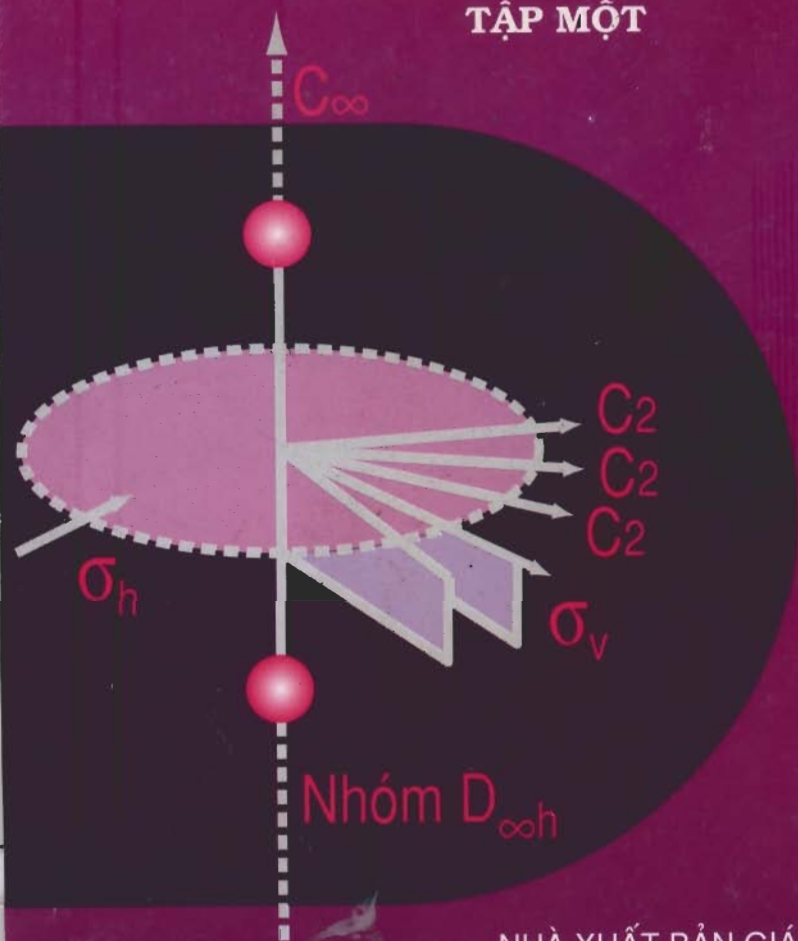


NGUYỄN ĐÌNH HUÊ - NGUYỄN ĐỨC CHUY

# THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ

TẬP MỘT



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC



NGUYỄN ĐÌNH HUỆ (Chủ biên) – NGUYỄN ĐỨC CHUY

# THUYẾT LƯỢNG TỬ VỀ NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ

TẬP MỘT

*(Đã được Hội đồng thẩm định sách của Bộ Giáo dục và Đào tạo  
giới thiệu làm sách dùng chung cho các trường đại học Sư phạm)*

*(Tái bản lần thứ nhất)*

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC



## LỜI NÓI ĐẦU

Quyển sách này là "Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử" dùng trong Hoá học, do đó cũng có thể gọi là "Hoá học lượng tử". Sách viết cho những sinh viên mới bắt đầu đi vào môn này. Đương nhiên, sách chú trọng đặc biệt đến những vấn đề có liên quan mật thiết với Hoá học. Sách được biên soạn trên cơ sở cải tiến, bổ sung và chỉnh lí những bài giảng mà các tác giả đã thực hiện trong nhiều năm tại Khoa Hoá Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Một số phương pháp lí thuyết nhóm đã được đưa vào bên cạnh những phương pháp cơ học lượng tử.

Đặc điểm của sách là giảm nhẹ phần chứng minh, chỉ chứng minh khi thật cần thiết, do đó nhiều công thức và định lí chỉ được nêu ra (không chứng minh) để dùng ngay hoặc để biết. Tất nhiên phải bảo đảm tính hệ thống, tính lôgic khoa học. Mặt khác sách quan tâm phân tích ý nghĩa vật lí của vấn đề.

Sách gồm 15 chương, in thành hai tập, nội dung phù hợp với chương trình hiện hành do Bộ Giáo dục và Đào tạo quy định cho các trường đại học Sư phạm. Những thí dụ cụ thể, một số kiến thức toán, những công thức dài hoặc phức tạp, những chứng minh hoặc mô tả, những bảng, biểu, số liệu v.v... không đòi hỏi phải nhớ. Khi thiếu thời gian có thể bỏ những chương, mục hay tiểu mục có đánh dấu ☆. Sự phân công biên soạn như sau :

Nguyễn Đình Huệ (Chủ biên) : các chương 1 đến 6, từ 8 đến 10, và chương 12, 15.

Nguyễn Đức Chuy : các chương 7, 11, 13 và 14.

Các tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp và các bạn quan tâm đến sách đã hoặc sẽ góp ý những ý kiến bổ ích cho sự hoàn thiện sách.

CÁC TÁC GIẢ

## BẢNG CHỮ VIẾT TẮT

*AO* (atomic orbital), obitan nguyên tử

*BBK*, biểu diễn bất khả quy

*CHCD*, cơ học cổ điển

*CHLT*, cơ học lượng tử

*dvn*, đơn vị nguyên tử

$\bar{e}$ , electron

*HHLT*, hoá học lượng tử

*klk*, không liên kết

*LCAO* (linear combination of atomic orbitals), tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử

*lk*, liên kết

*MO* (molecular orbital), obitan phân tử

*plk*, phản liên kết

*p.tr.*, phương trình

*SCF* (self-consistent field), trường tự hợp

*s.o.*, spin-orbit

*VB* (valence bond), liên kết hoá trị

# CHƯƠNG I

## HÀM SỐNG VÀ TOÁN TỬ

### 1.1. LƯỢNG TÍNH SÓNG HẠT. NGUYÊN LÝ BẤT ĐỊNH. NGUYÊN LÝ CHỖNG CHẤT TRẠNG THÁI

#### 1. Lượng tính sóng hạt

Năm 1924, nhà Vật lý Pháp Lui Đơ Broi (Louis de Broglie) cho rằng các vi hạt (như electron) cũng có *lượng tính sóng hạt* như ánh sáng. Ba, bốn năm sau, quan điểm đó được xác nhận bằng thực nghiệm trong hiện tượng *nhiều xạ electron* do Đêvitxơn (C. Davisson) và Giếmơ (L. Germer) thực hiện ở Mĩ, P.S. Tactacôpxki (P.S. Tartakovski) ở Liên Xô (cũ), G.P. Tômxơn (Thomson) (con trai nhà bác học J.J. Tômxơn) ở Anh.

Theo Đơ Broi, ứng với chuyển động của *hạt tự do* (tức có thể năng  $U = 0$  khắp nơi) có một quá trình sóng gọi là sóng liên đới với hạt (hay sóng Đơ Broi), lan truyền theo hướng của vectơ xung lượng  $\vec{p} = m\vec{v}$  của hạt và có bước sóng  $\lambda$  xác định như sau :

$$p = |\vec{p}| = mv = \frac{h}{\lambda} \quad \text{hoặc} \quad \lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

$m$  là khối lượng,  $v = |\vec{v}|$  là tốc độ của hạt, còn  $h$  là *hằng số Plăng* (Planck) :

$$h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ ec. s} = 6,625 \cdot 10^{-31} \text{ J.s}$$

hằng số Plăng cũng thường được dùng dưới dạng  $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ ec.s} = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ .

#### 2. Cơ học lượng tử (viết tắt CHLT)

Là những thuyết lượng tử mới, được xây dựng rất nhanh chóng sau giả thuyết đầu tiên của Đơ Broi, dưới hai dạng độc lập nhưng tương đương : một do Haizenbec và Boocơ (Heisenberg và Max Born, Đức, 1925) và một do Srôđingơ (Schrödinger, Áo, 1926), dạng thứ hai để làm

quen hơn. Cả hai dạng đều là CHLT *không tương đối tính* (không dựa vào thuyết tương đối của Anhstanh (Einstein) mô tả những hệ hạt chuyển động với tốc độ trung bình rất bé so với tốc độ  $c$  của ánh sáng trong chân không. Ngoài ra còn có *lí thuyết lượng tử tương đối tính* do Đirac (Dirac, Anh) xây dựng (1928) nhưng trong sách này sẽ không dùng đến.

CHLT làm cơ sở cho lí thuyết hiện đại về cấu tạo và các thuộc tính của nguyên tử và phân tử. CHLT thừa nhận nhiều điểm mới lạ so với cơ học cổ điển (viết tắt CHCĐ) : đó là những nguyên lí và tiên đề của CHLT không thể chứng minh bằng lí thuyết, sự đúng đắn của chúng là ở chỗ những hệ quả của chúng phù hợp với thực nghiệm.

### 3. Nguyên lí bất định

Là một trong những nguyên lí cơ bản của CHLT do Haizenbec công thức hoá năm 1927 dưới dạng :

$$\Delta q \Delta p \approx \hbar \quad (2)$$

$\Delta q$  là độ bất định về toạ độ  $q$  của hạt,  $\Delta p$  là độ bất định về xung lượng  $p$  của hạt đó, liên hợp chính tắc với toạ độ  $q$  (thí dụ nếu  $q = x$  thì  $p = p_x$ , nếu  $q = y$  thì  $p = p_y$ , v.v...). Vì  $\hbar$  là hằng số nên  $\Delta q$  càng bé ( $q$  càng chính xác) thì  $\Delta p$  càng lớn ( $p$  càng bất định) và ngược lại. Nếu  $\Delta q \rightarrow 0$  ( $q$  hoàn toàn chính xác) thì  $\Delta p \rightarrow \infty$  ( $p$  hoàn toàn bất định) và ngược lại.

Tính sóng làm cho hạt không thể có toạ độ và xung lượng tương ứng với toạ độ đó được xác định đồng thời chính xác trong cùng một trạng thái. Từ đó *khái niệm "quỹ đạo" mất ý nghĩa chính xác khi áp dụng cho vi hạt* bởi vì khái niệm quỹ đạo đòi hỏi phải biết chính xác mỗi lúc cả toạ độ và xung lượng (hoặc tốc độ) của hạt đó.

### 4. Hàm sóng và nguyên lí chồng chất trạng thái

Trong CHLT, trạng thái của một hệ lượng tử (tức hệ một hay nhiều vi hạt) có thể mô tả bằng một hàm xác định, nói chung *phức*  $\Psi(q, t)$  của các toạ độ  $q$  (ở đây một chữ  $q$  chỉ tập hợp tất cả các toạ độ độc lập  $q_1,$

$q_2, \dots$  của hệ) và của thời gian  $t$ , gọi là *hàm sóng* hay *hàm trạng thái* hay *vector trạng thái* của hệ. [Cũng có những trạng thái không mô tả được bằng hàm sóng, mà bằng ma trận mật độ, ở đây ta không xét].

*Nguyên lí chồng chất trạng thái* là một nguyên lí cơ bản khác của CHLT, gồm hai luận điểm :

a) Các hàm sóng  $\Psi$  và  $c\Psi$  với  $c$  là một hằng số khác không tùy ý (thực, phức) mô tả cùng một trạng thái, nghĩa là trong CHLT, hàm sóng chỉ được xác định tới một hằng số nhân  $c$  tùy ý. [Điều kiện chuẩn hoá hàm sóng  $\Psi$  sẽ hạn chế bớt luận điểm này, xem mục 2.2].

b) Nếu một hệ lượng tử có thể ở trong những trạng thái  $\psi_1$  và  $\psi_2$  thì nó cũng có thể ở trong trạng thái  $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  là sự chồng chất tuyến tính (hay tổ hợp tuyến tính) của các trạng thái  $\psi_1$  và  $\psi_2$ ,  $c_1$  và  $c_2$  là những hằng số tùy ý (thực, phức).

Nguyên lí chồng chất trạng thái còn bao hàm nội dung sau : Giả sử ở trạng thái  $\psi_1$ , đại lượng vật lí  $A$  nào đó của hệ có trị xác định  $A_1$ , tức là sự đo trong trạng thái  $\psi_1$  cho kết quả chắc chắn là  $A_1$  và ở trạng thái  $\psi_2$  nó có trị xác định  $A_2$  (sự đo trong trạng thái  $\psi_2$  cho kết quả chắc chắn là  $A_2$ ). Nếu hệ ở trạng thái  $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  thì sự đo đại lượng  $A$  trong trạng thái này sẽ cho hoặc  $A_1$  hoặc  $A_2$  tức là  $A$  không có trị xác định trong trạng thái đó.

Như vậy, có những trạng thái trong đó đại lượng vật lí  $A$  của hệ lượng tử có trị xác định và những trạng thái trong đó nó không có trị xác định. Đây là một *thuộc tính rất quan trọng* của các hệ lượng tử, thuộc tính mới lạ này hoàn toàn không có sự tương tự trong lí thuyết cổ điển.

## 5. Đặc điểm của CHLT

Theo CHCD, là cơ học của những hệ vĩ mô, những đại lượng như *toạ độ, xung lượng, mômen động, năng lượng*, gọi là những *đại lượng động lực* nói chung đều *liên tục*, bao giờ cũng *xác định* và có thể xác định *đồng thời chính xác tất cả* trong **bất kì trạng thái** nào.



Trái với điều đó, những đại lượng vật lí trong CHLT, tuy vẫn mang những tên cổ điển nhưng có những *điểm mới về chất*. Thí dụ năng lượng có thể nhận những trị hoặc gián đoạn hoặc liên tục, hoặc có một phần gián đoạn, một phần liên tục. Lại có những đại lượng như toạ độ  $x$  và xung lượng tương ứng  $p_x$  của vi hạt không thể xác định đồng thời chính xác trong cùng một trạng thái. Ngoài ra, cùng một đại lượng có thể có trị xác định trong trạng thái này và không có trị xác định trong trạng thái khác. Từ đó suy ra hai hệ quả :

a) Sự mô tả trạng thái của một hệ lượng tử chỉ được thực hiện với một số đại lượng<sup>(1)</sup> ít hơn trong CHCĐ do đó kém chi tiết hơn. Thay cho sự mô tả chính xác, CHLT chỉ làm sự *mô tả thống kê*, tức chỉ xác định xác suất những kết quả đo.

b) Không thể biểu diễn những đại lượng vật lí của hệ lượng tử bằng những biến giải tích thông thường như trong CHCĐ (vì điều đó dẫn đến kết quả là các đại lượng sẽ liên tục, bao giờ cũng xác định, v.v...). Cần phải biểu diễn chúng bằng những công cụ toán học nào đó phản ánh được bản chất của chúng. Công cụ đó là *toán tử tuyến tính Hermit tác dụng lên hàm sóng*.

Mục đích của chương này chính là xét một số thuộc tính toán học của hàm sóng (ý nghĩa vật lí của hàm sóng sẽ xét ở ch. 2) và làm quen với những toán tử cần thiết.

## 1.2. THUỘC TÍNH TOÁN HỌC CỦA HÀM SÓNG

### 1. Số phức

Cần nhắc qua về số phức, là những số có dạng :

$$\omega = x + iy$$

---

(1) Căn hiệu số đại lượng này là tập hợp các đại lượng vật lí độc lập có thể xác định đồng thời chính xác trong cùng trạng thái đã cho.

x và y là những số thực (dương, âm và không) còn i là đơn vị ảo

$$i = \sqrt{-1} ; i^2 = i \cdot i = -1 ; i = -1/i$$

Khi  $y = 0$  thì  $\omega - x$  là số thực, vậy số thực là trường hợp riêng của số phức. Hai số phức là *liên hợp phức* của nhau nếu chỉ khác nhau về dấu của i. Thí dụ  $\omega^* = x - iy$  là liên hợp phức của  $\omega = x + iy$ , dấu  $^*$  chỉ phép liên hợp phức (là phép đổi i thành  $-i$  hay ngược lại). Nếu lấy liên hợp phức hai lần thì được số phức ban đầu :

$$(\omega^*)^* = (x - iy)^* = x + iy = \omega$$

Số thực là những số duy nhất có thuộc tính : *liên hợp phức của số thực là chính số thực đó* :  $x^* = x =$  số thực.

Tích của số phức  $\omega$  với liên hợp phức  $\omega^*$  của nó là

$$\omega^* \omega = (x - iy)(x + iy) = x^2 + y^2 \geq 0$$

*Môđun* của số phức  $\omega$  hay  $\omega^*$ , kí hiệu  $|\omega|$  là *số thực*, bằng trị không âm của căn bậc hai của tích  $\omega^* \omega$  :

$$|\omega| = \sqrt{\omega^* \omega} = \sqrt{x^2 + y^2} \geq 0$$

Nó chỉ bằng không khi  $\omega = 0$ , tức khi  $x = y = 0$ . Môđun của số thực x là trị tuyệt đối |x| của số thực đó. *Bình phương môđun* của số phức  $\omega$  chính là tích của  $\omega^*$  với  $\omega$  :

$$|\omega|^2 = \omega^* \omega = x^2 + y^2 \geq 0$$

Số phức cũng thường dùng dưới dạng lượng giác :

$$\omega = x + iy = r(\cos\alpha + i\sin\alpha) = re^{i\alpha}$$

r và  $\alpha$  là những số thực ; r là môđun của số phức. Trong p.tr trên ta đã dùng *công thức Ole (Euler)* :

$$e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha$$

từ đó :  $(e^{i\alpha})^* = e^{-i\alpha} = \cos\alpha - i\sin\alpha$

$$\omega^* \omega = r^2 e^{(-i\alpha+i\alpha)} = r^2 \geq 0$$

Vậy r rõ ràng là môđun của số phức. Khi  $r = 1$  thì  $\omega = e^{i\alpha}$  và  $\omega^* = e^{-i\alpha}$ , vậy  $e^{i\alpha}$  hay  $e^{-i\alpha}$  là *số phức có môđun bằng 1*.

Từ những hệ thức Ôle suy ra dễ dàng :

$$\cos \alpha = \frac{e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}}{2} ; \quad \sin \alpha = \frac{e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}}{2i}$$

## 2. Không gian vectơ

Vectơ nói ở đây hiểu theo nghĩa rộng, bao gồm cả *vectơ thường* (có mũ tên) như một trường hợp riêng. *Không gian vectơ* hay *không gian tuyến tính* là sự khái quát và trừu tượng hoá của không gian Ôclit (Euclide) thực ba chiều thông thường. Sự khái quát này làm cho những hàm một hay nhiều biến (thỏa mãn một số điều kiện nào đó) tưởng như rất xa lạ với vectơ lại có thể xem là vectơ.

### **Định nghĩa không gian vectơ<sup>(1)</sup>.**

Tập hợp X các phần tử e, f, g... cùng với những phép toán sau đây làm thành một *không gian vectơ* hay *không gian tuyến tính* nếu :

- a) Tổng của 2 phần tử thuộc X là phần tử thuộc X ;
- b) Tích của một phần tử thuộc X với một số a, b, c,... (thực hay phức), thí dụ cf cũng là phần tử thuộc X ;
- c) Trong X có phần tử không.

Các phần tử thuộc X gọi là *vectơ*, các số a, b, c,... gọi là *vô hướng*. Không gian vectơ sẽ là *thực* hay *phức* tùy theo vô hướng là thực hay phức. Những phép toán trên dẫn tới kết quả : với những vô hướng  $c_1, c_2$  tùy ý (thực, phức), mọi tổ hợp tuyến tính  $c_1 f_1 + c_2 f_2$  của 2 vectơ  $f_1, f_2$  thuộc X cũng là vectơ thuộc X.

**Hệ quả :** Theo nguyên lí chồng chất trạng thái, tổng  $\psi_1 + \psi_2$  của 2 hàm sóng là hàm sóng, tích  $c\psi$  của  $\psi$  với vô hướng c là hàm sóng, do đó mọi tổ hợp tuyến tính  $c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$  cũng là hàm sóng. Vậy các hàm sóng là những vectơ (trừu tượng).

---

(1) Xem định nghĩa đầy đủ hơn trong sách Đại số.

### 3. Vectơ độc lập và phụ thuộc tuyến tính

Một hệ  $n$  vectơ  $f_1, f_2, \dots, f_n$  gọi là *độc lập tuyến tính* nếu tổ hợp tuyến tính  $c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n$  của chúng chỉ bằng không khi tất cả các hệ số  $c_i$  đều đồng thời bằng không :

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = 0 \quad (3)$$

với  $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0 \quad (4)$

Hệ vectơ đó gọi là *phụ thuộc tuyến tính* nếu (3) có thể thực hiện với ít nhất một  $c_i \neq 0$  nào đó.

**Hệ quả :** a) Không một vectơ nào của hệ  $n$  vectơ độc lập tuyến tính là tổ hợp tuyến tính của các vectơ còn lại của hệ ;

b) Nếu hệ  $n$  vectơ là phụ thuộc tuyến tính, ít nhất một vectơ của hệ đó là tổ hợp tuyến tính của các vectơ còn lại của hệ.

### 4. Số chiều của không gian vectơ

Không gian vectơ  $n$  (*hữu hạn*) *chiều* (hay *thứ nguyên*) là không gian trong đó tồn tại hệ  $n$  vectơ độc lập tuyến tính, không tồn tại hệ  $n + 1$  vectơ độc lập tuyến tính. Mọi hệ  $n + 1$  vectơ của nó đều là phụ thuộc tuyến tính. Không gian vectơ là *vô hạn chiều* nếu số vectơ độc lập tuyến tính của nó là vô hạn. Các hàm sóng là những vectơ trong không gian vô hạn chiều.

Dưới đây, các hàm này và những hàm tương tự sẽ ghi là  $f, g, v.v...$  Để tổng quát, ta chọn chúng là hàm phức của một hay nhiều biến thực  $x, y, z$ , hoặc  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, v.v...$  là những tọa độ Đêcac (Descartes) của các vi hạt số  $1, 2, \dots$  chẳng hạn.

### 5. Tích vô hướng

Hai vectơ có thể *nhân vô hướng* với nhau. Đối với vectơ là những hàm  $f, g$  nói trên, tích vô hướng của chúng, kí hiệu  $\langle f | g \rangle$  là một số phức xác định như sau<sup>(1)</sup> :

$$\langle f | g \rangle = \int f^* g dt \quad (5)$$

---

(1) Ở đây cũng như ở các chỗ khác, sự không ghi các cận tích phân có nghĩa là tích phân được lấy theo toàn khoảng biến thiên của các biến.

$d\tau = dx$  hoặc  $d\tau = dx dy$  hoặc  $d\tau = dx dy dz$ , v.v... nếu  $f$  và  $g$  là hàm của  $x$  hoặc của  $x, y$  hoặc của  $x, y, z$ , v.v... Chú ý, chỉ đối với hàm ở vế trái kí hiệu tích vô hướng mới lấy liên hợp phức của nó. Tích vô hướng có 4 thuộc tính :

$$\begin{aligned} \langle f | g \rangle &= \langle g | f \rangle^* \\ \langle c_1 f_1 + c_2 f_2 | g \rangle &= c_1^* \langle f_1 | g \rangle + c_2^* \langle f_2 | g \rangle \\ \langle f | c_1 g_1 + c_2 g_2 \rangle &= c_1 \langle f | g_1 \rangle + c_2 \langle f | g_2 \rangle \\ \langle f | f \rangle &= \int f^* f d\tau = \int |f|^2 d\tau \geq 0 \end{aligned} \quad (6)$$

$\langle f | f \rangle$  là tích vô hướng của  $f$  với chính nó (cũng gọi là bình phương vô hướng của  $f$ ). *Chuẩn* hay "*độ dài*" của vectơ  $f$ , kí hiệu  $\|f\|$  là một số thực không âm bằng căn bậc hai của  $\langle f | f \rangle$  :

$$\|f\| = \sqrt{\langle f | f \rangle} \geq 0 \quad (7)$$

## 6. Hệ hàm (vectơ) trực chuẩn

a) Hàm  $f$  gọi là *chuẩn hoá* nếu chuẩn của nó bằng 1, khi đó  $\langle f | f \rangle$  cũng phải bằng 1. Vậy đối với hàm  $f$ , *điều kiện chuẩn hoá* là :

$$\langle f | f \rangle = \int f^* f d\tau = \int |f|^2 d\tau = 1 \quad (8)$$

Hàm  $f$  chưa chuẩn hoá có chuẩn hay "độ dài"  $\|f\| \neq 1$ . Nếu  $\|f\|$  là hữu hạn thì để chuẩn hoá  $f$  chỉ việc chia  $f$  với "độ dài"  $\|f\|$  của nó :

$$f' = \frac{f}{\|f\|} = \frac{f}{\sqrt{\langle f | f \rangle}} = Nf ; \quad N = \frac{1}{\|f\|}$$

$N$  gọi là *hệ số* hay *hằng số* hay *thừa số chuẩn hoá*. Vậy nếu hàm  $f$  chưa chuẩn hoá, ta nhân nó với hệ số chuẩn hoá  $N$ , hàm  $f'$  thu được là chuẩn hoá.

b) Hai hàm  $f$  và  $g$  gọi là *trực giao* nếu tích vô hướng của chúng bằng không :

$$\langle f | g \rangle = 0$$

Hệ hàm  $f_1, f_2, \dots, f_n$  là trực giao nếu các hàm trực giao với nhau từng đôi (tức mỗi hàm trực giao với mỗi một trong các hàm khác của hệ).

**ĐỊNH LÝ 1.1.** Hệ hàm trực giao là độc lập tuyến tính.

Nhưng ngược lại, hệ hàm độc lập tuyến tính không tất yếu là trực giao.

c) Hệ hàm  $f_1, f_2, \dots, f_n$  là *trực chuẩn* nếu các hàm đều chuẩn hoá và trực giao với nhau từng đôi :

$$\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{nếu } i=j \\ 0 & \text{nếu } i \neq j \end{cases}$$

$$(i, j = 1, 2, \dots, n)$$

$\delta_{ij}$  gọi là *kí hiệu Krôneckơ (Kronecker)*, chỉ nhận 2 trị, bằng 1 khi  $i = j$  và bằng 0 khi  $i \neq j$ .

*Ghi chú về phép tính những tổng có kí hiệu Krôneckơ*

$$\textcircled{1} \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i \text{ vì chỉ khi } j = i \text{ thì } \delta_{ij} = 1 \text{ còn với mọi } j \neq i \text{ thì } \delta_{ij} = 0.$$

$$\text{Cũng vậy, } \sum_n x_n \delta_{nm} = x_m ; \sum_k E_k \delta_{kj} = E_j$$

$$\textcircled{2} \sum_i \sum_j c_i c_j \delta_{ij} = \sum_i c_i^2 \text{ vì } \sum_j c_i c_j \delta_{ij} = c_i^2.$$

## 7. Hệ hàm trực chuẩn và đầy đủ

Giả thử hệ vô hạn, hàm  $f_i$  ( $i = 1, 2, \dots, \infty$ ) là trực chuẩn. Hệ hàm đó là *đầy đủ* nếu mọi hàm  $g$  (cũng phụ thuộc vào các biến như hệ đó) đều có thể khai triển thành chuỗi tuyến tính (tức tổ hợp tuyến tính) của hệ hàm ấy :

$$g = \sum_{i=1}^{\infty} c_i f_i \quad (9)$$

Hệ hàm  $f_i$  đó cũng gọi là hệ *hàm cơ sở*. Cơ sở này là trực chuẩn và thường được dùng trong CHLT. Các hệ số  $c_i$  có thể xác định như sau :

$$\langle f_i | g \rangle = \langle f_i | g \rangle = \langle f_i | \sum_j c_j f_j \rangle = \sum_j c_j \langle f_i | f_j \rangle = \sum_j c_j \delta_{ij} = c_i$$

$$\text{Vậy : } c_i = \langle f_i | g \rangle = \int f_i^* g dt \quad (10)$$

Trong thực tế thường chỉ lấy chuỗi hữu hạn gồm  $n$  số hạng đầu của (9) làm trị gần đúng cho hàm  $g$ , tức là :

$$g \approx \sum_{i=1}^n c_i f_i \quad (9a)$$

Khi đó  $c_i$  vẫn xác định theo (10).

### 1.3. TOÁN TỬ TUYẾN TÍNH

Những hàm nói dưới đây là vectơ còn  $x, y, z$  là những tọa độ Đêcac của vi hạt.

#### 1. Định nghĩa và thí dụ

**Định nghĩa.** Toán tử  $\hat{A}$  (đọc A mũ) là quy tắc làm biến đổi hàm  $f$  ghi bên phải nó thành hàm  $g$  :

$$\hat{A}f = g \text{ hoặc } g = \hat{A}f$$

Toán tử  $\hat{A}$  là *tuyến tính* nếu :

$$a) \hat{A}(cf) = c(\hat{A}f); \quad b) \hat{A}(f_1 + f_2) = \hat{A}f_1 + \hat{A}f_2$$

Hai điều kiện này có thể thay bằng điều kiện duy nhất :

$$\hat{A}(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 \hat{A}f_1 + c_2 \hat{A}f_2 \quad (11)$$

$c, c_1, c_2$  là những số tùy ý (thực, phức).

*Thí dụ về toán tử tuyến tính*

① Nếu hàm  $g(x)$  thu được từ hàm  $f(x)$  bằng cách nhân  $f(x)$  với biến  $x$  thì :  $g(x) = xf(x) = xf(x)$

Ở đây "toán tử  $x = x$ , "là toán tử : nhân với biến  $x$ ".

Nó là tuyến tính vì :

$$x(c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)) = c_1 x f_1(x) + c_2 x f_2(x)$$

② Nếu hàm  $g(x)$  thu được từ  $f(x)$  bằng cách nhân  $f(x)$  với một hàm khác của  $x$ , thí dụ  $U(x)$  thì :

$$g(x) = U(x)f(x) = \hat{U}(x)f(x)$$

Ở đây "toán tử  $\hat{U}(x) = U(x)$ , là toán tử : nhân với hàm  $U(x)$ ". Toán tử này cũng tuyến tính (chứng minh như trên).

③ Nếu  $g(x)$  thu được từ  $f(x)$  bằng cách đạo hàm  $f(x)$  theo  $x$  thì :

$$g(x) = \frac{d}{dx} f(x)$$

ở đây " $\frac{d}{dx}$ " là toán tử : đạo hàm theo  $x$ ". Nó là tuyến tính vì :

$$\frac{d}{dx} (c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)) = c_1 \frac{d}{dx} f_1(x) + c_2 \frac{d}{dx} f_2(x)$$

④ Thí dụ rất đơn giản về toán tử tuyến tính là *toán tử đơn vị*, kí hiệu là  $1$ , là toán tử không làm thay đổi hàm trên đó nó tác dụng :  $g = 1f = f$ .

*Thí dụ về toán tử không tuyến tính*

① "Toán tử : nâng lên lũy thừa  $n$ " là không tuyến tính.

Thí dụ gọi  $\hat{A}$  là toán tử : lấy bình phương. Xét  $f(x) = x^2$  và  $c = 4$  :

$$\hat{A}(cf) = (4x^2)^2 = 16x^4 ; c(\hat{A}f) = 4(x^2)^2 = 4x^4 \neq \hat{A}(cf)$$

Vậy  $\hat{A}$  không tuyến tính.

② Nếu chú ý "khai căn bậc  $n$ " là nâng lên lũy thừa  $1/n$  thì dễ thấy toán tử đó cũng không tuyến tính.

## 2. Đại số toán tử tuyến tính

Từ những toán tử tuyến tính  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  có thể lập những toán tử tuyến tính mới nhờ những quy tắc sau.

a) Tổng của 2 toán tử  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  định nghĩa như sau :

$$(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f \quad (12)$$

b) Tích của toán tử  $\hat{A}$  với hằng số  $c$  (thực, phức) định nghĩa như sau :

$$(c\hat{A})f = c(\hat{A}f) \quad (13)$$

Dễ thấy nếu  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  là tuyến tính thì  $\hat{A} + \hat{B}$  và  $c\hat{A}$  cũng là toán tử tuyến tính. Một cách chung hơn, ta có định lí :



ĐỊNH LÝ 1.2. Với những hằng số  $c_1, c_2$  tùy ý (thực, phức), mọi tổ hợp tuyến tính  $c_1 \hat{A} + c_2 \hat{B}$  của 2 toán tử tuyến tính  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  là toán tử tuyến tính.

c) Tích của 2 toán tử  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  định nghĩa như sau :

$$(\hat{A}\hat{B})f = \hat{A}(\hat{B}f) \quad (14)$$

tức  $\hat{B}$  viết sau tích  $\hat{A}\hat{B}$  thì tác dụng trước lên hàm  $f$  cho một hàm  $g = \hat{B}f$ , sau đó  $\hat{A}$  mới có tác dụng lên  $g$ . Khác với tổng 2 toán tử, tích 2 toán tử nói chung không giao hoán, tức nếu đổi thứ tự trong tích thì kết quả tác dụng có thể khác nhau.  $(\hat{A}\hat{B})f \neq (\hat{B}\hat{A})f$ , ta viết  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ . Đó là điểm khác nhau rất quan trọng giữa đại số toán tử và đại số thông thường.

Thí dụ về toán tử giao hoán. Trường hợp chung thì  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ , tức 2 toán tử  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  không giao hoán. Tuy nhiên có những toán tử giao hoán, tức  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$ . Thí dụ :  $\hat{A} = \partial/\partial x$ ,  $\hat{B} = \partial/\partial y$ ,  $f = f(x, y)$ , ta có :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x} f(x, y)$$

Vì kết quả đạo hàm không phụ thuộc vào thứ tự lấy đạo hàm.

d) Giao hoán tử của 2 toán tử  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$ , kí hiệu  $[\hat{A}, \hat{B}]$  là toán tử :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$

Hai toán tử  $\hat{A}, \hat{B}$  là giao hoán nếu và chỉ nếu  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ .

e) Luỹ thừa của toán tử định nghĩa như sau :

$$\hat{A}^2 f = (\hat{A}\hat{A})f = \hat{A}(\hat{A}f) \quad (15)$$

Vậy  $\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}$  là toán tử  $\hat{A}$  tác dụng liên tiếp 2 lần.

Thí dụ nếu  $\hat{A} = \partial/\partial x$  thì  $\hat{A}^2 = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ . Nói chung :

$$\hat{A}^n f = \underbrace{(\hat{A} \dots \hat{A})}_n f \quad (15a)$$

**ĐỊNH LÝ 1.3.** Tích của 2 toán tử tuyến tính là toán tử tuyến tính.

**Hệ quả 1.** Nếu  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  là tuyến tính thì giao hoán tử  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$  là toán tử tuyến tính.

**Hệ quả 2.** Các lũy thừa  $\hat{A}^2, \hat{A}^3, \dots, \hat{A}^n$  của  $\hat{A}$  tuyến tính là toán tử tuyến tính.

*Ứng dụng trong CHLT.* Những đạo hàm riêng  $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$  là toán tử tuyến tính. Bình phương của chúng :  $\partial^2/\partial x^2, \partial^2/\partial y^2, \partial^2/\partial z^2$  là toán tử tuyến tính.

Tổng của 3 toán tử này là toán tử tuyến tính, gọi là *toán tử Laplace* (*Laplace*) hay *laplaxiê* ; kí hiệu  $\nabla^2$  (đọc nabla bình phương) hoặc  $\Delta$  (delta) :

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

Tích của  $\nabla^2$  với hằng số  $-\hbar^2/2m$  ( $m$  là khối lượng của vi hạt) là toán tử tuyến tính, gọi là *toán tử động năng*  $\hat{T}$  của vi hạt :

$$\hat{T} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$$

Tổng của toán tử động năng  $\hat{T}$  và toán tử thế năng  $\hat{U} = U(x, y, z)$  của vi hạt gọi là *toán tử Haminton* hay *hamintôniê*  $\hat{H}$  của vi hạt cũng là toán tử tuyến tính :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + U(x, y, z).$$

### 3. Hàm riêng và trị riêng của toán tử tuyến tính

a) *Định nghĩa.* Nếu kết quả tác dụng của toán tử tuyến tính  $\hat{A}$  lên hàm  $u$  là chính hàm  $u$  đó nhân với một số  $A$  (cũng có thể viết là số  $\lambda$  hay số  $\lambda, v.v\dots$ ) :

$$\hat{A}u = Au \tag{16}$$

thì hàm  $u$  gọi là *hàm riêng* của toán tử  $\hat{A}$ , còn số  $A$  gọi là *trị riêng* của  $\hat{A}$  ứng với hàm riêng  $u$ . Thí dụ :

$$\frac{d}{dx}(e^{ax}) = ae^{ax}$$

hàm  $u(x) = e^{ax}$  là hàm riêng của toán tử  $d/dx$ , còn  $a$  (một số nào đó) là trị riêng của toán tử và ứng với hàm riêng  $e^{ax}$ .

P. tr. (16) gọi là *p.tr. trị riêng của toán tử  $\hat{A}$* . Một toán tử tuyến tính  $\hat{A}$  có thể có nhiều hàm riêng và trị riêng khác nhau. Tập hợp các trị riêng của toán tử gọi là *phổ các trị riêng*. Phổ có thể liên tục, hoặc gián đoạn (rời rạc), hoặc có một phần liên tục, một phần gián đoạn.

**ĐỊNH LÝ 1.4.** Những hàm riêng ứng với những trị riêng khác nhau của một toán tử tuyến tính làm thành một hệ hàm (vector) độc lập tuyến tính.

*b) Trị riêng suy biến và không suy biến.* Nếu mỗi trị riêng chỉ ứng với một hàm riêng thì trị riêng đó gọi là *không suy biến*. Nếu cùng một trị riêng ứng với  $k$  hàm riêng khác nhau (độc lập tuyến tính) thì trị riêng này gọi là *suy biến  $k$  lần* hay *suy biến bậc  $k$* .

**ĐỊNH LÝ 1.5.** Nếu  $u_n$  là hàm riêng ứng với trị riêng  $A_n$  của toán tử tuyến tính  $\hat{A}$  thì hàm  $c_n u_n$  với  $c_n$  là một hằng số khác không (thực, phức) tùy ý cũng là hàm riêng và cũng ứng với trị riêng  $A_n$  của toán tử  $\hat{A}$ .

*Chứng minh.*  $\hat{A}u_n = A_n u_n$

$$\hat{A}(c_n u_n) = c_n \hat{A}u_n = c_n A_n u_n = A_n (c_n u_n)$$

**ĐỊNH LÝ 1.6.** Chỉ khi có sự suy biến, tức chỉ khi có nhiều hàm riêng khác nhau ứng với cùng một trị riêng của một toán tử tuyến tính thì tổ hợp tuyến tính các hàm riêng đó mới vẫn là một hàm riêng và vẫn ứng với trị riêng suy biến của toán tử.

Định lí này cũng có nghĩa khi không có sự suy biến, tức khi mỗi hàm riêng chỉ ứng với một trị riêng khác nhau của toán tử thì tổ hợp tuyến tính những hàm riêng đó không còn là hàm riêng của toán tử.

*Chứng minh.* Để đơn giản, xét trường hợp suy biến bậc 2 và trường hợp không suy biến :

$$\textcircled{1} \quad 1) \quad \widehat{A}u_1 = Au_1 ; \widehat{A} = \text{toán tử tuyến tính}$$

$$\widehat{A}u_2 = Au_2 ; u_1 \neq u_2 ; A_1 = A_2 = A \text{ (suy biến bậc 2)}$$

$$\begin{aligned} \widehat{A}(c_1u_1 + c_2u_2) &= c_1\widehat{A}u_1 + c_2\widehat{A}u_2 = c_1Au_1 + c_2Au_2 \\ &= A(c_1u_1 + c_2u_2). \end{aligned}$$

$$\textcircled{2} \quad \widehat{A}u_1 = A_1u_1 ; \widehat{A}u_2 = A_2u_2$$

$$u_1 \neq u_2, A_1 \neq A_2 \text{ (không suy biến)}$$

$$\widehat{A}(c_1u_1 + c_2u_2) = c_1\widehat{A}u_1 + c_2\widehat{A}u_2 = c_1A_1u_1 + c_2A_2u_2$$

Ở vế cuối p.tr. này không xuất hiện  $c_1u_1 + c_2u_2$  là tổ hợp tuyến tính có mặt ở vế đầu. Vậy khi không có sự suy biến thì tổ hợp tuyến tính các hàm riêng không còn là hàm riêng của toán tử như khi có sự suy biến.

c) Hàm riêng chung cho 2 toán tử tuyến tính

**ĐỊNH LÍ 1.7.** Nếu 2 toán tử tuyến tính  $\widehat{A}$ , và  $\widehat{B}$  có chung nhau những hàm riêng thì chúng là giao hoán.

*Chứng minh :* Gọi f là hàm riêng chung cho  $\widehat{A}$  và  $\widehat{B}$ .

$$\widehat{A}f = Af \quad \text{và} \quad \widehat{B}f = Bf.$$

Ta có :

$$\widehat{A}\widehat{B}f = \widehat{A}(Bf) = \widehat{A}(Bf) = B\widehat{A}f = BAf$$

$$\widehat{B}\widehat{A}f = \widehat{B}(Af) = \widehat{B}(Af) = A\widehat{B}f = ABf = BAf.$$

Vậy :

$$\widehat{A}\widehat{B} = \widehat{B}\widehat{A}$$

*Ghi chú :* Ngược lại, nếu 2 toán tử tuyến tính  $\widehat{A}$ ,  $\widehat{B}$  là giao hoán thì chúng có chung nhau những hàm riêng.

## 1.4. TOÁN TỬ TUYẾN TÍNH HECMIT

### 1. Định nghĩa và thí dụ

**Định nghĩa.** Để biểu diễn những đại lượng vật lí của vi hạt (xem mục 2.3), CHLT chỉ dùng những toán tử tuyến tính có tính Hecmit<sup>(1)</sup> (theo tên nhà toán học Hermite), định nghĩa như sau. Toán tử  $\hat{A}$  gọi là *Hecmit* (cũng gọi là *toán tử tự phổ* hay *tự liên hợp*) nếu :

$$\langle f | \hat{A}g \rangle = \langle \hat{A}f | g \rangle = \langle f | \hat{A}^\star | g \rangle \quad (17)$$

tức  $\hat{A}$  có thể tác dụng lên hàm ở vế phải cũng như ở vế trái tích vô hướng, kết quả như nhau. Để nhấn mạnh điều đó, ta đặt  $\hat{A}^\star$  ở chính giữa kí hiệu tích vô hướng. Cần lưu ý là khi  $\hat{A}$  tác dụng lên hàm ở vế trái tích vô hướng thì phải lấy liên hợp phức của nó. Điều này dễ thấy khi viết (17) dưới dạng :

$$\int f^\star \hat{A}g d\tau = \int (\hat{A}^\star f^\star) g d\tau \quad (18)$$

$\hat{A}^\star$  thu được từ  $\hat{A}$  bằng cách đổi dấu của số ảo  $i$  nếu  $\hat{A}$  là toán tử phức (nếu  $\hat{A}$  là toán tử thực thì  $\hat{A}^\star = \hat{A}$ ).

*Thí dụ về toán tử tuyến tính Hecmit* (gọi tắt là *toán tử Hecmit*).

① Thí dụ đơn giản nhất là toán tử đơn vị. Khi đó  $\hat{A} = \hat{A}^\star = 1$  và (17) bao giờ cũng thực hiện.

② Toán tử  $\hat{x} = x$ , là Hecmit. Thực vậy, vì  $x$  là số thực nên  $x = x^\star$  và  $\langle f | \hat{x} g \rangle = \int f^\star x g dx = \int (x f^\star) g dx = \langle x f | g \rangle$ .

Nói chung các tọa độ  $x, y, z$  của vectơ vị trí  $\vec{r}$  của vi hạt đều là toán tử Hecmit khi đặt  $\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z$ . Do đó toán tử  $\hat{r} = \vec{r}$ , tức "toán tử : nhân với  $\vec{r}$ " là Hecmit.

③ Toán tử  $\hat{U} = U(x, y, z)$  là Hecmit nếu  $U(x, y, z)$  là hàm thực của  $x, y, z$  (chứng minh như trên).

---

(1) Đại lượng vật lí của hệ vi hạt phải biểu diễn bằng toán tử Hecmit. Nhưng ngược lại không nhất thiết toán tử Hecmit nào cũng phải biểu diễn một đại lượng vật lí.

④ Có thể chứng minh rằng các toán tử  $\pm i\partial/\partial x$ ,  $\pm i\partial/\partial y$ ,  $\pm i\partial/\partial z$ , với  $i = \sqrt{-1}$  đều Hermit trong khi  $\partial/\partial x$ ,  $\partial/\partial y$ ,  $\partial/\partial z$  thì không là Hermit.

## 2. Đại số toán tử Hermit

a) Tổng  $\hat{A} + \hat{B}$  của 2 toán tử Hermit  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  là toán tử Hermit.

b) Tích  $c\hat{A}$  của toán tử Hermit  $\hat{A}$  với một hằng số thực  $c$  khác không tùy ý là toán tử Hermit. Thí dụ nhân  $-i\partial/\partial x$  với hằng số thực  $\hbar = h/2\pi$  thì được toán tử Hermit  $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$  gọi là toán tử thành phần xung lượng  $\hat{p}_x$  của vi hạt (xem mục 2.3). Cũng vậy đối với  $\hat{p}_y = -i\hbar\partial/\partial y$  và  $\hat{p}_z = -i\hbar\partial/\partial z$ .

ĐỊNH LÝ 1.8. Tổ hợp tuyến tính  $c_1\hat{A} + c_2\hat{B}$  của 2 toán tử Hermit  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$  sẽ là toán tử Hermit nếu và chỉ nếu  $c_1$  và  $c_2$  là những số thực.

ĐỊNH LÝ 1.9. Nếu  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  là 2 toán tử Hermit giao hoán thì toán tử  $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$  là Hermit.

**Ứng dụng.** Vì  $\hat{A}$  giao hoán với chính nó nên nếu  $\hat{A}$  là Hermit thì  $\hat{A}\hat{A} = \hat{A}^2$  cũng là Hermit. Thí dụ  $i\partial/\partial x$  là Hermit do đó  $(i\partial/\partial x)^2 = -\partial^2/\partial x^2$  là Hermit. Nhân toán tử này với số thực  $c = -1$  được toán tử  $\partial^2/\partial x^2$  là Hermit. Cũng vậy, các toán tử  $\partial^2/\partial y^2$ ,  $\partial^2/\partial z^2$  đều Hermit. Do đó toán tử  $\nabla^2$  là Hermit. Toán tử động năng  $\hat{T} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$  và toán tử Hamilton  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$  của vi hạt cũng đều Hermit.

**Ghi chú :** Nếu  $\hat{A}$  là Hermit thì bắt buộc  $\hat{A}^2$  là Hermit. Nhưng nếu  $\hat{A}^2$  là Hermit thì  $\hat{A}$  không tất yếu là Hermit. Thí dụ  $\partial^2/\partial x^2$  là Hermit nhưng  $\partial/\partial x$  không là Hermit.

## 3. Trị riêng và trị trung bình của toán tử Hermit

a) **Bổ đề.**  $\langle f | \hat{A} f \rangle$  là số thực nếu  $\hat{A}$  là Hermit.

**Chứng minh.**  $\langle f | \hat{A} f \rangle = \langle \hat{A} f | f \rangle$  vì  $\hat{A}$  là Hermit. Tích vô hướng có thuộc tính :  $\langle \hat{A} f | f \rangle = \langle f | \hat{A} f \rangle^*$ . Vậy  $\langle f | \hat{A} f \rangle = \langle f | \hat{A} f \rangle^* =$  số thực.

b) *Trị riêng. Định lí 1.10.* Trị riêng của toán tử Hecmit là *số thực*.

*Chứng minh.*  $\hat{A}u_n = A_n u_n$ . Nhân trái vô hướng 2 vế với  $u_n$ :

$$\langle u_n | \hat{A}u_n \rangle = \langle u_n | A_n u_n \rangle = A_n \langle u_n | u_n \rangle$$

từ đó :

$$A_n = \frac{\langle u_n | \hat{A}u_n \rangle}{\langle u_n | u_n \rangle} = \frac{\text{số thực (bỏ đề)}}{\text{số thực}} = \text{số thực.}$$

c) *Trị trung bình.* Nếu  $f$  không phải là hàm riêng của toán tử Hecmit  $\hat{A}$  tức  $\hat{A}f \neq Af$  thì người ta gọi *trị trung bình* (hay *kì vọng toán học*) của  $\hat{A}$  tính với hàm  $f$  đó, kí hiệu  $\langle A \rangle$  hoặc  $\bar{A}$  là :

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \frac{\langle f | \hat{A}f \rangle}{\langle f | f \rangle} \quad (19)$$

Trị trung bình này cũng là *số thực*. Nếu  $f$  đồng nhất với hàm riêng  $u_n$  của  $\hat{A}$ , tức nếu  $\hat{A}f = Af$  với  $f = u_n$  và  $A = A_n$  thì trị trung bình  $\langle A \rangle$  của  $\hat{A}$  trở thành trị riêng chính xác của  $\hat{A}$ .

#### 4. Hàm riêng của toán tử Hecmit

**ĐỊNH LÍ 1.11.** Tập hợp tất cả các hàm riêng khác nhau của một toán tử Hecmit có phổ trị riêng *gián đoạn* làm thành một *hệ hàm trực chuẩn* và *đầy đủ*.

**Hệ quả.** Mọi hàm khác (cũng phụ thuộc vào những biến như hệ đó) đều có thể khai triển thành chuỗi tuyến tính theo hệ hàm ấy.

**Ghi chú.** Toán tử tuyến tính Hecmit có những thuộc tính phù hợp với bản chất của những đại lượng vật lí của hệ lượng tử. Thí dụ riêng của toán tử có thể liên tục hoặc gián đoạn hoặc có một phần gián đoạn, một phần liên tục (các trị riêng đó bao giờ cũng là những *số thực* dù toán tử là phức và hàm riêng là phức). Trong chương sau, ta sẽ thấy *có hệ thức bất định* về trị riêng của hai toán tử không giao hoán, v.v... Vì vậy có thể dùng toán tử tuyến tính Hecmit để biểu diễn những đại lượng vật lí của hệ lượng tử. Đó là nội dung của chương 2.

# NHỮNG TIÊN ĐỀ CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Trước khi làm quen với hệ tiên đề cho phép biểu diễn và tính các đại lượng vật lí của hệ lượng tử, cần nói qua về một vài khái niệm sau đây.

## 2.1. TRỊ XÁC ĐỊNH VÀ KHÔNG XÁC ĐỊNH. TRỊ TRUNG BÌNH. MẬT ĐỘ XÁC SUẤT

### 1. Trị xác định và không xác định

Đo nhiều lần đại lượng vật lí  $A$  của hệ lượng tử là đo  $A$  ở nhiều hệ giống nhau, tất cả đều ở trong trạng thái  $\Psi$  như nhau. Nếu kết quả đo ở tất cả các hệ đó đều cho cùng một trị như nhau thì đại lượng  $A$  gọi là có *trị xác định* trong trạng thái  $\Psi$  (xác suất để khi đo thu được trị đó bằng 1). Nếu kết quả đo cho nhiều trị khác nhau thì đại lượng  $A$  *không có trị xác định* trong trạng thái  $\Psi$ . Khi đó chỉ có thể nói tới trị trung bình.

### 2. Trị trung bình. Mật độ xác suất

a) *Phổ gián đoạn*. Giả thử đại lượng vật lí  $A$  có một dãy (gọi là phổ) những trị gián đoạn  $A_1, A_2, \dots$ . Gọi  $P(A_k)$  là xác suất để trong sự đo thu được trị  $A_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ), ta có  $0 \leq P(A_k) \leq 1$ . Theo lí thuyết xác suất, *trị kì vọng toán học*, thường gọi là *trị trung bình* của  $A$ , kí hiệu  $\langle A \rangle$  hay  $\bar{A}$  là :

$$\langle A \rangle = \sum_k A_k P(A_k) \quad (1)$$

b) *Phổ liên tục*. Nếu đại lượng  $A$  có phổ liên tục những trị  $A$  (không đánh số được) thì trong (1) dấu tổng phải thay bằng dấu tích phân và xác suất gián đoạn  $P(A_k)$  phải thay bằng xác suất liên tục  $P(A)dA$ , tức là :

$$\langle A \rangle = \int AP(A)dA \quad (2)$$



trong đó  $P(A)$  gọi là *hàm phân bố xác suất hay mật độ xác suất (đã chuẩn hoá) các trị của A* :  $P(A)dA$  là xác suất để đại lượng  $A$  có trị trong khoảng từ  $A$  đến  $A + dA$ .

Chú ý chỉ đối với những đại lượng  $A$  có phổ những trị liên tục (thí dụ các toạ độ  $x, y, z$  của vi hạt) thì mới dùng hàm mật độ xác suất  $P(A)$  các trị của nó. Hàm mật độ xác suất đã chuẩn hoá là hàm thoả mãn điều kiện :

$$\int P(A) dA = 1 \quad (3)$$

Nếu hàm  $P(A)$  chưa chuẩn hoá thì trị trung bình của  $A$  phải tính theo :

$$\langle A \rangle = \frac{\int AP(A)dA}{\int P(A)dA} \quad (4)$$

## 2.2 TIÊN ĐỀ 1 HAY TIÊN ĐỀ VỀ HÀM SÓNG

### 1. Nội dung tiên đề 1

Trạng thái của một hệ lượng tử có thể đặc trưng đầy đủ bằng một hàm xác định, đơn trị, liên tục và nói chung phức  $\Psi(q, t)$  của tập hợp  $q$  các toạ độ của hệ ( $q$  chỉ các toạ độ độc lập  $q_1, q_2, \dots$ ) và của thời gian  $t$ , gọi là *hàm sóng*<sup>(1)</sup> hay *hàm trạng thái* của hệ, sao cho  $|\Psi|^2$  (bình phương môđun của  $\Psi$ ) xác định mật độ xác suất những trị các toạ độ  $q$  ở thời điểm  $t$ , tức  $|\Psi|^2 dt$  biểu thị xác suất để sự đo cho phép tìm thấy ở thời điểm  $t$  những trị của toạ độ trong phần tử thể tích  $dt$  của không gian cấu hình ở quanh điểm ứng với tập hợp các toạ độ  $q$ .

Nói cách khác,  $|\Psi|^2 dt$  biểu thị xác suất để toạ độ  $q_1$  có trị trong khoảng  $q_1$  và  $q_1 + dq_1$ , toạ độ  $q_2$  có trị trong khoảng  $q_2$  và  $q_2 + dq_2$ ,

---

(1) Hàm sóng có thể kí hiệu bằng chữ Hi Lạp  $\Psi$  hoặc  $\psi$  hoặc  $\Phi, \phi, \dots$  tùy trường hợp cụ thể và tùy tác giả.

v.v... Vấn đề hơn, ta thường nói  $|\Psi|^2 d\tau$  là xác suất tìm thấy hệ trong phần tử thể tích  $d\tau$  của không gian cấu hình của hệ.

### Giải thích thêm

a) *Ý nghĩa vật lý của hàm sóng.* Vì hàm sóng  $\Psi(q, t)$  nói chung là phức nên nó không có ý nghĩa vật lý trực tiếp. Chỉ bình phương môđun hàm sóng  $|\Psi|^2$  (đại lượng này là thực) mới có ý nghĩa là mật độ xác suất những trị toạ độ của hệ. Cách giải thích này do Mác Boocơ (Max Born) nêu ra năm 1926. Từ ý nghĩa đó suy ra hàm  $\Psi$  phải hữu hạn, liên tục và đơn trị trong toàn khoảng biến thiên của các biến  $q$ . Hàm  $\Psi(q, t)$  phải đơn trị có nghĩa là mỗi bộ trị toạ độ  $q$  ở thời điểm  $t$  chỉ ứng với một trị của hàm  $\Psi$ . Điều kiện hữu hạn có nghĩa là hàm  $\Psi$  phải hữu hạn với mọi trị bất kì của  $q$ , kể cả khi  $q \rightarrow \infty$  (tuy nhiên có những trường hợp điều kiện hữu hạn bị vi phạm).

b) *Không gian cấu hình.* Mỗi bộ các trị của tất cả các toạ độ độc lập  $q$  của hệ hạt xác định một điểm trong một không gian trừu tượng gọi là không gian cấu hình của hệ. Phần tử thể tích trong không gian cấu hình kí hiệu là  $d\tau$ . Đối với hệ 1 hạt, không gian cấu hình là không gian 3 chiều thông thường. Khi đó nếu dùng toạ độ Đécac thì  $d\tau = dx dy dz$ . Đối với hệ 2 hạt, không gian cấu hình đã có 6 chiều và  $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$  với  $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ ,  $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$ . Đó là chưa kể đến spin của các hạt.

c) *Ý nghĩa các toạ độ trong hàm sóng.* Để đơn giản, xét hệ 1 hạt có hàm sóng  $\Psi(x, y, z, t)$ . Không được hiểu các toạ độ  $x, y, z$  là những hàm của  $t$ ,  $x = x(t)$ ,  $y = y(t)$ ,  $z = z(t)$  như trong CHCD. Cần hiểu  $x, y, z$  là những biến độc lập đã cho. Như đã nói, mỗi bộ 3 trị của  $x, y, z$  xác định một điểm  $M$  trong không gian cấu hình của hạt. Vấn đề cần biết là mật độ xác suất tìm thấy hạt tại điểm  $M$  đó ở thời gian  $t$  bằng bao nhiêu, theo tiên đề 1 thì nó bằng  $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ . Vậy biết hàm  $\Psi$  là biết mật độ xác suất tìm thấy hạt tại điểm  $M$  bất kì ở thời điểm  $t$ .

d) *Trạng thái của hệ.* Sự khẳng định hàm sóng  $\Psi$  xác định đầy đủ trạng thái của hệ có nghĩa là khi đã biết hàm  $\Psi$  thì ta thu được số cực đại

thông tin về hệ. Tiên đề 1 mới cung cấp thông tin đầu tiên : đó là *mật độ xác suất tìm thấy hệ tại điểm này, điểm kia ở thời điểm t*. Như vậy câu khẳng định trên báo trước là còn có thêm những tiên đề khác để bổ sung cho tiên đề 1. Dưới đây ta sẽ thấy tiên đề 2 cho phép tìm được *các đại lượng vật lí khác của hệ ở thời điểm t* nhờ hàm  $\Psi$  và các toán tử tuyến tính Hermit như thế nào. Còn tiên đề 3 cho biết trạng thái của hệ sẽ biến đổi như thế nào trong *tương lai* khi đã biết hàm  $\Psi$  ở thời điểm đầu cho trước. Đó là kết cấu lôgic của các tiên đề.

## 2. Điều kiện chuẩn hoá hàm sóng

Theo lí thuyết xác suất, tổng những xác suất của mọi trị khả dĩ của các toạ độ của hệ phải bằng 1, tức là tích phân của  $|\Psi|^2$  lấy trong toàn không gian cấu hình của hệ phải bằng 1 :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi dx = \int |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (5)$$

(5) là *điều kiện chuẩn hoá hàm sóng  $\Psi$* . Để có thể chuẩn hoá theo (5), hàm  $\Psi$  phải là một hàm có bình phương môđun khả tích, tức tích phân của  $|\Psi|^2$  phải bằng một số *hữu hạn* nào đó, điều này chỉ thực hiện khi  $\Psi \rightarrow 0$  đủ nhanh ở vô cực. Khi đó, nếu  $\langle \Psi | \Psi \rangle \neq 1$  (hàm  $\Psi$  chưa chuẩn hoá) thì có thể chuẩn hoá hàm  $\Psi$  bằng cách nhân  $\Psi$  với hệ số chuẩn hoá  $N = 1/\sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ . Hàm  $\Psi$  đã chuẩn hoá thì được xác định với độ chính xác không phải đến nhân số bất kì mà đến nhân số có môđun bằng 1, thí dụ đến nhân số  $e^{i\alpha}$  với  $\alpha$  là một số thực nào đó.

*Ghi chú* : Có những trường hợp tích hữu hạn của hàm  $\Psi$  bị vi phạm và  $\langle \Psi | \Psi \rangle = \infty$ . Khi đó  $|\Psi|^2$  không phải là mật độ xác suất và không thể chuẩn hoá hàm  $\Psi$  bằng 1 như (5) đòi hỏi, mà phải chuẩn hoá cách khác. Ta sẽ không xét những trường hợp này.

## 2.3. TIÊN ĐỀ 2. TOÁN TỬ TƯƠNG ỨNG VỚI ĐẠI LƯỢNG VẬT LÝ CỦA HỆ LƯỢNG TỬ

### 1. Nội dung tiên đề 2

Tương ứng với mỗi đại lượng vật lý  $A$  của hệ lượng tử trong trạng thái  $\Psi(q, t)$  có một toán tử tuyến tính Hermit  $\hat{A}$  là toán tử cho phép tính trị trung bình  $\langle A \rangle$  của đại lượng  $A$  theo công thức :

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (6)$$

Nếu hàm  $\Psi$  đã chuẩn hoá thì trong (6) mẫu số bằng 1.

### 2. ☆ Cách tìm các toán tử tương ứng với đại lượng vật lý có tương tự cổ điển

a) *Toán tử tọa độ.* Giả thiết hạt chuyển động theo phương  $x$ . Hàm sóng mô tả trạng thái của hạt là  $\Psi(x, t)$ . Vì chỉ xét ở thời điểm  $t$  nên  $\Psi(x, t)$ , sẽ ghi là  $\Psi(x)$  cho đơn giản. Theo tiên đề 1,  $P(x) = |\Psi(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x)$  là mật độ xác suất các trị tọa độ  $x$  của hạt ở thời điểm  $t$ . Giả sử hàm mật độ xác suất  $P(x)$  đã chuẩn hoá, tức hàm  $\Psi(x)$  cũng chuẩn hoá :

$$\int P(x) dx = \int \Psi^*(x)\Psi(x) dx = 1 \quad (7)$$

Theo lý thuyết xác suất, trị trung bình của  $x$  (là đại lượng có trị liên tục) ở thời điểm  $t$ , tính theo (2) là :

$$\langle x \rangle = \int x P(x) dx = \int x \Psi^*(x)\Psi(x) dx$$

tích phân này có thể viết :

$$\langle x \rangle = \int \Psi^*(x) x \Psi(x) dx \quad (8)$$

Theo tiên đề 2, toán tử  $x$  tương ứng với tọa độ  $x$  là toán tử cho phép tính trị trung bình của  $x$  theo (6) trong đó mẫu số bằng 1 :

$$\langle x \rangle = \int \Psi^*(x) \hat{x} \Psi(x) dx \quad (9)$$

\* Nếu bỏ tiêu mục này thì cần giữ lại những hệ thức  $\hat{x} = x, \hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x, \dots$

Từ (8) và (9) suy ra  $x = x$ , vậy "toán tử  $x$  là : nhân với tọa độ  $x$ ". Toán tử này là Hecmit. Nói chung, đối với các tọa độ Đêcac  $x, y, z$  của hạt, toán tử tương ứng là nhân với các tọa độ ấy. Do đó toán tử tương ứng với vectơ vị trí  $\vec{r}$  của hạt là nhân với  $\vec{r}$ , tức  $\hat{r} = \vec{r}$ .

Bằng lí luận tương tự, dựa vào tiên đề 2 và lí thuyết xác suất sẽ tìm thấy toán tử tương ứng với một hàm của các tọa độ, thí dụ hàm thế năng  $U(x, y, z)$  của hạt là nhân với hàm đó :

$$\hat{U}(x, y, z) = U(x, y, z) \text{ hoặc } \hat{U}(\vec{r}) = U(\vec{r}).$$

b) *Toán tử xung lượng.* Có thể chứng minh rằng nếu  $x = x, y = y, z = z$ , thì toán tử tương ứng với những thành phần xung lượng  $p_x, p_y, p_z$  của hạt phải có dạng :

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

Ba toán tử  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$  là phức vì có chứa  $i = \sqrt{-1}$ .

Chúng là 3 thành phần của toán tử xung lượng  $\hat{p}$  của hạt.

c) *Các toán tử khác.* Dựa vào tiên đề 2 và lí thuyết xác suất sẽ tìm được những toán tử khác tương ứng với những đại lượng vật lí có tương tự cổ điển của hệ lượng tử. Kết quả được thu tóm trong quy tắc sau.

### 3. Quy tắc chung lập các toán tử tương ứng với các đại lượng vật lí có tương tự cổ điển của hệ lượng tử

a) Xuất phát từ những biểu thức cổ điển chỉ chuyển thành toán tử những biến động lực của CHCĐ (*tọa độ, xung lượng, mômen động, năng lượng*) và những hàm của các đại lượng đó. Những đại lượng khác thì để nguyên, không chuyển thành toán tử, thí dụ thời gian  $t$ , khối lượng  $m$ , điện tích  $e$  của hạt, v.v...

b) Nếu biến động lực là những tọa độ Đêcac  $x, y, z$  hay những thành phần xung lượng  $p_x, p_y, p_z$  thì những toán tử tương ứng  $x, y, z$  và  $p_x, p_y, p_z$  được xác định như trên. Đó là hai dạng toán tử cơ bản.

c) Các toán tử khác được biểu diễn dưới dạng hàm của những toán tử tọa độ và xung lượng theo công thức giống công thức giữa những đại lượng tương ứng trong CHCĐ. Tất cả các toán tử đó đều tuyến tính Hermit.

*Thí dụ đối với 1 hạt.*

① *Toán tử động năng.* Trong CHCĐ, động năng T của hạt biểu thị qua xung lượng là :

$$T = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

m là khối lượng, v là tốc độ của hạt,  $mv = p = |\vec{p}|$ .

Toán tử động năng  $\hat{T}$  tương ứng trong CHLT là :

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2.$$

② *Toán tử Haminton hay hamintôniên.* Đối với một hạt, hàm Haminton H cổ điển là năng lượng toàn phần E (động năng T + thế năng U) của hạt trong đó động năng T biểu thị qua xung lượng chứ không qua tốc độ :

$$H = E = T(p) + U(\vec{r}) = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}).$$

Toán tử tương ứng gọi là *toán tử Haminton*  $\hat{H}$  của hạt :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}). \quad (10)$$

Dạng đơn giản (10) của  $\hat{H}$  thu được khi hạt chuyển động trong một trường ngoài có thể vô hướng không đổi theo t, thí dụ trường tĩnh điện. Khi đó hàm thế năng U của hạt không phụ thuộc vào t. Trong trường hợp chung hơn, hàm U có thể phụ thuộc cả vào t,  $U = U(\vec{r}, t)$ . Nếu trường ngoài trong đó hạt chuyển động là từ trường hay trường điện từ thì dạng

của toán tử  $\hat{H}$  sẽ phức tạp hơn và toán tử có thể là phức [toán tử  $\hat{H}$  dạng (10) là thực, không chứa  $i = \sqrt{-1}$ ]. Nói chung, ta sẽ không xét những trường hợp phức tạp đó. Toán tử  $\hat{H}$  của hệ nhiều electron sẽ xét ở mục 4.1.

③ *Toán tử mômen động.* Theo CHCĐ, đối với 1 hạt có vectơ vị trí  $\vec{r}$  mà 3 toạ độ là  $x, y, z$  và có xung lượng  $\vec{p}$  mà 3 thành phần là  $p_x, p_y, p_z$ , mômen động  $\vec{l}$  của nó (cũng gọi là mômen động lượng, mômen xung lượng, mômen góc hoặc mômen cơ) là tích vectơ của  $\vec{r}$  với  $\vec{p}$ ,  $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ . Thành phần hay hình chiếu  $l_x$  của mômen động có dạng :

$$l_x = yp_z - zp_y$$

Toán tử tương ứng với  $l_x$  là :

$$\hat{l}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Sự hoán vị vòng quanh cho phép thu được dễ dàng  $l_y, l_z$  và những toán tử tương ứng :

$$l_y = zp_x - xp_z, \hat{l}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$l_z = xp_y - yp_x, \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Ba toán tử  $\hat{l}_x, \hat{l}_y$  và  $\hat{l}_z$  là 3 thành phần của toán tử  $\hat{l}$  là toán tử vectơ tương ứng với vectơ mômen động cổ điển  $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ .

#### 4. Hệ quả của tiên đề 2

Mối quan hệ giữa kết quả đo lường đại lượng vật lí của hệ lượng tử với những trị riêng của toán tử tương ứng được rút ra từ tiên đề 2 dưới dạng 3 định lí quan trọng sau.

ĐỊNH LÍ 2.1. Tất cả các kết quả đo lường khả dĩ của một đại lượng vật lí A của hệ lượng tử ở thời điểm t chỉ có thể là những trị thuộc phổ các trị riêng của toán tử Hermit  $\hat{A}$  tương ứng với đại lượng A, thoả mãn p.tr. trị riêng ở thời điểm t :

$$\hat{A}u_k = A_k u_k \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (11)$$

$A_k$  là trị riêng ứng với hàm riêng  $u_k$  đã chuẩn hoá của toán tử  $\hat{A}$  (phổ các trị riêng của  $\hat{A}$  được giả thiết là *gián đoạn*).

**ĐỊNH LÝ 2.2.** Nếu hệ lượng tử ở trong trạng thái  $\Psi$  đồng nhất với một hàm riêng  $u_k$  nào đó của toán tử  $\hat{A}$  thì trong trạng thái này (gọi là *trạng thái riêng* của hệ), đại lượng  $A$  có trị xác định và bằng trị riêng  $A_k$ , tức kết quả đo chắc chắn là  $A_k$  (xác suất để khi đo thu được trị  $A_k$  bằng 1).

**ĐỊNH LÝ 2.3.** Nếu hệ lượng tử ở trong trạng thái  $\Psi$  không trùng với một hàm riêng  $u_k$  nào của toán tử  $\hat{A}$  thì kết quả đo lường trong trạng thái đó *không xác định*, đại lượng  $A$  có thể nhận một trong những trị  $A_1, A_2, \dots$  vẫn thuộc phổ các trị riêng của toán tử  $\hat{A}$  nhưng không biết chắc chắn là trị nào.

Nếu  $c_k$  là hệ số (nói chung phức) trong khai triển của hàm  $\Psi$  thành chuỗi tuyến tính các hàm riêng  $u_k$ :

$$\Psi = \sum_k c_k u_k \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

thì xác suất  $P(A_k)$  để khi đo thu được trị  $A_k$  là:

$$P(A_k) = |c_k|^2. \quad (13)$$

*Chứng minh.* Giả thiết hàm  $\Psi$  (12) đã chuẩn hoá. Theo (6) trị trung bình của đại lượng  $A$  là:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \sum_k c_k u_k \left| \hat{A} \right| \sum_j c_j u_j \right\rangle = \\ &= \sum_k \sum_j c_k^* c_j \langle u_k | \hat{A} | u_j \rangle = \sum_k \sum_j c_k^* c_j A_j \langle u_k | u_j \rangle = \\ &= \sum_k \sum_j c_k^* c_j A_j \delta_{kj} = \sum_k c_k^* c_k A_k = \sum_k |c_k|^2 A_k \end{aligned} \quad (14)$$

bởi vì theo quy tắc lấy tổng các số hạng có chứa  $\delta_{kj}$  ta có:

$$\sum_j c_k^* c_j A_j \delta_{kj} = c_k^* c_k A_k$$



Mặt khác theo (1), trị trung bình của A là  $\langle A \rangle = \sum P(A_k)A_k$

Sự so sánh hệ thức này với (14) cho phép rút ra  $P(A_k) = |c_k|^2$ .

Nếu hàm  $\Psi$  trùng với một hàm riêng  $u_k$  nào đó của toán tử  $\hat{A}$  thì trong khai triển (12),  $c_k = 1$  còn mọi  $c_j$  với  $j \neq k$  đều bằng không, do đó xác suất  $P(A_k)$  để khi đo thu được trị  $A_k$  bằng 1, tức đại lượng A có trị hoàn toàn xác định, bằng trị riêng  $A_k$  của toán tử  $\hat{A}$ . Nói cách khác, khi  $\Psi = u_k$  thì trị trung bình của A trùng với trị riêng  $A_k$  của toán tử  $\hat{A}$ . (Chú ý rằng nói  $A_k$  là trị riêng của toán tử  $\hat{A}$  hay nói là trị riêng của đại lượng A là như nhau).

## 2.4. NHỮNG ĐẠI LƯỢNG VẬT LÝ CÓ TRỊ XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI TRONG CÙNG MỘT TRẠNG THÁI

### 1. Điều kiện cần và đủ

Theo trên, đại lượng vật lý A có trị xác định trong trạng thái của hệ là hàm riêng của toán tử  $\hat{A}$  của đại lượng A. Đại lượng B cũng có trị xác định trong trạng thái của hệ là hàm riêng của toán tử  $\hat{B}$  của đại lượng B. Do đó hai đại lượng vật lý A và B sẽ có trị xác định đồng thời trong cùng một trạng thái  $\Psi$  của hệ nếu  $\Psi$  là hàm riêng đồng thời của cả 2 toán tử  $\hat{A}$  và  $\hat{B}$ , khi đó 2 toán tử phải giao hoán. Ngược lại, nếu 2 toán tử giao hoán thì chúng có chung nhau những hàm riêng và 2 đại lượng A, B tương ứng sẽ có trị xác định đồng thời.

**ĐỊNH LÝ 2.4.** Điều kiện cần và đủ để hai đại lượng vật lý của hệ lượng tử có trị xác định đồng thời trong cùng một trạng thái là các toán tử của chúng giao hoán với nhau.

**Hệ quả.** Những đại lượng biểu diễn bằng những toán tử không giao hoán không thể có trị xác định đồng thời trong bất kì trạng thái nào của hệ.

## 2. Một số thí dụ đối với cùng một hạt

*Thí dụ 1.* Những toán tử  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  giao hoán với nhau từng đôi, thí dụ  $\hat{x}\hat{y} = \hat{y}\hat{x}, \hat{x}\hat{z} = \hat{z}\hat{x}, \text{ v.v...}$  Vậy các tọa độ  $x, y, z$  của một hạt có thể nhận đồng thời những trị xác định trong cùng một trạng thái.

*Thí dụ 2.* Cũng vậy đối với những thành phần xung lượng  $p_x, p_y, p_z$  của một hạt vì các toán tử  $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$  cũng giao hoán với nhau từng đôi.

*Thí dụ 3.* Một tọa độ và một thành phần xung lượng ứng với tọa độ khác của cùng một hạt được biểu diễn bằng những toán tử giao hoán, do đó có thể nhận những trị xác định đồng thời. Chẳng hạn :

$$(\hat{x}\hat{p}_y)\Psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial y}$$

$$(\hat{p}_y\hat{x})\Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}(x\Psi) = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial y}$$

$$\text{Vậy } \hat{x}\hat{p}_y = \hat{p}_y\hat{x}.$$

*Thí dụ 4.* Hai toán tử giao hoán với cùng một toán tử thứ ba không nhất thiết phải giao hoán với nhau. Chẳng hạn :

$$\hat{x}\hat{y} = \hat{y}\hat{x} ; \quad \hat{p}_x\hat{y} = \hat{y}\hat{p}_x$$

$\hat{x}$  giao hoán với  $\hat{y}$ ,  $\hat{p}_x$  cũng giao hoán với  $\hat{y}$ . Nhưng  $\hat{x}$  và  $\hat{p}_x$  của cùng một hạt không giao hoán với nhau.

Có thể chứng minh như sau :

$$\hat{x}\hat{p}_x\Psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) = \frac{\hbar}{i} \Psi + x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

do đó giao hoán tử của  $\hat{x}$  và  $\hat{p}_x$  là :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = -\frac{\hbar}{i} = i\hbar \neq 0$$

Cũng vậy đối với  $\hat{y}$  và  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{z}$  và  $\hat{p}_z$ , tức là :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = [\hat{y}, \hat{p}_y] = [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$$

Đây là một dạng toán học khác của *nguyên lý bất định*. Thí dụ  $x$  và  $p_x$  của cùng một hạt, biểu diễn bằng những toán tử không giao hoán, không thể có trị xác định đồng thời trong bất kì trạng thái nào. Hoặc là đại lượng này có trị hoàn toàn xác định thì đại lượng kia sẽ hoàn toàn bất định, hoặc là cả hai chỉ xác định gần đúng tới độ bất định nào đó.

*Thí dụ 5 : Mômen động.* Ba toán tử hình chiếu mômen động  $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$  của cùng một hạt không giao hoán với nhau từng đôi. Có thể chứng minh giao hoán tử của chúng là :

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z; [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x; [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$$

Vậy không thể xác định đồng thời 3 thành phần  $l_x; l_y; l_z$  của vectơ mômen động  $\vec{l}$  của một hạt, trừ ở một trạng thái đặc biệt duy nhất khi  $\vec{l} = 0$  (khi đó cả 3 thành phần  $l_x, l_y, l_z$  đều nhận trị xác định bằng không, nhưng hướng của vectơ  $\vec{l} = 0$  thì hoàn toàn bất định vì điểm gốc và điểm ngọn của vectơ trùng nhau). Còn trong trường hợp chung khi  $\vec{l} \neq 0$  thì 3 thành phần  $l_x, l_y, l_z$  của nó không có trị xác định đồng thời trong bất kì trạng thái nào. Vì vậy *không bao giờ có thể nói được về hướng xác định của vectơ mômen động trong không gian.*

Có thể chứng minh rằng toán tử bình phương mômen động  $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$  giao hoán với mỗi  $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$  :

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = [\hat{l}^2, \hat{l}_y] = [\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$$

Vậy có thể xác định đồng thời trong cùng một trạng thái bình phương mômen động và một thành phần bất kì trong các hình chiếu mômen động, thí dụ  $l_z$ . Vì  $\vec{l}^2 = |\vec{l}|^2$  nên khi đã xác định được  $\vec{l}^2$  thì từ đó chỉ có thể thu được độ dài của vectơ mômen động  $|\vec{l}| = \sqrt{\vec{l}^2}$  chứ không thể xác định được chính vectơ  $\vec{l} = l_x \vec{i} + l_y \vec{j} + l_z \vec{k}$  ( $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  là 3 vectơ đơn vị đặt

theo thứ tự trên 3 trục tọa độ Đêcac vuông góc x, y, z). Tóm lại đối với  $\vec{l} \neq 0$  của hạt, tối đa chỉ có thể xác định được đồng thời độ dài và một trong ba hình chiếu của nó, thí dụ  $l_z$ .

## 2.5. TIÊN ĐỀ 3. PHƯƠNG TRÌNH SƠĐỘNG. TRẠNG THÁI DỪNG. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN

### 1. Tiên đề 3. Phương trình Sơđộng tổng quát

a) Nội dung tiên đề 3. Hàm sóng  $\Psi(q, t)$  mô tả trạng thái của hệ lượng tử biến thiên trong thời gian theo p.tr. Sơđộng tổng quát :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (15)$$

trong đó  $i = \sqrt{-1}$  và  $\hat{H}$  là toán tử Haminton của hệ ; trong trường hợp tổng quát,  $\hat{H}$  có thể phụ thuộc cả vào t, tức  $\hat{H} = \hat{H}(\hat{p}, \hat{q}, t)$ .

b) Giải thích thêm.

① P. tr. (15) do Sơđộng xây dựng (1926) được thừa nhận như một tiên đề vì không thể chứng minh trong trường hợp chung. Nó cũng gọi là *p. tr. Sơđộng phụ thuộc thời gian*. Do có sự tương tự nào đó với những p.tr. sóng của CHCĐ nên nó còn gọi là *p.tr. sóng Sơđộng*. Cũng vì vậy, những nghiệm của nó gọi là *hàm sóng*.

② P. tr. (15) chứa  $\partial \Psi / \partial t$ , do đó nếu đã biết dạng cụ thể của  $\hat{H}$  và trị của  $\Psi$  tại một thời điểm đầu nào đó thì p.tr. sẽ cho phép xác định được trị của  $\Psi$  tại mọi thời điểm tiếp theo. Nghĩa là trạng thái tương lai của hệ lượng tử được quyết định bởi trạng thái đầu. Vậy p. tr. Sơđộng (15) diễn tả *nguyên lí nhân quả* trong CHLT. [Nguyên lí nhân quả khẳng định nguyên nhân có trước kết quả].

③ P. tr. (15) và p. tr. vi phân tuyến tính thuần nhất, do đó nếu  $\psi_1$  và  $\psi_2$  và 2 nghiệm độc lập thì mọi tổ hợp tuyến tính  $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  của chúng cũng là nghiệm của p. tr.

Vậy p. tr. Srôđingơ tổng quát cũng thể hiện *nguyên lí chồng chất trạng thái* trong CHLT. [Chú ý những thuộc tính đối xứng của hệ hạt đồng nhất sẽ hạn chế bớt điểm này, xem mục 4.3]. Do những điều đó, p. tr. Srôđingơ tổng quát là p. tr. gốc và toán tử  $\hat{H}$  là *toán tử quan trọng nhất* của CHLT không tương đối tính.

*Ghi chú.* Trong  $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  nếu  $\Psi$  đã chuẩn hoá,  $\psi_1$  và  $\psi_2$  là trực chuẩn còn  $c_1, c_2$  là những số nói chung phức thì dễ thấy :

$$|c_1| + |c_2| = 1$$

$|c_1|^2, |c_2|^2$  gọi là *trọng lượng* của  $\psi_1, \psi_2$  trong hàm  $\Psi$ , tức  $\Psi_1$  tham gia với xác suất bằng  $|c_1|^2$  còn  $\psi_2$  với xác suất bằng  $|c_2|^2$  trong trạng thái  $\Psi$ .

## 2. Trạng thái dừng. P. tr. Srôđingơ của các trạng thái dừng

a) *Thiết lập p. tr.* Khi hệ lượng tử là *kín* (không tương tác với bên ngoài) hoặc chuyển động trong một trường ngoài *không đổi* theo t thì  $\hat{H}$  của hệ không chứa t,  $\hat{H} = \hat{H}(\hat{p}, \hat{q})$ , tức  $(\partial\hat{H}/\partial t) = 0$ . Khi đó có thể tách các biến q và t của  $\Psi(q, t)$ , tức là có thể viết :

$$\Psi(q, t) = \Psi(q)f(t) \quad (16)$$

Đưa (16) vào (15) và chú ý rằng vì  $\hat{H}$  không chứa t nên không có tác dụng gì lên f(t), chỉ có tác dụng lên  $\Psi(q)$  :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\Psi(q)f(t)] &= \hat{H}[\Psi(q)f(t)] \\ i\hbar \Psi(q) \frac{df(t)}{dt} &= f(t) \hat{H}\Psi(q) \\ i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} &= \frac{\hat{H}\Psi(q)}{\Psi(q)} \end{aligned} \quad (17)$$

Mỗi vế của (17) chỉ phụ thuộc vào một biến có dạng khác nhau, do đó 2 vế chỉ có thể bằng nhau nếu chúng bằng một hằng số chung  $\lambda$  nào đó. Vậy ta được 2p. tr :

$$\hat{H}\Psi(q) = \lambda\Psi(q) \quad (18)$$

$$i\hbar \frac{df(t)}{f(t)} \lambda dt \quad (19)$$

(18) là p.tr. trị riêng của  $\hat{H}$  và khi  $\hat{H}$  không chứa  $t$  thì trị riêng của  $\hat{H}$  là năng lượng toàn phần  $E$  của hệ lượng tử, vậy hằng số  $\lambda = E$  và nó phải là một số thực (vì  $\hat{H}$  là Hermit). Các hàm  $\Psi(q)$  là hàm riêng của  $\hat{H}$  và mô tả các trạng thái của hệ có năng lượng  $E$  xác định. Trong CHLT, các trạng thái của hệ có năng lượng  $E$  xác định gọi là trạng thái dừng và theo trên là trạng thái riêng của  $\hat{H}$  :

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q) \quad (20)$$

(20) gọi là *p. tr. Schrödinger dừng* (không phụ thuộc thời gian), thường chỉ gọi đơn giản là *p. tr. Schrödinger*. Đó là *p. tr. quan trọng nhất của Hóa học lượng tử* (viết tắt là HHLT) vì môn này nghiên cứu chủ yếu các trạng thái dừng của phân tử. Bài toán cơ bản nói chung là sau khi viết ra được  $\hat{H}$  của hệ thì phải tìm  $\Psi(q)$  và  $E$  sao cho (20) được thoả mãn.

*b) Trong trạng thái dừng, mật độ xác suất  $|\Psi(q,t)|^2$  không thay đổi theo thời gian.* Trong (19) ta thay  $\lambda$  bằng  $E$  sẽ được :

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{i}{\hbar} E dt.$$

Sự tích phân sẽ cho  $f(t) = Ce^{-iEt/\hbar}$ . Bỏ bớt hằng số tích phân  $C$  không quan trọng và ghép  $f(t)$  với  $\Psi(q)$  theo (16) sẽ được :

$$\Psi(q, t) = \Psi(q) e^{-iEt/\hbar} \quad (21)$$

Đó là hàm sóng đầy đủ (phụ thuộc cả vào thời gian) mô tả trạng thái dừng của hệ lượng tử ;  $e^{-iEt/\hbar}$  gọi là thừa số đơn sắc hay thừa số pha của hàm sóng, nó là hàm phức có dạng  $e^{-i\alpha}$  với  $\alpha = Et/\hbar$  là một đại lượng thực, vậy có môđun bằng 1, do đó :

$$|\Psi(q,t)|^2 = |\Psi(q)|^2 \cdot |e^{-iEt/\hbar}|^2 = |\Psi(q)|^2.$$

Vậy trong trạng thái dừng, mật độ xác suất  $|\Psi(q,t)|^2$  các trị tọa độ của hệ không thay đổi theo  $t$  (tức được bảo toàn).

Chú ý trong trạng thái dừng, hàm sóng đầy đủ  $\Psi(q, t)$  (21) vừa thoả mãn p. tr. Schrödinger tổng quát (15) vừa thoả mãn p. tr. Schrödinger dừng dạng :

$$\hat{H}\Psi(q, t) = E\Psi(q, t) \quad (22)$$

c) Thuộc tính khác của trạng thái dừng. Có thể chứng minh rằng trong trạng thái dừng, trị trung bình của một đại lượng vật lí A mà toán tử  $\hat{A}$  của nó không chứa t, tức  $(\partial\hat{A}/\partial t) = 0$  thì được bảo toàn (không thay đổi theo thời gian).

### 3. Những định luật bảo toàn có tương tự cổ điển

Trong CHLT cũng có những định luật bảo toàn (năng lượng, xung lượng, mômen động) như trong CHCĐ nhưng với một nội dung hơi khác.

Trong CHLT, một đại lượng vật lí A gọi là hằng số hoặc tích phân của chuyển động khi toán tử  $\hat{A}$  của đại lượng A thoả mãn hai điều kiện : 1) không chứa t, tức  $(\partial\hat{A}/\partial t) = 0$  ; 2) giao hoán với  $\hat{H}$  của hệ, tức  $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$ . Nếu hệ ở trạng thái dừng thì trạng thái này cũng là trạng thái riêng của  $\hat{A}$  (vì  $\hat{A}$  giao hoán với  $\hat{H}$ ). Khi đó trị trung bình của A đồng nhất với trị riêng của toán tử  $\hat{A}$ , tức với một trị xác định và trị này được bảo toàn.

Hamiltoniën  $\hat{H}$  giao hoán với chính nó. Vậy khi  $\hat{H}$  không chứa t, tức  $(\partial\hat{H}/\partial t) = 0$  thì năng lượng toàn phần E của hệ là tích phân của chuyển động, hiểu theo nghĩa :

- a) Nếu hệ ở trong trạng thái dừng thì  $E = \text{const}$ .
- b) Nếu hệ không ở trong trạng thái dừng thì  $\langle E \rangle = \text{const}$ .

### 4. Định luật bảo toàn tính chẵn lẻ

Trong CHLT còn có những định luật bảo toàn không có tương tự cổ điển, thí dụ sự bảo toàn tính chẵn lẻ, có liên quan đến phép biến đổi gọi là nghịch đảo tọa độ hay nghịch đảo không gian, tức là đổi dấu tất cả các tọa độ q thành -q. Đối với 1 hạt điều này ứng với sự thay hệ tọa độ phải bằng hệ tọa độ trái (xem ghi chú dưới đây).

Gọi toán tử chẵn lẻ hay toán tử nghịch đảo tọa độ  $\hat{I}$  là toán tử khi tác dụng lên hàm sóng thì làm đổi dấu tất cả các tọa độ :

$$\hat{I}\Psi(q) = \Psi(-q) \quad (23)$$

Gọi I là những trị riêng của nó :

$$\hat{I}\Psi(q) = I\Psi(q) \quad (24)$$

Nếu tác dụng  $\hat{I}$  hai lần thì các tọa độ không đổi :

$$\hat{I}^2\Psi(q) = I^2\Psi(q) = \Psi(q)$$

từ đó  $I^2 = 1$  và  $I = \pm 1$ , do đó :

$$\hat{I}\Psi(q) = \Psi(-q) = \pm\Psi(q) \quad (25)$$

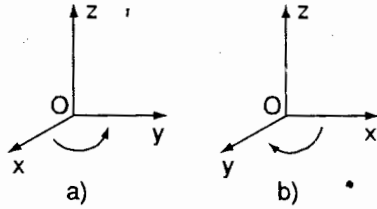
Vậy khi đổi dấu tất cả các tọa độ thì hàm sóng chỉ có thể hoặc không đổi (*hàm chẵn*) hoặc đổi dấu (*hàm lẻ*).

Nếu  $\hat{H}$  của hệ là *bất biến*<sup>(1)</sup> trong phép nghịch đảo tọa độ thì về mặt toán học, điều đó có nghĩa là nó giao hoán với  $\hat{I}$ , tức có chung hàm riêng với  $\hat{I}$  :

$$[\hat{H}, \hat{I}] = \hat{H}\hat{I} - \hat{I}\hat{H} = 0 \quad (26)$$

Khi đó, tính chẵn lẻ là tích phân của chuyển động. Nếu hàm sóng có tính chẵn lẻ xác định (chẵn hoặc lẻ) ở thời điểm đầu thì tính chẵn lẻ này được bảo toàn.

*Ghi chú về hệ tọa độ phải và trái.* Một đường thẳng định hướng có một chiều dương gọi là một trục, tên trục ghi ở phía dương. Một hệ 3 trục sắp thứ tự X, Y, Z



Hình 2.1 – Hệ 3 trục tọa độ X, Y, Z phải (a) và trái (b).

(1) Toán tử  $\hat{H}$  của hệ kín (không tương tác với bên ngoài) trong đó có các lực hạt nhân và lực điện từ tác dụng là *bất biến* đối với phép nghịch đảo tọa độ. Tính bất biến này cũng tồn tại cả cho hệ chuyển động trong trường ngoài có đối xứng xuyên tâm (xem mục 3.2).



có 1 điểm chung O và không nhất thiết vuông góc nhau gọi là *phải* (hay *trái*) nếu người quan sát đứng dọc theo chiều dương trục Z, chân ở O nhìn về X, Y thì thấy chiều quay từ X đến Y với góc bé hơn  $180^\circ$  là chiều từ phải sang trái người đó (hoặc từ trái sang phải đối với hệ *trái*) (H. 2.1).

Từ hệ phải thu được hệ trái bằng cách đổi tên lẫn nhau chỉ 2 trục như đổi X thành Y và Y thành X (H. 2.1b) hoặc bằng cách đảo ngược chiều của cả 3 trục.

Trong một bài toán, dùng hệ trục tọa độ phải hay trái đều được. Nhưng khi đã chọn thì không được thay đổi (không kể phép nghịch đảo tọa độ).

### CHƯƠNG 3

## MỘT SỐ HỆ ĐƠN GIẢN. NGUYÊN TỬ HIĐRO

Ở đây cũng như về sau chỉ xét những hệ ở trong *trạng thái dừng* có năng lượng  $E$  xác định. Trong chương này sẽ xét một vài hệ đơn giản có thể giải được chính xác, đặc biệt là nguyên tử H và giống H (không kể spin của electron). Khi có kể đến tương tác spin – orbit thì bài toán sẽ phức tạp hơn.

### 3.1. HẠT TRONG GIẾNG THỀ

#### 1. Mở đầu

Trong bài toán này ta gặp g.tr. vi phân cấp 2 đơn giản :

$$\frac{d^2u}{dx^2} + k^2u = 0 \quad (1)$$

$k$  là một hằng số. Hai nghiệm độc lập là :

$$u_1 = a \cos kx, u_2 = b \sin kx \quad (2)$$

$a$  và  $b$  là những hằng số tùy ý. Có thể kiểm lại dễ dàng.

Thí dụ, từ  $u = a \cos kx$ , lấy đạo hàm 2 lần theo  $x$  :

$$\frac{du}{dx} = -ka \sin kx, \quad \frac{d^2u}{dx^2} = -k^2 a \cos kx = -k^2 u$$

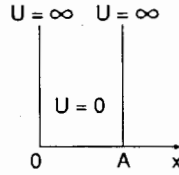
từ đó thu được (1). Nghiệm tổng quát dạng thực của (1) là :

$$u = a \cos kx + b \sin kx \quad (3)$$

#### 2. Hạt trong giếng thế (bài toán 1 thứ nguyên)

a) Giả thiết hạt chuyển động theo phương  $x$  trong một khoảng  $OA = L$  trong đó nó là tự do, tức có thế năng  $U = \text{const} = 0$ , nhưng ngoài khu vực

đó có những trường lực làm cho thế năng tăng đến vô tận,  $U = \infty$ . Do đó hạt không thể nào ra ngoài những vách thẳng đứng biểu diễn giếng thế vuông góc có thành vô cùng cao (H. 3.1).



Hình 3.1 – Giếng thế vuông góc

b) Toán tử  $\hat{H}$  của hạt có dạng rất đơn giản :

$$\hat{H} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$m$  là khối lượng của hạt. P. tr. Schrödinger là :

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x) \text{ tức } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x)$$

từ đó :

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi(x) = 0$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + k^2\Psi(x) = 0 \text{ với } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (4)$$

với điều kiện  $0 \leq x \leq L$  và  $\Psi = 0$  tại  $x = 0$  và tại  $x = L$  vì hạt không thể có mặt ở những thành giếng. P. tr. (4) có dạng (1), do đó, theo (3) nghiệm tổng quát của nó là

$$\Psi(x) = a\cos kx + b\sin kx ; k = \sqrt{2mE} / \hbar \quad (5)$$

c) Về mặt toán học,  $a$  và  $b$  là những hằng số tùy ý nhưng nhờ có những điều kiện vật lí của bài toán nên có thể xác định được. Từ điều kiện  $\Psi = 0$  tại  $x = 0$ , ta được  $\Psi(0) = a = 0$ , do đó (5) trở thành :

$$\Psi(x) = b\sin kx \quad (6)$$

Tại  $x = L$ ,  $\Psi(x)$  cũng bằng không, tức  $\Psi(L) = b\sin kL = 0$ , điều này đòi hỏi  $kL = n\pi$ , vậy :

$$k = n\pi/L \text{ với } n = 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

(6) trở thành :  $\Psi(x) = b \sin(n\pi/L)x$  (8)

b xác định từ điều kiện chuẩn hoá hàm  $\Psi$  :

$$1 = \int_0^L \Psi^2 dx = L^2 \int_0^L \sin^2(n\pi/L)x dx$$

Dùng biến mới  $\varphi = (\pi/L)x$ , từ đó  $dx = (L/\pi)d\varphi$ , sẽ được :

$$1 = (b^2 L/\pi) \int_0^\pi \sin^2 n\varphi d\varphi$$

Theo toán giải tích,  $\int_0^\pi \sin^2 n\varphi d\varphi = \pi/2$ , do đó :

$$1 = b^2 L/2 \text{ và } b = \sqrt{2/L}$$

Vậy hàm sóng (8) sau khi chuẩn hoá trở thành :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L)x \quad (9)$$

Hàm sóng  $\Psi_n$  phụ thuộc vào số nguyên  $n = 1, 2, 3, \dots$  gọi là *số lượng tử*.

d) *Năng lượng* của hạt trong giếng thế được xác định từ (5) và (7) :

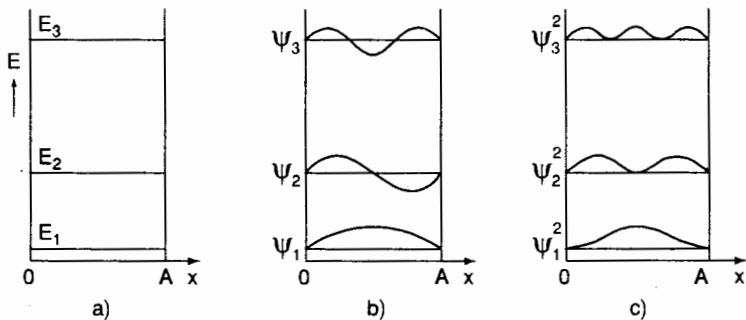
$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \left( \text{vì } \hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad (10)$$

Vậy, năng lượng cũng phụ thuộc vào số lượng tử  $n$ . Vì nó tỉ lệ với  $n^2$  nên nó tăng nhanh khi  $n$  tăng :  $E_1 = \hbar^2/8mL^2$ ,  $E_2 = 4E_1$ ,  $E_3 = 9E_1$ , v.v... Năng lượng của hạt trong giếng thế bị *lượng tử hoá*, nghĩa là nhận những trị *gián đoạn*, xác định bởi số lượng tử  $n$ . Sự lượng tử hoá này chỉ đáng kể khi khối lượng  $m$  của hạt và bề rộng  $L$  của giếng là *vi mô*.

Đối với 1 hạt, trạng thái  $E_1$  có năng lượng thấp nhất ứng với  $n = 1$  và gọi là *trạng thái cơ bản*, các trạng thái khác có năng lượng cao hơn gọi là *trạng thái kích thích*.

e) *Nút* của hàm sóng là những điểm tại đó  $\Psi_n = 0$  không kể ở 2 thành giếng. Khi  $n = 1$  không có nút nào trong giếng, khi  $n = 2$  có 1 nút ở

chính giữa giếng, khi  $n = 3$  có 1 nút ở  $x = L/3$  và 1 nút ở  $x = 2L/3$ , v.v... (hình 3.2b).



Hình 3.2 – Hạt trong giếng thế

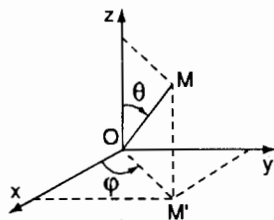
H. 3.2. trình bày : a) 3 trị đầu của năng lượng  $E$  của hạt (những trị đó trên đồ thị được biểu diễn bằng những đường thẳng ngang vì  $E$  không phụ thuộc vào vị trí của hạt trong giếng thế và do đó gọi là những *mức năng lượng*); b) hàm sóng ứng với những mức đó; c) sự phụ thuộc của mật độ xác suất  $\Psi^2(x)$  tìm thấy hạt theo tọa độ  $x$  trong 3 trường hợp đó.

**Ứng dụng** : xem mục 12.11.

## 3.2. HẠT CÓ MÔMEN ĐỘNG. TRƯỜNG XUYÊN TÂM

### 1. Tọa độ cầu

Hạt có mômen động được xét tốt nhất trong hệ tọa độ cầu (H. 3.3). Một điểm  $M$  được xác định bởi 3 tọa độ cầu là một khoảng cách  $r$  và hai góc  $\theta$  và  $\varphi$ . Tọa độ  $r = |\vec{r}|$  là độ dài vectơ vị trí  $\vec{r} = \overline{OM}$ , nó chỉ nhận những trị không âm, từ 0 đến  $+\infty$ . Góc  $\theta$  tính từ trục  $z$  đến  $OM$ , nó biến thiên từ 0 đến  $\pi$  radian. Góc  $\varphi$  tính từ trục  $x$  đến hình chiếu  $OM'$  của  $OM$  trên mặt phẳng  $xOy$ ; vì ở trong mặt phẳng nên



Hình 3.3 - Tọa độ cầu

nó có thể biến thiên từ 0 đến  $2\pi$  radian. Giữa các tọa độ Đêcac  $x, y, z$  và tọa độ cầu có mối liên hệ :

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi & z &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi & r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Khi lấy tích phân những hàm phụ thuộc vào các tọa độ của 1 hạt trong toàn không gian thì cần biết phần tử thể tích  $d\tau$  và phạm vi biến thiên toàn không gian của các tọa độ. Đối với tọa độ Đêcac, ta có :

$$-\infty \leq x, y, z \leq +\infty, \quad d\tau = dx dy dz$$

Đối với tọa độ cầu,  $d\tau$  có dạng phức tạp hơn :

$$\begin{aligned} 0 \leq r \leq +\infty & & d\tau &= r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ 0 \leq \theta \leq \pi & & &= r^2 dr d\Omega \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi & & d\Omega &= \sin \theta d\theta d\varphi \end{aligned} \quad (12)$$

$d\Omega$  gọi là *phần tử góc khối*, tính theo đơn vị *stêradian*. Toàn bộ mặt cầu có diện tích  $4\pi r^2$ , góc khối tương ứng với nó là  $\Omega = 4\pi$  stêradian.

## 2. Biểu thức của một số toán tử của hạt trong hệ tọa độ cầu

a) *Toán tử Laplacơ* hay *laplaxiê*n của 1 hạt trong hệ tọa độ cầu có dạng :

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{\Lambda}{r^2} \quad (13)$$

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (14)$$

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (15)$$

$\Lambda$  là *laplaxiê*n góc (phần của laplaxiên chỉ phụ thuộc vào các góc  $\theta$  và  $\varphi$ ).

b) *Toán tử  $\widehat{l}^2$*  và  $\widehat{l}_z$  của 1 hạt trong tọa độ cầu có dạng :

$$\widehat{l}^2 = -\hbar^2 \Lambda ; \quad \widehat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (i = \sqrt{-1}) \quad (16)$$

c) Toán tử động năng của 1 hạt có dạng :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \nabla_r^2 + \frac{\Lambda}{r^2} \right) \quad (17)$$

d) Toán tử Haminton của 1 hạt là :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2 \Lambda}{2mr^2} + U \quad (18)$$

### 3. Trị riêng của $\hat{l}^2$ và $\hat{l}_z$

Hai toán tử này giao hoán với nhau, do đó có một hệ chung những hàm riêng gọi là hàm cầu  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ . Chưa cần biết dạng cụ thể của những hàm này, chỉ sử dụng những hệ thức giao hoán giữa các toán tử hình chiếu mômen động và tính Hermit của chúng là đã có thể chứng minh được rằng trị riêng của  $\hat{l}^2$  và  $\hat{l}_z$  phải thoả mãn những p.tr. sau :

$$\hat{l}^2 Y_{lm_l} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l} ; (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (19)$$

$$\hat{l}_z Y_{lm_l} = m_l \hbar Y_{lm_l} ; (m_l = 0, \pm 1 \dots \pm l) \quad (20)$$

từ đó suy ra trị riêng của  $\hat{l}^2$  là  $\vec{l}^2 = l(l+1)\hbar^2$  và độ dài của vectơ mômen động của hạt là :

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$$

đồng thời trị riêng hình chiếu mômen động trên trục z là :

$$l_z = m_l \hbar$$

Số  $l$  gọi là số lượng tử obitan (hay số lượng tử phụ) của hạt, chỉ có thể nhận những trị gián đoạn là một dãy số nguyên không âm. Số  $m_l$  gọi là số lượng tử từ obitan của hạt, cũng chỉ có thể nhận những trị gián đoạn là tập hợp  $2l+1$  trị khác nhau từ  $+l$  đến  $-l$ , 2 trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị. Theo quy ước, những trạng thái của hạt gọi là :

$$s \ p \ d \ f \ g \ h \ i \ k \dots$$

khi :  $l = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \dots$

Bốn chữ đầu s, p, d, f theo tên (tiếng Anh) chỉ các dãy quang phổ nguyên tử kiềm (sharp, principal, diffuse, fundamental serie) ; các chữ sau thì theo thứ tự bảng chữ cái La Tinh sau chữ f.

**4. Hàm riêng của toán tử  $\widehat{l}_z = -ih\partial/\partial\varphi$  là :**

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} ; \quad (i = \sqrt{-1})$$

$1/\sqrt{2\pi}$  là hằng số chuẩn hoá.

**5. Hàm cầu**

Cũng gọi *điều hoà cầu*  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  là hàm riêng đồng thời của  $\widehat{l}^2$  và  $\widehat{l}_z$  và là tích của hàm  $\Phi_{m_l}(\varphi)$  với đa thức Logiăngđơ (Legendre) kết hợp đã chuẩn hoá (xem Phụ lục V). Dạng cụ thể của vài hàm cầu đầu tiên như sau (chú ý  $Y_{10}$  đọc là Y – một – không chứ không đọc là Y mười, v.v...):

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta,$$

$$Y_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

(xem thêm bảng 3.2). Các hàm cầu làm thành một hệ *hàm trực chuẩn đầy đủ*. Chúng là nghiệm của p.tr. vi phân :

$$\Lambda Y_{lm_l} + l(l+1)Y_{lm_l} = 0 \tag{21}$$

trong đó  $\Lambda$  là laplaxiên góc. Nhân 2 vế (21) với  $-\hbar^2$  và nhớ rằng  $\widehat{l}^2 = -\hbar^2 \Lambda$  sẽ được (19).

**6. Hạt chuyển động trong trường xuyên tâm**

a) *Trường xuyên tâm.* Trường lực gọi là có đối xứng xuyên tâm khi lực tác dụng lên hạt đi qua một điểm cố định gọi là tâm của trường (được lấy làm gốc toạ độ) và lực đó chỉ phụ thuộc vào khoảng cách r từ tâm đến hạt chứ không phụ thuộc vào hướng của vectơ vị trí  $\vec{r}$  của hạt. Khi đó thế năng U của hạt cũng chỉ phụ thuộc vào r,  $U = U(r)$  trong khi hàm sóng của hạt, theo định nghĩa, là hàm của  $\vec{r}$ ,  $\Psi = \Psi(\vec{r})$ .



Toán tử  $\widehat{H}$  của hạt trong trường xuyên tâm giao hoán với  $\widehat{l}^2$  và  $\widehat{l}_z$ , do đó phải tồn tại những trạng thái dừng trong đó  $E$ ,  $\widehat{l}^2$  và  $\widehat{l}_z$  của hạt có trị xác định đồng thời. Ba toán tử  $\widehat{H}$ ,  $\widehat{l}^2$  và  $\widehat{l}_z$  phải có một hệ chung những hàm riêng. Hàm riêng của  $\widehat{H}$  là hàm sóng  $\Psi(\vec{r})$ , trong hệ tọa độ cầu nó có dạng  $\Psi(\vec{r}) = \Psi(r, \theta, \varphi)$ . Để có thể là hàm riêng của  $\widehat{l}^2$  và  $\widehat{l}_z$ , nó phải là tích của hàm cầu với một hàm chỉ của  $r$ , kí hiệu là  $R(r)$ , gọi là *hàm bán kính*.

Vậy :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (22)$$

b) P.tr. Schrödinger của hạt trong trường xuyên tâm

Toán tử  $\widehat{H}$  của hạt trong trường xuyên tâm có dạng :

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{U}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2 \Lambda}{2mr^2} + U(r) \quad (23)$$

Nếu viết  $R$  thay cho  $R(r)$  và  $Y$  thay cho  $Y(\theta, \varphi)$  thì  $\Psi = RY$  và p.tr. Schrödinger đối với hạt trong trường xuyên tâm là :

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \text{ tức } \widehat{H}RY = ERY$$

ta được :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Y \nabla_r^2 R - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{R \Lambda Y}{r^2} + U(r) R Y = E R Y \quad (24)$$

[vì  $\nabla_r^2$  chỉ tác dụng lên  $R(r)$  và  $\Lambda$  chỉ tác dụng lên  $Y(\theta, \varphi)$ ]. Nhân 2 vế (24) với  $-2m/\hbar^2$  rồi chuyển vế phải sang trái :

$$Y \nabla_r^2 R + \frac{R \Lambda Y}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R Y = 0.$$

Nhân với  $r^2$ , chia cho  $RY$  rồi chuyển số hạng có  $\Lambda Y$  sang vế phải :

$$\frac{r^2}{R} \nabla_r^2 R + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] = -\frac{\Lambda Y}{Y} \quad (25)$$

Vế trái p.tr. này chỉ phụ thuộc biến  $r$ , vế phải chỉ phụ thuộc  $\theta, \varphi$ , vậy 2 vế chỉ có thể bằng nhau nếu chúng bằng một hằng số  $\lambda$  nào đó, do đó (25) tách ra thành 2 p.tr. :

$$\text{- p.tr. góc :} \quad -\frac{\Delta Y}{Y} = \lambda \text{ tức } \Delta Y + \lambda Y = 0 \quad (26)$$

Đây chính là p.tr. vi phân (21) mà hàm cầu phải thoả mãn, do đó  $\lambda = l(l+1)$ , p.tr. góc như vậy là giải xong. Nó không phụ thuộc vào  $U(r)$  và là chung cho mọi chuyển động trong trường xuyên tâm.

- p.tr. bán kính :

$$\frac{r^2}{R} \nabla_r^2 R + \frac{2mr^2}{\hbar^2} [E - U(r)] = \lambda = l(l+1) \quad (27)$$

Nhân 2 vế với  $R/r^2$  rồi chuyển vế phải sang trái và sử dụng (14) sẽ được :

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E - U(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0 \quad (28)$$

(28) là p.tr. bán kính. Như vậy đối với hạt chuyển động trong trường xuyên tâm, sự giải p.tr. Schrödinger thu về sự giải p.tr. bán kính (28) chỉ có 1 biến  $r$  và để giải nó cần biết dạng cụ thể của hàm thế năng  $U(r)$ . Sự giải sẽ cho hàm bán kính  $R(r)$  và năng lượng  $E$  của hạt. Điều kiện chuẩn hoá hàm bán kính là :

$$\int_0^{\infty} R^2(r) r^2 dr = 1 \text{ với } R^2(r) = [R(r)]^2. \quad (29)$$

c) Mật độ xác suất theo bán kính và theo góc. Đối với hạt chuyển động trong trường xuyên tâm, có thể nghiên cứu sự phân bố xác suất của hạt theo 2 cách : theo bán kính, độc lập với các góc và theo góc, độc lập với bán kính. Có thể chứng minh rằng :

① Mật độ xác suất theo bán kính hằng :

$$P(r) = R^2(r) r^2 \quad (30)$$

Về ý nghĩa thì  $P(r)dr = R^2(r)r^2 dr$  là xác suất để thấy hạt giữa 2 hình cầu có bán kính  $r$  và  $r + dr$ . Cũng có thể nói  $P(r)dr$  là xác suất để thấy hạt tại khoảng cách giữa  $r$  và  $r + dr$  tới tâm của trường, độc lập với các góc, tức  $\theta$  và  $\varphi$  có thể nhận mọi trị khả dĩ bất kì của chúng.

② Mật độ xác suất theo góc bằng bình phương môđun hàm cầu :

$$P(\theta, \varphi) = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 \quad (31)$$

Về ý nghĩa thì  $P(\theta, \varphi) d\Omega = |Y_{lm_l}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$  là xác suất để thấy hạt trong góc khối  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  theo hướng  $\theta, \varphi$  độc lập với  $r$ , tức  $r$  có thể nhận mọi trị bất kì từ 0 đến  $+\infty$ .

d) Sự bảo toàn tính chẵn lẻ của trạng thái của hạt trong trường xuyên tâm. Trong phép nghịch đảo toạ độ,  $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ . Khi đó tác dụng của phép nghịch đảo toạ độ  $\hat{I}$  lên hàm cầu như sau :

$$\hat{I}Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \quad (32)$$

Vậy hàm cầu là hàm riêng của toán tử  $\hat{I}$  và ứng với trị riêng  $I = (-1)^l$ , trị riêng này bằng  $-1$  nếu  $l$  lẻ ( $l = 1, 3, 5, \dots$ ) và bằng  $+1$  nếu  $l$  chẵn ( $l = 0, 2, 4, \dots$ ). Tất cả các trạng thái có  $l$  chẵn (trạng thái s, d...) đều là trạng thái chẵn (không đổi dấu), tất cả các trạng thái có  $l$  lẻ (trạng thái p, f...) đều là trạng thái lẻ (đổi dấu) trong phép nghịch đảo toạ độ. Khi hạt chuyển động trong trường xuyên tâm thì  $\hat{H}$  của hạt giao hoán với toán tử  $\hat{I}$  và tính chẵn lẻ của trạng thái của hạt được bảo toàn.

### 3.3. NGUYÊN TỬ H VÀ GIỐNG H (KHÔNG KẾ SPIN CỦA $\bar{e}$ )

#### 1. Mở đầu

Nguyên tử H và giống H gồm 1 electron (viết tắt là  $\bar{e}$ ) khối lượng  $m$ , điện tích  $-e$  và hạt nhân điện tích  $+Ze$ ,  $Z$  là số thứ tự nguyên tử trong bảng Mendélêep (Mendeleev). Nguyên tử H có  $Z = 1$ , những nguyên tử giống H có  $Z > 1$ , đó là những nguyên tử đã ion hoá bằng phương pháp

vật lí thành ion dương chỉ còn 1  $\bar{e}$  duy nhất, như  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , v.v... Giữa  $\bar{e}$  và hạt nhân có tương tác tĩnh điện Culông (Coulomb) :

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

$r$  là khoảng cách giữa  $\bar{e}$ , và hạt nhân. Vì so với  $\bar{e}$ , hạt nhân có khối lượng rất lớn, chỉ chuyển động rất chậm nên có thể coi gần đúng hạt nhân như đứng yên và đặt gốc của hệ tọa độ tại đây.

Như vậy, bài toán nguyên tử H và giống H thu về bài toán chuyển động của  $\bar{e}$  trong trường xuyên tâm của hạt nhân giả thiết đứng yên. Chuyển động này gọi là *chuyển động obitan* của  $\bar{e}$ . Trong nguyên tử H và giống H phải tồn tại những trạng thái dừng trong đó  $\bar{e}$  có E,  $|\vec{l}|$  và  $l_z$  xác định đồng thời. Hàm sóng  $\Psi(\vec{r}) = \Psi(r, \theta, \varphi)$  mô tả trạng thái dừng của 1  $\bar{e}$  trong nguyên tử gọi là hàm *obitan nguyên tử*, viết tắt là AO (đọc a-o) (tiếng Anh atomic orbital). Hàm  $\Psi$  đó là hàm riêng đồng thời của  $\hat{H}$ ,  $\hat{l}^2$  và  $\hat{l}_z$  của  $\bar{e}$ . Ngoài ra vì hàm cầu  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  là phần góc của AO  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  nên hàm  $\Psi$  cũng đồng thời là hàm riêng của toán tử nghịch đảo tọa độ, tức hàm  $\Psi$  có  $l$  chẵn là hàm chẵn, có  $l$  lẻ là hàm lẻ. [Hàm bán kính  $R(r)$  không thay đổi trong phép nghịch tọa độ, do đó tính chẵn lẻ của AO  $\Psi = RY$  là do hàm cầu  $Y$  quyết định].

Các đại lượng  $|\vec{l}|, l_z$  và các hàm cầu đều đã biết. Vấn đề còn lại là phải giải p.tr. bán kính để tìm hàm  $R(r)$  và năng lượng E của  $\bar{e}$  trong nguyên tử H và giống H. Với  $U(r) = -Ze^2/r$ , p.tr. bán kính (28) có dạng cụ thể :

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] R = 0 \quad (33)$$

P.tr. này giải được chính xác nhưng khó. Đối với  $\bar{e}$  bị bứt ra khỏi nguyên tử thì năng lượng E của nó có một phổ *liên tục* những trị *dương* (ta không xét trường hợp này). Ta sẽ chỉ xét những kết quả tính khi  $\bar{e}$

còn ở trong trạng thái liên kết với hạt nhân, khi đó nó có  $E < 0$  và năng lượng này bị lượng tử hoá (tức có trị gián đoạn). Trước hết cần nói qua về đa thức Laghe (Laguerre).

## 2. Đa thức Laghe

Đa thức Laghe bậc  $k$ , kí hiệu  $L_k(x)$ , là những hàm thực của  $x$  :

$$L_k(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}).$$

Đạo hàm cấp  $j$  của  $L_k(x)$  gọi là đa thức Laghe kết hợp  $L_k^j(x)$  :

$$L_k^j(x) = \frac{d^j}{dx^j} L_k(x) = \frac{d^j}{dx^j} \left[ e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}) \right].$$

Bậc của đa thức Laghe kết hợp là  $k-j$  và dĩ nhiên  $k-j \geq 0$  do đó nếu  $k = 0, 1, 2, \dots$  thì  $j = 0, 1, 2, \dots, k$ . Đa thức  $L_k(x)$  là trường hợp riêng của  $L_k^j(x)$  khi  $j = 0$ . Có thể tính trực tiếp dễ dàng  $L_k^j(x)$  :

$$L_1^1 = -1, \quad L_2^1 = 2x - 4, \quad L_3^1 = -3x^2 + 18x - 18, \quad L_3^3 = -6, \text{ v.v...}$$

## 3. Kết quả giải p.tr bán kính khi $E < 0$

a) Ta dùng biến mới  $x$  và tham số mới  $n$  như sau :

$$x = \frac{2Zr}{na_0}, \quad n = \frac{Ze}{\sqrt{-2a_0E}}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (34)$$

$a_0 = 0,529\text{Å}$  là bán kính Bo (Bohr) (bán kính quỹ đạo tròn thứ nhất trong nguyên tử H theo thuyết Bo cũ). Vì  $E < 0$  nên dấu âm trong căn của biểu thức (34) đối với  $n$  làm cho đại lượng trong căn là dương.

b) Hàm bán kính. Sự giải p.tr bán kính (33) với biến mới  $x$  và tham số mới  $n$  cho thấy các hàm  $R(x)$  chuẩn hoá và trực giao phải tìm có dạng :

$$R_{n,l}(x) = -Cx^l e^{-x/2} L_{n+l}^{2l+1}(x) \quad (35)$$

$$C = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4 [n+l]!^3}} \times \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \quad (36)$$

trong đó  $l$  là số lượng tử obitan của  $\bar{e}$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Trong (35) đã thêm dấu - trước thừa số chuẩn hoá  $C$  để cho các hàm  $R_{nl}$  là dương ở gần hạt nhân. Khi tính  $C$  thì chú ý  $0! = 1$ . Để đưa đa thức Laghe trong (35) về dạng  $L_k^j(x)$ , ta đặt  $k = n + l$ ,  $j = 2l + 1$ . Đa thức  $L_k^j(x)$  chỉ tồn tại khi bậc  $k - j$  của nó là một số nguyên không âm. Nhưng  $k - j = n - l - 1$ , nên điều kiện  $k - j \geq 0$  dẫn tới  $n \geq l + 1$ . Vì  $l$  chỉ có thể bằng  $0, 1, 2, \dots$  nên ta được :

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, \infty \\ l &= 0, 1, 2, \dots, (n - 1) \end{aligned}$$

$n$  gọi là số lượng tử chính của  $\bar{e}$  trong nguyên tử. Hàm (35) có thể viết dưới dạng :

$$R_{nl}(r) = -C \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)$$

Dạng cụ thể của một số hàm  $R_{nl}(r)$  như sau (bảng 3.1).

Bảng 3.1.

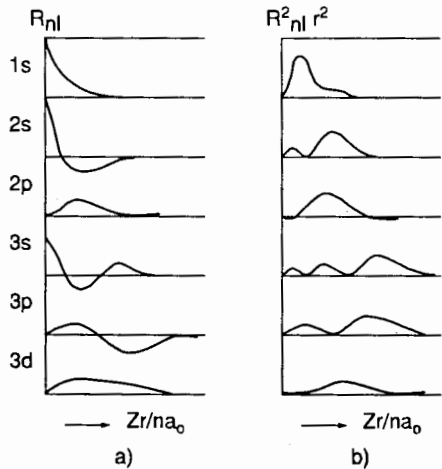
**Một số hàm  $R_{nl}(r)$  đã chuẩn hoá của nguyên tử H và giống H**

$$\begin{aligned} R_{10} &= 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \\ R_{20} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \\ R_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_0} \end{aligned}$$

c) Nút của hàm bán kính là những điểm tại đó  $R_{nl}(r) = 0$ . Hàm bán kính bao giờ cũng bằng không tại  $r \rightarrow \infty$ . Mọi hàm  $R_{nl}(r)$  với  $l = 0$  (trạng thái s) không có nút tại  $r = 0$ , còn mọi hàm  $R_{nl}(r)$  với  $l \neq 0$  (trạng thái p, d, f...) đều có một nút tại  $r = 0$  (H.3.4a). Nếu không kể nút ở  $r = 0$  và  $r \rightarrow \infty$ , thì hàm bán kính có  $n - l - 1$  nút. Vì mỗi trị của  $r$  ứng với một mặt cầu bán kính  $r$  nên số  $n - l - 1$  nút ứng với  $n - l - 1$  mặt nút cầu đồng tâm.

d) Số cực đại của hàm mật độ xác suất theo bán kính  $R_{nl}^2(r)r^2$  bằng  $n - l$  (H.3.4b). Đối với  $n$  đã cho, số cực đại giảm khi  $l$  tăng, thí dụ số cực đại đối với những hàm 3s, 3p và 3d, theo thứ tự là 3, 2 và 1. Khi có nhiều cực đại, độ cao của cực đại giảm khi gần hạt nhân. Những obitan có những cực đại như vậy gọi là *orbitan thâm nhập*, đối với chúng, một phần của "mây xác suất  $\bar{e}$ " được phân bố ở gần hạt nhân, khác với những obitan không thâm nhập, ở các obitan này "mây xác suất  $\bar{e}$ " phân bố xa nhân. Đối với các obitan có cùng  $n$  thì obitan thâm nhập nhất luôn luôn là obitan s có  $l$  bé nhất ( $l = 0$ ).

Ghi chú về kí hiệu " $nl$ " của trạng thái  $\bar{e}$  trong nguyên tử. Số lượng tử chính  $n$  được kí hiệu bằng một số đứng trước kí hiệu bằng chữ của số lượng tử obitan  $l$ , thí dụ 1s, 2s, 2p v.v...



Hình 3.4 - Một số hàm bán kính (a) và mật độ xác suất theo bán kính (b) đối với nguyên tử H và giống H

e) *Năng lượng.* Số lượng tử chính  $n$  xác định những mức năng lượng gián đoạn, lượng tử hoá của  $\bar{e}$  trong nguyên tử H và giống H, năng lượng này rút ra từ biểu thức thứ hai và thứ ba của (34) :

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2} \quad (37)$$

Ta kí hiệu  $E$  là  $E_n$  để nhấn mạnh nó phụ thuộc vào số lượng tử chính  $n$  của  $\bar{e}$ . Kết quả trên trùng với kết quả thu được trong thuyết nguyên tử cũ của Bo (1913). Đối với nguyên tử H và giống H chỉ có 1  $\bar{e}$ , mức năng lượng  $\bar{e}$  thấp nhất ứng với trạng thái  $\bar{e}$  cơ bản có  $n = 1$ ; các mức khác cao hơn có  $n > 1$  ứng với những trạng thái  $\bar{e}$  kích thích.

Thí dụ, đối với  $\bar{e}$  trong nguyên tử H ( $Z = 1$ ),  $E_1 = -13,6 \text{ eV}$ ,  $E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$ ,  $E_3 = E_1/9 = -1,5 \text{ eV}$ ,  $E_4 = E_1/16 = -0,84 \text{ eV} \dots$ ,  $E_{n=\infty} = 0$ . Vậy các mức năng lượng tăng dần theo  $n$  và sát dần vào nhau, tới giới hạn ( $n = \infty$ ) thì bằng không (bắt đầu có sự ion hoá).

Khi  $\bar{e}$  còn ở trong nguyên tử, năng lượng của nó có những trị âm, điều này không có ý nghĩa gì đặc biệt, mà chỉ là do quy ước đã chọn năng lượng ứng với  $n = \infty$  làm mức không của năng lượng. Trị  $n = \infty$  xác định giới hạn giữa những mức năng lượng gián đoạn (âm) và miền năng lượng liên tục (dương). Sự ion hoá nguyên tử có nghĩa là  $\bar{e}$  bắt đầu vào miền liên tục, nó thoát ra khỏi nguyên tử và trở thành  $\bar{e}$  tự do.  $I = -E_1$  là thế ion hoá của nguyên tử H và giống H ( $I = 13,6 \text{ eV}$  đối với nguyên tử H) ở trạng thái cơ bản. Đó là năng lượng cần thiết để đẩy  $\bar{e}$  từ trạng thái cơ bản  $1s$  lên mức giới hạn  $n = \infty$ .

Ghi chú về đơn vị nguyên tử (viết tắt là đvn). Trong những phép tính nguyên tử và phân tử, để tránh phải viết đi viết lại một loạt những hằng số cơ bản, người ta dùng những đơn vị nguyên tử (đvn) như sau do Hactori (D.R.Hartree) đề nghị :

- điện tích : trị tuyệt đối điện tích electron

$$e = 4,803 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE,}$$

- khối lượng : khối lượng  $\bar{e}$ ,  $m = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ g,}$

- độ dài : bán kính  $B_0$ ,  $a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm,}$

- năng lượng :  $e^2/a_0 = 27,21 \text{ eV} = 4,359 \cdot 10^{-11} \text{ ec,}$

- mômen động :  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ ec.s} = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.}$

Sự dùng những đại lượng này làm đvn có nghĩa là quy ước đặt  $e = 1$ ,  $m = 1$ ,  $a_0 = 1$ ,  $e^2/a_0 = 1$ ,  $\hbar = 1$ . Khi đó  $(-\hbar^2/2m)\nabla^2$  trở thành  $(-1/2)\nabla^2$  và thế năng  $-Ze^2/r$  thành  $-Z/r$ , dĩ nhiên  $r$  phải tính ra  $a_0$ . Năng lượng  $E_n$  (37) của  $\bar{e}$  trong nguyên tử H và giống H sẽ viết là :

$$E_n = -Z^2/2n^2 \text{ (đvn)} \quad (37a)$$

Đối với nguyên tử H ở trạng thái cơ bản ( $Z = 1$ ,  $n = 1$ ) :

$$E_H = -(1/2) \text{ đvn} = -13,6 \text{ eV.}$$



#### 4. Khoảng cách có xác suất lớn nhất của $\bar{e}$ tới hạt nhân

Gọi  $r_{\max}$  là trị của  $r$  tại đó mật độ xác suất tìm thấy  $\bar{e}$  là lớn nhất. Trị này ứng với điều kiện  $dP(r)/dr = 0$ . Đối với AO 1s, ta có :

$$R_{1s}^2(r) = \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-2Zr/a_0}$$

vậy :

$$\begin{aligned} \frac{dP(r)}{dr} &= \frac{d}{dr} \left( \frac{4Z^3}{a_0^3} e^{-2Zr/a_0} r^2 \right) = \\ &= \frac{4Z^3}{a_0^3} \left( -\frac{2Zr^2}{a_0} e^{-2Zr/a_0} + 2re^{-2Zr/a_0} \right) = 0 \end{aligned}$$

Từ đó :

$$2re^{-2Zr/a_0} \left( 1 - \frac{Zr}{a_0} \right) = 0 \rightarrow r_{\max}^{1s} = \frac{a_0}{Z}$$

Đối với nguyên tử H ( $Z = 1$ ) ở trạng thái 1s,  $r_{\max}^{1s} = a_0$ , tức là khoảng cách có xác suất lớn nhất của  $\bar{e}$  1s tới hạt nhân bằng đúng bán kính Bo. Nếu cũng tính như vậy đối với các AO 2p và 3d của nguyên tử H (các AO 1s, 2p và 3d là những AO mà đối với chúng hàm mật độ xác suất theo bán kính chỉ có 1 cực đại) thì sẽ được  $r_{\max}^{2p} = 4a_0$  và  $r_{\max}^{3d} = 9a_0$ .

Bây giờ so sánh với thuyết nguyên tử Bo (1913), theo thuyết này trong nguyên tử H,  $\bar{e}$  chỉ có thể khu trú trên những quỹ đạo tròn có bán kính xác định  $a_0, 4a_0, 9a_0, v.v...$  Trái lại, theo trên,  $\bar{e}$  không khu trú trên một quỹ đạo nào (khái niệm quỹ đạo mất ý nghĩa trong CHLT) mà được giải toả trong toàn không gian obitan xung quanh hạt nhân, nó như là "loang ra", "nhòe ra" trong không gian này, tức là có thể có mặt ở khoảng cách bất kì tới hạt nhân (trừ ở những điểm nút) với những mật độ xác suất khác nhau. Một cách hình tượng, người ta nói tới *mây*  $\bar{e}$  hay *mây xác suất*  $\bar{e}$ . Đối với một số trạng thái  $\bar{e}$  (1s, 2p, 3d,...) những vị trí có mật độ xác suất lớn nhất tìm thấy  $\bar{e}$  thì trùng với những quỹ đạo Bo.

Chú ý khi Maliken (R.S, Mulliken) đưa ra khái niệm *orbitan nguyên tử* (AO) thì thuật ngữ *orbitan* (tiếng Anh orbital) có gốc là orbit (tiếng Anh orbit là quỹ đạo), nó thay thế khái niệm quỹ đạo nhưng lại nhắc nhở phần nào đến quỹ đạo.

### 5. Mômen động và hàm cầu

Ta đã xét phần bán kính  $R_{nl}(r)$  của AO, bây giờ trở lại xét phần góc, tức là các hàm cầu  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ .

Bảng 3.2

Một số hàm cầu đã chuẩn hoá và những trị riêng tương ứng của

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar \text{ và } l_z = m_l \hbar$$

$l$	$m_l$	$Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$	$l_z$	$ \vec{l} $
0	0	$Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$	0	0
1	0	$Y_{10} = \sqrt{3/4\pi} \cos\theta$	0	} $\sqrt{2}\hbar$
	1	$Y_{11} = \sqrt{3/8\pi} \sin\theta e^{i\varphi}$	$+\hbar$	
	-1	$Y_{1,-1} = \sqrt{3/8\pi} \sin\theta e^{-i\varphi}$	$-\hbar$	
2	0	$Y_{20} = \sqrt{5/16\pi} (3\cos^2\theta - 1)$	0	} $\sqrt{6}\hbar$
	1	$Y_{21} = \sqrt{15/8\pi} \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi}$	$+\hbar$	
	-1	$Y_{2,-1} = \sqrt{15/8\pi} \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi}$	$-\hbar$	
	2	$Y_{22} = \sqrt{15/32\pi} \sin^2\theta e^{2i\varphi}$	$+2\hbar$	
	-2	$Y_{2,-2} = \sqrt{15/32\pi} \sin^2\theta e^{-2i\varphi}$	$-2\hbar$	

a) Sự định hướng của mômen động đối với trục z. Như đã biết, ứng với mỗi trị của  $l$ , hình chiếu  $l_z$  của vectơ mômen động của  $\vec{l}$  trên trục z có thể nhận  $2l + 1$  trị khác nhau,  $l_z = m_l \hbar$  với  $m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ .

Chú ý khi có trường ngoài (thí dụ từ trường) thì phương của trường sẽ đóng vai trò phương của trục z. Cũng chú ý mômen động không bao giờ định hướng song song với trục z vì khi đó  $l_z = |\vec{l}|$  và  $l_x = l_y = 0$ , thành ra cả 3 hình chiếu có trị xác định đồng thời, điều này, theo CHLT không

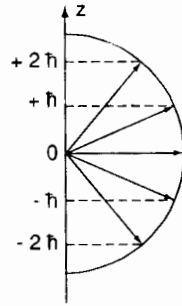
thể có được. Vì vậy  $l_z$  kể cả  $l_z^{\max}$  bao giờ cũng bé hơn  $|\vec{l}|$ . Thí dụ, đối với  $l = 2$  (H.3.5),  $|\vec{l}| = \sqrt{6h} = 2,45h$  còn  $l_z^{\max} = 2h$ .

b) Chuyển hàm cầu phức thành hàm thực.

Chỉ những hàm cầu có  $m_l = 0$  mới là hàm thực còn các hàm cầu có  $m_l \neq 0$  đều là phức vì có chứa  $e^{im_l\varphi}$  (xem bảng 3.2). Vì hàm cầu Y là phần góc của AO  $\psi = RY$  trong đó hàm bán kính R là thực cho nên để cho AO là thực thì cần biến đổi hàm cầu phức thành hàm thực, thí dụ nhờ những hệ thức :

$$\cos\alpha = (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})/2, \quad \sin\alpha = (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha})/2i$$

trong đó  $\alpha = |m_l|\varphi$  ;  $|m_l|$  là trị tuyệt đối của  $m_l$ . Do đó từ 2 hàm cầu phức  $Y_{l, |m_l|}$  và  $Y_{l, -|m_l|}$  có thể lập những tổ hợp tuyến tính của chúng sao cho những tổ hợp này là thực (xem bảng 3.3).



Hình 3.5 - Năm cách định hướng của mômen động của  $\vec{e}$  đối với trục z khi  $l = 2$

Bảng 3.3

### Phần góc của một số AO

$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$$

$$p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$$

$$d_{z^2} = Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2,-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$$

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2,-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$$

$$d_{x^2 - y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2, -2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi)$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2, -2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi$$

*Ghi chú* : ① Đối với hàm  $p_x$  (đùng nhầm với thành phần  $p_x$  của xung lượng),  $p$  là trạng thái có  $l = 1$  còn chỉ số  $x$  chỉ rằng  $p_x$  phụ thuộc vào  $\theta$  và  $\varphi$  giống như tọa độ  $x$  [xem (11)]. Đối với hàm  $p_y$  và  $p_z$  ý nghĩa cũng tương tự. Đối với hàm  $d_{xy}$ ,  $d$  là trạng thái có  $l = 2$  còn chỉ số  $xy$  chỉ rằng  $d_{xy}$  phụ thuộc vào  $\theta$  và  $\varphi$  giống như tích của tọa độ  $x$  với  $y$ . Đối với các hàm  $d$  khác cũng tương tự. Riêng đối với  $d_{z^2}$ , ta có :

$$d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \left( \frac{3z^2 - r^2}{r^2} \right)$$

vì theo (11),  $\cos^2\theta = z^2/r^2$ ,  $3\cos^2\theta - 1 = (3z^2 - r^2)/r^2$ , do đó nhẽ ra  $d_{z^2}$  phải kí hiệu là  $d_{3z^2 - r^2}$  thì mới đúng song dài nên để vắn tắt chỉ viết là  $d_{z^2}$ .

② Những hàm thực là tổ hợp tuyến tính của 2 hàm cầu phức đã xét ở trên chỉ là hàm riêng của  $\hat{l}^2$  chứ không còn là hàm riêng của  $\hat{l}_z$  (theo định lí 1.6). Đối với chúng, trị của  $l_z$  không xác định, có thể là  $+|m_l|\hbar$  hoặc  $-|m_l|\hbar$ .

③ Những kí hiệu  $p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2 - y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$  cũng dùng để chỉ chính ngay các AO có những thành phần góc đó.

*c) Đồ thị của hàm cầu và hàm mật độ xác suất theo góc*

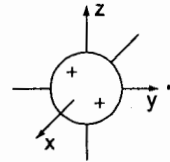
① Khi  $l = 0$  (trạng thái  $s$ ),  $m_l = 0$ ,  $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi} = \text{const}$ . Đồ thị hàm cầu  $Y_{00}$  là một hình cầu bán kính bằng  $1/\sqrt{4\pi}$ , nó không phụ thuộc

vào hướng, tức là vào các góc  $\theta$ ,  $\varphi$  (H. 3.6) và là dương khắp nơi. Mật độ xác suất theo góc :

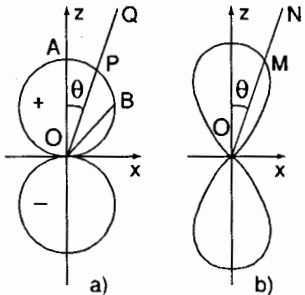
$$Y_{00}^2 = 1/4\pi \text{ cũng không phụ thuộc vào } \theta, \varphi.$$

② Khi  $l = 1$  (trạng thái  $p$ ), nếu quy ước lấy  $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$  làm đơn vị thì  $p_x = \sqrt{3} \sin\theta \cos\varphi$ ,  $p_y = \sqrt{3} \sin\theta \sin\varphi$ ,  $p_z = \sqrt{3} \cos\theta$ .

Đồ thị  $p_z$  và  $p_z^2$ . Có thể biểu diễn  $p_z = \sqrt{3} \cos\theta$  bằng đồ thị độc cực. Trên nửa đường thẳng OQ hợp với Oz góc  $\theta$ , ta lấy đoạn  $OP = \sqrt{3} \cos\theta$  (H.3.7a).



H.3.6 - Đồ thị hàm  $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$



H. 3. 7 - Đồ thị hàm  
a)  $p_z = \sqrt{3} \cos\theta$   
b) hàm  $p_z^2 = 3\cos^2\theta$

Khi  $\theta$  biến thiên, P sẽ vẽ ra đường biểu diễn.

Khi  $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos\theta = 1$ , điểm P nằm tại A trên trục z sao cho  $OA = \sqrt{3}$ , vậy trị cực đại  $p_z = \sqrt{3}$  đạt được theo hướng của trục z. Khi  $\theta = 90^\circ$ ,  $\cos\theta = 0$ , điểm P nằm tại O là gốc tọa độ, đồng thời là giao điểm của trục z với mặt phẳng xOy ( $\perp$  với trục z) là *mặt nút* của hàm  $p_z$ . Khi  $\theta = 45^\circ$ ,  $\cos\theta = \sqrt{2}/2$ , điểm P nằm tại B sao cho :

$$OB = \sqrt{3} \cos\theta = \frac{\sqrt{3} \sqrt{2}}{2} = \frac{OA}{2} \sqrt{2}$$

Vậy B nằm trên nửa đường tròn đường kính  $OA = \sqrt{3}$ . Cho hình vẽ quay quanh trục z, ta được hình cầu đường kính OA tiếp xúc với mặt phẳng xOy tại O và ứng với biến thiên của  $\theta$  từ  $0^\circ$  đến  $90^\circ$ . Cho  $\theta$  biến thiên tiếp từ  $90^\circ$  đến  $180^\circ$  sẽ được hình cầu thứ hai giống hệt hình cầu thứ nhất nhưng ở dưới mặt phẳng xOy và ứng với phần âm của  $p_z$  (phần dương của  $p_z$  ứng với quả cầu trên).

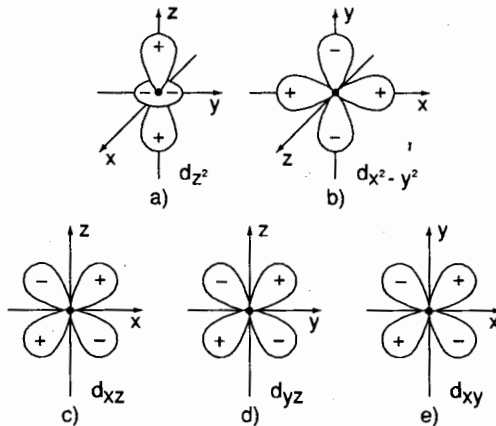
Đồ thị đối với hàm mật độ xác suất theo góc,  $p_z^2 = 3\cos^2\theta$  (H. 3. 7b)

thu được từ H. 3.7a bằng cách bình phương hàm  $p_z$ , do đó chỉ ứng với những đại lượng dương. Khi bình phương một đoạn thẳng, đoạn nào ngắn sẽ càng ngắn thêm, kết quả được H. 3.7b ứng với con số 8 tròn xoay. Về ý nghĩa thì đối với góc  $\theta$  đã cho, ta kẻ nửa đường thẳng ON tương ứng, nó cắt đồ thị tại M, trị của đoạn thẳng OM sẽ biểu thị mật độ xác suất tìm thấy  $\bar{e}$  (mô tả bởi hàm  $p_z$ ) theo góc  $\theta$  đã cho còn r thì bất kì.

Trường hợp  $p_x$  và  $p_y$ . Đồ thị  $p_x$  và  $p_x^2$  giống hệt như của  $p_z$  và  $p_z^2$  nhưng phân bố dọc theo trục x. Đồ thị  $p_y$  và  $p_y^2$  cũng vậy, tức là phân bố dọc theo trục y.

③ Khi  $l = 2$  (trạng thái d), đồ thị các hàm tương ứng cũng thu được bằng lí luận tương tự như trên và được trình bày trên H. 3.8.

Đồ thị  $d_{z^2}$  có cực đại dọc theo trục z, 2 múi trên trục này đều dương còn phần nằm trong mặt phẳng xOy là âm và bé hơn.



Hình 3.8 - Đồ thị 5 hàm d ( $l = 2$ ).

Đồ thị  $d_{x^2-y^2}$  có 4 múi đối xứng hình quả trứng, 2 múi dương dọc theo trục x và 2 múi âm dọc theo trục y. Đồ thị của  $d_{xz}$  cũng có 4 múi đối xứng hình quả trứng, 2 múi dương dọc theo đường phân giác trong

của góc  $xOz$ , 2 múi âm dọc theo đường phân giác ngoài. Đồ thị của  $d_{xy}$  và  $d_{yz}$  có dạng tương tự của  $d_{xz}$ . Các hàm  $d$  đều có 2 mặt nút cắt nhau tại gốc tọa độ. Nói chung, số mặt nút của hàm cầu bằng  $l$ .

Đồ thị các hàm mật độ xác suất theo góc, tương ứng với 5 hàm  $d$  nói trên thu được bằng cách bình phương các hàm này, do đó các múi đều dương và thon hơn.

## 6. Hàm AO của nguyên tử H và giống H

a) Biểu thức toán học của AO

AO đúng của nguyên tử H và giống H có dạng :

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

Thí dụ :

$$\psi_{100} = \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{200} = \psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{210} = \psi_{2p_0} = \psi_{2p_z} = C_{2p} f_{2p}(r) \cos\theta$$

$$C_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} ; \quad f_{2p}(r) = re^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{211} = \psi_{2p_1} = C_{2p} f_{2p}(r) \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{21,-1} = \psi_{2p_{-1}} = C_{2p} f_{2p}(r) \sin\theta e^{-i\varphi}$$

Đó là những AO đúng đã chuẩn hóa. Chúng là hàm riêng đồng thời của  $\hat{H}$ ,  $\hat{l}^2$  và  $\hat{l}_z$ , một số như  $\psi_{1s}$ ,  $\psi_{2s}$ ,  $\psi_{2p_z}$  (có  $m_l = 0$ ) là *hàm thực*, một số khác như  $\psi_{2p_1}$  và  $\psi_{2p_{-1}}$  (có  $m_l \neq 0$ ) là *hàm phức*.

Thay cho những AO đúng  $2p_1$  và  $2p_{-1}$  (là *hàm phức*) người ta cũng dùng những AO là hàm thực  $2p_x$  và  $2p_y$  như sau :

$$\psi_{2,1,\pm 1} = \begin{cases} \psi_{2p_x} = C_{2p} f_{2p}(r) \sin\theta \cos\varphi \\ \psi_{2p_y} = C_{2p} f_{2p}(r) \sin\theta \sin\varphi \end{cases}$$

Những AO thực  $2p_x$  và  $2p_y$  chỉ là hàm riêng đồng thời của  $\hat{H}$  và  $\hat{l}_z^2$ , không còn là hàm riêng của  $\hat{l}_z$ . Đối với chúng, trị của  $\hat{l}_z$  không xác định, có thể là  $+h$  hoặc  $-h$ . Khi chỉ xét những thuộc tính không phụ thuộc vào  $l_z$  (như năng lượng  $E$  của AO) thì có thể dùng các AO thực  $2p_x$  và  $2p_y$  cũng như các AO đúng (là hàm phức)  $2p_1$  và  $2p_{-1}$ .

Khi nói mỗi AO được đặc trưng bởi một bộ 3 số lượng tử  $n, l, m_l$  xác định thì cách nói đó chỉ áp dụng cho các AO đúng, không áp dụng được cho những AO thực  $2p_x, 2p_y$  và nói chung  $np_x, np_y$  với  $n \geq 2$  (cũng vậy đối với những AO thực  $nd_{x^2-y^2}, nd_{xz}, nd_{yz}, nd_{xy}$  với  $n \geq 3$ ). Những AO này chỉ có  $n$  và  $l$  xác định còn  $m_l$  không xác định.

b) Sự suy biến năng lượng  $E$  của AO đối với  $l$  và  $m_l$

Hàm AO đúng  $\psi_{n/m_l}$  của nguyên tử H và giống H thỏa mãn p.tr. Schrödinger :

$$\hat{H}\psi_{n/m_l} = E_n\psi_{n/m_l} \quad \text{với} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

Năng lượng  $E_n$  của AO  $\psi_{n/m_l}$  chỉ phụ thuộc vào  $n$ , không phụ thuộc vào  $l$  và  $m_l$ . Khi năng lượng không phụ thuộc vào những số lượng tử nào thì nó là suy biến đối với những số lượng tử ấy. Vậy, trị riêng  $E_n$  là suy biến đối với  $l$  và  $m_l$ . Để xác định bậc suy biến của  $E_n$  trong nguyên tử H và giống H, ta tìm xem có bao nhiêu hàm riêng  $\psi_{n/m_l}$  có  $n$  đã cho nhưng khác nhau về  $l$  và  $m_l$ . Đối với  $n$  đã cho, có  $n$  trị khác nhau của  $l$  từ 0 đến  $n-1$ , mỗi trị của  $l$  lại cho  $2l+1$  trị khác nhau của  $m_l$  từ  $+l$  đến  $-l$ , kể cả trị 0. Thí dụ đối với  $n=2$ , ta có :

$$l = \begin{cases} 0 \rightarrow m_l = 0 \rightarrow \psi_{200} \\ 1 \rightarrow m_l = 0, 1, -1 \rightarrow \psi_{210}, \psi_{211}, \psi_{21,-1} \end{cases}$$



Vậy có 4 hàm riêng  $\psi_{n/l/m_l}$  khác nhau có cùng năng lượng ứng với  $n = 2$ , tức là mức  $E_2$  suy biến 4 lần. Nói chung *hạng suy biến orbitan* của mức năng lượng  $E_n$  là  $n^2$ .

c) *Biểu diễn các AO. Mây  $\bar{e}$  của nguyên tử H*

① *Biểu diễn AO.* Để biểu diễn AO có thể dùng nhiều cách. Cách phổ biến nhất, tuy chỉ là gần đúng, là dùng đồ thị phân góc của các AO thực (H. 3.6, 3.7, và 3.8) để biểu diễn chính xác các AO đó, ích lợi của những đồ thị này là ở chỗ đối với những AO p, d (và f) có những hướng trong không gian mà dọc theo đó AO có trị lớn nhất, những hướng này đóng vai trò quan trọng trong lý thuyết về liên kết cộng hóa trị. Các đồ thị đó có những phân + và -. Xét riêng từng AO thì những dấu đó không quan trọng bởi vì đại lượng có ý nghĩa vật lý không phải là hàm  $\varphi$  mà là  $\varphi^2$ , đại lượng này thì luôn luôn  $\geq 0$ . Khi xét sự xen phủ của hai AO thì bấy giờ quan hệ về dấu của hai AO (chứ không phải là dấu của từng AO xét riêng) mới có ý nghĩa quan trọng.

② *Đồ thị hàm mật độ xác suất theo góc* có dạng tương tự đồ thị phân góc của các AO (với sự khác là chỉ có những trị  $\geq 0$ ) và cũng có thể dùng để biểu diễn AO.

③ *Mây  $\bar{e}$  của nguyên tử H.* Như đã nói,  $\bar{e}$  chuyển động liên tục trong lớp vỏ nguyên tử làm cho vỏ này như có mật độ điện tích âm biến thiên xung quanh hạt nhân (điện tích âm của  $\bar{e}$  như nhòe ra, loang ra). Mật độ điện tích ở mỗi điểm tỉ lệ với mật độ xác suất có mặt  $\bar{e}$  ở điểm đó và với điện tích  $-e$  của electron, tức mật độ điện tích bằng  $-e\psi^2$ . Hình ảnh đó cho phép nói tới *mây điện tích âm* hoặc *mây electron* hoặc *mây xác suất electron* xung quanh hạt nhân. Nó cho phép mô tả nguyên tử H như một hệ gồm 1 hạt nhân, xung quanh có một mây  $\bar{e}$ .

Cách gần đúng để biểu diễn những trạng thái khác nhau của  $\bar{e}$  trong nguyên tử H là vẽ *bề mặt giới hạn* khoảng không gian trong đó tìm thấy phần lớn (thí dụ 95%) mây điện tích  $\bar{e}$ . Hình dạng các bề mặt giới hạn này được xác định bởi đồ thị hàm mật độ xác suất theo góc, bởi vì nếu mật độ xác suất này bằng không theo những hướng nào đó thì  $\psi^2$  cũng bằng không.

Đối với  $\bar{e}$  bề mặt đó là một hình cầu, đối với  $\bar{e}$  p nó có hình số 8 tròn xoay, đặt dọc theo những trục x, y hay z tùy theo  $\bar{e}$  p là  $p_x$ ,  $p_y$  hay  $p_z$ , đối với  $\bar{e}$  d bề mặt đó có hình những múi như trên H. 3.8.

### 3.4. SPIN CỦA ELECTRON

#### 1. Mở đầu

Năm 1925, Gutsmit (G. Goudsmit) và Ulenbêch (S. Uhlenbeck) đã giả định rằng ngoài *mômen động obitan* sinh ra do chuyển động obitan của  $\bar{e}$  xung quanh hạt nhân nguyên tử,  $\bar{e}$  còn có một mômen động riêng gọi là *mômen động spin*, thường gọi tắt là spin. Thuộc tính mới này có vẻ khác thường vì không có tương tự cổ điển về spin. Cũng vì lẽ đó, ý đồ muốn giải thích mômen động spin qua hình ảnh thô sơ "electron tự quay" xung quanh một trục riêng của nó là không có cơ sở (tiếng Anh spin là quay). Tuy vậy nhưng vì không có cách nào khác hơn cho nên để giới thiệu spin, thoạt đầu vẫn phải dùng hình ảnh đó cho "dễ hiểu" để rồi nói rằng nó không đúng.

Spin xuất hiện tự nhiên trong lí thuyết lượng tử tương đối tính của Dirac (1928) trong đó những thuộc tính spin của  $\bar{e}$  và những hiệu ứng tương đối tính là không tách rời. Trong CHLT không tương đối tính của Srôđingơ, không thể suy ra spin một cách tự nhiên. Vì không có tương tự cổ điển về spin nên không thể theo cách thường xuất phát từ biểu thức cổ điển để tìm toán tử tương ứng. Do đó phải đưa spin vào một cách kinh nghiệm (spin do Pauli đưa vào CHLT) trên cơ sở xây dựng một định nghĩa tổng quát hơn về toán tử dạng mômen động (định nghĩa không qua biểu thức) cổ điển mà qua các hệ thức giao hoán giống như đối với toán

tử mômen động obitan  $(\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z, \hat{l}^2)$ .

#### 2. Mômen động spin

Trong CHLT không tương đối tính, người ta thừa nhận như tiên đề những luận điểm sau :

a) Toán tử mômen động spin  $\hat{s}$  của  $1 \bar{e}$  là toán tử vectơ mà 3 thành phần của nó là những toán tử Hecmit  $\hat{s}_x$ ,  $\hat{s}_y$ ,  $\hat{s}_z$  không giao hoán với nhau đôi một :

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar \hat{s}_z, \text{ v.v....} \quad (i = \sqrt{-1})$$

(từ hệ thức này suy ra 2 hệ thức khác bằng hoán vị vòng quanh). Nhưng toán tử bình phương mômen động spin (cũng Hecmit) :

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$$

giao hoán với mỗi toán tử  $\hat{s}_x$ ,  $\hat{s}_y$ ,  $\hat{s}_z$  :

$$[\hat{s}^2, \hat{s}_x] = [\hat{s}^2, \hat{s}_y] = [\hat{s}^2, \hat{s}_z] = 0$$

Do đó, chỉ có thể xác định đồng thời trong cùng một trạng thái,  $\overline{s^2}$  và một bất kì trong 3 hình chiếu  $s_x$ ,  $s_y$ ,  $s_z$ , thí dụ  $s_z$  của  $\bar{e}$ . Trị riêng của  $\overline{s^2}$  và  $s_x$  có dạng :

$$\overline{s^2} = s(s+1) \hbar^2 ; \quad s_x = m_s \hbar$$

từ đó suy ra độ dài  $|\vec{s}|$  của mômen động spin của  $\bar{e}$  :

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$$

$s$  gọi là *số lượng tử spin* còn  $m_s$  là *số lượng tử từ spin* của  $\bar{e}$ . Ứng với mỗi trị của  $s$  có  $2s + 1$  trị khác nhau của  $m_s$ , từ  $+s$  đến  $-s$ , 2 trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị.

b) Nếu biết  $s$  thì suy ra dễ dàng  $m_s$ . Nhưng trị của  $s$  không suy ra được từ lí thuyết. Đến đây lại phải dựa vào thực nghiệm (thí dụ thí nghiệm của Stec và Gieclác 1921). Theo đó, đối với  $1 \bar{e}$ ,  $m_s$  chỉ có 2 trị khác nhau, vậy  $2s + 1 = 2$ , từ đó :

$$s = 1/2 ; \quad m_s = +1/2, -1/2.$$

Khi nói  $\bar{e}$  có spin  $+1/2$  hay  $-1/2$  cần hiểu là nó có  $m_s = +1/2$  hay  $m_s = -1/2$  (số lượng tử  $m_s$  thường gọi tắt là *spin*). Theo trên, ta có :

$$|\vec{s}| = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar = 0,866\hbar$$

$$s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar = \pm 0,5\hbar$$

Vậy mômen động spin cũng như mômen động obitan của  $\bar{e}$  không bao giờ định hướng song song với trục z.

c) Hàm riêng đồng thời của  $\widehat{s^2}$  và  $\widehat{s}_z$  đối với  $1\bar{e}$  gọi là *hàm spin*  $1\bar{e}$   $\eta_{m_s}(\sigma)$  là hàm chỉ của 1 biến  $\sigma$ , gọi là *biến spin* hay *tọa độ spin* của  $\bar{e}$ .

Người ta thường lấy  $\sigma = s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ , vậy tọa độ spin của  $\bar{e}$  chỉ có 2 trị khác nhau. Hàm spin  $\eta_{m_s}(\sigma)$  gọi là *hàm  $\alpha$*  nếu  $m_s = +1/2$  và là *hàm  $\beta$*  nếu  $m_s = -1/2$ . Vậy đối với  $1\bar{e}$ , chỉ có 2 hàm riêng spin  $\alpha$  và  $\beta$  chung cho các toán tử  $\widehat{s^2}$  và  $\widehat{s}_z$ ; chúng thỏa mãn những p.tr.:

$$\widehat{s}_z \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha; \quad \widehat{s^2} \alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha$$

$$\widehat{s}_z \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta; \quad \widehat{s^2} \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta$$

Hai hàm spin  $\alpha$  và  $\beta$  là *trực chuẩn*:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1; \quad \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \quad (38)$$

Tuy tọa độ spin  $\sigma = s_z$  không phải là biến liên tục, về hình thức người ta vẫn viết hệ thức trên dưới dạng:

$$\int \alpha^2 d\sigma = \int \beta^2 d\sigma = 1; \quad \int \alpha \beta d\sigma = 0 \quad (38a)$$

Không có biểu thức giải tích cho các hàm spin  $\alpha$  và  $\beta$ .

*Ghi chú.* Nhiều vi hạt cũng có spin như  $\bar{e}$ . Electron, pozitron, proton, notron đều có số lượng tử spin nửa nguyên,  $s = 1/2$ .

### 3. Mômen từ của electron

a) *Mômen từ obitan*. Theo lí thuyết điện từ cổ điển, electron khối lượng  $m$  là hạt có điện tích  $-e$ , do đó trong chuyển động obitan của nó xung quanh hạt nhân nguyên tử, nó xử sự như một nam châm con có *mômen lưỡng cực từ* (gọi tắt là *mômen từ*) obitan  $\vec{\mu}_l$  tỉ lệ với mômen động obitan  $\vec{l}$  như sau :

$$\vec{\mu}_l = - (e/2mc)\vec{l} \quad (39)$$

trong đó  $c$  là tốc độ ánh sáng trong chân không.

Dấu  $-$  trong (39) chỉ rằng 2 vectơ  $\vec{\mu}_l$  và  $\vec{l}$  luôn luôn ngược chiều nhau (đối song). Nếu  $\vec{\mu}_l$  song song (cùng chiều) với  $\vec{l}$  thì trị  $|\vec{\mu}_l| = \mu_l$  tính là *dương*, nếu nó đối song thì trị của  $\mu_l$  tính là *âm*. Theo quy ước này và thay  $|\vec{l}|$  bằng trị CHLT của nó sẽ được

$$\mu_l = - \frac{e}{2mc} |\vec{l}| = - \frac{e\hbar}{2mc} \sqrt{l(l+1)} = - \sqrt{l(l+1)} \beta_e \quad (40)$$

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2731 \cdot 10^{-21} \text{ec/G}$$

$G$  = gauss ;  $\beta_e$  thường cũng kí hiệu là  $\mu_B$  là đại lượng *dương*, gọi là *manhêton Bo*, dùng làm đơn vị đo mômen từ của  $e$  trong nguyên tử, phân tử, ion, gốc v.v... Trong hóa học chỉ dùng trị tuyệt đối của  $\mu_l$ , tức là bỏ dấu  $-$  trong (40).

Hình chiếu  $\mu_{l_z}$  của  $\vec{\mu}_l$  trên trục  $z$  liên hệ với hình chiếu  $l_z$  như sau :

$$\mu_{l_z} = (e/2mc)l_z \equiv - \frac{e\hbar}{2mc} m_l \equiv - m_l \beta_e$$

$$\mu_{l_z} < 0 \text{ với } m_l > 0 \text{ và } \mu_{l_z} > 0 \text{ với } m_l < 0.$$

b) *Mômen từ spin*. Liên đới với mômen động spin  $s$  của  $e$  cũng có một *mômen từ spin*  $\vec{\mu}_s$  tỉ lệ và ngược chiều với  $\vec{s}$  nhưng hệ số tỉ lệ gấp đôi (chính xác là gấp  $g = 2,0023$  lần) so với trường hợp mômen từ obitan :

$$\vec{\mu}_s = -2 \frac{e}{2mc} \cdot \vec{s} \quad (41)$$

$$\mu_s = |\vec{\mu}_s| = -2 \frac{e}{2mc} \hbar ; |\vec{s}| = -2\sqrt{s(s+1)}\beta_e = -\sqrt{3}\beta_e \quad (42)$$

Trong hóa học chỉ dùng trị tuyệt đối của  $\mu_s$  tức là bỏ dấu  $-$  trong (40).

Hình chiếu  $\mu_{sz}$  của  $\vec{\mu}_s$  liên hệ với  $s_z$  như sau :

$$\mu_{sz} = -2 \frac{e}{2mc} \hbar s_z = -2 \frac{e\hbar}{2mc} m_s = \pm \beta_e$$

Vậy  $\mu_{sz}$  có độ lớn tuyệt đối bằng 1 manhêton Bo. Chú ý  $\bar{e} s$  ( $l = 0$ ) không có mômen từ obitan, chỉ có mômen từ spin.

#### 4. Hàm spin - obitan

Hàm  $AO\psi_{nlm_l}(\vec{r})$  là hàm chỉ của các tọa độ không gian của  $1\bar{e}$  trong nguyên tử và đặc trưng bằng 3 số lượng tử  $n, l, m_l$ . Hàm đó chưa kể đến spin của  $\bar{e}$ . Để đặc trưng đầy đủ trạng thái của  $\bar{e}$  trong nguyên tử cần đưa spin vào. Khi đó *hàm sóng đầy đủ đơn  $\bar{e}$  nguyên tử* phải chứa cả tọa độ spin  $\sigma = s_z$  của  $\bar{e}$  và gọi là *hàm spin - obitan nguyên tử*, viết tắt ASO (tiếng Anh atomic spin orbital) biểu diễn bởi  $\psi_{nlm_l m_s}(\vec{r}, \sigma)$ .

Khi  $\hat{H}$  không chứa các toán tử spin thì hàm ASO là tích của hàm AO  $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$  với hàm spin  $1\bar{e} \eta_{m_s}(\sigma)$  :

$$\psi_{nlm_l m_s}(\vec{r}, \sigma) = \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \eta_{m_s}(\sigma) \quad (43)$$

và  $\hat{H}$  không có tác dụng lên hàm spin tức là :

$$\hat{H}\psi_{nlm_l}(\vec{r})\eta_{m_s}(\sigma) = \eta_{m_s}(\sigma)\hat{H}\psi_{nlm_l}(\vec{r})$$

Khi chưa đưa spin vào thì bậc suy biến của mức năng lượng  $E_n$  trong nguyên tử H và giống H là  $n^2$ . Vì mỗi  $AO\psi_{nlm_l}$  bây giờ có thể ghép với 2 hàm spin  $\eta_{m_s}(\sigma)$  khác nhau là hàm spin  $\alpha$  và  $\beta$  để cho 2 hàm ASO  $\psi(\vec{r})\alpha$  và  $\psi(\vec{r})\beta$  khác nhau nhưng vẫn có cùng năng lượng  $E_n$  nên bậc suy biến bây giờ là  $2n^2$  (với điều kiện không tính tương tác spin - orbit, sẽ nói sau).

Điều kiện chuẩn hóa của ASO (43) là :

$$\int |\psi_{nlm_l m_s}|^2 d\tau = \int |\psi_{nlm_l}(\vec{r})|^2 dv \int |\eta_{m_s}(\sigma)|^2 d\sigma = 1 \quad (44)$$

trong đó  $dt = dv d\sigma$ ,  $dv = dx dy dz$ ; khi không có hàm spin, chỉ có AO  $\psi(\vec{r})$  thì  $dt$  đồng nhất với  $dv$ . Hàm spin  $l \bar{e} \alpha$  hoặc  $\beta$  bao giờ cũng chuẩn hóa, vậy tích phân thứ hai ở vế phải (44) bằng 1 và điều kiện chuẩn hóa ASO thu về điều kiện chuẩn hóa AO.

### 5. Mômen động toàn phần của $l \bar{e}$

Là tổng các mômen động obitan và spin của nó,  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ . Toán tử Hecmit tương ứng :

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$$

tuân theo những hệ thức giao hoán chung cho toán tử dạng mômen động, tức là 3 toán tử thành phần  $\hat{j}_x$ ,  $\hat{j}_y$ ,  $\hat{j}_z$  là những toán tử Hecmit không giao hoán với nhau đôi một :

$$[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = i \hbar \hat{j}_z, \text{ v.v.... } (i = \sqrt{-1})$$

Nhưng toán tử bình phương mômen động toàn phần (cũng Hecmit)

$\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2$  giao hoán với mỗi  $\hat{j}_x$ ,  $\hat{j}_y$ ,  $\hat{j}_z$ , thí dụ :

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_z] = 0$$

Như vậy có thể xác định đồng thời trong cùng một trạng thái  $\vec{j}^2$  và  $j_z$ . Trị riêng của  $\vec{j}^2$  và  $j_z$  là :

$$\vec{j}^2 = |\vec{j}|^2 = j(j+1) \hbar^2; \quad j_z = m_j \hbar; \quad m_j = m_l + m_s$$

$j$  gọi là *số lượng tử nội của  $\bar{e}$* , chỉ có thể nhận những trị dương từ  $l + s$  đến  $l - s$ , 2 trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị. Đối với  $l \bar{e}$ ,  $s = 1/2$ , vậy khi  $l = 0$ ,  $j$  chỉ có trị duy nhất là  $j = 1/2$  còn khi  $l \neq 0$ ,  $j$  có thể nhận một trong 2 trị  $j = l + (1/2)$  và  $j = l - (1/2)$ . Ứng với mỗi trị của  $j$ , *số lượng tử nội*  $m_j$  của  $\bar{e}$  nhận  $2j + 1$  trị khác nhau, từ  $j$  đến  $-j$ , 2 trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị.

Khi có kể đến số lượng tử  $j$  thì kí hiệu " $nl$ " của trạng thái  $\bar{e}$  trong nguyên tử được thay bằng kí hiệu " $nlj$ ". Như vậy, trong nguyên tử H và

giống H có thể có những trạng thái  $\bar{e}$   $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3s_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$ ,  $3d_{3/2}$ ,  $3d_{5/2}$  v.v... Khi không tính tương tác spin-orbit<sup>(1)</sup> thì năng lượng E của  $\bar{e}$  trong nguyên tử H và giống H chỉ phụ thuộc vào n, tức là các trạng thái  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  (n = 2) chẳng hạn đều có cùng năng lượng.

### 6☆. Tương tác spin-orbit (hay tương tác spin-quỹ đạo)

a) Định nghĩa. Trong nguyên tử, mômen từ spin  $\bar{\mu}_s$  của  $\bar{e}$  có thể tương tác với mômen từ obitan  $\bar{\mu}_l$  sinh ra trong chuyển động obitan của  $\bar{e}$  xung quanh hạt nhân. Tương tác này là tương tác từ, nói chung yếu, gọi là tương tác spin-orbit và là một dạng hiệu ứng tương đối tính. Toán tử Hermit tương ứng gọi là toán tử tương tác spin-orbit  $\hat{H}_{so}$  và có dạng :

$$\hat{H}_{so} = \xi(r) \hat{l} \hat{s} \quad \text{với} \quad \xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \quad (45)$$

trong đó m là khối lượng  $\bar{e}$ , r là khoảng cách từ  $\bar{e}$  đến hạt nhân, U(r) là thế năng của  $\bar{e}$ , c là tốc độ ánh sáng trong chân không. Đối với  $\bar{e}$  trong trường xuyên tâm của hạt nhân,  $U(r) = -Ze^2/r$ , khi đó  $\partial U(r)/\partial r = Ze^2/r^2$  và  $\xi(r)$  trở thành :

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{Ze^2}{r^3} \quad (46)$$

b) Tính tương tác spin-orbit. Khi tính đến  $\hat{H}_{so}$  thì toán tử  $\hat{H}$  đầy đủ hơn đối với nguyên tử H và giống H có dạng :

$$\hat{H}_{\text{đầy đủ}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \hat{H}_{so} \quad (47)$$

Khi đó bài toán chỉ có thể giải gần đúng bằng phương pháp nhiễu loạn (xem mục 5.1) tức là : Trước hết tạm thời không xét  $\hat{H}_{so}$ , coi như nhiễu loạn nhỏ. Trong sự gần đúng này, gọi là gần đúng cấp không, bài toán nguyên tử H và giống H giải được chính xác như đã trình bày ở

(1) Orbit (tiếng Anh orbit là quỹ đạo). Tuy khái niệm quỹ đạo mất ý nghĩa trong CHLT nhưng thuật ngữ tương tác spin-orbit vẫn tiếp tục được dùng để chỉ tương tác giữa  $\bar{\mu}_s$  và  $\bar{\mu}_l$  của  $\bar{e}$  trong nguyên tử.



mục 3.3. Khi đó năng lượng  $E$  của  $\bar{e}$  chỉ phụ thuộc vào  $n$ . Sau đó, trong sự gần đúng cấp 1, mới tính đến  $\hat{H}_{so}$ , tương tác này đem lại một hiệu chỉnh nhỏ về năng lượng bằng  $E_{so}$ . Sự tính cho thấy  $E_{so} = 0$  đối với trạng thái  $s$  có  $l = 0$ . Chỉ đối với những trạng thái có  $l \neq 0$  ( $p, d, f, \dots$ ) thì  $E_{so}$  mới  $\neq 0$  và bằng :

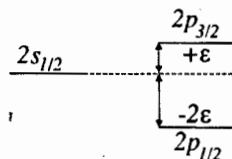
$$E_{so} = \varepsilon \times \begin{cases} l \text{ khi } j = l + (1/2) \\ -(l + 1) \text{ khi } j = l - (1/2) \end{cases} \quad (48)$$

$$\varepsilon = \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2 a_0^3} \cdot \frac{Z^4}{n^3 l(l+1) \left(l + \frac{1}{2}\right)} > 0 \quad (49)$$

Khi đó năng lượng  $E$  của  $\bar{e}$  trong nguyên tử H và giống H trong sự gần đúng cấp 1 bằng :

$$E = E_n + E_{so} = E_{n/j}$$

Thí dụ với  $n = 2$ , khi không tính  $E_{so}$ , các trạng thái  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$  và  $2p_{3/2}$  của  $\bar{e}$  có cùng năng lượng. Khi tính đến  $E_{so}$  thì mức  $2s_{1/2}$  không thay đổi vì  $l = 0$ , còn đối với các trạng thái  $p$  ( $l = 1$ ), mức  $2p_{3/2}$  được tăng thêm  $\varepsilon$ , mức  $2p_{1/2}$  được hạ thấp  $2\varepsilon$  so với mức  $2s_{1/2}$  không đổi (H. 3.9).



Hình 3.9 - Sự tách mức năng lượng khi tính  $E_{so}$  với  $n = 2$

*Ghi chú :* (49) cho thấy  $\varepsilon$  và do đó  $E_{so}$  tỉ lệ với  $Z^4$ , tức là chỉ quan trọng ở các nguyên tử nặng có  $Z$  lớn, còn ở các nguyên tử nhẹ có  $Z$  bé thì không đáng kể có thể bỏ qua.

CHƯƠNG 4  
**HỆ NHIỀU ELECTRON**

**4.1. TOÁN TỬ  $\hat{H}_{el}$  CỦA HỆ NHIỀU  $\bar{e}$**

Bài toán tổng quát là tìm hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần  $\Psi_{el}$  và năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần tương ứng  $E_{el}$  của hệ (nguyên tử hay phân tử) có  $N \bar{e}$  và  $1$  hoặc  $K$  hạt nhân (nguyên tử chỉ có  $1$  hạt nhân), các hạt nhân trong phân tử được coi là đứng yên ở những vị trí cố định (sự gần đúng Boocơ - Openhaimơ đối với phân tử, xem mục 8.1),  $\Psi_{el}$  và  $E_{el}$  phải là hàm riêng và trị riêng của hamiltoniën  $\bar{e}$  toàn phần  $\hat{H}_{el}$  của hệ, tức là phải thỏa mãn p.tr. Srôđingơ :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (1)$$

Khi chỉ kể đến các tương tác tĩnh điện (bỏ qua tương tác s.o và những hiệu ứng tương đối tính khác) thì  $\hat{H}_{el}$  của hệ có dạng :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + U_{en} + U_{ee} + U_{nn} \quad (2)$$

$$\hat{T}_{el} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right);$$

$$U_{en} = - \sum_{a=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2a)$$

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij}; U_{ij} = g(i, j) = \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2b)$$

$$U_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} \quad (2c)$$

Chỉ số  $i, j$  chỉ các  $\bar{e}$  (từ  $1$  đến  $N$ ) ; chỉ số  $a, b$  chỉ các hạt nhân (từ  $1$  đến  $K$ ) ;  $r_{ai}$  là khoảng cách từ  $\bar{e}$   $i$  đến hạt nhân  $a$  ;  $r_{ij}$  là khoảng cách

giữa 2  $\bar{e}$   $i$  và  $j$ ;  $r_{ab}$  là khoảng cách giữa 2 hạt nhân  $a$  và  $b$ ;  $Z_{ae}, Z_{be}$  là điện tích hạt nhân  $a$  và  $b$ .

$\hat{T}_{el}$  là N toán tử động năng của N  $\bar{e}$ ;  $\nabla_i^2$  là toán tử Laplace đối với  $\bar{e}$   $i$ :

$$\nabla_i^2 = \partial^2 / \partial x_i^2 + \partial^2 / \partial y_i^2 + \partial^2 / \partial z_i^2$$

$U_{en}$  là các tương tác hút tĩnh điện giữa N  $\bar{e}$  và K hạt nhân (mỗi  $\bar{e}$  được hút độc lập tới K hạt nhân);  $U_{ee}$  là các tương tác đẩy tĩnh điện giữa N  $\bar{e}$ , lấy từng cặp 2  $\bar{e}$  một, mỗi cặp chỉ lấy một lần, thí dụ  $U_{ij}$  và  $U_{ji}$  biểu thị cùng một tương tác đẩy giữa 2  $\bar{e}$   $i$  và  $j$ , chỉ lấy hoặc  $U_{ij}$  hoặc  $U_{ji}$ , do đó có hệ số 1/2 trước tổng kép của  $U_{ij}$  trong (2b). Điều kiện này có thể viết cách khác như sau:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \sum_{i < j} U_{ij} = \sum_{i=1}^{i=j-1} \sum_{j=1}^{j=N} U_{ij} \quad (2d)$$

Điều kiện  $i < j$  loại bỏ sự xuất hiện 2 lần cùng một tương tác đẩy trong tổng kép (cũng có thể dùng điều kiện  $i > j$  với  $i$  từ 1 đến N còn  $j$  từ 1 đến  $i - 1$ ),

$U_{nn}$  là các tương tác đẩy tĩnh điện giữa K hạt nhân, lấy từng cặp 2 hạt nhân một, mỗi cặp cũng chỉ lấy một lần, do đó cũng có dạng tương tự  $U_{ee}$ . Đối với phân tử có cấu hình hạt nhân cố định, các  $r_{ah}$  là những hằng số, do đó:

$$U_{nn} = C = \text{hằng số} \quad (2e)$$

Đối với nguyên tử (chỉ có 1 hạt nhân),  $U_{nn} = 0$ . Khi đó,  $U_{en}$  đối với nguyên tử cũng có dạng đơn giản như sau:

$$U_{en} = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (2f)$$

$r_i$  là khoảng cách từ  $\bar{e}$  đến hạt nhân duy nhất trong nguyên tử.

Trong trường hợp chung (nguyên tử và phân tử), có thể viết:

$$\widehat{T}_{el} + U_{en} = \sum_{i=1}^N \widehat{h}_i; \widehat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} \quad (2g)$$

$\widehat{h}_i$  là hamintôniên  $1 \bar{e}$  trong trường chỉ của các hạt nhân.

Khi đó (2) có dạng :

$$\widehat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \widehat{h}_i + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + U_{nn} \quad (2h)$$

Khi kể đến tương tác đẩy  $\bar{e}$  thì sự có mặt của những số hạng  $U_{ij} = e^2/r_{ij}$  làm cho bài toán không giải được vì không tách được riêng rẽ các tọa độ cho mỗi  $\bar{e}$  và do đó cũng không thể nói tới trạng thái của từng  $\bar{e}$ . Trong trường hợp chung bài toán chỉ có thể giải gần đúng trong khuôn khổ mô hình các hạt độc lập (sự gần đúng một hạt) bằng cách sử dụng những thế một  $\bar{e}$  thích hợp nào đó thay cho những số hạng  $e^2/r_{ij}$ .

## 4.2. SỰ GẦN ĐÚNG CÁC HẠT ĐỘC LẬP

### 1. Hamintôniên hiệu dụng $1 \bar{e}$

Trong sự gần đúng các hạt độc lập (sự gần đúng một hạt), nếu  $\widehat{H}_{el}$  (2h) được viết gần đúng dưới dạng<sup>(1)</sup> sau :

$$\widehat{H}_{el} \approx \sum_{i=1}^N \widehat{H}_i + C; \widehat{H}_i = \widehat{h}_i + V_i; C = U_{nn} \quad (3)$$

thì  $\widehat{H}_i$  gọi là hamintôniên hiệu dụng  $1 \bar{e}$  (tổng của chúng xấp xỉ bằng  $\widehat{H}_{el} - C$ ), còn  $V_i$  là thế năng hiệu dụng  $1 \bar{e}$  sao cho tổng của chúng xấp xỉ bằng tổng các tương tác đẩy  $\bar{e}$  :

---

(1) Dạng này là đơn giản nhất, tuy nhiên không có những phương pháp cơ bản để tìm các thế năng hiệu dụng  $1 \bar{e}$   $V_i$ .

$$\sum_{i=1}^N V_i \approx \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

Với sự gần đúng (3) và (4), p.tr. Schrödinger (1) xấp xỉ bằng :

$$\left( \sum_i \hat{H}_i + C \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (5)$$

Đem trừ mỗi vế với  $C\Psi_{el}$  sẽ được :

$$\left( \sum_i \hat{H}_i \right) \Psi_{el} = (E_{el} - C) \Psi_{el} \quad (6)$$

$\Psi_{el}$  (trong sự gần đúng đó) trở thành hàm riêng của toán tử  $\left( \sum \hat{H}_i \right)$  và ứng với trị riêng  $(E_{el} - C)$ . Nghiệm  $\Psi_{el}$  khả dĩ và chuẩn hóa của (6) có thể viết dưới dạng tích đơn giản các hàm spin - obitan<sup>(1)</sup> một  $\bar{e}$  :

$$\Psi_{el} = \lambda_1(1) \lambda_2(2) \dots \lambda_p(i) \lambda_Q(j) \dots \lambda_N(N) \quad (7)$$

nếu các điều kiện sau đây được thỏa mãn :

a) Các spin - obitan  $1 \bar{e} \lambda_p(i)$  là một hệ hàm trực chuẩn và phải là hàm riêng ứng với trị riêng  $E_p$  của hamiltoniën hiệu dụng  $1 \bar{e} \hat{H}_i$  :

$$\hat{H}_i \lambda_p(i) = E_p \lambda_p(i) \quad (8)$$

b) Năng lượng  $(E_{el} - C)$  phải bằng tổng các trị  $E_p$  của (8) :

$$(E_{el} - C) = \sum_{p=1}^N E_p \quad (9)$$

Các  $\bar{e}$  được đánh số  $i, j$  (từ 1 đến  $N$ ), các spin-obitan được đánh số  $P, Q$  (cũng từ 1 đến  $N$ ). Hàm spin-obitan ứng với  $\bar{e}$  nào chỉ chứa những tọa độ không gian  $x, y, z$  và tọa độ spin  $\sigma$  của  $\bar{e}$  ấy, thí dụ  $\lambda_p(i) = \lambda_p(x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$ . Hàm spin - obitan là tích của hàm obitan  $\psi(i)$  với hàm spin  $1 \bar{e}$  :

$$\lambda_p(i) = \psi(i) \eta(\sigma_i)$$

---

(1) Ở đây hàm spin-obitan  $1 \bar{e}$  được kí hiệu bằng chữ  $\lambda$ .

Ở đây, ta dùng kí hiệu  $\psi$  chung cho obitan nguyên tử (AO) và obitan phân tử<sup>(1)</sup> (viết tắt là MO, đọc là m - O, theo thuật ngữ tiếng Anh molecular orbital) và hàm  $\lambda_p$  tương ứng sẽ gọi là *spin-obitan nguyên tử* (ASO) hoặc *spin-obitan phân tử* (MSO, molecular spin orbital). [Sau này, khi xét riêng bài toán phân tử, cần phân biệt AO với MO, khi đó ta sẽ dành kí hiệu  $\psi$  cho MO còn AO sẽ kí hiệu là  $\phi$ ].

Vì  $\widehat{H}_i$  không có tác dụng lên hàm spin nên (8) có thể thay bằng :

$$\widehat{H}_i \psi_k(i) = E_k \psi_k(i) \quad (10)$$

Mỗi obitan  $\psi_k$  ứng với 2 hàm spin-obitan khác nhau là  $\psi_{k\alpha}$  và  $\psi_{k\beta}$  có cùng năng lượng obitan  $E_k$ , do đó số obitan  $\psi_k$  bằng một nửa số hàm spin - obitan đối với hệ có số chẵn  $N = 2n$ . Khi đó, hệ thức (9) sẽ thay bằng :

$$(E_{el} - C) = 2 \sum_{k=1}^n E_k \quad (\text{khi } N = 2n) \quad (11)$$

## 2. Vài nét về trường xuyên tâm tự hợp trong nguyên tử nhiều $\bar{e}$

Một nguyên tử có hơn 1  $\bar{e}$  là một hệ phức tạp  $\bar{e}$  có tương tác đẩy lẫn nhau và chuyển động trong trường của hạt nhân. Một cách chặt chẽ chỉ có thể nói tới những trạng thái của *toàn nguyên tử*. Tuy nhiên, trong sự gần đúng các hạt độc lập, có thể đưa vào nguyên tử khái niệm về trạng thái của từng  $\bar{e}$  coi như trạng thái dừng của mỗi  $\bar{e}$  chuyển động *độc lập* trong một *trường xuyên tâm hiệu dụng* do hạt nhân và tất cả các  $\bar{e}$  khác sinh ra. Nói chung những trường này là khác nhau đối với những  $\bar{e}$  khác nhau và lại phải được xác định tất cả đồng thời, bởi vì mỗi trường đó phụ thuộc vào trạng thái của các  $\bar{e}$  khác. Một trường như vậy gọi là *trường tự hợp*, viết tắt SCF (tiếng Anh self consistent field). Phương pháp trường tự hợp là phương pháp gần đúng tốt nhất để tìm các hàm sóng  $1\bar{e}$ , sẽ xét ở mục 5.3.

---

(1) Obitan phân tử là hàm sóng không gian (không chứa spin) mô tả trạng thái  $1\bar{e}$  trong phân tử.

Vì đối với nguyên tử, trường tự hợp có đối xứng xuyên tâm nên trạng thái của mỗi  $\bar{e}$  được đặc trưng đầy đủ bằng những trị xác định của 4 số lượng tử như trong nguyên tử H và giống H (thí dụ 4 số lượng tử  $n, l, m_l, m_s$  khi không xét tương tác s.o.)

### 3. Nguyên lí Pauli

Bằng thực nghiệm, năm 1925, nhà vật lí Thụy Sĩ gốc Áo Pauli đã tìm ra nguyên lí loại trừ, theo đó *trong một hệ nhiều  $\bar{e}$ , không thể có 2  $\bar{e}$  có cùng trạng thái lượng tử như nhau*. Đối với nguyên tử, điều đó có nghĩa là trong một nguyên tử không thể có 2  $\bar{e}$  có cùng một bộ 4 số lượng tử như nhau. Thí dụ, nếu 2  $\bar{e}$  1 và 2 có  $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_l(1) = m_l(2)$  thì chúng phải khác nhau về spin, một có  $m_s = +1/2$  và một có  $m_s = -1/2$ .

## 4.3. NGUYÊN LÍ KHÔNG PHÂN BIỆT ĐƯỢC CÁC HẠT ĐỒNG NHẤT. HÀM SÓNG PHẢN XỨNG CỦA HỆ NHIỀU $\bar{e}$

### 1. Nguyên lí không phân biệt được các hạt đồng nhất

Theo CHCĐ, các hạt đồng nhất tuy có các thuộc tính như nhau nhưng vẫn có thể phân biệt được vì luôn luôn có thể theo dõi mỗi hạt trên quỹ đạo của nó. Trong CHLT, vì có nguyên lí bất định nên khái niệm quỹ đạo mất ý nghĩa. Do đó trong CHLT, tính đồng nhất của các hạt dẫn đến nguyên lí không phân biệt được các hạt đó. Nếu đánh số các  $\bar{e}$  ở một thời điểm nào đó thì không thể phân biệt được chúng ở các thời điểm tiếp theo. Vì vậy, nếu ta đánh số các  $\bar{e}$  thì chỉ để cho sự trình bày được thuận tiện chứ thực ra không thể phân biệt được  $\bar{e}$  nào là số 1, số 2, v.v...

### 2. Tính đối xứng của hàm sóng đầy đủ của hệ nhiều hạt đồng nhất trong phép hoán vị các hạt đó

Do tính không phân biệt được các hạt đồng nhất, các trạng thái của hệ suy ra từ trạng thái này đến trạng thái kia bằng cách hoán vị 2 hạt đồng nhất bất kì phải *như nhau về mặt vật lí*.

a) *Hệ 2 hạt đồng nhất.* Gọi  $\Psi = \Psi(q_1, q_2)$  là hàm sóng toàn phần đầy đủ, kể cả spin, của hệ 2 hạt đồng nhất 1 và 2 trong đó  $q_i$  được hiểu rộng là tập hợp 3 tọa độ không gian  $x_i, y_i, z_i$  và 1 tọa độ spin  $\sigma_i$  của hạt thứ  $i$  ( $i = 1, 2$ ). Gọi  $\Psi' = \Psi(q_2, q_1)$  là hàm sóng của hệ sau khi hoán vị 2 hạt 1 và 2. Vì đại lượng có ý nghĩa vật lí là  $|\Psi|^2$  nên phải có đẳng thức  $|\Psi|^2 = |\Psi'|^2$ , có như thế thì trạng thái của hệ mới không thay đổi về mặt vật lí sau khi hoán vị 2 hạt. Đẳng thức đó dẫn tới  $\Psi = \pm \Psi'$ , điều này có nghĩa là khi hoán vị 2 hạt, hàm sóng  $\Psi$  của hệ chỉ có thể hoặc không đổi, hoặc đổi dấu.

Hàm sóng  $\Psi = \Psi'$  gọi là *hàm đối xứng*  $\Psi_s$  (tiếng Anh symmetric = đối xứng) :  $\Psi_s(q_1, q_2) = \Psi_s(q_2, q_1)$ . Hàm sóng  $\Psi = -\Psi'$  gọi là *hàm phản xứng*  $\Psi_A$  (tiếng Anh antisymmetric = phản xứng) :  $\Psi_A(q_1, q_2) = -\Psi_A(q_2, q_1)$ .

Vậy hàm sóng toàn phần đầy đủ (kể cả spin) của hệ 2 hạt đồng nhất chỉ có thể là *đối xứng* (không đổi) hoặc *phản xứng* (đổi dấu) khi hoán vị 2 hạt.

b) *Hệ N hạt đồng nhất.* Kết quả trên có thể mở rộng dễ dàng cho hệ gồm một số N tùy ý hạt đồng nhất. Thực vậy, vì các hạt đồng nhất là không phân biệt được nên hàm sóng đầy đủ của hệ phải có tính đối xứng như nhau (đối xứng hoặc phản xứng) khi hoán vị một cặp hạt bất kì. Nếu hàm sóng toàn phần là phản xứng, chẳng hạn khi hoán vị một cặp hạt nào đó, thì nó cũng phải là phản xứng đối với mọi cặp khác.

Từ đó suy ra rằng không phải mọi tổ hợp tuyến tính của các nghiệm tùy ý của p.tr.Srôđingơ đối với hệ các hạt đồng nhất đều chấp nhận được. Chỉ những nghiệm nào có tính đối xứng cần thiết (đối xứng hay phản xứng) mới có thể là hàm sóng của hệ.

Về mặt toán học, các hàm đối xứng hay phản xứng đều là hàm riêng của toán tử  $\hat{H}$  của hệ nhưng ta không quyết định được là hàm nào sẽ cho những kết quả phù hợp với các trạng thái trong tự nhiên. Vấn đề này chỉ có thể giải quyết nhờ *thực nghiệm*. Thực nghiệm cho biết rằng hàm sóng đầy đủ  $\Psi$  là *phản xứng* đối với electron, proton, neutron và các hạt khác



(đơn giản hay phức tạp) có spin nửa nguyên ( $1/2, 3/2, \dots$ ), các hạt này tuân theo thống kê lượng tử Fermi-Dirac và gọi là các *fermion*. Hàm sóng  $\Psi$  là *đối xứng* đối với  $\pi$ -mezon, K-mezon, photon và các hạt khác (đơn giản hay phức tạp) có *spin nguyên* ( $0, 1, 2, \dots$ ), các hạt này tuân theo thống kê lượng tử Bose-Anhstah và gọi là các *bozon*. Dưới đây sẽ chỉ xét các  $\bar{e}$ .

### 3. Phương pháp xây dựng hàm sóng đầy đủ phản xứng của hệ nhiều $\bar{e}$

a) *Sự gần đúng một hạt*. Theo (3), đặt  $\widehat{H}_{e1} - C \approx \widehat{H}^0 = \sum_i \widehat{H}_i, \widehat{H}^0$

là hamiltonienn của hệ trong sự gần đúng 1 hạt. Khi đó bài toán thu về sự giải những  $\widehat{H}_i$  hiệu dụng 1  $\bar{e}$  giống nhau. Giả thử  $\lambda_{a1}, \lambda_{a2}$  là những hàm riêng 1  $\bar{e}$  (hàm spin-obitan) trực chuẩn của  $\widehat{H}_i$  và  $a_1, a_2, \dots$  là những bộ các số lượng tử đặc trưng đầy đủ (kể cả spin) cho trạng thái lượng tử của các  $\bar{e}$  trong hệ. Theo (7), một hàm riêng khả dĩ và chuẩn hóa của  $\widehat{H}^0$  của hệ  $N \bar{e}$  và ứng với trị riêng  $(E_{e1} - C)$  có dạng :

$$\Psi_{e1} = \lambda_{a1}(1) \lambda_{a2}(2) \dots \lambda_{aN}(N) \quad (12)$$

Mọi hàm suy ra từ (12) bằng những hoán vị khác nhau và các tổ hợp tuyến tính của chúng cũng là hàm riêng của  $\widehat{H}^0$  và cũng ứng với trị riêng  $(E_{e1} - C)$ . Từ các hàm đó, ta sẽ xây dựng những hàm sóng có tính đối xứng cần thiết (*hàm phản xứng* đối với hệ  $N \bar{e}$ ). Dưới đây ta sẽ ghi  $\Psi_{e1}$  là  $\Psi$  cho gọn.

b) *Hàm sóng dạng định thức Slâyơ (Slater)*

Đối với hệ  $2 \bar{e}$  1 và 2, một hàm sóng đầy đủ khả dĩ là :

$$\psi_1 = \lambda_{a1}(1) \lambda_{a2}(2)$$

Một hàm sóng khả dĩ khác suy ra từ hàm trên bằng cách hoán vị 2  $\bar{e}$  :

$$\psi_2 = \lambda_{a2}(1) \lambda_{a1}(2)$$

Tuy có thể là hàm riêng của  $\widehat{H}^0$  của hệ nhưng  $\psi_1$  và  $\psi_2$  không phải là hàm đối xứng, cũng không phải là hàm phản xứng. Để thu được hàm sóng đầy đủ phản xứng của hệ  $2\bar{e}$ , ta chọn tổ hợp tuyến tính  $\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  với  $c_1 = -c_2 = 1/\sqrt{2}$ :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\lambda_{a_1}(1)\lambda_{a_2}(2) - \lambda_{a_2}(1)\lambda_{a_1}(2)] \quad (13)$$

$1/\sqrt{2}$  là hệ số chuẩn hóa của hàm  $\Psi$ . Dễ thấy nếu hoán vị  $2\bar{e}$  1 và 2 thì hàm  $\Psi$  (13) đổi dấu, tức là phản xứng. Hàm (13) có thể viết dưới dạng định thức:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \lambda_{a_1}(1) & \lambda_{a_1}(2) \\ \lambda_{a_2}(1) & \lambda_{a_2}(2) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Trong trường hợp tổng quát, hàm sóng đầy đủ (kể cả spin), đã chuẩn hóa và phản xứng hóa của hệ  $N\bar{e}$  (trong sự gần đúng 1 hạt) có dạng:

$$\Psi = D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \lambda_{a_1}(1) & \lambda_{a_1}(2) & \dots & \lambda_{a_1}(N) \\ \lambda_{a_2}(1) & \lambda_{a_2}(2) & \dots & \lambda_{a_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{a_N}(1) & \lambda_{a_N}(2) & \dots & \lambda_{a_N}(N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

Dạng định thức (15) của hàm sóng kể cả hệ số chuẩn hóa  $1/\sqrt{N!}$  gọi là *định thức Sláytơ*. Để vắn tắt, thường chỉ viết số hạng chéo của định thức:

$$\Psi = D = |\lambda_{a_1} \lambda_{a_2} \dots \lambda_{a_N}|$$

Khi đó quy ước đã có mặt hệ số  $1/\sqrt{N!}$  và đã đánh số các  $\bar{e}$ .

*Giải thích thêm.*

① Dạng định thức (15) bảo đảm *tính phản xứng* của hàm sóng. Thực vậy, nếu đổi chỗ 2 cột của định thức cho nhau (tức là hoán vị  $2\bar{e}$  tương ứng) thì định thức D tức là hàm sóng đổi dấu.

② Định thức đó còn dẫn đến một hệ quả quan trọng: nếu 2 chỉ số bất kì,  $a_1, a_2$  chẳng hạn, giống nhau thì định thức sẽ có 2 dòng giống

nhau và sẽ bằng không. Khi đó  $|\Psi|^2 = 0$  ở mọi vị trí của không gian cấu hình, tức là hệ không thể tồn tại. Để cho định thức khác không thì hệ hàm spin – obitan  $\lambda_{a1}, \lambda_{a2}, \dots, \lambda_{aN}$  phải độc lập tuyến tính, tức là khác nhau, nói cách khác các chỉ số  $a_1, a_2, \dots, a_N$  phải khác nhau. Vậy trong một hệ nhiều  $\bar{e}$ , không thể có 2  $\bar{e}$  có cùng trạng thái lượng tử như nhau, tức là có cùng một bộ giống nhau các số lượng tử (điều này cũng đúng cho hệ nhiều fermion đồng nhất). Đó chính là nội dung của nguyên lý loại trừ Pauli đã tìm thấy (1925) bằng thực nghiệm trước khi CHLT phát triển. Sự khẳng định hàm sóng đầy đủ (kể cả spin) của hệ nhiều  $\bar{e}$  (và nói chung của hệ nhiều fermion đồng nhất) phải phản xứng không gì khác là cách phát biểu mới của nguyên lý Pauli theo ngôn ngữ của CHLT. Nguyên lý Pauli là một nguyên lý độc lập, rút ra từ thực nghiệm, chứ không phải là hệ quả của nguyên lý không phân biệt được các hạt đồng nhất bởi vì từ nguyên lý này chỉ có thể suy ra hàm sóng của hệ hạt đồng nhất phải đối xứng hay phản xứng nhưng nó không cho biết khi nào hàm sóng là đối xứng hay phản xứng.

③ Cần chú ý tuy định thức (15) đặc trưng cho các trạng thái của hệ trong đó các hạt riêng rẽ ở trong các trạng thái một hạt  $\lambda_{a1}, \lambda_{a2}, \dots, \lambda_{aN}$  nhưng không nói được chính hạt nào ở trong mỗi trạng thái đó vì không phân biệt được các hạt đồng nhất.

④ Cũng chú ý rằng hàm 1 định thức D dạng (15) chỉ có thể là hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần gần đúng tốt khi hệ có số chẵn  $N = 2n \bar{e}$  và có vỏ  $\bar{e}$  kín. Đối với hệ có vỏ  $\bar{e}$  không kín thì nói chung 1 định thức Slăytor không đủ, phải mô tả bằng nhiều định thức Slăytor khác nhau.

Thí dụ : Xét nguyên tử He ở trạng thái cơ bản có vỏ  $\bar{e}$  kín  $s^2$ . Cả 2  $\bar{e}$  của nó đều chiếm AO 1s và chỉ khác nhau về spin  $m_s$ , vì vậy từ AO 1s đó ta thu được 2 ASO khác nhau là  $\lambda_1 = 1s\alpha$  và  $\lambda_2 = 1s\beta$ . Hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần của trạng thái cơ bản của He có dạng định thức Slăytor (14) :

$$\Psi_{\text{He}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) \alpha(1) & 1s(2) \alpha(2) \\ 1s(1) \beta(1) & 1s(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad (16)$$

Để đơn giản cách viết, ta quy ước ghi  $1s(1) \alpha(1) = 1s(1)$  và  $1s(1) \beta(1) = \bar{1s}$ , đối với  $\bar{e}$  thứ hai cũng vậy. Khi đó (16) viết là :

$$\Psi_{\text{He}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) \\ \bar{1s}(1) & \bar{1s}(2) \end{vmatrix}$$

Định thức này viết tắt như sau :

$$\Psi_{\text{He}} = |1s \bar{1s}|$$

c) *Cách xét riêng phần không gian và phần spin của hàm sóng toàn phần*

① *Toán tử spin của hệ nhiều  $\bar{e}$* . Trong sự gần đúng 1 hạt đối với hệ nhiều  $\bar{e}$  (nguyên tử hay phân tử) có thể xây dựng những toán tử spin cho toàn hệ (kí hiệu bằng chữ lớn, chữ nhỏ dành cho từng  $\bar{e}$ ) :

$$\hat{S}_x = \sum_i \hat{s}_{xi}, \quad \hat{S}_y = \sum_i \hat{s}_{yi}, \quad \hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_{zi}$$

$i$  chỉ các  $\bar{e}$ . Ba toán tử  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  không giao hoán với nhau đôi một nhưng toán tử bình phương mômen động spin của hệ  $\widehat{S}^2 = \widehat{S}_x^2 + \widehat{S}_y^2 + \widehat{S}_z^2$  giao hoán với mỗi  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ , thí dụ :

$$\left[ \widehat{S}^2, \hat{S}_z \right] = 0$$

do đó có thể xác định đồng thời  $\widehat{S}^2$  và  $S_z$  của hệ trong cùng một trạng thái, những đại lượng này có trị riêng như sau :

$$\begin{aligned} \widehat{S}^2 &= S(S+1)\hbar^2 \rightarrow |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \cdot \hbar \\ S_z &= M_s \hbar; \quad M_s = \sum_i m_{s_i} \end{aligned}$$

$S$  gọi là *số lượng tử spin tổng* (thường gọi tắt là *spin tổng*) của hệ, chỉ có thể nhận những trị nửa nguyên  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ , đối với số lẻ  $\bar{e}$  hoặc những trị nguyên  $0, 1, 2, \dots$  đối với số chẵn  $\bar{e}$ . Nếu có  $2\bar{e}$  thì  $S$  chỉ có thể bằng 0 hoặc 1.  $M_s$  gọi là *số lượng tử từ spin* của hệ, nó bằng tổng các số

lượng tử  $m_{s_i}$  của các  $\bar{e}$  i. Ứng với mỗi trị của S, có  $2S + 1$  trị khác nhau của  $M_S$  từ S đến  $-S$ , hai trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị. Thí dụ khi  $S = 1$ ,  $M_S$  có 3 trị khả dĩ là  $M_S = 1, 0, -1$ . Khi  $S = 0$ ,  $M_S$  chỉ có trị duy nhất  $M_S = 0$  (xem thêm mục 6.2).

② *Hàm spin nhiều  $\bar{e}$* . Gọi  $\theta$  là hàm spin của hệ nhiều  $\bar{e}$ . Đối với hệ  $2\bar{e}$ , nó xây dựng như sau :

$m_s(1)$	$m_s(2)$	$\sum m_s = M_S$	Hàm spin $\theta$
+ 1/2	+ 1/2	1	$\alpha(1) \alpha(2)$
- 1/2	- 1/2	-1	$\beta(1) \beta(2)$
+ 1/2	- 1/2	0	$\alpha(1) \beta(2)$
- 1/2	+ 1/2	0	$\beta(1) \alpha(2)$

$\theta$  là hàm spin nhiều  $\bar{e}$  còn  $\alpha$  và  $\beta$  là hàm spin 1  $\bar{e}$ . Hai hàm spin  $\theta$  đầu tiên là đối xứng vì khi hoán vị 2 $\bar{e}$  1 và 2, chúng không đổi dấu. Còn 2 hàm spin cuối thì không đối xứng cũng không phản xứng ; những tổ hợp tuyến tính của chúng thỏa mãn điều kiện đối xứng hay phản xứng là :

- tổ hợp đối xứng :  $(1/\sqrt{2}) [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)]$
  - tổ hợp phản xứng :  $(1/\sqrt{2}) [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)]$
- ( $1/\sqrt{2}$  là hệ số chuẩn hóa).

Gọi  $\theta_S$  là hàm spin đối xứng,  $\theta_A$  là hàm spin phản xứng và ghi trị  $M_S$  ở trên, bên phải  $\theta$ . Khi đó đối với hệ  $2\bar{e}$ , có 4 hàm spin khác nhau trong đó 3 hàm sau đây là đối xứng và ứng với spin tổng  $S = 1$  :

$$\left. \begin{array}{l} \theta_S^1 = \alpha(1) \alpha(2) ; M_S = 1 \\ \theta_S^{-1} = \beta(1) \beta(2) ; M_S = -1 \\ \theta_S^0 = (1/\sqrt{2}) [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)] ; M_S = 0 \end{array} \right\} S = 1$$

Hàm spin thứ tư là phản xứng và ứng với spin tổng  $S = 0$  :

$$\theta_A^0 = (1/\sqrt{2}) [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)] ; M_S = 0, S = 0.$$

Bốn hàm spin đó đều chuẩn hóa. Hai  $\bar{e}$  gọi là có *spin song song* khi spin tổng của chúng  $S = 1$  tức có hàm spin đối xứng, và gọi là có *spin đối song* khi  $S = 0$  tức có hàm spin phản xứng.

③ *Hàm sóng toàn phần* là tích của hàm không gian  $\Phi$  với hàm spin  $\theta$  của hệ. Khi đó hàm spin đối xứng  $\theta_s$  chỉ có thể ghép với hàm không gian phản xứng  $\Phi_A$  và hàm spin phản xứng  $\theta_A$  chỉ có thể ghép với hàm không gian đối xứng  $\Phi_s$ , bởi vì có như vậy thì hàm sóng toàn phần là tích của chúng mới sẽ là phản xứng. Thí dụ : Ở trạng thái cơ bản, hàm sóng toàn phần phản xứng (16) của He có thể khai triển thành :

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{He}} &= 1s(1) 1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)] = \\ &= \Phi_S \theta_A^0 ; \quad \Phi_S = 1s(1) 1s(2) \end{aligned}$$

Trong (17),  $\Phi_S$  là hàm không gian đối xứng vì khi hoán vị  $2\bar{e}$  nó không đổi dấu. Như vậy, hàm  $\Psi_{\text{He}}$  (16) tự nó đã tách ra thành hàm không gian và hàm spin riêng rẽ  $\Psi_{\text{He}} = \Phi_S \theta_A^0$  có spin tổng  $S = 0$  (tức  $2\bar{e}$  đối song). Trong những trường hợp khác, việc tìm hàm không gian và hàm spin riêng rẽ có thể phức tạp hơn. Ích lợi của dạng (17) là ở chỗ nó nêu bật hàm  $\Psi_{\text{He}}$  không những là hàm riêng của toán tử  $\hat{H}^0$  của hệ mà còn là *hàm riêng spin* tức là hàm riêng đồng thời của các toán tử  $\hat{S}^2$  và  $\hat{S}_z$  của hệ, đặc trưng bởi những trị riêng ứng với những số lượng tử  $S$  và  $M_S$  xác định ( $S = 0, M_S = 0$  đối với hàm spin  $\theta_A^0$ ).

# NHỮNG PHƯƠNG PHÁP LƯỢNG TỬ TÍNH GẦN ĐÚNG

P.tr. Srôđingơ chỉ có thể giải chính xác trong một số rất ít trường hợp đơn giản nhất, còn trong các trường hợp khác chỉ có thể giải bằng những phương pháp gần đúng, quan trọng nhất là phương pháp nhiễu loạn và phương pháp biến phân, đa số các phương pháp khác có thể quy về một trong hai phương pháp này.

## 5.1. PHƯƠNG PHÁP NHIỄU LOẠN

Trong toán tử  $\hat{H}$  của hệ có thể có những thành phần mà thoạt đầu nếu bỏ qua (coi như *nhiều loạn nhỏ*) thì bài toán có thể giải chính xác. Sau đó sẽ tính gần đúng những hiệu chỉnh cần thiết do những số hạng nhỏ (thoạt đầu bỏ qua) đưa vào. Lí thuyết nhiễu loạn là phương pháp chung để tính những hiệu chỉnh đó. Ở đây chỉ xét lí thuyết *nhiều loạn dừng* không phụ thuộc thời gian và giả thiết hệ chỉ có *năng lượng gián đoạn không suy biến* <sup>(1)</sup>.

### 1. Những sự gần đúng các cấp khác nhau

Giả sử  $\hat{H}$  của hệ có dạng :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (1)$$

$\hat{H}^0$  là hamintoniên trong *sự gần đúng cấp không* (khi bỏ qua  $\hat{H}^1$ ),  $\hat{H}^0$  chỉ khác ít so với  $\hat{H}$  còn  $\hat{H}^1$  được coi là *nhiều loạn nhỏ*. Cũng như  $\hat{H}$ , các toán tử  $\hat{H}^0$  và  $\hat{H}^1$  đều tuyến tính Hecmit,  $\hat{H}^0$  có hệ các hàm

(1) Những trường hợp khác, xem các sách CHLT.

riêng  $\psi_n^0$  (gọi là hàm riêng không nhiễu loạn) và trị riêng  $E_n^0$  tương ứng đã được biết chính xác, thỏa mãn đúng p.tr. Srôđingơ :

$$\widehat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 ; (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2)$$

Mỗi  $\psi_n^0$  chỉ ứng với một trị riêng  $E_n^0$  (không suy biến) và các  $\psi_n^0$  là một hệ hàm *trực chuẩn đầy đủ*. Bây giờ cần tìm những nghiệm gần đúng của p.tr. Srôđingơ

$$\widehat{H} \psi_n = (\widehat{H}^0 + \widehat{H}^1) \psi_n = E_n \psi_n \quad (3)$$

Muốn vậy, đặt :

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + E_n^3 + \dots \quad (4)$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n^1 + \psi_n^2 + \psi_n^3 + \dots$$

trong đó  $E_n^1, \psi_n^1$  là những hiệu chỉnh bé cấp 1,  $E_n^2, \psi_n^2$  là những hiệu chỉnh bé cấp 2, v.v.... về năng lượng và hàm riêng.

*Trong sự gần đúng cấp 1*, ta bỏ những lượng bé cấp 2 và cấp cao hơn, chỉ lấy :

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 ; \psi_n = \psi_n^0 + \psi_n^1 \quad (5)$$

*Trong sự gần đúng cấp 2*, ta lấy tới những lượng bé cấp 2 và bỏ những lượng bé cấp cao hơn, tức là lấy :

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 ; \psi_n = \psi_n^0 + \psi_n^1 + \psi_n^2 \quad (6)$$

Có thể tiếp tục như vậy đối với những sự gần đúng cấp cao hơn. Tuy nhiên, trong thực tế thường chỉ cần đến hiệu chỉnh cấp 1 hoặc cấp 2 về năng lượng là đủ. Ở đây, để đơn giản chỉ xét hiệu chỉnh cấp 1.

## 2. Hiệu chỉnh cấp một về năng lượng

Có thể chứng minh rằng :

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \widehat{H}^1 | \psi_n^0 \rangle = \int \psi_n^{0*} \widehat{H}^1 \psi_n^0 d\tau \quad (7)$$



Vậy hiệu chỉnh cấp một  $E_n'$  về năng lượng bằng trị trung bình của nhiễu loạn  $\hat{H}^1$  tính với hàm riêng không nhiễu loạn (tức là hàm riêng trong sự gần đúng cấp không  $\psi_n^0$ ).

## 5.2. PHƯƠNG PHÁP BIẾN PHÂN

### 1. Dạng tổng quát của nguyên lí biến phân

P.tr. Schrödinger :

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (8)$$

tương đương về mặt toán học với nguyên lí biến phân, nguyên lí này khẳng định rằng :

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \min \quad (9)$$

với điều kiện hàm sóng  $\psi$  phải chuẩn hóa :

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (10)$$

Để chứng minh, ta viết (9) và (10) dưới dạng :

$$\delta \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = 0 \quad (11)$$

$$\delta \int \psi^* \psi d\tau = 0 \quad (12)$$

ở đây  $\delta$  là kí hiệu của phép biến phân ;  $\delta$  và  $\int$  có thể giao hoán. Làm biến phân  $\psi^*$  hay  $\psi$  là làm cho chúng biến đổi một lượng nhỏ  $\delta\psi^*$  hay  $\delta\psi$  nào đó.

Để giải bài toán tìm cực trị (9) gắn với điều kiện bổ sung (10), phương pháp chuẩn là *phương pháp thừa số bất định Lagrănggiơ (Lagrange)* tức là nhân (12) với thừa số bất định  $\lambda$  (chưa biết, sẽ xác định sau) rồi cộng với (11). Có thể làm biến phân riêng rẽ  $\psi^*$  và  $\psi$ , thí dụ nếu làm biến phân  $\psi^*$  sẽ được :

$$\int \delta\psi^* \hat{H} \psi d\tau + \lambda \int \delta\psi^* \psi d\tau = \int \delta\psi^* (\hat{H} + \lambda) \psi d\tau = 0 \quad (13)$$

Trong (11),  $\delta\psi^*$  là không tùy ý vì nó còn phải thỏa mãn cả (12). Nhưng trong (13) thì  $\delta\psi^*$  là tùy ý vì (13) là sự kết hợp đồng thời cả (11) và (12). Vì bây giờ  $\delta\psi^*$  là tùy ý nên (13) chỉ thực hiện khi :

$$(\hat{H} + \lambda)\psi = 0 \text{ tức } \hat{H}\psi = -\lambda\psi = E\psi \quad (14)$$

Vậy rõ ràng nguyên lí biến phân tương đương với p.tr. Schrödinger (tham số  $\lambda$  bằng và ngược dấu với năng lượng,  $\lambda = -E$ ). Nguyên lí này sẽ được dùng trong *phương pháp trường tự hợp* là phương pháp gần đúng tốt nhất để tìm các hàm sóng  $1\bar{e}$  trong hệ nhiều  $e$  (xem mục 5.3).

## 2. Dạng thứ hai của nguyên lí biến phân

Nếu hàm  $\psi$  (không bắt buộc phải chuẩn hóa) là hàm thử gần đúng cho toán tử  $\hat{H}$  thì năng lượng  $E$  thu được từ hàm  $\psi$  đó không thể thấp hơn năng lượng thấp nhất  $E_0$  của trạng thái cơ bản, tức là :

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_0 \quad (15)$$

Nếu hàm  $\psi$  đã chuẩn hóa thì trong (15) mẫu số bằng 1. Đẳng thức trong (1) chỉ thực hiện khi  $\psi$  trùng với hàm riêng chính xác thấp nhất của  $\hat{H}$ .

*Ghi chú.* Năng lượng  $E$  tính theo hàm  $\psi$  gần đúng của  $\hat{H}$  là trị trung bình của  $\hat{H}$ , lẽ ra phải kí hiệu là  $\langle E \rangle$  nhưng để đơn giản, thường chỉ viết là  $E$ .

## 3. Ứng dụng

a) *Nguyên lí biến phân* gợi ra một cách giải bài toán. Cách này là tự cho một dãy hàm thử  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ , tính  $E$  theo mỗi hàm đó và kết luận rằng hàm nào cho  $E$  thấp nhất sẽ là hàm gần đúng tốt nhất (đối với trạng thái cơ bản) có thể thu được từ dãy hàm thử đã cho. Có một cách khác có hệ thống hơn cách trên. Đó là phương pháp biến phân Ritz (Ritz).

b) *Phương pháp biến phân Ritz.* Không phải dùng cả một dãy hàm thử, chỉ dùng một hàm thử duy nhất  $\psi$  nhưng có chứa một hay nhiều

tham số  $a, b, c, \dots$  (hay  $\alpha, \beta, \zeta, \dots$ ) gọi là tham số biến phân. Năng lượng  $E$  tính với hàm này theo (15) cũng sẽ phụ thuộc vào các tham số đó,  $E = E(a, b, c, \dots)$ . Hàm  $\psi$  tốt nhất (tối ưu) thuộc dạng đã cho là hàm dẫn tới  $E$  cực tiểu, điều này đòi hỏi  $(\partial E / \partial a) = (\partial E / \partial b) = (\partial E / \partial c) = \dots = 0$ . Khi đó  $E_{\min}$  sẽ là trị gần đúng tốt nhất cho trạng thái cơ bản có thể thu được từ hàm thử đã cho.

*Thí dụ:* Nguyên tử He có  $2\bar{e}$ . Ở trạng thái cơ bản, cả  $2\bar{e}$  chiếm AO thấp nhất là AO  $1s$ . Nếu dùng AO  $1s$  dạng hidro đối với mỗi  $\bar{e}$  của He (He có  $Z = 2$ ):

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (16)$$

để tính năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần  $E_{el}$  (tức năng lượng cả  $2\bar{e}$ ) của He theo phương pháp nhiễu loạn thì được  $E_{el} = -74,8 \text{ eV}$ , sai số là 5% so với trị thực nghiệm ( $-79,00 \text{ eV}$ ).

Nếu trong (16) thay  $Z$  bằng tham số biến phân  $\zeta$  tức là dùng AO  $1s$  dạng:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r/a_0} \quad (17)$$

và tính  $E_{el}$  của He theo phương pháp biến phân Ritz sẽ tìm được trị số tối ưu của  $\zeta$  từ điều kiện  $(dE/d\zeta) = 0$ , trị đó là  $\zeta = 1,6875$  và từ đó sẽ được  $E_{el} = -77,5 \text{ eV}$ , sai số là 2% so với trị thực nghiệm, vậy tốt hơn phương pháp nhiễu loạn. Tham số  $\zeta$  gọi là *số mũ obitan*.

*Ghi chú về hiệu ứng chắn.* Đối với AO  $1s$   $\zeta$  có dạng  $\zeta_{1s} = Z - \sigma = Z^*$ ;  $Z^*$  gọi là *Z hiệu dụng* (hoặc *điện tích hạt nhân hiệu dụng* nếu  $e$  được lấy làm đơn vị điện tích), còn  $\sigma$  ở đây gọi là *hằng số chắn*. Đối với He,  $\sigma = Z - \zeta = 2 - 1,6875 = 0,3125$ .

*Hiệu ứng chắn* đối với  $1\bar{e}$  là tác dụng của những  $\bar{e}$  khác che chắn hạt nhân làm cho  $\bar{e}$  xét không được hạt nhân hút với điện tích đúng  $Ze$  (của hạt nhân) mà chỉ còn như với điện tích hiệu dụng  $Z^*e$  bé hơn  $Ze$ . Dĩ

nhiên,  $\bar{e}$  càng có nhiều xác suất ở gần hạt nhân thì càng có tác dụng chắn mạnh hơn đối với  $\bar{e}$  khác.

c) *Phương pháp biến phân tuyến tính.* Một dạng khác của phương pháp Ritz, đôi khi gọi là *phương pháp biến phân tuyến tính*, được dùng rộng rãi trong HHLT, trong thuyết obitan phân tử (MO) cũng như trong thuyết liên kết hóa trị (VB). Nội dung như sau.

Hàm thử  $\psi$  được xây dựng gần đúng dưới dạng tổ hợp tuyến tính của những hàm  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$  nào đó đã biết, thường gọi là *hàm cơ sở* (không bắt buộc phải trực giao với nhau) :

$$\psi = \sum c_r \phi_r ; \quad (r = 1, 2, \dots, n) \quad (18)$$

$c_r$  là những hệ số chưa biết và đóng vai trò là những tham số biến phân.

Để đơn giản, ta giả thiết các hàm  $\phi_r$  đều là *hàm thực* và các  $c_r$  cũng là những số thực (trong thực tế thì thường như vậy). Khi đó, theo (15) :

$$E = \frac{\int \left( \sum_r c_r \phi_r \right) \hat{H} \left( \sum_s c_s \phi_s \right) d\tau}{\int \left( \sum_r c_r \phi_r \right) \left( \sum_s c_s \phi_s \right) d\tau} = \frac{\sum_r \sum_s c_r c_s \int \phi_r \hat{H} \phi_s d\tau}{\sum_r \sum_s c_r c_s \int \phi_r \phi_s d\tau} \quad (19)$$

$$E = \frac{\sum_r \sum_s c_r c_s H_{rs}}{\sum_r \sum_s c_r c_s S_{rs}} ; \quad (r, s = 1, 2, \dots, n) \quad (20)$$

hoặc

$$E \sum_r \sum_s c_r c_s S_{rs} = \sum_r \sum_s c_r c_s H_{rs} \quad (21)$$

trong đó :

$$H_{rs} = \langle \phi_r | \hat{H} | \phi_s \rangle = \int \phi_r \hat{H} \phi_s d\tau \quad (22)$$

$$S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle = \int \phi_r \phi_s d\tau \quad (23)$$

Các tích phân được lấy trong toàn khoảng biến thiên của các biến, do đó  $H_{rs}$  và  $S_{rs}$  là những số xác định.

Vì vậy (20) chỉ rằng E là hàm của các tham số  $c_r, c_s, \dots$ . Hàm  $\psi$  tốt nhất thuộc dạng (18) là hàm dẫn tới E cực tiểu, điều này đòi hỏi  $(\partial E / \partial c_r) = 0$  với  $r = 1, 2, \dots, n$ . Từ (21) rút ra :

$$\frac{\partial E}{\partial c_r} \sum_r \sum_s c_r c_s S_{rs} + E \sum_s c_s S_{rs} = \sum_s c_s H_{rs} \quad (24)$$

Điều kiện  $(\partial E / \partial c_r) = 0$  dẫn tới :

$$E \sum_s c_s S_{rs} = \sum_s c_s H_{rs}; \quad (r = 1, 2, \dots, n) \quad (25)$$

hoặc :

$$\sum_{s=1}^n (H_{rs} - ES_{rs}) c_s = 0; \quad (r = 1, 2, \dots, n) \quad (26)$$

tức là :

$$\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_1 + \dots + (H_{1n} - ES_{1n})c_n &= 0 \\ (H_{21} - ES_{21})c_1 + \dots + (H_{2n} - ES_{2n})c_n &= 0 \\ \dots &\dots \\ (H_{n1} - ES_{n1})c_1 + \dots + (H_{nn} - ES_{nn})c_n &= 0 \end{aligned} \quad (27)$$

(27) là hệ n p.tr. tuyến tính thuần nhất của n ẩn<sup>(1)</sup>  $c_s$ . Hệ này sẽ chỉ có các nghiệm  $c_s$  ( $s = 1, 2, \dots, n$ ) không tầm thường (tức không đồng nhất tất cả bằng không) khi định thức các hệ số của  $c_s$  bằng không, tức là khi :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

---

(1) Viết tắt là  $c_s$  hay  $c_r$  hay  $c_k$  v.v... không quan trọng vì s, r hay k đều chạy từ 1 đến n. Cách viết đó chỉ cốt diễn tả một hệ số bất kì trong các hệ số từ  $c_1, c_2, \dots$ , đến  $c_n$ . Đối với  $\phi_r$  hay  $\phi_s$  cũng vậy.

hoặc, vẫn tắt hơn :

$$|\mathbf{H}_{rs} - E\delta_{rs}| = 0 \quad (29)$$

(28) hay (29) gọi là *p.tr. thế kỉ<sup>(1)</sup>* (dạng tổng quát) và định thức ở vế trái gọi là *định thức thế kỉ*. Khi khai triển định thức sẽ được một đa thức bậc  $n$  đối với  $E$ , do đó p.tr. thế kỉ có  $n$  nghiệm  $R$  (một số có thể trùng nhau). Vì  $\hat{H}$  là Hecmit nên các nghiệm  $E$  đều là số thực.

Trong các suy luận trên không đòi hỏi các hàm  $\phi_r$  ( $r = 1, 2, \dots, n$ ) phải trực chuẩn. Nhưng nếu chúng là *trực chuẩn* (hoặc nếu chúng không là trực chuẩn thì cứ giả thiết gán đúng chúng là trực chuẩn để đơn giản phép tính, như trong phương pháp MO Hucken) thì :

$$S_{rs} = \langle \phi_r | \phi_s \rangle = \delta_{rs} \quad (30)$$

Khi đó hệ p.tr. (26) sẽ trở thành :

$$\sum_{s=1}^n (\mathbf{H}_{rs} - E\delta_{rs})c_s = 0 ; \quad (r = 1, 2, \dots, n) \quad (31)$$

P.tr. thế kỉ (29) cũng trở thành :

$$|\mathbf{H}_{rs} - E\delta_{rs}| = 0 \quad (32)$$

tức là :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (33)$$

Đây là dạng đơn giản của p.tr. thế kỉ trong đó  $E$  chỉ xuất hiện ở các phần tử chéo của định thức, điều này làm cho việc giải p.tr. thế kỉ (33) được giảm nhẹ rất nhiều so với p.tr. thế kỉ dạng tổng quát (28).

(1) Tên gọi p.tr. thế kỉ là do nó có dạng tương tự những p.tr. đã được dùng từ lâu trong cơ học thiên văn để tính những nhiễu loạn của các hành tinh trong một thế kỉ. Đôi khi hệ p.tr. (26) hay (27) cũng gọi là p.tr. thế kỉ.

Đối với việc xác định các ẩn  $c_s$  (hay  $c_r$  cũng thế), thì từ hệ n p.tr. tuyến tính (27) chỉ xác định được tối đa  $n - 1$  tỉ số giữa các ẩn. Do đó cần có thêm 1 p.tr. bổ sung là điều kiện chuẩn hoá hàm  $\psi$  (18). Nếu các hàm  $\phi_s$  là trực chuẩn (hoặc được giả thiết là trực chuẩn) thì điều kiện chuẩn hoá hàm  $\psi$  (18) dẫn tới :

$$1 = \int \psi^2 d\tau = \int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n)^2 d\tau \\ = c_1^2 \int \phi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \phi_2^2 d\tau + \dots + c_n^2 \int \phi_n^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2$$

Vậy p.tr. bổ sung là :

$$\sum c_s^2 = c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2 = 1 \quad (34)$$

Bằng cách đó, với mỗi nghiệm của p.tr. thế kỉ, tức là với mỗi trị của năng lượng E, ta thu được một bộ các hệ số  $c_1, c_2, \dots, c_n$ .

### 5.3. PHƯƠNG PHÁP TRƯỜNG TỰ HỢP HACTORI - FÔC

#### 1. Mở đầu

Đối với nguyên tử hay phân tử (trong sự gần đúng Boocơ - Openhaimơ) có  $N \bar{e}$ , hamintôniên  $\bar{e}$  toàn phần  $\hat{H}_{el}$  có dạng :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} g(\mu, \nu) + U_{nn} ; U_{nn} = C \quad (35)$$

$$\hat{h}_{\mu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{a\mu}} ; \quad g(\mu, \nu) = -\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$$

$\mu, \nu$  chỉ các  $\bar{e}$

P.tr. Srôđingơ là :

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (36)$$

Để giải bài toán này đối với nguyên tử có  $N \bar{e}$ , năm 1928, Hactori (D.R. Hartree) đã xây dựng phương pháp trường tự hợp SCF. Hactori xuất phát từ quan niệm vật lí về trường thế hiệu dụng trung bình hoá đối với mỗi  $\bar{e}$ , hợp bởi thế hút của hạt nhân và thế đẩy trung bình hoá do tất

cả các  $\bar{e}$  khác sinh ra. Năm 1930, nhà vật lý lý thuyết Liên Xô (cũ) nổi tiếng V.A. Fôc<sup>(1)</sup> chứng minh rằng những p.tr. trường tự hợp do Hactôri thu được bằng cách đó có thể rút ra một cách chung hơn từ nguyên lý biến phân dạng tổng quát (với sự dùng phương pháp thừa số bất định Lagrănggiơ).

Mặt khác, trong phương pháp Hactôri, hàm sóng  $\Psi_{cl}$  được lấy gần đúng dưới dạng tích đơn giản các hàm spin – obitan  $1\bar{e}$  :

$$\Psi_{cl} \approx \lambda_1(1) \lambda_2(2) \dots \lambda_N(N). \quad (37)$$

Hàm này không đối xứng cũng không phản xứng, tức chưa phản ánh đúng đắn bản chất hàm sóng của hệ nhiều  $\bar{e}$ . Vì vậy năm 1930, viện sĩ V.A. Fôc đã thay hàm (37) bằng hàm sóng phản xứng dạng định thức Slâytrơ và bằng cách đó đã hoàn chỉnh hệ p.tr. Hactôri. Dưới đây sẽ xét trường hợp đơn giản nhất khi trạng thái cơ bản của hệ được mô tả gần đúng tốt bằng hàm sóng 1 định thức Slâytrơ.

## 2. Năng lượng $E_{cl}$ của hệ $N\bar{e}$ mô tả bởi hàm sóng 1 định thức Slâytrơ

Đối với nguyên tử hay phân tử có số chẵn  $N = 2n\bar{e}$  hợp thành những vỏ kín (các  $\bar{e}$  đều ghép đôi có spin đối song) thì trong số  $N = 2n$  hàm spin - obitan, một nửa có hàm spin  $\alpha$ , một nửa có hàm spin  $\beta$ , thí dụ  $\lambda_1(1) = \psi_1\alpha(1)$ ,  $\lambda_2(2) = \psi_1\beta(2)$ ,  $\lambda_3(3) = \psi_2\alpha(3)$ ,  $\lambda_4(4) = \psi_2\beta(4)$  v.v... trong đó  $\psi_i$  là các obitan (AO đối với nguyên tử, MO đối với phân tử). Khi đó trạng thái cơ bản của hệ có thể mô tả gần đúng tốt bởi định thức Slâytrơ sau :

$$\Psi_{cl} \approx D = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\alpha(2) & \psi_1\alpha(2n) \\ \psi_1\beta(1) & \psi_1\beta(2) & \psi_1\beta(2n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_n\beta(1) & \psi_n\beta(2) & \psi_n\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (38)$$

(1) Vladimiar Alexandrôvich Fok (1898 - 1977), Viện sĩ Viện Hàn lâm Khoa học Liên Xô (cũ).



Theo công thức Sláytơ (1929), năng lượng  $E_{el}$  tính với định thức D (38) và với  $\widehat{H}_{el}$  (35) là :

$$\begin{aligned}
 E_{el} &= \int D^* \left[ \sum_{\mu} \widehat{h}_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} g(\mu, \nu) + C \right] D d\tau = \\
 &= 2 \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + C \quad (39)
 \end{aligned}$$

trong đó :

$$h_i = \langle \psi_i | \widehat{h}_{\mu} | \psi_i \rangle = \int \psi_i^*(\mu) \widehat{h}_{\mu} \psi_i(\mu) d\tau_{\mu} \quad (40)$$

$$J_{ij} = \langle \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) | g | \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) \rangle \quad (41)$$

$$= e^2 \iint \psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} \quad (41a)$$

$$K_{ij} = \langle \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) | g | \psi_j(\mu) \psi_i(\nu) \rangle \quad (42)$$

$$= e^2 \iint \psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_j(\mu) \psi_i(\nu) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} \quad (42a)$$

Đại lượng  $h_i$  là *tích phân 1  $\bar{e}$* , nó biểu thị năng lượng của  $\bar{e}$   $\mu$  trong trường chỉ của các hạt nhân ;  $h_i$  chỉ phụ thuộc vào dạng của obitan  $\psi_i$  còn  $\mu$  là bất kì.  $J_{ij}$  và  $K_{ij}$  là *những tích phân 2  $\bar{e}$*  (tích phân tương tác  $\bar{e}$ ), trị của chúng cũng chỉ phụ thuộc vào dạng của obitan  $\psi_i, \psi_j$  còn các  $\bar{e}$   $\mu$  và  $\nu$  là bất kì, thí dụ có thể đặt  $\mu = 1, \nu = 2$ .  $J_{ij}$  gọi là *tích phân Culông*,  $K_{ij}$  là *tích phân trao đổi*. Trong  $J_{ij}$  (41) trạng thái của  $\bar{e}$   $\mu$  là  $\psi_i$ , của  $\bar{e}$   $\nu$  là  $\psi_j$  ở cả 2 vế của tích vô hướng. Trái lại, trong  $K_{ij}$  (42) khi chuyển từ vế trái sang vế phải của tích vô hướng thì trạng thái của 2  $\bar{e}$  thay đổi cho nhau. Chú ý tích phân  $K_{ij}$  bằng không khi 2  $\bar{e}$  có spin ngược dấu nhau và chỉ khác không khi 2  $\bar{e}$  có spin cùng dấu.

Tích phân Coulông  $J_{ij}$  có ý nghĩa vật lí là năng lượng đẩy tĩnh điện trung bình giữa  $2\bar{e}$  chiếm những obitan  $\psi_i, \psi_j$  còn tích phân trao đổi  $K_{ij}$  không có tương tự cổ điển.

Để tiện cho sự dùng ở phần sau, ta định nghĩa những *toán tử Coulông*  $\widehat{J}_j(\mu)$  và *toán tử trao đổi*  $\widehat{K}_j(\mu)$  là những *toán tử*  $1\bar{e}$  mà tác dụng của chúng lên hàm  $\psi_i(\mu)$  như sau :

$$\widehat{J}_j(\mu)\psi_i(\mu) = \left( e^2 \int \frac{\psi_j^*(\nu)\psi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \psi_i(\mu) \quad (43)$$

$$\widehat{K}_j(\mu)\psi_i(\mu) = \left( e^2 \int \frac{\psi_j^*(\nu)\psi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right) \psi_j(\mu) \quad (44)$$

Các toán tử  $\widehat{J}_j(\mu)$  và  $\widehat{K}_j(\mu)$  đều tuyến tính Hermit.

### 3. Hệ p.tr. Hactori-Fôc

Để thu được hàm sóng 1 định thức D (38) tốt nhất (tối ưu) về mặt tính năng lượng, ta cực tiểu hoá  $E_{el}$  (39) bằng cách làm biến phân các obitan  $\psi_i, \psi_j$  có kể đến điều kiện chuẩn hoá của chúng. Có thể thực hiện điều đó bằng phương pháp thừa số bất định Lagrănggiơ và sẽ thấy rằng các obitan tốt nhất là những obitan SCF (trường tự hợp) thoả mãn hệ p.tr. Hactori-Fôc sau đây :

$$\widehat{F}_\mu \psi_i(\mu) = \varepsilon_i \psi_i(\mu); \quad (\mu = 1, 2, \dots, 2n), \quad (45)$$

trong đó  $\widehat{F}_\mu$  là *toán tử Fôc*  $1\bar{e}$ , obitan  $\psi_i$  là hàm riêng ứng với trị riêng  $\varepsilon_i$  của  $\widehat{F}_\mu$ ;  $\varepsilon_i$  gọi là *năng lượng obitan H-F* (Hactori-Fôc) đối với obitan  $\psi_i$ . Toán tử Fôc có dạng :

$$\widehat{F}_\mu = \widehat{h}_\mu + \widehat{G}_\mu \quad (46)$$

$\widehat{h}_\mu$  là hamintôniên  $1 \bar{e}$  trong trường chỉ của các hạt nhân (1 hạt nhân đối với nguyên tử), đã được định nghĩa trong (35). Còn  $\widehat{G}_\mu$  là toán tử tương tác  $\bar{e}$ ; đối với hệ có số chẵn  $N = 2n \bar{e}$  và có vỏ kín, nó có dạng:

$$\widehat{G}_\mu = \sum_{j=1}^n [2\widehat{J}_j(\mu) - \widehat{K}_j(\mu)] \quad (47)$$

$\widehat{J}_j(\mu)$  và  $\widehat{K}_j(\mu)$  là những toán tử  $1 \bar{e}$  xác định bởi (43) và (44).

Năng lượng  $(E_{el} - C)$  không bằng tổng các năng lượng obitan Hactori - Fôc  $2\Sigma \varepsilon_i$  đối với mọi obitan  $\psi_i$  có  $\bar{e}$  chiếm (mỗi obitan có  $2 \bar{e}$ ) mà bằng:

$$(E_{el} - C) = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (48)$$

So sánh (48) với (39) sẽ thấy:

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (49)$$

Ý nghĩa vật lí của năng lượng obitan  $H - F \varepsilon_i$  suy ra từ định lí *Kupmen* (Koopmans, 1933), theo định lí này,  $\varepsilon_i$  bằng và ngược dấu với thế ion hoá I của hệ từ obitan  $\psi_i$ , tức là năng lượng cần để bứt  $1 \bar{e}$  từ obitan  $\psi_i$  ra khỏi hệ ở trạng thái cơ bản:

$$\varepsilon_i = -I \quad (50)$$

*Ghi chú.* Trong phương pháp Hactori (1928), với sự dùng hàm  $\psi_{el}$  (37) thì không xuất hiện tích phân  $K_{ij}$  và không có toán tử  $\widehat{K}_j(\mu)$ .

#### 4<sup>☆</sup>. Cách giải những p.tr. Hactori - Fôc

Hệ  $2n$  p.tr. Hactori - Fôc (45) là những p.tr. vi tích phân phức tạp. Tuy nhiên vì  $\widehat{F}_\mu$  là toán tử  $1 \bar{e}$  và các  $\bar{e}$  là đồng nhất nên  $2n$  p.tr. đó hoàn toàn giống nhau, chỉ phải giải  $1$  p.tr. là đủ và p.tr. chỉ có  $1 \bar{e}$ . Song vẫn còn có những khó khăn.

a) *Khó khăn thứ nhất*. P.tr.  $1\bar{e}$  vẫn còn là p.tr. có 3 biến và chỉ có thể giải được nếu đưa được nó về p.tr. chỉ còn 1 biến. Nói chung, điều này thực hiện được đối với *nguyên tử* vì có thể trung bình hoá các thế hiệu dụng  $1\bar{e}$  trong nguyên tử sao cho chúng có đối xứng xuyên tâm.

Nhưng nếu ta có vấn đề với *phân tử* thì p.tr.  $1\bar{e}$  vẫn khó giải vì các thế  $1\bar{e}$  trong phân tử không có đối xứng xuyên tâm. Do đó phương pháp Hactori – Fôc khó dùng trực tiếp cho phân tử. Chỉ đến năm 1951, Rutan (C.C.J. Roothaan) mới thành công áp dụng tốt phương pháp Hactori – Fôc cho các MO xây dựng gần đúng dưới dạng LCAO (tổ hợp tuyến tính các AO) (xem mục 15.1).

b) *Khó khăn thứ hai*. Muốn tìm  $\psi_i$  và  $\varepsilon_i$  theo (45) phải biết  $\widehat{F}_\mu$  (46). Để xây dựng  $\widehat{F}_\mu$  thì theo (43) và (44) phải biết  $\psi_i, \psi_j$ . Như vậy là một cái vòng luẩn quẩn.

Tuy nhiên, vẫn có thể giải được p.tr. Hactori – Fôc (45) bằng *phương pháp gần đúng liên tiếp (phương pháp lặp)*. Trước hết tự cho một bộ hàm thử ban đầu  $\psi_i^0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) để từ đó xác định  $\widehat{F}_\mu^{(1)}$ . Giải bài toán trị riêng của  $\widehat{F}_\mu^{(1)}$  thu được  $\psi_i^{(1)}$ . Nói chung các  $\psi_i^{(1)}$  khác với các  $\psi_i^0$ . Do đó lặp lại phép tính : lấy các  $\psi_i^{(1)}$  để xác định  $\widehat{F}_\mu^{(2)}$ , giải bài toán trị riêng của  $\widehat{F}_\mu^{(2)}$ , thu được  $\psi_i^{(2)}$ , nếu khác với các  $\psi_i^{(1)}$ , tiếp tục quá trình lặp cho đến khi  $\psi_i^{(k)}$  thu được lần thứ k không còn khác với  $\psi_i^{(k-1)}$  thu được lần thứ k – 1. Khi đó các  $\psi_i$  thu được lần cuối cùng (lần thứ k) gọi là các *orbitan SCF* (trường tự hợp) và các  $\varepsilon_i$  tương ứng với chúng là những năng lượng orbitan H – F tốt nhất.

*Phương pháp tự hợp tức là phương pháp gần đúng liên tiếp hay phương pháp lặp* là một phương pháp rất hay, có thể dùng để tính nhiều đại lượng khác theo cách tương tự.

## 5.4☆. TƯƠNG QUAN TRONG CHUYỂN ĐỘNG CỦA CÁC $\bar{e}$

### 1. Năng lượng tương quan

Phương pháp Hactori – Fôc là phương pháp gần đúng rất tốt để tính năng lượng  $e$  toàn phần  $E_{el}$  của nguyên tử hay phân tử. Thí dụ, đối với nguyên tử He ở trạng thái cơ bản, phương pháp Hactori – Fôc cho  $E_{el} = -77,9$  eV, chỉ khác trị thực nghiệm ( $-79,00$  eV) có  $1,1$ eV. Sai số là  $1,5\%$ . Nói chung sai số trong sự tính  $E_{el}$  của nguyên tử hay phân tử khi áp dụng phương pháp Hactori – Fôc với mức chính xác cao nhất có thể có (mức giới hạn) vẫn còn vào khoảng  $1-2\%$  và là *không tránh được*. Đáng tiếc là sai số này có độ lớn cùng cỡ với nhiều đại lượng cần trong hoá học (thí dụ hiệu giữa 2 mức năng lượng  $\bar{e}$  nào đó của nguyên tử hay phân tử). Vì vậy cần phải loại bỏ sai số đó, thường gọi là *năng lượng tương quan* vì nó gắn liền chủ yếu với sự tương quan trong chuyển động của các  $\bar{e}$  (xem dưới đây). Năng lượng tương quan  $E_{tq}$  là hiệu giữa trị chính xác (không tương đối tính) của năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần  $E_{el}$  của hệ (nguyên tử hay phân tử) và trị giới hạn Hactori – Fôc  $E_{HF}$  của năng lượng đó :

$$E_{tq} = E_{\text{chính xác}} - E_{HF} \quad (51)$$

Định nghĩa này do E. Clémenti đề nghị năm 1963.

### 2. Tương quan trong chuyển động của các $\bar{e}$

Sự đẩy tĩnh điện giữa  $2\bar{e}$  không cho phép chúng có mặt đồng thời tại cùng một nơi trong không gian, nói cách khác chúng có xu hướng *tránh nhau*. Đó là sự tương quan trong chuyển động của các  $\bar{e}$  .

Theo nguyên lí Pauli,  $2\bar{e}$  có *spin song song* thì không được phép chiếm cùng một obitan. Tương quan này đặc trưng cho mọi fermion, tức là mọi hạt có hàm sóng toàn phần (kể cả spin) phản xứng và được tính đến trong phương pháp Hactori – Fôc cũng như trong phương pháp bất kì có sử dụng những hàm sóng tuân theo nguyên lí Pauli.

Còn  $2\bar{e}$  có *spin đối song* thì có thể chiếm cùng một obitan. Trong sự gần đúng các hạt độc lập, mỗi  $\bar{e}$  được giả thiết là chuyển động độc lập

đối với  $\bar{e}$  khác, do đó sự gần đúng ấy không loại trừ khả năng  $2\bar{e}$  có spin đối song có thể có mặt đồng thời trong cùng một thể tích nhỏ của không gian obitan chung của chúng. Như vậy phương pháp Hactori – Fôc (là dạng phát triển cao của mô hình các hạt độc lập) đã không thể hiện được sự tương quan (sự tránh nhau) giữa  $2\bar{e}$  có spin đối song, khuyết điểm này của mô hình gây ra sai số gọi là năng lượng tương quan nói trên.

### 3. Phương pháp Hiloraxơ (Hylleraas) tính hiệu ứng tương quan

Đối với hệ có  $2\bar{e}$  cách tốt nhất tính đến hiệu ứng tương quan là đưa khoảng cách  $r_{12}$  giữa  $2\bar{e}$  ở dạng rõ ràng vào hàm sóng của hệ. Hàm dạng này được E.A.Hiloraxơ sử dụng đầu tiên (1929) trong toạ độ elip. Dạng đơn giản nhất đối với trạng thái cơ bản của nguyên tử He là :

$$\Phi = e^{-\zeta(r_1+r_2)}(1 + kr_{12}) \quad (52)$$

trong đó  $r_1, r_2$  là khoảng cách của  $\bar{e}$  1 và 2 tới hạt nhân, tham số  $\zeta$  là để tính đến hiệu ứng chắn còn tham số  $k$  là để tính đến hiệu ứng tương quan (nếu  $k = 0$  thì hàm  $\Phi$  là không tương quan hoá).

Sự tính của Hiloraxơ cho  $\zeta = 1,849$ ,  $k = 0,364$  và cho năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần của He trị  $E_{el} = -78,66$  eV chỉ còn khác trị thực nghiệm ( $-79,00$  eV) có  $0,34$  eV (sai số là  $0,4\%$ ).

Hàm  $\Phi$  tương quan hoá làm giảm xác suất tìm thấy  $2\bar{e}$  ở gần nhau và làm tăng xác suất tìm thấy chúng ở xa nhau, điều này làm giảm tương tác đẩy giữa chúng và do đó làm hạ thấp năng lượng của hệ.

Đối với  $2\bar{e}$  có spin đối song trên cùng một s-AO, hàm tương quan hoá cho thấy chúng có nhiều xác suất ở xa nhau nhất, tức là ở 2 đầu đối diện của một đường kính.

Trong những năm 1957 – 1959, nhiều nhà khoa học đã phát triển phép tính của Hiloraxơ đối với trạng thái cơ bản của He bằng cách dùng những hàm sóng có nhiều thành phần hơn và thu được kết quả thực tế trùng hoàn toàn với thực nghiệm.

Những kết quả tốt như vậy cũng thu được đối với trạng thái cơ bản của phân tử  $H_2$  chỉ có  $2\bar{e}$  (xem mục 9.6).

Đáng tiếc là hàm dạng Hilơatxơ đối với những hệ chứa hơn  $2\bar{e}$  dẫn đến những khó khăn toán học khó khắc phục nổi : Trong những trường hợp đó, người ta dùng nhiều phương pháp khác nhau để tính đến sự tương quan giữa các  $\bar{e}$ . Một trong những phương pháp đó là *phương pháp tương tác cấu hình*.

## 5.5. OBITAN NGUYÊN TỬ (AO)

Các AO được dùng làm *hàm cơ sở* để tính phân tử. Có 3 tiêu chuẩn :  
a) AO cơ sở phải mô tả gần đúng tốt  $\bar{e}$  ở gần cũng như ở xa nhân ;  
b) AO cơ sở phải cho phép tính được các tích phân cần thiết bằng giải tích ;  
c) số của chúng phải không quá lớn bởi vì số tích phân  $2\bar{e}$  xuất hiện trong phép tính tăng rất nhanh theo số AO cơ sở.

Cơ sở gọi là *tối thiểu* nếu nó chỉ gồm những AO thuộc những vỏ trong và vỏ hoá trị của những nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản. Thí dụ, đối với phân tử etilen  $C_2H_4$ , cơ sở tối thiểu gồm 14 AO sau  $1s_C$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  đối với mỗi nguyên tử C và  $1s_H$  đối với mỗi nguyên tử H.

Thực tế cho thấy khi mô tả liên kết hoá học trong phân tử thì những AO *hoá trị* có vai trò quan trọng nhất còn những AO thuộc những vỏ trong của nguyên tử thì hầu như không tham gia vào liên kết hoá học. Vì vậy, trong thực tế thường dùng *cơ sở AO hoá trị* có số AO còn ít hơn cơ sở tối thiểu. Thí dụ, đối với  $C_2H_4$ , cơ sở AO hoá trị gồm 12 AO hoá trị sau :  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  đối với mỗi nguyên tử C và  $1s_H$  đối với mỗi nguyên tử H.

Cơ sở gọi là *mở rộng* nếu nó bao gồm thêm những AO ở ngoài những lớp hoá trị. Phép tính với cơ sở mở rộng chính xác hơn nhưng khó hơn phép tính với cơ sở tối thiểu hay cơ sở AO hoá trị.

Các AO *trường tự hợp* (SCF) là chính xác nhất nhưng chỉ được cho dưới dạng bảng số, không có biểu thức giải tích nên dùng không thuận

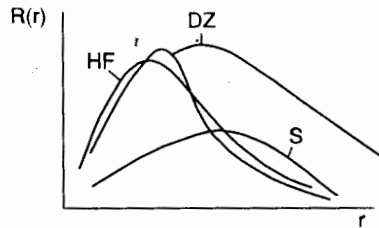
tiện. Vì vậy, người ta thường dùng những AO đơn giản hơn, để sử dụng hơn tuy kém chính xác hơn những AO SCF. Có thể kể AO dạng Slâytrơ, kí hiệu là STO (tiếng Anh gauss type orbital). Cũng như AO dạng hidro, các AO này đều có phần góc như nhau là hàm cầu  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  chỉ khác nhau về hàm bán kính  $R(r)$ .

Trong đvñ (đơn vị nguyên tử, với bán kính  $B_0 a_0$  là đơn vị độ dài), hàm bán kính của AO Slâytrơ có dạng :

$$F_{nl}(r) = N_n r^{n^*-1} e^{-\zeta r} \quad (53)$$

$N_n$  là thừa số chuẩn hoá ;  $n^*$  là số lượng tử chính hiệu dụng,  $n^* = n$  khi  $n = 1, 2, 3$  và  $n^* \neq n$  khi  $n \geq 4$ .  $\zeta$  là số mũ obitan,  $\zeta = (Z - \sigma)/n^*$ ,  $Z$  là số thứ tự nguyên tử (điện tích hạt nhân),  $\sigma$  là hằng số chắn,  $Z - \sigma = Z^*$  là điện tích hạt nhân hiệu dụng ;  $\sigma$  và  $\zeta$  là hàm của  $n$  và  $l$ . Slâytrơ có xây dựng quy tắc nửa thực nghiệm để xác định  $\sigma$  và  $\zeta$  đối với mỗi loại AO của nguyên tử tự do.

Hàm bán kính của AO Slâytrơ mô tả không đủ tốt tính chất của AO SCF Hactơri-Fôc ở gần nhân, (H.5.1). Có thể loại bỏ khuyết điểm đó bằng cách thay gần đúng mỗi AO Hactơri-Fôc ít nhất bằng 2 hàm Slâytrơ có số mũ obitan  $\zeta$  khác nhau. Hàm hai zêta, thí dụ  $2p, 2p'$  ( $2p$  có  $\zeta$  và  $2p'$  có  $\zeta'$ ) gần tốt như hàm Hactơri-Fôc chính xác ở mọi miền biến thiên của  $r$ . Những hàm đó gọi là hàm zêta kép hay zêta đôi hay hàm  $DZ$  (double zêta) và cơ sở gồm những hàm đó gọi là cơ sở  $DZ$  (thí dụ  $1s, 1s', 2s, 2s', 2p, 2p' \dots$ ). Có thể dùng cơ sở mở rộng trong đó có cả những hàm  $DZ$ .



H.5.1 – So sánh các hàm  $R(r)$  trong đvñ của 3d – AO của nguyên tử Fe ; HF là AO Hactơri-Fôc, DZ là AO zêta kép, S là AO Slâytrơ.



Đối với nguyên tử trong phân tử, cách tốt nhất để tìm số mũ  $\zeta$  là dựa vào điều kiện cực tiểu năng lượng của hệ.

Nhược điểm của AO Slaytơ là khi dùng nó để tính những tích phân  $2\bar{e}$  nhiều tâm (nhiều nguyên tử) trong bài toán phân tử thì sự tính rất phức tạp. Những phép tính này được đơn giản rất nhiều khi thay AO Slaytơ bằng AO dạng Gaoxơ, hàm bán kính của AO này chứa  $e^{-\alpha r^2}$  thay cho  $e^{-\zeta r}$  và có dạng :

$$R(r) = N_n(\alpha)r^{n-1}e^{-\alpha r^2} \quad (54)$$

$N_n(\alpha)$  là thừa số chuẩn hoá,  $\alpha$  là tham số biến phân. Tuy nhiên hàm Gaoxơ mô tả tối  $\bar{e}$  ở gần nhân và cả ở những khoảng cách lớn xa nhân. Để khắc phục nhược điểm này phải thay gần đúng mỗi AO Slaytơ bằng một bộ từ 2 đến 6 AO Gaoxơ có  $\alpha$  khác nhau. Vì vậy cơ sở Gaoxơ luôn luôn lớn hơn cơ sở Slaytơ.

## CHƯƠNG 6

# NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

### 6.1. CẤU HÌNH $\bar{e}$ CỦA NGUYÊN TỬ CÁC NGUYÊN TỐ TRONG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN MENĐÊLÊEP

#### 1. Cấu hình $\bar{e}$ của nguyên tử

Ở nguyên tử H (chỉ có 1  $\bar{e}$ ), năng lượng AO chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính  $n$ . Trái lại, theo sự tính lí thuyết cũng như từ thực nghiệm (phổ nguyên tử), năng lượng AO của nguyên tử nhiều  $\bar{e}$  là hàm của  $n$  và  $l$ . Cấu hình  $\bar{e}$  của nguyên tử là sự phân bố  $\bar{e}$  trong nguyên tử theo số lượng tử  $n$  và  $l$ . Hai hay nhiều  $\bar{e}$  có  $n$  như nhau và  $l$  như nhau gọi là  $\bar{e}$  tương đương. Thí dụ  $1s^2$  chỉ 2  $\bar{e}$  s tương đương có  $n = 1$  và  $l = 0$ . Còn  $\bar{e}$  không tương đương thì khác nhau ít nhất về 1 trong 2 số lượng tử  $n$  và  $l$ . Thí dụ  $1s 2s$  chỉ 2  $\bar{e}$  không tương đương, một có  $n = 1$  và một có  $n = 2$ .

Đối với  $n$  đã cho, tập hợp các AO có cùng  $l$  nhưng khác nhau về  $m_l$  thì có cùng năng lượng AO (suy biến  $2l + 1$  lần) và làm thành một vỏ nguyên tử. Vỏ s chỉ có một s - AO (không suy biến) vỏ p ( $l = 1$ ) có ba p - AO (suy biến 3 lần), vỏ d ( $l = 2$ ) có năm d - AO (suy biến 5 lần), vỏ f ( $l = 3$ ) có bảy f - AO (suy biến 7 lần). Số  $\bar{e}$  tối đa ở các vỏ s, p, d, f theo thứ tự là 2, 6, 10, 14. Số lượng tử chính  $n$  xác định lớp vỏ của nguyên tử những lớp này gọi là :

lớp	K	L	M	N	O	P	Q ...
nếu	$n = 1$	2	3	4	5	6	7 ...

Chú ý : vỏ thường cũng gọi là phân lớp. Lớp K ( $n = 1$ ) chỉ có 1 vỏ s ( $l = 0$ ) ứng với 1s - AO, do đó lớp K được điền đầy với 2  $\bar{e}$  1s có spin đối song. Lớp L ( $n = 2$ ) có 1 vỏ s ( $l = 0$ ) ứng với 2s - AO và 1 vỏ p ( $l = 1$ ) gồm ba 2p - AO khác nhau, do đó lớp L có tối đa 8 ( $= 2.2^2$ )  $\bar{e}$  là 2  $\bar{e}$  2s và 6  $\bar{e}$  2p, v.v... Nói chung, số  $\bar{e}$  tối đa ở lớp  $n$  bằng  $2n^2$ .

Vỏ kín là vỏ có đủ số  $\bar{e}$  tối đa, thí dụ  $s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$  các  $\bar{e}$  đều ghép đôi có spin đối song, vỏ không kín hay vỏ hở là vỏ chưa điền đầy  $\bar{e}$ . Thí dụ  $p^1, p^2, p^3, p^4$  hoặc  $p^5$ .

## 2. Nguyên tắc xây dựng

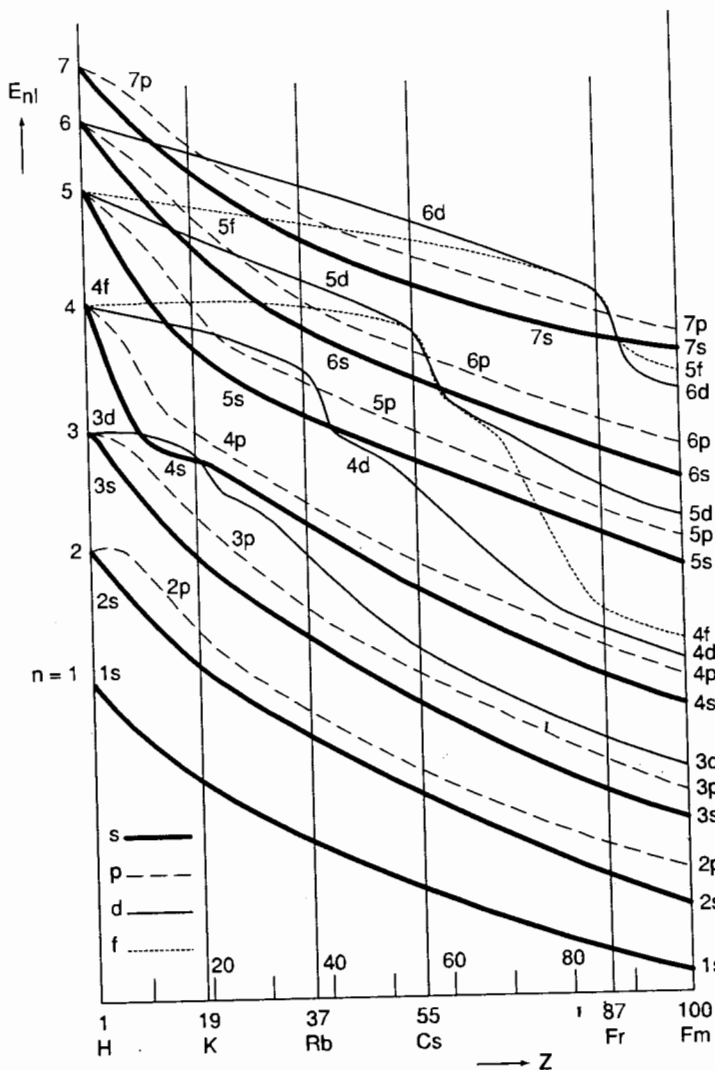
Bắt đầu từ nguyên tử H có thể thu được cấu hình  $\bar{e}$  ở trạng thái cơ bản của nguyên tử các nguyên tố khác bằng cách thêm dần mỗi lần 1  $\bar{e}$  (và làm tăng tương ứng điện tích hạt nhân thêm 1 đơn vị). Cách làm này tuân theo nguyên tắc xây dựng theo đó các  $\bar{e}$  chiếm dần những mức năng lượng AO thấp nhất có thể có phù hợp với nguyên lí Pauli (mỗi AO chỉ có thể nhận tối đa 2  $\bar{e}$  có spin đối song). Đối với những vỏ có nhiều AO (vỏ p, d hay f) có n và l đã cho nhưng khác nhau về  $m_l$ , các  $\bar{e}$  sẽ chiếm mỗi  $\bar{e}$  một AO có  $m_l$  khác nhau cho tới khi hết khả năng này mới ghép đôi, sao cho có nhiều  $\bar{e}$  độc thân nhất, có spin song song, tức có spin tổng S lớn nhất (quy tắc Hun 1). Các quy tắc Hun sẽ xét chi tiết hơn ở mục 6.3. Thứ tự điền  $\bar{e}$  vào các mức năng lượng AO khi Z tăng dần có thể tìm thấy nhờ quy tắc Kleckôpxki.

## 3. Thứ tự tăng năng lượng AO của một nguyên tử trung hoà

Thứ tự này không cố định mà thay đổi theo số thứ tự Z (tức điện tích hạt nhân) của nguyên tử (H. 6.1). Ở nguyên tử H ( $Z = 1$ ),  $1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p = 5d \neq 5f, v.v...$

Ở các nguyên tử khác, kể từ He ( $Z = 2$ ) bao giờ cũng có  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p$ . Tiếp theo là mức năng lượng của AO nào, điều này phụ thuộc vào Z. Với  $7 < Z < 21$  ta có  $3p < 4s < 3d$ , do đó  $\bar{e}$  thứ 19 của K ( $Z = 19$ ) và thứ 20 của Ca ( $Z = 20$ ) không chiếm mức 3d mà chiếm mức 4s.

Tuy nhiên, khi mức 4s đã đủ 2  $\bar{e}$  ở Ca (20) thì từ  $Z \geq 21$  mức 3d trở thành thấp hơn 4s (xem H.6.1), điều này giải thích sự hình thành dần vỏ 3d ở dãy 10 nguyên tố chuyển tiếp thứ nhất, từ Sc (21) đến Zn (3). Sau khi vỏ 3d đã đủ 10  $\bar{e}$  thì mức 3d ngày càng hạ thấp xuống gần mức 3p khi Z tăng. Hiện tượng này cũng diễn ra tương tự đối với mức 4d [sự hình thành vỏ 4d ứng với dãy 10 nguyên tố chuyển tiếp thứ hai từ Y(39) đến Cd (48)] và 5d, 4f [sự hình thành vỏ 5d ứng với dãy 10 nguyên tố



Hình 6.1 – Sự phụ thuộc năng lượng AO của nguyên tử trung hoà vào  $Z$  (diện tích hạt nhân) (hình này chỉ là gần đúng vì không theo đúng tỉ lệ)

chuyển tiếp thứ ba, còn vỏ 4f ứng với dãy 14 nguyên tố đất hiếm hay lantanit]. Các nguyên tố chuyển tiếp và lantanit đều là kim loại.

Tóm lại, thứ tự các mức AO của một nguyên tử thay đổi theo Z, các AO có cùng n có xu hướng lại gần nhau khi Z tăng. Thứ tự tăng năng lượng ở các nguyên tử có Z rất lớn như sau : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d,...

#### 4. Quy tắc Kleckôpxki

Bắt đầu từ H ( $Z = 1$ ), khi Z tăng dần thì thứ tự điền  $\bar{e}$  vào các mức năng lượng AO nói chung như sau : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s,... Thứ tự đó có thể thu được dễ dàng nhờ quy tắc  $\langle\langle n + l, n \rangle\rangle$  do nhà bác học Liên Xô (cũ) V. M. Kleckôpxki tìm ra (1951) : "Các mức năng lượng AO được điền  $\bar{e}$  theo thứ tự tăng dần tổng  $n + l$  và đối với tổng  $n + l$  đã cho thì theo thứ tự tăng dần n".

$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s

Chú ý phân biệt thứ tự tăng năng lượng AO của một nguyên tử có Z đã cho với thứ tự điền  $\bar{e}$  vào các mức năng lượng AO trong nguyên tử nhiều  $\bar{e}$  khi Z tăng dần kể từ  $Z = 1$ .

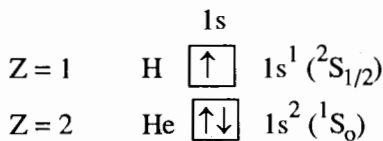
#### 5. Cấu hình $\bar{e}$ ở trạng thái cơ bản của nguyên tử các nguyên tố trong bảng tuần hoàn (gọi tắt là cấu hình $\bar{e}$ cơ bản)

Các cấu hình này thu được theo nguyên tắc xây dựng bằng cách sử dụng H.6.1 hoặc quy tắc Kleckôpxki.

Số thứ tự của chu kỳ bằng số lượng tử chính n, tức là bằng số thứ tự của lớp vỏ  $\bar{e}$  (K, L, M...) của nguyên tử.

Chu kỳ 1 gồm 2 nguyên tố H ( $Z = 1$ ) và He ( $Z = 2$ ) ứng với sự bắt đầu và hoàn thành xây dựng vỏ  $\bar{e}$  đầu tiên và duy nhất 1s của lớp K ( $n = 1$ ) :

Cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản và số hạng cơ bản (ghi trong ngoặc tròn và sẽ giới thiệu ở mục 6.3) như sau :



Chu kì 2 gồm 8 nguyên tố ứng với sự xây dựng vỏ 2s và 2p thuộc lớp thứ hai L ( $n = 2$ ) :

Z		2s		2p		
3	Li	$\uparrow$				[He] $2s^1 ({}^2S_{1/2})$
4	Be	$\uparrow\downarrow$				[He] $2s^2 ({}^1S_0)$
5	B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$			[He] $2s^2 2p^1 ({}^2P_{1/2})$
6	C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		[He] $2s^2 2p^2 ({}^3P_0)$
7	N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	[He] $2s^2 2p^3 ({}^4P_{3/2})$
8	O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	[He] $2s^2 2p^4 ({}^3P_2)$
9	F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	[He] $2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2})$
10	Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	[He] $2s^2 2p^6 ({}^1S_0)$

[He] chỉ cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản đã kín của He, tức  $1s^2$ . Li và Be bắt đầu và hoàn thành xây dựng vỏ 2s, do đó có số hạng cơ bản giống H ( ${}^2S_{1/2}$ ) và He ( ${}^1S_0$ ). Sự xây dựng vỏ 2p ở 6 nguyên tố tiếp theo phù hợp với quy tắc Hund là sao cho có nhiều  $\bar{e}$  độc thân nhất có spin song song, điều này thể hiện rõ ở C, N và O. Tới khí hiếm Ne, có số hạng cơ bản  ${}^1S_0$  giống He, vỏ 2p đã điền đầy, lớp L đã kín và chu kì 2 kết thúc.

Chu kì 3 cũng có 8 nguyên tố từ Na (11) đến Ar (18) ứng với sự xây dựng vỏ 3s và 3p thuộc lớp thứ ba M ( $n = 3$ ) và lặp lại giống hệt sự xây dựng vỏ 2s và 2p ở các nguyên tố chu kì 2.

Chu kì 4 có thể chia làm 2 hàng :

Hàng thứ nhất gồm 10 nguyên tố. Ở nguyên tố đầu là kali,  $\bar{e}$  thứ 19 không chiếm AO 3d thuộc lớp M ( $n = 3$ ) mà chiếm AO 4s thuộc lớp N ( $n = 4$ ) vì mức 4s ở kali và canxi thấp hơn mức 3d như đã nói ở trên. Ở Ca, vỏ 4s được điền đầy. Từ Sc (21) trở đi, mức 3d trở thành thấp hơn 4s và vỏ 3d bắt đầu được xây dựng.

Z		3d					4s			
19	K						↑	[Ar]	$4s^1$	$(^2S_{1/2})$
20	Ca						↑↓	[Ar]	$4s^2$	$(^1S_0)$
21	Sc	↑					↑↓	[Ar]	$3d^1 4s^2$	$(^2D_{3/2})$
22	Ti	↑	↑				↑↓	[Ar]	$3d^2 4s^2$	$(^3F_2)$
23	Y	↑	↑	↑			↑↓	[Ar]	$3d^3 4s^2$	$(^4F_{3/2})$
24	Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑	[Ar]	$3d^5 4s^1$	$(^7S_3)$
25	Mn	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	[Ar]	$3d^5 4s^2$	$(^6S_{5/2})$
26	Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	[Ar]	$3d^6 4s^2$	$(^5D_4)$
27	Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	[Ar]	$3d^7 4s^2$	$(^4F_{9/2})$
28	Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	[Ar]	$3d^8 4s^2$	$(^3F_4)$

[Ar] chỉ cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản đã kín của agon tức  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Có một sự bất thường ở Cr (24) : 1  $\bar{e}$  4s như được đẩy vào vỏ 3d làm cho nguyên tử Cr có 6  $\bar{e}$  độc thân.

Hàng thứ hai có 8 nguyên tố bắt đầu là Cu (29) có cấu hình  $\bar{e}$  không phải là  $[Ar] 3d^9 4s^2$  mà là  $[Ar] 3d^{10} 4s^1$  như vậy là sự bất thường thứ hai, làm cho ở Cu, vỏ 3d bắt đầu có đủ 10  $\bar{e}$ , còn vỏ 4s chỉ có 1  $\bar{e}$ . Từ Cu (29) đến Kr (36) mỗi  $\bar{e}$  thêm vào dùng để xây dựng tuần tự và đều đặn những vỏ 4s và 4p thuộc lớp thứ tư N ( $n = 4$ ), quá trình xây dựng này lặp lại giống hệt như ở các nguyên tố chu kì 2 và 3.

Tám nguyên tố cuối hàng thứ nhất (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) và 2 nguyên tố đầu hàng thứ hai (Cu, Zn) hợp thành bộ (hay dãy) 10

nguyên tố chuyển tiếp thứ nhất ứng với sự xây dựng vỏ 3d trong khi vỏ 4s có 2 hoặc 1  $\bar{e}$  (ở Cr).

Ở những chu kì tiếp theo, cũng có một số trường hợp bất thường, nhưng nét chủ yếu vẫn là sự lặp đi lặp lại một cách tuần hoàn sự xây dựng những vỏ  $\bar{e}$  của nguyên tử và đó chính là nguyên nhân vật lí của tính tuần hoàn của hệ các nguyên tố hoá học của Mendelêep.

Chu kì nào cũng bắt đầu bằng sự xây dựng vỏ ns thuộc lớp thứ n với n bằng số thứ tự của chu kì, dù những lớp trong (lớp n – 1 hoặc cả n – 2) chưa có đủ số vỏ của nó. Thí dụ, chu kì 4 ứng với sự bắt đầu xây dựng vỏ 4s dù chưa có vỏ 3d, chu kì 6 ứng với sự bắt đầu xây dựng vỏ 6s dù chưa có vỏ 4f và 5d. Khi có sự xây dựng vỏ 3d ở chu kì 4, vỏ 4d ở chu kì 5, vỏ 5d và 4f ở chu kì 6 thì xuất hiện những nguyên tố chuyển tiếp hoặc những lantanit, v.v...

## 6.2. SỰ GẮN ĐÚNG RATXEN – SAOĐỐC MẪU VECTƠ CỦA NGUYÊN TỬ

### 1. Mở đầu

Khi chưa kể tương tác spin – orbit  $\hat{H}_{so}$  thì toán tử  $\hat{H}$  (để đơn giản, ở đây chỉ ghi  $\hat{H}_{el}$  là  $\hat{H}$ ) của nguyên tử nhiều  $\bar{e}$  ( $\bar{e}$  được chỉ bằng i, j) có dạng :

$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Giả thử thay gần đúng  $\hat{H}$  bằng tổng những  $\hat{H}_i$  hiệu dụng 1  $\bar{e}$  :

$$\hat{H} \approx \hat{H}^o = \sum_i \hat{H}_i = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right]$$

$U(r_i)$  là thế xuyên tâm hiệu dụng 1  $\bar{e}$  (không có biểu thức rõ ràng). Hiệu giữa  $\hat{H}$  và  $\hat{H}^o$  là :

$$\hat{H}^1 = \hat{H} - \hat{H}^o = \sum_i \left[ -\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$



Toán tử  $\widehat{H}_{so}$  của nguyên tử nhiều  $\bar{e}$  có dạng :

$$\widehat{H}_{so} = \sum_i \xi(r_i) \widehat{l}_i \widehat{s}_i$$

Nếu  $\widehat{H}^1 > \widehat{H}_{so}$  thì coi  $\widehat{H}^1$  là nhiễu loạn đối với  $\widehat{H}$  và tạm thời bỏ qua  $\widehat{H}_{so}$ . Đó là sự gần đúng *Ratxen - Saodoc* (*Russel - Saunders*) hay *sơ đồ LS*.

Nếu  $\widehat{H}_{so} > \widehat{H}$  thì coi  $\widehat{H}_{so}$  là nhiễu loạn đối với  $\widehat{H}$  và tạm thời bỏ qua  $\widehat{H}^1$ . Đó là sự gần đúng *jj* hay *sơ đồ jj*.

Trong *sơ đồ jj*, trước hết xác định vectơ mômen<sup>(1)</sup> toàn phần  $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$  (của mỗi  $\bar{e}_i$ , sau đó cộng vectơ các mômen  $\vec{j}_i$  để được vectơ mômen toàn phần  $\vec{J}$  của các  $\bar{e}$ , tức là của nguyên tử.

Trong *sơ đồ LS*, vì có thể bỏ qua tương tác s.o. nên có thể xác định riêng rẽ vectơ mômen obitan tổng  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  và vectơ mômen spin tổng  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  của các  $\bar{e}$ , sau đó cộng vectơ  $\vec{L}$  và  $\vec{S}$  để được vectơ mômen toàn phần  $\vec{J}$  của nguyên tử.

<p><i>Sơ đồ LS</i></p> $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i; \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$	<p><i>Sơ đồ jj</i></p> $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$ $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$
---	---

Những phép cộng vectơ như vậy là cơ sở của *mẫu vectơ về nguyên tử* dùng để mô tả các trạng thái  $\bar{e}$  của nguyên tử (gọi là *mẫu vectơ* vì trong mẫu này các trạng thái của nguyên tử được đặc trưng bằng các vectơ mômen và hình chiếu vectơ mômen trên trục z). Dưới đây sẽ chỉ xét mẫu vectơ của nguyên tử dựa trên sơ đồ LS (sự gần đúng *Ratxen - Saodoc*). Sơ đồ này áp dụng cho những nguyên tử nhẹ (có tương tác s.o. bé, không

(1) Ở đây, để đơn giản, chỉ gọi mômen động là mômen.

đáng kể) và ngay đối với nguyên tử tương đối nặng (có Z lớn) nó vẫn dùng được gần đúng để xếp loại các mức năng lượng thấp trong đó có trạng thái cơ bản của nguyên tử.

Trong sơ đồ này, đối với nguyên tử nhiều  $\bar{e}$ , có thể xây dựng những toán tử:

$$\hat{L}_x = \sum_i \hat{l}_{x_i} ; \hat{L}_y = \sum_i \hat{l}_{y_i} ; \hat{L}_z = \sum_i \hat{l}_{z_i}$$

Ba toán tử  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  của nguyên tử không giao hoán với nhau đối một nhưng toán tử bình phương mômen obitan tổng của nguyên tử  $\widehat{L}^2 = \widehat{L}_x^2 + \widehat{L}_y^2 + \widehat{L}_z^2$  giao hoán với mỗi  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ , thí dụ:

$$[\widehat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

do đó có thể xác định đồng thời trong cùng một trạng thái  $\overline{L^2}$  và  $L_z$  của nguyên tử:  $\overline{L^2} = L(L+1)\hbar^2$ , từ đó suy ra độ dài của  $\vec{L}$  là  $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ ; ngoài ra  $L_z = M_L \hbar$ ; L gọi là số lượng tử obitan tổng,  $M_L$  là số lượng tử từ obitan tổng của nguyên tử.

Đối với các toán tử  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  và  $\hat{S}^2$  hoặc  $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$  và  $\hat{J}^2$  của nguyên tử cũng tương tự như vậy. Nói chung, các toán tử mômen động (obitan, spin và toàn phần) của nguyên tử có dạng và thuộc tính giống như các toán tử mômen động tương ứng của  $\bar{e}$  nhưng kí hiệu bằng chữ lớn (chữ nhỏ dành cho  $\bar{e}$ ).

## 2. Quy tắc xác định các mômen động của nguyên tử trong sơ đồ LS

a) Mômen obitan tổng của nguyên tử:  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ . Các  $\vec{l}_i$  chỉ có thể

cộng vectơ với nhau sao cho số lượng tử obitan tổng L của nguyên tử nhận những trị nguyên không âm, hai trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị:

$$L = \Sigma l_i, (\Sigma l_i) - 1, (\Sigma l_i) - 2, \dots$$

Đối với những vỏ kín như  $s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$  thì  $L = 0$ . Do đó, trong thực tế chỉ cần cộng mômen obitan đối với những  $\bar{e}$  thuộc những vỏ không kín. Khi đó, nếu chỉ có 1  $\bar{e}$  thì  $L = l$ . Khi có 2  $\bar{e}$  có những số lượng tử obitan  $l_1$  và  $l_2$  thì  $L$  nhận những trị giảm dần từ  $l_1 + l_2$  đến  $|l_1 - l_2|$ , điều này đúng cho  $\bar{e}$  tương đương cũng như không tương đương.

Nếu có 3  $\bar{e}$  không tương đương có  $l \neq 0$  thì trước hết cộng mômen đối với 2  $\bar{e}$ , sau đó cộng mỗi trị thu được với mômen của  $\bar{e}$  thứ 3.

b) Hình chiếu  $L_z$  của vector  $\vec{L}$  trên trục  $z$  bằng tổng các hình chiếu  $l_{z_i}$  của các  $\bar{e}$  :

$$L_z = \sum_i l_{z_i} = M_L \hbar ; \quad M_L = \sum_i m_{l_i}$$

Ứng với mỗi trị của  $L$ , có  $2L + 1$  trị khác nhau của  $M_L$  là  $M_L = 0, \pm 1, \dots, \pm L$ . Ý nghĩa vật lí là vector  $\vec{L}$  có  $2L + 1$  cách định hướng khác nhau so với trục  $z$ , mỗi cách ứng với một trị của  $M_L$ .

c) Mômen spin tổng :  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$  ;  $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ ,  $S$  là số lượng tử spin tổng (thường gọi tắt là spin tổng). Phép cộng các mômen spin của  $\bar{e}$  cũng giống như phép cộng các mômen obitan và còn đơn giản hơn vì  $\bar{e}$  nào cũng chỉ có một trị  $s_i = 1/2$ .  $S$  có thể nhận những trị nửa nguyên  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$  đối với số lẻ  $\bar{e}$  hoặc những trị nguyên  $0, 1, 2, \dots$  đối với số chẵn  $\bar{e}$ .

Đối với những vỏ kín, theo nguyên lí Pauli, các  $\bar{e}$  đều ghép đôi, mỗi đôi có spin đối song, do đó  $S = 0$ . Đối với những vỏ không kín, nếu chỉ có 1  $\bar{e}$  thì  $S = s = 1/2$ . Nếu có 2  $\bar{e}$  thì  $S$  chỉ có thể bằng 1 hoặc 0, vì  $s_1 + s_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  và  $s_1 + s_2 - 1 = 0 = s_1 - s_2$ .

d) Hình chiếu  $S_z$  của vector  $\vec{S}$  trên trục  $z$  :

$$S_z = \sum_i s_{z_i} = M_S \hbar ; \quad M_S = \sum_i m_{s_i}$$

$M_S$  là số lượng tử từ spin của nguyên tử ;  $m_{s_i}$  là số lượng tử từ spin của  $\bar{e}$   $i$  ( $m_{s_i} = +1/2, -1/2$ ). Ứng với mỗi trị của  $S$  có  $2S + 1$  trị khác nhau của  $M_S$  từ  $S$  đến  $-S$ , hai trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị. Khi  $S$  là nửa nguyên thì  $M_S$  không có trị 0. Ý nghĩa vật lí của tập hợp  $2S + 1$  trị

của  $M_S$  là vectơ spin tổng  $\vec{S}$  có  $2S + 1$  cách định hướng khác nhau so với trục  $z$ , mỗi cách ứng với một trị của  $M_S$ .

e) *Mômen toàn phần  $\vec{J}$  của nguyên tử :*

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} ; |\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar$$

$J$  là số lượng tử mômen toàn phần hay số lượng tử nội của nguyên tử, chỉ có thể nhận những trị nguyên hoặc nửa nguyên không âm, từ  $J_{\max} = L + S$  đến  $J_{\min} = |L - S|$ , hai trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị :

- Khi  $L \geq S$  thì  $J$  có  $2S + 1$  trị khác nhau từ  $L + S$  đến  $L - S$ .
- Khi  $L < S$  thì  $J$  có  $2L + 1$  trị khác nhau từ  $S + L$  đến  $S - L$ .

$J$  nhận một trị duy nhất trong 2 trường hợp :

- Nếu  $S = 0$ ,  $J_{\max} = J_{\min} = L$
- Nếu  $L = 0$ ,  $J_{\max} = J_{\min} = S$

f) *Hình chiếu  $J_z$  của vectơ  $\vec{J}$  trên trục  $z$  :  $J_z = M_J \hbar$  ;  $M_J$  là số lượng tử từ nội của nguyên tử. Ứng với mỗi trị của  $J$  có  $2J + 1$  trị khác nhau của  $M_J$  từ  $J$  đến  $-J$ , hai trị cạnh nhau khác nhau 1 đơn vị :  $M_J = J, J - 1, J - 2, \dots, -J$ . Điều này có nghĩa vectơ  $\vec{J}$  có  $2J + 1$  cách định hướng khác nhau so với trục  $z$ , mỗi cách ứng với một trị của  $M_J$ .*

## 6.3. CÁC SỐ HẠNG NGUYÊN TỬ. QUY TẮC HUN

### 1. Định nghĩa số hạng nguyên tử

Cấu hình  $\bar{e}$  của nguyên tử mới chỉ xác định sự phân bố  $\bar{e}$  theo  $n$  và  $l$ , do đó chưa xác định đầy đủ trạng thái các  $\bar{e}$  (để xác định đầy đủ cần có 4 số lượng tử  $n, l, m_l$  và  $m_s$  đối với mỗi  $\bar{e}$ ). Vì vậy từ cùng một cấu hình  $\bar{e}$  có thể có rất nhiều trạng thái khác nhau của nguyên tử ứng với các trị khác nhau có thể có của  $m_l$  và  $m_s$  đối với mỗi  $\bar{e}$ . Thí dụ cấu hình  $np^2$  có 15 trạng thái khác nhau.

Theo sơ đồ Ratxen – Saodoc, trong sự gần đúng cấp không của phương pháp nhiễu loạn, khi chưa tính nhiễu loạn  $\hat{H}^1$  tức là *chưa tính*

tương tác đẩy giữa các  $\bar{e}$ , thì tất cả các trạng thái khác nhau của cùng một cấu hình  $\bar{e}$  của nguyên tử đều suy biến, tức là có cùng năng lượng.

Trong sự gần đúng cấp 1, cần tính hiệu chỉnh cấp 1 về năng lượng do nhiễu loạn  $\hat{H}^1$  sinh ra.

Sự tính cho thấy thành phần thứ nhất của  $H^1$ , tức là  $\Sigma[(-Ze^2/r_i) - U(r_i)]$  đóng góp một trị như nhau cho tất cả các trạng thái khác nhau thuộc cùng một cấu hình  $\bar{e}$ , do đó không làm thay đổi vị trí các trạng thái này. Chỉ thành phần thứ hai, tức là tương tác đẩy tĩnh điện giữa các  $\bar{e}$ ,  $\sum_{i < j} (e^2 / r_{ij})$  mới cho những trị khác nhau đối với những nhóm trạng

thái khác nhau thuộc cùng một cấu hình  $\bar{e}$ , khi đó những nhóm trạng thái này tách ra thành những số hạng nguyên tử (cũng gọi là số hạng phổ) có năng lượng khác nhau (sự suy biến được giảm một phần), mỗi số hạng nguyên tử có L, S xác định và có năng lượng  $E_{RS}$  xác định.

Vậy số hạng nguyên tử là một tập hợp trạng thái  $\bar{e}$  của nguyên tử, có cùng L, S và cùng năng lượng  $E_{LS}$  thuộc cùng một cấu hình  $\bar{e}$  của nguyên tử (tập hợp có thể chỉ có 1 trạng thái). Chú ý phân biệt năng lượng của số hạng (tức năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần của nguyên tử) với năng lượng AO (tức năng lượng từng obitan đơn  $\bar{e}$  riêng rẽ). Cũng chú ý mỗi số hạng nguyên tử, tức mỗi mức năng lượng  $E_{LS}$  của nguyên tử phải ứng với một cặp trị L, S xác định, nhưng ngược lại thì không đúng: ứng với cùng một cặp trị L, S xác định, có thể có nhiều số hạng (nhiều mức năng lượng) khác nhau của nguyên tử.

## 2. Kí hiệu của số hạng nguyên tử. Độ bội

Số hạng nguyên tử được ghi là  $2S + 1L$

Trạng thái có L = 0 1 2 3 4 5 6 7

được kí hiệu là : S P D F G H I K ...

Chỉ số cao bên trái kí hiệu bằng chữ của L là độ bội  $2S + 1$  của số hạng. Thí dụ  $^3P$  là số hạng có L = 1 và S = 1. Khi cần có thể ghi thêm số lượng tử J ở chân, bên phải của số hạng, tức  $^{2S+1}L_J$ . Thí dụ, đối với số

hạng  $^3P$ ,  $L = S = 1$ , do đó theo quy tắc cộng mômen ở mục 6.2,  $J$  có 3 trị từ  $L + S$  đến  $L - S$  là  $J = 2, 1, 0$  (số các trị này bằng độ bội  $2S + 1$ ), vậy số hạng  $^3P$  có thể cho 3 thành phần là  $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ .

Những trạng thái của nguyên tử (hay phân tử) ứng với các trị khác nhau của độ bội  $2S + 1$  được gọi như sau :

S	$2S + 1$	Trạng thái
0	1	đơn hay đơn tuyến (singlet)
1/2	2	đôi hay song tuyến (doublet)
1	3	bội ba hay tam tuyến (triplet)
3/2	4	bội bốn hay tứ tuyến (quartet)
2	5	bội năm hay ngũ tuyến (quintet), v.v...

Độ bội  $2S + 1$  của trạng thái nguyên tử (hay phân tử) còn cho biết về số  $\bar{e}$  độc thân có trong trạng thái đó : số  $\bar{e}$  độc thân bằng  $2S$ , tức là bằng độ bội giảm 1 đơn vị. Những trạng thái có  $\bar{e}$  độc thân là *thuận từ*, không có  $\bar{e}$  độc thân là *phản từ* (hay *ngịch từ*).

### 3. Cách tìm những số hạng nguyên tử của một cấu hình $\bar{e}$ đã cho

a) Trường hợp  $\bar{e}$  không tương đương. Các  $\bar{e}$  không tương đương đã khác nhau ít nhất về  $n$  hoặc  $l$ , do đó không có hạn chế gì về spin  $m_s$  của chúng. Khi đó  $L$  và  $S$  xác định trực tiếp theo các quy tắc cộng mômen đã xét ở mục 6.2 và mọi trị của  $L$  đều có thể ghép với mọi trị của  $S$ .

*Thí dụ 1.* Xét cấu hình  $ss$  (như  $1s2s, 1s3s, \dots$ ) :

$$l_1 = l_2 = 0, L = 0 \text{ (trạng thái S)}$$

Đối với 2  $\bar{e}$ , spin tổng  $S$  chỉ có thể bằng 1 hoặc 0.

Với  $S = 1$ , độ bội là  $2S + 1 = 3$  (tam tuyến), với  $S = 0$ ,  $2S + 1 = 1$  (đơn tuyến). Vậy cấu hình  $ss$  có 2 số hạng là  $^3S$  (tam tuyến) và  $^1S$  (đơn tuyến).

*Thí dụ 2.* Xét cấu hình  $pp$  (như  $2p3p, 3p4p, \dots$ ) ;  $l_1 = l_2 = 1$ .

$$\begin{aligned}
 L &= l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 - l_2; S = 1, 0 \\
 &= 2 \quad 1 \quad 0 \\
 &\quad D \quad P \quad S
 \end{aligned}$$

Vậy cấu hình pp có 6 số hạng là  ${}^3D, {}^3P, {}^3S, {}^1D, {}^1P, {}^1S$ .

b) Trường hợp  $\bar{e}$  tương đương (có n như nhau và l như nhau). Ở đây sự tính các số hạng bị hạn chế bởi nguyên lí Pauli và các trị của L và S không thể ghép tùy tiện với nhau. Đối với 2  $\bar{e}$  tương đương quy tắc là : nếu L chẵn thì S cũng chẵn ( $S = 0$ ), nếu L lẻ thì  $\bar{S}$  cũng lẻ ( $S = 1$ ).

Thí dụ 3. Xét cấu hình  $p^2$  (tức  $np^2$  với n đã cho). Đối với 2  $\bar{e}$  p ( $l_1 = l_2 = 1$ ) tương đương hay không tương đương, ta có :

$$\begin{aligned}
 L &= 2, 1, 0; S = 1, 0 \\
 &\quad D \quad P \quad S
 \end{aligned}$$

Đối với 2  $\bar{e}$  p không tương đương thì mọi trị của L có thể ghép với mọi trị của S (xem thí dụ 2). Còn đối với 2  $\bar{e}$  p tương đương, trị chẵn của L (= 2 và 0) chỉ có thể ghép với trị chẵn của S (= 0), trị lẻ của L (= 1) chỉ có thể ghép với trị lẻ của S (= 1), do đó cấu hình  $p^2$  chỉ có 3 số hạng là  ${}^3P, {}^1D$  và  ${}^1S$ .

Ghi chú. ① Các vỏ kín ( $s^2, p^6, d^{10}, f^{14}$ ) đều có số cực đại  $\bar{e}$  tương đương, các  $\bar{e}$  này đều ghép đôi có spin đối song, vì vậy đối với chúng  $S = 0$ . Ngoài ra  $L = 0$ , do đó  $J = 0$ , vậy mọi cấu hình  $\bar{e}$  có vỏ kín đều chỉ có số hạng duy nhất là  ${}^1S_0$ , số hạng này là *phản từ*, không có  $\bar{e}$  độc thân. Chú ý, nếu vỏ là kín thì số hạng chỉ có thể là  ${}^1S_0$  nhưng ngược lại thì không đúng vì số hạng  ${}^1S_0$  có thể ứng với cấu hình kín cũng như không kín (ví dụ cấu hình ss, xem thí dụ 1).

② Trường hợp thiếu một số  $\bar{e}$  ở một vỏ p, d hay f (so với vỏ kín) tương đương với trường hợp có đúng số  $\bar{e}$  ấy ở vỏ đó. Thí dụ, cấu hình  $p^5$  còn thiếu 1  $\bar{e}$  p mới đầy đủ (kín), do đó  $p^5$  tương đương với  $p^1$  và cũng như  $p^1$  nó chỉ có số hạng duy nhất là  ${}^2P$ . Cấu hình  $p^4$  tương đương

với  $p^2$ , do đó cũng có 3 số hạng như  $p^2$  là  ${}^3P, {}^1D, {}^1S$ . Cũng vậy,  $d^1$  tương đương với  $d^9$ ;  $d^2$  với  $d^8$ ;  $d^3$  với  $d^7$ ;  $d^4$  với  $d^6$ .

Bảng 6.1

### Những số hạng nguyên tử của một số cấu hình $\bar{e}$

Cấu hình $\bar{e}$	Số hạng nguyên tử
$p^1, p^5$	${}^2P$
$p^2, p^4$	${}^3P, {}^1D, {}^1S$
$p^3$	${}^4S, {}^2D, {}^2P$
$d^1, d^9$	${}^2D$
$d^2, d^8$	${}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1G, {}^1S$

#### 4. Quy tắc Hun

Năm 1925, bằng thực nghiệm, Hun (F. Hund) tìm ra 3 quy tắc cho phép xác định số hạng có năng lượng thấp nhất (gọi là số hạng cơ bản) của một cấu hình  $\bar{e}$  đã cho (trong sự gần đúng Ratxen – Saodơc).

*Quy tắc Hun 1.* Số hạng có năng lượng thấp nhất của một cấu hình  $\bar{e}$  là số hạng có spin tổng  $S$  lớn nhất, tức có độ bội  $2S + 1$  lớn nhất, nói cách khác là có số lớn nhất  $\bar{e}$  độc thân có spin song song.

*Quy tắc Hun 2.* Nếu nhiều số hạng của cùng một cấu hình  $\bar{e}$  có độ bội cao nhất như nhau thì số hạng có năng lượng thấp nhất là số hạng có số lượng tử obitan tổng  $L$  lớn nhất.

Thí dụ cấu hình  $p^2$  có 3 số hạng  ${}^3P, {}^1D$  và  ${}^1S$ , số hạng  ${}^3P$  là số hạng cơ bản vì có độ bội lớn nhất (quy tắc Hun 1). Cấu hình  $d^2$  có 5 số hạng  ${}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1G, {}^1S$ , trong đó  ${}^3F$  và  ${}^3P$  có độ bội cao nhất như nhau; số hạng  ${}^3F$  là số hạng cơ bản vì có  $L = 3$  lớn hơn  $L = 1$  của số hạng  ${}^3P$ .

Trong bảng 6.1, số hạng cơ bản của mỗi cấu hình  $\bar{e}$  bao giờ cũng được viết trước tiên. Quy tắc Hun 3 sẽ xét sau.

#### 5. Bậc suy biến của số hạng nguyên tử

Tương tác đẩy tĩnh điện giữa các  $\bar{e}$  mới làm giảm chứ chưa khử hết sự suy biến của cấu hình  $\bar{e}$ . Nói chung, số hạng nguyên tử vẫn còn suy



biến. Thực vậy, ứng với  $L$  đã cho có  $2L + 1$  trạng thái của nguyên tử khác nhau về các giá trị của  $M_L$ , ứng với  $S$  đã cho có  $2S + 1$  trạng thái của nguyên tử khác nhau về các giá trị của  $M_S$ . Vậy số hạng có  $L, S$  đã cho bị suy biến  $(2L + 1)$  lần về mặt obitan và  $(2S + 1)$  lần về mặt spin, do đó bậc suy biến toàn phần của số hạng là  $(2L + 1)(2S + 1)$ . Chỉ số hạng có  $L = 0, S = 0$  mới không suy biến.

### 6. Sự tách đa tuyến. Quy tắc Hun 3

Khi tính đến  $\hat{H}_{so}$  coi như nhiễu loạn nhỏ phụ thêm, thì hạ bớt được bậc suy biến của số hạng. Do tương tác s. o. mỗi số hạng có năng lượng  $E_{LS}$  bị tách ra thành những thành phần có năng lượng  $E_{LSJ}$  gần nhau, khác nhau về các giá trị  $J$  của chúng. Tập hợp các trạng thái có năng lượng  $E_{LSJ}$  ứng với một cặp giá trị  $L, S$  đã cho gọi là một đa tuyến hay nhóm bội (multiplet). Sự tách số hạng  $E_{LS}$  thành các trạng thái  $E_{LSJ}$ , gọi là sự tách đa tuyến các mức năng lượng của nguyên tử. Chính nhờ có tương tác s.o. (tức là nhờ có spin của  $\bar{e}$ ) mới có sự tách đa tuyến và mới giải thích được cấu tạo tinh tế của các vạch quang phổ của nguyên tử (vạch đôi, vạch ba, v.v...). Quy tắc Hun 3 cho phép xác định thứ tự các mức năng lượng  $E_{SLJ}$  khi có sự tách đa tuyến.

*Quy tắc Hun 3.* Đối với số hạng có  $L, S$  đã cho, năng lượng  $E_{LSJ}$  tăng theo  $J$  khi cấu hình  $\bar{e}$  có vỏ đầy chưa quá nửa và giảm khi  $J$  tăng nếu vỏ  $\bar{e}$  đã đầy quá nửa.

Nói cách khác, thành phần đa tuyến có năng lượng thấp nhất ứng với giá trị  $J_{\min}$  khi vỏ  $\bar{e}$  đầy chưa quá nửa và ứng với giá trị  $J_{\max}$  khi vỏ  $\bar{e}$  đã đầy quá nửa.

Thí dụ, cấu hình  $p^2$  và  $p^4$  đều có số hạng  $^3P$  ( $L = 1, S = 1$ ) số hạng này có  $J = 2, 1, 0$ , do đó có 3 thành phần đa tuyến là  $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ . Khi không tính tương tác s.o. thì cả 3 trạng thái này có cùng năng lượng  $E_{LS}$  (suy biến). Khi tính đến tương tác s.o. thì có sự tách đa tuyến. Cấu hình  $p^2$  đầy chưa quá nửa (vì vỏ  $p$  chứa tối đa 6  $\bar{e}$ ). Vậy thứ tự năng lượng 3

thành phần khi có sự tách đa tuyến là  ${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2$ . Trái lại, đối với cấu hình  $p^4$  đây đã quá nửa, thứ tự năng lượng là  ${}^3P_2 < {}^3P_1 < {}^3P_0$  (ngược với trên).

*Ghi chú.* ① Trong sự gần đúng Ratxen–Saơđơc, khi chưa tính  $\widehat{H}_{so}$  thì  $\widehat{H}$  giao hoán với các toán tử  $\widehat{L}^2$ ,  $\widehat{L}_z$ ,  $\widehat{S}^2$ ,  $\widehat{S}_z$ ,  $\widehat{J}^2$ ,  $\widehat{J}_z$ , các toán tử này giao hoán với nhau đôi một. Vậy phải tồn tại những trạng thái dừng của nguyên tử trong đó năng lượng E của nguyên tử (tức số hạng nguyên tử) và các đại lượng  $|\overline{L}|$ ,  $L_z$ ,  $|\overline{S}|$ ,  $S_z$ ,  $|\overline{J}|$  và  $J_z$  của nguyên tử có trị xác định đồng thời. Vì E phụ thuộc vào L và S còn  $\overline{J} = \overline{L} + \overline{S}$  nên chỉ có 4 đại lượng độc lập, do đó có 2 cách chọn những số lượng tử đặc trưng cho nguyên tử hoặc bộ L, S,  $M_L$ ,  $M_S$  hoặc bộ L, S, J,  $M_J$ , hai bộ này tốt như nhau. Hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần của nguyên tử có thể biểu thị dưới dạng  $\Psi(L, S, M_L, M_S)$  hoặc dưới dạng  $\Psi(L, S, J, M_J)$ .

Nhưng khi tính đến  $\widehat{H}_{so}$  thì  $\widehat{H}$  đầy đủ hơn của nguyên tử gồm có  $\widehat{H}$  cộng thêm với  $\widehat{H}_{so}$ . Khi đó  $\widehat{H}$  đầy đủ chỉ giao hoán với  $\widehat{J}^2$  và  $\widehat{J}_z$ , không giao hoán với  $\widehat{L}^2$ ,  $\widehat{L}_z$ ,  $\widehat{S}^2$ ,  $\widehat{S}_z$ , do đó  $L$ , S,  $M_L$  và  $M_S$  không còn là những số lượng tử tốt nữa. Tuy nhiên, có thể chấp nhận gần đúng những số lượng tử L, S là "gần tốt" (còn  $M_L$  và  $M_S$  thì không dùng được nữa). Khi đó chỉ có thể đặc trưng nguyên tử bằng bộ 4 số lượng tử L, S, J,  $M_J$  và hàm sóng  $\bar{e}$  của nguyên tử phải biểu thị dưới dạng  $\Psi(L, S, J, M_J)$ .

② Mỗi thành phần đa tuyến  $E_{LSJ}$  vẫn còn suy biến  $2J + 1$  lần vì ứng với mỗi trị của J có  $2J + 1$  trạng thái của nguyên tử khác nhau về các trị của  $M_J$ . Có thể loại nốt được sự suy biến đó bằng cách tác dụng vào nguyên tử một từ trường ngoài. Sự tách mức do tác dụng của từ trường ngoài gọi là hiệu ứng Patsen (Paschen).

## 7. Áp dụng các quy tắc Hun để tìm số hạng cơ bản của nguyên tử hay ion nguyên tử

Dưới đây trình bày một cách đơn giản tìm trực tiếp số hạng cơ bản  $2S+1L_J$  (có năng lượng thấp nhất) của một cấu hình  $\bar{e}$  bất kì. Theo quy tắc Hun, S và L phải lớn nhất, do đó  $|M_S| = |\Sigma m_s|$  và  $|M_L| = |\Sigma m_l|$  phải cực đại.

*Thí dụ :* Tìm số hạng cơ bản của nguyên tử Fe, ion  $Fe^{2+}$  và  $Fe^{3+}$ .

Cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản của nguyên tử Fe là  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Các vỏ đều kín trừ vỏ 3d, vậy chỉ cần xét cấu hình  $3d^6$ . Ta vẽ 5 ô lượng tử  $m_l = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$  tượng trưng cho năm d-AO ứng với  $n = 3$ ,  $l = 2$ ,  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$  và xếp 6  $\bar{e}$  vào các orbital đó sao cho có nhiều  $\bar{e}$  độc thân nhất có spin song song và có  $|\Sigma m_l|$  cực đại. Kết quả được



$|M_S|_{\max} = |\Sigma m_s|_{\max} = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2$ , do đó  $S = 2$ ,  $2S + 1 = 5$ , đồng thời  $|M_L|_{\max} = |\Sigma m_l|_{\max}$ , do đó  $L = 2$  (trạng thái D), số hạng tương ứng là  ${}^5D$ . Cấu hình  $3d^6$  đây đã quá nửa, vậy  ${}^5D$  sẽ có năng lượng thấp nhất khi  $J = J_{\max} = L + S = 2 + 2 = 4$  và số hạng cơ bản của nguyên tử Fe và  ${}^5D_4$ .

Khi nguyên tử Fe mất 2  $\bar{e}$  4s, nó trở thành ion  $Fe^{2+}$ , ion này vẫn có cấu hình  $3d^6$ , do đó số hạng cơ bản của ion  $Fe^{2+}$  vẫn là  ${}^5D_4$ . Trái lại, ở ion  $Fe^{3+}$ , cấu hình  $\bar{e}$  là  $3d^5$  và để tìm thấy số hạng cơ bản của nó là  ${}^6S_{1/2}$  (cấu hình  $3d^5$  đây đúng một nửa, tức là chưa quá một nửa).

## CHƯƠNG 7

# TÍNH ĐỐI XỨNG CỦA PHÂN TỬ VÀ LÝ THUYẾT NHÓM

### 7.1. KHÁI NIỆM VỀ NHÓM

Lý thuyết nhóm là một bộ phận cơ bản của đại số có ứng dụng rộng rãi trong cấu tạo chất.

#### 1. Định nghĩa nhóm

Trong toán học, một nhóm là một tập hợp  $G$  các phân tử  $A, B, C, \dots$  kí hiệu là  $G = \{A, B, C, \dots\}$  và một luật hợp thành xác định trong  $G$  (thường là phép "nhân") thoả mãn 4 tiên đề sau đây :

a) Tích  $AB$  của hai phân tử  $A, B$  bất kì thuộc  $G$  cũng là phân tử thuộc  $G$ . Đặc biệt  $AA = A^2$  và nói chung mọi lũy thừa của  $A$ ,  $A^n = AA \dots A$  (nhân  $A$   $n$  lần với chính nó) đều là phân tử thuộc  $G$ .

b) Phép nhân trong nhóm có tính kết hợp, nghĩa là :  $(AB)C = A(BC)$  với mọi  $A, B, C$  thuộc  $G$  (do đó có thể bỏ dấu ngoặc, chỉ viết  $ABC$ ).

c) Trong nhóm có một phân tử đơn vị duy nhất, kí hiệu là  $E$  sao cho :  $AE = EA = A$  với mọi  $A$  thuộc  $G$  (đặc biệt  $EE = E$ ).

d) Mỗi phân tử  $A$  thuộc  $G$  đều có một phân tử nghịch đảo, kí hiệu là  $A^{-1}$  cũng thuộc  $G$  và sao cho :

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

*Thí dụ về nhóm :*

- Nhóm có thể chỉ gồm một phân tử là phân tử đơn vị. Thực vậy, tích của  $E$  với  $E$  là chính nó  $EE = E$ , do đó nghịch đảo của nó cũng là nó  $E^{-1} = E$ . Đối với các số, thì phân tử đơn vị là số 1. Ta có  $1.1 = 1^2 = 1$  và  $1^{-1} = 1$ ;  $1.1^{-1} = 1^{-1}.1 = 1$ .

– Các phép đối xứng của một phần tử cũng lập thành một nhóm với phép nhân là sự thực hiện hai phép đối xứng kế tiếp nhau (xem thí dụ cụ thể ở mục 7.2).

## 2. Cấp của nhóm. Nhóm hữu hạn, vô hạn, liên tục

Nhóm là *hữu hạn* hay *vô hạn* tùy theo số phần tử của nhóm là *hữu hạn* hay *vô hạn*. Số phần tử của nhóm gọi là *cấp của nhóm*. Cấp của nhóm hữu hạn thường kí hiệu là  $h$ . Nhóm vô hạn có các phần tử biến thiên liên tục, không đếm được, gọi là nhóm *liên tục*.

## 3. Nhóm giao hoán

Phép nhân trong nhóm không bắt buộc phải giao hoán, tức là nói chung  $AB \neq BA$ . Khi đó nhóm là *không giao hoán*. Nếu  $AB = BA$  đúng với mọi phần tử  $A, B$  bất kì của nhóm thì nhóm gọi là *giao hoán* hay *nhóm Aben* (Abel).

## 4. Nhóm tuần hoàn (hay nhóm xiclic)

Đây là trường hợp riêng của nhóm giao hoán hữu hạn khi mọi phần tử đều là những lũy thừa khác nhau của cùng một phần tử  $A$  nào đó :

$$A, A^2, A^3, \dots, A^{n-1}, A^n = E$$

Tập hợp các phần tử này gọi là *chu kì* của  $A$ . Số nguyên  $n$  nhỏ nhất sao cho  $A^n = E$  gọi là *cấp của phần tử A*, đồng thời cũng là cấp của nhóm tuần hoàn.

## 5. Nhóm con

Một tập hợp con của nhóm  $G$  nếu cũng làm thành nhóm đối với phép nhân của  $G$  thì gọi là *nhóm con* của  $G$ . Cùng một phần tử của nhóm  $G$  có thể thuộc nhiều nhóm con khác nhau của  $G$ . Đặc biệt, phần tử đơn vị  $E$  của nhóm  $G$  là một nhóm con của  $G$ . Nhóm  $G$  cũng được coi là nhóm con của chính nó. Những nhóm con khác  $E$  và khác  $G$  gọi là *nhóm con thực sự* của  $G$  và phải chứa  $E$ .

## 6. Phần tử tương đương (hay liên hợp). Lớp của nhóm

Hai phần tử  $A$  và  $B$  của nhóm  $G$  gọi là *tương đương* (hay *liên hợp*) với nhau, nếu trong  $G$  có phần tử  $X$  sao cho :

$$X^{-1}AX = B$$

Nếu nhân trái hai vế với  $X$ , nhân phải với  $X^{-1}$ , ta cũng được :

$$A = XB X^{-1}$$

Để chứng minh được rằng nếu  $A$  tương đương với  $B$  và  $B$  tương đương với  $C$  thì  $A$  cũng tương đương với  $C$ .

*Tập hợp mọi phần tử tương đương với nhau trong một nhóm gọi là một lớp của nhóm.*

Chú ý : mỗi phần tử của nhóm chỉ có thể thuộc một lớp.

Phần tử đơn vị  $E$  của nhóm làm thành một lớp riêng. Nếu nhóm là giao hoán (Aben) thì mỗi phần tử của nhóm cũng làm thành một lớp riêng. Vì do tính giao hoán, với  $X$  bất kì, ta có  $X^{-1}AX = X^{-1}XA = A$ . Vậy phần tử  $A$  chỉ tương đương với chính nó.

## 7. Tích trực tiếp của hai nhóm khác nhau

Cho nhóm  $G_1$  có  $h_1$  phần tử,  $G_1 = \{R_1, R_2, \dots, R_{h_1}\}$  và nhóm  $G_2$  có  $h_2$  phần tử,  $G_2 = \{S_1, S_2, \dots, S_{h_2}\}$ .

Hai nhóm đó có tính chất là mỗi phần tử của nhóm này *giao hoán* với mọi phần tử của nhóm kia và trừ phần tử đơn vị  $E$  của mỗi nhóm, các phần tử khác của nhóm này đều *khác* các phần tử của nhóm kia.

Lập những tích hai phần tử  $R_i S_j$  ( $i = 1, 2, \dots, h_1$ ;  $j = 1, 2, \dots, h_2$ ) mỗi phần tử thuộc một nhóm, tất cả có  $h_1 h_2$  tích như vậy. Tập hợp tất cả các tích  $R_i S_j$  đó làm thành một nhóm mới, kí hiệu là  $G = G_1 \times G_2$  gọi là *tích trực tiếp của 2 nhóm  $G_1$  và  $G_2$* . Mỗi nhóm  $G_1$  và  $G_2$  đều trở thành nhóm con (thực sự) của nhóm  $G_1 \times G_2$ .

## 7.2. NHỮNG YẾU TỐ ĐỐI XỨNG VÀ PHÉP ĐỐI XỨNG CỦA NHỮNG NHÓM ĐIỂM ĐỐI XỨNG

### 1. Mở đầu

Phần tử thường có những *yếu tố đối xứng* như trục đối xứng, mặt phẳng đối xứng hay một tâm đối xứng nào đó. Từ mỗi yếu tố đối xứng

có thể suy ra một số phép đối xứng nhất định. *Phép đối xứng* của phân tử là một phép biến đổi tác dụng lên phân tử làm cho phân tử đạt được cấu hình không khác với cấu hình ban đầu về mặt vật lí (ta nói là phân tử trùng với chính nó).

Tập hợp tất cả các phép đối xứng của một phân tử làm thành một nhóm với phép nhân là sự thực hiện 2 phép đối xứng kế tiếp nhau, mỗi phép đối xứng là một phần tử của nhóm. Những nhóm đó gọi là *nhóm điểm đối xứng* vì trong các phép đối xứng đó có ít nhất một điểm cố định. Mọi trục, mọi mặt phẳng đối xứng đều phải cắt nhau tại một điểm cố định và điểm này phải trùng với tâm đối xứng nếu có. Điểm đó được quy ước chọn làm gốc của hệ tọa độ.

*Phép đồng nhất*, kí hiệu là E, làm cho phân tử trở về đúng vị trí ban đầu y như là phân tử ở yên tại vị trí này, những tọa độ x, y, z của mọi điểm của phân tử đều không đổi. Phép đồng nhất E là *phần tử đơn vị* của nhóm. Nhóm điểm nào cũng phải có phần tử này, nếu không thì không thành nhóm.

## 2. Trục đối xứng $C_n$ và phép quay $C_n$

a) *Phép quay*, kí hiệu là  $C_n$ , làm quay phân tử quanh trục đối xứng (cũng kí hiệu là  $C_n$ ) một góc  $\varphi = 2\pi/n = 360^\circ/n$  sao cho phân tử trùng với chính nó. Trục quay  $C_n$  gọi là *trục cấp n*. Nếu phân tử có nhiều trục đối xứng thì trục  $C_n$  nào có n cao nhất gọi là *trục chính* và thường được chọn là trục z. Trục đối xứng  $C_n$  tạo ra n phép quay.

*Thí dụ* : Phân tử  $H_2O$  có trục đối xứng  $C_2$  (xem H. 7.2) tạo ra 2 phép quay và  $C_2$  và  $C_2^2 \equiv E$  (số 2 ở trên chỉ là thực hiện phép quay 2 lần). Phân tử  $NH_3$  có trục đối xứng  $C_3$  (xem H.7.3) tạo ra 3 phép quay  $C_3^1, C_3^2, C_3^3 \equiv E$ , trong đó nếu thực hiện liên tiếp 2 phép quay  $C_3^2$  và  $C_3^1$  ta có  $C_3^1.C_3^2 \equiv E$  nên  $C_3^2 = C_3^{-1}$ . Phân tử benzen  $C_6H_6$  có một trục đối xứng  $C_6$  và nhiều trục đối xứng khác (xem chương 2, mục II 7.4),  $C_6$  là trục chính. Trục  $C_6$  tạo ra 6 phép quay  $C_6^1, C_6^2 = C_3^1; C_6^3 = C_2^1; C_6^4 = C_3^2; C_6^5, C_6^6 \equiv E$  (trong đó  $C_6^5$  là nghịch đảo của  $C_6^1$  vì  $C_6^5.C_6^1 = E$ ).

Nói chung, nếu  $C_n^k$  có  $n$  là bội của  $k$  thì  $C_n^k = C_{n/k}^k$ .

Mặt khác  $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$  vì  $C_n^k \cdot C_n^{n-k} = C_n^n = E$ .

b) *Trục 2 phía.* Trục quay  $C_n$  gọi là *trục 2 phía* nếu phép quay  $C_n^k$  và nghịch đảo của nó, tức  $C_n^{-k}$ , thuộc cùng một lớp. Nếu trong nhóm có một mặt phẳng đối xứng chứa một trục quay nào đó thì trục này là trục 2 phía. Nếu trong nhóm có trục  $C_2 \perp$  với trục  $C_n$  thì trục  $C_n$  là trục 2 phía.

c) *Trục tương đương.* Nếu trong nhóm có phép đối xứng làm cho trục quay này biến thành trục quay kia thì những trục quay đó gọi là *tương đương* với nhau. Khi đó các phép quay cùng một góc quanh những trục tương đương thuộc cùng một lớp.

### 3. Mặt phẳng đối xứng $\sigma$ và phép phản chiếu $\sigma$

a) Điều kiện để phân tử có *mặt phẳng đối xứng*  $\sigma$  là những nguyên tử nào không nằm ngay tại mặt phẳng  $\sigma$  thì phải phân bố đối xứng so với nó và phải giống nhau từng đôi một.

*Thí dụ* phân tử  $H_2O$  có 2 mặt phẳng đối xứng  $\sigma$  và  $\sigma' \perp$  với nhau, mặt  $\sigma'$  chứa cả 3 nguyên tử của phân tử còn mặt  $\sigma$  đi qua nguyên tử oxi và chia đôi phân tử, hai nguyên tử hydro đối xứng qua mặt này (xem H.7.2).

*Phép phản chiếu* (cũng kí hiệu là  $\sigma$ ) qua mặt phẳng  $\sigma$  làm cho nguyên tử hydro ở bên này thành nguyên tử hydro ở bên kia mặt phẳng  $\sigma$ , vì 2 nguyên tử hydro giống nhau nên cấu hình thu được không khác với cấu hình ban đầu về mặt vật lí.

Nếu thực hiện liên tiếp 2 lần phép phản chiếu  $\sigma$  thì cấu hình trở về đúng cấu hình ban đầu :

$$\sigma \cdot \sigma = \sigma^2 = E \rightarrow \sigma = \sigma^{-1}$$

Vậy nghịch đảo của phép phản chiếu là chính nó.



b) *Phép phản chiếu*  $\sigma_v$ ,  $\sigma_h$  và  $\sigma_d$

*Phép phản chiếu*  $\sigma_v$  thực hiện qua *mặt phẳng*  $\sigma_v$  là *mặt phẳng chứa trục chính*. Vì trục này thường được gọi là trục z (coi như trục thẳng đứng) nên *mặt phẳng chứa trục z* được coi là *mặt phẳng thẳng đứng* (v là chữ đầu của từ vertical nghĩa là thẳng đứng).

*Phép phản chiếu*  $\sigma_h$  thực hiện qua *mặt phẳng*  $\sigma_h$  là *mặt phẳng vuông góc với trục chính*. Vì trục chính được coi là thẳng đứng nên  $\sigma_h$  coi là nằm ngang (h là chữ đầu của từ horizontal nghĩa là nằm ngang).

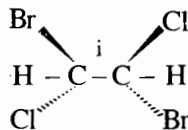
*Phép phản chiếu*  $\sigma_d$  thực hiện qua *mặt phẳng*  $\sigma_d$  là một loại *mặt*  $\sigma_v$  (chứa trục chính) và tồn tại khi phân tử có nhiều trục  $C_2$  cách đều nhau. Khi đó những *mặt phẳng*  $\sigma_v$  nào chia đôi góc giữa 2 trục  $C_2$  cạnh nhau thì gọi là *mặt phẳng*  $\sigma_d$  (d là chữ đầu của từ diagonal nghĩa là chia đôi góc). Những trường hợp khác có  $\sigma_d$ , xin xem ở dưới.

c) *Mặt phẳng tương đương*. Nếu trong nhóm có phép đối xứng làm cho *mặt phẳng đối xứng* này chuyển thành *mặt phẳng đối xứng* kia thì các *mặt phẳng* đó gọi là *tương đương* với nhau và các phép phản chiếu qua các *mặt phẳng* ấy thuộc cùng 1 lớp.

#### 4. Tâm đối xứng i và phép nghịch đảo không gian i

Nếu các nguyên tử trong phân tử phân bố đối xứng so với một điểm nào đó thì điểm này gọi là *tâm đối xứng* i.

*Thí dụ* : phân tử  $\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_2$  có tâm đối xứng i.



*Phép nghịch đảo không gian* i qua tâm i là phép phản chiếu qua tâm i. Trong phép nghịch đảo không gian i, điểm có tọa độ x, y, z (gốc của hệ tọa độ đặt ở tâm i) trở thành điểm có tọa độ  $-x, -y, -z$ . Nếu nghịch đảo 2 lần thì  $i \cdot i = i^2 = E$ , vậy  $i = i^{-1}$ , tức nghịch đảo của phép nghịch đảo không gian i là chính nó. Phân tử chỉ có thể có 1 tâm đối xứng, tại đó chỉ có 1 nguyên tử hoặc không có nguyên tử nào.

## 5. Trục quay gương $S_n$ và phép quay gương $S_n$ (hay phép quay phản chiếu $S_n$ )

Yếu tố đối xứng là *trục quay gương* cấp  $n$ , kí hiệu là  $S_n$ . *Phép quay gương*, cũng kí hiệu  $S_n$ , là thực hiện liên tiếp (theo thứ tự bất kì) phép quay một góc  $2\pi/n$  quanh một trục đi qua phân tử và phép phản chiếu qua một mặt phẳng  $\perp$  với trục đó :

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h$$

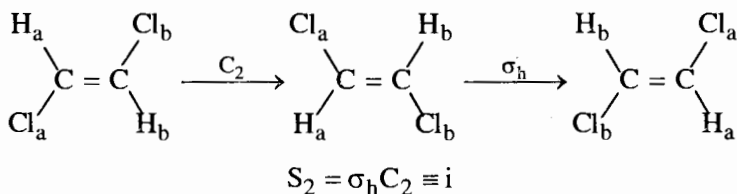
Có thể chứng minh rằng *phép quay gương  $S_2$  đồng nhất với phép nghịch đảo qua tâm đối xứng  $i$* , tâm này là giao điểm của trục  $C_2$  với mặt phẳng  $\sigma_h \perp C_2$  :

$$i \equiv S_2 = \sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h$$

Vì vậy, khi phân tử có trục  $S_2$  người ta chỉ ghi là nó có tâm đối xứng  $i$ . Thí dụ, trường hợp phân tử  $Cl_2Br_2C_2H_2$  đã nói ở trên. Người ta chỉ ghi là phân tử có trục  $S_n$  khi  $n \geq 3$ .

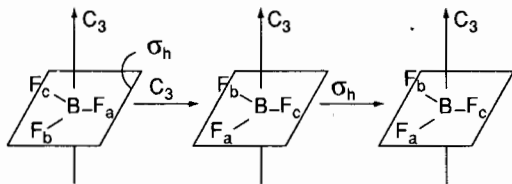
Mặt khác, cần chú ý là trong công thức  $S_n = \sigma_h C_n$ ,  $C_n$  không *bắt buộc phải là trục đối xứng* và  $\sigma_h$  cũng không *bắt buộc phải là mặt phẳng đối xứng của phân tử*.

Thí dụ trong phân tử *trans*-đicloetilen  $ClHC = CHCl$ , trục C-C không phải là trục đối xứng  $C_2$  và mặt phẳng  $\perp$  với trục C-C ở trung điểm của trục này cũng không phải là mặt phẳng đối xứng  $\sigma_h$  của phân tử. Tuy nhiên, phân tử đó vẫn có phép quay gương  $S_2 \equiv i$  thực hiện bằng phép quay phân tử  $180^\circ$  quanh trục C-C (tức phép  $C_2$  với ý nghĩa không phải là phép đối xứng khi xét riêng) và phép phản chiếu qua mặt phẳng nói trên (cũng với ý nghĩa tương tự) :



Như đã nói, đối với trường hợp này, người ta chỉ ghi là phân tử có phép nghịch đảo qua tâm đối xứng i.

Tất nhiên khi phân tử có trục đối xứng  $C_n$  và mặt phẳng đối xứng  $\sigma_h \perp C_n$  thì bắt buộc phải có  $S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h$ , ta nói *trục đối xứng  $C_n$  đồng thời là trục  $S_n$* . Thí dụ,  $BF_3$  (hoặc  $BCl_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ) có trục đối xứng  $C_3$  và mặt đối xứng  $\sigma_h \perp C_3$ , khi đó trục  $C_3$  đồng thời là trục  $S_3$  (H. 7.1).



Hình 7.1. -  $BF_3$  có phép quay gương  $S_3 = \sigma_h C_3$ .

Theo định nghĩa  $S_n = \sigma_h C_n$ , nếu thực hiện phép quay gương  $S_n$  n lần ta có :

$$S_n^n = \sigma_h^n C_n^n = \sigma_h^n \quad (\text{vì } C_n^n = E)$$

do đó :

- nếu  $n$  chẵn,  $\sigma_h^n = E$  và  $S_n^n = E$

- nếu  $n$  lẻ,  $\sigma_h^n = \sigma_h$  và  $S_n^n = \sigma_h$ .

Như vậy, chỉ khi  $n$  chẵn ( $n = 2, 4, 6, \dots$ ) thì  $n$  lần quay gương mới làm cho phân tử trở về đúng vị trí ban đầu. Còn nếu  $n$  là lẻ thì  $n$  lần quay gương tương đương với một phép phản chiếu đơn giản qua một mặt phẳng thẳng góc với trục quay.

*Ghi chú* : Trong tích  $AB$  của 2 phép đối xứng  $A$  và  $B$ , phép  $A$  viết trước thực hiện sau, phép  $B$  viết sau thực hiện trước. Nói chung  $AB \neq BA$ , tức là 2 phép  $A$  và  $B$  không giao hoán. Tuy nhiên, có những phép đối xứng giao hoán. Thí dụ :

①  $\sigma_h C_n = C_n \sigma_h = S_n$  đã nói ở trên.

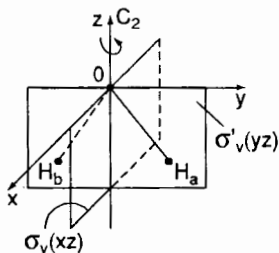
② Hai phép quay quanh cùng một trục :  $C(\varphi)C(\varphi') = C(\varphi')C(\varphi) = C(\varphi + \varphi')$ ,  $\varphi$  và  $\varphi'$  là những góc quay bất kì.

③ Hai phép phản chiếu  $\sigma$  và  $\sigma'$  qua những mặt phẳng  $\sigma$  và  $\sigma' \perp$  nhau :  $\sigma\sigma' = \sigma'\sigma = C_2$  nếu mặt  $\sigma \perp$  mặt  $\sigma'$  (trường hợp nhóm  $C_{2v}$ ).

## 6. Các phép đối xứng của một phân tử lập thành một nhóm

Mỗi cấu trúc phân tử đều có một số yếu tố đối xứng, do đó có một số phép đối xứng nhất định. Tập hợp các phép đối xứng ấy thoả mãn 4 tiên đề của nhóm và lập thành một nhóm.

*Thí dụ 1.* Phân tử  $H_2O$  (H.7.2) có một trục đối xứng  $C_2$  (trùng với trục  $z$ ) tạo ra 2 phép quay  $C_2$  và  $C_2^2 \equiv E$ , có 2 mặt phẳng đối xứng  $\sigma$  và  $\sigma' \perp$  nhau và chứa trục  $C_2$ , tạo ra phép phản chiếu  $\sigma_v(xz)$  và  $\sigma_v(yz)$ . Các phép đối xứng này lập nên nhóm  $C_{2v}$  :



Hình 7.2 – Các yếu tố đối xứng của phân tử  $H_2O$

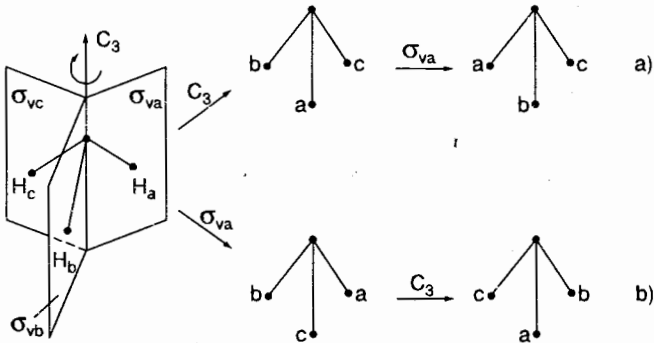
$$C_{2v} = \{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$$

Lập tích từng cặp các phép đối xứng của nhóm. Thí dụ  $C_2\sigma_v = \sigma_v'$ , phép  $\sigma_v'$  thực hiện trước  $C_2$ , kết quả là tương đương với phép  $\sigma_v'$ . Kết quả tích của từng cặp hai phép đối xứng lập thành *bảng nhân* của nhóm  $C_{2v}$  (xem bảng 7.1) với quy ước các phép đối xứng ở hàng đầu thực hiện trước, các phép đối xứng ở cột đầu thực hiện sau. Độc giả thử lại sẽ thấy 4 phép đối xứng này thoả mãn 4 tiên đề của nhóm. Các phép đối xứng của nhóm  $C_{2v}$  *giao hoán* với nhau nên nhóm  $C_{2v}$  là nhóm giao hoán (Aben). Như đã nói ở 7.1, trong nhóm giao hoán, mỗi phép đối xứng là một lớp.

Bảng nhân của nhóm  $C_{2v}$

Phép đối xứng thực hiện sau	Phép đối xứng thực hiện trước			
	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
E	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$C_2$	$C_2$	E	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$	E	$C_2$
$\sigma_v'$	$\sigma_v'$	$\sigma_v$	$C_2$	E

Thí dụ 2. Phân tử  $NH_3$  có trục đối xứng  $C_3$  tạo ra 3 phép đối xứng  $C_3^1, C_3^2, C_3^3 \equiv E$ , có 3 mặt phẳng đối xứng  $\sigma_v$  chứa trục  $C_3$  tạo ra 3 phép phản chiếu  $\sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}$  (H. 7.3) (ta kí hiệu các nguyên tử H của  $NH_3$  là  $H_a, H_b, H_c$  nằm trên mặt phẳng đối xứng tương ứng  $\sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}$ ). Các phép đối xứng đó lập nên nhóm  $C_{3v}$ .



Hình 7.3 -  $NH_3$  (a)  $C_3$  thực hiện trước  $\sigma_{va} : \sigma_{va} C_3 = \sigma_{vb}$

(b)  $\sigma_{va}$  thực hiện trước  $C_3 : C_3 \cdot \sigma_{va} = \sigma_{vc}$

$$C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, \sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}\}$$

H 7.3. trình bày cách thực hiện hai phép  $C_3$  và  $\sigma_{va}$  liên tiếp theo thứ tự khác nhau được kết quả khác nhau :

Bảng nhân của nhóm  $C_{3v}$ 

Phép đối xứng thực hiện sau	Phép đối xứng thực hiện trước					
	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$
E	E	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	E	$\sigma_{vc}$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$
$C_3^2$	$C_3^2$	E	$C_3$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_{va}$
$\sigma_{va}$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	E	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vb}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_{va}$	$C_3^2$	E	$C_3$
$\sigma_{vc}$	$\sigma_{vc}$	$\sigma_{va}$	$\sigma_{vb}$	$C_3$	$C_3^2$	E

$C_3\sigma_{va} = \sigma_{vc}$ ;  $\sigma_{va}C_3 = \sigma_{vb}$  (Chú ý : trong tích  $\sigma_{va}C_3$ ,  $C_3$  thực hiện trước,  $\sigma_{va}$  thực hiện theo mặt phẳng  $\sigma_{va}$  ban đầu). Kết quả tích của từng cặp hai phép đối xứng lập thành *bảng nhân* của nhóm  $C_{3v}$  (bảng 7.2), các phép đối xứng của nhóm  $C_{3v}$  thoả mãn 4 tiên đề của nhóm, đa số chúng không giao hoán với nhau nên nhóm  $C_{3v}$  là nhóm không Aben.

Dùng phép liên hợp phân tử có thể dễ dàng chứng minh được rằng nhóm  $C_{3v}$  chia thành 3 lớp: E;  $C_3$ ,  $C_3^2$ ; và  $\sigma_{va}$ ,  $\sigma_{vb}$ ,  $\sigma_{vc}$ . Thí dụ, ta lấy tất cả các phân tử của nhóm để dùng trong phép liên hợp và để chứng minh  $C_3$  và  $C_3^2$  hợp thành một lớp :

$$E^{-1} C_3 E = E C_3 E = C_3;$$

$$C_3^{-1} C_3 C_3 = C_3;$$

$$(C_3^2)^{-1} C_3 C_3^2 = C_3 C_3 C_3^2 = C_3;$$

$$\sigma_{va}^{-1} C_3 \sigma_{va} = \sigma_{va} C_3 \sigma_{va} = C_3^2;$$

$$\sigma_{vb}^{-1} C_3 \sigma_{vb} = \sigma_{vb} C_3 \sigma_{vb} = C_3^2;$$

$$\sigma_{vc}^{-1} C_3 \sigma_{vc} = \sigma_{vc} C_3 \sigma_{vc} = C_3^2;$$

Qua các phép đó chỉ có  $C_3$  và  $C_3^2$  tương đương với nhau, nên  $C_3, C_3^2$  lập thành một lớp. Cũng làm tương tự sẽ chứng minh được  $\sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}$  liên hợp với nhau, lập thành 1' lớp. Riêng  $E$  là một lớp. Ta viết  $C_{3v} : E, 2C_3, 3\sigma_v$ , hệ số 2 đứng trước  $C_3$  có nghĩa là lớp đại diện bởi  $C_3$  có 2 phần tử tương đương là  $C_3$  và  $C_3^2$ , hệ số 3 đứng trước  $\sigma_v$  có nghĩa là lớp đại diện bởi  $\sigma_v$  có 3 phần tử tương đương là  $\sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}$ .

*Ghi chú:* Trong thực tế, cách vừa nêu trên ít dùng. Để chia một nhóm thành lớp, chỉ cần chú ý mỗi phép  $E, i$  và  $\sigma_h$  bao giờ cũng là một lớp riêng. Đối với các phần tử khác, người ta vận dụng khái niệm trục 2 phía, trục tương đương và mặt phẳng tương đương.

Thí dụ đối với nhóm  $C_{3v}$ , trục  $C_3$  là trục 2 phía vì nó được chứa trong các mặt  $\sigma_v$ , vậy phép quay  $C_3$  và  $C_3^2$  thuộc cùng một lớp. Phép quay  $C_3$  làm cho các mặt  $\sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}$  biến đổi mặt phẳng này thành mặt phẳng kia, vậy các mặt phẳng đó là tương đương và các phép phản chiếu  $\sigma_{va}, \sigma_{vb}, \sigma_{vc}$  thuộc cùng một lớp.

### 7.3. PHÂN LOẠI NHÓM ĐIỂM ĐỐI XỨNG

Phân tử không thẳng thuộc các nhóm hữu hạn. Phân tử thẳng thuộc các nhóm liên tục.

#### 1. Các nhóm hữu hạn không có đối xứng cao đặc biệt

a) Nhóm  $C_n$  (xíclic). Nếu phân tử chỉ có một trục đối xứng  $C_n$  thì nó thuộc nhóm  $C_n$ .

– Nhóm  $C_1$  chỉ có phép quay  $C_1^1 = E$  (quay quanh trục một góc  $2\pi$ ). Tất cả các phân tử không đối xứng thuộc nhóm  $C_1$ ;  $C_1 = \{E\}$ .

– Nhóm  $C_2$  có hai phép đối xứng  $C_2^1$  và  $C_2^2 = E$ ;  $C_2 = \{E, C_2\}$ . Thí dụ phân tử  $\text{CH}_2\text{CCl}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ .

b) Nhóm  $C_{nv}$  (giao hoán khi  $n \leq 2$ , không giao hoán khi  $n \geq 3$ ). Phân tử có một trục đối xứng  $C_n$  và  $n$  mặt phẳng đối xứng  $\sigma_v$  cách đều nhau thì thuộc nhóm  $C_{nv}$ . Khi  $n$  lẻ (3 hay 5) thì tất cả các mặt  $\sigma_v$  tương đương với nhau và các phép  $\sigma_v$  thuộc cùng 1 lớp.

- Nhóm  $C_{1v} \equiv C_s$ . Chỉ có phép đối xứng  $\sigma_v$  và phép đồng nhất  $E$ ,  $C_{1v} \equiv C_s = \{E, \sigma_v\}$ . Các phân tử phẳng không đối xứng thuộc nhóm  $C_{1v}$ .  
Thí dụ  $C_2H_2ClBr$ .

- Nhóm  $C_{2v}$  (đã xét ở trên). Thí dụ: phân tử  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $HCHO$  (fomandehit), *cis*-butadien.

- Nhóm  $C_{3v}$  (đã xét ở trên). Thí dụ phân tử  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $CHCl_3$ .

Ngoài ra còn có các nhóm  $C_{4v}$ ,  $C_{5v}$ ,  $C_{6v}$ . Đối với  $C_{4v}$  và  $C_{6v}$ , cứ hai mặt phẳng cạnh nhau thì một giữ nguyên kí hiệu  $\sigma_v$  và một đổi thành  $\sigma_d$ . Loại giữ nguyên kí hiệu  $\sigma_v$  tương đương với nhau và loại đổi thành  $\sigma_d$  cũng tương đương với nhau.

c) Nhóm  $C_{nh}$  (giao hoán). Phân tử có một trục đối xứng  $C_n$  và một mặt phẳng  $\sigma_h \perp C_n$  (cộng thêm 1 tâm  $i$  nếu  $n$  chẵn) thì thuộc nhóm  $C_{nh}$ . Nhóm  $C_{nh}$  là tích trực tiếp

$$C_{nh} = C_n \times C_s \text{ nếu } n \text{ lẻ } (n = 3, 5)$$

$$C_{nh} = C_n \times C_i \text{ nếu } n \text{ chẵn } (n = 2, 4, 6)$$

Nhóm  $C_i \equiv S_2$  sẽ xét ở nhóm  $S_{2n}$  dưới đây.

- Nhóm  $C_{1h} \equiv C_{1v} \equiv C_s$ : có một trục  $C_1$  và một mặt  $\sigma$ , mặt phẳng này có thể coi là chứa trục  $C_1$  (khi đó là nhóm  $C_{1v}$ ) hay thẳng góc với trục  $C_1$  (khi đó là nhóm  $C_{1h}$ ) đều được vì  $C_1$  là tùy ý.

- Nhóm  $C_{2h}$  có một trục  $C_2 + 1$  mặt  $\sigma_h \perp C_2 + 1$  tâm  $i$ .  $C_{2h} = \{E, C_2, i, \sigma_h\}$  có 4 phép đối xứng, mỗi phép là 1 lớp. Thí dụ phân tử *trans*-dicloetilen  $ClHC = CHCl$ .

d) Nhóm  $S_{2n}$  là loại nhóm xiclic có 1 trục quay gương cấp chẵn  $S_{2n}$ ; nếu  $2n = 4p + 2$  với  $p = 0, 1, 2$  thì có thêm một tâm đối xứng  $i$  (thí dụ ở nhóm  $S_2$  và  $S_6$ ). Có những nhóm  $S_2, S_4, S_6, \dots$ , đáng chú ý là  $S_2$ .



- Nhóm  $S_2 \equiv C_i$  vì chỉ có phép nghịch đảo không gian  $i$  và phép đồng nhất  $E = i^2$ ;  $S_2 = \{E, i\}$ .

e) Nhóm  $D_n$  (giao hoán nếu  $n = 2$ , không giao hoán nếu  $n \geq 3$ ). Nhóm  $D_n$  có 1 trục  $C_n + n$  trục  $C_2 \perp C_n$  và cách đều nhau, những trục  $C_2$  này thường được phân biệt bằng dấu phẩy để chỉ ra rằng chúng không phải là  $C_n^{(z)}$ . Nếu  $n$  lẻ, tất cả các trục  $C_2$  đều tương đương với nhau. Nếu  $n$  chẵn, các trục  $C_2$  chia làm 2 loại: loại có một dấu phẩy,  $C_2$  tương đương với nhau và loại 2 dấu phẩy.  $C_2''$  cũng tương đương với nhau.

-Nhóm  $D_1$  có 1 trục  $C_1 + 1$  trục  $C_2 \perp C_1$ , tức là nhóm  $C_2$ , nên không xếp vào  $D_n$ .

- Nhóm  $D_2$  có 1 trục  $C_2$  được chọn làm trục  $z$  (thẳng đứng) + 2 trục  $C_2$  khác là những trục  $C_2^{(x)}$  và  $C_2^{(y)}$  thẳng góc với nhau và với trục  $C_2^{(z)}$ ;  $D_2 = \{E, C_2^{(z)}, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}\}$

Thí dụ các phân tử loại diphenyl.

f) Nhóm  $D_{nd}$  (không giao hoán). Nhóm  $D_{nd}$  có 1 trục  $C_n + n$  trục  $C_2 \perp C_n$  và cách đều nhau (như ở nhóm  $D_n$ ) +  $n$  mặt  $\sigma_d$  cắt nhau tại trục  $C_n$  và làm thành các mặt phân giác của các trục  $C_2$  cạnh nhau. Điều quan trọng nhất ở nhóm  $D_{nd}$  là trục  $C_n$  đồng thời là trục  $S_{2n}^i$  có nghĩa là trục quay gương có cấp gấp đôi cấp của trục  $C_n$ . Có những nhóm  $D_{2d}$ ,  $D_{3d}$ ,  $D_{4d}$ ,  $D_{5d}$ ,  $D_{6d}$ , theo định nghĩa không có nhóm  $D_{1d}$ .

Thí dụ: Phân tử allen  $CH_2 = C = CH_2$  (hai mặt phẳng của hai nhóm  $CH_2$  vuông góc với nhau) thuộc nhóm  $D_{2d}$ . Dạng đối của etan  $C_2H_6$  thuộc nhóm  $D_{3d}$ .

g) Nhóm  $D_{nh}$  (giao hoán nếu  $n = 2$ , không giao hoán nếu  $n \geq 3$ ). Nhóm  $D_{nh}$  có 1 trục  $C_n + n$  trục  $C_2 \perp C_n + 1$  mặt  $\sigma_h$  (cộng thêm 1 tâm  $i$  nếu  $n$  chẵn). Trục  $C_n$  đồng thời là trục  $S_n$ . Nhóm  $D_{nh}$  là tích trực tiếp:

$$D_{nh} = D_n \times C_s \text{ nếu } n \text{ lẻ}$$

$$D_{nh} = D_n \times C_i \text{ nếu } n \text{ chẵn}$$

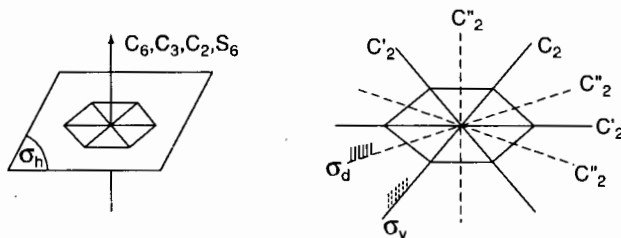
Có những nhóm  $D_{2h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{5h}$ ,  $D_{6h}$ , còn nhóm  $D_{1h}$  thì đồng nhất với nhóm  $C_{1v} \equiv C_{1h} \equiv C_s$ .

– Nhóm  $D_{2h}$ . Thí dụ phân tử etilen  $C_2H_4$ , tetracloetilen  $C_2Cl_4$ , naphtalen, điboran...

– Nhóm  $D_{3h}$ . Thí dụ mọi phân tử phẳng, đối xứng dạng  $AB_3$  như bo triflorua  $BF_3$  hoặc những ion  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ; dạng khuất của etan  $C_2H_6$ ; phân tử song tháp tam giác như  $PCl_5$ ...

– Nhóm  $D_{4h}$ . Thí dụ các phân tử dạng song tháp tứ giác; ion phức  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$  hay dạng vuông phẳng:  $XeF_4$ ,  $[AuCl_4]^-$ ,  $[PtCl_4]^-$  v.v...

– Nhóm  $D_{6h}$ . Thí dụ phân tử benzen



Hình 7.4 - Các yếu tố đối xứng của phân tử benzen  $C_6H_6$  (nhóm  $D_{6h}$ )

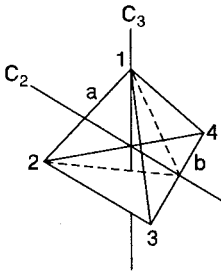
## 2. Các nhóm hữu hạn có đối xứng cao đặc biệt

Những nhóm có nhiều trục đối xứng cao  $C_n$  với  $n \geq 3$  có thể suy ra từ những phép biến đổi của hình tứ diện (tétraèdre), bát diện (octaèdre) và nhị thập diện (icosaèdre). Do đó ta có 3 loại nhóm là nhóm tứ diện  $T$ , nhóm bát diện  $O$  và nhóm nhị thập diện  $I$ . Sự tổ hợp những nhóm này với những mặt  $\sigma_d$  và  $\sigma_h$  cho những nhóm  $T_d$ ,  $T_h$ ,  $O_h$  và  $I_h$ . Các nhóm  $T$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ ,  $O$  và  $O_h$  được gọi là *nhóm điểm lập phương* vì cũng có thể suy ra từ những phép biến đổi của hình lập phương. Tất cả chúng đều là những *nhóm không giao hoán*. Quan trọng nhất đối với việc nghiên cứu phân tử và phức chất là nhóm  $T_d$  và  $O_h$ . Nhóm  $I_h$  ít gặp.

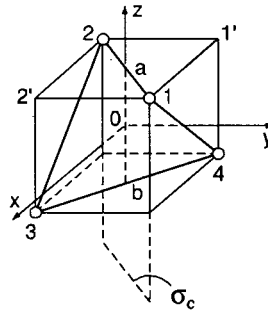
a) *Nhóm T* (nhóm tứ diện đều). Nhóm T là nhóm gồm tất cả các phép quay làm hình tứ diện đều trùng với chính nó. Có 4 trục  $C_3$ , mỗi trục đi qua một đỉnh của tứ diện đều và tâm của mặt đối diện + 3 trục  $C_2$ , mỗi trục đi qua trung điểm của hai cạnh đối diện (H.7.5).

b) *Nhóm  $T_d$* . Nếu thêm 6 mặt  $\sigma_d$  vào các yếu tố đối xứng của nhóm T (4 trục  $C_3$  + 3 trục  $C_2$ ) sẽ được nhóm  $T_d$ .

Mỗi mặt  $\sigma_d$  đó đi qua một cạnh và trung điểm của cạnh đối diện của tứ diện đều. Thí dụ trên H.7.5, mặt  $\sigma_d$  đó đi qua cạnh 12 và trung điểm b của cạnh 34. Mỗi mặt  $\sigma_d$  chứa 2 trục  $C_3$  và 1 trục  $C_2$ .



Hình 7.5 - Tứ diện đều



Hình 7.6 - Hình tứ diện đều suy ra từ hình lập phương

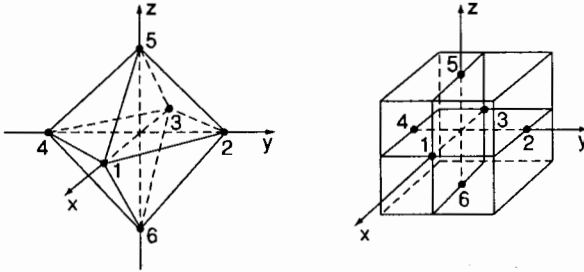
Hình tứ diện đều có thể suy ra từ hình lập phương (H.7.6) bằng cách lấy 2 đỉnh 1 và 2 trên đường chéo của mặt trên hình lập phương và 2 đỉnh 3 và 4 trên đường chéo ngược của mặt đối diện. Mặt phẳng đi qua đường chéo 1 2 và tâm O và chứa trục z (là một trục  $C_2$ ) là một mặt  $\sigma_d$ .

Một mặt  $\sigma_d$  khác đi qua những đường chéo 1 2 và 3 4 và tâm O cũng chứa trục z. Hai mặt  $\sigma_d$  đó vuông góc nhau và cắt nhau tại trục z. Một cách tương tự, ta cũng được 2 mặt  $\sigma_d$  khác vuông góc nhau và cắt nhau tại trục x và 2 mặt  $\sigma_d$  nữa vuông góc nhau và cắt nhau tại trục y.

Mỗi trục cấp hai  $C_2$  đồng thời cũng là một trục quay gương cấp bốn  $S_4$  (giống như điều xảy ra ở nhóm  $D_{2d}$ ).

Thí dụ metan  $\text{CH}_4$ , cacbon tetraclorea  $\text{CCl}_4$ , ion  $\text{NH}_4^+$  thuộc nhóm  $T_d$ .

c) *Nhóm O* (bát diện đều). Nhóm O là nhóm gồm tất cả các phép quay làm cho hình bát diện đều trùng với chính nó (H.7.7).



Hình 7.7 - Hình bát diện đều suy ra từ hình lập phương bằng cách đặt 6 đỉnh 1, 2, 3, 4, 5, 6 của bát diện đều tại tâm 6 mặt của hình lập phương

Nhóm O có 3 trục  $C_4 + 4$  trục  $C_3 + 6$  trục  $C_2$  :

- 3 trục  $C_4$  (là những trục x, y, z) vuông góc nhau đi qua tâm của hai mặt đối diện của hình lập phương, mỗi trục  $C_4$  đồng thời là trục  $C_2$ .

- 4 trục  $C_3$ , mỗi trục  $C_3$  là một đường chéo của hình lập phương (như ở tứ diện đều).

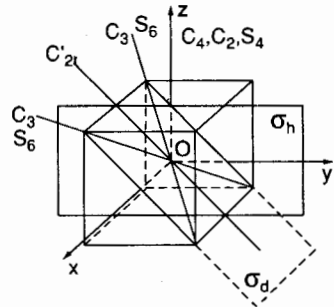
- 6 trục  $C_2'$ , mỗi trục  $C_2'$  đi qua trung điểm hai cạnh đối diện của hình lập phương.

#### 4. Nhóm $O_h$

Nhóm  $O_h$  là tích trực tiếp của nhóm O với nhóm  $C_i$  :

$$O_h = O \times C_i$$

Nhóm  $O_h$  có các yếu tố đối xứng sau :



Hình 7.8 - Những yếu tố đối xứng của nhóm O (chỉ có các trục quay) và của nhóm  $O_h$  (có thêm các trục quay gương, các mặt  $\sigma_d$ ,  $\sigma_h$  và tâm đối xứng i)

– Các yếu tố đối xứng như nhóm  $O$  (3 trục  $C_4$  đồng thời là trục  $C_2 + 4$  trục  $C_3 + 6$  trục  $C_2'$ ). Ngoài ra có thêm:

– 3 mặt  $\sigma_h$ , mỗi mặt chứa 2 trục  $C_4$  và thẳng góc với trục  $C_4$  thứ ba (H.7.8).

– 6 mặt  $\sigma_d$ , mỗi mặt đi qua hai cạnh đối diện của hình lập phương và chứa 2 trục  $C_3$  và 1 trục  $C_2'$ .

– 1 tâm đối xứng  $i$ . Mỗi trục  $C_4$  đồng thời là trục  $S_4$ , mỗi trục  $C_3$  đồng thời là trục  $S_6$ .

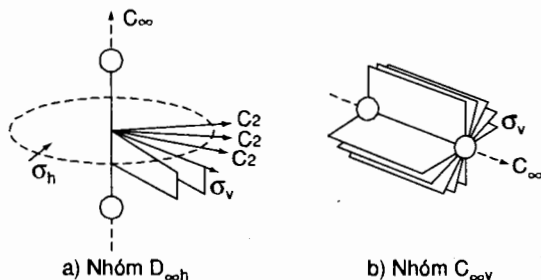
*Thí dụ* :  $SF_6$ , ion phức  $[PtCl_6]^{2-}$  thuộc nhóm  $O_h$ .

### 3. Những nhóm liên tục

Các phân tử thẳng thuộc những *nhóm liên tục* là trường hợp riêng của  $C_{nv}$  và  $D_{nh}$  khi  $n \rightarrow \infty$ , do đó kí hiệu là  $C_{\infty v}$  và  $D_{\infty h}$ . Trục của phân tử thẳng là trục đối xứng cấp vô hạn  $C_{\infty}$ , nghĩa là phân tử có thể quay quanh trục một góc bất kỳ  $\varphi = 360^\circ/n$  với  $n$  tùy ý, mà vẫn trùng với chính nó. Các nhóm đó đều không Aben.

a) *Nhóm  $C_{\infty v}$* . Nhóm  $C_{\infty v}$  là kết quả tổ hợp trục đối xứng cấp vô hạn  $C_{\infty}$  với một số vô hạn mặt  $\sigma_v$  cắt nhau tại trục  $C_{\infty}$  (H.7.9b).

Nhóm  $C_{\infty v}$  gồm những phân tử 2 nguyên tử dị hạch (khác nhân) như  $CO$ ,  $HCl$  và những phân tử thẳng nhiều nguyên tử không có tâm đối xứng như  $HCN$ .



Hình 7.9

b) *Nhóm  $D_{\infty h}$* . Nhóm  $D_{\infty h}$  có 1 trục  $C_{\infty}$ , 1 mặt  $\sigma_h$  vuông góc với  $C_{\infty}$  và một số vô hạn trục  $C_2$  nằm trong mặt  $\sigma_h$  và thẳng góc với trục  $C_{\infty}$ . Những yếu tố đối xứng đó làm phát sinh thêm một tâm đối xứng  $i$  và một số vô hạn mặt  $\sigma_v$  cắt nhau tại  $C_{\infty}$  (Hình 7.9a). Nhóm  $D_{\infty h}$  gồm những phân tử 2 nguyên tử đồng hạch (cùng nhân) như  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  và những phân tử thẳng nhiều nguyên tử có tâm đối xứng như  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ . Nhóm  $D_{\infty h}$  là tích trực tiếp của nhóm  $C_{\infty v}$  với nhóm  $C_i$  :

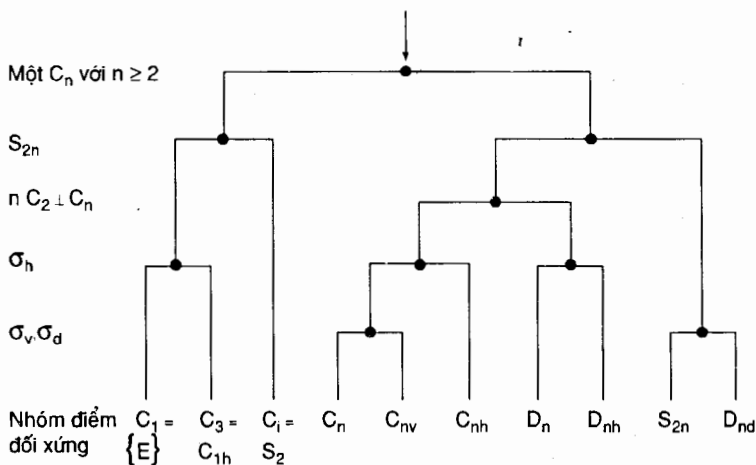
$$D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$$

#### 4. Angorit xác định nhóm điểm của một phân tử

Muốn biết một phân tử thuộc nhóm điểm đối xứng nào một cách nhanh và dễ, có thể dùng bảng angorit sau đây (H.7.10) (trong bảng angorit này không ghi các nhóm điểm  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $T_d$  và  $O_h$ , vì việc xác định chúng rất dễ) :

*Cách dùng bảng angorit*

Theo mũi tên đi từ trên xuống dưới, đến các điểm • ở ngã ba, so phân tử đang xét với yếu tố đối xứng ghi ở cùng hàng phía bên trái, nếu có yếu tố đối xứng ấy thì đi sang phải, nếu không thì đi sang trái. Cuối cùng sẽ xác định được nhóm điểm đối xứng của phân tử đang xét.



Hình 7.10 - Angorit xác định nhóm điểm của phân tử

Bảng angorit này được xây dựng trên nguyên tắc dùng số nhỏ nhất yếu tố đối xứng (đủ để xác định nhóm điểm đối xứng của phân tử) nên khi dùng bảng này có thể bỏ qua một số yếu tố đối xứng. Thí dụ, nhóm  $D_{nd}$  có 1 trục  $C_n$  ( $n \geq 2$ ) đồng thời là  $S_{2n}$  và có  $n$  mặt  $\sigma_d$ , những yếu tố đó đủ phân biệt nó với các nhóm khác, do đó có thể bỏ qua việc nó còn có  $n$  trục  $C_2 \perp C_n$ .

*Thí dụ* : Xác định nhóm điểm đối xứng của phân tử  $NH_3$ . Phân tử  $NH_3$  có 1 trục  $C_3$ , 3 mặt  $\sigma_v$ . Dựa vào bảng angorit, theo mũi tên đi xuống đều rẽ trái, chỉ rẽ phải ở "Một  $C_n$  với  $n \geq 2$ " và " $\sigma_v, \sigma_d$ ", cuối cùng đến  $C_{3v}$ , vì  $C_n = C_3$  nên nhóm điểm đối xứng của  $NH_3$  là  $C_{3v}$ .

## 7.4 ☆. MA TRẬN

### 1. Một số định nghĩa

– *Ma trận* là một bảng các phân tử (thực hay phức) xếp thành hàng (hoặc dòng) và cột như sau:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

Phân tử  $a_{ij}$  (hay  $A_{ij}$ ) là phân tử ở hàng thứ  $i$ , cột thứ  $j$  của ma trận  $A$ . Chúng có thể là những số, hàm số hay tích phân, v.v...

– Nếu  $m = n$ , ta có *ma trận vuông cấp  $n$* ; số hàng hay số cột của ma trận vuông gọi là *cấp* của ma trận. Những phân tử có chỉ số hàng và cột như nhau  $a_{ii}$  ( $a_{11}, a_{22}, \dots, a_{nn}$ ) gọi là *phần tử chéo* và làm thành *đường chéo chính* của ma trận vuông.

– Nếu  $m = n = 1$ , đó là *ma trận cấp 1*, chỉ có một phân tử.

– *Vết của ma trận vuông*  $A$ , kí hiệu là  $SpA$  (tiếng Đức Spur là vết) là tổng các phần tử chéo:

$$SpA = \sum_i a_{ii}$$

– Nếu  $n = 1$  và  $m \geq 2$ , đó là *ma trận cột* ;

– Nếu  $m = 1$  và  $n \geq 2$ , đó là *ma trận hàng*.

– *Ma trận chéo* là ma trận vuông chỉ có các phần tử chéo khác không, các phần tử còn lại bằng 0.

– *Ma trận đơn vị*, kí hiệu là  $E$  hoặc  $I$  là ma trận chéo mà các phần tử chéo đều bằng 1.

– *Ma trận chuyển vị* của ma trận  $A$ , kí hiệu là  $\tilde{A}$ , là ma trận thu được từ  $A$  bằng cách đổi hàng thành cột theo thứ tự đã cho, thí dụ:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 3 & 1 \\ 0 & 4 & 6 \\ 7 & 1 & 8 \end{pmatrix}, \quad \tilde{A} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 7 \\ 3 & 4 & 1 \\ 1 & 6 & 8 \end{pmatrix}$$

Trong phép chuyển vị, vết của ma trận không đổi:  $\text{Sp}A = \text{Sp}\tilde{A}$ . Nếu  $A$  là ma trận hàng thì  $\tilde{A}$  là ma trận cột và ngược lại.

## 2. Một số phép toán trên ma trận

a) *Tổng (thường) của 2 ma trận*  $A$  và  $B$  có dạng như nhau là ma trận thu được bằng cách cộng các phần tử tương ứng của  $A$  và  $B$ . Thí dụ:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} + b_{11} & a_{12} + b_{12} \\ a_{21} + b_{21} & a_{22} + b_{22} \end{pmatrix}$$

b) *Tổng trực tiếp của hai hay nhiều ma trận vuông*. Nếu từ 2 hay nhiều ma trận vuông  $A_1, A_2, \dots$  cùng cấp hay khác cấp, ta lập ma trận vuông lớn  $A$  có dạng :

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & & & 0 \\ & \boxed{A_2} & & \\ & & & \\ 0 & & & \end{pmatrix}$$

thì  $A$  gọi là *tổng trực tiếp* của  $A_1, A_2, \dots$  và viết là  $A = A_1 \oplus A_2 \oplus \dots$ . Ma trận  $A$  cũng gọi là *ma trận giả chéo* hay *ma trận chia khối chéo* (chú ý



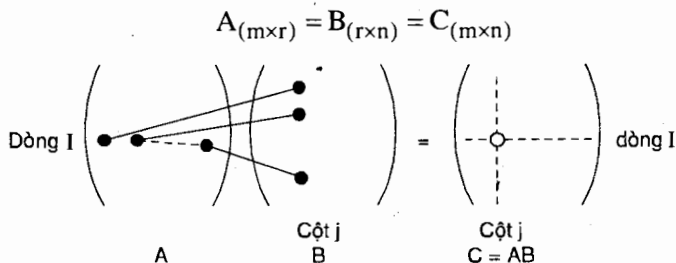
ma trận chéo là trường hợp riêng của ma trận giả chéo). Khi không sự nhầm với tổng thường thì có thể bỏ vòng tròn ở dấu  $\oplus$  của tổng trực tiếp.

c) Tích của 2 ma trận

– Tích  $AB$  của 2 ma trận  $A$  và  $B$  chỉ thực hiện được nếu số cột của  $A$  đứng trước bằng số hàng của  $B$  đứng sau trong tích. Khi đó tích của ma trận<sup>(1)</sup>  $A_{(m \times r)}$  với ma trận  $B_{(r \times n)}$  là ma trận  $C_{(m \times n)}$  mà các phần tử  $C_{ij}$  của nó có dạng:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^r a_{ik}b_{kj} = a_{i1}b_{1j} + a_{i2}b_{2j} + \dots + a_{ir}b_{rj}$$

Nghĩa là để được phần tử ở hàng  $i$  cột  $j$  của tích  $C = AB$  phải nhân tuần tự những phần tử hàng  $i$  của  $A$  với những phần tử tương ứng thuộc cột  $j$  của  $B$  rồi cộng các tích thu được (xem H.7.11). Chú ý ma trận  $C = AB$  có số hàng bằng số hàng của  $A$  và có số cột bằng số cột của  $B$ :



Hình 7.11 - Quy tắc nhân 2 ma trận  $A$  và  $B$

Thí dụ: Cho 2 ma trận  $A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  và  $B = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  tìm tích  $C = AB$

$$C = AB = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \\ 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 & 1 \cdot 0 + 0 \cdot (-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(1) Kí hiệu  $A_{(m \times n)}$  có nghĩa là ma trận  $A$  có  $m$  hàng và  $n$  cột, nó khác với phần tử  $A_{ij}$  (là phần tử ở hàng thứ  $i$  cột thứ  $j$  của ma trận  $A$ ).

– Nói chung tích của 2 ma trận không giao hoán.

Thử lại thí dụ trên sẽ thấy  $AB \neq BA$ :

$$BA = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

– Hệ phương trình tuyến tính

$$x' = x + 2y - z$$

$$y' = 4x - 3y + 2z$$

$$z' = 5x - y + 0z$$

Có thể viết dưới dạng ma trận như sau:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}}_C = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 4 & -3 & 2 \\ 5 & -1 & 0 \end{pmatrix}}_A \underbrace{\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}}_B$$

trong đó A là ma trận vuông các hệ số trong phương trình tuyến tính, B là ma trận cột các x, y, z; C là ma trận cột các x', y', z'.

d) Tích nhiều ma trận ABC chỉ thực hiện được khi số cột của ma trận đứng trước bằng số hàng của ma trận đứng liền sau nó trong tích.

Phép nhân ma trận có tính kết hợp, tức là :

$$(AB)C = A(BC)$$

Do đó có thể bỏ dấu ngoặc, chỉ viết ABC.

### 3. Một số ma trận vuông đặc biệt

a) Ma trận nghịch đảo. Nghịch đảo của ma trận vuông A cấp n, kí hiệu là  $A^{-1}$  là ma trận vuông cùng cấp sao cho tích của A với  $A^{-1}$  là giao hoán và bằng ma trận đơn vị cùng cấp :

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

Chỉ những ma trận vuông A có định thức  $\det A \neq 0$  mới có nghịch đảo và gọi là ma trận không kì dị.

b) *Ma trận đồng dạng*. Hai ma trận vuông cấp  $n$   $A$  và  $A'$  gọi là đồng dạng (hay tương đương) nếu :

$$A' = X^{-1}AX \text{ hoặc } A = XA'X^{-1}$$

$X$  là ma trận vuông cùng cấp. Hai ma trận  $A$  và  $A'$  đồng dạng có vết như sau:

$$\text{Sp}A = \text{Sp}A'$$

c) *Ma trận vuông unita*  $U$  có thể là thực hay phức. Ở đây chỉ xét *ma trận unita thực* (còn gọi là *ma trận trực giao thực*), định nghĩa như sau: Một là tổng bình phương các phần tử ở cùng hàng hay cùng cột thì bằng 1, hai là tổng các tích hai phần tử tương ứng của hai hàng hay hai cột bất kì đều bằng 0.

*Thí dụ* : Ma trận  $C_\varphi$  và các ma trận sau đây là ma trận unita thực

$$\begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} 1/2 & 1/\sqrt{2} & 1/2 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 1/2 & -1/\sqrt{2} & 1/2 \end{pmatrix}$$

– Nghịch đảo của ma trận unita thực  $U$  bằng chuyển vị của  $U$ .

Thí dụ :

$$C_\varphi = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}; \quad C_\varphi^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}$$

*Các ma trận unita có 4 thuộc tính sau :*

- Tích của 2 ma trận vuông unita cấp  $n$  là ma trận vuông unita cấp  $n$  ;
- Tích các ma trận unita cấp  $n$  có tính kết hợp ;
- Ma trận đơn vị  $E$  cấp  $n$  là ma trận unita ;
- Nghịch đảo của ma trận unita cấp  $n$  cũng là ma trận unita cấp  $n$ .

Như vậy, tập hợp các ma trận vuông unita không kì dị cấp  $n$  làm thành một nhóm gọi là ma trận unita.

## 7.5. BIỂU DIỄN NHÓM

### 1. Cách tìm ma trận biểu diễn phép đối xứng

Mỗi phép đối xứng có thể được biểu diễn dưới dạng một ma trận unita mà dạng cụ thể tùy thuộc việc chọn hệ tọa độ và số hàm cơ sở.

Thí dụ, ta hãy tìm các ma trận tương ứng với các phép đối xứng E,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$  và  $\sigma'_v(yz)$  của phân tử  $H_2O$  thuộc nhóm điểm  $C_{2v}$ . Ta thực hiện các phép đối xứng trên phân tử  $H_2O$  đối với một điểm bất kì gắn với  $H_2O$  có tọa độ x và y (coi x và y là hệ hàm cơ sở). Xem H.7.2.

Thực hiện phép đồng nhất E được kết quả như sau :

$$E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \text{ tức là } E \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Vậy ma trận biểu diễn phép đồng nhất E là :  $E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

Thực hiện phép quay  $C_2$  được kết quả là :

$$C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \end{pmatrix} \text{ tức là } C_2 \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Ma trận biểu diễn phép quay  $C_2$  là :  $C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

Cũng làm như trên với phép phản chiếu  $\sigma_v$  và  $\sigma'_v$  được :

$$\sigma_v \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ -y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \rightarrow \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma'_v \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \rightarrow \sigma'_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Bốn ma trận này thoả mãn bảng nhân của nhóm  $C_{3v}$  (tức là thoả mãn 4 tiên đề của nhóm). Thí dụ, dựa vào bảng nhân của nhóm  $C_{2v}$  (Bảng 7.1) ta có :  $\sigma'_v \sigma_v = C_2$ , ta thử với hai ma trận  $\sigma'_v$  và  $\sigma_v$  :

$$\sigma'_v \sigma_v = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Kết quả chính là ma trận  $C_2$ .

## 2. Biểu diễn nhóm

**Định nghĩa :** Một biểu diễn của nhóm, kí hiệu là  $\Gamma$ , là một bộ các ma trận biểu diễn các phép đối xứng của nhóm thoả mãn bảng nhân của nhóm.

Bốn ma trận cấp hai E,  $C_2$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma'_v$  của nhóm  $C_{2v}$  vừa tìm được ở trên là một biểu diễn của nhóm  $C_{2v}$ .

Ta có thể tìm được nhiều biểu diễn cho nhóm  $C_{2v}$  (bắt đầu từ ma trận cấp 1). Bảng 7.3 ghi một số biểu diễn của nhóm  $C_{2v}$ .

Nhóm  $C_{2v}$  có 4 phép đối xứng, *cấp của nhóm*  $C_{2v}$  là  $h = 4$ . Cấp của ma trận biểu diễn là *số chiều của biểu diễn*, kí hiệu là  $f$ . Thí dụ các biểu diễn  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$  (ở bảng 7.3) có số chiều là :  $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = 1$ , biểu diễn  $\Gamma_5, \Gamma_6$  có số chiều là :  $f_5 = f_6 = 2$ , v.v...

Để kiểm tra lại để kết luận rằng : tất các các biểu diễn của nhóm  $C_{2v}$  đều thoả mãn bảng nhân của nhóm  $C_{2v}$ .

Một số biểu diễn của nhóm  $C_{2v}$ 

Các phép đối xứng R  Biểu diễn nhóm	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	-1	1
$\Gamma_5$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\Gamma_6$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$
$\Gamma_7$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
v.v...				

Hai biểu diễn là *tương đương* nếu ma trận của chúng là đồng dạng (xem thí dụ dưới đây). Các biểu diễn tương đương được xem là không khác nhau. Những biểu diễn khác nhau phải không tương đương.

### 3. Biểu diễn khả quy và biểu diễn bất khả quy (BBK). Đặc biểu của biểu diễn

a) *Biểu diễn khả quy*  $\Gamma$  là biểu diễn mà tất cả các ma trận A của nó có thể đưa về dạng chéo hay giả chéo tức là tổng trực tiếp của 2 hay nhiều ma trận có cấp nhỏ hơn nhờ một phép biến đổi đồng dạng :

$$XAX^{-1} = A' = \begin{pmatrix} A_1 & & & 0 \\ & A_2 & & \\ & & A_3 & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

A là ma trận bất kì của biểu diễn  $\Gamma$  ; A' là ma trận đồng dạng (hay tương đương) với ma trận A;

$A_1, A_2 \dots$  là ma trận có cấp nhỏ hơn A ;

X là ma trận unita,  $X^{-1}$  là nghịch đảo của X ;

Tập hợp các  $A_1$  làm thành một biểu diễn có số chiều nhỏ hơn  $\Gamma$  ;

Tập hợp các  $A_2$  cũng làm thành một biểu diễn khác có số chiều nhỏ hơn  $\Gamma$ , v.v...

Vậy biểu diễn  $\Gamma$  là khả quy nếu nó có thể quy được (khai triển được) thành một tổng trực tiếp nhiều biểu diễn có số chiều nhỏ hơn.

b) *Biểu diễn bất khả quy*  $\Gamma_\mu$  (viết tắt là BBK, B = biểu diễn, BK = bất khả quy) là một biểu diễn không thể quy được thành biểu diễn có số chiều nhỏ hơn nhờ phép biến đổi đồng dạng.

Đặc biệt các biểu diễn 1 chiều bao giờ cũng là BBK (bất khả quy) vì chúng có số chiều nhỏ nhất không thể chia nhỏ hơn được nữa.

Một biểu diễn khả quy  $\Gamma$  bao giờ cũng có thể quy được thành một tổng trực tiếp BBK  $\Gamma_\mu$  :

$$\Gamma = \sum_{\mu} a_{\mu} \Gamma_{\mu}$$

$\Gamma_{\mu}$  là BBK thứ  $\mu$  ;  $a_{\mu}$  là số lần nó có mặt trong biểu diễn  $\Gamma$ .

*Thí dụ* : Từ bảng 7.3 ta thấy 4 biểu diễn đầu tiên  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$  có số chiều bằng 1 nên là các BBK. Còn các biểu diễn sau đều là các biểu diễn

khả quy, trong đó có biểu diễn  $\Gamma_5, \Gamma_7$  là các ma trận chéo, nên không cần dùng phép biến đổi đồng dạng mà dễ thấy ngay :

$$\Gamma_5 = \Gamma_3 + \Gamma_4$$

$$\Gamma_7 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_1$$

Đối với biểu diễn khả quy  $\Gamma_6$ , cần áp dụng phép biến đổi đồng dạng để biến đổi thành các ma trận chéo, muốn vậy ta dùng ma trận unita cùng cấp số sau :

$$X = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}; \quad X^{-1} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

Ma trận E và  $C_2$  đã ở dạng chéo giống như của  $\Gamma_5$ , chỉ cần biến đổi đồng dạng  $\sigma_v$  và  $\sigma'_v$

$$X\sigma_v X^{-1} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$X\sigma'_v X^{-1} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Sau biến đổi đồng dạng, các ma trận  $\sigma_v$  và  $\sigma'_v$  của  $\Gamma_6$  giống như của  $\Gamma_5$ . Vậy  $\Gamma_6$  tương đương với  $\Gamma_5$  và được coi là không khác nhau.

c) Đặc hiệu của biểu diễn đối với phép đối xứng R, kí hiệu là  $\chi(R)$ , là vết của ma trận biểu diễn phép R.

Sau khi thực hiện phép biến đổi đồng dạng, ta thấy đặc hiệu của ma trận biểu diễn không đổi. Thí dụ, đối với  $\Gamma_6$  trước và sau biến đổi đồng dạng :

$$\chi(\sigma_v) = 0; \quad \chi(\sigma'_v) = 0$$



#### 4. Thuộc tính của BBK và của đặc biểu của BBK

Các biểu diễn bất khả quy (BBK) và đặc biểu của chúng có 5 thuộc tính cơ bản sau đây :

*Thuộc tính 1* : Số BBK bằng số lớp của nhóm.

*Thuộc tính 2* : Số chiều  $f_\mu$  của BBK  $\Gamma_\mu$  bằng đặc biểu  $\chi_\mu(E)$  của  $\Gamma_\mu$  đối với phép đồng nhất E

$$f_\mu = \chi_\mu(E)$$

*Thuộc tính 3* : Tổng các bình phương số chiều của các BBK của một nhóm hữu hạn bằng cấp h của nhóm đó, nghĩa là :

$$\sum_{\mu} f_{\mu}^2 = h \quad \text{hoặc} \quad \sum_{\mu} [\chi_{\mu}(E)]^2 = h$$

*Thuộc tính 4* : Hai vectơ mà thành phần của chúng là các đặc biểu của hai BBK khác nhau (không tương đương) phải trực giao, nghĩa là :

$$\sum_{R} \chi_{\mu}(R) \chi_{\nu}(R) = 0; \quad (\mu \neq \nu)$$

(Ở đây chỉ xét những BBK có đặc biểu là số thực vì trường hợp này thường gặp nhất trong các ứng dụng hoá học).

*Thuộc tính 5* : Tổng bình phương các đặc biểu của một BBK bất kì thì bằng cấp h của nhóm, nghĩa là :

$$\sum_{R} [\chi_{\mu}(R)]^2 = h$$

*Ghi chú* : ① Không nhóm điểm nào của phân tử có BBK có số chiều lớn hơn 3. Nhóm giao hoán chỉ có BBK 1 chiều. Nhóm không giao hoán không có đối xứng cao đặc biệt thì ngoài BBK 1 chiều có thêm BBK 2 chiều. Nhóm không giao hoán có đối xứng cao đặc biệt thì ngoài BBK 1 chiều và 2 chiều, còn có BBK 3 chiều.

② Năm thuộc tính trên có thể minh hoạ dễ dàng trên các BBK của nhóm  $C_{2v}$  (độc giả tự thử lấy).

③ Giữa hệ các đặc biểu của BBK và các BBK của một nhóm tồn tại mối tương quan đơn trị nên ta thường không dùng các ma trận biểu diễn (có cấp lớn hơn 1), chỉ dùng các đặc biểu của BBK là đủ.

## 5. Bảng đặc biểu của nhóm điểm của phân tử

Bảng đặc biểu ghi các đặc biểu của các BBK, theo quy ước sau đây :

a) Chữ A, B chỉ BBK 1 chiều (ma trận cấp 1)

E chỉ BBK 2 chiều (ma trận cấp 2)

T (hay F) chỉ BBK 3 chiều (ma trận cấp 3).

Để phân biệt các BBK có số chiều như nhau, ta ghi chỉ số 1, 2... ở chân hay thêm các dấu phẩy phía trên bên phải kí hiệu. Kí hiệu có dấu phẩy chỉ dùng cho những nhóm có  $\sigma_h$  nhưng không có tâm đối xứng i.

b) Đối với BBK 1 chiều, nếu phép quay quanh trục chính  $C_n$  có đặc biểu là +1, thì BBK được kí hiệu là A ; nếu đặc biểu là -1 thì được kí hiệu là B.

c) Nếu phân tử có tâm đối xứng thì :

- Ghi chữ g vào chân kí hiệu nếu đặc biểu của phép nghịch đảo i là +1 (tiếng Đức gerade = chẵn).

- Ghi chữ u vào chân kí hiệu nếu đặc biểu của phép nghịch đảo i là -1 (tiếng Đức ungerade = lẻ).

d) Mọi nhóm điểm đều có một BBK gồm các đặc biểu toàn là +1 (gọi là *BBK đơn vị* hay *BBK hoàn toàn đối xứng*) và ghi đầu tiên ở bảng đặc biểu.

Bên cạnh BBK còn ghi những tọa độ x, y, z ; những tích xy, xz, yz hay những hàm  $z^2, x^2 - y^2$  v.v... làm cơ sở cho BBK ấy, tức là biến đổi theo BBK đó (hoặc thuộc BBK đó) (xem các bảng 7.4 và 7.5).

Bảng 7.4

Bảng đặc biểu của nhóm  $C_{2v}$

$C_{2v}$			E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$x^2, y^2 ; z^2 ; z$	$A_1$		1	1	1	1
xy ;	$A_2$		1	1	-1	-1
xz ; x	$B_1$		1	-1	1	-1
yz ; y	$B_2$		1	-1	-1	1

Bảng đặc biểu của nhóm  $C_{3v}$ 

$C_{3v}$		E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$x^2 + y^2, z^2; z$	$A_1$	1	1	1
$(x^2 - y^2, xy)$	$A_2$	1	1	-1
$(xz, yz)$	E	2	-1	0

Chú ý rằng đối với nguyên tử đặt tại gốc tọa độ chung của phân tử thì AO  $p_x, p_y, p_z$  của nó xử sự như tọa độ  $x, y, z$ ; các AO  $d_{z^2}; d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  xử sự như  $z^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz$ ; trong đó  $xy\dots$  là tích tọa độ. Thí dụ ở bảng đặc biểu  $C_{2v}$  (bảng 7.4),  $x$  là cơ sở của BBK  $B_1$ ,  $y$  là cơ sở của BBK  $B_2$ , tích  $xy$  là cơ sở của BBK  $A_2$ , cũng là cơ sở của tích trực tiếp BBK  $B_1$  và  $B_2$  của nhóm  $C_{2v}$  (sẽ nói rõ ở mục 7.6). Do đó AO  $p_x$  hay  $d_{xz}$  của nguyên tử đặt ở gốc tọa độ chung (nhóm  $C_{2v}$ ) sẽ là cơ sở của BBK  $B_1$  (tức thuộc BBK  $B_1$ ), còn AO  $p_y$  hay  $d_{yz}$  thì thuộc BBK  $B_2$ , AO  $d_{xy}$  thuộc BBK  $A_2$ , AO  $p_z$  hay  $d_{z^2}$  thuộc BBK đơn vị  $A_1$ , v.v...

## 6. Rút gọn biểu diễn

Rút gọn biểu diễn là tìm các BBK chứa trong một biểu diễn khả quy  $\Gamma$ , nói cách khác là phân tích  $\Gamma$  thành một tổng trực tiếp các BBK  $\Gamma_\mu$ :

$$\Gamma = \sum_{\mu} a_{\mu} \Gamma_{\mu}$$

$a_{\mu}$  là số lần BBK  $\Gamma_{\mu}$  có mặt trong biểu diễn khả quy  $\Gamma$  và được xác định theo công thức sau:

$$a_{\mu} = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi_{\mu}(R) \chi(R)$$

$\chi_{\mu}(R)$  là đặc biểu của BBK  $\Gamma_{\mu}$  đối với phép R, còn  $\chi(R)$  là đặc biểu của biểu diễn khả quy  $\Gamma$  cũng đối với phép R đó.

Chú ý ở đây cũng như ở các chỗ khác, chỉ xét những BBK có đặc biểu là số thực.

*Thí dụ* : Từ bảng 7.3 ta có các đặc biểu của một số biểu diễn khả quy của nhóm  $C_{2v}$

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$\Gamma_5 = \Gamma_6$	2	-2	0	0
$\Gamma_3$	3	-1	1	1

Dựa vào bảng đặc biểu của nhóm  $C_{2v}$  (bảng 7.4) để thấy :

$$\Gamma_5 = \Gamma_6 = B_1 + B_2$$

Đối với  $\Gamma_7$  có thể áp dụng công thức trên để tính  $a_{\mu}$  :

$$a_1 = \frac{1}{4}[1.3 + 1.(-1) + 1.1 + 1.1] = \frac{4}{4} = 1$$

$$a_2 = \frac{1}{4}[1.3 + 1.(-1) + 1.(-1) + 1.(-1)] = 0$$

$$a_3 = \frac{1}{4}[1.3 - 1.(-1) + 1.1 - 1.1] = \frac{4}{4} = 1$$

$$a_4 = \frac{1}{4}[1.3 - 1.(-1) - 1.1 + 1.1] = \frac{4}{4} = 1$$

do đó  $\Gamma_7 = A_1 + B_1 + B_2$ .

Trong thực tế, bằng cách so sánh trực tiếp cũng rút ra được kết luận vừa nêu, không cần tính  $a_{\mu}$ .

## 7.6. TÍCH TRỰC TIẾP

### 1. Tích trực tiếp các BBK của cùng một nhóm

Tích trực tiếp các BBK  $\Gamma_{\mu}$ ,  $\Gamma_{\nu}$  của cùng một nhóm G là một biểu diễn mới, kí hiệu  $\Gamma_{\mu} \times \Gamma_{\nu}$  thực hiện bởi bộ những hàm có dạng  $\psi_{\mu} \varphi_{\nu}$

trong đó  $\psi_\mu$  và  $\varphi_\nu$  là những hàm cơ sở của  $\Gamma_\mu$  và  $\Gamma_\nu$ . Đặc biểu của biểu diễn tích trực tiếp  $\Gamma_\mu \times \Gamma_\nu$  bằng tích đặc biểu tương ứng của  $\Gamma_\mu$  và  $\Gamma_\nu$  :

$$\chi_{(\mu \times \nu)}(\mathbf{R}) = \chi_\mu(\mathbf{R}) \chi_\nu(\mathbf{R})$$

Trong trường hợp chung, tích trực tiếp của 2 BBK của cùng một nhóm không còn là BBK nữa, mà là một biểu diễn khả quy nào đó. Tuy nhiên, khi một trong hai nhân tử BBK đơn vị thì đặc biểu của tích trực tiếp bằng đặc biểu của nhân tử kia và do đó tích trực tiếp của hai BBK trong trường hợp này vẫn là BBK.

Đối với nhóm giao hoán, vì mọi BBK đều một chiều nên tích trực tiếp các BBK của nhóm giao hoán bao giờ cũng là BBK.

**ĐỊNH LÝ 7.1.** Tích trực tiếp của 2 BBK khác nhau của cùng một nhóm không bao giờ chứa BBK đơn vị. Tích trực tiếp của một BBK với chính nó bao giờ cũng chứa BBK đơn vị và chỉ chứa 1 lần.

Định lý này đúng với BBK 1 chiều cũng như nhiều chiều.

*Thí dụ 1 :* Lập tích trực tiếp  $B_1 \times B_2$  của nhóm  $C_{2v}$  (bảng 7.4)

$$B_1 \times B_2 = (1, -1, 1, -1) (1, -1, -1, 1) = (1, 1, -1, -1) = A_2$$

*Thí dụ 2 :* Lập tích trực tiếp các BBK của nhóm  $C_{3v}$  (bảng 7.5), để thấy :

$$A_1 \times A_1 = A_1; A_2 \times A_2 = A_1; A_1 \times A_2 = A_2; A_1 \times E = E; A_2 \times E = E$$

Riêng đối với tích trực tiếp  $E \times E$ , các đặc biểu là :

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
E × E	4	1	0

Các đặc biểu này không trùng với các đặc biểu của một BBK nào của nhóm  $C_{3v}$ , vậy tích trực tiếp  $E \times E$  không còn là BBK mà là một biểu diễn khả quy. Để thấy nó là tổng trực tiếp các BBK  $A_1$ ,  $A_2$  và  $E$  :

$$E \times E = A_1 + A_2 + E$$

## 2. Tích trực tiếp của 2 nhóm khác nhau

Một số nhóm điểm của phân tử là tích trực tiếp của một nhóm  $G$  (như nhóm  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $O$  và  $C_{\infty v}$ ) với nhóm  $C_i = \{E, i\}$  hay  $C_s = \{E, \sigma_h\}$ .

Đặc biểu các BBK của nhóm  $G \times C_i$  hay  $G \times C_s$  thu được bằng cách nhân đặc biểu các BBK của nhóm  $G$  với  $\pm 1$ .

Thí dụ :  $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$

Nếu trong các tài liệu tra cứu chỉ có bảng đặc biểu của  $C_{\infty v}$  và  $C_i$  thì có thể tìm lấy bảng đặc biểu của  $D_{\infty h}$  như sau :

Bảng 7.6

Bảng đặc biểu của nhóm  $C_{\infty v}$

$C_{\infty v}$		E	$2C_\varphi$	$\sigma'_v$
$z^2, z$	$A_1 = \Sigma^+$	1	1	1
	$A_2 = \Sigma^-$	1	1	-1
$(x, y);$ $(xz, yz)$	$E_1 = \Pi$	2	$2\cos\varphi$	0
$(x^2 - y^2, xy)$	$E_2 = \Delta$	2	$2\cos 2\varphi$	0
	...			...

Bảng 7.7

Bảng đặc biểu của nhóm  $C_i$

$C_i$		E	$i$
$x^2, y^2, z^2$	}	$A_g$	1
$xy, xz, yz$			
$x, y, z$	$A_u$	1	-1

Bảng 7.8

Bảng đặc biểu của nhóm  $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$		E	$2C_\varphi$	$\sigma_v$	$i$	$2iC_\varphi = 2S_\varphi$	$i\sigma_v = C_2$
$z^2$	$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1
$z$	$\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1
	$\Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1
	$\Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1
$(xz, yz)$	$\Pi_g$	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0
$(x, y)$	$\Pi_u$	2	$2\cos\varphi$	0	-2	$-2\cos\varphi$	0
$(x^2 - y^2, xy)$	$\Delta_g$	2	$2\cos 2\varphi$	0	2	$2\cos 2\varphi$	0
	$\Delta_u$	2	$2\cos 2\varphi$	0	-2	$-2\cos 2\varphi$	0
	.....						

## 7.7. MỘT SỐ ỨNG DỤNG

Ở đây chỉ nêu một vài ứng dụng của lí thuyết nhóm, những ứng dụng khác sẽ xét ở những chương sau.

### 1. Xếp loại các trạng thái năng lượng $\bar{e}$ toàn phần của phân tử

a) Tác dụng của các phép đối xứng lên hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần của phân tử. Dưới tác dụng của phép đối xứng  $\widehat{R}$  của nhóm điểm của phân tử (ở đây ghi  $R$  với dấu mũ  $\wedge$  để cân đối với  $\widehat{H}$ ), cấu hình mới của phân tử không khác với cấu hình ban đầu về mặt vật lí. Điều đó có nghĩa là các phép đối xứng  $\widehat{R}$  không làm thay đổi hamintônien  $\bar{e}$  toàn phần  $\widehat{H}_{el}$  của phân tử<sup>(1)</sup>. Về mặt toán học, nó được diễn tả bởi điều kiện  $\widehat{R}$  phải giao hoán với  $\widehat{H}_{el}$  :

$$\widehat{R}\widehat{H}_{el} = \widehat{H}_{el}\widehat{R} \quad (1)$$

Giả thử  $\psi_k$  là một hàm riêng không spin  $\psi_{el}$  nào đó ứng với trị riêng  $E_k$  của  $\widehat{H}_{el}$  :

$$\widehat{H}_{el} \psi_k = E_k \psi_k \quad (2)$$

Cho  $\widehat{R}$  tác dụng lên 2 vế của (2) sẽ được :

$$\begin{aligned} \widehat{R}\widehat{H}_{el} \psi_k &= E_k \widehat{R} \psi_k \\ \widehat{H}_{el} (\widehat{R} \psi_k) &= E_k (\widehat{R} \psi_k) \end{aligned} \quad (3)$$

(3) chỉ ra rằng  $\widehat{R}\psi_k = \widehat{R}\psi_k$  cũng là hàm riêng và cũng ứng với trị riêng  $E_k$  của  $\widehat{H}_{el}$ .

Nếu  $E_k$  không suy biến thì  $\psi_k$  hoặc  $C\psi_k$  là hàm riêng duy nhất thoả mãn (3), vậy :

$$\widehat{R}\psi_k = \widehat{R}\psi_k = C\psi_k \quad (4)$$

---

(1) Ta nói hamintônien là bất biến dưới tác dụng của các phép đối xứng của nhóm điểm của phân tử.

$\psi_k$  luôn luôn có thể giả thiết là hàm riêng thực đã chuẩn hoá. Điều kiện chuẩn hoá hàm riêng mới  $\psi'_k$  là :

$$1 = \int \psi_k^2 d\tau = c^2 \int \psi_k^2 d\tau = C^2 \rightarrow C = \pm 1$$

Do đó :

$$\widehat{R}\psi_k = \pm \psi_k \quad (5)$$

Vậy, khi  $E_k$  không suy biến thì hàm riêng  $\psi_k$  tương ứng chỉ có thể là *đối xứng* (không đổi dấu) hay *phản xứng* (đổi dấu) dưới tác dụng của phép  $\widehat{R}$ . Vậy hàm riêng  $\psi_k$  đó làm cơ sở cho một BBK một chiều nào đó của nhóm điểm của phân tử. Những đặc biểu của BBK này chính là những trị riêng +1 hay -1 của phép  $\widehat{R}$  trong (5).

Giả thử  $E_k$  suy biến  $f$  lần, tức là có  $f$  hàm riêng khác nhau  $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \dots, \psi_{kf}$  thoả mãn (3) và ứng với cùng trị riêng  $E_k$ . Khi đó mọi tổ hợp tuyến tính của  $f$  hàm riêng đó cũng làm riêng của  $\widehat{H}_{el}$  và cũng ứng với trị riêng  $E_k$ . Vì vậy, dưới tác dụng của các phép  $\widehat{R}$ , các hàm riêng  $\psi_{ki}$  ( $i = 1, 2, \dots, f$ ) có thể hoặc biến đổi từ hàm này thành hàm kia hoặc biến thành những tổ hợp tuyến tính của chúng.

Có thể chứng minh rằng bộ  $f$  hàm riêng đó làm cơ sở cho một BBK  $f$  chiều nào đó của nhóm điểm của phân tử.

Hai trường hợp đã xét dẫn tới định lí sau (khi chỉ giới hạn ở những BBK có đặc biểu là số thực).

**ĐỊNH LÍ 7.2.** Những hàm riêng ứng với cùng một mức năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần của phân tử làm cơ sở cho một BBK nào đó của nhóm điểm của phân tử.

*b) Xếp loại các trạng thái năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần  $\psi_{el}$  của phân tử.*

Định lí trên cho phép xếp loại các trạng thái năng lượng  $\psi_{el}$  của phân tử theo các BBK của nhóm điểm của phân tử như sau :

– Một số mức năng lượng của phân tử thuộc BBK này, một số khác thuộc BBK kia v.v...



– Số chiều của BBK bằng bậc suy biến không gian của mức năng lượng, tức bằng số hàm riêng (không spin) khác nhau ứng với mức năng lượng đó.

– Các đặc biểu của BBK thì cho biết về những thuộc tính đối xứng của các hàm riêng của mức năng lượng.

*Thí dụ* : Đối với những phân tử thuộc nhóm  $C_{3v}$  như  $NH_3$ ,  $PH_3$ , clorofoc  $CHCl_3$ ..., những hàm riêng không spin  $\psi_{el}$  của chúng chỉ có thể thuộc những BBK  $A_1$ ,  $A_2$  và E. Loại hàm riêng làm cơ sở cho BBK đơn vị  $A_1$  (BBK 1 chiều) phải không suy biến và không đổi trong mọi phép đối xứng của nhóm  $C_{3v}$ . Nói chung, một trong những hàm riêng loại này thường mô tả *trạng thái cơ bản* của phân tử (có năng lượng thấp nhất). Loại hàm riêng ứng với những mức năng lượng thuộc BBK  $A_2$  cũng phải không suy biến. Còn BBK E là 2 chiều do đó những mức năng lượng tương ứng phải suy biến 2 lần, tức mỗi mức thuộc E phải có hai hàm riêng không spin  $\psi_{el}$  khác nhau ứng với mức đó và làm cơ sở cho BBK E. Ngoài những loại hàm riêng đó, các phân tử thuộc nhóm  $C_{3v}$  không thể có những loại hàm riêng nào khác. Do đó có thể dùng những kí hiệu của BBK để đặc trưng cho những  $\psi_{el}$  tương ứng, thí dụ  $\psi(A_1)$ ,  $\psi(A_2)$ ,  $\psi(E)$ ,  $\psi'(E)$ , v.v...

Đó là những kết quả thu được từ lí thuyết nhóm mà *không cần phải giải phương trình Schrödinger*. Nhưng nếu muốn biết trị cụ thể của mức năng lượng thì phải giải p.tr. này.

## 2. Quy tắc chọn lọc đối với các phân tử ma trận

a) *Nội dung quy tắc chọn lọc*. Trong CHLT và trong lĩnh vực phổ, thường phải xác định những phần tử ma trận  $A_{ij}$  của toán tử Hermit  $\hat{A}$  :

$$A_{ij} = \langle \psi_i^{(\mu)} | \hat{A} | \psi_j^{(\nu)} \rangle = \int \psi_i^{(\mu)*} \hat{A} \psi_j^{(\nu)} d\tau$$

$\psi_i^{(\mu)}$  thuộc BBK  $\Gamma_\mu$  (tức là làm cơ sở cho  $\Gamma_\mu$  hoặc nói cách khác là biến đổi theo BBK này) và  $\psi_j^{(\nu)}$  thuộc BBK  $\Gamma_\nu$  của cùng một nhóm điểm.

Nếu toán tử  $\hat{A}$  biến đổi theo BBK nào đó, ta gọi BBK này là  $\Gamma_{\hat{A}}$  và nói  $\hat{A}$  thuộc  $\Gamma_{\hat{A}}$ . Khi đó có định lí sau gọi là *quy tắc chọn lọc* :

"Phần tử ma trận  $A_{ij}$  chỉ khác không nếu tích trực tiếp  $\Gamma_{\mu} \times \Gamma_{\nu}$  chứa  $\Gamma_{\hat{A}}$ ".

b) Trường hợp  $\hat{A}$  là toán tử của đại lượng vật lí vô hướng, thí dụ toán tử  $\hat{H}$ .

Vì  $\hat{H}$  là bất biến trong mọi phép đối xứng của nhóm điểm, tức là thuộc BBK đơn vị của nhóm đó ( $\Gamma_{\hat{H}} = \text{BBK đơn vị}$ ) nên theo quy tắc chọn lọc, phần tử ma trận  $H_{ij}$  sẽ chỉ khác không nếu tích trực tiếp  $\Gamma_{\mu} \times \Gamma_{\nu}$  chứa BBK đơn vị. Nhưng theo định lí 7.1, tích trực tiếp  $\Gamma_{\mu} \times \Gamma_{\nu}$  chỉ chứa BBK đơn vị khi  $\mu = \nu$ , nghĩa là khi 2 BBK trùng nhau.

Vậy  $H_{ij}$  sẽ chỉ khác không nếu các hàm dưới dấu tích phân thuộc cùng một BBK, tức có cùng tính đối xứng. Nếu  $\psi_i, \psi_j$  thuộc cùng một hệ hàm suy biến (có cùng năng lượng) thì phải thêm điều kiện  $i = j$ .

c) Trường hợp  $\hat{A}$  là toán tử vector. Ở đây chỉ xét toán tử vector mômen lưỡng cực điện  $\hat{\mu}$ , toán tử này phụ thuộc vào các vector vị trí  $\vec{r}_k$  và điện tích  $e_k$  của các hạt  $k$  (electron và hạt nhân) của hệ,  $k$  là số thứ tự của hạt,  $k = 1, 2, 3, \dots$  và có dạng  $\hat{\mu} = \sum_k e_k \vec{r}_k$ .

Toán tử  $\vec{\mu}$  được ghép trong mômen chuyển dời  $\vec{Q}$ , là tích phân :

$$\vec{Q} = \langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_j \rangle = \int \psi_i^* \hat{\mu} \psi_j d\tau$$

Vậy  $\vec{Q}$  là phần tử ma trận của toán tử vector  $\vec{\mu}$  giữa hai trạng thái  $\psi_i$  và  $\psi_j$  của hệ. Nó quy định xác suất và do đó cường độ của những chuyển dời  $\bar{e}$  giữa hai trạng thái đó. Ba thành phần của mômen chuyển dời  $\vec{Q}$  là :

$$Q_x = \int \psi_i^* \hat{\mu}_x \psi_j d\tau \quad ; \quad Q_y = \int \psi_i^* \hat{\mu}_y \psi_j d\tau$$

$$Q_z = \int \psi_i^* \widehat{\mu}_z \psi_j d\tau.$$

Mômen dời chuyển  $\vec{Q}$  sẽ chỉ khác không nếu ít nhất một trong ba thành phần của nó khác không. Các toán tử  $\widehat{\mu}_x, \widehat{\mu}_y, \widehat{\mu}_z$  biến đổi giống như các tọa độ  $x, y, z$  dưới tác dụng các phép đối xứng của nhóm điểm của hệ, do đó toán tử  $\widehat{\mu}_x$  thuộc BBK  $\Gamma_x$ , (tức BBK mà tọa độ  $x$  là cơ sở) và cũng vậy đối với toán tử  $\widehat{\mu}_y$  và  $\widehat{\mu}_z$ . Ta vẫn giả thiết  $\psi_i$  thuộc BBK  $\Gamma_\mu$  và  $\psi_j$  thuộc BBK  $\Gamma_\nu$ . Khi đó, theo quy tắc chọn lọc, mỗi thành phần  $Q_x, Q_y, Q_z$  của mômen dời chuyển  $\vec{Q}$  sẽ chỉ khác không nếu tích trực tiếp  $\Gamma_\mu \times \Gamma_\nu$  chứa BBK ứng với tọa độ của thành phần được xét.

*Thí dụ* : Phân tử  $H_2O$  ở trạng thái cơ bản  $\psi_1$  có năng lượng  $\bar{\epsilon}$  toàn phần thấp nhất ứng với BBK đơn vị  $A_1$  của nhóm điểm  $C_{2v}$ , cơ sở của BBK này là tọa độ  $z$  (xem bảng đặc biểu 7.4). Để xem xét  $\bar{\epsilon}$  có thể dời chuyển từ trạng thái cơ bản  $\psi_1(A_1)$  lên trạng thái kích thích  $\psi_2$  ứng với BBK  $A_2$  được hay không, ta lập tích trực tiếp  $A_1 \times A_2 = A_2$ . Theo bảng 7.4, BBK  $A_2$  không ứng với tọa độ nào trong các tọa độ  $x, y, z$ , do đó chuyển dời  $\bar{\epsilon}$  giữa hai trạng thái  $A_1$  và  $A_2$  có mômen dời chuyển  $\vec{Q} = 0$ , tức có xác suất bằng không. Ta nói là chuyển dời đó bị cấm.

Chuyển dời giữa các trạng thái  $A_1$  và  $B_1$  là được phép vì  $A_1 \times B_1 = B_1$  và theo bảng 7.4, BBK  $B_1$  ứng với tọa độ  $x$ , do đó thành phần  $Q_x$  của mômen dời chuyển khác không :

$$Q_x = \langle \psi_i(A_1) | \widehat{\mu}_x | \psi_i(B_1) \rangle \neq 0$$

(Ở đây nếu  $\psi_i$  là trạng thái đầu thì  $\psi_j$  là trạng thái cuối và ngược lại). Cũng vậy, chuyển dời giữa các trạng thái  $A_1$  và  $B_2$  là được phép vì  $A_1 \times B_2 = B_2$  và BBK  $B_2$  ứng với tọa độ  $y$ .

Một số quy tắc ngăn cấm khác. Từ định nghĩa của mômen chuyển dời  $\bar{Q}$  có thể suy ra hai quy tắc sau :

– Chuyển dời chỉ được phép giữa các trạng thái có cùng độ bội  $2S + 1$  (tức là cùng spin tổng  $S$ ). Chuyển dời giữa các trạng thái có độ bội khác nhau (thí dụ giữa trạng thái đơn tuyến và tam tuyến) là bị cấm.

– Nếu hệ có tâm đối xứng  $i$ , chuyển dời chỉ được phép giữa các trạng thái có tính chẵn lẻ khác nhau. Chuyển dời giữa hai trạng thái chẵn ( $g$ ) hoặc giữa hai trạng thái lẻ ( $u$ ) thì bị cấm. Quy tắc này thường gọi là quy tắc Lapocơ (Laporte).

*Ghi chú* : Những quy tắc ngăn cấm thường không có tính chất tuyệt đối. Trong một số trường hợp, người ta vẫn quan sát được những chuyển dời "bị cấm" về nguyên tắc, tuy nhiên những chuyển dời đó chỉ có cường độ yếu.

### 3. Đối xứng hoá các AO theo các BBK của một nhóm điểm

a) Phân tử  $H_2O$  (nhóm  $C_{2v}$ ). Phân tử  $H_2O$  đặt trong mặt phẳng  $\sigma_v$  ( $yz$ ).

Các AO của nguyên tử oxi trung tâm. Nguyên tử oxi đặt tại gốc tọa độ chung của hệ nên các AO  $1s$  và  $2s$  của nó thuộc BBK đơn vị  $A_1$  ( $s$  – AO của nguyên tử trung tâm đặt tại gốc tọa độ chung của hệ bao giờ cũng thuộc BBK đơn vị). Các AO  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  của oxi thuộc những BBK ứng với những tọa độ  $x$ ,  $y$ ,  $z$  tức là  $2p_x$  thuộc  $B_1$ ,  $2p_y$  thuộc  $B_2$  và  $2p_z$  thuộc  $A_1$  (xem bảng 7.4). Như vậy sự xếp loại các AO của nguyên tử oxi theo các BBK của nhóm  $C_{2v}$  không có gì khó khăn.

Các AO  $1s$  của 2 nguyên tử H. Hai nguyên tử H đánh số  $H_a$  và  $H_b$  trên H.7.2 là những phối tử không đặt tại gốc tọa độ chung của phân tử, do đó không thể xếp loại AO của chúng đơn giản như đối với oxi.

Gọi  $s_a$  và  $s_b$  là những AO  $1s$  đã chuẩn hoá của 2 nguyên tử  $H_a$  và  $H_b$ . Hai AO này chưa thuộc BBK nào của nhóm  $C_{2v}$ , tức là chúng chưa đối

xúng hoá hay chưa nhóm hoá. Cần phải đối xứng hoá chúng, tức là tìm những tổ hợp tuyến tính của chúng sao cho những tổ hợp này có tính đối xứng xác định, nghĩa là biến đổi theo những BBK xác định nào đó của nhóm  $C_{2v}$ . Những tổ hợp này gọi là *AO nhóm hoặc AO đối xứng hoá*.

Đối với trường hợp chỉ có hai AO  $s_a$  và  $s_b$ , dễ thấy chỉ có hai tổ hợp khả dĩ là tổ hợp cộng ( $s_a + s_b$ ) thuộc BBK  $A_1$  và tổ hợp trừ ( $s_a - s_b$ ) thuộc BBK  $B_2$ . Có thể thử lại dễ dàng, thí dụ đối với tổ hợp ( $s_a + s_b$ ):

$$E(s_a + s_b) = s_a + s_b = 1(s_a + s_b)$$

$$C_2(s_a + s_b) = s_b + s_a = 1(s_a + s_b)$$

$$\sigma_v(s_a + s_b) = s_b + s_a = 1(s_a + s_b)$$

$$\sigma_v'(s_a + s_b) = s_a + s_b = 1(s_a + s_b)$$

Tổ hợp ( $s_a + s_b$ ) là hàm riêng của các phép  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$  với trị riêng toàn là 1, trùng hoàn toàn với các đặc biểu của BBK  $A_1$ , tức là ( $s_a + s_b$ ) biến đổi theo BBK  $A_1$ . Tổ hợp ( $s_a - s_b$ ) cũng là hàm riêng của  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$  với trị riêng theo thứ tự là 1, -1, -1, 1, trùng hoàn toàn với các đặc biểu của BBK  $B_2$ , vậy ( $s_a - s_b$ ) làm cơ sở cho BBK  $B_2$ .

Dễ thấy hai tổ hợp ( $s_a + s_b$ ) và ( $s_a - s_b$ ) *trực giao* với nhau, tuy nhiên chúng chưa chuẩn hoá. Để chuẩn hoá chúng, chỉ việc nhân mỗi tổ hợp với hệ số chuẩn hoá  $1/\sqrt{2}$ .

*Kết luận.* Các AO hoá trị của oxi và tổ hợp AO hoá trị  $s_a, s_b$  đã đối xứng hoá và chuẩn hoá của 2 nguyên tử H trong phân tử  $H_2O$  được xếp loại theo BBK của nhóm  $C_{2v}$  như sau :

Bảng 7.9

### Xếp loại theo dạng đối xứng của nhóm $C_{2v}$

Dạng đối xứng	Oxi	Hidro
$A_1$	$2s, 2p_z$	$(1/\sqrt{2})(s_a + s_b)$
$B_1$	$2p_x$	
$B_2$	$2p_y$	$(1/\sqrt{2})(s_a - s_b)$

## 2. Phân tử NH<sub>3</sub> (nhóm C<sub>3v</sub>)

Trường hợp này phức tạp hơn. Ở đây chỉ trình bày những kết quả cuối cùng. Các AO hoá trị của nguyên tử trung tâm nitơ và các tổ hợp AO hoá trị s<sub>a</sub>, s<sub>b</sub>, s<sub>c</sub> đã đối xứng hoá và trực chuẩn hoá của 3 nguyên tử ngoại vi H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub> (là phối tử) trong NH<sub>3</sub> được xếp loại theo các BBK của nhóm C<sub>3v</sub> như sau :

Bảng 7.10

Xếp loại theo dạng đối xứng của nhóm C<sub>3v</sub>

Dạng đối xứng	Nitơ	Hidro
A <sub>1</sub>	2s, 2p <sub>z</sub>	$(1/\sqrt{3})(s_a + s_b + s_c)$
E	2p <sub>x</sub>	$(1/\sqrt{6})(2s_a - s_b - s_c)$
	2p <sub>y</sub>	$(1/\sqrt{2})(s_b - s_c)$

*Ghi chú.* ① Những bảng này dùng để xây dựng các MO giải toả của H<sub>2</sub>O và NH<sub>3</sub> (xem 10.5).

② Có thể dùng *toán tử chiếu* để đối xứng hoá các AO, nhưng phương pháp này dài và công kênh, do đó không xét. Bài toán đối xứng hoá sẽ xét tiếp khi xét bài toán lai hoá các AO (xem mục 10.2 và 10.3).

## CHƯƠNG 8

# ĐẠI CƯƠNG VỀ PHÂN TỬ VÀ LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

### 8.1. TÁCH CHUYỂN ĐỘNG CỦA HẠT NHÂN RA KHỎI CHUYỂN ĐỘNG CỦA $\bar{e}$ TRONG PHÂN TỬ

Phân tử được hiểu theo nghĩa rộng, bao gồm phân tử trung hoà, ion phân tử, phức chất, ion phức, gốc tự do, ion của gốc, v.v... Vì các hạt nhân trong phân tử chuyển động chậm hơn  $\bar{e}$  rất nhiều cho nên có thể mô tả gần đúng riêng rẽ chuyển động của  $\bar{e}$  và của hạt nhân. Đó là sự gần đúng Boocơ - Ôpenhaimơ (Born - Oppenheimer, 1927, viết tắt là sự gần đúng B-O) theo đó có thể coi gần đúng  $\bar{e}$  như chuyển động trong trường của các hạt nhân đứng yên. Sự gần đúng này làm cho sự nghiên cứu phân tử và phổ phân tử (phổ hồng ngoại, tử ngoại và nhìn thấy, v.v...) được đơn giản rất nhiều. Nội dung sự gần đúng B-O như sau :

Khi chỉ xét các tương tác tĩnh điện thì hamintôniên toàn phần  $\hat{H}_{en}$  (electron và hạt nhân) của phân tử có dạng :

$$\hat{H}_{en} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_n + U_{en} + U_{ee} + U_{nn} \quad (1)$$

$\hat{T}_{el}$  là toán tử động năng của các  $\bar{e}$ ,  $\hat{T}_n$  là toán tử động năng của các hạt nhân ( $n = \text{nhân}$ ),  $U_{en}$  là tương tác hút giữa các  $\bar{e}$  với các hạt nhân,  $U_{ee}$  là tương tác đẩy giữa các  $\bar{e}$ ,  $U_{nn}$  là tương tác đẩy giữa các hạt nhân.

Hàm riêng  $\Psi_{en}$  và trị riêng  $W$  (năng lượng toàn phần) của  $\hat{H}_{en}$  thoả mãn p.tr.Srôđingơ :

$$\hat{H}\Psi_{en} = W\Psi_{en} \quad (2)$$

trong đó  $\Psi_{en}$  làm hàm của các vectơ vị trí của các  $\bar{e}$  và của các hạt nhân. Vì hạt nhân chuyển động rất chậm nên trong sự gần đúng đầu tiên có thể loại toán tử động năng  $\hat{T}_n$  của các hạt nhân ra khỏi (1), khi đó còn lại :

$$\widehat{H}_{el} = \widehat{T}_{el} + U_{en} + U_{ee} + U_{nn} \quad (3)$$

$\widehat{H}_{el}$  là hamintôniên mô tả chuyển động của các  $\bar{e}$  trong phân tử có các hạt nhân giả thiết đứng yên (cố định). Khi đó hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần  $\Psi_{el}$  của phân tử là nghiệm của p.tr.Srôđingơ sau đây :

$$\widehat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (4)$$

Trong đó  $\Psi_{el}$  cũng là hàm của các vectơ vị trí của các  $\bar{e}$  và của các hạt nhân. Tuy nhiên, khác với  $\Psi_{en}$  trong (2),  $\Psi_{el}$  chỉ phụ thuộc vào vị trí của các hạt nhân coi như các tham số đã cho (vì các hạt nhân được giả thiết là đứng yên). Năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần  $E_{el}$  của phân tử cũng phụ thuộc theo cách như vậy vào vị trí của các hạt nhân. Do đó sự giải p.tr. (4) sẽ cho những hàm riêng  $\Psi_{el}$  và trị riêng  $E_{el}$  ứng với phân tử có cấu hình hạt nhân cố định đã cho (tức là có những khoảng cách đã cho giữa các hạt nhân). Có thể chứng minh những năng lượng  $E_{el}$  thu được đối với một dãy những cấu hình khả dĩ khác nhau của các hạt nhân sẽ là *thế năng trong chuyển động của các hạt nhân* (khi xét riêng chuyển động này) và làm thành một *hệ mặt thế năng* (đối với phân tử 2 nguyên tử thì được một *đường cong thế năng*).

Tóm lại,  $E_{el}$  sẽ là thế năng trong p.tr.Srôđingơ mô tả chuyển động của các hạt nhân trong trạng thái  $\bar{e}$  đã cho (trạng thái cơ bản hay trạng thái kích thích) của phân tử, p.tr. này có dạng :

$$(\widehat{T}_n + E_{el}) \chi_n = W \chi_n \quad (5)$$

Trong đó  $\chi_n$  là hàm sóng hạt nhân của phân tử và chỉ phụ thuộc vào các vectơ vị trí của các hạt nhân, còn năng lượng  $W$  thì không phụ thuộc vào một tham số nào.

Định lí Bôocơ – Ôpenhaimơ khẳng định rằng trị riêng  $W$  của p.tr. (5) là trị gần đúng tốt cho trị riêng của p.tr. (2) còn hàm sóng toàn phần  $\Psi_{en}$



của phân tử trong (2) thì có thể xem gần đúng tốt là tích của hàm sóng  $\bar{e}$   $\Psi_{el}$  với hàm sóng hạt nhân  $\chi_n$  :

$$\Psi_{en} = \Psi_{el} \chi_n \quad (6)$$

Hệ 3 p.tr. (4), (5) và (6) là biểu thức toán học của sự gần đúng B-O, trong đó chuyển động của các hạt nhân đã được tách ra khỏi chuyển động của các  $\bar{e}$  trong phân tử.

Nhiệm vụ hàng đầu của HHLT chính là phải xây dựng những phương pháp xác định  $\Psi_{el}$  và  $E_{el}$  (thường chỉ viết đơn giản là  $\Psi$  và  $E$ ) của phân tử, hai phương pháp cơ bản là phương pháp MO và VB sẽ giới thiệu ở mục 8.2.

## 8.2. HAI THUYẾT CƠ BẢN VỀ LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ

### 1. Thuyết liên kết hoá trị (VB)

Ngay sau khi CHLT ra đời (1925 – 1926) đã xuất hiện những công trình đầu tiên (1927) của Heitler và London (W. Heitler và F.London) về liên kết cộng hoá trị đồng cực trong phân tử  $H_2$ . Chẳng bao lâu, những kết quả này được Slâyơ (J.C.Slater) và Pauling (L. Pauling) phát triển thành *phương pháp hay thuyết liên kết hoá trị VB* (tiếng Anh valence bond) (trong HHLT, hoá trị hiểu là cộng hoá trị). Thuyết VB cũng gọi là *phương pháp cặp  $\bar{e}$  khu trú* hoặc *phương pháp sơ đồ hoá trị*. Những luận điểm cơ bản của thuyết VB như sau.

a) Trong sự hình thành phân tử từ nguyên tử, cấu tạo  $\bar{e}$  của các nguyên tử được coi gần đúng là vẫn được bảo toàn về cơ bản, tức trong phân tử vẫn tồn tại gần đúng những trạng thái đơn  $\bar{e}$  nguyên tử (những AO), các  $\bar{e}$  trong phân tử vẫn khu trú (định cư) trên những AO (orbitan nguyên tử). Tuy nhiên, khi 2AO hoá trị của 2 nguyên tử xen phủ nhau thì ở vùng xen phủ,  $\bar{e}$  không còn thuộc AO riêng nào mà là chung cho cả 2 nguyên tử. Do đó, phương pháp VB đã xây dựng hàm sóng của liên

kết sao cho có thể tìm thấy  $\bar{e}$  trên AO bất kì trong 2 AO xen phủ nhau (tức hàm Hetlor – London, xem mục 9.5).

b) Mọi liên kết trong phân tử cộng hoá trị đều có thể xem là liên kết 2 tâm (2 nguyên tử)  $2\bar{e}$  hoặc tổ hợp những liên kết đó giữa 2 nguyên tử cạnh nhau. Mỗi liên kết này có dạng Hetlor – London như trong phân tử  $H_2$ , tức là thực hiện bằng một cặp  $\bar{e}$  chung có *spin đối song*, mỗi  $\bar{e}$  lúc đầu thuộc một AO hoá trị mới chiếm một lần của một nguyên tử (hoặc cả  $2\bar{e}$  lúc đầu thuộc một nguyên tử trong trường hợp liên kết cho-nhận). Cặp  $\bar{e}$  chung được *khu trú* <sup>(1)</sup> trong vùng giữa 2 nguyên tử được nó liên kết và ứng với một vạch hoá trị trong công thức cấu tạo cổ điển. Trong mỗi cặp, vì  $2\bar{e}$  có spin đối song nên không thể có đóng góp gì vào tính thuận từ của phân tử.

c) Sự xen phủ mạnh giữa những AO của 2 nguyên tử tương tác dẫn tới sự hình thành liên kết *bền vững* <sup>(2)</sup>, liên kết sẽ càng bền nếu sự xen phủ càng mạnh, điều này được thừa nhận trong HHLT dưới dạng "*nguyên lí xen phủ cực đại*"... Đặc biệt, liên kết sẽ được hình thành theo phương nào mà sự xen phủ có trị lớn nhất có thể có.

## 2. Thuyết obitan phân tử (MO)

Một thuyết khác được xây dựng (1927 – 1929) gần như đồng thời với thuyết VB trong những công trình của Maliken, (R.S. Mulliken), Hun và những tác giả khác. Đó là *thuyết hay phương pháp MO* (đọc là m – o).

a) Khác với thuyết VB, thuyết MO cho rằng trong phân tử, tính cá thể (độc lập, riêng biệt) của các nguyên tử không tồn tại, phân tử chỉ là một hệ bao gồm một số có hạn những hạt nhân nguyên tử và  $\bar{e}$  chuyển động không ngừng và liên kết với nhau thành một thể thống nhất trong đó *các*

---

(1) Vì các  $\bar{e}$  là không phân biệt được nên khi nói "cặp  $\bar{e}$  khu trú" cần hiểu chúng ở trong những *trạng thái khu trú* (tức lúc nào cũng có một cặp  $\bar{e}$  ở trong trạng thái này nhưng không nói được chính xác là  $\bar{e}$  nào).

(2) Nguyên tắc chung của mọi thuyết về liên kết hoá học là các nguyên tử sẽ kết hợp thành phân tử nếu năng lượng chung của hệ được hạ thấp, năng lượng càng hạ thấp thì phân tử càng bền.

$\bar{e}$  được phân bố trên các obitan chung của toàn phân tử (các MO). Các MO khác nhau của phân tử phải *trực giao* với nhau.

b) Thuyết MO là sự mở rộng tự nhiên của thuyết các trạng thái đơn  $\bar{e}$  nguyên tử (các AO) vào trường hợp  $\bar{e}$  trong phân tử. Cũng như obitan nguyên tử (AO) là hàm sóng obitan (hàm sóng không gian, không chứa spin của  $\bar{e}$ ) mô tả trạng thái đơn  $\bar{e}$  trong nguyên tử, obitan phân tử (MO) là hàm sóng không gian mô tả trạng thái đơn  $\bar{e}$  trong phân tử. AO là obitan chỉ có 1 tâm (1 hạt nhân) còn MO là obitan có nhiều tâm (nhiều hạt nhân).

Như vậy, các MO là *không khu trú* (không định cư), tức là về nguyên tắc, bao gồm tất cả các hạt nhân, nói cách khác là được *giải toả* trong toàn phân tử. Tuy nhiên, trong những điều kiện xác định, bằng những phép biến đổi toán học cũng có thể chuyển MO giải toả nhiều tâm thành những MO *khu trú* có ít tâm hơn, thường là 2, thích hợp cho việc mô tả liên kết giữa 2 nguyên tử cạnh nhau của hoá học cổ điển. Theo nguyên lí Pauli, *tối đa chỉ có thể có 2  $\bar{e}$  có spin đối song trên mỗi MO* (giải toả cũng như khu trú).

Để xây dựng hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phân tử  $\Psi_{el}$  của trạng thái  $\bar{e}$  cơ bản của phân tử, người ta điền tất cả các  $\bar{e}$  của phân tử vào các MO có tính đến nguyên lí Pauli, bắt đầu từ MO có năng lượng thấp nhất rồi đến MO tiếp theo có năng lượng cao hơn v.v... Cách làm này tương tự *nguyên tắc xây dựng* đã được dùng để xây dựng vỏ  $\bar{e}$  của nguyên tử.

c) Chỉ trong một số rất ít trường hợp, MO mới được xây dựng mà không cần đến AO. Có thể kể 2 trường hợp :

① MO xây dựng trong toạ độ elip đối với ion phân tử  $H_2^+$  ;

② MO xây dựng dựa vào mô hình  $\bar{e}$  tự do trong giếng thế một thứ nguyên để mô tả các polien (xem mục 12.11).

Còn nói chung người ta thường dùng MO xây dựng gần đúng dưới dạng *tổ hợp tuyến tính của các AO*, gọi tắt là MO LCAO (tiếng Anh linear combination of atomic orbitals).

Ý kiến cơ bản của sự gần đúng đó như sau. Khi  $\bar{e}$  ở gần hạt nhân nào thì nó nằm trong trường thế sinh ra chủ yếu bởi hạt nhân đó còn trường thế của các hạt nhân khác chỉ có tác dụng thứ yếu. Như vậy, ở gần hạt nhân nào thì MO phải xấp xỉ trùng với AO của nguyên tử tương ứng. Do đó sẽ thu được MO gần đúng tại khắp mọi điểm của không gian phân tử bằng cách lập tổ hợp tuyến tính các AO của các nguyên tử. Hàm MO LCAO  $\Psi$  sẽ có dạng :

$$\Psi = \sum_r c_r \varphi_r ; \quad (r = 1, 2, 3...)$$

$\varphi_r$  là bộ các AO (đã cho) tham gia vào sự xây dựng các MO và gọi là những AO cơ sở còn  $c_r$  là những hệ số chưa biết, cần phải tìm theo phương pháp biến phân tuyến tính.

Nếu bộ các AO cơ sở  $\varphi_r$  là một hệ hàm đầy đủ (về nguyên tắc là vô hạn) thì  $\Psi$  là MO đúng. Nhưng sự tìm một số vô hạn các hệ số  $c_r$  là không có khả năng, do đó trong thực tế chỉ dùng một số có hạn  $n$  AO cơ sở, thí dụ đối với những nguyên tử chỉ lấy một hoặc vài AO (chủ yếu là AO hoá trị), khi đó MO thu được chỉ là MO gần đúng. Đó là sự gần đúng MO LCAO. Tất nhiên số AO cơ sở càng lớn thì kết quả thu được càng tốt hơn nhưng sự tính sẽ phức tạp hơn (xem mục 5.5).

d) Về nguyên tắc, thuyết MO không thừa nhận sự tồn tại tính cá thể (độc lập) của các nguyên tử trong phân tử. Tuy nhiên, trong sự gần đúng MO LCAO xây dựng chỉ từ các AO hoá trị, thực chất là đã có sự thừa nhận hai luận điểm sau :

① Các  $\bar{e}$  thuộc những vỏ sâu bên trong (đã điền đầy) của những nguyên tử tương tác vẫn tồn tại gần giống như trong những nguyên tử tự do, tức là vẫn khu trú trên những AO, thực tế chúng hầu như không tham gia vào liên kết ; ② Chỉ các AO hoá trị thuộc những vỏ ngoài của các nguyên tử mới tổ hợp tuyến tính với nhau để tạo thành MO LCAO. Như vậy trong sự gần đúng này, quan điểm của thuyết MO đã gần với thuyết VB.

e) Thuyết MO cũng thừa nhận nguyên lý xen phủ cực đại như trong thuyết VB.

f) Thuyết MO và VB đều chỉ là gần đúng nhưng thuyết MO tổng quát hơn ở chỗ là có thể giải thích được cả những liên kết không thực hiện bằng cặp  $\bar{e}$  có spin đối song. Thí dụ trong  $H_2^+$ , liên kết chỉ thực hiện bằng có 1  $\bar{e}$  mà vẫn có độ bền khá lớn (64,3 kcal/mol). Thuyết MO cho khả năng giải thích tốt những phân tử có số chẵn cũng như có số lẻ  $\bar{e}$ . Đối với loại có số lẻ  $\bar{e}$ , thuyết VB giải thích khó khăn. Thuyết MO cũng giải thích tốt những phân tử thuận từ như  $O_2$  có 2  $\bar{e}$  độc thân, trường hợp này cũng là một khó khăn đối với thuyết VB.

### 8.3. THUYẾT SPIN VỀ HOÁ TRỊ

Vỏ hóa trị là những vỏ ngoài của nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Vỏ s có một s – AO, vỏ p có ba p – AO v.v... Số  $\bar{e}$  chiếm những AO hoá trị gọi là số  $\bar{e}$  hoá trị. Các nguyên tố chu kì 1 (H và He) chỉ có AO hoá trị 1s. Các nguyên tố chu kì 2 (từ Li đến Ne) có 4AO hóa trị là một AO 2s và ba AO 2p. Cacbon có 4  $\bar{e}$  hoá trị, oxi có 6, v.v... Dưới đây sẽ xét Hoá trị theo thuyết VB (thuyết spin về hoá trị hay thuyết hoá trị spin).

1. Liên kết cộng hoá trị thông thường được thực hiện bởi cặp  $\bar{e}$  chung có spin đối song, mỗi  $\bar{e}$  lúc đầu thuộc một AO hoá trị mới chiếm một lần của một nguyên tử. Từ đó suy ra rằng trong nguyên tử chỉ những  $\bar{e}$  độc thân có spin chưa ghép đôi, thuộc những vỏ hoá trị mới có khả năng hình thành loại liên kết đó. Như vậy, theo thuyết VB, hoá trị (cộng hoá trị) của nguyên tố là số liên kết cộng hoá trị mà nguyên tử của nguyên tố có thể tạo thành với các nguyên tử khác, về nguyên tắc nó bằng số  $\bar{e}$  độc thân của các vỏ hoá trị.

Theo quy tắc đó, dễ thấy ở chu kì 1 và 2 hoá trị của H, Li và F là 1, của O là 2 còn hoá trị của He và Ne phải bằng không, tức là về nguyên tắc He và Ne không có khả năng hình thành liên kết hoá học. Những điều đó nói chung phù hợp với thực tế. Nhưng đối với Be, B và C, hoá trị

thu được theo quy tắc spin như trên theo thứ tự là 0, 1, 2, mâu thuẫn với thực nghiệm (hoá trị thực của Be là 2, B là 3, C thường là 4).

Những nhận xét như trên áp dụng cả cho những nguyên tố thuộc các nhóm (các cột) của bảng tuần hoàn mà Li, Be, B, C, N, O và F là đại diện, thí dụ Li đại diện cho nhóm IA, Be cho IIA, B cho IIIA, C cho IVA, v.v...

2. Đối với Be, B, C để giải quyết mâu thuẫn giữa hoá trị tiên đoán và hoá trị thực của chúng, thuyết hoá trị spin cho rằng cặp  $\bar{e}$  hoá trị 2s bị kích thích, tách ra và 1 trong 2  $\bar{e}$  đó chuyển lên trạng thái 2p, nhờ đó Be, B và C có đủ số  $\bar{e}$  độc thân cần thiết phù hợp với hoá trị quan sát được của chúng. Năng lượng cần cho sự kích thích  $2s \rightarrow 2p$  nói chung được bù dư nhờ sự hình thành những liên kết mới.

Bằng cách tương tự, cũng để giải thích hoá trị 2 của Mg... (nhóm IIA), hoá trị 3 của Al... (nhóm IIIA) hoá trị 4 của Si, Ge... (nhóm IVA).

3. Bằng những AO hoá trị (ngoài cùng) ns và np. Nguyên tử không thể có hoá trị lớn hơn 4 bởi vì các AO thuộc những lớp trong  $(n-1)s$  và  $(n-1)p$  của các nguyên tử thực tế không tham gia vào liên kết. Ngay cả cơ chế *liên kết cho - nhận*<sup>(1)</sup> cũng không thể làm cho hoá trị (hiểu là cộng hoá trị) của chúng tăng hơn 4.

Các nguyên tố chu kì 2 chỉ có những AO hoá trị 2s và 2p. Sự kích thích từ trạng thái 2s hoặc 2p lên trạng thái 3s gắn liền với sự thay đổi số lượng tử chính n và đòi hỏi năng lượng lớn thường không thực hiện được trong những quá trình hoá học. Vì vậy các nguyên tố như N, O, F thuộc chu kì 2 không thể có hoá trị lớn hơn 4. Nguyên tử N không phải là có hoá trị (cộng hoá trị) 5, ngay cả trong  $N_2O_5$  hay  $HNO_3$ .

---

(1) Cặp  $\bar{e}$  hoá trị có spin đối song không bị tách ra gọi là *cặp  $\bar{e}$  không phân chia* (Viết tắt kpc) hay cặp  $\bar{e}$  tự do. Liên kết sinh ra do sự xen phủ giữa AO hoá trị của cặp  $\bar{e}$  kpc của 1 nguyên tử (*chất cho*) với AO hoá trị trống của nguyên tử hay ion khác (*chất nhận*) gọi là *liên kết cho - nhận*. Khi đó cặp  $\bar{e}$  kpc của chất cho trở thành chung cho cả 2 nguyên tử. Như vậy liên kết cho nhận chỉ khác liên kết cộng hoá trị thông thường về cơ chế hình thành, còn kết quả thì như nhau. Nó có thể làm tăng khả năng hoá trị của nguyên tố nhưng hoá trị này không thể lớn hơn số AO hoá trị.

4. Những hoá trị cao hơn 4 chỉ có thể có khi có sự tham gia của các  $d - AO$ . Điều này có thể xảy ra kể từ các nguyên tố chu kì 3, thí dụ nhờ sự kích thích  $\bar{e}$  từ những trạng thái  $3s$  và  $3p$  lên  $3d$  (không có sự thay đổi số lượng tử chính  $n$ ), những sự kích thích này thường không đòi hỏi năng lượng quá lớn, có thể được bù đủ khi hình thành liên kết. Trên cơ sở đó dễ giải thích được hoá trị 2, 4, 6 của S và Se (nhóm VIA), hoá trị 3 và 5 của P, As và Sb (nhóm VA), hoá trị 1, 3, 5, 7 của Cl, Br, I (nhóm VIIA).

5. Đối với các nguyên tố chuyển tiếp, những khả năng hoá trị đặc biệt phong phú bởi vì ở những nguyên tử của chúng, những mức năng lượng AO hoá trị  $(n - 1)d$ ,  $ns$  và  $np$  là khá gần nhau, nhờ đó tất cả 9 AO hoá trị [một  $ns$ , ba  $np$  và năm  $(n - 1)d$ ] có thể tham gia hình thành các liên kết, như vậy hoá trị cao nhất có thể bằng 9 như ở một số hợp chất của Ru.

6. Cuối cùng xét những khí hiếm, đối với những khí này năng lượng kích thích  $np \rightarrow (n + 1)s$  là lớn nhất so với những nguyên tố khác cùng chu kì, tuy nhiên năng lượng đó giảm khi  $n$  tăng. Vì vậy He, Ne và Ar nói chung vẫn là khí hiếm (ít có xu hướng hình thành liên kết) còn Kr và nhất là Xe thì có khả năng hình thành những hợp chất tương đối bền với những nguyên tố âm điện rất mạnh như F và O :  $KrF_2$ ,  $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeOF_4$ ,  $XeF_6$  v.v... Đối với Xe, cũng có thể có những kích thích  $5p \rightarrow 4f$  và  $5p \rightarrow 5d$ . Như vậy, các khí hiếm không thực sự là hoàn toàn trơ về mặt hoá học. Tuy nhiên, những hợp chất mà chúng có thể hình thành không nhiều và chỉ tương đối bền. Khả năng hình thành liên kết chỉ nổi bật nhất ở Xe [năm 1962, Baclet (Bartlett) đã điều chế được hợp chất đầu tiên của khí trơ, đó là  $XePtF_6$ ].

## PHÂN TỬ HAI NGUYÊN TỬ

9.1. THUYẾT OBITAN PHÂN TỬ (MO). ION PHÂN TỬ  $H_2^+$ 

Ion nguyên tử  $H_2^+$  là hệ phân tử đơn giản nhất có 2 hạt nhân (proton) nhưng chỉ có 1  $\bar{e}$  duy nhất, được Tômxon (J.J.Thomson) tìm thấy trong tia âm cực và tia ống vào cuối thế kỉ XIX. Nó đóng vai trò quan trọng trong lí thuyết cấu tạo  $\bar{e}$  của phân tử giống như vai trò của nguyên tử H trong lí thuyết cấu tạo  $\bar{e}$  của nguyên tử (còn phân tử  $H_2$  có 2  $\bar{e}$  thì có vai trò như nguyên tử He).

Bài toán  $H_2^+$  là bài toán 3 hạt. Trong sự gần đúng Boocơ – Ôpenhaimơ (cấu hình hạt nhân đứng yên), nó có thể giải bằng một phương pháp chính xác trong toạ độ elip (O.Burrau, 1927) và bằng một phương pháp gần đúng. Cách giải chính xác rất phức tạp và không dùng được cho các phân tử khác. Cách giải gần đúng là *phương pháp MO LCAO* có thể dùng cho mọi trường hợp, do đó ta sẽ chỉ xét phương pháp này.

1. Hamintôniën 1  $\bar{e}$  của  $H_2^+$  có dạng :

$$\hat{H} = -(h/2m) \nabla^2 - (e^2/r_a) - (e^2/r_b) + (e^2/R) \quad (1)$$

$m$  và  $-e$  là khối lượng và điện tích của electron,  $r_a$  và  $r_b$  là khoảng cách của nó tới proton a và b, mỗi proton có điện tích  $+e$ , chúng cách nhau một khoảng  $R$  (H.9.1). Số hạng thứ nhất trong (1) là toán tử động năng của  $\bar{e}$ , hai số hạng sau là thế năng hút của  $\bar{e}$  tới proton a và b còn số hạng cuối là thế năng đẩy giữa 2 proton và là một hằng số khi  $R$  đã cho. Vì chỉ có 1  $\bar{e}$  duy nhất nên không có tương tác đẩy giữa các  $\bar{e}$ . Trong hệ đvñ (đơn vị nguyên tử), (1) viết là :

$$\hat{H} = -(1/2) \nabla^2 - (1/r_a) - (1/r_b) + (1/R) \quad (1a)$$



## 2. Hàm MO LCAO

Hàm riêng không spin của  $\hat{H} 1 \bar{e}$  của phân tử là orbital phân tử (MO)  $\psi$ . Ta tìm hàm này của phân tử 2 nguyên tử dưới dạng gần đúng MO LCAO (chưa chuẩn hoá) như sau :

$$\psi = c_a \varphi_a + c_b \varphi_b \quad (2)$$

$\varphi_a, \varphi_b$  là những AO cơ sở ứng với hạt nhân a hay b,  $c_a$  và  $c_b$  là những hệ số AO cần tìm. Ta sẽ nghiên cứu trạng thái cơ bản của phân tử. Khi đó, đối với  $H_2^+$ , ta lấy  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  là AO 1s (thấp nhất) của nguyên tử H ; trong đvн chúng có dạng :

$$\varphi_a = 1s_a = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r_a} ; \varphi_b = 1s_b = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r_b} \quad (3)$$

Các hàm này đều thực và chuẩn hoá

## 3. MO LCAO tối ưu

Theo phương pháp biến phân tuyến tính Ritz $\sigma$ , là hàm (2) trong đó  $c_a$  và  $c_b$  phải thoả mãn hệ p.tr. tuyến tính thuần nhất :

$$\begin{aligned} (H_{aa} - ES_{aa}) c_a + (H_{ab} - ES_{ab}) c_b &= 0 \\ (H_{ba} - ES_{ba}) c_a + (H_{bb} - ES_{bb}) c_b &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

với E là năng lượng của MO, còn các phần tử ma trận là :

$$H_{aa} = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_a \rangle ; H_{bb} = \langle \varphi_b | \hat{H} | \varphi_b \rangle \quad (5)$$

$$H_{ab} = \langle \varphi_a | \hat{H} | \varphi_b \rangle ; H_{ba} = \langle \varphi_b | \hat{H} | \varphi_a \rangle \quad (6)$$

$$S_{aa} = \langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = S_{bb} = \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1 \quad (7)$$

$$S_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = S_{ba} = \langle \varphi_b | \varphi_a \rangle = S \quad (8)$$

(7) là điều kiện chuẩn hoá các AO cơ sở  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$ . Còn  $S_{ab} = S_{ba} = S$  là tích phân xen phủ (gọi tắt là tích phân phủ) của cặp AO  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  đã cho. Khi có hai khả năng xen phủ dương và âm, thì nó được tính đối với xen phủ dương ( $S > 0$ ) còn đối với xen phủ âm thì thêm dấu  $-$ , vậy S trong

(8) cân hiệu là trị dương của tích phân phủ khi R không bé quá (xem chi tiết ở tiểu mục 9 dưới đây).

$H_{aa}$ ,  $H_{bb}$  gọi là *tích phân Culông*,  $H_{ab}$  và  $H_{ba}$  gọi là *tích phân cộng hưởng* (hay *tích phân trao đổi*),  $H_{ab} = H_{ba}$  vì  $\hat{H}$  là Hecmit và  $\varphi_a$ ,  $\varphi_b$  là thực.

Chú ý những tích phân Culông và cộng hưởng (hay trao đổi) ở đây khác với tích phân Culông J và tích phân trao đổi K trong phương pháp trường tự hợp (SCF).

Hệ 2 p.tr. (4) sẽ chỉ có nghiệm  $c_a$  và  $c_b$  không tầm thường khi định thức các hệ số của  $c_a$  và  $c_b$  bằng không, tức là khi :

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

Định thức ở vế trái là *định thức thế kỉ*  $2 \times 2$  và (9) là p.tr. thế kỉ. Vì  $S_{aa} = S_{bb} = 1$ ,  $S_{ab} = S_{ba} = S$  và  $H_{ab} = H_{ba}$  nên (9) trở thành :

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES \\ H_{ab} - ES & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

Trong (10) định thức thế kỉ là *đối xứng so với đường chéo*.

#### 4. Giải p.tr. thế kỉ

Vì 2 hạt nhân giống nhau nên  $H_{aa} = H_{bb}$ , ta kí hiệu tích phân này là  $\alpha$ . Còn  $H_{ab} = H_{ba}$  kí hiệu là  $\beta$ . Khi đó (10) trở thành :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \alpha - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

từ đó :  $(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \rightarrow \alpha - E = \pm (\beta - ES)$

Vậy 2 nghiệm là :

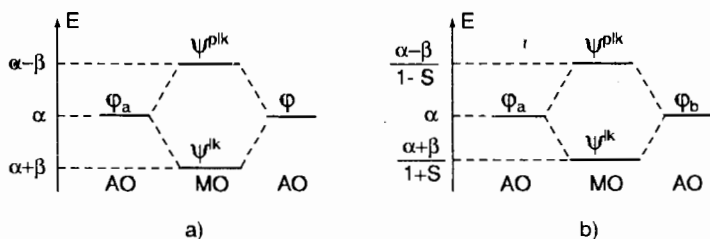
$$E = E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} ; \quad E = E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (12)$$

S có trị dương thường bé hơn 1, do đó mẫu số trong (12) có trị dương (mẫu số này có thể đặt gần đúng bằng 1 nếu bỏ qua S). Còn  $\alpha$  và  $\beta$  đều

âm, do đó  $\alpha + \beta < \alpha - \beta$ . Trị thấp nhất của năng lượng MO, tức  $E_+$  sẽ ứng với MO  $\psi^{lk}$  ( $lk$  = liên kết) còn trị cao hơn, tức  $E_-$  sẽ ứng với MO  $\psi^{plk}$  ( $plk$  = phản liên kết).

Để thấy khi  $R \rightarrow \infty$  thì  $\alpha = H_{aa} = H_{bb}$  bằng năng lượng  $1 \bar{e}$  trên AO  $\varphi_a$  hay  $\varphi_b$  trong nguyên tử hydro (khi 2 proton a và b rất xa nhau). Khi 2 hạt nhân lại gần thì  $\bar{e}$  có năng lượng được hạ thấp hoặc được tăng lên so với khi nó chỉ thuộc một hạt nhân. Trường hợp thứ nhất ứng với MO  $lk$  có năng lượng  $E_+ \approx \alpha + \beta$  [chấp nhận gần đúng mẫu số trong (12) bằng 1] và trường hợp thứ hai ứng với MO  $plk$  có  $E \approx \alpha - \beta$ . Chú ý MO  $\psi^{lk}$  có năng lượng giảm bao nhiêu so với mức  $\alpha$  (mức này được lấy làm mức không) thì MO  $\psi^{plk}$  có năng lượng tăng xấp xỉ bấy nhiêu (H.9.2a). Nói đúng hơn, khi có tính đến mẫu số  $1+S$  đối với  $E_+$  và  $1-S$  đối với  $E_-$  theo (12) thì mức  $E_-$  của  $\psi^{plk}$  được đặt cao trên mức  $\alpha$  hơn là mức  $E_+$  của  $\psi^{lk}$  được đặt thấp hơn (xem H.9.2b).

Từ đó suy ra quy tắc : tác dụng phản liên kết của MO  $plk$  mạnh hơn tác dụng liên kết của MO  $lk$  tương ứng.



Hình 9.2 - Sơ đồ mức năng lượng MO trong phân tử

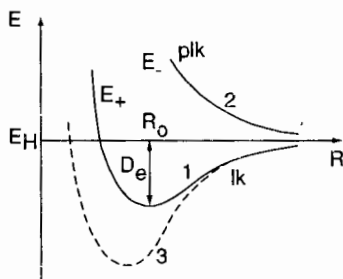
2 nguyên tử đồng hạch dạng  $H_2^+$ ; a) Sơ đồ gần đúng; b) Sơ đồ chính xác hơn

## 5. Kết quả tính đối với $H_2^+$

Các tích phân  $S$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  và do đó năng lượng  $E$  của MO  $lk$  và  $plk$  đều là hàm của  $R$ . Đối với  $H_2^+$ , các đại lượng đó có thể tính chính xác trong

toạ độ elip<sup>(1)</sup> và trong đvn. Những kết quả tính bằng số tại một dãy những trị khác nhau của R cho phép vẽ 2 đường cong 1 và 2 trên H.9.3. (chú ý  $E_H$  là năng lượng của  $\bar{e}$  duy nhất trong nguyên tử H tự do ở trạng thái cơ bản 1s). Đường cong 2 ứng với MO  $plk$ , nếu  $\bar{e}$  ở trạng thái này thì khi 2 hạt nhân lại gần, năng lượng của hệ chỉ tăng, tức là chỉ có sự đẩy, không thể có sự hình thành liên kết giữa 2 hạt nhân. Đường cong 1 ứng với MO  $lk$ , năng lượng giảm khi 2 hạt nhân lại gần, đạt được cực tiểu tại khoảng cách cân bằng  $R_0$ , khi đó có sự hình thành ion phân tử  $H_2^+$  vững bền và  $R_0$  là độ dài của liên kết.

Năng lượng liên kết là  $E_+(R_0) - E_H$  và có trị âm, tức là có sự giải phóng năng lượng khi  $H_2^+$  được hình thành từ 1 nguyên tử H và 1 proton. Khi nói năng lượng liên kết thường người ta chỉ nói trị tuyệt đối (dương) của nó. Thực ra trị tuyệt đối này là năng lượng phân li  $D_e$  của phân tử 2 nguyên tử đo bởi độ sâu của cực tiểu lại  $R_0$ ; đó là năng lượng phải cung cho phân tử để chuyển nó từ trạng thái ứng với cực tiểu thế năng (xem ghi chú 1) đến trạng thái bắt đầu phân li (đường tiệm cận  $E_H$  của đường cong thế năng).



Hình 9.3 - Năng lượng MO thấp nhất của  $H_2^+$  coi như hàm của khoảng cách R giữa 2 proton

Kết quả tính đối với  $H_2^+$  như sau :  $R_0 = 2,157 a_0 = 1,32 \text{ \AA}$ ,  $D_e = 0,0648 \text{ đvn} = 1,76 \text{ eV} = 40,7 \text{ kcal/mol}$ . Những trị thực nghiệm ứng với đường cong 3 (chấm chấm) trên H.9.3 là  $R_0 = 2 a_0 = 1,06 \text{ \AA}$ ,

(1) Ở đây toạ độ elip của  $\bar{e}$  là  $\mu$ ,  $\nu$  và  $\phi$  với  $\mu = (r_a + r_b)/R$ ,  $\nu = (r_a - r_b)/R$  còn  $\phi$  là góc quay của mặt phẳng chứa  $\bar{e}$  và 2 hạt nhân a, b xung quanh trục ab khi  $\bar{e}$  chuyển động (xem H.9.1).

$D_e = 0,1024 \text{ đv}_n = 2,79 \text{ eV} = 64,3 \text{ kcal/mol} = 268,8 \text{ kJ/mol}$ . Vậy trị lí thuyết của  $D_e$  chỉ đạt 63% trị thực nghiệm.

*Ghi chú* : ① Đường cong 1 (hoặc 3) trên H.9.3 cũng đồng thời là đường cong thế năng dao động của 2 hạt nhân coi như hàm  $U(R)$  của sự chuyển dịch khỏi vị trí cân bằng  $R_0$ .

② Các nhà hoá học thường dùng năng lượng liên kết ứng với năng lượng phân li  $D_0$  [khoảng cách từ trạng thái cơ bản của phân tử (cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản và mức dao động thấp nhất  $v = 0$ ) đến trạng thái bắt đầu phân li]. Giữa  $D_e$  và  $D_0$  có hệ thức :

$$D_e = D_0 + (1/2) h\nu_e$$

$\nu_e$  là tần số của dao động và  $(1/2)h\nu_e$  gọi là *năng lượng dao động không* (tức khi số lượng tử dao động  $v = 0$ ).

## 6. Xác định các hệ số $c_a, c_b$

Hệ 2.p.tr. (4) có thể viết :

$$(\alpha - E) c_a + (\beta - ES) c_b = 0$$

$$(\beta - ES) c_a + (\alpha - E) c_b = 0 \quad (13)$$

Đưa trị  $E = E_+ = (\alpha + \beta)/(1 + S)$  vào (13) sẽ được  $c_a = c_b = c_+$ . Để xác định  $c_+$  cần thêm 1 p.tr. bổ sung, đó là điều kiện chuẩn hoá hàm  $\psi^{lk} = \psi_+ = c_+ (\varphi_a + \varphi_b)$  :

$$\begin{aligned} 1 &= \int \psi_+^2 d\tau = c_+^2 \int (\varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a\varphi_b) d\tau = \\ &= c_+^2 \left[ \int \varphi_a^2 d\tau + \int \varphi_b^2 d\tau + 2 \int \varphi_a\varphi_b d\tau \right] = c_+^2 (2 + 2S) \\ c_+ &= 1/\sqrt{2(1+S)} \end{aligned}$$

Vậy MO  $lk$  tối ưu thuộc dạng đã cho và đã chuẩn hoá là :

$$\psi^{lk} = \psi_+ = [2(1+S)]^{-1/2} (\varphi_a + \varphi_b) \quad (14)$$

Cũng tương tự, đưa trị  $E = E_- = (\alpha - \beta)/(1 - S)$  vào (13) sẽ được  $c_a = -c_b = c_-$ . Từ điều kiện chuẩn hoá hàm  $\psi^{plk} = \psi_- = c_- (\varphi_a - \varphi_b)$  sẽ tìm thấy :  $c_- = 1/\sqrt{2(1-S)}$ . Vậy MO  $plk$  tối ưu đã chuẩn hóa là :

$$\psi^{plk} = \psi_- = [2(1-S)]^{-1/2} (\varphi_a - \varphi_b) \quad (15)$$

Để thấy các MO  $\psi^{lk}$  và  $\psi^{plk}$  phải *trực giao* với nhau. Trong những phép tính gần đúng, để đơn giản thường bỏ qua tích phân phủ S tức là đặt  $S = 0$ , khi đó  $c_+ = c_- = 1/\sqrt{2}$  và :

$$\psi_+ = (1/\sqrt{2}) (\varphi_a + \varphi_b) ; \psi_- = (1/\sqrt{2}) (\varphi_a - \varphi_b)$$

*Ghi chú* ①. Khi nói MO *tối ưu* cần hiểu là thuộc dạng đã cho chứ không phải là MO tốt nhất tuyệt đối.

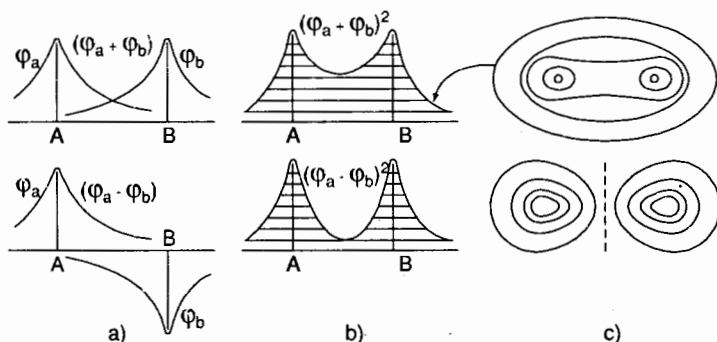
② Quan hệ giữa  $c_a$  và  $c_b$  có thể tìm thấy dễ hơn dựa vào tính đối xứng của phân tử. Thực vậy, vì 2 hạt nhân giống nhau nên các AO  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  phải tham gia với "trọng lượng" như nhau vào MO LCAO, tức là  $c_a^2 = c_b^2$ , từ đó  $c_a = \pm c_b$ .

③ Ta muốn tìm MO LCAO đối với *trạng thái cơ bản* của phân tử 2 nguyên tử và dùng 2 AO thấp nhất  $\varphi_a, \varphi_b$  của 2 nguyên tử A và B ( $1s_a$  và  $1s_b$  đối với  $H_2^+$ ). Kết quả được 2 MO LCAO  $\psi^{lk}$  và  $\psi^{plk}$ .

Để mô tả trạng thái cơ bản của  $H_2^+$  chỉ cần hàm thứ nhất  $\Psi^{lk}$  tức là  $\bar{e}$  thứ nhất của  $H_2^+$  sẽ chiếm  $\psi^{lk}$  đó. Nếu thêm  $\bar{e}$  thứ 2 thì  $\bar{e}$  này vẫn còn chỗ ở  $\psi^{lk}$  (vì mỗi MO có thể nhận tối đa 2  $\bar{e}$  có spin đối song), khi đó ta được trạng thái cơ bản của phân tử  $H_2$  mà vẫn chưa phải dùng tới MO thứ hai là  $\psi^{plk}$ . Kết quả này có tính chất chung : trong phương pháp MO LCAO, khi giải p.tr. thế kỉ đối với *trạng thái cơ bản* của phân tử bao giờ cũng thu thêm được một số nghiệm *kích thích*, chưa dùng cho trạng thái cơ bản (nhưng có thể dùng trong phương pháp tương tác cấu hình).

## 7. Mật độ xác suất

Nếu không kể thừa số chuẩn hoá thì dạng của  $\psi_+$ ,  $\psi_-$  và bình phương của chúng, tức mật độ xác suất tìm thấy  $\bar{e}$  của hệ được trình bày trên H.9.4.



Hình 9.4 - Sự khác nhau giữa  $\psi_+$ ,  $\psi_-$  và mật độ xác suất đối với  $H_2^+$  ( $\varphi_a, \varphi_b$  là 1s - AO của 2 nguyên tử H).

Sự khác nhau giữa  $\psi_+$  và  $\psi_-$  là  $\psi_-$  có 1 điểm nút ở chính giữa 2 hạt nhân. Do đó, đối với MO *lk*  $\psi_+$ , mật độ xác suất tìm thấy  $\bar{e}$ , do bởi  $\psi_+^2$  là cao trong không gian giữa 2 hạt nhân, điều này làm giảm sự đẩy giữa 2 hạt nhân, đồng thời làm tăng cường sự hút giữa  $\bar{e}$  với mỗi hạt nhân, như thế tạo điều kiện thuận lợi cho sự hình thành liên kết, chính nhờ đó mà 1  $\bar{e}$  duy nhất có thể liên kết được 2 proton trong  $H_2^+$ . Còn đối với MO *plk*  $\psi_-$ , mật độ xác suất tìm thấy  $\bar{e}$ , do bởi  $\psi_-^2$  thì bằng không ở chính giữa 2 hạt nhân. Trên H.9.4c, mỗi chu tuyến ứng với một trị xác định của  $\psi^2$ , trị này giảm dần từ trong ra ngoài và ứng với những đường thẳng ngang trên H.9.4b.

## 8<sup>±</sup>. Cải tiến phép tính $H_2^+$

Khi tính  $H_2^+$  chỉ được  $D_e = 1,76$  eV, bằng 63% trị thực nghiệm (2,79 eV). Đó là vì đã dùng AO cơ sở là hàm 1s của nguyên tử H tự do, hàm này có dạng (3),  $1s = (1/\sqrt{\pi})e^{-r}$ .

a) Trong  $H_2^+$ ,  $\bar{e}$  chuyển động trong trường của 2 proton chứ không phải của một proton như trong nguyên tử H tự do. Do đó, một trong những hướng tìm hàm sóng tốt hơn cho  $H_2^+$  là thay hàm 1s đơn giản dạng (3) bằng hàm 1s có số mũ obitan  $\zeta$  coi như tham số biến phân :

$$1s = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (16)$$

Phép tính biến phân đối với  $H_2^+$  dẫn tới trị  $R_0$  gần trùng với thực nghiệm (1,06 Å) và  $\zeta = 1,24$  tại  $R_0$  đó. Khi đó thu được  $D_e = 2,25$  eV đã khá tốt.

b) Hướng thứ hai cho rằng AO 1s đơn giản (3) không thể là AO cơ sở tốt còn là vì sự phân bố  $\bar{e}$  xung quanh 1 proton trong  $H_2^+$  không giống với sự phân bố trong nguyên tử H tự do. Trong phân tử, sự phân bố  $\bar{e}$  1s xung quanh hạt nhân này phải được *phân cực hoá* so với hạt nhân kia, tức là mây  $\bar{e}$  1s như được kéo dài một phần sang phía hạt nhân đó. Để tính đến sự phân cực hoá này, Rozen (N. Rosen) đưa một tính chất  $2p_z$  bé (trục z là trục liên kết) vào những AO 1s (16). Khi đó  $\psi^{lk}$  sẽ có dạng :

$$\psi^{lk} = (1s_a + k2p_{za}) + (1s_b + k2p_{zb}) \quad (17)$$

Trong đó 1s và 2p đều có số mũ  $\zeta$ . Sử dụng phương pháp biến phân Ritz để tìm  $\psi^{lk}$  tối ưu dạng (17) sẽ được tại  $R_0 = 1,06$  Å :

$$\zeta_{1s} = 1,247 ; \zeta_{2p} = 1,868 ; k = 0,145.$$

$D_e = 2,71$  eV (đã rất gần trị thực nghiệm 2,79 eV).

### 9. Tích phân phủ $S = S_{ab} = \int \varphi_a \varphi_b d\tau$

Trong những phép tính gần đúng, thường bỏ qua S, tức là đặt  $S = 0$ , nhưng thực ra S phải  $> 0$  khi có liên kết hoá học. Đặc biệt một sự phủ mạnh giữa cặp AO hoá trị  $\varphi_a, \varphi_b$  đã cho thường có nghĩa là có liên kết mạnh. Nói chung, S xấp xỉ tỉ lệ với tích phân cộng hưởng  $\beta$  là đại lượng quy định độ lớn của năng lượng liên kết.



a) Để cho sự phủ là *hữu hiệu*, tức là dẫn đến liên kết hoá học bền, cặp AO  $\varphi_a, \varphi_b$  đã cho phải thỏa mãn đồng thời 3 điều kiện :

① Phải có cùng tính đối xứng trong phép quay quanh trục liên kết (trục nối 2 hạt nhân);

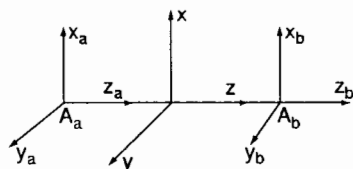
② Phải có năng lượng bằng nhau hoặc gần nhau bởi vì kích thước AO tăng theo năng lượng, do đó sự phủ giữa một AO quá lớn với một AO quá bé sẽ không đáng kể ;

③ Phải đủ gần nhau (thường  $1 - 2\text{Å}$ ) vì xa quá thì không phủ được ( $S = 0$ ), gần quá thì trị của  $S$  tuy có thể tăng nhưng sự đẩy mạnh giữa các hạt nhân sẽ không có lợi cho liên kết (trong sự phủ  $p_\sigma - p_\sigma$ , khi khoảng cách  $R$  giảm, trị của  $S$  tăng đến một cực đại rồi giảm cho đến  $S = 0$  và trở thành  $< 0$ ).

*Thí dụ xét phân tử HCl.* ① Từ điều kiện b) suy ra các AO  $1s, 2s$  và  $2p$  của nguyên tử Cl đều không thể phủ hữu hiệu với AO  $1s$  của nguyên tử H vì chúng có năng lượng thấp hơn nhiều. Ngay AO hoá trị  $3s$  của Cl cũng vẫn còn thấp, do đó có thể bỏ qua trong những phép tính gần đúng. Nguyên tử Cl còn ba AO hoá trị  $3p_x, 3p_y, 3p_z$  có năng lượng so sánh được với AO  $1s$  của H. Nếu gọi trục liên kết là trục  $z$  thì chỉ AO  $3p_z$  của Cl mới xen phủ được với AO  $1s$  của H theo điều kiện a).

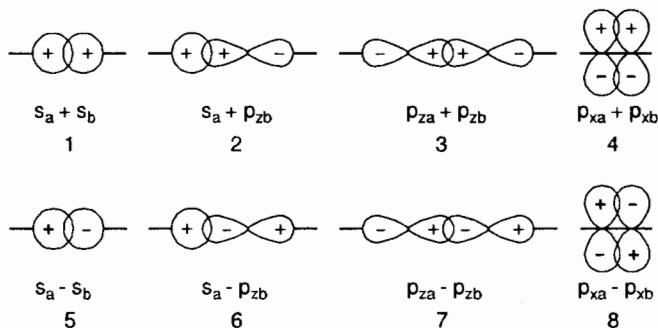
b) Bây giờ xét điều kiện a) với một vài chi tiết cần thiết. Đối với *phân tử 2 nguyên tử*, ngoài hệ toạ độ chung  $x, y, z$  (hệ tay phải) của phân tử còn có hệ toạ độ riêng (địa phương) cho từng nguyên tử. Điều đáng chú ý là một nguyên tử có *hệ tay phải* còn nguyên tử kia có *hệ tay trái* sao cho trục  $z_a$  và  $z_b$  của chúng ngược chiều nhau (còn  $z$  là trục liên kết tức trục nối 2 hạt nhân. H.9.5 trình bày những hệ toạ độ đó đối với *phân tử 2 nguyên tử đồng hạch* (cùng nhân) dạng  $A_2$ , phân tử này có tâm đối xứng  $i$  là gốc của hệ toạ độ chung. Khi chọn hệ toạ độ như vậy thì AO  $s$  và  $p_z$  của 2 nguyên tử chỉ có khả năng hình thành liên kết  $\sigma$  ( $p_z$  gọi là  $p_\sigma - \text{AO}$ ) còn AO  $p_x$  và  $p_y$  gọi là  $p_\pi - \text{AO}$  có trục  $\perp$  với trục liên kết chỉ có khả năng hình thành liên kết  $\pi$  (xem chi tiết ở mục 9.2).

Cách chọn hệ tọa độ như trên làm cho những mũi dương của hai AO  $p_{za}$  và  $p_{zb}$  chẳng hạn được hướng trực tiếp vào nhau và sẽ cho sự *phủ dương* ( $S_{ab} > 0$ ). Nếu thêm dấu trừ vào  $S_{ab}$  đó sẽ được sự *phủ âm* ( $-S_{ab}$ ), điều này tương đương với sự đổi dấu một trong hai AO, thí dụ đổi  $p_{zb}$  thành  $-p_{zb}$ .



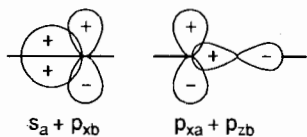
Hình 9.5 - Hệ tọa độ chung  $x, y, z$  (hệ phải) cho phân tử  $A_2$  và riêng cho từng nguyên tử (hệ phải đối với nguyên tử  $A_a$  và hệ trái đối với  $A_b$ ).

c) Đối với hai AO  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  đã cho trong hệ trục tọa độ chọn như trên và có *cùng tính đối xứng* [cả hai là đối xứng (không đổi dấu) hoặc cả hai là phản xứng (đổi dấu)] trong phép quay quanh trục liên kết (trục  $z$ ) thì MO thu được bằng cách cộng hay trừ hai AO đó. Tổ hợp cộng  $\varphi_a + \varphi_b$  có sự *phủ dương* ( $S = S_{ab} > 0$ ) và dẫn tới MO *lk* có năng lượng  $E_+ = (\alpha + \beta) / (1 + S)$  còn tổ hợp trừ  $\varphi_a - \varphi_b = \varphi_a + (-\varphi_b)$  làm đổi dấu AO  $\varphi_b$  đã cho, do đó ứng với sự *phủ âm*  $\int \varphi_a (-\varphi_b) d\tau = - \int \varphi_a \varphi_b d\tau = -S_{ab} = -S$  và dẫn tới MO *plk* có năng lượng  $E = (\alpha - \beta)/(1-S)$  theo (9.12) đã xét ở trên. H.9.6 trình bày một số dạng *phủ*  $\sigma$  và  $\pi$  dương và âm :



Hình 9.6 - Một số dạng *phủ* dương (hàng trên) và âm (hàng dưới) : 1, 2, 3 và 5, 6, 7 là dạng *phủ*  $\sigma$  ; 4 và 8 là dạng *phủ*  $\pi$

d) Đối với hai AO  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  đã cho có tính đối xứng khác nhau [AO này là đối xứng (không đổi dấu), AO kia là phản xứng (đổi dấu)] trong phép quay quanh trục liên kết (trục z)



Hình 9.7 - Một số dạng phủ  
vô hiệu ( $S_{ab} = 0$ )

(H.9.7) thì  $S_{ab} = 0$  bởi vì trong vùng phủ, nếu tích hàm  $\varphi_a \varphi_b$  là dương ở nửa trên trục z nó sẽ là âm ở nửa dưới, kết quả tổng hợp bằng không. Khi đó theo quy tắc chọn lọc đối với các phân tử ma trận,  $H_{ab} = \beta = \int \varphi_a \hat{H} \varphi_b d\tau = 0$

vì  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  có tính đối xứng khác nhau ; Vậy  $S_{ab} = 0$  (do tính đối xứng chứ không phải do ta tự ý bỏ qua  $S_{ab}$  cho đơn giản) kéo theo  $\beta = 0$  và từ (12) suy ra  $E = \alpha$ , năng lượng của  $\bar{e}$  trong hệ không giảm và cũng không tăng so với khi nó chỉ thuộc một nguyên tử, ta nói là nó ở vào trạng thái không liên kết (không tạo liên kết cũng không chống liên kết).

e) Khi có liên kết, trị của S tại khoảng cách cân bằng  $R_0$  giữa 2 hạt nhân thường từ 0,2 đến 0,7, thí dụ  $S(1s, 1s) = 0,59$  trong  $H_2^+$  và bằng 0,75 trong  $H_2$  ; đối với liên kết giữa 2 nguyên tử cacbon,  $S(p_\sigma, p_\sigma)$  xấp xỉ 0,3,  $S(p_\pi, p_\pi)$  xấp xỉ 0,25 (tính với AO Slâyto).

## 9.2. KÍ HIỆU VÀ DẠNG CÁC MO ĐỐI VỚI PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

### 1. Các MO $\sigma$ , $\pi$ và $\delta$ (xích ma, pi và đen ta)

Đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch (cùng nhân) cũng như dị hạch (khác nhân) và mọi phân tử thẳng nói chung, trường hạt nhân có đối

*xúng trục* (trục phân tử, tức trục liên kết), trục này thường được lấy làm trục z. Khi đó MO tuy không là hàm riêng của toán tử  $\widehat{l}^2$  nhưng là hàm riêng của  $\widehat{l}_z$ , tức hình chiếu  $l_z$  của vectơ mômen động obitan của  $\bar{e}$  (mô tả bởi MO đó) trên trục z có trị xác định, đặc trưng bởi số lượng  $\lambda$ , nghĩa là  $l_z = \lambda \hbar$ ;  $\lambda$  có vai trò như số lượng tử  $m_l$  của  $\bar{e}$  trong nguyên tử tự do, nó có thể nhận những trị  $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Tùy theo  $\lambda$  có trị tuyệt đối bằng 0, 1 hay 2, các MO tương ứng sẽ gọi là MO  $\sigma, \pi$  hay  $\delta$  :

	$ \lambda  = 0$	1	2
Kí hiệu của MO :	$\sigma$	$\pi$	$\delta$

Những kí hiệu Hi Lạp này tương đương với những kí hiệu La Tinh s, p, d dùng cho các AO. Đối với *phân tử thẳng có nhiều  $\bar{e}$* , trị tổng hợp của các  $\lambda_i$  (i chỉ  $\bar{e}$  thứ i) sẽ cho số lượng tử  $\wedge = \sum_i \lambda_i$  đặc trưng cho

trạng thái của toàn phân tử (*các số hạng phân tử*). Tùy theo trị tuyệt đối của  $\wedge$  bằng 0, 1 hay 2, trạng thái của phân tử sẽ kí hiệu bằng những chữ Hi Lạp hoa  $\Sigma, \Pi$  hay  $\Delta$ . Những kí hiệu này cũng được dùng trong lí thuyết nhóm để đặc trưng cho các BBK của nhóm các phân tử thẳng (nhóm  $D_{\infty h}$  và  $C_{\infty v}$ ).

Trong nguyên tử,  $\bar{e}$  s có  $l = 0, m_l = 0$ , tức mômen động obitan của nó bằng không. Trong phân tử thẳng, hình chiếu mômen động của nó trên trục z (trục phân tử) chỉ có thể bằng không, tức  $\lambda = 0$ . Vậy từ các s - AO chỉ có thể thu được những  $\sigma$  - MO.

Electron p trong nguyên tử có  $l = 1, m_l = 0, \pm 1$ . Vì  $\lambda$  của MO tương đương với  $m_l$  của AO cho nên từ p - AO có thể thu được  $\sigma$  - MO ( $\lambda = 0$ ) hoặc  $\pi$  - MO ( $\lambda = \pm 1$ ).

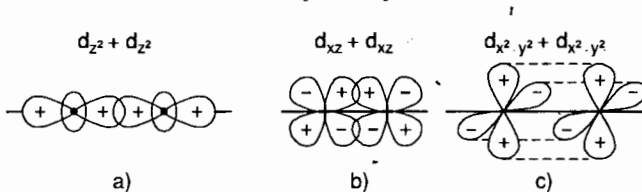
Cũng tương tự, từ các d - AO ( $l = 2, m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ ) có thể thu được  $\sigma$  - MO ( $\lambda = 0$ ) hoặc  $\pi$  - MO ( $\lambda = \pm 1$ ) hoặc  $\delta$  - MO ( $\lambda = \pm 2$ ) (xem bảng 9.1 và H.9.8).

Sự hình thành các MO trong phân tử 2 nguyên tử đồng hạch  
(trục z là trục phân tử)

MO	$\lambda = m_l$	AO
$\sigma$	0	s, p <sub>z</sub> , d <sub>z<sup>2</sup></sub>
$\pi$	$\pm 1$	p <sub>x</sub> , p <sub>y</sub> , d <sub>xz</sub> , d <sub>yz</sub>
$\delta$	$\pm 2$	d <sub>xy</sub> , d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>

Chú ý : năng lượng MO chỉ phụ thuộc vào trị tuyệt đối của  $\lambda$ , tức là hai  $\pi$  - MO cùng dạng nhưng khác nhau về  $\lambda$ , một có  $\lambda = +1$  và một có  $\lambda = -1$  thì có cùng năng lượng (suy biến bậc 2), cũng vậy đối với  $\delta$  - MO, còn  $\sigma$  - MO có giá trị  $\lambda = 0$  (đơn nhất) thì không suy biến.

Bảng 9.1 có nghĩa là đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch với trục z là trục phân tử thì  $\sigma$  - MO được hình thành từ sự phủ của những cặp AO ss, p<sub>z</sub>p<sub>z</sub>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>d<sub>z<sup>2</sup></sub> còn  $\pi$  - MO từ các cặp p<sub>x</sub>p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>p<sub>y</sub>, d<sub>xz</sub>d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>d<sub>yz</sub> và  $\delta$  - MO từ các cặp d<sub>xy</sub>d<sub>xy</sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>.



Hình 9.8 - Sự hình thành các MO lk; a) dạng  $\sigma$ ; b) dạng  $\pi$ ; c) dạng  $\delta$  từ các d - AO (... chỉ hướng phủ đối với dạng phủ  $\delta$ ). Hệ tọa độ được chọn như trên H.9.5.

Đối với những phân tử không thẳng, người ta vẫn tiếp tục dùng khái niệm MO  $\sigma$ ,  $\pi$  và  $\delta$  tuy rằng ở các phân tử này không có định luật bảo toàn  $l_z$  của  $\bar{e}$ . Khi đó các dạng MO khác nhau được phân biệt nhờ tính đối xứng của sự phủ. Trong những trường hợp điển hình nhất thì :

a) Sự phủ  $\sigma$  là đối xứng (những phần + và - của 2 AO phủ nhau không thay đổi) trong phép quay quanh trục liên kết và không có mặt phẳng nút; sự phủ  $\sigma$  là sự phủ dọc theo trục liên kết.

b) Sự phủ  $\pi$  là phản xứng (phần + đổi thành - và ngược lại) trong phép quay quanh trục liên kết và có một mặt phẳng nút chứa trục liên kết; sự phủ  $\pi$  là sự phủ bên.

c) Sự phủ  $\delta$  cũng là sự phủ bên những có hai mặt phẳng nút chứa trục liên kết.

Dĩ nhiên những tính chất đó cũng đúng với phân tử thẳng. Liên kết gọi là  $\sigma$ ,  $\pi$  hay  $\delta$  tùy theo sự phủ là  $\sigma$ ,  $\pi$  hay  $\delta$ . Trong thực tế thường gặp dạng phủ  $\sigma$  và  $\pi$  còn dạng phủ  $\delta$  ít gặp (ở một số hợp chất của kim loại).

Các AO gọi là  $\sigma$  hay  $\pi$  tùy theo chúng phủ nhau theo dạng  $\sigma$  hay  $\pi$ . Nếu trục liên kết là trục z thì AO  $p_z$  là  $p_\sigma$  còn  $p_x$  và  $p_y$  là  $p_\pi$ ; nếu trục liên kết là trục x thì AO  $p_x$  là  $p_\sigma$  còn  $p_y$ ,  $p_z$  là  $p_\pi$ , v.v... Vậy một nguyên tử chỉ có một AO hóa trị  $p_\sigma$  những có hai AO hóa trị  $p_\pi$ , còn s - AO hóa trị bao giờ cũng thuộc loại  $\sigma$ .

## 2. Tính đối xứng của MO trong phép nghịch đảo tọa độ

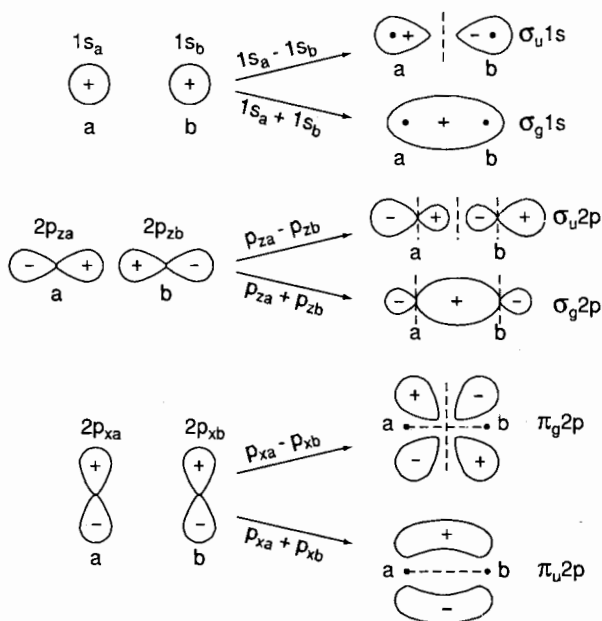
Phân tử 2 nguyên tử đồng hạch (nhóm  $D_{\infty h}$ ) có tâm đối xứng  $i$  (là gốc của hệ tọa độ chung) do đó có thể xét tính đối xứng của MO trong phép nghịch đảo qua tâm  $i$  (cũng gọi là nghịch đảo tọa độ (H.9.9).

Trục z là trục phân tử.

a) Sự hình thành các  $\sigma$ -MO từ các s - AO. Tổ hợp  $1s_a + 1s_b$  dẫn tới  $\sigma$ -MO  $1\sigma_g$ , kí hiệu là  $\sigma_g 1s$ , kí hiệu  $1s$  ở bên phải  $\sigma$  có nghĩa là  $\sigma$ -MO được hình thành từ các  $1s$ -AO của 2 nguyên tử, còn chữ g có nghĩa MO đó là đối xứng (không đổi dấu) trong phép nghịch đảo  $i$  (hàm chẵn).

Tổ hợp  $1s_a - 1s_b$  dẫn tới  $\sigma$ -MO  $1\sigma_u$ , kí hiệu là  $\sigma_u 1s$ , chữ u có nghĩa MO này là phản xứng (đổi dấu) trong phép  $i$  (hàm lẻ).

Những MO  $\sigma_g 2s$ ,  $\sigma_u 2s$  cũng có ý nghĩa tương tự.



Hình 9.9 - Sự hình thành các MO lk và plk từ các AO ;

--- là các mật nút. Chú ý MO lk không có mật nút  $\perp$  với trục liên kết ở chính giữa 2 nguyên tử còn MO plk bao giờ cũng có một mật nút đó

### b) Sự hình thành các $\sigma$ - MO từ các $p_z$ - AO

Tổ hợp  $2p_{za} + 2p_{zb}$  dẫn tới  $\sigma$  - MO lk, kí hiệu là  $\sigma_g 2p$  còn tổ hợp  $2p_{za} - 2p_{zb}$  dẫn tới MO plk, kí hiệu là  $\sigma_u 2p$ .

c) Sự hình thành các  $\pi$  - MO từ các AO  $p_x$  hay  $p_y$ . Chú ý trong trường hợp này tổ hợp  $2p_{xa} + 2p_{xb}$  dẫn tới  $\pi$  - MO lk có tính đối xứng u (đổi dấu) trong phép i, do đó  $\pi$  - MO lk được kí hiệu là  $\pi_u 2p$  (hoặc viết rõ hơn là  $\pi_u 2p_x$ ). Còn tổ hợp  $2p_{xa} - 2p_{xb}$  thì dẫn tới  $\pi$  - MO plk có tính đối xứng g (không đổi dấu) trong phép i và được kí hiệu là  $\pi_g 2p$  (viết rõ hơn là  $\pi_g 2p_x$ ).

Trường hợp các  $\pi$  - MO hình thành từ các  $2p_y$  - AO cũng hoàn toàn tương tự. Chú ý hai MO lk  $\pi_u 2p_x$  và  $\pi_u 2p_y$  có cùng năng lượng (suy biến bậc 2), hai MO plk  $\pi_g 2p_x$  và  $\pi_g 2p_y$  cũng có cùng năng lượng.

*Kết luận* : Đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch  $\sigma_g - MO$  là  $lk$ ,  $\sigma_u - MO$  là  $plk$ , trái lại  $\pi_u - MO$  là  $lk$ ,  $\pi_g - MO$  là  $plk$ . (Các MO  $plk$  thường được ghi với dấu\*, thí dụ  $\sigma_u = \sigma^*$  ;  $\pi_g = \pi^*$  còn MO  $lk$  chỉ ghi là  $\sigma$  hoặc  $\pi$ ).

*Ghi chú*. Không những các hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phân mà các MO (hàm sóng đơn  $\bar{e}$ ) của phân tử cũng làm cơ sở cho những BBK của nhóm điểm của phân tử.

### 9.3. TRẠNG THÁI NĂNG LƯỢNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ ĐỒNG HẠCH (CÙNG NHÂN)

**1. Sơ đồ mức năng lượng MO đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch thuộc hai chu kì đầu của bảng tuần hoàn**

Có 2 sơ đồ I và II trình bày trên H. 9.10.

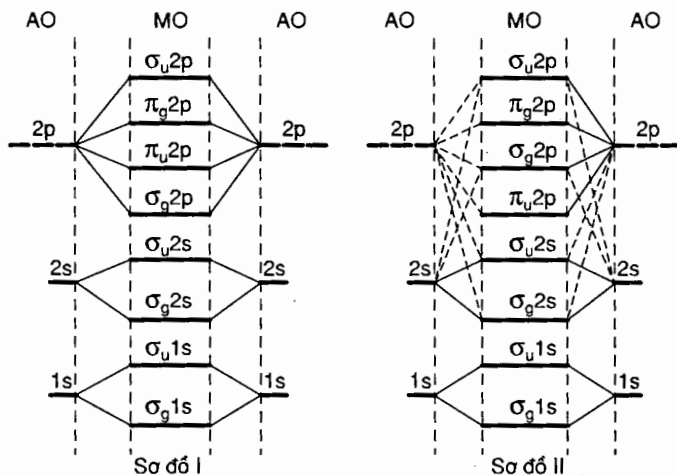
Bên trái và phải mỗi sơ đồ là các mức năng lượng AO 1s, 2s, 2p của 2 nguyên tử riêng rẽ, mỗi nguyên tử ở một bên (đối với nguyên tử H thì mức 2s và 2p trùng nhau, còn đối với các nguyên tử khác thì mức 2p cao hơn 2s). Mỗi nguyên tử có 1 AO 1s, 1 AO 2s nhưng có 3 AO 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ), mỗi AO ứng với một gạch ngang. Phân giữa mỗi sơ đồ là mức năng lượng MO  $lk$  và  $plk$  của phân tử, tạo thành từ những AO tương ứng của 2 nguyên tử. Số MO thu được bằng số AO. Thí dụ từ 2 AO 1s của 2 nguyên tử thu được 2 MO là  $\sigma_g 1s$  và  $\sigma_u 1s$ . Từ 6 AO 2p của 2 nguyên tử thu được 6 MO là một  $\sigma_g 2p$ , một  $\sigma_u 2p$ , hai  $\pi_u 2p$  (là  $\pi_u 2p_x$  và  $\pi_u 2p_y$  có cùng năng lượng) và  $\pi_g 2p$  (là  $\pi_g 2p_x$  và  $\pi_g 2p_y$  cũng có cùng năng lượng). Vở  $\pi_u 2p$  gồm hai MO  $\pi_u 2p$ , do đó phải có đủ hai cặp  $\bar{e}$  có spin đối song thì vở đó mới điền đầy. Cũng vậy đối với vở  $\pi_g 2p$ . Còn mỗi vở  $\sigma_g 2p$  hay  $\sigma_u 2p$  chỉ có 1 MO, do đó được điền đầy với 2  $\bar{e}$  có spin đối song.

Năng lượng của MO được xác định bởi 2 yếu tố : dạng của AO mà từ đó MO được xây dựng và sự phủ giữa các AO đó. Thí dụ các MO  $\sigma_g 1s$  và  $\sigma_u 1s$  có năng lượng thấp hơn MO  $\sigma_g 2s$  vì năng lượng 1s - AO rõ rệt thấp hơn 2s - AO. Năng lượng  $\sigma_g 2s$  và  $\sigma_u 2s$  thấp hơn  $\sigma_g 2p$ , vì



trừ đối với nguyên tử H, năng lượng 2s – AO thấp hơn 2p – AO. Ngoài ra, tại những khoảng cách R không bé quá giữa 2 hạt nhân thì sự phủ  $\sigma$  mạnh hơn sự phủ  $\pi$ , do đó hiệu năng lượng giữa  $\pi$  – MO  $lk$  và  $\pi$  – MO  $plk$  tương ứng phải bé hơn hiệu năng lượng giữa  $\sigma$  – MO  $lk$  và  $\sigma$  – MO  $plk$  tương ứng. Trên cơ sở đó có thể hiểu được thứ tự tăng năng lượng các MO như sau (sơ đồ I).

$$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s < \sigma_g 2p < \pi_u 2p < \pi_g 2p < \sigma_u 2p.$$



Hình 9.10 - Sơ đồ mức năng lượng MO đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch thuộc hai chu kỳ đầu của bảng tuần hoàn

Tuy nhiên, thường còn có tương tác giữa các AO 2s và 2p khi các AO này có năng lượng không khác nhau nhiều. Khi đó các  $\sigma$  – MO thu được từ các AO thuộc lớp L ( $n = 2$ ) của nguyên tử phải là tổ hợp của những AO 2s và  $2p_z$  như sau :

$$\sigma_g = (2s_a + 2s_b) + k(2p_{za} + 2p_{zb})$$

$$\sigma_u = (2s_a - 2s_b) + k(2p_{za} - 2p_{zb})$$

trong đó k và k' là những hệ số. Tương tác<sup>(1)</sup> giữa các AO 2s,  $2p_z$  xảy ra được vì chúng có thể phủ nhau hữu hiệu. Tương tác đó làm hạ thấp năng

(1) Tương tác này là một sự lai hoá nào đó các AO 2s và  $2p_z$ .

lượng của  $\sigma_g 2s$  và  $\sigma_u 2s$  và làm tăng năng lượng của  $\sigma_g 2p$  và  $\sigma_u 2p$  (ta vẫn dùng những kí hiệu này tuy rằng bây giờ  $\sigma 2s$  còn chứa một hỗn hợp các  $2p_z - AO$  đồng thời  $\sigma_{2p}$  cũng chứa một hỗn hợp các  $2s - AO$ ). Tương tác đó làm cho MO  $\sigma_g 2p$  có năng lượng cao hơn  $\pi_u 2p$  và đây chính là điểm khác nhau cơ bản giữa hai sơ đồ I và II.

Sơ đồ II như sau :

$$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s < \pi_u 2p < \sigma_g 2p < \pi_g 2p < \sigma_u 2p.$$

Thứ tự này được quan sát đối với mọi phân tử 2 nguyên tử đồng hạch của 5 nguyên tố đầu chu kì 2 (là Li, Be, B, C, N). Khi hiệu năng lượng giữa AO  $2p$  và  $2s$  tăng lên (xem bảng 9.2) thì tương tác giữa AO  $2s$  và  $2p$  bị yếu đi và thực tế không còn có ảnh hưởng gì đáng kể ở các phân tử  $O_2$  và  $F_2$ , đối với 2 phân tử này, thứ tự các mức MO là sơ đồ I.

Bảng 9.2

**Trị gần đúng hiệu năng lượng  $\Delta E = E(2p) - E(2s)$   
tính ra eV của những nguyên tử chu kì 2**

	Li	Be	B	C	N	O	F
$\Delta E$ :	1,85	2,73	3,57	4,18	10,9	15,6	20,8

Giản đồ tương quan dưới đây cũng cho một cách giải thích sự khác nhau giữa hai sơ đồ I và II.

## 2. Giản đồ tương quan đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch

Giản đồ tương quan ở đây hiểu là mối quan hệ giữa năng lượng các MO khi khoảng cách R giữa 2 hạt nhân thay đổi. Có hai trường hợp giới hạn :

① Năng lượng MO trở thành năng lượng AO khi  $R \rightarrow \infty$  (2 nguyên tử tách riêng) ;

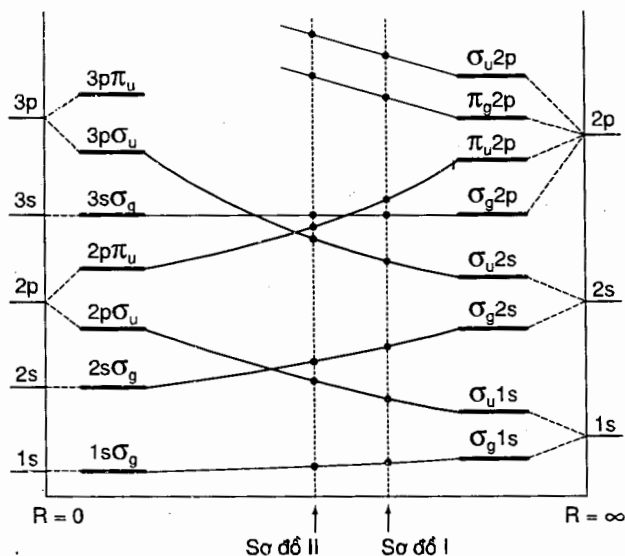
② Nếu  $R = 0$ ,  $\hat{H} 1 \bar{e}$  của phân tử trở thành  $\hat{H} 1 \bar{e}$  của "nguyên tử hợp nhất" có điện tích hạt nhân bằng tổng điện tích hạt nhân của 2 nguyên tử. Khi đó các obitan sẽ trở thành các AO của nguyên tử hợp nhất (giả định).

Vậy, mỗi MO có thể đặc trưng bằng AO mà nó sẽ chuyển thành khi các hạt nhân xa nhau vô cùng cũng như có thể đặc trưng bằng AO của nguyên tử hợp nhất mà nó sẽ biến thành khi  $R = 0$ , khi gần trạng thái này, MO sẽ kí hiệu là  $1s \sigma_g, 2p \sigma_u, \dots$  ( $1s$  hay  $2s, 2p$  viết trước kí hiệu  $\sigma, \pi$ ). Quan hệ giữa các trạng thái năng lượng của phân tử với nguyên tử hợp nhất và nguyên tử tách riêng dựa trên những luận điểm sau :

a) Tính đối xứng ( $\sigma, \pi, g, u$ ) không thay đổi khi  $R$  thay đổi

Đối với nguyên tử hợp nhất, tâm đối xứng của phân tử trở thành hạt nhân nguyên tử, vì vậy MO phải có cùng tính  $g$  hay  $u$  như AO mà nó sẽ biến thành (AO có  $l$  chẵn như AO  $s$  và  $d$  có tính đối xứng  $g$  còn AO có  $l$  lẻ như  $p$  – AO có tính đối xứng  $u$ ). Do đó obitan  $2s \sigma$  (ứng với nguyên tử hợp nhất) phải có tính  $g$  trong khi  $2p \sigma$  hay  $2p \pi$  phải có tính  $u$ ,  $\dots$

b) Theo một định lí của lí thuyết nhóm gọi là *quy tắc không cắt nhau* thì 2 mức năng lượng có cùng tính đối xứng không bao giờ cắt chéo nhau khi khoảng cách  $R$  giữa 2 hạt nhân thay đổi.

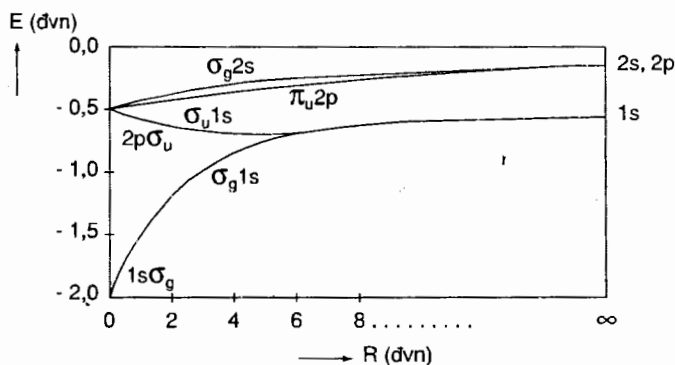


Hình 9.11 – Giải đồ tương quan đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch (trừ nguyên tử H)

Thí dụ trên giản đồ tương quan (H.9.11) các mức  $\sigma_g 1s$ ,  $\sigma_g 2s$ ,  $\sigma_g 2p$  (có cùng tính đối xứng  $\sigma$  và  $g$ ) không cắt nhau còn mức  $\sigma_g 2s$  và  $\sigma_u 1s$  (có cùng tính  $\sigma$  nhưng khác nhau về  $g$  và  $u$ ) thì cắt nhau, hoặc các mức  $\sigma_u 2s$ ,  $\sigma_g 2p$  và  $\pi_u 2p$  (khác nhau về  $g$  và  $u$  hoặc về  $\sigma$  và  $\pi$ ) cũng cắt nhau.

Trên hình H.9.11 bên phải, ngoài giản đồ ghi những mức năng lượng  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  của nguyên tử tách riêng, bên trái ghi những mức  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$  của nguyên tử hợp nhất. Bên trong giản đồ phía phải là những MO thu được từ tổ hợp các AO của 2 nguyên tử tách riêng khi chúng lại gần nhau, còn phía trái là những MO có thể biến thành AO của nguyên tử hợp nhất khi  $R = 0$ . Từ giản đồ tương quan, ta thấy rõ sự khác nhau giữa sơ đồ I và II về thứ tự tăng các mức năng lượng MO.

Đối với  $H_2^+$ , giản đồ tương quan (H.9.12) rất đơn giản vì AO  $2s$  và  $2p$  của nguyên tử H tách riêng có cùng năng lượng, còn nguyên tử hợp nhất là ion  $He^+$ .



Hình 9.12 - Giản đồ tương quan đối với  $H_2^+$

### 3. Nguyên tắc xây dựng

Nguyên tắc xây dựng phân tử 2 nguyên tử đồng hạch trong phương pháp MO cũng tương tự nguyên tắc xây dựng các nguyên tử nhiều  $e^-$ , nghĩa là điền lần lượt các  $e^-$  vào các MO thấp nhất thoả mãn nguyên lí Pauli (mỗi MO chỉ có thể nhận tối đa 2  $e^-$  có spin đối song). Quy tắc Hun

đã xét đối với nguyên tử nhiều  $\bar{e}$  vẫn có hiệu lực đối với phân tử, đặc biệt nếu có hai MO có cùng năng lượng thì mỗi  $\bar{e}$  sẽ chiếm riêng một MO đó, khi hết khả năng này thì mới ghép đôi.

Cấu hình  $\bar{e}$  của phân tử ở trạng thái cơ bản (gọi tắt là cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản) là sự phân bố  $\bar{e}$  vào các MO thấp nhất theo nguyên tắc xây dựng nói trên.

Từ cùng một cấu hình  $\bar{e}$  có thể sinh ra một hay nhiều *số hạng phân tử* (hay số hạng năng lượng) khác nhau, mỗi số hạng là một trạng thái hay một tập hợp trạng thái của phân tử có cùng năng lượng. Đối với *phân tử 2 nguyên tử và phân tử thẳng* nói chung, mỗi số hạng phân tử ứng với một số lượng tử  $\wedge$  xác định và một số lượng tử spin tổng S xác định.

Độ bền của phân tử có thể suy ra từ kết toán (cộng số) năng lượng của tất cả các  $\bar{e} lk$  và  $plk$ . Một cách gần đúng có thể cho rằng 1  $\bar{e} plk$  làm mất tác dụng của một  $\bar{e} lk$  (tác dụng phản liên kết của  $\bar{e} plk$  thực ra còn mạnh hơn tác dụng liên kết của  $\bar{e} lk$  tương ứng). Do đó, nếu số  $\bar{e} lk$  bằng số  $\bar{e} plk$  thì phân tử rất không bền, thường không tồn tại trong tự nhiên. Trái lại, sự tăng số  $\bar{e} lk$  dư dẫn đến sự tăng độ bền của phân tử.

*Số liên kết hiệu dụng*  $N_{lk}$  cũng gọi *cấp liên kết hiệu dụng* hay *tính bội của liên kết* giữa hai nguyên tử là :

$$N_{lk} = \frac{1}{2} (\text{số } \bar{e} lk - \text{số } \bar{e} plk) \quad (18)$$

Nếu  $N_{lk} = 1, 2$  hay  $3$ , có thể cho rằng nó ứng với liên kết đơn, đôi hay ba của hoá học cổ điển.  $N_{lk}$  có thể là phân số, thí dụ  $N_{lk} = \frac{1}{2}$  ở  $H_2^+$  hoặc  $N_{lk} = 2,5$  ở  $N_2^+$ , khi đó về hình thức phân tử như là có một nửa liên kết hoặc có hai liên kết rưỡi, vv...

Đôi khi thay cho  $N_{lk}$ , người ta dùng chữ P để chỉ cấp liên kết. Tuy nhiên, cấp liên kết định nghĩa theo (18) khác với cấp liên kết (đặc biệt cấp liên kết  $\pi$ ) dùng trong lí thuyết lượng tử của hoá học hữu cơ (xem 13.10).

#### 4. Phân tử 2 nguyên tử đồng hạch chu kì 1

a) Ion phân tử  $H_2^+$ . Cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản là  $(\sigma_g 1s)^1$ . Vì hệ chỉ có 1  $\bar{e}$ , nên không có sự khác biệt nào giữa trạng thái của 1  $\bar{e}$ , kí hiệu bằng chữ Hi Lạp nhỏ và trạng thái của toàn hệ, kí hiệu bằng chữ Hi Lạp hoa. Spin tổng là  $S = s = 1/2$  và độ bội  $2S + 1 = 2$ . Vì  $\Lambda = \lambda = 0$  nên số hạng phân tử là  $\Sigma$ . Đối với trạng thái  $\Sigma$  và chỉ đối với những trạng thái này mới thêm ở phía trên bên phải kí hiệu  $\Sigma$  dấu + hay - tùy theo hàm sóng không đổi dấu hay có đổi dấu trong phép phản chiếu qua mặt phẳng  $\sigma_v$  là mặt phẳng chứa trục z của phân tử. Vì các  $\sigma$  - MO là đối xứng (không đổi dấu) trong phép phản chiếu đó nên số hạng  $\Sigma$  sinh ra từ các  $\sigma$  - MO bao giờ cũng là trạng thái + (xem bảng đặc biểu của nhóm  $D_{\infty h}$ , bảng 7.8). Vậy số hạng cơ bản của  $H_2^+$  là  $^2\Sigma_g^+$  (đọc hai xich ma - g - cộng).

b) Phân tử  $H_2$ . Cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản là  $(\sigma_g 1s)^2$ , do đó  $\Lambda = \sum_i \lambda_i = 0 + 0 = 0$  (số hạng  $\Sigma$ ). Cả 2  $\bar{e}$  đều chiếm MO  $\sigma_g$ , vậy số hạng là  $\Sigma_g$ . Số hạng sinh ra từ  $\sigma$  - MO chỉ có thể là trạng thái +, vậy số hạng là  $\Sigma_g^+$ . Vì 2  $\bar{e}$  cùng chiếm một MO nên phải có spin đối song, spin tổng  $S = 0$ , độ bội  $2S + 1 = 1$ . Vậy số hạng cơ bản của  $H_2$  là  $^1\Sigma_g^+$ .

Cấu hình  $\bar{e}$  kích thích đầu tiên là  $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_u 1s)^1$  cấu hình này chỉ có thể cho những số hạng  $\Sigma^+$ . Để xác định tính g hay u của số hạng, chỉ cần xét số  $\bar{e}$  chiếm các obitan u, không cần xét obitan g. Nếu số  $\bar{e}$  ở các obitan u là số lẻ (1 hay 3) số hạng tương ứng có tính u, nếu là số chẵn (2 hay 4), số hạng có tính g. Đối với cấu hình xét, chỉ có 1  $\bar{e}$  ở  $\sigma_u 1s$ , vậy số hạng là  $\Sigma_u^+$ ; Đối với hệ có 2  $\bar{e}$  độc thân, spin tổng  $S = 0$  hoặc 1,  $2S + 1 = 1$  (đơn tuyến) hoặc 3 (tam tuyến).

Vậy cấu hình xét có 2 số hạng là  $^3\Sigma_u^+$  và  $^1\Sigma_u^+$ . Theo quy tắc Hun, số hạng có độ bội cao nhất có năng lượng thấp nhất tức  $^3\Sigma_u^+ < ^1\Sigma_u^+$ .

Một cấu hình  $\bar{e}$  kích thích khác là  $(\sigma_u 1s)^2$  trong đó cả 2  $\bar{e}$  bị đẩy lên MO  $\sigma_u 1s$  ứng với  $S = 0, 2S + 1 = 1$  (số hạng  $^1\Sigma^+$ ). Có 2  $\bar{e}$  (số chẵn) chiếm orbital u, vậy số hạng là  $^1\Sigma_g^+$ , số hạng này có năng lượng cao hơn  $^1\Sigma_u^+$  và dĩ nhiên càng phải cao hơn  $^1\Sigma_g^+$  của cấu hình cơ bản. Thứ tự tăng năng lượng của những số hạng đã xét của  $H_2$  như sau :

$$^1\Sigma_g^+(\sigma_g 1s)^2 < ^3\Sigma_u^- < ^1\Sigma_u^+ < ^1\Sigma_g^+(\sigma_u 1s)^2$$

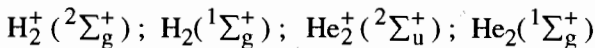
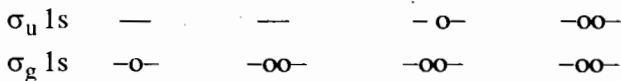
Hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần  $\Psi_{el}$  của phân tử  $H_2$ . Đối với  $H_2$  ở trạng thái cơ bản  $^1\Sigma_g^+(\sigma_g 1s)^2$ , nếu không kể hệ số chuẩn hoá thì  $\Psi_{el}$  là định thức Sláytơ  $2 \times 2$  xây dựng từ các MO có  $\bar{e}$  chiếm :

$$\Psi_{el} = \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) & \sigma_g 1s(2) \\ \sigma_g 1s(1) & \sigma_g 1s(2) \end{vmatrix} \quad (19)$$

Với quy ước  $\sigma_g 1s = \sigma_g 1s . \alpha$  và  $\overline{\sigma_g 1s} = \sigma_g 1s . \beta$ , ở đây  $\alpha$  và  $\beta$  là những hàm spin  $1\bar{e}$ . Cách ghi tắt (19) là chỉ ghi số hạng chéo của định thức với quy ước hàm viết trước ứng với  $\bar{e} 1$ , hàm viết sau ứng với  $\bar{e} 2$ , vv...

$$\Psi_{el} = \left| \sigma_g 1s \quad \overline{\sigma_g 1s} \right| \quad (19a)$$

c) Trạng thái cơ bản đối với phân tử các nguyên tố chu kì 1.



Mỗi gạch ngang chỉ một mức MO, mỗi vòng tròn nhỏ chỉ  $1\bar{e}$ . Khi MO có  $1\bar{e}$  thì spin của  $\bar{e}$  có thể là  $\uparrow$  hoặc  $\downarrow$ , khi MO có 2  $\bar{e}$  thì  $1\bar{e}$  có spin  $\uparrow$  và  $1\bar{e}$  có spin  $\downarrow$  (đối song). Chú ý MO  $\sigma_g 1s$  là lk,  $\sigma_u 1s$  là plk.

Ghi chú ① Để xác định số hạng của phân tử, chỉ cần xét những vỏ có MO chưa điền đầy. Đối với mọi phân tử 2 nguyên tử đồng hạch có

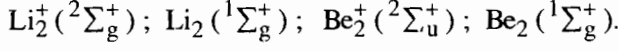
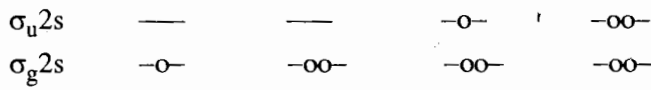
các vỏ  $\bar{e}$  đã đầy (vỏ kín), số hạng cơ bản bao giờ cũng là  ${}^1\Sigma_g^+$  (đơn tuyến), tức là thuộc BBK đơn vị của nhóm  $D_{\infty h}$  nhưng ngược lại thì không đúng vì  ${}^1\Sigma_g^+$  có thể ứng với trạng thái kích thích.

②  $N_{lk} = 0$  đối với  $\text{He}_2$ . Phân tử này rất không bền, không tồn tại trong tự nhiên ở trạng thái cơ bản.

③  $\text{H}_2^-$  có 3  $\bar{e}$  ứng với cấu hình  $(\sigma_g 1s)^1 (\sigma_u 1s)^1$  giống như  $\text{He}_2^+$  và kém bền hơn  $\text{H}_2^+$  một ít tuy rằng chúng đều có  $N_{lk} = 1/2$ . Đó là hệ quả của quy tắc : tác dụng phản liên kết của  $\bar{e}$  plk mạnh hơn tác dụng liên kết của  $\bar{e}$  lk tương ứng.

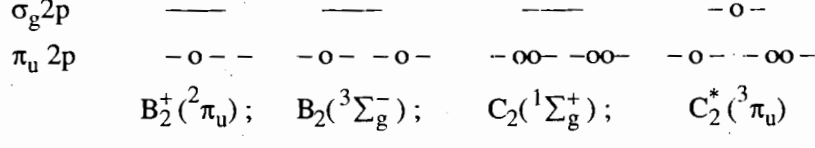
## 5. Phân tử 2 nguyên tử đồng hạch chu kì 2

a) Đối với các nguyên tử chu kì 2 (Li, Be,...) AO 1s đã đầy 2  $\bar{e}$  và thuộc lớp vỏ trong (vỏ K) của nguyên tử, thực tế hầu như không tham gia vào liên kết. Vì vậy khi viết cấu hình  $\bar{e}$  của những phân tử chu kì 2, có thể thay  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2$  bằng kí hiệu KK, kí hiệu này được hiểu là 2 vỏ K (mỗi vỏ K của một nguyên tử), do đó chỉ cần xét tiếp từ những mức  $\sigma_g 2s, \sigma_u 2s$  trở đi. Cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản của một số phân tử như sau.



Đối với  $\text{Be}_2$ , cấu hình KK  $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2$  rất không bền (có  $N_{lk} = 0$ ) và  $\text{Be}_2$  không có trong tự nhiên ở trạng thái cơ bản.

b) Đối với các MO cao hơn  $\sigma_u 2s$ , phải áp dụng sơ đồ mức II, tức  $\pi_u 2p$  thấp hơn  $\sigma_g 2p$  ( $\sigma_g 2p$  và  $\pi_u 2p$  đều là MO lk) :





Trong  $B_2$ , liên kết được thực hiện bởi  $2\bar{e}$  độc thân (do đó  $B_2$  là thuận từ), mỗi  $\bar{e}$  chiếm một MO  $\pi_u 2p$  riêng. Trong phân tử  $C_2$ , liên kết đôi là 2 liên kết  $\pi$ , mỗi liên kết  $\pi$  thực hiện bởi một cặp  $\bar{e}$  có spin đối song. Còn  $C_2^*$  là phân tử  $C_2$  kích thích (dấu \* ở đây chỉ trạng thái kích thích).

c) *Tìm số hạng cơ bản của  $B_2$* . Chỉ cần xét  $(\pi_u 2p)^2$  là cấu hình chưa kín (vì vỏ  $\pi_u$  cũng như  $\pi_g$  phải có 4  $\bar{e}$  mới đầy). Vì là obitan  $\pi$  nên  $\lambda_i = \pm 1$ ,  $\Lambda = \sum_i \lambda_i = (\pm 1) + (\pm 1) = 0$  (số hạng  $\Sigma$ ) và  $\pm 2$  (số hạng  $\Delta$ ).

Đối với  $\Lambda = \pm 2$  (số hạng  $\Delta$ ), cả 2  $\bar{e}$  phải chiếm cùng một  $\pi$ -MO (có  $\lambda = +1$  hoặc có  $\lambda = -1$ ), do đó phải có spin tổng  $S = 0$ , độ bội  $2S + 1 = 1$ , vậy số hạng  $\Delta$  chỉ có thể là  ${}^1\Delta$ .

Đối với  $\Lambda = 0$  (số hạng  $\Sigma$ ), 2  $\bar{e}$  phải chiếm mỗi  $\bar{e}$  một  $\pi$ -MO riêng (một có  $\lambda = +1$  và một có  $\lambda = -1$ ). Khi đó không có hạn chế nào về spin, tức spin tổng  $S = 0$  hoặc 1. Vậy trường hợp này có 2 số hạng là  ${}^1\Sigma$  và  ${}^3\Sigma$ .

Vì có 2  $\bar{e}$  (số chẵn) trên những  $\pi_u$ -MO nên những số hạng tương ứng đều có tính g, tức là  ${}^1\Delta_g$ ,  ${}^1\Sigma_g$  và  ${}^3\Sigma_g$ . Trạng thái  $\Sigma$  sinh ra từ các  $\sigma$ -MO bao giờ cũng là  $\Sigma^+$ . Trạng thái  $\Sigma$  sinh ra từ các  $\pi$ -MO chỉ là  $\Sigma^+$  khi spin tổng  $S = 0$ , nếu  $S = 1$  nó là  $\Sigma^-$ . Vậy  ${}^1\Sigma_g$  là  ${}^1\Sigma_g^+$  còn  ${}^3\Sigma_g$  là  ${}^3\Sigma_g^-$ .

Theo quy tắc Hun, trong 3 số hạng  ${}^1\Delta_g$ ,  ${}^1\Sigma_g^+$  và  ${}^3\Sigma_g^-$  thì  ${}^3\Sigma_g^-$  có năng lượng thấp nhất. Vậy số hạng cơ bản của  $B_2$  là  ${}^3\Sigma_g^-$  (tam tuyến).

Trường hợp  $O_2$  (sẽ xét dưới đây) cũng tương tự. Những trường hợp như vậy rất hiếm và là ngoại lệ cho quy tắc chung: *Đối với tuyệt đại đa số phân tử có số chẵn  $\bar{e}$ , trạng thái cơ bản là trạng thái đơn tuyến, có cấu trúc vỏ kín, không có  $\bar{e}$  độc thân (phân tử là phản từ).*

d) Cấu hình  $2^{\star}$  (kích thích). Chỉ xét những MO chưa điền đầy. Khi đó  $\Lambda = \sum_i \lambda_i = (\pm 1 + 0) = \pm 1$  (số hạng  $\Pi$ ). Với  $2\bar{e}$  độc thân,  $S = 0$  hoặc 1, ta được  $^1\Pi$  và  $^3\Pi$ . Chỉ có  $1\bar{e}$  (số lẻ) trên một MO  $\pi_u 2p$ , vậy tính đối xứng là u, ta được những số hạng  $^3\Pi_u$  và  $^1\Pi_u$ . Theo quy tắc Hun,  $^3\Pi_u < ^1\Pi_u$ .

Phân tử  $C_2$  tồn tại trong ngọn lửa, trong hồ quang cacbon, vv... Một thời gian dài, người ta cho rằng số hạng cơ bản của  $C_2$  là  $^3\Pi_u$  ứng với cấu hình  $\bar{e} [Be_2] (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p)^1$  trong đó kí hiệu  $[Be_2]$  chỉ cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản của  $Be_2$ . Nhưng tới năm 1959, những dữ kiện quang phổ chính xác hơn cho thấy số hạng  $^3\Pi_u$  ứng với trạng thái kích thích của  $C_2$  có năng lượng hơi cao hơn số hạng cơ bản  $^1\Sigma_g^+$ , số hạng này ứng với cấu hình  $[Be_2] (\pi_u 2p)^4$

e) phân tử $N_2$	$\sigma_g 2p$	- oo -	- o -
(trạng thái cơ bản)	$\pi_u 2p$	- oo - oo -	- oo - oo -

Đối với  $N_2$  vẫn dùng sơ đồ mức II.  $N_2$  là thí dụ đơn giản về phân tử có liên kết ba gồm một liên kết  $\sigma$  (có một cặp  $\bar{e}$  chiếm  $\sigma - MO$  lk là  $\sigma_g 2p_z$ ) và hai liên kết  $\pi$  (có 2 cặp  $\bar{e}$  chiếm hai  $\pi - MO$  lk là  $\pi_u 2p_x$  và  $\pi_u 2p_y$ ). Năng lượng phân li của  $N_2^+$  (8,73 eV) bé hơn của  $N_2$  (9,76 eV) vì đã mất bớt  $1\bar{e}$  lk  $\sigma_g 2p$ . Đồng thời độ dài liên kết của  $N_2^+$  (1,12 Å) lớn hơn của  $N_2$  (1,09 Å). Nói chung, đối với một dạng liên kết đã cho, liên kết càng dài càng kém bền.

Hàm sóng  $\Psi_{el}$  của  $N_2$  ở trạng thái cơ bản là định thức Slaytơ  $6 \times 6$  như sau (chỉ viết đối với 6  $\bar{e}$  chiếm 3 MO lk) :

$$\Psi_{el} = \begin{vmatrix} \pi_u 2p_x & \overline{\pi_u 2p_x} & \pi_u 2p_y & \overline{\pi_u 2p_y} & \sigma_g 2p_z & \overline{\sigma_g 2p_z} \\ \pi_u 2p_x & \overline{\pi_u 2p_x} & \pi_u 2p_y & \overline{\pi_u 2p_y} & \sigma_g 2p_z & \overline{\sigma_g 2p_z} \end{vmatrix}$$

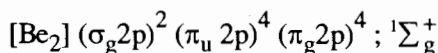
f) Từ *oxi, flo đến neon*, phải dùng sơ đồ mức I, tức  $\sigma_g 2p$  thấp hơn  $\pi_u 2p$  ( $\sigma_g 2p$  và  $\pi_u 2p$  là MO lk còn  $\pi_g 2p$  là MO *plk*).

$\pi_g 2p$	- o - - o -	- o - - -	- oo - - o -
$\pi_u 2p$	- oo - - oo -	- oo - - oo -	- oo - - oo -
$\sigma_g 2p$	- oo -	- oo -	- oo -
	$O_2 (^3\Sigma_g^-)$ ;	$O_2^+ (^2\Pi_g)$ ;	$O_2^- (^2\Pi_g)$ ;
$N_{lk} =$	2	2,5	1,5

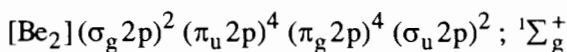
Tương tự như  $B_2$ , phân tử  $O_2$  (ở trạng thái cơ bản) có  $2\bar{e}$  độc thân, mỗi  $\bar{e}$  chiếm riêng một MO *plk*,  $\pi_g 2p$ , điều này phù hợp với tính thuận từ của  $O_2$ . Số hạng cơ bản của  $O_2$  cũng là  $^3\Sigma_g^-$  như  $B_2$ . Thuyết VB khó giải thích cấu tạo  $\bar{e}$  của  $O_2$  và  $B_2$  còn thuyết MO giải thích rất dễ dàng như trên. Về hình thức,  $O_2$  như có một liên kết đôi gồm một liên kết  $\sigma$  và một liên kết  $\pi$  nhưng không điển hình (vì có  $2\bar{e}$  độc thân trong vỏ hoá trị của nó).

$O_2^+$  có năng lượng phân li (6,48 eV) lớn hơn của  $O_2$  (5,08 eV) vì đã mất bớt 1  $\bar{e}$  *plk*  $\pi_g 2p$ , do đó bền hơn  $O_2$  và có độ dài liên kết cũng ngắn hơn. Còn  $O_2$  thì kém bền hơn  $O_2^-$  vì có thêm  $\bar{e}$  *plk*  $\pi_g 2p$ .

Phân tử  $F_2$  có cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản :

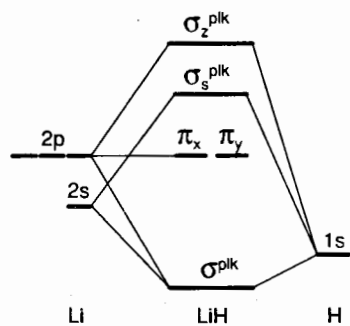


Phân tử  $Ne_2$  nếu tồn tại sẽ có cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản :



Cấu hình này rất không bền ( $N_{lk} = 0$ ) và thực tế  $Ne_2$  không tồn tại.

## 9.4. PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ DỊ HẠCH (KHÁC NHÂN)



Hình 9.13 - Giản đồ mức năng lượng MO của LiH

### 1. Phân tử LiH

Phân tử LiH có  $2\bar{e}$  hoá trị, 1 của Li và 1 của H. Nếu cho rằng chỉ  $2s$  – AO của Li và  $1s$  – AO của H mới hình thành các MO thì bài toán khá đơn giản.

Tuy nhiên, đối với Li, các mức AO  $2s$  và  $2p$  khá gần nhau, do đó để thu được kết quả tốt hơn, có thể thêm 3 AO  $2p$  ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) của Li vào bộ các AO cơ sở để hình thành các MO. Khi đó sẽ được 5 MO của LiH trong đó chỉ có 1 MO  $lk$  là

$\sigma^{lk}$  (có năng lượng thấp nhất) và có 2 MO  $plk$  là  $\sigma_s^{plk}$  và  $\sigma_z^{plk}$  còn MO  $\pi_x$  và  $\pi_y$  là không liên kết (viết tắt  $klk$ ). Hai MO  $klk$   $\pi_x$  và  $\pi_y$  chỉ là AO  $2p_x$  và  $2p_y$  của Li chuyển thành (các AO này không xen phủ được với AO  $1s$  của H (xem H.9.7). MO  $lk$  duy nhất của LiH có dạng :

$$\sigma^{lk} = c_1 1s_H + c_2 2s_{Li} + c_3 2p_{zLi}$$

Giản đồ các mức năng lượng MO của LiH trình bày trên H. 9.13. Mức MO  $\sigma^{lk}$  khá gần mức  $1s$  của H hơn là gần các mức  $2s$  và  $2p$  của Li, điều đó có nghĩa là MO  $\sigma^{lk}$  phải mang nhiều tính chất obitan của H hơn là của Li, tức  $c_1 > c_2 > c_3$ .

Ở trạng thái cơ bản,  $2\bar{e}$  hoá trị của LiH chiếm MO  $\sigma^{lk}$ , vậy cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản là  $(\sigma^{lk})^2$ . Vì H âm điện hơn Li nên tính trung bình thời gian cặp  $\bar{e}$  này ở gần H hơn là ở gần Li, phù hợp với điều nói trên. Vậy liên kết là có cực,  $Li^{\sigma+} - H^{\sigma-}$ .

### 2. Một số phân tử đẳng $\bar{e}$

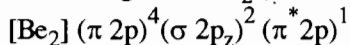
Trong phân tử dị hạch AB, 2 nguyên tử A và B có thể cùng có những AO hoá trị  $ns$  và  $np$  như nhau ( $n = 2$  đối với những nguyên tử chu kì 2 như Li, Be, B, C, N, O, F). Nếu một trong hai nguyên tử là Li, Be, B, C

hay N thì có thể áp dụng gần đúng sơ đồ mức II cho các MO. Vì phân tử dị hạch không có tâm đối xứng (nhóm  $C_{\infty v}$ ) nên kí hiệu của các MO không có những chữ g và u. Dưới đây những MO *plk* sẽ được đánh dấu\*.

a) Phân tử CO, BF,  $NO^+$ ,  $CN^-$  đẳng  $\bar{e}$  với  $N_2$  tức là có số  $\bar{e}$  ( $14 \bar{e}$ ) và có cấu hình  $\bar{e}$  cơ bản giống như phân tử đồng hạch  $N_2$ :  $[\text{Be}_2] (\pi 2p)^4 (\sigma 2p_z)^2$ .

Trong CO có một liên kết ba như trong  $N_2$  tuy không bền bằng.

b) Phân tử NO, BF đẳng  $\bar{e}$  với  $O_2$  (có  $15 \bar{e}$ )

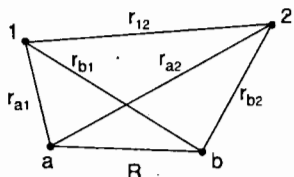


Những phân tử đẳng  $\bar{e}$  thường có độ bền liên kết gần nhau vì hiệu giữa số  $\bar{e}$  lk và *plk* ở những phân tử đó là như nhau. Độ dài liên kết cũng gần nhau. Nổi bật nhất là sự gần nhau về mômen lưỡng cực điện của  $N_2$ , CO và BF, mômen đó xấp xỉ bằng không. Đối với  $N_2$  mômen lưỡng cực bằng không là bình thường vì  $N_2$  là phân tử đồng hạch. Nhưng CO và BF có mômen lưỡng cực rất bé, gần bằng không, đó là điều khá bất ngờ vì hiệu độ âm điện giữa O và C và nhất là giữa F và B là rất lớn.

## 9.5. THUYẾT LIÊN KẾT HOÁ TRỊ (VB).

### PHÂN TỬ $H_2$ . PHƯƠNG PHÁP HETLƠ – LỢN ĐƠN

#### 1. Hamintôniên $\bar{e}$ toàn phần của $H_2$



Hình 9.14 - Phân tử  $H_2$

Phân tử  $H_2$  gồm 2 proton a và b cách nhau một khoảng R và  $2 \bar{e}$  1 và 2 cách nhau  $r_{12}$  và cách các proton những khoảng  $r_{a1}$ ,  $r_{b1}$ ,  $r_{a2}$ ,  $r_{b2}$  (H. 9.14). Trong sự gần đúng B – O, hamintôniên  $\bar{e}$  toàn phần<sup>(1)</sup> của  $H_2$  trong đvn là :

(1) Ở đây để đơn giản ghi  $\hat{H}_{el}$ ,  $\Psi_{el}$ ,  $E_{el}$ , là  $\hat{H}$ ,  $\Psi$ ,  $E$ .

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (20)$$

Hai số hạng đầu là toán tử động năng của  $\bar{e}$  1 và 2, bốn số hạng tiếp là thế năng hút mỗi  $\bar{e}$  tới hạt nhân a và b, số hạng  $1/r_{12}$  là thế năng đẩy tĩnh điện giữa 2  $\bar{e}$ , cuối cùng  $(1/R)$  là thế năng đẩy tĩnh điện giữa 2 proton a và b (nó là hằng số tại mỗi trị R đã cho).

Bài toán phân tử  $H_2$  chỉ có thể giải bằng những phương pháp gần đúng.

## 2. Hàm sóng $\bar{e}$ không gian của hệ

Khi  $R \rightarrow \infty$  (không có tương tác giữa hai nguyên tử H), hàm sóng  $\bar{e}$  không gian của hệ là tích hàm sóng không gian của từng nguyên tử H riêng rẽ, giả thiết ở trạng thái cơ bản :

$$\Phi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$$

$\varphi_a = 1s_a$ ,  $\varphi_b = 1s_b$  và có dạng (3). Vì các  $\bar{e}$  là không phân biệt được nên một hàm không gian khả dĩ khác là :

$$\Phi_2 = \varphi_b(1)\varphi_a(2)$$

$\Phi_2$  thu được từ  $\Phi_1$  bằng cách hoán vị 2  $\bar{e}$  1 và 2. Vì  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  là thực và chuẩn hoá nên  $\Phi_1$  và  $\Phi_2$  cũng thực và chuẩn hoá. Hàm không gian đối xứng  $\Phi_S$  và phản xứng  $\Phi_A$  của hệ trong phép hoán vị 2  $\bar{e}$  là :

$$\Phi_S = C_S(\Phi_1 + \Phi_2) = C_S[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \quad (21)$$

$$\Phi_A = C_A(\Phi_1 - \Phi_2) = C_A[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \quad (22)$$

Các hệ số chuẩn hoá  $C_S$  và  $C_A$  thu được từ điều kiện chuẩn hoá  $\Phi_S$  và  $\Phi_A$ . Thí dụ :

$$1 = \int \Phi_S^2 d\tau = C_S^2 \left[ \int \Phi_1^2 d\tau + \int \Phi_2^2 d\tau + 2 \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau \right]$$

Hai tích phân đầu của vế cuối đều bằng 1 còn tích phân thứ ba là :

$$\begin{aligned} \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau &= \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2)\varphi_b(1)\varphi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \int \varphi_a(1)\varphi_b(1) d\tau_1 = \int \varphi_a(2)\varphi_b(2) d\tau_2 = S^2 \end{aligned}$$

$$S = S_{ab} = \int \varphi_a(1)\varphi_b(1)d\tau_1 = \int \varphi_a(2)\varphi_b(2)d\tau_2$$

$S$  là tích phân phủ của cặp AO  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$ . Nó là tích phân  $1\bar{e}$ , chỉ phụ thuộc vào dạng cụ thể của  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$ , không phụ thuộc vào việc  $\bar{e}$  là số 1 hay số 2. Tiếp theo ta được :

$$1 = C_S^2(2 + 2S^2) \rightarrow C_S = 1/\sqrt{2(1+S^2)} \quad (23)$$

Cũng tương tự, sẽ tìm thấy :

$$C_A = 1/\sqrt{2(1-S^2)} \quad (24)$$

Như vậy đã xác định được  $\Phi_S$  và  $\Phi_A$  là những hàm sóng không gian của hệ trong sự gần đúng cặp không (khi  $R \rightarrow \infty$ ).

**3. Hàm sóng  $\bar{e}$  toàn phần đầy đủ (kể cả spin) của hệ phải phản xứng trong phép hoán vị  $2\bar{e}$ , do đó phải là tích của hàm không gian đối xứng  $\Phi_S$  với hàm spin phản xứng hoặc là tích của hàm không gian phản xứng  $\Phi_A$  với hàm spin đối xứng. Có bốn khả năng sau :**

Hàm sóng toàn phần phản xứng	Spin tổng S	Số hạng phân tử
$\psi_1 = \Phi_S \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	$^1\Sigma_g^+$
$\psi_2 = \Phi_A \alpha(1)\alpha(2)$ $\psi_3 = \Phi_A \beta(1)\beta(2)$ $\psi_4 = \Phi_A \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	1	$^3\Sigma_u^+$

Như sẽ thấy, trong bốn khả năng trên, chỉ khả năng thứ nhất ứng với hàm không gian đối xứng  $\Phi_S$  với  $2\bar{e}$  có spin đối song mới dẫn tới phân tử  $H_2$  vững bền.

Để đơn giản cách viết, có thể bỏ không ghi số thứ tự  $\bar{e}$  1 và 2 nhưng quy ước trong các tích  $\varphi_a\varphi_b$  hoặc  $\alpha\beta$ , hàm viết trước ứng với  $\bar{e}$  1 và viết

sau ứng với  $\bar{e} = 2$ , thí dụ  $\varphi_a\varphi_b = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ ;  $\varphi_b\varphi_a = \varphi_b(1)\varphi_a(2)$ ;  $\alpha\beta = \alpha(1)\beta(2)$ ;  $\varphi_a\alpha\varphi_b\beta = \varphi_a(1)\alpha(1)\varphi_b(2)\beta(2)$ , vv... khi đó hàm  $\psi_1$ , gọi là hàm Hetlơ – London  $\psi_{HL}$  có dạng :

$$\psi_1 = \psi_{HL} = C_S (\varphi_a\varphi_b + \varphi_b\varphi_a) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha).$$

#### 4. Tính năng lượng

Vì  $\widehat{H}$  (20) không tác dụng lên phần spin của hàm sóng toàn phần nên để tính năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần E của hệ chỉ dùng hàm sóng không gian là đủ.

Nếu dùng hàm không gian đối xứng  $\Phi_S$  (gọi là hàm không gian Hetlơ – London  $\Phi_{HL}$ ) là hàm gần đúng cấp không đã chuẩn hoá :

$$\Phi_{HL} = \Phi_S = C_S (\varphi_a\varphi_b + \varphi_b\varphi_a)$$

để tính E với  $\widehat{H}$  đúng (20) sẽ được :

$$\begin{aligned} E = E_S &= \langle \Phi_S | \widehat{H} | \Phi_S \rangle \\ &= C_S^2 \langle \varphi_a\varphi_b + \varphi_b\varphi_a | \widehat{H} | \varphi_a\varphi_b + \varphi_b\varphi_a \rangle = \frac{Q + A}{1 + S^2} \end{aligned} \quad (25)$$

Trong đó S là tích phân phủ, Q là tích phân Coulông, A là tích phân trao đổi (khác với tích phân Coulông và tích phân cộng hưởng trong phương pháp MO) :

$$\begin{aligned} Q &= \langle \varphi_a\varphi_b | \widehat{H} | \varphi_a\varphi_b \rangle = \langle \varphi_b\varphi_a | \widehat{H} | \varphi_b\varphi_a \rangle = \\ &= \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \widehat{H} \varphi_a(1)\varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \text{vv...} \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} A &= \langle \varphi_a\varphi_b | \widehat{H} | \varphi_b\varphi_a \rangle = \langle \varphi_b\varphi_a | \widehat{H} | \varphi_a\varphi_b \rangle = \\ &= \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2) \widehat{H} \varphi_b(1)\varphi_a(2) d\tau_1 d\tau_2, \text{vv...} \end{aligned} \quad (27)$$



Chú ý rằng :

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} \right) \varphi_a(1) = E_H \varphi_a(1) \quad (28)$$

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}} \right) \varphi_b(2) = E_H \varphi_b(2) \quad (29)$$

trong đó  $E_H$  là năng lượng  $\bar{e}$  của nguyên tử H ở trạng thái cơ bản, sẽ được :

$$\widehat{H} \varphi_a(1) \varphi_b(2) = (2E_H + \widehat{H}') \varphi_a(1) \varphi_b(2) \quad (30)$$

với :

$$\widehat{H}' = -\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad (31)$$

Bằng cách đó có thể chuyển dễ dàng Q và A thành :

$$Q = \langle \varphi_a \varphi_b | \widehat{H} | \varphi_b \varphi_a \rangle = 2E_H + Q' \quad (32)$$

$$Q' = \langle \varphi_a \varphi_b | \widehat{H}' | \varphi_b \varphi_a \rangle = \quad (33)$$

$$= \iint \left( -\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \varphi_a^2(1) \varphi_b^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$A = \langle \varphi_a \varphi_b | \widehat{H} | \varphi_a \varphi_b \rangle = 2E_H S^2 + A' \quad (34)$$

$$A' = \langle \varphi_a \varphi_b | \widehat{H}' | \varphi_a \varphi_b \rangle =$$

$$= \iint \left( -\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_b(1) \varphi_a(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (35)$$

$Q'$  cũng gọi là *tích phân Coulông*.  $A'$  cũng gọi là *tích phân trao đổi*.

Chúng ứng với toán tử  $\widehat{H}'$  (31) còn Q và A ứng với toán tử  $\widehat{H}$  (20). Các tích phân đó đều là tích phân 2  $\bar{e}$  còn tích phân phủ S là *tích phân 1  $\bar{e}$* . Tên gọi tích phân trao đổi là do AO của  $\bar{e}$  này đổi thành AO của  $\bar{e}$  kia ở hai phần của tích vô hướng (27) hoặc (35), còn trong tích phân Coulông thì không có sự thay đổi nào.

a) Tóm lại, với hàm  $\Phi_{HL} = \Phi_S$  (hàm không gian đối xứng), năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần E của hệ có dạng :

$$E = E_S = 2E_H + \frac{Q' + A'}{1 + S^2} \quad (36)$$

Khi đó hàm spin của hệ phải phản xứng tức  $2\bar{e}$  có spin đối song.

b) Với hàm  $\Phi_A$  (hàm không gian phản xứng) thì tương tự như trên sẽ tìm thấy :

$$E = E_A = \frac{Q - A}{1 - S^2} = 2E_H + \frac{Q' - A'}{1 - S^2} \quad (36a)$$

Khi đó hàm spin của hệ phải đối xứng, tức  $2\bar{e}$  có spin song song.

## 5. Kết quả tính

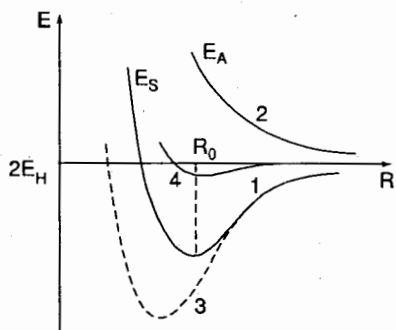
Số hạng :

$$\Delta E = E - 2E_H = \frac{Q' \pm A'}{1 \pm S^2} \quad (37)$$

biểu thị năng lượng tương tác giữa hai nguyên tử H khi chúng từ rất xa nhau lại gần nhau. Các tích phân S, Q', A' và do đó  $\Delta E$  có thể tính hoàn toàn bằng giải tích và đều tỏ ra là hàm của khoảng cách R giữa hai hạt nhân.

Tại  $R \rightarrow \infty$ , Q', A' và S đều  $\rightarrow 0$ , do đó  $\Delta E \rightarrow 0$  và  $E_S - E_A \rightarrow 0$ , còn  $E_S$  và  $E_A$  thì tiến đến trị  $2E_H$ . Tại  $R \rightarrow 0$ , thì  $S \rightarrow 1$ ,  $E_S - E_A \rightarrow 0$  nhưng  $E_S$  và  $E_A$  đều  $\rightarrow \infty$ . Ở những khoảng cách trung gian, S có trị dương bé hơn 1, do đó  $S^2 < 1$  và  $(1 \pm S^2) > 0$ . Khi R không bé quá, Q' và A' đều có trị âm, vậy  $Q' + A' < 0$  và phân số  $(Q' + A')/(1 + S^2)$  có trị âm. Về trị tuyệt đối thì  $|Q'|$  bé hơn  $|A'|$  rất nhiều, do đó  $(Q' - A') > 0$  và  $(Q' - A')/(1 - S^2)$  có trị dương.

Những quan hệ đó được phản ánh trên H. 9.15 trong đó đường thẳng ngang ứng với  $\Delta E = 0$ , tức  $E = 2E_H$ . Phía trên đường đó  $\Delta E > 0$  ứng



Hình 9.15. Sự phụ thuộc của E và năng lượng tương tác  $\Delta E = E - 2E_H$  của hệ 2 nguyên tử H vào khoảng cách R giữa hai hạt nhân

hệ có *spin đối song*. Sự có cực tiểu trên đường cong này chứng tỏ có sự hình thành phân tử  $H_2$  vững bền tại khoảng cách cân bằng  $R_0$  giữa hai hạt nhân. Năng lượng tương tác  $\Delta E = (E - 2E_H)$  tại  $R_0$  biểu thị *năng lượng của liên kết cộng hoá trị* giữa 2 nguyên tử H trong  $H_2$ , nó có trị âm (tức là được giải phóng ra khi liên kết được hình thành). Trị tuyệt đối của nó là *năng lượng phân li*  $D_e$  của phân tử  $H_2$ , bằng độ sâu của cực tiểu. (Các nhà hoá học quen dùng năng lượng liên kết ứng với năng lượng phân li  $D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu_e$ )<sup>(1)</sup>.

Sự tính của Hetlơ, London và Sugiura (1927) cho kết quả :  $R_0 = 1,67a_0 = 0,87 \text{ \AA}$  ;  $(E_S)_{R_0} = -1,1160 \text{ đvn}$  ;  $E_{lk} = (E_S)_{R_0} - 2E_H = -1,1160 - (-1,000) = -0,1160 \text{ đvn}$  ;  $D_e = -E_{lk} = 0,1160 \text{ đvn} = 3,14 \text{ eV} = 72,4 \text{ kcal/mol} = 302,6 \text{ kJ/mol}$ . Đường cong thực nghiệm 3 ứng với  $R_0 = 1,40 a_0 = 0,741 \text{ \AA}$  ;  $D_e = 0,174 \text{ đvn} = 4,7466 \text{ eV} \approx 109,5 \text{ kcal/mol} = 457,7 \text{ kJ/mol}$ . Vậy trị  $D_e$

với sự đẩy nhau của 2 nguyên tử H. Phía dưới đường đó,  $\Delta E < 0$ , tức 2 nguyên tử hút nhau. Đường cong (2) ứng với trạng thái *tam tuyến*  $^3\Sigma_u^+$ , hàm không gian là  $\Phi_A$ ,  $2\bar{e}$  của hệ có *spin song song* và 2 nguyên tử đẩy nhau. Nếu phân tử  $H_2$  đi vào trạng thái này thì lập tức nó bị phân li thành 2 nguyên tử H riêng rẽ. Đường cong 1 ứng với trạng thái *đơn tuyến*  $^1\Sigma_g^+$ , hàm không gian là hàm

Hetlơ - London  $\Phi_S = \Phi_{HL}$ ,  $2\bar{e}$  của

(1) Đối với phân tử  $H_2$ , "năng lượng dao động không"  $\frac{1}{2}h\nu_e$  bằng 0,2703 eV.

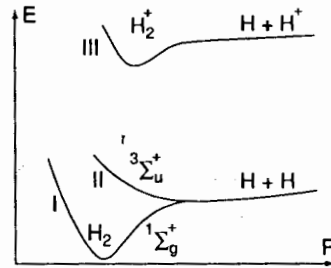
tính chỉ đạt 66% trị thực nghiệm (Nếu tính  $H_2$  theo phương pháp MO đơn giản thì kết quả còn kém hơn, chỉ được  $D_e = 2,68 \text{ eV}$ , bằng 58% trị thực nghiệm).

Tích phân Coulomb  $Q'$  chỉ xấp xỉ bằng 10% của  $D_e$ . Nó ứng với đường cong 4 có cực tiểu rất nông. Như vậy, phần lớn nhất (khoảng 90%) của năng lượng phân li  $D_e$  (và do đó của năng lượng liên kết) là do sự đóng góp của tích phân trao đổi  $A'$ .

Ghi chú : ① Như đã nói, đường cong 1 (hoặc 3) trên hình 9.15 có thể hiểu theo hai cách. Thứ nhất, nó cho năng lượng  $\bar{e}$  toàn phần  $E$  của phân tử theo khoảng cách  $R$  giữa hai hạt nhân. Thứ hai, nó biểu thị thế năng dao động  $U(R)$  của hai hạt nhân coi như hàm của sự chuyển dịch khỏi vị trí cân bằng  $R_0$ .

② H.9.15 đối với  $H_2$  có dạng tương tự H.9.3 đối với  $H^+$ . Nếu trình bày trên cùng một hình (H.9.16) những đường cong thực nghiệm thì sẽ thấy đường cong III đối với trạng thái cơ bản của  $H_2^+$  cao hơn đường cong I đối với trạng thái cơ bản của  $H_2$ . Hiệu năng lượng các cực tiểu đường cong III và I bằng thế ion hoá của phân tử  $H_2$ .

Đường cong II ứng với trạng thái kích thích đầu tiên  $3\Sigma_u^+$  (tam tuyến) của  $H_2$ . Những sản phẩm phân li được ghi ở bên phải các đường cong.



Hình 9.16. Những năng lượng  $E$  của  $H_2$  và  $H_2^+$  coi như hàm của  $R$

### 6. Sự phân bố mật độ $\bar{e}$ trong phân tử $H_2$

Mật độ xác suất tìm thấy  $2\bar{e}$  là  $\Phi^2(1,2) = \Phi^2(2,1)$ . Với  $\Phi = \Phi_S$  hoặc  $\Phi = \Phi_A$ , nếu không kể  $C_S$  và  $C_A$ , ta có, theo (21) và (22) :

$$\Phi_S^2 = (\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + 2\Phi_1\Phi_2); \Phi_A^2 = (\Phi_1^2 + \Phi_2^2 - 2\Phi_1\Phi_2)$$

Như vậy trong tương tác của 2 nguyên tử H, mật độ  $\bar{e}$  tăng hay giảm một lượng xấp xỉ là  $2\Phi_1\Phi_2$  so với  $\Phi_1^2 + \Phi_2^2$ . Sự tính cho thấy trị lớn nhất của  $\Phi_1\Phi_2$  là ở miền giữa 2 hạt nhân. Khi có sự hình thành liên kết (hàm  $\Phi_S$ )  $2\bar{e}$  có spin đối song, mật độ mây  $\bar{e}$  trong miền giữa 2 hạt nhân tăng lên, trái lại mật độ đó giảm nếu  $2\bar{e}$  có spin song song (hàm  $\Phi_A$ ), 2 nguyên tử H đẩy nhau tức không thể có sự hình thành liên kết.

Sự tập trung mật độ cao của mây  $2\bar{e}$  có spin đối song trong miền giữa 2 proton có tác dụng làm giảm bớt sự đẩy nhau giữa 2 proton, đồng thời làm tăng cường sự hút giữa mỗi  $\bar{e}$  với 2 proton và bằng cách đó dẫn tới sự hình thành liên kết bền giữa 2 nguyên tử H.

### 7. Tính bão hoà của liên kết cộng hoá trị

Hetlơ và London cũng đã chứng minh rằng phân tử  $H_2$  không thể liên kết thêm với một nguyên tử H thứ ba, tức là phân tử  $H_3$  không thể tồn tại bền vững. Thực vậy, theo trên  $2\bar{e}$  tham gia vào liên kết phải có spin trái dấu nhau. Electron của nguyên tử H thứ ba không thể tránh khỏi có spin cùng dấu với spin của một trong  $2\bar{e}$  của  $H_2$ . Do đó giữa phân tử  $H_2$  và nguyên tử H thứ ba sẽ có tương tác đẩy nhau giống như khi 2 nguyên tử H có  $\bar{e}$  có spin cùng dấu lại gần nhau. Bằng cách đó thuyết Hetlơ – London đơn giản giải thích được tính *bão hoà* của liên kết cộng hoá trị.

## 9.6. SO SÁNH PHƯƠNG PHÁP VB VÀ MO SỰ HOÀN THIỆN PHÉP TÍNH PHÂN TỬ $H_2$

### 1. So sánh hai phương pháp

Đối với phân tử 2 nguyên tử AB có liên kết đơn với những  $\bar{e}$  hoá trị 1 và 2 có spin đối song, phương pháp VB xét đồng thời cả  $2\bar{e}$ . Nếu không kể thừa số chuẩn hoá thì hàm sóng không gian gần đúng mô tả

liên kết cộng hoá trị trong phương pháp VB là hàm Hetlơ – London  $\Phi_{HL}$  có dạng :

$$\Phi_{HL} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) \quad (38)$$

$\varphi_a, \varphi_b$  là những AO hoá trị chuẩn hoá của nguyên tử A và B.

Khác với phương pháp VB, phương pháp MO xét riêng từng  $\bar{e}$ .

MO  $\psi^{lk}$  đối với  $\bar{e} 1$  có dạng  $\psi(1) = c_a\varphi_a(1) + c_b\varphi_b(1)$ . Electron 2 cũng chiếm MO  $\psi^{lk}$  đó, tức  $\psi(2) = c_a\varphi_a(2) + c_b\varphi_b(2)$ . Trong phương pháp MO đơn giản, hàm sóng không gian gần đúng mô tả 2  $\bar{e}$  liên kết 1 và 2 là tích của  $\psi(1)$  với  $\psi(2)$  :

$$\begin{aligned} \Phi_{MO} = \psi(1)\psi(2) = c_a^2\varphi_a(1)\varphi_a(2) + c_b^2\varphi_b(1)\varphi_b(2) + \\ + c_a c_b [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \end{aligned} \quad (39)$$

*Chú ý* :  $\Phi_{MO}$  không phải là hàm MO 1  $\bar{e}$  mà là hàm sóng không gian gần đúng mô tả cặp  $\bar{e}^{lk}$  trong phương pháp MO. Khi dùng hàm  $\Phi_{MO}$  này để tính  $D_e$  của phân tử  $H_2$  với toán tử  $\hat{H}$  đúng (20) thì được  $D_e = 2,68 \text{ eV}$  và  $R_0 = 0,58 \text{ \AA}$ .

Tổng trong ngoặc vuông của  $\Phi_{MO}$  (39) không gì khác là hàm  $\Phi_{HL}$  (38). Trong phương pháp VB, hàm sóng phân tử chứa những tích  $\varphi_a(1)\varphi_b(2)$  và  $\varphi_b(1)\varphi_a(2)$  của 2 AO hóa trị  $\varphi_a, \varphi_b$  thuộc hai nguyên tử A và B gọi là "số hạng đồng cực" hay "cấu trúc đồng cực" và biểu thị bằng A – B. Vậy hàm  $\Phi_{HL}$  là một cấu trúc đồng cực. Còn tích  $\varphi_a(1)\varphi_a(2)$  trong đó 2  $\bar{e}$  hoá trị 1 và 2 được coi là bị hút hoàn toàn sang phía nguyên tử A gọi là "số hạng ion" hay "cấu trúc ion" biểu thị bằng  $A^- B^+$ . Cũng vậy, tích  $\varphi_b(1)\varphi_b(2)$  trong đó 2  $\bar{e} 1$  và 2 bị hút hoàn toàn sang phía nguyên tử B gọi là "số hạng ion" hay "cấu trúc ion"  $A^+ B^-$ . Như vậy hàm sóng gần đúng  $\Phi_{MO}$  khác căn bản với  $\Phi_{HL}$  ở chỗ là

ngoài số hạng đồng cực nó còn có thêm những số hạng ion. Trong  $\Phi_{MO}$ , trọng lượng của số hạng đồng cực A - B là  $c_a c_b$ , của số hạng ion  $A^- B^+$  là  $c_a^2$  và của  $A^+ B^-$  là  $c_b^2$ .

Phương pháp Hetlơ - London (1927) hoàn toàn không biết đến những số hạng ion. Phương pháp MO đơn giản có kể đến nhưng lại đánh giá *quá cao* những số hạng này. Đối với phân tử đồng hạch như  $H_2$ ,  $c_a = c_b$ , do đó  $c_a^2 = c_b^2 = c_a c_b$  tức là những số hạng ion và đồng cực tham gia với trọng lượng bằng nhau trong hàm sóng (có thể vì sự đánh giá quá cao này mà phương pháp MO đơn giản chỉ thu được  $D_e = 2,68$  eV đối với  $H_2$ , kết quả này tồi hơn phương pháp VB). Trong phân tử đồng hạch, thực ra liên kết phải chủ yếu là cộng hoá trị đồng cực, số hạng ion chỉ có thể có vai trò nhỏ.

Tóm lại, cả hai phương pháp VB và MO dưới dạng đơn giản nhất của chúng đều chưa hoàn hảo. Một trong những hướng cải tiến phép tính của phương pháp VB đối với những *phân tử đồng hạch* như  $H_2$  là dùng hàm sóng không gian của liên kết dưới dạng hàm Vaibao - Weinbaum, 1933.

$$\Phi = N (\Phi_{\text{cht}} + \lambda \Phi_{\text{ion}}) \quad (40)$$

trong đó N là thừa số chuẩn hoá,  $\Phi_{\text{cht}}$  ứng với số hạng cộng hoá trị đồng cực, tức là hàm  $\Phi_{HL}$  (38) còn  $\Phi_{\text{ion}}$  ứng với các số hạng ion. Hệ số  $\lambda$  xác định bằng phương pháp biến phân từ điều kiện cực tiểu năng lượng của phân tử.

Các số hạng hay cấu trúc hoá trị (đồng cực và ion) không phải là những hàm riêng chính xác của  $\hat{H}$  (20) mà chỉ là những hợp phân của hàm sóng gần đúng. Tuy nhiên, sự tổ hợp tuyến tính các số hạng đó theo (40) với  $\lambda$  xác định bằng phương pháp biến phân sẽ cho hàm sóng phân tử gần đúng tốt hơn.

Vì các số hạng hay cấu trúc hoá trị không phải là hàm riêng chính xác của p.tr. Schrödinger nên chúng không phản ánh những trạng thái thực, khách quan của phân tử.

Cũng vì vậy, không thể nói đến "sự cộng hưởng giữa các cấu trúc" coi như một hiện tượng vật lí có thực. Nhà bác học Anh Cunxon (C.A. Coulson, 1910 – 1973) viết : "...Những cấu trúc đó không tồn tại, chúng không phải là thực tế khách quan. Thật hoàn toàn sai lầm khi nói về bất cứ sự cộng hưởng nào giữa hai hay nhiều cấu trúc..." (1).

## 2. Những hướng hoàn thiện phép tính phân tử $H_2$

Thực nghiệm (trước năm 1969)	$D_e$ , eV	$R_0$ , Å
	4,7466	0,741
a) Phép tính đơn giản :		
$P_p$ VB với $\Phi_{HL} (\zeta = 1)$	3,14	0,87
$P_p$ MO ( $\zeta = 1$ )	2,68	0,85
b) Cải tiến pp VB với hàm Vaibao		
( $\zeta = 1, \lambda = 0,16$ )	3,23	0,88
c) Cải tiến pp VB với hàm Rôzen ( $\zeta = 1$ ) :		
$\Phi = \varphi_a'(1)\varphi_b'(2) + \varphi_b'(1)\varphi_a'(2)$		
$\varphi' = 1s + k2p_z \quad (k = 0,095)$	3,39	
d) Các phép tính trên sẽ tốt hơn nếu dùng AO 1s dạng $e^{-\zeta r}$ :		
$P_p$ MO ( $\zeta = 1,197$ )	3,49	0,732
$P_p$ VB với $\Phi_{HL} (\zeta = 1,166)$	3,78	0,743
$P_p$ VB với hàm Vaibao		
( $\zeta = 1,193, \lambda = 0,25$ )	4,02	0,748
$P_p$ VB với hàm Rôzen ( $\zeta = 1,17$ )	4,04	

(1) C.A. Coulson, Hoá trị (dịch từ Anh ra Nga), NXB Mir, Matxcova, 1965, tr. 145.



e) Tính đến tương quan  $\bar{e}$

Các  $\bar{e}$  có xu hướng tránh nhau, tức phân bố xa nhau, do đó sự đẩy nhau giữa chúng được giảm bớt, điều này làm hạ thấp năng lượng của hệ. Đối với  $H_2$  là phân tử 2 nguyên tử chỉ có 2  $\bar{e}$ , cách tốt nhất để tính đến tương quan  $\bar{e}$  (xu hướng tránh nhau của 2  $\bar{e}$ ) là dùng hàm sóng có chứa ở dạng rõ ràng khoảng cách  $r_{12}$  giữa 2  $\bar{e}$  như Hilseratxơ (1929) đã làm đối với nguyên tử He.

Theo hướng đó, Giem và Culitgiơ (H.M James và A.S. Coolidge, 1933) dùng hàm sóng 13 thành phần, thành phần nào cũng chứa  $r_{12}$  và đạt kết quả  $D_e = 4,72$  eV (đã rất gần trị thực nghiệm) tại  $R_0 = 0,74\text{Å}$ .

Năm 1960, Kôlôt (W. Kolos) và Rutan (C.C.J. Roothaan) phát triển cách tính đó dùng hàm sóng 50 thành phần, thu được  $D_e = 4,7467$  eV,  $R_0 = 0,741\text{Å}$ , thực tế trùng với thực nghiệm.

Năm 1968, Kôlôt và Volnievic (L. Wolniewicz) dùng hàm sóng 100 thành phần thu được kết quả tốt hơn nữa, được trị lí thuyết năng lượng phân li của  $H_2$  là  $D_{ll} = 36117,4$   $\text{cm}^{-1}$ , vượt độ chính xác của trị thực nghiệm chính xác nhất  $D_{ln} = 36113,6 \pm 0,3$   $\text{cm}^{-1}$ . Điều này buộc Hecbec (G. Herzberg) năm 1969 đã phải đo lại rất kĩ và tìm thấy trị thực nghiệm mới nằm giữa 36118,3 và 36116,3  $\text{cm}^{-1}$  phù hợp với trị lí thuyết.

Cuộc tiến công liên tục trên của CHLT để đạt được những kết quả ngày càng tốt hơn chứng tỏ rằng những phương pháp CHLT là đúng khi áp dụng cho phân tử. Nếu kiên trì tiến hành những phép tính gần đúng rất kĩ và ngày càng hoàn hảo hơn thì có thể đạt được những kết quả trùng với thực nghiệm, thậm chí còn vượt cả độ chính xác của những phép đo thực nghiệm.

Tuy nhiên những sự tính đó rất khó, chỉ thực hiện được đối với những hệ rất đơn giản có vài  $\bar{e}$ . Ngay với phân tử  $H_2$  chỉ có 2  $\bar{e}$ , khối lượng

các phép tính đã rất khổng lồ. Vì vậy đối với phân tử có nhiều  $\bar{e}$ , cần xây dựng những phương pháp nửa thực nghiệm tuy kém chính xác hơn nhưng dễ sử dụng hơn.

## 9.7 ☆. THUYẾT VB. NHỮNG PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ KHÁC

### 1. Hàm không gian của liên kết khu trú 2 tâm $2\bar{e}$

Theo thuyết VB, đối với phân tử 2 nguyên tử AB có một liên kết đơn 2 tâm  $2\bar{e}$ , hàm sóng không gian  $\Phi_{AB}$  của liên kết trong trường hợp chung gồm những thành phần.

$$\Phi(A-B) = \Phi_{HL} = C_S[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)]$$

$$C_S = 1/\sqrt{2(1+S^2)}$$

$$\Phi(A^+B^-) = \varphi_b(1)\varphi_a(2)$$

$$\Phi(A^-B^+) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$$

$\varphi_a, \varphi_b$  là những AO hoá trị đã chuẩn hoá của nguyên tử A và B. Cả 3 hàm trên cũng đều đã chuẩn hoá ;  $\Phi_{AB}$  là tổ hợp tuyến tính của chúng.

$$\Phi_{AB} = c_1\Phi(A-B) + c_2\Phi(A^+B^-) + c_3\Phi(A^-B^+) \quad (41)$$

Các hệ số  $c_1, c_2$  và  $c_3$  xác định từ điều kiện cực tiểu năng lượng của phân tử.

Nếu  $c_2 = c_3$  thì tuy  $\Phi_{AB}$  chứa những số hạng ion nhưng liên kết có thể coi là gần hoàn toàn không cực và gọi là liên kết cộng hoá trị điển hình hay liên kết đồng cực.

Với A, B giống nhau (phân tử đồng hạch  $A_2$  như  $H_2, Cl_2\dots$ ) thì bắt buộc  $c_2 = c_3$  và  $c_1 \gg c_2$ .

Với  $A \neq B$  (phân tử dị hạch), theo Pauling (1932) nếu A và B có độ âm điện bằng nhau thì cũng phải có  $c_2 = c_3$ .

$$\Phi_{AB} = c_1\Phi(A-B) + c_2\left[\Phi(A^+B^-) + \Phi(A^-B^+)\right] \quad (42)$$

Nếu B âm điện hơn A thì  $c_2 > c_3$ . Liên kết cộng hoá trị giữa 2 nguyên tử A và B sẽ có cực (hay phân cực), cực dương ở nguyên tử A, cực âm ở nguyên tử B (là nguyên tử âm điện hơn A). Nếu  $c_2$  lớn hơn  $c_3$  nhiều thì có thể bỏ qua cấu trúc ion  $A^-B^+$  (thí dụ với HCl thì  $H^+Cl^-$  là cấu trúc ion chiếm ưu thế và có thể bỏ cấu trúc ion  $H^-Cl^+$ ). Khi đó  $\Phi_{AB}$  (41) trở thành :

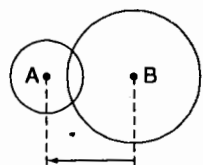
$$\Phi_{AB} = c_1\Phi(A-B) + c_2\Phi(A^+B^-) \quad (43)$$

(42) và (43) có thể viết tiện hơn dưới dạng hàm Vaibao (40) :

$$\Phi_{AB} = N(\Phi_{\text{cht}} + \lambda\Phi_{\text{ion}})$$

N là thừa số chuẩn hoá,  $\Phi_{\text{cht}} = \Phi(A-B)$  còn  $\Phi_{\text{ion}}$  ứng với các cấu trúc ion  $A^+B^-$ ,  $A^-B^+$  khi A và B có độ âm điện bằng nhau (phân tử đồng hạch  $A_2$  cũng thuộc loại này) ; nếu B âm điện mạnh hơn A nhiều thì  $\Phi_{\text{ion}}$  ứng với cấu trúc ion  $A^+B^-$  là cấu trúc chiếm ưu thế.

*Ghi chú về mômen lưỡng cực (H.9.17).* Nếu AO  $\varphi_a$  có kích thước bé hơn  $\varphi_b$  thì sự phủ và do đó mây điện tích âm của cặp  $\bar{e}$  liên kết sẽ ở gần nguyên tử A hơn. Từ đó suy ra rằng đối với phân tử 2 nguyên tử dị hạch, hàm  $\Phi_{\text{cht}} = \Phi_{\text{HL}}$  cũng có thể dẫn đến một mômen lưỡng cực khác không gọi là *mômen lưỡng cực hướng* từ B đến A và làm giảm mômen lưỡng cực chung của phân tử (có hướng ngược lại).



Hình 9.17. Mômen lưỡng cực hướng

## 2. Hàm $\Psi_{el}$ đầy đủ (kể cả spin) của liên kết 2 tâm $2\bar{e}$

Vì cả ba hàm  $\Phi(A - B)$ ,  $\Phi(A^+B^-)$  và  $\Phi(A^-B^+)$  đều là hàm không gian đối xứng trong phép hoán vị  $2\bar{e}$  nên về nguyên tắc để được hàm sóng  $\Psi_{el}$  đầy đủ, phải nhân mỗi hàm đó với hàm spin phản xứng  $(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$  rồi lập tổ hợp tuyến tính của chúng.

a) Phân tử 2 nguyên tử đồng hạch chỉ có 1 liên kết  $\sigma$  (không cực). Để đơn giản, có thể bỏ các cấu trúc ion. Khi đó  $\Psi_{el}$  của liên kết là  $\Psi_{HL}$  :

$$\begin{aligned}\Psi_{HL} &= \Psi(A - B) = \Phi(A - B)(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha) \\ &= C_S(1/\sqrt{2})(\varphi_a\varphi_b + \varphi_b\varphi_a)(\alpha\beta - \beta\alpha)\end{aligned}$$

Sau một số biến đổi, sẽ tìm thấy nó bằng :

$$\Psi_{HL} = \Psi(A - B) = C_S \left\{ |\varphi_a \bar{\varphi}_b| - |\bar{\varphi}_a \varphi_b| \right\} \quad (44)$$

trong đó  $|\varphi_a \bar{\varphi}_b|$  và  $|\bar{\varphi}_a \varphi_b|$  là kí hiệu tắt của những định thức Slátơ xây dựng trực tiếp từ các AO  $\varphi_a$  và  $\varphi_b$  có  $\bar{e}$  liên kết chiếm với quy ước thường lệ  $\varphi_a = \varphi_a\alpha$ ,  $\bar{\varphi}_a = \varphi_a\beta$ , v.v... Vậy hàm  $\Psi_{HL}$  là hàm hai định thức Slátơ.

Thí dụ đối với phân tử  $H_2$ ,  $\varphi_a = 1s_a$ ,  $\varphi_b = 1s_b$  ta có :

$$\Psi_{HL(H_2)} = C_S \left\{ |1s_a \bar{1s}_b| - |\bar{1s}_a 1s_b| \right\}$$

b) Phân tử hai nguyên tử dị hạch chỉ có 1 liên kết  $\sigma$  có cực

Ngoài  $\Psi(A - B)$  thường chỉ xét thêm số hạng ion chiếm ưu thế, thí dụ  $\Psi(A^+B^-)$ , hàm này có dạng :

$$\Psi(A^+B^-) = \Phi(A^+B^-)(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

Sau một số biến đổi, sẽ tìm thấy nó bằng :

$$\Psi(A^+B^-) = |\varphi_b \bar{\varphi}_b| \quad (45)$$

Cách ghi tắt định thức Slátơ dưới dạng  $|\varphi_b \bar{\varphi}_b|$  hoặc  $|\varphi_a \bar{\varphi}_b|$ , v.v... có nghĩa là đã bao hàm cả hệ số chuẩn hoá  $1/\sqrt{2}$ .

Thí dụ với HCl, hàm  $\Psi_{el}$  của liên kết có dạng :

$\Psi_{el} = N \left[ \Psi_{(H-Cl)} + \lambda \Psi_{(H^+Cl^-)} \right]$ , trong đó chỉ dùng AO 1s của H và  $3p_z$  của Cl (trục z là trục liên kết). Vậy :

$$\Psi_{el(HCl)} = N \left[ C_S \left\{ |1s \overline{3p_z}| - |\overline{1s} 3p_z| \right\} + \lambda |3p_z \overline{3p_z}| \right]$$

Hàm này chứa 3 định thức Slâytor.

*Ghi chú* : Phương pháp VB dùng trực tiếp các AO để xây dựng hàm sóng phân tử. Định thức Slâytor ở đây là AO – *định thức*, tức xây dựng từ các AO tham gia vào liên kết và có  $\bar{e}$  chiếm. Khi đó  $\Psi_{el}$  của liên kết đơn 2 tâm  $2\bar{e}$  phải chứa ít nhất 2 AO – định thức Slâytor. Nếu phân tử có nhiều liên kết thì  $\Psi_{el}$  của phân tử chứa nhiều AO – định thức hơn.

Phương pháp MO xây dựng hàm sóng phân tử từ các MO, mỗi MO là tổ hợp tuyến tính của 2 hay nhiều AO. Định thức Slâytor ở đây là MO – *định thức*, tức xây dựng từ các MO có  $\bar{e}$  chiếm. Khi đó phân tử có số chẵn  $\bar{e}$  và có vỏ kín, dù có một hay có nhiều liên kết vẫn có thể mô tả đủ tốt bằng  $\Psi_{el}$  chỉ gồm 1 MO – định thức Slâytor (thí dụ xem lại phân tử  $H_2$  và  $N_2$  đã mô tả ở mục 9.3). Dĩ nhiên điều nói trên ứng với trạng thái cơ bản của phân tử. Nó đúng cả cho phân tử nhiều nguyên tử.

# PHỤ LỤC

## I - BẢNG CHỮ CÁI HI LẠP

A α anpha (a)	I i iôta (i)	P ρ rô (r)
B β bêta (b)	K κ kappa (k)	Σ σ xich ma (s)
Γ γ gamma (g)	Λ λ lamđa (l)	T τ tô (t)
Δ σ đenta (d)	M μ muy (m)	γ v upxilon (u)
E ε epxilon (e)	N ν nuy (n)	Φ φ phi (f; ph)
Z ζ zêta (z)	Ξ ξ kxi (ks)	X χ khi (kh)
H η êta (e)	O o ômikron (o)	Ψ ψ pxi (ps)
Θ θ têta (t)	Π π pi (p)	Ω ω ômêga (o)

(a, b, g ...ghi trong ngoặc đơn là chữ cái La Tinh tương đương với chữ cái Hi Lạp).

## II - HẰNG SỐ CƠ BẢN

Khối lượng electron  $m = 9,109.10^{-28} \text{ g} = 9,109.10^{-31} \text{ kg}$

Tỉ số giữa khối lượng proton  $M$  và khối lượng electron  $m$ ,

$$M/m = 1836,1$$

Điện tích tuyệt đối electron

$$e = 4,803.10^{-10} \text{ CGSE} = 1,602.10^{-20} \text{ CGSM} = 1,602.10^{-19} \text{ C.}$$

Tốc độ ánh sáng trong chân không  $c = 2,9979.10^{10} \text{ cm/s}$

$$= 2,9979.10^8 \text{ m/s}$$

Hằng số Plăng  $h = 6,625.10^{-27} \text{ ec.s} = 6,625.10^{-34} \text{ J.s}$ ;

$$\hbar = h/2\pi = 1,054.10^{-27} \text{ ec.s} = 1,054.10^{-34} \text{ J.s}$$

Hằng số Avôgadrô  $N_A = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Bán kính Bo  $a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0,529.10^{-8} \text{ cm.}$

Manhêton Bo  $\beta_e = e \hbar / 2mc = 0,9274 \cdot 10^{-20} \text{ ec/gaiox} \sigma$ .

Manhêton hạt nhân  $\beta_N = e \hbar / 2Mc = 0,505 \cdot 10^{-23} \text{ ec/gaiox} \sigma$ .

### III - ĐƠN VỊ ĐỘ DÀI

1 nanomet nm =  $10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \text{ \AA}$

1 Angstrom  $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm} = 0,1 \text{ nm}$

1 micromet = micron =  $10^{-6} \text{ m} = 10^3 \text{ nm} = 10^4 \text{ \AA}$

1 đơn vị nguyên tử (đvn) về độ dài = bán kính Bo

$a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,529 \text{ \AA}$

### IV - ĐƠN VỊ NĂNG LƯỢNG

	kcal /mol	eV	$\text{cm}^{-1}$	đvn
1kcal/mol	1	$4,335 \cdot 10^{-2}$	349,7	$1,549 \cdot 10^{-3}$
1eV	23,06	1	8065,5	$3,675 \cdot 10^{-2}$
$1\text{cm}^{-1}$	$2,859 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	1	$4,556 \cdot 10^{-6}$
1đvn	627,5	27,21	219475	1

$1\text{J} = 10^7 \text{ ec} = 0,239 \text{ cal} = 1,439 \cdot 10^{20} \text{ kcal/mol} = 6,241 \cdot 10^{18} \text{ eV} =$   
 $= 5,034 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-1} = 2,294 \cdot 10^{17} \text{ đvn}$  (đơn vị nguyên tử) về năng lượng.

$1\text{kJ/mol} = 0,239 \text{ kcal/mol} = 1,036 \cdot 10^{-2} \text{ eV} = 83,58 \text{ cm}^{-1} = 3,81 \cdot 10^{-4}$   
đvn về năng lượng.

## V - HÀM CẦU

Hàm cầu  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  chuẩn hoá là hàm riêng đồng thời của  $\widehat{l}^2$  và  $\widehat{l}_z$  và là tích của hàm  $\Phi_{m_l}(\varphi) = (1/\sqrt{2\pi})e^{im_l\varphi}$  với đa thức Logiăngđơ (Legendre) kết hợp chuẩn hoá :

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = a C P_l^{m_l}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_l\varphi} \quad (1)$$

$|m_l|$  là trị tuyệt đối của  $m_l$ ,  $P_l^{m_l}(\cos \theta)$  là đa thức Logiăngđơ kết hợp chưa chuẩn hoá, C là thừa số chuẩn hoá của nó còn a là thừa số pha. Nếu đặt  $\cos \theta = x$  thì  $P_l^{m_l}(x)$  có dạng :

$$P_l^{m_l}(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{|m_l|/2} \frac{d^{l+|m_l|}}{dx^{l+|m_l|}} (x^2-1)^l \quad (2)$$

Thừa số chuẩn hoá C bằng :

$$C = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!}}$$

Các hàm cầu (cũng như các hàm riêng chuẩn hoá của các toán tử khác) được xác định với độ chính xác đến thừa số pha a tùy ý có môđun bằng 1. Do đó các tác giả khác nhau đã đưa ra những định nghĩa khác nhau về hàm cầu, sự khác nhau chủ yếu là về thừa số pha a trong (1).

1. *Cách tự nhiên*, suy ra từ những tính chất toán học của đa thức Logiăngđơ là đặt :

$$a = 1 \text{ khi } m_l \geq 0 \text{ và } a = (-1)^{m_l} \text{ khi } m_l < 0$$

Như vậy  $a = -1$  với mọi trị âm lẻ của  $m_l$  ( $= -1, -3, -5, \dots$ ) và  $a = 1$  với mọi trị khác của  $m_l$ . H. Betơ (Bethe) đã theo cách này.

2. *Cách thứ hai*, thường gọi là chọn pha theo Condon (Condon) và Soóc-li (Shortley) cũng tự nhiên nhưng ngược với trên tức là :

$$a = 1 \text{ khi } m_l \leq 0 \text{ và } a = (-1)^{m_l} \text{ khi } m_l > 0$$

Khi đó  $a = -1$  với mọi trị dương lẻ của  $m_l$  ( $= 1, 3, 5, \dots$ ) và  $a = 1$  với mọi trị khác của  $m_l$ .



3. Cách đơn giản nhất tuy không tự nhiên, là đặt  $a = 1$  với mọi trị bất kì của  $m_l$ . Đó là cách được theo trong sách này và trong nhiều sách Hoá học lượng tử khác (thí dụ của Âyrinh, Oantơ và Kimbôn). Về nhiều phương diện thì hai cách trên có nhiều ưu điểm hơn.

## VI - PHƯƠNG PHÁP TƯƠNG TÁC CẤU HÌNH

Giả thử cần tìm hàm sóng  $\Psi_{el}$  của hệ có  $N \bar{e}$  (nguyên tử hay phân tử), là nghiệm của p.tr. Srôđingơ :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (1)$$

Đối với trạng thái cơ bản của hệ có số chẵn  $N \bar{e}$  và có vỏ kín, phương pháp Hactori – Fôc dùng hàm sóng 1 định thức Slâyơt :

$$D_0 = |\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_N|$$

hàm này là nghiệm gần đúng tốt nhưng không trùng chính xác với  $\Psi_{el}$ . Giả thử ngoài  $D_0$ , ta còn biết các định thức Slâyơt khác  $D_1, D_2, D_3, \dots$  là những hàm mô tả những trạng thái kích thích của hệ  $N \bar{e}$ . Các định thức Slâyơt  $D_0, D_1, D_2, \dots$  gọi là những cấu hình. Giả thiết rằng tất cả các cấu hình đều được biết và chúng làm thành một hệ đầy đủ. Hệ hàm này là đặc biệt thuận tiện vì các định thức Slâyơt đều chuẩn hoá và trực giao với nhau. Khi đó có thể khai triển hàm sóng  $\Psi_{el}$  theo hệ đầy đủ các cấu hình đó :

$$\Psi_{el} = \sum_J C_J D_J \quad (2)$$

Dùng phương pháp biến phân có thể tìm được trị tối ưu của các hệ số  $C_J$ . Khi đó (2) sẽ là nghiệm chính xác hơn của bài toán  $N \bar{e}$ . Sự tìm nghiệm dưới dạng tổ hợp tuyến tính của các cấu hình, tức dưới dạng (2) với kĩ thuật tính toán riêng cần thiết gọi là phương pháp tương tác cấu hình. Số cấu hình càng lớn thì sự tương quan giữa các  $\bar{e}$  càng được kể đến một cách tốt hơn so với hàm sóng 1 cấu hình (1 định thức Slâyơt).

# MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3
Bảng chữ viết tắt	4
<b>Chương 1 - Hàm sóng và toán tử</b>	
1.1. Lượng tính sóng hạt. Nguyên lí bất định. Nguyên lí chồng chất trạng thái	5
1.2. Thuộc tính toán học của hàm sóng	8
1.3. Toán tử tuyến tính	14
1.4. Toán tử tuyến tính Hermit	20
<b>Chương 2 - Những tiên đề của cơ học lượng tử</b>	
2.1. Trị xác định và không xác định. Trị trung bình. Mật độ xác suất	23
2.2. Tiên đề 1 hay tiên đề về hàm sóng	24
2.3. Tiên đề 2. Toán tử tương ứng với đại lượng vật lí của hệ lượng tử	27
2.4. Những đại lượng vật lí có trị xác định đồng thời trong cùng một trạng thái	32
2.5. Tiên đề 3. Phương trình Schrödinger. Trạng thái dừng. Định luật bảo toàn	35
<b>Chương 3 - Một số hệ đơn giản. Nguyên tử hydro</b>	
3.1. Hạt trong giếng thế	41
3.2. Hạt có mômen động. Trường xuyên tâm	44
3.3. Nguyên tử H và giống H (không kể spin của $\bar{e}$ )	50
3.4. Spin của electron	65

## Chương 4 - Hệ nhiều electron

4.1. Toán tử $\widehat{H}_{el}$ của hệ nhiều $e^-$	73
4.2. Sự gần đúng các hạt độc lập	75
4.3. Nguyên lí không phân biệt được các hạt đồng nhất	
Hàm sóng phản xứng của hệ nhiều $e^-$	78

## Chương 5 - Những phương pháp lượng tử tính gần đúng

5.1. Phương pháp nhiễu loạn	86
5.2. Phương pháp biến phân	88
5.3 <sup>☆</sup> . Phương pháp trường tự hợp Hactori - Fôc	94
5.4 <sup>☆</sup> . Tương quan trong chuyển động của các $e^-$	100
5.5. Orbitan nguyên tử (AO)	102

## Chương 6 - Nguyên tử nhiều electron

6.1. Cấu hình $e^-$ của nguyên tử các nguyên tố hệ tuần hoàn Mendêlêep	105
6.2. Sự gần đúng Ratxen - Saodơc. Mẫu vectơ của nguyên tử	111
6.3. Các số hạng nguyên tử. Quy tắc Hun	115

## Chương 7 - Tính đối xứng của phân tử và lí thuyết nhóm

7.1. Khái niệm về nhóm	123
7.2. Những yếu tố đối xứng và phép đối xứng của những nhóm điểm đối xứng	125
7.3. Phân loại nhóm điểm đối xứng	134
7.4 <sup>☆</sup> . Ma trận	142
7.5. Biểu diễn nhóm	147
7.6. Tích trực tiếp	155

7.7. Một số ứng dụng	158
----------------------	-----

**Chương 8 – Đại cương về phân tử và liên kết cộng hóa trị**

8.1 <sup>☆</sup> . Tách chuyển động của hạt nhân ra khỏi chuyển động của $\bar{e}$ trong phân tử	166
8.2. Hai thuyết cơ bản về liên kết cộng hóa trị	168
8.3. Thuyết spin về hoá trị	172

**Chương 9 – Phân tử hai nguyên tử**

9.1. Thuyết obitan phân tử (MO). Ion phân tử $H_2^+$	175
9.2. Kí hiệu và dạng các MO đối với phân tử 2 nguyên tử	186
9.3. Trạng thái năng lượng của phân tử 2 nguyên tử đồng hạch (cùng nhân)	191
9.4. Phân tử 2 nguyên tử dị hạch (khác nhân)	203
9.5. Thuyết liên kết hoá trị (VB). Phân tử $H_2$ . Phương pháp Hetlơ – London	204
9.6. So sánh phương pháp VB và MO. Sự hoàn thiện phép tính phân tử $H_2$	212
9.7 <sup>☆</sup> . Thuyết VB những phân tử 2 nguyên tử khác	217

**Phụ lục**

*Chịu trách nhiệm xuất bản :*  
Giám đốc : NGÔ TRẦN ÁI  
Tổng biên tập : VŨ DƯƠNG THUY

*Biên tập lần đầu :*  
NGUYỄN CẨM TÚ

*Biên tập tái bản :*  
PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

*Biên tập mỹ thuật :*  
LƯƠNG QUỐC HIỆP

*Sửa bản in :*  
PHÒNG SỬA BẢN IN (NXBGD)

*Chế bản :*  
PHÒNG CHẾ BẢN (NXBGD)

---

**THUYẾT LUẬN TỬ VỀ NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ**  
**TẬP MỘT**

**Mã số : 7K581T3**

In 2000 cuốn (QĐ 04 ĐH), khổ 14,5 x 20,5cm. In tại Công ty In Phú Thọ.

Số in: 201. Số xuất bản: 432/30-03.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2003.

# TÌM ĐỌC SÁCH ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG - BỘ MÔN HÓA HỌC của NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

1. Hoá học Vô cơ - Tập 1, 2, 3
  2. Hoá học Đại cương - Tập 1, 2, 3
  3. Cơ sở lí thuyết Hoá học (Phần I : Cấu tạo chất)  
(Phần II : Nhiệt động hoá học)
  4. Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học
  5. Bài tập Cơ sở lí thuyết các quá trình Hoá học
  6. Hoá học các hợp chất dị vòng
  7. Hoá lí - Tập 1, 2, 3  
Tập 4
  8. Hoá học Đại cương (khối - Nông - Lâm - Ngư) - Tập 1
  9. Ăn mòn và bảo vệ kim loại
  10. Phản ứng điện hóa và ứng dụng
  11. Hoá học Phân tích (Phần II, Phần III)
  12. Giáo trình Hoá lí - Tập 1, 2
  13. Hoá học - Năm thứ nhất, năm thứ hai  
(Giáo trình đào tạo kĩ sư chất lượng cao)
  14. Hoá học Hữu cơ 1
  15. Thuyết lượng tử về nguyên tử và phân tử - Tập 1, 2
  16. Động học và xúc tác
  17. Bài tập Hoá lí
  18. Hoá học Đại cương (CĐSP) - Tập 1
  19. Thực hành Hoá học Đại cương (CĐSP)
  20. Hoá học Vô cơ (CĐSP) - Tập 1, 2
  21. Hoá học Phân tích (CĐSP)
  22. Cơ sở Hoá học Hữu cơ (CĐSP) - Tập 1, 2, 3
  23. Phương pháp dạy học Hoá học (CĐSP) - Tập 1, 2, 3
  24. Hoá học Công nghệ và Môi trường (CĐSP)
- HOÀNG NHÂM  
RENÉ DIDIER (Vũ Đẳng Độ,...  
dịch từ bản tiếng Pháp)
- NGUYỄN ĐÌNH CHI  
VŨ ĐẲNG ĐỘ  
VŨ ĐẲNG ĐỘ (Chủ biên)  
NGUYỄN MINH THẢO  
TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên)  
NGUYỄN VĂN TUẾ  
NGUYỄN VĂN TẤU (Chủ biên)  
NGUYỄN VĂN TUẾ  
TRẦN HIỆP HẢI  
NGUYỄN TINH DUNG  
NGUYỄN ĐÌNH HUẾ
- ANDRÉ DURUPHTY,...(Đào Quý Chiểu,  
Từ Ngọc Ánh dịch từ bản tiếng Pháp)  
NGUYỄN HỮU ĐÌNH (Chủ biên)  
NGUYỄN ĐÌNH HUẾ, NGUYỄN ĐỨC CHUY  
NGUYỄN ĐÌNH HUẾ  
TRẦN HIỆP HẢI  
TRẦN THÀNH HUẾ  
HÀ THỊ NGỌC-LOAN  
NGUYỄN THẾ NGỒN, TRẦN THỊ ĐÀ  
NGUYỄN TINH DUNG  
TRẦN QUỐC SƠN, NGUYỄN VĂN TÔNG,  
ĐẶNG VĂN LIỄU  
NGUYỄN CƯƠNG, NGUYỄN MẠNH DUNG  
NGUYỄN THỊ SỬU  
PHÙNG TIẾN ĐẠT (Chủ biên)

Bạn đọc có thể mua tại các **Công ti sách - Thiết bị trường học** ở địa phương hoặc các Cửa hàng của **Nhà xuất bản Giáo dục** :

81 Trần Hưng Đạo hoặc 57 Giảng Võ - Hà Nội  
15 Nguyễn Chí Thanh - TP. Đà Nẵng  
231 Nguyễn Văn Cừ - Quận 5 - TP. Hồ Chí Minh



Giá: 15.500đ