Lêi c¶m ¬n!

LuËn v¨n nµy ®- îc hoµn thµnh nhê næ lùc phÊn ®Êu cña b¶n th©n vµ sù h- íng dÉn nhiÖt t×nh cña thÇy gi¸o TS. NguyÔn Huy B»ng cïng víi sù gióp ®ì cña c¸c thÇy c« gi¸o trong khoa VËt lÝ. Qua ®©y t¸c gi¶ xin ®- îc göi tíi TS. NguyÔn Huy B»ng, c¸c thÇy c« gi¸o trong khoa VËt lÝ lêi c¶m ¬n ch©n thµnh nhÊt.

T¸c gi¶ còng bµy tá lßng biÕt ¬n s©u s¾c tíi gia ®×nh vµ b¹n bÌ ®· t¹o ®iÒu kiÖn vµ gióp ®ì t¸c gi¶ trong cuéc sèng còng nh- chuyªn m«n ®Ó t¸c gi¶ hoµn thiÖn ®- îc luËn v¨n nµy.

Vinh, th¸ng 05 n¨m 2010

NguyÔn ThÞ Dung

MỤC LỤC

Trang

Lời cảm ơn 2

Mục lục 3

Mở đầu 5

1. Lí do chọn đề tài 5

2. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu 7

3. Mục đích nghiên cứu 7

4. Phương pháp nghiên cứu 7

5. Bố cục của luận văn 7

Chương 1. Các nguyên tử theo lý thuyết Bohr 9

1.1. Các tiên đề của Bohr 9

1.1.1. Tiên đề 1 (Tiên đề về trạng thái dừng của nguyên tử) 9

1.1.2. Tiên đề 2 (Tiên đề về cơ chế phát xạ và hấp thụ của nguyên tử) 10

1.2. Các nguyên tử một điện tử theo lý thuyết Bohr 11

1.3. Kết luận 19

Chương 2. Các nguyên tử một điện tử theo lí thuyết Schrödinger 21

2.1. Phương trình Schrödinger 21

2.2. Giải phương trình Schrödinger 23

2.3. Các số lượng tử 26

2.4. Năng lượng 28

2.5. Hàm sóng và sự phân bố điện tử 30

2.6. Chuyển động của khối tâm 39

2.7. Các giá trị trung bình 41

Chương 3. Cấu trúc tinh tế các mức năng lượng của nguyên tử một điện tử 45

3.1. Mômen từ quỹ đạo 45

3.2. Spin và mômen toàn phần của điện tử 48

3.3. Cấu trúc tinh tế các mức năng lượng của nguyên tử một điện tử ... 50

3.3.1. Sự dịch chuyển năng lượng 50
3.3.2. Sự tách cấu trúc tinh tế 58
3.3.3. Cấu trúc tinh tế của các vạch phổ 61
Kết luận 66
Tài liệu tham khảo 68

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Vật lí học ra đời từ yêu cầu được tìm hiểu và cải biến thế giới của con người. Quá trình phát triển của Vật lí học trải qua nhiều giai đoạn thăng trầm. Đến cuối thế kỉ XIX, nhiều nhà khoa học đã xem sự phát triển của Vật lý học (dựa trên nền tảng là Cơ học và Điện động lực học) đã đạt tới đỉnh cao của nó. Mọi qui luật vận động của thế giới tự nhiên có thể được giải thích dựa trên các định luật của Cơ học và Điện động lực học. Tuy vậy, ở thời điểm đó có một số hiện tượng mà Vật lí học chưa tìm được lời giải đáp thỏa đáng: *sự bức xạ của vật đen tuyệt đối, phổ của nguyên tử Hydro, các hiệu ứng quang điện* và *kết quả thí nghiệm của Maikenxơn đã phủ nhận sự chuyển động của ête đối với Trái Đất*. Kenvin gọi đây chỉ là "*đám mây đen*" trên bầu trời xanh của Vật lí học, sớm muộn cũng sẽ được giải thích bằng hệ thống vật lý được xem là "đã hoàn thiện" lúc bấy giờ. Tuy nhiên, những nỗ lực này đều thất bại. Các nhà khoa học gọi đây là sự "*khủng hoảng của vật lí học*".

Đi tìm câu giải đáp cho những hiện tượng nói trên, đầu thế kỷ 20 một số nhà vật lý có tư tưởng đổi mới đã đi tìm hướng giải quyết khác đó là xây dựng lại hệ thống quan niệm về vật lý. Khởi xướng cho tư tưởng đổi mới này là Planck đã đề xuất giả thuyết lượng tử của năng lượng bức xạ và Einstein đã đề xuất giả thuyết photon và các tiên đề về không-thời gian. Trên cơ sở đó Bohr đã xây dựng mô hình nguyên tử (còn được gọi là mô hình nguyên tử Bohr) để giải thích sự tạo thành các vạch phổ của nguyên tử Hydro. Những quan ý tưởng cách mạng đó đã làm nền tảng cho hai học

thuyết mới (vật lý lượng tử và thuyết tương đối) - là cơ sở của vật lý học hiện đại ngày nay.

Dưới ánh sáng của vật lý hiện đại thì những bí ẩn sâu thẳm của thế giới vi mô như cấu trúc nguyên tử và phân tử đã được khám phá. Ngày nay việc khảo sát về phổ nguyên tử và phân tử theo quan điểm lượng tử chiếm một phạm vi khá lớn và nó được ứng dụng rộng rãi trong thực tế cũng như trong nhiều ngành khoa học kĩ thuật hiện đại. Một trong những ngành áp dụng rộng rãi quang phổ học đó là thiên văn hiện đại. Vật lí thiên văn hiện đại đang sử dụng các phương pháp quang và quang phổ để nghiên cứu thành phần nguyên tố, đoán nhận quá trình diễn biến của thiên thể hay của bầu khí quyển bao quanh nó. Ngành khảo cổ học cũng sử dụng việc phân tích phổ của các nguyên tử, phân tử trong các nghiên cứu của mình. Các nhà khoa học đã dựa vào sự phân tích phổ của các chất phát ra để tìm tuổi thọ của những mẫu vật thời tiền sử, xác định cấu tạo của vật chất ...

Mặc dù có vai trò rất lớn nhưng thời lượng giảng dạy phổ của các nguyên tử cho sinh viên hệ đại học sư phạm là rất ít. Vì vậy, "**cấu trúc phổ của các nguyên tử một điện tử**" được chúng tôi chọn làm đề tài nghiên cứu trong luận văn tốt nghiệp của mình để mở rộng vốn hiểu biết về thế giới vi mô này đồng thời để phục vụ cho công tác giảng dạy về sau.

2. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đề tài chỉ tập trung nghiên cứu cấu trúc phổ của các nguyên tử một điện tử đến cấp độ cấu trúc tinh tế.

3. Mục đích nghiên cứu

Tìm hiểu các cách mô tả nguyên tử một điện tử từ đơn giản đến phức tạp (nguyên tử theo lý thuyết Bohr, nguyên tử theo lý thuyết Schrodinger, nguyên tử khi xét đến các hiệu ứng tương đối tính) để giải thích được sự tạo thành các dịch chuyển phổ.

4. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp lý thuyết: thu thập thông tin, tài liệu từ sách báo và internet để tìm hiểu về vấn đề nghiên cứu.

5. Bố cục đề tài

Ngoài các phần mở đầu và kết, luận văn được chia làm 3 chương

Chương 1: Trình bày nguyên tử theo mô hình Bohr và những hạn chế của mô hình này.

Chương 2: Trình bày các nguyên tử một điện tử theo lý thuyết Schrodinger. Các khái niệm về mức năng lượng, hàm sóng, phân bố điện tử trong nguyên tử được trình bày trên cơ sở giải phương trình Schrodinger. Đồng thời, chương này rút ra các quy tắc dịch chuyển phổ và nghiệm lại được kết quả theo lý thuyết Bohr.

Chương 3: Mô tả các hiệu ứng tương đối tính trong nguyên tử như tương tác spin-quỹ đạo, sự thuộc khối lượng điện tử vào vận tốc. Những hiệu ứng này dẫn đến sự tách thành các mức năng lượng (do đó tách thành các vạch phổ) so với cấu trúc thô trong lý thuyết Schrodinger.

Chương 1

Nguyên tử theo lý thuyết Bohr

Dựa trên những thành công của giả thuyết lượng tử Planck và thuyết phôtôn của Einstein, năm 1913, chỉ hai năm sau khi Rutherford khám phá ra sự tồn tại của hạt nhân trong nguyên tử, N.Bohr đã đưa ra mô hình nguyên tử hiđrô nhằm khắc phục những mâu thuẫn của mẫu hành tinh nguyên tử của Rutherford với hai tiên đề táo bạo.

1.1. Các tiên đề Bohr

1.1.1. Tiên đề 1 (tiên đề về trạng thái dừng của nguyên tử)

Nguyên tử chỉ tồn tại ở những *trạng thái dừng* có năng lượng xác định và gián đoạn hợp thành một chuỗi các giá trị $E_1, E_2, ..., E_n$. Trong trạng thái dừng, electron trong nguyên tử không bức xạ năng lượng và chỉ chuyển động trên các *quỹ đạo tròn* gọi là quỹ đạo lượng tử có bán kính thỏa mãn điều kiện sau đây về giá trị mômen động lượng (điều kiện lượng tử hóa của Bohr).

$$L = mvr = n\hbar \qquad n = 1,2,3,... \qquad (1.1)$$

Với $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}05.10^{-34}(Js)$ là hằng số Planck rút gọn.

1.1.2. Tiên đề 2 (tiên đề về cơ chế phát xạ và hấp thụ của nguyên tử)

Nguyên tử chỉ hấp thụ hay phát xạ năng lượng dưới dạng bức xạ điện từ khi nó chuyển từ trạng thái dừng này sang trạng thái dừng khác (ứng với sự chuyển của điện tử từ quỹ đạo lượng tử này sang quỹ đạo lượng tử khác).

Tần số ν_{ik} của bức xạ điện từ mà nguyên tử hấp thụ hoặc phát xạ được xác định bằng biểu thức:

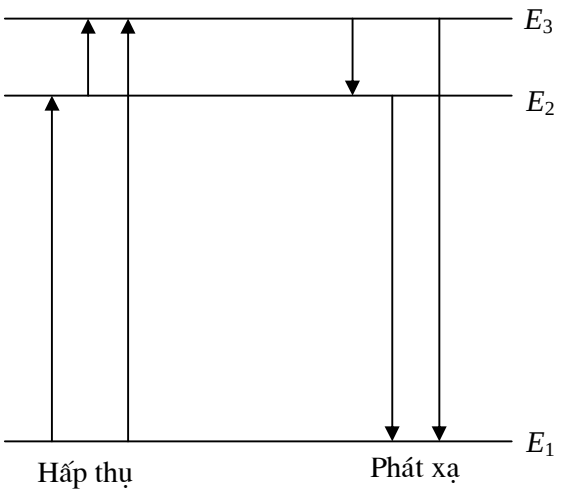
$$\nu_{ik} = \frac{|E_i - E_k|}{h}. \qquad (1.2)$$

Với E_i và E_k là năng lượng tương ứng với trạng thái đầu và cuối của nguyên tử. Ta có hai trường hợp:

$E_i - E_k > 0$: quá trình phát xạ.

$E_i - E_k < 0$: quá trình hấp thụ.

Trên giản đồ năng lượng ta có thể biểu diễn quá trình hấp thụ hoặc bức xạ như trên hình 1.1. Mỗi đường nằm ngang song song tượng trưng một mức năng lượng gián đoạn của trạng thái dừng của nguyên tử. Sự chuyển tử trạng thái dừng này sang trạng thái dừng khác được biểu diễn bằng một mũi tên thẳng đứng nối giữa hai mức năng lượng.



Hình 1.1. Sơ đồ mức năng lượng cùng các dịch chuyển hấp thụ và phát xạ.

Ta có nhận xét rằng nếu thừa nhận hai tiên đề của Bohr thì đương nhiên các mâu thuẫn của mẫu hành tinh nguyên tử của Rutherford không còn tồn tại nữa. Từ tiên đề thứ nhất, nguyên tử luôn luôn bền vững ở trạng thái dừng vì trong chuyển động quanh hạt nhân trên quỹ đạo lượng tử, điện tử không bức xạ năng lượng. Từ tiên đề thứ hai, sự chuyển mức năng lượng mang tính chất gián đoạn, do đó năng lượng bức xạ điện từ được hấp thụ hay phát xạ thể hiện qua tần số bức xạ cũng gián đoạn và quang phổ nguyên tử phải là quang phổ vạch.

1.2. Các nguyên tử một điện tử theo lý thuyết Bohr

1.2.1. Các nguyên tử một điện tử

Xét nguyên tử gồm có một điện tử chuyển động xung quanh hạt nhân (có khối lượng rất lớn so với điện tử). Khi đó điện tử chuyển động trên quỹ đạo tròn quanh hạt nhân chịu tác dụng của lực hút Coulomb từ hạt nhân đóng vai trò lực hướng tâm (bỏ qua lực hấp dẫn vì có bậc vô cùng nhỏ). Để nguyên tử tồn tại ở trạng thái dừng thì lực hướng tâm phải cân bằng với lực li tâm, nghĩa là :

$$\frac{Ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (K \text{ là hệ số tỷ lệ trong lực Coulumb}). \qquad (1.3)$$

Năng lượng của nguyên tử bao gồm động năng của điện tử và thế năng tương tác Coulomb của hệ hạt nhân - điện tử:

$$E = \frac{mv^2}{2} + \left(\frac{-Ke^2}{r}\right) \qquad (1.4)$$

Từ (1.3) ta suy ra:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ke^2}{2r}$$

và thay vào (1.4) ta được:

$$E = \frac{Ke^2}{2r} - \frac{Ke^2}{r} = \frac{-Ke^2}{2r}. \qquad (1.5)$$

Năng lượng toàn phần có giá trị âm vì động năng luôn nhỏ hơn trị tuyệt đối của thế năng hút giữa hạt nhân và điện tử để tạo thành nguyên tử bền vững.

Kết hợp hệ thức (1.1) và (1.3) ta tìm được các giá trị gián đoạn của bán kính quỹ đạo:

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{Kme^2} \qquad (1.6)$$

Bán kính các quỹ đạo tăng theo bình phương các số nguyên và chỉ những quỹ đạo có bán kính thỏa mãn hệ thức (1.6) mới là khả dĩ. Đặt giá trị:

$$\frac{\hbar^2}{Kme^2} = a_0 \approx 0.529\,\text{Å} \qquad (1.7)$$

được gọi là bán kính quỹ đạo Bohr thứ nhất. Các quỹ đạo tiếp theo sẽ lần lượt có bán kính $r_2 = 4a_0$, $r_3 = 9a_0$, v.v...

Nếu thay hệ thức (1.6) vào (1.1), ta xác định được vận tốc tương ứng của điện tử trên mỗi quỹ đạo lượng tử.

$$v_n = \frac{Ke^2}{n\hbar}. \qquad (1.8)$$

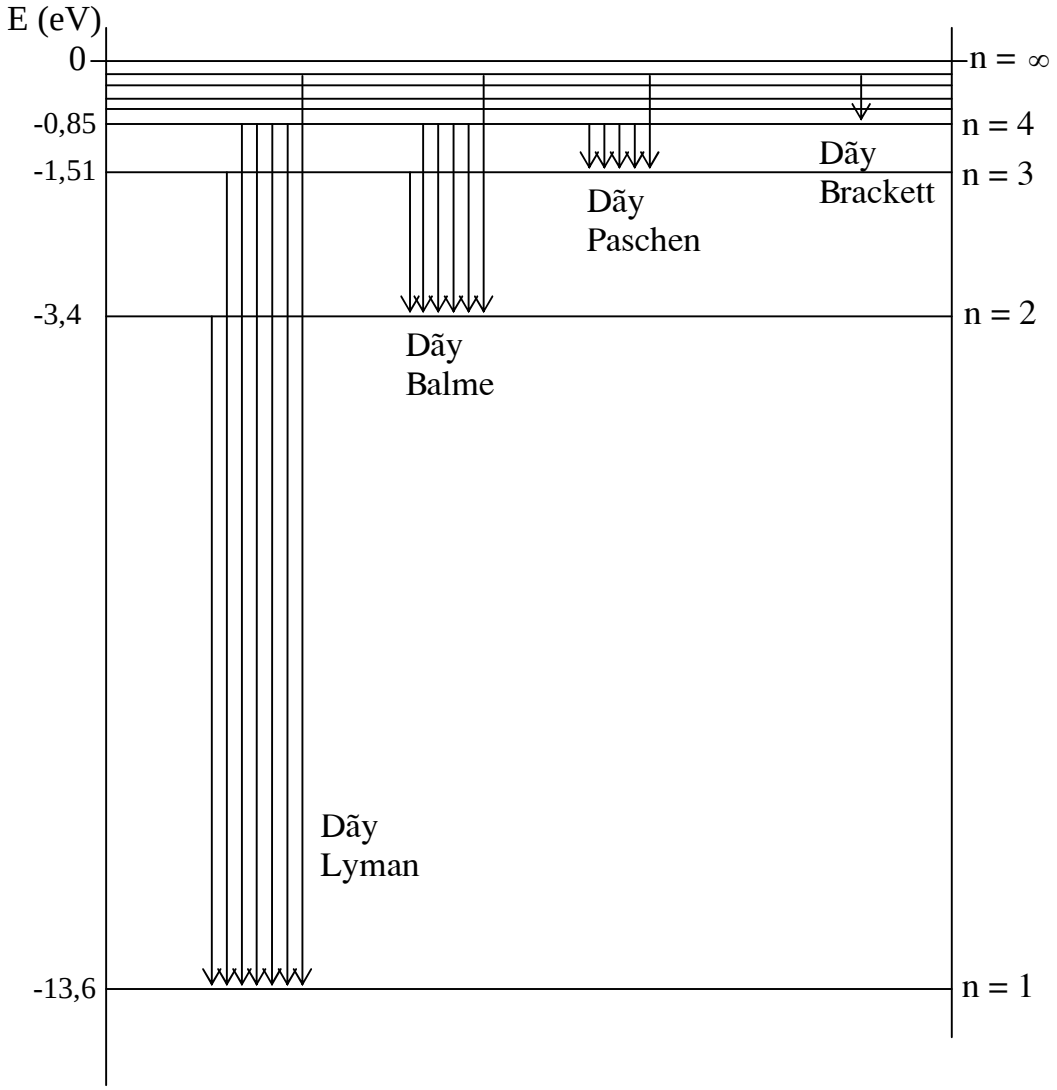
Vận tốc này tỉ lệ nghịch với các số nguyên *n*, suy ra khi bán kính quỹ đạo càng lớn thì vận tốc của điện tử càng nhỏ và ngược lại. Tuy nhiên trên mỗi quỹ đạo, vận tốc luôn không đổi, điều này đảm bảo cho quỹ đạo là ổn định (vì thế còn gọi là quỹ đạo dừng), và năng lượng không thay đổi, đúng như phát biểu của tiên đề thứ nhất của Bohr.

Kết hợp các công thức (1.6) và (1.5), ta tìm được hệ thức cho năng lượng trạng thái dừng của nguyên tử.

$$\mathrm{E}_n = \frac{K^2 me^4}{2n^2\hbar^2} \qquad n = 1, 2, 3, ... \qquad (1.9)$$

Như vậy, *nguyên tử không thể có mọi giá trị năng lượng tùy ý mà nó chỉ nhận một số giá trị xác định* theo công thức (1.9). Các số nguyên *n* đóng vai trò quyết định tính chất gián đoạn (lượng tử) của năng lượng nguyên tử và được gọi là *số lượng tử chính*.

Ta có thể biểu diễn kết quả cụ thể về giá trị năng lượng của nguyên tử hiđrô ở trên bằng sơ đồ mức năng lượng (hình 1.2).



Hình 1.2. *Sơ đồ các mức năng lượng của nguyên tử hiđrô và các dịch chuyển phổ.*

Trên sơ đồ, mỗi đường nằm ngang ứng với một trạng thái năng lượng khả dĩ của nguyên tử hiđrô. Theo quy ước, đường thấp nhất biểu diễn trạng thái cơ bản của nguyên tử ứng với $n = 1$, tức là giá trị nhỏ nhất của năng lượng nguyên tử hiđrô.

$$E_1 = -\frac{Kme^4}{2\hbar^2} = -21,7.10^{-19}\,(J) = -13,6\,(eV)\,.$$

Những đường nằm phía trên biểu diễn các trạng thái có năng lượng cao hơn được gọi là các trạng thái kích thích.

$$E_2 = \frac{E_1}{4} = -3,4eV$$

$$E_3 = \frac{E_1}{9} = -1,51eV, v.v...$$

Ta nhận thấy khi năng lượng càng cao thì khoảng cách giữa các mức càng xít lại gần nhau. Đặc biệt khi $n \to \infty$, ta có mức năng lượng $E_\infty \to 0$ và gọi là trạng bị ion hóa. Khi nguyên tử ở trạng thái kích thích k thì nó có thể nhảy về trạng thái i thấp hơn đồng thời phát ra các vạch phổ có tần số :

$$\nu_{ik} = \frac{E_k - E_i}{\hbar}. \qquad (1.10)$$

Hoặc dưới dạng bước sóng:

$$\frac{1}{\lambda_{ik}} = \frac{K^2 me^4}{4\pi c\hbar^3}\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2}\right) \qquad (1.11)$$

với $n_k > n_i$ phù hợp với giả thiết ở trên $(E_{n_k} > E_{n_i})$.

Khi các dịch chuyển từ n_k = 2, 3, 4, 5, … về n_i = 1 thì ta có dãy các vạch Lyman có tần số nằm trong miền tử ngoại. Tương tự, các dịch chuyển từ n_k = 3, 4, 5,… về n_i = 2 tạo thành dãy Balmer có tần số nằm trong miền nhìn thấy và tử ngoại. Các dịch chuyển này được minh họa trên hình 1.2.

Như vậy, bằng cách sử dụng các tiên đề của Bohr ta có thể dẫn ra được các số hạng phổ cho phép xác định bước sóng của các dịch chuyển trùng với các giá trị đã đo đạc thực nghiệm trước đó.

Đối với các nguyên tử một điện khác (như D, T) hoặc các ion tương tự hiđrô (như He^+, Li^{++}, ...) ta hoàn toàn có thể vận dụng lý thuyết Bohr như đã làm với hydro bằng cách thay điện tích hạt nhân là $Z|e|$. Điều này dẫn đến kết quả bán kính quỹ đạo của điện tử sẽ nhỏ hơn Z lần vì điện tử chịu lực hút từ phía hạt nhân tăng thêm Z lần. Lặp lại các phép tính tương tự đối với nguyên tử hiđrô, ta sẽ dễ dàng tìm được các công thức có dạng (1.6), (1.8) và (1.9):

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{KZme^2}, \qquad (1.12)$$

$$v_n = \frac{KZe^2}{n\hbar}\ , \tag{1.13}$$

$$E_n = -\frac{K^2 me^4 Z^2}{2n^2\hbar^2}\ . \tag{1.14}$$

1.3. Kết luận

Xuất phát từ hai tiên đề cơ bản, thuyết Bohr đã tính toán được cấu trúc phổ của nguyên tử hiđrô và các nguyên tử một điện tử, đã giải thích được quy luật thực nghiệm của các dãy quang phổ hiđrô. Sự phù hợp này cho thấy chỉ có thể giải thích cấu trúc nguyên tử bằng quan điểm lượng tử. Nhưng khác với Planck và Einstein mà ý tưởng lượng tử chỉ áp dụng cho bức xạ điện từ - ánh sáng, thuyết Bohr đã mang theo nó những nhân tố mới chưa từng gặp trong vật lý cổ điển, nổi bật nhất là quan điểm lượng tử về năng lượng của nguyên tử.

Tuy nhiên bên cạnh những thành công rõ rệt, thuyết Bohr cũng bộc lộ những thiếu sót và hạn chế. Thuyết Bohr được vận dụng thành công để giải thích quy luật của quang phổ của nguyên tử hiđrô nhưng nhiều đặc trưng quan trọng khác của phổ như cường độ và bề rộng của các vạch phổ, nhất là cấu trúc tinh tế của vạch phổ thì lý thuyết Bohr không đề cập đến và cũng không giải quyết được. Ngoài các khó khăn gặp phải khi mô tả các tính chất của nguyên tử hiđrô, thuyết Bohr cũng không thể áp dụng để giải thích và tính toán cấu trúc của các nguyên tử phức tạp tức là các nguyên tử có nhiều điện tử.

Nhược điểm cơ bản bao trùm của thuyết Bohr là tính không nhất quán. Các khái niệm cổ điển và lượng tử mâu thuẫn với nhau lại được dùng một cách đồng thời, chẳng hạn điện tử chuyển động theo quỹ đạo tròn, theo các định luật của vật lý cổ điển phải bức xạ sóng điện từ trong khi các tiên đề của Bohr lại phủ nhận. Những quy tắc lượng tử (như điều kiện lượng tử hóa về mômen động lượng của điện tử trong nguyên tử) được gắn cho mô hình cổ điển (chuyển động của điện tử trên quỹ đạo) mà không theo một liên hệ logic nào cả. Tất cả những thiếu sót đó tất yếu dẫn tới sự mâu thuẫn

và bế tắc không thể tiếp tục phát triển lý thuyết được. Mặc dù sau đó thuyết Bohr được Somerfeld bổ sung để có tính khái quát cao hơn (quỹ đạo của điện tử trong nguyên tử có dạng chung là elip, các trạng thái nguyên tử có hiện tượng suy biến về năng lượng v.v...), nhưng cuối cùng nó vẫn thất bại vì không giải đáp được một cách triệt để toàn bộ các vấn đề của cấu trúc nguyên tử, đặc biệt là bài toán tổng quát nguyên tử có nhiều điện tử. Đó chính là tiền đề của sự ra đời của cơ học lượng tử, nền tảng của một lý thuyết hoàn toàn mới có khả năng giải quyết đúng đắn và chính xác mọi hiện tượng và quy luật của thế giới vi mô xảy ra bên trong nguyên tử, phân tử và hạt nhân.

Mặc dù chỉ có giá trị lịch sử tạm thời và tồn tại không lâu, thuyết Bohr với những ý tưởng cách mạng và thành công độc đáo của mình vẫn xứng đáng được coi là chiếc cầu nối không thể thiếu được của hai giai đoạn phát triển của vật lý học. Nó đánh dấu sự chuyển tiếp từ vật lý cổ điển sang vật lý lượng tử, giúp ta bước đầu hiểu và tiếp thu các khái niệm "không bình thường" của cơ học lượng tử.

Chương 2

Các nguyên tử một điện tử theo lí thuyết Schrödinger

Trong cơ học lượng tử, trạng thái của một hạt được mô tả bằng hàm sóng còn các biến số động lực như vận tốc, xung lượng và năng lượng sẽ được mô tả thông qua các toán tử hermite tương ứng. Sự thay đổi trạng thái của hệ trong không thời gian được mô tả theo phương trình Schrödinger - tương tự như phương trình định luật 2 Newton trong cơ học cổ điển. Vì vậy, để biết thông tin về trạng thái của hệ chúng ta cần giải phương trình Schrödinger.

2.1. Phương trình Schrödinger cho nguyên tử một điện tử

Xét hệ nguyên tử có một điện tử (có điện tích — e và khối lượng m_e) chuyển động xung quanh hạt nhân có điện tích Ze. Thế năng tương tác Coulomb giữa điện tích này với hạt nhân:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} \tag{2.1}$$

với r là khoảng cách giữa điện tử và hạt nhân.

Để viết phương trình Schrödinger cho hệ ta xác định Hamiltonian bằng cách thực hiện phép chuyển từ biểu thức động năng cổ điển sang toán tử động năng. Theo nguyên lý tương ứng, Hamiltonian của hệ được viết:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m_e} + V(r) \tag{2.2}$$

với

$$\hat{\vec{p}} = i\hbar\vec{\nabla}\,. \tag{2.3}$$

Khi đó phương trình Schrödinger của hạt có dạng:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}\right]\psi(\vec{r}) = \mathrm{E}\,\psi(\vec{r})\,. \tag{2.4}$$

Do tính đối xứng cầu của thế năng $V(r)$ nên để tiện lợi cho việc giải phương trình (2.4) chúng ta chọn hệ tọa độ cầu (r,θ,φ). Trước hết ta biểu diễn toán tử ∇^2 trong tọa độ cầu:

$$\nabla^2 = \Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi^2}\right]$$

và đặt

$$\Delta_{\theta\varphi} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi^2}.$$

Từ đó biểu thức của toán tử Hamiltonian trong tọa độ cầu trở thành:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\Delta_{\theta\varphi}\right]+V(r)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{L}^2(\theta,\varphi)}{2m_e r^2}+V(r). \qquad (2.5)$$

Khi biến đổi biểu thức trên ta đã dùng công thức của toán tử bình phương mômen động lượng trong tọa độ cầu:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\Delta_{\theta\varphi}. \qquad (2.6)$$

Hàm sóng trong tọa độ cầu được viết như là tích của hai hàm:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi). \qquad (2.7)$$

với $\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$ là hàm cầu tương ứng với số lượng tử mômen quỹ đạo l và số lượng tử từ m $(m=-l,-l+1,...,0,...,l-1,l)$. Còn $R_{nl}(r)$ là hàm chỉ phụ thuộc vào bán kính r. Thay (2.7) vào (2.4) và sử dụng toán tử Hamiltonian trong tọa độ cầu, phương trình Schrödinger lúc đó trở thành:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2}+V(r)\right]R_{nl}(r)\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) = \quad_{n\ nl}(\ )\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi) \qquad (2.8)$$

Hai toán tử $\hat{H}$ và $\hat{L}^2$ giao hoán với nhau nên chúng có chung hàm riêng $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$. Cho $\hat{L}^2$ tác dụng lên $\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$, sau đó đơn giản $\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)$ ở hai vế ta được:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2}-\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}\right]R_{nl}(r) = \quad_{n\ nl}(\ ). \qquad (2.9)$$

Phương trình (2.9) gọi là phương trình Schrödinger theo bán kính. Giải phương trình này ta tìm được $R_{nl}(r)$, từ đó tìm được hàm sóng $\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ của trạng thái có năng lượng E_n. Ba số nguyên n, l, m gọi là ba số lượng tử đặc trưng cho trạng thái mà ta xét.

2.2. Giải phương trình Schrödinger

Để đơn giản hơn cho việc giải phương trình (2.9) chúng ta đưa vào hàm mới:

$$u_{nl}(r) = rR_{nl}(r) \tag{2.10}$$

và thay vào phương trình (2.9) ta được:

$$\frac{d^2u_{nl}}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E_n - V_{eff}(r)\right]u_{nl} = 0 \tag{2.11}$$

(vì u_{nl} chỉ phụ thuộc r nên có thể thay đạo hàm riêng $\frac{\partial}{\partial r}$ bằng đạo hàm thường). Trong đó:

$$V_{eff}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} \tag{2.12}$$

được gọi là thế năng hiệu dụng, bao gồm thế Coulomb cộng với thế li tâm.

Ta giả thiết rằng khi $r \to 0$ thì $V(r) \to \infty$ chậm hơn $\frac{1}{r^2}$ (để điện tử không rơi vào hạt nhân), nghĩa là $r^2V(r) \to 0$ khi $r \to 0$. Khi đó hàm sóng $R_{nl}(r)$ hữu hạn trong toàn bộ không gian kể cả điểm $r = 0$. Do đó hàm sóng $u_{nl} = rR_{nl}(r)$ phải bằng 0 khi $r = 0$.

$$u_{nl}(0) = 0. \tag{2.13}$$

Như vậy bài toán giải phương trình Schrödinger cho hạt chuyển động trong trường thế đã được đơn giản về bài toán chuyển động một chiều trên nửa đường thẳng với thế năng hiệu dụng V_{eff} và điều kiện biên (2.13).

Trước hết ta tìm nghiệm của phương trình (2.11) với r nhỏ. Khi đó phương trình (2.11) sẽ trở thành:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{nl}(r)}{r}\right)-l(l+1)R_{nl}(r)=0 \qquad (2.14)$$

Ta tìm nghiệm dưới dạng:

$$R_{nl}(r)=r^s.const\,. \qquad (2.15)$$

Thay (2.15) vào (2.14) ta được:

$$s(s+1).r^s.const-l(l+1).r^s.const=0$$

hay là

$$s(s+1)=l(l+1). \qquad (2.16)$$

Có hai giá trị của s ($s = l$ và $s = -l-1$) cùng thỏa mãn phương trình trên.Tuy nhiên giá trị thứ hai không thỏa mãn điều kiện biên vì nó dẫn tới nghiệm $R_{nl}(r)\to\infty$ khi $r\to 0$. Vậy ta có $R_{nl}(r)\approx r^l.const$ khi $r\to 0$.

Đối với trường hợp r lớn, ta xét chuyển động của điện tử lúc chưa bị iôn hóa trong nguyên tử hiđrô, tức là xét trạng thái liên kết có năng lượng âm $E_n<0$.

Ta đưa vào biến số mới

$$\rho=\left(-\frac{8m_eE_n}{\hbar^2}\right)^{1/2}r \qquad (2.17)$$

và

$$\lambda_n=\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar}\left(-\frac{m_e}{2E_n}\right)^{1/2}. \qquad (2.18)$$

Khi đó phương trình (1.25) trở thành:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{\lambda_n}{\rho}-\frac{1}{4}\right]u_{nl}(\rho)=0 \qquad (2.19)$$

Trường hợp này ta xét với r lớn, tức là với ρ lớn, khi đó phương trình (2.19) gần đúng là:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{1}{4}\right]u_{nl}(\rho)=0. \qquad (2.20)$$

Giải phương trình này ta tìm được hai nghiệm độc lập

$$u_{nl}(\rho) \approx e^{\rho/2}$$
$$u_{nl}(\rho) \approx e^{-\rho/2}$$

Nghiệm $u_{nl}(\rho) \approx e^{\rho/2}$ không thỏa mãn vì nó tiến tới vô cùng khi $\rho \to \infty$, vậy ta chỉ dùng được nghiệm $u_{nl}(\rho) \approx e^{-\rho/2}$, đó là dạng tiệm cận của $R_{nl}(\rho)$.

Kết hợp với phần trên khi $r \to 0$ thì $R_{nl}(\rho) \approx \rho^l .const$, ta có thể tìm nghiệm khi r hữu hạn dưới dạng:

$$R_{nl}(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} v_{nl}(\rho) \qquad (2.21)$$

trong đó $v_{nl}(\rho)$ là hàm số liên kết Laguerre. Hàm này phải hữu hạn khi $r \to 0$, và khi $r \to \infty$ thì dẫn tới vô cùng chậm hơn đa thức của ρ.

Thay biểu thức trên vào phương trình (2.19) ta có phương trình cho $v_{nl}(\rho)$:

$$\rho \frac{d^2 v_{nl}(\rho)}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho)\frac{dv_{nl}(\rho)}{d\rho} + (\lambda_n - l - 1)v_{nl}(\rho) = 0 . \qquad (2.22)$$

Ta tìm nghiệm của phương trình (2.22) dưới dạng chuỗi:

$$v_{nl}(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k \ , \ c_0 \neq 0 \qquad (2.23)$$

Thay (2.23) vào (2.22) ta được:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[k(k-1)c_k \rho^{k-1} + (2l + 2 - \rho)k c_k \rho^{k-1} + (\lambda_n - l - 1)c_k \rho^k \right] = 0$$

hay

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{ [k(k+1) + (2l+2)(k+1)].c_{k+1} + (\lambda_n - l - 1 - k).c_k \} \rho^k = 0 \qquad (2.24)$$

Các hệ số của ρ^k phải bằng không, từ đó ta suy ra công thức truy toán đối với các hệ số c_k của chuỗi (2.23)

$$c_{k+1} = \frac{k + l + 1 - \lambda_n}{(k+1)(k+2l+2)} c_k \qquad (2.25)$$

Để thỏa mãn điều kiện giới nội đối với $v_{nl}(\rho)$ thì chuỗi phải ngắt lại ở số hạng bậc p nào đó, tức là các hệ số từ c_{p+1} trở đi đều bằng không:

$$p + l + 1 - \lambda_n = 0 .$$

trong đó p là một số nguyên dương hoặc bằng không.

Như vậy λ_n phải là một số dương, ta kí hiệu là n:

$$\lambda_n = n = l + 1 + p \geq l + 1 \qquad (2.26)$$

Từ đó ta có năng lượng của điện tử trong nguyên tử hiđrô:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 \hbar^2 n^2}. \qquad (2.27)$$

trong đó n là số nguyên dương: $n = 1, 2, 3, ...$

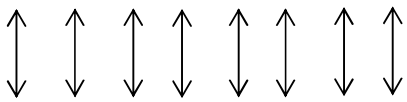
Theo công thức (2.27) thì năng lượng gián đoạn và tỉ lệ nghịch với bình phương các số nguyên. Tính gián đoạn của năng lượng chính là hệ quả của yêu cầu về hữu hạn đối với hàm sóng ở vô cực.

2.3. Các số lượng tử

Ba số nguyên n, l, m xác định một hàm riêng $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ duy nhất, gọi là ba số lượng tử, trong đó n được gọi là số lượng tử chính, nó có giá trị nguyên dương 1, 2, 3, ...và đặc trưng cho mức năng lượng. Giá trị của năng lượng phụ thuộc vào *n* theo công thức (2.27). Số lượng tử l được gọi là số lượng tử quỹ đạo, ứng với một giá trị đã cho của n thì l có thể có những giá trị 0, 1, 2, ..., n - 1 (nghĩa là có 2*n*+1 giá trị của *l*). Số lượng tử quỹ đạo xác định độ lớn của mômen động lượng $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. Số lượng tử m được gọi là số lượng tử từ, ứng với một giá trị đã cho của l thì m có thể có những giá trị lượng tử (nghĩa là có *2l*+1 giá trị của *m*). Số lượng tử từ xác định hình chiếu của mômen động lượng lên một trục lượng tử (thường chọn là trục z): $L_z = m\hbar$.

Bộ ba số lượng tử (*n, l, m*) xác định trạng thái của hệ. Tuy nhiên, trong phổ học nguyên tử người ta thường dùng *l* để ký hiệu trạng thái điện tử tương ứng với các chữ cái *s, p, d*. … như sau:

giá trị của *l*: 0 1 2 3 4 5 6 7 ...



kí hiệu trạng thái *s p d f g h i j ...*

còn giá trị của *n* thì được viết trước các ký hiệu trạng thái, ví dụ: 1*s*, 2*p*…

Theo công thức (2.27) thì năng lượng chỉ phụ thuộc vào n mà không phụ thuộc vào l và m nên sẽ có nhiều trạng thái khác nhau ứng với cùng một giá trị năng lượng E_n, nghĩa là các mức năng lượng bị suy biến. Ta hãy tính xem có bao nhiêu trạng thái ứng với cùng một mức năng lượng E_n. Tức là tính xem ứng với một giá trị n của số lượng tử chính có bao nhiêu bộ giá trị n, l, m khác nhau.

Với một giá trị của l thì có $2l+1$ giá trị khác nhau của m, tức là có $2l+1$ trạng thái khác nhau. Với những giá trị của l từ 0 đến $n-1$ thì số trạng thái là:

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

Vậy số trạng thái có cùng một giá trị năng lượng E_n là n^2, tức là suy biến với độ bội là n^2.

2.4. Các mức năng lượng

Thay các giá trị của các hằng số $e, m, \hbar$ vào công thức (2.27) ta có thể tính được các mức năng lượng của hệ:

$$E_n=-\frac{mZ^2e^4}{2\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2n^2}=-R\frac{Z^2}{n^2}, \qquad (2.28)$$

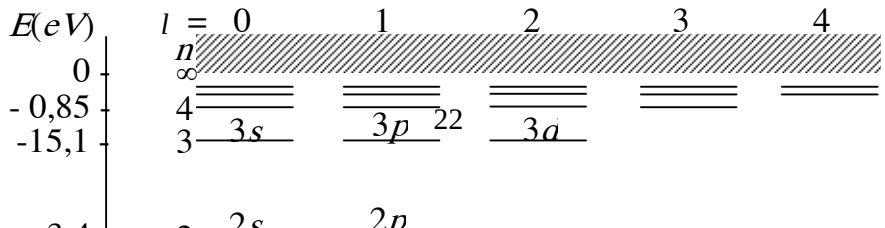
với

$$R=\frac{m_ee^4}{2\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2\hbar^2}.$$

Chú ý rằng các trạng thái có cùng một giá trị của n và có l khác nhau thì có chung giá trị năng lượng (sự suy biến).

Xét cho nguyên tử hydro ($Z=1$), ứng với $n=1$ năng lượng có giá trị thấp nhất:

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



Hình 2.1. Sơ đồ các mức năng lượng của nguyên tử hiđrô.

Khi n càng tăng thì khoảng cách ở hai mức năng lượng cạnh nhau càng bé. Đặc biệt khi $n \to \infty$ thì $E_n \to 0$. Ở miền năng lượng $E > 0$ thì năng lượng liên tục, đó là các giá trị năng lượng ứng với trạng thái điện tử ở ngoài nguyên tử (xa hạt nhân đến mức năng lượng của trường lực tĩnh điện không đáng kể, điện tử chuyển động tự do). Giá trị tuyệt đối của mức năng lượng thấp nhất cho ta biết năng lượng iôn hóa I của nguyên tử hiđrô. Năng lượng này bằng công cần thiết để đưa điện tử từ trạng thái liên kết có năng lượng thấp nhất E_1 ra ngoài nguyên tử, tức là đến trạng thái ion hóa (Hình 2.1).

Khi nguyên tử chuyển từ trạng thái có năng lượng E_n về trạng thái có năng lượng $E_{n'}$ thấp hơn thì nó phát ra bức xạ có tần số góc là ω thỏa mãn hệ thức: $\hbar\omega = E_n - E_{n'}$.

Dựa vào biểu thức của năng lượng (2.27) ta có thể tính được tần số góc ω của bức xạ:

$$\omega_{nn'} = \frac{R}{\hbar}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), (n' < n). \qquad (2.29)$$

Hoặc dưới dạng tần số ν của bức xạ:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{R}{2\pi\hbar}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{2.30}$$

trong đó $R' = \frac{R}{2\pi\hbar} = \frac{R}{h}$ được gọi là hằng số Rydberg.

Dãy Lyman ứng với sự chuyển từ các mức có $n \geq 2$ về mức có $n' = 1$:

$$\omega = \frac{R}{\hbar}\left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, \ldots$$

Trong dãy này vạch đầu tiên (có bước sóng dài nhất) ứng với $n = 2$:

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} = 1215{,}68\,\overset{0}{A}$$

Dãy Balmer ứng với sự chuyển từ các mức có $n \geq 3$ về mức có $n' = 2$:

$$\omega = \frac{R}{\hbar}\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4, \ldots$$

Công thức này do Balmer xác lập năm 1885 bằng thực nghiệm trước khi có lý thuyết Bohr và cơ học lượng tử.

Dãy Paschen ứng với sự chuyển từ các mức có $n \geq 4$ về mức có $n' = 3$:

$$\omega = \frac{R}{\hbar}\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 4, 5, \ldots$$

Với các nguyên tử một điện tử hoặc ion tương tự hydro, công thức (2.28) cho thấy các mức năng lượng cũng được sắp xếp như đối với hydro nhưng các vạch phổ dịch chuyển sẽ bị dịch về miền có bước sóng ngắn hơn (vì năng lượng lớn gấp Z^2 lần so với hidro).

2.5. Hàm sóng và sự phân bố điện tử

Như đã trình bày trên đây, hàm sóng của hệ được viết:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi), \tag{2.31}$$

trong đó thành phần xuyên tâm $R_{nl}(r)$ được xác định bởi công thức (2.21):

$$R_{nl}(\rho) = \rho^l e^{-\rho/2} v_{nl}(\rho),$$

với v_{nl} là nghiệm của phương trình (2.22)- còn gọi là phương trình trình Laguerre. Nghiệm v_{nl} là các đa thức Laguerre liên đới, nó có dạng:

$$v_{nl}(\rho) = N_{nl} L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \tag{2.32}$$

trong đó $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ được cho bởi:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n_r} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n_r - k)!(2l+1+k)!} \frac{\rho^k}{k!} \tag{2.33}$$

$n_r = n - l - 1$, N_{nl} là hệ số chuẩn hóa.

Sử dụng bảng tra cứu các đa thức Laguerre liên đới ta tìm được phần hàm sóng phụ thuộc bán kính $R_{nl}(r)$. Trong bảng 1 là một số hàm $R_{nl}(r)$ đầu tiên.

Bảng 2.1. Một số hàm $R_{nl}(r)$ đầu tiên.

n	l	**Hàm sóng** $R_{nl}(r)$
1	0	$2N_{10}e^{-x}$
2	0	$2N_{20}e^{-x}(1-x)$
2	1	$\frac{2}{\sqrt{3}} N_{21} e^{-x} x$
3	0	$2N_{30}e^{-x}\left(1 - 2x + \frac{2}{3}x^2\right)$
3	1	$\frac{2}{3}\sqrt{2} N_{31} e^{-x} x(2-x)$
3	2	$\frac{4}{3\sqrt{10}} N_{32} e^{-x} x^2$

Hàm cầu $Y_l^m(\theta,\varphi)$ được xác định dựa các phương trình trị riêng :

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{2.34}$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{2.35}$$

Từ phương trình (2.35) ta có:

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = K_l^m(\theta) e^{im\varphi} \tag{2.36}$$

Thay (2.36) vào (2.34) ta có:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{dK_l^m}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} K_l^m + l(l+1) K_l^m = 0 \tag{2.37}$$

Đặt: $x = \cos\theta$, phương trình (2.37) được đưa về:

$$(1-x^2)\frac{d^2 K_l^m}{dx^2} - 2x\frac{dK_l^m}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right] K_l^m = 0 \tag{2.38}$$

Phương trình (2.38) là phương trình Legendre liên kết. Nghiệm K_l^m chính là đa thức liên kết Legendre với biến số là $\cos\theta$.

$$K_l^m(x) = P_l^m(\cos\theta), \tag{2.39}$$

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = const.P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{2.40}$$

trong đó $P_l^m(\cos\theta)$ là đa thức liên kết Legendre:

$$P_l^m(\cos\theta) = (1-\cos^2\theta)^{m/2}\frac{d^m P_l(\cos\theta)}{d\cos^m\theta}.$$

Sử dụng công thức cho đa thức Legendre ta có thể tìm được hàm cầu mô tả phần phụ thuộc biến số góc của hệ. Một số hàm cầu đầu tiên được trình bày ở bảng 2.2.

Bảng 2.2: Một số giá trị của hàm cầu $Y_l^m(\theta,\varphi)$

l	m	Giá trị hàm cầu $Y_l^m(\theta,\varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	-1	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta.e^{-i\varphi}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
1	+1	$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta.e^{i\varphi}$
2	-2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta.e^{-2i\varphi}$
2	-1	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta.e^{-i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$
2	1	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\sin\theta.e^{i\varphi}$
2	2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta.e^{2i\varphi}$

Với các hàm theo bán kính và hàm cầu đã được xác định ta thu được hàm sóng toàn phần của hệ. Một số hàm sóng ứng với các giá trị đầu tiên của các số lượng tử (*n, l, m*) được tính trên bảng 2.3.

Bảng 2.3: Một số giá trị của hàm sóng $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$.

n	*l*	*m*	Giá trị hàm sóng $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\cos\theta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\sin\theta.e^{\pm i\varphi}$

Theo cơ học lượng tử, sóng mô tả trạng thái của hệ ta thông tin về xác suất tìm thấy điện tử trong không gian theo công thức:

$$w(r,\theta,\varphi)=\left|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2. \qquad (2.41)$$

Vì vậy, xác suất để tìm thấy điện tử trong phần tử thể tích có tọa độ trong khoảng[$(r\to r+dr),(\theta,\theta\to d\theta),(\varphi\to\varphi+d\varphi)$] là:

$$dw(r,\theta,\varphi)=\left|\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\right|^2 r^2dr\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$

$$=N_{nl}^2R_{nl}^2(r)\,r^2dr\left|\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi. \qquad (2.42)$$

Từ đây ta có thể thấy phân bố xác suất tìm thấy điện tử trong khoảng cách từ r đến $r+dr$ là:

$$dw(r)=N_{nl}^2R_{nl}^2(r)\,r^2dr\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left|\mathrm{Y}_l^m(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi. \qquad (2.43)$$

Ở trạng thái cơ bản (ứng với $n=1,\ l=0,\ m=0$) thì phân bố xác suất này trở thành:

$$dw(r) = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^2 dr \qquad (2.44)$$

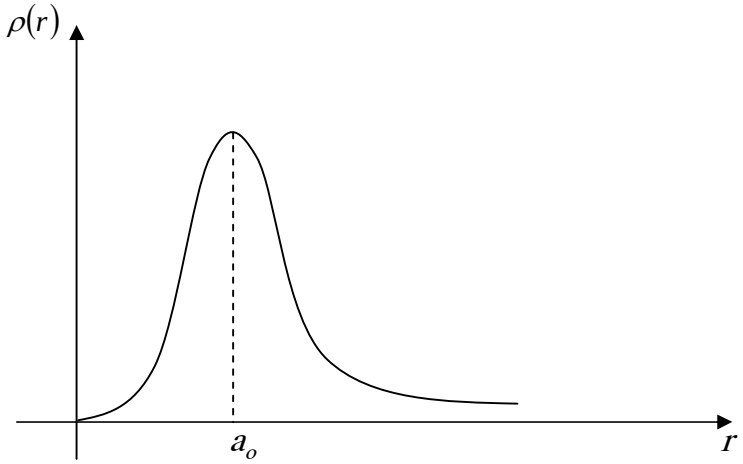
Gọi $\rho(r)$ là mật độ xác suất, ta có:

$$\rho(r) = \frac{dw(r)}{dr} = 4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^2 \qquad (2.45)$$

trong đó:

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

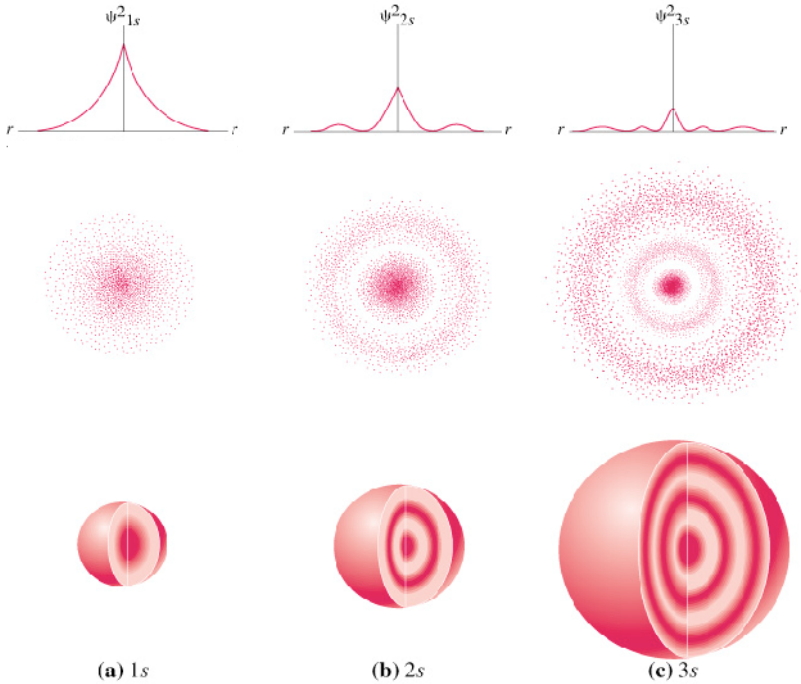
Hàm mật độ này có giá trị cực đại khi $r = a_o = 0{,}529.10^{-8}$cm và có dạng như trên hình 2.2.



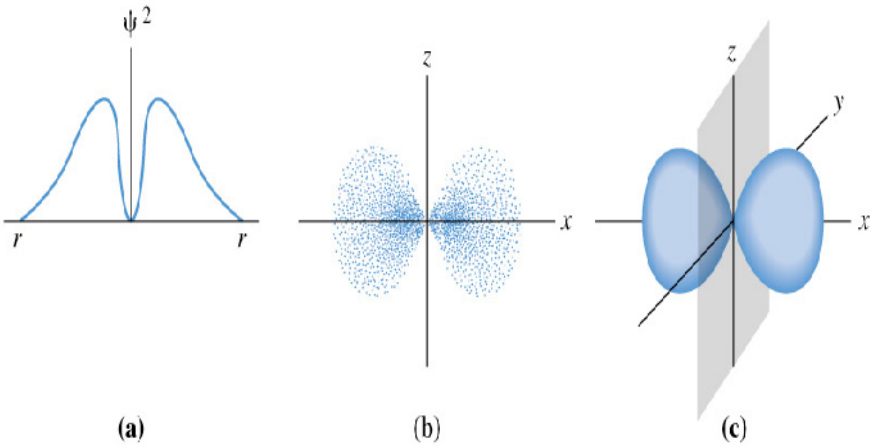
Hình 2.3. Phân bố mật độ xác suất của điện tử theo khoảng cách ở trạng thái điện tử thấp nhất (trạng thái cơ bản).

Với kết quả thu được ở trên ta thấy rằng, khi nguyên tử ở trạng thái cơ bản thì bán kính mà ở đó xác suất tìm thấy điện tử lớn nhất trùng với bán kính quỹ đạo Bohr quỹ đạo Bohr thứ nhất. Lập luận tương tự ta có thể thấy sự phù hợp giữa kết quả rút ra lý thuyết Bohr với kết quả thu được theo lý thuyết Schrodinger cho các trạng thái *s* tiếp theo (nghĩa là cho 2*s*, 3*s,* 4*s*...). Dạng của các hàm sóng này được mô tả như trên hình 2.3. Điểm đặc biệt của các trạng thái *s* này là điện tử phân bố đối xứng cầu quanh hạt nhân.

Với các trạng thái khác thì sự phân bố điện tử trong không gian sẽ có hình dạng khác. Trên hình 2.4 là minh họa cho phân bố điện tử ở trạng thái 2*p*.



Hình 2.3. Sự phân bố điện tử ở các trạng thái 1*s* (a), 2*s* (b) và 3*s* (c) trong không gian.



Hình 2.4. Sự phân bố điện tử ở các trạng thái 2*p* trong không gian theo: bán kính (a), trong mặt phẳng *xz*, và trong không gian.

2.7. Xét đến chuyển động của khối tâm

Ta đã xem như hạt nhân của nguyên tử đứng yên, điện tử chuyển động xung quanh dưới tác dụng của lực xuyên tâm hướng về hạt nhân. Thực tế thì hạt nhân và điện tử là một hệ hai hạt tương tác. Nếu không có ngoại lực tác dụng lên hệ thì theo cơ học cổ điển, khối tâm của hệ đứng yên (hoặc chuyển động thẳng đều), điện tử và cả hạt nhân chuyển động xung quanh khối tâm giống như một hạt có khối lượng bằng khối lượng rút gọn của cả hệ. Hạt này chịu tác dụng của lực tương tác, và cách khối tâm một đoạn bằng khoảng cách giữa hai hạt thực mà ta xét.

Ta sẽ chứng minh kết quả tương tự trong cơ học lượng tử. Gọi m_1, x_1, y_1, z_1 là khối lượng và tọa độ của hạt thứ nhất ; còn m_2, x_2, y_2, z_2 là khối lượng và tọa độ của hạt thứ hai. Thế năng tương tác giữa hai hạt là $V(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$. Hàm số sóng của hệ hai hạt phụ thuộc vào tọa độ của cả hai hạt $\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$. Toán tử năng lượng của hệ:

$$\hat{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla^2_{(1)}-\frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla^2_{(2)}-V(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \qquad (2.47)$$

trong đó

$$\nabla^2_{(1)}=\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

$$\nabla^2_{(2)}=\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^2}.$$

Phương trình trị riêng của năng lượng là:

$$\hat{H}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=E\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \qquad (2.48)$$

Gọi M là khối lượng của hệ, $\vec{R}(X,Y,Z)$ là vectơ từ gốc tọa độ đến khối tâm của hệ, $\vec{r}(x,y,z)$ là vectơ từ hạt thứ hai đến hạt thứ nhất (coi như chất điểm). Ta sẽ có:

$$M=m_1+m_2$$
$$M\vec{R}=m_1\vec{r}_1+m_2\vec{r}_2$$
$$\vec{r}=\vec{r}_1-\vec{r}_2$$

Ta biến đổi các đạo hàm:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial x}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial x_1}\frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial x}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial x_2}\frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_2}{M}\frac{\partial}{\partial X}$$

và cũng tương tự như thế đối với $\frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{\partial}{\partial y_2}, \frac{\partial}{\partial z_1}, \frac{\partial}{\partial z_2}$.

Từ đó suy ra:

$$\frac{1}{m_1}\nabla^2_{(1)} + \frac{1}{m_2}\nabla^2_{(2)} = \frac{1}{\mu}\nabla^2_{(r)} + \frac{1}{M}\nabla^2_{(R)} \qquad (2.49)$$

trong đó μ là khối lượng rút gọn của hệ.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Ta có thể biểu diễn hàm sóng theo các biến số mới: $\psi(\vec{r}, \vec{R})$

Phương trình trị Schrodinger được viết thành:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2M}\nabla^2_{(R)} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{(r)} + V(\vec{r})\right]\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \qquad (2.50)$$

Sử dụng phương pháp tách biến số

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = f(\vec{r})g(\vec{R}) \qquad (2.51)$$

da đưa phương trình (2.50) trở thành:

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{(R)}g(\vec{R})}{g(\vec{R})} + \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{(r)} + V(\vec{r})\right]f(\vec{r})}{f(\vec{r})} = \mathrm{E} \qquad (2.52)$$

Số hạng thứ nhất ở vế trái chỉ phụ thuộc $\vec{R}$, còn số hạng thứ hai chỉ phụ thuộc $\vec{r}$. Muốn cho tổng của chúng không đổi (khi $\vec{R}$ và $\vec{r}$ biến thiên độc lập) thì mỗi số hạng phải là một hằng số mà ta kí hiệu tương ứng là E_1 và E_2. Khi đó phương trình trên tách ra thành hai phương trình:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{(R)}g(\vec{R}) = \mathrm{E}_1 g(\vec{R}) \qquad (2.53)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{(r)} + V(\vec{r})\right]f(\vec{r}) = \mathrm{E}_2 f(\vec{r}) \qquad (2.54)$$

Phương trình (2.53) chứng tỏ khối tâm của hệ chuyển động như một hạt tự do có khối lượng M, còn phương trình (2.54) tương đương với phương trình Schrodinger cho một hạt có khối lượng μ chuyển động dưới tác dụng của lực có thế năng $V(\vec{r})$. Năng lượng E của hệ bằng tổng năng lượng E_1 của chuyển động của khối tâm và năng lượng E_2 của chuyển động tương đối. Trong phổ học ta thường chỉ quan tâm tới năng lượng E_2 vì nó cho các thông tin về vị trí tương đối giữa các mức năng lượng điện tử trong nguyên tử. Vì vậy, khi tính đến chuyển động của hạt nhân ta phải thay m_e bằng khối lượng rút gọn của hệ μ:

$$\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}, \tag{2.55}$$

với m_n là khối lượng của hạt nhân.

Khi đó giá trị năng lượng được viết lại:

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} \\ &= -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0}\frac{\mu}{m}\frac{Z^2}{2n^2} \\ &= -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_\mu}\frac{Z^2}{2n^2}, \end{aligned} \tag{2.56}$$

trong đó $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}$ là bán kính Bohr thứ nhất, còn $a_\mu = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{a_0 m}{\mu}$.

Chúng ta cũng có thể viết:

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}. \tag{2.57}$$

Trong đó $\alpha = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar c}$ là hằng số cấu trúc tinh tế.

2.8. Các giá trị trung bình

Sử dụng công thức hàm sóng đã chuẩn hóa $\psi_{nlm}(r)$ ta có thể tính được giá trị trung bình của các biến số động lực theo định nghĩa của cơ học lượng tử. Ở đây ta xét đến giá trị trung bình của khoảng cách r và các lũy thừa của nó ở các trạng thái điện tử khác nhau.

Khi nguyên tử ở trạng thái cơ bản $(n, l, m) = (1, 0, 0)$:

$$\langle r \rangle_{100} = \langle \psi_{100} | r | \psi_{100} \rangle .$$

Như đã trình bày ở phần trước, hàm sóng ở trạng thái cơ bản được viết:

$$\psi_{100} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_\mu^3} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-Zr}{a_\mu} \right)$$

Do đó:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{100} &= \int \psi_{100}^*(r) r \psi_{100}(r) d\vec{r} \\ &= \int |\psi_{100}(r)|^2 r \, d\vec{r} \\ &= \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3} \int_0^\infty r^3 . \exp\left(\frac{-2Zr}{a_\mu} \right) . dr \int_0^\pi \sin\theta . d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

$$\langle r \rangle_{100} = \frac{3a_\mu}{2Z} . \qquad (2.58)$$

Trong trường hợp tổng quát với hàm sóng $\psi_{nlm}(\vec{r})$ giá trị trung bình có thể tính theo công thức:

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nlm} &= \int \psi_{nlm}^*(\vec{r}) r \psi_{nlm}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int |R_{nl}(r)|^2 r^3 dr . \end{aligned} \qquad (2.59)$$

Sử dụng hàm phụ thuộc r đã chuẩn hóa $R_{nl}(r)$ ta tìm được:

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{a_\mu n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} . \qquad (2.60)$$

Công thức (2.60) có thể được sử dụng để tính "bán kính" $\langle r \rangle_{nlm}$ của nguyên tử ở trạng thái bất kỳ. Ta nhận thấy rằng kích thước của hệ nguyên tử tỉ lệ nghịch với Z và tỉ lệ thuận với n^2.

Bằng cách tương tự ta tính được giá trị trung bình cho các lũy thừa quan trọng của r như sau:

$$\left\langle r^2 \right\rangle_{nlm} = \frac{a_\mu^2 n^4}{Z^2}\left\{1+\frac{3}{2}\left[1-\frac{l(l+1)-1/3}{n^2}\right]\right\} \tag{2.61}$$

$$\left\langle r^3 \right\rangle_{nlm} = \frac{a_\mu^3 n^6}{Z^3}\left\{1+\frac{27}{8}\left[1-\frac{1}{n^2}\left(\frac{35}{27}-\frac{10}{9}(l+2)(l-1)\right)+\frac{1}{9n^4}(l+2)(l+1)l(l-1)\right]\right\} \tag{2.62}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_\mu n^2}. \tag{2.63}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z^2}{a_\mu^2 n^3 (l+1/2)} \tag{2.64}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z^3}{a_\mu^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \tag{2.65}$$

Từ (2.60) đến (2.65) ta nhận thấy $\left\langle r^k \right\rangle_{nlm} \sim \left(\frac{a_\mu}{Z}\right)^k$. Các giá trị trung bình của r có số mũ dương ($k > 0$) được xác định bởi các số lượng tử chính n, trong khi đó các số mũ nguyên âm tương ứng của r phụ thuộc nhiều vào l với $k < -1$. Do đó với số mũ dương ($k > 0$) ta có tích phân:

$$\left\langle r^k \right\rangle_{nlm} = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^{k+2} dr \tag{2.66}$$

với những giá trị lớn của r, trong đó $R_{nl} \sim r^{n-1} \exp\left(\frac{-Zr}{na_\mu}\right)$. Mặt khác, với số mũ âm k < -1 ta có tích phân (2.66) với r nhỏ, trong đó $R_{nl} \sim r^l$.

Chương 3
Cấu trúc tinh tế của nguyên tử hiđrô

3.1. Mômen từ quỹ đạo

Êlectrôn chuyển động xung quanh hạt nhân có mômen động lượng biểu diễn bởi các toán tử $\hat{\vec{l}}^2$ và $\hat{l}_z$. Trị riêng của các toán tử này lần lượt là:

$$l^2 = l(l+1)\hbar^2$$
$$l_z = m\hbar$$

đó là độ lớn của bình phương mômen động lượng và của hình chiếu mômen động lượng trên trục *z*.

Khi nguyên tử đứng yên thì mômen động lượng của điện tử cũng là của nguyên tử, ta gọi là mômen quỹ đạo. Theo điện động lực học ta thấy chuyển động của điện tử quanh hạt nhân tạo nên một từ trường tương ứng với mômen từ quỹ đạo μ. Ta sử dụng lý thuyết cơ học lượng tử để xác định mối liên hệ giữa các mômen này.

Theo định nghĩa, vectơ mật độ dòng điện trong nguyên tử được tính

$$\vec{j}_e = \frac{-ie\hbar}{2m_e}\left(\psi\vec{\nabla}\psi^* - \psi^*\vec{\nabla}\psi\right) \qquad (3.1)$$

Trong tọa độ cầu, toán tử nabla $\vec{\nabla}$ có ba thành phần:

$$\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r}$$
$$\nabla_\varphi = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$
$$\nabla_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}$$

Từ đó có thể tính được ba thành phần của vectơ mật độ dòng điện $\vec{J}_e$

$$j_{er} = -\frac{ie\hbar}{2m_e}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = 0$$

$$j_{e\theta} = 0$$

$$j_{e\varphi} = -\frac{ie\hbar}{2m_e}\left(\psi\nabla_\varphi\psi^* - \psi^*\nabla_\varphi\psi\right)$$

$$= -\frac{ie\hbar}{2m_e}\frac{1}{r\sin\theta}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial\varphi} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)$$

$$= -\frac{ie\hbar}{2m_e}\frac{1}{r\sin\theta}(-2im)\psi\psi^* \qquad (3.2)$$

Xét dòng điện chạy qua một phần tử diện tích $d\sigma$, cường độ dòng điện là:

$$dj_e = j_{e\varphi}d\sigma$$

Khi đó, hình chiếu mômen từ lên trục z là:

$$d\mu_z = \frac{dj_e.S}{c} = \frac{j_{e\varphi}d\sigma.S}{c}$$

$$d\mu_z = \frac{\pi r\sin\theta.e\hbar}{m_e c}m|\psi|^2 d\sigma \qquad (3.3)$$

Nếu xét dòng điện chạy trong toàn bộ nguyên tử thì ta phải lấy tích phân công thức (3.3). Như vậy mômen từ μ (gây nên bởi chuyển động của điện tử) của nguyên tử có hình chiếu lên trục z là:

$$\mu_z = \frac{me\hbar}{2m_e c}\int 2\pi\sin\theta|\psi|^2 d\sigma \qquad (3.4)$$

tích phân lấy đối với toàn bộ không gian, biểu thức $2\pi r\sin\theta d\sigma$ chính là thể tích của ống dòng có tiết diện $d\sigma$. Từ điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng:

$$\int|\psi|^2 dV = 1$$

ta suy ra:

$$\mu_z = \frac{me\hbar}{2m_e c} \qquad (3.5)$$

Đại lượng:

$$\mu_b = \frac{e\hbar}{2m_e c} \qquad (3.6)$$

gọi là manheton Bohr.

Công thức (3.5) có nghĩa là: mômen từ quỹ đạo của nguyên tử một điện tử có hình chiếu trên trục z bằng một số nguyên lần manheton Bohr.

Bây giờ ta tìm tỉ số giữa hình chiếu mômen từ μ_z và hình chiếu mômen cơ l_z. Ta đã biết:

$$l_z = m\hbar$$

suy ra:

$$\frac{\mu_z}{l_z} = \frac{e}{2m_e c} \tag{3.7}$$

vì trục z có thể chọn tùy ý nên tỉ số này cũng là tỉ số hồi chuyển:

$$\frac{\vec{\mu}}{\vec{l}} = \frac{e}{2m_e c} \tag{3.8}$$

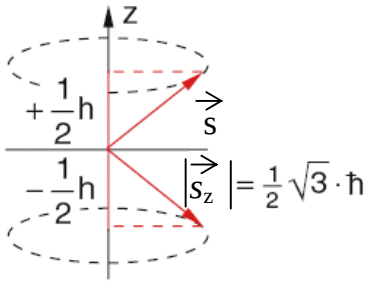
3.2. Spin và mômen toàn phần của điện tử

Theo lí thuyết thì mức năng lượng thấp nhất 1s (n=1, l = 0, m=0) có độ bội suy biến bằng 1 (không suy biến). Nhưng dựa vào kết quả nghiên cứu thực nghiệm về hiệu ứng Zeeman thì mức năng lượng ấy lại bị tách làm đôi. Nếu sự tách đó cũng cùng một nguồn gốc vật lí như sự tách mức năng lượng của nguyên tử khi đặt trong từ trường thì nguyên tử hiđrô ở trạng thái $1s$ phải có mômen động lượng khác không và được đặc trưng bởi số lượng tử có giá trị bằng $\frac{1}{2}$. Điều này chứng tỏ ngoài mô men quỹ đạo thì điện tử phải có một mô men nội tại nào đó đặc trưng cho trạng thái nội tại của điện tử. Người ta gọi mô men nội tại này là spin (ký hiệu bởi $\vec{s}$) và đây là một thuộc tính của các hạt cơ bản. Một cách tương tự như mô men quỹ đạo, spin cũng bị lượng tử hóa theo biểu thức (minh họa như trên hình 3.1):

$$|\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}, \tag{3.9}$$

còn hình chiếu của mômen này lên một trục z có giá trị là:

$$s_z = m_s\hbar, \text{ với } m_s = \left\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}. \tag{3.10}$$



Hình 3.1. Minh họa cho sự lượng tử hóa không gian của spin điện tử.

Để giải thích định lượng các kết quả thực nghiệm về độ tách của các vạch phổ của nguyên tử (khi đặt trong từ trường) người ta thừa nhận rằng điện tử có mômen từ riêng $\vec{\mu}_s$ liên hệ với spin bởi:

$$\vec{\mu}_s = \frac{e}{m_e c}\vec{s}\,. \qquad (3.11)$$

Từ đó suy ra:

$$\frac{\vec{\mu}_s}{\vec{s}} = \frac{e}{m_e c}\,. \qquad (3.12)$$

Như vậy, với sự thừa nhận về sự tồn tại của spin thì mô men toàn phần $\vec{j}$ của điện tử sẽ là tổng của mô men quỹ đạo cộng với spin:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}\,. \qquad (3.13)$$

Vì mômen quỹ đạo $\vec{l}$ trục và thành phần hình chiếu của nó lên trục z cũng bị lượng tử hóa tương ứng với cac số lượng tử l và m theo các hệ thức:

$$\left|\vec{l}\right| = \hbar\sqrt{l(l+1)} \qquad (3.14)$$

$$l_z = m\hbar \qquad (3.15)$$

và spin cũng bị lượng tử hóa theo (3.9) và (3.10) nên mômen của điện tử cũng bị lượng tử hóa bởi:

$$\left|\vec{j}\right| = \hbar\sqrt{j(j+1)}\,. \qquad (3.16)$$

Do số lượng tử hình chiếu của spin chỉ có thể là +1/2 hoặc -1/2 nên số lượng tử toàn phần j sẽ nhận các giá trị:

$$j = l + \frac{1}{2} \text{ và } j = l - \frac{1}{2} \text{ với } l = 0, 1, \ldots n\text{-}1.$$

Tương tự, thành phần hình chiếu của $\vec{j}$ lên trục z cũng bị lượng tử hóa bởi:

$$j_z = m_j \hbar \,. \tag{3.17}$$

với $m_j = -j, -j+1, ..., j$.

Mômen từ toàn phần của điện tử $\vec{\mu}_j$ sẽ bằng tổng của mômen từ quỹ đạo và mômen từ riêng:

$$. \vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \,. \tag{3.18}$$

3.3. Cấu trúc tinh tế các mức năng lượng của nguyên tử một điện tử

3.3.1. Sự dịch chuyển năng lượng

Cấu trúc tinh tế của các mức năng lượng của nguyên tử một điện tử là dựa trên các hiệu ứng tương đối tính. Vì vậy, để phân tích các hiệu ứng này, chúng ta cần một phương trình sóng cơ bản cho điện tử nhằm thỏa mãn các điều kiện của lý thuyết tương đối hẹp cũng như của cơ học lượng tử. Đó chính là phương trình Dirac, là phương trình sóng tương đối chính xác dành cho các điện tử.

Phương pháp chặt chẽ nhất để đạt được sự bổ chính tương đối cho các mức năng lượng (Bohr) của những nguyên tử một điện tử là giải phương trình Dirac cho 1 điện tử trong trường xuyên tâm $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}$. Ta sử dụng lí thuyết nhiễu loạn để tách hàm Hamiltonian thành hai phần, $\hat{H}_0$ là phần không nhiễu loạn và $\hat{H}'$ là phần nhiễu loạn mô tả các hiệu ứng tương đối tính:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \tag{3.19}$$

trong đó:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} \tag{3.20}$$

$$\hat{H}' = \hat{H}'_1 + \hat{H}'_2 + \hat{H}'_3 \tag{3.21}$$

với

$$\hat{H}'_1 = -\frac{\hat{\vec{p}}^4}{8m^3c^2} \tag{3.22}$$

$$\hat{H}'_2 = \frac{1}{2m^2c^2}.\frac{1}{r}.\frac{dV}{dr}.\vec{L}.\vec{S} \tag{3.23}$$

$$\hat{H}'_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\delta(\vec{r}) \tag{3.24}$$

H'_1 là bổ chính tương đối tính cho động năng, H'_2 là bổ chính do tương tác spin - quỹ đạo, và H'_3 là số hạng bổ chính Darwin.

Trước khi chúng ta tính sự dịch chuyển năng lượng bởi 3 phần tử này bằng việc sử dụng lý thuyết nhiễu loạn, chúng ta chú ý rằng thuyết Schrodinger không bao gồm spin của điện tử. Để tính được sự bổ chính của toán tử spin, ví dụ từ H'_2, chúng ta bắt đầu từ phương trình:

$$\hat{H}_0\psi_{nlm_lm_s} = E_n\psi_{nlm_lm_s} \tag{3.25}$$

trong đó E_n là trị riêng của toán tử năng lượng $\hat{H}_0$, và hàm sóng $\psi_{nlm_lm_s}$ đã sửa đổi (2 thành phần) hàm sóng Schrodinger (được quy về như là hàm sóng Pauli hoặc spin quỹ đạo) cho bởi phương trình:

$$\psi_{nlm_lm_s}(q) = \psi_{nlm_l}(\vec{r})\chi_{1/2,m_s} \tag{3.26}$$

trong đó q là kí hiệu tập hợp tọa không gian và spin.

Số lượng tử m_l có thể nhận các giá trị $-l, -l+1, ..., +l$ chính là số lượng tử từ đã được kí hiệu trong chương trước là m, $\psi_{nlm_l}(r)$ là hàm sóng của phương trình Schrodinger cho nguyên tử 1 điện tử:

$$\hat{H}_0\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = E_n\psi_{nlm_l}(\vec{r}) \tag{3.27}$$

và $\chi_{1/2,m_s}$ là hàm riêng spin cho một nửa spin (s = 1/2), $\chi_{1/2,m_s}$ là một cấu trúc spinơ 2 thành phần, và những spinơ đã được chuẩn hóa tương ứng với "spin up" $m_s = +1/2$ và "spin down" $m_s = -1/2$ được kí hiệu:

$$\alpha \equiv \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \beta \equiv \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{3.28}$$

$\hat{H}^o$ không chứa biến spin trong hàm sóng 2 thành phần, chúng là riêng rẽ về mặt không gian và biến spin. Bây giờ chúng ta có 4 số lượng tử n, l, m_l, m_s để miêu tả nguyên tử 1 điện tử, tác động của spin trong các giải pháp "không nhiễu loạn" sẽ làm giảm sự suy biến đi 2 lần. Vì vậy, mỗi mức năng lượng Schrodinger E_n bây giờ là suy biến $2n^2$.

Bây giờ chúng ta sẽ tính toán các bổ chính năng lượng cho 3 số hạng (3.22) → (3.24), sử dụng hàm sóng Pauli như hàm sóng bậc không.

1. $\hat{H}'_1 = -\dfrac{\hat{\vec{p}}^4}{8m^3c^2}$ *(bổ chính tương đối tính choi động năng)*

Từ mức năng lượng không suy biến E_n là suy biến $2n^2$, chúng ta nên sử dụng lý thuyết nhiễu loạn. Tuy nhiên chúng ta phải lưu ý rằng, H'_1 không chứa biến spin. Thêm vào đó, nó giao hoán với thành phần của mômen xung lượng quỹ đạo. Vì vậy, sự bổ chính năng lượng ΔE_1 dựa trên H'_1 được đưa ra trong lí thuyết nhiễu loạn bậc nhất:

$$\Delta E_1 = \left\langle \psi_{nlm_l m_S} \left| -\frac{\hat{\vec{p}}^4}{8m^3c^2} \right| \psi_{nlm_l m_S} \right\rangle$$

$$= \left\langle \psi_{nlm_l} \left| -\frac{\hat{\vec{p}}^2}{8m^3c^2} \right| \psi_{nlm_l} \right\rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \psi_{nlm_l} \left| \hat{T}^2 \right| \psi_{nlm_l} \right\rangle \qquad (3.29)$$

trong đó $\hat{T} = \dfrac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}$ là toán tử động năng. Từ (3.20) ta có:

$$\hat{T} = \hat{H}_0 + \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} \qquad (3.30)$$

và do đó:

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \psi_{nlm_l} \left| \left(\hat{H}_0 + \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} \right)^2 \right| \psi_{nlm_l} \right\rangle$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left(\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm_l} + \left(\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm_l} \right] \qquad (3.31)$$

ở đây chúng ta sử dụng công thức (3.27). Từ các công thức (2.57), (2.63) và (2.64) (với $\mu = m$) ta được:

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2mc^2}\left\{\left[\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2}\right]^2 + 2\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{mc^2(Z\alpha)^2}{2n^2}\frac{Z}{a_0 n^2} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l+1/2)}\right\}$$

$$= \frac{1}{2}mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2}\right]$$

$$= -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2}\right] \qquad (3.32)$$

2. $\hat{H}'_2 = \frac{1}{2m^2c^2}.\frac{1}{r}.\frac{dV}{dr}.\vec{L}.\vec{S}$ *(bổ chính do tương tác spin - quỹ đạo)*

Chúng ta viết lại phần tử này dưới dạng đơn giản hơn:

$$\hat{H}'_2 = \xi(r)\vec{L}\vec{S}, \qquad (3.33)$$

ở đây chúng ta đưa vào đại lượng:

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}. \qquad (3.34)$$

Trong trường hợp $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}$ ta có:

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r^3}. \qquad (3.35)$$

Vì toán tử $\hat{L}^2$ không chứa bán kính r mà cũng không chứa biến spin, và giao hoán với các thành phần của $\hat{L}$, từ (3.33) ta thấy rằng $\hat{L}^2$ giao hoán với $\hat{H}'_2$. Thêm vào đó sự nhiễu loạn $\hat{H}'_2$ không liên kết trạng thái với những giá trị khác nhau của mômen xung lượng quỹ đạo l. đối với 1 giá trị của n và l có $2(2l+1)$ trạng thái riêng suy biến của $\hat{H}^{(o)}$ (hệ số của 2 lần xuất hiện từ 2 trạng thái spin), để tính toán sự dịch chuyển năng lượng do $\hat{H}'_2$ cần sự chéo hóa của ma trận $2(2l+1)\times 2(2l+1)$.

Sự chéo hóa này được đơn giản tuyệt đối bởi những hàm sóng bậc không như 1 phép biểu diễn trong đó $\vec{L}\vec{S}$ là chéo. Một điều rõ ràng rằng hàm $\psi_{nlm_lm_S}$ được đưa ra trong phương trình (3.26) là những hàm riêng đồng thời của toán tử $\hat{H}_0, \hat{\vec{L}}^2, \hat{\vec{S}}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ là chưa phù hợp bởi vì $\hat{\vec{L}}.\hat{\vec{S}}$ không giao hoán với $\hat{L}_z$ hoặc $\hat{S}_z$. Tuy nhiên, bây giờ chúng ta sẽ chỉ ra điều thỏa mãn hàm sóng bậc không thu được bằng việc định dạng các tổ hợp tuyến tính nhất định của hàm sóng $\psi_{nlm_lm_s}$. Ta có mômen xung lượng toàn phần của electron:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{3.36}$$

Chú ý rằng:

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + 2\vec{L}.\vec{S} + \vec{S}^2 \tag{3.37}$$

Do đó:

$$\vec{L}.\vec{S} = \frac{1}{2}\left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2\right) \tag{3.38}$$

Bây giờ hãy xem xét hàm sóng ψ_{nljm_j} là hàm riêng của các toán tử $\hat{H}_0, \hat{\vec{L}}^2, \hat{\vec{S}}^2, \hat{\vec{J}}^2, \hat{f}_z$ tương ứng với những trị riêng E_n, $l(l+1)\hbar^2$, $s(s+1)\hbar^2$, $j(j+1)\hbar^2$ và $m_j\hbar$. Trong trường hợp đặc biệt này ta có s = 1/2 và do đó:

$$j = l \pm \frac{1}{2}, l \neq 0$$

với $l = 0$ thì $\quad j = \frac{1}{2}$ (3.39)

và

$$m_j = -j, -j+1, ..., +j\ . \tag{3.40}$$

Ta có thể thiết lập hàm sóng ψ_{nljm_j} từ những tổ hợp tuyến tính của hàm sóng $\psi_{nlm_lm_s}$. Vì $\vec{L}.\vec{S}$ giao hoán với $\hat{\vec{L}}^2, \hat{\vec{S}}^2, \hat{\vec{J}}^2, \hat{f}_Z$ nên ψ_{nljm_jl} là các hàm sóng bậc không biểu kiến tạo thành một tập hợp cơ sở thỏa mãn toán tử $\vec{L}.\vec{S}$ (và

do đó có sự nhiễu loạn $\hat{H}'_2$) là chéo hóa. Sử dụng (3.33) và (3.38), ta thấy rằng với $l \neq 0$ sự dịch chuyển năng lượng dựa trên $\hat{H}'_2$ cho bởi:

$$\Delta E_2 = \left\langle \psi_{nljm_j} \left| \frac{1}{2}\xi(r)\left[\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2\right] \right| \psi_{nljm_j} \right\rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{2}\langle \xi(r) \rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right], \qquad (3.41)$$

trong đó $\langle \xi(r) \rangle$ là giá trị trung bình của $\xi(r)$ của trạng thái ψ_{nljm_j}. Từ phương trình (3.34) và (2.65) ta có:

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \qquad (3.42)$$

Như vậy, với $l \neq 0$ ta thu được từ (3.41) và (3.42) là:

$$\Delta E_2 = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} \times \begin{cases} l, \; j = l + 1/2 \\ -l-1, \; j = l - 1/2 \end{cases}$$

$$= -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \times \begin{cases} l, \; j = l + 1/2 \\ -l-1, \; j = l - 1/2 \end{cases} \qquad (3.43)$$

Với $l = 0$ sự tương tác spin quỹ đạo (3.33) bị triệt tiêu nên $\Delta E_2 = 0$.

3. $\hat{H}'_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\delta(\vec{r})$ *(số hạng bổ chính Darwin)*:

Phần tử này không chứa biến spin, là chéo hóa trong l, m_l, m_s và chỉ áp dụng trong trường hợp $l = 0$. Gọi ΔE_3 tương ứng là sự bổ chính năng lượng ta có:

$$\Delta E_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle \psi_{n00} | \delta(\vec{r}) | \psi_{n00} \rangle$$

$$= \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}|\psi_{n00}(0)|^2$$

$$= \frac{1}{2}mc^2\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\frac{(Z\alpha)^2}{n} = -E_n\frac{(Z\alpha)^2}{n}, \; l = 0. \qquad (3.44)$$

Bây giờ ta có thể kết hợp những đóng góp của $\hat{H}'_1$, $\hat{H}'_2$, $\hat{H}'_3$ để thu được sự dịch chuyển năng lượng toàn phần $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$ do những bổ chính tương đối. Từ (3.32), (3.43), (3.44) ta có với mọi giá trị của l:

$$\Delta E_{nj} = -\frac{1}{2}mc^2\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right)$$

$$= E_n\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right) \qquad (3.45)$$

trong đó chỉ số dưới nj cho biết sự bổ chính phụ thuộc vào cả 2 số lượng tử chính n và số lượng tử mômen xung lượng toàn phần j, với $j = 1/2,\ 3/2,...,\ n - 1/2$. Mỗi giá trị của j tương ứng với 2 giá trị có thể có của l, $l = j \pm \frac{1}{2}$, ngoại trừ trường hợp $j = n - \frac{1}{2}$ thì l chỉ có một giá trị $l = j - \frac{1}{2} = n - 1$. Khi xét đến cấu trúc tinh tế, trạng thái điện tử sẽ được ký hiệu bởi nl_j. Ví dụ, trạng thái điện tử ứng với $n = 2$, $l = 1$ và $j = 1/2$ thì được viết là $2p_{1/2}$.

Việc thêm sự bổ chính tương đối ΔE_{nj} cho các mức năng lượng không tương đối tính E_n, ta thấy rằng các mức năng lượng của nguyên tử một điện tử được đưa ra bởi phương trình:

$$E_{nj} = E_n\left[1+\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right)\right]. \qquad (3.46)$$

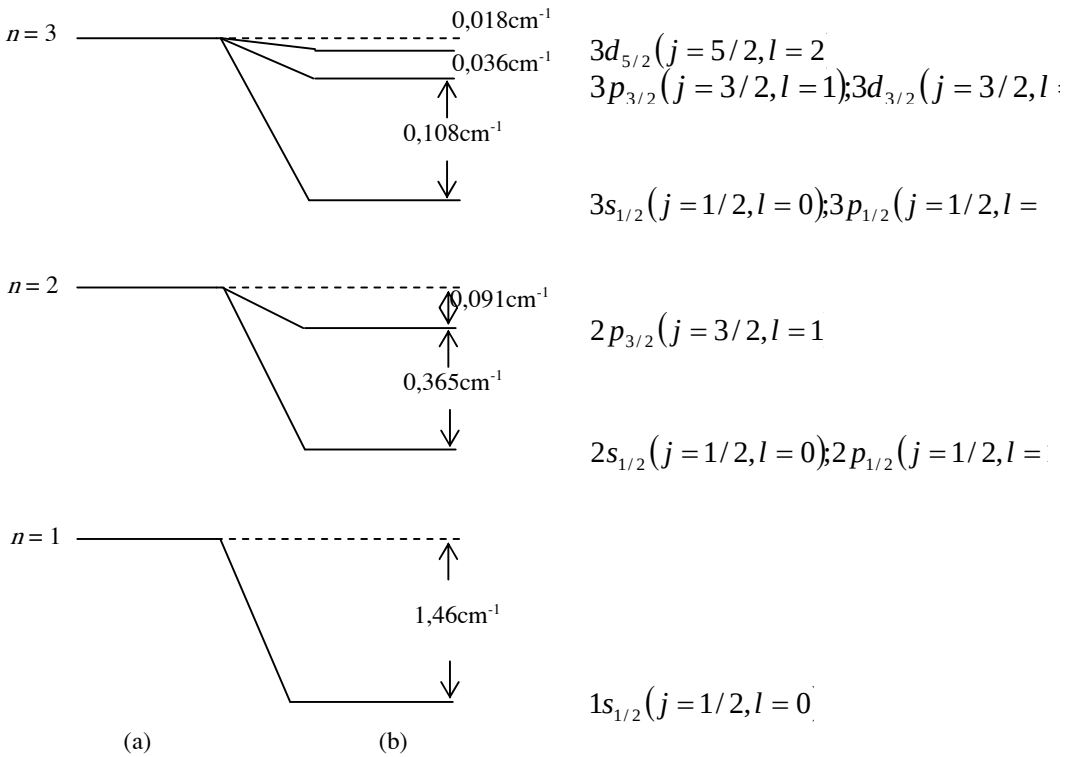
Vì vậy, mức năng lượng $|E_{nj}|$ của electron sẽ tăng dần tương ứng với giá trị không tương đối tính $|E_n|$, giá trị tuyệt đối $|\Delta E_{nj}|$ của sự dịch chuyển năng lượng nhỏ dần khi n hoặc j tăng lên, và lớn dần khi Z tăng. Công thức (3.46) được đưa ra dễ dàng để đồng ý thông qua $(Z\alpha)^2$ với kết quả:

$$E_{nj}^{\text{chính xác}} = mc^2\left\{\left[1+\left(\frac{Z\alpha}{n-j-1/2+\left[(j+1/2)^2-Z^2\alpha^2\right]^{1/2}}\right)^2\right]^{-1/2}-1\right\} \qquad (3.47)$$

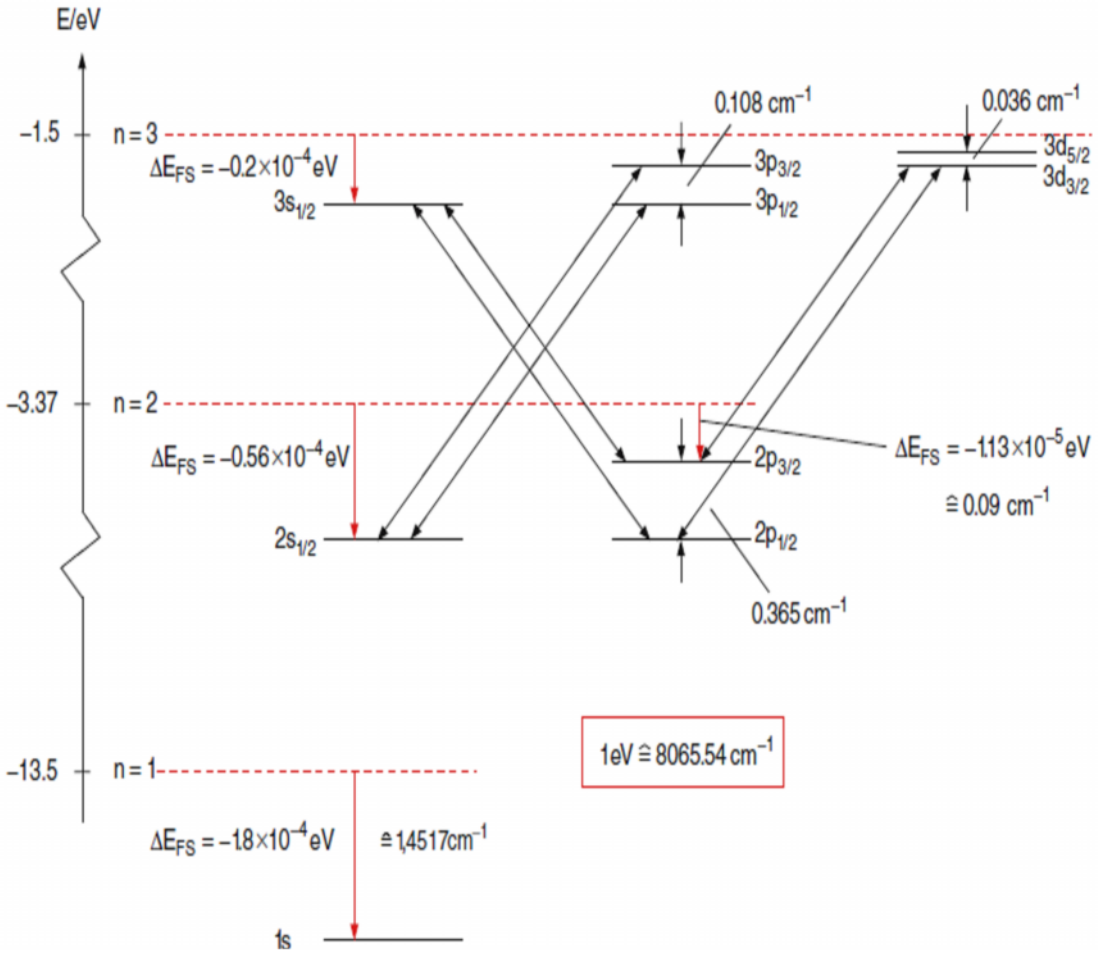
thu được từ nghiệm của phương trình Dirac với điện thế $V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}$.

3.3.2. Sự tách các mức năng lượng

Bắt đầu từ những mức năng lượng không tương đối tính E_n với sự suy biến theo thời gian là $2n^2$ (hệ số của 2 lần xuất hiện của spin) chúng ta thấy rằng trong thuyết Dirac sự suy biến này được loại trừ 1 phần. Thật ra, 1 mức năng lượng không tương đối tính E_n chỉ phụ thuộc số lượng tử chính n tách ra thành n mức khác nhau trong lý thuyết Dirac, ứng với mỗi giá trị j = 1/2, 3/2, ..., n-1/2 của số lượng tử mômen xung lượng toàn phần j. Sự tách này được gọi là sự tách cấu trúc tinh tế, và n giá trị j = 1/2, 3/2, ..., n - 1/2 là một vạch bội của cấu trúc tinh tế. Sự tách cấu trúc tinh tế của các mức năng lượng tương ứng với n = 1, 2, 3 được minh họa trong hình 3.2 và 3.3.



Hình 3.2. Các mức năng lượng khi không tính đến các số hạng bổ chính (a) và khi tính đến các số hạng bổ chính (b).

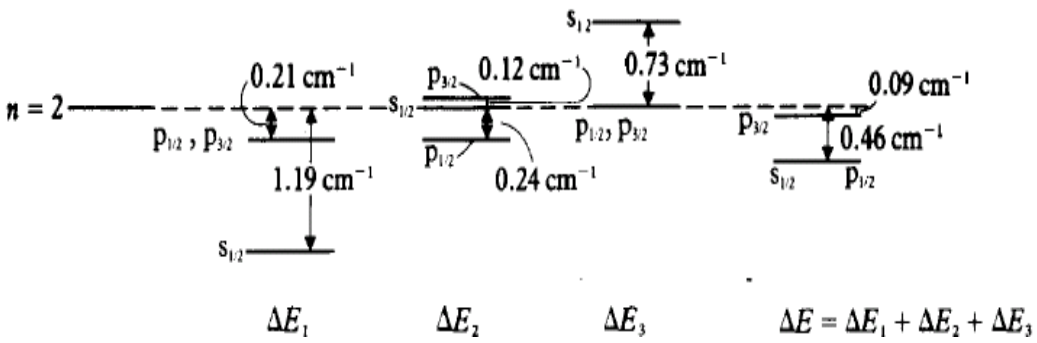


Hình 3.3. Cấu trúc tinh tế một số mức năng lượng đầu tiên của nguyên tử Hydro. Đường chấm chấm biểu thị mức năng lượng được tính theo phương trình Schrodinger, còn đường liền nét biểu thị mức năng lượng sau khi được bổ chính.

Chúng ta đã sử dụng hình vẽ ở trên để kí hiệu trạng thái điện tử nl_j (với sự kết hợp của những chữ s, p, *d*, ... với những giá trị $l = 0,1,2,...$ và các chỉ số dưới bổ sung cho giá trị của j) để phân biệt với nhiều thuật ngữ quang phổ tương ứng khác trong lý thuyết Dirac.

Điều đó quan trọng để nhấn mạnh rằng trong lý thuyết Dirac có 2 trạng thái có giá trị giống nhau của số lượng tử n và j nhưng với giá trị của

l sao cho $l = j \pm \frac{1}{2}$ thì có năng lượng giống nhau. Tính chẵn lẻ của nghiệm được cho bởi $(-)^l$. Như vậy với mỗi giá trị của j tương ứng với 2 dãy của $(2j+1)$ nghiệm, trừ trường hợp $j = n - \frac{1}{2}$ chỉ có 1 dãy nghiệm $(-)^{n-1}$. Nó cũng có giá trị nhận xét rằng 3 thành phần ΔE_1, ΔE_2 và ΔE_3 phụ thuộc vào l, sự dịch chuyển năng lượng toàn phần ΔE_{nj} không tồn tại. Trong minh họa 3.4, chúng ta biểu diễn sự tách của mức $n = 2$ của nguyên tử hiđrô tương ứng với 3 số hạng H'_1, H'_2 và H'_3, là kết quả của sự suy biến các mức $2s_{1/2}$ và $2p_{1/2}$.



Hình 3.4. *Các thành phần* ΔE_1, ΔE_2 *và* ΔE_3 *trong sự tách năng lượng ở mức n = 2 của nguyên tử hiđrô.*

Điểm thú vị khác là 3 dịch chuyển năng lượng tương đối ΔE_1, ΔE_2 và ΔE_3 thu được ở trên có độ lớn giống nhau, do đó phải được xủ lí cùng nhau. Đây là một đặc điểm đặc biệt của nguyên tử hiđrô. Với những nguyên tử nhiều điện tử (và đặc biệt với những nguyên tử kiềm) thì hiệu ứng spin quỹ đạo là nguyên nhân chủ yếu của sự phân tách cấu trúc tinh tế.

Theo (3.45) với mọi Z và $n \neq 1$, sự khác nhau về năng lượng giữa 2 thành phần cực trị của 1 vạch bội của cấu trúc tinh tế (tương ứng với lần lượt các giá trị $j_1 = n - \frac{1}{2}$ và $j_2 = \frac{1}{2}$) được cho bởi:

$$\delta E\left(j_1 = n - \frac{1}{2}, j_2 = \frac{1}{2}\right) = |E_n|(Z\alpha)^2 \frac{n-1}{n^2} = \frac{\alpha^2 Z^4 (n-1)}{2n^4}, \quad n \neq 1 \qquad (3.48)$$

Chúng ta cũng có thể sử dụng (3.45) để thu được với mọi Z, $n \neq 1$ và $l \neq 0$ sự tách năng lượng giữa hai mức tương ứng lần lượt là $j_1 = l + \frac{1}{2}$ và $j_2 = l - \frac{1}{2}$, kết quả là:

$$\delta \mathrm{E}\left(j_1 = l + \frac{1}{2}, j_2 = l - \frac{1}{2} \right) = |E_n| \frac{(Z\alpha)^2}{nl(l+1)} = \frac{\alpha^2 Z^4}{2n^3 l(l+1)} \qquad (3.49)$$

Ví dụ trong trường hợp của nguyên tử hiđrô sự phân tách của mức $j = 3/2$ và $j = 1/2$ với n = 2 và n = 3 lần lượt là $0{,}365 cm^{-1}\left(4{,}52 \times 10^{-5} eV\right)$ và $0{,}108 cm^{-1}\left(1{,}34 \times 10^{-5} eV\right)$, trong khi sự phân tách của mức $j = 5/2$ và $j = 3/2$ với n = 3 là $0{,}036 cm^{-1}\left(4{,}48 \times 10^{-6} eV\right)$ được biểu diễn ở hình 3.2.

3.3.3. Cấu trúc tinh tế của vạch phổ

Tập hợp của những vạch quang phổ ứng với những chuyển tiếp $nlj \to n'l'j'$ giữa thành phần cấu trúc tinh tế của mức nl và $n'l'$ được biết đến như một vạch bội của vạch phổ.

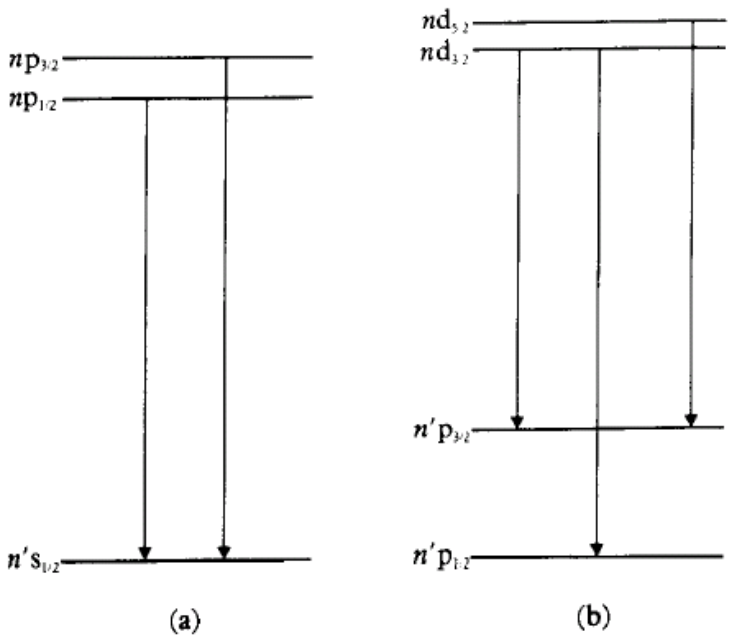
Từ toán tử lưỡng cực điện $\hat{\vec{D}} = -e\vec{r}$ không phụ thuộc vào spin, quy tắc lọc lựa cho số lượng tử l (trong sự xấp xỉ lưỡng cực) là:

$$\Delta l = \pm 1 \qquad (3.50)$$

Từ đó suy ra quy tắc lọc lựa đối với số lượng tử j là:

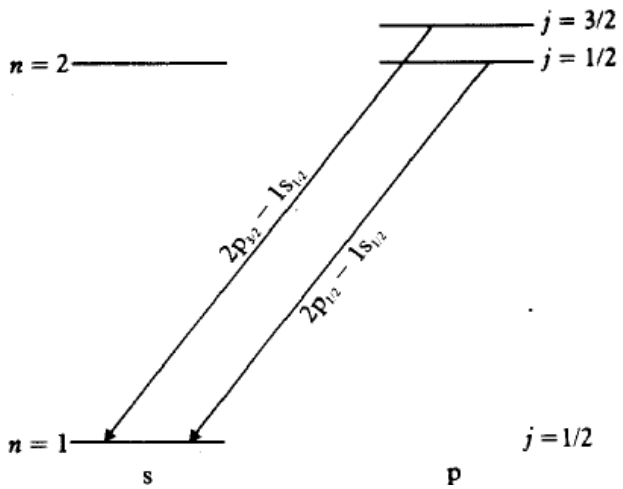
$$\Delta j = 0, \pm 1 \qquad (3.51)$$

Sử dụng (3.50) và (3.51), ta có thể thiết lập những đặc tính của sự phân tầng cấu trúc tinh tế của quang phổ nguyên tử hiđrô. Ví dụ, trong hình 3.5 ta thấy vạch bội np - n's có 2 thành phần.



Hình 3.5. *Sự chuyển được phép trong vạch bội np - n's (a) và nd - n'p (b)*

Như vậy, mỗi vạch trong dãy Lyman (trạng thái dưới $n = 1$) bị phân tách bởi cấu trúc tinh tế thành 1 cặp vạch được gọi là vạch đôi, tương ứng với sự chuyển tiếp $np_{1/2}$ - $ls_{1/2}$, $np_{3/2}$ - $ls_{1/2}$, được minh họa trong hình 3.6 cho dãy Lyman vạch α (trạng thái trên $n = 2$).



Hình 3.6. *Những sự chuyển được phép giữa 2 mức n = 2 và n = 1 của nguyên tử hiđrô sinh ra vạch đôi α Lyman (L_α)*

Liên hệ với hình 3.6, ta thấy rằng vạch bội np - n's có 2 thành phần, trong khi vạch bội nd - n'p có 3 thành phần. Do đó, trong trường hợp của dãy Balmer (trạng thái dưới n = 2) có 7 chuyển tiếp được phép là:

$$np_{1/2} - 2s_{1/2}, \qquad np_{3/2} - 2s_{1/2}$$

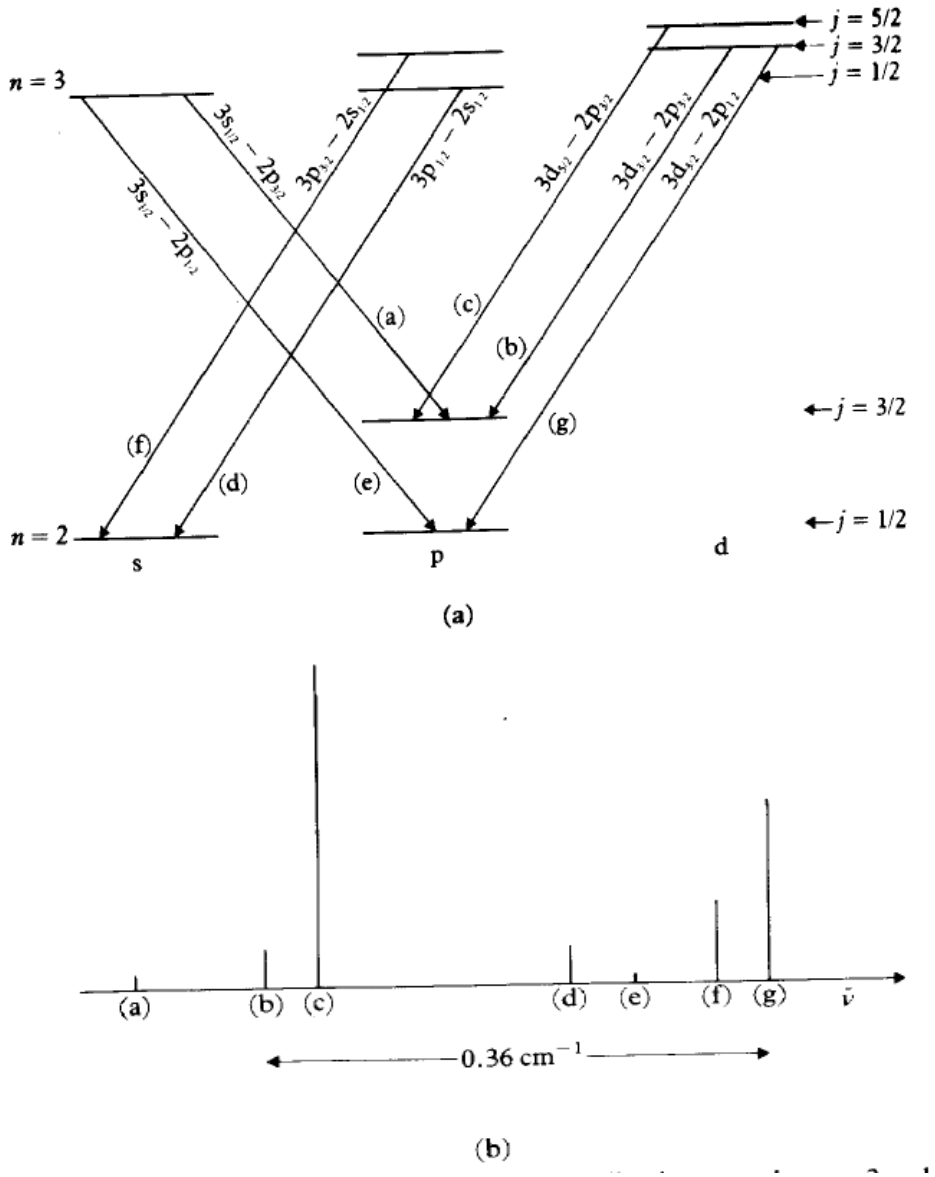
$$ns_{1/2} - 2p_{1/2}, \qquad ns_{1/2} - 2p_{3/2}$$

$$nd_{1/2} - 2p_{1/2}, \qquad nd_{3/2} - 2p_{3/2}$$

$$nd_{5/2} - 2p_{3/2}$$

Các mức $ns_{1/2}$ và $np_{1/2}$ trùng nhau, cũng như mức $np_{3/2}$ và $nd_{3/2}$. Mỗi vạch Balmer chỉ chứa 5 thành phần riêng biệt. Minh họa trong hình vẽ 3.7 cho trường hợp vạch H_α của cấu trúc tinh tế, nghĩa là vạch đỏ của dãy balmer tại $6563\,\mathring{A}$, tương ứng với sự dịch chuyển giữa trạng thái trên n = 3 và trạng thái dưới n = 2.

Sự khác nhau về năng lượng (3.48) hay (3.49) nhanh chóng giảm dần khi n tăng, sự phân tách cấu trúc tinh tế của 1 vạch quang phổ tương ứng với sự dịch chuyển giữa 2 mức khác nhau của n, phần lớn đúng với cấu trúc tinh tế của mức năng lượng thấp hơn, ở mức cao hơn thì sự phân tách càng nhỏ hơn. Ví dụ, mỗi vạch trong dãy balme thực chất gồm có 1 vạch đôi, hay chính xác hơn là 2 vạch rất xít nhau. Khoảng cách giữa hai vạch này rất gần nhau được tạo ra bởi sự phân tách cấu trúc tinh tế của mức dưới (n = 2) (khoảng 0.365 cm^{-1}) và khoảng cách này là hằng số cho mọi vạch trong dãy. Tương tự mỗi vạch trong dãy paschen (trạng thái dưới n = 3) gồm có 3 vạch rất xít nhau. Ta thấy rằng sự phân tách cấu trúc tinh tế đối với các ion hiđro là quan trọng hơn cho hiđro từ sự dịch chuyển năng lượng ΔE_{nl} cho bởi (3.54) tỉ lệ thuận với Z^4.



Hình 3.7

(a) Sự dịch chuyển trạng thái của vạch α balmer (H_α) giữa 2 mức n = 3 và n = 2 của nguyên tử hiđrô.

(b) Cường độ tương đối của các vạch (a) đến (g). Chú ý rằng (b) và (g) có mức trên giống nhau. Vì thế số sóng khác nhau giữa các vạch được xác định bởi các mức năng lượng khác nhau $2p_{1/2}$ và $2p_{3/2}$ là 0,36 cm^{-1}. Tương tự số sóng giữa vạch (a) và (e) cũng là 0,36 cm^{-1}. Chú ý rằng vạch (d) và (e) phải phù hợp với lí thuyết Dirac, cũng như vạch (f) và (g).

KẾT LUẬN

Luận văn đã trình bày cơ sở lý thuyết phổ của các nguyên tử một điện tử để hiểu được bản chất của các vạch phổ và mối liên hệ với cấu trúc điện tử. Những kết quả này là cơ sở cho việc nghiên cứu cấu trúc của các phân tử nhiều điện tử. Ví dụ nghiên cứu phổ của nguyên tử kim loại kiềm là cơ sở trong việc làm lạnh nguyên tử và phân tử bằng laser, một trong những chuyên ngành có ứng dụng lớn trong các ngành khoa học kĩ thuật hiện đại.

Nội dung của luận văn đã nêu lên được những thành công trong mô hình nguyên tử Bohr và những hạn chế của nó. Mô hình này đã giải thích được sự tồn tại của nguyên tử và sự tạo thành quang phổ vạch của nguyên tử hiđrô, khắc phục được những mâu thuẫn của mẫu hành tinh nguyên tử của Rutherford. Việc giải quyết những mâu thuẫn và hạn chế của mẫu nguyên tử Bohr là tiền đề cho sự ra đời của cơ học lượng tử.

Phần trọng tâm của luận văn là trình bày về cấu trúc phổ của các nguyên tử một điện tử theo quan điểm lượng tử. Chúng tôi sử dụng phương trình Schrödinger phi tương đối tính cho nguyên tử một điện tử. Từ đó tính được hàm sóng và năng lượng của chúng, tính được giá trị trung bình của khoảng cách giữa điện tử và hạt nhân. Kết quả thu được chúng tôi xem như là gần đúng cấp không để xét ảnh hưởng của các hiệu ứng tương đối tính bằng cách sử dụng lý thuyết nhiễu loạn. Điều này là hoàn toàn chấp nhận được vì các số hạng bổ chính này có giá trị rất bé so với năng lượng trong gần đúng cấp không. Bằng cách này, các bổ chính năng lượng có thể được tính toán dễ dàng hơn so với việc giải phương trình Dirac. Khi đó, mức năng lượng trong gần đúng cấp không sẽ bị dịch hoặc bị tách thành một số mức con. Điều này có nghĩa là mỗi vạch phổ trong lý thuyết Bohr sẽ gồm một số các vạch con.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B.H.Bransden and C.J.Joachain - Physics of atoms and moleccules - NXB Longman Sclentific and Technical 1983.

2. David Halliday - Cơ học vật lí - NXB Giáo dục Hà Nội (1998).

3. Đào Văn Phúc - Tìm hiểu sâu thêm về thuyết lượng tử, thuyết tương đối, thuyết Bigbang - NXB Giáo dục (2009).

4. Hoàng Dũng - Nhập môn cơ học lượng tử (Tập 1) - NXB Giáo dục Hà Nội (1999).

5. http://vi.wikipedia.org

6. Lê Chấn Hùng - Lê Trọng Tường - Vật lí nguyên tử và hạt nhân - NXB Giáo dục (2000).

7. Nguyễn Hoàng Phương - Nhập môn cơ học lượng tử - NXB Giáo dục Hà Nội (1998).

8. Phạm Duy Hiển - Giáo trình vật lí nguyên tử và hạt nhân - NXB Giáo dục (1971).

9. Phạm Quý Tư - Cơ học lượng tử - NXB Giáo dục Hà Nội (1996).

10. Vũ Ngọc Sáu - Cơ học lượng tử - NXB Vinh (2000).

11. Wolfgang Demtröder - Atoms, Molecules and Photons I - NXB Springer 2006.

Trao đổi trực tuyến tại:
http://www.mientayvn.com/chat_box_li.html