từ những điều kiện đặt ở trên (2, 3, 16) :

$$a = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}$$

$$b = \frac{2\pi m \omega}{h}$$

và
$$\frac{a}{b} - 1 = 2v$$

ta tìm được biểu thức tính năng lượng của dao động tử :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

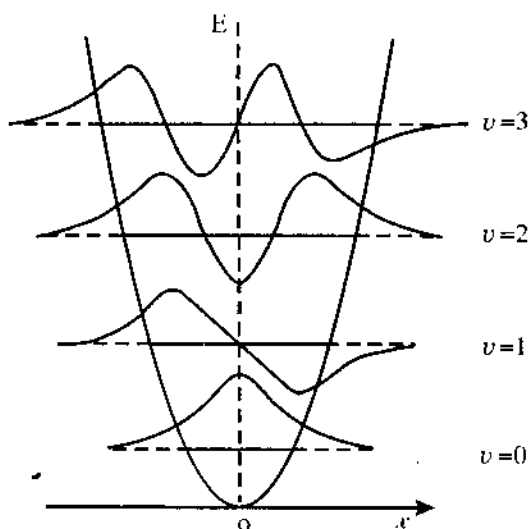
với $v = 0, 1, 2, \dots$

Các giá trị năng lượng của dao động tử điều hoà tuyến tính như vậy hợp thành một phổ gián đoạn phụ thuộc vào số nguyên v được gọi là *số lượng tử dao động*. Ta thấy, ở đây, ứng với trạng thái dao động thấp nhất ($v = 0$), dao động tử vẫn có năng lượng : $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$.

Năng lượng này chính là *năng lượng không*.

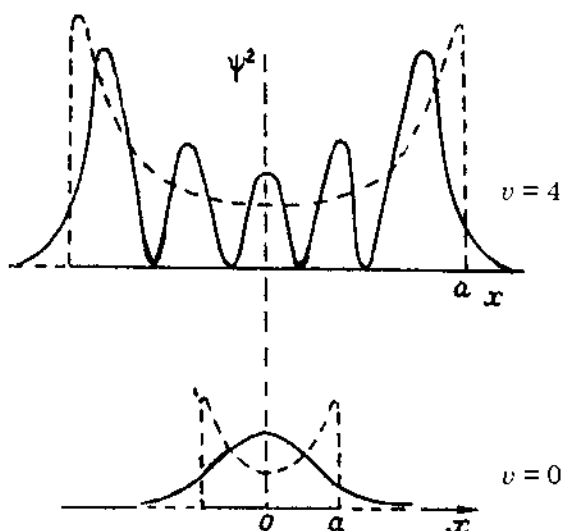
Ứng với mỗi giá trị năng lượng E_v trên ta có một hàm sóng $\psi_v(z) = c_v e^{-z^2/2} H_v(z)$ mô tả trạng thái dao động của dao động tử. H. 48 trình bày các mức năng lượng và các hàm sóng ứng với các trạng thái dao động $v = 0, 1, 2, 3$.

H.49 trình bày sự phân bố xác suất (ψ^2) của dao động tử ứng với những trạng thái dao động $v = 0$ và $v = 4$.



Hình 48

Sơ đồ các mức năng lượng và các hàm sóng ứng với các trạng thái dao động $v = 0, 1, 2, 3$.



Hình 49

Sự phân bố xác suất của dao động tử ứng với các trạng thái dao động $v = 0$ và $v = 4$

Ứng với trạng thái dao động $v = 0$ ta thấy xác suất tìm thấy hạt ở vị trí cân bằng 0 có giá trị cực đại. Đặc điểm này hoàn toàn trái với quan điểm của vật lý học kinh điển áp dụng cho những dao động tử vĩ mô, vì đối với các dao động tử vĩ mô, xác suất của dao động tử ở vị trí cân bằng bao giờ cũng có giá trị cực tiểu, vì ở đây dao động tử có vận tốc (hay động năng) cực đại. Ngược lại, ở những vị trí $x = a$ ($a =$ biên độ) thì xác suất tìm thấy dao động tử có giá trị cực tiểu (đường cong - - -)

Ứng với những trạng thái dao động với những giá trị lớn hơn của v (thí dụ, với $v = 4$) thì có sự phù hợp hơn giữa cơ học lượng tử và cơ học kinh điển. Đây cũng là một ví dụ về nguyên lý tương ứng (khi $v \rightarrow \infty$).

Ngoài ra, đối với các dao động tử vĩ mô thì khi $x > a$ xác suất tìm thấy hạt phải bằng không (vì vậy, a được gọi là biên độ), nhưng ở đây ta thấy đối với hệ lượng tử, xác suất tìm thấy hạt ở miền này cũng còn có một giá trị khác không nào đó. Người ta thường gọi hiện tượng này là hiện tượng vượt hàng rào thế.

§2. Điện tử trong nguyên tử

I. CHUYỂN ĐỘNG TRONG TRƯỜNG XUYỀN TÂM

1. Định nghĩa

Trong trường hợp thế năng U chỉ phụ thuộc vào khoảng cách r giữa hạt lượng tử và một điểm nào đó gọi là tâm thì trường thế được gọi là trường xuyên tâm.

Chuyển động của điện tử trong nguyên tử hiđrô là trường hợp quan trọng nhất của những chuyển động xuyên tâm.

2. Các hệ thức và biểu thức toán tử quan trọng trong hệ tọa độ cầu

Vì trường thế có đối xứng cầu nên việc tính toán sẽ thuận lợi nếu vị trí của hạt được xác định bằng hệ tọa độ cầu.

Trong hệ tọa độ cầu, ta có (Phụ lục I) :

– Toán tử Laplace :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda$$

với

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

(Λ = phần góc của toán tử Laplace).

– Toán tử mômen động lượng :

$$\widehat{M}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\widehat{M}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\widehat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\widehat{M}^2 = \widehat{M}_x^2 + \widehat{M}_y^2 + \widehat{M}_z^2 = -\hbar^2 \Lambda$$

– Toán tử năng lượng :

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Lambda}{r^2} \right] + U$$

Phương trình Schroedinger (trạng thái dừng, chưa kể đến spin) :

$$\widehat{H}\psi(r, \theta, \varphi) = E\psi(r, \theta, \varphi)$$

$$\text{hay} \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad \left(\text{với } \Lambda = -\frac{\widehat{M}^2}{\hbar^2} \right)$$

Hệ toán tử đầy đủ :

Trong trường xuyên tâm ta có những hệ thức giao hoán sau đây :

$$[\widehat{M}_z, \widehat{M}^2] = 0$$

$$[\widehat{M}_z, \widehat{H}] = 0$$

$$[\widehat{M}^2, \widehat{H}] = 0$$

Ba toán tử giao hoán trên có những hàm riêng chung và lập thành một hệ toán tử đầy đủ xác định hoàn toàn hàm sóng của hệ (Những đại lượng ứng với những toán tử trên là những đại lượng bảo toàn, có giá trị xác định đồng thời và độc lập với nhau).

3. Phương trình bán kính và phương trình góc

Chúng ta đã biết, đối với chuyển động xuyên tâm, các toán tử $\widehat{M}_z$ và $\widehat{M}^2$ giao hoán với nhau và giao hoán với toán tử $\widehat{H}$.

Do đó $\widehat{M}_z$, $\widehat{M}^2$ phải có chung hàm riêng với $\widehat{H}$. Mặt khác, vì hàm cầu $Y(\theta, \varphi)$ là hàm riêng chung của $\widehat{M}^2$ và $\widehat{M}_z$ (xem phụ lục 5).

$$\widehat{M}^2 Y = M^2 Y \quad (\text{với } M^2 = l(l+1) \hbar^2)$$

$$\widehat{M}_z Y = M_z Y \quad (\text{với } M_z = m \hbar)$$

và vì hai toán tử trên không chứa biến số r nên hàm riêng chung của hệ ba toán tử trên phải có dạng :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (1)$$

Những hàm sóng thoả mãn phương trình Schroedinger như vậy là tích của hàm cầu (phần phụ thuộc góc) và hàm $R(r)$, (phần phụ thuộc bán kính).

Ta viết lại phương trình Schroedinger :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \frac{\widehat{M}^2}{\hbar^2} \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

Từ (1) ta có :

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} (RY) = Y \frac{dR}{dr}$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} Y \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right)$$

$$\widehat{M}^2 \psi = \widehat{M}^2 RY = R \widehat{M}^2 Y$$

Thay các giá trị này vào phương trình Schroedinger, ta có :

$$\frac{1}{r^2} Y \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{R}{r^2} \frac{\widehat{M}^2 Y}{\hbar^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) RY = 0$$

Chia tất cả cho RY , nhân các số hạng với r^2 và chuyển số hạng chứa $\widehat{M}^2$ sang vế phải, ta có :

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) = \frac{1}{Y} \frac{\widehat{M}^2 Y}{\hbar^2}$$

Hai vế của phương trình này phụ thuộc vào những biến số khác nhau. Chúng chỉ có thể bằng nhau với những giá trị khác nhau của các biến số trên (r, θ, φ), khi chúng có một giá trị chung là một hằng số mà ta đặt là λ .

Như vậy, phương trình trên có thể tách thành hai phương trình :

Phương trình phụ thuộc góc :

$$\widehat{M}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi)$$

Phương trình phụ thuộc bán kính :

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) R = \lambda R$$

Phương trình góc chính là phương trình trị riêng của toán tử bình phương mômen động lượng. Phương trình này không phụ thuộc vào $U(r)$. Điều đó có nghĩa là, dạng của phương trình và do đó nghiệm của phương trình góc hoàn toàn giống nhau trong mọi bài toán về chuyển động trong trường xuyên tâm.

Ngược lại, phương trình bán kính có chứa biểu thức $U(r)$. Dạng của biểu thức này sẽ phụ thuộc vào từng bài toán cụ thể. (thí dụ, đối với bài toán H, ta có : $U(r) = -\frac{e^2}{r}$). Vì vậy, nghiệm của phương trình sẽ có dạng khác nhau trong các bài toán với dạng của $U(r)$ khác nhau.

II. ĐIỆN TỬ TRONG NGUYÊN TỬ HIĐRÔ VÀ NHỮNG ION CÓ MỘT ĐIỆN TỬ

1. Khái quát

Nguyên tử hiđrô (và những ion có một điện tử như $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+} \dots$) có một điện tử duy nhất chuyển động trong trường lực của hạt nhân với một điện tích dương $+e$ (hay $+Ze$). Bài tính về chuyển động của điện tử trong nguyên tử hiđrô là bài tính cơ bản nhất của cơ học lượng tử về cấu tạo nguyên tử. Những kết quả thu được ở đây sẽ là cơ sở cho lý thuyết chung về cấu tạo nguyên tử.

Vì trường tĩnh điện có đối xứng cầu nên sự chuyển động của điện tử trong nguyên tử hiđrô là một trường hợp của chuyển động trong trường xuyên tâm.

Đối với chuyển động trong trường xuyên tâm ta đã biết :

I. Phương trình Schroedinger có dạng :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) \psi = 0$$

2. Các toán tử $\hat{H}$, $\hat{M}^2$, $\hat{M}_z$ giao hoán, do đó chúng có những hàm riêng và các đại lượng tương ứng E , M^2 , M_z có giá trị đồng thời xác định và là những đại lượng bảo toàn. Giải phương trình Schroedinger tức là tìm các giá trị của E của M_z , của M^2 (và do đó biết M) và tìm nghiệm ψ của phương trình Schroedinger, (hàm riêng của toán tử $\hat{H}$), hay là những hàm riêng chung trên và từ những hàm này ta sẽ biết được xác suất hay giá trị trung bình các đại lượng cơ học khác (chủ yếu là tọa độ).

3. Vì hàm cầu $Y(\theta, \varphi)$, hàm riêng chung của $\hat{M}_z$ và $\hat{M}^2$, không chứa biến số r , nên nghiệm của phương trình Schroedinger $\psi(r, \theta, \varphi)$, hàm riêng của $\hat{H}$ có thể viết dưới dạng :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

Và trên cơ sở đó, phương trình Schroedinger được tách ra làm hai phương trình, một phương trình phụ thuộc góc và một phương trình phụ thuộc bán kính :

$$\hat{M}^2 Y(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y(\theta, \varphi)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) R = \lambda R$$

Phương trình góc trên chính là phương trình trị riêng của toán tử $\hat{M}^2$.

Dạng của hàm cầu $Y(\theta, \varphi)$, nghiệm của phương trình góc cũng như các trị riêng của toán tử $\hat{M}^2$ và M_z ta đã biết (Phụ lục 5).

4. Đối với bài toán H (và những ion giống H), vấn đề rút lại bây giờ là việc giải phương trình bán kính với $U = -\frac{e^2}{r}$ (hay $U = -\frac{Ze^2}{r}$) để tìm những giá trị của E và những hàm $R(r)$, phần phụ thuộc bán kính của những hàm sóng $\psi(r, \theta, \varphi)$.

Tuy nhiên, do vị trí quan trọng của bài toán H , để tìm hiểu sâu hơn về ý nghĩa vật lý của vấn đề, chúng ta khảo sát kỹ hơn về các hàm góc (hàm cầu) và các giá trị của mômen động lượng cũng như hình chiếu của mômen động lượng trên một phương nào đó.

2. Mômen động lượng và hàm góc

Như chúng ta đã biết, phương trình góc có dạng :

$$\hat{M}^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \lambda \hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Phương trình này chính là phương trình trị riêng của toán tử bình phương mômen động lượng $\hat{M}^2$ với những trị riêng đã biết :

$$M^2 = l(l+1) \hbar^2$$

với $l = 0, 1, 2, \dots$; (Như vậy, $\lambda = l(l+1)$).

Ngoài ra, vì toán tử $\widehat{M}_z$ có cùng hàm riêng với $\widehat{M}^2$ nên hàm cầu Ycũng là hàm riêng của toán tử $\widehat{M}_z$:

$$\widehat{M}_z Y_{l,m}(\theta, \varphi) = M_z Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

với :

$$M_z = m \hbar$$

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l.$$

Điều đó có nghĩa là, trong chuyển động xuyên tâm nói chung và trong chuyển động của điện tử trong nguyên tử hiđrô nói riêng, ta có :

$$M = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

$$M_z = m \hbar \quad (m = 0, \pm 1, \dots, \pm l)$$

Mômen động lượng M và hình chiếu của mômen động lượng M_z ở đây nhận những giá trị xác định gián đoạn.

Mômen động lượng M được đặc trưng hay được xác định bởi số nguyên l được gọi là *số lượng tử phụ hay số lượng tử mômen động lượng orbital*.

Hình chiếu M_z của mômen động lượng được xác định bởi số nguyên m được gọi là *số lượng tử từ*.

Ứng với mỗi giá trị của l có thể có $(2l+1)$ giá trị của m ($m = -l \dots 0 \dots +l$).

Theo thuyết Bohr – Sommerfeld thì $M = l \hbar$ (!) và $M_z = m \hbar$. Do đó khi $m = \pm l$, vector $\vec{M}$ sẽ được định hướng song song với trục z .

Ở đây, theo cơ học lượng tử, các toán tử $\widehat{M}_x$, $\widehat{M}_y$, $\widehat{M}_z$ là những toán tử không giao hoán. Vì vậy, M_x , M_y không thể được xác định đồng thời. Nếu M_z xác định thì M_y và M_x là bất định. Vì vậy, người ta không thể nói đến sự định hướng chính xác trong không gian của vectơ mômen động lượng mà chỉ có thể nói đến sự định hướng đối với trục z .

Ở đây, vì $M = \sqrt{l(l+1)} \hbar$ và vì M_z chỉ có thể nhận giá trị lớn nhất là $l \hbar$ ($m = l$) ứng với góc cực trị $\theta_{c.tr}$:

$$\cos \theta_{c.tr} = \frac{\pm l}{\sqrt{l(l+1)}} = \pm \sqrt{\frac{l}{l+1}}$$

khác 0° và khác 180° , nên vectơ $\vec{M}$ không bao giờ có sự định hướng song song với trục z . Điều này phù hợp với tính chất của các toán tử không giao hoán, vì nếu $\vec{M}$ được định hướng song song với z thì cả ba thành phần M_x , M_y và M_z hoá ra đều được xác định đồng thời ($M_z = M$, $M_x = M_y = 0$)!

Chúng ta đã biết hàm cầu $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ là nghiệm của phương trình góc đồng thời là phần phụ thuộc góc của hàm sóng $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ nghiệm của phương trình Schrodinger. Vì vậy, hàm cầu trên còn gọi là *hàm góc*.

Chúng ta đã biết xác suất tìm thấy điện tử trong nguyên tố thể tích $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega$ tại tọa độ r, θ, φ sẽ là :

$$|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \cdot \int_0^r |R(r)|^2 r^2 dr.$$

Nhưng từ điều kiện chuẩn hoá hàm $R(r)$, ta có :

$$\int_0^r |R(r)|^2 r^2 dr = 1$$

Do đó xác suất này sẽ bằng $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$. Đại lượng $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2$ như vậy là xác suất tìm thấy điện tử trong một đơn vị góc khối theo phương θ, φ .

Dưới đây ta sẽ xét sự biến thiên của một số hàm góc và sự phân bố xác suất theo các phương trong không gian. Trong phần này ta cũng dùng những kí hiệu $\psi_s, \psi_p, \psi_d, \dots$ để chỉ những hàm góc với các giá trị của $l = 0, 1, 2, \dots$. Trước hết ta xét hàm ψ_s :

$$\psi_s = Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \text{const}$$

$$\psi_s^2 = Y_{0,0}^2 = \frac{1}{4\pi} = \text{const}$$

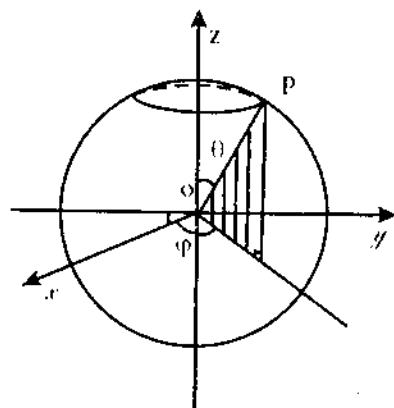
Đối với tất cả các phương khác nhau, ψ_s hay ψ_s^2 đều có cùng một giá trị không đổi. Điều đó cũng là tất nhiên, vì ứng với $l = 0$, mômen động lượng bằng không và do đó trong không gian không có một phương nào ưu tiên.

Nếu theo các phương θ, φ ta dùng đoạn thẳng OP xuất phát từ tâm O và có chiều dài tỉ lệ với giá trị của $Y(\theta, \varphi)$ hay $Y^2(\theta, \varphi)$ thì đối với hàm ψ_s điểm P sẽ nằm trên một mặt cầu tâm O. Hàm ψ_s như vậy được gọi là có đối xứng cầu (hình 50).

Ứng với $l = 1$, ta có ba hàm :

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{i\varphi}$$



Hình 50
Hàm góc ψ_s

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}$$

Hàm thứ nhất, ta kí hiệu là ψ_{pz} . Hai hàm sau là những hàm phức. Bằng cách tổ hợp tuyến tính một cách thích hợp các hàm này ta được hai hàm thực kí hiệu là ψ_{px} và ψ_{py} :

$$\psi_{px} = \frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \left(\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

$$\psi_{py} = \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{i\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \left(\frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cdot \sin \varphi$$

Ta lưu ý rằng, giữa những tọa độ cầu và những tọa độ Đề-các có những hệ thức:

$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

Vì vậy các hàm trên còn có thể được viết dưới dạng:

$$\psi_{pz} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{r} \right)$$

$$\psi_{px} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{x}{r} \right)$$

$$\psi_{py} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{y}{r} \right)$$

Ta thấy các hàm trên lần lượt phụ thuộc vào các tọa độ, z , x và y . Ngoài ra, nếu giả sử khoảng cách $r = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}$ = hằng số thì các hàm này lần lượt có giá trị bằng các giá trị của các tọa độ z , x và y tương ứng. Đó là những lí do mà những hàm trên được gọi là những hàm ψ_{pz} , ψ_{px} và ψ_{py} .

Ta cũng có thể biểu diễn sự phụ thuộc của các hàm ψ_p và ψ_p^2 bằng giản đồ cực (biểu diễn những hàm này bằng những đoạn thẳng (OP) (có chiều dài tỉ lệ với giá trị của chúng theo các phương khác nhau). Giản đồ thu được có dạng bình số 8 tròn xoay gồm hai mặt cầu tiếp xúc nhau (*)

(*) Ta có thể xét trường hợp ψ_{pz} (h. 51) làm ví dụ.

ψ_{p_z} và $\psi_{p_z}^2$ có giá trị lớn nhất theo phương z và triệt tiêu theo các phương trên mặt phẳng xy ; ψ_{p_x} và $\psi_{p_x}^2$ có giá trị cực đại theo phương x ; ψ_{p_y} và $\psi_{p_y}^2$ có giá trị cực đại theo phương y .

Ứng với $l = 2$, ta có 5 hàm cầu :

$$Y_{2,0} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

Hàm thứ nhất, nếu được biểu diễn bằng hệ tọa độ Đề-các sẽ phụ thuộc vào z^2 , vì vậy được kí hiệu là ψ_{d,z^2} :

Trước hết, xét sự biến thiên của ψ_{p_z} theo các phương trên mặt phẳng zy .

Khi $\theta = 0 \rightarrow \cos \theta = 1 \rightarrow \psi_{p_z} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}$. P khi đó nằm tại vị trí A với $OA = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}$.

Khi $\theta = 90^\circ \rightarrow \cos \theta = 0 \rightarrow \psi_{p_z} = 0$, P sẽ nằm trùng với O.

Khi $\theta = 45^\circ \rightarrow \cos \theta = \frac{\sqrt{2}}{2} \rightarrow \psi_{p_z} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$.

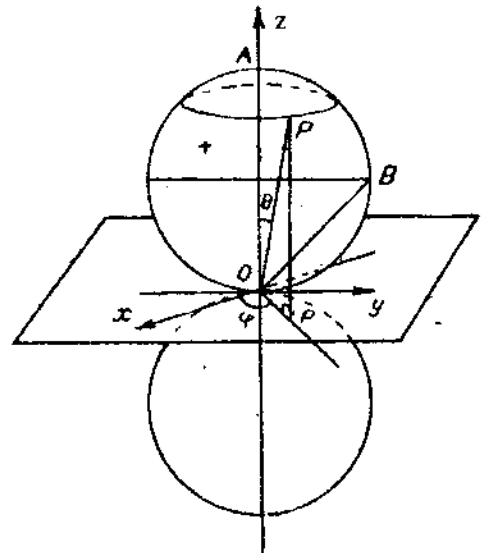
Nếu gọi B là vị trí tương ứng của P, ta sẽ có $OB = OA \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$.

Điều đó có nghĩa là, B nằm giữa cung AO của hình tròn đường kính OA.

Như vậy khi θ biến thiên từ 0° đến 90° , P sẽ vẽ được đường tròn trên.

Bây giờ nếu cho hình vẽ quay quanh trục z (làm biến thiên φ), ta được mặt cầu đường kính OA.

Cũng như vậy nếu cho θ biến thiên từ 180° ta sẽ được mặt cầu thứ hai tiếp xúc với mặt cầu trên tại O và nằm dưới mặt phẳng xy ứng với phần âm của ψ_{p_z} ($\cos \theta < 0$).



Hình 51

Hàm góc ψ_{p_z}

$$\psi_{d_{z^2}} = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right).$$

Những hàm sau là những hàm phức. Sự tổ hợp tuyến tính những hàm này một cách thích hợp sẽ cho 4 hàm thực được kí hiệu là ψ_{dx^2} , ψ_{dy^2} , $\psi_{d_{xy}}$ và $\psi_{dx^2 - y^2}$ (vì lí do tương tự như trên).

$$\psi_{d_{xz}} = \frac{Y_{2,1} + Y_{2,-1}}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi = \frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2}\pi} \left(\frac{xz}{r^2} \right);$$

$$\psi_{d_{yz}} = \frac{Y_{2,1} - Y_{2,-1}}{i\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = \frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2}\pi} \left(\frac{yz}{r^2} \right)$$

$$\psi_{d_{xy}} = \frac{Y_{2,2} - Y_{2,-2}}{i\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{xy}{r^2} \right)$$

$$\psi_{d_{x^2 - y^2}} = \frac{Y_{2,2} + Y_{2,-2}}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{x^2 - y^2}{r^2} \right).$$

3. Hàm bán kính và các mức năng lượng trong nguyên tử hiđrô

Đối với chuyển động của điện tử trong nguyên tử hiđrô hay những ion giống hiđrô, ta có: $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$.

Phương trình bán kính có dạng:

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + r^2 \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R = \lambda R; \{ \lambda = l(l+1) \}.$$

hay:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (1)$$

Có hai trường hợp $E > 0$ và $E < 0$. Ở đây ta chỉ xét trường hợp $E < 0$.

Ta đặt:

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (2)$$

với n là một tham số nào đó,

và

$$r = \frac{n\hbar^2}{2mZe^2} x \quad (3)$$

Khi đó ta có:

$$dr = \frac{n\hbar^2}{2mZe^2} dx, \quad dr^2 = \frac{n^2 \hbar^4}{4m^2 Z^2 e^4} dx^2,$$

$$\frac{dR}{dr} = \frac{2mZe^2}{n\hbar^2} \frac{dR}{dx}, \quad \frac{d^2R}{dr^2} = \frac{4m^2Z^2e^4}{n^2\hbar^4} \cdot \frac{d^2R}{dx^2} \quad (4)$$

$$\frac{2}{r} \cdot \frac{dR}{dr} = \frac{2}{x} \cdot \frac{2mZe^2}{n\hbar^2} \cdot \frac{2me^2Z}{n\hbar^2} \frac{dR}{dx} = \frac{4m^2Z^2e^4}{n^2\hbar^4} \cdot \frac{2}{x} \frac{dR}{dx}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) &= \frac{2m}{\hbar^2} \left(-\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} + \frac{Ze^2 \cdot 2mZe^2}{n\hbar^2 \cdot x} \right) = \\ &= -\frac{m^2Z^2e^4}{n^2\hbar^4} + \frac{4m^2Z^2e^4}{n\hbar^4x} = \frac{4m^2Z^2e^4}{n^2\hbar^4} \left(-\frac{1}{4} + \frac{n}{x} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{l(l+1)}{r^2} = \frac{l(l+1) \cdot 4m^2Z^2e^4}{n^2\hbar^4x^2} = \frac{4m^2Z^2e^4}{n^2\hbar^4} \left\{ \frac{l(l+1)}{x} \right\}. \quad (7)$$

Đưa (4), (5), (6), (7) vào (1), ta sẽ được :

$$\frac{d^2R}{dx^2} + \frac{x}{2} \frac{dR}{dx} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] R = 0 \quad (8)$$

Ta lại đặt :

$$R = u(x) \cdot x^l e^{-x/2}$$

Khi đó ta có :

$$R' = u' x^l e^{-x/2} + u l x^{l-1} \cdot e^{-x/2} - \frac{1}{2} u x^l e^{-x/2}.$$

$$R' = x^{l-1} e^{-x/2} \left[xu' + \left(l - \frac{1}{2}x \right) u \right], \quad (10)$$

$$R'' = u'' x^l e^{-x/2} + u' l x^{l-1} e^{-x/2} - \frac{1}{2} u' x^l e^{-x/2} +$$

$$+ u' l x^{l-1} e^{-x/2} + u l(l-1) x^{l-2} e^{-x/2} - \frac{1}{2} u l x^{l-1} e^{-x/2} -$$

$$- \frac{1}{2} u' x^l e^{-x/2} - \frac{1}{2} u l x^{l-1} e^{-x/2} + \frac{1}{4} u x^l e^{-x/2}$$

$$R'' = x^{l-2} e^{-x/2} \left[x^2 u'' + x(2l-x)u' + x \left(\frac{1}{4}x - l \right) u + l(l-1)u \right] \quad (11)$$

Đưa (9), (10), (11) vào (8), ta sẽ có :

$$xu'' + (2l - x + 2)u' + (n - l - 1)u = 0 \quad (12)$$

Ta lại đặt : $\alpha = 2l + 1$ và $k = n + l$, ta có :

$$xu'' + (\alpha + 1 - x)u' + (k - \alpha)u = 0, \quad (13)$$

hay :

$$x \frac{d^2 u}{dx^2} + (\alpha + 1 - x) \frac{du}{dx} + (k - \alpha)u = 0 \quad (14)$$

Đây là phương trình Laguerre (Phụ lục 6). Các đa thức Laguerre mở rộng :

$$u(x) = L_k^\alpha(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x). \quad (15)$$

$$\left(L_k^\alpha(x) = \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} L_k(x) = \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} \left[e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}) \right] \right)$$

thuộc nghiệm của phương trình trên chỉ tồn tại nếu $(k - \alpha)$ là một số nguyên không âm.

Vì $k - \alpha = n - l - 1$ nên ta có $n - l - 1 \geq 0$ và nguyên. Điều đó có nghĩa là, n phải là một nghiệm nguyên $n \geq l + 1$ hay $l \leq n - 1$. Vì $l = 0, 1, 2, \dots$ nên ta có $n = 1, 2, 3, \dots$; n được gọi là *số lượng tử chính*.

Theo (2) :

$$E_n = - \frac{mZ^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (16)$$

Số lượng tử chính n như vậy xác định các mức năng lượng E_n trong nguyên tử. Ta thấy biểu thức tính năng lượng E_n theo cơ học lượng tử phi tương đối trùng với kết quả thu được từ thuyết quỹ đạo tròn ban đầu của Bohr.

Vì $u(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x)$ nên theo (9), hàm bán kính R có dạng :

$$R = cx^l e^{-x/2} L_{n+l}^{2l+1}(x)$$

với

$$x = \frac{2rmZe^2}{n\hbar^2} \text{ hay } x = \frac{2rZ}{na_0} \quad (*) \text{ (theo 3).}$$

Hằng số c được xác định từ điều kiện chuẩn hoá hàm sóng $R(r) : \int_0^\infty R^2 r^2 dr = 1$ (phụ lục 6).

Hàm bán kính của nguyên tử hiđrô cuối cùng có dạng :

$$(*) a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = \text{bán kính quỹ đạo tròn thứ nhất trong nguyên tử H tính theo thuyết}$$

Bohr thường được sử dụng làm đơn vị dài và được gọi vắn tắt là bán kính Bohr.

$$R(r) = c \left(\frac{2rZ}{na_0} \right)^l \cdot e^{-Zr/na_0} L_{l+n}^{2l+1} \left(\frac{2rZ}{na_0} \right)$$

với

$$c = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+1)!]^3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2}$$

Hàm bán kính $R(r)$, vì phụ thuộc vào hai số lượng tử n và l , nên thường được kí hiệu là $R_{n,l}$. Tùy theo những giá trị của n, l ta có những hàm bán kính khác nhau.

Dưới đây là một số thí dụ về những hàm $R_{n,l}$:

$$R_{10} = R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-Zr/a_0},$$

$$R_{20} = R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0},$$

$$R_{21} = R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0},$$

$$R_{30} = R_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0},$$

$$R_{31} = R_{3p} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0},$$

$$R_{32} = R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}$$

Vì xác suất tìm thấy điện tử trong nguyên tố thể tích $d\mathcal{V} = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$ tại tọa độ

r, θ, φ bằng :

$$|R(r)|^2 r^2 dr |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

nên nếu lấy tích phân theo mọi giá trị của θ (từ 0 đến π) và của φ , (từ 0 đến 2φ) ta được xác suất tìm thấy điện tử giữa hai mặt cầu có bán kính là r và $r + dr$:

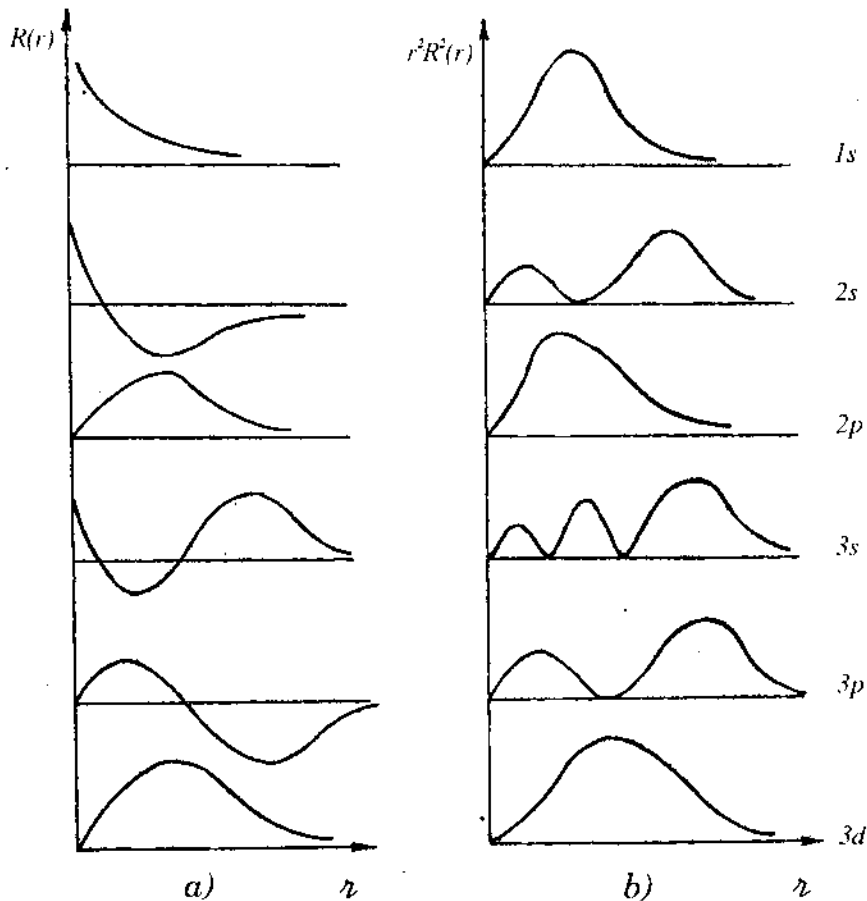
$$|R(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta$$

Nhưng từ điều kiện chuẩn hoá hàm cầu, ta có :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta = 1$$

nên xác suất trên sẽ bằng $|R(r)|^2 r^2 dr$. Biểu thức $|R(r)|^2 r^2$ như vậy sẽ cho biết sự phân bố xác suất theo bán kính và được gọi là *hàm phân bố xác suất theo bán kính*.

Hình 52 là những đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của một số hàm bán kính và hàm phân bố xác suất theo bán kính tương đương.



Hình 52

Hàm bán kính và hàm phân bố xác suất
theo bán kính

4. Những orbital trong nguyên tử hiđrô và những ion giống H

Chúng ta đã biết hàm sóng toàn phần $\psi(r, \theta, \varphi)$ mô tả chuyển động của điện tử trong nguyên tử hiđrô là tích của hai hàm, hàm góc và hàm bán kính.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Những hàm này là nghiệm của phương trình Schrodinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \psi(r) = E \psi(r)$$

với
$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Từ việc giải phương trình Schroedinger xuất hiện ba số nguyên n, l và m ($n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n-1$; $m = -l, \dots, 0, \dots, l$) được gọi là những số lượng tử.

Số lượng tử phụ l hay số lượng tử mômen động lượng orbital xác định mômen động lượng orbital: $M = \sqrt{l(l+1)} \hbar$

Số lượng tử từ m xác định hình chiếu của mômen động lượng trên một phương nào đó:

$$M_z = m \hbar$$

Số lượng tử chính n xác định những mức năng lượng trong nguyên tử:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2}$$

Hàm sóng toàn phần phụ thuộc vào ba số lượng tử trên. Ứng với những tổ hợp khác nhau của các giá trị của n, l , và m ta có những hàm riêng khác nhau. Mỗi hàm mô tả một trạng thái chuyển động của điện tử trong nguyên tử hiđrô và được gọi là những orbital nguyên tử.

Chúng ta đã biết, ứng với mỗi giá trị của l có $2l+1$ giá trị của m , và ứng với mỗi giá trị của n có n^2 giá trị của l . Như vậy, ứng với mỗi giá trị của n , ta có:

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

orbital với các giá trị của l và m khác nhau.

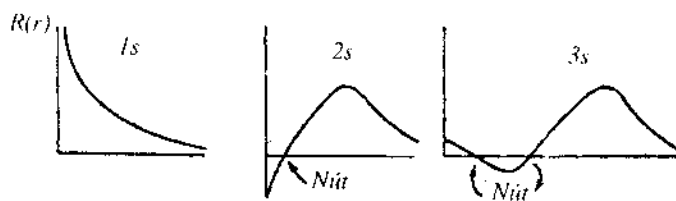
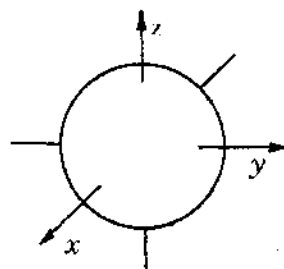
Như chúng ta đã biết, việc giải phương trình Schroedinger cho ta biết các giá trị năng lượng E trong nguyên tử hiđrô và những ion giống H:

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2n^2 \hbar^2}$$

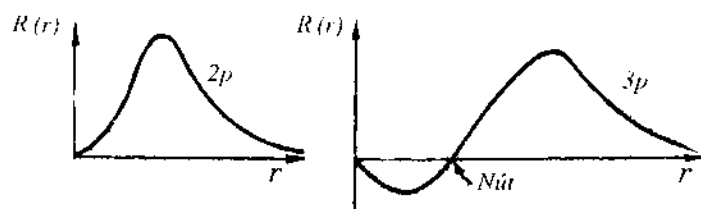
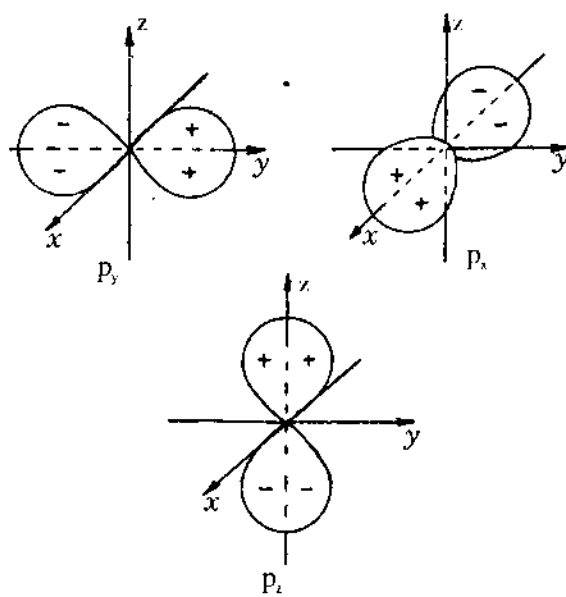
Đây là những trị riêng của phương trình Schroedinger hay trị riêng của toán tử năng lượng $\hat{H}$. Vì những giá trị của E thu được chỉ phụ thuộc vào số lượng tử n nên ứng với mỗi mức năng lượng này có n^2 trạng thái khác nhau. Ở đây như vậy có sự suy biến năng lượng bậc n^2 .

Trong cơ học lượng tử, người ta không nói đến quỹ đạo điện tử mà chỉ nói đến xác suất khám phá ra điện tử tại một vị trí nào đó. Mỗi trạng thái của điện tử được xác định bằng một hàm sóng ψ và ứng với mỗi hàm sóng này có:

8.988.988



Hình 53a
Orbital s



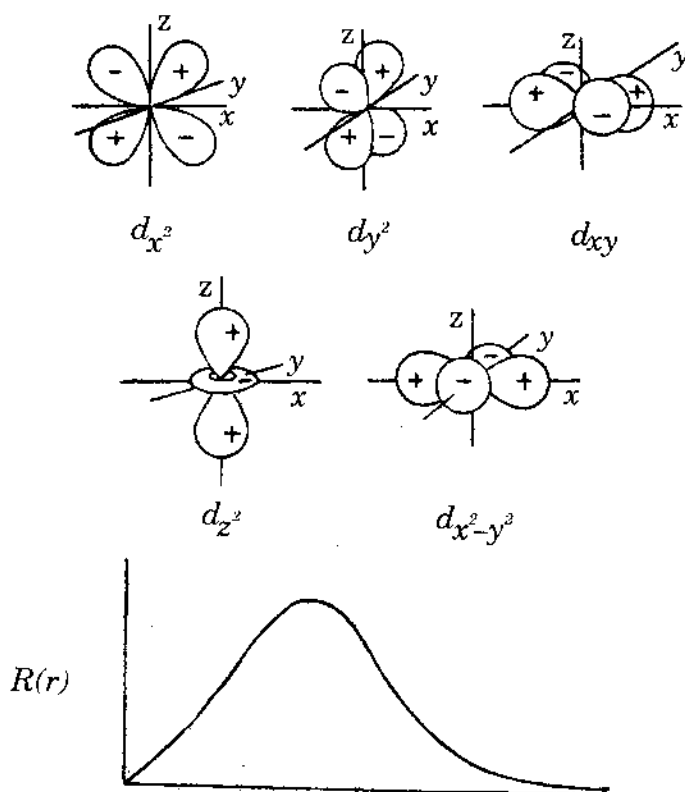
Hình 53b
Orbital p

một sự phân bố xác suất của điện tử trong không gian chung quanh. Mặc dù ở đây chỉ có một hạt nhưng người ta quen dùng danh từ *mật độ xác suất* (hay có khi còn gọi là *mật độ điện tử*) để chỉ xác suất khám phá ra điện tử trong một đơn vị thể tích chung quanh một vị trí nào đó. Chúng ta đã biết mật độ xác suất này được xác định bằng bình phương môđun của hàm sóng $|\psi|^2$. Bằng hình tượng người ta cũng dùng khái niệm đám mây điện tử để chỉ sự phân bố xác suất của điện tử trong không gian và biểu diễn bằng hình vẽ sự phân bố xác suất đó hay hình dạng đám mây điện tử bằng cách giới hạn khoảng không gian mà trong đó bao gồm phần lớn ($\sim 90\%$) xác suất của điện tử.

Danh từ “quỹ đạo” được thay bằng khái niệm orbital. Orbital được hiểu là các hàm sóng mô tả những trạng thái của điện tử, sự phân bố xác suất của điện tử hay đám mây điện tử ứng với những hàm sóng trên.

Một số orbital quan trọng của nguyên tử hiđrô được ghi trong bảng 8 và hình dạng những đám mây điện tử tương ứng được trình bày trong hình 53a, b, c.

Cũng như trong trường hợp hợp thể, nếu xét chuyển động của điện tử trong nguyên tử theo một phương nào đó thì ta thấy có những điểm ở đây hàm sóng triệt tiêu $\psi = 0$ và do đó xác suất có mặt của điện tử ở những điểm này cũng triệt tiêu ($\psi^2 = 0$). Những điểm này được gọi là những nút (trong cơ học kinh điển, những điểm nút của chuyển động sóng đứng là những điểm mà ở đây biên độ dao động luôn luôn bằng không).



Hình 53c
Orbital d

Bảng 8

Những orbital chính của nguyên tử hiđrô⁽¹⁾

Số lượng tử n l m	orbital	Hàm bán kính ⁽²⁾ $R_{n,l}(r)$	Hàm góc ⁽³⁾ $Y_{l,m}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$
1 0 0	1s	$2e^{-r}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
2 0 0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-r)e^{-r/2}$	
2 1 1 ⁽⁴⁾	2p _x	$\frac{1}{2\sqrt{6}}re^{-r/2}$	$\frac{\sqrt{3}(x/r)}{2\sqrt{\pi}}$
2 1 0	2p _z	"	$\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}}$
2 1 -1 ⁽⁴⁾	2p _y	"	$\frac{\sqrt{3}(y/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3 0 0	3s	$\frac{2}{81\sqrt{3}}(27-18r+2r^2)e^{-r/3}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
3 1 1 ⁽⁴⁾	3p _x	$-\frac{4}{81\sqrt{6}}(r^2-6r)e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{3}(x/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3 1 0	3p _z	"	$\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3 1 -1 ⁽⁴⁾	3p _y	"	$\frac{\sqrt{3}(y/r)}{2\sqrt{\pi}}$
3 2 2 ⁽⁴⁾	3d _{x²-y²}	$\frac{4}{81\sqrt{30}}r^2e^{-r/3}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}[(x^2-y^2)/r^2]$
3 2 1 ⁽⁴⁾	3d _{xz}	"	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(xz/r^2)$
3 2 0	3d _{z²}	"	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}[(3z^2-r^2)/r^2]$
3 2 -1 ⁽⁴⁾	3d _{yz}	"	$\frac{\sqrt{30}}{2\sqrt{2\pi}}(yz/r^2)$
3 2 -2 ⁽⁴⁾	3d _{xy}	"	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}}(xy/r^2)$

⁽¹⁾ r biểu thị bằng đơn vị nguyên tử a_0 .

⁽²⁾ Đối với những ion có một điện tử giống hiđrô với điện tích hạt nhân $+Ze$, phải nhân hàm R với $Z^{3/2}$ và thay r bằng Zr .

⁽³⁾ Muốn chuyển sang hệ tọa độ cầu (r, θ, φ) thay x bằng $r \sin \theta \cos \varphi$, y bằng $r \sin \theta \sin \varphi$ và bằng $r \cos \theta$.

⁽⁴⁾ Những hàm thực $x, y, x^2 - y^2, xy, yz$ và xy thu được bằng tổ hợp các hàm phức với giá trị của m khác nhau, vì vậy sự biểu thị các hàm này bằng số lượng tử m là không hoàn toàn hợp lí.

Đối với sự chuyển động của điện tử trong không gian ba chiều ta được những *mặt nút*. Vì hàm $R(r)$ chỉ phụ thuộc vào bán kính r , nên những mặt nút ứng với hàm này là những mặt cầu có tâm trùng với hạt nhân nguyên tử. Ứng với hàm góc những mặt nút sẽ là những mặt phẳng hay mặt nón đi qua tâm nguyên tử. Thí dụ, đối với orbital $2p_z$ thì mặt nút sẽ là mặt phẳng xy (mặt vĩ tuyến), đối với orbital $2p_x$ hay $2p_y$ thì mặt nút sẽ là mặt zy hay zx (mặt kinh tuyến). Nói chung, nếu không kể mặt nút ở xa vô tận thì tổng số mặt nút sẽ là $n-1$, trong đó $(n-1)-l$ là những mặt cầu và l mặt nút là những mặt đi qua tâm. Số lượng tử n như vậy còn xác định số mặt nút của các orbital.

Cuối cùng chúng ta cũng cần lưu ý là, theo cơ học lượng tử thì điện tử không phải là chỉ được phép chuyển động trong khu vực không gian giới hạn bởi một mặt cầu có bán kính hoàn toàn xác định chung quanh hạt nhân nguyên tử, vì vậy, một cách chặt chẽ, người ta không thể nói đến bán kính xác định của nguyên tử mà chỉ có thể nói đến bán kính trung bình $\bar{r}$ hay khoảng cách trung bình của điện tử đến hạt nhân. Khoảng cách trung bình này có thể được tính theo hệ thức tổng quát :

$$\bar{r} = \int \psi^* r \psi d\tau = \int_0^\infty |R(r)|^2 r^3 dr$$

Vì hàm R phụ thuộc vào hai số lượng tử n và l nên giá trị của $\bar{r}$ cũng phụ thuộc vào hai số lượng tử trên. Đối với nguyên tử hiđrô, $\bar{r}$ có thể được xác định theo hệ thức :

$$\bar{r} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad \text{với } a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

hay

$$\bar{r} = \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad \text{nếu lấy } a_0 \text{ làm đơn vị.}$$

Vì $\bar{r}$ gần tỉ lệ với n^2 nên người ta cũng có thể nói rằng, số lượng tử n xác định kích thước các orbital trong nguyên tử.

Sau đây chúng ta khảo sát kĩ hơn orbital s làm ví dụ :

Orbital s : Theo định nghĩa, đối với orbital s ta có $l = 0$. Do đó, vì $l \geq m \geq 0$ nên $m = 0$. Hàm sóng chỉ phụ thuộc vào bán kính r và chỉ khác hàm bán kính R một thừa số không đổi (xem bảng 8) :

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R(r)$$

hay

$$R(r) = \sqrt{4\pi} \psi(r)$$

Hàm phân bố theo bán kính $r^2 R^2$ như vậy sẽ bằng $4\pi r^2 \psi^2(r)$. Ta có thể viết : $r^2 R^2 dr = \psi^2(r) 4\pi r^2 dr$. Vì $4\pi r^2$ là diện tích mặt cầu bán kính r nên ta dễ dàng thấy ngay biểu thức

$\psi^2(r)4\pi r^2 dr$ (hay $r^2 R^2 dr$) biểu thị xác suất tìm thấy điện tử trong thể tích vi phân $dV = 4\pi r^2 dr$ giới hạn bởi hai mặt cầu bán kính r và $r + dr$.

Vì hàm sóng chỉ phụ thuộc r nên orbital s có đối xứng cầu. Ngoài ra, vì $l = 0$ nên các orbital s không có mặt nút qua tâm, tất cả $n - 1$ mặt nút đều là mặt cầu.

Orbital $1s$ không có mặt nút,

Orbital $2s$ có một mặt nút hình cầu.

Nếu xét riêng orbital $1s$ trong nguyên tử hiđrô, ta có :

$$1. \quad \bar{r} = 1 \left\{ 1 + \frac{1}{2} (1 - 0) \right\} = \frac{3}{2}$$

Khoảng cách trung bình của điện tử đến hạt nhân như vậy bằng một lần rưỡi bán kính quỹ đạo tính theo thuyết Bohr.

2. Hàm phân bố theo bán kính ($r^2 R^2$) có giá trị lớn nhất khi :

$$\frac{d(r^2 R^2)}{dr} = \frac{d(4r^2 e^{-2r})}{dr} = 8re^{-2r} (1 - r) = 0$$

hay khi $r = 1$.

Điều đó có ý nghĩa là khoảng cách có xác suất lớn nhất tìm thấy điện tử bằng đúng bán kính quỹ đạo thứ nhất tính theo thuyết Bohr.

5. Spin của điện tử

Chúng ta đã biết, từ việc giải phương trình Schroedinger xuất hiện ba số lượng tử n , l và m_l . Tuy nhiên, ngay trước khi có cơ học lượng tử, người ta cũng đã phát hiện ra là tập hợp ba số lượng tử n , l và m_l chưa xác định được đầy đủ trạng thái của điện tử trong nguyên tử.

Chúng ta cũng đã biết rằng, để giải thích các dữ kiện thực nghiệm, đặc biệt là để giải thích cấu tạo vạch kép của quang phổ phát xạ nguyên tử, năm 1925 Uhlenbeck và Goudsmit đã đề xuất ra giả thuyết về spin và đưa thêm số lượng tử spin để xác định đầy đủ trạng thái của điện tử.

Theo Uhlenbeck và Goudsmit thì ngoài mômen động lượng xác định bằng số lượng tử l , điện tử còn có một mômen động lượng phụ thêm gọi là *mômen động lượng riêng* hay *mômen spin*. Mặc dù sự giả thích về sự xuất hiện của mômen spin bằng hiện tượng tự quay (spining) của điện tử là hoàn toàn không vững, nhưng sự tồn tại của mômen spin là một thực tế khách quan và ngoài ba số lượng tử n , l , m_l , trạng thái của điện tử trong nguyên tử cần phải được xác định bằng số lượng tử thứ tư đặc trưng cho spin của điện tử.

Tuy nhiên, do khi thành lập phương trình sóng, Schroedinger chưa chú ý đến sự hiệu chỉnh khối lượng của điện tử theo thuyết tương đối của Einstein, nên phương trình Schroedinger, phương trình sóng của *cơ học lượng tử phi tương đối*, không phản ánh được sự tồn tại của spin.

Nghiệm của phương trình này ($\psi_{n, l, m}$) chỉ phụ thuộc vào ba số lượng tử n, l, m_l và chưa mô tả hoàn toàn đầy đủ trạng thái của điện tử.

Trong những năm sau (1928) Dirac, nhà bác học Anh, đã dựa vào thuyết tương đối của Einstein, tương đối hoá cơ học lượng tử và giải thích được sự tồn tại của spin.

Thuyết spin được suy một cách tự nhiên từ phương trình đã được tương đối hoá của Dirac.

Theo kết quả này thì mômen spin có giá trị bằng :

$$M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \text{ với } s = \frac{1}{2},$$

và hình chiếu của nó trên một trục định hướng z nào đó có độ lớn được xác định bằng hệ thức :

$$M_{s(z)} = m_s \frac{h}{2\pi} \text{ với } m_s = \pm \frac{1}{2} = \pm s$$

Vì m_s (số lượng tử spin) chỉ có thể có hai giá trị (khác nhau một đơn vị), nên mômen động lượng spin của điện tử chỉ có thể có hai khả năng định hướng.

Mômen động lượng toàn phần của điện tử bằng tổng các mômen orbital và mômen spin. Độ lớn của mômen này được xác định bởi số lượng tử j , được gọi là số lượng tử nội :

$$M_{tp} = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \text{ với } j = l \pm s$$

Vì $j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$ nên ứng với một giá trị của l, j có hai giá trị $j = l + \frac{1}{2}$ và $j = l - \frac{1}{2}$. (Thực nghiệm cho biết rằng, đối với hệ một điện tử, quang học, j không có giá trị âm. Do đó, ở đây, riêng đối với trường hợp $l = 0, j$ chỉ có một giá trị : $j = \frac{1}{2}$).

Trong trường hợp $j = l + s$, người ta nói mômen động lượng orbital và mômen spin song song và trong trường hợp ngược lại $j = l - s$, người ta nói mômen động lượng orbital và mômen spin đối song ^(*).

Sự định hướng của mômen động lượng toàn phần được xác định bởi số lượng tử m_j :

$$M_{tp(z)} = m_j \frac{h}{2\pi} \text{ với } m_j = 0, \pm 1, \dots, \pm j$$

^(*)Thực ra chúng tạo với nhau một góc α , xác định bởi hệ thức :

$$M_{tp}^2 = M^2 + M_s^2 + 2MM_s \cos \alpha$$

hay

$$\cos \alpha = \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{\sqrt{l(l+1)} s(s+1)}$$

Cùng với sự tồn tại của mômen động lượng orbital M và mômen động lượng spin M_s , điện tử có một mômen từ orbital μ_l và một mômen từ spin μ_s xác định bằng những hệ thức :

$$\mu_l = \frac{e}{2m} M = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

$$\mu_s = \frac{e}{m} M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{he}{4\pi m} = \sqrt{3} \frac{he}{4\pi m} = \sqrt{3} \mu_B$$

Mômen từ orbital và mômen từ spin tác dụng tương hỗ với nhau (sự tương tác hay sự cộng hợp spin – orbital). Như vậy, trong nguyên tử hiđrô, ngoài tương tác tĩnh điện (tương tác Coulomb) giữa điện tử và hạt nhân ta còn phải kể đến tương tác điện từ trên.

Nói một cách chặt chẽ thì do tương tác điện từ này mà trong nguyên tử hiđrô không tồn tại mômen động lượng orbital và mômen spin riêng rẽ mà chỉ tồn tại mômen động lượng toàn phần. Các khái niệm mômen động lượng orbital và mômen spin chỉ có một ý nghĩa vật lý khi người ta không kể đến tương tác điện từ trên. Trên thực tế vì tương tác điện từ rất yếu so với tương tác tĩnh điện Coulomb nên một cách gần đúng, người ta có thể thừa nhận sự tồn tại riêng rẽ của spin và mômen động lượng orbital.

Như chúng ta đã biết, từ việc giải phương trình Schroedinger trong bài toán về nguyên tử hiđrô (và những ion giống hiđrô với số điện tích hạt nhân là Z) ta rút ra được biểu thức tính các mức năng lượng.

$$E_n = \frac{-2\pi^2 m (Z^2) e^4}{n^2 h^2} = -\frac{R h c (Z^2)}{n^2}$$

$$(R \text{ là hằng số Rydberg, } R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c})$$

Biểu thức này cũng chính là biểu thức mà Bohr đã tìm ra đầu tiên ($E_n = E_n$).

Các giá trị năng lượng rút ra từ cơ học lượng tử phi tương đối như vậy chỉ phụ thuộc vào số lượng tử n .

Từ phương trình sóng tương đối hóa của Dirac người ta rút ra được biểu thức chính xác hơn :

$$E_{n,j} = \frac{-R h c (Z^2)}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right\}$$

trong đó, $\alpha = \frac{2\pi e^2}{h c} = \frac{1}{137}$ được gọi là hằng số cấu trúc tinh vi.

Nhìn vào biểu thức trên ta thấy, ngoài số lượng tử n , các mức năng lượng còn phụ thuộc vào số lượng tử j . Các mức năng lượng được đặc trưng bằng cùng số lượng tử n nhưng với số lượng tử j khác nhau sẽ khác nhau.

Như chúng ta cũng đã biết, khi chưa chú ý đến spin, hàm sóng mô tả trạng thái của điện tử phụ thuộc vào các tọa độ vị trí r, θ, φ : $\psi(r, \theta, \varphi)$.

Vì có sự tồn tại của spin nên để mô tả trạng thái của điện tử một cách đầy đủ người ta phải đưa ra khái niệm về tọa độ spin σ (σ có hai giá trị : $\sigma = +1/2$ và $\sigma = -1/2$). Ngoài các tọa độ không gian hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của điện tử còn phụ thuộc vào tọa độ spin σ .

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi, \sigma)$$

Nếu bỏ qua tương tác spin – orbital, hàm sóng $\psi(r, \theta, \varphi, \sigma)$ có thể coi là tích của hàm vị trí $\psi(r, \theta, \varphi, \sigma)$ và hàm spin $\chi(\sigma)$:

$$\psi(r, \theta, \varphi, \sigma) = \psi(r, \theta, \varphi) \cdot \chi(\sigma)$$

Hàm spin $\chi(\sigma)$ thực ra chỉ là một kí hiệu đơn giản biểu thị đặc trưng spin của điện tử với hai đối số $\sigma = 1/2$ và $\sigma = -1/2$.

Nếu gọi $\widehat{S}_z$ là toán tử hình chiếu của spin, ta có :

$$\widehat{S}_z \chi(\sigma) = m_s \hbar \chi(\sigma)$$

Ứng với hai giá trị $m_s = \pm 1/2$, nghĩa là ứng với hai giá trị riêng $\mp \frac{1}{2} \hbar$ ta có hai hàm riêng spin với các kí hiệu là α và β .

Như vậy ta có :

$$\widehat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha \text{ và } \widehat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta$$

Vì có sự tồn tại của spin nên ngoài các số lượng tử n, l, m các trạng thái của điện tử còn phải được đặc trưng bằng số lượng tử m_s : ψ_{n, l, m_l, m_s} . Ứng với một hàm vị trí $\psi(r, \theta, \varphi)$ xác định nào đó sẽ có hai hàm sóng toàn phần :

$$\psi_{n, l, m_l, +1/2} = \psi_{n, l, m_l, \alpha}$$

$$\psi_{n, l, m_l, -1/2} = \psi_{n, l, m_l, \beta}$$

6. Tóm tắt về ý nghĩa các số lượng tử trong nguyên tử

Trạng thái của điện tử trong nguyên tử được xác định đầy đủ bằng 4 số lượng tử n, l, m_l và m_s .

a) Số lượng tử chính n

Số lượng tử chính n nhận những giá trị $n = 1, 2, 3, \dots$

Theo thuyết Bohr – Sommerfeld thì số lượng tử chính n đặc trưng cho các lớp quỹ đạo hay các lớp điện tử trong nguyên tử. Ứng với những giá trị của $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ta có các lớp K, L, M, N, O, ...

Số lượng tử n xác định kích thước của các quỹ đạo của lớp : $a = n^2 r_1$. Trong đó, a là bán kính của quỹ đạo tròn hay nửa trục lớn của các quỹ đạo elip thuộc lớp n , r_1 (hay a_0) là bán kính quỹ đạo tròn thứ nhất của Bohr.

Ngoài ra, số lượng tử n còn xác định mức năng lượng “trung bình” của các điện tử thuộc lớp n : Khi chưa chú ý đến sự hiệu chỉnh khối lượng theo thuyết tương đối thì các mức năng lượng trong nguyên tử H và những ion giống H được xác định bởi hệ thức :

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

Trong cơ học lượng tử, người ta cũng nói đến những lớp orbital K, L, M, N... để chỉ những hàm sóng đặc trưng bằng số lượng tử $n = 1, 2, 3, 4...$ ở những trạng thái dừng, điện tử không có một tọa độ xác định. Vì vậy, người ta chỉ có thể nói đến khoảng cách trung bình của điện tử đến hạt nhân. Đối với nguyên tử H hay những ion giống H, ta có :

$$\bar{r} = n^2 \frac{a_0}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

Như vậy r phụ thuộc chủ yếu vào số lượng tử n và gần tỉ lệ với n^2 . Do đó, người ta cũng có thể nói số lượng tử n xác định khoảng cách trung bình của điện tử đến hạt nhân.

Khi giải phương trình Schroedinger, áp dụng trong trường hợp nguyên tử H và những ion giống H, người ta cũng thu được biểu thức năng lượng giống như biểu thức giống Bohr :

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

Như vậy, theo biểu thức này, số lượng tử n xác định các mức năng lượng trong nguyên tử. Tuy nhiên, chúng ta cần hiểu rằng đây chỉ là kết quả rút ra từ cơ học lượng tử phi tương đối. Theo biểu thức của Dirac thì ngoài số lượng tử n , các mức năng lượng còn phụ thuộc vào số lượng tử j với $j = l \pm s$.

$$E_{n,j} = - \frac{Rhc}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\}$$

Ngoài ra, số lượng tử n còn xác định tổng số các mặt nút của các orbital. Nếu không kể đến mặt nút này bằng $n - 1$.

b. Số lượng tử phụ l

Số lượng tử phụ l nhận những giá trị $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$.

Theo thuyết Bohr – Sommerfeld, số lượng tử l xác định dạng của các quỹ đạo. Từ hệ thức

$\frac{b}{a} = \frac{l+1}{n}$ ta thấy khi l càng nhỏ quỹ đạo càng dẹt. Với $l = n - 1$ ta có quỹ đạo tròn ($b = a$).

Ở đây, số lượng tử l còn xác định mômen động lượng quỹ đạo của điện tử : $M = l \frac{h}{2\pi}$ (!).

Vì vậy, số lượng tử l còn được gọi là số lượng tử quỹ đạo hay số lượng tử mômen động lượng quỹ đạo. Với $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ta nói rằng có các quỹ đạo $s, p, d, f, \dots$

Trong các cơ học lượng tử, với những giá trị của $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ người ta cũng có những orbital $s, p, d, f, \dots$

Số lượng tử l ở đây xác định hình dạng hay tính chất đối xứng của orbital nguyên tử hay đám mây điện tử. Orbital s có đối xứng cầu, orbital p có đối xứng trục v. v...

Số lượng tử l cũng xác định mômen động lượng orbital của điện tử :

$$M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Vì vậy, số lượng tử l còn được gọi là số lượng tử mômen động lượng orbital.

c) Số lượng tử từ m_l

Theo thuyết Bohr – Sommerfeld, số lượng tử từ m_l xác định sự định hướng mặt phẳng quỹ đạo trong không gian. Dưới tác dụng của từ trường hay điện trường ngoài, mặt phẳng quỹ đạo được định hướng so cho thành phần M_z của mômen động lượng quỹ đạo trên phương z của điện trường hay từ trường được xác định bởi hệ thức : $M_z = m_l \frac{h}{2\pi}$

với $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$.

Theo cơ học lượng tử thì số lượng tử từ m_l xác định sự định hướng không gian của các orbital so với phương z của trường này mà thành phần M_z của mômen động lượng orbital trên phương z nhận những giá trị khác nhau, xác định bởi hệ thức :

$$M_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

với $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

Thí dụ, với $l = 1$, ta có ba orbital p_x, p_y, p_z ứng với $m_l = \pm 1$ và $m_l = 0$.

Khi đó, ứng với những giá trị khác nhau của m_l , ta có các mức năng lượng khác nhau.

d) Số lượng tử spin

Như chúng ta đã biết, trạng thái của điện tử trong nguyên tử được xác định đầy đủ bởi 4 số lượng tử mà trong đó số lượng tử thứ tư được gọi là số lượng tử spin, đặc trưng cho mômen động lượng riêng của điện tử.

Giá trị tuyệt đối của mômen này được xác định bởi hệ thức $M_s = s \frac{h}{2\pi}$ theo thuyết

Bohr – Sommerfeld và $M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$ theo cơ học lượng tử.

Số lượng tử s như vậy có vai trò như số lượng tử l . Tuy nhiên, ở đây đối với tất cả các điện tử, s đều có một giá trị duy nhất $s = \frac{1}{2}$. Vì vậy, s không giữ vị trí xác định trạng thái của điện tử.

Nếu gọi $M_{s(z)}$ là thành phần của mômen riêng trên một phương đặc biệt z nào đó thì (theo cả hai thuyết) ta có :

$$M_{s(z)} = m_s \frac{h}{2\pi} \text{ với } m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$$

m_s ở đây như vậy có vai trò như số lượng tử m_l . Vì m_s có thể có hai giá trị khác nhau nên số lượng tử này đặc trưng cho trạng thái spin của điện tử và được gọi là *số lượng tử spin*. Tuy nhiên, vì $|m_s| = s$ hay $m_s = \pm s$ nên nhiều khi người ta dùng kí hiệu $\pm s$ thay cho m_s và cũng gọi s là số lượng spin.

7. Các mức năng lượng và quang phổ hiđrô

Chúng ta đã biết các thuyết Bohr - Sommerfeld về cấu tạo nguyên tử là những thuyết không hoàn chỉnh. Tuy nhiên, vì các thuyết này được xây dựng và bổ sung trên cơ sở nghiên cứu về các dữ kiện quang phổ nguyên tử, những tài liệu thực nghiệm cho biết trực tiếp các giá trị năng lượng trong nguyên tử, nên về mặt năng lượng, các thuyết trên cũng cho những kết quả phù hợp với những kết quả thu được từ lí thuyết cơ học lượng tử.

Để có thể nhìn một cách tổng hợp sự phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử, ở đây chúng ta cần nhắc lại những kết quả thu được từ các thuyết trên về mặt năng lượng.

- Từ sự thừa nhận mômen động lượng của điện tử trên quỹ đạo lượng tử n : $M = n \frac{h}{2\pi}$

(theo cơ học lượng tử, $M = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$), thuyết quỹ đạo tròn Bohr đã tìm ra biểu thức tính năng lượng của điện tử trong nguyên tử hiđrô :

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2}.$$

Các mức năng lượng E_n tính theo hệ thức này được trình bày trong hình 31. ứng với một bước dời chuyển điện tử từ một mức năng lượng $E_{n'}$ về mức năng lượng thấp hơn E_n sẽ xuất hiện một vạch trên quang phổ phát xạ nguyên tử với số sóng được tính theo hệ thức tổng quát :

$$h\nu = hc \bar{\nu} = E_{n'} - E_n \text{ hay } \bar{\nu} = \frac{E_{n'}}{hc} - \frac{E_n}{hc} = T_{n'} - T_n$$

($T_n = \frac{E_n}{hc}$ được gọi là *số hạng quang phổ*). Thí dụ, ứng với bước dời chuyển điện tử từ mức $E_{n'}$ với $n' = 3$ về mức E_n với $n = 2$ ta được vạch H_α màu đỏ.

Về cơ bản hệ thức tính năng lượng trên của Bohr phù hợp với các dữ kiện thực nghiệm về quang phổ hiđrô. Tuy nhiên, với những máy quang phổ có độ tán sắc lớn người ta có thể quan sát thấy là mỗi vạch quang phổ của Bohr thực ra là một nhóm vạch nằm sát nhau. Điều đó có nghĩa là, mỗi năng lượng E_n thực tế là gồm có nhiều mức nằm sát nhau.

Trên cơ sở đó, Sommerfeld đưa ra thuyết quỹ đạo bầu dục. Ứng với mỗi quỹ đạo tròn của Bohr đặc trưng bằng số lượng tử n thì theo thuyết này, sẽ có một nhóm gồm n quỹ đạo khác nhau trong đó có một quỹ đạo tròn và $n - 1$ quỹ đạo bầu dục đặc trưng bằng số lượng tử phụ l với $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ và $M = l \frac{h}{2\pi}$. Tuy nhiên, ban đầu, vì chưa chú ý đến sự hiệu chỉnh khối lượng theo thuyết tương đối Einstein, nên không như điều chờ đợi, Sommerfeld lại chỉ tìm thấy hệ thức trùng với hệ thức của Bohr. Cấu tạo tinh vi của vạch quang phổ như vậy chưa được giải thích. Sau đó, khi chú ý đến sự hiệu chỉnh khối lượng trên, Sommerfeld đã tìm ra được hệ thức :

$$E_{n,l} = -\frac{Rhc}{n^2} - \frac{R\alpha^2 hc}{n^3} \left[\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n} \right]$$

với $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$; α được gọi là *hằng số cấu trúc tinh vi Sommerfeld* với trị số bằng $\frac{1}{137}$. Vì các mức năng lượng $E_{n,l}$ phụ thuộc vào n và l , nên mỗi mức E_n của Bohr được tách thành n mức khác nhau nằm sát với nhau.

Khi có tác dụng của từ trường hoặc điện trường, mỗi mức $E_{n,l}$ lại được phân thành $(2l + 1)$ phân mức. Hiện tượng này được Sommerfeld giải thích bằng sự lượng tử hoá sự định hướng vectơ mômen động lượng quỹ đạo đặc trưng bằng số lượng tử m_l . Tuy nhiên, ta cần nhắc lại là sự phân mức này chỉ xảy ra khi có tác dụng của điện trường và từ trường.

Với các mức $E_{n,l}$ của Sommerfeld, người ta vẫn chưa giải thích được hoàn toàn cấu tạo tinh vi của các vạch quang phổ (cấu tạo vạch kép). Bổ sung thêm cho thuyết Bohr – Sommerfeld, Uhlenbeck và Goudsmit đưa ra giả thuyết về spin. Mỗi mức $E_{n,l}$ lại phân thành hai mức với $m_s = \frac{1}{2}$ và $m_s = -\frac{1}{2}$.

Chúng ta cũng đã biết, biểu thức tính năng lượng thu được từ phương trình 'Schroedinger (cơ học lượng tử phi tương đối) cũng chỉ phụ thuộc vào số lượng tử n :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2} = -\frac{Rhc}{n^2}$$

nghĩa là trùng với biểu thức thu được từ thuyết quỹ đạo tròn Bohr. Sơ đồ các mức năng lượng tính theo hệ thức trên được trình bày trên hình 31. Như chúng ta đã biết, với kết quả trên người ta có thể giải thích được sự xuất hiện các dãy vạch quang phổ Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund (tìm ra từ thực nghiệm) bằng những bước chuyển dời điện tử từ các mức năng lượng cao về các mức năng lượng E_n với $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Tuy nhiên, như chúng ta cũng đã biết, với hệ thức trên người ta chưa giải thích được cấu tạo tinh vi của các vạch quang phổ.

Trong những năm sau, Dirac dựa vào thuyết tương đối của Einstein, tương đối hoá cơ học lượng tử đã giải thích được sự tồn tại của spin và tìm ra được hệ thức tính năng lượng sau :

$$E_{n,j} = -\frac{Rhc}{n^2} - \frac{R\alpha^2 hc}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

Trong hệ thức trên thì số hạng :

$$\frac{R\alpha^2 hc}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

bao gồm cả sự hiệu chỉnh tương đối cơ học lượng tử (*) và tương tác giữa spin điện tử và mômen spin orbital.

Hệ thức trên của Dirac còn được viết dưới dạng :

$$E_{n,j} = -\frac{Rhc}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\}$$

Các số hạng số phổ : $T_{n,j} = \frac{E_{n,j}}{hc}$ được tính theo hệ thức :

$$T_{n,j} = -\frac{R}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\}$$

và số sóng $\bar{\nu}$ của các vạch quang phổ hiđrô ứng với sự chuyển dịch giữa hai mức $E_{n',j'}$ và $E_{n,j}$ xác định bằng

$$\bar{\nu} = T_{n',j'} - T_{n,j} \quad \text{với các qui tắc chọn lọc :}$$

$$\Delta l = \pm 1 ; \Delta j = 0 ; \pm 1$$

(*) Số hạng hiệu chỉnh tương đối cơ học lượng tử có dạng :

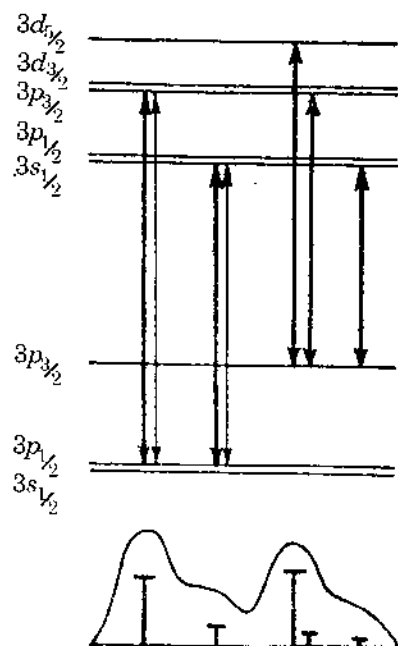
$$\Delta E_r = \frac{R\alpha^2 hc}{n^3} \left(\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

Như chúng ta đã biết, các trạng thái ứng với $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ trong cơ học lượng tử cũng được kí hiệu là $s, p, d, f \dots$. Những số hạng quang phổ ứng với $l = 0, l = 1, l = 2, l = 3 \dots$ được kí hiệu là ns_j, np_j, nd_j, nf_j . Thí dụ, với $n = 2, l = 0, j = \frac{1}{2}$ ta có số hạng $2s_{1/2}$.

Nhìn vào hệ thức trên ta thấy với cùng giá trị của n và j , các mức năng lượng ứng với các giá trị khác nhau của l , thí dụ hai mức $2s_{1/2}$ và $2p_{1/2}$ sẽ hoàn toàn có giá trị như nhau (*).

Các mức năng lượng trong nguyên tử hiđrô ứng với $n = 2$ và $n = 3$ cũng như sự xuất hiện cấu trúc tinh vi của vạch H_α và cường độ (tương đối) của các vạch tinh vi này được trình bày trong hình 54. Những sự dời chuyển được phép ở đây là :

- $3d_{5/2} - 2p_{3/2}$
- $3d_{3/2} - 2p_{1/2}$
- $3p_{3/2} - 2s_{1/2}$
- $3p_{1/2} - 2s_{1/2}$
- $3s_{1/2} - 2p_{1/2}$
- $3d_{3/2} - 2p_{3/2}$
- $3s_{1/2} - 2p_{3/2}$



Hình 54
Cấu trúc tinh vi của vạch quang phổ H_α

Theo hệ thức trên của Dirac, các mức năng lượng ứng với số lượng tử n và j giống nhau thì trùng nhau (xem hình vẽ). Vì vậy, sẽ có 5 cách dời chuyển. Vạch H_α do đó được tách ra thành 5 vạch sát nhau.

(*) Trước đây không lâu, điều này vẫn coi là hoàn toàn chính xác. Tuy nhiên, năm 1939 hai nhà quang phổ học Houston và Pasternack đã thấy có sự khác nhau giữa hai số hạng $2s_{1/2}$ và $2p_{1/2}$ vào khoảng 0.03 cm^{-1} và năm 1947 hai nhà vật lý Mỹ Lamb và Retherford, bằng phương pháp quang phổ vô tuyến đã chứng minh là độ chuyển dịch đó cũng vào khoảng 1000 MHz ($1 \text{ MHz} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) và nối chung với các số hạng khác nhau của hiđrô (cùng n, j ; khác l) độ chuyển dịch này tỉ lệ với n^{-3} .

Độ chuyển dịch này được gọi là độ chuyển dịch Lamb và được giải thích trong điện động lực học lượng tử bằng sự tương tác của điện tử trong nguyên tử với các thăng giáng bậc không của trường photon. Tuy nhiên, độ chuyển dịch này quá nhỏ nên thông thường hệ thức của Dirac đến nay vẫn được coi là hệ thức cuối cùng của cơ học lượng tử.

III. ĐIỆN TỬ TRONG NGUYÊN TỬ PHỨC TẠP

1. Những trạng thái của lớp vỏ điện tử

Nguyên tử H và những ion giống H chỉ có một điện tử duy nhất chuyển động trong trường lực của hạt nhân. Phương trình Schroedinger trong trường hợp này có thể giải được hoàn toàn chính xác. Việc giải phương trình Schroedinger cho phép xác định những hàm sóng mô tả các trạng thái dừng của điện tử và các giá trị năng lượng tương ứng của điện tử trong nguyên tử.

Đối với trường hợp nguyên tử nhiều điện tử, nhiệm vụ của lý thuyết cơ học lượng tử cũng là việc xác định những hàm sóng ψ mô tả những trạng thái của toàn bộ hệ thống điện tử hay của cả lớp vỏ nguyên tử và những giá trị năng lượng tương ứng. Hàm sóng ψ như vậy phải phụ thuộc vào tọa độ (r, θ, ϕ, σ) của tất cả các điện tử. Đối với trường hợp nguyên tử hai điện tử chẳng hạn ta có :

$$\psi = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, \sigma_1; r_2, \theta_2, \phi_2, \sigma_2)$$

Vì toàn bộ lớp vỏ nguyên tử cũng có một mômen động lượng và một spin xác định bởi các số lượng tử L, S, M_L, M_S , nên hàm sóng được đặc trưng bằng số các lượng tử L, S, M_L, M_S , và thường được kí hiệu là ψ_{L, S, M_L, M_S} .

Vì trong nguyên tử không có một phương ưu tiên nên năng lượng của hệ thống không phụ thuộc vào các số lượng tử, M_L và M_S . Do đó để phân loại các giá trị năng lượng (các số hạng) của lớp vỏ điện tử người ta chỉ cần chú ý đến các số lượng tử L và S .

Về mặt thực nghiệm, những giá trị năng lượng này có thể thu được từ các dữ kiện về quang phổ phát xạ nguyên tử.

Về mặt lý thuyết, trên nguyên tắc, những hàm sóng mô tả những trạng thái của lớp vỏ nguyên tử và những giá trị năng lượng tương ứng trên sẽ thu được từ việc giải phương trình Schroedinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Đối với hệ hai điện tử (thí dụ trường hợp nguyên tử He toán tử Hamilton có dạng :

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + U_1 + U_2 + U_{12}$$

Trong đó, $\hat{T}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1$, $\hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2$ là toán tử động năng của điện tử 1 và điện tử

2, $U_1 = -\frac{Ze^2}{r_1}$, $U_2 = -\frac{Ze^2}{r_2}$ là thế năng của chúng trong trường lực của hạt nhân và

$U_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$ là thế năng tương tác tĩnh điện giữa hai điện tử trên với nhau.

Qua thí dụ trên ta thấy, trong trường hợp nguyên tử nhiều điện tử mà ta đang xét, vì ngoài tương tác giữa các điện tử với hạt nhân còn có những tương tác giữa các điện tử với nhau, năng lượng của mỗi điện tử trong nguyên tử chẳng những chỉ phụ thuộc vào khoảng cách của nó đến hạt nhân mà còn phụ thuộc vào khoảng cách của nó đến các điện tử khác, nên biểu thức của toán tử Hamilton có dạng phức tạp (thêm những số hạng $\frac{e^2}{r_{ij}}$). Do đó, trên thực

tế phương trình Schroedinger trong trường hợp này không giải được một cách chính xác. Để giải các bài toán về hệ nhiều điện tử người ta phải xây dựng những phương pháp gần đúng.

Đối với hệ điện tử (như nguyên tử He), ngay từ năm 1929 Hylleras (Hi-lê-ra) đã thành công trong việc tìm ra được cách giải gần đúng cho phương trình Schroedinger. Những kết quả thu được phù hợp một cách kì diệu với các dữ kiện thực nghiệm. Điều đó đã chứng tỏ là những hệ nhiều điện tử cũng có thể được khảo sát trên cơ sở của phương trình Schroedinger.

Trong phần sau chúng ta sẽ tìm hiểu về phương pháp chung giải các bài toán về hệ nguyên tử nhiều điện tử.

Bây giờ chúng ta cần xét đến một nguyên lí đặc biệt quan trọng của cơ học lượng tử đối với các hệ hạt giống nhau được gọi là *nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại*.

Chúng ta đã biết, các hạt vĩ mô chuyển động theo những quỹ đạo xác định. Do đó người ta có thể theo dõi sự chuyển động của các hạt cổ điển một cách chính xác và tại từng thời điểm người ta có thể phân biệt được hạt này với các hạt khác. Các hạt cổ điển cùng loại như vậy là có thể phân biệt được. Ngược lại, như chúng ta đã biết, các hạt vi mô không có quỹ đạo (nguyên lí bất định). Vì vậy, về nguyên tắc người ta không thể theo dõi được sự chuyển động của chúng và do đó trong cơ học lượng tử, *các hạt cùng loại là không thể phân biệt được* (Nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại).

Bây giờ chúng ta xét xem nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại có hệ quả gì đến tính chất hàm sóng của hệ nhiều điện tử.

Chúng ta đã biết, đối với hệ một điện tử, bình phương môđun của hàm sóng $|\psi(q)|^2$ biểu thị mật độ xác suất của hạt tại vị trí tương ứng q .

Ở đây đối với hệ hai điện tử chẳng hạn (thí dụ, nguyên tử He), bình phương môđun của hàm sóng $|\psi(q_1, q_2)|^2$ biểu thị mật độ xác suất tìm thấy một điện tử tại vị trí q_1 và điện tử khác tại vị trí q_2 . Theo nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại thì tính chất vật lí của hệ phải không thay đổi khi hoán vị hai điện tử nghĩa là khi thay đổi vị trí của chúng cho nhau. Điều này dẫn đến kết quả là :

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2$$

Đẳng thức này được nghiệm đúng khi ta có :

$$\psi(q_1, q_2) = \pm \psi(q_2, q_1)$$

Suy rộng kết quả này cho những hệ với một số hạt cùng loại bất kì ta có :

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_k, \dots, q_l, \dots, q_n) = \pm \psi(q_1, q_2, \dots, q_k, \dots, q_i, \dots, q_n)$$

Trong trường hợp dấu của hàm sóng không đổi khi hoán vị hai hạt, người ta nói *hàm sóng là đối xứng* (đối với sự hoán vị hạt).

Trong trường hợp ngược lại, hàm sóng đổi dấu khi hoán vị hai hạt, người ta nói *hàm sóng là phản đối xứng* (đối với sự hoán vị hạt).

Nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại như vậy dẫn đến hệ quả là : *Hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ nhiều hạt chỉ có thể là đối xứng hay phản đối xứng.*

Vấn đề đối với hệ loại hạt nào được mô tả bằng hàm sóng đối xứng và đối với những hệ loại hạt nào được mô tả bằng hàm sóng phản đối xứng không rút ra được từ nguyên lí cơ bản của cơ học lượng tử.

Thực nghiệm cho biết :

Những hàm sóng toàn phần mô tả những hệ điện tử phải là những hàm phản đối xứng^().*

Theo kết quả trên, hàm sóng mô tả hệ hai điện tử trong nguyên tử He như vậy phải thoả mãn điều kiện :

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$$

2. Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình trường xuyên tâm

a) Các trạng thái đơn điện tử

Như chúng ta đã biết, nếu nói một cách thật chặt chẽ thì trong nguyên tử nhiều điện tử chỉ tồn tại những trạng thái của toàn bộ lớp vỏ điện tử mà về nguyên tắc chúng ta có thể thu được từ việc giải phương trình Schroedinger. Tuy nhiên, như chúng ta cũng biết, trong trường hợp này phương trình Schroedinger không giải được chính xác. Vì vậy người ta bắt buộc phải tìm một cách giải gần đúng cho bài toán trên. Muốn vậy người ta phải xây dựng một mô hình thích hợp, một mặt phản ánh được những đặc điểm cơ bản của những nguyên tử phức tạp và mặt khác, với mô hình này, phương trình Schroedinger có thể giải được chính xác. Mô hình này được gọi là mô hình về các hạt độc lập hay mô hình trường xuyên tâm, được xây dựng trên cơ sở những công trình của Bohr, Slater, Pauli, Hartree, Fock v. v...

Ở đây người ta thừa nhận là trong nguyên tử, mỗi điện tử chuyển động độc lập với các điện tử khác (bỏ qua tương tác giữa các điện tử) trong một trường trung bình có đối xứng cầu (trường xuyên tâm) tạo bởi hạt nhân nguyên tử và các điện tử khác. Trên cơ sở

^(*) Thực nghiệm cho biết rằng :

– Những hệ hạt sơ cấp như prôton, nơtron, pôsotron có spin bằng nửa số nguyên giống như điện tử được mô tả bằng những hàm phản đối xứng. Những hệ hạt phức tạp cấu tạo bằng một số lẻ các hạt sơ cấp có spin bằng nửa số nguyên như những hạt nhân nguyên tử có số khối lẻ (³He, Li, ...) cũng được mô tả bằng những hàm phản đối xứng. Những hạt này tuân theo phép thống kê Fermi – Dirac và được gọi là những hạt *fermion*.

– Trái lại, những hệ hạt phức tạp được cấu tạo bằng một số chẵn các hạt sơ cấp có spin bằng nửa số nguyên như những hạt nhân có số khối chẵn (²D, ⁴He, ...) được mô tả bằng những hàm đối xứng. Những hạt này tuân theo phép thống kê Bose – Einstein và được gọi là những hạt *boson*.

của mô hình này người ta giải phương trình Schroedinger giống như trường hợp hiđrô và tìm ra những hàm sóng được gọi là *những hàm sóng một hạt, những trạng thái đơn điện tử hay những orbital nguyên tử*.

Như vậy, với giả thiết trên, ứng với một điện tử trong nguyên tử có một hàm sóng hay một orbital nguyên tử.

Vì ở đây được giả thiết là trường thế có đối xứng cầu (trường xuyên tâm) nên như chúng ta đã biết hàm sóng thu được có dạng như hàm sóng đã xác định được trong bài toán hiđrô :

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\varphi,\sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta,\varphi) X_{m_s} \quad (6)$$

trong đó chỉ có phần phụ thuộc bán kính $R_{nl}(r)$ là khác phần phụ thuộc bán kính của các hàm sóng trong trường hợp hiđrô, vì dạng của $R_{nl}(r)$ phụ thuộc vào trường thế $U(r)$. Phần phụ thuộc bán kính này được xác định theo phương pháp trường tự hợp và phương pháp Slater mà ta sẽ nói trong phần sau.

Đối với nguyên tử He có hai điện tử chẳng hạn ta sẽ thu được hai orbital $\psi(q_1)$ và $\psi(q_2)$ cho hai điện tử.

Từ những hàm đơn điện tử này người ta sẽ xây dựng hàm sóng chung cho hệ thống bằng cách áp dụng định luật nhân xác suất và nguyên lí không phân biệt các hạt cùng loại (hàm sóng phải phản đối xứng) :

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) - \psi_1(q_2) \psi_2(q_1)] \quad (1)$$

trong đó, $1/\sqrt{2}$ là thừa số chuẩn hoá. (Ta có thể dễ dàng thử tính chất phản đối xứng của hàm trên).

Đối với toàn bộ hệ thống, trong phương trình Schroedinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

toán tử Hamilton $\hat{H}$ có dạng :

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Nhân phương trình Schroedinger với ψ^* và lấy tích phân theo tất cả các biến số mà ψ phụ thuộc, ta có :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* E \psi d\tau = E \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi d\tau = E$$

Bằng cách thay hàm sóng gần đúng (1) vào phương trình trên, ta có thể tính được một cách gần đúng các giá trị năng lượng của lớp vỏ điện tử trong nguyên tử He.

b) Sự phân bố các điện tử trên các orbital đơn điện tử

Như chúng ta đã biết, theo mô hình trường xuyên tâm, đối với mỗi điện tử trong nguyên tử có một hàm sóng ψ . Điều đó có nghĩa là trong nguyên tử nhiều điện tử người ta cũng thừa nhận là có những trạng thái đơn điện tử. Cũng như trường hợp nguyên tử hiđrô, những trạng thái này cũng được đặc trưng bằng các số lượng tử n, l, m_l và m_s .

Bây giờ chúng ta cần xét về sự phân bố các điện tử trên các trạng thái đơn điện tử khác nhau trong nguyên tử.

Trước hết, vì hàm sóng toàn phần của hệ điện tử là phản đối xứng nên ta dễ dàng suy ra rằng, trong nguyên tử, ở mỗi trạng thái đơn điện tử (đặc trưng bởi tập hợp bốn số lượng tử n, l, m_l và m_s) chỉ có thể có một điện tử duy nhất, (ví thí dụ nếu có hai điện tử cùng ở một trạng thái lượng tử như nhau thì khi hoán vị chúng, hàm sóng toàn phần của hệ phải không đổi dấu).

Khi xét hệ thức (1) ta cũng thấy ngay là nếu $\psi_1 = \psi_2$ thì $\psi = 0$. Điều này sẽ không có ý nghĩa vật lý vì mật độ điện tử trong nguyên tử không thể luôn luôn bằng không.

Kết luận trên đây được Pauli (1925) phát biểu dưới dạng một nguyên lý gọi là *nguyên lý Pauli* hay *nguyên lý loại trừ* :

Trong một nguyên tử không thể có hai (hay nhiều) điện tử mà trạng thái của chúng được đặc trưng bởi cùng tập hợp bốn số lượng tử n, l, m_l và m_s như nhau.

Nguyên lý loại trừ đã được Pauli đưa ra trong khuôn khổ của thuyết Bohr.

Trong cơ học lượng tử, như ta đã thấy, nguyên lý Pauli phát biểu dưới dạng trên chỉ là một hệ quả của tính chất phản đối xứng của hàm sóng toàn phần mô tả hệ nhiều điện tử. Vì vậy trong cơ học lượng tử nguyên lý Pauli được phát biểu dưới dạng tổng quát như sau :

Những hàm sóng toàn phần mô tả những hệ điện tử phải là những hàm phản đối xứng.

Nguyên lý Pauli cũng có nghĩa là, trong cùng một nguyên tử, hai điện tử ít nhất phải có một số lượng tử khác nhau. Ta thí dụ nếu hai điện tử đã được đặc trưng bằng ba số lượng tử n, l, m_l như nhau thì số lượng tử m_s của chúng phải khác nhau ($m_s = 1/2$ và $m_s = -1/2$).

Trên cơ sở của nguyên lý Pauli người ta dễ dàng tính được số điện tử tối đa trong nguyên tử được đặc trưng bởi cùng số lượng tử n (cùng lớp orbital hay lớp điện tử) hay cùng số lượng tử l (cùng phân lớp orbital hay phân lớp điện tử).

Chúng ta đã biết :

Ứng với một số lượng tử n (lớp n) có n giá trị của l (n phân lớp) :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Ứng với một số lượng tử l (phân lớp l) có $(2l+1)$ giá trị của m_l :

$$m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l.$$

Vì m_s có hai giá trị ($m_s = \pm 1/2$) nên trong nguyên tử có $2(2l+1)$ trạng thái đơn điện tử cùng được đặc trưng bằng hai số lượng tử n và l .

Như vậy, theo nguyên lý Pauli, trong nguyên tử, số điện tử tối đa cùng được đặc trưng bởi cùng hai số lượng tử n và l sẽ bằng $2(2l+1)$ và số điện tử tối đa được đặc trưng bởi cùng số lượng tử n sẽ bằng :

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2[1 + 3 + \dots + (2n-1)] = 2n^2$$

Điều đó có nghĩa là số điện tử tối đa của phân tử lớp l sẽ là $2(2l+1)$ và số điện tử tối đa của lớp n sẽ là $2n^2$.

Số điện tử tối đa trong ba lớp đầu được ghi trong bảng 9

978.938

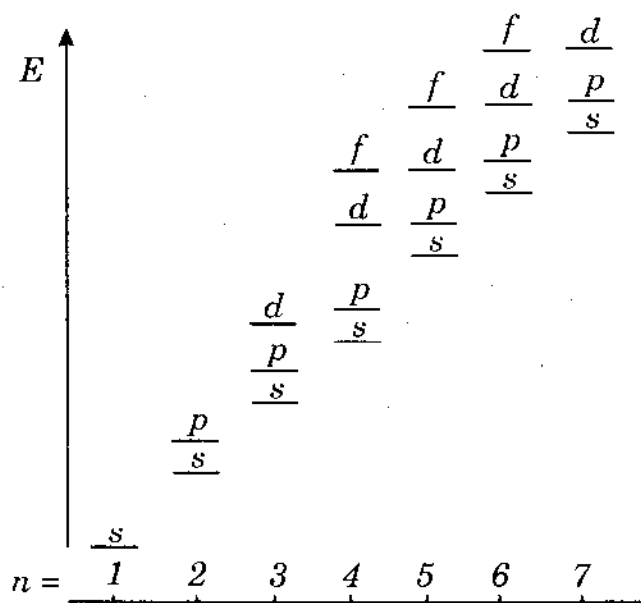
Bảng 9

Những orbital trong ba lớp đầu và số điện tử tối đa trong mỗi lớp

Số lượng tử chính n và tên lớp	1 K	2 L				3 M								
Số lượng tử phụ l và tên phân lớp	0 s	0 s	1 p			0 s	1 p			2 d				
Số lượng tử từ m_l	0	0	1	0	+1	0	-1	0	+1	-2	1	0	+1	+2
Số lượng tử spin m_s	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
Kí hiệu orbital	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$3s$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	$3d_{xy}$	$3d_{yz}$	$3d_{z^2}$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{x^2+y^2}$
Số điện tử tối đa trong phân lớp	2	2	6			2	6			10				
Số điện tử tối đa trong cả lớp	2	8				18								

Chúng ta đã biết rằng sự thừa nhận mô hình trường xuyên tâm có nghĩa là sự thừa nhận những trạng thái đơn điện tử ψ_{n,l,m_l,m_s} và đồng thời là sự thừa nhận những mức năng lượng đơn điện tử ϵ .

Hình 55 là sơ đồ các mức năng lượng trong nguyên tử nhiều điện tử, được xác định bằng quang phổ nghiệm và bằng phương pháp trường tự hợp.



Hình 55

Sơ đồ các mức năng lượng trong nguyên tử nhiều điện tử.

Vì trong nguyên tử nhiều điện tử, các điện tử chuyển động trong một trường thế $U(r)$ không phải là trường Coulomb nên năng lượng của chúng phụ thuộc vào độ lớn của mômen động lượng nghĩa là phụ thuộc vào số lượng tử l .

Trong sự gần đúng được thừa nhận ở đây, tất cả các trạng thái được đặc trưng bằng những số lượng tử m_l và m_s khác nhau nhưng nếu cùng chung các số lượng tử n và l như nhau đều có giá trị năng lượng như nhau. Các mức năng lượng đơn điện tử do đó được kí hiệu là ϵ_{nl} và các trạng thái đơn điện tử thường được kí hiệu vắn tắt bởi các số lượng tử n và l . Một điện tử ở trạng thái nl cũng được gọi là điện tử nl . Thí dụ, một điện tử ở trạng thái $2p$ ($n = 2 ; l = 1$) cũng được gọi là điện tử $2p$.

Vì m_l có thể có hai giá trị ứng với một giá trị của l có $2l + 1$ giá trị của m_l nên trạng thái s như vậy suy biến hai lần, trạng thái p suy biến 6 lần...

Với mô hình trường xuyên tâm, năng lượng của toàn bộ hệ thống điện tử trong nguyên tử bằng tổng năng lượng đơn điện tử.

Người ta gọi trạng thái cơ bản của nguyên tử là trạng thái mà năng lượng của nguyên tử có giá trị cực tiểu.

Ở trạng thái cơ bản, trong nguyên tử, các điện tử sẽ chiếm cứ những mức năng lượng thấp trước, tức là những trạng thái vững bền trước rồi mới đến những mức cao hơn tiếp theo (nguyên lí vững bền).

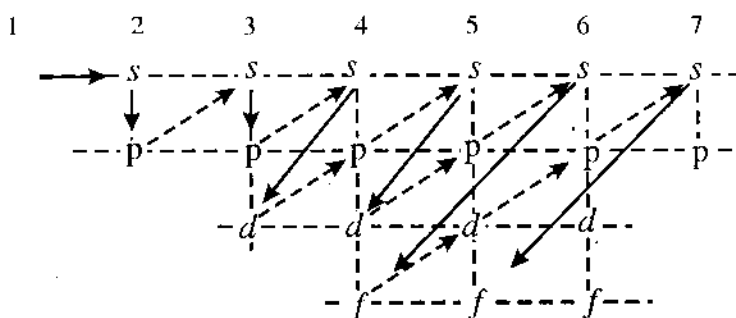
Như chúng ta đã biết những mức năng lượng từ thấp đến cao được xếp theo thứ tự :

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 6d \sim 5f...$$

Ứng với thứ tự của các mức năng lượng trên, theo quy tắc Klechkowski, trừ một số trường hợp ngoại lệ, sự lấp đầy các lớp và phân lớp điện tử được thực hiện theo một thứ tự đơn giản trình bày trong hình 56 được gọi là thứ tự tăng dần của $n + l$.

Nguyên tử H có một điện tử duy nhất. Ở trạng thái không kích thích (trạng thái cơ bản), điện tử này sẽ chiếm cứ mức $1s$ (orbital $1s$).

Nguyên tử K có 19 điện tử, mặc dù lớp M ($n = 3$) còn chưa bão hoà, phân lớp $3d$ còn trống nhưng vì mức $4s$ thấp hơn mức $3d$ nên điện tử thứ 19 lại được phân bố ở trên orbital $4s$.



Hình 56

Quy tắc Klechkowski

Sự phân bố các điện tử trong một nguyên tử trên các trạng thái đơn điện tử với các số lượng tử n và l khác nhau được gọi là cấu hình điện tử của nguyên tử.

Cấu hình điện tử của một nguyên tử thường được biểu diễn bằng những kí hiệu có dạng $(nl)^a (n'l')^b \dots$, (hay $n l^a n' l'^b \dots$), trong đó a và b là số điện tử ở những trạng thái nl , $n'l'$

Dưới đây là cấu hình điện tử của một số nguyên tử ở trạng thái cơ bản.

H $(1s)^1$

He $(1s)^2$

Be $(1s)^2(2s)^2$

Ne $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

Na $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

K $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$

Người ta gọi những lớp hay những phân lớp mà tất cả những trạng thái đơn điện tử đều bị chiếm cứ bởi các điện tử là những lớp hay những phân lớp *bão hoà*.

Những điện tử ở lớp ngoài cùng chưa bão hoà được gọi là những điện tử *hoá trị*.

H, Li, Na, K có một điện tử hoá trị,

Be có hai điện tử hoá trị.

Những điện tử hoá trị đứng cách xa hạt nhân nên liên kết yếu với nguyên tử. Do đó tính chất hoá học của nguyên tử chủ yếu do các điện tử hoá trị quyết định.

Như ta đã biết, ở trạng thái cơ bản, Na có cấu hình điện tử :

$$\text{Na} \quad (1s)^2 \quad (2s)^2 \quad (2p)^6 \quad (3s)^1$$

Ứng với cấu hình này, năng lượng của lớp vỏ điện tử được tính theo hệ thức :

$$E_0 = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 6\varepsilon_{2p} + 1\varepsilon_{3s}$$

Ở trạng thái kích thích thứ nhất ta có cấu hình :

$$\text{Na} \quad (1s)^2 \quad (2s)^2 \quad (2p)^6 \quad (3p)^1$$

và

$$E_1 = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 6\varepsilon_{2p} + 1\varepsilon_{3p}$$

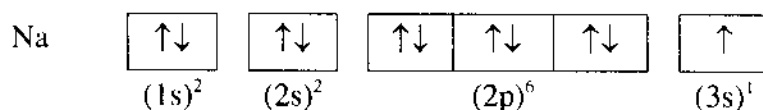
Hiệu hai số hạng này sẽ bằng :

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_{3p} - \varepsilon_{3s}$$

Trong sự gần đúng được nói ở đây, chúng ta thấy sơ đồ số hạng của lớp vỏ điện tử của nguyên tử chính là sơ đồ số hạng của từng điện tử hoá trị.

Để diễn tả bằng sơ đồ sự phân bố các điện tử trên các orbital trong nguyên tử người ta thường sử dụng những mũi tên để chỉ các điện tử và xếp các điện tử có chung ba số lượng

từ n , l và m_l vào cùng một ô vuông gọi là ô lượng tử. Mỗi ô lượng tử như thế có thể có tối đa hai điện tử ứng với hai giá trị của m_l ($\pm \frac{1}{2}$). Sự định hướng khác nhau của spin được biểu diễn bằng chiều khác nhau của mũi tên. Sự phân bố các điện tử Na ở trạng thái cơ bản được biểu diễn bằng sơ đồ sau :



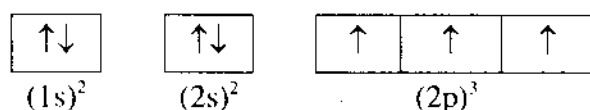
Sự phân bố các điện tử trên các orbital còn tuân theo quy tắc Hund hay quy tắc độ bội cực đại :

Theo quy tắc Hund ^(*) thì trong một phân lớp ứng với một giá trị xác định của l , các điện tử sẽ được phân bố thế nào để tổng số spin của chúng có trị số lớn nhất.

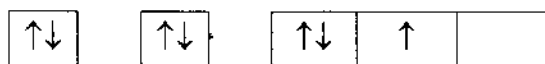
(Nếu gọi S là tổng số spin của các điện tử thì $2S + 1$ được gọi là độ bội của số hạng quang phổ).

Vì khi mỗi đôi điện tử được ghép vào cùng một ô lượng tử thì spin của chúng phải ngược dấu nhau (m_s phải khác nhau) và triệt tiêu lẫn nhau nên quy tắc Hund cũng có nghĩa là nguyên tử có khuynh hướng có số tối đa điện tử độc thân hay có độ bội cực đại.

Trong nguyên tử N, ba điện tử ở mức $2p$ (mức suy biến) sẽ được phân bố riêng lẻ trên các orbital p_x, p_y, p_z với giá trị của m_l khác nhau theo sơ đồ sau :



chứ không ghép đôi theo kiểu :



c) Những phương pháp xác định các orbital nguyên tử

Như chúng ta đã biết, với mô hình trường xuyên tâm người ta thừa nhận là trong nguyên tử nhiều điện tử, mỗi điện tử chuyển động độc lập với các điện tử khác trong một trường trung bình có đối xứng cầu tạo bởi hạt nhân và các điện tử khác.

Ứng với giả thiết trên, trong nguyên tử nhiều điện tử tồn tại những trạng thái đơn điện tử hay những orbital nguyên tử có dạng giống như những orbital thu được trong trường hợp nguyên tử hiđrô :

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \cdot \chi_{m_s}(\sigma).$$

^(*) Ba quy tắc Hund sẽ được nói ở phần sau. Quy tắc Hund được nói ở đây là quy tắc Hund thứ nhất.

Hàm sóng ở đây cũng là tích của hàm bán kính, hàm góc và hàm spin, trong đó chỉ có hàm bán kính $R_{n,l}(r)$ là khác hàm bán kính thu được trong bài toán về nguyên tử hiđrô vì dạng của hàm này phụ thuộc vào trường thế $U(r)$.

Phần phụ thuộc góc của hàm sóng trên vẫn là hàm cầu. (Phương trình góc không chứa biểu thức về thế năng). Vì vậy hình dạng của các đám mây điện tử thu được ở đây giống hình dạng các đám mây điện tử tương ứng thu được trong bài toán hiđrô : những đám mây s có đối xứng cầu, những đám mây p có đối xứng trục v, v...

Việc xác định các orbital nguyên tử như vậy rút lại là việc xác định các hàm bán kính $R_{n,l}(r)$. Nhân những hàm này với các hàm cầu tương ứng và các hàm spin ta thu được những hàm sóng toàn phần mô tả những trạng thái đơn điện tử trong nguyên tử.

Như chúng ta đã biết, trong trường hợp nguyên tử hiđrô hay những ion giống hiđrô, thế năng của điện tử tính theo hệ thức : $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$. Ở đây, từ việc giải phương trình bán kính người ta có thể xác định trực tiếp hàm bán kính $R_{n,l}(r)$.

Ngược lại, trong trường hợp nguyên tử nhiều điện tử, do sự có mặt của các điện tử khác nên thế năng của điện tử cần khảo sát chưa được biết trước. Do đó hàm bán kính $R_{n,l}(r)$ không thể xác định trực tiếp được từ việc giải phương trình bán kính như trường hợp nguyên tử hiđrô.

Thế năng của điện tử cần khảo sát chẳng những chỉ phụ thuộc vào điện tích hạt nhân, vào sự phân bố mật độ điện tích của các điện tử khác mà còn phụ thuộc vào chính hàm sóng cần xác định.

Ta xét thí dụ về nguyên tử natri.

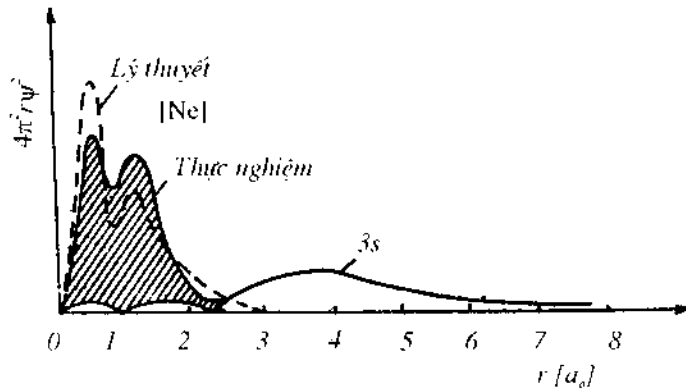
Na (đứng sau Ne) có số điện tích hạt nhân $Z = 11$.

Nếu giả thiết điện tử $3s$ chuyển động thật sát hạt nhân nguyên tử thì thế năng của nó sẽ được tính theo hệ thức : $U = -\frac{Ze^2}{r}$.

Ngược lại, nếu điện tử này được giả thiết là chuyển động hoàn toàn biệt lập ngoài phạm vi không gian của khung vỏ điện tử của Ne thì có thể coi 10 trong số 11 điện tích dương của hạt nhân đã bị trung hoà hay bị che (hiệu ứng chắn) bởi lớp vỏ điện tử của Ne. Như vậy chỉ còn một điện tích dương (điện tích hiệu dụng) có tác dụng đến điện tử $3s$ mà ta khảo sát. (Điện tích hiệu dụng $Z' = Z - b$, trong đó b là hằng số chắn). Với giả thiết này, thế năng của điện tử $3s$ khi đó được tính theo hệ thức $U = -\frac{e^2}{r}$.

Trên thực tế, điện tử $3s$ không chuyển động sát hạt nhân mà cũng không chuyển động hoàn toàn biệt lập khỏi khung vỏ của Ne (ngay ở vị trí sát hạt nhân hàm $3s$ cũng có một giá trị xác định - H.57). Vì vậy người ta có thể biểu diễn thế năng trên bằng biểu thức :

$U(r) = -\rho(r) \frac{e^2}{r}$, trong đó $\rho(r)$ là một hàm phụ thuộc vào r và có giá trị bằng Z khi r rất nhỏ, có giá trị bằng 1 khi r rất lớn.



Hình 57

Sự phân bố xác suất của các điện tử trong nguyên tử Ne và sự thâm nhập orbital 3s của nguyên tử Na vào khung vỏ điện tử của Ne.

Qua việc khảo sát định tính này ta dễ dàng thấy rằng trường thế ở đây không phải là trường thế Coulomb. (Năng lượng do đó phụ thuộc vào số lượng tử l).

Do hiện tượng thâm nhập orbital 3s vào khung vỏ điện tử nên hiện tượng chắn không thực hiện hoàn toàn. Điện tích hiệu dụng ở đây không phải bằng 1 mà gần bằng 2.

Đối với orbital 3p cũng có sự thâm nhập trên. Tuy nhiên, sự thâm nhập ở đây yếu hơn. Do đó điện tích hiệu dụng tác dụng vào điện tử trên orbital này có giá trị trong khoảng giữa 1 và 2.

Đối với orbital 3d thì hầu như không có sự thâm nhập nữa. Điện tích hiệu dụng thực tế gần bằng 1.

Vì năng lượng của điện tử phụ thuộc vào điện tích hiệu dụng nên các mức năng lượng ứng với các orbital trên có giá trị khác nhau và tăng theo thứ tự :

$$3s, \quad 3p, \quad 3d.$$

Nếu xét các orbital trong những nguyên tử của những nguyên tố đứng gần Ar và K ta sẽ thấy orbital 4s bị chắn ít hơn orbital 3d và do đó ứng với một năng lượng có giá trị nhỏ hơn. Orbital 4p chẳng những bị chắn nhiều hơn orbital 4s mà còn bị chắn nhiều hơn orbital 3d. Vì vậy các mức năng lượng tăng dần từ 3s đến 4p theo thứ tự sau :

$$3s, \quad 3p, \quad 4s, \quad 3d, \quad 4p.$$

Trong quy luật chung, ta thấy, ứng với cùng số lượng tử n , nếu l càng nhỏ (mômen động lượng của điện tử càng nhỏ) thì tác dụng chắn của khung vỏ điện tử đến điện tử cần khảo sát càng nhỏ và do đó các mức năng lượng tương ứng càng thấp.

Từ sự nghiên cứu hàng loạt các tài liệu thực nghiệm, năm 1930 Slater đã tìm ra những hệ thức gần đúng xác định phân phụ thuộc bán kính $R_{n,l}(r)$ của các orbital nguyên tử và các mức năng lượng đơn điện tử $\epsilon_{n,l}$:

$$R_{n+1}(r) = cr^{n^*-1} e^{-\frac{(Z-b)r}{n^* a_0}}; \epsilon_{n+1} = -\frac{(Z-b)^2}{n^{*2}} \frac{e}{2a_0}$$

trong đó, Z là số điện tích hạt nhân, b là hằng số chắn, n^* được gọi là số lượng tử hiệu dụng, c là một hằng số và $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$.

Bằng cách biến thiên các giá trị của n^* và b để xác định các giá trị của những hằng số này ứng với giá trị cực tiểu của năng lượng, Slater thiết lập những quy tắc để xác định các hằng số trên.

Dưới đây là những quy tắc Slater :

1. Tùy thuộc vào số lượng tử chính n , n^* được xác định theo bảng dưới đây :

n	= 1	2	3	4	5	6
n^*	= 1	2	3	3,7	4,0	4,2

2. Trong việc xác định hằng số chắn b , các điện tử được chia thành các nhóm :

(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f);...

Các orbital trong cùng một nhóm có hàm bán kính giống nhau.

3. Đối với một orbital nào đó thì hằng số chắn được coi là bằng tổng số các số hạng tham gia của từng điện tử. Số hạng góp này của các điện tử được xác định như sau :

a) Những điện tử thuộc các nhóm orbital nằm phía ngoài của orbital cần xét được coi là không có hiệu ứng chắn đối với orbital này (số hạng góp vào hằng số chắn bằng không).

b) Mỗi điện tử trên các orbital thuộc cùng một nhóm của orbital cần xét có số hạng góp bằng 0,35 ; riêng đối với nhóm (1s) giá trị này chỉ bằng 0,30.

c) Nếu orbital đang xét là orbital s hay p thì mỗi điện tử trên những orbital phía trong, với số lượng tử chính n nhỏ hơn một đơn vị, sẽ làm hằng số chắn b tăng thêm một giá trị bằng 0,85. Mỗi điện tử trên những orbital nằm sâu hơn sẽ làm b tăng thêm một giá trị là 1,00.

d) Nếu orbital đang xét là orbital d hay f thì mỗi điện tử trên những nhóm bên trong (ngay cả khi cùng lớp n) sẽ tham gia một số số hạng bằng 1,00.

Để làm ví dụ ta áp dụng những quy tắc Slater để tính hằng số chắn đối với các orbital trong nguyên tử Li và C :

Nguyên tử Li, ở trạng thái cơ bản có cấu hình $(1s)^2 (2s)^1$.

Đối với orbital 1s ta có :

$$b = 0,30 \text{ và } Z' = 3 - 0,30 = 2,70$$

Đối với orbital 2s ta có :

$$b = 2 \cdot 0,85 = 1,70 \text{ và } Z' = 3 - 1,70 = 1,30.$$

Nguyên tử C ở trạng thái cơ bản có cấu hình $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$. Đối với orbital $1s$ ta có :

$$b = 0,30 \text{ và } Z' = 6 - 0,30 = 5,70$$

Đối với orbital $2s$ hay $2p$ ta có :

$$b = 3 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 2,75 \text{ và } Z' = 6 - 2,75 = 3,25$$

Theo hệ thức gần đúng của Slater, những hàm bán kính (chưa chuẩn hoá) R_{1s} , R_{2s} , R_{2p} trong nguyên tử C sẽ là :

$$R_{1s} \sim e^{-5,7r/a_0}; R_{2s} = R_{2p} \sim re^{-3,25r/2a_0}$$

Với yêu cầu tính toán đơn giản, những hệ thức trên của Slater đã tỏ ra rất quý giá đối với nhiều bài toán gần đúng.

Dưới đây ta áp dụng phương pháp Slater trong việc xác định năng lượng của lớp vỏ điện tử ở trạng thái cơ bản của nguyên tử Li.

Như chúng ta đã biết, Li có cấu hình $(1s)^2 (2s)^1$ và theo các quy tắc Slater đối với điện tử $1s$ ta có : $n^* = 1$, $b = 0,30$, đối với điện tử $2s$ ta có : $n^* = 2$, $b = 1,70$.

Từ đó ta có :

$$\epsilon_{1s} = - \frac{(3 - 0,3)^2}{1} \frac{e^2}{2a_0} = - 7,29 \frac{e^2}{2a_0} = 99,15 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{2s} = - \frac{(3 - 1,70)^2}{2^2} \frac{e^2}{2a_0} = - 0,42 \frac{e^2}{2a_0} = 5,7 \text{ eV}$$

Năng lượng liên kết của điện tử hoá trị $2s$ như vậy sẽ bằng $5,7 \text{ eV}$. Trị số này phù hợp khá tốt với trị số thực nghiệm ($5,4 \text{ eV}$).

Năng lượng toàn bộ của lớp vỏ điện tử sẽ bằng :

$$2\epsilon_{1s} + \epsilon_{2s} = 2 \cdot 99,15 \text{ eV} + 5,7 \text{ eV} = 204 \text{ eV} \text{ (trị số thực nghiệm : } 203 \text{ eV)}.$$

Hiện tại, phương pháp tốt nhất để xác định những hàm bán kính $R_{nl}(r)$ là *phương pháp trường tự hợp* (self – consistent-field) ^(*). Phương pháp này được thiết lập bởi Hartree và Fock nên còn gọi là *phương pháp Hartree – Fock*.

Phương pháp Hartree là phương pháp “lập đi lập lại” (itération). Trong phương pháp này, từ những hàm sóng được thừa nhận ban đầu, đối với mỗi điện tử người ta xác định một trường trung bình tạo bởi hạt nhân và các điện tử khác (người ta cũng có thể xuất phát từ một trường thừa nhận ban đầu) và trên cơ sở đó đối với mỗi orbital người ta xác định một hàm bán kính mới. Bằng cách ấy, tất cả các hàm bán kính thừa nhận ban đầu được chỉnh lí và người ta thụ được những hàm bán kính mới chính xác hơn.

^(*) Trong nhiều tài liệu, phương pháp này được viết tắt là SCF.

Xuất phát từ những hàm sóng đã được chỉnh lí này người ta lại lập lại phương pháp trên và cứ tiếp tục mãi đến khi sự chỉnh lí không còn cho một sự biến đổi đáng kể nào, nghĩa là đến khi có sự phù hợp giữa trường tĩnh điện suy ra từ các hàm sóng thu được và trường tĩnh điện được sử dụng để xác định các hàm trên trong phép chỉnh lí cuối cùng.

Những hàm bán kính thu được còn được gọi là *hàm trường tự hợp* hay hàm SCF. Tích của hàm này và hàm gốc (hàm cầu) được gọi là *hàm Hartree*. Phương pháp trường tự hợp trên được Fock bổ sung và hoàn chỉnh thêm^(*) nên còn được gọi là phương pháp Hartree – Fock.

Yêu cầu về tính toán đối với việc xác định các orbital nguyên tử và các mức năng lượng tương ứng bằng phương pháp trường tự hợp là vô cùng lớn.

Hình 57 cũng biểu diễn sự phân bố xác suất của các điện tử trong nguyên tử Ne, xác định bằng thực nghiệm (phương pháp nhiễu xạ tia X) và từ kết quả tính bằng phương pháp trường tự hợp trên.

Nói chung, đối với các nguyên tử nhiều điện tử, những cực đại của đường biểu diễn này nằm tại những khoảng cách xấp xỉ trùng với bán kính của những quỹ đạo tròn $K, L, M, N, \dots$ tính theo thuyết Bohr.

Về mặt năng lượng, sự xác định bằng phương pháp trường tự hợp cho kết quả phù hợp khá tốt với kết quả thu được từ quang phổ nghiệm.

Sơ đồ các mức năng lượng đơn điện tử trong các nguyên tử trung hoà đã được trình bày trong hình 55.

3. Trạng thái nguyên tử

Đối với điện tử, chúng ta đã biết, trạng thái được xác định bằng những số lượng tử n, l, m_l và m_s .

Số lượng tử l đặc trưng cho mômen động lượng orbital của điện tử. Số lượng tử m_l đặc trưng cho hình chiếu của mômen orbital và số lượng tử m_s đặc trưng cho hình chiếu của mômen spin trên một phương xác định. Ngoài ra, người ta còn sử dụng số lượng tử nội j với $j = l \pm s$, đặc trưng cho mômen toàn phần của điện tử.

Đối với nguyên tử một điện tử như H, trạng thái của nguyên tử được coi chính là trạng thái của điện tử trên. Ở đây chúng ta đã sử dụng các kí hiệu $np_{1/2}, np_{3/2}, nd_{3/2}, \dots$ để chỉ trạng thái năng lượng hay số hạng quang phổ của nguyên tử H.

Trong một nguyên tử nhiều điện tử,

– mômen orbital của nguyên tử bằng tổng vectơ các mômen orbital của các điện tử :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \vec{L}_3 \dots \left(|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi} \right)$$

^(*) Trong việc hoàn chỉnh phương trình trên, Fock chú ý đến tác dụng của năng lượng “trao đổi” (năng lượng này phụ thuộc vào các hàm bán kính) và xác định được những orbital với mức độ chính xác hơn (độ 2 – 3%).

– mômen spin toàn phần của nguyên tử bằng tổng vector các mômen spin của tất cả các điện tử :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 \dots \left(|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \right)$$

– mômen toàn phần của nguyên tử bằng tổng vector của hai vector trên :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \left(|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \right)$$

L, S, J được gọi là *số lượng tử orbital*, *số lượng tử spin* và *số lượng tử nội* của nguyên tử.

Nếu nguyên tử có một số chẵn điện tử thì số lượng tử spin S của nguyên tử là một số nguyên :

$$S = 0, 1, 2, \dots$$

và do đó J cũng là một số nguyên :

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

Nếu nguyên tử có một số lẻ điện tử thì S và J là những số bán nguyên :

$$S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

$$J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$$

– Ứng với một giá trị của S có $(2S + 1)$ sự định hướng khác nhau của mômen spin toàn phần đối với mômen orbital $\vec{L}$. Như vậy, ứng với một giá trị của L , trừ trường hợp $L = 0$ (xem phần dưới), sẽ có $(2S + 1)$ giá trị của $J = L + S; L + S - 1; \dots |L - S|$. Trị số $(2S + 1)$ như vậy xác định độ bội của trạng thái hay số hạng quang phổ nguyên tử, nghĩa là xác định mức năng lượng được tách do tương tác spin-orbital.

Đối với nguyên tử, trạng thái hay số hạng quang phổ, trong trường hợp chung, được biểu diễn bằng kí hiệu :

$$2S + 1_{L,J}$$

Ứng với những giá trị của $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, người ta thường dùng kí hiệu $S, P, D, F, \dots$ để chỉ trạng thái nguyên tử.

(Đối với trạng thái của điện tử, trong các kí hiệu người ta thường dùng những chữ cái thường : $s, p, d, f, \dots j, s$. Ở đây, đối với tập hợp điện tử, người ta thường dùng những chữ hoa in : $S, P, D, F, \dots J, S$. Riêng đối với trường hợp hiđrô, vì nguyên tử chỉ có một điện tử, nên có thể dùng cả hai cách viết).

Theo quy ước trên, trạng thái nguyên tử với $L = 1, S = 1, J = 2$ được diễn tả bằng kí hiệu 3P_2 . Kí hiệu này được Russel (Rát-xen) và Saunders (Sao-đốc) đưa ra năm 1925.

Chúng ta cần lưu ý là, trong trường hợp $L = 0$ (trạng thái S), vì mômen orbital của nguyên tử bằng không, nên cũng không có sự định hướng tương đối của mômen spin $\vec{S}$ đối với mômen orbital. Do đó, với bất kì giá trị nào của S (spin), J chỉ có một giá trị: $J = S$. Tất cả các số hạng S như vậy đều là những số hạng đơn. Tuy nhiên, vì đối với tất cả các trạng thái khác ($P, D, F, \dots$), độ bội của các số hạng quang phổ đều bằng $(2S + 1)$ nên ngay cả với trạng thái S , người ta vẫn biểu diễn số hạng quang phổ bằng $^{2S+1}S_J$. Thí dụ, trạng thái với $L = 0, S = 1, J = 1$ cũng được kí hiệu 3S_1 .

Dưới đây ta xét một vài thí dụ:

a) Sau H thì He là nguyên tử đơn giản nhất có hai điện tử.

Ở trạng thái cơ bản, hai điện tử này đều ở trạng thái $1s$ ($l = 0; m_l = 0; m_s = \pm \frac{1}{2}$).

Ở đây ta có:

$$L = 0 + 0 = 0$$

$$S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$J = L + S = 0$$

Như vậy, trạng thái cơ bản của nguyên tử He là trạng thái 1S_0 .

Ở trạng thái kích thích, một hay cả hai điện tử có thể được chuyển lên các mức trên.

Ở đây có thể có hai trường hợp:

1. Spin của chúng vẫn khác dấu (đối song). Khi đó ta vẫn có $S = 0$ và độ bội $2S + 1 = 1$. Ứng với mỗi giá trị của L chỉ có một giá trị của J . Các mức năng lượng hay số hạng quang phổ luôn luôn thuộc hệ đơn (*singulet*). Các vạch quang phổ là những vạch đơn. Trong trường hợp này, trạng thái sẽ là $^1L_{J=L}$. Thí dụ, $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2$. Trạng thái này được gọi là trạng thái *para* và khi đó ta có *para-héli*.

2. Spin của chúng khi bị kích thích trở nên cùng dấu (song song). Trường hợp này là trường hợp đặc biệt, rất ít khi xảy ra. Ở đây ta có $S = 1$ và độ bội $2S + 1 = 3$. Ứng với một giá trị của L (trừ trường hợp $L = 0$) ta có 3 giá trị của J ($J = L + 1; J = L + 0; J = L - 1$). Trong trường hợp này, các mức năng lượng hay các số hạng quang phổ thuộc hệ mức kép ba (*triplet*) $^3L_{J=L+1}; ^3L_{J=L}; ^3L_{J=L-1}$. Thí dụ, $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$. Các vạch quang phổ như vậy thuộc hệ vạch kép ba. Trạng thái này được gọi là trạng thái *ortho* và khi đó ta có *ortho-héli*.

Tóm lại, đối với *para-héli* (hai điện tử có spin đối song) ta có hệ mức đơn, đối với *ortho-héli* (hai điện tử có spin song song) ta có hệ mức kép ba.

Chúng ta đã biết, ở trạng thái cơ bản, đối với He, ta có:

$$L = 0, S = 0 \text{ và } J = 0$$

Trạng thái cơ bản như vậy là trạng thái 1S_0 .

Nhìn chung, đối với tất cả các lớp phân lớp bão hoà, vì các mômen orbital cũng như các mômen spin của các điện tử triệt tiêu lẫn nhau, nên ta đều có :

$$L = 0, S = 0 \text{ và } J = 0$$

b) Giống như trường hợp He, nguyên tử của các khí trơ khác đều có các lớp hoặc phân lớp bão hoà. Vì vậy, trạng thái cơ bản của tất cả các khí trơ khác đều là trạng thái 1S_0 .

c) Vì đối với các lớp hoặc phân lớp bão hoà ta đều có $L = 0, S = 0$ và $J = 0$ nên muốn xét trạng thái (xác định L, S và J) của một nguyên tử nào đó ta chỉ cần chú ý đến các điện tử trên các lớp và phân lớp chưa bão hoà.

Các nguyên tử của những kim loại kiềm thổ có hai điện tử quang học giống như nguyên tử He và các lớp hay phân lớp bên trong bão hoà. Do đó giống như trường hợp He, trạng thái cơ bản của các nguyên tử này đều là trạng thái 1S_0 . Ở trạng thái kích thích, các nguyên tử này cũng có hai hệ mức năng lượng : hệ đơn (singulet) khi spin của hai điện tử quang học đối song, hệ kép ba (triplet) khi spin của chúng song song.

d) Nguyên tử H và nguyên tử của các kim loại kiềm có một điện tử quang học (điện tử hoá trị). Vì các lớp hoặc phân lớp bên trong của nguyên tử các kim loại kiềm đều bão hoà, nên giống như trường hợp H, trạng thái của điện tử quang học duy nhất này xác định trạng thái của nguyên tử.

Ở đây ta có :

$$L = l, S = s, J = j = l \pm s.$$

Trong trường hợp chung, ta thấy ứng với một giá trị của L (trừ trường hợp $L = 0$), ta có hai giá trị của J với $J = L + \frac{1}{2}$ và $J = L - \frac{1}{2}$. Như vậy, đối với nguyên tử H và những nguyên tử của kim loại kiềm, nói chung các mức năng lượng đều là mức đôi.

Ở trạng thái cơ bản, điện tử quang học ở trạng thái s ($l = 0$). Ở đây, ta có :

$$L = 0, S = \frac{1}{2} \rightarrow J = \frac{1}{2}$$

Như chúng ta đã biết, trạng thái này cũng như tất cả các trạng thái S khác, năng lượng có mức đơn. Nhưng vì, nói chung đối với các trạng thái $P, D, F...$ khác, số hạng quang phổ đều là mức đôi, nên trạng thái cơ bản của nguyên tử H và các nguyên tử thuộc kim loại kiềm đều được biểu thị bằng $^2S_{1/2}$.

– Ở trên chúng ta đã xét một số trường hợp đơn giản, dưới đây chúng ta tìm hiểu về phương pháp chung xác định các số hạng hay các trạng thái nguyên tử dựa trên nguyên tắc Russel Saunders (*couplage LS* hay *couplage Russel Saunders*).

Đối với hệ có n điện tử, người ta định nghĩa :

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots m_{l_n},$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots m_{s_n}.$$

Giữa L và M_L , S và M_S có những hệ thức :

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots -L,$$

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots -S.$$

M_L và M_S đặc trưng cho thành phần của L và S trên một phương đặc biệt nào đó.

Ngoài ra, ta còn có : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

hay $J_1 = L + S$

$$J_2 = L + S - 1$$

$$J_3 = L + S - 2, \dots$$

$$J_{2S+1} = |L - S|.$$

Biểu thức trên có nghĩa là J chỉ nhận những giá trị dương. Trong trường hợp chung, $L \geq S$ thì ứng với một giá trị của L có $(2S + 1)$ giá trị của J (trường hợp $S > L$ ít gặp, khi đó J có $(2L + 1)$ giá trị).

Đối với nguyên tử liti chẳng hạn, ở trạng thái cơ bản với cấu hình $1s^2, 2s^1$, ta có :

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} = 0 \text{ (tất cả đều là điện tử } s\text{)}$$

do đó : $L = 0$

và $M_S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} = \pm \frac{1}{2}$

do đó : $S = \frac{1}{2}$

Ở trạng thái cơ bản như vậy ta có số hạng 2S .

Đối với những cấu trúc điện tử phức tạp, người ta thường thành lập một bảng để xét các tổ hợp $m_l, m_s^{(*)}$ hay các giá trị khả dĩ của M_L và M_S .

Đối với các lớp điện tử bão hoà, ta có : $M_S = 0, M_L = 0$, nên khi xác định M_L và M_S của một cấu hình điện tử chúng ta không cần phải chú ý đến các lớp điện tử này.

Để dễ nhìn, người ta thường dùng các dấu + và -, dấu + có nghĩa là $m_s = +\frac{1}{2}$, dấu - có nghĩa là $m_s = -\frac{1}{2}$.

Để làm ví dụ ta xét trường hợp nguyên tử cacbon với cấu hình điện tử $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^2$.

Ở đây ta chỉ cần xét cấu hình $(2p)^2$. Đối với mỗi điện tử này, vì $l = 1$ nên $m_l = 1, 0, -1$. Do đó các giá trị khả dĩ của $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$; Đối với mỗi điện tử, ta cũng có $m_s = \pm \frac{1}{2}$, nên các giá trị khả dĩ của $M_S = +1, 0, -1$.

(*) Trong các tài liệu tiếng Anh, các tổ hợp m_l, m_s được gọi là micro states hay các hàm Slater.

Trong hình 58a các giá trị khả dĩ của M_S được ghi trên hàng đầu và các giá trị khả dĩ của M_L được ghi trong cột phía trái. Các tổ hợp được phép m_l, m_s của hai điện tử p được xếp trong các ô M_L, M_S tương ứng. Thí dụ :

Ứng với $M_S = 1$, ta có $m_{s_1} = \frac{1}{2} ; m_{s_2} = \frac{1}{2}$,

Ứng với $M_L = 2$, ta có $m_{l_1} = 1 ; m_{l_2} = 1$.

Do đó trong ô này ($M_S = 1, M_L = 2$) ta ghi $\uparrow, \uparrow$. Tuy nhiên, theo nguyên lí Pauli thì tổ hợp này và các tổ hợp tương tự ở ba góc khác của bảng là những tổ hợp bị cấm.

Bây giờ xét đến các ô :

$$M_L = 1, 0, -1 \text{ và } M_S = 1, 0, -1.$$

Các tổ hợp này ứng với trạng thái :

$$L = 1, S = 1$$

nghĩa là trạng thái 3P .

Loại trừ 9 ô này ta còn các tổ hợp ghi trong hình 58b. Tiếp theo ta xét các ô :

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2 \text{ với } M_S = 0.$$

Các tổ hợp này ứng với trạng thái :

$$L = 2, S = 0 \text{ hay } ^1D$$

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$
1	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$
0	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$
-1	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$
-2	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$

Hình 58a

Các tổ hợp m_l và m_s đối với cấu hình $(2p)^2$

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
2		$(\uparrow, \uparrow)$	
1		$(\uparrow, \uparrow)$	
0		$(\uparrow, \uparrow)$	$(\uparrow, \uparrow)$
-1		$(\uparrow, \uparrow)$	
-2		$(\uparrow, \uparrow)$	

Hình 58b

Một số tổ hợp m_l và m_s

Trong bảng chỉ còn lại tổ hợp ứng với $M_L = 0, M_S = 0$. Tổ hợp này ứng với trạng thái :

$$L = 0, S = 0 \text{ hay } ^1S.$$

Tóm lại, ta có ba số hạng $^3P, ^1D, ^1S$ bao gồm tất cả các tổ hợp khả dĩ xuất phát từ cấu hình điện tử $(2p)^2$.

Cũng theo cách trên, nếu ta xét cấu hình nd^2 (thí dụ, trường hợp Ti với cấu hình $3d^2$) ta sẽ được các số hạng 3F , 3P , 1G , 1D và 1S ; nếu xét cấu hình np^3 (thí dụ, trường hợp N với cấu hình $2p^3$), ta sẽ được các số hạng 4S , 2P và 2D (Độc giả tự xác định lấy).

Mặc dù vấn đề đánh giá các giá trị năng lượng tương đối của tất cả các số hạng ^{2S+1}L của một cấu hình là một vấn đề rất phức tạp nhưng với những quy tắc thực nghiệm người ta có thể xác định được số hạng nào là số hạng bền vững nhất, nghĩa là xác định được số hạng nào là *số hạng cơ bản*.

Những quy tắc này được gọi là *quy tắc Hund*.

Quy tắc 1 : Số hạng cơ bản phải là số hạng có độ bội spin $(2S + 1)$ lớn nhất.

Quy tắc 2 : Trong trường hợp có nhiều số hạng cùng có chung giá trị độ bội spin lớn nhất thì số hạng bền vững nhất (có năng lượng thấp nhất) là số hạng có giá trị L lớn nhất.

Quy tắc 3 : Năng lượng của các trạng thái tăng cùng giá trị của J nếu số hạng xuất phát từ cấu hình của một phân lớp có số điện tử chưa quá nửa số điện tử bão hoà. Trong trường hợp ngược lại, khi phân lớp có số điện tử nhiều hơn nửa số điện tử tối đa (bão hoà) thì ta có thứ tự ngược lại.

Áp dụng quy tắc Hund thứ nhất trong cấu hình np^2 (thí dụ, trường hợp C trên), ta có thể xác định được là số hạng 3P (trong ba số hạng 3P , 1D , 1S) là số hạng cơ bản.

Đối với cấu hình nd^2 , với các số hạng 3F , 3P , 1G , 1D và 1S theo quy tắc 1, một trong hai số hạng 3F và 3P sẽ là số hạng cơ bản. Tuy nhiên, theo quy tắc 2 thì số hạng đó phải là 3F .

Theo quy tắc 3 thì trong trường hợp trên với $J = 2, 1, 0$, trạng thái cơ bản sẽ là trạng thái 3P_0 , trong trường hợp sau, với $J = 4, 3, 2$, trạng thái cơ bản sẽ là 3F_2 .

4. Quang phổ phát xạ nguyên tử

a) Khái quát

Khi được cung cấp năng lượng, điện tử trong nguyên tử có thể chuyển dời lên những mức năng lượng cao hơn. Nguyên tử khi ấy ở trạng thái kích thích. Trạng thái kích thích là trạng thái không bền. Chỉ trong một thời gian ngắn ($\sim 10^{-8}s$), điện tử sẽ chuyển về những mức năng lượng thấp hơn và cuối cùng trở về trạng thái cơ bản. Ứng với mỗi bước chuyển dời từ một trạng thái năng lượng cao E_c về một trạng thái năng lượng E_t nguyên tử sẽ phát ra một quang tử với tần số ν hay số sóng $\bar{\nu}$ tính theo hệ thức :

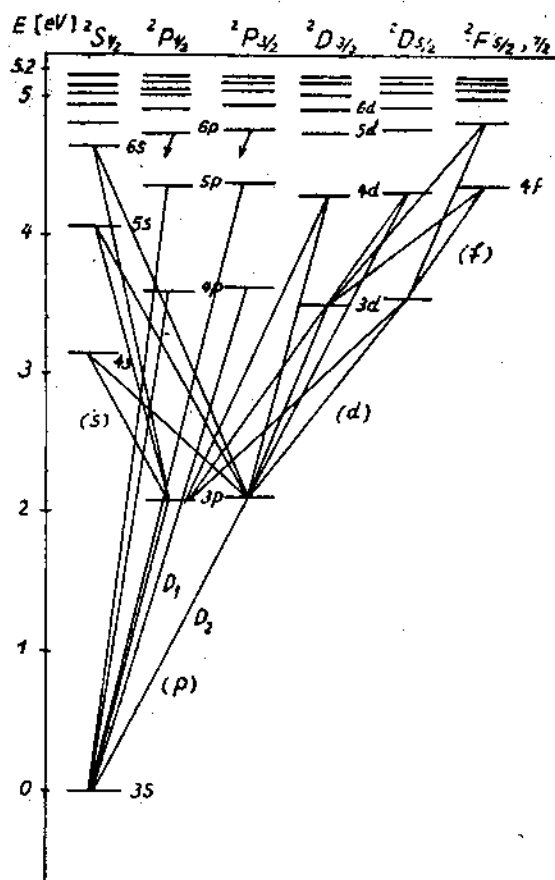
$$\nu = \frac{E_c - E_t}{h} \text{ hay } \bar{\nu} = \frac{E_c}{hc} - \frac{E_t}{hc} = T_c - T_t$$

(T_c, T_t là những số hạng quang phổ ứng với những mức năng lượng E_c và E_t).

Quang phổ thu được do những bức xạ phát ra từ nguyên tử được gọi là *quang phổ phát xạ nguyên tử*.

Chúng ta đã xét quang phổ nguyên tử hiđrô với một điện tử duy nhất.

Trong phần lí thuyết Bohr về cấu tạo nguyên tử chúng ta cũng đã sơ lược nói về quang phổ ngoại và quang phổ nội của những nguyên tử nhiều điện tử.



Hình 59

Sơ đồ các mức năng lượng trong nguyên tử Na và sự xuất hiện một số vạch phổ của Na.

Quang phổ ngoại hay quang phổ quang học xuất hiện do sự chuyển dời điện tử hoá trị hay điện tử quang học trên những orbital bên ngoài nguyên tử.

Quang phổ nội hay quang phổ rơghen xuất hiện do sự chuyển dời điện tử trên các orbital sâu bên trong nguyên tử.

Dưới đây ta xét chi tiết hơn (quang phổ tinh vi) của natri, một thí dụ về quang phổ ngoại và quang phổ rơghen của đồng, một thí dụ về quang phổ nội.

b) Quang phổ nguyên tử natri

Nguyên tử Na có một điện tử hoá trị. Ở trạng thái cơ bản, điện tử này ở orbital 3s. Khi được cung cấp năng lượng, điện tử này có thể được chuyển lên những orbital ứng với những mức năng lượng cao hơn. Với một năng lượng kích thích bằng 5,09 eV, điện tử hoá trị trên từ trạng thái cơ bản có thể được giải phóng ra khỏi nguyên tử. Năng lượng này được gọi là năng lượng ion hoá của Na. (Đối với H, năng lượng ion hoá bằng 13,54 eV).

Một mặt vì điện tử 3s có khoảng cách trung bình đến hạt nhân lớn hơn so với điện tử 1s và mặt khác do hiệu ứng chắn nên năng lượng ion hoá của Na nhỏ hơn năng lượng ion hoá của H.

Theo quy luật chung, khi n tăng, các mức năng lượng xích dần vào nhau, nên điều kiện kích thích được thực hiện một cách dễ dàng (nguồn kích thích thường dùng là ngọn lửa). Ngược lại, cùng vì lí do trên, nên bức xạ được phát ra có tần số nhỏ hay bước sóng lớn ứng với miền bức xạ quang học.

Như chúng ta đã biết, nguyên tử Na cũng như các nguyên tử kim loại kiềm khác có một điện tử hoá trị giống như trường hợp nguyên tử H. Trạng thái cơ bản của chúng đều là trạng thái $^2S_{1/2}$.

Trừ trạng thái S còn các mức năng lượng khác đều là những mức đôi. Vì vậy quang phổ quang học của Na có dạng giống như quang phổ hiđrô.

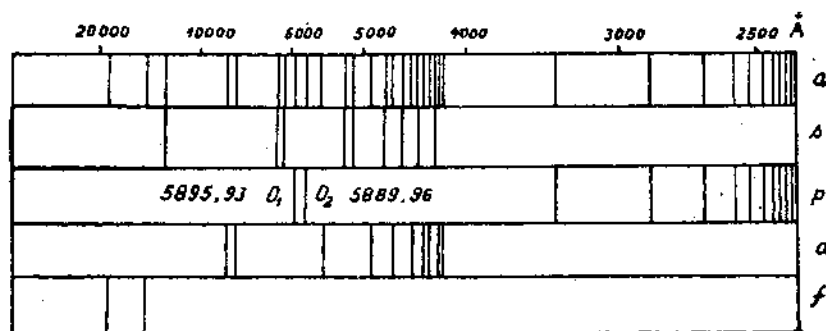
Cũng vì những mức năng lượng càng cao càng xích gần lại nhau nên những mức đôi $^2F_{5/2}$ và $^2F_{7/2}$ có thể coi như là những mức đơn duy nhất. Hình 59 là sơ đồ các mức năng lượng và những bước dời chuyển điện tử khi Na được kích thích. Ứng với mỗi bước dời chuyển này sẽ xuất hiện một vạch trên quang phổ phát xạ nguyên tử. Những bước dời chuyển ứng với những vạch quang phổ quan sát được tuân theo những quy tắc chọn lọc sau :

$$\Delta n \text{ bất kì ; } \Delta l = \pm 1 ; \Delta j = 0, \pm 1.$$

Nếu dùng những máy quang phổ có độ tán sắc lớn người ta thu được quang phổ phát xạ của Na như hình 60. Nếu chỉ kể đến những vạch quan trọng người ta phân biệt bốn dãy quang phổ sau :

1. Dãy chính (principal p), ứng với những bước dời chuyển $P \rightarrow S$.
2. Dãy thanh (sharp s) hay dãy phụ I, ứng với $S \rightarrow P$.
3. Dãy khuếch tán (diffusion d) hay dãy phụ II, ứng với $D \rightarrow P$.
4. Dãy cơ bản (fundamental f) hay dãy Bergman n , ứng với $F \rightarrow D$.

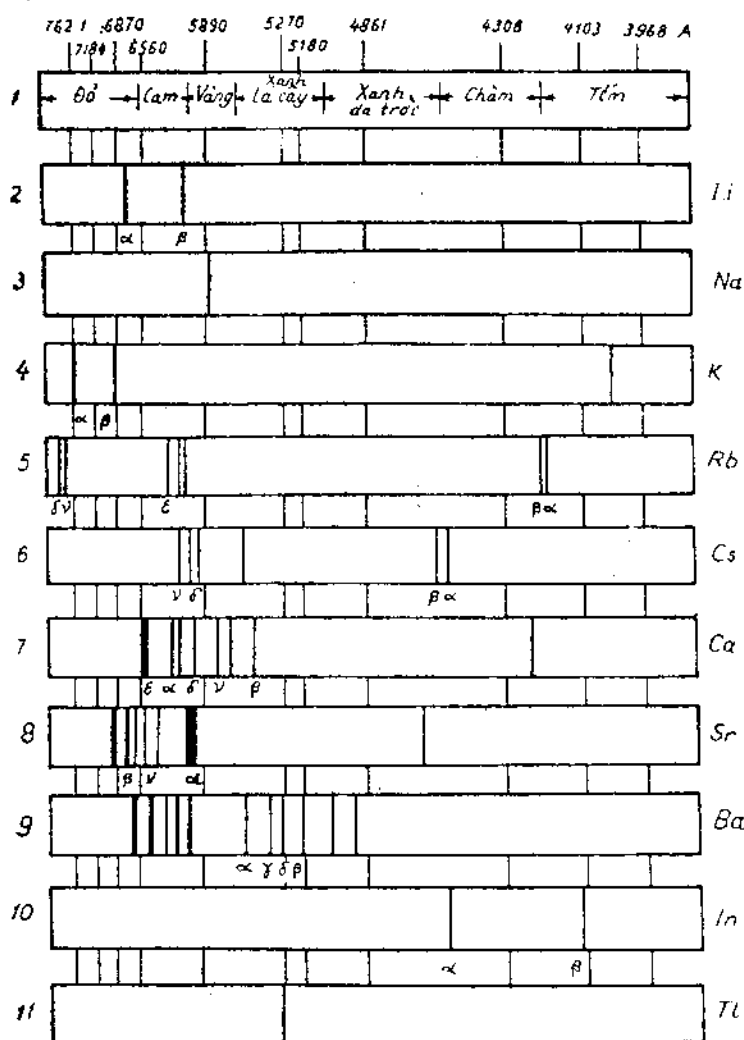
Vạch quang phổ đặc biệt quan trọng, rất đặc trưng cho Na, có cường độ lớn nhất, màu vàng được gọi là vạch vàng D . Vạch này thực ra là một vạch kép $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ và $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ với những bước sóng $\lambda_{D_1} = 5895,93 \text{ \AA}$ và $\lambda_{D_2} = 5889,96 \text{ \AA}$.



Hình 60

Quang phổ nguyên tử natri.

- a) Quang phổ toàn phần s) Dãy thanh p) Dãy chính
d) Dãy khuếch tán f) Dãy cơ bản



Hình 61

Quang phổ phát xạ của một số nguyên tố trong miền khả kiến.

Đối với những kim loại kiềm khác chúng ta cũng được những quang phổ phát xạ với dạng tương tự như quang phổ Na. Hình 61 là quang phổ các kim loại kiềm và một số nguyên tố khác trong miền khả kiến. Màu sắc chung của ngọn lửa cũng như những vạch quang phổ đặc trưng của những kim loại kiềm được ghi trong bảng dưới đây :

Bảng 10

	Màu ngọn lửa	Những vạch đặc trưng (Å)
Li	Đỏ	6708 (đỏ) ; 6103 (da cam)
Na	Vàng	5893 (vàng)
K	Tím	7682 (đỏ) ; 4044 (tím)
Rb	Tím	7800 (đỏ) ; 4210 (tím)
Cs	Xanh da trời	4580 (xanh da trời)

Với máy quang phổ cầm tay và với nguồn sáng là ngọn lửa đèn giảo người ta dễ dàng, định định tính các kim loại trên^(*).

c) Quang phổ nội hay quang phổ rơnghen

Muốn có quang phổ rơnghen của đồng chẳng hạn, người ta thường dùng phương pháp bắn phá nguyên tử đồng bằng những điện tử có năng lượng lớn (dùng đồng làm đối âm cực trong ống phóng điện, giữa đối âm cực và âm cực đặt một thế hiệu lớn chừng 12 kV). Với một vận tốc rất lớn, những tia điện tử (tia âm cực) có thể xuyên qua các lớp điện tử bên ngoài của nguyên tử đồng và làm bật (do va chạm) những điện tử ở những orbital sâu bên trong gần hạt nhân nguyên tử ra ngoài. Vì những lớp bên ngoài nói chung đã bão hoà nên những điện tử này chỉ có thể được giải phóng ra khỏi nguyên tử hay được đưa lên những mức năng lượng ngoài cùng chưa bão hoà (mức quang học).

Nếu một trong hai điện tử ở lớp K chẳng hạn bị bắn đi thì ở lớp này có một "chỗ trống" và lập tức một điện tử ở một lớp xa hơn (lớp L, M...) sẽ nhảy vào thay thế và phát ra một bức xạ điện tử với một bước sóng nhỏ (vì hiệu số các mức năng lượng bên trong có giá trị lớn), được gọi là *bức xạ rơnghen*. Nếu một điện tử ở lớp L chẳng hạn nhảy vào lớp K thì bây giờ chính ở lớp L lại xuất hiện một "chỗ trống" và lại có một điện tử ở lớp xa hơn nhảy vào thay thế. Ứng với những bước chuyển dịch điện tử từ những orbital bên ngoài về lớp K, L, M... ta được những dãy vạch quang phổ rơnghen được gọi là dãy K, dãy L, dãy M...

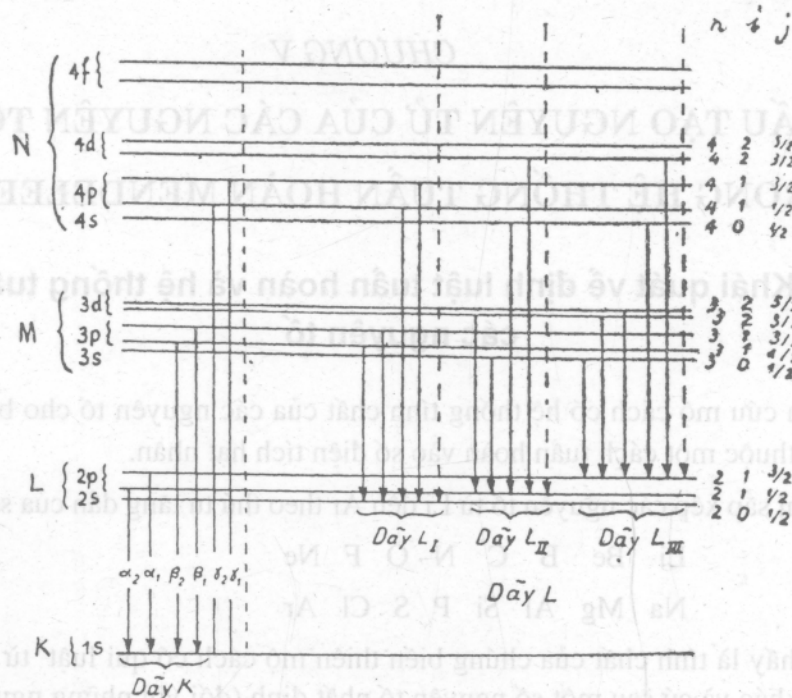
Quang phổ rơnghen có thể coi như quang phổ một điện tử. Theo Heisenber thì trạng thái của nguyên tử khi thiếu một điện tử trên một lớp điện tử bão hoà sẽ tương đương với trạng thái của nguyên tử khi có một điện tử duy nhất trên lớp đó. Khi lớp K bị thiếu một điện tử thì trạng thái của nguyên tử sẽ là $^2S_{1/2}$. Khi một điện tử s hoặc p trên lớp L bị ion hoá thì sẽ xuất hiện các số hạng $^2S_{1/2}$ hay $^2P_{1/2,3/2}$, ứng với số lượng tử n, mỗi lớp có $(2n - 1)$ trạng thái năng lượng khác nhau. Quang phổ rơnghen như vậy có cấu trúc giống như quang phổ H hay quang của các kim loại kiềm.

Hình 62 là sơ đồ các mức năng lượng và những bước chuyển dời điện tử thuộc dãy K và dãy L. Những bước chuyển dời ứng với những vạch quang phổ quan sát được tuân theo những quy tắc chọn lọc sau :

$$\Delta n \text{ tùy ý ; } \Delta L = \pm 1 ; \Delta J = 0 \pm 1$$

Ứng với những bước chuyển điện tử từ lớp L xuống lớp K ta sẽ được vạch đôi K_{α_1} , K_{α_2} hay K_{α_1} , K_{α_2} .

^(*) Và một số nguyên tố khác như Ca, Sr, Ba, Ga, In, Ti...



Hình 62

Sự xuất hiện quang phổ ronghen. Dây K và L.

CHƯƠNG V

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ TRONG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN MENDELEEV

§1. Khái quát về định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố

Sự nghiên cứu mộ cách có hệ thống tính chất của các nguyên tố cho biết là tính chất của chúng phụ thuộc một cách tuần hoàn vào số điện tích hạt nhân.

Thí dụ, khi sắp xếp các nguyên tố từ Li đến Ar theo thứ tự tăng dần của số điện tích Z :

Li Be B C N O F Ne

Na Mg Al Si P S Cl Ar

người ta nhận thấy là tính chất của chúng biến thiên mộ cách có qui luật từ nguyên tố này đến nguyên tố khác và cứ sau một số nguyên tố nhất định (đối với những nguyên tố trên, số này là 7) lại có một số nguyên tố có tính chất giống tính chất của nguyên tố đầu (Na giống Li, Mg giống Be..., Ar giống Ne).

Đặc điểm trên là nội dung của Định luật tuần hoàn được Mendeleev (Men-đê-lê-ép, nhà bác học Nga) tìm ra năm 1869 (1). Trên cơ sở của định luật tuần hoàn, Mendeleev sắp xếp các nguyên tố thành hệ thống được gọi là hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hay hệ thống tuần hoàn Mendeleev.

Hệ thống tuần hoàn Medeleev sau này dần dần được bổ sung cùng với những phát minh ra các nguyên tố mới và được hoàn chỉnh thêm trên cơ sở của sự phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử ⁽²⁾

⁽¹⁾ Mendeleev phát biểu định luật tuần hoàn như sau : "Khi tôi xếp các nguyên tố theo thứ tự tăng dần của nguyên tử khối của chúng thì nhận thấy rằng tính chất của các nguyên tố biến thiên mộ cách tuần hoàn. Với " định luật tuần hoàn" tôi muốn nói đến những quan hệ tương hỗ giữa tính chất của các nguyên tố và nguyên tử khối của chúng. Những quan hệ này nghiệm đúng cho tất cả các nguyên tố và có tính chất của một hàm số".

⁽²⁾ Trong thời Mendeleev người ta mới tìm ra 63 nguyên tố và chưa biết đến số điện tích hạt nhân nguyên tử. Trong hệ thống tuần hoàn, Mendeleev sắp xesp các nguyên tố theo thứ tự nguyên tử khối (khi đó được gọi là *nguyên tử lượng*) tăng dần.

Về mặt nguyên tắc, theo lí thuyết về cấu tạo nguyên tử, tính chất hoá học của các nguyên tố phụ thuộc vào cấu trúc các lớp điện tử tức là phụ thuộc và số điện tử hay số điện tích hạt nhân chứ không phụ thuộc và nguyên tử khối vì nguyên tử khối chẳng những chỉ phụ thuộc vào số proton (số điện tích hạt nhân) mà còn phụ thuộc vào số neutron. Tuy nhiên, về mặt thực tế, vì trong đa số trường hợp sự tăng điện tích hạt nhân kèm theo sự tăng giá trị trung bình của nguyên tử khối các đồng vị nguyên tố, nên trong trường hợp chung, thứ tự các nguyên tố khi được sắp xếp theo khối lượng phù hợp với thứ tự của chúng khi được sắp xếp theo số điện tích hạt nhân. Nhờ đó Mendeleev cũng đã thành công, tìm ra định luật tuần hoàn và xây dựng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố với sự sắp xếp theo thứ tự nguyên tử khối tăng dần. Tuy nhiên, sự sắp xếp theo nguyên tắc này dẫn đến một số trường hợp ngoại lệ như trường hợp của những cặp hai nguyên tố Ar và k, Co và Ni, Te và I, Th và Pa không

§2. Ý nghĩa của sự phát minh ra định luật tuần hoàn

Sự phát minh ra định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố có một ý nghĩa rất lớn trong sự phát triển của hoá học và có một ảnh hưởng quan trọng đến sự phát triển của các ngành khoa học khác như vật lí học, địa chất học, khoáng chất học, kim loại học v.v...

Với định luật tuần hoàn, các nguyên tố hóa học cũng như những hợp chất của chúng được nghiên cứu một cách có hệ thống và trên cơ sở đó, định luật tuần hoàn giúp các nhà hoá học tìm ra các qui luật chung và riêng trong hoá học nguyên tố và các hợp chất của chúng.

Dựa vào hệ thống tuần hoàn, Medeleev chẳng những đã tiên đoán được sự tồn tại của những nguyên tố chưa biết, của những hợp chất của chúng mà còn dự đoán được những tính chất vật lí và hoá học của những nguyên tố và những hợp chất trên.

Định luật tuần hoàn cũng là cơ sở của những phát minh phong phú trong hoá học, đặc biệt là cơ sở của sự phát triển lí thuyết về cấu tạo nguyên tử. Ngược lại, trên cơ sở của lí thuyết về cấu tạo nguyên tử, hệ thống tuần hoàn các nguyên tố được xây dựng hoàn chỉnh và định luật tuần hoàn có một cơ sở lí thuyết vững vàng.

§3. Cấu trúc của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố

Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố gồm 7 chu kì và một cách khái quát, hệ thống này có thể được coi như gồm 8 nhóm hay 8 họ nguyên tố có tính chất giống nhau với một mức độ nào đó. Mỗi nhóm được phân ra thành những phân nhóm : *phân nhóm chính*, *phân nhóm phụ*. Hai phân nhóm đặc biệt actinit và lananit có thể coi như là những phân nhóm thuộc nhóm thứ ba, vì những nguyên tố này có tính chất giống các nguyên tố La và Ac thuộc phân nhóm phụ của nhóm III.

Sự giống nhau giữa các tính chất của các nguyên tố trong cùng một phân nhóm thể hiện rõ ràng hơn là đối với các nguyên tố trong các phân nhóm khác nhau trong cùng một nhóm.

Chu kì 1 gồm hai nguyên tố.

Chu kì 2 và chu kì 3, mỗi chu kì có 8 nguyên tố thuộc những phân nhóm chính của 8 nhóm khác nhau.

Chu kì 4 và chu kì 5, mỗi chu kì gồm 18 nguyên tố. Ngoài 8 nguyên tố thuộc 8 phân nhóm chính còn có 10 nguyên tố được gọi là *những nguyên tố chuyển tiếp* thuộc 8 phân nhóm phụ, trong đó phân nhóm phụ thứ tám gồm bộ ba nguyên tố.

phù hợp với định luật tuần hoàn chung. Để làm ví dụ ta xét trường hợp Ar và K, Ar có ba đồng vị : $^{36}_{18}\text{Ar}$, $^{38}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{18}\text{Ar}$, trong đó đồng vị nặng chiếm đến 99% lượng Ar trong tự nhiên. Ngược lại, trong ba đồng vị của K là $^{39}_{19}\text{K}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{41}_{19}\text{K}$ thì đồng vị nhẹ $^{39}_{19}\text{K}$ lại chiếm một thành phần lớn trong tự nhiên. Vì vậy mặc dù Ar có số điện tích hạt nhân nhỏ hơn nhưng lại có nguyên tử khối lớn hơn K. Do đó, sự sắp xếp chúng theo thứ tự nguyên tử khối tăng dần sẽ dẫn đến sự không phù hợp với định luật tuần hoàn.

Chu kì 6 gồm 32 nguyên tố. Ngoài 18 nguyên tố thuộc 8 phân nhóm chính và 8 phân nhóm phụ như các chu kì 4 và 5, còn có 14 nguyên tố tiếp sau nguyên tố La (nguyên tố đầu của bộ 10 nguyên tố chuyển tiếp) thuộc phân nhóm đặc biệt lantanit.

Chu kì 7 chưa được hoàn thành nhưng cũng được xây dựng một cách tương tự chu kì 6. Sau nguyên tố chuyển tiếp Ac là những nguyên tố thuộc phân nhóm actinid.

Nhìn chung ta thấy, trừ chu kì đầu với hai nguyên tố còn những chu kì khác từng cặp đôi (2 và 3, 4 và 5, 6 và 7) có cấu trúc giống nhau.

§4. Cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố

Trong phần này chúng ta khảo sát về cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn Mendeleev và trên cơ sở đó chúng ta tìm hiểu cơ sở lí thuyết của định luật tuần hoàn.

Vì tính chất hóa học của một nguyên tố phụ thuộc chủ yếu vào cấu tạo lớp vỏ điện tử, nêu một cách khái quát, chúng ta hiểu là sở dĩ tính chất của các nguyên tố phụ thuộc một cách tuần hoàn vào số điện tích hạt nhân là vì cùng với sự biến thiên của số điện tích hạt nhân, các điện tử được phân bố một cách tuần hoàn trên các lớp và phân lớp orbital.

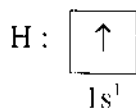
Sự phân bố các điện tử trên các orbital nguyên tử, như chúng ta đã biết, được thực hiện theo nguyên lí vững bền, nguyên lí Pauli và qui tắc Hund.

Từ nguyên lí Pauli ta dễ dàng tính ra được số điện tử tối đa trên mỗi lớp (số điện tử này bằng $2n^2$) và số điện tử tối đa trên mỗi phân lớp ($2(2l + 1)$). Ta lần lượt xét cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố trong các chu kì.

Chu kì 1.

Ứng với $Z = 1$ ta có nguyên tố H với 1 điện tử. Ở trạng thái cơ bản, điện tử duy nhất này trên orbital $1s$ ($n = 1, l = 0, m_l = 0; m_s = 1/2$) ứng với mức năng lượng thấp nhất.

Cấu hình điện tử của H ở trạng thái cơ bản được kí hiệu là $H : 1s^1$ và được biểu diễn bằng sơ đồ :



Bảng 11

Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		Chu ki	
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
H 1															He 2	1	
Li 3		Be 4		B 5		C 6		N 7		O 8		F 9			Ne 10	2	
Na 11		Mg 12		Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17			Ar 18	3	
K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25		Fe 26	Co 27	Ni 28	4
Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		Tc 43		Ru 44	Rh 45	Pd 46	5
	Ag 47		Cd 48	In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52		I 53			Xe 54		
Cs 55		Ba 56		La 57		Hf 72		Ta 73		W 74		Re 75		Os 76	Ir 77	Pt 78	6
	Au 79		Hg 80	Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84		At 85			Rn 86		
(Fr) 87		(Ra) 88		Ac 89												7	

LANTANIT : Ce 58 59 60 61 62 63 64 65 Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

ACTINIT : Th 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103

Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố

	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		
I	1 H																2 He	
II	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
III	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
V	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
VI	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
VII	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	160 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111	112	113	114	115	116	117	118

LANTANIT

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

ACTINIT

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

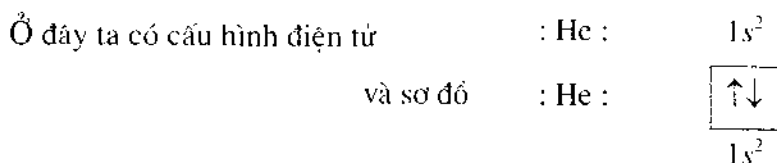
Bảng 13

Hệ thống tuần hoàn hoàn các nguyên tố

I	1	2											III	11	12	13	14	15	16	17	18											V	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48											VII	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
	H	He	3	4	5	6	7	8	9	10		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	49	50	51	52	53	54																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			</

Như chúng ta đã biết, trạng thái cơ bản của nguyên tử H là trạng thái $^2S_{1/2}$.

Ứng với $Z = 2$ ta có nguyên tử He với 2 điện tử. Theo nguyên lý Pauli, orbital $1s$ còn có thể chứa thêm một điện tử thứ hai với $m_s = -\frac{1}{2}$. Hai điện tử của He như vậy được phân bố trên orbital này, với spin đối song. Người ta nói He có cặp điện tử đã được ghép đôi (Vì spin của hai điện tử khác chiều nhau nên người ta dùng hai mũi tên với hai chiều khác nhau để biểu diễn hai điện tử đó).



(Số 2 viết cao ở trên không có nghĩa là một số mũ mà chỉ biểu thị một cách đơn giản số điện tử ở một phân lớp nào đó).

Cuối cùng, như chúng ta đã biết, trạng thái cơ bản của nguyên tử He là trạng thái 1S_0 .

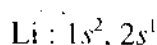
Ứng với $n = 1$, lớp K chỉ có thể có tối đa $2n^2 = 2 \cdot 1^2 = 2$ điện tử. Vì vậy, ở nguyên tử He, với 2 điện tử, lớp K đã bão hoà.

Chu kì 2

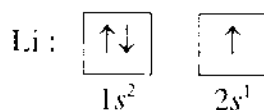
Chu kì 2 bắt đầu bằng nguyên tố Li với $Z = 3$.

Vì lớp K với 2 điện tử đã bão hoà nên điện tử thứ ba trong nguyên tử Li bắt buộc phải được phân bố trên lớp L (với $n = 2$), trên orbital $2s$.

Ở trạng thái cơ bản cấu hình điện tử của Li sẽ là :



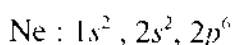
và biểu diễn bằng sơ đồ :



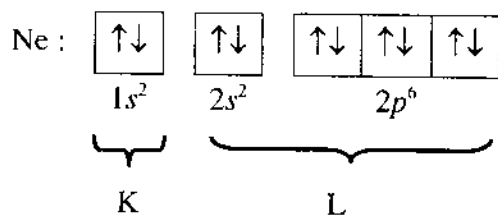
Trạng thái này của nguyên tử Li sẽ là trạng thái $^2S_{1/2}$.

Vì lớp L ($n = 2$) có thể có tối đa $2n^2 = 2 \cdot 2^2 = 8$ điện tử, nên những nguyên tố đứng sau Li như Be, B, C, N, O, F, Ne sẽ lần lượt có thêm 1 điện tử vào các phân lớp $2s$ và $2p$.

Ở trạng thái cơ bản, cấu hình điện tử của Ne sẽ là :



ứng với sơ đồ :



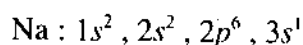
Như vậy, nếu Ne với $Z = 10$, lớp L ($n = 2$) đã bão hoà điện tử. Việc xây dựng lớp L đã hoàn thành và đến nguyên tố này, chu kì 2 cũng được kết thúc.

Chu kì 3

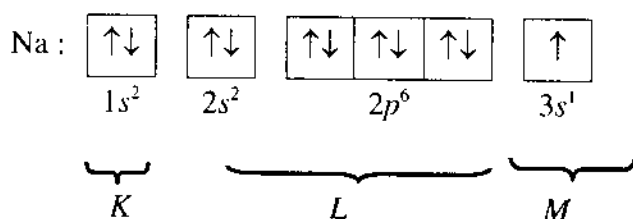
Chu kì 3 bắt đầu bằng nguyên tố Na với 11 điện tử ($Z = 11$).

Vì lớp K và L chỉ có thể chứa tối đa $(2 + 8)$ điện tử nên điện tử thứ 11 trong nguyên tử Na bắt buộc phải được phân bố ở lớp M ứng với $n = 3$, trên orbital $3s$.

Với Na ta có cấu hình :



ứng với sơ đồ :



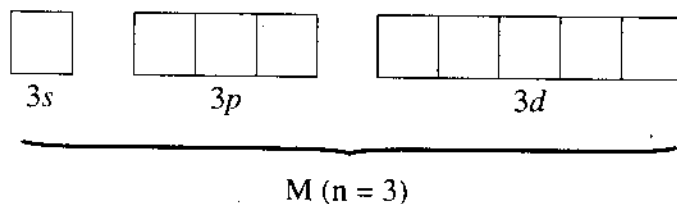
ứng với $n = 3$, lớp M có ba phân lớp :

phân lớp $3s$ ($l = 0$) với 1 orbital : $3s$;

phân lớp $3p$ ($l = 1$) với 3 orbital : $3p_x, 3p_y, 3p_z$;

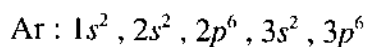
phân lớp $3d$ ($l = 2$) với 5 orbital : $3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$.

Các orbital trên có thể được biểu diễn bằng sơ đồ sau :

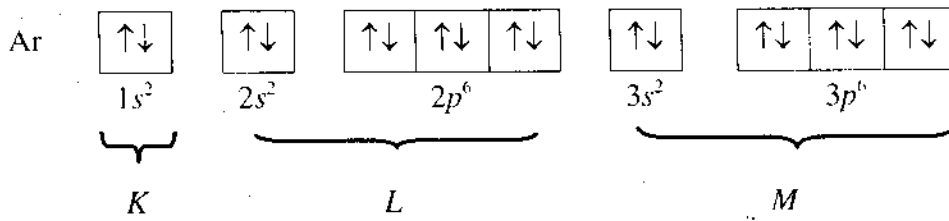


Bảy nguyên tố sau Na là Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar sẽ lần lượt có thêm một điện tử phân bố trên các orbital $3s$ và $3p$.

Đến Ar với cấu hình :



và sơ đồ :

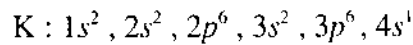


phân lớp $3s$ và $3p$ của lớp M đã có đủ 8 điện tử :

Mặc dù lớp này có thể nhận thêm 10 điện tử vào phân lớp $3d$, nhưng với 8 điện tử, lớp này cũng có tính chất như một lớp bão hoà thể hiện ở tính chất ít hoạt động hoá học của Ar. Người ta gọi lớp này là lớp giả bão hoà. Do đó chu kì 3 cũng được kết thúc ở Ar.

Chu kì 4.

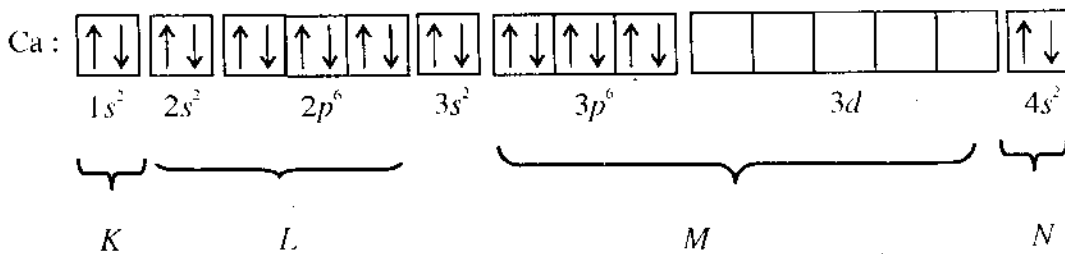
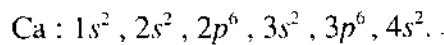
Ứng với $Z = 19$ ta có nguyên tố kali với 19 điện tử. Mặc dù với 18 điện tử đầu, (phân bố như trường hợp Ar) phân lớp $3d$ thuộc lớp M còn trống, nhưng vì mức năng lượng $3d$ cao hơn mức năng lượng $4s$, nên điện tử thứ 19 trong nguyên tử K không được phân bố trên phân lớp $3d$ mà nằm ở phân lớp $4s$ thuộc lớp N . Nguyên tố K ở trạng thái cơ bản như vậy có cấu hình điện tử :



Ứng với $Z = 20$, ta có nguyên tố canxi.

Cũng như trường hợp K, ở đây 18 điện tử đầu cũng được phân bố ở những orbital giống như trường hợp Ar và mặc dù phân lớp $3d$ còn trống, 2 điện tử cuối được phân bố trên phân lớp $4s$ thuộc lớp N .

Ở trạng thái cơ bản, Ca có cấu hình điện tử :

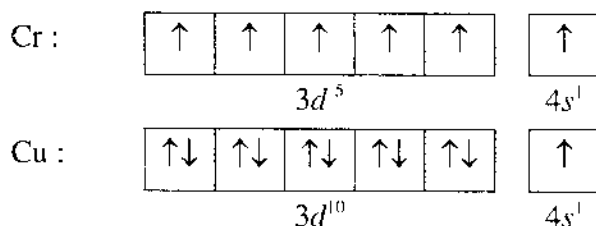


Đến đây, phân lớp $4s$ đã có đủ 2 điện tử. Vì mức năng lượng $3d$ thấp hơn mức $4p$ nên điện tử thứ 21 của Sc lại được trở về phân bố trên lớp $3d$ còn trống thuộc lớp M bên trong.

Vì phân lớp $3d$ có thể chứa 10 điện tử nên 10 nguyên tố từ Sc ($Z = 21$) đến Zn ($Z = 30$) sẽ lần lượt có thêm 1 điện tử vào phân lớp này.

Cũng như Ca, trong trường hợp chung, những nguyên tố này đều có 2 điện tử ở phân lớp $4s$.

Ở đây có hai trường hợp ngoại lệ : Cr và Cu. Trong trường hợp này, một trong hai điện tử ở phân lớp $4s$ chuyển vào phân bố trong phân lớp $3d$ để cho phân lớp này nửa bão hoà hay bão hoà :



Vì các mức $3d$ và $4s$ có giá trị năng lượng xấp xỉ nhau nên trong những trường hợp đặc biệt trên, sự có mặt của các điện tử trên phân lớp $3d$ có thể dẫn đến sự thay đổi thứ tự hai mức năng lượng này. Những trường hợp ngoại lệ tương tự ta còn thấy trong những chu kì sau. Trong trường hợp chung, các nguyên tố trong bộ 10 nguyên tố Se - Zn trên đều có hai điện tử trên lớp ngoài cùng (trừ trường hợp Cr và Cu) và chỉ khác nhau ở cấu trúc của phân lớp $3d$ thuộc lớp M ($n = 3$). Những nguyên tố này thuộc những nhóm phụ của chu kì 4 và được gọi là *những nguyên tố chuyển tiếp*. Như chúng ta đã biết, *những nguyên tố chuyển tiếp* còn được thấy trong những chu kì sau.

Nói chung, những nguyên tố thuộc các nhóm phụ hay những nguyên tố chuyển tiếp là những nguyên tố mà ở đây sự điền thêm điện tử được thực hiện trên phân lớp d thuộc lớp thứ hai tính từ ngoài vào. Những nguyên tố chuyển tiếp còn được gọi là *những nguyên tố d*.

Đến nguyên tố Zn thì phân lớp $3d$ thuộc lớp M đã bão hoà, nên ở những nguyên tố kế tiếp từ Ga ($Z = 31$) đến Kr ($Z = 36$), điện tử lại được phân bố trên lớp N ngoài cùng.

Đến Kr thì lớp N đã giả bão hoà (8 điện tử) nên chu kì 4 cũng được kết thúc ở Kr.

Vì ở 8 nguyên tố K, Cs, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr trong chu kì này, sự điền thêm điện tử được thực hiện trên lớp ngoài cùng, nên cũng như 28 nguyên tố đầu trong các chu kì 1, 2 và 3 những nguyên tố này thuộc các nhóm chính trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố.

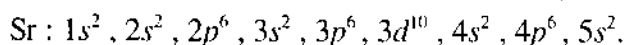
Chu kì 5.

Ứng với $Z = 37$ ta có nguyên tố Rb.

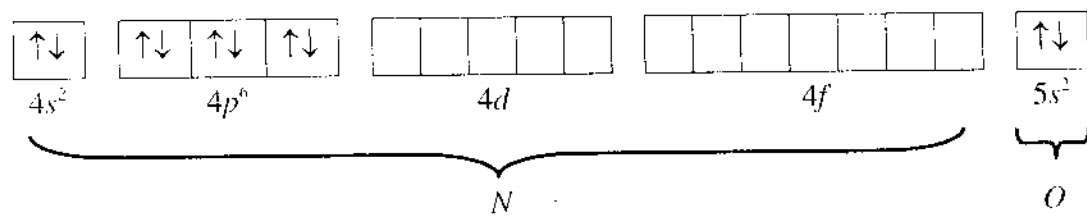
Mặc dù ở đây với 36 điện tử đầu (như trường hợp Kr), các phân lớp $4d$, $4f$ còn trống, nhưng vì các mức năng lượng giảm dần theo thứ tự $4f$, $4d$, $5s$, nên điện tử thứ 37, trong nguyên tử Rb lại được phân bố trên phân lớp $5s$ thuộc lớp O ($n = 5$).

Vì phân lớp $5s$ có thể có thêm một điện tử khác nên trong nguyên tử của nguyên tố kế tiếp sau là Sr ($Z = 38$), điện tử thứ 38 được phân bố trên phân lớp trên ($5s$).

Với Sr ta có cấu hình điện tử :



Ngoài những lớp bên trong đã bão hoà, đối với Sr, sự phân bố các điện tử trên lớp N ($n = 4$) và lớp O ($n = 5$) được thực hiện theo sơ đồ :



Cũng giống như chu kì 4, sau khi phân lớp $5s$ bão hoà, đối với 10 nguyên tố tiếp theo Sr từ Y ($Z = 39$) đến Cd ($Z = 48$), các điện tử lại được phân bố trên phân lớp $4d$ thuộc lớp bên trong.

Vì đến Cd phân lớp $4d$ đã bão hoà nên 6 nguyên tố tiếp theo Cd từ In ($Z = 49$) đến Xe ($Z = 54$), mỗi nguyên tố lần lượt có thêm một điện tử vào phân lớp $5p$ thuộc lớp ngoài cùng (Chú ý : phân lớp $4f$ vẫn còn trống).

Cũng như trường hợp những nguyên tố chuyển tiếp Cr và Cu thuộc chu kì 4, ở đây cũng có một số ngoại lệ : một trong 2 điện tử (hay cả 2 như trường hợp Pd) trên phân lớp $5s$ lại được chuyển vào phân lớp $4d$.

Như vậy, giống như chu kì 4, chu kì 5 cũng có 8 nguyên tố thuộc những nhóm chính và 10 nguyên tố thuộc những nhóm phụ.

Chu kì 6.

Chu kì 6 bắt đầu từ nguyên tố Cs ($Z = 55$).

Mặc dù với 54 điện tử đầu, các phân lớp $4f$ thuộc lớp N và $5d$, $5f$, $5g$ thuộc lớp O còn trống, nhưng vì mức năng lượng $6s$ thấp hơn các các mức trên nên điện tử thứ 55 của Cs lại được phân bố trên phân lớp $6s$ thuộc lớp ngoài cùng P.

Ứng với $Z = 56$ ta có Ba. Ở đây phân lớp $6s$ có 2 điện tử.

Vì lớp $6s$ đã bão hoà nên điện tử thứ 57 của La lại được trở về phân bố trên phân lớp $5d$ còn trống. Như vậy La là một nguyên tố chuyển tiếp. Đến đây mặc dù phân lớp $5d$ còn có thể nhận thêm 9 điện tử khác nhưng với cấu hình này mức $4f$ lại trở nên thấp hơn mức $5d$ nên 14 nguyên tố tiếp theo La (từ Ce đến Lu), mỗi nguyên tố lại có thêm 1 điện tử phân bố trên phân lớp $4f$ thuộc lớp thứ ba tính từ ngoài vào. Những nguyên tố này thuộc nhóm lantanit. Như vậy, các lantanit và actanit (thuộc chu kì sau) có đặc điểm là ở đây việc xây dựng lớp vỏ điện tử được thực hiện trên lớp thứ ba tính từ ngoài vào.

Vì đến Lu, phân lớp $4f$ đã bão hoà với 14 điện tử, nên 9 nguyên tố tiếp sau (Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg), mỗi nguyên tố lần lượt có thêm 1 điện tử ở phân lớp $5d$ thuộc lớp thứ hai tính từ ngoài vào. Cùng với La, 9 nguyên tố trên như vậy là những nguyên tố chuyển tiếp.

Vì phân lớp $5d$ đã bão hoà, nên bắt đầu từ Tl đến Rn, các điện tử lại được phân bố thêm trên lớp điện tử ngoài cùng. Cùng với hai nguyên tố Cs và Ba, những nguyên tố này thuộc những nhóm chính.

Chu kì 7.

Chu kì 7 bắt đầu từ Fr ($Z = 87$).

Ở đây cũng như ở chu kì 6, các điện tử được phân bố thêm trên lớp điện tử ngoài cùng (nguyên tố thuộc nhóm chính : Fr, Ra), trên lớp thứ hai tính từ ngoài vào (nguyên tố thuộc nhóm phụ : Ac với $Z = 89$ và Ku với $Z = 104$) và trên lớp thứ ba tính từ ngoài vào (14 nguyên tố actinít từ Th với $Z = 90$ đến Lr với $Z = 103$). Mặc dù các nguyên tố Th, Pa, U thuộc nhóm actinít nhưng vì theo thứ tự có tính chất rất giống Hf, Ta, W, nên thường được xếp dưới các nguyên tố tương ứng trên. Các nguyên tố đứng sau U thường được gọi là uranit hay siêu uran (*transuran*) :

Hệ thống tuần hoàn Mendeleev gồm có 7 chu kì và 8 nhóm. Cấu trúc điện tử trong các nguyên tử thuộc các chu kì và các nhóm cũng như các phân nhóm được tóm tắt như sau :

1. Ở trạng thái cơ bản, đối với các nguyên tố thuộc chu kì N , trong nguyên tử, các điện tử được phân bố trên N lớp trong cùng. Sự bắt đầu một chu kì cũng đồng thời là sự bắt đầu việc xây dựng một lớp điện tử mới. Mỗi chu kì được bắt đầu bằng một nguyên tố (trừ H còn đều là những kim loại kiềm) với một điện tử ở lớp điện tử mới ngoài cùng và chấm dứt bằng một khí trơ với các lớp điện tử bão hoà (He, Ne) hay giả bão hoà (Ar, Kr, Xe, Rn) với 2 (He) hoặc 8 điện tử (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) ở lớp ngoài cùng.

2. Những nguyên tử thuộc phân nhóm chính là những nguyên tố mà trong nguyên tử sự diễn dần các điện tử được thực hiện trên lớp điện tử ngoài cùng trên các orbital s và p . Số điện tử trên lớp điện tử ngoài cùng bằng số thứ tự của nhóm.

Những nguyên tố thuộc các phân nhóm phụ (nguyên tố chuyển tiếp hay nguyên tố d) là những nguyên tố mà trong nguyên tử sự diễn dần thêm các điện tử được thực hiện trên phân lớp d thuộc lớp điện tử thứ hai tính từ ngoài vào. Nói chung, những nguyên tố chuyển tiếp trong một chu kì, trừ một vài trường hợp, còn đều có 2 điện tử ở lớp ngoài cùng và chỉ khác nhau ở cấu trúc phân lớp d thuộc lớp thứ hai tính từ ngoài vào.

Những nguyên tố lantanít hay actinít là những nguyên tố mà trong nguyên tử sự diễn dần thêm các điện tử được thực hiện trên phân lớp f thuộc lớp điện tử thứ ba tính từ ngoài vào.

13.08.96
10.08.96
02.08.96

Bảng 14

Sự phân bố điện tử trong nguyên tử của các nguyên tố hóa học

Chu kì	Số thứ tự Z	Nguyên tố	Lớp và phân lớp				Trạng thái cơ bản
			K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4s 4d 4f	
1	1	H	1				$2S_{1/2}$
	2	He	2				$1S_0$
2	3	Li	2	1			$2S_{1/2}$
	4	Be	2	2			$1S_0$
	5	B	2	2 1			$2P_{1/2}$
	6	C	2	2 2			$3P_0$
	7	N	2	2 3			$4S_{3/2}$
	8	O	2	2 4			$3P_2$
	9	F	2	2 5			$2P_{3/2}$
	10	Ne	2	2 6			$1S_0$
3	11	Na	2	2 6	1		$2S_{1/2}$
	12	Mg	2	2 6	2		$1S_0$
	13	Al	2	2 6	2 1		$2P_{1/2}$
	14	Si	2	2 6	2 2		$3P_0$
	15	P	2	2 6	2 3		$1S_{3/2}$
	16	S	2	2 6	2 4		$3P_2$
	17	Cl	2	2 6	2 5		$2P_{1/2}$
	18	Ar	2	2 6	2 6		$1S_0$
4	19	K	2	2 6	2 6	1	$2S_{1/2}$
	20	Ca	2	2 6	2 6	2	$1S_0$
	21	Sc	2	2 6	2 6 1	2	$2D_{3/2}$
	22	Ti	2	2 6	2 6 2	2	$3F_2$
	23	V	2	2 6	2 6 3	2	$1F_{3/2}$
	24	Cr	2	2 6	2 6 5	1	$7S_3$
	25	Mn	2	2 6	2 6 5	2	$6S_{5/2}$
	26	Fe	2	2 6	2 6 6	2	$5D_4$
	27	Co	2	2 6	2 6 7	2	$1F_{9/2}$
	28	Ni	2	2 6	2 6 8	2	$3F_4$
	29	Cu	2	2 6	2 6 10	1	$2F_{1/2}$
	30	Zn	2	2 6	2 6 10	2	$1F_0$
	31	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1	$2P_{1/2}$
	32	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2	$3P_0$
	33	As	2	2 6	2 6 10	2 3	$1S_{3/2}$
	34	Se	2	2 6	2 6 10	2 4	$3P_2$
	35	Br	2	2 6	2 6 10	2 5	$2P_{3/2}$
	36	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6	$1S_0$

Bảng 14 (tiếp)

Chu kì	Số thứ tự Z	Nguyên tố	Lớp và phân lớp											Trạng thái cơ bản					
			K	L	M	N				O			P						
						4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6...	
5	37	Rb	2	8	18	2	6			1									$^2S_{1/2}$
	37	Sr	2	8	18	2	6			2									1S_0
	39	Y	2	8	18	2	6	1		2									$^2D_{3/2}$
	40	Zr	2	8	18	2	6	2		2									3F_2
	41	Nb	2	8	18	2	6	4		1									$^6D_{1/2}$
	42	Mo	2	8	18	2	6	5		1									7S_3
	43	Tc	2	8	18	2	6	6		1									$^6D_{9/2}$
	44	Ru	2	8	18	2	6	7		1									5F_5
	45	Rh	2	8	18	2	6	8		1									$^4F_{9/2}$
	46	Pd	2	8	18	2	6	10		0									1S_0
	47	Ag	2	8	18	2	6	10		1									$^2S_{1/2}$
	48	Cd	2	8	18	2	6	10		2									1S_0
	49	In	2	8	18	2	6	10		2	1								$^2P_{1/2}$
	50	Sn	2	8	18	2	6	10		2	2								3P_0
	51	Sb	2	8	18	2	6	10		2	3								$^4S_{3/2}$
	52	Te	2	8	18	2	6	10		2	4								3P_2
	53	I	2	8	18	2	6	10		2	5								$^2P_{3/2}$
	54	Xe	2	8	18	2	6	10		2	6								1S_0
6	55	Cs	2	8	18	2	6	10		2	6				1				$^2S_{1/2}$
	56	Ba	2	8	18	2	6	10		2	6				2				1S_0
	57	La	2	8	18	2	6	10		2	6	1			2				$^3S_{3/2}$
	58	Ce	2	8	18	2	6	10	1	2	6	1			2				2S_4
	59	Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6				2				$^4I_{11/2}$
	60	Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6				2				3I_6
	61	Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6				2				$^6H_{9/2}$
	62	Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	5				2				7F_4
	63	Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6				2				$^8S_{3/2}$
	64	Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1			2				9S_2
	65	Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6				2				$^6H_{17/2}$
	66	Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6				2				$^5I_{10}$
	67	Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6				2				$^4I_{9/2}$
	68	Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6				2				$^3H_{10}$
	69	Tm	2	8	18	2	6	10	13	2	6				2				$^2F_{17/2}$
	70	Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6				2				1S_6
	71	Lu	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1			2				$^2D_{3/2}$

Bảng 14 (tiếp)

Chu kì	Số thứ tự Z	Nguyên tố	Lớp và phân lớp										Trạng thái cơ bản	
			K	L	M	N	O					P		Q
							5s	5p	5d	5f	5g	6s 6p 6d...	7s, 7p 7d ...	
6	72	Hf	2	8	18	32	2	6	2			2		3F_2
	73	Ta	2	8	18	32	2	6	3			2		$^3E_{3/2}$
	74	W	2	8	18	32	2	6	4			2		3D_0
	75	Re	2	8	18	32	2	6	5			2		$^6S_{3/2}$
	76	Os	2	8	18	32	2	6	6			2		5D_4
	77	Ir	2	8	18	32	2	6	7			2		$^4E_{5/2}$
	78	Pt	2	8	18	32	2	6	9			1		3D_2
	79	Au	2	8	18	32	2	6	10			1		$^2S_{1/2}$
	80	Hg	2	8	18	32	2	6	10			2		1S_0
	81	Tl	2	8	18	32	2	6	10			2		$^2ZP_{1/2}$
	82	Pb	2	8	18	32	2	6	10			2		3P_0
	83	Bi	2	8	18	32	2	6	10			2		$^1S_{3/2}$
	84	Po	2	8	18	32	2	6	10			2		3P_2
	85	At	2	8	18	32	2	6	10			2		$^2P_{3/2}$
	86	Rn	2	8	18	32	2	6	10			2		1E_0
	7	87	Fr	2	8	18	32	2	6	10			2 6	1
88		Ra	2	8	18	32	2	6	10			2 6	2	1S_0
89		Ac	2	8	18	32	2	6	10			2 6 1	2	$^2D_{3/2}$
90		Th	2	8	18	32	2	6	10			2 6	2	3F
91		Pa	2	8	18	32	2	6	10	2		2 6 1	2	4K
92		U	2	8	18	32	2	6	10	3		2 6 1	2	5L
93		Np	2	8	18	32	2	6	10	4		2 6 1	2	6L
94		Pu	2	8	18	32	2	6	10	6		2 6	2	7S
95		Am	2	8	18	32	2	6	10	7		2 6 1	2	8S
96		Cm	2	8	18	32	2	6	10	7		2 6	2	9D
97		Bk	2	8	18	32	2	6	10	9		2 6	2	6H
98		Cf	2	8	28	32	2	6	10	10		2 6	2	5I
99		Es	2	8	18	32	2	6	10	12		2 6	2	4I
100		Fm	2	8	18	32	2	6	10	12		2 6	2	3H
101		Md	2	8	18	32	2	6	10	13		2 6	2	2F
102		No	2	8	18	32	2	6	10	14		2 6	2	1S
103		Lr	2	8	18	32	2	6	10	14		2 6 1	2	2D
104		Rf	2	8	18	32	2	6	10	14		2 6 2	2	3F

CHƯƠNG VI

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ TÍNH CHẤT CỦA NGUYÊN TỐ

Chúng ta đã biết tính chất của các nguyên tố phụ thuộc một cách tuần hoàn vào số điện tích hạt nhân, vì cùng với sự biến thiên của số điện tích hạt nhân, các điện tử được phân bố một cách tuần hoàn trên các lớp và các phân lớp điện tử. Dưới đây chúng ta tìm hiểu một số tính chất đặc trưng nhất của các nguyên tố và những quy luật biến thiên của chúng từ nguyên tố này đến nguyên tố khác trong cùng một chu kì hay trong cùng một nhóm cũng như trong cùng một phân nhóm trên cơ sở của lí thuyết cấu tạo nguyên tử.

§1. Năng lượng ion hoá và ái lực điện tử

Người ta gọi *năng lượng ion hoá* I của một nguyên tử là năng lượng tối thiểu cần thiết để tách hoàn toàn một điện tử ở trạng thái cơ bản ra khỏi nguyên tử.

Năng lượng ion hoá thường biểu thị bằng đơn vị electron – von (eV). Electron – von là năng lượng mà một điện tử (electron) có được khi chuyển động trong một thế hiệu là 1 von. Vì vậy năng lượng ion hoá còn được biểu thị bằng thế ion hoá. Thế ion hoá là thế hiệu mà dưới tác dụng của thế hiệu này, điện tử có một năng lượng bằng năng lượng ion hoá.

Thí dụ, trong nguyên tử H, ở trạng thái cơ bản, điện tử chuyển động trên orbital $1s$. Khi muốn tách điện tử ở trạng thái cơ bản này ra khỏi nguyên tử H thì cần một năng lượng tối thiểu bằng $13,595\text{ eV}$. Năng lượng ion hoá của nguyên tử H như vậy bằng $13,595\text{ eV}$. Về giá trị tuyệt đối năng lượng này chính bằng năng lượng của điện tử trong nguyên tử H ở trạng thái $1s$.

Năng lượng ion hoá thường được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử. Như chúng ta đã biết, tần số ν của bức xạ thu được từ quang phổ phát xạ ứng với sự chuyển dời điện tử từ một mức kích thích E_n về mức năng lượng cơ bản E_0 , chẳng hạn sẽ được xác định theo hệ thức $h\nu = E_n - E_0$.

Trong trường hợp giới hạn, ứng với sự dời chuyển điện tử từ giới hạn của nguyên tử ($n = \infty$) về trạng thái cơ bản, ta có : $E_\infty - E_0 = h\nu_\infty$. Về trị số tuyệt đối, năng lượng này chính bằng năng lượng ion hoá của nguyên tử. Từ việc xác định tần số giới hạn ν_∞ chính là tần số giới hạn của dãy quang phổ Lyman.

Đối với nguyên tử nhiều điện tử thì ngoài năng lượng ion hoá chính I_1 người ta còn nói đến năng lượng ion hoá $I_2, I_3 \dots$ nghĩa là năng lượng cần thiết để tách điện tử thứ 2, thứ 3 ... tiếp theo, ứng với những mức năng lượng giảm dần, ở trạng thái cơ bản ra khỏi ion.

Vì khi số điện tử bị tách tăng lên thì số điện tích của ion dương được tạo thành cũng tăng, nên năng lượng ion hoá tiếp theo bao giờ cũng lớn hơn năng lượng ion hoá trước :

$$I_1 < I_2 < I_3 \dots$$

Các giá trị năng lượng ion hoá của một số nguyên tố được ghi trong bảng 15.

Bảng 15

Năng lượng ion hoá của một số nguyên tố (eV)

Nguyên tố	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	75,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,265	24,376	47,870	64,48	391,986
N	14,530	25,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	111,214
Ne	21,559	41,07	36,50	97,16	126,4
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60
Mg	7,644	15,031	80,12	109,29	111,23
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,00	47,29	72,5
Cl	13,010	23,8	39,90	53,3	67,80
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,00
K	4,339	21,81	46,00	60,90	
Ca	6,111	11,868	51,21	67,0	84,39

Từ những kết quả ghi trong bảng này ta thấy sự tách một điện tử ra khỏi một lớp điện tử bão hoà đòi hỏi một năng lượng lớn đặc biệt (so sánh I_2 với I_1 của Li, I_3 với I_2 của Be ...). Điều này giải thích tính chất đặc biệt vững bền của cấu trúc điện tử của các khí trơ và vai trò của các điện tử ở lớp ngoài cùng (điện tử hoá trị) trong các phản ứng hoá học.

Mặc dù về nguyên tắc, trong một nguyên tử nhiều điện tử có thể có những mức ion hoá bất kì, nhưng trong hoá học, người ta thường chú ý chủ yếu đến năng lượng ion hoá I_1 , vì các năng lượng ion hoá khác ($I_2, I_3, \dots$) thường có giá trị quá lớn so với các hiệu ứng năng lượng trong các quá trình hoá học.

Chúng ta đã biết, về trị số tuyệt đối, năng lượng ion hoá (I_1) của một nguyên tố chính bằng năng lượng của điện tử tương ứng ở trạng thái cơ bản. Trong nguyên tử nhiều điện tử,

CHƯƠNG VI

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ TÍNH CHẤT CỦA NGUYÊN TỐ

Chúng ta đã biết tính chất của các nguyên tố phụ thuộc một cách tuần hoàn vào số điện tích hạt nhân, vì cùng với sự biến thiên của số điện tích hạt nhân, các điện tử được phân bố một cách tuần hoàn trên các lớp và các phân lớp điện tử. Dưới đây chúng ta tìm hiểu một số tính chất đặc trưng nhất của các nguyên tố và những quy luật biến thiên của chúng từ nguyên tố này đến nguyên tố khác trong cùng một chu kì hay trong cùng một nhóm cũng như trong cùng một phân nhóm trên cơ sở của lý thuyết cấu tạo nguyên tử.

§1. Năng lượng ion hoá và ái lực điện tử

Người ta gọi *năng lượng ion hoá* I của một nguyên tử là *năng lượng tối thiểu cần thiết để tách hoàn toàn một điện tử ở trạng thái cơ bản ra khỏi nguyên tử*.

Năng lượng ion hoá thường biểu thị bằng đơn vị electron – von (eV). Electron – von là năng lượng mà một điện tử (electron) có được khi chuyển động trong một thế hiệu là 1 von. Vì vậy năng lượng ion hoá còn được biểu thị bằng thế ion hoá. Thế ion hoá là thế hiệu mà dưới tác dụng của thế hiệu này, điện tử có một năng lượng bằng năng lượng ion hoá.

Thí dụ, trong nguyên tử H, ở trạng thái cơ bản, điện tử chuyển động trên orbital 1s. Khi muốn tách điện tử ở trạng thái cơ bản này ra khỏi nguyên tử H thì cần một năng lượng tối thiểu bằng 13,595 eV. Năng lượng ion hoá của nguyên tử H như vậy bằng 13,595 eV. Về giá trị tuyệt đối năng lượng này chính bằng năng lượng của điện tử trong nguyên tử H ở trạng thái 1s.

Năng lượng ion hoá thường được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử. Như chúng ta đã biết, tần số ν của bức xạ thu được từ quang phổ phát xạ ứng với sự chuyển dời điện tử từ một mức kích thích E_n về mức năng lượng cơ bản E_0 chẳng hạn sẽ được xác định theo hệ thức $h\nu = E_n - E_0$.

Trong trường hợp giới hạn, ứng với sự dời chuyển điện tử từ giới hạn của nguyên tử ($n = \infty$) về trạng thái cơ bản, ta có: $E_\infty - E_0 = h\nu_\infty$. Về trị số tuyệt đối, năng lượng này chính bằng năng lượng ion hoá của nguyên tử. Từ việc xác định tần số giới hạn ν_∞ chính là tần số giới hạn của dãy quang phổ Lyman.

Đối với nguyên tử nhiều điện tử thì ngoài năng lượng ion hoá chính I_1 người ta còn nói đến năng lượng ion hoá $I_2, I_3, \dots$ nghĩa là năng lượng cần thiết để tách điện tử thứ 2, thứ 3 ... tiếp theo, ứng với những mức năng lượng giảm dần, ở trạng thái cơ bản ra khỏi ion.

Vì khi số điện tử bị tách tăng lên thì số điện tích của ion dương được tạo thành cũng tăng, nên năng lượng ion hoá tiếp theo bao giờ cũng lớn hơn năng lượng ion hoá trước:

$$I_1 < I_2 < I_3 \dots$$

Các giá trị năng lượng ion hoá của một số nguyên tố được ghi trong bảng 15.

Năng lượng ion hoá của một số nguyên tố (eV)

Nguyên tố	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	75,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,265	24,376	47,870	64,48	391,986
N	14,530	25,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	111,214
Ne	21,559	41,07	36,50	97,16	126,4
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60
Mg	7,644	15,031	80,12	109,29	111,23
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,00	47,29	72,5
Cl	13,010	23,8	39,90	53,3	67,80
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,00
K	4,339	21,81	46,00	60,90	
Ca	6,111	11,868	51,21	67,0	84,39

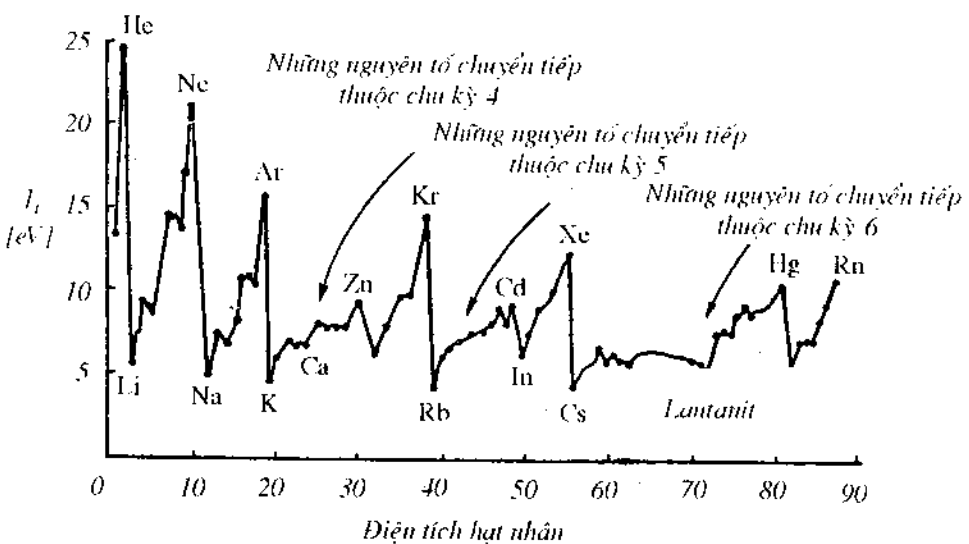
Từ những kết quả ghi trong bảng này ta thấy sự tách một điện tử ra khỏi một lớp điện tử bão hoà đòi hỏi một năng lượng lớn đặc biệt (so sánh I_2 với I_1 của Li, I_3 với I_2 của Be ...). Điều này giải thích tính chất đặc biệt vững bền của cấu trúc điện tử của các khí trơ và vai trò của các điện tử ở lớp ngoài cùng (điện tử hoá trị) trong các phản ứng hoá học.

Mặc dù về nguyên tắc, trong một nguyên tử nhiều điện tử có thể có những mức ion hoá bất kì, nhưng trong hoá học, người ta thường chú ý chủ yếu đến năng lượng ion hoá I_1 , vì các năng lượng ion hoá khác ($I_2, I_3, \dots$) thường có giá trị quá lớn so với các hiệu ứng năng lượng trong các quá trình hoá học.

Chúng ta đã biết, về trị số tuyệt đối, năng lượng ion hoá (I_1) của một nguyên tố chính bằng năng lượng của điện tử tương ứng ở trạng thái cơ bản. Trong nguyên tử nhiều điện tử,

335.83

số điện tích hạt nhân được biểu diễn trong hình 63.

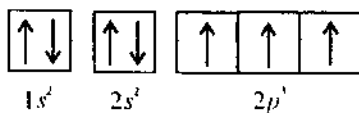


Hình 63

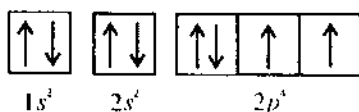
Sự phụ thuộc năng lượng ion hoá của các nguyên tố vào số điện tích hạt nhân.

Nhìn chung, trong một chu kì ta thấy năng lượng ion hoá tăng dần từ trái sang phải. Thí dụ, trong chu kì II, năng lượng ion hoá tăng dần từ Li đến Ne. Điều này được giải thích bằng sự tăng số điện tích hạt nhân trong khi số lớp điện tử không thay đổi. Tuy nhiên, ở đây ta cũng gặp vài trường hợp ngoại lệ : khi đi từ Be đến B và từ N đến O ta thấy ngược lại có sự giảm năng lượng ion hoá. Sự giảm năng lượng ion hoá khi đi từ Be đến B, được giải thích bằng sự liên kết kém bền vững của điện tử p trong nguyên tử B so với điện tử s trong nguyên tử Be (hiện tượng thâm nhập của orbital p yếu hơn). Sự giảm năng lượng ion hoá khi đi từ N đến O được giải thích bằng sự tăng tương tác đẩy giữa hai điện tử 2p trên cùng một orbital trong nguyên tử O.

N có cấu hình :



O có cấu hình :



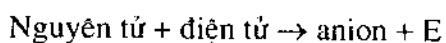
Vì nói chung trong cùng một chu kì năng lượng ion hoá tăng cùng số điện tích hạt nhân nên những kim loại kiềm (đứng đầu các chu kì) có năng lượng ion hoá nhỏ nhất (ứng với những cực tiểu trên đường biểu diễn) và những khí trơ (đứng cuối chu kì) có năng lượng ion hoá lớn nhất (ứng với những cực đại trên đường biểu diễn).

Đối với những nguyên tố chuyển tiếp trong cùng một chu kì, nói chung ta cũng thấy có sự tăng năng lượng ion hoá theo thứ tự trên. Tuy nhiên, giá trị của I tăng rất chậm khi đi từ nguyên tố này đến nguyên tố khác. Điều này được giải thích là, ở trạng thái cơ bản, nói chung những điện tử ở lớp ngoài cùng đều là những điện tử s như nhau.

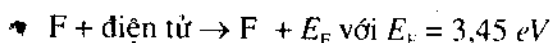
Nếu so sánh năng lượng ion hoá của các nguyên tố trong cùng một nhóm, thí dụ khi đi từ Li đến Cs, ta thấy giá trị của I , giảm khi số điện tích hạt nhân tăng. Điều này được giải thích bằng sự tăng kích thước của nguyên tử hay sự tăng khoảng cách trung bình từ hạt nhân đến điện tử ngoài cùng khi có thêm những lớp điện tử trong nguyên tử. Sự tách điện tử $6s$ trong nguyên tử Cs đòi hỏi một năng lượng nhỏ (3,893 eV) hơn năng lượng cần thiết để tách điện tử $2s$ trong nguyên tử Li (5,390 eV).

Ngược lại với quá trình ion hoá, trong nhiều trường hợp, nguyên tử trung hoà còn có thể nhận thêm điện tử tự do để trở thành một ion âm. Cũng như những điện tử khác, điện tử này cũng một mặt chịu sức hút của trường lực hạt nhân nguyên tử. Khi năng lượng hút đối với điện tử này lớn hơn năng lượng đẩy trên. Ta được một ion vững bền. Thí dụ : F, Cl ...

Người ta gọi ái lực điện tử F là năng lượng được giải phóng (hay năng lượng cần cung cấp trong trường hợp nguyên tử có ái lực điện tử âm) khi một nguyên tử nhận thêm một điện tử để trở thành một ion âm :



Ái lực điện tử E cũng thường được tính ra eV. Thí dụ :



Kết quả tính toán cho thấy rằng, trong trường hợp có sự kết nạp thêm 2 điện tử vào nguyên tử trung hoà, năng lượng đẩy luôn luôn lớn hơn năng lượng hút và do đó ái lực điện tử luôn luôn âm. Vì vậy những ion âm nhiều lần như O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} trên thực tế không tồn tại. Vì vậy khi viết O^{2-} , S^{2-} ... trong những công thức ion của các hợp chất, thí dụ MgO , ZnS chẳng hạn, ta cần hiểu đó là sự diễn tả một cách gần đúng.

Do khó khăn về mặt thực nghiệm, hiện nay người ta mới xác định được ái lực điện tử của một số rất ít nguyên tố, trong đó đa số trường hợp E được tính ra từ việc xác định năng lượng mạng lưới tinh thể với sự áp dụng chu trình Born-Haber (xem phần năng lượng mạng lưới). Một số trị số của ái lực điện tử được ghi trong bảng 16.

Kết quả cho thấy là các nguyên tố halôgen có ái lực điện tử lớn nhất, vì những ion được tạo thành có cấu hình điện tử vững bền với những phân lớp bão hoà. Những nguyên tử với những phân lớp bão hoà thường có ái lực điện tử âm (thí dụ : Be, Mg). Những nguyên tử của những nguyên tố thuộc nhóm N (nitơ) với cấu hình điện tử $s^2p^3(^4S)$ cũng có ái lực điện tử nhỏ. Điều này cũng chứng minh tính chất vững bền của những phân lớp nửa bão hoà.

Bảng 16

Ái lực điện tử E của một số nguyên tố ($A + e \rightarrow A^- + E$ (eV))

Nguyên tố	E	Nguyên tố	E
H	0,747	N	-0,1
F	3,45	P	0,7
Cl	3,61	C	1,25
Br	3,36	Si	1,63
I	3,06	B	0,2
O	1,47	Be	-0,6
S	2,07	Mg	-0,3

§2. Bán kính nguyên tử và bán kính ion

Như chúng ta đã biết, sự chuyển động của các điện tử trong nguyên tử tuân theo những quy luật của chuyển động sóng. Vì vậy, một cách chặt chẽ, người ta không thể nói đến một giới hạn thật rõ rệt giữa nguyên tử và không gian chung quanh.

Tuy nhiên, khi xác định khoảng cách giữa các nguyên tử hay ion trong phân tử cũng như trong tinh thể bằng thực nghiệm người ta thấy là, trong những điều kiện xác định (lực liên kết, trạng thái tập hợp, nhiệt độ, áp suất v.v...), khoảng cách giữa hai nguyên tử hay ion nào đó cạnh nhau có một giá trị xác định. Vì vậy, một cách gần đúng, người ta hình dung nguyên tử hay ion như những quả cầu cứng chắc, tiếp xúc với nhau khi chúng đứng cạnh nhau trong phân tử hay trong tinh thể. Với sự hình dung này, khoảng cách giữa hai nguyên tử hay ion đứng cạnh nhau trong phân tử hay trong tinh thể được coi như bằng tổng số bán kính của hai nguyên tử hay hai ion đó. Mặc dù khái niệm về bán kính nguyên tử hay ion được đưa ra với một tính chất quy ước, nhưng những trị số thu được trong việc xác định bán kính nguyên tử hay ion dựa trên nguyên tắc trên cũng cho biết một cách gần đúng về kích thước hữu hiệu của nguyên tử và ion.

Bán kính nguyên tử của các nguyên tố được ghi trong bảng 17.

Liên kết giữa các nguyên tố phi kim loại (thí dụ, trong phân tử Cl_2) là liên kết cộng hoá trị và liên kết được định hướng. Khoảng cách giữa các nguyên tử trong phân tử xác định được theo nguyên tắc trên phụ thuộc nhiều vào lực liên kết trong phân tử. Bán kính thu được vì vậy được gọi là *bán kính cộng hoá trị* (có dấu *).

Nhìn chung, từ những kết quả thu được ta thấy có một số quy luật sau:

1. Trong cùng một chu kì, bán kính nguyên tử của các nguyên tố giảm dần khi số điện tích hạt nhân Z tăng. Điều này được giải thích bằng sự tăng sức hút của hạt nhân đối với điện tử.

Đối với các nguyên tố chuyển tiếp và đặc biệt đối với các nguyên tố lantanit và actinit, bán kính nguyên tử giảm chậm khi đi từ nguyên tố này đến nguyên tố khác. (Sự giảm bán kính nguyên tử của các nguyên tố lantanit hay actinit được gọi là sự co (*contraction*) lantanit hay actinit).

Bán kính nguyên tử r^0 (Å) của các nguyên tố

(* Bán kính cộng hoá trị của các phi kim)

																H	He
Li	1,55	Be	1,33	B	0,80*	C	0,77*	N	0,55*	O	0,60*	F	0,71	Ne	1,60		
Na	1,89	Mg	1,60	Al		Si	1,18*	P	0,95*	S	1,02*	Cl	0,99*	Ar	1,91		
K	2,36	Ca	1,97			Sc	1,64	Ti	1,46	V	1,34	Cr	1,27	Mn	1,30	Fe	1,26
				Zn	1,39	Ga		Ge	1,15*	As	1,25*	Se	1,16*	Br	1,14*	Co	1,25
Rb	2,48	Sr	2,15			Y	1,81	Zr	1,60	Nb	1,45	Mo	1,39	Tc	1,36	Ru	1,34
				Cd	1,56	In		Sn		Sb						Rh	1,34
																Pd	1,37
Cs	2,68	Ba	2,21	Hg	1,60	Tl	1,71	Pb	1,75	Hf	1,59	Ta	1,46	Te	1,35*	Ir	1,35
																Pt	1,35
(Fr)		(Ra)				Ac								Re	1,57	Os	1,35

LANTANIT : Ce 1,83 Pr 1,82 Nd 1,81 Pm 1,87 Sm 2,02 Eu 1,79 Gd 1,79 Tb 1,77 Dy 1,77 Er 1,76 Ho 1,75 Tm 1,74 Yb 1,93 Lu 1,74

ACTINIT : Th 1,80 Pa 1,62 U 1,53 Np 1,50

Đối với những nguyên tố phi kim, vì bán kính nguyên tử xác định theo nguyên tắc trên phụ thuộc nhiều vào lực liên kết cộng hoá trị trong phân tử nên có những trường hợp trái với quy luật chung (thí dụ khi đi từ N đến F). Ngoài ra, đối với các khí hiếm, vì tương tác giữa các nguyên tử trong tinh thể rất yếu nên bán kính xác định được có giá trị đặc biệt lớn so với bán kính nguyên tử của các nguyên tố cùng chu kì.

2. Trong cùng một phân nhóm chính, bán kính nguyên tử tăng dần từ trên xuống dưới. Điều này được giải thích bằng sự tăng số lớp điện tử. Đối với những khí hiếm ta cũng có kết quả trên.

Đối với những nguyên tố trong cùng một nhóm phụ, khi đi từ nguyên tố thứ hai đến nguyên tố thứ ba có sự tăng chậm hay có thể có trường hợp hơi giảm bán kính nguyên tử (thí dụ, khi đi từ Zr đến Hf). Điều này được giải thích bằng sự khác nhau quá nhiều về số điện tích hạt nhân của hai nguyên tố trên.

Một số giá trị của bán kính ion được ghi trong bảng 18.

Chúng ta cần nhắc lại là, những ion âm nhiều lần như O^{2-} , S^{2-} trong thực tế là không tồn tại. Vì vậy khái niệm bán kính ion thu được (thí dụ, bán kính của Mg^{2+} và của O^{2-} trong hợp chất MgO chẳng hạn) trong những trường hợp với sự giả định là có sự tồn tại của những ion này cũng mang tính chất quy ước. Liên kết ở đây không phải hoàn toàn là liên kết ion thuần túy.

Bảng 18a

Bán kính của một số ion (Å)

	Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	N^{5+}
	0,60	0,31	0,23	0,16	0,13
F	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}
1,36	0,95	0,65	0,50	0,42	0,35
Cl	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}		
1,81	1,33	0,99	0,81		
Br^-	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}		
1,95	1,48	1,13	0,93		
I	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}		
2,16	1,69	1,35	1,15		

Bán kính của những ion hoá trị +3 của các lantanit (Å)

La ³⁺ 1,15	Ce ³⁺ 1,11	Pr ³⁺ 1,09	Nd ³⁺ 1,08	Pm ³⁺ 1,06	Sm ³⁺ 1,04	Eu ³⁺ 1,03	Gd ³⁺ 1,02
	Tb ³⁺ 1,00	Dy ³⁺ 0,99	Ho ³⁺ 0,97	Er ³⁺ 0,96	Tm ³⁺ 0,95	Yb ³⁺ 0,94	Lu ³⁺ 0,93

Đối với bán kính ion, ta có một số nhận xét sau :

1. Sự bỏ bớt điện tử khỏi nguyên tử trung hoà (để thành một ion dương) luôn luôn kèm theo sự giảm bán kính và ngược lại sự thu thêm điện tử vào nguyên tử (để trở thành một ion âm) luôn luôn kèm theo sự tăng bán kính.

Thí dụ : $r_{\text{Na}} = 1,89 \text{ Å}$, $r_{\text{Na}^+} = 0,95 \text{ Å}$;

$r_{\text{Cl}} = 0,99 \text{ Å}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ Å}$.

2. Đối với những ion đồng điện tử (F⁻, Na⁺, Mg²⁺...) có sự giảm bán kính khi số điện tích hạt nhân tăng.

3. Đối với những ion cùng điện tích (điện tích ion) sự biến thiên bán kính ion cũng giống như sự biến thiên bán kính nguyên tử. Thí dụ, bán kính ion của những nguyên tố cùng một phân nhóm chính tăng khi số điện tích hạt nhân tăng, bán kính ion của những nguyên tố lantanit với cùng số điện tích ion (+3) giảm dần khi số thứ tự tăng (bảng 18b).

CHƯƠNG VII

ĐẠI CƯƠNG VỀ HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

§1. Thành phần của hạt nhân

Theo mẫu nguyên tử có hạt nhân của Rutherford (1911) thì nguyên tử gồm có những phần tử tích điện dương và những phần tử tích điện âm tức là những điện tử.

Những phần tử tích điện dương tập trung tất cả ở trung tâm nguyên tử tạo thành *hạt nhân*.

Vì nguyên tử trung hoà điện nên tổng số điện tích dương ở hạt nhân bằng tổng số điện tích âm của các điện tử.

Năm 1919, khi dùng tia α bắn vào nguyên tử nitơ, Rutherford lại nhận thấy rằng nguyên tử nitơ biến thành nguyên tử oxi và đồng thời từ hạt nhân của nitơ có những phần tử tích điện dương ⁽¹⁾ được giải phóng ra. Những hạt tích điện dương này được gọi là *prôton* (p). Như vậy, prôton phải là một cấu tử của hạt nhân.

Năm 1932, trong việc bắn phá tia α vào beri ⁽²⁾, James Chadwick thấy trong hạt nhân còn có những phần tử không tích điện và khối lượng xấp xỉ bằng khối lượng của prôton. Những phần tử này được gọi là *notron* (n).

Với kiến thức này, người ta vẫn thừa nhận là hạt nhân nguyên tử gồm hai hạt cơ bản :

- prôton (p)
- notron (n) : (thuyết prôton-notron)

Hai hạt này được gọi chung là *nucléon* (hạch tử) :

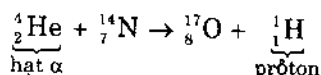
Prôton có khối lượng là 1 (trị số chính xác là 1,007238) và điện tích +1 (nghĩa là một điện lượng cơ bản dương bằng $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ C).

Notron cũng có khối lượng là 1 (trị số chính xác là 1,00861) và không mang điện tích.

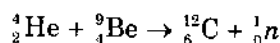
Prôton được kí hiệu là 1_1p và notron được kí hiệu là 1_0n .

Ngay từ năm 1812, William Prout, một y sĩ người Anh, đã đưa ra giả thuyết là tất cả các nguyên tố hoá học đều do những nguyên tố nhẹ nhất tức là hidro tạo nên. Đến nay, theo thuyết prôton-notron trên thì chính hạt nhân của nguyên tử đơn giản nhất tức là hạt nhân của hidro 1_1H (prôton) thực sự là một cấu tử của tất cả các hạt nhân nguyên tử.

(1) Phản ứng hạt nhân trong thí nghiệm của Rutherford :



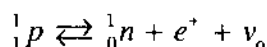
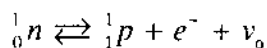
(2) Phản ứng hạt nhân trong thí nghiệm của James Chadwick :



§2. Lực liên kết trong hạt nhân

Các phân cơ bản (prôton và notron) tập trung ở trung tâm nguyên tử tạo thành hạt nhân. Người ta thừa nhận là có lực liên kết giữa các phân tử này. Lực liên kết ở đây không thể là lực hấp dẫn tĩnh điện Coulomb, vì các prôton đều tích điện dương, nên chính giữa những hạt này, ngược lại, có sức đẩy tương hỗ.

Theo Tamm và Iwanenko, thì lực tác dụng giữa các nucleon sinh ra là do một quá trình liên tục biến hoá từ prôton sang notron và ngược lại từ notron sang prôton theo dạng :

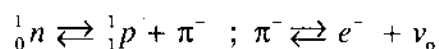
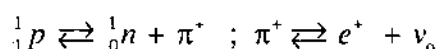


e^- : điện tử hay negatron,

e^+ : pôsitron (điện tử dương),

ν_0 : notrino có khối lượng rất nhỏ (1/500 khối lượng điện tử) và không mang điện tích.

Năm 1935, Nikedi Yukawa, nhà vật lí học Nhật-bản, đưa ra giả thuyết cho rằng, lực giữa các nucleon sinh ra do một quá trình liên tục hình thành và phân huỷ những phần tử có khối lượng xấp xỉ bằng 270 lần khối lượng điện tử. Những phần tử này chính là những *mêson* π^+ hay π^- . Trong quá trình biến hoá qua lại giữa prôton và notron, xuất hiện những mêson với điện tích dương hoặc âm. Các mêson lại phân huỷ ngay thành pôsitron hoặc negatron và notrinô ν_0 :



Tuy nhiên, vấn đề bản chất liên kết hạt nhân vẫn còn là vấn đề cần nghiên cứu.

§3. Spin hạt nhân

Trước đây người ta tưởng rằng, toàn bộ hạt nhân có chuyển động "tự do quay" và gọi mômen động lượng xuất hiện do chuyển động này là spin hạt nhân.

Tuy nhiên, sau này theo cơ học lượng tử thì cũng như chuyển động của các điện tử ở lớp vỏ nguyên tử, mỗi nucleon (prôton và notron) đều có một mômen động lượng M_l xuất hiện do chuyển động của các trọng tâm :

$$M_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \text{ với } l = 0, 1, 2, \dots \text{ và một mômen riêng (spin) :}$$

$$M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \text{ với } s = \frac{1}{2}. \text{ Mômen động lượng toàn phần của hạt nhân bằng tổng vectơ của hai mômen trên của tất cả các nucleon.}$$

Mặc dù với ý nghĩa mới này, mômen động lượng toàn phần trên M_l vẫn được gọi là *spin hạt nhân*. Đối với mômen động lượng toàn phần này ta có :

$$M_l = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

I là số lượng tử spin của hạt nhân.

I có thể nhận những giá trị là số nguyên hoặc bán nguyên.

Đối với spin hạt nhân ta cũng có sự lượng tử hoá không gian. Thành phần $M_{l(z)}$ của mômen spin trên một phương nào đó cũng được xác định theo hệ thức :

$$M_{l(z)} = m_l \frac{h}{2\pi}$$

với

$$m_l = 0, \pm 1, \dots \pm I$$

Spin hạt nhân gây ra một mômen từ có ảnh hưởng đến chuyển động của điện tử trong lớp vỏ nguyên tử và do đó là một nguyên nhân phụ thêm trong việc làm tách những vạch trong quang phổ nguyên tử (cấu tạo siêu tinh vi). Ngoài ra, spin hạt nhân cũng ảnh hưởng đến cường độ các vạch quang phổ. Từ các dữ kiện thực nghiệm về quang phổ, người ta có thể xác định được giá trị spin hạt nhân. Kết quả cho thấy rằng :

Những hạt nhân với số khối (số nucléon) chẵn có spin là số nguyên và những hạt nhân có số khối lẻ có spin là nửa số nguyên.

Theo thuyết điện động lực kinh điển, mọi chuyển động của các phân tử tích điện đều phát sinh ra một từ trường với một mômen từ xác định.

Mômen từ của điện tử được đo bằng đơn vị manhêton Bohr (từ từ Bohr) :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e}$$

(m_e là khối lượng của điện tử).

Đối với hạt nhân nguyên tử, mômen từ được đo bằng đơn vị manhêton hạt nhân :

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p}$$

(m_p là khối lượng proton).

Vì $m_p = 1837 m_e$, nên ta có :

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{1837}$$

Mômen từ hạt nhân sẽ bằng tổng số mômen từ của các nucléon. Từ kết quả thực nghiệm, người ta thấy rằng chẳng những chỉ riêng proton có mômen từ ($\mu_p = 2,8 \mu_N$) mà neutron cũng có một mômen từ :

$$\mu_N = -1,9 \mu_N$$

Đây là một vấn đề mà trước đây không thể giải thích được vì noton được coi là phân tử không tích điện.

Hiện nay, vấn đề này được giải thích bằng giả thuyết cho là noton cũng như các hạt sơ cấp khác như prôtôn, điện tử v. v... không phải là những khối thống nhất đơn giản, mà là một hệ thống phức tạp gồm những hạt trung tâm bao bọc bằng đám mây hợp bởi những hạt khác. Đối với noton, giả thuyết này cho rằng hạt trung tâm được bao bọc bằng một đám mây mêson :

(Mêson trung hoà π^0 , $m = 264,2 m_e$; mêson dương π^+ , $m = 273,3 m_e$; mêson âm π^- , $m = 272,8 m_e$).

Cũng như tính chất trung hoà điện của nguyên tử, tính chất trung hoà điện của noton cũng được giải thích bằng sự làm triệt tiêu lẫn nhau giữa các điện tích dương và âm trong hệ thống. Vì lí do đó, nên mặc dù bề ngoài noton là trung hoà điện nhưng khi chuyển động, noton vẫn có mômen từ.

Phân tử hiđrô gồm có hai nguyên tử hiđrô với hai hạt nhân là hai prôtôn duy nhất. Trong phân tử, spin của chúng có thể là cùng chiều hay khác chiều. Do đó hiđrô có hai dạng khác nhau :

– Dạng phản đối xứng hay dạng *ortho* (ortho-hiđrô : oH_2) ;

– Dạng đối xứng hay dạng *para* (para-hiđrô pH_2).



Các hạt nhân

Ortho-hiđrô

Para-hiđrô

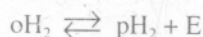
Hình 64

Ortho và para-hiđrô

Đối với para-hiđrô, mômen từ spin phản song và triệt tiêu lẫn nhau. Vì vậy mômen từ hạt nhân của phân tử bằng không. Đối với ortho-hiđrô, các mômen spin hướng song song nên phân tử có một mômen từ hạt nhân với độ lớn xấp xỉ bằng hai lần mômen từ của prôtôn.

Hai dạng phân tử hiđrô có những tính chất khác nhau, đặc biệt là chúng có quang phổ phân tử và tỉ nhiệt khác nhau. Người ta thường lợi dụng sự khác nhau về tỉ nhiệt (pH_2 có tỉ nhiệt cao hơn) để phân tích chính xác hỗn hợp ortho-hiđrô – para-hiđrô. Ngoài ra para-hiđrô cũng có áp suất hơi lớn hơn nhưng băng điểm thì thấp hơn.

So sánh giữa hai dạng thì para-hiđrô có năng lượng thấp hơn :



Ứng với phương trình trên, trạng thái cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ và chuyển dịch về phía trái khi nhiệt độ cao.

Ở không độ tuyệt đối, cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về phía phải, khi đó người ta thu được para-hiđrô nguyên chất.

Khi nhiệt độ tăng, cân bằng chuyển dịch dần về phía trái. Ở nhiệt độ thường, dạng *ortho* chiếm tới 75%.

Sự thành lập cân bằng giữa hai dạng xảy ra hết sức chậm chạp (hàng năm) nhưng nếu có mặt một chất xúc tác thích hợp, thí dụ than hoạt tính, cân bằng này được thực hiện hết sức nhanh chóng (vài phút). Thí dụ, ở 20 K, khi có mặt than hoạt tính, người ta có thể thu được 99,7% para-hiđrô.

Quá trình xúc tác này được giải thích là chất xúc tác hấp thụ hiđrô và làm phân li thành nguyên tử ; khi được giải phóng khỏi chất xúc tác, các nguyên tử kết hợp với nhau thành phân tử ứng với tỉ lệ cân bằng ở nhiệt độ thí nghiệm.

Mặc dù với ý nghĩa mới này, mômen động lượng toàn phần trên M_I vẫn được gọi là *spin hạt nhân*. Đối với mômen động lượng toàn phần này ta có :

$$M_I = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

I là số lượng tử spin của hạt nhân.

I có thể nhận những giá trị là số nguyên hoặc bán nguyên.

Đối với spin hạt nhân ta cũng có sự lượng tử hoá không gian. Thành phần $M_{I(z)}$ của mômen spin trên một phương nào đó cũng được xác định theo hệ thức :

$$M_{I(z)} = m_I \frac{h}{2\pi}$$

với $m_I = 0, \pm 1, \dots \pm I$

Spin hạt nhân gây ra một mômen từ có ảnh hưởng đến chuyển động của điện tử trong lớp vỏ nguyên tử và do đó là một nguyên nhân phụ thêm trong việc làm tách những vạch trong quang phổ nguyên tử (cấu tạo siêu tinh vi). Ngoài ra, spin hạt nhân cũng ảnh hưởng đến cường độ các vạch quang phổ. Từ các dữ kiện thực nghiệm về quang phổ, người ta có thể xác định được giá trị spin hạt nhân. Kết quả cho thấy rằng :

Những hạt nhân với số khối (số nuclêon) chẵn có spin là số nguyên và những hạt nhân có số khối lẻ có spin là nửa số nguyên.

Theo thuyết điện động lực kinh điển, mọi chuyển động của các phân tử tích điện đều phát sinh ra một từ trường với một mômen từ xác định.

Mômen từ của điện tử được đo bằng đơn vị manhêton Bohr (từ từ Bohr) :

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e}$$

(m_e là khối lượng của điện tử).

Đối với hạt nhân nguyên tử, mômen từ được đo bằng đơn vị manhêton hạt nhân :

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p}$$

(m_p là khối lượng prôtôn).

Vì $m_p = 1837 m_e$, nên ta có :

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{1837}$$

Mômen từ hạt nhân sẽ bằng tổng số mômen từ của các nuclêon. Từ kết quả thực nghiệm, người ta thấy rằng chẳng những chỉ riêng prôtôn có mômen từ ($\mu_p = 2,8 \mu_N$) mà nơtron cũng có một mômen từ :

$$\mu_N = -1,9 \mu_N$$

Đây là một vấn đề mà trước đây không thể giải thích được vì nơtron được coi là phân tử không tích điện.

Hiện nay, vấn đề này được giải thích bằng giả thuyết cho là nơton cũng như các hạt sơ cấp khác như prôton, điện tử v. v... không phải là những khối thống nhất đơn giản, mà là một hệ thống phức tạp gồm những hạt trung tâm bao bọc bằng đám mây hợp bởi những hạt khác. Đối với nơton, giả thuyết này cho rằng hạt trung tâm được bao bọc bằng một đám mây mêson :

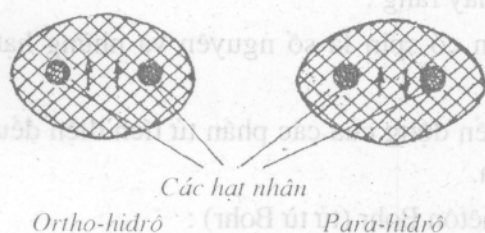
(Mêson trung hoà π^0 , $m = 264,2 m_e$; mêson dương π^+ , $m = 273,3 m_e$; mêson âm π^- , $m = 272,8 m_e$).

Cũng như tính chất trung hoà điện của nguyên tử, tính chất trung hoà điện của nơton cũng được giải thích bằng sự làm triệt tiêu lẫn nhau giữa các điện tích dương và âm trong hệ thống. Vì lí do đó, nên mặc dù bề ngoài nơton là trung hoà điện nhưng khi chuyển động, nơton vẫn có mômen từ.

Phân tử hiđrô gồm có hai nguyên tử hiđrô với hai hạt nhân là hai prôton duy nhất. Trong phân tử, spin của chúng có thể là cùng chiều hay khác chiều. Do đó hiđrô có hai dạng khác nhau :

– Dạng phản đối xứng hay dạng *ortho* (ortho-hiđrô : oH_2) ;

– Dạng đối xứng hay dạng *para* (para-hiđrô pH_2).

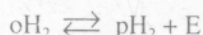


Hình 64
Ortho và para-hiđrô

Đối với para-hiđrô, mômen từ spin phản song và triệt tiêu lẫn nhau. Vì vậy mômen từ hạt nhân của phân tử bằng không. Đối với ortho-hiđrô, các mômen spin hướng song song nên phân tử có một mômen từ hạt nhân với độ lớn xấp xỉ bằng hai lần mômen từ của prôton.

Hai dạng phân tử hiđrô có những tính chất khác nhau, đặc biệt là chúng có quang phổ phân tử và tỉ nhiệt khác nhau. Người ta thường lợi dụng sự khác nhau về tỉ nhiệt (pH_2 có tỉ nhiệt cao hơn) để phân tích chính xác hỗn hợp ortho-hiđrô – para-hiđrô. Ngoài ra para-hiđrô cũng có áp suất hơi lớn hơn nhưng bằng điểm thì thấp hơn.

So sánh giữa hai dạng thì para-hiđrô có năng lượng thấp hơn :



Ứng với phương trình trên, trạng thái cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ và chuyển dịch về phía trái khi nhiệt độ cao.

Ở không độ tuyệt đối, cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về phía phải, khi đó người ta thu được para-hiđrô nguyên chất.

Khi nhiệt độ tăng, cân bằng chuyển dịch dần về phía trái. Ở nhiệt độ thường, dạng *ortho* chiếm tới 75%.

Sự thành lập cân bằng giữa hai dạng xảy ra hết sức chậm chạp (hàng năm) nhưng nếu có mặt một chất xúc tác thích hợp, thí dụ than hoạt tính, cân bằng này được thực hiện hết sức nhanh chóng (vài phút). Thí dụ, ở 20 K, khi có mặt than hoạt tính, người ta có thể thu được 99,7% para-hiđrô.

Quá trình xúc tác này được giải thích là chất xúc tác hấp thụ hiđrô và làm phân li thành nguyên tử ; khi được giải phóng khỏi chất xúc tác, các nguyên tử kết hợp với nhau thành phân tử ứng với tỉ lệ cân bằng ở nhiệt độ thí nghiệm.

Khi không có mặt xúc tác, *para*-hidrô nguyên chất có thể dễ dàng tuân lễ ở nhiệt độ thường mà không có sự biến chuyển đáng kể trở về trạng thái cân bằng. Trong trường hợp này, để đưa về trạng thái cân bằng, người ta có thể dùng chất xúc tác là những chất thuận từ, thí dụ hidrô ở trạng thái nguyên tử, ion (Mn^{2+}) v. v... Lợi dụng đặc tính này, người ta có thể kiểm chứng tính chất thuận từ của các chất.

§4. Những đặc trưng của hạt nhân và số khối nguyên tử

I. ĐIỆN TÍCH HẠT NHÂN

Mỗi nguyên tố hoá học được đặc trưng bằng một số proton nhất định trong hạt nhân nguyên tử của nó.

Vì điện tích hạt nhân được xác định bằng số proton, nên nếu gọi e là điện tích của proton và Z là số proton thì điện tích của hạt nhân sẽ bằng Ze . Về trị số tuyệt đối điện tích này bằng Z lần điện tích của điện tử.

Mặt khác, vì trong hệ thống tuần hoàn Mendeleev, các nguyên tố được sắp xếp theo thứ tự số proton của hạt nhân nguyên tử, nên số proton còn được gọi là số thứ tự của nguyên tố.

II. KHỐI LƯỢNG CỦA HẠT NHÂN VÀ SỐ KHỐI NGUYÊN TỬ

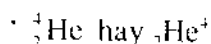
Vì khối lượng của điện tử rất nhỏ so với khối lượng của proton và neutron (độ $1/1836$ lần) nên toàn thể khối lượng của nguyên tử có thể coi như tập trung vào hạt nhân. Như vậy, khối lượng của hạt nhân thực tế là bằng khối lượng của nguyên tử. Nếu gọi Z là số proton và N là số neutron thì số khối A của nguyên tử được định nghĩa là :

$$A = Z + N$$

Vì khối lượng của proton và của neutron xấp xỉ bằng một đơn vị khối lượng nguyên tử, nên số khối nguyên tử đồng thời là trị số đã được lấy tròn (số nguyên) của khối lượng nguyên tử.

Vì số điện tử bằng số proton và vì nếu biết được số proton và số khối nguyên tử, người ta có thể biết được số neutron ($N = A - Z$) nên trong kí hiệu nguyên tử, người ta chỉ cần ghi lại hai chỉ số, số khối nguyên tử A ghi phía trên và số proton Z ghi phía dưới.

Nguyên tử heli, với số khối bằng 4 và số proton bằng 2, được kí hiệu là :



III. BÁN KÍNH VÀ TỈ TRỌNG HẠT NHÂN

Từ những kết quả thực nghiệm, người ta thấy rằng thể tích của hạt nhân xấp xỉ tỉ lệ với số cấu tử và do đó bán kính của hạt nhân cũng xấp xỉ tỉ lệ với căn số bậc ba của số khối :

$$R \approx k A^{1/3}$$

Hệ số tỉ lệ : $k \approx 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$.

Đối với hạt nhân của nguyên tử hiđrô ($A = 1$) thì

$$R = k \approx 1,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}.$$

Đối với hạt nhân của nguyên tử 238 U thì :

$$R \approx 1,5 \cdot 10^{-13} (238)^{1/3} \approx 10^{-12} \text{ cm}.$$

Vì bán kính của nguyên tử vào khoảng 10^{-8} cm (1 Å), nên bán kính của hạt nhân như vậy sẽ bé hơn bán kính của nguyên tử độ từ 1 đến 10 vạn lần.

Vì thể tích của hạt nhân xấp xỉ tỉ lệ với số cấu tử và vì các nucleon (prôton và noton) có khối lượng xấp xỉ bằng nhau, nên hạt nhân có tỉ trọng gần như không đổi.

Nếu số khối nguyên tử là A thì khối lượng của một hạt nhân sẽ bằng :

$$m \approx \frac{A}{6,02 \cdot 10^{23}} (\text{g})$$

Vì bán kính R của hạt nhân bằng $R \approx (1,5 \cdot 10^{-13}) \cdot A^{1/3}$ nên khối lượng riêng d của hạt nhân sẽ được tính theo công thức :

$$d = \frac{m}{V} \approx \frac{A}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot \frac{4}{3} \pi (1,5 \cdot 10^{-13})^3 A}$$
$$\approx 1,16 \cdot 10^{14} \text{ g/cm}^3$$

1 cm^3 hạt nhân như vậy nặng 116 triệu tấn.

CHƯƠNG VIII

ĐỒNG VỊ

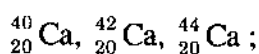
§1. Đồng vị, đồng lượng

Đồng vị là những dạng khác nhau của cùng một nguyên tố có khối lượng nguyên tử khác nhau.

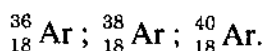
Điều đó có nghĩa là những nguyên tử của các đồng vị của cùng một nguyên tố có số proton giống nhau nhưng khác nhau về số nơtron.

Đa số các nguyên tố hoá học có hai hay nhiều đồng vị.

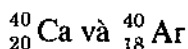
Thí dụ, canxi tự nhiên có ba đồng vị chính :



argon có ba đồng vị :



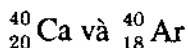
Do hiện tượng đồng vị nên ta thấy có những đồng vị của những nguyên tố hoá học khác nhau có chung một số khối nguyên tử, thí dụ :



Người ta gọi chúng là những *đồng lượng* (isobar).

Theo định luật Mattausch thì không có một đôi đồng lượng bền mà số điện tích hạt nhân chỉ khác nhau một đơn vị.

Trong thí dụ trên :



là những đồng lượng bền nhưng đồng lượng ${}^{40}_{19}\text{K}$ thì không bền.

§2. Xác định khối lượng các đồng vị

I. PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ

Bằng phương pháp quang phổ nguyên tử và phân tử người ta có thể tìm được các đồng vị của các nguyên tố.

Trước hết ta xét ví dụ về quang phổ nguyên tử hiđrô.

Ở đây, tần số các vạch quang phổ được xác định bằng hệ thức :

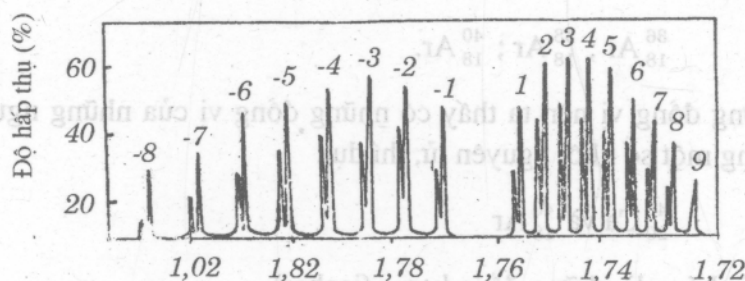
$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{h^3} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

Trong đó, khối lượng rút gọn $\mu = \frac{Mm}{M+m}$, với M là khối lượng của hạt nhân và m là khối lượng của điện tử.

Vì tần số ν của một vạch quang phổ nào đó phụ thuộc vào khối lượng của hạt nhân nguyên tử nên đối với hai đồng vị của hiđrô với khối lượng hạt nhân M_1 và M_2 khác nhau, tần số trên sẽ có hai trị số khác nhau :

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{2\pi^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right) \left[\frac{M_2 m}{M_2 + m} - \frac{M_1 m}{M_1 + m} \right]$$

Từ việc xác định hiệu số ($\nu_2 - \nu_1$) trên quang phổ và nếu biết được M_1 ta sẽ biết được M_2 , khối lượng của đồng vị thứ 2 của H.



Hình 65

Đám hấp thụ dao động quay của $H^{35}Cl$ và $H^{37}Cl$.

Chính bằng phương pháp này, năm 1932 Brickwedde và Murphy đã tìm ra được đồng vị đơteri (2_1H) của hiđrô. Cũng với nguyên tắc trên người ta có thể xác định được đồng vị của các nguyên tố khác.

Hiệu ứng đồng vị còn được thể hiện rõ ràng hơn trên quang phổ phân tử.

Vì tần số của các đám hấp thụ dao động phụ thuộc vào khối lượng của các phân tử dao động và tần số của các vạch quang phổ quay của phân tử phụ thuộc vào mômen quán tính I của phân tử, nên từ các dữ kiện về quang phổ phân tử, người ta có thể xác định được các đồng vị của một nguyên tố.

Hình 65 là đám hấp thụ dao động quay của phân tử HCl. Trong miền bước sóng từ 1,72 – 1,84 μm , ứng với hai đồng vị của Cl (^{35}Cl , ^{37}Cl), tần số của các vạch quang phổ quay của hai loại phân tử $H^{35}Cl$ và $H^{37}Cl$ với hai giá trị của I ($I = \mu r^2$) khác nhau có giá trị hơi khác nhau. Các vạch quang phổ của $H^{35}Cl$ có bước sóng ngắn hơn các vạch tương ứng trên quang phổ của $H^{37}Cl$.

Chính bằng phương pháp này, người ta đã tìm được các đồng vị của Cl, của O, của N, của Si...

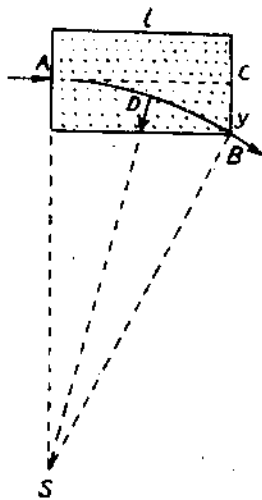
Trong thời gian gần đây, để xác định các đồng vị, người ta thường dùng phương pháp khối phổ kế với độ chính xác và độ nhạy lớn hơn, dựa trên sự tác dụng của điện trường và từ trường vào các ion tích điện chuyển động.

II. PHƯƠNG PHÁP THOMSON : PHÂN TÍCH TIA DƯƠNG CỰC VÀ XÁC ĐỊNH CÁC ĐỒNG VỊ

Ta thí dụ một hạt có khối lượng m và điện tích e chuyển động với vận tốc v thẳng góc với những đường sức của một từ trường đều với cường độ H . Khi đi qua từ trường đó, ion trên sẽ chịu tác dụng một lực bằng Hev thẳng góc với phương chuyển động và đường sức của từ trường. Dưới tác dụng của lực này, hạt trên sẽ chuyển động trên một đường tròn trong mặt phẳng thẳng góc với các đường sức (hình 66).

Vì lực li tâm mv^2/r bằng lực hướng tâm Hev , nên ta có hệ thức :

$$Hev = mv^2/r \quad (1)$$



Hình 66
Hiệu ứng từ đến quỹ đạo
của hạt tích điện



Hình 67
Ảnh hưởng của điện trường đến
quỹ đạo của hạt tích điện

Ta thấy vận tốc v càng lớn thì r cũng càng lớn, đường chuyển động càng ít bị cong. Khi đó, ta có thể coi cung $\widehat{AB}$ như là một đường thẳng.

Hai tam giác ABC và ASD có thể coi như đồng dạng. Vì vậy, ta có :

$$\frac{AC}{SD} = \frac{BC}{AD}$$

vì khi r lớn, đoạn AD có thể coi như bằng $l/2$ (l = chiều dài của từ trường) :

$$\frac{l}{r} \approx \frac{x}{\frac{l}{2}} \rightarrow x = \frac{l^2}{2r} \quad (2)$$

Thay $r = \frac{mv}{He}$

vào hệ thức (2), ta có :

$$x = \frac{l^2}{2} \cdot \frac{He}{mv} \quad (3)$$

Nếu chịu tác dụng của một điện trường có cường độ E thì một hạt mang điện tích chuyển động thẳng góc với điện trường sẽ chịu một lực Ee theo phương của điện trường (hình 67).

Vì vận tốc của hạt này theo phương AB bằng vận tốc v lúc đầu, nên thời gian t cần thiết để hạt này đi qua điện trường có chiều dài l bằng :

$$t = \frac{l}{v} \quad (4)$$

Cùng trong thời gian đó, dưới tác dụng của điện trường, hạt tích điện chuyển động một đoạn y (chuyển động nhanh dần đều) :

$$y = \frac{1}{2} \frac{Ee}{m} t^2 \quad (5)$$

$$\left(\frac{Ee}{m} = \text{gia tốc} \right).$$

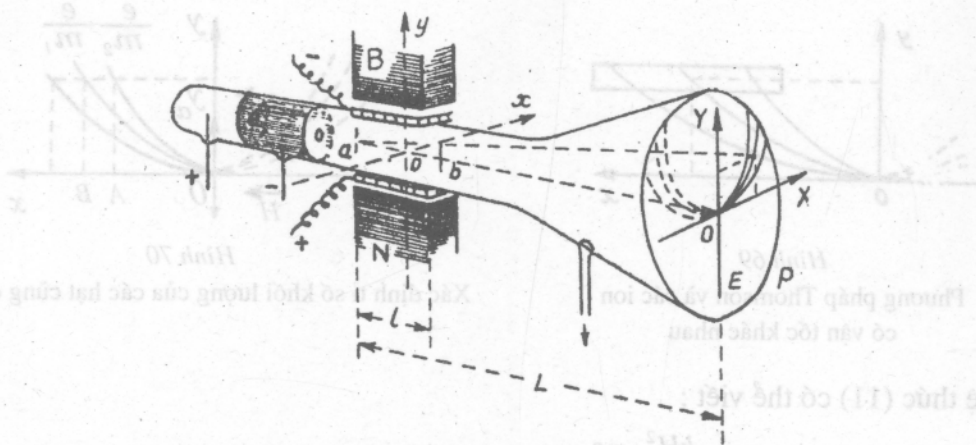
Thay trị số của $t = l/v$ vào hệ thức này, ta được :

$$y = \frac{E}{2} \frac{l^2}{v^2} \frac{e}{m} \quad (6)$$

Nhìn vào hệ thức (3) và (6), ta thấy muốn xác định điện tích riêng $\frac{e}{m}$ của một hạt tích điện nào đó, thí dụ của điện tử (xem 1), người ta chỉ cần xác định vận tốc v của hạt. Muốn vậy người ta đặt một từ trường H thẳng góc với điện trường trên và điều chỉnh E và H sao cho tác dụng của chúng triệt tiêu nhau, nghĩa là $eE = evH$ và từ đó ta có :

$$v = \frac{E}{H}$$

Ở đây muốn phân tích một hỗn hợp các đồng vị trong chùm tia dương cực người ta cho chúng đi qua đồng thời một điện trường E và một từ trường H đặt song song với nhau và thẳng góc với phương chuyển động của chùm tia dương cực (hình 68).



Hình 68

Nguyên tắc phân tích tia dương cực bằng phương pháp Thomson

Do tác dụng đồng thời của điện trường và từ trường, một hạt có điện tích riêng e/m và chuyển động với một vận tốc xác định v sẽ gặp màu huỳnh quang hay kính ảnh tại điểm M có tọa độ :

$$x = k' \frac{H}{v} \cdot \frac{e}{m} \quad (7)$$

và
$$y = k'' \frac{E}{v^2} \frac{e}{m} \quad (8)$$

k' và k'' là những hằng số phụ thuộc vào chiều dài của điện từ trường và khoảng cách L của màn P .

Từ hệ thức (7) ta có :

$$x^2 = k'^2 \cdot \frac{H^2}{v^2} \frac{e^2}{m^2} \quad (9)$$

Chia (8) cho (9), ta được :

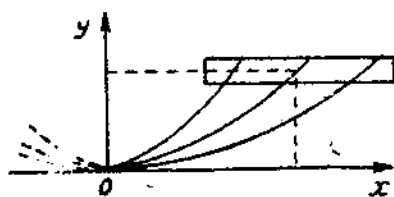
$$\frac{y}{x^2} = \frac{k''}{k'^2} \frac{E}{H^2} \frac{m}{e} \quad (10)$$

$$y = k \frac{E}{H^2} \frac{m}{e} x^2 \quad (11)$$

Như vậy, các hạt có cùng giá trị e/m và chuyển động với những vận tốc v khác nhau sẽ gặp kính ảnh trên một nhánh của đường parabol có đỉnh O và trục là Oy (hình 69).

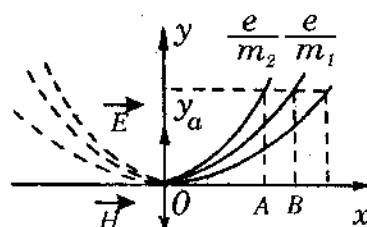
Nếu thay đổi chiều của trường, ta được thêm một nhánh parabol đối xứng với nhánh parabol cũ (đường ---).

Ứng với mỗi giá trị e/m ta được một parabol. Nếu chùm tia dương cực gồm nhiều hạt với những giá trị e/m khác nhau, ta được những parabol khác nhau. Nhìn vào hệ thức (11) ta thấy, nếu giá trị e/m càng lớn thì độ mở của parabol càng lớn.



Hình 69

Phương pháp Thomson và các ion có vận tốc khác nhau



Hình 70

Xác định tỉ số khối lượng của các hạt cùng điện tích

Hệ thức (11) có thể viết :

$$x^2 = \frac{kH^2}{E} \cdot \frac{e}{m} y \quad (12)$$

Nếu tất cả các ion đều có cùng điện tích e , ta có thể viết

$$x^2 = k \frac{y}{m} \quad (13)$$

Do đó nếu kẻ một đường song song với trục Ox và cắt trục Oy ở y_a (hình 70), ta có :

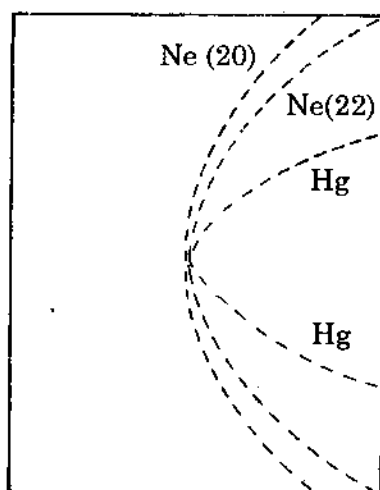
$$\overline{OA}^2 = k \frac{y_a}{m_1}$$

$$\overline{OB}^2 = k \frac{y_a}{m_2}$$

hay

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\overline{OA}^2}{\overline{OB}^2} \quad (14)$$

Chính bằng phương pháp này, năm 1913 Thomson đã tìm thấy hai đồng vị của neon với số khối là 20 và 22 (hình 71).



Hình 71

Xác định các đồng vị của neon bằng phương pháp Thomson

III. KHỐI PHỔ KÍ ASTON

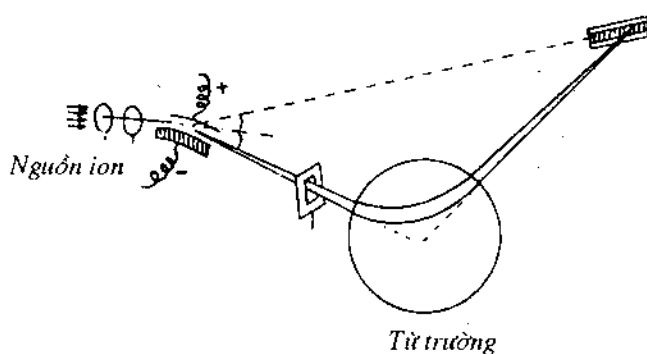
Sau chiến tranh thế giới thứ nhất, F. M. Aston (nhà vật lí học người Anh) đã tiếp tục công trình của Thomson, thầy học của mình, và đến năm 1919 tìm ra được một phương pháp chính xác hơn với khả năng phân tích lớn hơn để xác định các đồng vị. Đa số các đồng vị đã được tìm ra bằng phương pháp này.

Về căn bản, phương pháp này cũng như phương pháp của Thomson, dựa trên tác dụng của điện trường và từ trường vào tia dương cực, nhưng ở đây, Aston cho những ion qua lần lượt điện trường rồi mới đến từ trường (hình 72).

Khác với phương pháp Thomson, ở đây từ trường và điện trường được đặt thẳng góc với nhau, và gây ra độ lệch ngược chiều nhau. Với một giá trị của E và H thích hợp, tất cả những ion có cùng giá trị e/m chuyển động với vận tốc v khác nhau được tập trung tại một điểm trên kính ảnh (trong phương pháp Thomson, những hạt này gặp kính ảnh trên một đường parabol).

Ứng với những giá trị e/m khác nhau, người ta thu được các vạch ở những vị trí khác nhau trên kính ảnh giống như những vạch trên quang phổ phát xạ. Vì vậy, người ta gọi phương pháp này là *phương pháp khối phổ kí* (hình 72).

Bằng phương pháp này, người ta xác định được khối lượng của các hạt với độ chính xác 0,1% và với khả năng phân li 1 : 300, nghĩa là người ta có thể phân biệt được hai vạch ứng với hai giá trị e/m khác nhau 0,003.



Hình 72

Khối phổ kí Aston

Trong hoá học, phương pháp khối phổ kí được sử dụng một cách rộng rãi để xác định một cách nhanh chóng những thành phần của một hỗn hợp các chất khí hay các chất dễ hoá khí.

Khi được đưa vào máy khối phổ kí thì do sự bắn phá điện tử (để tạo ra những ion tích điện), những phân tử khí sẽ bị phá vỡ thành những ion đơn hay đa nguyên tử, đặc trưng cho hợp chất khí trên. Từ việc khảo sát khối phổ người ta có thể xác định được hợp chất này.

Thực nghiệm cũng cho biết rằng, cường độ khối phổ của các thành phần của một hỗn hợp tỉ lệ với nồng độ tương đối trong hỗn hợp.

Trên cơ sở đó, người ta có thể xác định được nồng độ tương đối của các thành phần trong một hỗn hợp và cả của những ion được hình thành do sự phá vỡ các phân tử khí.

Phương pháp này thường được sử dụng trong việc nghiên cứu hỗn hợp các hợp chất hiđrôcacbon trong kỹ nghệ dầu mỏ. Một cách định lượng, người ta có thể phân tích được hỗn hợp những đồng phân của hexan và pentan với một lượng chất độ vài phần mười mililit.

Mặc dù những chất đồng phân có khối lượng phân tử giống nhau nhưng dưới tác dụng va chạm của các điện tử chúng bị ion hoá và phân huỷ theo những cách khác nhau. Vì vậy mỗi đồng phân sẽ cho một tập hợp các cực đại đặc trưng ứng với những giá trị $\frac{e}{m}$ khác nhau.

IV. KHỐI PHỔ KÍ DEMPSTER

Dùng khối phổ kí Dempster (h. 73) người ta có thể xác định được thành phần bách phân của các đồng vị một cách rất chính xác.

Những ion dương đi từ một anốt đốt nóng, sau khi đã đi qua phần AB với một thế hiệu V , sẽ có một động năng xác định :

$$\frac{1}{2}mv^2 = Ve.$$

Sau đó, người ta cho tác dụng vào chúng một từ trường duy nhất H . Dưới tác dụng của từ trường này, những ion có các giá trị e/m khác nhau sẽ chuyển động trên những vòng tròn với những bán kính xác định khác nhau :

$$\frac{1}{r} = \frac{H}{v} \frac{e}{m}$$

hay
$$\frac{1}{r^2} = \frac{H^2}{v^2} \frac{e^2}{m^2}$$

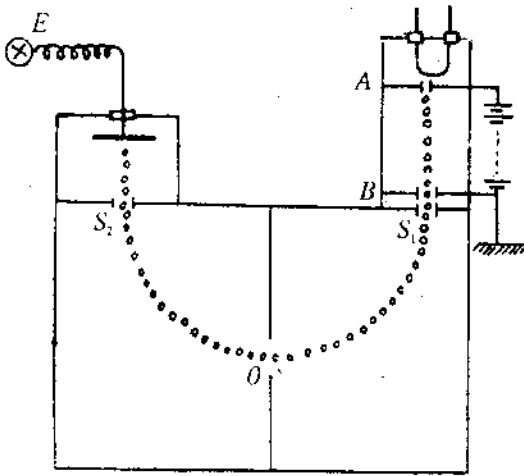
Mặt khác, vì :

$$v^2 = \frac{2Ve}{m}$$

nên ta có :
$$\frac{1}{r^2} = \frac{H^2}{2V} \frac{e}{m}$$

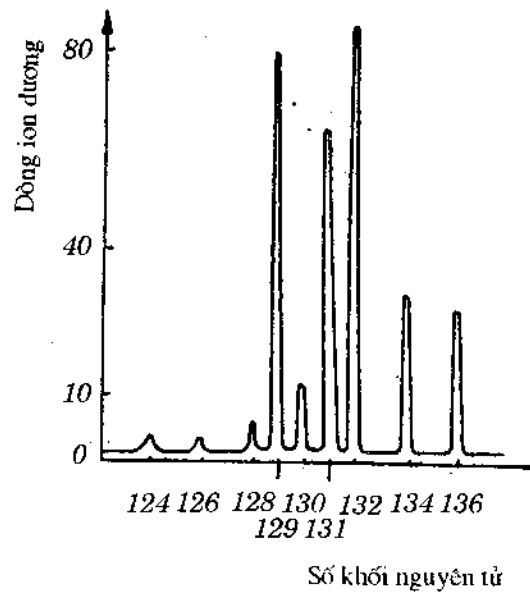
Đối với một trường H và một thế hiệu V không đổi thì những ion có cùng một giá trị e/m sẽ chuyển động trên cùng một quỹ đạo xác định.

Bằng cách điều chỉnh thế hiệu V người ta có thể để cho những ion có cùng giá trị e/m đi qua ba khe S_1 , O và S_2 . Cường độ của chùm tia này được đo bằng một điện nghiệm. Từ những trị số cường độ khác nhau, người ta tính được thành phần các đồng vị của một nguyên tố. Hình 74 là khối phổ của xênon.



Hình 73

Sơ đồ máy khối phổ Dempster



Hình 74

Khối phổ của xênon

§3. Đồng vị của hiđrô và các hợp chất của chúng

Hiđrô có ba đồng vị :

^1_1H , hiđrô thường, hiđrô nhẹ hay prôti.

^2_1H hay D, hiđrô nặng hay đơteri.

^3_1H hay T, triti.

Trong ba đồng vị của hiđrô thì hai đồng vị trên vững bền và có trong tự nhiên với thành phần 99, 8844% và 0,0156%. Đồng vị thứ ba là một đồng vị phóng xạ được điều chế bằng phương pháp nhân tạo. Nói chung, khối lượng các đồng vị của các nguyên tố thường khác nhau rất ít, nhưng trong trường hợp này, đơteri có khối lượng gấp hai lần khối lượng của hiđrô thường, nên sự khác nhau về tính chất của những đồng vị này tương đối rõ rệt.

Dưới đây là sự khác nhau giữa một số tính chất của hiđrô thường và hiđrô nặng.

Bảng 19

Đồng vị	Nhiệt độ sôi	Nhiệt độ nóng chảy	Nhiệt bay hơi
^2D	$-249,6^\circ\text{C}$	$-254,6^\circ\text{C}$	$303,1 \text{ cal/mol}$
^1H	$-252,8^\circ\text{C}$	$-260,2^\circ\text{C}$	$217,7 \text{ cal/mol}$

Về phương diện hoá học thì nói chung đơteri phản ứng chậm hơn hiđrô thường.

Khi điện phân D_2O , những phân tử H_2O dễ bị điện phân hơn, do đó những phân tử D_2O dần dần tụ lại trong thùng điện phân. Đây cũng là phương pháp quan trọng nhất để điều chế đơteri dưới dạng “nước nặng” (D_2O) nguyên chất. Người ta thường dùng Ni để làm điện cực, pha thêm ít kiềm để làm tăng độ dẫn điện và tiến hành điện phân làm nhiều chặng nối tiếp. Từ 20 l nước thường, người ta thu được 0,1 ml D_2O .

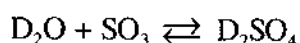
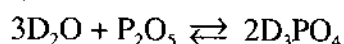
Trong bảng dưới đây, ghi một số tính chất lí học của H_2O và D_2O .

Bảng 20

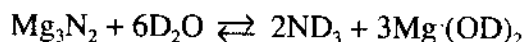
Tính chất	H_2O	D_2O
Khối lượng riêng ở 20°C	0,9982	1,1059
Nhiệt độ có tỉ khối cực đại	4,0°C	11°C
Nhiệt độ nóng chảy	0,00°C	3,82°C
Nhiệt độ sôi	100,00°C	101,42°C
Nhiệt bay hơi	10,484 kcal/mol	10,743 kcal/mol
Nhiệt nóng chảy	1,436 "	1,510 "
Chiết suất n	1,33300	1,32844
Tích số ion ở 25°C	$1 \cdot 10^{-14}$	$0,3 \cdot 10^{-14}$
Hằng số điện môi	82,0	80,5

Khi cho D_2O tác dụng với oxyt kim loại ($MeO_{n/2}$), người ta cũng thu được đơtêrôxyt kim loại $Me(OD)_n$.

Cho D_2O tác dụng với ôxyt phi kim sẽ xuất hiện đơtêrôaxit. Thí dụ :

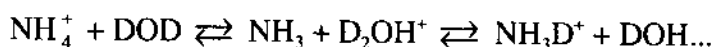
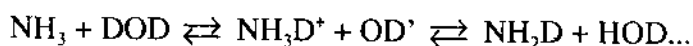
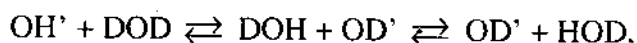


Đơtêrô-amôniac ND_3 được điều chế bằng cách cho tác dụng D_2O với Mg_3N_2 :



Phản ứng đặc biệt quan trọng là phản ứng trao đổi đồng vị giữa nước nặng và các hợp chất hiđrô.

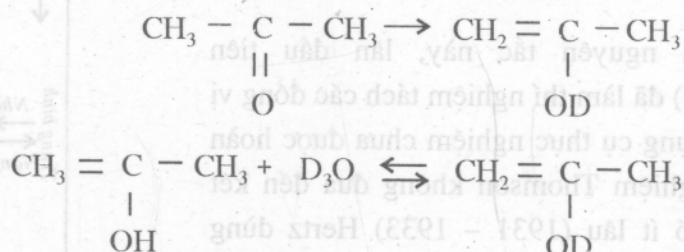
Khi hoà $NaOH$, NH_3 hay muối amôni vào D_2O thì nguyên tử H trong các hợp chất này được thay thế từng bước một bằng nguyên tử đơteri :



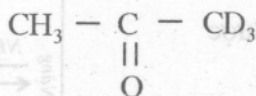
Ngược lại, những nguyên tử hiđrô trong các hợp chất hiđrôcacbon C_mH_n hay trong HPO_3^{2-} và HPO_2^- không được trao đổi vì chúng không có chức năng axit. Bằng cách này người ta thường sử dụng đơteri làm “chỉ thị” cho sự vận chuyển prôtôn, đặc biệt quan trọng trong các hợp chất hữu cơ.

Trong rượu mêtilyc và trong axit axêtic, chỉ có sự trao đổi hiđrô của các nhóm $-OH$ và các nhóm $-COOH$.

Trong trường hợp axêton, người ta cũng thấy có phản ứng trao đổi, nhưng phản ứng này phải qua dạng trung gian là dạng ênol :

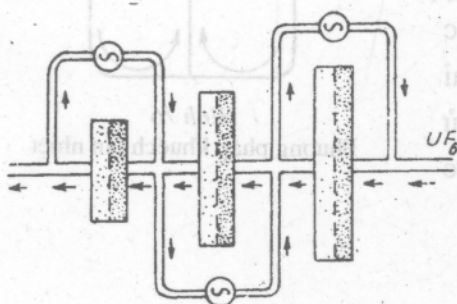


Sự lặp lại quá trình này có thể dẫn tới sự trao đổi hoàn toàn cả 6 nguyên tử hiđrô và ta được đơteri-axêton :



§4. Các phương pháp tách đồng vị

Vì tính chất các đồng vị thường rất ít khác nhau, nên vấn đề tách hoàn toàn các đồng vị là một vấn đề rất khó, thường người ta chỉ đạt đến một mức độ nào đó, nghĩa là làm giàu các đồng vị.



Hình 75

Phương pháp khuếch tán qua màng xốp

Có nhiều phương pháp khác nhau để tách và làm giàu các đồng vị. Vì tính chất hoá học các đồng vị thực tế không khác nhau, nên người ta thường dùng phương pháp lí học dựa trên sự khác nhau về khối lượng của các đồng vị.

1. Phương pháp khuếch tán qua thành sớp

Đây là phương pháp được áp dụng đầu tiên để tách các đồng vị, dựa trên sự khác nhau về tốc độ khuếch tán của các chất khí. Theo định luật Graham thì tốc độ khuếch tán các chất khí tỉ lệ nghịch với căn bậc hai của khối lượng phân tử của chúng :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

Dựa trên nguyên tắc này, lần đầu tiên Thomson (1913) đã làm thí nghiệm tách các đồng vị của nêon. Vì dụng cụ thực nghiệm chưa được hoàn hảo, nên thí nghiệm Thomson không đưa đến kết quả tốt. Sau đó ít lâu (1931 – 1933) Hertz dùng phương pháp khuếch tán phân đoạn qua nhiều thành sớp đã tách được nêon nặng với thành phần 71,5% và nêon nhẹ với thành phần 99%.

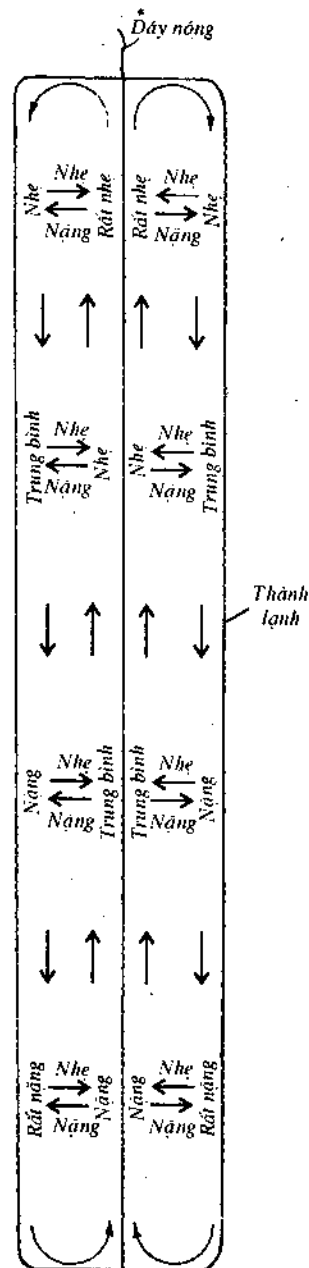
Cũng bằng phương pháp này Hertz tách được gần hoàn toàn đồng vị hiđrô nhẹ ra khỏi đơteri.

Trong thực tế người ta sử dụng một số rất lớn các màng sớp và bố trí như hình 75.

Phương pháp này được nhiều nước sử dụng để tách các đồng vị ^{235}U và ^{238}U . Uran tự nhiên chứa khoảng 0,72% đồng vị 235, trước hết được chuyển thành UF_6 ở thể khí và sau đó thì hai hợp chất $^{235}\text{UF}_6$ và $^{238}\text{UF}_6$ được cho khuếch tán qua những thành sớp đặc biệt mà những lỗ nhỏ ở các thành sớp có đường kính vào khoảng 10^{-5} mm. Đáng tiếc là tỉ số căn bậc hai của khối lượng phân tử của $^{238}\text{UF}_6$ và $^{235}\text{UF}_6$ chỉ có giá trị vào khoảng 1,0043 nên người ta phải sử dụng hàng nghìn màng sớp (độ 4000) để thu được đồng vị 235 với nồng độ lớn.

2. Phương pháp khuếch tán nhiệt

Phương pháp đơn giản nhất và nhanh nhất là phương pháp khuếch tán nhiệt do hai nhà bác học Đức là Klaus Clusius và Gerhard Dickel tìm ra năm 1938.



Hình 76
Phương pháp khuếch tán nhiệt

Hỗn hợp khí đồng vị cho vào một ống đường kính độ 1 cm và dài chừng 40 m, giữa ống người ta căng một dây đốt nóng bằng điện và ngược lại, phía ngoài thành của ống thì được làm lạnh.

Do hiện tượng khuếch tán nhiệt, các phân tử nhẹ tập trung tại sợi dây đốt nóng và các phân tử nặng thì ngược lại tập trung ở phía ngoài thành ống.

Mặt khác, vì được đốt nóng nên các phân tử gần sợi dây trở nên nhẹ và chuyển vận dọc sợi dây lên phía trên ống. Ngược lại, các phân tử nặng hơn chuyển động dọc theo thành ống xuống phía dưới.

Cứ như vậy, trong ống luôn luôn có những dòng chuyển động của các phân tử khí và dần dần các phân tử nhẹ tập trung ở phía trên, các phân tử nặng tập trung ở phía dưới ống. Bằng phương pháp này, Clusius và Dickel đã tách được gần hoàn toàn hai đồng vị của clo là ^{35}Cl và ^{37}Cl dưới dạng những hợp chất H^{35}Cl và H^{37}Cl với độ tinh khiết 99,5%. Cũng bằng phương pháp này, người ta tách được các đồng vị của neon : ^{20}Ne và ^{22}Ne (1940), các đồng vị của krypton : ^{84}Kr và ^{86}Kr (1942), các đồng vị của ôxy ^{16}O và ^{18}O (1944), các đồng vị của nitơ : ^{14}N và ^{15}N (1950), các đồng vị của argon (1952) và các đồng vị của cacbon (1953).

3. Phương pháp cất phân đoạn

Dùng phương pháp cất phân đoạn trong những cột có nhiều đĩa, Keesom (1931) đã tách được các đồng vị của neon và Urey (1932) đã thực hiện việc tách các đồng vị hiđrô.

4. Phương pháp điện từ

Phương pháp khối phổ kế dựa trên tác dụng của điện trường và từ trường vào các ion chuyển động trong việc xác định các đồng vị cũng là một phương pháp tốt để tách các đồng vị. Phương pháp này có ưu điểm là có khả năng phân tách cao và cho phép phân tích những đồng vị ra khỏi một hỗn hợp nhiều đồng vị. Phương pháp này có thể áp dụng cho tất cả các nguyên tố nhẹ cũng như nặng miễn là những nguyên tố này hay những hợp chất của chúng phải là những chất dễ hoá khí. Nhược điểm căn bản của phương pháp này là sự hạn chế về mặt hiệu suất và sự tiêu thụ quá nhiều năng lượng. Với những máy lớn kiểu mới nhất, sử dụng những trường điện từ cực mạnh, mỗi ngày người ta cũng chỉ thu được khoảng vài chục gam đồng vị tinh khiết.

5. Phương pháp li tâm

Dùng phương pháp li tâm, người ta đã thực hiện được việc làm giàu các đồng vị của clo trong CCl_4 và của brom trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

6. Phương pháp điện phân

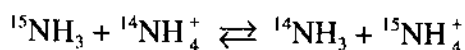
Việc tách D_2O ra khỏi nước thường là một ứng dụng của phương pháp điện phân để tách các đồng vị.

7. Phương pháp hoà tan

Ứng dụng tính chất hoà tan khác nhau cả $^{14}\text{NH}_3$ và $^{15}\text{NH}_3$ trong nước, năm 1935 Urey đã làm giàu đồng vị $^{15}\text{NH}_3$ được 70%.

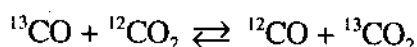
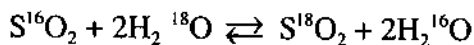
8. Phương pháp trao đổi đồng vị

Khi dẫn hơi amôniac vào dung dịch amôni nitrat thì đồng vị ^{15}N của amôniac dần dần được thay thế bằng đồng vị ^{14}N của muối amôni :



Bằng phương pháp này, Thode và Urey điều chế được muối amôni nitrat với 72% đồng vị nitơ nặng.

Dưới đây là một số phản ứng tương tự :



§5. Thành phần đồng vị của các nguyên tố trong tự nhiên

Hiện nay người ta đã tìm thấy 247 đồng vị bền vững và 49 đồng vị có tính chất phóng xạ trong tự nhiên. Thành phần các đồng vị được ghi trong dấu ngoặc, những đồng vị có dấu hoa thị (*) là những đồng vị phóng xạ.

Nhìn vào bảng này, ta thấy 22 nguyên tố (Be, F, Na, Al, Sc, P, V, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Ta, Au, Bi) là những nguyên tố nguyên chất ; còn những nguyên tố khác là nguyên tố hỗn tạp.

§6. Ứng dụng đồng vị làm chỉ thị phản ứng

Việc ứng dụng các đồng vị có một vai trò rất quan trọng trong các lĩnh vực khoa học. Trong hoá học, người ta sử dụng đồng vị trong việc nghiên cứu các cơ chế phản ứng. Phương pháp này còn được gọi là *phương pháp nguyên tử đánh dấu*.

Bảng 21

Các đồng vị và thành phần của chúng trong tự nhiên

Số nguyên tử	Kí hiệu	Khối lượng nguyên tử	Số khối các đồng vị và thành phần các đồng vị trong tự nhiên
1	2	3	4
0	n	—	1
1	H	1,0080	1(99,9844) ; 2(0,0156)
2	He	4,003	4(100) ; 3(10^{-4})
3	Li	6,940	7(92,61) ; 6(7,39)
4	Be	9,013	9(100)
5	B	10,82	11(81,17) ; 10(18,83)
6	C	12,011	12(98,9) ; 13(1,1)
7	N	14,008	14(99,62) ; 15(0,38)
8	O	16,000	16(99,76) ; 18(0,20) ; 17(0,04)
9	F	19,00	19(100)
10	Ne	20,183	20(90,51) ; 22(9,21) ; 21(0,28)
11	Na	22,991	23(100)
12	Mg	24,32	24(78,6) ; 26(11,3) ; 25(10,1)
13	Al	26,97	27(100)
14	Si	28,06	28(92,3) ; 29(4,7) ; 30(3,0)
15	P	30,98	31(100)
16	S	32,066	33(95,06) ; 34(4,18) ; 33(0,74) 36(0,02)
17	Cl	35,457	35(15,4) ; 37(24,6)
18	Ar	39,944	40(99,63) ; 36(0,31) ; 38(0,006)
19	K	39,096	39(93,26) ; 41(6,73) ; *40(0,01)
20	Ca	40,08	40(96,9) ; 44(2,1) ; 42(0,6) 48(0,2) ; 43(0,1) ; 46(10^{-3})
21	Sc	45,10	45(100)
22	Ti	47,90	48(73,5) ; 46(8,0) ; 47(7,7) 49(5,5) ; 50(5,3)
23	V	50,95	51(100)
24	Cr	55,85	52(83,3) ; 53(9,4) ; 50(4,5) 54(2,3)
25	Mn	54,94	55(100)
26	Fe	55,85	56(91,64) ; (5,81) ; 57(2,21) ; 58(0,34)
27	Co	58,94	59(100)

28	Ni	58,69	58(69,76) ; 60(26,16) ; 62(3,66) ; 64(1,16) ; 61(1,25)
29	Cu	63,54	63(69,09) ; 65(30,91)
30	Zn	65,38	64(48,9) ; 66(27,8) ; 68(18,6) ; 67(4,1) ; 70(0,6)
31	Ga	69,72	69(60,16) ; 71(31,84)
32	Ge	72,60	74(36,7) ; 72(27,4) ; 70(20,6) 76(7,7) ; 73(7,6)
33	As	74,91	75(100)
34	Se	78,96	80(49,8) ; 78(23,5) ; 82(9,2) ; 76(9,0) ; 77(7,6) ; 74(0,9)
35	Br	79,319	79(50,53) ; 81(49,47)
36	Kr	83,7	84(57,0) ; 86(17,4) ; 82(11,5) 83(11,5) ; 80(2,2) ; 76(0,3)
37	Rb	85,48	85(72,8) ; *87(27,2)
38	Sr	87,63	88(82,6) ; 86(9,9) ; 67(7,0) 84(0,5)
39	Y	88,92	89(100)
40	Zr	91,92	90(51,5) ; 94(17,4) 92(17,1) ; 91(11,2) ; 96(2,8)
41	Nb	91,91	93(100)
42	Mo	95,05	98(24) ; 96(17) ; 95(16) 92(16) ; 97(9) ; 94(9) ; 100(9)
44	Ru	101,1	102(31) ; 104(18) ; 101(17) 99(13) ; 104(9) ; 98(6) ; 98(2)
45	Rh	102,91	193(100)
46	Pd	106,7	106(27) ; 108(27) ; 105(23) ; 110(13) ; 104(9) ; 102(1)
47	Ag	107,880	107(51,35) ; 109(48,65)
48	Cd	112,41	114(29) ; 112(24) ; 113(13) 110(12) ; 113(12) ; 116(8) ; 108(16)
49	In	114,76	*115(95,77) ; *113(4,23)
50	Sn	118,70	120(33) ; 118(24) ; 116(14) 119(8) ; 117(8) ; *124(6) ; 122(5) ; 112(1) ; 114(0,6) ; 115(0,4)
51	Sk	121,76	121(57,25) ; 123(42,75)
52	Te	127,61	130(34) ; 128(32) ; 126(19) ; 125(7) ; 124(5) ; 112(2) ; 123(1)
53	I	126,92	127(100)
54	Xe	131,3	132 ; 129 131 134 136 130 128 ;

			124 ; 126.
55	Cs	132,91	133(100)
56	Ba	137,36	138 ; 137 ; 136 ; 135 ; 134 ; 130 ; 132.
57	La	138,92	139(99,91) ; *138(0,09) ;
58	Ce	140,13	140(89) ; 142(11) ; 138 ; 136.
59	Pr	140,92	141(100)
60	Nd	144,27	142 ; 144 ; 146 ; 143 ; 145 ; 148 ; *150
62	Sm	150,43	*152 ; 154 ; 147 ; 149 ; 148 ; 150 ; 144
63	Eu	152,0	153(52,23) ; 151(47,77)
64	Gd	156,9	158 ; 160 ; 156 ; 157 ; 155 ; 154 ; 152 ; 159
65	Tb	158,93	159(100)
66	Dy	162,46	164 ; 162 ; 163 ; 161 ; 160 ; 158 ; 166 ;
67	Ho	164,94	165(100)
68	Er	167,2	166 ; 168 ; 167 ; 170 ; 164 ; 162.
69	Tm	168,94	169(100)
70	Yb	173,04	174 ; 172 ; 173 ; 171 ; 176 ; 170 ; 168
71	Lu	174,99	175(97,5) ; *176(25)
72	Hf	178,6	180 ; 178 ; 177 ; 179 ; 176 ; 174
73	Ta	180,95	181(100)
74	W	183,92	184 ; 186 ; 18 ² ; 183 ; 180
75	Re	186,31	*187(62,03) ; 158(37,07)
76	Os	190,2	192 ; 190 ; 189 ; 188 ; 186 ; 184 ;
77	Ir	192,2	193(61,5) ; 191(38,5)
78	Pt	195,23	195 ; 194 ; 196 ; 198 ; 192 ;
79	Au	197,0	197(100)
80	Hg	200,61	202 ; 200 ; 199 ; 201 ; 198 ; 204 ; 196
81	Tl	204,39	205 ; 203 ; *207 ; *208 ; *210.
82	Pb	207,21	208 ; 206 ; 207 ; 204 ; *210 ; *211 ; *212 ; *214
83	Bi	209,00	209(100) ; *210 ; *211 ; *212 ; *214
84	Po	210	*210 ; *211 ; *212 ; *214 ; *215 ; *216 ; *218
85	At	210	*215 ; *216 ; *218
86	Rn	222	*219 ; *220 ; *222
87	Fr	223	*223
88	Ru	226,05	*223 ; *224 ; *226 ; *228
89	Ac	227	*227 ; *228
90	Th	232,05	232*(100) ; *227 ; *228 ; *230 *231 ; *232 ; *234
91	Pa	231	231*(100) ; *234
92	U	238,07	*238(99,28) ; *235(0,71) ; *234(0,006)

Dưới đây là một số ví dụ cụ thể :

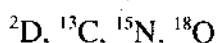
a) Trong hoá học hữu cơ, một trong những vấn đề được tranh luận trước đây là cơ chế phản ứng este hoá và xà phòng hoá. Phản ứng này có thể xảy ra theo hai sơ đồ khác nhau :



Để giải quyết vấn đề này, Polani và Azabo (1934) dùng nước có chứa đồng vị nặng của ôxi ^{18}O cho tham gia phản ứng. Nếu phản ứng xảy ra theo sơ đồ (1) thì trong axit sẽ có chứa ^{18}O ($^*\text{O}$) và ngược lại, nếu phản ứng xảy ra theo sơ đồ (2) thì rượu thu được sẽ có chứa ^{18}O . Sau phản ứng, người ta đốt cháy rượu thu được và đo tỉ khối nước được tạo thành, theo kết quả thu được, người ta thấy rằng nước có tỉ khối thường, nghĩa là rượu không có chứa đồng vị ^{18}O . Do đó, người ta có thể kết luận là phản ứng đó xảy ra theo sơ đồ (1).

b) Sau khi cho một con vật uống nước nặng D_2O , người ta tìm thấy mỡ của con vật đó có chứa đơteri. Như vậy, giữa nước uống và mỡ trong cơ thể đã có sự trao đổi hiđrô.

Trong phương pháp nguyên tử đánh dấu trên, người ta có thể dùng những đồng vị bền, thí dụ như :



hay những đồng vị phóng xạ. Việc sử dụng đồng vị bền có thuận lợi là trong thời gian thí nghiệm, các đồng vị không bị phân huỷ, nhưng cũng có bất lợi là muốn nhận biết các đồng vị này, người ta phải dùng phương pháp tương đối phức tạp là phương pháp khối phổ kí. Ngược lại, việc sử dụng đồng vị phóng xạ có thuận lợi là việc chứng minh rất dễ dàng (thí dụ, máy đếm, kính ảnh, v.v...) nhưng người ta chỉ có thể sử dụng đồng vị phóng xạ trong những phản ứng xảy ra rất nhanh, vì đời sống các đồng vị này thường rất ngắn.

Trong quá trình quang hợp, dưới tác dụng của lực diệp tố, cây lấy CO_2 ở không khí và H_2O ở đất, tạo thành tinh bột và giải phóng ôxi. Muốn theo dõi các sản phẩm trung gian người ta dùng các đồng vị phóng xạ, muốn theo dõi các phản ứng cuối cùng người ta dùng đồng vị bền của ôxi ^{18}O . Bằng phương pháp này, người ta đã chứng minh được là ôxi giải phóng ra không phải là ôxi của CO_2 mà là của H_2O .

CHƯƠNG IX

NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT HẠT NHÂN

§1. Hiện tượng hụt khối lượng và năng lượng liên kết hạt nhân

Bằng phương pháp khối phổ kế, xác định chính xác khối lượng của các nuclêon trong hạt nhân, người ta thấy rằng khối lượng của hạt nhân bao giờ cũng nhỏ hơn tổng số khối lượng của các nuclêon tạo thành. Hiện tượng này gọi là *sự hụt khối lượng*.

Sự hụt khối lượng này ứng với một năng lượng rất lớn được giải phóng ra khi hình thành hạt nhân từ những nuclêon. Năng lượng này được tính theo hệ thức Einstein :

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

và được gọi là *năng lượng liên kết hạt nhân nguyên tử*.

Hạt nhân đơteri gồm một prôtôn và một nơtron. Khối lượng của hạt nhân đơteri bằng $3,3437 \cdot 10^{-24}$ g hay 2,013671 đơn vị khối lượng nguyên tử. Do đó đối với hạt nhân đơteri Δm bằng :

$$\Delta m = m_p + m_n - m_d = (1,6725 + 1,6748 - 3,3473) \cdot 10^{-24} \text{ g} = 0,0036 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

hay

$$\Delta m = (1,007238 + 1,008612 - 2,013671) = 0,002179 \text{ đơn vị khối lượng nguyên tử.}$$

Sự hụt khối lượng này ứng với sự giải phóng một năng lượng :

$$\Delta E = 2,01 \text{ triệu eV} = 2,01 \text{ MeV}$$

hay bằng 50 triệu kcal đối với mỗi mol đơteri.

Trong trường hợp chung sự giải phóng một năng lượng bằng 1 MeV ứng với một sự hụt khối lượng bằng

$$\Delta m = \frac{1,602 \cdot 10^{-6}}{(2,9979 \cdot 10^{10})^2} = 1,782 \cdot 10^{-27} \text{ g.}$$

$$(1 \text{ MeV} = 1,602 \cdot 10^{-6} \text{ éc})^{(*)}$$

(*) $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

1 mêga électron-vôn = $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$

1 giga électron-vôn = $1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$.

hay

$$\Delta m = \frac{1,782 \cdot 10^{-27}}{1,66 \cdot 10^{-24}} = 1,0739 \cdot 10^{-3} \text{ đơn vị khối lượng nguyên tử.}$$

Ngược lại sự hụt khối lượng bằng 1 đơn vị khối lượng nguyên tử sẽ ứng với một năng lượng bằng :

$$\frac{1}{1,0739 \cdot 10^{-3}} = 931,15 \text{ MeV}$$

Đối với một hạt nhân bất kì với khối lượng m thì sự hụt khối lượng Δm sẽ bằng

$$\Delta m = Zm_p + Nm_n - m$$

Đối với hạt nhân heli, ta có :

$$\Delta m = (2 \times 1,007238 + 2 \times 1,008612 - 4,00127) = 0,03043 \text{ đơn vị khối lượng nguyên tử.}$$

Năng lượng liên kết hạt nhân heli như vậy sẽ bằng

$$0,03043 \times 931,15 = 28,33 \text{ MeV}$$

§2. Năng lượng liên kết riêng và tính chất vững bền của hạt nhân

Chia năng lượng liên kết của một hạt nhân cho số nuclêon ta được năng lượng liên kết trung bình đối với mỗi nuclêon. Năng lượng này gọi là *năng lượng liên kết riêng*.

Năng lượng liên kết riêng của deuteri bằng

$$\frac{2,01}{2} = 1,005 \text{ MeV}$$

Năng lượng liên kết riêng của heli bằng

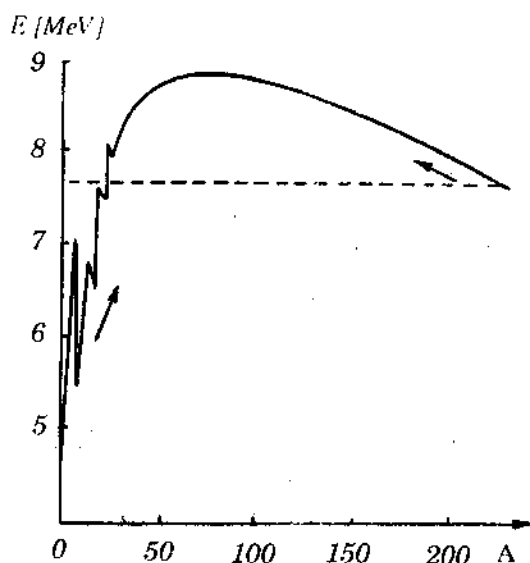
$$\frac{28,33}{4} = 7,08 \text{ MeV}$$

Nếu biểu diễn trên một đồ thị năng lượng liên kết riêng hạt nhân nguyên tử theo số khối A (h. 77) thì ta thấy năng lượng liên kết riêng bắt đầu từ trị số không (ứng với hạt nhân hiđrô, vì hạt nhân hiđrô chỉ có 1 proton duy nhất) và tăng theo số khối A .

Đối với những hạt nhân có từ 20 đến 200 nuclêon (ứng với những nguyên tố có số điện tích hạt nhân từ 10 đến 80), năng lượng liên kết riêng có giá trị từ 8 đến 8,7 MeV. Năng lượng liên kết riêng có giá trị cực đại ứng với $A = 56$.

1 đơn vị khối lượng nguyên tử

$$u = \frac{1}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$



Hình 77
Sự phụ thuộc năng lượng liên kết riêng
của hạt nhân nguyên tử vào số khối A

Sau đó thì giá trị năng lượng liên kết riêng giảm dần đối với những nguyên tử nặng. Như vậy, các hạt nhân với khối lượng trung bình bền vững hơn các hạt nhân nhẹ và những hạt nhân nặng.

Những nguyên tố nhẹ có sức căng bề mặt nhỏ. Người ta giải thích sự kém bền vững tương đối của những hạt nhân nhỏ bằng nguyên nhân trên.

Hạt nhân của những nguyên tố nặng chứa nhiều proton. Người ta giải thích sự kém bền vững của các hạt nhân nặng bằng sức đẩy tĩnh điện lớn giữa các điện tích dương.

Đối với những hạt nhân có số điện tích $Z > 20$ thì những hạt có số neutron N lớn hơn số proton Z là những hạt nhân bền vững hơn những hạt nhân có số proton và

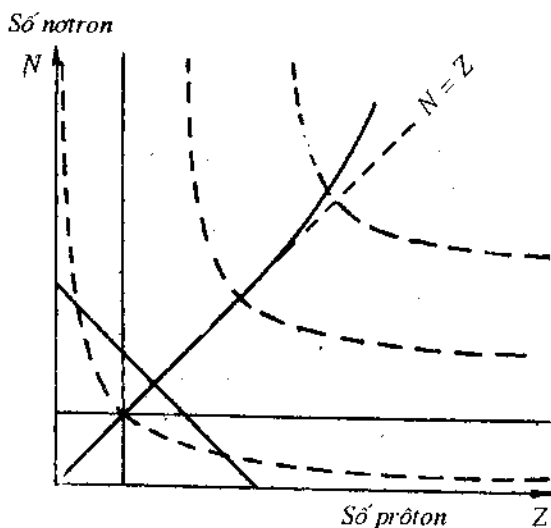
số neutron như nhau.

Nếu người ta ghi số neutron N trên trục tung và số proton Z trên trục hoành (h. 78) thì bắt đầu với $Z > 20$ đường cong biểu diễn những hạt nhân bền cong lên phía trên so với đường thẳng $N = Z$.

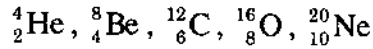
Nói chung, những hạt nhân có cùng năng lượng liên kết sẽ cùng nằm trên đường cong hình parabol (---). Tuy nhiên, khi xét về tính bền vững của hạt nhân thì người ta cần phải chú ý đến tính chất chẵn lẻ của số các nucleon.

Nói chung những hạt nhân có số chẵn proton và số chẵn neutron bền vững hơn những hạt nhân có số lẻ proton và có số chẵn neutron hay ngược lại. Những hạt nhân này lại bền vững hơn những hạt nhân có số lẻ proton và số lẻ neutron. Người ta giải thích đặc điểm này bằng trạng thái bão hoà spin khác nhau.

Ở những khu vực nguyên tố nhẹ xuất hiện lần lượt những trị số cực đại của năng lượng liên kết riêng ứng với những hạt nhân có số chẵn proton và số chẵn neutron, như :



Hình 78
Sơ đồ biểu diễn các hạt nhân đồng vị,
đồng trung và đồng lượng



Những hạt nhân này có thể coi như là những hạt nhân trùng hợp của hạt nhân heli (${}^4_2\text{He}$). Hạt nhân này với 2 proton và 2 neutron là một tập hợp đặc biệt bền vững. Cũng vì lý do này trong hiện tượng phóng xạ tự nhiên cả tập hợp 2 proton và 2 neutron tức là hạt α được phóng ra khỏi hạt nhân.

Trong đồ thị 78 những đường thẳng song song với trục N biểu diễn những hạt nhân đồng vị.

Những hạt nhân đồng trung (cùng số neutron) sẽ nằm trên những đường thẳng song song với trục Z .

Những hạt nhân đồng lượng sẽ nằm trên những đường thẳng cắt trục N và Z trên hai đoạn thẳng bằng nhau.

Ngoài ra người ta còn nói đến những hạt nhân gương khi số proton của hạt này bằng số neutron của hạt kia và ngược lại, thí dụ : ${}^{39}_{20}\text{Ca}$ và ${}^{39}_{19}\text{K}$.

Cuối cùng người ta còn gọi những hạt nhân là đồng phân khi những hạt này giống nhau về thành phần nhưng khác nhau về trạng thái năng lượng hay về tính chất phóng xạ (thí dụ, UX_2 và UZ đều có $A = 234$ và $Z = 91$ nhưng có chu kỳ bán rã khác nhau).

– Các hạt nhân đồng vị (isotop) ;

$$Z_1 = Z_2 = Z_3 \dots ; N_1 \neq N_2 \neq N_3 \dots ;$$

thí dụ : ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ và ${}^{42}_{20}\text{Ca}$

– Các hạt nhân đồng trung (isoton) :

$$Z_1 \neq Z_2 \neq Z_3 \dots ; N_1 = N_2 = N_3 \dots ;$$

thí dụ : ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ và ${}^{39}_{19}\text{K}$

– Các hạt nhân đồng lượng (isobar) :

$$Z_1 \neq Z_2 \neq Z_3 \dots ; N_1 \neq N_2 \neq N_3 \dots ; A_1 = A_2 = A_3 \dots ;$$

thí dụ : ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ và ${}^{40}_{18}\text{Ar}$.

– Các hạt nhân đồng phân (isomer) :

$$Z_1 = Z_2 = Z_3 \dots ; N_1 = N_2 = N_3 \dots ; U_1 \neq U_2 \neq U_3 \dots ;$$

thí dụ : UX_2 và UZ .

– Các hạt nhân gương :

$$Z_1 = N_2 ; N_1 = Z_2 ;$$

thí dụ : ${}^{39}_{20}\text{Ca}$ và ${}^{39}_{19}\text{K}$.

CHƯƠNG X

SỰ BIẾN ĐỔI NGUYÊN TỐ VÀ HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

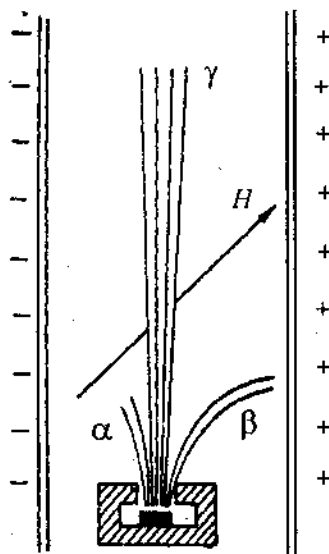
§1. Sự phát minh ra hiện tượng phóng xạ

Năm 1896, nhà bác học Pháp Henri Becquerel khám phá được rằng, những hợp chất của uran luôn luôn phóng ra những tia đặc biệt có thể đi qua được giấy đen và có tác dụng lên kính ảnh. Tính chất này được bà Curie (Marie Sklodowska) gọi là tính phóng xạ. Tiếp tục công trình của H. Becquerel, năm 1899, bà Curie tìm thấy nguyên tố thori và những hợp chất của nó cũng có tính phóng xạ. Bà Curie cũng chứng minh được là cường độ phóng xạ của một nguyên tố chỉ phụ thuộc vào khối lượng hay số nguyên tử của nguyên tố đó trong hợp chất mà không phụ thuộc vào những yếu tố khác như : dạng của hợp chất, nhiệt độ, áp suất v. v... Người ta nói tính phóng xạ như vậy có tính chất nguyên tử.

Cũng năm ấy, ông bà Pierre và Marie Curie tìm ra được pôlôni, một nguyên tố phóng xạ khác, có tính chất phóng xạ mạnh gấp 400 lần uran và ít lâu sau lại tìm ra radi có tính chất phóng xạ mạnh hơn uran hàng triệu lần. Tiếp tục công trình của ông bà Curie, người ta còn tìm thêm nhiều nguyên tố phóng xạ tự nhiên khác, phần lớn là những nguyên tố ở cuối bảng tuần hoàn các nguyên tố.

Nếu để một hợp chất của radi trong một hộp chì hở về phía trên và đặt hộp chì trong một điện trường (như hình 79) hay một từ trường (thẳng góc với mặt giấy) chùm tia phóng xạ tách ra làm ba loại tia khác nhau : tia đi thẳng không chịu tác dụng của điện trường hay từ trường, được gọi là tia γ ; tia bị lệch về phía bản cực âm được gọi là tia α ; tia bị lệch về phía bản cực dương được gọi là tia β ; tia α là một thông lượng hạt nhân heli ${}^4_2\text{He}^{2+}$; tia β là một thông lượng điện tử và tia γ là một bức xạ điện từ với bước sóng nhỏ hơn bước sóng của rơnghen.

Các tia phóng xạ được phóng ra từ hạt nhân nguyên tử. Khi phóng xạ, hạt nhân nguyên tử chịu một sự biến đổi và nguyên tố phóng xạ sẽ biến thành nguyên tố khác. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng biến đổi nguyên tố tự nhiên.



Hình 79
Các tia phóng xạ

§2. Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên

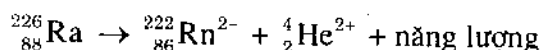
Trong bảng tuần hoàn các nguyên tố, những nguyên tố với số điện tích hạt nhân lớn hơn số điện tích hạt nhân của bitmut ($Z = 83$) như Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, vì tích lũy nhiều điện tích dương nên không bền vững và có tính chất phóng xạ. Hiện tượng phóng xạ này gây nên sự biến đổi nguyên tố và từ những hiện tượng phóng xạ, người ta biết được cấu trúc của hạt nhân.

I. ĐỊNH LUẬT CHUYỂN DỊCH

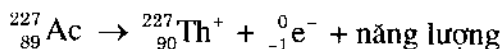
Trong hiện tượng phóng xạ, các cấu tử được phóng ra khỏi hạt nhân. Vì hạt nhân gồm có proton, neutron và do hiện tượng trao đổi, xuất hiện những pôsitron và negatron, nên người ta có thể chờ đợi rằng, trong hiện tượng phóng xạ, các hạt trên sẽ được giải phóng khỏi hạt nhân. Tuy nhiên, trên thực tế, trong các hiện tượng phóng xạ tự nhiên người ta chỉ thấy hoặc là hạt nhân hêli (tia α) với hai proton và hai neutron hay là điện tử (tia β) được bắn ra ngoài. Người ta không thấy xuất hiện những tổ hợp khác của nucleon. Hạt nhân hêli như vậy là một tổ hợp vững bền nhất (năng lượng liên kết hạt nhân hêli bằng 28,3 MeV/mol, hay 163 nghìn triệu kCal/kg).

Khi phóng ra tia α (${}^4_2\text{He}^{2+}$) điện tích dương hạt nhân giảm đi hai đơn vị và khối lượng nguyên tử giảm đi bốn đơn vị. Vì vậy, trong hiện tượng phóng xạ α ta được nguyên tố đứng trước nguyên tố cũ hai ô trong bảng tuần hoàn các nguyên tố.

Thí dụ :



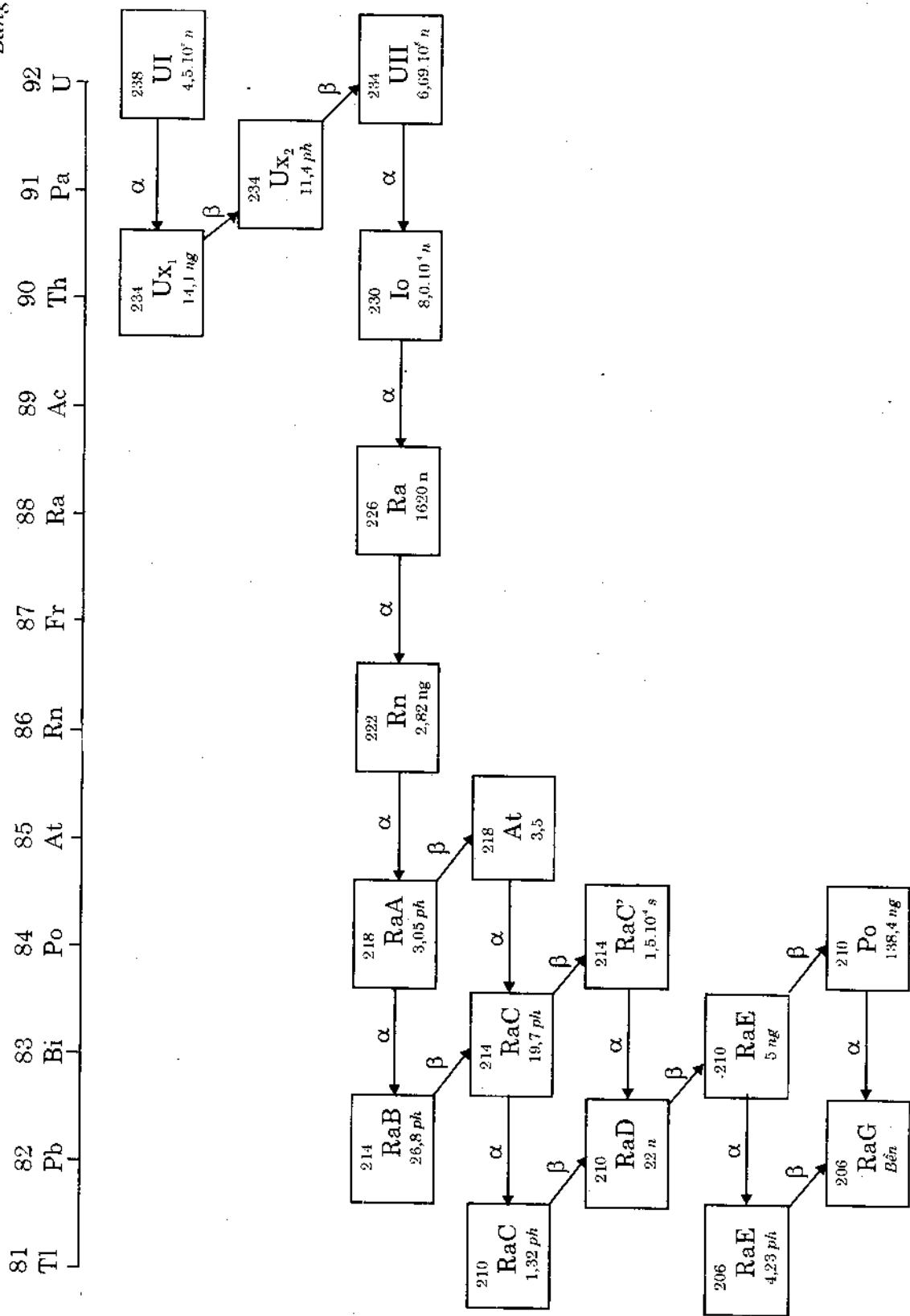
Trong trường hợp phóng xạ β khối lượng hạt nhân thực tế không đổi, nhưng điện tích dương của hạt nhân tăng thêm một đơn vị. Như vậy trong hiện tượng phóng xạ β ta được nguyên tố đứng sau nguyên tố cũ một ô trong bảng tuần hoàn các nguyên tố :

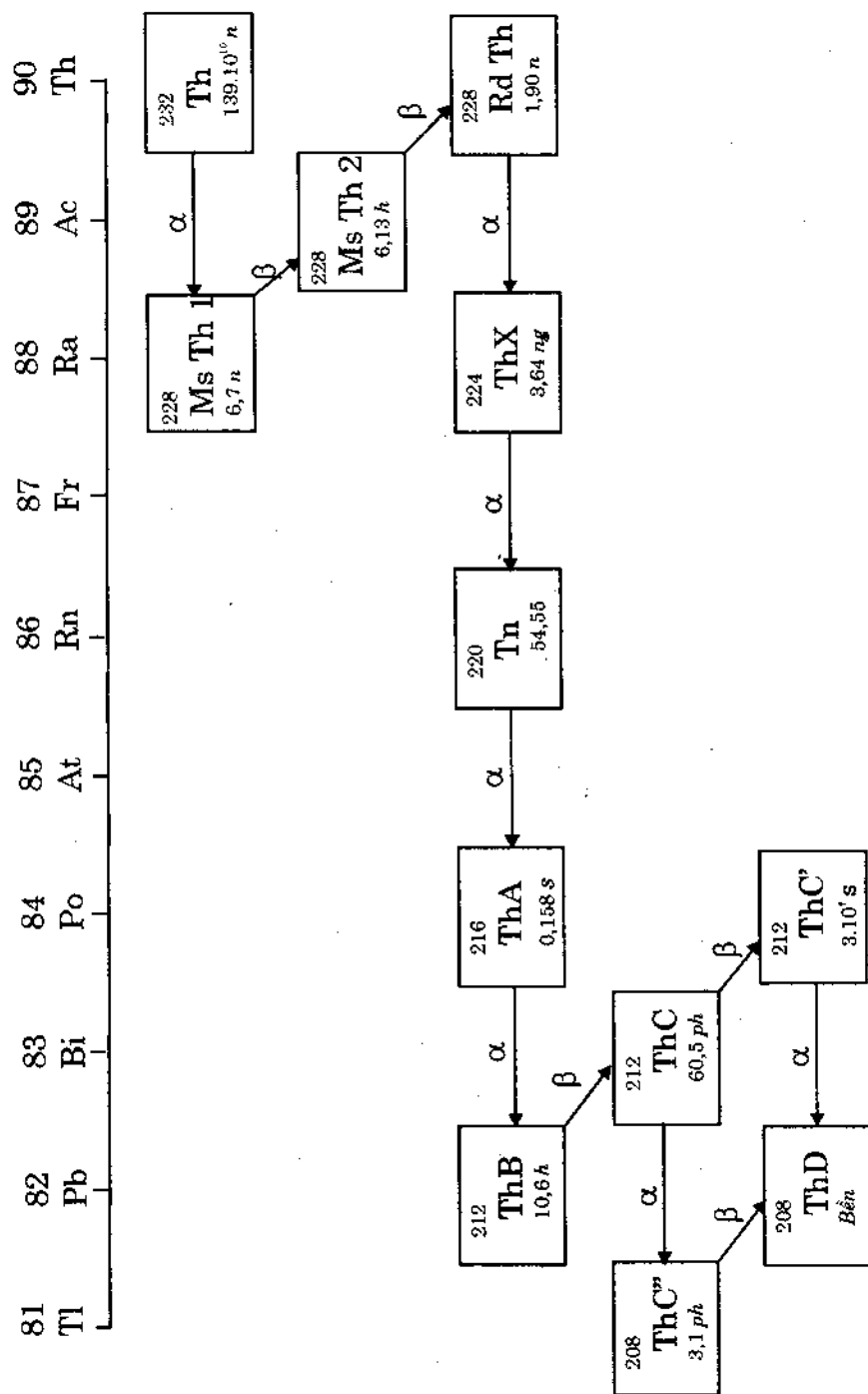


Những điểm trình bày ở trên là nội dung của *định luật chuyển dịch phóng xạ* do K. Fajans, A. A. Russell và F. Soddy tìm ra năm 1913.

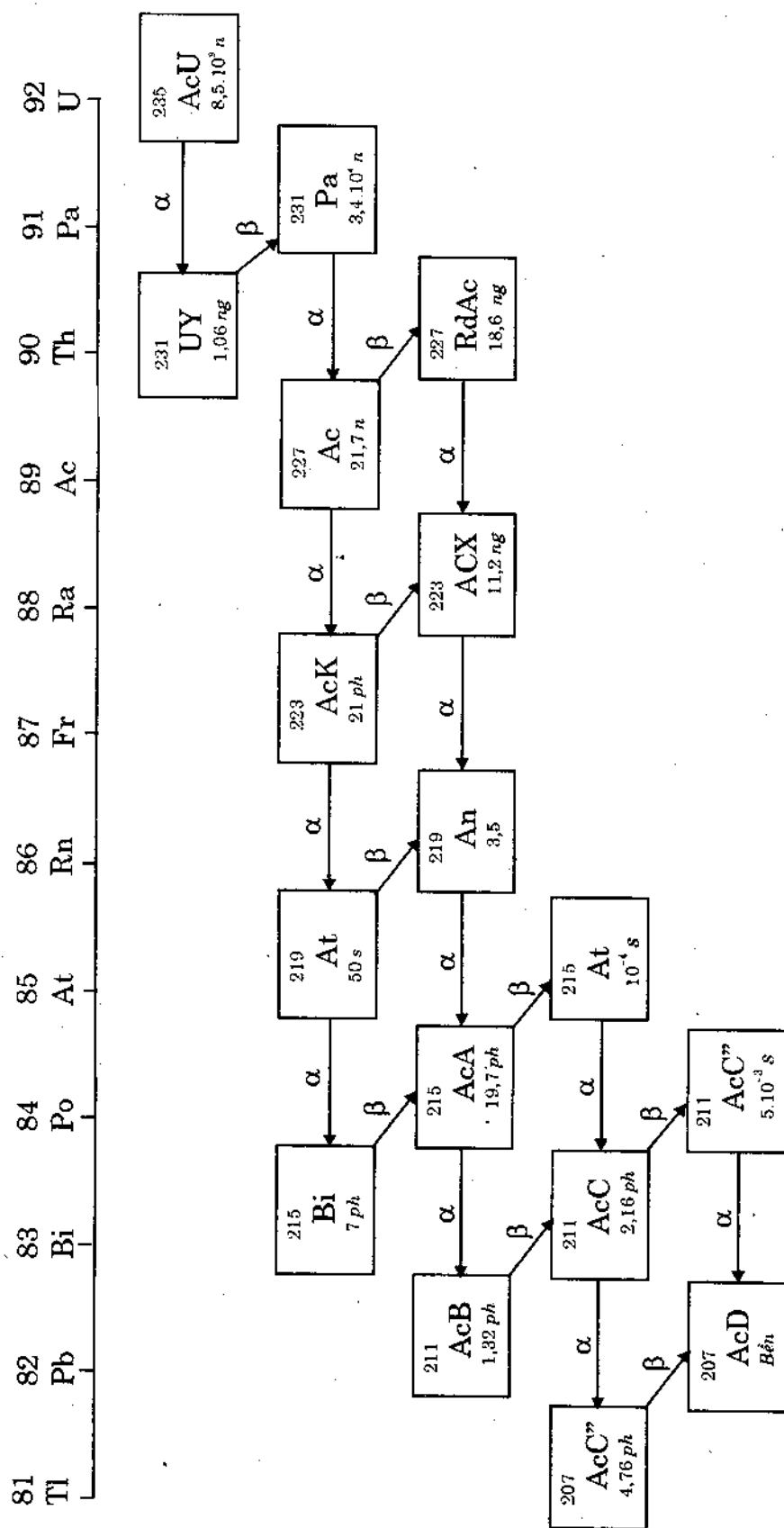
Vì tia γ chỉ là một bức xạ điện từ nên hiện tượng phóng xạ γ thực tế không làm thay đổi điện tích cũng như số khối của nguyên tử. Hiện tượng phóng xạ γ thường đi kèm với những quá trình phóng xạ α hoặc β và tia này đến lượt nó lại có khả năng làm bắn được điện tử ở lớp vỏ điện tử ra khỏi nguyên tử. Khác với quá trình phóng xạ β trên (điện tử được giải phóng từ hạt nhân nguyên tử), ở đây, do tác dụng của tia γ điện tử của lớp vỏ điện tử được giải phóng ra khỏi nguyên tử. Thông lượng điện tử này được gọi là *tia β thứ cấp*.

Bảng 22





Bảng 24



II. CÁC HỌ PHÓNG XẠ

Trong quá trình phóng xạ, đa số sản phẩm được tạo thành lại là những chất phóng xạ. Vì vậy, sự phân huỷ nối tiếp nhau tạo thành những dãy phân huỷ phóng xạ hay những họ phóng xạ. Có ba dãy phân huỷ phóng xạ chính :

1. Họ phóng xạ uran

Dãy phóng xạ này bắt đầu bằng đồng vị uran $^{238}_{92}\text{U}$ được gọi là uran I với kí hiệu là *UI* và chấm dứt bằng đồng vị của chì được gọi là chì uran $^{206}_{82}\text{Pb}$ hay radi G với kí hiệu là $^{206}_{82}\text{RaG}$.

Số khối của các đồng vị trong họ phóng xạ này có thể biểu diễn bởi công thức :
 $A_U = 4k + 2$ với k là một số nguyên.

2. Họ phóng xạ thori

Dãy phóng xạ này bắt đầu đồng vị thori $^{232}_{90}\text{Th}$ và chấm dứt bằng đồng vị chì $^{208}_{82}\text{Pb}$ được gọi là chì thori hay thori D với kí hiệu là $^{208}_{82}\text{ThD}$.

Ở đây ta có : $A_{\text{Th}} = 4k + 0$

3. Họ phóng xạ actini

Họ này được bắt đầu bằng đồng vị uran $^{235}_{92}\text{U}$ được gọi là actinô-uran với kí hiệu là *AcU* và chấm dứt bằng đồng vị chì $^{207}_{82}\text{Pb}$ được gọi là chì actinô hay actinô D với kí hiệu là *AcD*.

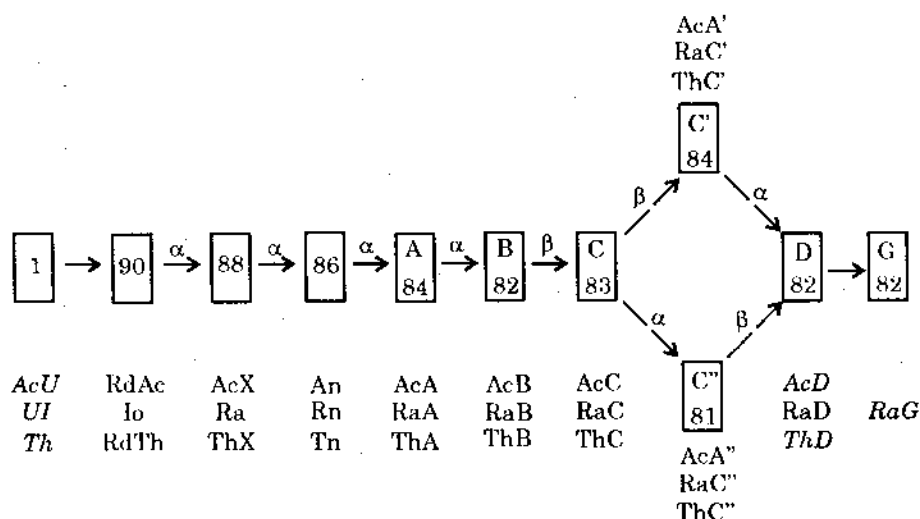
Đối với họ actini, ta có :

$$A_{\text{Ac}} = 4k + 3$$

Sự cố gắng để tìm ra họ phóng xạ tự nhiên với số khối $A = 4k + 1$ đều không đi đến kết quả. Tuy nhiên, người ta có thể bằng con đường nhân tạo tạo ra được dãy phóng xạ này gọi là *dãy phóng xạ nhân tạo neptuni*. Dãy này bắt đầu bằng đồng vị $^{237}_{93}\text{Np}$ và chấm dứt bằng đồng vị $^{209}_{83}\text{Bi}$.

Ta thấy sản phẩm cuối cùng của ba họ phóng xạ tự nhiên trên đều là các đồng vị bền của chì với $Z = 82$. Quá trình phân huỷ của từng họ phóng xạ được trình bày trong bảng 22, 23, 24, 25.

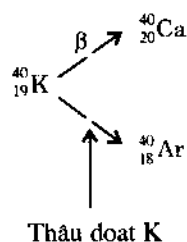
Nếu nhìn tổng quát cả ba họ, chúng ta có thể tóm tắt các quá trình phóng xạ bằng sơ đồ sau đây :



Ngoài ba họ phóng xạ trên người ta còn thấy trong tự nhiên nhiều nguyên tố nhẹ hơn cũng có tính chất phóng xạ yếu.

Thí dụ : các đồng vị $^{40}_{19}\text{K}$, $^{87}_{37}\text{Rb}$, $^{115}_{49}\text{In}$, $^{150}_{60}\text{Nd}$

Đặc biệt, trong sự biến đổi đồng vị $^{40}_{19}\text{K}$ người ta thấy xuất hiện hai quá trình :



Quá trình thứ nhất chỉ là một quá trình phóng xạ β bình thường. Trong quá trình thứ hai, một điện tử ở orbital K nhảy vào hạt nhân, do đó điện tích hạt nhân giảm đi 1 đơn vị. Do sự chuyển dịch những điện tử ở các lớp ngoài vào orbital K , nên xuất hiện những vạch quang phổ thuộc dãy K của nguyên tố Argon. Quá trình này được gọi là quá trình thâu đoạt K .

§3. Các tia phóng xạ

I. NĂNG LƯỢNG CÁC TIA PHÓNG XẠ

Có ba loại tia phóng xạ : tia α , tia β và tia γ .

Tia α là một thông lượng hạt nhân của nguyên tử héli He^{2+} .

Tia β là một thông lượng những điện tử tích điện âm.

Tia γ là một bức xạ điện từ với bước sóng nhỏ hơn bước sóng của tia ronghen ($\lambda \approx 10^{-2} \text{ \AA}$).

Cả ba loại tia có năng lượng rất lớn :

Tia α được bắn ra với vận tốc ban đầu trung bình bằng 17000 km/s. Vận tốc này bằng 6% vận tốc của ánh sáng.

Tia β có vận tốc ban đầu xấp xỉ bằng vận tốc của ánh sáng (99,8%) và tia γ có vận tốc của những photon, tức là xấp xỉ bằng $3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$. Với một động năng lớn, các tia này có khả năng xuyên qua vật chất. Khả năng đâm thấu của tia β tương đối lớn và phụ thuộc vào vận tốc ban đầu của chúng. Tia γ có thể đi qua dễ dàng một tấm nhôm dày 1 mm hay một lớp không khí dày 100 cm. Tia γ có khả năng đâm thấu lớn nhất. Tia này có khả năng đi qua những lớp có bề dày độ 10 lần lớn hơn. Khả năng đâm thấu của tia α tương đối nhỏ. Tia này có khả năng đi qua một lớp nhôm dày 1/100 mm hay một lớp không khí dày vài cm.

Tia α có năng lượng trung bình vào khoảng 6 triệu eV, tia β độ 1 triệu eV và tia γ cũng có một năng lượng tương đương với năng lượng của tia β .

II. TÁC DỤNG CỦA CÁC TIA PHÓNG XẠ VÀO VẬT CHẤT

Khi các tia phóng xạ đi qua vật chất thì hầu hết chúng gặp lớp vỏ nguyên tử, rất ít khi gặp hạt nhân. Khi gặp một lớp vỏ nguyên tử thì nguyên tử hoặc bị kích thích hoặc bị ion hoá.

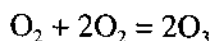
Trong hiện tượng kích thích các nguyên tử thì các điện tử ở lớp vỏ được đưa lên mức năng lượng cao hơn. Trong một thời gian ngắn, nguyên tử ở trạng thái kích thích, nhưng sau độ 10^{-8} giây nguyên tử lại trở về trạng thái ban đầu.

Khi trở về trạng thái cũ, năng lượng được giải phóng, có thể xuất hiện dưới hình thức ánh sáng hay gây nên một phản ứng hoá học.

Khi để hợp chất radi ở không khí, các phân tử neon bị kích thích và phát sinh ra hiện tượng huỳnh quang màu xanh.

Hợp chất ZnS rất dễ bị kích thích, khi được trộn lẫn với một lượng rất nhỏ chất phóng xạ (radio-thôri $^{238}_{90}\text{Th}$) nó cũng phát ra huỳnh quang. Người ta áp dụng nguyên tắc này để làm sáng kim đồng hồ. Đặc biệt trong khoa học, người ta dùng ZnS làm máy huỳnh quang để nghiên cứu các tia phóng xạ (nguyên tắc máy đếm chớp Spintariskop).

Trong không khí, khi gặp tia phóng xạ, các phân tử oxy sẽ bị kích thích và có khả năng phản ứng mạnh. Những phân tử oxy bị kích thích tác dụng với các phân tử khác tạo thành ôzôn :

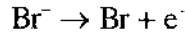


Vì vậy, bên cạnh chất phóng xạ, người ta có thể nhận thấy mùi ôzôn.

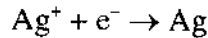
Tia phóng xạ cũng có khả năng phân huỷ nước thành hiđrô và oxy. Từ một dung dịch nước với một lượng radi là 1 g toả ra mỗi ngày độ 30 cm^3 hỗn hợp hiđrô – oxy. Hiđrô bị kích thích có ái lực hoá học rất lớn. Ở nhiệt độ thường hiđrô có thể hoá hợp trực tiếp với S, As, P để tạo thành H_2S , AsH_3 và PH_3 .

Các tia phóng xạ cũng có thể làm bật các điện tử ra khỏi nguyên tử. Hiện tượng này gọi là hiện tượng ion hoá. Một hạt α duy nhất, trên đường đi của nó trong không khí, có thể làm ion hoá từ 100000 đến 300000 nguyên tử không khí (nitơ, oxy). Vì lí do này các tia phóng xạ có khả năng làm không khí dẫn điện (nguyên tắc buồng ion hoá).

Hiện tượng ion hoá có thể gây nên một phản ứng hoá học. Thí dụ, khi gặp bạc bromua, tia phóng xạ có thể làm giải phóng một điện tử của ion Br^- và đưa ion brom về trạng thái nguyên tử :



Điện tử được giải phóng này sẽ làm trung hoà điện tích dương của ion bạc :



Kết quả là muối bạc bromua bị phân tích thành bạc và brom ($\text{AgBr} \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}$).

Vì vậy, tia phóng xạ cũng tác dụng vào kính ảnh như ánh sáng thường. Hiện tượng này có một ý nghĩa lịch sử, vì do tác dụng của những tia phóng xạ lên kính ảnh nên Becquerel đã tìm ra hiện tượng phóng xạ tự nhiên.

Khi gặp tế bào, tia phóng xạ gây ra sự phá huỷ rất nguy hiểm, nhưng vì khả năng đối kháng của các tế bào thường lớn hơn khả năng đối kháng của các tế bào yếu từ 4 đến 7 lần, nên bằng một liều lượng thích hợp, người ta có thể sử dụng tia phóng xạ để chữa một số bệnh, ví dụ bệnh ung thư.

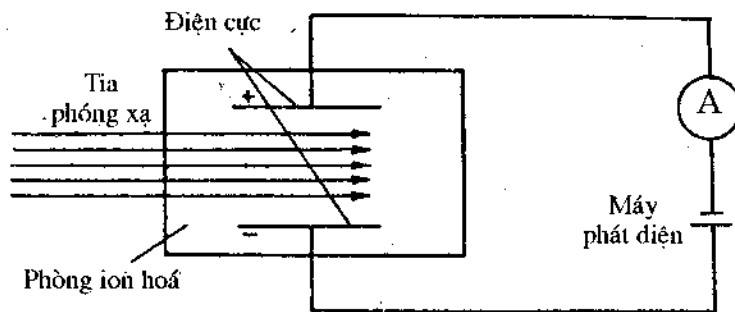
III. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH VÀ ĐO CƯỜNG ĐỘ CỦA TIA PHÓNG XẠ

1. Máy đếm chớp (Spintariskop)

Máy đếm chớp gồm một ống thuỷ tinh trong đựng chất phóng xạ và một màn huỳnh quang (thí dụ, ZnS). Mỗi hạt α bắn ra gặp màn huỳnh quang sẽ sinh ra một chớp sáng. Nếu tốc độ phóng xạ nhỏ, người ta có thể đếm được các hạt phóng xạ. Muốn chính xác hơn, người ta thường dùng một tế bào quang điện và một hệ thống ghi tự động các tia chớp.

2. Phòng ion hoá

Trong phòng ion hoá, người ta đặt hai điện cực tích điện song song, hai điện cực này nối với hai cực của một máy phát điện và một điện kế rất nhạy. Khi cho chùm tia phóng xạ đi qua hai bản cực, không khí ở đây bị ion hoá và trở nên dẫn điện, lúc đó trong mạch sẽ có một dòng điện chạy.



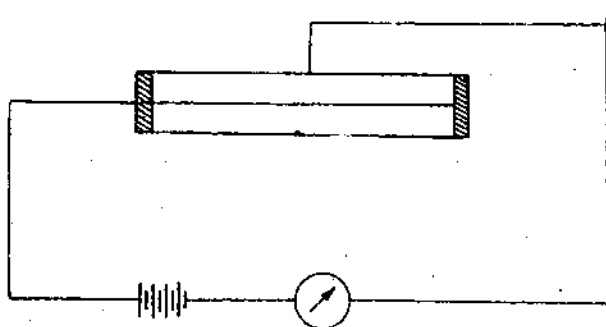
Hình 80
Phòng ion hoá

Từ cường độ của “dòng điện ion hoá”, người ta biết được cường độ phóng xạ của chất phóng xạ.

3. Máy đếm Geiger Müller

Máy đếm Geiger Muller gồm một ống kim khí hai đầu bịt kín bằng hai nút cách điện, giữa ống căng một dây điện kim loại (h. 81), ống kim loại và dây kim loại được nối với một nguồn điện.

Trong ống cho một chất khí với một áp suất nhất định (độ $1/10$ *at*). Như vậy, thành ống và sợi dây là hai điện cực. Giữa hai điện cực này người ta đặt một thế hiệu tương đối lớn (1000 V). Khi có một hạt điện tích (α , β), một tia phóng xạ γ hay tia X có khả năng ion hoá chất khí đi vào thì trong ống sẽ xuất hiện những ion. Những phần tử tích điện âm (điện tử) và những phần tử tích điện dương sẽ chạy đến hai điện cực với vận tốc rất lớn (vì thế hiệu lớn). Trên đường đi, do hiện tượng va chạm ion hoá, các ion này lại có khả năng ion hoá một số ion khác, kết quả là phát sinh ra một dòng điện trong một thời gian rất ngắn độ 10^{-6} giây. Dòng điện này, sau khi được phóng đại, cho qua một máy phóng thanh hay một máy đếm cơ học. Nhờ vậy, người ta có thể biết được cường độ phóng xạ hay cường độ tia X ở một môi trường nào đó. Thông thường người ta dùng máy này để tìm quặng của các chất phóng xạ.



Hình 81

Máy đếm Geiger Müller

4. Phòng sương mù Wilson

Phòng Wilson (do Wilson tìm ra năm 1911) chứa một hỗn hợp không khí và hơi nước quá bão hoà (làm lạnh bất thành linh hơi nước bão hoà). Khi gặp tia phóng xạ, do sự va chạm, các phân tử khí bị ion hoá, và những ion này là những mầm ngưng tụ của hơi nước. Do đó trên đường đi của các tia phóng xạ xuất hiện những giọt nước nhỏ lấm tấm. Tác dụng ion hoá càng lớn, nghĩa là số hạt nước càng nhiều nếu điện tích và khối lượng của hạt điện tích càng lớn. Vì vậy, khi quan sát các vết sương mù, người ta có thể xác định được các loại hạt tích điện. Bằng phương pháp này, người ta có thể chụp ảnh và theo dõi được đường đi của các hạt tích điện.

§4. Động học những quá trình phóng xạ

I. CHU KÌ BÁN HUỖ

Quá trình phân huỷ phóng xạ là một phản ứng đơn phân tử. Khối lượng phân huỷ trong một đơn vị thời gian dm/dt của một chất phóng xạ tại một thời điểm nào đó tỉ lệ với khối lượng m có tại thời điểm đó :

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot m$$

Vì vậy, tốc độ của phản ứng phân huỷ giảm dần và tiến tới không. Thừa số tỉ lệ k trong trường hợp chung, có tên là hằng số tốc độ, ở đây được gọi là *hằng số phóng xạ*.

Khi $m = 1$, thì

$$-\frac{dm}{dt} = k \quad (1)$$

Như vậy, hằng số phóng xạ cho biết lượng bị phân huỷ của một đơn vị khối lượng chất phóng xạ trong một giây. Đối với radii, $k = 1,38 \cdot 10^{-11}$. Như vậy, đối với 1 g radii thì trong 1 giây sẽ có $1,38 \cdot 10^{-11}$ g bị phân huỷ. Đối với một mol nguyên tử radii, thì trong 1 giây sẽ có $1,38 \cdot 10^{-11}$ mol nguyên tử bị phân huỷ.

Trị số của hằng số phóng xạ k đối với mỗi nguyên tố phóng xạ không phụ thuộc điều kiện bên ngoài. Tốc độ phóng xạ vẫn không thay đổi khi chất phóng xạ ở nhiệt độ -250°C hay ở 3000°C , khi chất phóng xạ ở dạng nguyên tố hay ở dạng hợp chất hoá học.

Nếu gọi m_0 là lượng chất ban đầu ($t = 0$) và m_t là lượng chất còn lại ở thời điểm t , và lấy tích phân hai vế phương trình trên :

$$\int_{m_t}^{m_0} -\frac{dm}{m} = \int_0^t k \cdot dt$$

ta được hệ thức :

$$\ln \frac{m_0}{m_t} = k \cdot t \quad (2)$$

Bằng phương pháp thực nghiệm xác định m_0 và m_t , người ta tính ra được hằng số phóng xạ k .

Thời gian cần thiết để phân huỷ được một nửa lượng chất phóng xạ ban đầu ($m_t = m_0/2$) gọi là *chu kì bán phân huỷ* $t_{1/2}$. Từ hệ thức trên, ta có :

$$\ln 2 = k \cdot t_{1/2}$$

$$\text{hay} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (3)$$

Hệ thức này cho ta thấy chu kỳ bán huỷ không phụ thuộc lượng chất ban đầu mà chỉ phụ thuộc vào hằng số k .

– Đối với radi :

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{1,38 \cdot 10^{-11}} = 5,02 \cdot 10^{11} \text{ giây}$$

hay bằng 1590 năm. Sau 1590 năm, một lượng radi bất kỳ sẽ bị phóng xạ và chỉ còn lại một nửa.

Thời gian cần thiết để cho 99,9% lượng chất phóng xạ bị phân huỷ (thực tế coi là bị phân huỷ hoàn toàn) được tính theo hệ thức :

$$t_{\text{toàn bộ}} = \frac{1}{k} \ln \frac{m_0}{\frac{m_0}{1000}} = \frac{1}{k} \ln 1000$$

$$t_{\text{toàn bộ}} = \frac{6,91}{k}$$

Thời gian này có thể coi như gấp 10 lần chu kỳ bán huỷ, do đó một lượng radi bất kỳ sau $1590 \cdot 10 = 25900$ năm, thực tế sẽ bị phân huỷ toàn bộ.

II. CÂN BẰNG PHÓNG XẠ

Trong hiện tượng phóng xạ, khi phóng ra tia α thì nguyên tố radi sẽ biến thành radon.

Sau 1 giây thì từ M_{Ra} mol radi sẽ tạo thành một lượng radon bằng :

$$k_{\text{Ra}} \cdot M_{\text{Ra}} = m_{\text{Ra}} \text{ mol radon} \quad (5)$$

Bản thân radon lại là chất phóng xạ và khi phóng ra tia α , radon biến thành radi A. Cũng trong 1 giây, thì từ M_{Rn} mol radon sẽ có m'_{Rn} mol radon bị phân huỷ. Cũng như trên, ở đây ta có :

$$k_{\text{Rn}} \cdot M_{\text{Rn}} = m'_{\text{Rn}} \text{ mol radon} \quad (6)$$

Ban đầu, lượng M_{Rn} tăng dần, vì :

$$m_{\text{Rn}} > m'_{\text{Rn}}$$

nghĩa là lượng radon được tạo thành lớn hơn lượng radon bị phân huỷ, nhưng vì M_{Rn} tăng nên lượng radon bị phân huỷ trong một đơn vị thời gian (m'_{Rn}) cũng được tăng theo, và cuối cùng :

$$m_{\text{Rn}} = m'_{\text{Rn}} \text{ mol radon} \quad (7)$$

Từ đó, lượng radon không tăng nữa, vì lượng radon bị phân huỷ bằng lượng radon được tạo thành. Khi đó có một sự cân bằng phóng xạ.

Vì $m_{\text{Rn}} = m'_{\text{Rn}}$ nên ta có thể cân bằng hai phương trình (5) và (6) :

$$k_{\text{Ra}} \cdot M_{\text{Ra}} = k_{\text{Rn}} \cdot M_{\text{Rn}}$$

do đó :

$$\frac{M_{Ra}}{M_{Rn}} = \frac{k_{Rn}}{k_{Ra}} = \frac{t_{1/2} Ra}{t_{1/2} Rn} \quad (8)$$

Như vậy, ở trạng thái cân bằng, số nguyên tử của các nguyên tố phóng xạ tỉ lệ thuận với chu kì bán huỷ hay tỉ lệ nghịch với hằng số phóng xạ.

Vì $k_{Rn} = 2,097 \cdot 10^{-6}$ và $k_{Ra} = 1,38 \cdot 10^{-11}$

nên ở trạng thái cân bằng, số nguyên tử radi sẽ gấp 152.000 lần số nguyên tử radon hay ngược lại, số nguyên tử radon bằng $6,6 \cdot 10^{-6}$ số nguyên tử radi.

Vì nguyên tử khối radi bằng 226 và nguyên tử khối radon bằng 222, nên ở điều kiện cân bằng, tỉ lệ khối lượng của hai nguyên tố radon và radi bằng :

$$\frac{m_{Rn}}{m_{Ra}} = 6,6 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{222}{226} = 6,51 \cdot 10^{-6}$$

Mặt khác, vì ở điều kiện tiêu chuẩn (0°C , 760 mmHg), một lít radon nặng 9,94g, nên ứng với 1g radi sẽ có một thể tích radon bằng :

$$\frac{6,51 \cdot 10^{-6}}{9,94} \text{ lít} = 0,66 \text{ mm}^3$$

Vì 1 gam radi phóng ra mỗi ngày $3,7 \cdot 10^{10}$ hạt α , nên ở điều kiện cân bằng, $0,66 \text{ mm}^3$ radon cũng phóng ra $3,7 \cdot 10^{10}$ hạt. Lượng $0,66 \text{ mm}^3$ radon cân bằng với 1 gam radi được gọi là “1 curi”. Đơn vị curi lúc đầu chỉ dùng riêng cho radon, nhưng sau đó được dùng chung cho mọi chất : một lượng chất phóng xạ được nói là có cường độ phóng xạ bằng 1 curi (Ci) khi trong 1 giây có $3,7 \cdot 10^{10}$ nguyên tử bị phân rã :

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ pr/s}$$

Vì :

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{k_B}{k_A} = \frac{t_{1/2(A)}}{t_{1/2(B)}}$$

nên khi biết tỉ số cân bằng $\frac{M_A}{M_B}$ và biết hằng số phân huỷ k_A của nguyên tố A, người ta tính

được hằng số phân huỷ k_B hay chu kì bán huỷ $t_{1/2B}$.

Vì :

$$\frac{M_{Ra}}{M_U} = 3,53 \cdot 10^{-7}$$

nên chu kì bán huỷ của uran bằng :

$$t_{1/2}(U) = \frac{1590}{3,53 \cdot 10^{-7}} \cdot 4,5 \cdot 10^9 \text{ năm}$$

Đối với những nguyên tố có đời sống ngắn, bằng thực nghiệm Geiger và Nuttal tìm ra được một hệ thức cho phép tính được bằng số phóng xạ từ giá trị R của đoạn đường mà tia α do chất phóng xạ phóng ra đi được trong không khí (0°C và 760 mm Hg).

$$\log k = a + b \log R$$

trong đó, a và b là những hằng số mà giá trị phụ thuộc vào họ phóng xạ. Thí dụ, đối với họ uran :

$$a = -37,7 \text{ và } b = 53,9$$

Từ hệ thức này, chẳng hạn người ta tính ra được hằng số phân huỷ của radi C' ($R = 6,60 \text{ cm}$), $k = 10^6$.

III. PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH TUỔI CỦA CÁC KHOÁNG VẬT

Áp dụng hệ thức :

$$\ln \frac{m_o}{m_t} = k \cdot t$$

người ta có thể xác định được tuổi các khoáng vật và do đó ước lượng được tuổi tối thiểu của trái đất.

Chúng ta biết rằng nguyên tố uran qua nhiều chặng phóng xạ cuối cùng biến thành chì vững bền (chì uran). Khi phân tích quặng uran (quặng Morogoro) ở Phi châu, người ta thấy rằng cứ một mol uran có đến 0,107 mol chì. Như vậy, ta có :

$$\frac{m_o}{m_t} = \frac{1 + 0,107}{1} = 1,107$$

Vì hằng số phóng xạ của uran $k = 1,5 \cdot 10^{-10}$ / năm.

nên :

$$t = \frac{\ln 1,107}{1,5 \cdot 10^{-10}} = 680 \text{ triệu năm}$$

Quặng Morogoro như vậy xuất hiện trước đây độ 680 triệu năm.

Đối với quặng uran già nhất, người ta xác định được $t = 1400$ triệu năm, do đó quá đất ít ra cũng đã xuất hiện trước đây 1400 triệu năm. Vì một nguyên tử uran biến thành chì giải phóng ra được 6 nguyên tử heli, nên đáng lẽ phân tích chì người ta có thể bằng cách xác định thể tích khí heli giữ lại trong các quặng để xác định tuổi của các quặng uran.

§5. Năng lượng giải phóng trong quá trình phóng xạ

Trong các quá trình phóng xạ, các tia α , β , và γ mang theo một năng lượng rất lớn. Năng lượng này chính là năng lượng được giải phóng ra do kết quả phân huỷ các hạt nhân nguyên tử.

Khi đi qua vật chất, các tia này mất dần năng lượng, động năng của chúng cuối cùng biến thành nhiệt năng, vì vậy muối radi có nhiệt độ cao hơn miền chung quanh.

Trong quá trình phóng xạ, khi biến thành chì, một mol radi phóng ra một năng lượng bằng 650 triệu kCal. Năng lượng này ứng với năng lượng toả ra khi đốt 100000 kg than.

CHƯƠNG XI

SỰ BIẾN ĐỔI CÁC NGUYÊN TỐ VÀ HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ NHÂN TẠO

§1. Nguyên tắc biến đổi nhân tạo hạt nhân

Chúng ta đã biết rằng mỗi nguyên tố hoá học được đặc trưng bằng một số proton nhất định ở hạt nhân nguyên tử. Vì vậy, nếu người ta muốn biến đổi nguyên tố này sang nguyên tố khác thì người ta phải làm thay đổi số proton trong hạt nhân. Nếu người ta làm tăng số proton này bằng cách bắn những proton khác vào hạt nhân thì sẽ xuất hiện nguyên tố mới với số điện tích hạt nhân lớn hơn. Nguyên tố mới này sẽ đứng sau nguyên tố ban đầu trong hệ thống tuần hoàn. Nếu người ta làm giảm số proton bằng cách làm bắn đi một số proton ở hạt nhân đó, thì người ta sẽ được một nguyên tố mới với số điện tích hạt nhân nhỏ hơn, nghĩa là có số thứ tự trong bảng tuần hoàn nhỏ hơn.

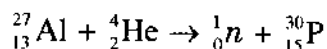
Những viên đạn thường dùng ở đây là neutron ${}_0^1n$ hay những hạt nhân nguyên tử với số điện tích hạt nhân nhỏ như hạt nhân hiđrô (${}_1^1\text{H}^+$ hay ${}_1^2\text{H}^+$), hạt nhân hêli (${}_2^4\text{He}^{++}$), vì những hạt với điện tích dương nhỏ dễ thâm nhập vào hạt nhân nguyên tử khác cùng tích điện dương. Tuy vậy, trong thời gian gần đây, người ta sử dụng cả hạt nhân cacbon với 6 proton, hạt nhân nitơ có 7 proton và hạt nhân oxi với 8 proton trong việc biến đổi các nguyên tố.

Đến nay, người ta đã nghiên cứu hàng nghìn phản ứng hạt nhân và đã chế ra được trên 700 loại nguyên tử khác nhau. Như vậy, cùng với trên 300 loại nguyên tử có trong tự nhiên, người ta đã biết được trên 1000 đồng vị khác nhau của hơn 100 nguyên tố.

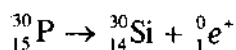
§2. Hiện tượng phóng xạ nhân tạo

Đã có những nguyên tố mới xuất hiện trong việc biến đổi nguyên tố nhân tạo là những chất không bền và có tính chất phóng xạ. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng phóng xạ nhân tạo. Hiện tượng này do ông bà Frédéric Joliot Curie và Irène Curie tìm ra năm 1934.

Trong việc bắn tia α vào nhôm, ông bà Curie thấy xuất hiện nguyên tử photpho :



Nguyên tử photpho được tạo thành với chu kỳ bán huỷ bằng 3 phút 15 giây, phân huỷ phóng xạ thành silic và pôsitron :



Đến nay, bằng phương pháp tương tự, người ta tìm ra rất nhiều đồng vị phóng xạ.

§3. Máy tăng tốc xyclôtron

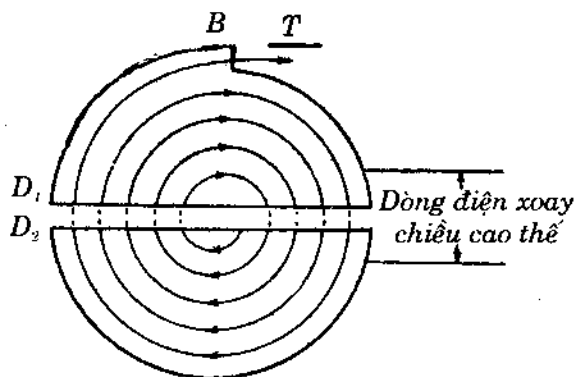
Muốn gây nên những phản ứng hạt nhân, người ta oanh tạc hạt nhân nguyên bằng các hạt α , proton hay neutron v.v...

Muốn thâm nhập được vào hạt nhân nguyên tử, các viên đạn trên cần phải có một vận tốc cần thiết, nhất là đối với các hạt tích điện dương, nên muốn thắng sức đẩy tĩnh điện, các viên đạn trên cần phải có một động năng rất lớn.

Trong hiện tượng phóng xạ tự nhiên, hạt α được bắn ra với một vận tốc ban đầu bằng vài vạn km/s , ứng với một năng lượng mấy triệu eV. Trong thời gian đầu, người ta dùng chính những hạt α bắn ra trong quá trình phóng xạ tự nhiên để “oanh tạc” hạt nhân nguyên tử. Nhưng vì một mặt số sản phẩm tự nhiên không thể thoả mãn nhu cầu nghiên cứu hiện đại trong lĩnh vực hạt nhân nguyên tử và mặt khác, vì vận tốc tia α bắn ra trong các quá trình phóng xạ có giới hạn nên trong thời gian gần đây, người ta dùng phương pháp nhân tạo để tăng tốc các hạt đạn trên.

Máy tăng tốc độ thường dùng nhất là xyclôtron, máy này do nhà vật lí học Ernest Lawrence phát minh năm 1934.

Xyclôtron gồm hai hình trụ rỗng, dẹt, hình bán nguyệt bằng kim loại (điện cực D) (h.82). Hai điện cực D được đặt vào giữa hai cực của một nam châm điện cực mạnh (hai cực của nam châm ở phía trên và phía dưới mặt giấy).



Hình 82

Sơ đồ xyclôtron

Hai điện cực này để cách nhau một quãng ngắn và đặt trong một hộp đã được thực hiện một chân không cực tốt (độ phân triệu $mmHg$) để tránh những va chạm có thể làm giảm vận tốc của các hạt muốn làm tăng tốc.

Hai điện cực nối với một máy phát điện xoay chiều với một tần số khá cao (độ $10^7/s$). Giữa hai điện cực có một thế hiệu lớn (độ $100kV$). Mỗi điện cực sẽ lần lượt là dương và âm, do đó điện trường sinh ra luôn luôn được xoay hướng.

Giữa hai điện cực, người ta sản xuất ra những hạt cần tăng tốc.

Ta thí dụ lúc đầu điện cực D_1 là điện cực âm, điện cực D_2 là điện cực dương và hạt được tăng tốc là hạt α .

Do tác dụng của điện trường hạt này được hút vào điện cực D_1 với một vận tốc ban đầu v . Vì trong điện cực rỗng không có điện trường, nên suốt thời gian đi trong điện cực này, vận tốc của hạt không thay đổi, nhưng dưới tác dụng của từ trường H thẳng góc với phương chuyển động, các hạt này sẽ chuyển động trên một nửa vòng tròn bán kính r :

$$r = \frac{mv}{eH}$$

m và e là khối lượng và điện tích của hạt cần tăng tốc.

Người ta bố trí và tính toán trước để có một nhịp điệu giữa chuyển động của hạt α và tần số dòng điện sao cho đúng khi hạt này vẽ được nửa vòng tròn, nghĩa là khi hạt này bắt đầu trở lại khe hở ở giữa thì dòng điện đổi chiều (điện cực âm bây giờ là D_2).

Khi đi từ D_1 đến D_2 , dưới tác dụng của điện trường, vận tốc được tăng từ v đến v' và vì $v' > v$, nên trong điện cực D_2 hạt vẽ nửa vòng tròn với bán kính lớn hơn:

$$r' = \frac{mv'}{eH}$$

Cứ như thế mãi, mỗi khi chuyển động từ điện cực này sang điện cực khác, vận tốc lại được tăng và bán kính quỹ đạo lại lớn hơn, do đó đường chuyển động trở thành một đường xoắn tròn ốc.

Khi đã đạt được vận tốc mong muốn, người ta cho hạt này thoát ra ngoài qua một khe B và bằng một tấm chắn T (Deflektor), người ta hướng hạt α phóng vào hạt nhân nguyên tử mà người ta muốn oanh tạc.

Thời gian t để hạt α thực hiện được $1/2$ vòng tròn xác định bằng hệ thức:

$$t = \frac{\pi r}{v} = \frac{\pi m}{eH} = \text{hằng số.}$$

Muốn sự chuyển động của hạt α phù hợp với sự đổi dấu của điện cực thì nửa chu kỳ của dòng điện xoay chiều phải đúng có giá trị trên.

Nhờ sự tăng tốc nhiều lần, các hạt trên có một năng lượng rất lớn.

Xyclôtron hạng trung bình mà Lawrence thực hiện năm 1939 cho phép phóng ra những đơtêron (hạt nhân đơtêri) với một động năng bằng 20 triệu eV (tia α được phóng ra từ những chất phóng xạ tự nhiên ThC' có động năng không quá 9 triệu eV).

Xyclôtron được xây dựng đầu tiên có đường kính bằng 10cm.

Trong thời gian gần đây, người ta xây dựng những máy tăng tốc rất lớn. Những prôton được phóng ra có thể có một động năng hàng chục nghìn triệu eV .

Máy bévatron (1955) tại trường Đại học Berkeley (California) có đường kính bằng 40m với công suất bằng 6 nghìn triệu eV .

Máy synchrôphasôtron xây dựng năm 1957 tại trung tâm nguyên tử Đúp-na (Liên-Xô) có đường kính 60m với công suất 10 nghìn triệu eV .

Hiện tại đã có những máy tăng tốc với đường kính hàng trăm mét và với một công suất hàng mấy chục nghìn triệu eV .

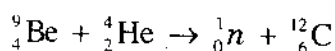
Vì vận tốc các hạt được tăng tốc rất lớn, nên trong những máy này, người ta phải kể đến sự tăng khối lượng theo thuyết tương đối Einstein. Do đó, muốn có thời gian chuyển động phù hợp với thời gian đổi dấu điện cực, người ta phải tính toán và làm thay đổi cường độ từ trường cũng như tần số dòng điện trong quá trình tăng tốc.

Xyclotron thường dùng để tăng tốc những phần tử tích điện dương như helion (${}^4_2\text{He}^{2+}$), proton (${}^1_1\text{H}^+$), đơtêron (${}^2_1\text{D}^+$).

Vì điện tích hạt nhân hiđrô nhỏ hơn điện tích hạt nhân heli nên muốn thâm nhập vào hạt nhân nguyên tử, các hạt nhân hiđrô không cần phải có động năng lớn như hạt nhân heli. Với một động năng bằng mấy vạn eV ứng với một vận tốc ban đầu của các hạt nhân hiđrô bằng vài nghìn km/s cũng đã thực hiện được quá trình biến đổi hạt nhân.

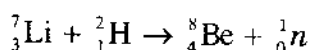
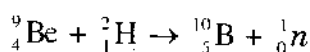
Vì noton không điện tích nên không có sức đẩy tĩnh điện giữa noton và hạt nhân nguyên tử, do đó chỉ cần một động năng bằng 1 eV ứng với một vận tốc bằng vài chục km/s cũng có thể thực hiện được phản ứng hạt nhân.

Nguồn noton có thể là một hỗn hợp radon hay radi và bôri beri:



hay tốt nhất là sản xuất noton trong các pin nguyên tử.

Muốn noton có vận tốc lớn, người ta cho đơtêron, sau khi được tăng tốc bằng xyclotron bắn vào một tấm kim loại beri hay liti. Do sự oanh tạc này, noton được giải phóng ra theo phương trình:



sẽ có một vận tốc lớn.

Thực tế đến nay, người ta chưa sử dụng điện tử trong việc biến đổi hạt nhân nguyên tử, vì những hạt nhân ${}^4_2\text{He}^{2+}$, ${}^2_1\text{D}^+$, ${}^1_1\text{H}^+$ có khối lượng lớn hơn nên tác dụng vào hạt nhân nguyên tử có hiệu quả hơn. Bằng máy tăng tốc betatron, người ta làm tăng vận tốc tia β và sử dụng tia β với một động năng lớn này oanh tạc vào lớp vỏ điện tử để sản xuất ra tia X cực cứng (có λ nhỏ) dùng trong việc trị liệu bằng tia X và trong kim loại học.

§4. Các loại phản ứng hạt nhân

Trong việc bắn phá hạt nhân nguyên tử, tùy theo năng lượng của các viên đạn được sử dụng mà có những kết quả phản ứng khác nhau.

Nếu dùng những hạt với năng lượng yếu (< 10 triệu eV), thì sẽ xảy ra phản ứng hạt nhân đơn giản. Trong phản ứng này hạt được bắn vào sẽ bị hấp thụ và từ hạt nhân sẽ được phóng ra 1 hay 2 phần tử cơ bản.

Nếu những viên đạn bắn phá có một năng lượng lớn (vài trăm triệu eV), hạt nhân có thể mất đi hàng 4, 5 chục đơn vị khối lượng, phản ứng này được gọi là *phản ứng phân tán* (Spallation).

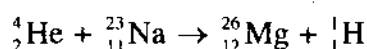
Một loại phản ứng đặc biệt quan trọng khác là phản ứng phân chia hạt nhân. Trong phản ứng này, hạt nhân thường bị tách làm hai phần. Đối với những hạt nhân nặng không bền vững, phản ứng này cũng có thể xảy ra khi được bắn phá bằng những neutron chậm. Đối với những hạt nhân nhẹ vững bền, thì phải dùng những viên đạn với một năng lượng tương đối lớn.

Cuối cùng ta phải kể đến một loại phản ứng đặc biệt khác là phản ứng tổng hợp hạt nhân hay *phản ứng nhiệt hạch*.

§5. Phản ứng đơn giản

I. BẮN PHÁ HẠT NHÂN BẰNG TIA α

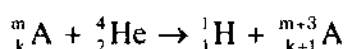
Khi bắn phá hạt nhân bằng tia α thì thường hạt α không bị tiêu diệt một cách đơn giản mà thường từ hạt nhân bắn đi một proton hay một neutron. Thí dụ :



Trong trường hợp chung, nếu viên đạn là hạt α và hạt thu được là proton chẳng hạn thì phản ứng được kí hiệu là (α, p) .

1. Sự phóng đi một proton hay phản ứng (α, p)

Nếu một proton được phóng đi thì từ một nguyên tử với số khối m và điện tích k sẽ xuất hiện một nguyên tử mới với số khối $(m + 3)$ và điện tích hạt nhân $(k + 1)$:

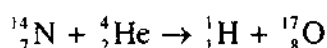


Loại phản ứng này có một ý nghĩa lịch sử rất lớn và được Rutherford thực hiện đầu tiên năm 1919.

Khi cho tia α phóng ra từ nguyên tố thori C (${}^{212}_{82}\text{Bi}$) tác dụng vào khí nitơ, Rutherford nhận thấy trên màn huỳnh quang bên cạnh tia chớp rất sáng của tia α còn có những tia chớp yếu hơn. Phân tích tỉ mỉ hiện tượng này, Rutherford cho rằng tia chớp yếu phải do một proton phóng ra từ hạt nhân nitơ gây nên (h. 83).

Những công trình nghiên cứu về sau đã chứng minh sự giải thích trên của Rutherford là hoàn toàn đúng. Từ một chớp sáng trên màn huỳnh quang, trí tuệ con người như vậy, đã tìm ra một hiện tượng vô cùng quan trọng, một mơ ước của loài người là hiện tượng biến đổi nguyên tố nhân tạo.

Phản ứng của Rutherford đã xảy ra theo phương trình :



19
24
2008.96

Dùng phương pháp phòng sương mù Wilson, người ta có thể quan sát rất rõ ràng hiện tượng trên.

Cũng bằng phương pháp này, người ta biến đổi :

Li thành Be

B — C

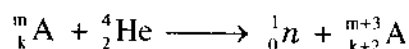
F — Ne

Na — Mg v. v...

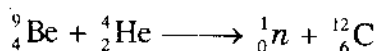
Đến nay, người ta đã thực hiện được trên 50 phản ứng này.

2. Sự phóng ra một noton : phản ứng (α , n)

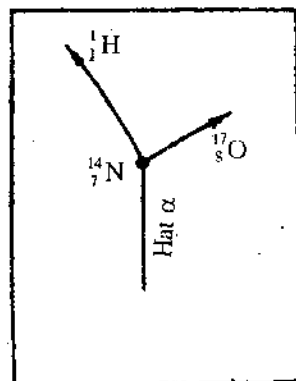
Việc bắn phá hạt nhân nguyên tử bằng tia α cũng có thể làm giải phóng ra hạt noton theo phương trình :



Một phản ứng đặc biệt quan trọng là phản ứng giữa tia α với hạt nhân beri :



Đây là một phương pháp đặc biệt đơn giản điều chế noton trong phòng thí nghiệm dùng trong việc biến đổi nguyên tố. Người ta thường cho một hỗn hợp radi hay radon và bột kim loại beri vào trong một ống thủy tinh gần kín, noton được phóng ra với một động năng ban đầu vào khoảng 7,8 triệu eV (ứng với một vận tốc 39000 km/s) có thể đi qua được thủy tinh và tác dụng vào vật chất bên ngoài.



Hình 83
Phản ứng Rutherford

Bằng phương pháp này người ta làm biến đổi :

Li thành B

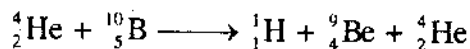
B — N

N — F

C — O v. v...

Đến nay người ta đã biết trên 100 phản ứng loại này.

Ngoài hai loại phản ứng trên người ta phải kể đến loại phản ứng đặc biệt mà hạt α không bị thấu đạo :



Trong trường hợp này, hạt α chỉ giữ vai trò của phần tử mang năng lượng.

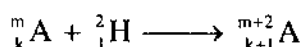
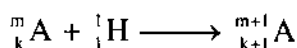
II. BẮN PHÁ HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ BẰNG HẠT NHÂN HIĐRÔ :



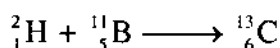
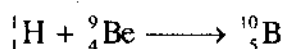
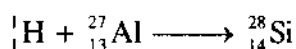
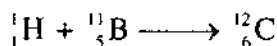
Trong việc bắn phá hạt nhân nguyên tử, bằng hạt nhân hiđrô, hạt này không cần phải có một động năng lớn như hạt α vì vậy trong những phản ứng này, hạt nhân hiđrô có thể bị hạt nhân nguyên tử khác thu đoạt một cách đơn giản.

1. Thu đoạt hạt nhân hiđrô

Khi thu đoạt hạt nhân hiđrô, nguyên tử bị oanh tạc có điện tích hạt nhân tăng thêm 1 đơn vị và tùy theo hạt nhân hiđrô là đơtêrôn hay prôtôn, số khối hạt nhân nguyên tử sẽ tăng hai hay một đơn vị :



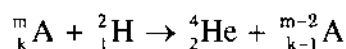
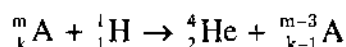
Thí dụ :



Đến nay người ta đã thực hiện được trên 30 phản ứng loại này.

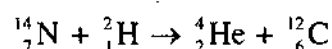
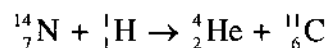
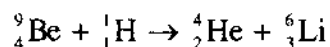
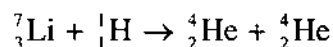
2. Sự phóng ra hạt α . Phản ứng (p, α) hay (đ, α)

Những phản ứng này xảy ra theo các phương trình :



Trong phản ứng này, tia α được phóng ra có một động năng lớn hơn nhiều (11 triệu eV) so với hạt α bắn ra trong quá trình phóng xạ tự nhiên.

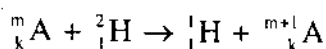
Thí dụ :



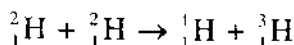
Đến nay người ta thực hiện được trên 50 phản ứng thuộc loại này.

3. Sự phóng ra prôtôn, phản ứng (đ, p) hay (p, p)

Phản ứng này không làm biến đổi nguyên tố nhưng nếu được bắn phá bằng đồng vị nặng đơtrôn thì sẽ xuất hiện những hạt nhân đồng vị với số khối tăng một đơn vị.



thí dụ :

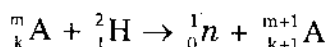
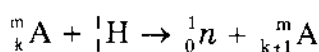


Đồng vị triti ${}^3_1\text{H}$ sẽ phóng ra tia β và biến thành đồng vị ${}^3_2\text{He}$.

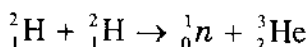
Bằng phương pháp này, người ta đã biến đổi được những nguyên tố Li, Be, C, N, Na hay Al thành những đồng vị nặng. Đến nay, người ta biết được trên 160 phản ứng thuộc loại này.

4. Sự phóng ra nơtron phản ứng (p, n) hay (đ, n)

Trong trường hợp này, tùy theo hạt oanh tạc là prôtôn hay đơtrôn, số khối hạt nhân nguyên tử không đổi hay tăng thêm một đơn vị, điện tích hạt nhân trong cả hai trường hợp tăng thêm 1 đơn vị :



Khi cho đơtrôn tác dụng vào đơtrôn người ta được hêli với số khối là 3 :



Hêli được tạo thành có khối lượng nhỏ hơn hêli thường và không bị cháy nên là một chất khí rất tốt để bơm vào khí cầu. Tuy nhiên, vì hiệu suất trong phản ứng biến đổi nhân tạo rất nhỏ nên điều mong muốn này thực tế chưa thực hiện được. Ngược lại, người ta thường lợi dụng phản ứng trên để điều chế nơtron.

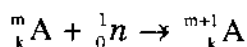
Bằng phương pháp trên, người ta biến đổi liti thành beri, beri thành bo, bo thành nito v. v... Đến nay người ta đã thực hiện được trên 230 phản ứng thuộc loại này.

III. BẮN PHÁ HẠT NHÂN BẰNG NƠTRON

Vì không tích điện nên nơtron có thể dễ dàng thâm nhập vào hạt nhân hơn các hạt prôtôn hay hêlion.

1. Sự thâm đoạt nơtron

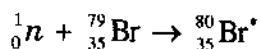
Phản ứng này được thực hiện theo phương trình :



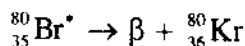
Nguyên tố được tạo thành là một đồng vị của nguyên tố bị oanh tạc.

Đến nay người ta đã thực hiện được trên 250 phản ứng thuộc loại này với hầu hết các nguyên tố. Nếu những nguyên tố bị oanh tạc, là những nguyên tố nặng thì những đồng vị được tạo thành thường là những đồng vị phóng xạ.

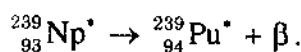
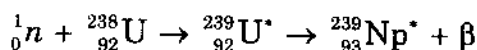
Thí dụ :



Đồng vị này khi phóng xạ β sẽ trở thành nguyên tố mới với số điện tích hạt nhân tăng thêm 1 :



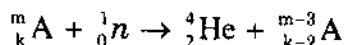
Dựa trên nguyên tắc này người ta đã điều chế ra những nguyên tố siêu uran với $Z > 92$ như plutôni, neptuni v. v...



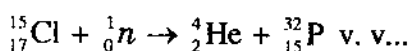
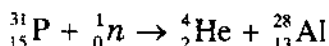
Phản ứng thuơat trên được thực hiện một cách dễ dàng bằng những notron chậm với một năng lượng độ từ 2 đến 3.10^{-2} eV. Năng lượng này có độ lớn bằng năng lượng của những phân tử khí ở những điều kiện bình thường. Vì lí do này notron chậm còn gọi là notron nhiệt. Muốn co notron chậm người ta thường cho notron, được sản xuất bằng cách bắn phá tia α của radon vào beri, qua một lớp nước hay một lớp parafin có chiều dày độ 3 ; 4 cm.

2. Sự phóng ra tia α : phản ứng (n, α)

Phản ứng này thực hiện theo phương trình :



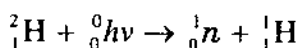
Thí dụ :



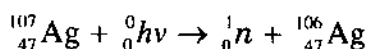
Đến nay người ta đã thực hiện được trên 50 phản ứng thuộc loại này.

IV. SỰ OANH TẠC HẠT NHÂN BẰNG TIA γ

Dùng những tia γ với bước sóng rất ngắn, thí dụ tia γ phát ra từ nguyên tố thori C' (${}_{81}^{208}\text{Th}$) với một năng lượng bằng 2,6 triệu eV, người ta có thể thực hiện việc biến đổi nguyên tử nhân tạo (hiệu ứng quang phân) :



Bằng những tia γ được giải phóng trong quá trình biến đổi nguyên tố nhân tạo (năng lượng có thể tới 20 triệu eV), người ta có thể làm biến đổi được hạt nhân đặc biệt vững bền như :



Đến nay, người ta đã thực hiện được trên 80 phản ứng thuộc loại này.

§6. Phản ứng phân tán hạt nhân

Khi oanh tạc bất cứ một nguyên tố nào trong bảng tuần hoàn bằng những viên đạn với một năng lượng khá lớn (vài triệu eV), thì từ nguyên tố này bắn đi một số rất lớn prôtôn, notron hay những hạt nhân nhẹ. Số điện tích hạt nhân do đó có thể giảm đi thường từ 10 đến 20 đơn vị và số khối thường giảm đi từ 20 đến 50 đơn vị.

Thí dụ, trong việc oanh tạc $^{75}_{33}\text{As}$ bằng tia α với một năng lượng bằng 400 triệu eV, có thể xuất hiện đồng vị $^{35}_{17}\text{Cl}$. Số điện tích hạt nhân như vậy giảm đi 16 đơn vị và số khối giảm đi 37 đơn vị.

Khi oanh tạc đồng ($^{63,65}_{29}\text{Cu}$) bằng tia α , với một năng lượng bằng 400 triệu eV, người ta thấy xuất hiện những đồng vị Mn với số khối từ 51 đến 56. Khi oanh tạc sắt $^{56}_{26}\text{Fe}$ bằng prôtôn, với năng lượng bằng 340 triệu eV, sẽ xuất hiện rất nhiều đồng vị phóng xạ của các nguyên tố từ natri đến coban.

Phản ứng này xảy ra đặc biệt dễ dàng đối với những nguyên tố nặng không bền như uran. Chỉ cần bắn phá hạt nhân uran bằng đơtêrôn với một năng lượng bằng 50 triệu eV, cũng đã làm cho uran ($^{235,238}_{92}\text{U}$) biến thành đồng vị $^{211}_{85}\text{At}$. Nếu oanh tạc bằng tia α với năng lượng bằng 400 triệu eV, người ta thấy xuất hiện những đồng vị của tất cả các nguyên tố với số thứ tự từ 25 đến 92 trong đó những nguyên tố với số thứ tự từ 70 trở lên có lẽ do phản ứng phân tán trên và những nguyên tố với số thứ tự nhỏ xuất hiện do phản ứng phân chia hạt nhân.

Trong việc oanh tạc bằng tia γ với một năng lượng lớn, người ta cũng thấy có phản ứng trên. Thí dụ, silic ($^{28}_{14}\text{Si}$) dưới tác dụng của tia γ với năng lượng bằng 100 triệu eV sẽ biến thành natri ($^{24}_{11}\text{Na}$).

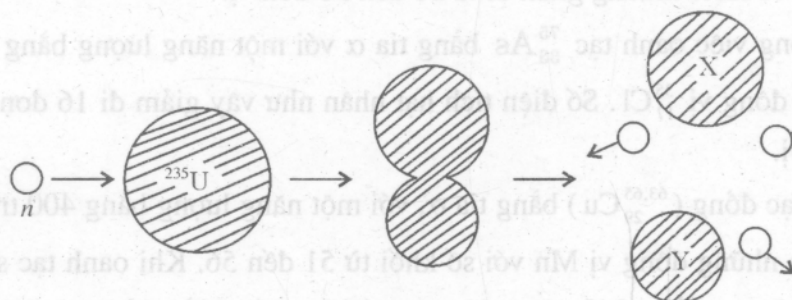
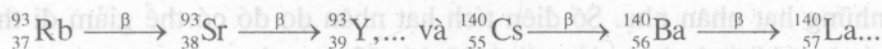
§7. Phản ứng phân chia hạt nhân

Phản ứng phân chia hạt nhân do hai nhà hoá lí-học Đức Otlo Hahn và Fritz Strassmann tìm ra năm 1939.

Trong phản ứng này, hạt nhân thường bị phân ra làm hai mảnh có khối lượng gần ngang nhau (hạt nhân có thể bị phân ra làm 3 hay 4 mảnh, nhưng xác suất rất ít).

Khi cho tác dụng notron chậm vào hạt nhân đồng vị uran $^{235}_{92}\text{U}$ (actino-uran) thì do sự thu đoạt notron xuất hiện sản phẩm trung gian tức là đồng vị $^{236}_{92}\text{U}$. Đồng vị này không bền sẽ phân ra làm hai phần với những số khối khác nhau và sẽ giải phóng ra 2 hay 3 notron. Những sản phẩm tạo ra thường là những đồng vị phóng xạ của những nguyên tố ở khoảng giữa bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố, thí dụ, krypton và bari, strônti và xênon, brom và lantan, xêri và rubidi, v.v...

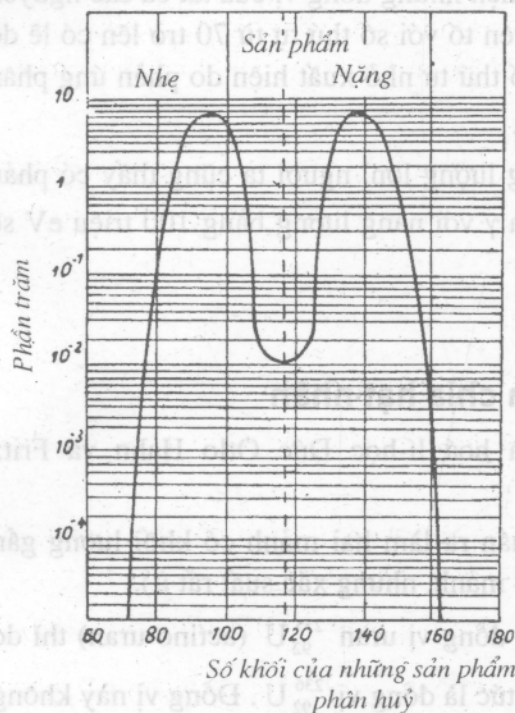
Những đồng vị được tạo thành, vì có số notron quá lớn so với số prôton nên không bền và lại phóng ra hạt β để biến thành nguyên tố khác. Những nguyên tố mới được tạo thành chưa bền vững nên lại phóng tiếp tục tia β ; sau hàng loạt những biến hoá phóng xạ β nối tiếp, cuối cùng mới được những hạt nhân bền vững, thí dụ :



Hình 84

Phản ứng phân hạch ${}_{92}^{235}\text{U}$

Trong những sản phẩm của sự phân chia hạt nhân uran người ta tìm thấy gần 300 đồng vị (trong đó có trên 90 đồng vị bền) của 36 nguyên tố khác nhau với số thứ tự từ 30 (Zn) đến 65 (Tb). Đường biểu diễn trong hình 85 cho biết sự phân bố khối lượng sản phẩm phân chia hạt nhân uran 235.



Hình 85

Sự phân bố khối lượng sản phẩm phân chia hạt nhân ${}_{92}^{235}\text{U}$

Sự phân chia hạt nhân thành 2 mảnh có số khối gần bằng nhau (quá trình phân chia đối xứng) và sự phân chia thành hai phần có số khối hơn kém nhau hai lần có xác suất rất nhỏ. Trái lại, hiệu suất của những sản phẩm với số khối trên dưới trị số 95 và 140 một ít có trị số đặc biệt lớn.

Vì năng lượng liên kết riêng của những sản phẩm được tạo thành lớn hơn năng lượng liên kết riêng của uran, nên quá trình phân chia hạt nhân uran luôn luôn kèm theo sự giải phóng một năng lượng vô cùng lớn (vài chục nghìn triệu kJ đối với một mol uran).

Vì trong quá trình phân chia hạt nhân được giải phóng ra những notron, và những notron này với những điều kiện thích hợp lại tiếp tục bắn phá vào những nguyên tử khác tạo thành phản ứng dây chuyền, nên phản ứng phân chia hạt nhân

là một nguồn năng lượng vô cùng lớn và đồng thời cũng là nguồn cung cấp những đồng vị sản phẩm của phản ứng.

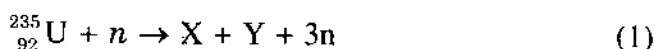
Khi được oanh tạc bằng neutron thì ngoài uran ra còn nhiều đồng vị nặng khác cũng bị phân chia, thí dụ : $^{232}_{90}\text{Th}$, $^{239}_{94}\text{Pu}$, $^{233}_{92}\text{U}$, $^{231}_{91}\text{Pa}$.

Sự phân chia những đồng vị nhẹ đòi hỏi một năng lượng rất lớn. Thí dụ, muốn phân chia bitmut và chì ($^{209}_{83}\text{Bi}$ và $^{208}_{82}\text{Pb}$) thì phải dùng neutron với một động năng bằng 100 triệu eV. Thực tế, những phản ứng này không được sử dụng để sản xuất năng lượng, vì một mặt, muốn có phản ứng, phải dùng neutron được thoát ra không có đủ năng lượng để tiếp tục tác dụng với hạt nhân nguyên tử khác và gây nên phản ứng dây chuyền.

Như chúng ta đã biết, trong phản ứng phân chia hạt nhân, dưới tác dụng của neutron, hạt nhân uran bị phân ra làm hai phần, đồng thời giải phóng ra 2 hoặc 3 neutron. Nếu những neutron được giải phóng ra có thể tiếp tục tác dụng vào hạt nhân khác của uran thì sẽ sinh ra phản ứng dây chuyền. Phản ứng dây chuyền này là một nguồn năng lượng vô cùng lớn. Người ta có thể sử dụng được nguồn năng lượng này nếu có sự điều khiển và khống chế phản ứng. Trong trường hợp ngược lại, nếu để phản ứng thực hiện một cách tự phát thì phản ứng dây chuyền sẽ sinh ra một sức nổ mãnh liệt. Trong cả hai trường hợp, phản ứng chỉ có thể xảy ra dưới những điều kiện xác định. Dưới đây chúng ta sẽ nghiên cứu hai loại phản ứng trên : phản ứng có điều khiển (khống chế) và phản ứng không khống chế hay phản ứng tự phát.

§8. Phản ứng hạt nhân dây chuyền có điều khiển (khống chế)

Nếu cho neutron tác dụng vào uran tự nhiên (99,3% $^{238}_{92}\text{U}$ và 0,7% $^{235}_{92}\text{U}$) thì phản ứng dây chuyền không thể xảy ra, vì neutron xuất hiện trong quá trình :



sẽ bị $^{238}_{92}\text{U}$ hấp thụ để tạo thành đồng vị phóng xạ $^{239}_{92}\text{U}$:



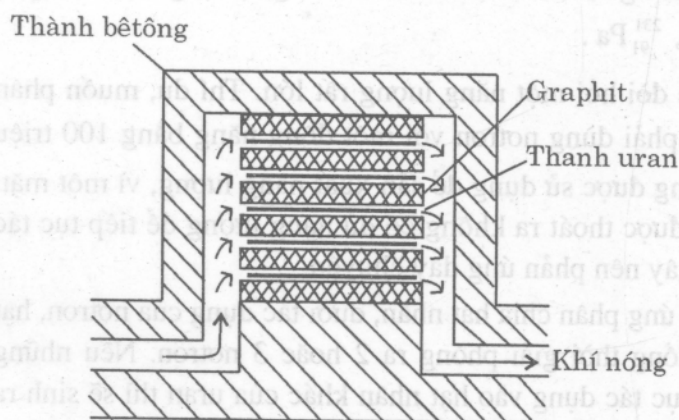
Phản ứng (2) xảy ra rất dễ dàng, nếu neutron có năng lượng vào độ 25 eV và ngược lại, phản ứng (1) thực hiện thuận lợi nếu neutron có năng lượng vào khoảng 0,025 eV, ứng với một vận tốc chừng 2200 m/s.

Muốn cho những neutron được tạo thành khỏi bị hấp thụ, người ta phải dùng chất hấp để giảm động năng của các neutron từ 1 triệu eV xuống dưới trị số 25eV.

Phản ứng dây chuyền có khống chế được thực hiện trong những lò phản ứng hay pin nguyên tử (hình 86).

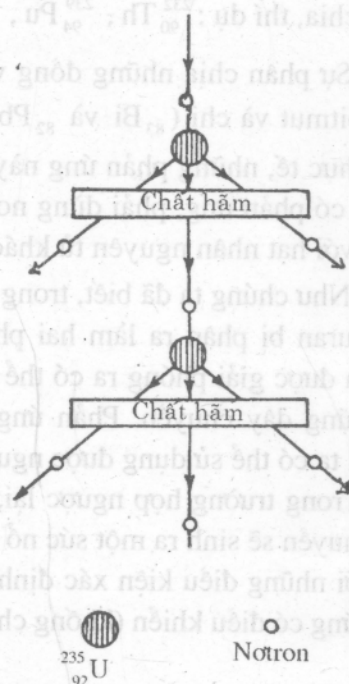
Lò phản ứng thường làm theo kiểu hình hộp, mỗi cạnh dài độ từ 6 đến 8m. Trong lò thường được chứa độ chừng 1000 thành kim loại uran với một chiều dài bằng 6m và đường kính từ 2 đến 3cm, khoảng cách giữa các thanh độ 20cm. Tổng số khối lượng uran chừng

30 đến 40 tấn. Những thanh uran này được xếp vào giữa các khối graphit. Graphit có khối lượng lớn hơn khối lượng uran từ 10 đến 20 lần.



Hình 86

Lò phản ứng hạt nhân



Hình 87

Phản ứng hạt nhân dây chuyền không chế

Ngoài nguyên nhân bị hấp thụ, những neutron được tạo thành còn bị mất mát bằng cách thoát ra ngoài khối uran.

Có một hằng số rất quan trọng đối với một pin nguyên tử, đó là thừa số nhân. Nếu gọi n_1 là số neutron được sử dụng trong một thế hệ phản ứng và n_2 là số neutron còn lại (sau khi đã trừ số neutron bị hấp thụ và thoát ra ngoài) có khả năng gây nên phản ứng nối tiếp thì thừa số nhân k sẽ tính theo hệ thức :

$$k = \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_{\text{tạo thành}}}{n_{\text{sử dụng}}}$$

Nếu $k < 1$ (số neutron được tạo thành nhỏ hơn số neutron được sử dụng) thì dây chuyền bị đứt và pin nguyên tử sẽ bị ngừng hoạt động.

Nếu $k > 1$, số neutron sẽ tăng từ phản ứng này qua phản ứng khác. Sự tăng rất nhanh số neutron này sẽ dẫn tới sự nổ.

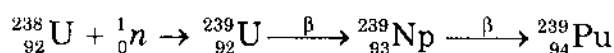
Muốn cho lò phản ứng chạy đều thì hằng số k phải luôn luôn bằng 1. Muốn điều chỉnh số neutron, người ta thường dùng những thanh cadimi có thể được tự động đẩy vào hay kéo ra để hấp thụ các neutron thừa.

Trong số 3 notron được giải phóng, thì người ta sẽ điều khiển sao cho 2 notron bị hấp thụ hay bị thoát ra ngoài, và chỉ để cho 1 notron tác dụng vào hạt nhân nguyên tử khác (h.87).

Lò phản ứng đầu tiên được xây dựng tại trường đại học Chicago dưới sự điều khiển của Fermi và bắt đầu hoạt động năm 1942.

Pin nguyên tử là một nguồn năng lượng và đồng thời là một nguồn notron rất lớn. Người ta sử dụng những notron này trong các quá trình phóng xạ nhân tạo, đặc biệt là sử dụng để điều chế plutôni.

Muốn điều chế plutôni người ta cho notron sản xuất trong pin nguyên tử tương tác với uran 238 :



§9. Phản ứng hạt nhân dây chuyền tự phát : bom nguyên tử

Vì đồng vị ${}_{92}^{238}\text{U}$ dễ hấp thụ notron, nên muốn phản ứng hạt nhân dây chuyền trở thành phản ứng nổ dưới hình thức bom nguyên tử thì người ta phải sử dụng uran 235 nguyên chất, nghĩa là phải tẩy hết uran 238 ra khỏi uran tự nhiên.

Vì tính chất hoá học của hai đồng vị uran 235 và uran 238 hầu như hoàn toàn giống nhau nên việc tách hai đồng vị này gặp nhiều khó khăn.

Trước đây người ta thường dùng phương pháp khuếch tán để tách hai đồng vị này dưới dạng UF_6 . Trong thời gian gần đây có nơi người ta đã sử dụng phương pháp điện từ dựa trên nguyên tắc khối phổ kí Aston để điều chế uran 235.

Tuy nhiên, bằng phương pháp này hay phương pháp khác, việc điều chế uran 235 nguyên chất vẫn là một vấn đề khó khăn, đòi hỏi một nền khoa học kĩ thuật và một nền kinh tế khá phát triển.

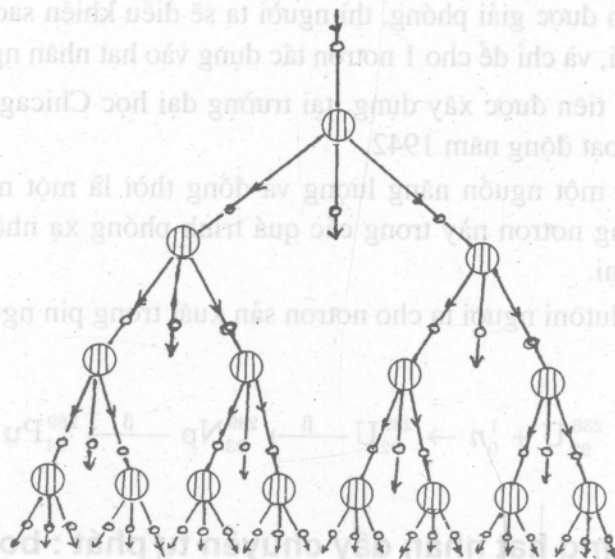
Vì tính chất phóng xạ của plutôni giống như uran 235, nên người ta có thể sử dụng plutôni để chế bom nguyên tử. Như chúng ta đã biết, muốn sản xuất plutôni người ta sử dụng notron trong lò phản ứng hạt nhân bắn phá vào ${}_{92}^{238}\text{U}$. Bằng cách này, plutôni dễ điều chế dưới dạng nguyên chất hơn uran 235. Tuy nhiên, cách sản xuất plutôni bằng phương pháp này có nhược điểm căn bản là sự hạn chế về mặt hiệu suất.

Đối với phản ứng tự phát, người ta cũng phải xét đến thừa số nhân k, nghĩa là phải xét đến tỉ số giữa số notron được tạo thành trong khối uran và số notron bị mất bằng cách thoát ra ngoài.

Vì số notron xuất hiện trong phản ứng phân chia tăng cùng thể tích của khối uran và số notron bị mất tỉ lệ với diện tích mặt ngoài của khối nên thừa số nhân k phụ thuộc vào tương quan giữa thể tích và diện tích của khối uran.

Nếu $k < 1$, khối uran trở nên không nguy hiểm.

Nếu $k > 1$ số notron tăng nhanh từ thế hệ này sang thế hệ khác và chỉ trong thời gian rất ngắn phản ứng dây chuyền sẽ dẫn đến hiện tượng nổ với một năng lượng toả ra rất lớn (hình 88).

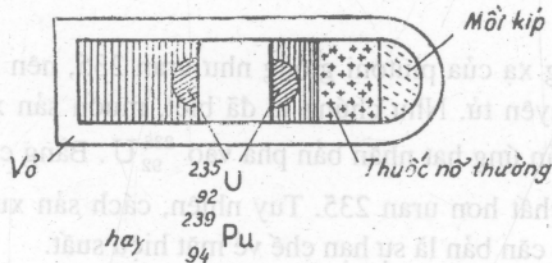


Neutron

Hình 88

Phản ứng hạt nhân dây chuyền tự phát

Hình 89 là sơ đồ của một bom nguyên tử. Lượng uranium 235 nguyên chất có khối lượng vào khoảng độ chục kg, được chia làm nhiều khối. Khi các khối này được để tách riêng, thừa số $k < 1$ và quả bom trở nên không nguy hiểm. Ngược lại, nếu để cho các khối trên chập làm một, thừa số k sẽ lớn hơn 1 và sẽ có sự nổ bom nguyên tử. (Sự làm chập các khối có thể được thực hiện bằng một kíp nổ và một khối thuốc nổ thường).



Hình 89

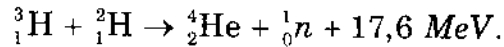
Sơ đồ bom nguyên tử

§10. Phản ứng nhiệt hạch

Trong phần trên, chúng ta thấy rằng, một năng lượng rất lớn được giải phóng trong quá trình phân chia hạt nhân nặng với một năng lượng nguyên tử lớn, thành những hạt nhân nhẹ với một năng lượng nguyên tử nhỏ. Năng lượng được giải phóng này ứng với một sự giảm khối lượng vào khoảng 0,1%.

Ngược lại, quá trình tổng hợp những hạt nhân với năng lượng nguyên tử lớn thành hạt nhân với năng lượng nguyên tử nhỏ cũng giải phóng ra một năng lượng lớn.

Thí dụ, từ phản ứng tổng hợp hạt nhân deuteri và triti để thành hạt nhân heli, năng lượng được giải phóng ra sẽ là 17,6 MeV :



Năng lượng này ứng với một sự giảm khối lượng vào khoảng 0,4%.

Hai quá trình khai thác năng lượng trên tiến hành trong những điều kiện khác nhau về căn bản.

Trong phản ứng phân chia hạt nhân, một neutron được oanh tạc vào hạt nhân nguyên tử và nhờ có những neutron thứ cấp, phản ứng xảy ra nối tiếp tạo thành một phản ứng dây chuyền. Trong phản ứng này, vì neutron không tích điện, nên chúng dễ thâm nhập và tác dụng vào hạt nhân.

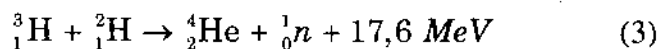
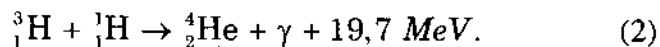
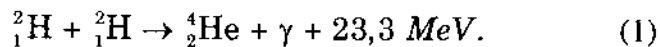
Ngược lại, trong quá trình tổng hợp, vì hai hạt nhân đều có cùng điện tích dương, sức đẩy tương hỗ lớn, nên muốn tác dụng với nhau, các hạt này phải có một động năng rất lớn.

Người ta có thể thực hiện phản ứng tổng hợp heli bằng cách tăng vận tốc của triton bằng xyclotron để oanh tạc vào deuteri, nhưng hiệu suất phản ứng rất kém, vì số phản tử được tăng tốc bị hạn chế.

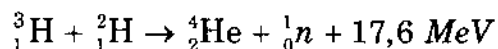
Phản ứng tổng hợp sẽ thuận lợi hơn nếu tất cả những hạt nhân đều có cùng vận tốc lớn, nghĩa là chúng ở trạng thái chuyển động nhiệt. Muốn vậy, người ta phải thực hiện phản ứng ở một nhiệt độ rất cao. Vì vậy phản ứng này được gọi là *phản ứng nhiệt hạt nhân* hay *phản ứng nhiệt hạch*.

Phản ứng nhiệt hạch rất quan trọng nhất là phản ứng tổng hợp các hạt nhân nguyên tử hiđrô để tạo thành heli, vì hiđrô có điện tích bằng 1, lực đẩy tương hỗ nhỏ nhất và do đó, nhiệt độ cần thiết để có phản ứng cũng nhỏ nhất. Ngoài ra vì heli có năng lượng liên kết lớn nên năng lượng toả ra cũng lớn.

Dưới đây là một số thí dụ về phản ứng nhiệt hạch quan trọng :



Phản ứng đặc biệt quan trọng là phản ứng :

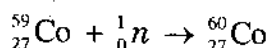


vì phản ứng này xảy ra rất nhanh và dễ dàng.

Muốn cho phản ứng thực hiện được, người ta phải đưa nhiệt độ tới vài triệu độ. Nhiệt độ này có thể đạt được bằng cách cho nổ một quả bom A (bom nguyên tử uran hay plutôni). Một loại bom gọi là bom hiđrô hay bom H được chế tạo theo nguyên tắc này. Chung quanh bom A, người ta đặt một hỗn hợp đơteri và triti. Sau khi quả bom A nổ, trong một thời gian rất ngắn, nhiệt độ có thể lên tới hàng trăm triệu độ. Ở nhiệt độ này, phản ứng tổng hợp trên sẽ được thực hiện. Sức mạnh của bom loại này có thể lớn gấp nghìn lần sức mạnh của bom nguyên tử thường.

Nếu người ta bọc quả bom đó bằng đồng vị $^{238}_{92}\text{U}$ thì năng lượng giải phóng ra có thể lớn hơn nhiều, vì những neutron với một năng lượng bằng 1,1 MeV có thể làm nổ cả $^{238}_{92}\text{U}$. Vì lần lượt xảy ra theo thứ tự ba phản ứng : phân chia ($^{235}_{92}\text{U}$ hay $^{239}_{94}\text{Pu}$), tổng hợp (^4_2He) và phân chia ($^{238}_{92}\text{U}$) nên loại bom này được gọi là bom phân chia – tổng hợp – phân chia (fission – fusion – fission).

Nếu bom H lại được bọc bằng một lớp côban vững bền ($^{59}_{27}\text{Co}$) thì do tác dụng của neutron, côban này sẽ biến thành đồng vị $^{60}_{27}\text{Co}$.

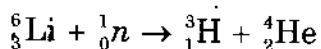


Vì đồng vị $^{60}_{27}\text{Co}$ là chất phóng xạ γ nên sự nguy hiểm của loại bom này gây nên do tia γ tăng lên một cách ghê gớm (bom côban).

Hiện tại người ta chưa sử dụng được năng lượng nhiệt hạch vào mục đích hoà bình. Một trong những nhiệm vụ của khoa học hiện tại là nghiên cứu tìm cách sử dụng nguồn năng lượng này không dưới dạng nổ mà dưới dạng một quá trình tuần tự và điều khiển được trong những lò phản ứng nhiệt hạch nhân.

Muốn xây dựng lò phản ứng nhiệt hạch người ta phải nghĩ đến việc giải quyết những vấn đề căn bản như vấn đề sản xuất triti hoặc đơteri và đặc biệt là vấn đề về nhiệt độ.

Muốn sản xuất triti, hiện nay người ta cho neutron chậm, thu được trong những lò phản ứng nguyên tử bắn phá vào liti :



Tuy nhiên vì triti sản xuất theo phương pháp này rất đắt, nên trong những lò phản ứng nhiệt hạch sau này người ta có thể sử dụng nguyên liệu là đơteri để thực hiện phản ứng nhiệt hạch (phản ứng 1).

Đúng về mặt hiệu quả nhiệt, qua phản ứng nhiệt hạch, nếu thực hiện được, thì một lít nước thường có giá trị tương đương với độ 400 lít dầu hoả và đơteri sản xuất bằng phương pháp điện phân nước chưa đắt bằng 1% giá than.

Khó khăn chủ yếu trong việc thực hiện phản ứng nhiệt hạch trong lò phản ứng nhiệt hạt nhân vẫn là vấn đề nhiệt độ :

- Thực hiện những nhiệt độ hàng chục triệu độ mà không được dùng bom nguyên tử.
- Chế tạo lò phản ứng bằng những nguyên vật liệu có sức chịu đựng ở nhiệt độ lớn.
- Cô lập lớp plasma có nhiệt độ hàng chục triệu độ bên trong với vỏ lò. (Vì nếu tiếp xúc với vỏ lò, plasma sẽ làm lò bốc hơi ngay và ngược lại plasma sẽ bị lạnh, và phản ứng bị dừng lại).

Vì plasma gồm những phần tử tích điện (ion) nên về nguyên tắc, người ta có thể nghĩ đến việc sử dụng một từ trường cực mạnh tạo thành một bức thành vô hình ngăn cách plasma và lớp vỏ lò phản ứng.

Hiện tại người ta đang cố gắng nghiên cứu cách giải quyết các khó khăn cực lớn trên. Hy vọng rằng trong thời gian không lâu lắm, khoa học sẽ thành công trong việc thực hiện các phản ứng nhiệt hạch trong những lò phản ứng nhiệt hạt nhân.

Vì trữ lượng than đá, dầu hoả và uran bị hạn chế (có thể cung cấp năng lượng cho thế giới vào khoảng 200 năm), và ngược lại, nguồn dự trữ đơteri vô cùng lớn, nên phản ứng nhiệt hạt nhân sẽ là nguồn cung cấp năng lượng cho thế giới trong tương lai.

CHƯƠNG XII

MỘT SỐ HẠT CƠ BẢN

§1. Điện tử

(Kí hiệu : 0_1e , e , e^-).

Điện tử (electron) còn được gọi là negatron, là hạt cơ bản quan trọng nhất và được khám phá ra đầu tiên.

Điện tử mang một điện tích nhỏ nhất hay một điện tích sơ đẳng. Điện tích này bằng $6,021 \cdot 10^{-19} C$.

Ở trạng thái nghỉ, điện tử có khối lượng :

$$m_e = m_0 = 9,1091 \cdot 10^{-28} g.$$

Ở trạng thái chuyển động, khối lượng m của điện tử được tính theo hệ thức tương đối của Einstein :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

§2. Pôsitron

(Kí hiệu : 0_1e , e , e^+)

Pôsitron được Anderson tìm thấy trong tia vũ trụ năm 1932.

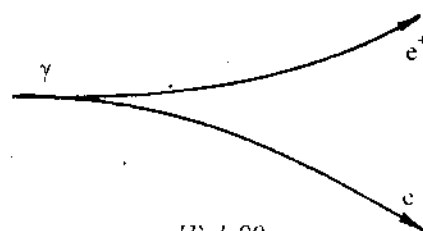
Pôsitron mang một điện tích sơ đẳng dương và có khối lượng bằng khối lượng của điện tử.

Những photon γ với một năng lượng lớn hơn $1,02V$ cũng có khả năng hình thành một điện tử và một pôsitron.

Hiện tượng sinh đôi này được quan sát trong phòng sương mù Wilson.

Nếu photon có năng lượng $h\nu = 2,6 \cdot 10^{-6} eV$ thì người ta thấy tổng số năng lượng cực đại của điện tử và pôsitron có giá trị bằng $1,6 \cdot 10^{-6} eV$.

Hiệu số giữa hai giá trị năng lượng trên sẽ ứng với tổng số khối lượng của hai hạt được hình thành :



Hình 90
Hiện tượng sinh đôi.

$$(m_e + m_{e^+})c^2 = 10^{-6} \text{ eV}$$

Điện tử có khối lượng xấp xỉ bằng $9 \cdot 10^{-28} \text{ g}$. Khối lượng này sẽ ứng với một năng lượng bằng :

$$9 \cdot 10^{-31} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 8,1 \cdot 10^{-14} \text{ J} \\ = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

So sánh kết quả trên, ta thấy khối lượng của pôsitron bằng khối lượng của điện tử.

Khi gặp điện tử, pôsitron dễ bị biến đi để trở thành photon theo quá trình ngược lại với quá trình sinh đôi ở trên :

$$h\nu \rightleftharpoons e^+ + e^-$$

§3. Prôtôn

(Kí hiệu : ${}_1^1p, p, p^+$).

Prôtôn là hạt nhân nguyên tử hiđrô nhẹ (H^+) với điện tích bằng + 1 và khối lượng bằng 1836,12 lần khối lượng của điện tử :

$$m_p = 1836,12 m_e = 1,67252 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Prôtôn được Goldstein tìm ra năm 1886, dưới dạng tia dương cực trong ống phóng điện.

§4. Antiprôtôn

(Kí hiệu : ${}_1^1\bar{p}, \bar{p}$).

Phản tử đối xứng với prôtôn được gọi là antiprôtôn hay prôtôn âm. Antiprôtôn được Segré tìm ra năm 1955 trong tia vũ trụ. Người ta cũng có thể điều chế được antiprôtôn bằng cách cho tác dụng prôtôn với một động năng tương đối lớn ($6,2 \cdot 10^9 \text{ eV}$) vào hạt nhân nguyên tử :

$$p^+ + \text{hạt nhân} \rightarrow \text{hạt nhân}^* + p^+ + p^-$$

(hạt nhân ở trạng thái kích thích có dấu hoa thị *).

Khi gặp hạt nhân nguyên tử, do va chạm, antiprôtôn có thể biến thành những mêson :

$$p^- + \text{hạt nhân} \rightarrow \text{hạt nhân}^* + \mu^+ + \mu^-$$

§5. Nơtron

(Kí hiệu : ${}_0^1n, n$).

Nơtron là phần tử trung hoà điện, nên còn gọi là trung hoà tử. Nơtron được Chadwick tìm ra năm 1932. Khối lượng của nơtron lớn hơn khối lượng của prôtôn một ít :

$$m_n = 1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Với một chu kỳ bán phân huỷ bằng độ một giờ, notron tự phân huỷ thành một proton và một điện tử.

Năng lượng được giải phóng trong quá trình phân huỷ này ứng với hiệu số giữa hai khối lượng Δm :

$$\begin{aligned}\Delta m &= m_n - (m_p + m_e) \\ &= 1,6748 - (1,6725 + 0,0009) = 0,0014 \cdot 10^{-24}g.\end{aligned}$$

§6. Notrinô

(Kí hiệu : 0_0n , ν_0).

Notrinô là phân tử trung hoà điện. Theo kết quả mới nhất thì notrinô có khối lượng rất nhỏ ($< 1/500$ khối lượng điện tử).

Notrinô xuất hiện trong quá trình phóng xạ β . Theo giả thuyết Hideki Yukawa, notrinô cũng xuất hiện trong quá trình biến đổi từ proton sang notron hay ngược lại từ notron sang proton.

§7. Phôtôn

(Kí hiệu : γ , ${}^0_0\gamma$).

Vận tốc chuyển động của phôtôn chính là vận tốc ánh sáng. Ở trạng thái nghỉ, phôtôn không có khối lượng. Ở trạng thái chuyển động, khối lượng của phôtôn được xác định theo hệ thức :

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2}$$

§8. Tia vũ trụ và các hạt mêson và hyperon

Đã từ lâu, người ta đã biết rằng, bầu khí quyển quả đất luôn luôn bị ion hoá. Do nhiều cuộc thí nghiệm, người ta đi đến kết luận là, hiện tượng ion hoá tự nhiên đó do một loại tia từ khoảng không gian của vũ trụ đi tới bầu khí quyển của quả đất gây ra. Tia này được gọi là tia vũ trụ.

Theo những tài liệu hiện tại, tia vũ trụ gồm những phần tử tích điện chuyển động rất nhanh với vận tốc xấp xỉ vận tốc của ánh sáng. Những phần tử tích điện này phần lớn là những proton ngoài ra còn thêm hạt nhân của những nguyên tử nặng hơn, với số điện tích hạt nhân từ 2 đến 28. Vì động năng của những phần tử này rất lớn (từ 10^9 đến 10^{17} eV), nên những tia này có khả năng đâm thâu rất lớn (bằng những máy tăng tốc mới nhất hiện nay : bavatron, cosmatron, synchrocyclotron, người ta mới sản xuất được những hạt có năng lượng từ 10^9 đến 10^{10} eV).

Theo thuyết mới nhất về nguồn gốc tia vũ trụ, thì tia này hình thành do sự nổ của các ngôi sao mới novae và supernovae (tân tinh và siêu tân tinh). Sự nổ này giải toả ra một năng lượng hạt nhân rất lớn. Tia vũ trụ được bắn vào khoảng không gian và một phần rơi vào bầu khí quyển quả đất. Trước khi vào bầu khí quyển, tia vũ trụ này được gọi là *tia sơ cấp*.

Với một động năng rất lớn, khi gặp các nguyên tử trong bầu khí quyển, tia vũ trụ gây nên những phản ứng hạt nhân. Những hạt nhân được bắn ra từ những phản ứng hạt nhân này đến lượt chúng lại có khả năng gây nên những phản ứng khác. Kết quả là hình thành những điện tử, pôsitron, mēson, hyperon v. v... Tất cả những phần tử này hợp lại thành tia vũ trụ *thứ cấp*.

Mēson là những hạt có khối lượng trung gian (mesos = giữa) giữa khối lượng của điện tử m_e và khối lượng của proton $m_p = 1836 m_e$.

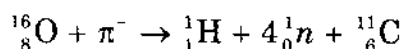
Mēson có nhiều loại (mēson μ , mēson π , mēson K...) với khối lượng và điện tích khác nhau.

Hyperon có khối lượng lớn hơn khối lượng của proton. Hyperon cũng có nhiều loại và có thể có điện tích dương, điện tích âm hay trung tính với khối lượng từ 2000 đến 2600 khối lượng của điện tử.

Theo thuyết Yukawa thì lực liên kết hạt nhân do quá trình hình thành và phân huỷ các mēson. Những mēson này chính là những mēson π .

Mēson π , K và hyperon cũng được điều chế bằng cách cho oanh tạc những proton với một động năng rất lớn (450 MeV đối với mēson π và độ 2 – 3 nghìn triệu electron-von đối với mēson K và hyperon) vào các hạt nhân nguyên tử khác.

Trong việc biến đổi nguyên tố nhân tạo, trong thời gian gần đây, người ta dùng cả mēson và hyperon làm đạn oanh tạc vào các nguyên tử khác, thí dụ cho mēson π bắn phá vào ôxy, người ta được đồng vị ^{11}C :



Một số hạt cơ bản quan trọng được ghi trong bảng 26.

Một số hạt cơ bản

Tên	Kí hiệu	Khối lượng	Điện tích	Mômen spin
Notrinô	ν_e	0	0	1/2
Điện tử	e, e^-	1	-1	1/2
Pôsitron	e^+	1	+1	1/2
Mêson μ	μ	206,7	-1	1/2
Mêson π	$\left\{ \begin{array}{l} \pi^+ \\ \pi^0 \\ \pi^- \end{array} \right.$	273,3	+1	0
		264,3	0	0
		272,8	-1	0
Mêson K^-	K^-	966	-1	0
Prôton	p	1836,12	0	1/2
Notron	n	1838,6	0	1/2
Hyperon Λ	Λ^0	2181	0	1/2
Hyperon Σ	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma^+ \\ \Sigma^0 \\ \Sigma^- \end{array} \right.$	2327	1	1/2
		2340	0	1/2
		2340	-1	1/2
Hyperon Ξ	$\left\{ \begin{array}{l} \Xi^- \\ \Xi^0 \end{array} \right.$	2585	-1	1/2
		2585	0	1/2

Đơn vị khối lượng là khối lượng m_e của điện tử ;

Đơn vị điện tích là điện tích sơ đẳng e_0 .

PHỤ LỤC

1. Các hệ tọa độ cực, tọa độ trụ và tọa độ cầu

a) Hệ tọa độ cực (r, φ)

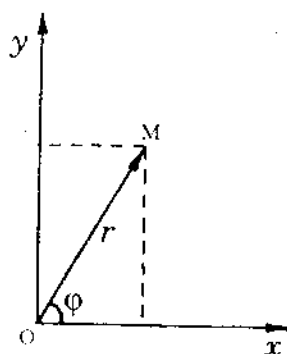
Giữa các tọa độ r, φ (h. 91) và tọa độ x, y có các hệ thức :

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi \\ y = r \sin \varphi \end{cases}$$

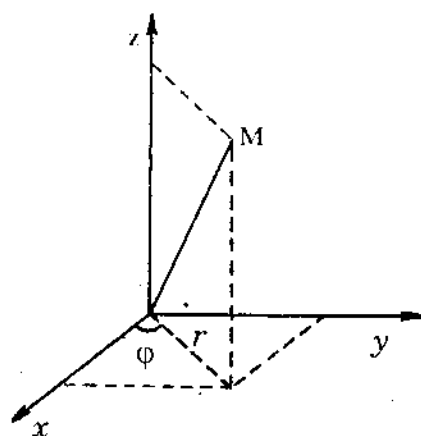
b) Hệ tọa độ trụ (r, z, φ)

Giữa tọa độ trụ (hình 92) và tọa độ Đề-các có các hệ thức :

$$\begin{cases} x = r \cos \varphi \\ y = r \sin \varphi \\ z = z \end{cases}$$



Hình 91
Hệ tọa độ cực



Hình 92
Hệ tọa độ trụ

c) Hệ tọa độ cầu (θ, φ, r)

Giữa tọa độ cầu (hình 93) và tọa độ Đề-các có các hệ thức :

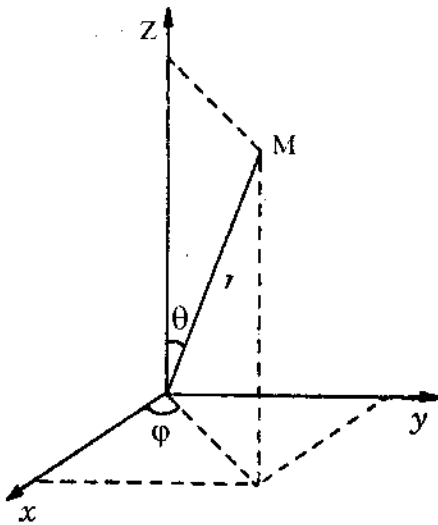
$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

Ngoài ra còn có :

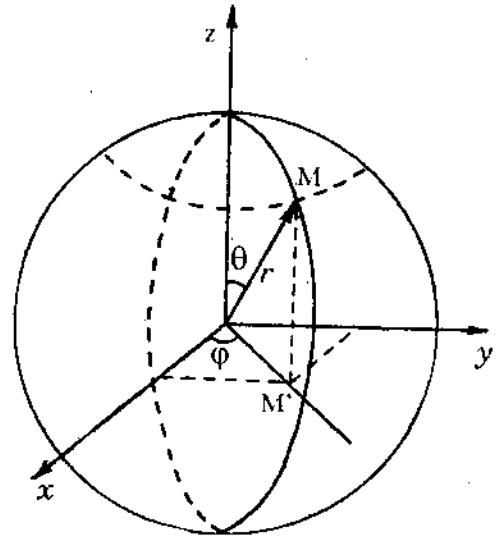
$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi} = \frac{y}{z}$$



a)



b)

Hình 93. Hệ tọa độ cầu

Toán tử Laplace trong hệ tọa độ cầu :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda$$

trong đó, Λ là phần phụ thuộc góc của toán tử Laplace.

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

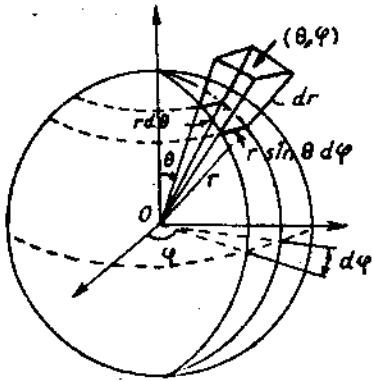
Toán tử mômen động lượng trong hệ tọa độ cầu :

$$\widehat{M}_x = i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cotg \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\widehat{M}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cotg \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\widehat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\widehat{M}^2 = \widehat{M}_x^2 + \widehat{M}_y^2 + \widehat{M}_z^2 = -\hbar^2 \Lambda$$



Hình 94
Nguyên tố góc khối và
nguyên tố thể tích

Toán tử Hamilton trong hệ tọa độ cầu :

$$\widehat{H} = \frac{\widehat{p}_r^2}{2m} + \frac{\widehat{M}^2}{2mr^2} + U$$

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\Lambda}{r^2} \right] + U$$

Các hệ thức khác :

Nguyên tố góc khối $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$.

Nguyên tố thể tích :

$$dV = d\tau = r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = r^2 dr \cdot d\Omega \text{ (h. 94).}$$

2. Phương trình và đa thức Hermite

a) Phương trình Hermite :

Phương trình Hermite có dạng :

$$u''(z) - 2zu'(z) + 2vu(z) = 0$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

b) Đa thức Hermite :

Nghiệm riêng của phương trình Hermite $u(z) = H_v(z)$ với :

$$H_v(z) = (-1)^v e^{z^2} \frac{d^v}{dz^v} e^{-z^2}$$

được gọi là đa thức Hermite bậc v .

Với $v = 0$ và $v = 1$ ta có :

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2z$$

Áp dụng công thức truy chứng :

$$H_v = 2 \{ zH_{v-1} - (v-1)H_{v-2} \}$$

ta có thể tính được các đa thức tiếp theo :

$$H_2 = 4z^2 - 2$$

$$H_3 = 8z^3 - 12z \text{ v. v...}$$

c) Tính chất của đa thức Hermite :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} |H_v(z)|^2 dz = 2^v \cdot v! \sqrt{\pi} = N$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} H_v(z) H_{v'}(z) dz = 0 \text{ với } v \neq v'$$

3. Hàm $\Phi_m(\varphi)$

Hàm $\Phi_m(\varphi)$ là nghiệm của phương trình vi phân :

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

với $\Phi_m(\varphi) = c e^{im\varphi}$

Từ điều kiện chuẩn hoá :

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*(\varphi) \Phi(\varphi) d\varphi = c^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = c^2 \cdot 2\pi = 1$$

ta có : $c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

Như vậy hàm chuẩn hoá có dạng :

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}$$

Từ điều kiện đơn trị, ta có :

$$\begin{aligned} \Phi_m(\varphi) &= \Phi_m(\varphi + 2\pi) \rightarrow c e^{im\varphi} = c e^{im(\varphi + 2\pi)} \rightarrow \\ &\rightarrow c e^{im\varphi} = c e^{im\varphi} \cdot e^{im2\pi} \rightarrow e^{im2\pi} = 1. \end{aligned}$$

hay $\cos 2\pi m + i \sin 2\pi m = 1.$

Muốn vậy, m phải là số nguyên :

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

Hệ hàm $\Phi_m(\varphi)$ là hệ hàm trực giao, chuẩn hoá và đầy đủ.

Hàm $\Phi_m(\varphi)$ và phương trình vi phân được gặp trong bài toán về quay tử có trục quay cứng chắc và trong bài toán H.

4. Phương trình và đa thức Legendre

Phương trình Legendre có dạng :

$$(1-x^2)u'' - 2xu' + l(l+1)u = 0$$

Khi biểu thị x bằng $\cos \theta$ ($1-x^2 = \sin^2 \theta$, $dx = d(\cos \theta)$), phương trình trên trở thành :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{du}{d\theta} \right) + l(l+1)u = 0$$

Điều kiện hữu hạn của u trong khoảng $-1 \leq x \leq 1$ dẫn đến điều kiện :

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

Đa thức Legendre $P_l(x)$ hay $P_l(\xi)$ với $\xi = \cos \theta$ là nghiệm u của phương trình Legendre, có dạng :

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

hay

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} [(\xi^2 - 1)^l]$$

Nếu thay biểu thức $l(l+1)u$ bằng biểu thức

$$\left\{ l(l+1) - \left(\frac{m^2}{1-x^2} \right) \right\} u, \text{ ta có phương trình Legendre mở rộng :}$$

$$(1-x^2)u'' - 2xu' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] u = 0$$

hay

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{du}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] u = 0$$

Nghiệm của phương trình Legendre mở rộng là đa thức Legendre mở rộng $P_l^m(x)$ hay $P_l^m(\cos \theta)$:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

và

$$P_l^m(\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{d^m}{(d \cos \theta)^m} P_l(\cos \theta)$$

hay :
$$P_l^m(\xi) = (1 - \xi^2)^{m/2} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi)$$

Đa thức Legendre chỉ tồn tại với điều kiện

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = 0, 1, 2, \dots, l,$$

với : $-1 \leq x \leq 1.$

Một số đa thức Legendre :

l	m	$P_l^m(x)$	$P_l^m(\cos\theta)$
0	0	$P_0^0 = 1$	$P_0^0 = 1$
1	0	$P_1^0 = x$	$P_1^0 = \cos\theta$
1	1	$P_1^1 = (1 - x^2)^{1/2}$	$P_1^1 = \sin\theta$

Những đa thức Legendre trên chưa phải là những hàm chuẩn hoá như những hàm :

$$\sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(x)$$

và
$$\Theta_{l,m}(\theta) \equiv \pm \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

(với dấu + nếu $m \leq 0$ và dấu $(-1)^m$ nếu $m > 0$) hợp thành những hệ hàm trực chuẩn và đầy đủ.

5. Hàm cầu

Hàm cầu được kí hiệu là $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ có dạng :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \pm \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

với dấu + nếu $m \leq 0$ và dấu $(-1)^m$ nếu $m > 0$,

$$(m = 0, \pm 1, \dots, \pm l)$$

Hàm cầu như vậy là tích của hai hàm $\Phi_m(\varphi)$ và $\Theta_{l,m}(\theta)$:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

Vì những hệ hàm Θ và Φ là những hệ hàm trực chuẩn và đầy đủ nên những hàm cầu cũng lập thành hệ hàm trực chuẩn và đầy đủ.

Hàm cầu thoả mãn phương trình vi phân :

$$\Lambda Y_{l,m} + l(l+1) Y_{l,m} = 0$$

Trong đó, Λ là phần phụ thuộc góc của toán tử Laplace và $l = 0, 1, 2, \dots$

Nếu nhân hai vế với $-\hbar^2$ và lưu ý rằng : $\widehat{M}^2 = -\hbar^2 \Lambda$ ta có :

$$\widehat{M}^2 Y_{l,m} = l(l+1) \hbar^2 Y_{l,m}$$

Điều đó có nghĩa là, hàm cầu là hàm riêng của toán tử bình phương mômen động lượng ứng với những trị riêng :

$$M^2 = l(l+1) \hbar^2$$

Ngoài ra, vì :

$\widehat{M}^2$ giao hoán với $\widehat{M}_z$ nên hàm cầu $Y_{l,m}$ đồng thời cũng là hàm riêng của toán tử

$$\widehat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} :$$

$$\widehat{M}_z Y_{l,m} = M_z Y_{l,m} \quad (1)$$

$$\text{hay} \quad -i\hbar \frac{\partial Y}{\partial \varphi} = M_z Y_{l,m} \quad (2)$$

Mặt khác, vì $Y = \Phi \cdot \Theta$ và $\frac{d\Phi}{d\varphi} = imce^{im\varphi} = im\Phi$

$$\text{hay} \quad \frac{\partial Y}{\partial \varphi} = \Theta \frac{d\Phi}{d\varphi} im\Phi\Theta = imY$$

$$\text{nên} \quad -i\hbar \frac{\partial Y}{\partial \varphi} = m\hbar Y \quad (3)$$

So sánh (3) với (2) ta được biểu thức tính trị riêng của toán tử $\widehat{M}_z$:

$$M_z = m\hbar$$

Và như vậy (1) có thể được viết dưới dạng :

$$\widehat{M}_z Y_{l,m} = m \hbar Y_{l,m}$$

với $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$

Dưới đây là một số hàm cầu quan trọng :

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

6. Phương trình và đa thức Laguerre

Đa thức Laguerre bậc k : $L_k(x)$ có dạng :

$$L_k(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x})$$

Đạo hàm cấp α của đa thức trên gọi là đa thức Laguerre mở rộng :

$$L_k^\alpha(x) = \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} L_k(x) = \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} \left[e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}) \right]$$

Vì $\alpha \leq k$, nên nếu $k = 0, 1, 2, \dots$ thì $\alpha = 0, 1, 2, \dots, k$.

Đa thức Laguerre L_k^α là nghiệm của phương trình Laguerre với dạng :

$$xu'' + (\alpha + 1 - x)u' + (k - \alpha)u = 0$$

Đa thức Laguerre có tính chất :

$$\int_0^{\infty} L_k^{\alpha}(x) \cdot L_k^{\alpha}(x) \cdot x^{\alpha} \cdot e^{-x} dx = \frac{(k!)^3}{(k-\alpha)!} \delta_{kk}.$$

Do đó các hàm :

$$\sqrt{\frac{(k-\alpha)!}{(k!)^3}} e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{\alpha}{2}} L_k^{\alpha}(x)$$

hợp thành một hệ hàm trực chuẩn trong khoảng $(0, \infty)$.

Dưới đây là một số đa thức Laguerre :

$$L_0^0 = 1$$

$$L_1^0 = -x + 1$$

$$L_1^1 = -1$$

$$L_2^0 = x^2 - 4x + 2$$

$$L_2^1 = 2x - 4$$

$$L_2^2 = 2$$

Một số hằng số thông dụng

Hằng số	Kí hiệu	Số có nghĩa	$\pm \Delta x$	Hệ số SI	Hệ CGS
Điện tích sơ đẳng	e_0	1,60210 4,80298	7 20	$\times 10^{-19} \text{C}$	$\times 10^{-20} \text{cm}^1/\text{g}^1/\text{f}$ $\times 10^{-10} \text{cm}^3/\text{g}^1/\text{f}^2 \text{s}^{-1}$ a) b)
Khối lượng nghỉ của điện tử	m_e	9,1091	4	$\times 10^{-31} \text{kg}$	$\times 10^{-28} \text{g}$
Khối lượng nghỉ của proton	m_p	1,67252	8	$\times 10^{-27} \text{kg}$	$\times 10^{-24} \text{g}$
Khối lượng nghỉ của neutron	m_n	1,67482	8	$\times 10^{-27} \text{kg}$	$\times 10^{-24} \text{g}$
Đơn vị khối lượng nguyên tử	u	1,6605		$\times 10^{-27} \text{kg}$	$\times 10^{-23} \text{mol}^{-1}$
Hằng số Avogadro	N_A	6,02296	28	$\times 10^{-23} \text{mol}^{-1}$	$\times 10^4 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Thể tích mol (0°C , 760 mmHg)	V_0	2,24136	30	$\times 10^{-2} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$\times 10^7 \text{éc K}^{-1}$
Hằng số khí	R	8,3143	12	$\times 10^9 \text{J}^\circ \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\times 10^{-16} \text{éc K}^{-1}$
Hằng số Boltzmann	k	1,38054	18	$\times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$	$\times 10 \text{éc K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Hằng số Faraday	F	9,64870	16	$\times 10^4 \text{Cmol}^{-1}$	$\times 10^3 \text{cm}^1/\text{g}^1/\text{mol}^{-1}$ a)
		2,89261	5		$\times 10^{14} \text{cm}^3/\text{g}^1/\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ b)
Hằng số Planck	h	6,6256	5	$\times 10^{-34} \text{J.s}$	$\times 10^{-27} \text{éc.s}$
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	1,05450	7	$\times 10^{-34} \text{J.s}$	$\times 10^{-27} \text{éc.s}$
Hằng số Rydberg	R_H	1,09677576	5	$\times 10^7 \text{m}^{-1}$	$\times 10^5 \text{cm}^{-1}$
Manhétôn Bohr	μ_B	9,2732	6	$\times 10^{-24} \text{J.T}^{-1}$	$\times 10^{-21} \text{ecG}^{-1}$ a)
Bán kính Bohr	a_0	5,29167	7	$\times 10^{-11} \text{m}$	$\times 10^{-9} \text{cm}$
Vận tốc ánh sáng trong chân không	c	2,997925	3	$\times 10^8 \text{m s}^{-1}$	$\times 10^{10} \text{cm s}^{-1}$

a) Hệ CGSm

b) Hệ CGSe

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Bảng chuyển các giá trị năng lượng

Đơn vị	éc	J	kWh	cal	eV	Mev	g
éc (éc)	1	10^7	$2,78.10^{-14}$	$2,39.10^{-8}$	$6,25.10^{11}$	$6,25.10^5$	$1,11.10^{-21}$
jun (J)	10^7	1	$2,78.10^{-7}$	0,239	$6,25.10^{18}$	$6,25.10^{12}$	$1,11.10^{-14}$
kilôoát giờ (kWh)	$3,06.10^{13}$	$3,60.10^6$	1	$8,63.10^5$	$2,26.10^{25}$	$2,26.10^{19}$	$4,00.10^{-8}$
calo (cal)	$4,18.10^7$	4,18	$1,15.10^{-6}$	1	$2,62.10^{13}$	$2,62.10^{13}$	$4,65.10^{-14}$
electron-vôn(eV)	$1,60.10^{-12}$	$1,60.10^{-19}$	$4,45.10^{-26}$	$3,82.10^{-20}$		10^{-6}	$1,78.10^{-33}$
mêgaelectron-vôn(MeV)	$1,60.10^{-6}$	$1,60.10^{-13}$	$4,45.10^{-20}$	$3,82.10^{-14}$	10^{-6}	1	$1,78.10^{-27}$
gam(g)	9.10^{20}	9.10^{13}	$2,50.10^7$	$2,15.10^{13}$	$5,26.10^{32}$	$5,62.10^{26}$	1
kilôgam mét(kgm)	$9,81.10^7$	9,81	$2,76.10^{-6}$	2,34			

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lutz Zülicke.

Hoá học lượng tử, tập I (tiếng Đức), Berlin, 1973.

2. Heinzwener Preuss

Hoá học lượng tử cho các nhà hoá học, (tiếng Đức) Leipzig, 1966

3. J. Fabian, G. Grossman, G. Haucke, H.W. Kammer.

Cấu tạo và liên kết (tiếng Đức), Leipzig, 1971.

4. W.M. Tatewski.

Cơ học lượng tử và lý thuyết về cấu tạo phân tử (tiếng Đức), Leipzig, 1968.

5. Eyring, Waller, Kimball.

Hoá học lượng tử (tiếng Anh), London, 1957.

6. Walter Kauzmann.

Hoá học lượng tử (tiếng Anh), London, 1957.

7. Blôkinxép.

Những cơ sở của cơ học lượng tử, Hà Nội, 1963.

8. G. Pannellier.

Hoá lý đại cương (tiếng Pháp), Paris, 1969.

9. Harry B. Gray.

Những điện tử và liên kết hoá học (tiếng Pháp), Paris, 1969.

10. Nguyễn Đình Huế.

Hoá lý (Phần cấu tạo nguyên tử), Hà Nội, 1963.

11. R. Brdicka.

Những cơ sở của hoá lý (tiếng Đức), Berlin, 1958.

12. Đào Đình Thúc.

Cấu tạo nguyên tử (tài liệu in rônêô), Đại Học Tổng Hợp, 1962.

13. Oskar Scholz.

Vật lý nguyên tử, tập II, Hà nội, 1968.

14. E.V. Spônxi.

Vật lý nguyên tử, tập II, Hà Nội, 1967.

15. Grimsell.

Giáo trình vật lý (tiếng Đức), Leipzig, 1959.

16. Hollcman Wiberg.

Giáo trình hoá vô cơ (tiếng Đức), Berlin, 1955.

17. Margenan, Murphy.

Toán học cho vật lý và hoá học (tiếng Đức), Leipzig, 1964.

MỤC LỤC

Lời nói đầu

Trang

3

PHẦN THỨ NHẤT

NGUYÊN TỬ

Chương I

KHÁI QUÁT VỀ NGUYÊN TỬ

§1. Nguyên tử.	5
§2. Khối lượng nguyên tử và kích thước nguyên tử.	8
I. Hệ thống khối lượng nguyên tử, phân tử.	8
II. Kích thước nguyên tử.	11
§3. Sự phát minh ra tia âm cực và tia dương cực.	12
I. Sự phát minh ra tia âm cực	12
II. Sự phát minh ra tia dương cực	15
§4. Sự phát minh ra tia Rơnghen và các tia phóng xạ.	16
I. Sự phát minh ra tia rơnghen (tia X)	16
II. Sự phát minh ra các tia phóng xạ α , β , γ .	17
§5. Định luật liên hệ giữa khối lượng và năng lượng, giữa khối lượng và vận tốc của hạt chuyển động.	18

Chương II

VẬT LÝ HỌC KINH ĐIỂN VÀ MẪU NGUYÊN TỬ RUTHERFORD (1911)

§1. Mở đầu	19
§2. Khái quát về cơ học kinh điển	20
§3. Khái quát về dao động và sóng	29
I. Chuyển động tuần hoàn.	29
II. Dao động.	29
III. Sóng.	32
IV. Phương trình sóng.	34
V. Nhóm sóng và vận tốc sóng	37
§4. Đại cương về bức xạ điện từ và quang phổ	38
§5. Mẫu nguyên tử Rutherford (1911)	43

Chương III

THUYẾT LƯỢNG TỬ NĂNG LƯỢNG, LƯỢNG TỬ ÁNH SÁNG VÀ THUYẾT NGUYÊN TỬ BOHR – SOMMERFELD

§1. Thuyết lượng tử năng lượng Planck (1900)	46
I. Quang phổ bức xạ của vật tuyệt đối đen	46
II. Sự “khủng hoảng tử ngoại”	48
III. Thuyết lượng tử Planck	49
§2. Thuyết hạt và tính chất nhị nguyên tử ánh sáng.	51
I. Thuyết lượng tử ánh sáng của Einstein (1905).	51
II. Thuyết lượng tử ánh sáng và hiệu ứng quang điện. Phương trình Einstein.	53
III. Thuyết lượng tử ánh sáng và hiệu ứng Compton.	56
IV. Tính chất nhị nguyên của ánh sáng.	58
§3. Thuyết nguyên tử Bohr (1913)	60
I. Những tiên đề Bohr.	60
II. Mẫu nguyên tử hydro của Bohr	62
III. Quang phổ (phát xạ) nguyên tử của hydro	64
IV. Những ion giống hydro và quang phổ của chúng	68
V. Thuyết Bohr và hệ nhiều điện tử. Quang phổ quang học, quang phổ ronghen	69
VI. Nguyên lý tương ứng của Bohr	72
§4. Thuyết quỹ đạo elip của sommerfed (1916)	74
I. Quỹ đạo elip của Sommerfed (1916).	74
II. Hiệu ứng Zeeman, hiệu ứng Stark và sự lượng tử hóa không gian. Số lượng tử m_l	79
III. Số lượng tử spin m_s	81
§5. Thành công và hạn chế của thuyết Bohr-Sommerfeld	82

Chương IV

CƠ HỌC LƯỢNG TỬ VÀ CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

§1. Khái niệm cơ sở về cơ học lượng tử.	85
I. Mở đầu	85
II. Sóng vật chất De Broglie.	87

III. Hệ thức bất định Heisenberg.	92
IV. Hàm sóng.	94
V. Toán tử.	96
1. Định nghĩa.	96
2. Tổng các toán tử.	97
3. Tích các toán tử.	97
4. Luỹ thừa của toán tử.	98
5. Toán tử tuyệt tính.	98
6. Các hàm riêng và vị trí riêng của toán tử.	99
7. Những định lý về hàm riêng của toán tử tuyệt tính.	102
8. Toán tử tuyến tính tự liên hợp.	104
9. Hàm riêng và trị riêng của toán tử tự liên hợp.	105
10. Hệ hàm trực chuẩn.	106
11. Hệ hàm đầy đủ	108
VI. Biểu diễn các đại lượng cơ học bằng toán tử.	109
VII. Những trị riêng của toán tử và các giá trị khả dĩ của các đại lượng cơ học.	110
VIII. Giá trị trung bình của một đại lượng cơ học.	112
IX. Những trạng thái mà ở đấy đại lượng cơ học L có giá trị xác định.	113
X. Xác xuất để một đại lượng L có một giá trị L_n .	115
XI. Điều kiện để các đại lượng cơ học có giá trị đồng thời xác định.	117
XII. Sự biến đổi các trạng thái và các đại lượng cơ học theo thời gian.	119
1. Phương trình Schroedinger.	119
2. Sự bảo toàn số hạt.	122
3. Trạng thái dừng..	123
4. Sự biến đổi các đại lượng cơ học theo thời gian.	125
5. Các phương trình chuyển động trong cơ học lượng tử. Định lý Ehrenfest.	129
XIII. Vài bài toán ứng dụng.	130
1. Hạt tự do.	130
2. Hạt trong hộp thuế.	130
3. Quay tử với trục quay cứng nhắc.	131
4. Dao động điều hoà tuyến tính.	136
§2. Điện tử trong nguyên tử.	138
I. Chuyển động trong trường xuyên tâm.	142
1. Khái quát.	142

2. Các hệ thức và biến thức toán học quan trọng trong hệ tọa độ cầu.	143
3. Phương trình bán kính và phương trình góc.	144
II. Điện tử trong nguyên tử hydro và những ion có một điện tử	145
1. Khái quát.	145
2. Moment động lượng và hàm góc.	146
3. Hàm bán kính và các mức năng lượng trong nguyên tử hydro	151
4. Những orbital trong nguyên tử hydro và những ion giống hydro 193	155
5. Spin của điện tử	
6. Tóm tắt về ý nghĩa các số lượng tử trong nguyên tử.	164
7. Các mức năng lượng và quang phổ hydro.	167
III. Điện tử trong nguyên tử phức tạp	171
1. Những trạng thái của lớp vỏ điện tử	171
2. Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình trường xuyên tâm.	173
a) Các trạng thái đơn điện tử.	173
b) Sự phân bố các hạt điện tử trên các orbital đơn điện tử.	174
c) Những phương pháp xác định các orbital nguyên tử.	179
3. Trạng thái nguyên tử	184
4. Quang phổ phát xạ nguyên tử.	190

Chương V

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ TRONG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN MENDELEEV

§1. Khái quát về định luật tuần hoàn và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố	196
§2. ý nghĩa của sự phát minh ra định luật tuần hoàn.	197
§3. Cấu trúc của hệ thống tuần hoàn các nguyên tố.	197
§4. Cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố.	198

Chương VI

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ TÍNH CHẤT CÁC NGUYÊN TỐ.

§1. Năng lượng ion hoá và ái lực điện tử.	211
§2. Bán kính nguyên tử và bán kính ion.	215

Chương VII
ĐẠI CƯƠNG VỀ HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

§1. Thành phần của hạt nhân	219
§2. Lực liên kết trong hạt nhân	220
§3. Spin hạt nhân.	220
§4. Những đặc trưng của hạt nhân và số khối nguyên tử.	223
I. Điện tích hạt nhân.	223
II. Khối lượng của hạt nhân và số khối nguyên tử.	223
III. Bán kính và tỷ trọng hạt nhân.	223

Chương VIII
ĐỒNG VỊ

§1. Đồng vị, đồng lượng	225
§2. Xác định khối lượng các đồng vị	225
I. Phương pháp quang phổ	225
II. Phương pháp Thomson: phân tích tia dương cực và xác định các đồng vị.	227
III. Khối phổ ký Aston.	231
IV. Khối phổ ký Dempster.	232
§3. Đồng vị của hydro và các hợp chất của chúng.	233
§4. Các phương pháp tách đồng vị.	235
§5. Thành phần đồng vị của các nguyên tố trong tự nhiên	238
§6. Ứng dụng đồng vị làm chỉ thị phản ứng.	238

Chương IX
NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT HẠT NHÂN

§1. Hiện tượng hụt khối lượng và năng lượng liên kết hạt nhân.	243
§2. Năng lượng liên kết riêng và tính chất vững bền của hạt nhân.	244

Chương X

SỰ BIẾN ĐỔI NGUYÊN TỐ VÀ HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

§1. Sự phát minh ra hiện tượng phóng xạ.	247
§2. Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên.	248
I. Định luật chuyển dịch.	248
II. Các họ phóng xạ.	253
§3. Các tia phóng xạ.	254
I. Năng lượng các tia phóng xạ.	255
II. Tác dụng của các tia phóng xạ vào vật chất.	255
III. Các phương pháp xác định và đo cường độ của tia phóng xạ.	256
§4. Động học những quá trình phóng xạ.	258
I. Chu kỳ bán huỷ.	258
II. Cân bằng phóng xạ.	259
III. Phương pháp định tuổi các khoáng vật.	261
§5. Năng lượng giải phóng trong quá trình phóng xạ.	261

Chương XI

SỰ BIẾN ĐỔI CÁC NGUYÊN TỐ VÀ HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ NHÂN TẠO

§1. nguyên tắc biến đổi nhân tạo hạt nhân.	262
§2. Hiện tượng phóng xạ nhân tạo.	262
§3. Máy tăng tốc cyclotron.	263
§4. Các loại phản ứng hạt nhân.	265
§5. Phản ứng đơn giản.	266
I. Bắn phá hạt nhân bằng tia α	266
II. Bắn phá hạt nhân bằng hạt hydro: ${}^1_1\text{H}^+$ hay ${}^2_1\text{D}^+$.	268
III. Bắn phá hạt nhân bằng hạt nhân neutron.	269
IV. Sự oanh tạc hạt nhân bằng tia γ .	270
§6. Phản ứng phân tán hạt nhân.	271
§7. Phản ứng phân chia hạt nhân.	271
§8. Phản ứng hạt nhân dây chuyền có điều khiển.	273

§9. Phản ứng hạt nhân dây chuyền tự phát. 275

§10. Phản ứng nhiệt hạch. 276

Chương XII

MỘT SỐ HẠT CƠ BẢN

§1. Điện tử 280

§2. Pôsitron. 280

§3. Prôtôn. 281

§4. Antiprôtôn. 281

§5. Nơtron. 281

§6. Nơtrino. 282

§7. Photon. 282

§8. Tia vũ trụ và các hạt mêson và hyperon. 282

Phụ lục 285

Tài liệu tham khảo. 296

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập nội dung:

NGUYỄN VĂN THOẠI

Trình bày bìa:

TÀO THANH HUYỀN

Sửa bản in:

NGUYỄN VĂN THOẠI

Chế bản:

LÊ THỊ ANH TÚ

CẤU TẠO NGUYÊN TỬ VÀ LIÊN KẾT HÓA HỌC - TẬP I

Mã số : PHK01b6 - DAI

In 1.000 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.

Số xuất bản: 04-2006/CXB/231-1860/GD

In xong và nộp lưu chiểu quý I/2006.



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC - DẠY NGHỀ
HEVOBCO

Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội

TÌM ĐỌC SÁCH THAM KHẢO MÔN HOÁ HỌC CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Cơ sở lý thuyết các quá trình Hoá học | Vũ Đăng Độ |
| 2. BT Cơ sở lý thuyết các quá trình Hoá học | Vũ Đăng Độ |
| 3. Hoá học các hợp chất dị vòng | Nguyễn Minh Thảo |
| 4. Hoá Li – Tập 1, 2, 3 | Trần Văn Nhân (C. biên) |
| Tập 4 | Nguyễn Văn Tuế |
| 5. Bài tập Hoá Li | Trần Hiệp Hải |
| 6. Giáo trình Hoá Lí – Tập 1, 2 | Nguyễn Đình Huế |
| 7. Hoá học Hữu cơ – Tập 1 | Nguyễn Hữu Đinh |
| Tập 2, 3 | Đỗ Đình Răng |
| 8. Bài tập Hoá hữu cơ | Nguyễn Hữu Đinh |
| 9. Hoá học các hợp chất dị vòng | Nguyễn Minh Thảo |
| 10. Động học và xúc tác | Nguyễn Đình Huế |
| 11. Hoá học đại cương | Nguyễn Đình Chi |
| 12. Hoá học đại cương (Cao đẳng) | Lê Mậu Quyền |
| 13. Bài tập Hoá học đại cương (Cao đẳng) | Lê Mậu Quyền |
| 14. Một số phản ứng Hoá vô cơ | Nguyễn Duy Ái |
| 15. Phương pháp dạy – học Hoá ở trường PTTH | Nguyễn Xuân Trường |
| 16. 400 BT hoá học THCS | Nguyễn Hữu Thạc |

Bạn đọc có thể tìm mua tại các Công ti Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các Cửa hàng sách của Nhà xuất bản Giáo dục:

Tại Hà Nội : 25 Hàn Thuyên, 81 Trần Hưng Đạo, 187B Giảng Võ, 23 Tràng Tiền.

Tại Đà Nẵng : 15 Nguyễn Chí Thanh.

Tại Thành phố Hồ Chí Minh : 240 Trần Bình Trọng, Quận 5.



Giá: 35.000đ