

Chương 3

CÁC TRẠNG THÁI DỪNG TRONG NGUYÊN TỬ

III-1/ Trạng thái dừng trong nguyên tử có 1 electron hóa trị

Các nguyên tử có 1 electron hóa trị như các nguyên tử kim loại kiềm (Li, Na, K, ...) có cấu tạo gồm :

- phần lõi là hạt nhân và các lớp electron đã bão hòa
- electron hóa trị ở ngoài

Do đó nếu biết trạng thái của electron hóa trị sẽ xác định được trạng thái nguyên tử .

- Đối với electron , kí hiệu trạng thái có dạng tổng quát là : $n l_j$

trong đó : n là số lượng tử chính

l là số lượng tử quỹ đạo nhưng được thay bằng các chữ s, p, d, f, ... tùy theo $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

j là số lượng tử toàn phần $j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$; trừ trường hợp $l = 0$ (trạng thái s) thì j chỉ có giá trị duy nhất là $\frac{1}{2}$.

Ví dụ electron hóa trị của Li có $n = 2$; $l = 0$; $j = \frac{1}{2}$ nên kí hiệu trạng thái là $2s_{1/2}$

- Đối với nguyên tử thì kí hiệu trạng thái tổng quát là : $n^{\chi}L_j$

trong đó $\chi = 2$ gọi là độ bội (các trạng thái đều là trạng thái kép do tương tác spin-quỹ đạo)

L được thay bằng các chữ in hoa S, P, D, F, G, ... tùy theo giá trị của số lượng tử quỹ đạo L của nguyên tử ($L = 1, 2, 3, 4, \dots$ theo thứ tự)

Ví dụ :

n	l	j	Trạng thái electron	Trạng thái nguyên tử
1	0	$\frac{1}{2}$		$1^2S_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	$2s_{1/2}$	$2^2S_{1/2}$
	1	$\frac{1}{2} ; \frac{3}{2}$	$2p_{1/2} ; 2p_{3/2}$	$2^2P_{1/2} ; 2^2P_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	$3s_{1/2}$	$3^2S_{1/2}$
	1	$\frac{1}{2} ; \frac{3}{2}$	$3p_{1/2} ; 3p_{3/2}$	$3^2P_{1/2} ; 3^2P_{3/2}$
	2	$\frac{3}{2} ; \frac{5}{2}$	$3d_{3/2} ; 3d_{5/2}$	$3^2D_{3/2} ; 3^2D_{5/2}$

III-2/ Trạng thái dừng trong nguyên tử có 2 (hay nhiều) electron hóa trị

1- Quy tắc ghép momen động lượng orbital

Mỗi electron có momen động lượng orbital khác nhau $\vec{L}_1 ; \vec{L}_2 ; \vec{L}_3 ; \dots$ đặc trưng bởi các số lượng tử $l_1 ; l_2 ; l_3 ; \dots$ tương ứng.

Momen động lượng orbital của nguyên tử (của hệ các electron) là :

$$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2 + \vec{L}_3 + \dots$$

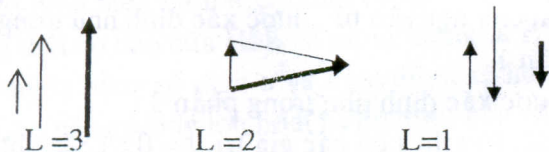
$$|\vec{L}| \text{ cũng bị lượng tử hóa bởi : } |\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} h$$

Trong đó L là số lượng tử orbital của nguyên tử , có giá trị nguyên ≥ 0 , thay đổi từng đơn vị một và xác định bởi thuyết nhóm :

$$(\sum l_i)_{\min} \leq L \leq (\sum l_i)_{\max}$$

$$\text{tức là } L = \sum l_i ; \sum l_i - 1 ; \sum l_i - 2 ; \dots$$

Ví dụ : $l_1 = 1 ; l_2 = 2$ thì $L = 3, 2$ và 1



- Nếu chỉ có 2 electron thì $|l_1 - l_2| \leq L \leq |l_1 + l_2|$
- Nếu nguyên tử có các phân lớp electron đã bão hòa thì $L = 0$

- Giá trị của L tương ứng với các trạng thái khác nhau của nguyên tử

L	0	1	2	3	4	5 . . .
Trạng thái	S	P	D	F	G	H . . .

2- Quy tắc ghép momen động lượng spin

Mỗi electron có momen động lượng spin khác nhau $\vec{S}_1; \vec{S}_2; \vec{S}_3; \dots$ đặc trưng bởi các số lượng tử $s_1; s_2; s_3; \dots$ tương ứng. Với $s_1 = s_2 = s_3 = \dots = 1/2$

Momen động lượng orbital của nguyên tử (của hệ các electron) là :

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 + \dots$$

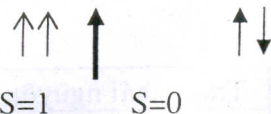
$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} h$$

Trong đó S là số lượng tử spin của nguyên tử, có giá trị nguyên ≥ 0 (nếu số electron chẵn) hoặc bán nguyên > 0 (nếu số electron lẻ), thay đổi từ ng đơn vị một và xác định bởi thuyết nhóm:

$$\left(\sum s_i\right)_{\min} \leq S \leq \left(\sum s_i\right)_{\max}$$

$$\text{tức là } S = \sum s_i; \sum s_i - 1; \sum s_i - 2; \dots$$

Ví dụ : $s_1 = s_2 = 1/2$ thì $S = 1$ và 0



- Nếu nguyên tử có các phân lớp electron đã bão hòa thì $S = 0$
- Giá trị của S tương ứng với các độ bội χ khác nhau của nguyên tử :

$$\chi = 2S + 1$$

S	0	1/2	1	3/2	2	. . .
Độ bội χ	1	2	3	4	5	. . .

3- Quy tắc ghép L-S (qui tắc Russel – Saunders)

Hệ electron có momen động lượng orbital \vec{L} và momen động lượng spin \vec{S} , nên có momen động lượng toàn phần $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, cũng bị lượng tử hoá :

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} h$$

J là số lượng tử toàn phần của nguyên tử, xác định bởi :

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

J có giá trị nguyên ≥ 0 nếu số electron chẵn, hoặc có giá trị bán nguyên, > 0 nếu số electron lẻ, thay đổi từng đơn vị một.

Số giá trị của J chính là số trạng thái dừng của nguyên tử.

Ví dụ : $L = 2$; $S = 1$ thì J có 3 giá trị là 1; 2 và 3. Do đó ứng với 3 trạng thái dừng

$L = 2$; $S = 3/2$ thì J có 4 giá trị là 7/2 ; 5/2, 3/2 và 1/2. Do đó ứng với 4 trạng thái dừng

4- Trạng thái dừng của nguyên tử có nhiều electron hóa trị

Kí hiệu tổng quát

$$^{\chi}L_J$$

Trong đó :

- độ bội $\chi = 2S + 1$; S là số lượng tử spin của nguyên tử, được xác định như trong phần 2
- L được thay bởi S hoặc P, D, ... như trong phần 1
- J là số lượng tử toàn phần của nguyên tử, được xác định như trong phần 3

Ví dụ : với $S = 1$ (độ bội $\chi = 2S + 1 = 3$) ; $L = 1$ (trạng thái P) ; thì J có các giá trị $J = 0 ; 1 ; 2$ thì nguyên tử có 3 trạng thái dừng kí hiệu là 3P_0 ; 3P_1 và 3P_2

Chú ý : a) Trong trường hợp nguyên tử bị kích thích và có nhiều trạng thái dừng mà kí hiệu giống nhau, khi đó để phân biệt người ta thêm kí hiệu trạng thái electron hóa trị ở phía trước kí hiệu trạng

thái của nguyên tử.

Ví dụ: Heli ở trạng thái cơ bản được biểu diễn là: $1s1s\ ^1S_0$

Heli ở trạng thái kích thích với 1 electron hóa trị chuyển lên orbital 2s thì 1 trong những trạng thái dừng cũng có kí hiệu 1S_0 , khi đó để phân biệt với trạng thái cơ bản người ta sẽ viết $1s2s\ ^1S_0$

- b) Nếu các electron có cùng các số lượng tử n và l (các electron tương đương) thì khi áp dụng qui tắc L-S để xác định số trạng thái dừng khả dĩ ta phải vận dụng nguyên lí loại trừ Pauli để loại các trạng thái không tồn tại. Đối với trường hợp chỉ có 2 electron hóa trị thì các trạng thái thực sự tồn tại ứng với trường hợp L chẵn ghép với S chẵn và L lẻ ghép với S lẻ

Ví dụ: Nguyên tử có 2 electron hóa trị bị kích thích lên orbital 2p và 3p (không tương đương) thì các trạng thái dừng khả dĩ là $^3S_1; ^3P_0; ^3P_1; ^3P_2; ^3D_1; ^3D_2; ^3D_3; ^1S_0; ^1P_1; ^1D_2$

Nếu nguyên tử có 2 electron hóa trị cùng bị kích thích lên orbital 2p (tương đương) thì các trạng thái dừng khả dĩ chỉ còn là $^3P_0; ^3P_1; ^3P_2; ^1S_0; ^1D_2$

- c) Nếu nguyên tử có phân lớp ngoài chưa bão hòa (như các phân lớp p, d, f), tức là còn thiếu x electron mới đủ bão hòa, thì có số trạng thái dừng cũng tương tự như trường hợp nguyên tử mà trong phân lớp đó chỉ có x electron

Ví dụ: B ($Z=5$) và F ($Z=9$) có cùng số trạng thái dừng

C ($Z=6$) và O ($Z=8$) có cùng số trạng thái dừng

- b) Trong trường hợp có nhiều trạng thái dừng mà ta muốn xác định rõ trạng thái nào là trạng thái cơ bản, thì có thể áp dụng các qui tắc Hund sau đây:

- Trạng thái cơ bản là trạng thái có độ bội lớn nhất (tức là S lớn nhất)
- Nếu có nhiều trạng thái cùng có độ bội lớn nhất thì trạng thái cơ bản là trạng thái có L lớn nhất
- Nếu số electron thuộc phân lớp ngoài cùng ít hơn $\frac{1}{2}$ số electron bão hòa của phân lớp đó thì trạng thái cơ bản ứng với trạng thái có J nhỏ nhất. Trong trường hợp số electron thuộc phân lớp ngoài cùng lớn hơn hay bằng $\frac{1}{2}$ số electron bão hòa thì trạng thái cơ bản ứng với trạng thái có J lớn nhất

Ví dụ: B và F cùng có trạng thái dừng là trạng thái P, độ bội 2, số lượng tử $j=1/2$ và $3/2$.

Nhưng trạng thái cơ bản của B là $^2P_{1/2}$, còn trạng thái cơ bản của F là $^2P_{3/2}$

Tương tự, trạng thái cơ bản của C là 3P_0 , còn trạng thái cơ bản của O là 3P_2

BÀI TẬP

- 1- Xác định số trạng thái dừng khả dĩ và biểu diễn các trạng thái tương ứng trong các trường hợp sau:
 - a) $L=3; S=1$
 - b) $L=1; S=3/2$
- 2- Trạng thái của 1 nguyên tử có độ bội là 3; giá trị của momen động lượng toàn phần là $|\vec{J}| = 2\sqrt{5} \hbar$.
 - a) Hãy biểu diễn trạng thái đó
 - b) Tính giá trị của tích $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ứng với trạng thái đó theo Cơ Lượng Tử? Suy ra góc hợp bởi các vector \vec{L} và \vec{S}
- 3- Viết kí hiệu biểu diễn trạng thái cơ bản của K ($Z=19$); Mg ($Z=12$); F ($Z=9$) và Si ($Z=14$)
- 4- Trạng thái cơ bản của Heli có năng lượng là $E = -78,98 \text{ eV}$ theo thực nghiệm
 - a) Suy ra hằng số màn σ và nguyên tử số hiệu dụng Z' ?
 - b) Cho năng lượng ion hóa (1 electron) của Heli là 24,58 eV. Giải thích kết quả này
Coi như hằng số Rydberg $R_{\text{He}} \approx R_{\text{H}}$
- 5- Nguyên tử Heli có 2 electron hóa trị. Xác định và biểu diễn các trạng thái dừng của nguyên tử khi:
 - a) chỉ có 1 electron bị kích thích lên trạng thái 3p
 - b) cả 2 electron bị kích thích và các trạng thái mới là 2p, 3d hoặc 3d, 3d