

Nguyên tử hydro và orbital nguyên tử

Lý Lê

Ngày 2 tháng 11 năm 2009

Tóm tắt nội dung

Nguyên tử hydro là một trong số rất ít những hệ nhiều hạt tương tác lẫn nhau mà phương trình Schrödinger của nó có thể được giải một cách chính xác. Schrödinger đã sử dụng nguyên tử hydro để minh họa lý thuyết mới của ông. Hơn nữa, những kết quả thu được từ việc giải bài toán nguyên tử hydro còn được là cơ sở để khảo sát những nguyên tử, phân tử phức tạp hơn.

1 Hydro và nguyên tử giống hydro

Nguyên tử hydro gồm có một proton và một electron. Nếu gọi e là điện tích của proton ($e = +1,6 \cdot 10^{-19}C$), thì điện tích của electron là $-e$. Thay vì chỉ khảo sát nguyên tử hydro, chúng ta sẽ xử lý một vấn đề tổng quát hơn đó là *nguyên tử giống hydro* (hydrogen-like atom). Nghĩa là, chúng ta sẽ khảo sát những hệ gồm một electron và hạt nhân có điện tích là Ze . Khi $Z = 1$, ta có nguyên tử hydro; $Z = 2$, ta có ion He^+ ; khi $Z = 3$, ta có ion Li^{2+}, \dots

Nguyên tử giống hydro là hệ cơ bản nhất trong hóa lượng tử. Đối với những hệ nhiều nguyên tử và có hơn một electron, chúng ta không thể tìm được lời giải chính xác cho phương trình Schrödinger vì có sự tương tác giữa các electron. Trong phép gần đúng thấp nhất, chúng ta bỏ qua sự tương tác này, khảo sát các electron một cách độc lập. Hàm sóng của nguyên tử nhiều electron xấp xỉ bằng tích các hàm sóng một electron (hàm sóng của nguyên tử giống hydro). Hàm sóng một electron được gọi là *orbital*. Một orbital cho một electron trong một nguyên tử được gọi là orbital nguyên tử. Như vậy, *orbital nguyên tử* (AO) là biểu thức toán học mô tả sự chuyển động của một electron trong nguyên tử. Các AO sẽ được dùng để xây dựng những hàm sóng gần đúng cho các nguyên tử nhiều electron cũng như cho các phân tử.

Gọi (x, y, z) là tọa độ tương đối của electron so với hạt nhân và r là khoảng cách. Ta có

$$\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z; \quad r = |\mathbf{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (1)$$

Theo định luật Coulomb, thế năng tương tác $V(r)$ giữa hạt nhân và electron trong hệ SI là

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

Với ϵ_0 là hằng số điện môi. Trong hệ SI, m là đơn vị của chiều dài, J là đơn vị của năng lượng, C là đơn vị của điện tích. Trong hệ đơn vị gaussian CGS, $V(r)$ được viết như sau

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (3)$$

với cm là đơn vị của chiều dài, erg là đơn vị của năng lượng, $stat$ (*stat-coulomb*) là đơn vị của điện tích. Sau đây, chúng ta biểu diễn $V(r)$ như sau

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

với $e' = e$ trong hệ CGS và $e' = \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0}}$ trong hệ SI.

Vì thế năng của hệ hai hạt như trên chỉ phụ thuộc vào tọa độ tương đối của chúng nên ta có thể tách một bài toán cho hai hạt thành hai bài toán cho một hạt. Khối lượng rút gọn của hệ là

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \approx m_e \quad (5)$$

với m_e, m_N là khối lượng của electron và của hạt nhân. Đối với hệ hai hạt, ta có hai kiểu chuyển động là chuyển động tịnh tiến của cả hệ trong không gian và chuyển động tương đối giữa các hạt. Ở đây, chúng ta chỉ xét chuyển động thứ hai.

Sự chuyển động tương đối giữa electron và hạt nhân trong trường thế năng $V(r) = -\frac{Ze'^2}{r}$ giống như sự chuyển động của một hạt có khối lượng rút gọn μ . Vì hàm thế năng V chỉ phụ thuộc vào r nên ta xem đây là bài toán trường xuyên tâm. Toán tử Hamiltonian cho sự chuyển động này là

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze'^2}{r} \quad (6)$$

Trong đó

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

là động năng của hệ. Trong hệ tọa độ cầu, ta có

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{L}^2$$

Do đó, phương trình Schrödinger cho nguyên tử hydro là

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E\psi \quad (7)$$

với

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (8)$$

Hàm điều hòa cầu $Y(\theta, \varphi)$ là các đặc hàm chung của \widehat{L}^2 và \widehat{L}_z . Thế (8) vào (7), ta được

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[R''(r) + \frac{2}{r} R'(r) \right] + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r) - \frac{Ze^2}{r} R(r) = ER(r) \quad (9)$$

Để đơn giản, ta đặt

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (10)$$

và viết lại (9) như sau

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left[\frac{2E}{ae^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (11)$$

Để xác định R , đầu tiên chúng ta tìm nghiệm tiệm cận R_∞ , tương tự như bài toán dao động điều hòa. Khi $r \rightarrow \infty$, phương trình (11) trở thành

$$R''_\infty + \frac{2E}{ae^2} R_\infty = 0 \quad (12)$$

Nghiệm của phương trình trên là

$$R_\infty = Ne^{-\alpha r} \quad (13)$$

với N là hằng số và

$$\alpha = \sqrt{-\frac{2E}{ae^2}} \quad (14)$$

Nghiệm đầy đủ của (11) là tích của nghiệm tiệm cận R_∞ và một hàm $K(r)$

$$R(r) = Ne^{-\alpha r} K(r) = e^{-\alpha r} H(r) \quad (15)$$

Chú ý hằng số N đã được nhân vào $K(r)$.

Từ (15), ta có

$$R' = e^{-\alpha r} (H' - \alpha H); \quad R'' = e^{-\alpha r} (H'' - 2\alpha H' + \alpha^2 H) \quad (16)$$

Thế kết quả trên vào (11), sau đó rút gọn, ta được

$$r^2 H'' + (2r - 2\alpha r^2) H' + [(2Za^{-1} - 2\alpha)r - l(l+1)] H = 0 \quad (17)$$

Ta thấy, phương trình vi phân trên có dạng

$$p(r)H''(r) + q(r)H'(r) + u(r)H(r) = 0 \quad (18)$$

Đây là phương trình vi phân thuần nhất bậc hai với các hệ số là những đa thức đều chứa r . Khi đó nghiệm chuỗi lũy thừa của nó như sau

$$H(r) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^{j+s} = r^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j = r^s M(r) \quad (19)$$

với b_j ($j = 0, 1, 2, \dots$) và s là một số nguyên. Giá trị của s phải được chọn sao cho b_0 không bằng zero. Lấy đạo hàm bậc nhất và bậc hai của $H(r)$ rồi thế vào (17), ta thu được

$$r^2 M'' + \left[(2s+2)r - 2\alpha r^2 \right] M' + \left[s^2 + s + (2Za^{-1} - 2\alpha - 2\alpha s)r - l(l+1) \right] M = 0 \quad (20)$$

Để chọn được s , chúng ta xét (20) khi $r = 0$. Từ (19), ta có

$$M(0) = b_0; \quad M'(0) = b_1; \quad M''(0) = 2b_2 \quad (21)$$

Như vậy, khi $r = 0$, (20) trở thành

$$b_0(s^2 + s - l^2 - l) = 0 \quad (22)$$

Vì b_0 không thể bằng zero, nên

$$(s^2 + s - l^2 - l) = 0 \quad (23)$$

Đây là phương trình bậc hai với ẩn số là s . Nghiệm của nó như sau

$$s = l; \quad s = -(l+1) \quad (24)$$

Với trường hợp $s = -(l+1)$, ta thấy

$$H(r) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^{j+s} = b_0 r^{-(l+1)} + b_1 r^{-l} + b_2 r^{-l+1} + \dots \quad (25)$$

không hội tụ tại gốc tọa độ. Do đó, chỉ nghiệm $s = l$ được chấp nhận. Chúng ta có thành phần bán kính

$$R(r) = e^{-\alpha r} r^l M(r) \quad (26)$$

Khi $s = l$, phương trình (20) trở thành

$$rM'' + (2l+2-2\alpha r)M' + (2Za^{-1} - 2\alpha - 2\alpha l)M = 0 \quad (27)$$

Ta có

$$M(r) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j$$

$$M'(r) = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) b_{j+1} r^j$$

$$M''(r) = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) j b_{j+1} r^{j-1}$$

Thế những phương trình này vào (27), ta được

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[j(j+1)b_{j+1} + 2(l+1)(j+1)b_{j+1} + (2Za^{-1} - 2\alpha - 2\alpha l - 2\alpha j)b_j \right] r^j = 0 \quad (28)$$

Từ đó, ta có công thức hồi qui

$$b_{j+1} = \frac{2(\alpha + \alpha l + \alpha j - Za^{-1})}{j(j+1) + 2(l+1)(j+1)} b_j \quad (29)$$

Để thành phần góc $R(r)$ xác định khi $r \rightarrow \infty$ thì (29) phải bằng zero khi j đạt đến một giá trị k nào đó; nghĩa là, khi $j = k$ thì ta có $b_{k+1} = 0$. Điều này tương đương với đa thức nhân với b_k trong (29) bị triệt tiêu

$$2(\alpha + \alpha l + \alpha k - Za^{-1}) = 0 \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

hay

$$\alpha(k + l + 1) = Za^{-1} \quad (30)$$

Đặt

$$n = k + l + 1 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (31)$$

Như vậy, l có giá trị từ 0 đến $n - 1$, vì

$$l = n - k - 1 \leq n - 1 \quad (32)$$

Phương trình (30) trở thành

$$\alpha n = Za^{-1} \quad (33)$$

với $\alpha = \sqrt{-\frac{2E}{ae'^2}}$ và $a = \frac{\hbar^2}{\mu e'^2}$, nên

$$E_n = -\frac{Z^2 e'^2}{n^2 2a} = -\frac{Z^2 \mu e'^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (34)$$

Đây là những mức năng lượng ở trạng thái liên kết (bound-states) của nguyên tử giống hydro. Ta thấy chúng có giá trị âm và gián đoạn.

Một số kết luận

Hàm sóng ở trạng thái tĩnh của nguyên tử giống hydro là

$$\psi_{nlm_l}(r) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (35)$$

và được đặc trưng bởi ba số lượng tử n, l, m_l . Chúng thỏa mãn điều kiện là đặc hàm chung của \hat{H} , \hat{L}^2 và \hat{L}_z

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{nlm_l}(r) &= E_n\psi_{nlm_l}(r) \\ \hat{L}^2\psi_{nlm_l}(r) &= l(l+1)\hbar^2\psi_{nlm_l}(r) \\ \hat{L}_z\psi_{nlm_l}(r) &= m_l\hbar\psi_{nlm_l}(r) \end{aligned}$$

Nghĩa là, trạng thái ψ_{nlm_l} có năng lượng $E = E_n$, bình phương mô-men góc $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ và thành phần z của mô-men góc $L_z = m_l\hbar$.

Năng lượng E của hệ chỉ phụ thuộc vào số lượng tử n . Tuy nhiên, trạng thái ψ phụ thuộc vào cả n, l, m_l

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m_l &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

Do đó, với mỗi giá trị n (ứng với một mức năng lượng) sẽ có n giá trị l ; $2l+1$ giá trị m_l . Ví dụ, khi $n = 2$ thì $l = 0, 1$. Với $l = 0$, ta có một hàm sóng ứng với $m_l = 0$; với $l = 1$, ta có ba hàm sóng ứng với $m_l = -1, 0, +1$. Nghĩa là với $n = 2$, có tất cả bốn hàm sóng với cùng mức năng lượng. Tương tự, nếu $n = 3$ thì số hàm sóng cùng mức năng lượng là

$$1(l = 0, m_l = 0) + 3(l = 1, m_l = 0, \pm 1) + 5(l = 2, m_l = 0, \pm 1, \pm 2) = 9$$

Một cách tổng quát, nếu không xét yếu tố spin, thì với mỗi giá trị n sẽ có tất cả là n^2 hàm sóng ψ_{nlm_l} khác nhau. Như vậy, bậc suy biến của mức năng lượng E_n là n^2

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \sum_{k=1}^n [2(k-1)+1] = 2 \sum_{k=1}^n (k-1) + \sum_{k=1}^n 1 = n^2$$

Số lượng tử n được gọi là số lượng tử chính, xác định giá trị năng lượng E_n ; l được gọi là số lượng tử góc hay số lượng tử orbital (azimuthal quantum number hay orbital quantum number), xác định độ lớn của mô-men góc L và quyết định hình dáng của các orbital; m_l là số lượng tử từ, xác định độ lớn của L_z , hay độ lớn của mô-men góc trên trục z . Các đặc trị E_n mô tả các mức năng lượng được phép của nguyên tử. Chúng có giá trị âm bởi vì electron ở trạng thái liên kết. Khi $n \rightarrow \infty$, thì $E_\infty \rightarrow 0$, và electron trở thành hạt tự do.

2 Quang phổ nguyên tử

Electron trong nguyên tử ở trạng thái n_i có thể hấp thụ năng lượng (ví dụ khi tiếp xúc với bức xạ điện từ) và nhảy lên trạng thái có mức năng lượng n_j cao hơn (trạng thái kích thích). Sau một thời gian, electron trở về mức năng lượng n_f thấp hơn n_j . Trong quá trình đó, electron sẽ phát ra một photon có năng lượng là

$$E_\gamma = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_j - E_f \quad (36)$$

Suy ra

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_j - E_f}{hc} \quad (37)$$

Ví dụ, đối với nguyên tử hydro ($Z = 1$), khi electron chuyển từ trạng thái kích thích thứ 1 ($n = 2$) về trạng thái cơ bản $n = 1$, ta có

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{e'^2}{2ahc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (38)$$

với $R_H = 109.677,58 \text{ cm}^{-1}$ là hằng số Rydberg của hydro; $\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$ được gọi là số sóng. Sau đây là hằng số Rydberg của một số nguyên tử giống hydro

Nguyên tử	$R \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
^1H	109.677,58
^2H	109.707,42
$^4\text{He}^+$	109.722,26
$^7\text{Li}^{2+}$	109.728,72
$^9\text{Be}^{3+}$	109.737,31

Khi khảo sát phổ phát xạ của các đám mây hydro bị ion hóa, ta thấy có 4 vạch phổ rất đặc biệt trong vùng khả kiến đó là vạch đỏ (vạch $H\alpha$) tại 656 nm ; vạch xanh lá cây tại 486 nm ; vạch tím xanh tại 434 nm ; vạch tím tại 410 nm . Điều này có thể giải thích như sau.

Năng lượng được phép (eV) của nguyên tử hydro

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e'^4}{2n^2 \hbar^2} = -13,6 \frac{1}{n^2} \quad (39)$$

Ở trạng thái cơ bản ($n = 1$), thì

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Từ (36), tần số của sự chuyển dịch $j \rightarrow f$ là

$$h\nu_{jf} = E_j - E_f = -13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

Nếu ta sử dụng hằng số Plank $h = 0,414 \cdot 10^{-14} \text{ eV}\cdot\text{s}$, thì

$$\nu_{jf} = 3,29 \cdot 10^{15} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \text{ s}^{-1} \quad (40)$$

Độ dài sóng tương ứng là

$$\lambda_{jf} = \frac{c}{\nu_{jf}} = 91,2 \frac{n_j^2 n_f^2}{n_j^2 - n_f^2} \text{ nm} \quad (41)$$

Sự chuyển dịch xuống trạng thái cơ bản: *dãy Lyman*

Nếu electron từ các trạng thái $n_j = 2, 3, 4, \dots$ về trạng thái cơ bản $n_f = 1$, các vạch phổ phát xạ nằm trong vùng có độ dài sóng

$$\lambda_{j \rightarrow 1} = 91,17 \text{ nm} \rightarrow 121,56 \text{ nm}$$

Đây là độ dài sóng của các bức xạ điện từ thuộc vùng tử ngoại (UV). Những vạch phổ này được gọi là dãy Lyman, theo tên của nhà vật lí Theodore Lyman người đã phát hiện ra chúng năm 1906.

Sự chuyển dịch xuống trạng thái kích thích thứ nhất: *dãy Balmer*

Nếu electron từ các trạng thái $n_j = 3, 4, 5 \dots$ về trạng thái kích thích thứ nhất $n_f = 2$, các vạch phổ phát xạ nằm trong vùng có độ dài sóng

$$\lambda_{j \rightarrow 2} = 364,49 \text{ nm} \rightarrow 656,11 \text{ nm}$$

Đây là độ dài sóng của các bức xạ điện từ thuộc vùng khả kiến và được gọi là dãy Balmer. Đặc biệt sự chuyển dịch $3 \rightarrow 2$ có độ dài sóng

$$\lambda_{32} = 91,2 \frac{3 \cdot 2}{3^2 - 2^2} = 656,11 \text{ nm} \quad (42)$$

rất phù hợp với kết quả thực nghiệm $656,28 \text{ nm}$.

Nếu electron từ các trạng thái $n_j = 4, 5, 6 \dots$ về trạng thái kích thích thứ hai $n_f = 3$, nó sẽ phát ra các bức xạ điện từ thuộc vùng hồng ngoại (IR), gọi là dãy Paschen. Các vạch phổ Lyman, Balmer, Paschen của nguyên tử hydro cũng có thể được giải thích dựa vào mô hình nguyên tử của Bohr. Tuy nhiên, mẫu nguyên tử Bohr không giúp ta giải thích được sự tách các vạch phổ khi đặt nguyên tử trong từ trường (hiệu ứng Zeeman) và trong điện trường (hiệu ứng Stark). Những hiện tượng này có thể được giải thích một cách rõ ràng và đầy đủ dựa vào lý thuyết lượng tử.

3 Hàm sóng của nguyên tử hydro

Những hàm sóng đầy đủ của nguyên tử giống hydrogen gồm cả phần góc và phần bán kính có dạng

$$\psi_{nlm_l} = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm_l}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\varphi} \quad (43)$$

với $\Theta_{lm_l}(\theta)$ được xác định như sau

$$\Theta_{lm_l}(\theta) = \sin^{|m_l|}\theta \sum_{k=0}^{l-|m_l|} a_k \cos^k \theta$$

Sau đây, chúng ta xác định hàm $R_{nl}(r)$

$$R_{nl}(r) = r^l e^{-Zr/na} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \quad (44)$$

3.1 Hàm sóng ở trạng thái cơ bản

Đối với nguyên tử giống hydro ở trạng thái cơ bản, ta có

$$n = 1, l = 0, m_l = 0$$

Vì vậy, phần bán kính (44) trở thành

$$R_{10}(r) = b_0 e^{-Zr/a} \quad (45)$$

Hằng số b_0 được xác định từ điều kiện chuẩn hóa

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1 \Rightarrow |b_0|^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/a} r^2 dr = 1 \quad (46)$$

Áp dụng công thức tích tích phân

$$\int_0^\infty x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad (47)$$

$$\Rightarrow R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (48)$$

Khi $n = 1, l = 0, m_l = 0$, phần góc Y_{lm_l} là

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Như vậy, ta có hàm sóng đầy đủ ở trạng thái cơ bản

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (49)$$

Chúng ta thấy, ở trạng thái cơ bản, hàm sóng không phụ thuộc vào thành phần góc và có tính đối xứng cầu. Theo (49), $|\psi|^2$ cực đại khi $r = 0$. Tuy nhiên, điều này không có nghĩa là vị trí dễ tìm thấy electron nhất là trong khu vực gần hạt nhân. Chúng ta sẽ khảo sát vấn đề này ở phần sau.

3.2 Hàm sóng ở trạng thái kích thích thứ nhất

Khi $n = 2$, thì $l = 0, 1$ và $m = -1, 0, 1$. Như vậy, chúng ta có trạng thái

$$\begin{aligned}\psi_{200} &= R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) \\ \psi_{21-1} &= R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta, \varphi) \\ \psi_{210} &= R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \varphi) \\ \psi_{211} &= R_{21}(r)Y_{11}(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

Dựa vào điều kiện chuẩn hóa, ta xác định được

$$\psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/2a} \quad (50)$$

$$\psi_{21-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{-i\varphi} \quad (51)$$

$$\psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos \theta \quad (52)$$

$$\psi_{211} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{i\varphi} \quad (53)$$

Từ kết quả trên, ta thấy khi $l = 0$ và $m = 0$ thì hàm sóng không phụ thuộc vào thành phần góc. Thật vậy, cả hai trạng thái ψ_{100} và ψ_{200} chỉ phụ thuộc vào thành phần bán kính. Một cách tổng quát, đối với trạng thái $l = 0$, ta có

$$\psi_{n00} = R_{n0}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n0}(r) \quad (54)$$

Thành phần bán kính trong hàm sóng nguyên tử giống hydro

$$\begin{aligned}R_{10} &= 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \\ R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/2a} \\ R_{2\pm 1} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \\ R_{30} &= \frac{3}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} - \frac{2Z^2 r^2}{27a^2}\right) e^{-Zr/3a} \\ R_{3\pm 1} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2 r^2}{6a^2}\right) e^{-Zr/3a} \\ R_{3\pm 2} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}\end{aligned}$$

4 Kí hiệu hàm sóng

Một số hàm sóng đầu tiên thường được kí hiệu như sau

n	l	m_l	ψ_{nlm_l}	Kí hiệu
1	0	0	ψ_{100}	1s
2	0	0	ψ_{200}	2s
	1	-1, 0, 1	$\psi_{21-1} \psi_{210} \psi_{211}$	2p
3	0	0	ψ_{300}	3s
	1	-1, 0, 1	$\psi_{31-1} \psi_{310} \psi_{311}$	3p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$\psi_{32-2} \psi_{32-1} \psi_{320} \psi_{321} \psi_{322}$	3d
4	0	0	ψ_{400}	4s
	1	-1, 0, 1	$\psi_{41-1} \psi_{410} \psi_{411}$	4p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$\psi_{42-2} \psi_{42-1} \psi_{420} \psi_{421} \psi_{422}$	4d
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	$\psi_{43-3} \psi_{43-2} \psi_{43-1} \psi_{430} \psi_{431} \psi_{432} \psi_{433}$	4f

Như vậy, ta thấy bên cạnh dùng số để chỉ giá trị l , chúng ta có thể dùng chữ cái để kí hiệu l

l	0	1	2	3	4	5...
Kí hiệu	s	p	d	f	g	$h...$

Các chữ cái trên có nguồn gốc quang phổ nguyên tử: s – sharp; p – principal; d – diffuse; f – fundamental. Sau đó, các giá trị l được kí hiệu theo thứ tự alphabet, trừ j không được sử dụng. Trước l , chúng ta ghi giá trị n . Ví dụ, hàm sóng ở trạng thái cơ bản ψ_{100} là ψ_{1s} hoặc đơn giản là $1s$.

5 Mật độ xác suất theo bán kính

Xác suất tìm thấy electron trong vùng có tọa độ r đến $(r+dr)$, θ đến $(\theta+d\theta)$, φ đến $(\varphi+d\varphi)$ được xác định như sau

$$|\psi|^2 d\tau = |R(r)|^2 |Y(\theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (55)$$

Để tính xác suất tìm thấy electron dọc theo tọa độ bán kính của nó từ r đến $(r+dr)$, theo mọi hướng trong không gian, không bị giới hạn bởi thành phần góc, chúng ta lấy tích phân toàn phần của θ và φ , cố định thành phần bán kính

$$|R(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = |R(r)|^2 r^2 dr \quad (56)$$

bởi vì thành phần góc được chuẩn hóa

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |Y(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1 \quad (57)$$

Như vậy, xác suất tìm thấy electron theo bán kính theo mọi hướng trong không gian được xác định dựa vào hàm $|R(r)|^2 r^2$. Do đó, mặc dù khi $r = 0$, thành phần bán kính của hàm sóng ở trạng thái cơ bản

$$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

đạt cực đại, nhưng xác suất tìm thấy electron tại gốc tọa độ (giả sử hạt nhân được đặt tại gốc tọa độ) là bằng không vì $r = 0$ thì $|R(r)|^2 r^2 dr = 0$.

Đặt $U(r) = |R(r)|^2 r^2$. Ở các trạng thái 1s, 2s và 2p, những hàm $U(r)$ như sau

$$U_{10}(r) = 4 \left(\frac{Z}{a} \right)^3 r^2 e^{-2Zr/a} \quad (58)$$

$$U_{20}(r) = \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a} \right)^3 r^2 \left(2 - \frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/a} \quad (59)$$

$$U_{21}(r) = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a} \right)^5 r^4 e^{-Zr/a} \quad (60)$$

Xác suất tìm thấy electron cực đại cho trạng thái ψ_{1s} được tính bằng cách cho đạo hàm của $U(r)$ bằng zero

$$\frac{dU_{10}(r)}{dr} = 8 \left(\frac{Z}{a} \right)^3 r \left(1 - \frac{Zr}{a} \right) e^{-2Zr/a} = 0 \quad (61)$$

suy ra

$$r_{max} = \frac{a_0}{Z} \quad (62)$$

Đối với nguyên tử hydro, ta có $Z = 1$, nên

$$r_{max} = a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0,5292 \text{ \AA} \quad (63)$$

trong đó

$$\mu = \mu_H = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \approx \frac{m_p m_e}{m_p} \approx m_e \quad (64)$$

Giá trị a_0 còn được gọi là bán kính Bohr. Theo Bohr, ở trạng thái cơ bản thì electron di chuyển quanh hạt nhân trên quỹ đạo có bán kính là a_0 . Thực sự, electron không chuyển động trên một quỹ đạo nhất định nào cả, vì bất cứ giá trị xác định nào của r thì bình phương hàm sóng cũng không âm nên ta đều có thể tìm thấy electron.

6 Hàm sóng thực của nguyên tử giống hydro

Những hàm sóng như

$$\psi_{2p-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

và

$$\psi_{2p_1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{i\varphi}$$

đều là những hàm phức. Để biến chúng thành những hàm thực, chúng ta tiến hành tổ hợp tuyến tính chúng với nhau. Chúng ta đã có kết luận: *sự tổ hợp tuyến tính các đặc hàm của một mức năng lượng suy biến cũng là một đặc hàm với cùng đặc trị năng lượng của toán tử Hamiltonian*. Hai hàm sóng $\psi_{2p_{-1}}$ và ψ_{2p_1} chính là các đặc hàm của một mức năng lượng suy biến ($n = 2$) nên hàm tổ hợp tuyến tính của hai hàm này sẽ là một đặc hàm với cùng đặc trị năng lượng.

Có hai cách để tổ hợp hai hàm này thành một hàm thực. Cách thứ nhất như sau

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_{-1}} + \psi_{2p_1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \varphi \quad (65)$$

ở đây, chúng ta đã áp dụng phương trình dạng mũ của số phức

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$$

Hệ số $\frac{1}{\sqrt{2}}$ là từ điều kiện chuẩn hóa ψ_{2p_x}

$$\begin{aligned} \int |\psi_{2p_x}|^2 d\tau &= \int |a(\psi_{2p_{-1}} + \psi_{2p_1})|^2 d\tau \\ &= |a|^2 \left(\int |\psi_{2p_{-1}}|^2 d\tau + \int |\psi_{2p_1}|^2 d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int \psi_{2p_1}^* \psi_{2p_{-1}} d\tau + \int \psi_{2p_{-1}}^* \psi_{2p_1} d\tau \right) \end{aligned}$$

Ta có $\psi_{2p_{-1}}$, ψ_{2p_1} chuẩn hóa và trực giao với nhau

$$\int |\psi_{2p_{-1}}|^2 d\tau = \int |\psi_{2p_1}|^2 d\tau = 1$$

Sự trực giao của $\psi_{2p_{-1}}$ và ψ_{2p_1} được chứng minh như sau

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \psi_{2p_1}^* \psi_{2p_{-1}} d\tau &= \int_0^{2\pi} \psi_{2p_{-1}}^* \psi_{2p_1} d\tau \\ &= A \int_0^{2\pi} (e^{-i\varphi})^* (e^{i\varphi}) d\varphi = A \int_0^{2\pi} e^{2i\varphi} d\varphi \\ &= A \int_0^{2\pi} [\cos(2\varphi) + i \sin(2\varphi)] d\varphi \\ &= A \int_0^{2\pi} \cos(2\varphi) d\varphi + A \int_0^{2\pi} i \sin(2\varphi) d\varphi \\ &= 0 \end{aligned}$$

Do đó

$$\int |\psi_{2p_x}|^2 d\tau = |a|^2(1 + 1 + 0) = 1 \Rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Vì $x = r \sin \theta \cos \varphi$, nên ta có

$$\begin{aligned} \psi_{2p_x} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \varphi \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} x e^{-Zr/2a} \end{aligned} \quad (66)$$

Cách tổ hợp tuyến tính thứ hai là

$$\psi_{2p_y} = b(\psi_{2p_1} - \psi_{2p_{-1}}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \varphi$$

Với $y = r \sin \theta \sin \varphi$, ta có

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} y e^{-Zr/2a} \quad (67)$$

Như vậy, với trạng thái $n = 2$, chúng ta có ba hàm sóng (orbital) sau

$$\begin{aligned} \psi_{2p_0} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos \theta \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} z e^{-Zr/2a} = 2p_z \end{aligned}$$

(vì $r \cos \theta = z$)

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} y e^{-Zr/2a} = 2p_y$$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} x e^{-Zr/2a} = 2p_x$$

Các chỉ số x, y, z nghĩa là phần góc của orbital có giá trị lớn nhất trên các trục x, y, z tương ứng. Các hàm $\psi_{2p_{-1}}$ và ψ_{2p_1} là những đặc hàm của \hat{L}^2 với đặc trị $L^2 = l(l+1)\hbar^2 = 2\hbar^2$. Do đó, các hàm tổ hợp tuyến tính ψ_{2p_x} và ψ_{2p_y} cũng là những đặc hàm của \hat{L}^2 với cùng đặc trị là $2\hbar^2$. Tuy nhiên, $\psi_{2p_{-1}}$ và ψ_{2p_1} là những đặc hàm của \hat{L}_z với đặc trị khác nhau là $L_z = m_l \hbar = \pm \hbar$. Vì vậy, ψ_{2p_x} và ψ_{2p_y} không phải là những đặc hàm của \hat{L}_z .

Tiến hành tương tự, chúng ta cũng sẽ xây dựng được hàm thực cho những hàm sóng ảo của những trạng thái năng lượng cao hơn. Ví dụ, khi $n = 3, l = 2$, ta có năm hàm sóng là $\psi_{3d_0}, \psi_{3d_{\pm 1}}, \psi_{3d_{\pm 2}}$. Trong đó chỉ có một hàm thực là ψ_{3d_0} (vì $m_l = 0$ nên thành phần $e^{-im_l \varphi} = 1$). Tổ hợp tuyến tính 4 hàm ảo còn lại, cho ta 4 hàm thực tương ứng và được kí hiệu là $3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}$. Hàm ψ_{3d_0} được kí hiệu là $3d_{z^2}$.

Bài tập

1. Những câu hỏi sau đều liên qua đến nguyên tử H

a) Chúng ta đã xác định được 3 số lượng tử n, l, m_l cho thành phần bán kính và thành phần góc của H . Hãy viết những giá trị được phép của chúng

Số lượng tử	Giá trị được phép
n	
l	
m_l	

b) Cho biết sự phụ thuộc của các thành phần bán kính và góc vào các số lượng tử

Thành phần	Số lượng tử
$R(r)$	
$\Theta(\theta)$	
$\Phi(\varphi)$	

c) Viết biểu thức liên hệ của năng lượng, mô-men góc, hình chiếu của mô-men góc lên trục z với các số lượng tử

Tính chất	Công thức tính
E	
L	
L_z	

d) Có bao nhiêu trạng thái (hàm sóng) $\psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ trong các trường hợp sau

Số lượng tử	Số trạng thái
$l = 2$	
$n = 1$	
$n = 2$	

e) Viết công thức tính xác suất tìm thấy electron lớn nhất, tính giá trị trung bình $\langle r \rangle$ và tính xác suất tìm thấy electron là 90% theo r

Đại lượng	Công thức tính
$P_{max}(R(r))$	
$\langle r \rangle$	
$P(R(r)) = 0,9$	

f) Vẽ hình chiếu của mô-men góc lên trục z cho electron ở trạng thái $3d$. Viết công thức tính góc tạo bởi L và L_z .

2. Ở trạng thái cơ bản, hàm sóng của nguyên tử hydro trong đơn vị nguyên tử¹ có dạng

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Tính xác suất tìm thấy electron trong nguyên tử hydro ở trạng thái cơ bản khi $r \leq a_0$. Với a_0 là bán kính Bohr.

3. Các mức năng lượng được phép của electron trong ion He^+ là

$$E_n = k \frac{1}{n^2}$$

a) Tính giá trị k , cho biết ion He^+ có $Z = 2$.

b) Khi electron trong ion He^+ ở trạng thái n_i về trạng thái n_j có năng lượng thấp hơn, nó sẽ phát ra một photon có độ dài sóng λ_{ij} . Xây dựng công thức tính λ_{ij} (nm) theo n_i và n_j .

c) Từ kết quả trên, tính độ dài sóng của sự dịch chuyển $n_i = 2, 3, 4$ về $n_j = 1$ cho ion He^+ . Tính số sóng $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) tương ứng.

4. Khi $n = 3$ và $l = 2$, chúng ta có 4 hàm ảo sau

$$3d_{\pm 1} = k e^{-\alpha r} r^2 \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$3d_{\pm 2} = k' e^{-\alpha r} r^2 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

với k, k' và α là những hằng số thực. Hãy tìm các hàm tổ hợp tuyến tính

$$3d_{xz} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (3d_1 - 3d_{-1})$$

$$3d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (3d_2 + 3d_{-2})$$

$$3d_{xy} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (3d_2 - 3d_{-2})$$

trong đó $i = \sqrt{-1}$. Ta có thể áp dụng phương trình

$$\cos x = \frac{1}{2}(e^{ix} + e^{-ix}); \quad \sin x = \frac{1}{2i}(e^{ix} - e^{-ix})$$

¹Trong đơn vị nguyên tử (atomic units - au) thì $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e_0 = 1$ và $a_0 = \hbar^2/m_e e_0^2 = 1$