

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kĩ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

Trao i tr c tuy n t i:

www.mientayvn.com/chat_box_hoa.html

CH NG 2
C U T O NGUYÊN T

NỘI DUNG

1. Nguyên tử và quang phổ nguyên tử
2. Sự liên hệ các thuyết cổ điển nguyên tử cũ
với hiện tượng
3. Thuyết cổ điển nguyên tử hiện đại theo cơ
lượng tử
4. Nguyên tử nhiều electron và cấu hình electron
của nguyên tử
5. Bài tập



2.1 Nguyên tử và quang phổ nguyên tử

2.1.1 Nguyên tử và các hạt electron, proton, neutron

- **Khái niệm cơ bản về lý thuyết nguyên tử**

- Vào năm 440 BC, Leucippus phát biểu đầu tiên về khái niệm nguyên tử và Democritus (460-371 BC) phát triển

- **Các điểm chính của thuyết nguyên tử.**

- Tất cả các vật chất cấu tạo bởi nguyên tử, mà quá nhỏ có thể nhìn thấy. Nguyên tử này không thể phân chia thành những phần nhỏ hơn.

- Giữa các nguyên tử là khoảng trống.

- Nguyên tử rắn tuyệt đối.

- Các nguyên tử đồng nhất và không có cấu trúc bên trong.

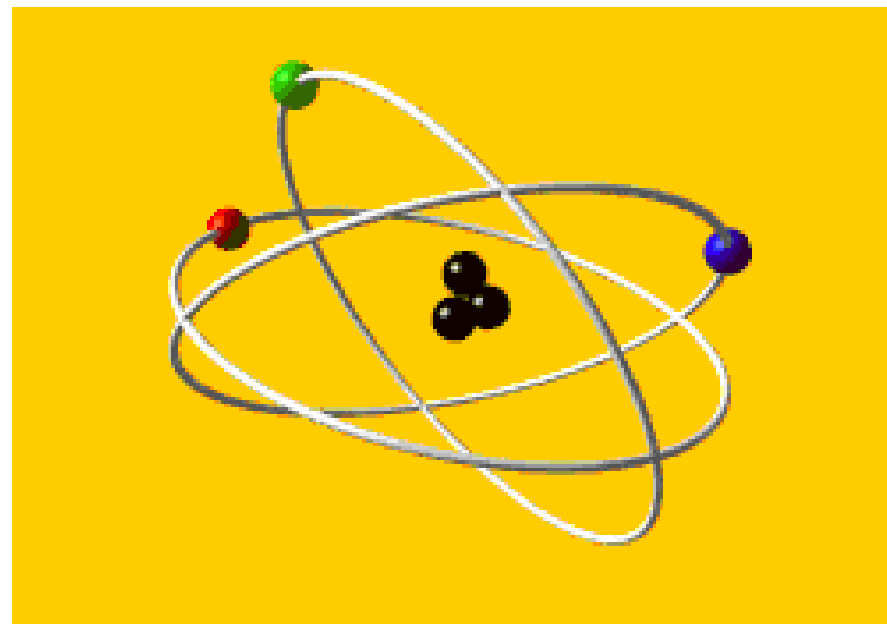
- Các nguyên tử khác nhau khác nhau về kích thước, hình dạng và khối lượng.

Quan niệm về cấu tạo nguyên tử



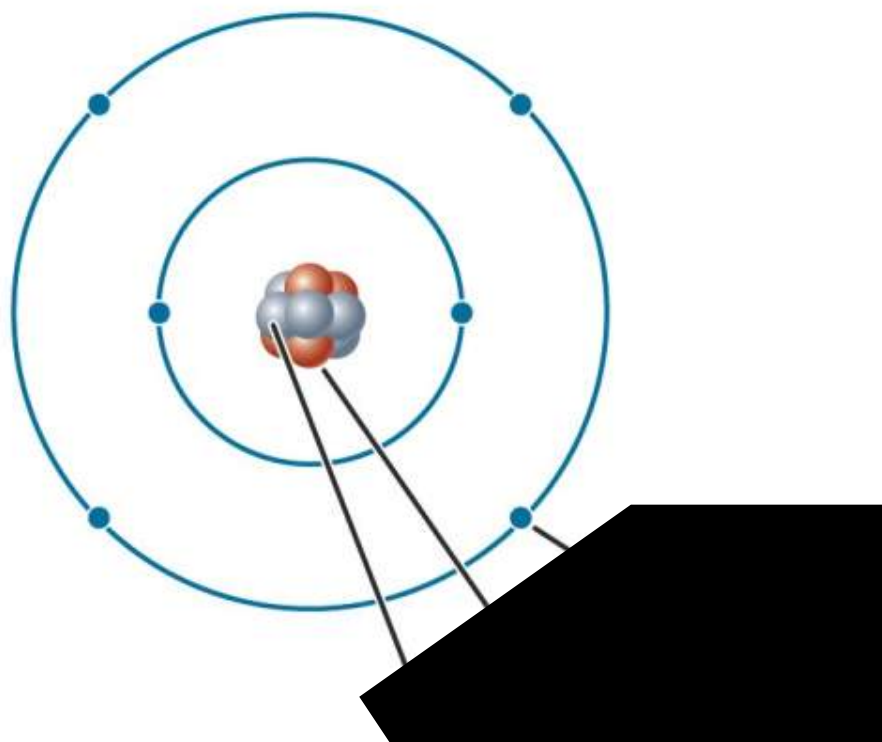
- **John Dalton (1766-1844) Năm 1803 ông cho rằng :**

- Tất cả các vật chất cấu tạo từ những gì là nguyên tử
- Tất cả các nguyên tử của nguyên tử xác định có cùng tính chất hóa học quy định bởi nguyên tử đó
- Các nguyên tử có thể thay đổi liên tục nhưng chúng kết hợp với nhau không thể tạo ra hoặc phá vỡ trong phản ứng hóa học.
- Nguyên tử là hạt trung hòa điện gồm 2 thành phần: hạt nhân và lớp vỏ electron chuyển động xung quanh



Quan hệ hiện nay về cấu tạo nguyên tử

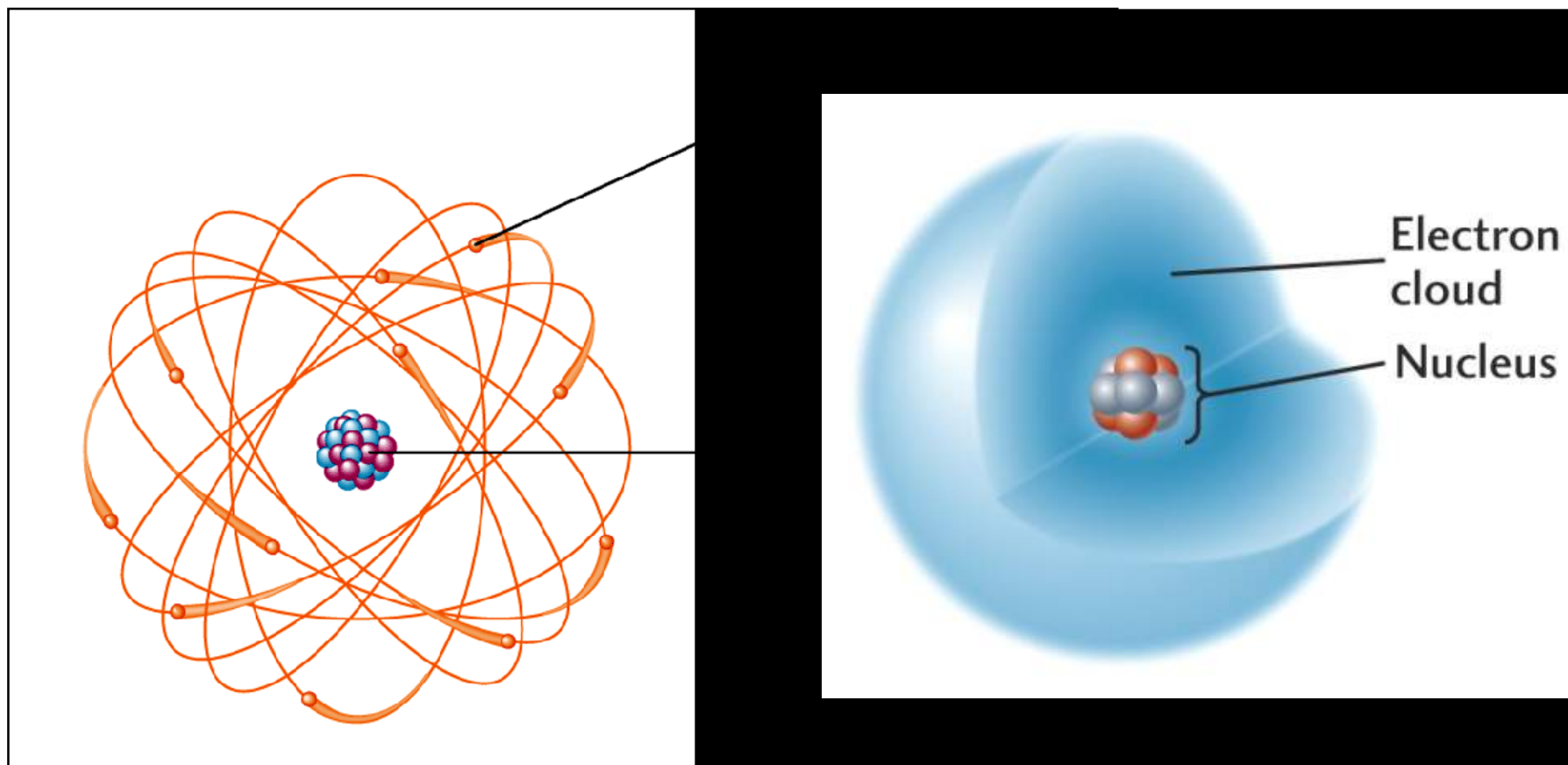
Nguyên tử cấu tạo các tiểu phân là e, proton, neutron



H t	i n tích	Kh i l n g (amu) (Kg)
Proton (p)	+	1 $1,6726 \cdot 10^{-27}$
Electron (e)	-	~0: $9,1095 \cdot 10^{-31}$
Neutron (n)	0	1 $1,6750 \cdot 10^{-27}$

$$q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Culong}$$

C u t o nguyên t



C u t o nguyên t

Nh v y: trong m t nguyên t

+ Kh i l ng h t nhân kh i l ng nguyên t và

$$\mathbf{A = S kh i = N + Z}$$

+ Z = S i n tích đ ng, i n tích h t nhân, là s proton trong h t nhân

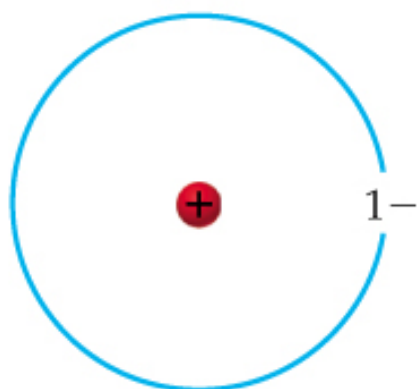
+ V i m i nguyên t : s proton là c nh (Z) và s neutron (N) có th thay i

+ Trong nguyên t trung hòa s electron = s proton

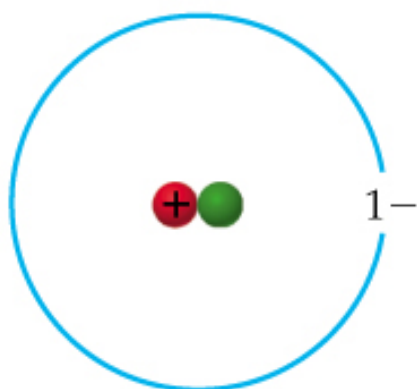
C u t o nguyên t



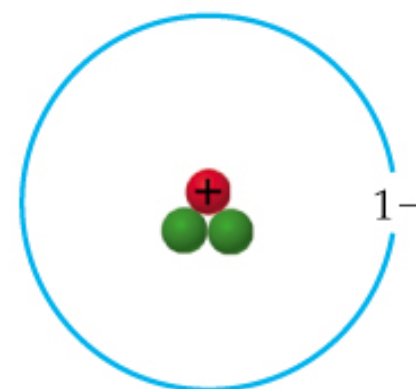
C u t o nguyên t các ng v c a H



Protium—one proton (●) and no neutrons; mass number = 1



Deuterium—one proton (●) and one neutron (●); mass number = 2



Tritium—one proton (●) and two neutrons (●); mass number = 3

Cách xác định khối lượng nguyên tử

Ng tố	Khối lượng nguyên tử	Hàm lượng	Ng tố	Khối lượng nguyên tử	Hàm lượng
^{28}Ni	58	67,76%	^{29}Cu	63	69,09%
	60	26,16%		65	30,91%
	61	2,42%	^8O	16	99,75%
	62	3,66%		17	0,039%
			18	0,211%	

Khoá lượng nguyên tử trung bình

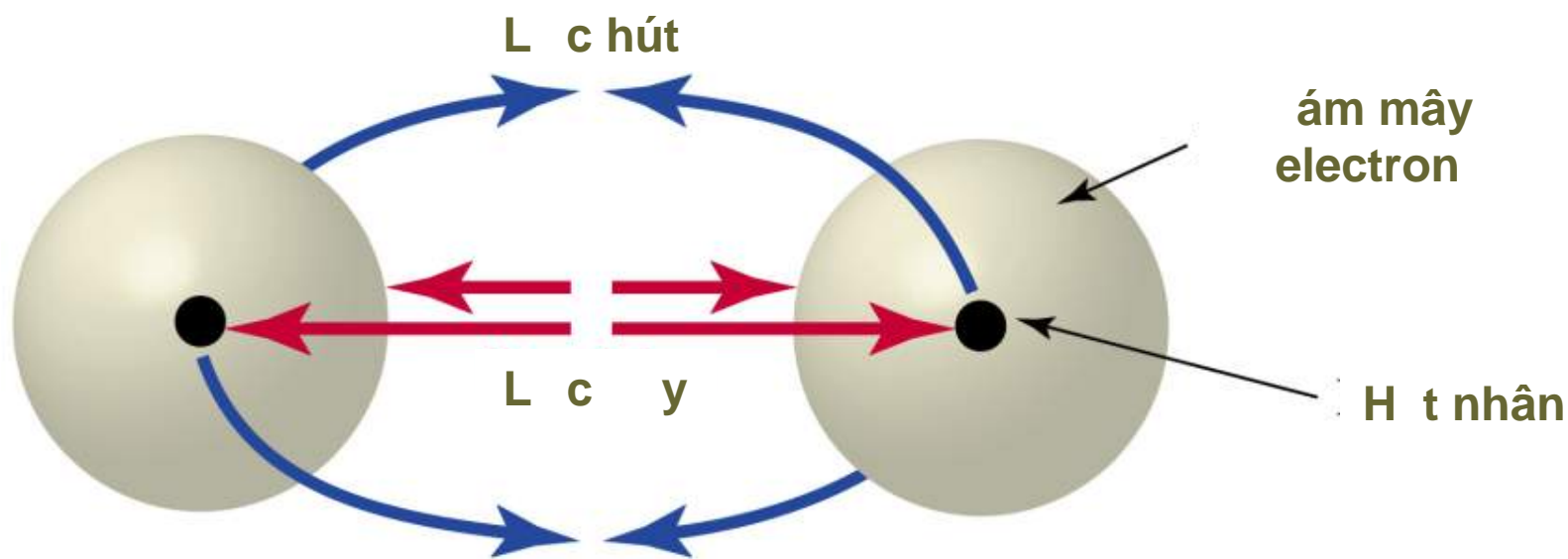
$$\bar{M} = \frac{M_1x_1 + M_2x_2 + M_3x_3 + \dots + M_nx_n}{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}$$

b n h t nhân

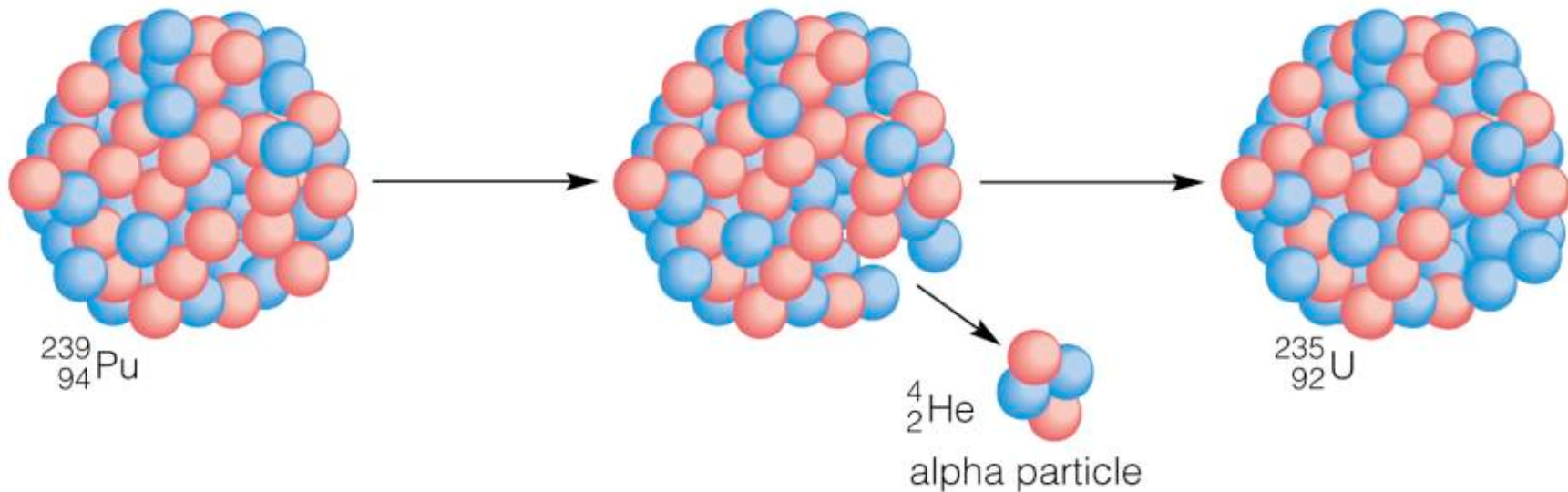
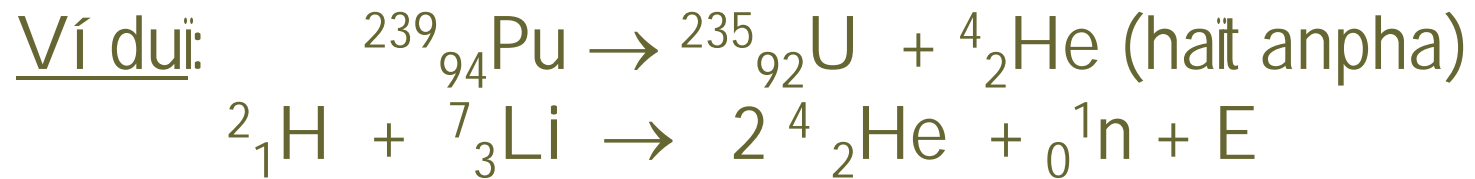
- b n h t nhân: Trong h t nhân ngt sinh ra các l c y và các l c hút gi a p-p, n-n, p-n. N u l c y l n h n l c hút h t nhân s không b n và phân rã và ng c l i. H t nhân có b n hay không đ a vào:
- T s n/p bi n i t 1 - 1,524.
- H t nhân nguyên t có ch a 2, 8, 20, 50, 82 hay 126 proton ho c n tron th ng b n.
- H t nhân nguyên t có proton hay n tron là các s ch n th ng b n h n h t nhân nguyên t có proton hay n tron là các s l .
- K t Poloni ($Z = 84$) tr i các nguyên t u có tính phóng x , các nguyên t m i, nguyên t i u ch nhân t o th ng kém b n.

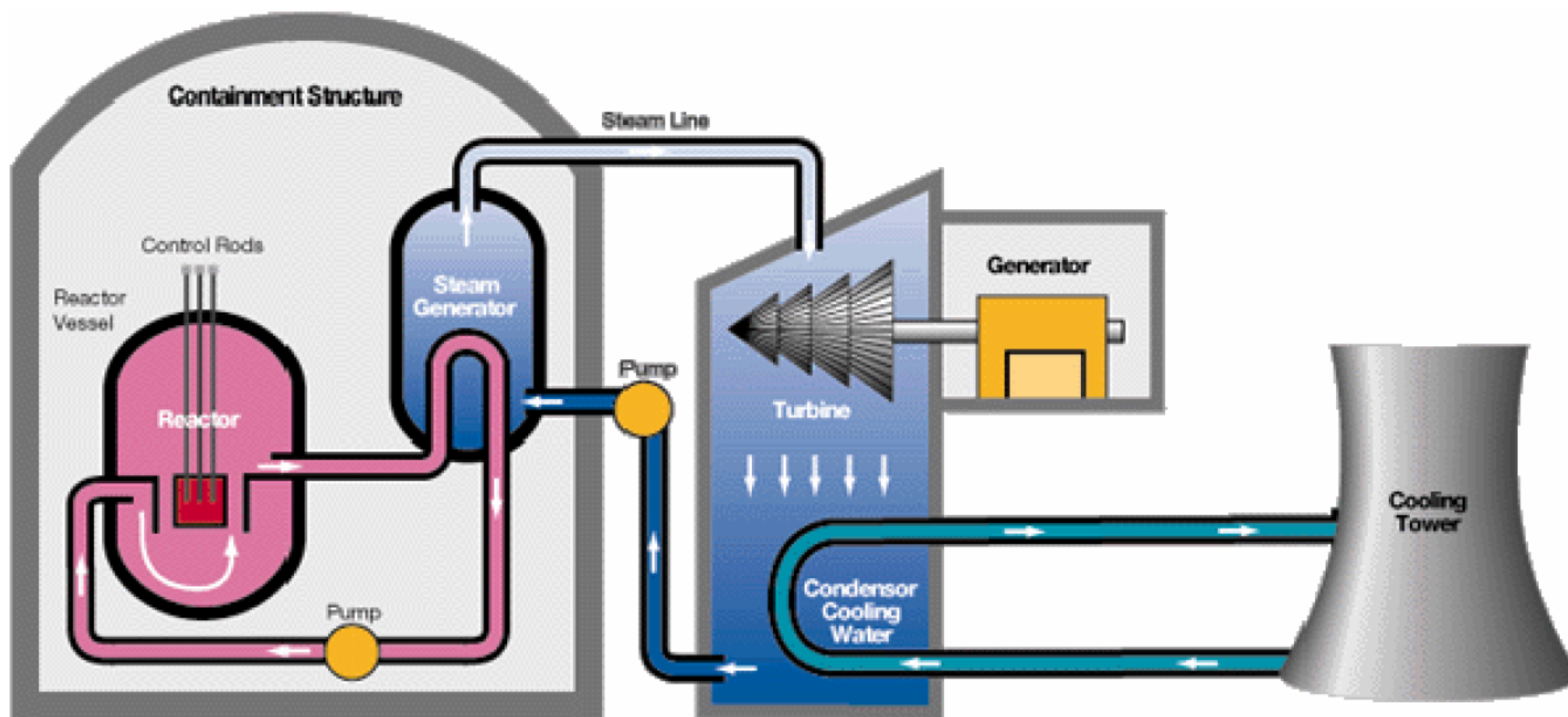
Năng lượng liên kết hạt nhân và lực tương tác giữa các nguyên tử

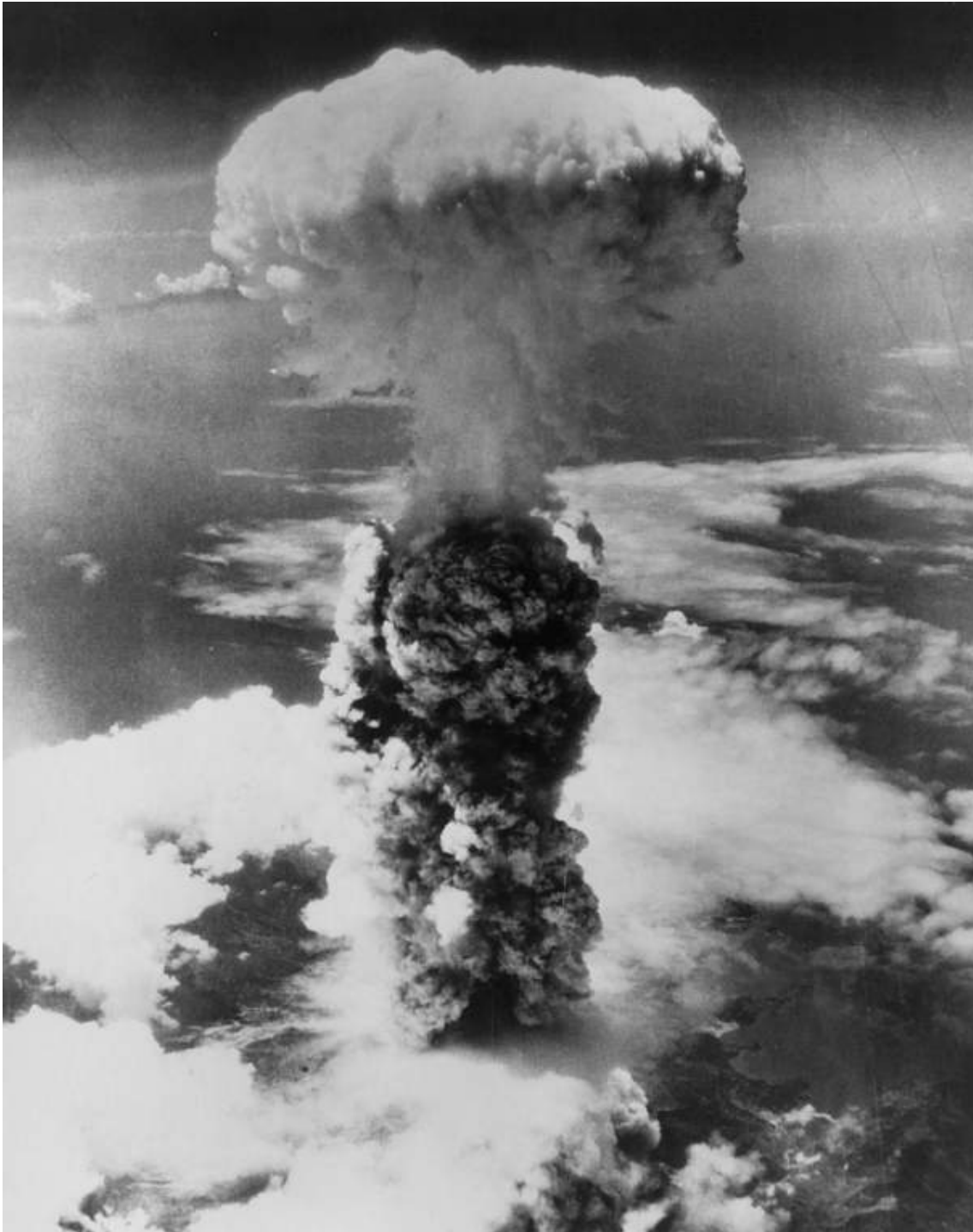
- Là năng lượng tiêu tốn phá vỡ hạt nhân thành proton và neutron.
- Lực tương tác giữa các nguyên tử



S phóng xạ : Một nguyên tử có thể là phóng xạ khi hạt nhân của nó tự phân rã và nguyên tử này thay đổi thành nguyên tử khác.







Pg 1025

Bombing of Nagasaki,
August 9, 1945.

Courtesy U.S. Department of Defense.

1.1.2 Khái niệm về quang phổ nguyên tử

• Quang phổ nguyên tử H

- Khi phóng điện liên tục vào trong hydro dẹt ở áp suất thấp thì thu được quang phổ vạch nhìn thấy.
- Quang phổ vạch hydro có ba vùng gồm 5 dãy:
 - + Vùng quang phổ nhìn thấy có dãy Balmer (J. Balmer 1825-1891, người Thuỵ Sĩ).
 - + Vùng hồng ngoại: có 3 dãy Paschen, Brackett, Pfund
 - + Vùng tử ngoại xa: Dãy Lyman
- Dãy Balmer: có 4 vạch nhìn thấy được. Càng xa vạch H_{α} về phía có bước sóng ngắn khoảng cách giữa 2 vạch kế nhau càng bé dần nên những vạch cuối dãy nằm sát nhau khó trông thấy và rất nhiều vạch vùng tử ngoại.

Quang phổ hydro

- Sóng $\bar{\nu}$, bước sóng λ , tần số ν và năng lượng E của các vạch quang phổ H có thể xác định theo các công thức sau:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = RC \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

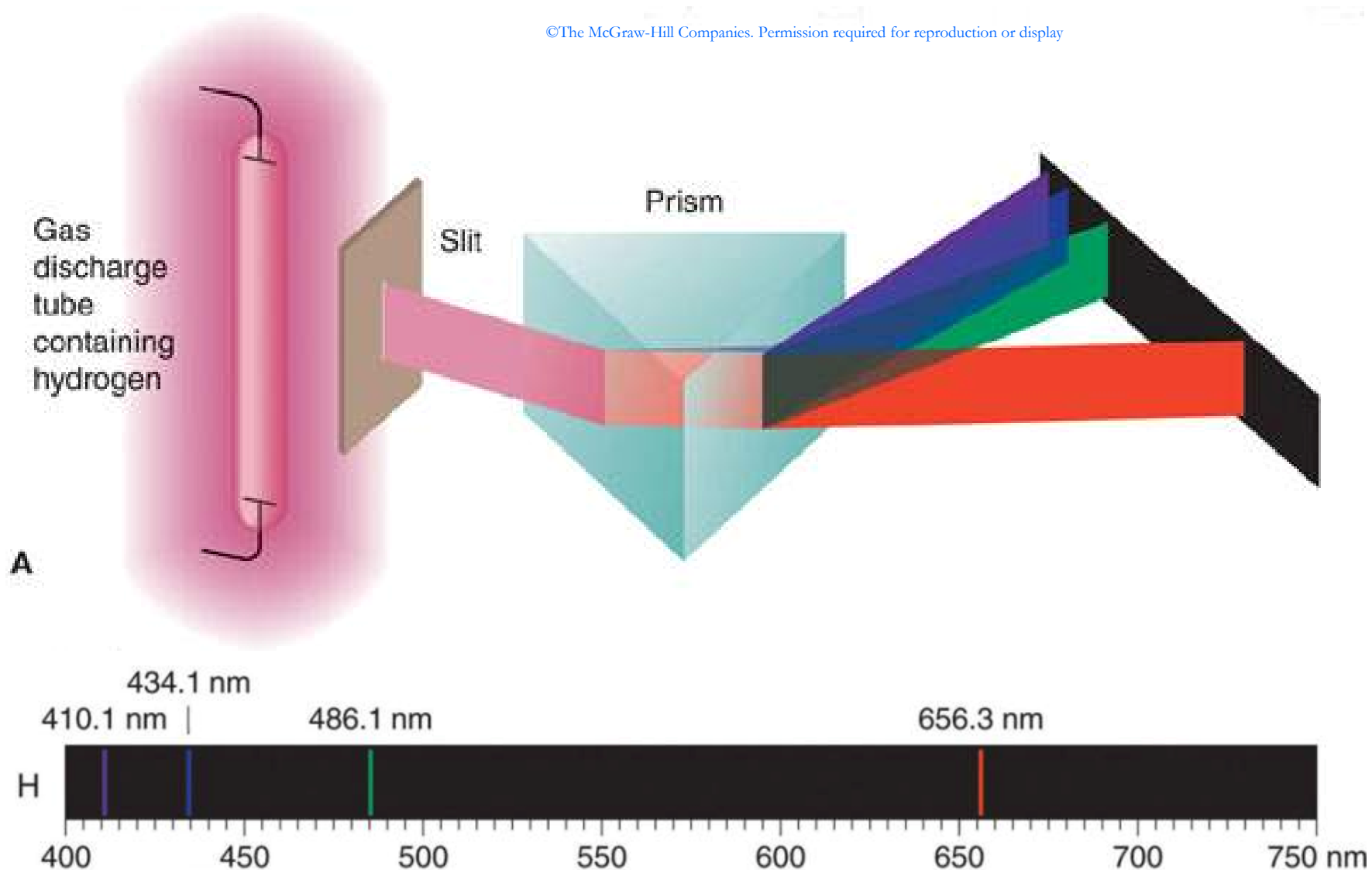
$$E = h \nu$$

Trong đó

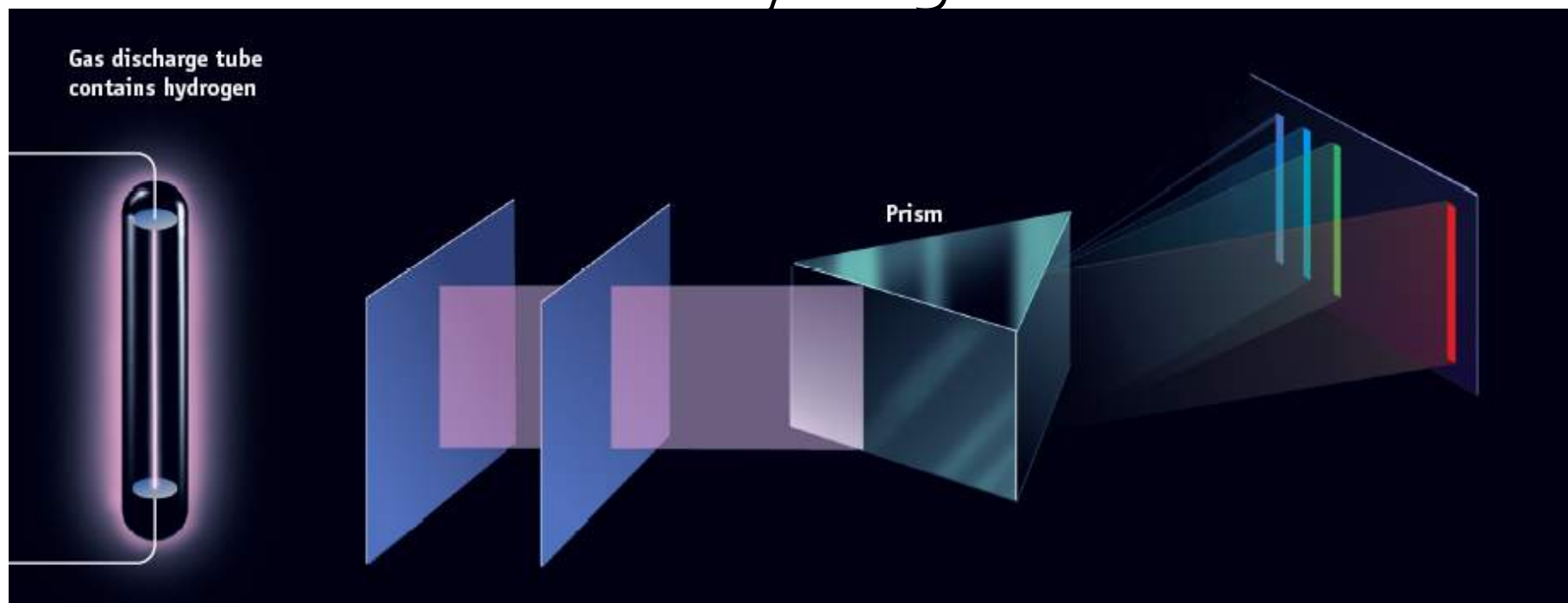
- R- Hằng số Rydberg có giá trị bằng $109678. \text{ cm}^{-1}$
- h- hằng số Planck, có giá trị bằng $6,626076.10^{-34} \text{ J.s}$
- n_0, n - những số nguyên dương có giá trị khác nhau
- + i v i dãy Lyman $n_0 = 1, n = 2$
- + i v i dãy Balmer $n_0 = 2, n = 3$
- + i v i dãy Paschen $n_0 = 3, n = 4$
- + i v i dãy Brackett $n_0 = 4 ; n = 5$

Ph nguyên ên t Hydro

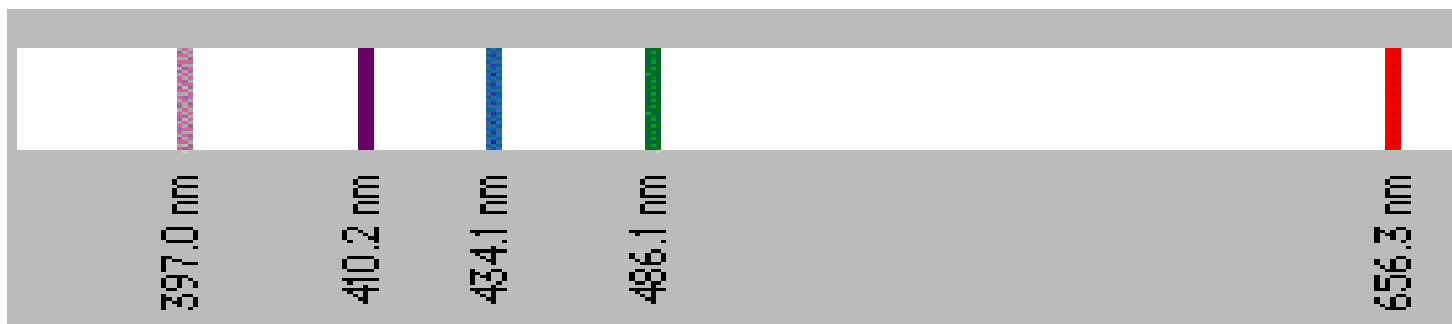
©The McGraw-Hill Companies. Permission required for reproduction or display



Spectrum of Excited Hydrogen Gas



Atomic Line Spectrum of Excited H Atoms



6.3 Absorption & Emission Spectra

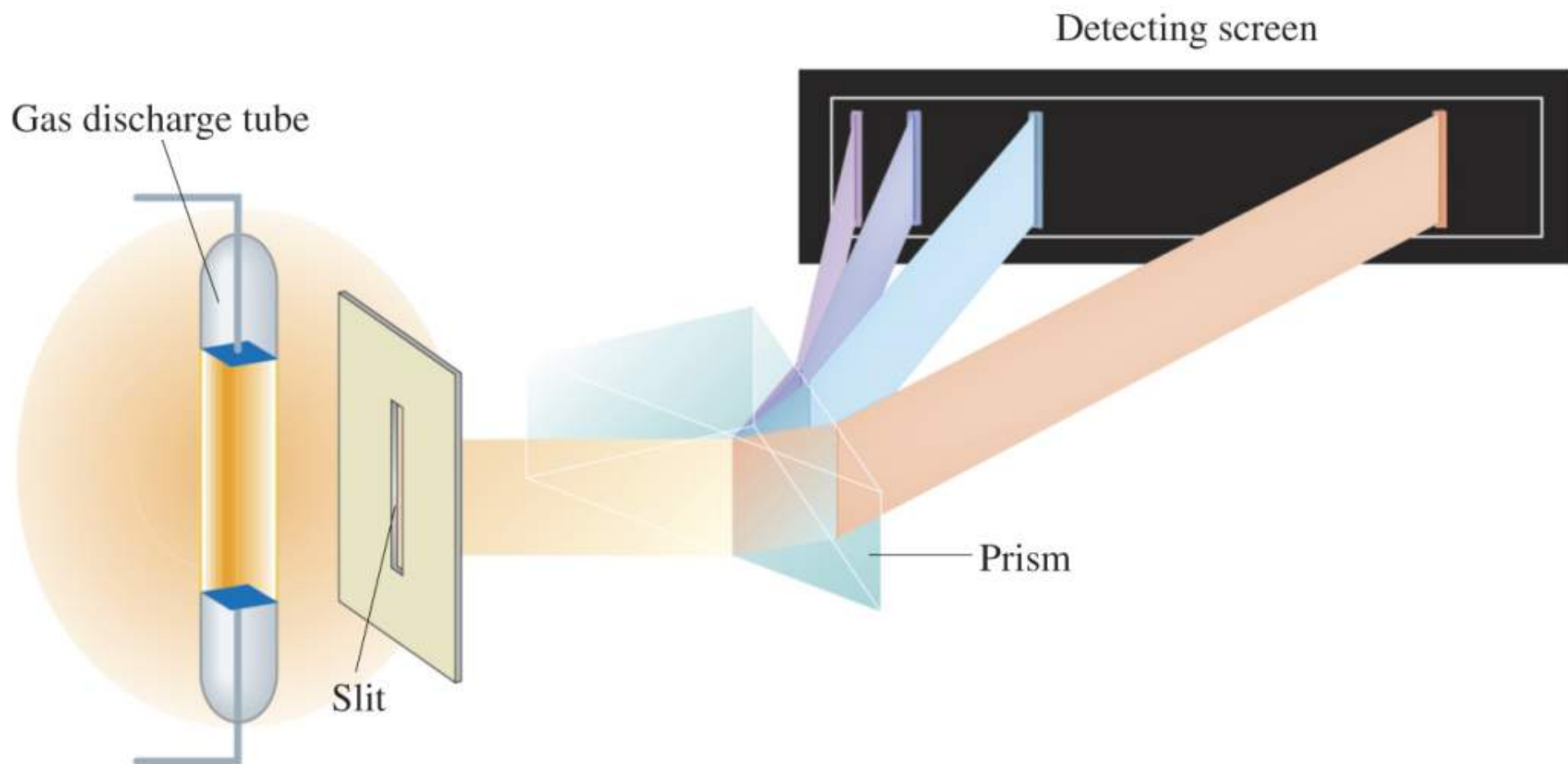


Fig 6-11
Slide 21 of 48

Ph h p ph và phát x

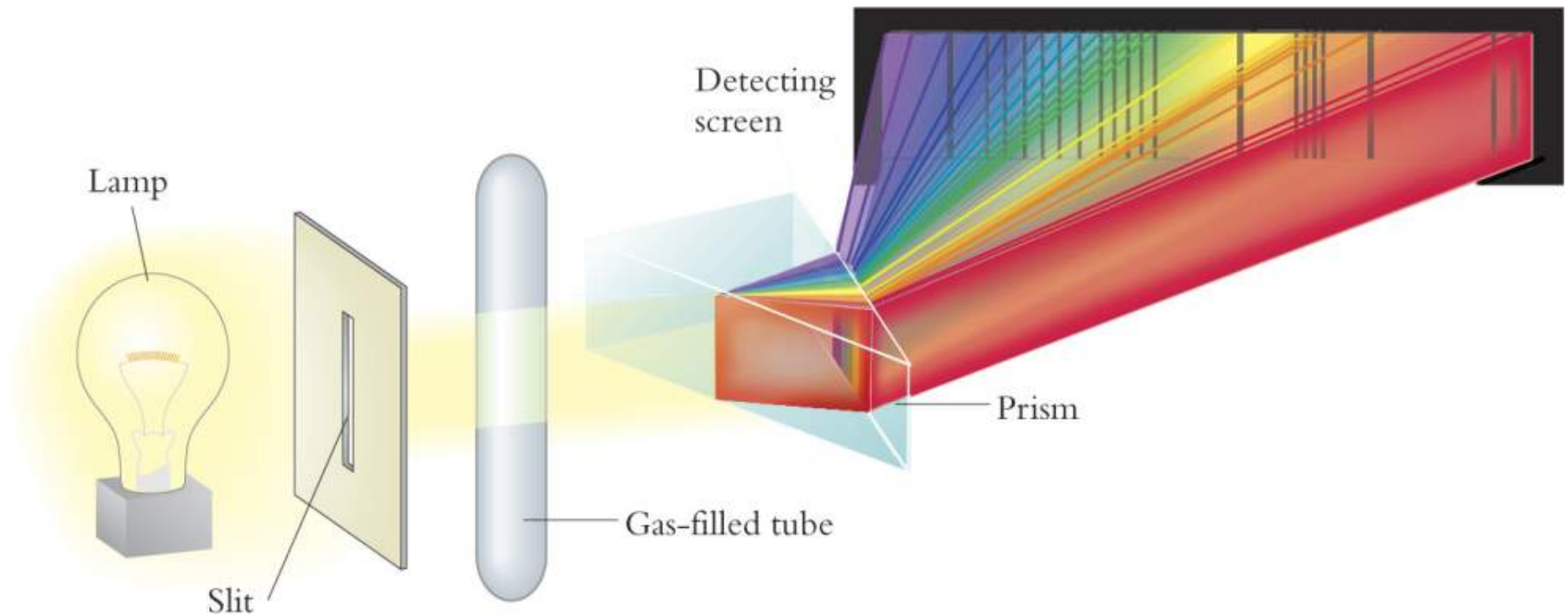
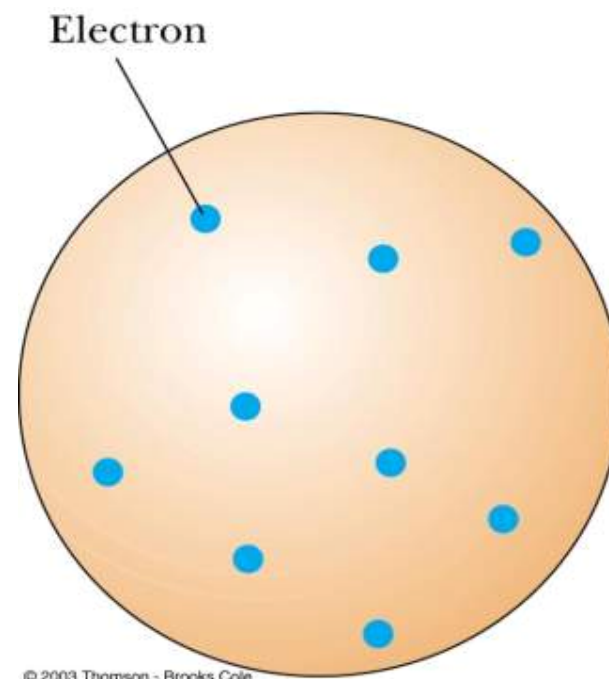


Fig 6-10

2.2 Các thuyết cổ điển

2.2.1 Thuyết nguyên tử của Thomson (1903).

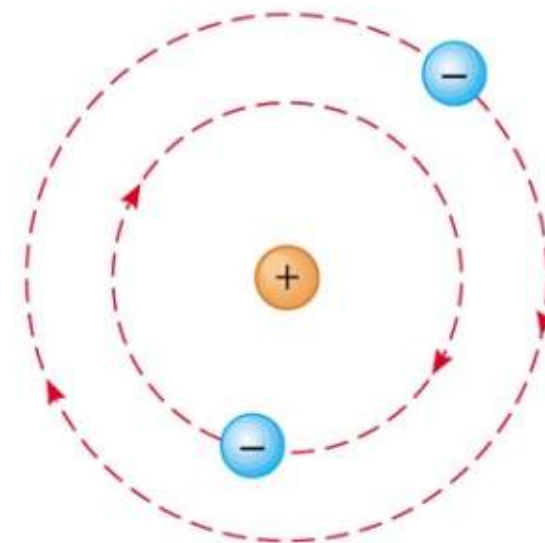
- Theo Thomson nguyên tử là một quả cầu bao gồm các điện tích dương phân bố đều trong toàn thể tích nguyên tử và các electron có kích thước không đáng kể chuyển động giữa các điện tích dương đó.
- Thuyết không giải thích được tại sao các điện tích âm và dương trong cùng thể tích nguyên tử lại không hút nhau trung hòa



1.2.2 Thuyết Rutherford

+ Rutherford là nhà vật lý và kỹ sư người Anh (E. Rutherford 1871-1937 giải Nobel vật lý 1908) đã khám phá ra mô hình hành tinh nguyên tử đầu tiên: ***“Electron quay chung quanh hạt nhân nguyên tử giống như hành tinh quay xung quanh mặt trời”***

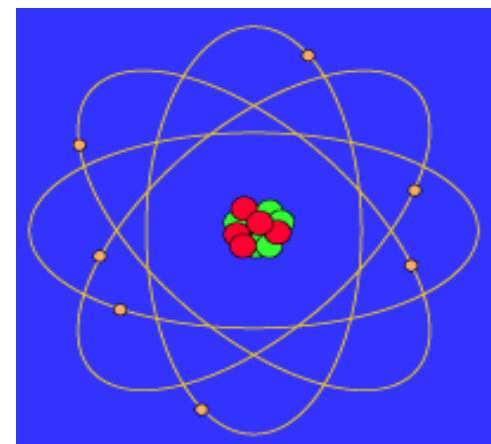
+ Nhưng theo quan niệm cổ điển electron là tiểu phân mang điện khi quay như thế sẽ phát ra năng lượng dưới dạng bức xạ, làm cho nó mất dần năng lượng, sẽ rơi vào hạt nhân và phá vỡ nguyên tử không thể tồn tại.



1.2.3 Thuyết Bohr-Sommerfeld

• Thuyết Bohr

- "Electron quay chung quanh hạt nhân nguyên tử giống như hành tinh quay xung quanh mặt trời".
- Nhưng theo quan niệm mới về electron là tiểu phân mang điện khi quay như thế sẽ phát ra năng lượng dưới dạng bức xạ, làm cho nó mất dần năng lượng và rơi vào hạt nhân và nguyên tử không thể tồn tại.
- Khắc phục bất cập này, Bohr đã sử dụng quan niệm về năng lượng ánh sáng dựa trên thuyết hóa học của Planck xây dựng thuyết vi mô như sau:

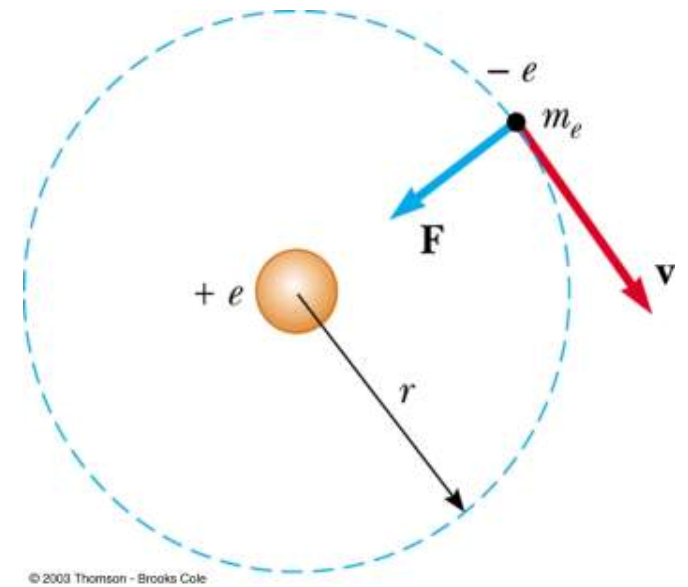


Ba nh c a Bohr:



- Electron ch quay xung quanh h t nhân trên m t s qu o nh t nh, ng v i m t n ng l ng xác nh (qu o d ng)
- Khi quay trên qu o d ng electron không m t n ng l ng.
- Nguyên t phát ra hay h p th n ng l ng khi electron nh y t qu o d ng này sang qu o d ng khác.

$$E = |E_d - E_c| = h\nu$$



Kết quả của thuyết Bohr

* **Tính các bán kính quỹ đạo n, tốc độ, năng lượng của electron chuyển động trên các quỹ đạo n đó**

- Mô men động lượng của e: $m_e v r = nh/2\pi$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) (1)

- Khi quay trên quỹ đạo n, e trong nguyên tử chịu hai lực tác động là lực hút hạt nhân F và lực ly tâm F' ($F=F'$)

+ Lực hút hạt nhân

$$F = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

+ Lực ly tâm:

$$F' = \frac{mv^2}{r}$$

Do đó ta có

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

Từ (1) và (2) ta có

Kết quả của thuyết Bohr

- Xác định các quỹ đạo của electron và bán kính các quỹ đạo n ($n = 1, 2, 3, \dots$)

$$v = \frac{1}{n} \frac{Ze^2}{2\epsilon_0 h} \quad \text{và} \quad r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2 Z}$$

- Khi thay thế giá trị vào biểu thức của v và r_n với $n=1, Z=1$ ta có:

$$r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,53 \text{ \AA}$$

- Từ biểu thức tính bán kính ta thấy:

r_1 gọi là bán kính Bohr (thực tế)

$$r_1 : r_2 : r_3 = 1^2 : 2^2 : 3^2$$

Nếu có $n=1$, có $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$ là bán kính quỹ đạo K

Nếu $n=2$ ta có $r_2 = 4 r_1$ là bán kính quỹ đạo L...

Kết quả của thuyết Bohr

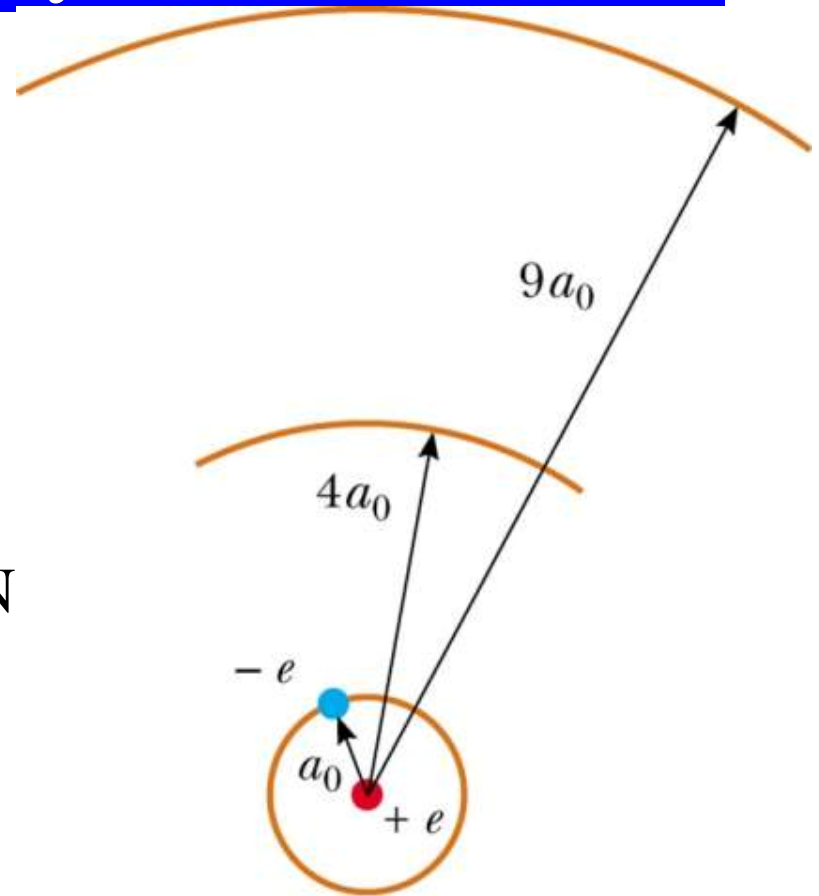
Giá trị $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$ là bán kính quỹ đạo L
 của K theo hình vẽ dùng như
 bán kính dài trong nguyên tử.

$n = 2$ ta có $r_2 = 4r_1$ bán kính quỹ đạo M

$n = 3$ ta có $r_3 = 9r_1$ bán kính quỹ đạo N

$n = 4$ ta có $r_4 = 16r_1$ bán kính quỹ đạo O

Nếu $r_1 = a_0$ ta có mô hình:



$$r_n = n^2 a_0 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

© 2003 Thomson - Brooks Cole

$$r_n = n^2 r_1 = n^2 a_0$$

Kết quả của thuyết Bohr

- Xác định cân bằng năng lượng của electron: $mv^2/2$ và thế năng $-(Ze^2/4\pi\epsilon_0 r)$. Do đó có biểu thức (3)

tính E:

$$E = \frac{mv^2}{2} + \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3)$$

- Thay r và v vào biểu thức tính E (3) ta có:

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2}$$

- Khi thay vào tính năng lượng của H ở n=1 ta có $E_1 = -13,6 \text{ eV}$
- Khi electron chuyển động trên quỹ đạo thì giá trị E_n

là: $E_n = -(13,6/n^2) \text{ eV}$

với n : 1, 2, 3... gọi là các mức năng lượng chính

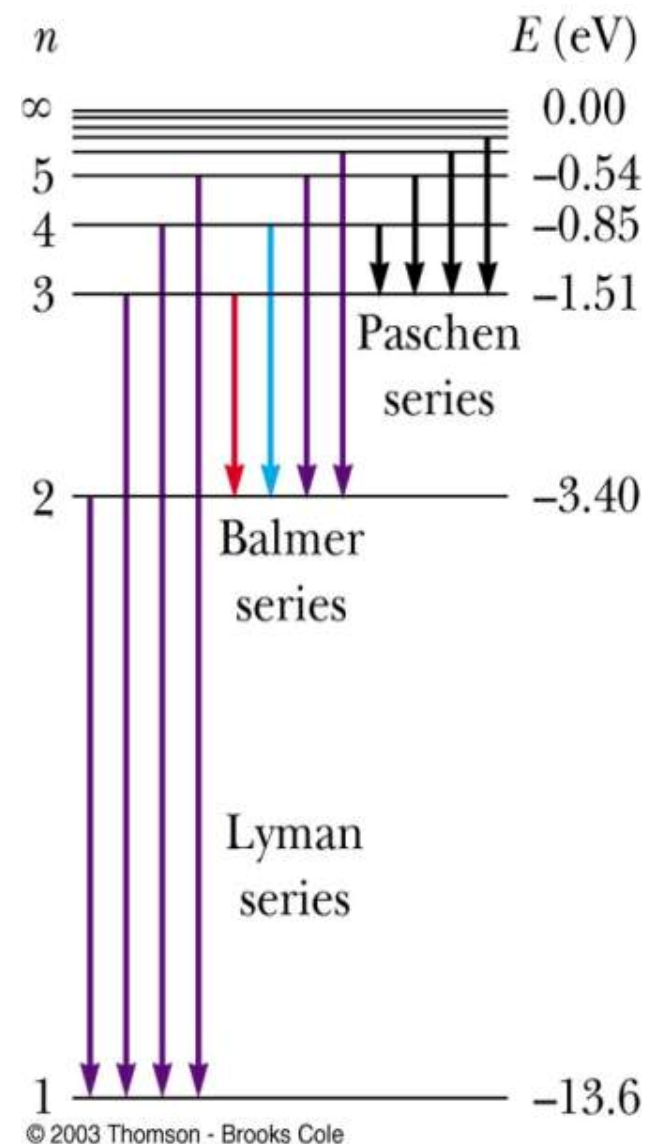
Như vậy:

- Năng lượng electron E trong nguyên tử bị ion hoá (tăng phần nh.)
- E có giá trị âm nếu đây có nghĩa là năng lượng electron bên trong nguyên tử như năng lượng electron vô cực. Năng lượng electron vô cực quy định bằng không. Electron khi thu năng lượng sẽ nhẩy ra ngoài nhân ra xa hơn
- Số lượng tử n có giá trị nhỏ thì E nhỏ nghĩa là electron càng gần nhân năng lượng càng thấp, n có giá trị lớn thì E có giá trị lớn ..
- Bình thường 1 electron trong nguyên tử hydro có mức năng lượng thấp nhất ứng với $n = 1$ (1 p K). Nếu ta nói nguyên tử hydro trạng thái cơ bản. Khi n càng lớn giá trị âm của năng lượng càng bé đi khi đó electron trạng thái bị kích thích
- Khi $n = \infty$, $E = 0$ electron tách khỏi hạt nhân, tức nguyên tử hydro bị ion hoá.

Kết quả của thuyết Bohr

* *Giải thích các biến chứng về lý thuyết quang phổ nguyên tử và tính toán các vạch quang phổ H trong vùng nhìn thấy*

-Vạch quang phổ xuất hiện do sự phát xạ năng lượng khi electron nhảy từ quỹ đạo bên xa nhân về quỹ đạo bên gần nhân hơn



Các công thức tính r, v, E, \dots

$$r = n^2 \cdot \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2 Z}$$

$$v = \frac{1}{n} \cdot \frac{2 \pi e^2 Z}{h}$$

$$E = - \frac{1}{n^2} \cdot \frac{2 \pi^2 m e^4 Z^2}{h^2}$$

$$v = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\bar{v} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{Ch^3} \left(\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

- Các công thức này có tính t
biểu thức $h\nu = E = |E_n - E_m|$
theo hệ đơn vị CGS
- Giá trị r_H Bohr nh n có phù
hợp với giá trị thực nghiệm
- $E = -13.6 \text{ eV}$ chính là năng
lượng liên kết của electron
trạng thái cơ bản và bằng năng
lượng ion hóa của hi ro

– λ tính các giá trị bước sóng của dãy Balmer có giá trị phù hợp thí nghiệm

+ Dãy Balmer $n_t = 2$

- $n=3$ = 656.2 nm (đỏ)
- $n=4$ = 486.1 nm (lam)
- $n=5$ = 430.1 nm (chàm)
- $n=6$ = 410.1 nm (tím)

+ Dãy Lyman $n_t = 1$

+ Dãy Paschen: $n_t = 3$

+ Dãy Brackett: $n_t = 4$

+ Dãy Pfund: $n_t = 5$

- n_t là giá trị thấp (quang học phía trong)
 n là giá trị lớn (quang học phía ngoài)

Tóm tắt: Thành công của thuyết Bohr

- Giải thích mô tả cấu trúc của phổ H:
 - Tính toán các giá trị λ , ... của dãy Balmer và các dãy phổ khác
 - Tính toán giá trị R_H phù hợp với thí nghiệm
 - Xác định mô tả biểu thức của bán kính nguyên tử
 - Tính mô men động lượng của nguyên tử H
- Có thể mô tả hình dạng nguyên tử giống H (Nguyên tử 1 electron)

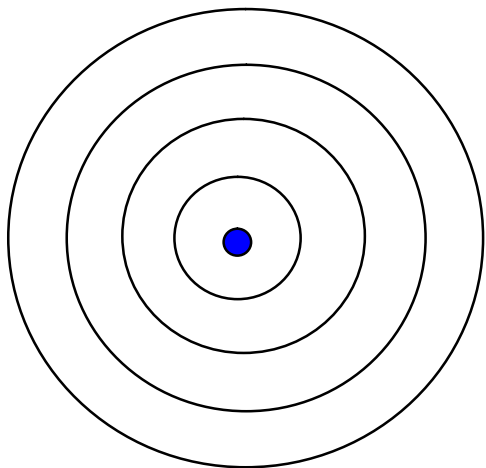
Những điểm của thuyết Bohr

- Sự nghiên cứu tìm kiếm các thí nghiệm quang phổ hình thành cho thấy rằng quang phổ của nguyên tử hydro có sự vạch rời rạc như sự vạch tiên đoán theo thuyết Bohr. Máy quang phổ hình thành cho thấy mọi vạch H tách làm 2 vạch.
- Khi một nguyên tử trong trạng thái hay trạng thái sự vạch quang phổ còn trạng rỗng như n=1 (hiệu ứng Zeeman). Thuyết Bohr không thể giải thích các hiện tượng này.
- Mọi nguyên tử như e, khi tính toán sai lệch với thực nghiệm khá lớn

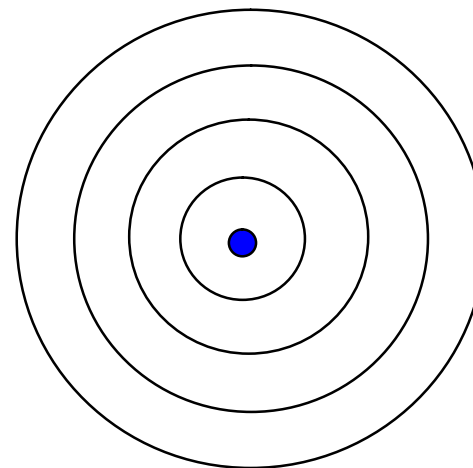
Thuyết mô hình nguyên tử Sommerfeld

Sommerfeld đã phát triển thuyết Bohr bằng cách đã thêm những quỹ đạo elliptic và đưa vào các số lượng tử n, l, m nhằm giải thích có kết quả hiệu ứng Zeeman. Mô hình này còn tính được:

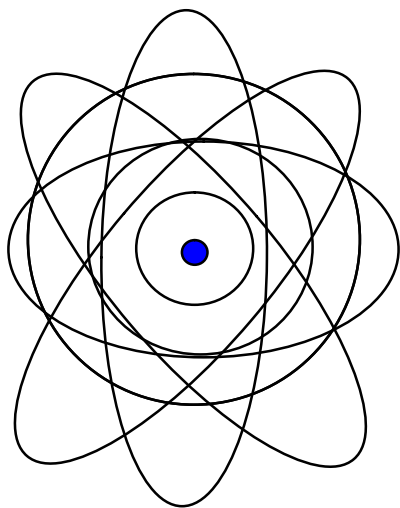
- Bán kính quỹ đạo bán kính của electron (e)
- Năng lượng e trong nguyên tử
- Tốc độ chuyển động e trên quỹ đạo
- Giải thích các hiện tượng quang phổ nguyên tử hydro
- Những chứng cứ giải thích tia sáng quang phổ của nguyên tử có nhiều e



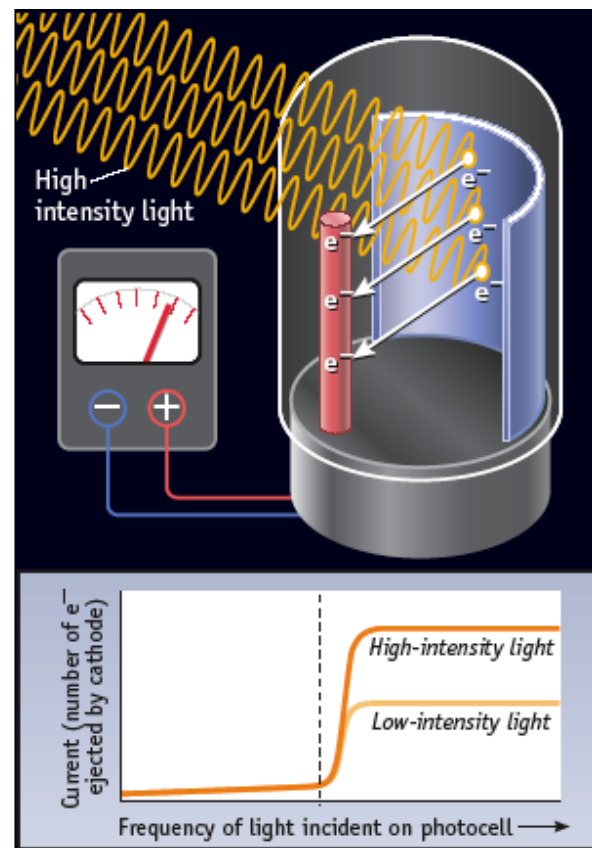
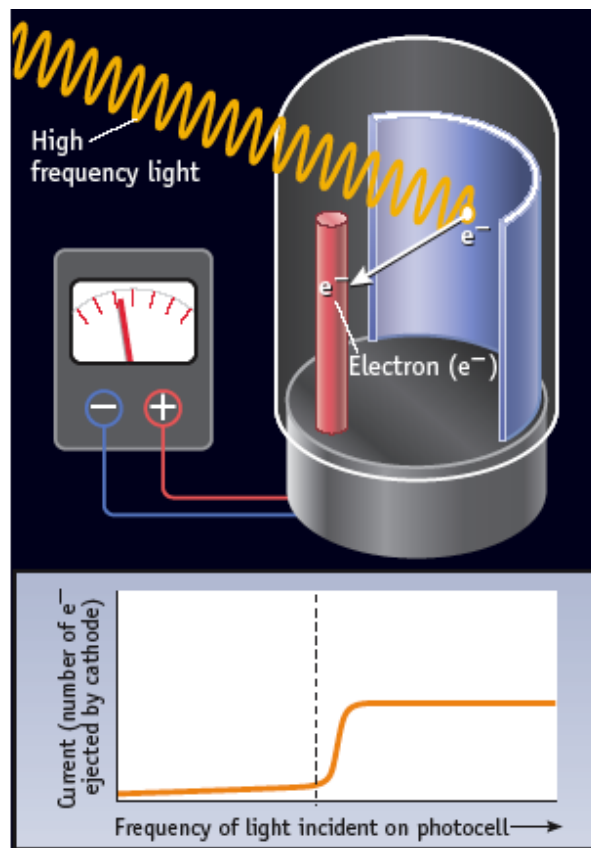
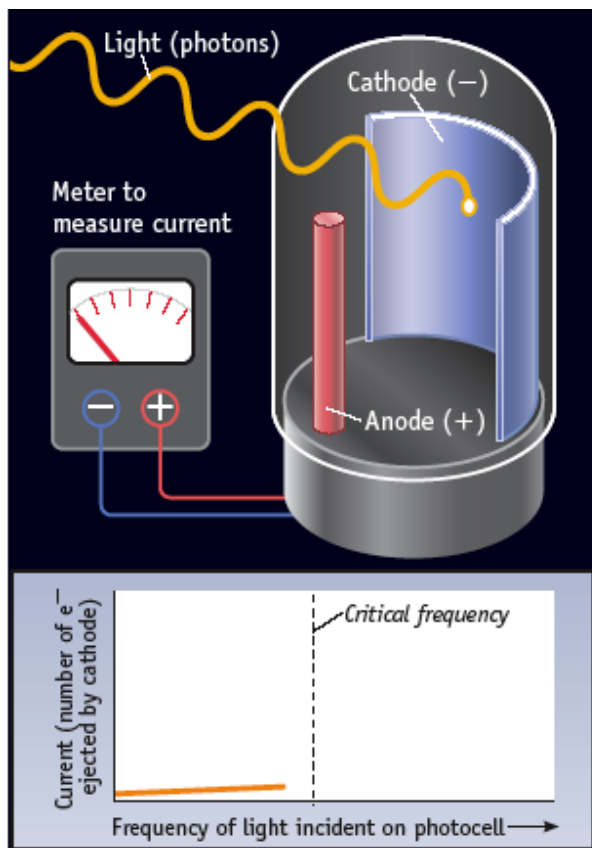
Rutherford-



Bohr -



Bohr- Sommerfeld



2.3. Thuyết cấu tạo nguyên tử hiện đại theo cơ học lượng tử

2.3.1 Sự sụp đổ thuyết cổ điển về Planck

- Mọi vật ở nhiệt độ cao phát ra bức xạ, phụ thuộc vào nhiệt độ và tần số của bức xạ.
- **Thuyết Planck:** Mọi dao động dao động với tần số chỉ có thể bức xạ hay hấp thụ năng lượng một cách gián đoạn, từng lượng nhỏ nhất, nguyên vẹn, hay gọi là lượng tử năng lượng.
- Hay cách khác: *năng lượng của ánh sáng không có tính liên tục mà bao gồm từng lượng riêng biệt như hạt gọi là lượng tử (còn gọi là photon) có năng lượng tỉ lệ với tần số của bức xạ:*

$$E = h\nu$$
- ν là tần số của photon, ν là tần số của bức xạ, h là hằng số Planck bằng $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.sec. Như vậy năng lượng photon bị gián đoạn theo tần số của bức xạ và là bội số của h .
- Thuyết Planck còn gọi là thuyết lượng tử ánh sáng.

2.3.2 Tính chất nh nguyên của các hạt vi mô

• Tính chất hạt của ánh sáng

- Theo thuyết lượng tử ánh sáng: Bản chất hạt của ánh sáng thể hiện hiệu ứng quang điện; $E = h\nu$ (1)
- Năm 1903 Einstein tìm ra hệ thức $E = mc^2$ (2)
- Từ (1) và (2), ta có $m = h\nu/c^2$ tức là ánh sáng cũng có khối lượng do đó có tính hạt.
- Trên cơ sở hiệu ứng quang điện: $h\nu = E = E_0 + mv^2/2$
 E_0 năng lượng cần thiết để tách electron khỏi kim loại (công thoát electron), $mv^2/2$ là động năng.
 $E_0 = h\nu_0$; ν_0 ngưỡng quang điện

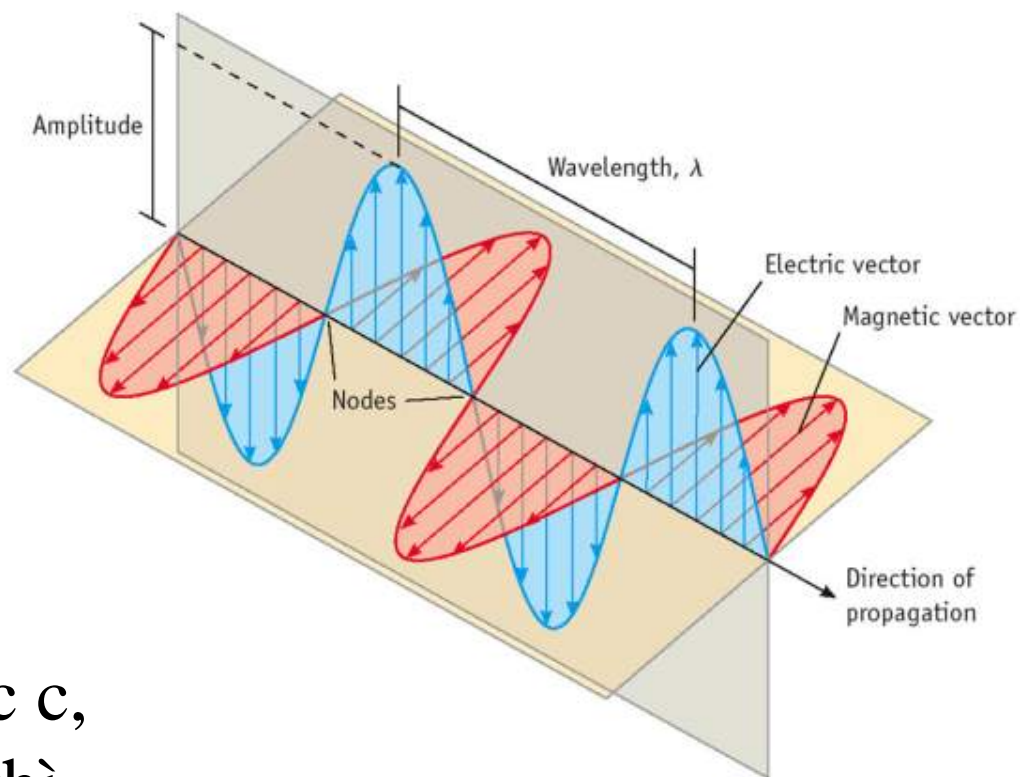
Tính chất nguyên của các hạt vi mô


- Tính chất sóng của ánh sáng

- Hình ảnh qua hình ảnh nhiễu xạ và giao thoa.

- Khi ánh sáng truyền trong không gian với vận tốc c , bước sóng, tần số thì

$$c =$$



- 
- The relationship: $c = \frac{E}{h\nu}$; Planck's equation $E = h\nu$
and Einstein's equation $E = mc^2$

We have $\lambda = \frac{h}{mc}$

This equation shows the relationship between the wavelength of light and the mass of the particle.

Gi thuyết De Broglie (1924)

- *S chuyển động của hạt vật chất có khối lượng m và vận tốc v tương đương với sóng có bước sóng xác định theo $h \lambda = h/mv$*
- *V sau các nhà khoa học đã chứng minh rằng các e, proton... cũng như các vật vi mô khác đều có tính sóng hạt và vì vậy chúng tuân theo phương trình sau đây*

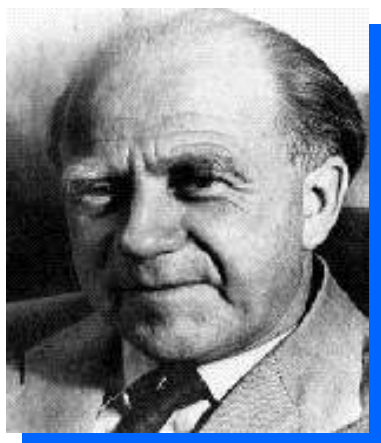
$$= h/mv$$
- *H phương trình trên gọi là phương trình De Broglie và các sóng xác định theo biểu thức trên gọi là sóng De Broglie*
- *V nguyên tắc, phương trình De Broglie nghiệm đúng với tất cả các hạt vật chất, tuy nhiên vì vậy các hạt vi mô do khối lượng của nó nhỏ hơn nhiều so với hằng số Planck, nên bước sóng quá nhỏ, vì vậy tính chất sóng trở nên vô nghĩa.*

Tính chất nh nguyên c a h t vi mô

Tiểu phân	Khoá löông (kg)	Toác ñoã (ms ⁻¹)	Ñoãdaí söng (pm)
e khí (300K)	$9 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^5$	7000
e ngtoû hidro	$9 \cdot 10^{-31}$	$2,2 \cdot 10^6$	33
e ngtoû Xe (n=1)	$9 \cdot 10^{-31}$	$1 \cdot 10^8$	7
Ngtoû He khí (300K)	$9 \cdot 10^{-27}$	1000	90
Ngtoû Xe khí (300K)	$9 \cdot 10^{-25}$	250	10
Traï banh bay nhanh	0,1	20	$3 \cdot 10^{-22}$
Traï banh bay chãm	0,1	0,1	$7 \cdot 10^{-20}$

2.3.3 Nguyên lý bất định của Heisenberg

- Năm 1927, Heisenberg đã chứng minh rằng đối với các hạt vi mô như electron, photon, proton ... tích số giữa bất định vận tốc v và bất định vị trí x của chúng tuân theo công thức sau:



W. Heisenberg
1901-1976

$$\Delta v \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi m}$$

v : bất định vận tốc

x : bất định vị trí

Không thể xác định chính xác đồng thời vị trí và tốc độ của hạt vi mô

Ví dụ

- Vị trí electron $m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{g}$, chuyển động với vị trí chính xác $\Delta v = 10^8 \text{cm}$ thì bất định vị trí như thế nào là:

$$\Delta x = \frac{h}{2\pi m \cdot \Delta v} = \frac{6,625 \cdot 10^{-27}}{2 \cdot 3,14 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28} \cdot 10^8} = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 1,6 \text{ \AA}$$

- Sai số xác định vị trí là quá lớn so với kích thước bản thân nguyên tử ($r \approx 1 \text{ \AA}$). Tóm lại **không thể xác định chính xác** vị trí và vận tốc của nó và ngược lại. Do đó khái niệm quỹ đạo như Bohr và Sommerfeld không còn ứng dụng nữa. Thay vào đó người ta chỉ nói xác suất tìm thấy electron (hay các hạt vi mô khác) tại một vị trí nào đó trong không gian tại một thời điểm nào đó.

2.3.4 Khái niệm và đám mây electron

- Theo cơ học lượng tử, chuyển động electron quanh hạt nhân nguyên tử tạo nên vùng không gian mà nó có thể có mặt thì tỉ lệ bất kỳ, và vì xác suất có mặt cũng khác nhau. Vùng không gian đó có hình dạng như mặt đám mây electron. Vị trí nào electron thường xuất hiện thì đám mây dày đặc, tức là mật độ electron tại vị trí xác suất có mặt của electron
- Hình dạng đám mây electron có biểu diễn bằng mặt giả định vùng không gian mà xác suất có mặt của electron lớn.
- Thông thường quy định đám mây electron vùng gần hạt nhân chiếm khoảng 90% xác suất có mặt electron

Khái niệm về cơ học lượng tử

- Ngoài tính chất hạt, các vật chất vi mô còn tính chất sóng. Do đó không thể áp dụng các quy luật cổ điển cho các hạt vi mô.
- CHLT là ngành cơ học mới áp dụng cho các vật thể vi mô, nó phân tích các tính chất của các hạt vi mô là bản chất sóng, đặc biệt là tính lượng tử đã phát hiện trước đó. Vì vậy nó mới có tên là cơ học lượng tử
- CHLT là ngành cơ học lý thuyết, được xây dựng trên một hệ tiên đề cơ bản. Từ các tiên đề cơ bản này, các kết luận khác nhau được suy ra bằng công cụ toán học. Khái niệm cơ bản và quan trọng nhất là hàm sóng và phương trình Schrödinger

2.3.5 Phương trình sóng Schrodinger(1926)

- Cơ sở của CHLT là phương trình sóng Schrodinger, nó được coi là nền tảng cho lý thuyết chuyển động của các hạt vi mô tương tự như các định luật Newton trong cơ học cổ điển.
- Phương trình sóng Schrodinger mô tả chuyển động của các hạt vi mô trong trường thế năng U của hạt không thay đổi theo thời gian (hạt trạng thái dừng). Dưới dạng toán học của phương trình sóng Schrodinger

$$\hat{H} \cdot \Psi = E \cdot \Psi$$

Trong đó là toán tử Hamilton

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U$$

Thế năng U có thể viết chi tiết hơn là $\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$

là toán tử Laplace

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

• Vậy phương trình Schrodinger có dạng

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U \psi = E \psi$$

Phương trình Schrödinger

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi$$

Trong đó m là khối lượng, U là thế năng của hạt đang xét, h là hằng số Planck, ψ là hàm sóng (hàm trạng thái)

- Ví dụ nguyên tử H , m là thông tin về hạt vi mô có thể thu được từ hàm sóng ψ mô tả trạng thái của hạt

- Ví dụ nguyên tử H $U = -\frac{e^2}{r}$

Khi áp dụng phương trình Schrodinger có dạng

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

Phương trình Schrödinger

- $\psi(x, y, z)$ là hàm sóng mô tả trạng thái hạt trong tọa độ x, y, z . Hạt có khối lượng m , hàm sóng có thể là hàm thực hay hàm phức.
- ψ có thể âm hoặc dương, nhưng $|\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$ có giá trị dương, nó cho biết xác suất tìm thấy hạt trong thể tích $dv = dx dy dz$.
- Vì xác suất tìm thấy hạt trong toàn bộ không gian bằng 1 nên:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

đó là điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng

Phương trình Schrodinger(1926)

- Mục tiêu: Giải phương trình Schrodinger tìm ra hàm sóng, xác định trạng thái của hệ vi mô dựa trên

- Hàm sóng Ψ mô tả vùng không gian tìm thấy electron.
- Ψ không mô tả chính xác vị trí của electron,.
- Ψ^2 cho biết xác suất tìm thấy electron tại vị trí đó.
- Xác định năng lượng của các orbital

Giải pháp phương trình Schrödinger

- Nguyên nhân hóa việc giải PT Schrödinger, người ta chuyển từ tọa độ Descartes sang hệ tọa độ cầu (hệ tọa độ cầu)

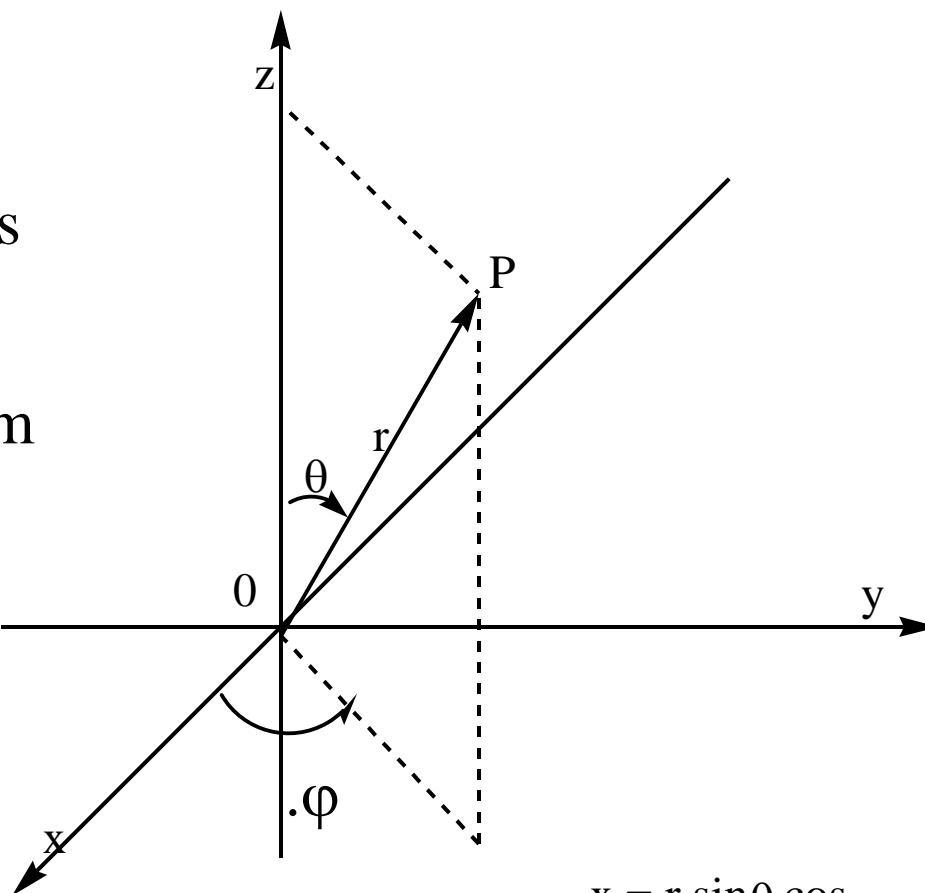
- Như vậy ta có thể biến hàm ψ thành:

+ ψ là dạng hàm tích của 3 hàm, trong đó mỗi hàm là hàm một biến

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

+ hoặc ψ là dạng hàm tích của 2 hàm: hàm bán kính và hàm góc

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



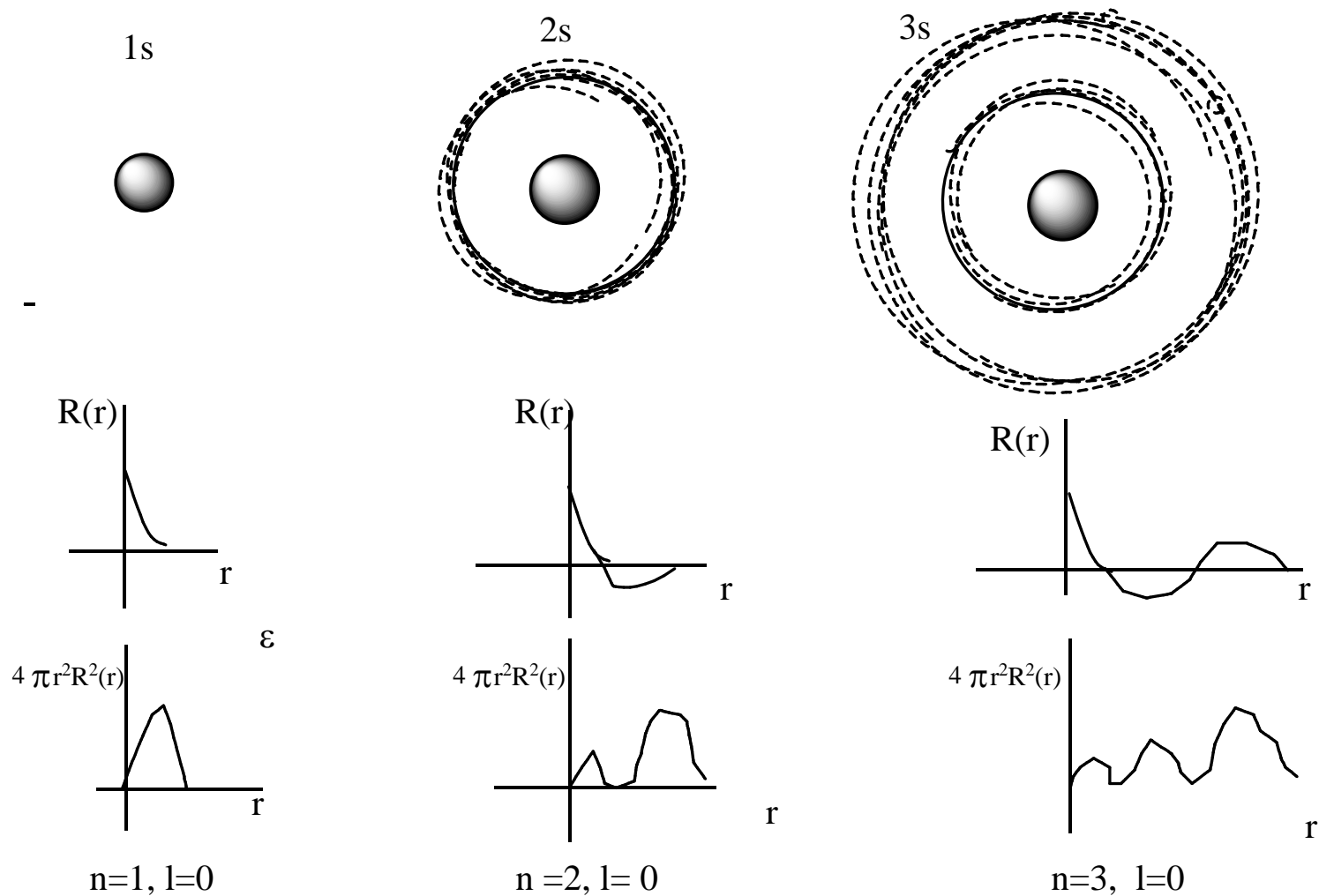
$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi \\ z &= r \cos\theta \\ x^2 + y^2 + z^2 &= r^2 \end{aligned}$$

2.3.6 Ph n bán kính (xuyên tâm) c a hàm sóng

- Ph n bán kính $R(r)$ c a hàm sóng hay còn g i hàm xuyên tâm c a hàm sóng. Khi g i i cho th y $R(r)$ ph thu c 2 tham s n và l . ây n là s l ng t chính, còn l c g i s l ng t ph , nên ký hi u $R_{n,l}(r)$.
- Hàm $R_{n,l}(r)$ không có ý ngh a v t lý, nh ng hàm $4^{-2}r^2R_{n,l}^2(r)$ (g i là hàm m t xác su t xuyên tâm) cho bi t xác su t có m t c a e trong m t l p c u có chi u dày dr và b ng m t n v kho ng cách i v i h t nhân

Ta có th bi u di n th s ph thu c ph n bán kính $R(r)$ c a hàm sóng và hàm m t xác su t xuyên tâm vào kho ng cách r nh sau :

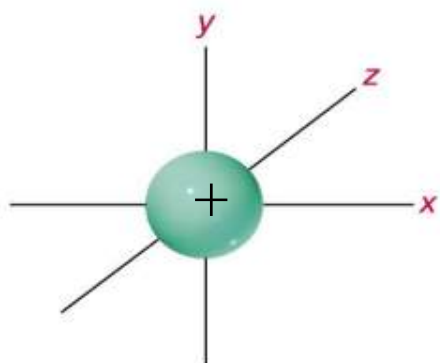
Các hàm sóng hàm xuyên tâm và hàm phân bố xuyên tâm của các AO 1s, 2s, 3s



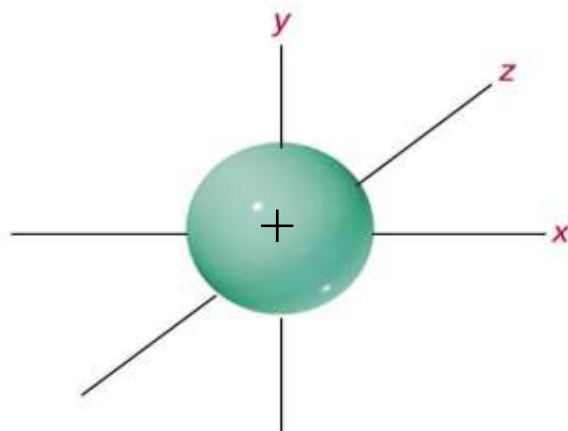
2.3.7 Ph n góc c a hàm sóng

- Ph n góc $Y(\theta, \varphi)$ c a hàm sóng là hàm riêng c a toán t momen ng l ng orbital, ó chính là hàm c u ph thu c vào s l ng t ph l và s l ng t t m nên ký hi u $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
- Vì c xây d ng trên t a c c (c u) nên nh ng i m nút c a các an th ng khi bi u di n t góc t a trên t a c u t o nên b m t bao b c nh t nh và t o nên hình d ng hình h c c a hàm sóng (orbital)
- Trên các th tích c a AO có ghi d u c a hàm sóng (+) ho c (-)
- Lý thuy t ph ng trình vi phân ã ch ng minh c $R(r)$ và $Y(\theta, \varphi)$ có các nghi m n tr , gi i n i và liên t c

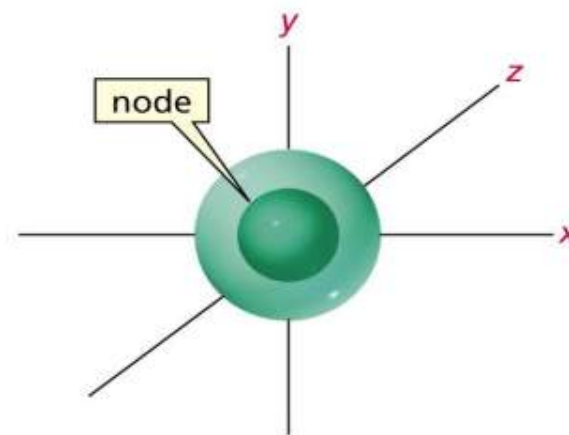
Hình dạng và dấu của các orbital



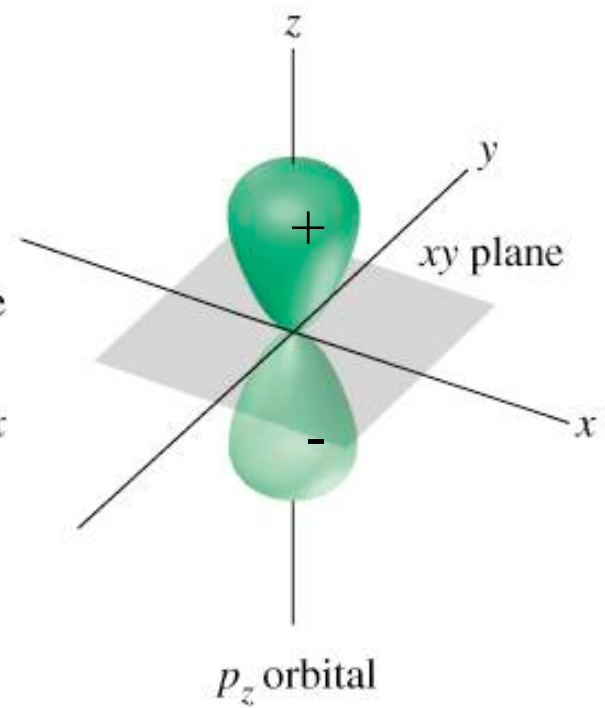
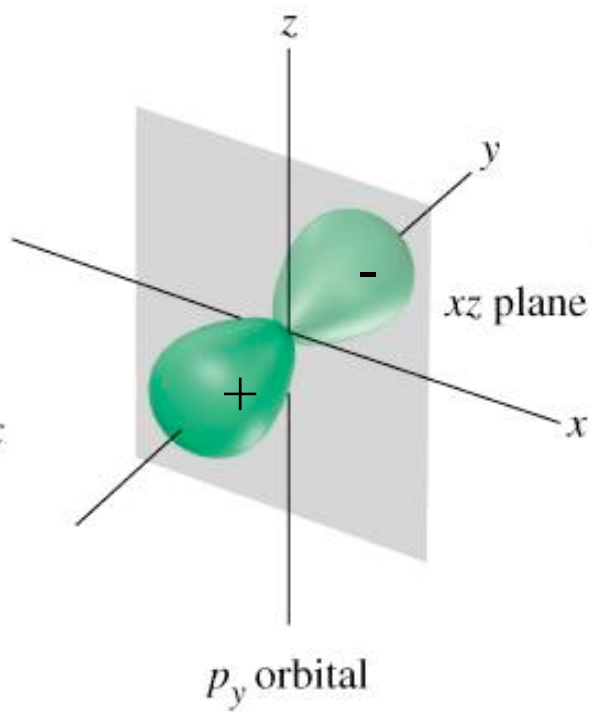
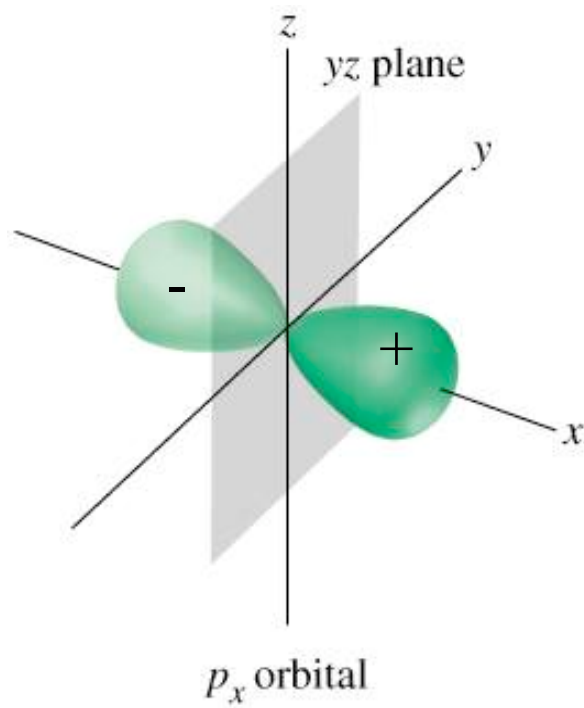
1s atomic orbital

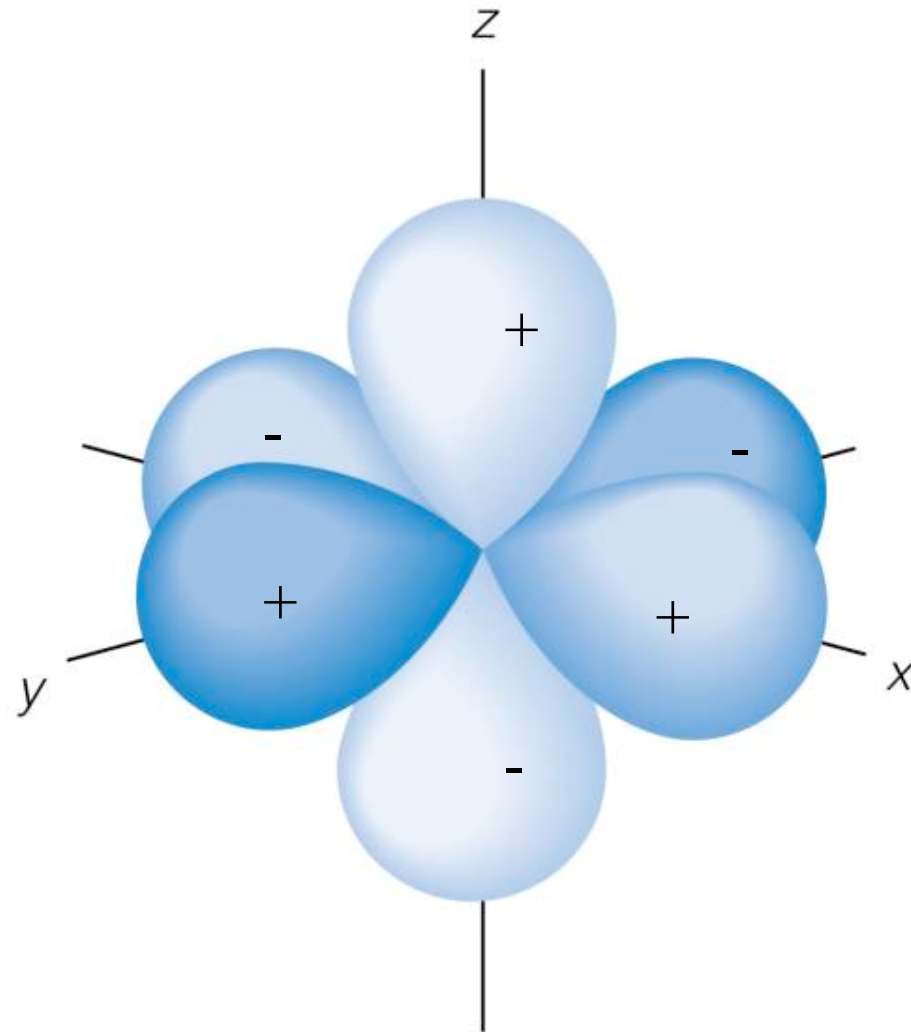


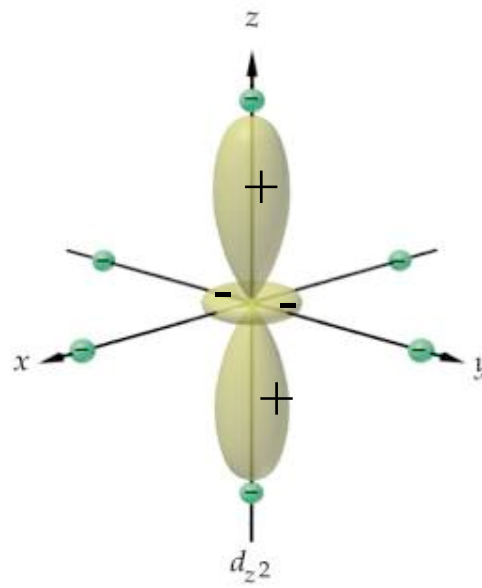
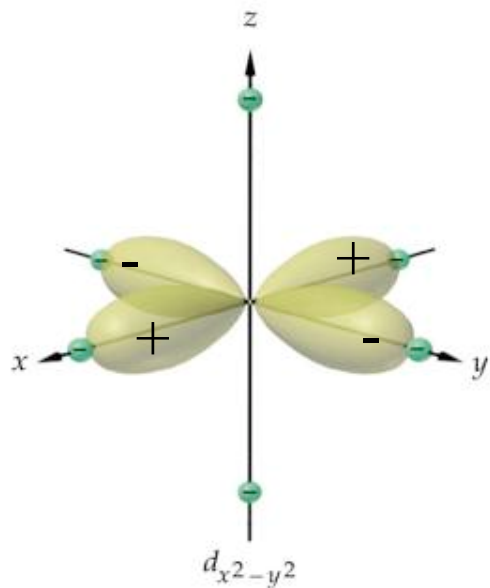
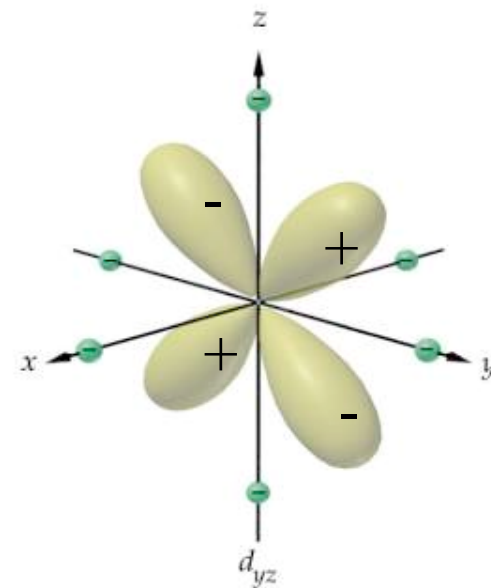
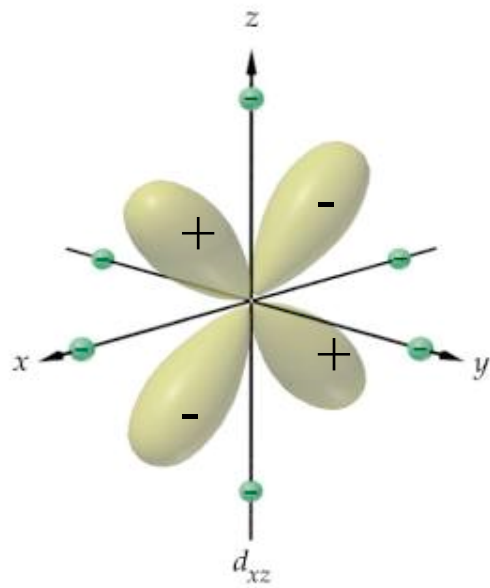
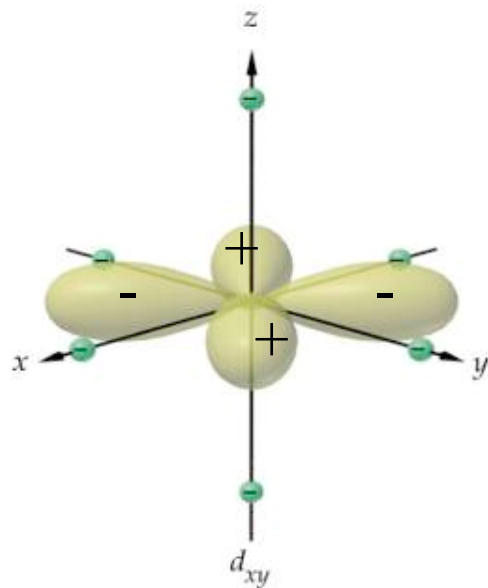
2s atomic orbital
node not shown

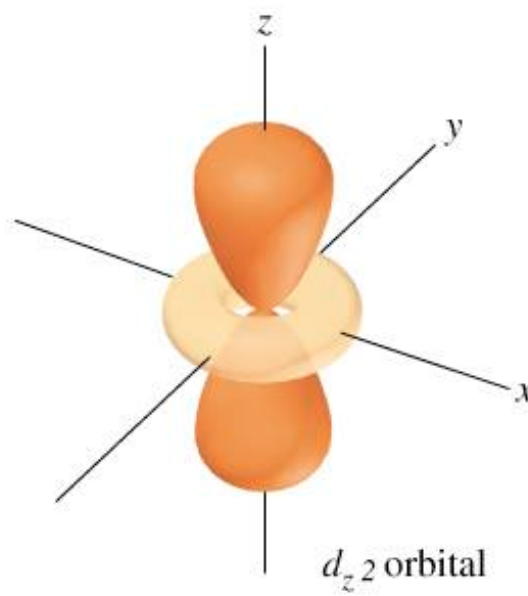
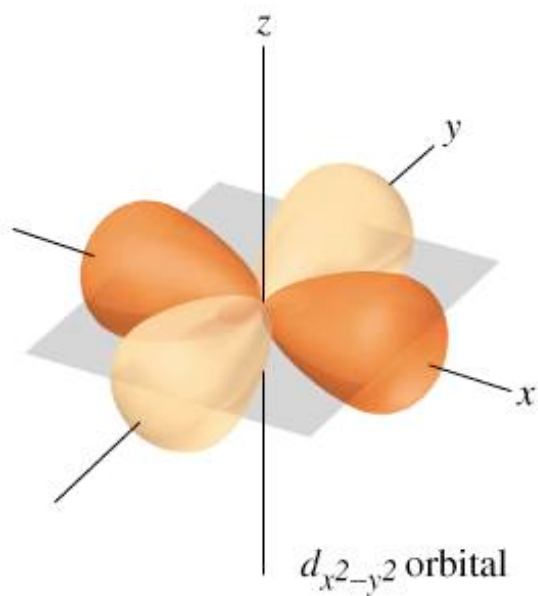
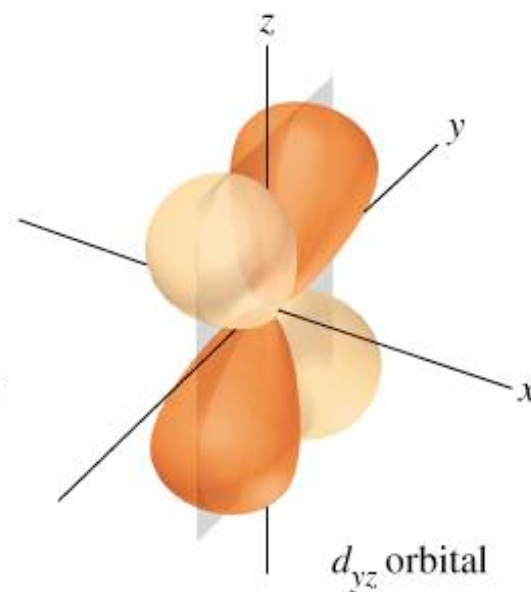
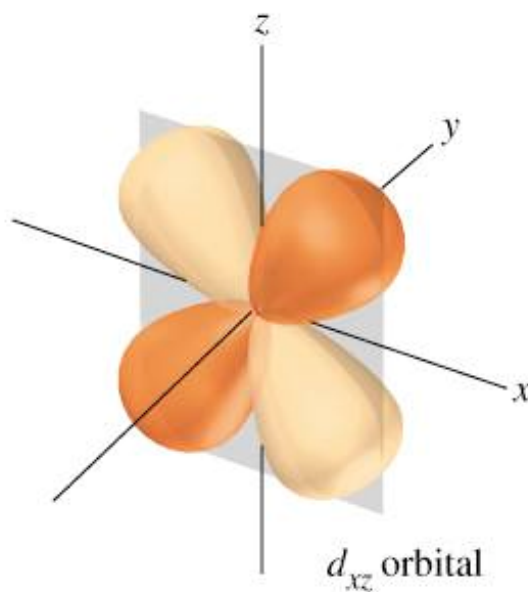
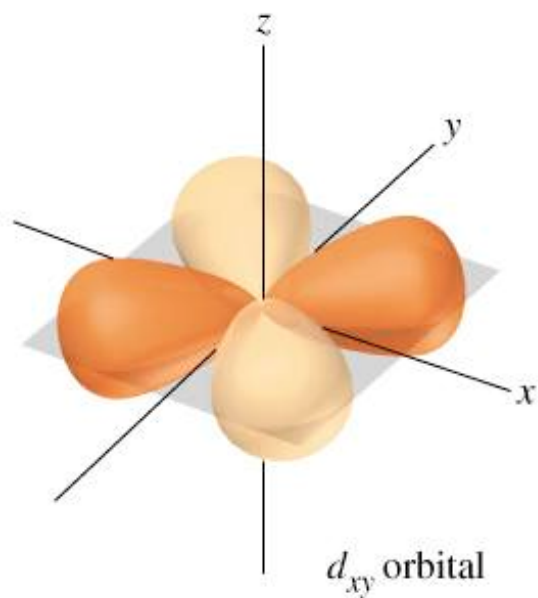


2s atomic orbital
node shown









M t s hàm sóng của electron trong nguyên tử

$$n = 1, l = 0 \quad R_{1,0} = 2 \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$n=0, l=0 \quad Y_{0,0} = \left(\sqrt{4\pi} \right)^{-1}$$

$$n=2, l=0 \quad R_{2,0} = \frac{1}{8} \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$n=1, l=1 \quad Y_{1,1} = - \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$n=2, l=1 \quad R_{2,1} = \frac{1}{24} \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$n=1, l= -1 \quad Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$$

$$n=1, l=0 \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$\text{Trong đó } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$



2.3.8 Ý nghĩa 4 s l n g t

1. **Soá l ờng t u ch ́nh n.** Dung ñ ẽ x ả c ñ ờnh **E** của e, n nhận các giá trị nguyên dương 1, 2, 3 ..., n càng lớn thì E e càng cao, **kích th ớc orbital** (kích th ớc của các ñ ả m ả y e) càng l ớn.

n	1	2	3	4
L ớp	K	L	M	N
Chu kỳ	1	2	3	4

$$E_n = - \frac{me^4}{8\epsilon_0 n^2 h^2} Z^2 = - 2,18 \cdot 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} \text{ J} = - 13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

$$\bar{r} = \frac{a_0 n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1(1+1)}{n^2} \right] \right\}$$

V ả y các electron cùng m ả giá trị n tạo thành những AO có kích th ớc gần bằng nhau trong nguyên t ụ chúng ñ ược gọi là l ớp orbital, hay l ớp l ờng t ụ

2. Số lượng orbital phân mảnh các giá trị nguyên dương $l = 0 \div (n-1)$ nghĩa là các giá trị

Nếu $n = 1$ thì có 1 giá trị là $l = 0$

Nếu $n = 2$ có 2 giá trị là $l = 0$ và 1

Nếu $n = 3$ thì có 3 giá trị là $l = 0, 1, 2$

- Số lượng orbital phân mảnh xác định hình dạng và tên orbital nguyên tử. Với những nguyên tử nhiều e, E của e còn phụ thuộc vào giá trị l . Những e có cùng giá trị l nên một phân lớp và có E khác nhau

Nếu $l = 0$: có AO s dạng cầu

Nếu $l = 1$: Có AO p dạng que (2 que cầu hình chóp xúc nhau)

Nếu $l = 2$: có AO d có dạng 4 que cầu hình chóp xúc nhau

★ 3. Số lượng tử m_l

- Số lượng tử m_l xác định cho số hình dạng các orbital trong từng trạng thái và quyết định số lượng orbital có trong một phân lớp,

- m_l nhận các giá trị từ $-l$ ÷ $+l$ kể cả giá trị 0

tức là số lượng phân lớp có $(2l + 1)$ kiểu hình dạng trong không gian

- Sự khác nhau trong không gian của các đám mây e xảy ra là do tác động của trường ngoại tác động lên nguyên tử. Vì vậy số lượng tử m_l cũng là số lượng tử từ

- Như vậy hàm ψ xác định bởi 3 thông số n, l, m_l (tức là ψ_{n,l,m_l}) cũng là orbital nguyên tử

Yinghóa các số lượng tử



Trong những nguyên tử nhiều e, E của e ở cùng một lớp không phải hoàn toàn giống nhau mà có khác nhau chút ít và phụ thuộc vào số lượng tử.

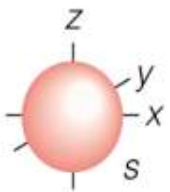
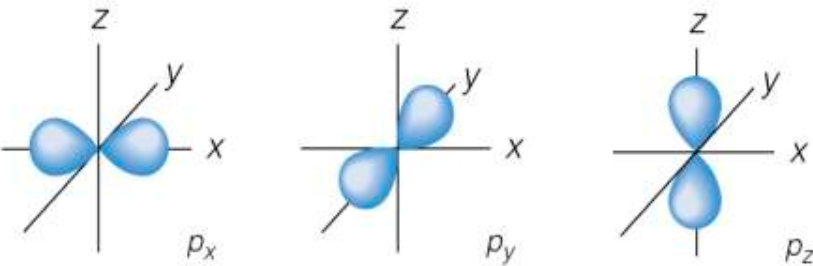
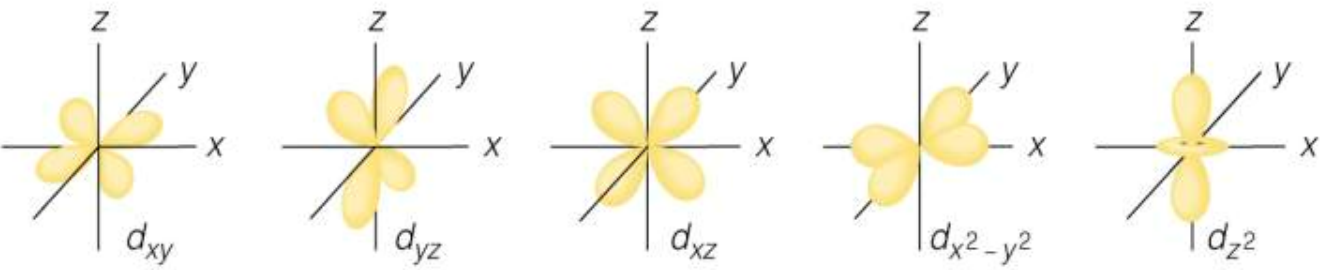
l	0	1	2	3
Phân lớp	s	p	d	f

Ở một giá trị xác định của số lượng tử chính n thì các electron s có năng lượng nhỏ nhất, sau đó đến các electron p, d, và f, hình dạng của chúng cũng khác nhau.

- a. Từ mối quan hệ giữa l và m_l ta tính được số orbital trong mỗi phân lớp l nhất định (phân mức năng lượng)
- Ví dụ:
 - + $l = 0$: m_l có 1 giá trị là $m_l = 0$ tức là 1 orbital s
 - + $l = 1$: m_l có 3 giá trị là $m_l = -1, 0, +1$ tức là 3 orbital p: p_x, p_y và p_z
 - + $l = 2$: m_l có 5 giá trị là $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ tức là 5 orbital d: $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}$ và $d_{x^2-y^2}$ và có hình dạng khác nhau (xem hình sau):
- Lưu ý: khi $m_l = 0$ là tương ứng với orbital p_z, p_z^2 , còn các AO khác không nên gán cho giá trị $\pm m_l$ bất kỳ nào

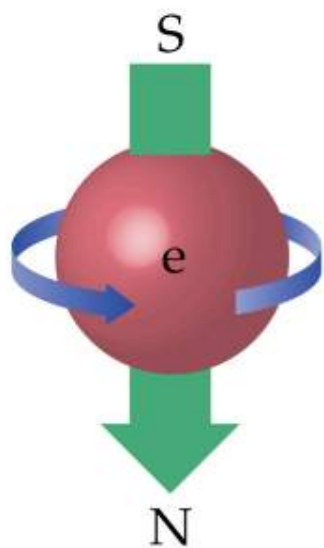
Yinghua các số lượng tử



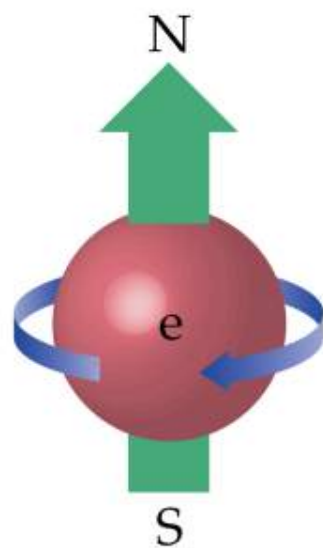
Sublevel	Orbital Shapes	Orbitals per Sublevel	Lobes per Orbital
s		1	1
p		3	2
d		5	4*
f	Seven complex shapes	7	8*

4. *S l i n g t spin m_s*

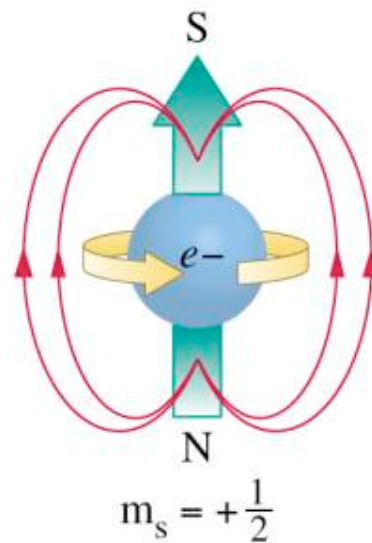
- Soá löông töüspin electron m_s ñăc tröng cho **söi töi quay** của e xung quanh trục của mình theo chiều thuận hay chiều ngược với chiều quay kim ñồng hoà vanhăi một trong hai giá trò töü $+1/2 \div -1/2$



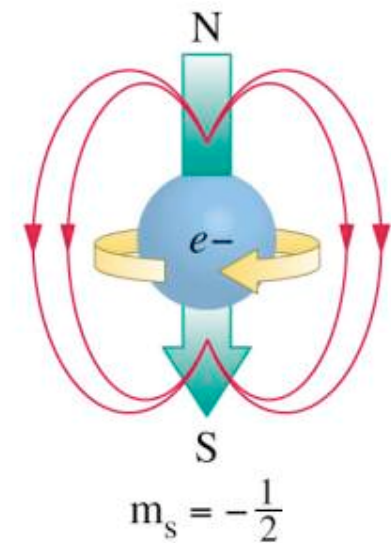
$$m_s = +\frac{1}{2}$$



$$m_s = -\frac{1}{2}$$



$$m_s = +\frac{1}{2}$$



$$m_s = -\frac{1}{2}$$

Tóm lại



Bốn số lượng tử n , l , m_l , m_s xác định hoàn toàn trạng thái của electron trong nguyên tử

n	l	Orbital	m_l	m_s	Số orbital nguyên tử	e tối đa
1	0	1s	0	$+1/2, -1/2$	<input type="checkbox"/>	2
2	0	2s	0	$+1/2, -1/2$	<input type="checkbox"/>	2 6
	1	2p	-1, 0, +1		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
3	0	3s	0	$+1/2, -1/2$	<input type="checkbox"/>	2 6 10
	1	3p	-1, 0, +1		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
4	0	4s	0	$+1/2, -1/2$	<input type="checkbox"/>	2 6 10 14
	1	4p	-1, 0, +1		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	

2.4 Nguyên tử nhiều electron và cấu hình electron của nguyên tử

2.4.1 Trạng thái năng lượng của các nguyên tử nhiều electron

- Trạng thái electron xác định bởi 4 số lượng tử n , l , m_l và m_s
- Khác với nguyên tử 1e, trong nguyên tử nhiều electron năng lượng của chúng không chỉ phụ thuộc vào số lượng tử n mà còn phụ thuộc vào l , vì ngoài tương tác giữa hạt nhân với electron còn có tương tác giữa các electron với nhau, tương tác này tạo nên hai hiệu ứng nhiễu loạn hiệu ứng xâm nhập và hiệu ứng chắn

Hiệu ứng chắn

- + Do các l p e bên trong làm giảm lực hút của hạt nhân với l p ngoài.
- + Các e bên ngoài bị hút bởi điện tích $Z^* < Z$
- + $S = Z - Z^*$ là hằng số chắn (rút ra từ quy tắc thực nghiệm)

Quy luật

- + Các e l p trong chắn mạnh với l p ngoài, còn các e l p ngoài chắn không đáng kể với l p trong
- + Các e trong cùng l p (cùng giá trị n) chắn yếu hơn khác l p và cùng l phân l p chắn càng yếu hơn
- + Tác động chắn trong l p: $ns > np > nd > nf$
và b chắn $nf > nd > np > ns$
- + Phân l p e bão hòa hoặc bán bão hòa phía trong có tác động chắn mạnh các e l p ngoài, các e trong l AO chắn nhau rất yếu

Hi u ng xâm nh p: Các e l p bên ngoài có th xâm nh p
★ vào vùng g n h t nhân.

+ N u e càng xâm nh p m nh thì l c hút càng m nh, E
càng th p

+ Kh n ng xâm nh p c a e gi m d n theo chi u t ng c a
n và l. $n_s > n_p > n_d > n_f$

N ng l ng

+ Cùng tr s n, E t ng theo tr s l: $E_{n_s} < E_{n_p} < E_{n_d} < E_{n_f}$

+ Khi Z nh , cùng tr s n, s chênh l ch các phân m c ns
và np..t ng d n theo i n tích h t nhân nguyên t

+ $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

$4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$

2.4.2 Sự s p x p e trong nguyên tử và cấu hình e

1. Nguyên lý ngoi tr Pauli:

Trong nguyên tử không thể có hai e có cùng 4 số lượng tử

⇒ Mỗi AO có các trung bình 3 số lượng tử n, l, m_l nhất định, chính là 2 e có spin khác nhau

⇒ Có thể rút ra kết luận:

+ trong mỗi phân lớp có $(2l+1)$ AO, chính là $2(2l+1)$ electron

+ trong mỗi lớp có n^2 AO nên có tất cả $2n^2$ electron

2. Nguyên lý v ãng b ãn: *Tr ãng thãi b ãn v ãng nh ãt c ã e trong nguyên ãt l ã tr ãng thãi ãng v ãi n ãng l ãng nh ãh ãt*

- Nh ã v ãy e ph ãi chỉ m ãt c ãc AO c ã n ãng l ãng th ã p m ã i ãn c ãc AO c ã n ãng l ãng cao

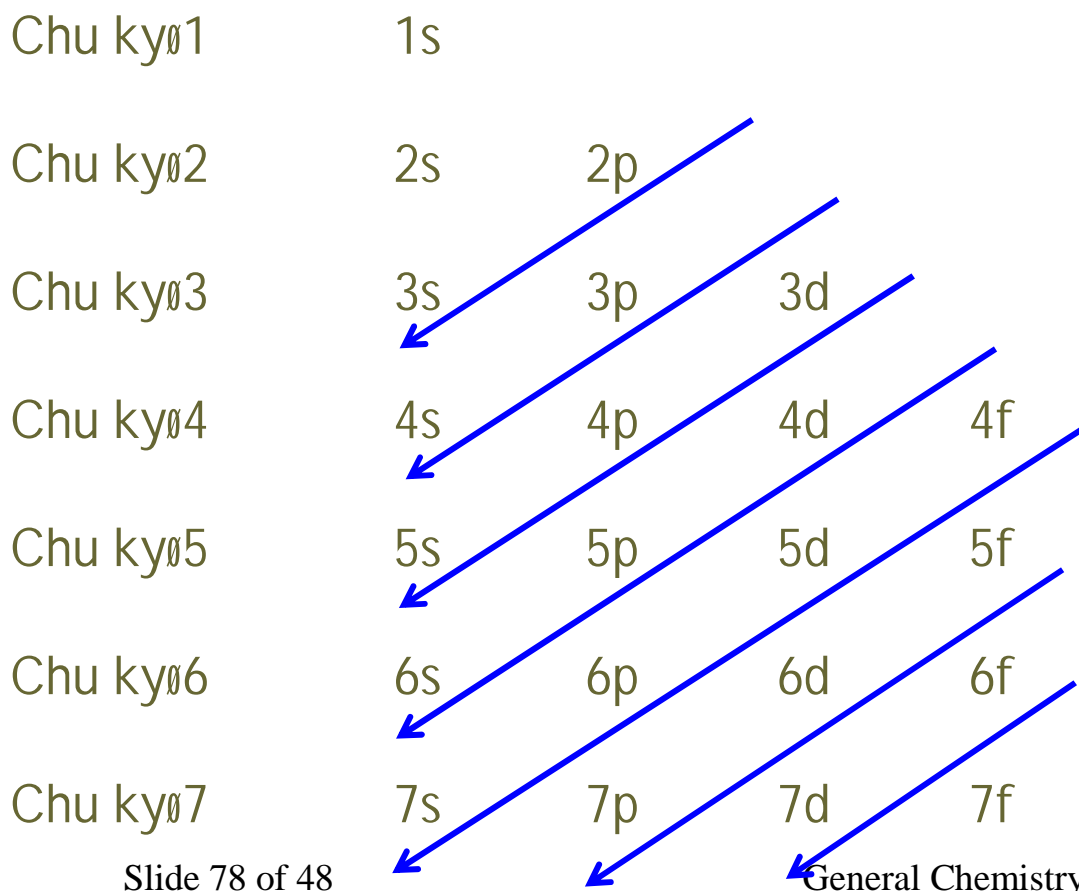
3. Quy t ãc Hund:

Trong tr ãng h ã p ph ãn l ã p l ãng ãt c ã nhi u AO c ã n ãng l ãng nh ã nhau th ã: *Tr ãng thãi b ãn c ã nguyên ãt ãng v ãi s ã s p x p e nh ã th ã n ão ó trong m ãt ph ãn m ã c ã n ãng l ãng c ã giá tr ã tuy ã ãi c ã ãt ãng spin l ã c ã c ã i*

- \Rightarrow s e c ã th ãn trong m ãt ph ãn l ã p l ã c ã c ã i

4 Quy tắc Kleshkovski

- ★ Khi điền tích hạt nhân tăng, các e sẽ chiếm các mức E có tổng số $(n + l)$ lớn dần.
- ★ Nếu với các phân lớp có $(n + l)$ bằng nhau thì e sẽ chiếm vào các phân lớp có số lượng tử từ thấp tới phân lớp có số lượng tử lớn sau.













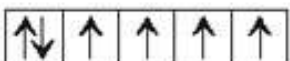



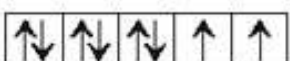



Quy tắc Kleshkowski với những ngoại lệ phần nhóm p

- Nhóm 1: $ns^2 (n-1)d^9$
- Nhóm 2: $ns^2 (n-1)d^{10}$
- Nhóm 3: $ns^2 (n-1)d^1$
- Nhóm 4: $ns^2 (n-1)d^2$
- Nhóm 5: $ns^2 (n-1)d^3$
- Nhóm 6: $ns^2 (n-1)d^4$
- Nhóm 7: $ns^2 (n-1)d^5$
- Nhóm 8: $ns^2 (n-1)d^{6,7,8}$

Hay

- Nhóm 1: $ns^1 (n-1)d^{10}$
- Nhóm 2: $ns^2 (n-1)d^{10}$
- Nhóm 3: $ns^2 (n-1)d^1$
- Nhóm 4: $ns^2 (n-1)d^2$
- Nhóm 5: $ns^2 (n-1)d^3$
- Nhóm 6: $ns^1 (n-1)d^5$
- Nhóm 7: $ns^2 (n-1)d^5$
- Nhóm 8: $ns^2 (n-1)d^{6,7,8}$

Ca	$[\text{Ar}]4s^2$		
Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$		
Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$		
V	$[\text{Ar}]3d^34s^2$		
Cr*	$[\text{Ar}]3d^54s^1$		
Mn	$[\text{Ar}]3d^54s^2$		
Fe	$[\text{Ar}]3d^64s^2$		
Co	$[\text{Ar}]3d^74s^2$		
Ni	$[\text{Ar}]3d^84s^2$		
Cu*	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	